

### III-1 Définition et aromaticité

Les arènes sont des hydrocarbures aromatiques insaturés. Le terme aromaticité s'applique à tous les composés qui respectent la règle établie par *Erich Hückel*. Cette règle stipule que pour qu'un composé soit aromatique, il doit:

- Etre **cyclique**
- Possède des doubles liaisons alternées.
- Obéît à la règle de Hückel il comprend  $4n+2$  électron

délocalisés ( $\pi$  ou doublet libre) où  $n=0, 1, 2, 3, \dots$  (nombre entier)



Erich Hückel



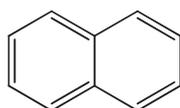
Le benzène possède 6 électrons =  $4n+2 \longrightarrow n=1$

#### ❖ Exemple



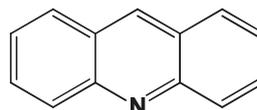
Cyclobuta-1,3-diene

4 e- $\pi$  ( $n=1/2$ )  
non aromatique



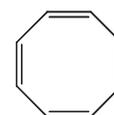
Naphtalène

10 e- $\pi$  ( $n=2$ )  
aromatique



Acridine

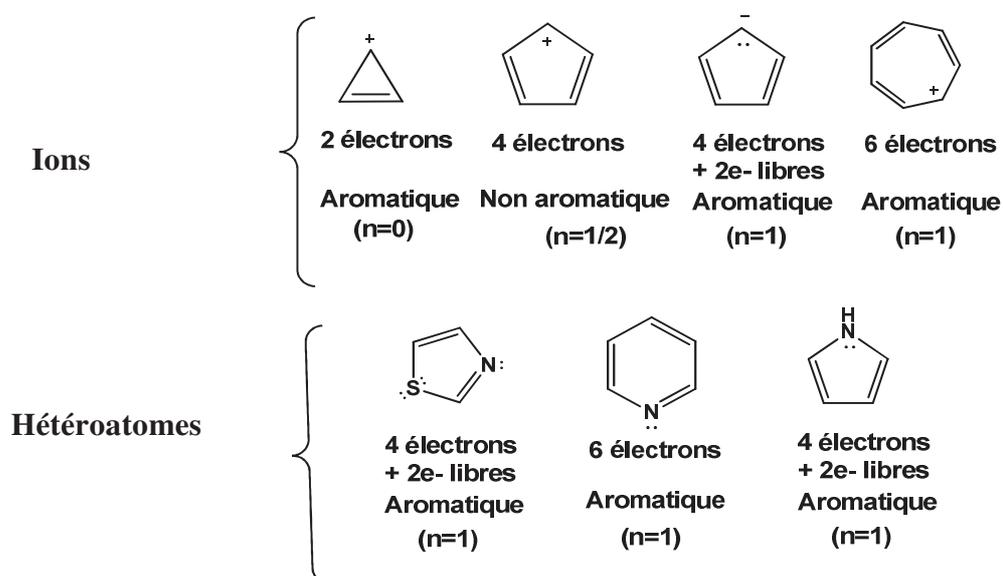
14 e- $\pi$  ( $n=3$ )  
aromatique



Cyclooctatétrène

8 e- $\pi$  ( $n=1,5$ )  
non aromatique

Pour que les doublets électrons libres puissent participer à l'aromaticité, il faut qu'il soit conjugué à des liaisons doubles.

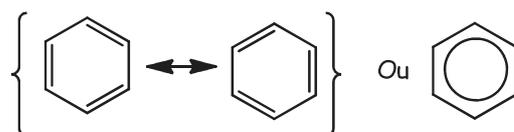


### III-2 Propriétés physiques des composés aromatiques

- Ils sont insolubles dans l'eau.
- Selon leur masse moléculaire, les arènes sont liquides ou solides à température ordinaire (benzène: F = 5,5°C, Pb= 80°C).
- Ils peuvent être de très bons solvants organiques (benzène et toluène pour les corps gras et le caoutchouc...)
- Ils ont souvent des odeurs très marquées, le naphthalène ainsi que le benzène ont des caractéristiques.
- En RMN  $^1\text{H}$ , on observe un déplacement chimique autour de 7 ppm.

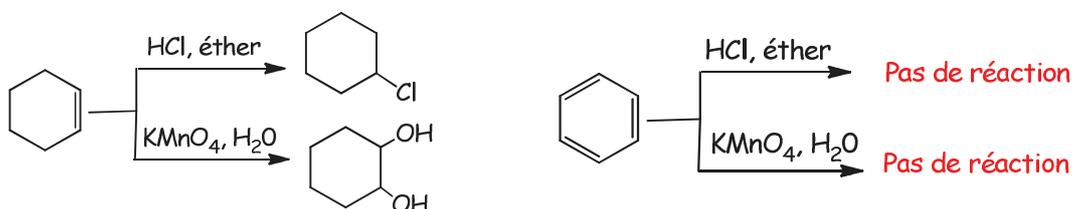
### III-3 Les composés benzéniques

La molécule de benzène de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_6$  a une structure bien particulière, elle est cyclique, plane et hexagonale. Les six atomes de carbones sont de type  $\text{AX}_3$  et hybridés  $\text{sp}^2$ , sont délocalisés sur l'ensemble du cycle.

