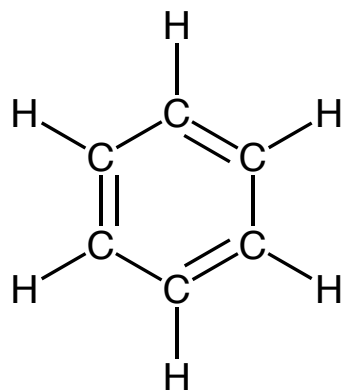
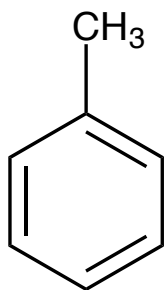


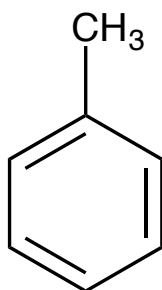
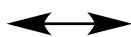
AROMATIQUES

1. Introduction

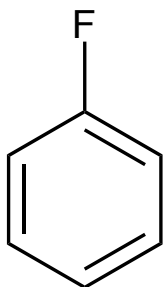
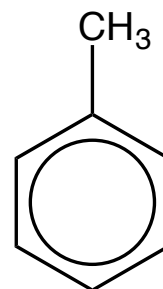
Nomenclature

benzène (C_6H_6)C sp^2 , molécule plane

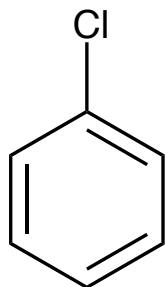
toluène



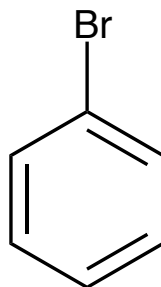
parfois représenté



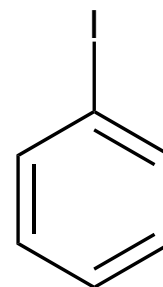
fluorobenzène



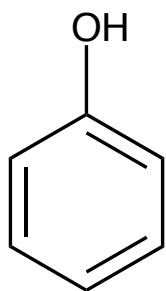
chlorobenzène



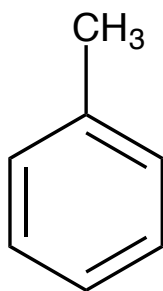
bromobenzène



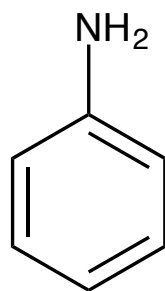
iodobenzène



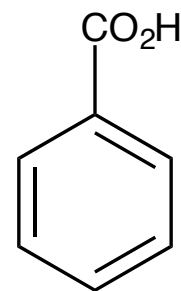
phénol



toluène

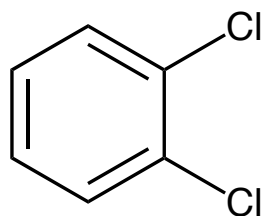
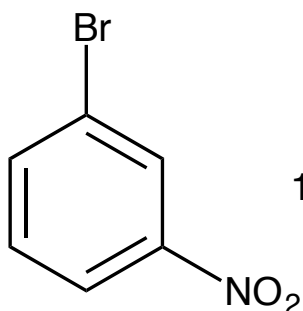
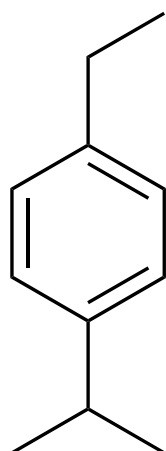


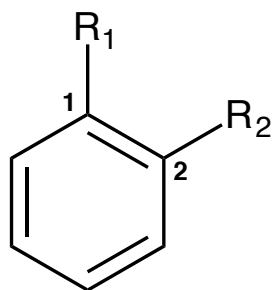
aniline



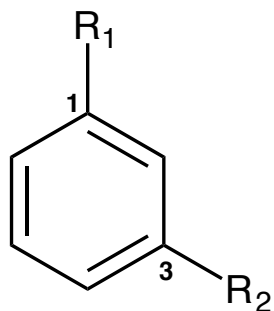
acide benzoïque

Dérivés disubstitués

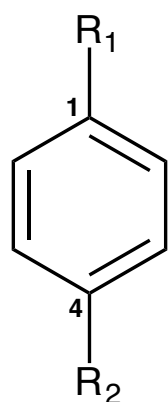
1,2-dichlorobenzène ou *o*-dichlorobenzène
(les 2 chlores sont en *ortho* l'un de l'autre)1-bromo-3-nitrobenzène ou *m*-bromonitrobenzène1-éthyl-4-isopropylbenzène ou *p*-éthylisopropylbenzène



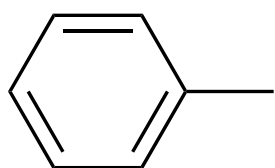
R₁ et R₂ en position **ortho** (relation 1,2)



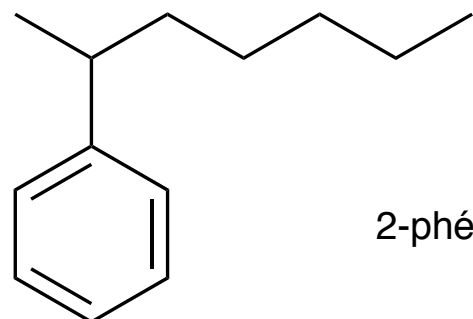
R₁ et R₂ en position **méta** (relation 1,3)



R₁ et R₂ en position **para** (relation 1,4)

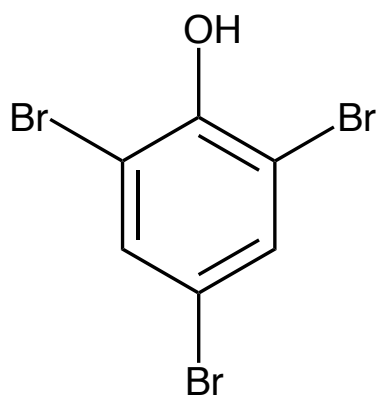
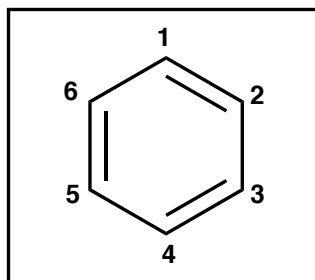


= groupe phényle (Ph)

