

LES COMPOSES AROMATIQUES

I. Le benzène

a) Présentation du benzène et de ses dérivés

Formule : les structures du benzène et de ses dérivés ont en commun un noyau benzénique (constitué d'un cycle hexagonal plan d'atomes de carbone et de six électrons π délocalisés). Des composés à structure hétéroaromatique cyclique (furane, thiophène) sont également classés aromatiques.

Où les trouver ? reformage de l'essence, pyrolyse de la houille. Les autres dérivés substitués sont préparés à partir du benzène. Historiquement, Faraday isole le benzène en 1825, en pyrolysant de l'huile de baleine.

Propriétés physiques : liquides ou solides, lipophile, très bon solvant des composés apolaires, odeur forte, toxique (action sur la moelle osseuse, cancérigène)

- grande stabilité thermique
- protons fortement déblindés (δ vers 6.5-8.5 ppm), H non équivalents.
- en IR, $\nu(\text{C-H}) \approx 3100 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\text{C-C}) \approx 1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, bandes utiles (déformations hors du plan) entre $650\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ pour connaître la position relative des substituants.
- absorption UV vers 255 nm
- structure cyclique plane et totalement conjuguée

Réactivité : bien qu'insaturés, les composés aromatiques donnent des réactions d'addition plus rares et plus difficiles que les alcènes (hydrogénation ou halogénéation totales) du fait de la perte d'aromaticité. Les **réactions de substitutions électrophiles** sont relativement faciles et variées.

b) Notion d'aromaticité

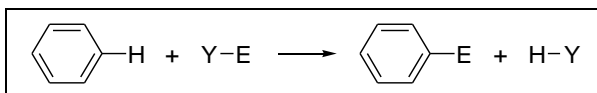
Critère d'aromaticité :

- possède le **caractère aromatique** une espèce chimique (molécule ou ion) dont la structure comporte un ou plusieurs cycles accolés, plans, formés d'atomes de carbone et éventuellement d'hétéroatomes, chaque atome du cycle (ou des cycles) contribuant par une orbitale p à un système délocalisé de **$4n+2$ électrons π** (n entier positif ou nul).
- Si le système délocalisé possède $4n$ électrons π , il est alors anti-aromatique.

- La méthode de Hückel simple permet d'obtenir l'énergie des OM et de calculer l'énergie de résonance, qui reflète la stabilité particulière du fait de la délocalisation électronique.

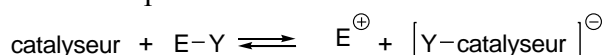
ATTENTION : si l'hétéroatome impliqué dans l'aromaticité est lié à un atome de carbone par une liaison double, il apporte 1 électron π au système aromatique. Dans le cas contraire, un des doublets non liants participe à la délocalisation et apporte 2 électrons π .

c) Substitution électrophile aromatique (S_EAr)

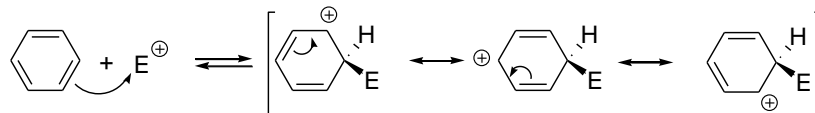


➤ **Mécanisme général** : malgré une grande variété de réactions, un mécanisme général commun est généralement admis. Dans les conditions pratiques où elles sont réalisées, les S_EAr sont le plus souvent **sous contrôle cinétique**.

- **formation du réactif électrophile** : la plupart du temps un catalyseur est nécessaire. Il s'agit la plupart du temps d'un équilibre ; généralement l'électrophile n'est pas totalement libre et est transféré lors dans l'étape suivante.

