

# Les dérivés aromatiques :

## Le benzène

### I\_ Généralités

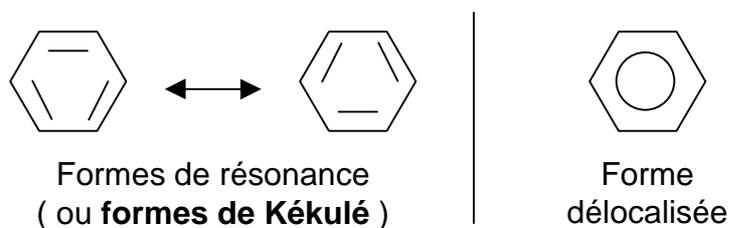
Ce ne sont pas seulement des molécules cycliques. Ils possèdent des  doubles liaisons en résonance, les rendant  très stables. Ils ne réagissent pas de la même manière que les alcènes.

Ex :

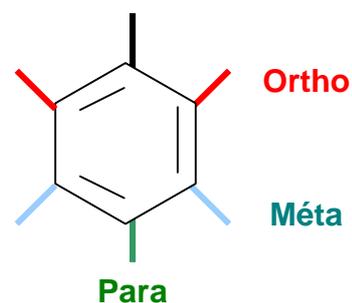


### A. Le benzène

Le **benzène** est le dérivé aromatique  le plus stable. Ses liaisons font toutes la même longueur, intermédiaire entre une liaison double et une liaison simple. On observe une **résonance infinie**, c'est-à-dire qu'on retombe sur la même forme de résonance. Cette propriété est très stabilisante.



Pour connaître la position d'un groupement par rapport à un autre sur le cycle, on utilise les appellations **ortho**, **méta** et **para**.



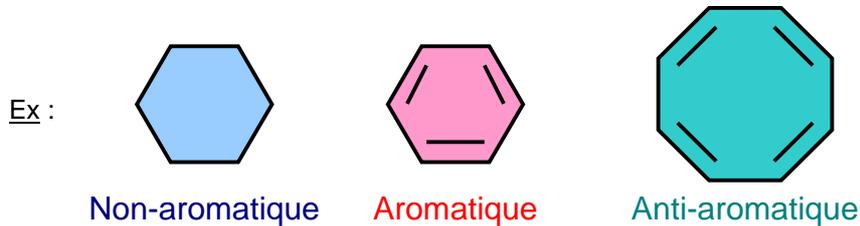
Les électrons se déplacent librement, ils sont délocalisés. La molécule est donc plane, il y a formation d'un vrai "circuit" où circulent les électrons.



Circulation des électrons dans le circuit formé par les orbitales du cycle.

## B. Aromaticité : règle de Hückel

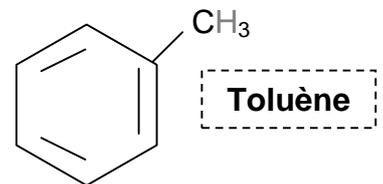
On dit qu'une molécule est **aromatique** lorsqu'elle est **plane**, **cyclique** et possède  **$4n+2$  électrons délocalisables**. On la dit **anti-aromatique** si elle ne possède que  **$4n$  électrons délocalisables**.



## C. Propriétés physiques du benzène

Le benzène a une odeur agréable. Il est hautement cancérigène.

C'est une excellent solvant organique apolaire, mais on utilise souvent à sa place du **toluène**, moins toxique.

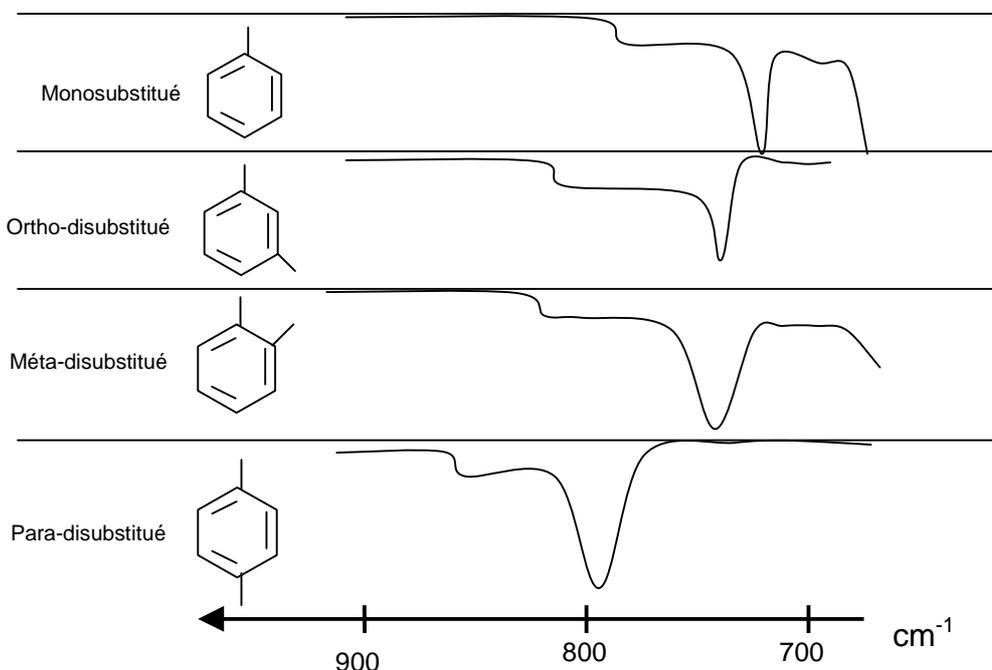


### ► Spectre infrarouge :

Le benzène a une raie d'absorption à  **$3030\text{ cm}^{-1}$**  très fine et très intense, mais noyée dans beaucoup d'autres raies. C'est la raie d'élongation de C—H.

Il possède aussi un ensemble de bandes entre  **$1450$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$** , dues aux vibrations des doubles liaisons C—C.

Enfin, selon la substitution du benzène, des bandes spécifiques apparaissent entre  **$680$  et  $860\text{ cm}^{-1}$** .