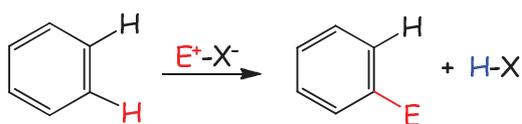


#### III-3-1 Réactivité du benzène

Due à la délocalisation des électrons  $\pi$  qui stabilise la molécule, le benzène est moins réactif, il n'effectue aucune réaction d'addition, de réduction ou d'oxydation selon les conditions typiques des alcènes et des alcynes.



Par contre, les réactions **de substitution** sont faciles. Le remplacement d'un H du cycle par un autre atome ou groupe d'atomes ne modifie pas la structure électronique du noyau, et ne fait pas perdre à la molécule sa stabilité, tel que la plupart de ces substitutions sont électrophiles, en raison de la forte densité électronique du cycle.



### III-3-1-1 Première substitution électrophile aromatique $S_{EAr}$

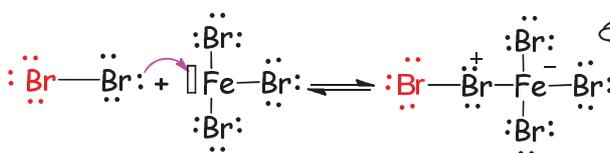
La substitution électrophile aromatique est une réaction d'échange d'un atome d'hydrogène fixé au cycle benzénique par un réactif déficient en électron (électrophile  $E^+$ ).

Pour une réaction de bromation, Par exemple; un catalyseur ( $FeBr_3$ ) doit être présent dans le milieu en tant qu'acide de *Lewis*, il forme un complexe avec l'halogène puis il active le brome.

#### ➤ Mécanisme général de la substitution électrophile aromatique

Le mécanisme de réaction de bromation par exemple se décompose en deux étapes:

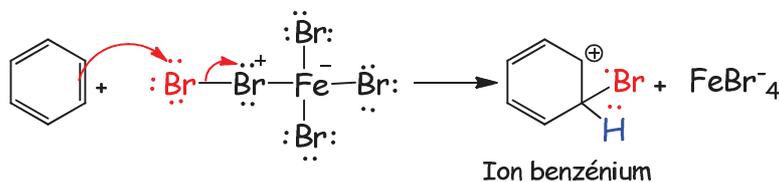
✓ **1<sup>ère</sup> Etape:** Préparation de l'électrophile



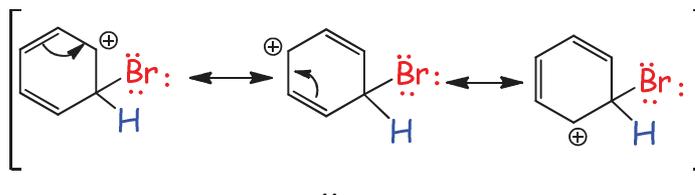
Le Br possède une charge Partielle positive par effet inductif.

✓ **2<sup>ème</sup> Etape:** Substitution électrophile

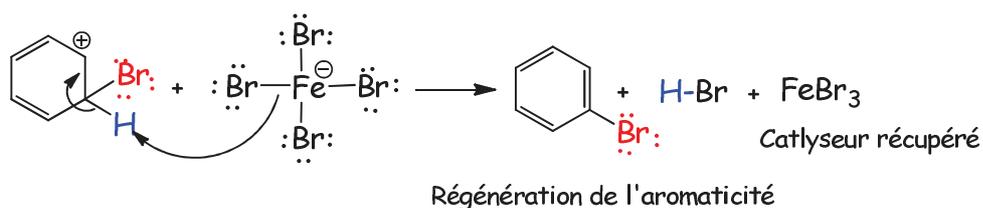
a) Le benzène agit comme un bon nucléophile (riche en électron) sur l'électrophile (pauvre en électron).