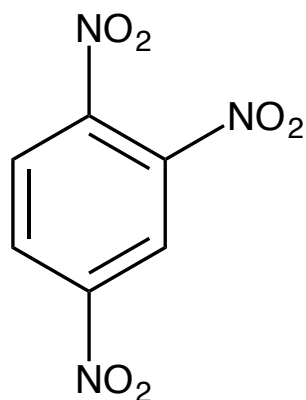


2-phénylheptane

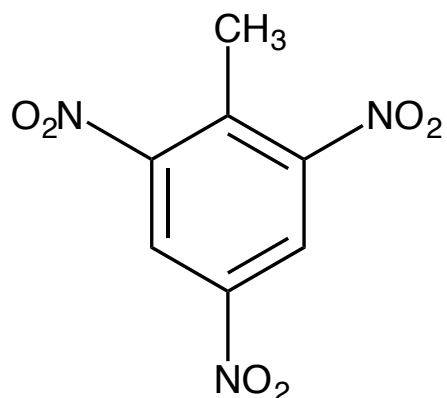
Dérivés polysubstitués



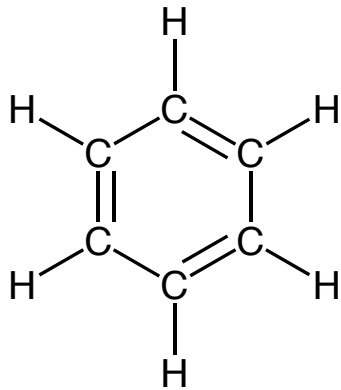
2,4,6-tribromophénol



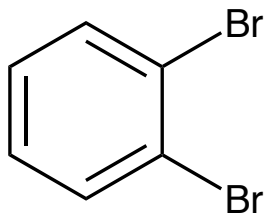
1,2,4-trinitrobenzène

2-méthyl-1,3,5-trinitrobenzène
ou 2,4,6-trinitrotoluène (TNT)

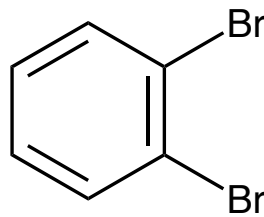
Stabilité des dérivés aromatiques

benzène (C_6H_6)

forme de Kékulé du benzène

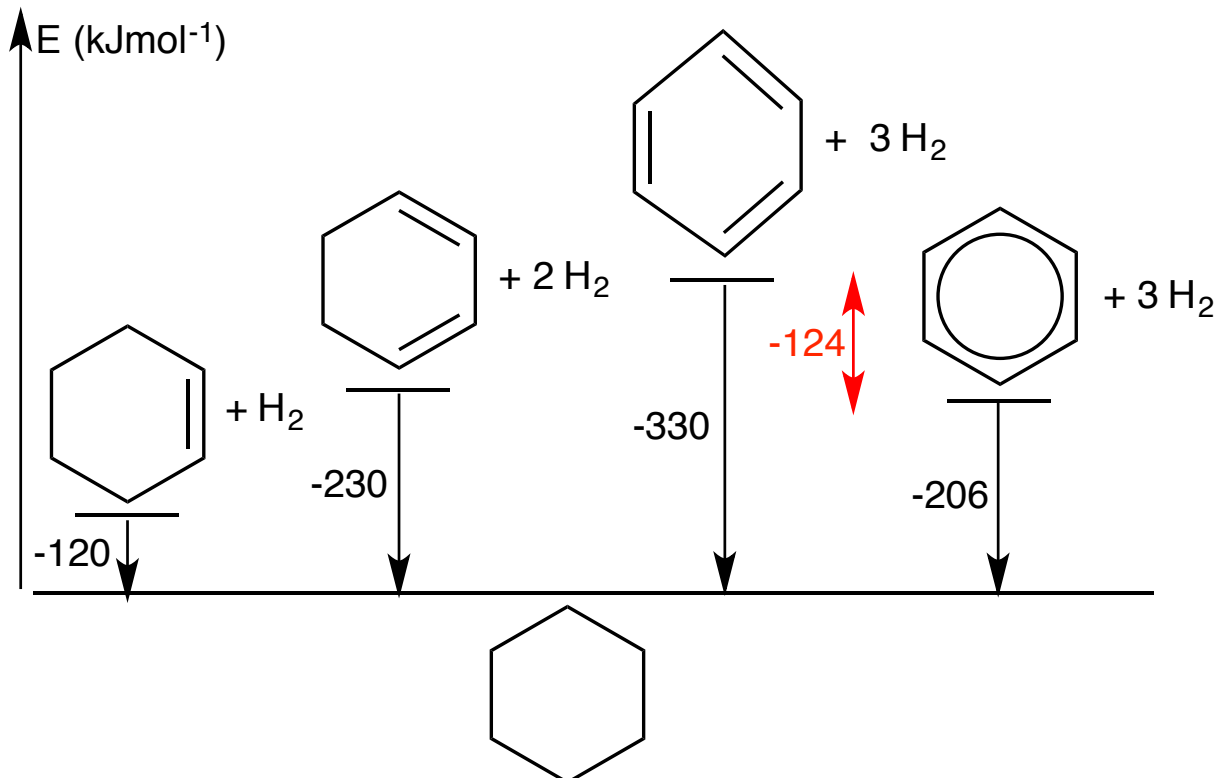


et



représentent la même molécule (il ne s'agit pas d'un équilibre !)

Le benzène est particulièrement stable : comparaison des chaleurs d'hydrogénation.

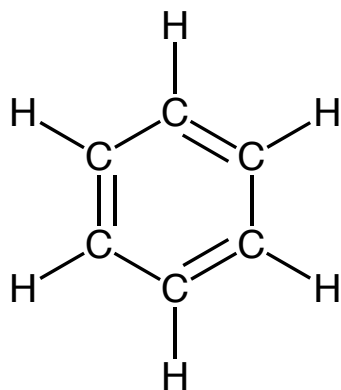


La valeur de 124 kJ/mol constitue l'énergie de résonance, c'est-à-dire la différence entre la valeur de la chaleur d'hydrogénation d'une molécule hypothétique (le cyclohexa-1,3,5-triène) et la valeur de la chaleur d'hydrogénation obtenue expérimentalement.

Le benzène est donc bien plus stable qu'un triène cyclique contenant des liaisons simples et doubles en alternance. L'énergie de résonance traduit donc la stabilisation aromatique.

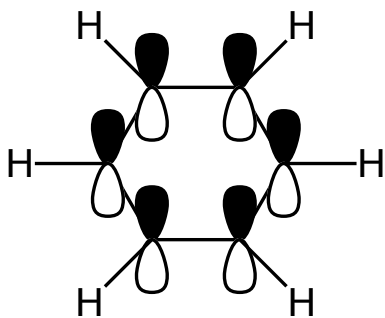
Stabilisation aromatique = énergie de délocalisation = aromaticité = énergie de résonance

Structure orbitale



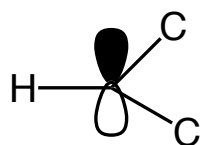
benzène (C_6H_6)

C sp^2 , molécule plane



représentation des orbitales p

Le recouvrement des six orbitales p dans le benzène forme un nuage électronique p au-dessus et en-dessous du cycle.



3 orbitales sp^2 dans un plan perpendiculaire à l'orbitale p

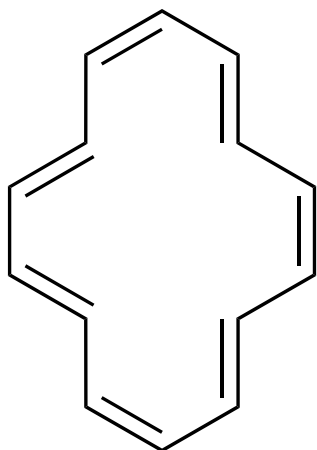
Règle de Hückel : règle des $(4n + 2)$ électrons π

La règle s'applique aux composés qui renferment un cycle plan dans lequel chaque atome a une orbitale p .

