

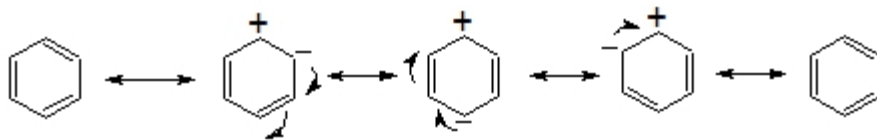
## Les composés aromatiques

### I- Les Benzènes

Le benzène est un dérivé aromatique de structure plane, constitué d'un cycle de 6C hybridés  $sp^2$ .

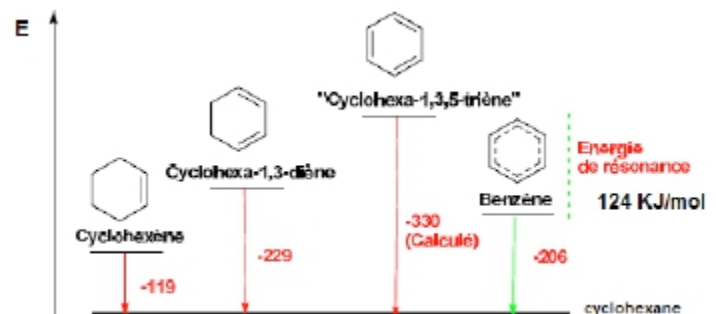
Chaque carbone a 3OA  $sp^2$  formant les liaisons  $\sigma$  (C-C ou C-H) et une OA p pure formant la liaison  $\pi$ .

Une liaison simple C-C a une distance de 1,54 Å et une liaison double C=C de 1,33Å. La liaison double  $\pi$  est plus courte que la liaison simple  $\sigma$ .



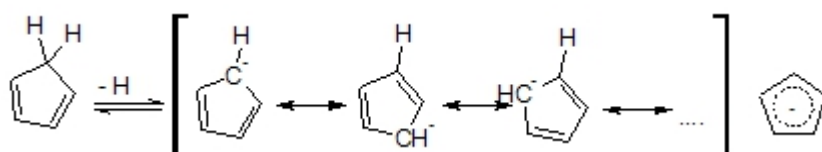
Selon la représentation de **Kékulé** (1865) le benzène possède plusieurs (4) formes mésomères limites obtenues par basculement des doublets délocalisés autour du noyau.

la réduction du benzène libère moins d'énergie que celle du cyclohexa-1,3,5-triène, la différence d'énergie entre les 2 est l'énergie de résonance, caractérisant la différence de stabilité entre les 2 molécules.

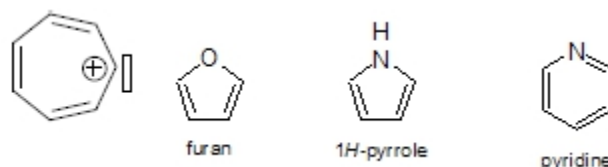


Un composé est aromatique si il respecte la règle de Huckel :

- Il est cyclique
- Plan
- Avec une délocalisation sur tout le cycle de  $4n+2$  électrons ( $\pi$  et p pures)



L'anion cyclopentadiényles est un composé aromatique. De même que le cation cycloheptatriényle (tropylium) ou des hétérocycles (furane, pyrrole et la pyridine).



Le benzène est non un **monocycle, insaturé, aromatique (donc extrêmement stable) et TRES riche en électrons !!!! (donc nucléophile).**

La réaction d'**addition** est très difficile car elle implique une perte d'aromaticité.

Les réactions de **substitution ELECTROPHILE** (SEAr) sont beaucoup plus facile car il y a conservation du caractère aromatique et que le benzène est nucléophile.

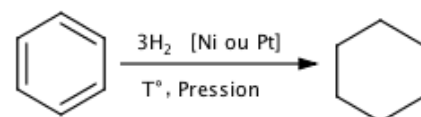
Les réactions de **substitution NUCLEOPHILES** (SNAr) permettent un maintien de l'aromaticité mais sont plus difficile le benzène étant nucléophile, l'ajout d'un élément nucléophile ne peut se faire que dans certaines conditions.

Les réactions d'**oxydation** pouvant entrainer des pertes de l'aromaticité voir des ruptures de cycles.