Stabilisation de l'intermédiaire réactionnel par résonance

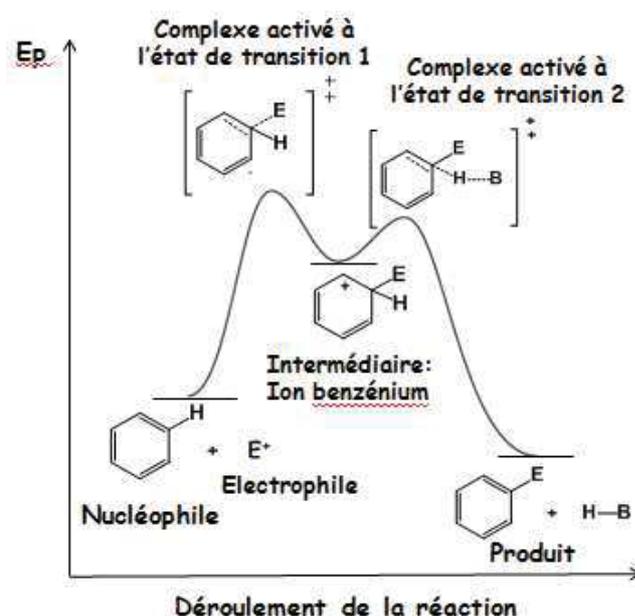


## b) Régénération de l'aromaticité et du catalyseur

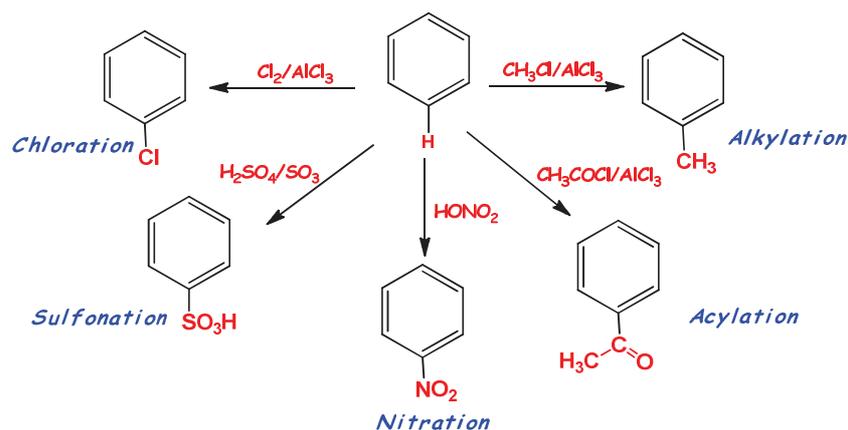


## ❖ Aspect énergétique de la réaction de substitution électrophile aromatique

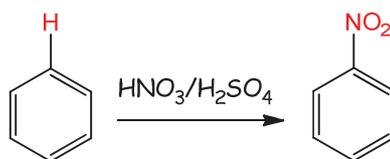
- La première étape c'est une étape lente qui détermine la vitesse de la réaction, elle est endothermique au cours de laquelle l'électrophile est ajouté et l'aromaticité est perdue. Menant à la formation d'un carbocation stabilisé par résonance.
- L'orientation de la réaction se joue dans la seconde étape, elle est sous «contrôle cinétique», elle conduit au produit de substitution plus stable, à la plus faible d'énergie d'activation. elle est donc la plus rapide.



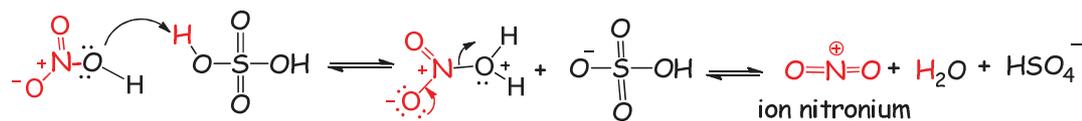
Fréquemment, les substitutions sur le cycle benzénique nécessitent l'intervention d'un catalyseur, qui facilite la formation initiale de l'électrophile  $A^+$ . On fait souvent intervenir dans ce rôle le chlorure d'aluminium  $AlCl_3$ .

***a-Nitration***

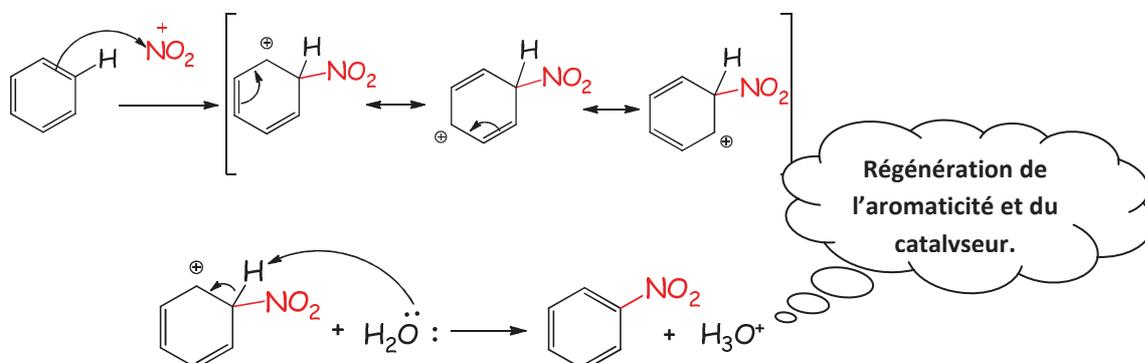
Un mélange d'acide nitrique et sulfurique concentrés (mélange sulfonitrique) provoque sur un cycle benzénique une réaction de *nitration*, remplacement d'un H par un groupe « *nitro* ».