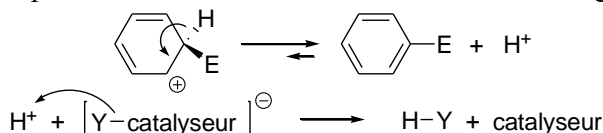


- *attaque électrophile du noyau aromatique* : étape souvent cinétiquement limitante



intermédiaire de Wheland ou adduit σ
(ion arénium)

- *élimination d'un proton* et recouvrement de l'aromaticité ; régénération du catalyseur



➤ *Grands types de substitution électrophile* :

S _E Ar	réactifs et catalyseur	formation de E ⁺	produit
halogénéation	X ₂ : Cl ₂ > Br ₂ catalyseur : AlX ₃ ou FeX ₃	$X-X + \text{AlX}_3 \longrightarrow X^+ + \text{AlX}_4^-$ E ⁺ : ion halogénium X ⁺	
nitration	<ul style="list-style-type: none"> mélange sulfonitrique HNO₃/H₂SO₄ (H₂SO₄ est l'acide) acide nitrique fumant HNO₃ concentré (autoprotolyse) 	$\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NO}_2^+ + 2 \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $2 \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ E ⁺ : ion nitronium NO ₂ ⁺	
sulfonation	<ul style="list-style-type: none"> H₂SO₄ fumant à chaud oléum à froid (E⁺ déjà formé) : H₂SO₄, SO₃. 	E ⁺ : trioxyde de soufre SO ₃ électrophile par le soufre	

⇒ la **sulfonation est réversible** : désulfonation par chauffage du produit dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (les réactions directe et inverse ont des énergies d'activation proches).

alkylation de Friedel-Crafts	toute source de C ⁺ : <ul style="list-style-type: none"> alcène + H⁺ cat alcool + H⁺ cat R-X + AlX₃ ou FeX₃ cat 	$\text{H}^+ + \text{H}-\text{O}-\text{R} \longrightarrow \text{H}-\text{O}^+-\text{R} \longrightarrow \text{R}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\text{R}-\text{X} + \text{AlX}_3 \longrightarrow \text{R}^+ + \text{AlX}_4^-$ E ⁺ : carbocation	
------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

⇒ problèmes : **réarrangement** du carbocation et **polysubstitution** sont fréquents.

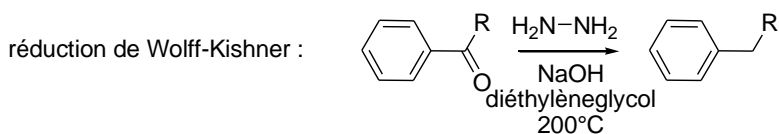
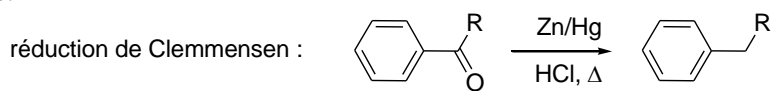
acylation de Friedel-Crafts	chlorure d'acyle ou anhydride d'acide avec AlX ₃ ou FeX ₃	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}' + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{R}-\text{C}^+=\text{O} + \text{AlR}'\text{Cl}_3^-$ R' = Cl ou E ⁺ : ion acylium $\left[\text{R}-\text{C}^+=\text{O} \longleftrightarrow \text{R}-\text{C}=\text{O}^+ \right]$	
-----------------------------	---------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

⇒ ATTENTION : ici **AlX₃ ou Fe X₃** restent complexés aux dérivés carbonyles ou acides donc ils **doivent être utilisés en excès**. Il faut un peu plus d'un équivalent lors d'une acylation avec un chlorure d'acyle. Il faut un peu plus de deux équivalents lors d'une acylation avec un anhydride d'acide.

⇒ **avantages** : pas de réarrangement de l'électrophile ou de polyacylation.