## II- Réactions d'addition

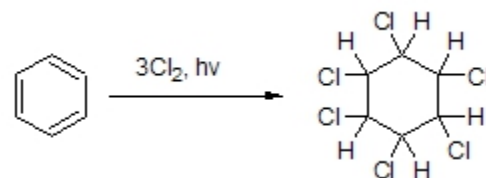
### - Hydrogénation:

L'hydrogénation d'un benzène se fait en présence de **3 molécules d'H<sub>2</sub> sous catalyseur solide (Pt ou Ni) avec chauffage et pression**. Ces conditions montrent qu'il est difficile de réaliser cette réaction d'un point de vue thermodynamique et cinétique du fait de la perte de stabilité du benzène. On obtient une molécule non plane (chaise ou bateau) de cyclohexane.



### - Halogénéation:

L'halogénéation du benzène nécessite une irradiation de manière à passer par un mécanisme **radicalaire**. On forme avec le chlore (3Cl<sub>2</sub>) l'hexachlorocyclohexane HCH (insecticide).

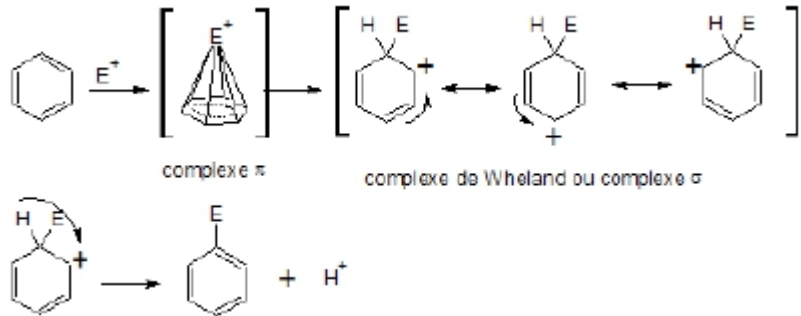


## III- Substitution électrophile SEAr

C'est la principale réactivité des benzènes car elle restitue l'aromaticité donc la stabilité, que le benzène est nucléophile donc il réagit de préférence avec des électrophiles.

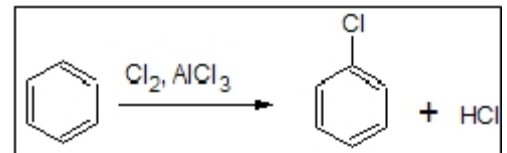
Elle se déroule en **3 phases** :

- génération de l'espèce électrophile
- substitution électrophile
- régénération du catalyseur

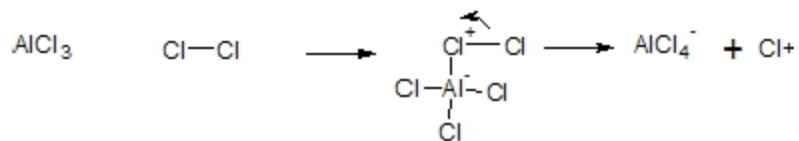


### - Halogénéation:

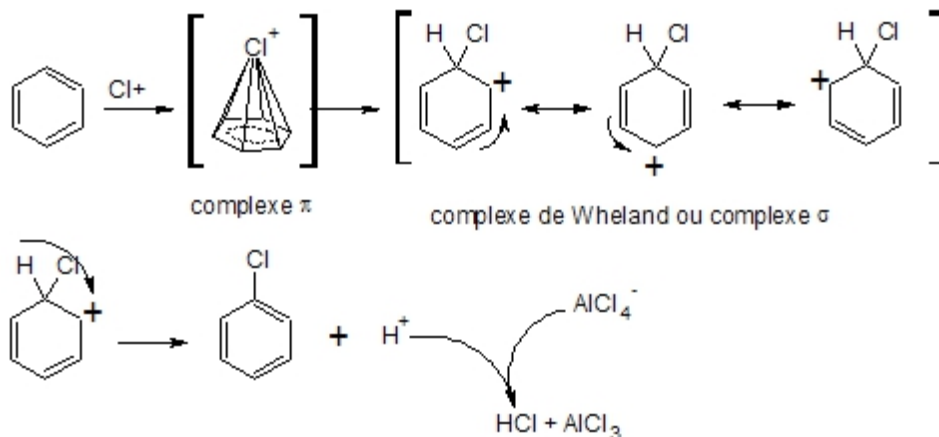
Pour la chloration, on utilise le trichlorure d'aluminium (**acide de Lewis**) pour passer par un mécanisme ionique.