✓ **1<sup>ère</sup> Etape:** Préparation de l'électrophile  $\text{NO}_2^+$

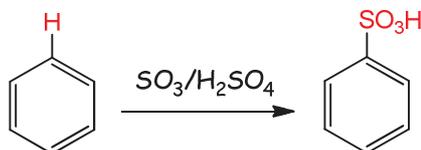


✓ **2<sup>ème</sup> Etape:** Substitution électrophile

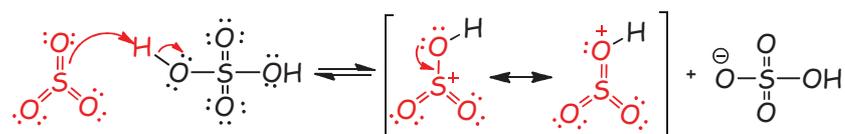


**b- Sulfonation**

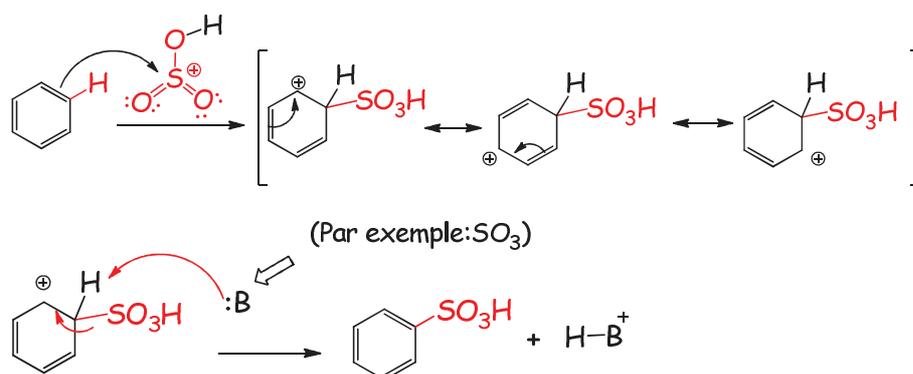
L'acide sulfurique très concentré ( $\text{SO}_3$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) produit sur le cycle benzénique une réaction de *sulfonation*, conduisant à un dérivé sulfoné ou acide sulfonique ( $\text{Ar-SO}_3\text{H}$ ).



✓ **1<sup>ère</sup> Etape:** Préparation de l'électrophile  $\text{SO}_3\text{H}^+$

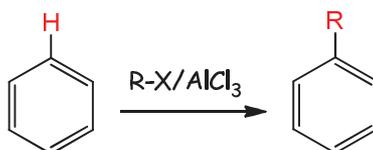


✓ **2<sup>ème</sup> Etape:** Substitution électrophile

**c. Alkylation de Friedel-Crafts**

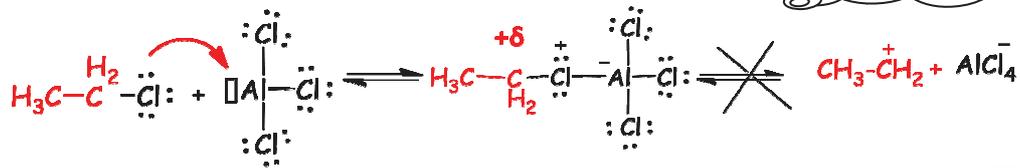
Elle permet à la création d'une nouvelle liaison carbone-carbone par la substitution d'un H par un groupe alkyle R. Elle résulte de la réaction entre un hydrocarbure benzénique et un halogénure d'alkyle  $\text{RX}$ , en présence d'un chlorure d'aluminium comme catalyseur.

Le chlorure d'aluminium facilite la rupture de la liaison  $\text{C-Cl}$ , et la formation en première étape du réactif électrophile  $\text{R}^+$  déficit en électron, qui facilite ensuite dans la deuxième étape l'attaque du benzène autant que nucléophile riche en électron.

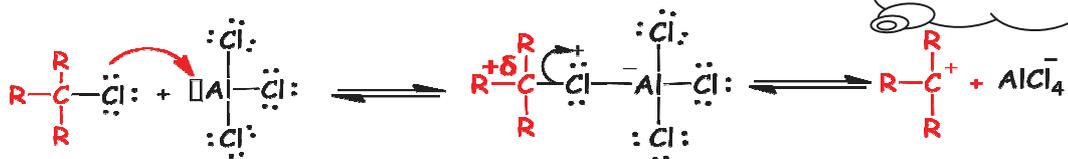


✓ **1<sup>ère</sup> Etape:** Préparation de l'électrophile R<sup>+</sup>

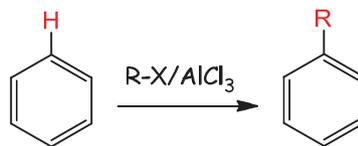
- Pour un composé halogéné primaire



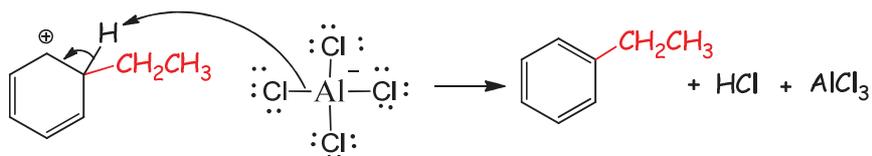
- Pour un composé halogéné tertiaire ou secondaire