Remarques :

- la sulfonation (réversible) peut permettre de bloquer temporairement un site du benzène (cf. polysubstitutions).
- les groupes carbonyles peuvent être réduits en groupe méthylène sans affecter les groupements aromatiques, les liaisons insaturées ou les acides carboxyliques. **Lorsque l'on souhaite greffer une chaîne carbonée à un cycle benzénique, il est préférable d'effectuer une acylation de Friedel-Crafts suivie d'une réduction (de Clemmensen ou de Wolff-Kishner) ; cette séquence évite la formation de sous-produits observés lors d'une alkylation de Friedel-Crafts.**

**d) Polysubstitution électrophile aromatique**

Position du problème : on considère des S_EAr sur un benzène substitué. Les mêmes réactions que sur le benzène sont en général possible. Il en résulte deux questions : la nouvelle substitution est-elle plus (activation) ou moins (désactivation) rapide que la même effectuée sur le benzène ? Dans le cas où il peut se former plusieurs isomères, certains sont-ils obtenus sélectivement ?

⇒ Expérimentalement, **activation ou désactivation et orientation dépendent essentiellement du substituant initialement présent** lors d'une nouvelle substitution électrophile, mais non de l'électrophile.

L'ensemble de ces résultats constituent les règles de Holleman :

effet du substituant initial	exemple de substituant	effet électronique	activation	orientation
donneur	-NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -OH	+M, (-I)	+++	ortho, para
	-OR, -NHCOR	+M, (-I)	++	
	alkyle phényle	+I +M	+	
attracteur	-NO ₂ , -NH ₃ ⁺ , -NR ₃ ⁺ , -CF ₃	-M, -I -I	---	méta
	-CHO, -COR, -CO ₂ H, CO ₂ R, -CN, -SO ₃ H	-M, -I	--	
	-CH ₂ Cl	-I	-	
halogène	-F, -Cl, -Br, -I	-I, (+M)	-- à -	ortho, para

Interprétation : la réaction est sous contrôle cinétique, la formation de l'intermédiaire de Wheland est cinétiquement limitante. D'après le postulat de Hammond, la stabilité relative des intermédiaires de Wheland est transposable à celle des états de transition.

- *pour la notion d'activation ou de désactivation :* il faut comparer la stabilité de l'intermédiaire de Wheland dans le cas du benzène avec celui du benzène substitué.

- Un effet donneur d'électrons du substituant atténue la charge positive de l'intermédiaire et donc facilite la réaction.

- Un effet attracteur d'électrons du substituant accentue la charge positive de l'intermédiaire et rend la réaction plus lente (pour les halogènes, cet effet -I est très fort et prédomine).

- pour la notion d'orientation : il faut comparer la stabilité des intermédiaires de Wheland issus d'une fixation de l'électrophile en *ortho*, *méta* et *para* dans le cas du benzène substitué.

- Si le substituant est mésomère donneur, il y a apparition d'une formule mésomère supplémentaire lors d'une attaque en *ortho* et *para* (dans le cas des halogènes, l'effet-I est sensiblement le même pour les trois intermédiaires et c'est le léger effet +M qui oriente la substitution).

- Si le substituant est mésomère attracteur, la délocalisation électronique est semblable (même nombre de formules mésomères) mais la déstabilisation est plus grande dans le cas de formules mésomères possédant une lacune au pied du substituant (attaque *ortho* et *para*). L'attaque préférentielle a donc lieu en *méta*.

Remarques :

- l'encombrement stérique d'une position peut être à prendre en compte pour favoriser une des substitutions (*ortho* ou *para*).

- Dans un exercice, les règles de Holleman doivent être expliquées et non pas seulement citées.

Cas de plusieurs substituants en place :

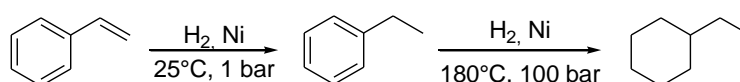
- Si les substituants orientent vers le même site, il y a synergie et la régiosélectivité est encore plus forte.

- Si les substituants orientent de façon contradictoire, le groupe le plus activant orientant en *ortho-para* impose souvent son orientation. Le résultat expérimental tranche.