Le système est aromatique si le nombre d'électrons $\pi = (4n + 2)$ avec n étant un nombre entier (0, 1, 2, 3, ...).

Dans le cas du benzène, 6 électrons $\pi = (4n + 2)$, donc $n = 1$. La molécule est effectivement aromatique.

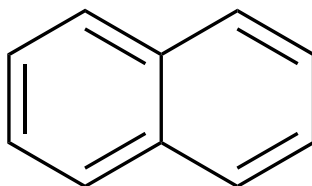
Exemples



$14 = (4n + 2)$, donc $n = 3$
aromatique



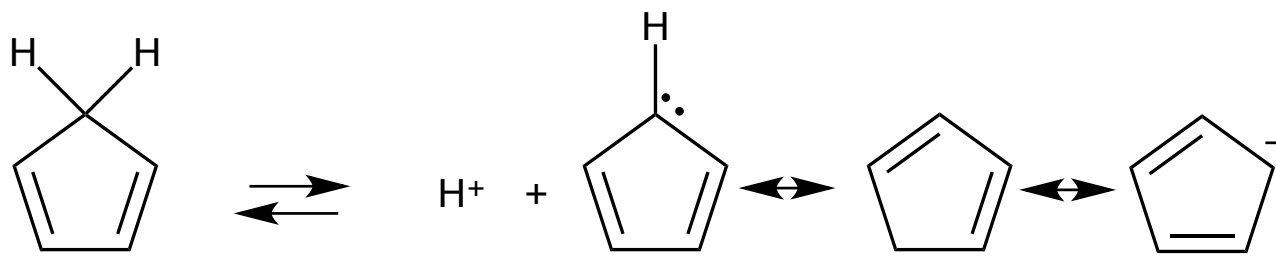
$4 = (4n + 2)$, $n = 0,5$
non aromatique



$10 = (4n + 2)$, donc $n = 2$
aromatique

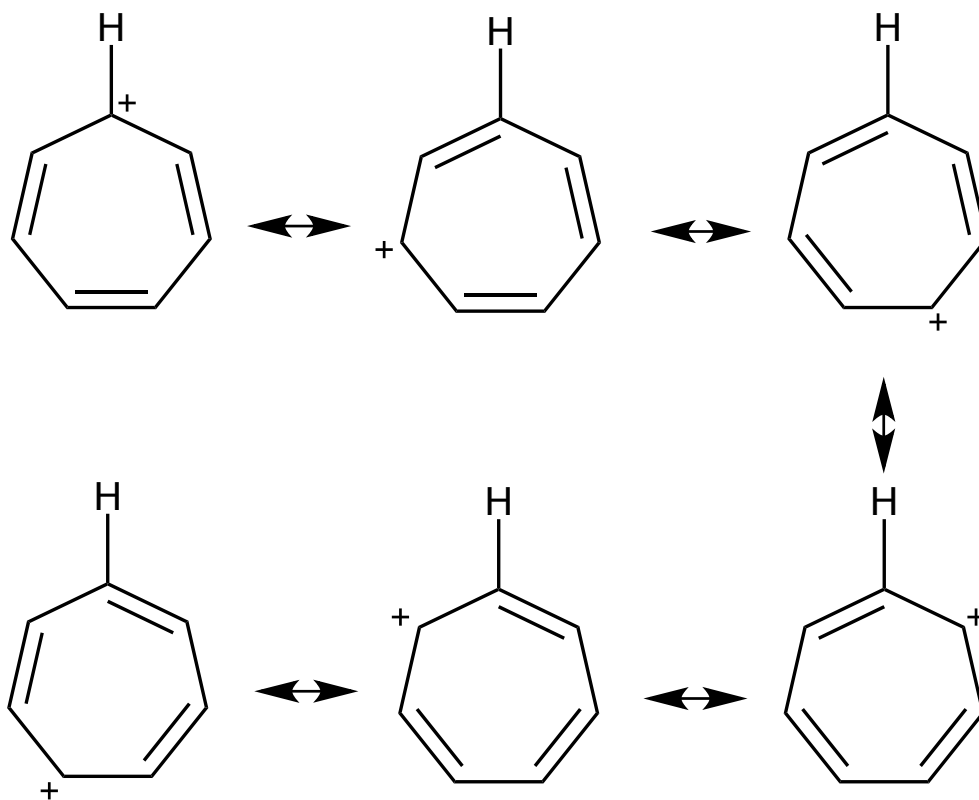
Règle de Hückel : règle des $(4n + 2)$ électrons π

Pour les molécules chargées :



$6 = (4n + 2)$, donc $n = 1$
aromatique

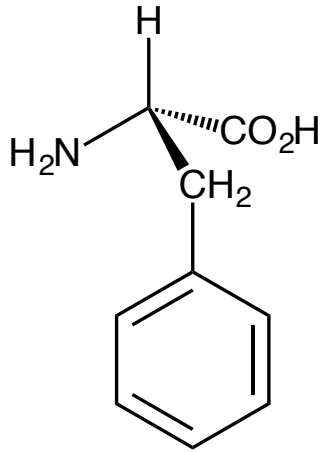
Autre exemple :



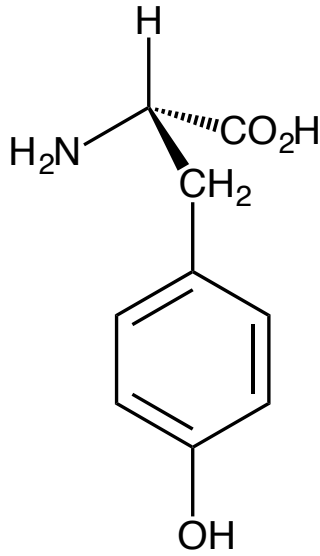
$6 = (4n + 2)$, donc $n = 1$
aromatique

Composés aromatiques en biochimie

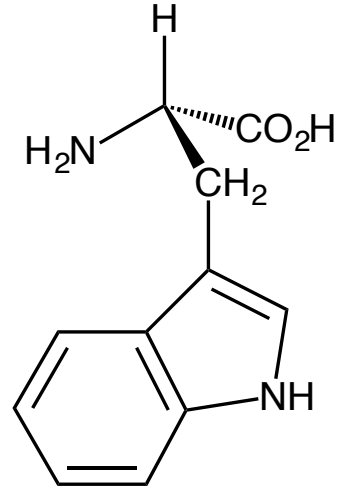
Acides aminés :