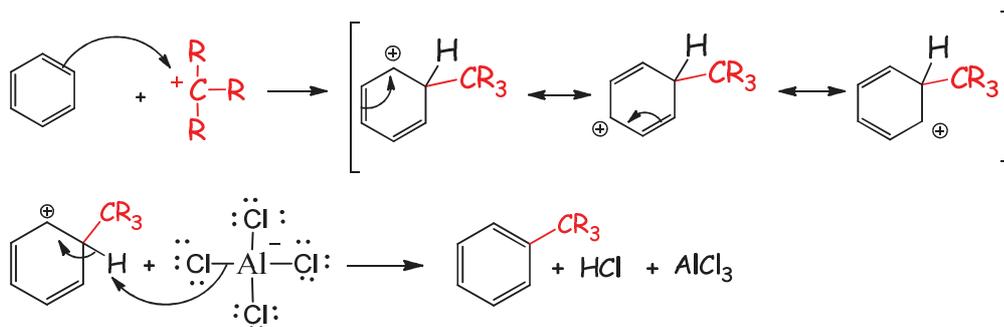
✓ **2<sup>ème</sup> Etape:** Substitution électrophile



- Pour un composé halogéné primaire:

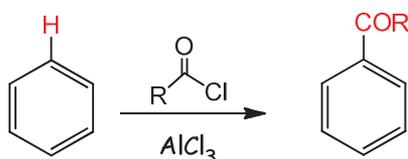


- Pour un composé halogéné tertiaire ou secondaire:

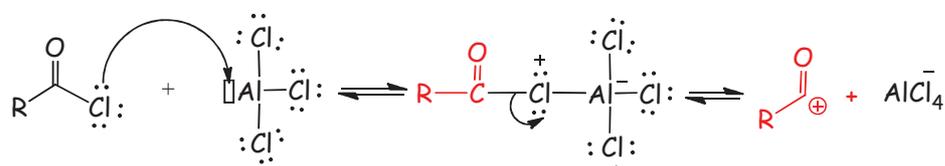


**d. Acylation de Friedel-Crafts**

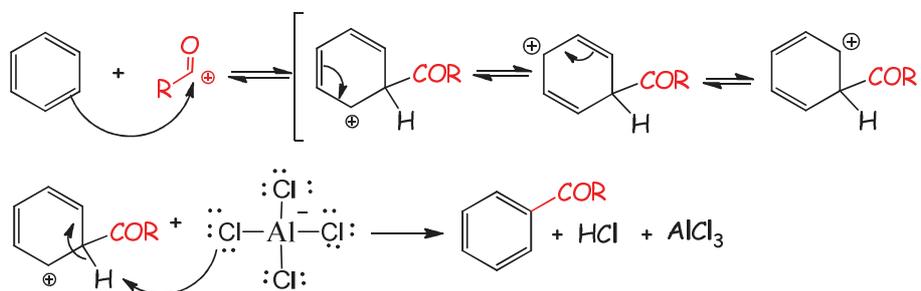
C'est la substitution d'un H par un groupe acyle R-CO; on obtient donc une cétone, de la forme Ar-CO-R. cette réaction résulte de la réaction d'un chlorure d'acide (ou chlorure d'acyle) R-COCl sur un hydrocarbure benzénique, en présence de chlorure d'aluminium qui favorise la formation du carbocation R-C=O.