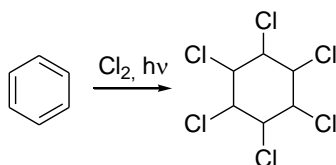
- **L'introduction d'un groupement substituant qu'il est ensuite possible d'éliminer (cas de la sulfonation ou d'un groupement nitro transformé après diazotation en atome d'hydrogène) peut être réalisée afin d'occuper un site pour bloquer sa réactivité ou pour orienter la réaction dans un sens souhaité vers d'autres sites.**

e) Les autres réactions

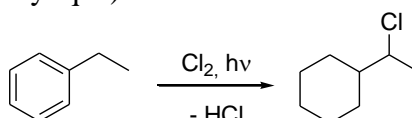
- *Hydrogénation catalytique* en cyclohexane dans des conditions "dures" (H_2 , Ni, $180^\circ C$, 100 bars). Il est donc possible d'hydrogéner sélectivement une $C=C$ et un noyau aromatique en jouant sur la température et la pression.



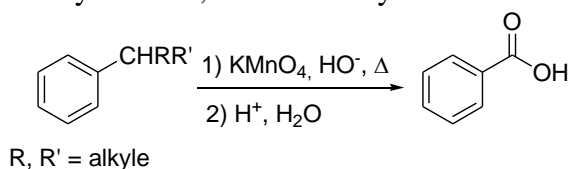
- *Chloration photochimique* :



- *Chloration des chaînes latérales* : la réaction se fait (mécanisme SR) sur le carbone lié au noyau aromatique (position benzylique).



- *Oxydation des chaînes latérales* : en milieu oxydant fort, la chaîne alkyle est transformée en carboxyle quelle que soit sa longueur.

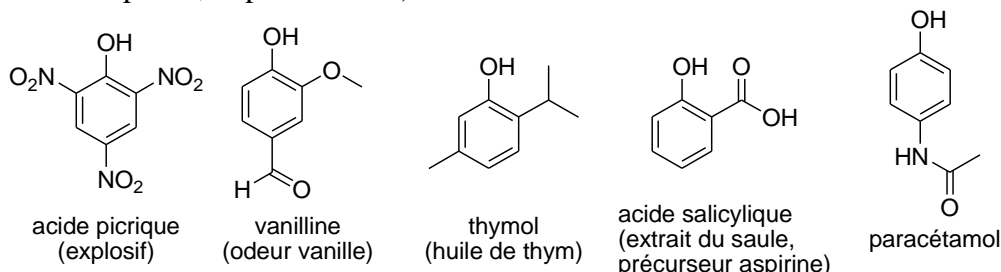


II. Les phénols

a) Présentation

- *Définition* : le groupement hydroxyle est directement lié à un carbone appartenant à un noyau aromatique (forme éolique stabilisée). Ex : C_6H_5-OH .

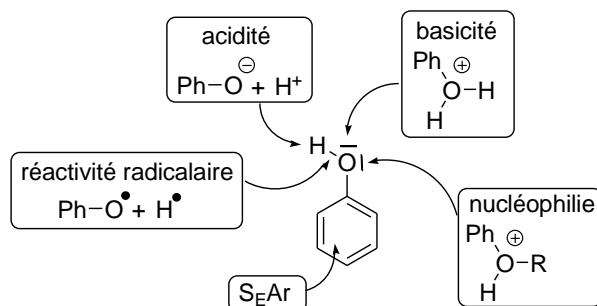
De nombreux composés ont un nom usuel. Les phénols sont présents dans de nombreuses substances naturelles ou d'intérêt biologique (la vaniline, le thymol, l'acide salicylique précurseur de l'aspirine, le paracétamol).



- *Propriétés physiques* : les phénols sont fortement associés par liaisons hydrogènes, la plupart sont des solides. Odeur forte. Solubles dans les solvants organiques, peu dans l'eau. Corrosifs pour la peau mais sert de désinfectant en solution diluée.