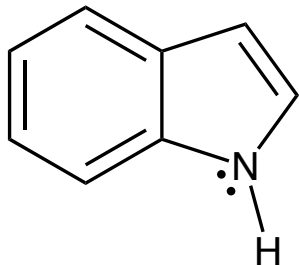
phénylalanine



tyrosine

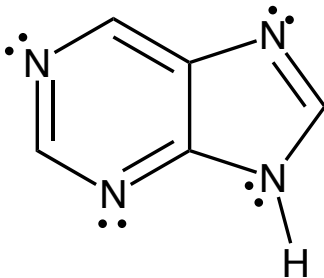


tryptophane

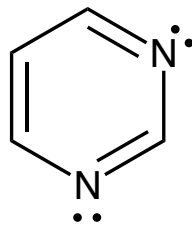


indole

$10 = (4n + 2)$, donc $n = 2$
aromatique



purine
 $10 = (4n + 2)$

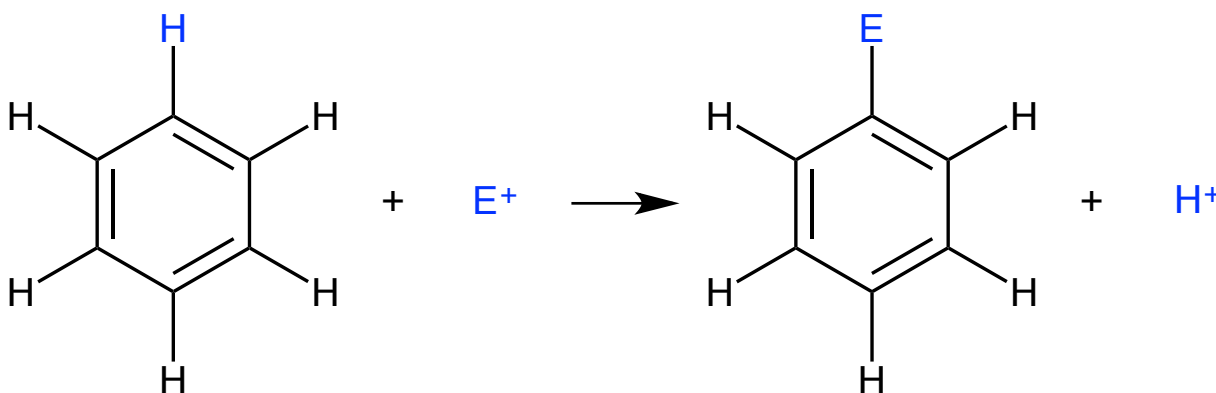


pyrimidine
 $6 = (4n + 2)$

2. Réactions des composés aromatiques

2.1. Substitution électrophile sur le noyau aromatique

Le benzène donne lieu à des réactions de *substitution* avec des électrophiles.



Ceci diffère de la réactivité des alcènes qui conduisait à des réactions d'*addition* !

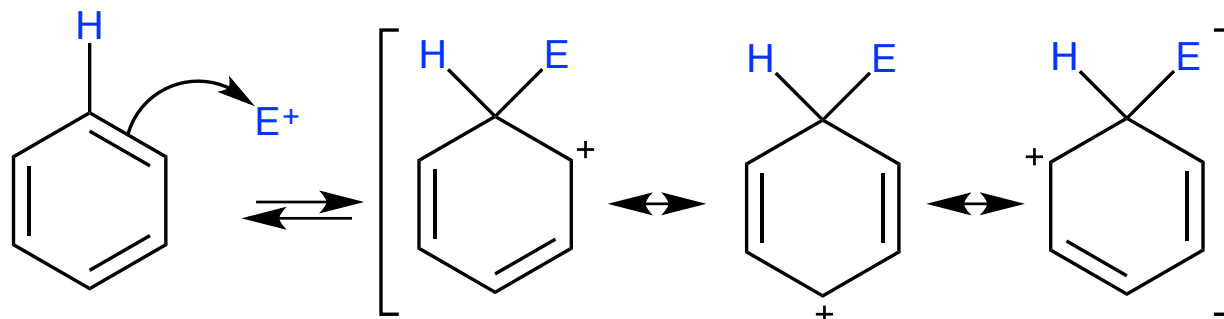
Il existe une vaste gamme d'électrophiles E^+ susceptibles d'être attaqués par le noyau aromatique.



De manière plus générale, si on a un aromatique qui n'est pas un benzène, on notera ArH .

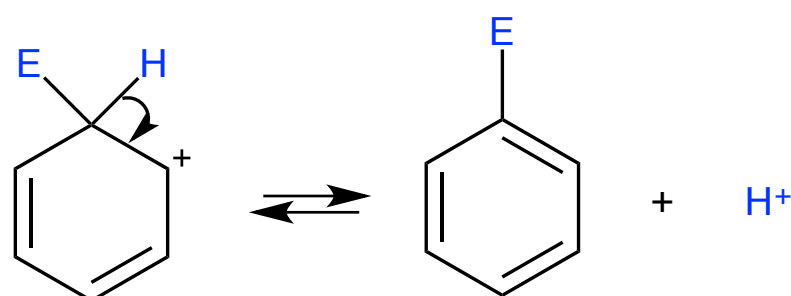
Le mécanisme de la substitution électrophile aromatique ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) comporte deux étapes qui sont détaillées dans la suite du cours.

Étape 1 : attaque de l'électrophile



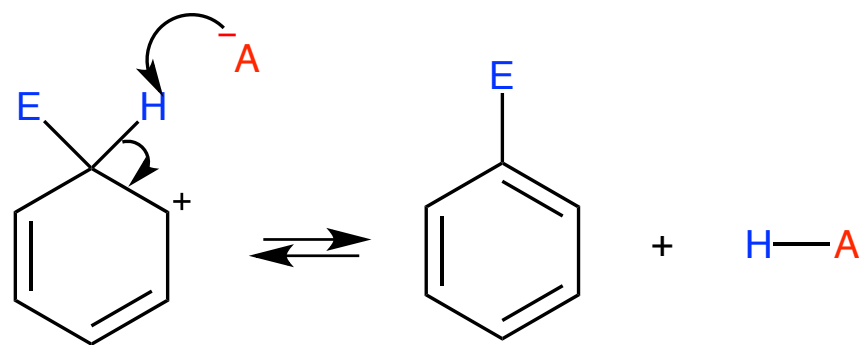
intermédiaire non aromatique !

Étape 2 : perte d'un proton



on retrouve l'aromaticité !

Si le réactif électrophile avait été E-A, alors A⁻ peut être la base qui vient arracher le proton :