✓ **1<sup>ère</sup> Etape:** Préparation de l'électrophile RCO<sup>+</sup>

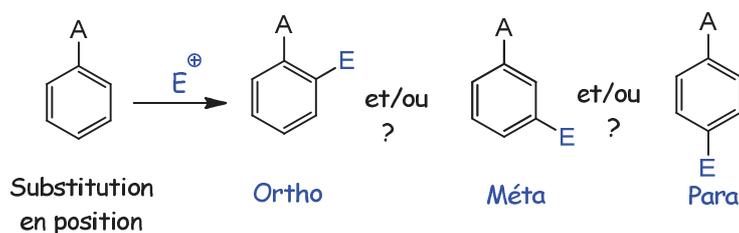


✓ **2<sup>ème</sup> Etape:** Substitution électrophile

**III-3-1-2 Seconde substitution électrophile aromatique S<sub>E</sub>Ar**

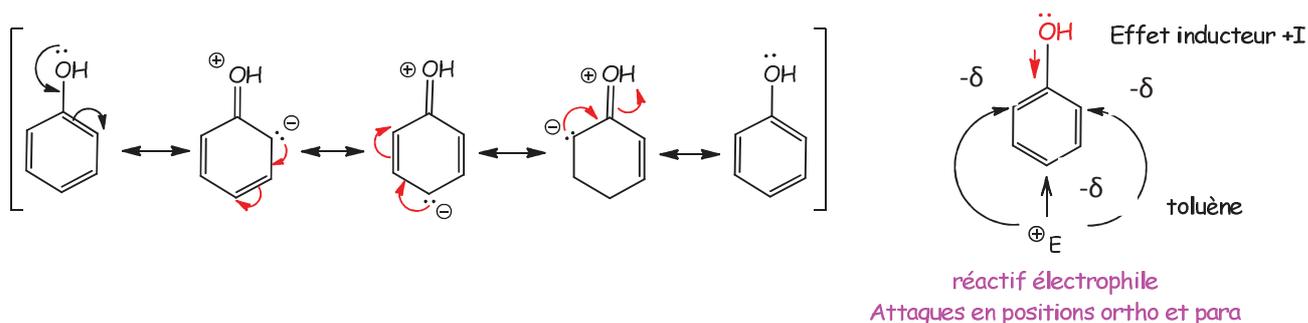
Une première substitution effectuée sur le benzène ne pose pas de problème d'orientation, puisque tous ses carbones sont équivalents. Mais une deuxième substitution est régiosélective, et son orientation préférentielle dépend de la nature du substituant qui est déjà sur le cycle.

La problématique peut donc se résumer par:



### ✚ Substitution en présence d'un groupe ortho/para orienteur-Effet mésomère électrodonneur +M

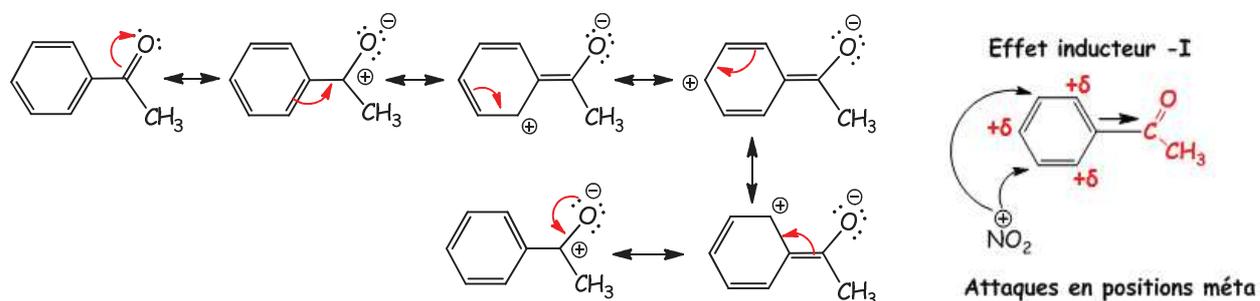
Le groupe OH par exemple, est inductif-attractif et mésomère donneur, mais l'effet mésomère est dominant. Le groupe OH exerce un effet stabilisant et enrichit en électrons les deux positions ortho et para, ce qui facilite l'attaque du second substituant, réactif électrophile, en ortho et para.



### ✚ Substitution en présence d'un groupe meta orienteur Effet mésomère électroattracteur -M

Le groupe C=O par exemple, est inductif-attractif et mésomère-accepteur. Les deux effets concourent donc à appauvrir le cycle, et par conséquent à ralentir la réaction.

La réaction en *ortho* ou en *para* est cependant particulièrement défavorisée, par le fait que l'une des formes limites comporte une charge + sur le carbone portant le groupe C=O, attracteur d'électrons et sur ces deux positions, et donc la position *méta* à défaut d'être favorisée que les positions *ortho* et *para*.



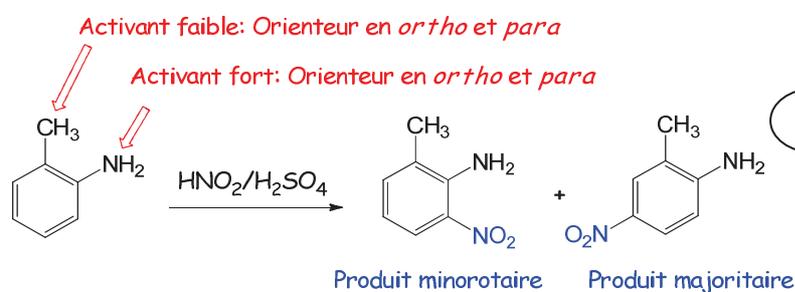
### III-3-1-2-1 Substituants activants et désactivants