- *Réactivité* : on distingue deux grands groupes de propriétés

- celles liées au groupement O-H :
 - acidité (due à la rupture hétérolytique de la liaison O-H)
 - basicité (aptitude à capter H par le doublet de O)
 - nucléophilie (doublet de O)
 - réactivité radicalaire (coupure homolytique de la liaison O-H)
- celles liées au caractère aromatique du noyau benzénique :
 - substitution électrophile

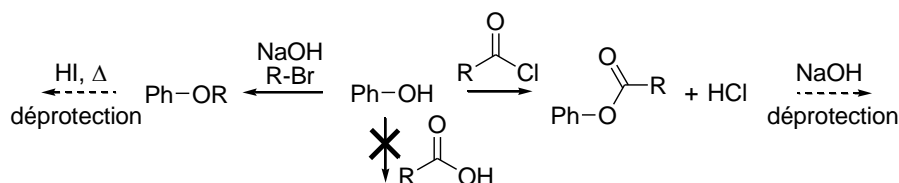


b) Acidité-basicité et nucléophilie

- **pKa = 9,9 pour PhOH/PhO⁻** et entre 8 et 10 pour les phénols \Rightarrow contrairement aux alcools (pKa entre 16 et 18), le phénol réagit donc avec la soude pour former le phénolate. Cette plus grande acidité s'explique par la stabilisation de la base conjuguée par délocalisation de la charge (écriture de formes mésomères).

- Contrairement à ROH (pKa = -2.2), la protonation de PhOH (pKa = -6.7) est défavorisée car elle entraîne la perte de stabilité due à la délocalisation du doublet de l'oxygène. Toutes les propriétés liées à $R-OH_2^+$ n'existent pas pour les phénols.

- **PhO⁻ est un excellent nucléophile**, PhOH est assez mauvais nucléophile du fait de la participation du doublet à la résonance. Cependant, une application classique est la **protection de la fonction phénol par estérification avec un chlorure d'acyle**. ATTENTION : la réaction d'estérification n'a pas lieu entre un acide carboxylique et un phénol. Un autre mode de **protection de la fonction** est la **préparation d'un éther** (synthèse de Williamson).

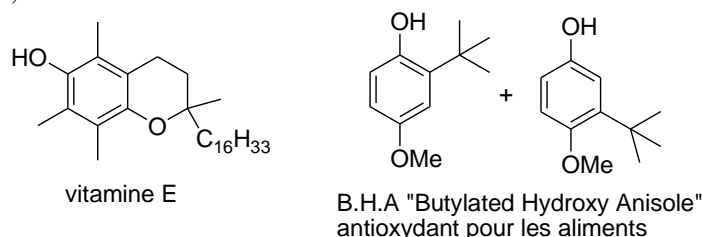


c) Substitution électrophile aromatique

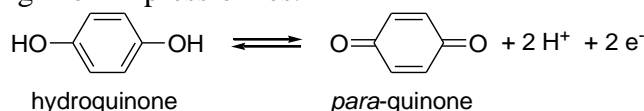
Le groupement hydroxyle (effet +M) active fortement le noyau vis-à-vis des S_EAr , avec une orientation *ortho-para*. La polysubstitution est très régulièrement observée du fait de la présence du groupement O-H particulièrement activant.

d) Réactivité radicalaire

- Rupture homolytique aisée de la liaison O-H du fait de la stabilisation par délocalisation dans le cycle aromatique \Rightarrow oxydation facile. Utilisation de certains phénols comme **anti-oxydants** (piège à radicaux formés 'in-vivo' comme OH^\bullet , O_2^\bullet). La vitamine E est un anti-oxydant naturel, anti-vieillessement.