2. Réactivité des dérivés benzéniques



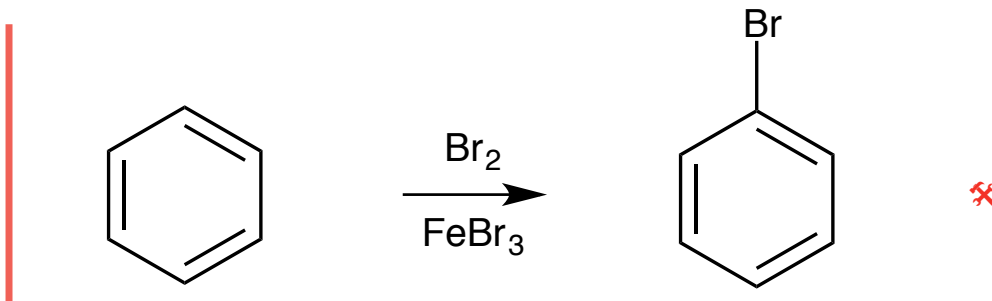
2.1. Halogénéation

2.2. Nitration

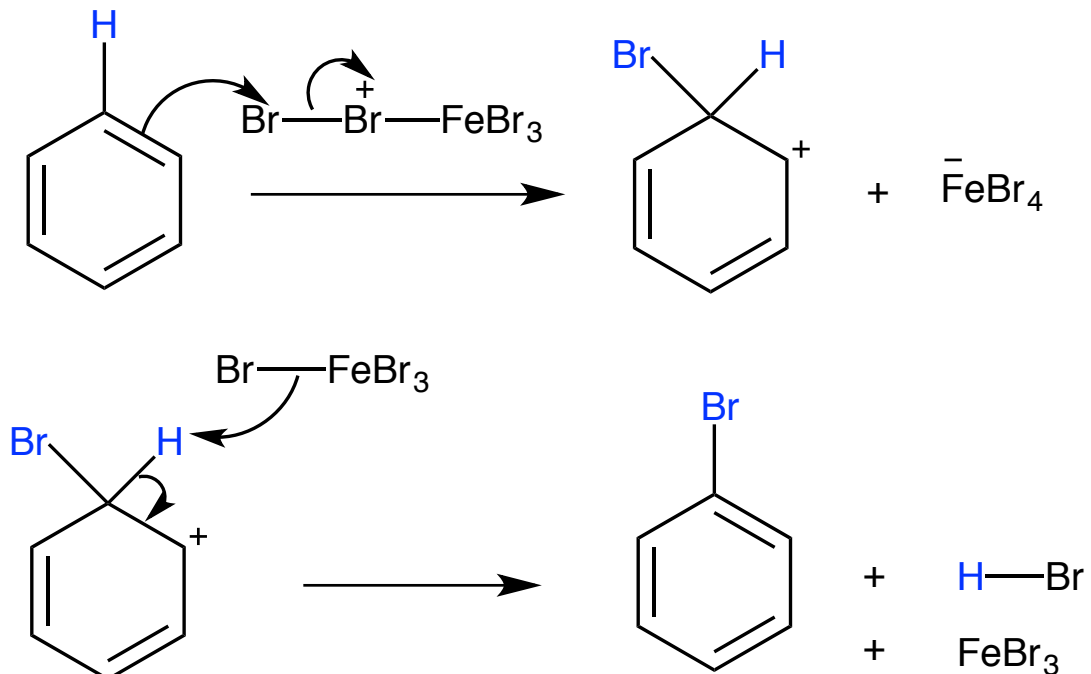
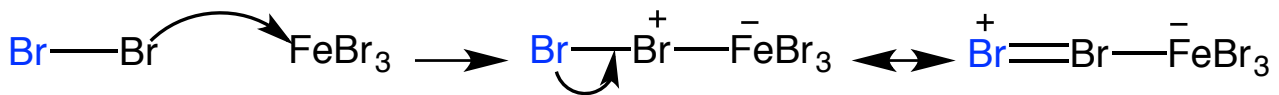
2.3. Sulfonation

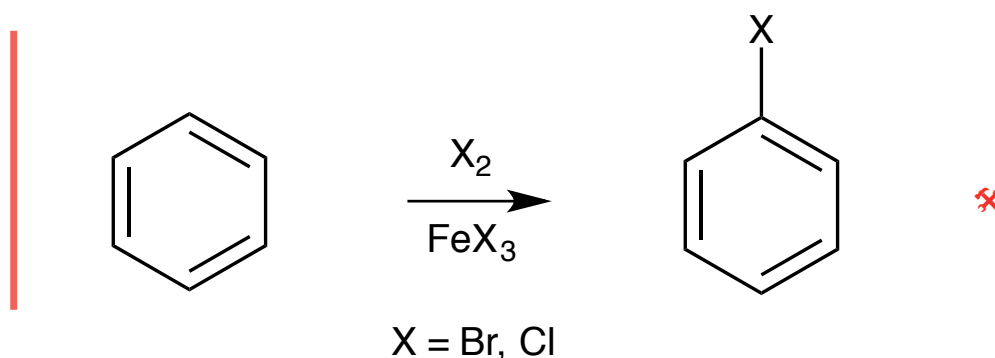
...

2.1. Halogénéation



Le brome doit être activé par FeBr_3 . Sans FeBr_3 , le brome n'est pas assez électrophile et il n'y a pas de réaction.

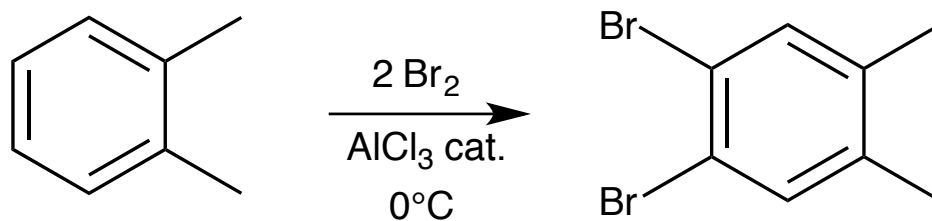




En résumé, l'halogénéation du benzène se limite dans ces conditions à la chloration et à la bromation. Ces réactions sont réalisées avec l'aide d'acides de Lewis (catalyseurs) qui polarisent la liaison X-X et activent l'halogène en augmentant son électrophilie. La fluoration et l'iodation nécessite l'utilisation d'autres méthodes.

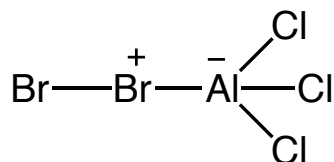
D'autres acides de Lewis, comme AlCl_3 , peuvent être utilisés comme catalyseurs de chloration ou bromation.

Exemple



Expliquez par un mécanisme la formation de ce dérivé di-**bromé**.

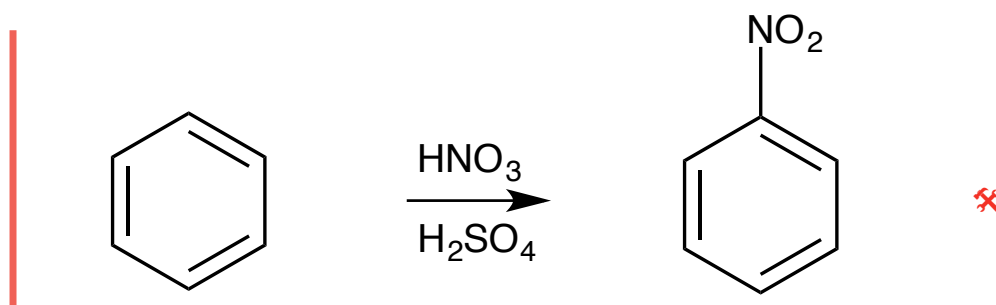
Élément de réponse : écrivez l'activation de la molécule de brome via une structure :



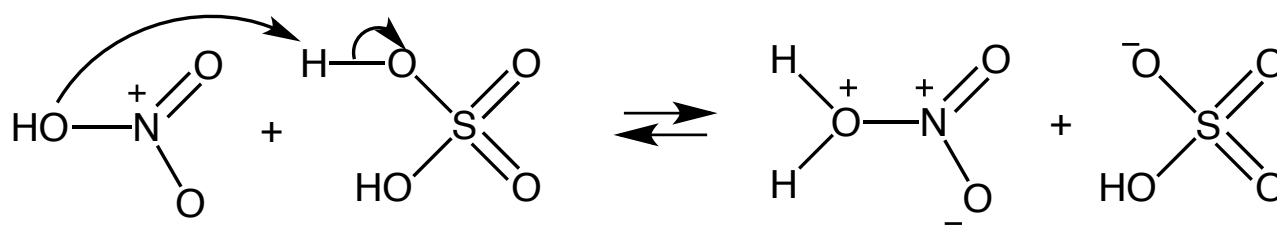
2. Réactivité des dérivés benzéniques

- ☞ 2.1. Halogénéation
- ☞ 2.2. Nitration
- ☞ 2.3. Sulfonation
- ☞ ...