### ► Spectre ultraviolet :

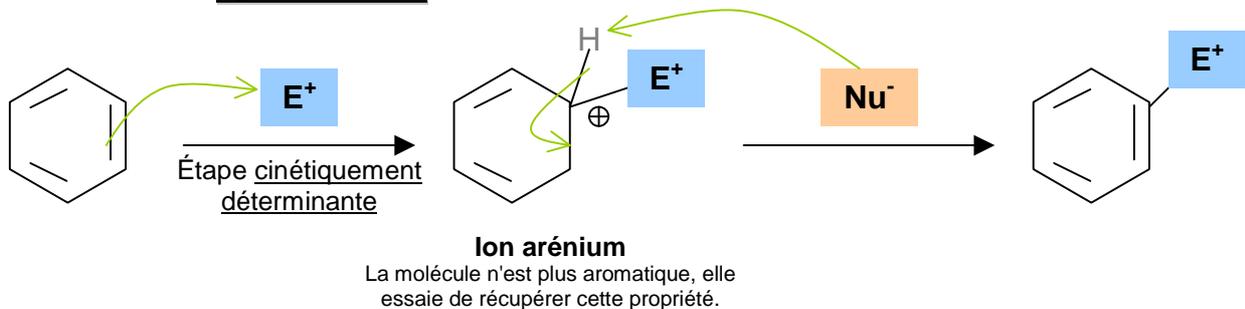
Les électrons délocalisés donnent des absorptions caractéristiques. On observe une bande **intense à  $205\text{ nm}$**  et une bande **large entre  $250$  et  $270\text{ nm}$** . On utilise ces molécules dans les crèmes solaires.

## II Réactivité

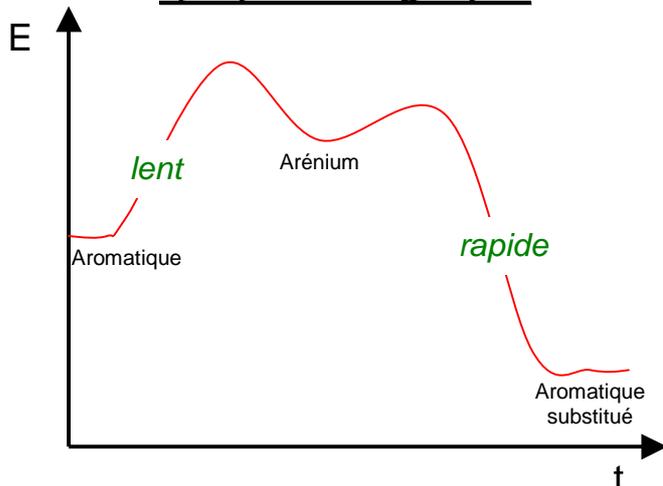
### A. Les substitutions électrophiles aromatiques (SEAr)

Cette réaction permet de remplacer un atome d'hydrogène sur le cycle par un groupement électrophile.

#### 1) Mécanisme



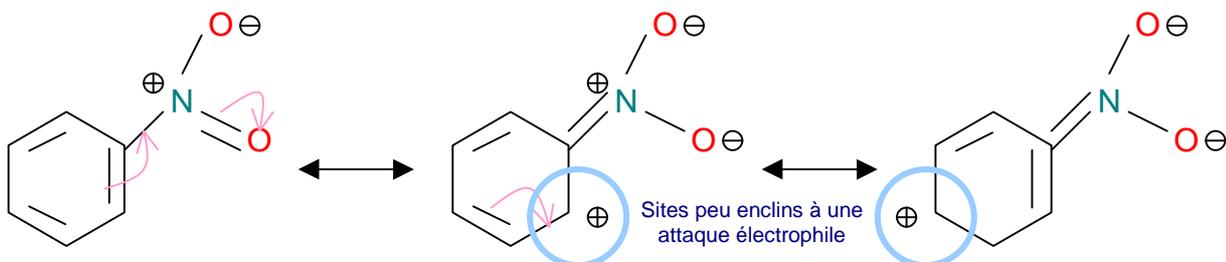
#### 2) Aspects énergétiques



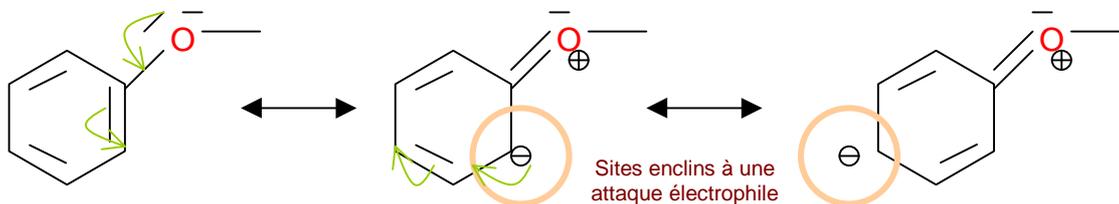
#### 3) Influence des groupements

L'étape déterminante est la formation de l'arénium. Ainsi, un groupement *mésomère donneur* ou *inductif donneur* augmentera la vitesse de réaction, tandis qu'un groupement *accepteur d'électrons* va diminuer la SEAr.

Le cycle doit être riche en électron pour pouvoir attaquer l'électrophile



→ Un groupement *accepteur d'électrons* provoque des substitutions en **position méta**.



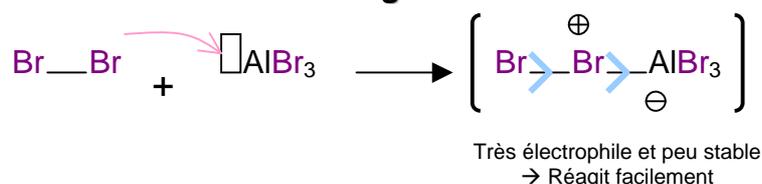
→ Un groupement *donneur d'électrons* provoque des substitutions en **positions ortho** et **para**.

## B. Halogénéation

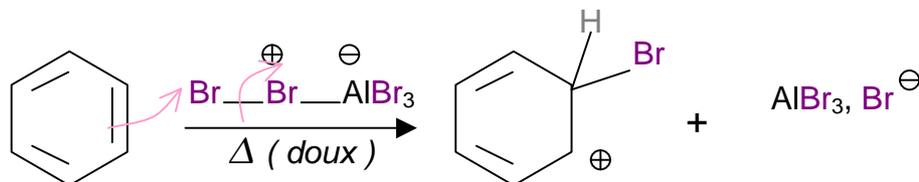
On introduit souvent un atome de **Br**, mais il est pratiquement impossible d'introduire un atome de **F**. Pour utiliser **I**, beaucoup moins réactif, il faut des conditions beaucoup plus dures.

Un dihalogénure est peu électrophile, il faut donc activer cette molécule grâce à un **acide de Lewis** (souvent  $\text{AlBr}_3$  ou  $\text{FeBr}_3$ ).