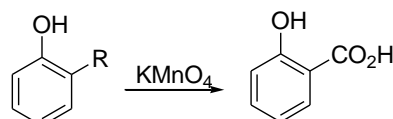
- **L'hydroquinone est un réducteur classiquement utilisé**, notamment en photographie pour la réduction des ions Ag^+ non impressionnés.



e) Autres propriétés du noyau aromatique (hors programme)

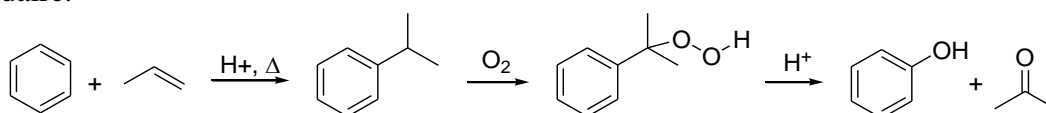
- Hydrogénation catalytique (Ni ou Pt) plus facile que celle des hydrocarbures correspondants \Rightarrow synthèse industrielle du cyclohexanol.

- Oxydation des chaînes latérales alkyles par $KMnO_4$:



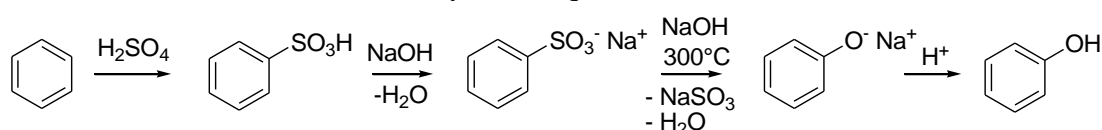
f) Préparation des phénols (hors programme)

- **Synthèse industrielle** : à partir de l'isopropylbenzène ou cumène. Le cumène est obtenu par alkylation de Friedel-Crafts sur le benzène. Il subit très facilement une oxydation radicalaire par le dioxygène pour donner un hydroperoxyde, qui traité en milieu acide donne le phénol et de l'acétone. Ce procédé est rentable à cause de la production d'acétone qui est le produit secondaire.



- A partir des sels d'aryldiazonium (cf. paragraphe sur l'aniline)

- La fusion alcaline des sels d'acides arylsulfoniques :



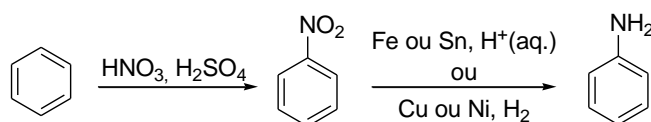
III. Les amines aromatiques

a) Présentation

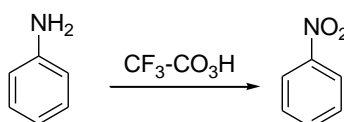
- *Définition* : le groupement amino est directement lié à un carbone appartenant à un noyau aromatique. Ex : l'aniline $C_6H_5-NH_2$.
- *Propriétés physiques* : l'aniline est un liquide visqueux, incolore (qui brunit rapidement du fait de l'oxydation). Soluble dans les solvants organiques, elle est légèrement soluble dans l'eau. La toxicité dépend de la structure mais assez toxique de façon générale.
- *Réactivité* : on distingue deux grands groupes de propriétés
 - celles liées au groupement amine :
 - basicité (aptitude à capter H par le doublet de N)
 - nucléophilie (doublet de N).
 - celles liées au caractère aromatique du noyau benzénique :
 - substitution électrophile

b) Préparation

- Préparation en **deux étapes à partir du benzène** : nitration du benzène puis réduction du substituant nitro. Un ancien procédé utilise le ou l'étain en milieu acide chlorhydrique. Un procédé récent utilise la réduction par le dihydrogène en présence de catalyseur au cuivre ou au nickel.

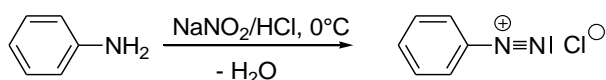


Remarque : l'oxydation de l'aniline en nitrobenzène est également possible en utilisant un peroxyacide. Il est alors possible d'exploiter les effets d'orientation opposés de $-NH_2$ et de NO_2 puisque l'interconversion des groupes est aisée.