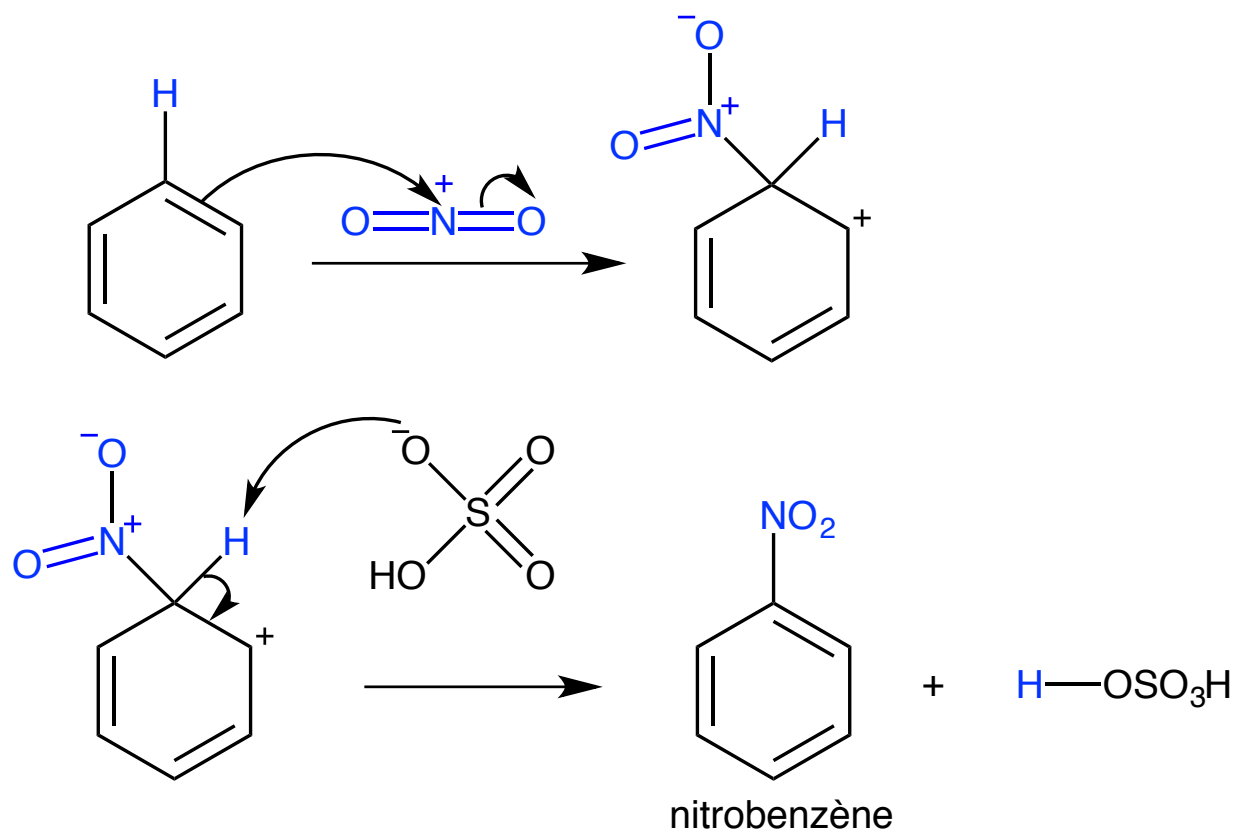
2.2. Nitration



L'acide nitrique doit être activé par l'acide sulfurique. Sans acide sulfurique, l'acide nitrique n'est pas assez électrophile.



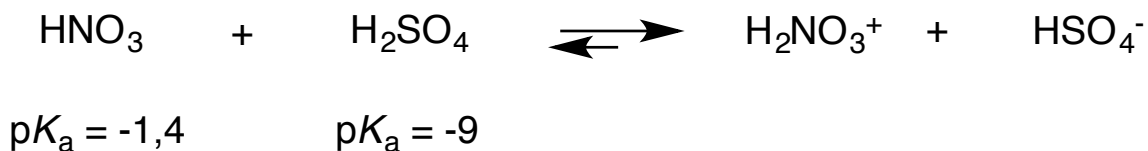
Le nitronium (NO_2^+) est un électrophile fort. C'est lui qui sera l'espèce active dans la réaction de nitration de l'aromatique.




- La base qui vient attaquer le proton peut être HSO_4^- , H_2O ou NO_3^- .
- NO_2^+ a pu être mis en évidence par spectroscopie.
- Dans la pratique, on chauffe le benzène dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés.

Problème 15.2 (S)

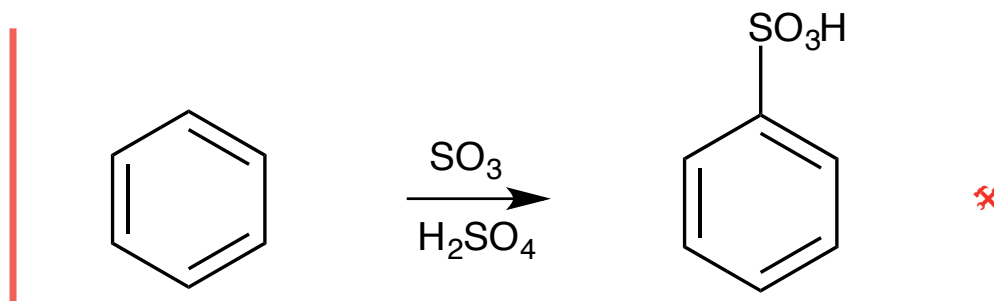
Problème 15.2 (S) (solution)