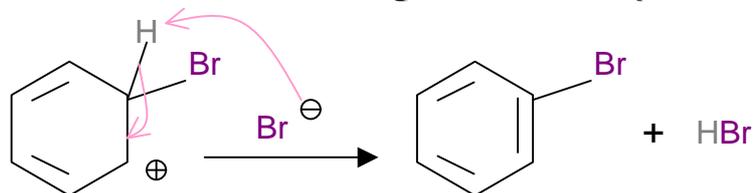
### ► Activation du dihalogénure :



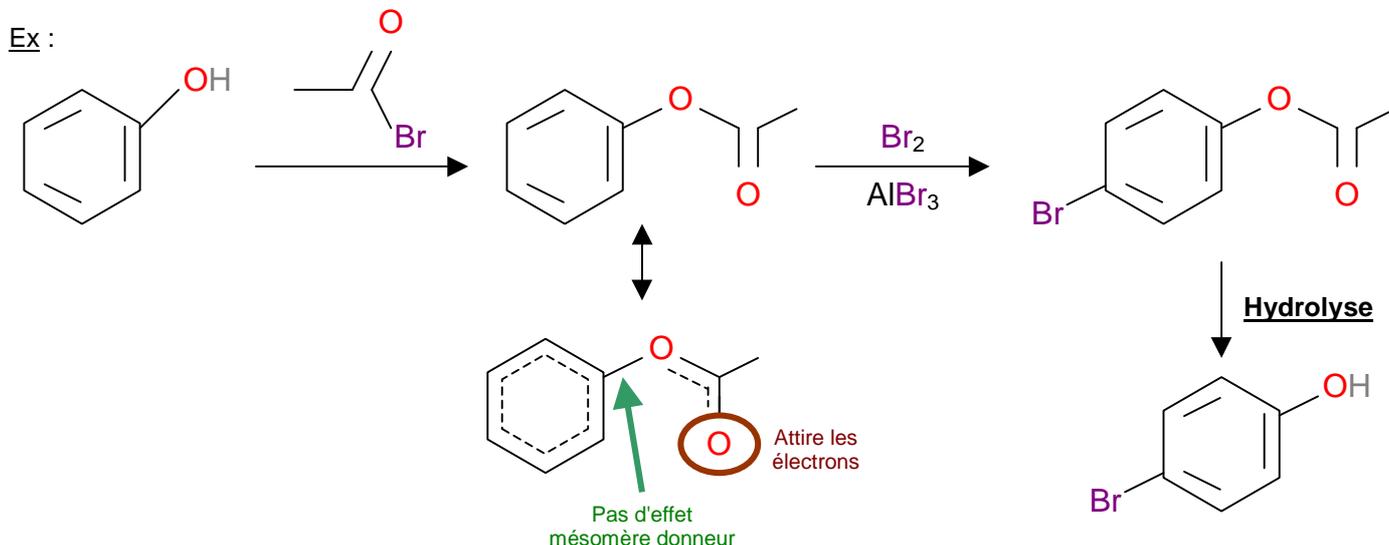
### ► Attaque électrophile de l'aromatique :



### ► Formation de l'halogénure aromatique :

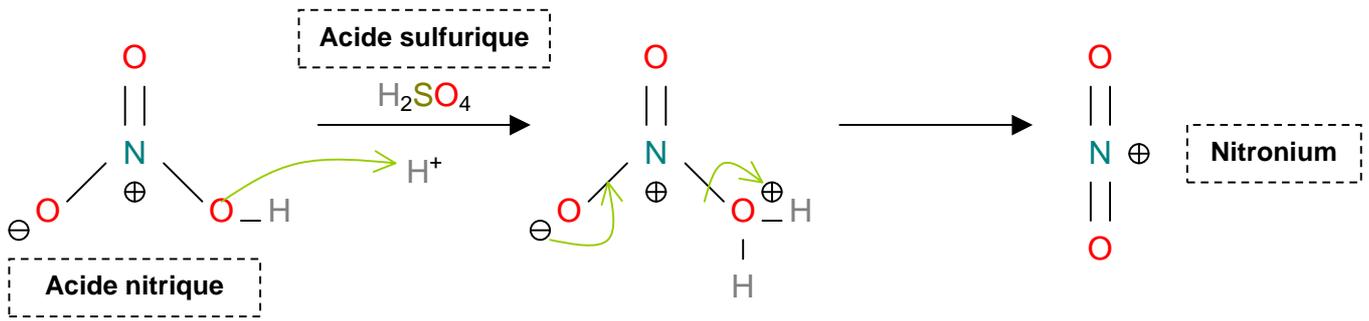


Lorsque le benzène est substitué par un groupement donneur ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2 \dots$ ), la réaction s'effectue directement sur le dihalogénure. On observe souvent une polyhalogénéation, il faut donc diminuer l'effet mésomère donneur.

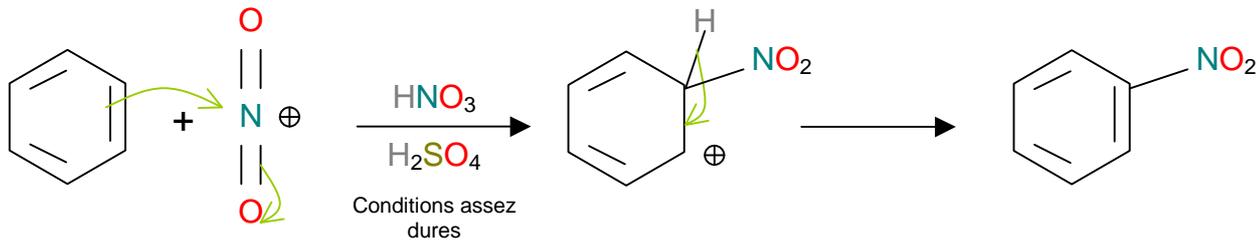


## C. Nitration

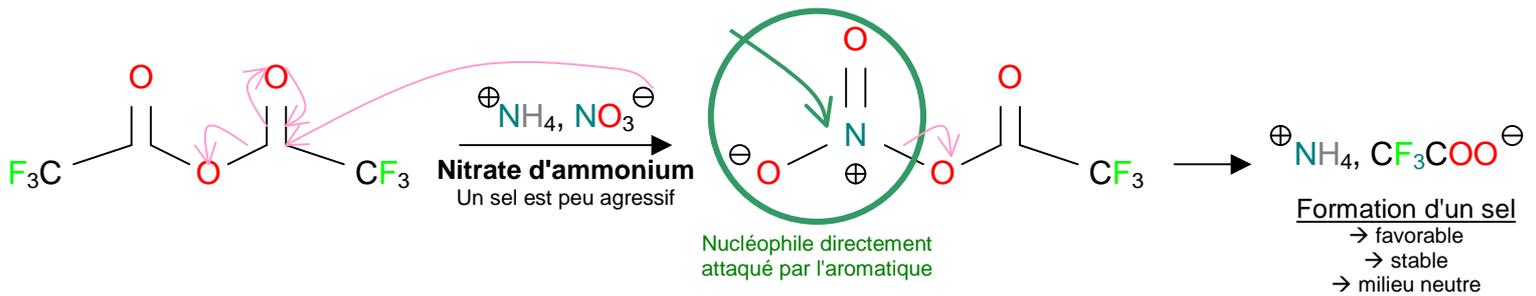
### ► Activation du groupement —NO<sub>2</sub> :