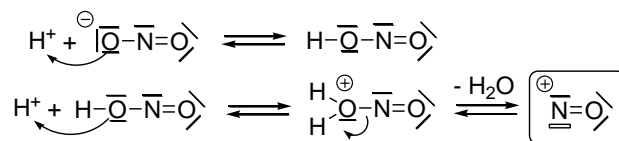
c) Basicité et nucléophilie

- Leur caractère basique est dû à la présence d'un doublet libre d'électrons sur l'azote. La délocalisation de ce doublet vers le noyau aromatique rend **les amines aromatiques** ($pK_a = 4.6$ pour $Ph-NH_3^+/Ph-NH_2$) **moins basiques que leurs homologues aliphatiques** (pK_a entre 9 et 11). C'est une base trop faible pour être dosée par HCl.
- ⇒ L'aniline est très soluble dans l'eau en milieu acide (sous forme ion anilinium).
- Pour les mêmes raisons, **les amines aromatiques sont moins nucléophiles que leurs homologues aliphatiques**. Elle présente la même réactivité générale que les autres amines (cf. cours sur les amines) :
 - Alkylation d'Hofmann : généralement arrêté à l'amine trisubstituée.
 - Acylation (formation d'un amide) pour la protection de la fonction amine. La déprotection a lieu par hydrolyse acide ou basique.
 - **Nitrosation** par action de l'acide nitreux HNO_2 (mécanisme cf. cours sur les amines). L'ion phényldiazonium est plus stable (écriture de formes mésomères) qu'en série aliphatique ; il peut être conservé quelques heures en solution sans observer de dégagement de diazote.

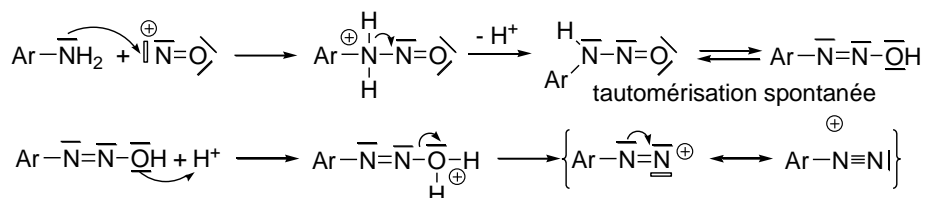


Mécanisme de nitrosation :

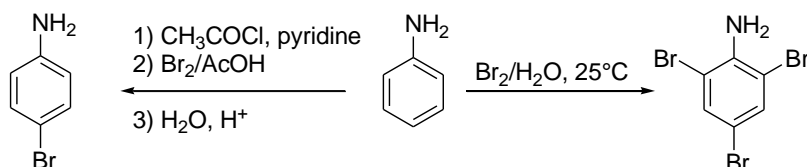
formation de l'ion nitrosonium (électrophile)