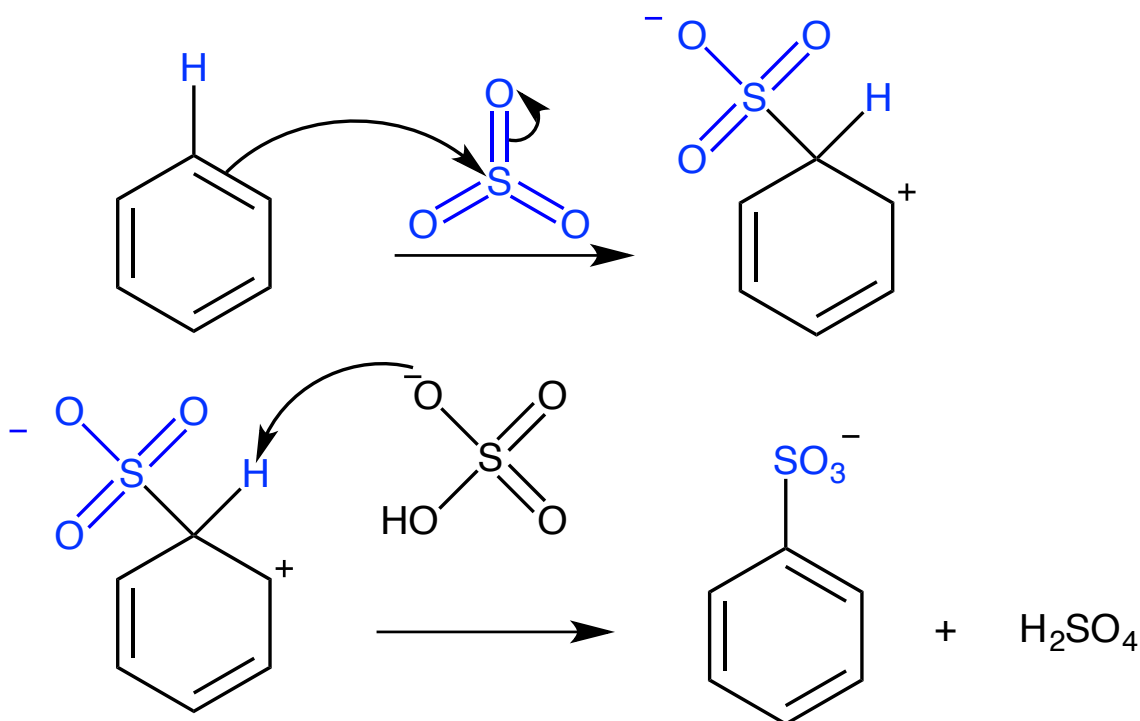
H_2SO_4 est un acide plus fort : il va protoner HNO_3 .

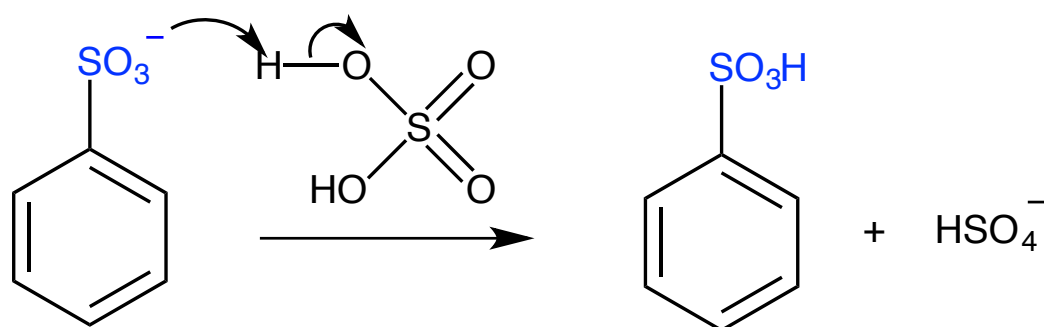
- 
 - 2.1. Halogénéation
 - 2.2. Nitration
 - 2.3. Sulfonation
 - ...

2.3. Sulfonation



L'acide sulfurique concentré est incapable de sulfoner le benzène à température ordinaire. Toutefois, une forme plus réactionnelle, l'acide sulfurique fumant, permet de réaliser des attaques électrophiles via l'espèce SO_3 plus électrophile. L'*acide sulfurique fumant* est en effet un mélange d'acide sulfurique concentré et de trioxyde de soufre. Grâce à l'effet électroattracteur important des 3 atomes d'oxygène, le soufre de SO_3 est suffisamment électrophile pour être attaqué par le benzène.

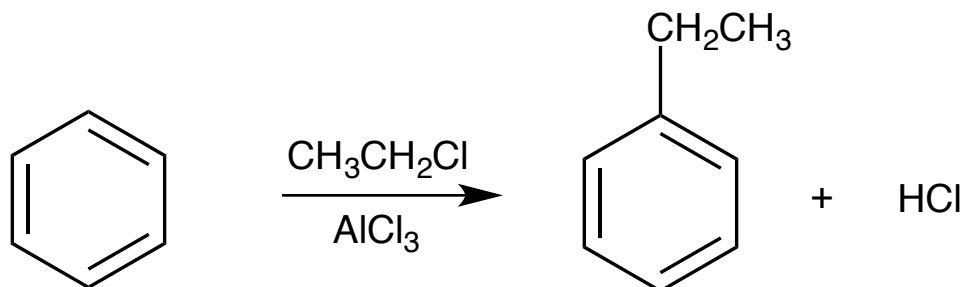
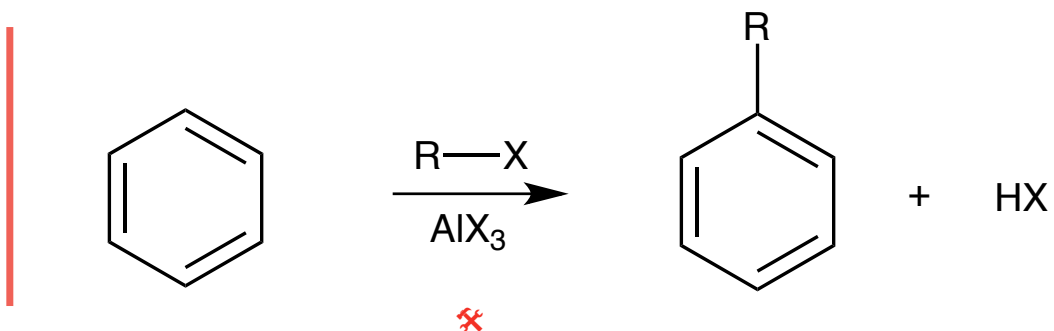




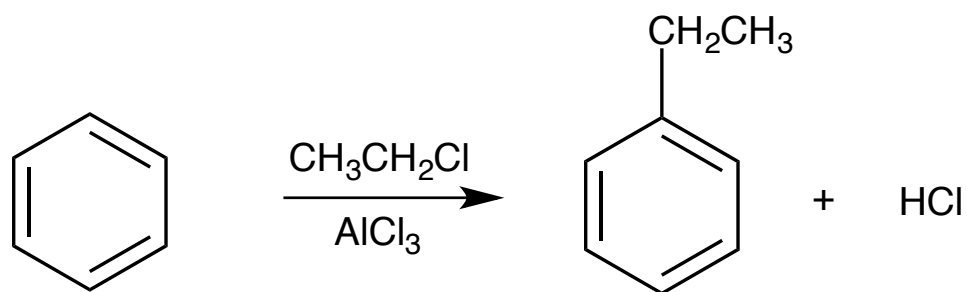
- 2.1. Halogénéation
- 2.2. Nitration
- 2.3. Sulfonation
- 2.4. Réactions de Friedel-Crafts

2.4. Réactions de Friedel-Crafts

a) Alkylations

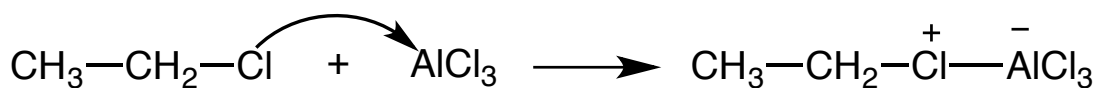


Un chlorure d'alkyle réagit avec le benzène en présence d'un acide de Lewis comme AlCl_3 , AlBr_3 ou BF_3 ,...