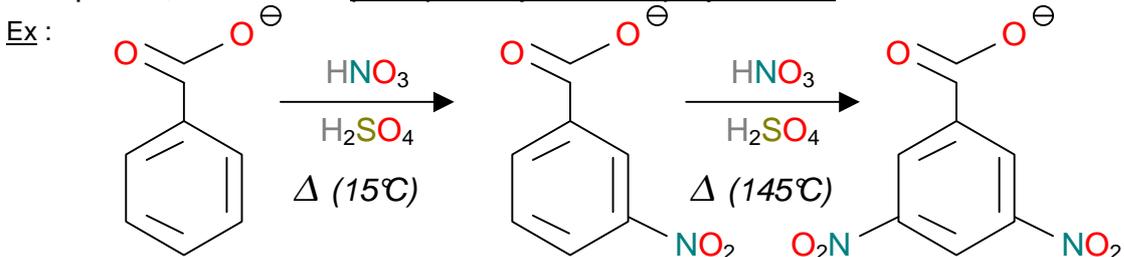
### ► Attaque électrophile de l'aromatique :



Il est possible d'utiliser des conditions plus douces :

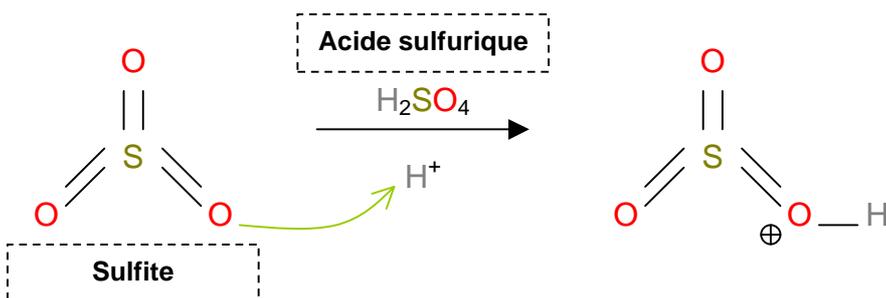


Même si le groupement nitrate diminue la SEAr par effets mésomères accepteurs, on observe presque toujours une polynitration.

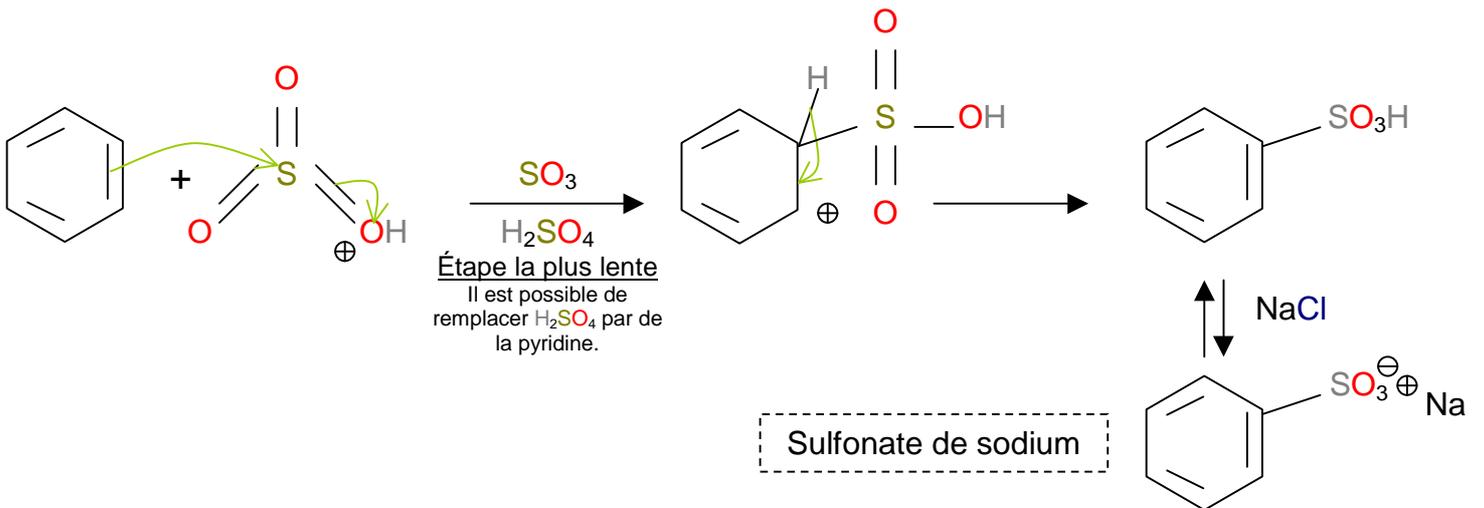


## D. Sulfonation

### ► Activation du groupement —SO<sub>3</sub> :

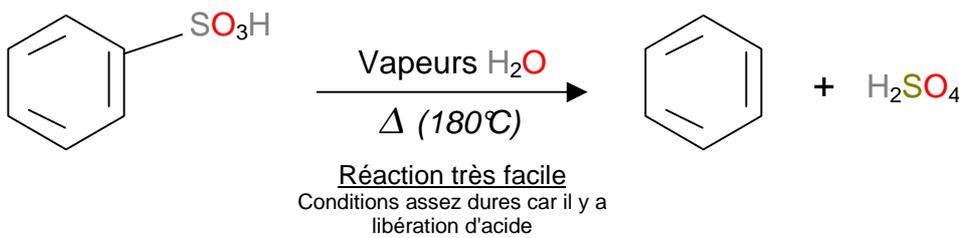


► **Attaque électrophile de l'aromatique :**

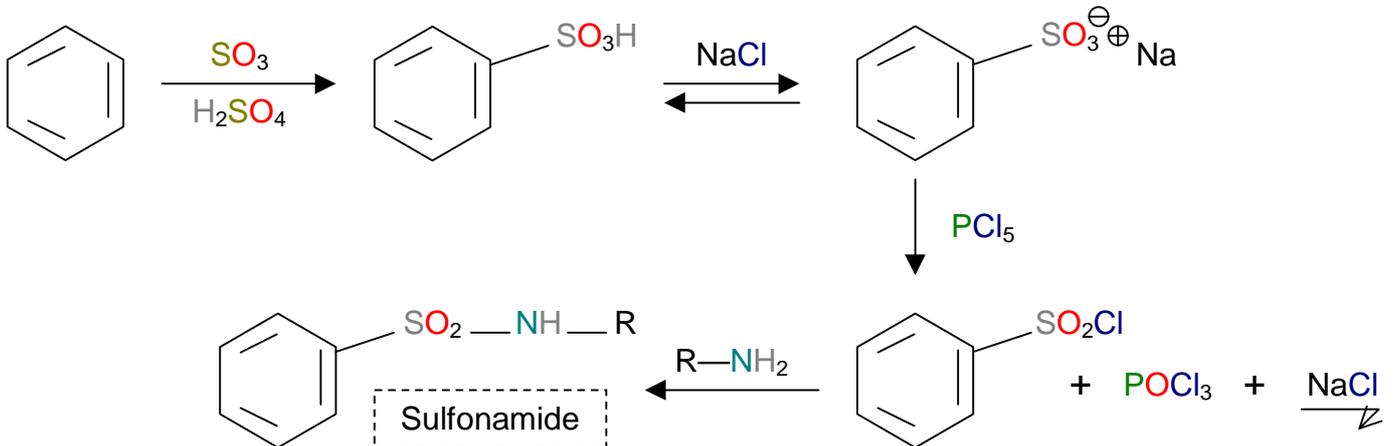


Cette réaction est très facile à inverser. On l'utilise donc en tant que protection d'un dérivé aromatique.