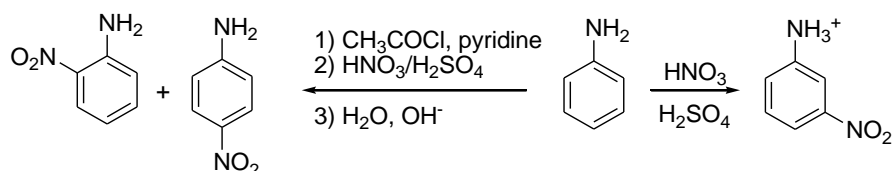
nitrosation

**d) Substitution électrophiles aromatiques**

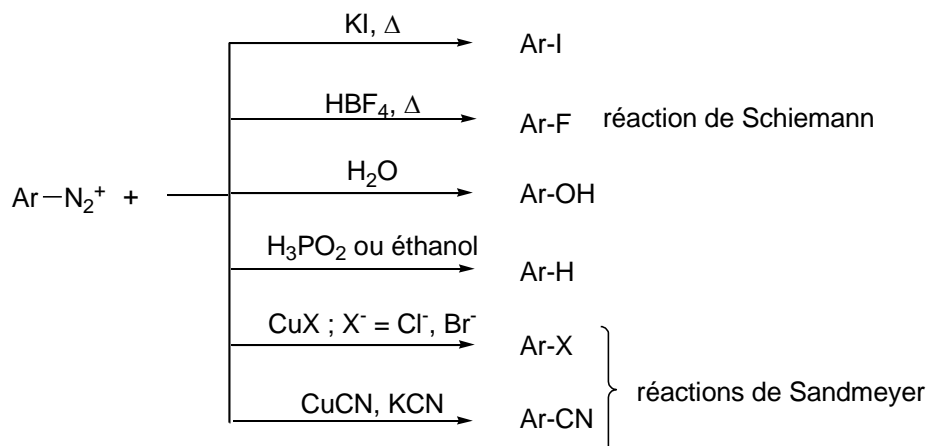
- L'aniline réagit beaucoup plus vite que le benzène dans les réactions de substitution électrophile. Le groupe $-\text{NH}_2$ est activant et oriente en *ortho*-*para*.
- Pour éviter les réactions de polysubstitution, **il est possible de convertir l'amine en amide**, moins activant puis de déprotéger l'amine en fin de réaction. Ex : la bromation de l'aniline.



- Sans précaution particulière, la nitration de l'aniline conduit à l'isomère "méta" car la nitration a lieu en milieu acide et l'ion ammonium est désactivant, orienteur méta. Si l'on veut fabriquer les dérivés *ortho* ou *para*, il faut d'abord protéger la fonction amine par acylation puis nitrer, puis déprotéger la fonction amine par hydrolyse en milieu basique.

**e) Substitutions sur le cation arènediazonium**

- Réactions avec élimination de diazote, très bon nucléofuge.



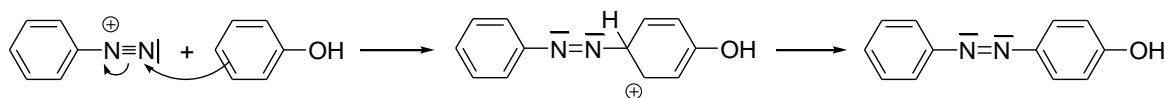
⇒ Le diiode étant trop peu réactif pour que l'on puisse effectuer une substitution électrophile directe, **cette méthode est celle employée pour préparer des dérivés aromatiques iodés.**

⇒ Vu la difficulté à contrôler la fluoration directe, c'est la meilleure méthode pour introduire un atome de fluor sur un dérivé aromatique.

⇒ D'un point de vue mécanistique, les réactions de Sandmeyer et la réduction par H_3PO_2 passe par des intermédiaires radicalaires. Les autres réactions correspondent à des substitutions nucléophiles aromatiques.

f) Le couplage diazoïque

- Les ions arènes diazonium sont des **électrophiles faibles** (délocalisation de la charge). Ils sont capables de réaliser des **SEAr sur des dérivés aromatiques fortement activés**, par un groupe $-\text{OH}$ ou $-\text{NR}_2$ par exemple. Cette réaction est appelée **couplage diazoïque**. Du fait de la taille de l'électrophile, la substitution électrophile est principalement effectuée en *para* sauf si cette position est déjà occupée.



- Les cycles aromatiques étant conjugués par l'intermédiaire du pont diazo, ces composés sont généralement colorés. Certains sont employés dans l'industrie textile, **colorants azoïques**. La nature des substituants sur les cycles aromatiques influe et permet d'obtenir de nombreuses nuances. Le pH pouvant également influencer la couleur, certains composés diazoïques; comme l'hélianthine, sont employés comme indicateurs colorés acido-basiques.