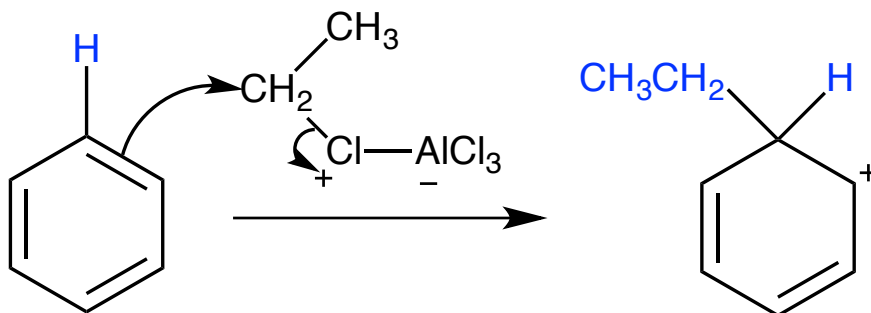


Mécanisme (valable pour les halogénures d'alkyles primaires)

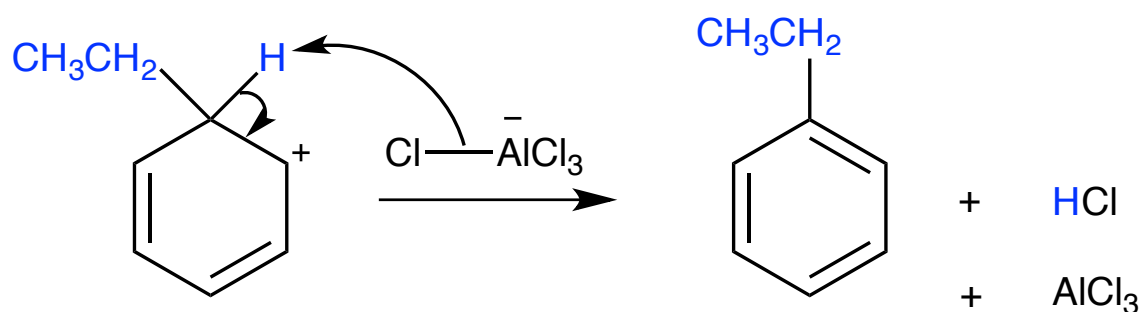
Étape 1 : activation de l'halogénure d'alkyle



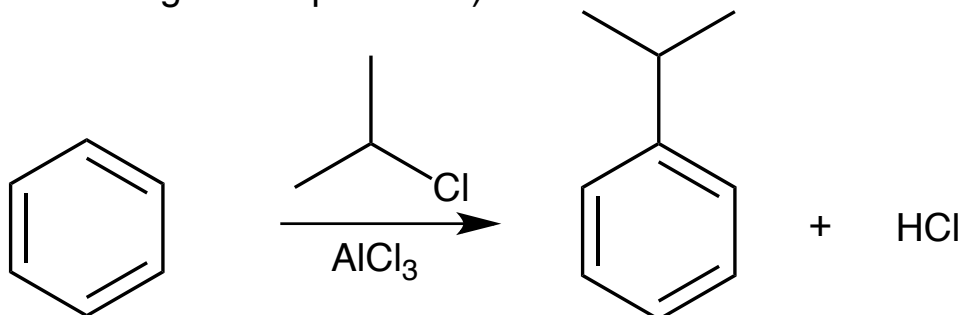
Étape 2 : attaque électrophile



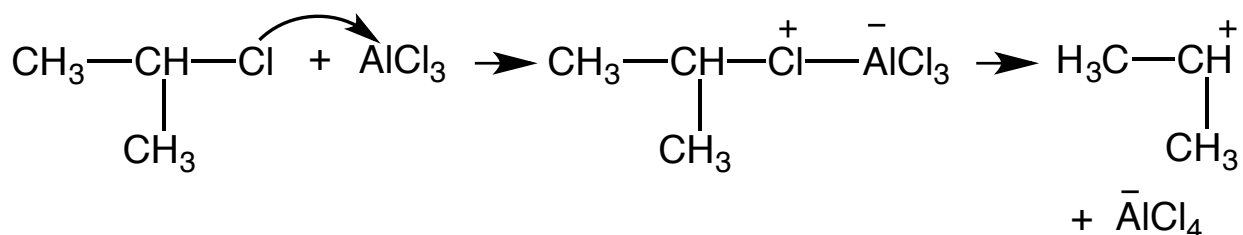
Étape 3 : perte du proton



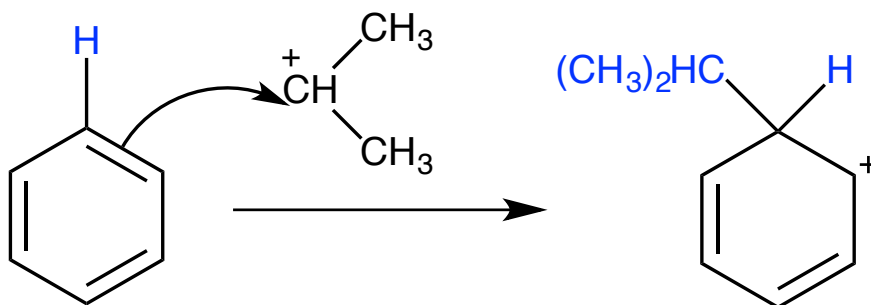
Mécanisme (pour les halogénures d'alkyles secondaires et tertiaires) : on passe intermédiairement par des carbocations (ce qui n'était pas le cas pour les halogénures primaires).



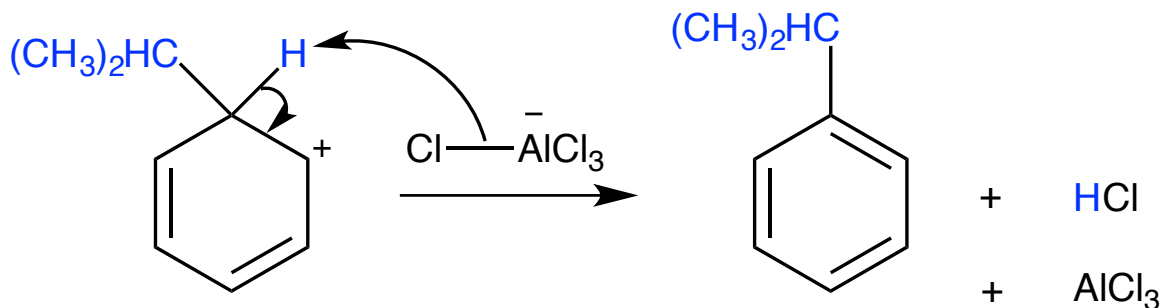
Étape 1 : formation du carbocation



Étape 2 : attaque électrophile



Étape 3 : perte du proton



Exercice

Écrivez un mécanisme expliquant la formation du *tert*-butylbenzène à partir de chlorure de *tert*-butyle et de benzène en présence de AlCl_3 comme catalyseur.