► **Réaction de déprotection :**



Il est possible de former des **sulfonamides** à partir de sulfonate de sodium. Ces molécules sont souvent utilisées en tant qu'antibactériens, antidiurétiques ou antidiabétiques.



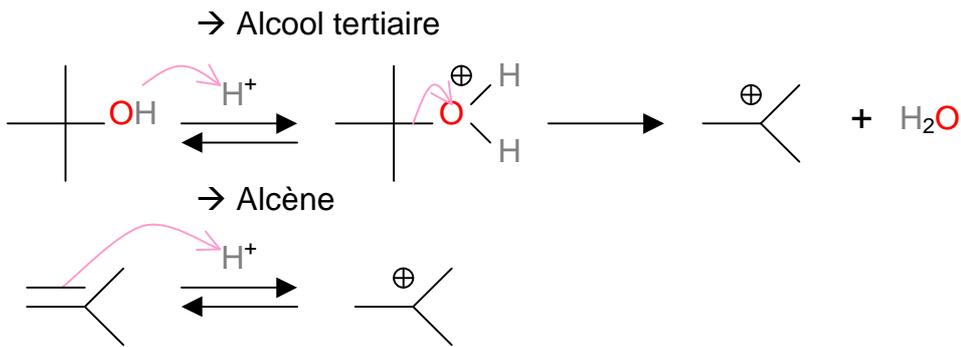
## E. Alkylation de Friedel-Crafts

Cette réaction permet d'ajouter des groupements aliphatiques au noyau aromatique.

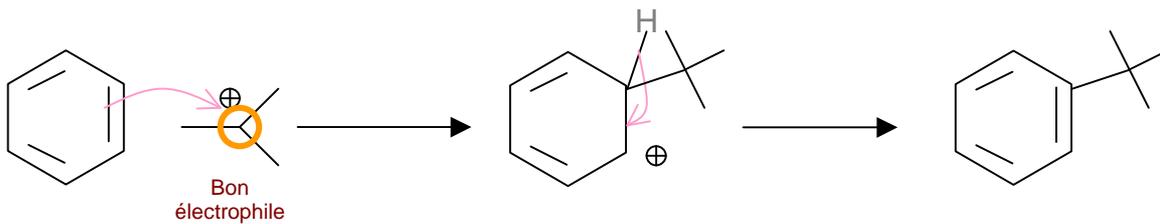
► **Activation du carbocation :**

→ Composé halogéné



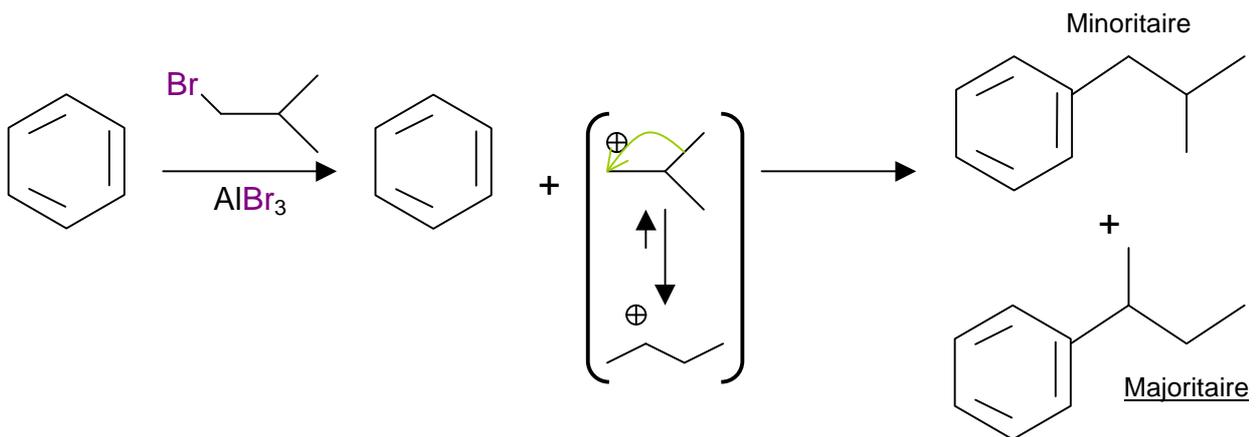


► **Attaque électrophile de l'aromatique :**

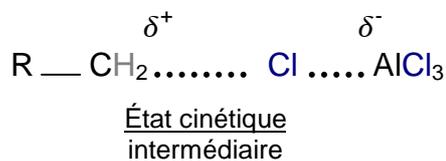


► **Problèmes :**

→ Réarrangements du carbocation

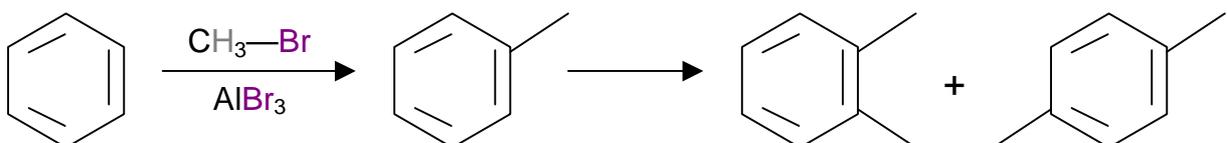


→ Mauvaise dissociation des halogénures primaires



→ Polyalkylation

Les groupements alkyles ont un effet inductif donneur, ce qui favorise une SEAr.



Il est très difficile de limiter la polyalkylation, la seule solution est de mettre l'aromatique en excès.