$\text{AlCl}_3$  possède une lacune électronique (électrophile) et  $\text{Cl}_2$  des doublets non liants (nucléophile) qui vont attaquer la lacune de l'acide de Lewis pour former

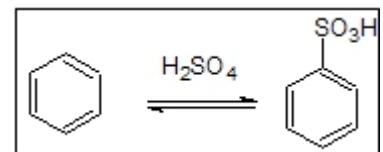


l'électrophile  $\text{Cl}^+$  qui va se fixer sur le benzène par formation **du complexe de Wheland** et substitution en régénérant le catalyseur  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ .

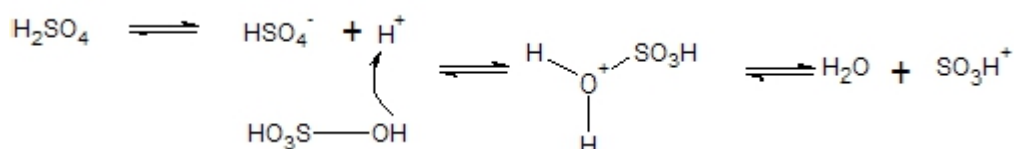


### - Sulfonation:

On fait réagir le benzène avec l'acide sulfurique concentré donnant l'acide benzénosulfonique. L'oxygène d'une autre molécule d'acide sulfonique pour former  $\text{SO}_3\text{H}^+$  (sulfonium) qui va être attaqué par le benzène et former le produit. On produit aussi une molécule d'eau.



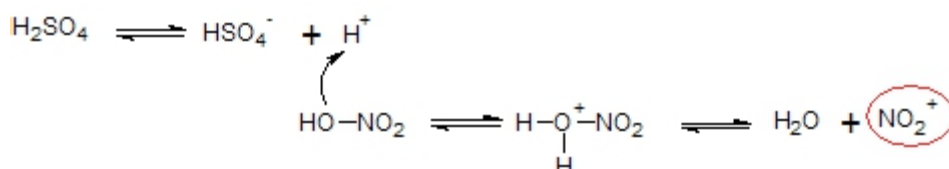
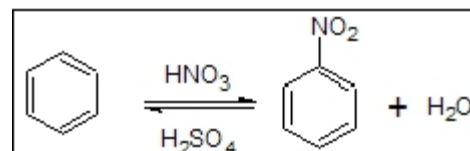
Puis on régénère l'acide sulfonique. La sulfonation est réversible dans l'eau  $\rightarrow$  hydrolyse  
Un mélange de trioxyde de soufre et d'acide sulfonique empêche la réversibilité.



- **Nitration:**

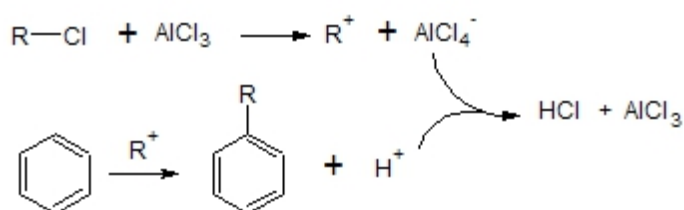
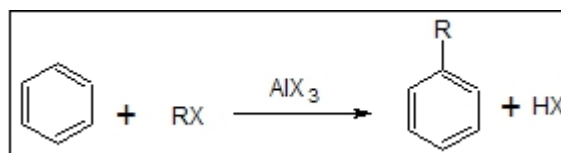
On forme un nitrobenzène avec libération d'une molécule d'eau dans un mélange d'acide sulfonique et d'acide nitrique.

On forme l'ion nitronium qui sera attaqué par le benzène, le proton du benzène est libéré et s'associe avec HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> pour reformer le catalyseur.

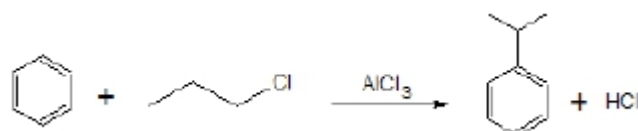


- **Alkylation = Réaction de Friedel et Crafts:**

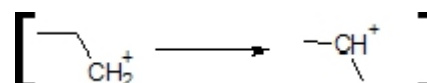
On fait réagir le benzène avec un halogénoalcane RX en présence d'un acide de Lewis AlX<sub>3</sub>. On forme un carbocation électrophile qui sera attaqué par le benzène pour former un **arylalcane**, on reformera le catalyseur AlX<sub>3</sub> et on libère HX.