Les divers substituants que peut porter un cycle benzénique se classent en deux groupes selon la façon dont ils orientent une substitution:

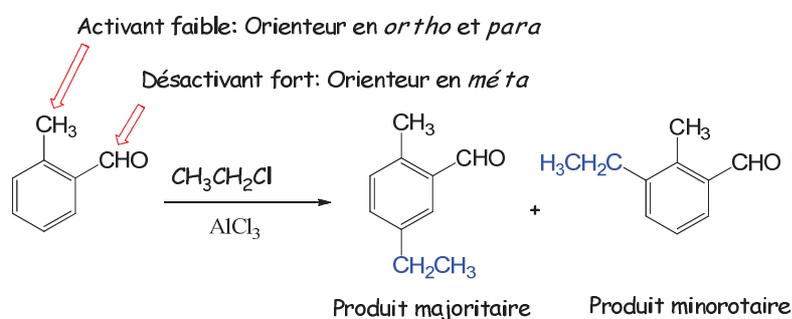
- **Substituants ortho/para-orienteurs (qui possèdent un effet électrodonneur):**
  - **Activants forts:** enrichissent le cycle aromatique par effet mésomère donneur: **-OH, -NH<sub>2</sub>, -OR.**
  - **Activants faibles:** enrichissent le cycle aromatique par effet inductif donneur: **-R** (groupes alkyles).
  - **Désactivants faibles:** appauvrit le cycle aromatique par effet inductif attracteur **-F, -Cl, -Br, -I** (halogènes)
- **Substituants méta-orienteurs (qui possèdent un effet électroattracteur):**
  - **Désactivants forts:** appauvrit le cycle aromatique par effet mésomère attracteur **-NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -COOH, -CH=O, -CO-R, -CN.**

### III-3-1-3 Troisième substitution électrophile aromatique S<sub>E</sub>Ar

Si un cycle contient deux ou plusieurs substituants, celui **le plus activant** qui oriente la position d'un nouveau substituant :



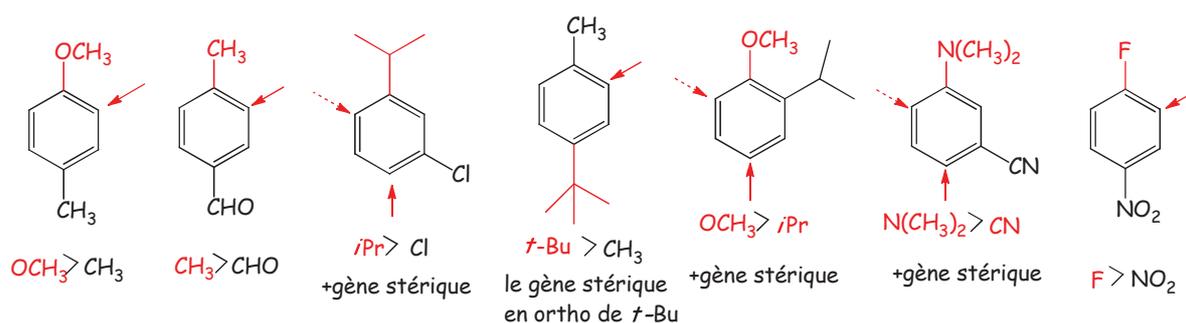
*Le produit majoritaire est celui sur lequel le nouveau substituant se fixe en position Para ra rapport à l'activant fort, car il y a moins d'encombrement stérique.*



*C'est la substitution activant qui détermine la position du nouveau substituant sur le cycle benzénique.*

Lorsque deux ou plusieurs substituants sont désactivants sur le même cycle benzénique, celui **le moins désactivant** qui oriente la position d'un nouveau substituant.

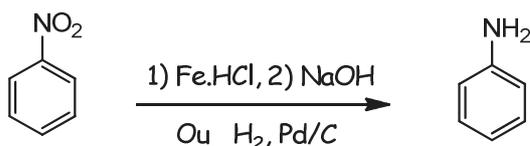
## ➤ Exemples:



## III-3-1-4 Réactions particulières des composés benzéniques

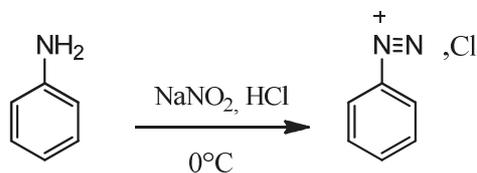
## a. Synthèse de l'aniline à partir du nitrobenzène

Un substituant nitro peut être réduit en un substituant amino. Soit un métal (étain, fer ou zinc) plus un acide (HCl) ou une hydrogénation catalytique peuvent être utilisés pour effectuer la réduction. Lorsque la réaction est terminée, la base peut être ajoutée pour convertir le produit dans sa forme de base (aniline).