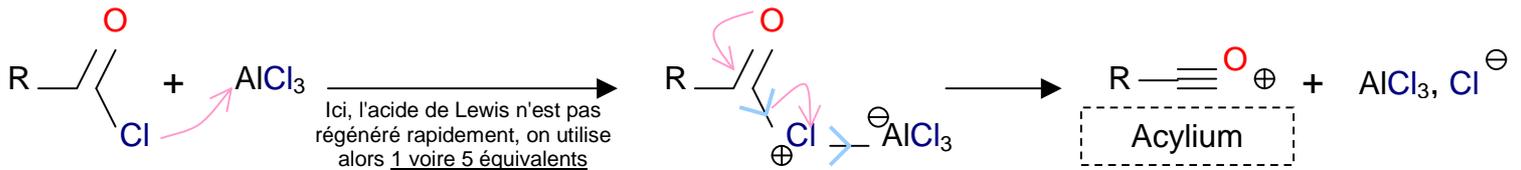
- Réaction difficile avec des aromatiques portant des groupements receveurs
- Impossible d'introduire un motif phényl ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ) ou vinyl ( $-\text{C}_2\text{H}_3$ )

## F. Acylation de Friedel-Crafts

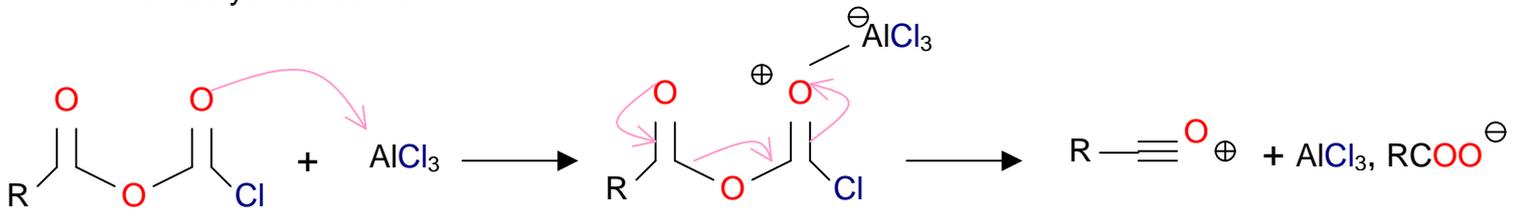
Cette réaction permet de substituer des halogénures d'acide. Étant plus facile que l'alkylation, et présentant moins d'inconvénients, on utilise plutôt cette méthode pour ensuite éliminer le groupement cétone.

### ► Activation de l'acylium :

→ Halogénure d'acide

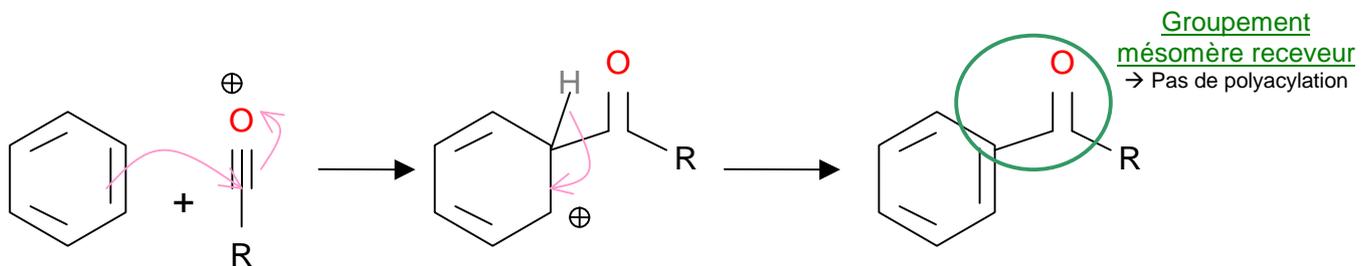


→ Anhydride d'acide



Un anhydride est plus facile à fabriquer et à conserver, mais 50% en masse du produit n'est pas utilisé.

### ► Attaque électrophile de l'aromatique :

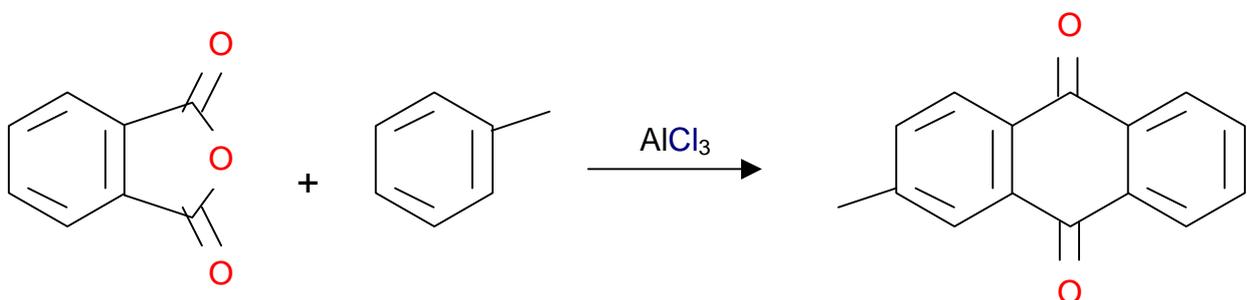


**Remarques** : \_ L'acylation s'effectue dans des solvants organiques très toxiques, tels que le benzène,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ou  $\text{CS}_2$ . Elle peut aussi s'effectuer dans le toluène moins toxique.

\_ L'acylation ne s'effectue que sur le benzène ou des composés aromatiques activés ( porteurs d'un groupement donneur )

\_ L'acylation est très sensible à la gêne stérique, l'insertion se fait presque toujours en para.

Ex :



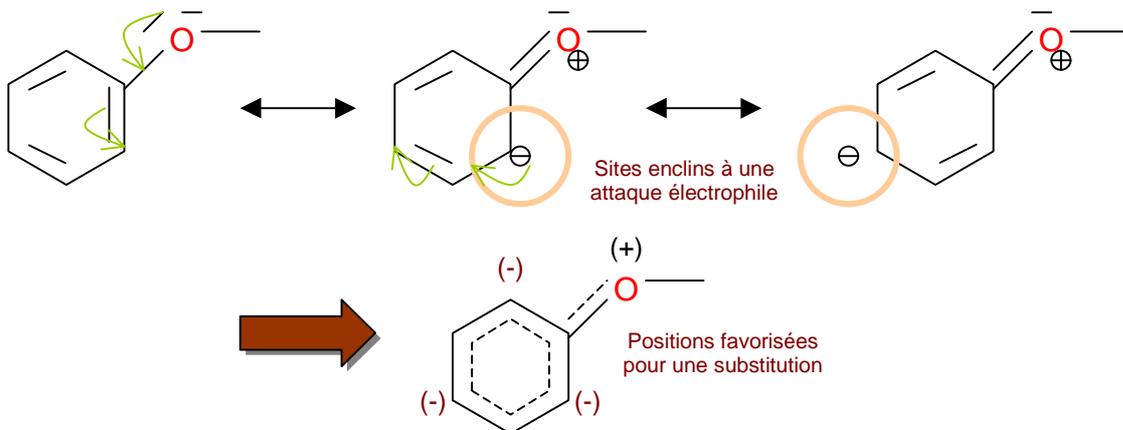
# III Effets des substituants sur la réactivité et orientation des SEAr