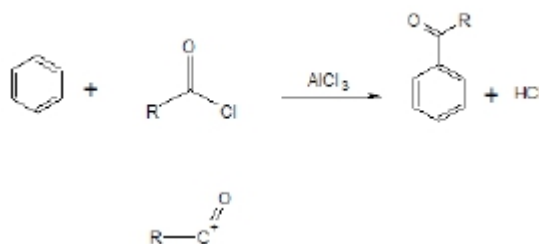
**Cas particuliers de Friedel et Crafts:**



La réaction du benzène avec un chloropropane en présence d'un acide de Lewis passe par la formation comme espèce électrophile d'un isopropyle qui est plus stable, par mésomérie. On forme donc l'isopropylbenzène = **cumène**.

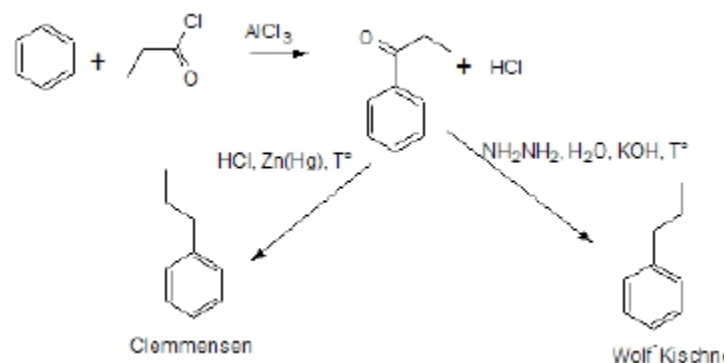


- **Acylation de Friedel et Crafts:**



On forme un phénylcétone en passant par la formation d'un ion acylium.

L'intérêt de l'acylation des benzènes est qu'en le faisant réagir avec un chlorure de propionyle en présence d'un acide de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ) on forme le 1-phénylpropan-1-one (+HCl). Puis on va faire une **réaction de Clemmensen en présence de zinc, d'acide chlorhydrique et chauffage**, pour former le n-propylbenzène.



On obtient le même produit en passant par une réaction de **Wolf-Kischner en milieu Basique**, avec de l'hydrazine et potasse avec chauffage.

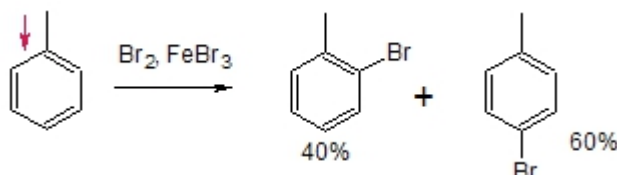
- Plurisubstitution, règle de Hollemann

Ortho- Para	Effets	Activants désactivants
-NH <sub>2</sub> / -NRH/ -NRR/ -OH	+M	Activant fort
-OR/ -NHCOR	+M	Activant moyen
-R	+I	Activant faible
-Cl/ -Br/ -I	-I	Désactivant faible
Méta	Effets	Activants désactivants
-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> / -NO <sub>2</sub>	-M -I	Désactivant fort
-CN/ -SO <sub>3</sub> H	-M et -I	Désactivant moyen-fort
-COR/ -COOR/ -COOH	-M et -I	Désactivant moyen

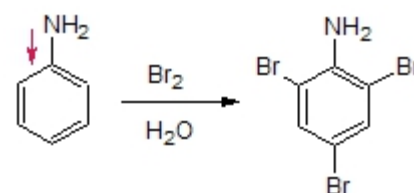


La règle d'Hollemann permet de définir les substituants orienteurs en ortho/para ou en méta. Les composés à doublets non liants ont un effet mésomère donneur +M. les alkyles ont un effet inductif +I. Les **halogènes ont leur effet inductif attracteur -I qui prime sur l'effet mésomère donneur, ils sont donc désactivants** mais ils orientent quand même en ortho/para par effet mésomère donneur.

Le toluène est activant et oriente en ortho/para par effet inductif donneur. Lors de sa bromation, il y a une **régiosélectivité par encombrement stérique**, on forme majoritairement le para-bromotoluène avec 40% d'ortho-bromotoluène.



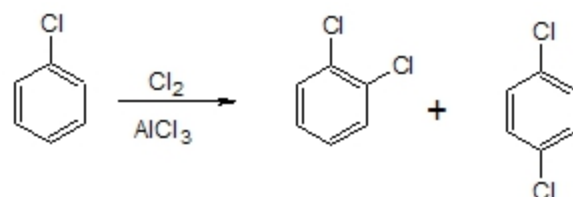
L'**aniline** a un effet électrodonneur par effet mésomère. La charge négative se délocalise en ortho puis en para puis en ortho. La bromation de l'aniline dans l'eau conduit généralement au 2,4,6-tribromoaniline en présence de suffisamment de Br<sub>2</sub>.