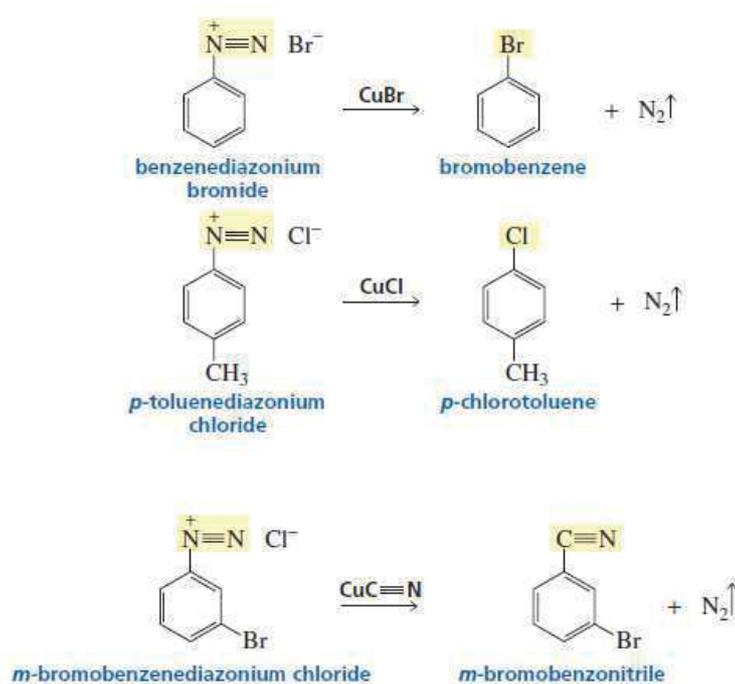


## b. Synthèse d'un sel de diazonium

- ❖ Une amine primaire peut être convertie en un sel de diazonium par traitement avec acide de nitreux ( $\text{HNO}_2$ ). puisque l'acide nitreux étant instable, il se forme in situ, à l'aide d'une solution aqueuse de nitrite de sodium et HCl ou HBr; en effet,  $\text{N}_2$  est un bon groupement partant et synthétisé à  $0^\circ\text{C}$  et utilisé immédiatement sans isolement.

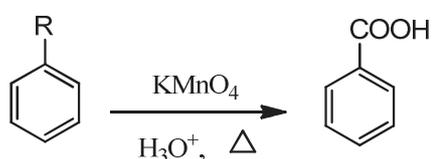


- ❖ Les nucléophiles tels que :  $-\text{CN}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  peuvent remplacer le groupe diazonium si le sel cuivreux approprié est ajouté à la solution. La réaction d'un sel d'arène diazonium avec un sel cuivreux est connue sous le nom de *Réaction de Sandmeyer*.



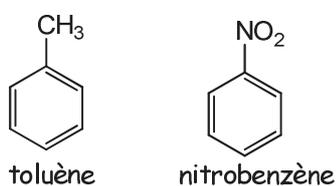
**c. Oxydation d'un groupement alkyle fixé sur un cycle benzénique (synthèse de l'acide benzoïque)**

Les chaînes alkyle portées par les composés aromatiques sont oxydées par le permanganate de potassium et transformées en fonctions acides carboxyliques.

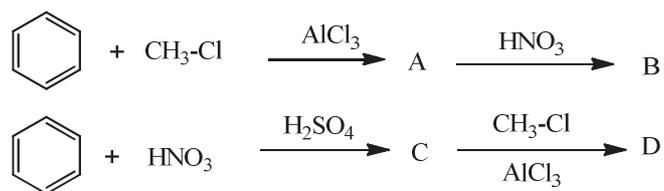


□ **Application :**

1. Ecrire les formules mésomères du toluène et du nitrobenzène :

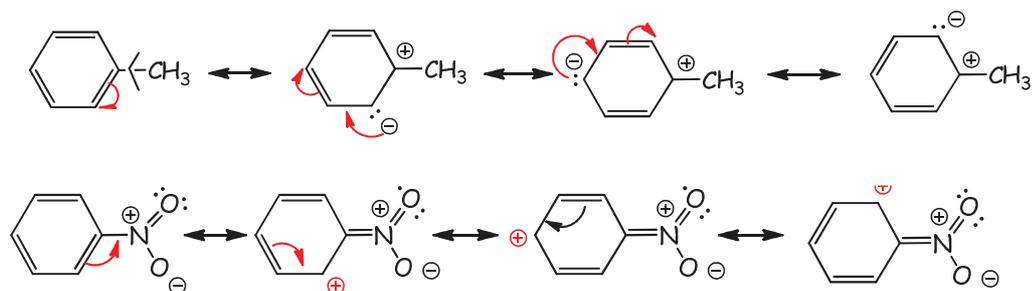


2. Représenter les molécules A, B, C et D. Réduire pourquoi les deux séquences réactionnelles ne conduisent-elles pas au même composé ?



□ Solution :

1.



2.