## A. Quelques généralités

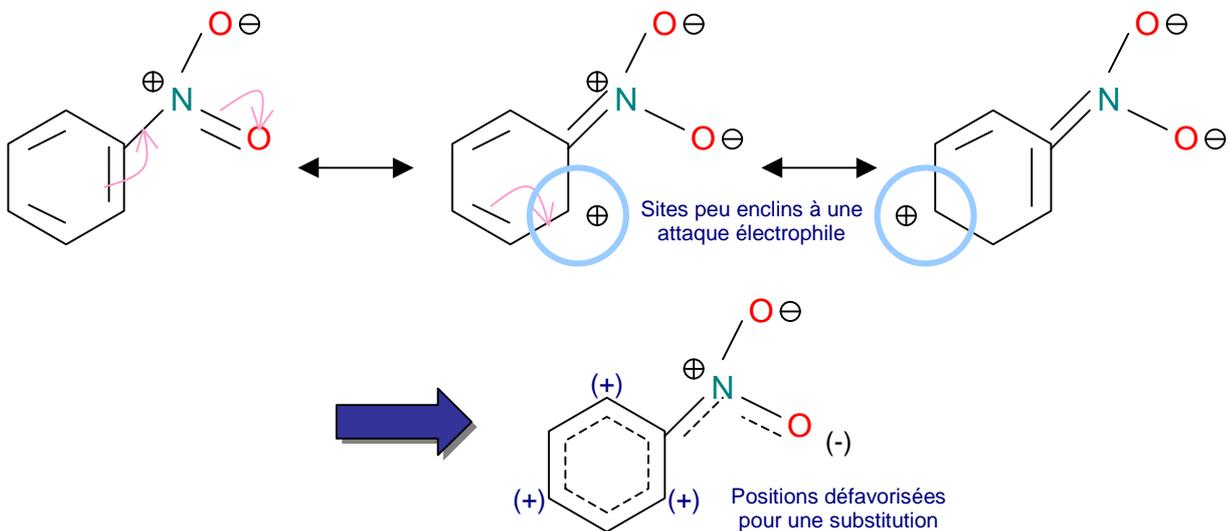
La **réactivité** et la **régiosélectivité** des SEAr sont influencées par les effets inductifs et mésomères conférés par les groupements portés par l'aromatique.

De manière générale :

\_ Les groupements (*mésomères ou inductifs*) *donneurs* d'électrons sont **activants**, et ils favorisent une substitution en position ortho et para.



\_ Les groupements *mésomères et inductifs receveurs* sont **désactivants**, et favorisent une substitution en position méta.



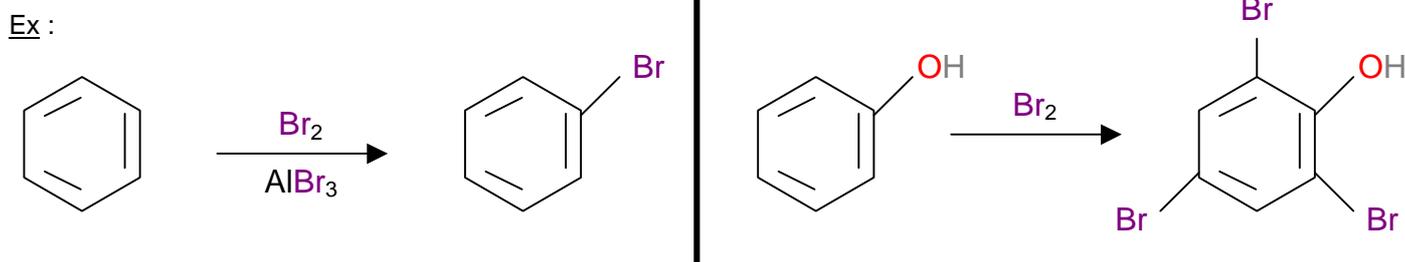
\_ Les groupements *mésomères donneurs et inductifs attracteurs* (cas des halogènes) sont **désactivants** et favorisent une substitution en position ortho et para.

Il faut aussi prendre en compte la **gène stérique**, qui peut défavoriser certaines positions.

## B. Phénols et anilines

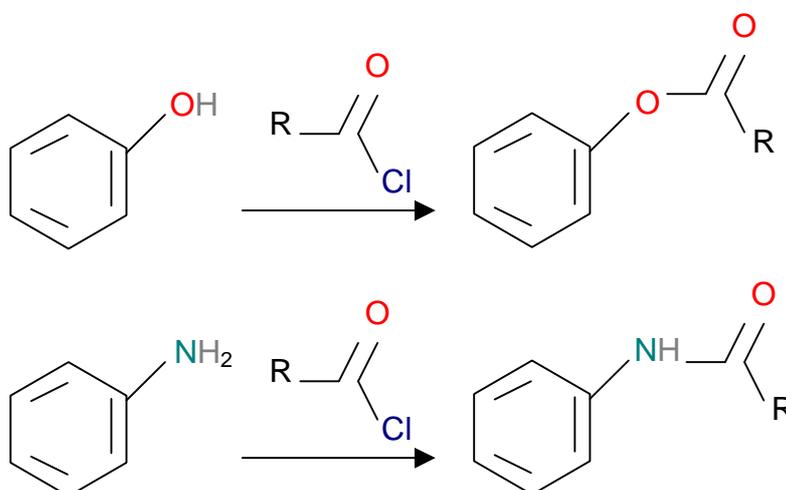
### 1) Réactivité

Les groupements  $\text{—OH}$  et  $\text{—NH}_2$  confèrent au benzène une très bonne réactivité pour les SEAr. Le phénol et l'aniline sont donc très utilisés dans l'industrie en tant que précurseurs.



### 2) Atténuation

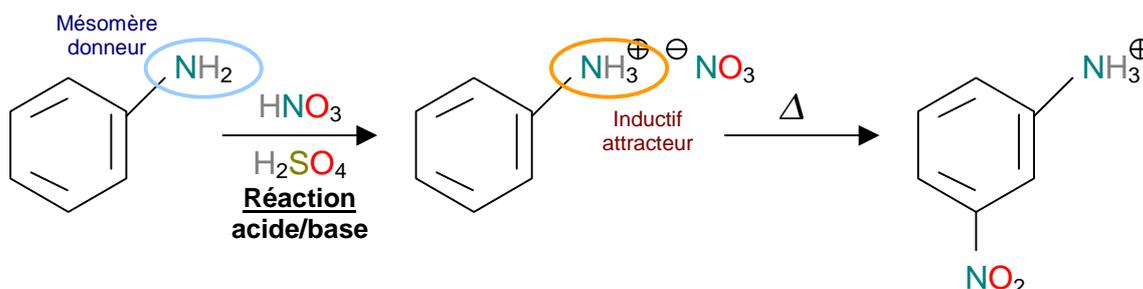
Cette réactivité n'est pas toujours un avantage. Il faut parfois diminuer leur réactivité en leur ajoutant un groupement désactivant.