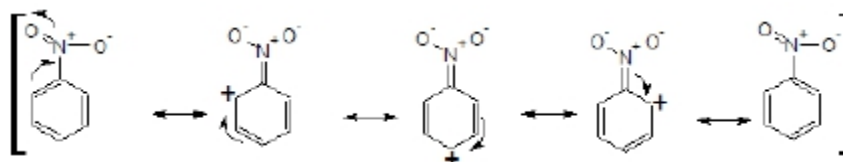
L'effet **mésomère donneur** du groupement amino- permet d'activer le cycle sans que la présence d'un acide de Lewis soit nécessaire à la réaction.

Les halogènes sont des orienteurs ortho/para, et désactivants.

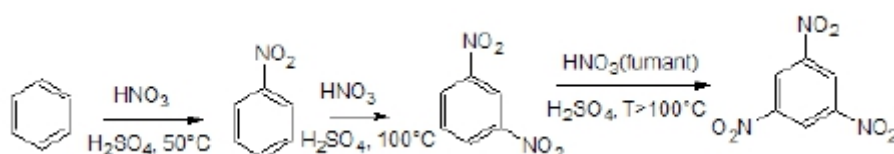
La chloration du chlorobenzène nécessite un acide de Lewis et Cl<sub>2</sub>. L'halogène a un effet mésomère donneur et inductif attracteur, l'effet inductif prévaut, il est donc désactivant. **MAIS** il oriente en ortho/para.



Les méta orienteurs sont **TOUS désactivants** par effet electro-attracteur par effet mésomère (nitro).



La nitration du benzène s'effectue en présence d'acide sulfurique et d'acide nitrique avec un chauffage à 50°C. Plus on **augmente la température plus on se dirige vers une polynitration**. La trinitration s'effectue à température élevée en présence d'acide nitrique concentré= fumant. C'est le maximum de nitration du benzène du fait de l'encombrement stérique.



#### IV- Substitution Nucléophile SNAr

On a un maintien de l'aromaticité, c'est une réaction difficile du fait que le benzène soit déjà nucléophile, et donc réalisable que sous certaines conditions.

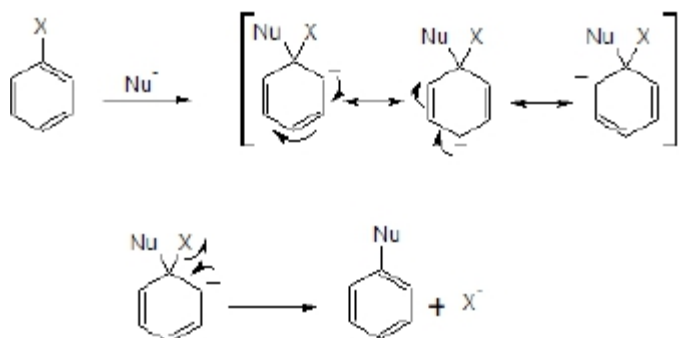
Il y a 2 types de mécanismes possibles :

- Substitution nucléophile sur aromatique SNAr

## - Elimination- Addition

La  $S_NAr$  est facilitée par l'ajout d'un groupement attracteur en ortho ou para afin d'activer l'halogène. La charge  $\delta^+$  en position ipso sera augmentée ce qui permet la réaction.

### • $S_NAr$ :



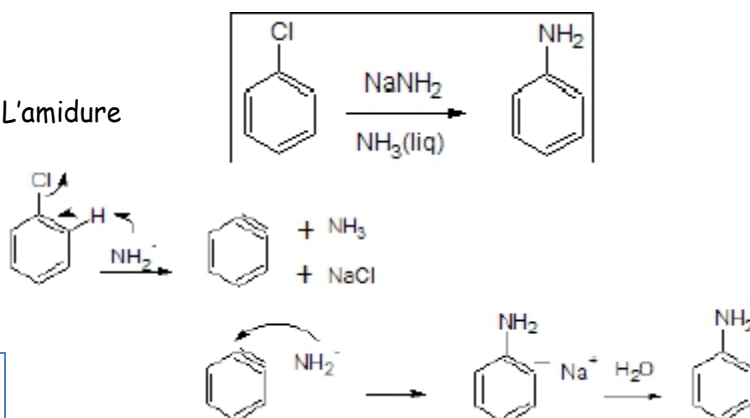
On passe par un intermédiaire instable, riche en électron. Pour faciliter la réaction, il faut un groupe attracteur en ortho ou en para du X, de manière à ce que l'halogène soit activé par exemple on utilise un groupement nitro.