Ces groupements sont faciles à déprotéger, par hydrolyse acide ou basique. De plus, ils permettent une excellent régiosélectivité, car les groupements portés ont une gêne stérique importante ; les groupements viennent exclusivement se greffer en position para de l'aromatique.

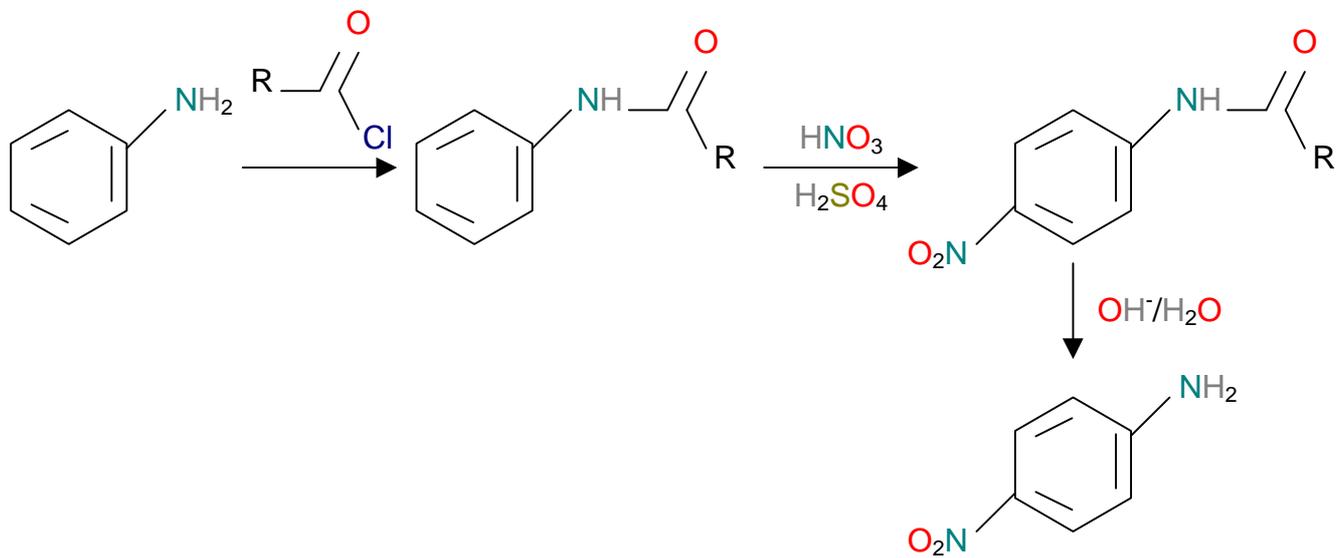
### 3) Nitration des anilines

La nitration des anilines ne peut se faire directement car il se produit en premier une réaction acide/base, qui change complètement les propriétés électronique du groupement amine.

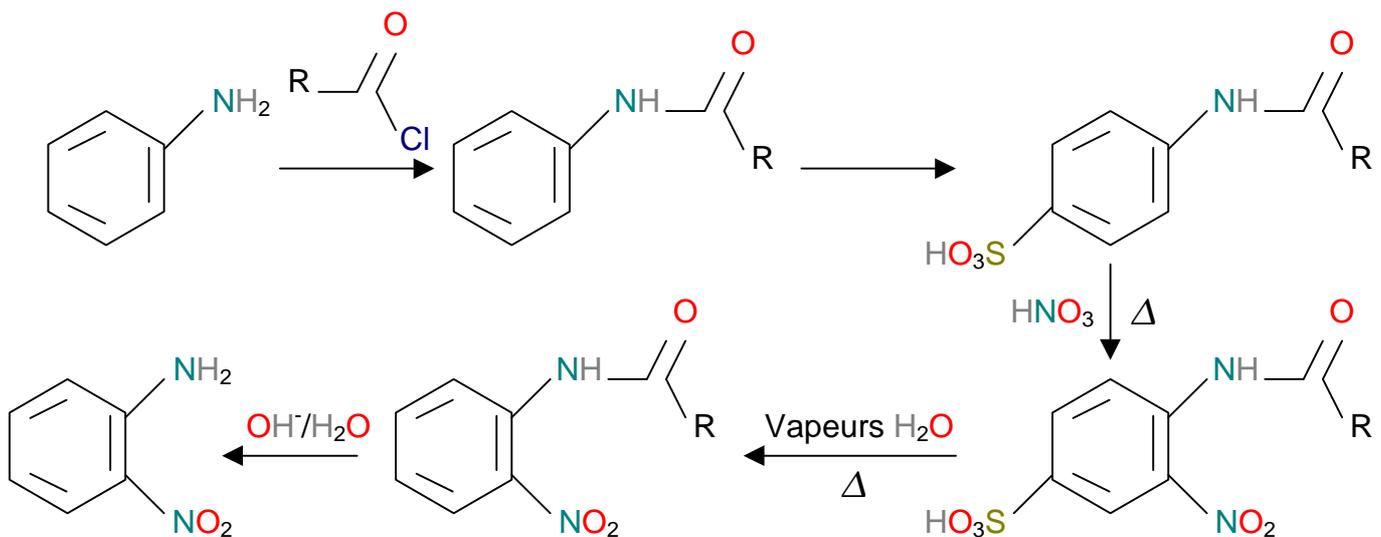


► **Solution :**

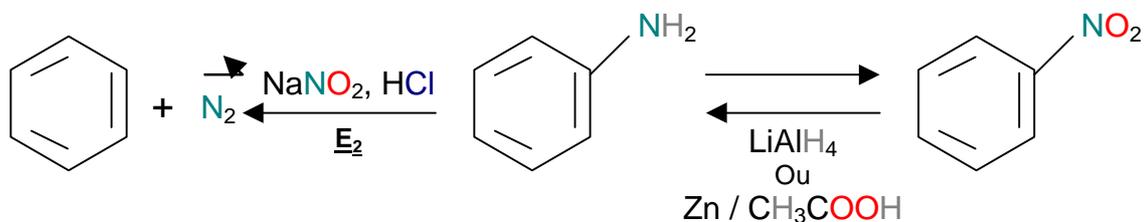
→ Insertion en para



→ Insertion en ortho



#### 4) Réactions de conversion du groupement —NH<sub>2</sub>



## IV Orientation des SEAr avec plusieurs substituants

Un groupement substitué sur un aromatique influence de la même manière la réactivité et la régiosélectivité. Ces effets s'additionnent avec ceux des autres groupements. Pour déterminer la régiosélectivité, il faut :

- ➔ Identifier les positions favorisées par chaque groupement
- ➔ Tenir compte des différences d'activation
- ➔ Prendre en compte la gène stérique