### • EA:

L'amidure de sodium est une base très forte. L'amidure se fixe sur le chlorobenzène en position ipso (plus qu'en ortho) et va former un benzyne = **élimination**. Puis l'amidure se fixe et casse la triple liaison pour former l'aniline = **addition**.

Halogène non activé	Base forte	EA
Halogène activé	Base faible	$S_NAr$

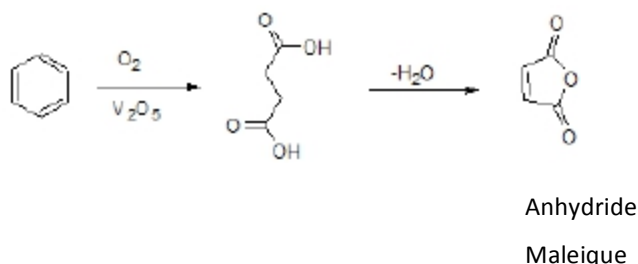
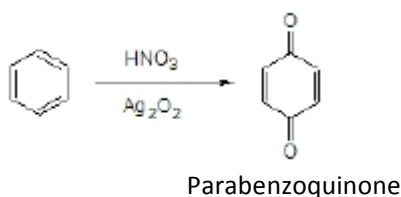
Le chauffage favorise la substitution par EA.



## V- Réactions d'oxydo-réduction

Le benzène est peu oxydable mais il réagit avec :

- De l'acide nitrique et du peroxyde d'argent pour donner la para-benzoquinone.
- De l'oxyde de vanadium et  $O_2$  pour casser le cycle aromatique et donner l'acide maléique instable qui va se déshydrater pour donner un cycle à 5.

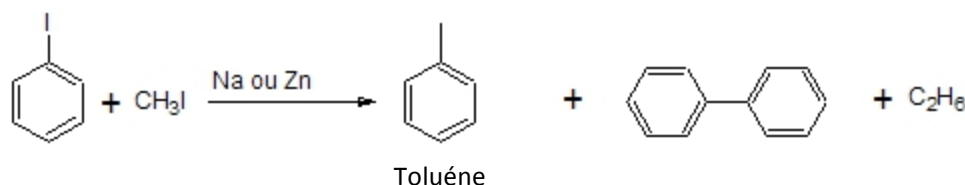
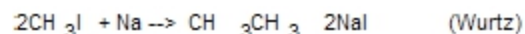


## VI- Arylalcane ou alkylbenzènes

Le propylbenzène et le cumène (isopropylbenzène) ont la même formule brute.

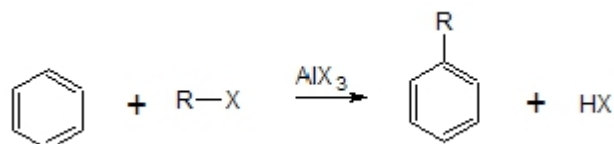
### - Réaction de Fittig:

C'est la variante aromatique de la réaction de Wurtz.



L'action de l'iodométhane sur l'iodobenzène forme le toluène et le biphényle avec l'éthane.

### - Réaction de Friedel et Crafts

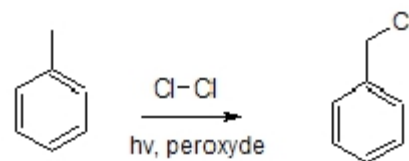


elle permet de former les alkylalcane en présence d'acide de Lewis.

### - Halogénéation radicalaire

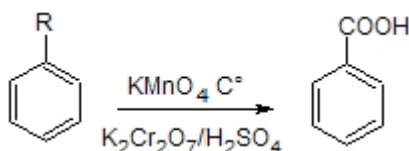
La position de l'électron libre du radical carboné se déplace par mésomérie et augmente la stabilité de la forme.

La position benzylique est donc favorisée.



### - Oxydation

L'oxydation d'un alkylbenzène avec du permanganate de potassium et de la chaleur (ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  avec de l'acide sulfurique) va former l'acide benzoïque.



L'oxydation du toluène avec du dioxyde de manganèse (ou du dioxyde de sélénium) va former le benzaldéhyde.

