

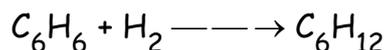
1. La molécule de benzène.

1.1. Notion d'aromaticité

1.1.1. Formule brute : C_6H_6

1.1.2. Hydrogénation.

Elle donne uniquement du cyclohexane :



1.1.3. Halogénéation.

Laissé à la lumière du jour, le benzène réagit avec le chlore pour donner l'hexachlorocyclohexane (lindane). Par contre, en présence de chlorure d'aluminium anhydre (acide de Lewis), il y a substitution progressive des hydrogènes du cycle par le chlore :



1.1.4. Données spectroscopiques.

1.1.4.1. Longueurs de liaison.

$$C_{sp^3} - C_{sp^3} : 0,145 \text{ nm}$$

$$C_{sp^2} - C_{sp^2} : 0,134 \text{ nm}$$

$$C_{Ar} - C_{Ar} : 0,139 \text{ nm}$$

On constate que la liaison entre deux carbones du benzène a une longueur intermédiaire entre celle de la liaison simple et celle de la liaison double. La liaison elle-même est donc intermédiaire.

1.1.4.2. RMN H^1

On constate que tous les protons sont identiques et fortement déblindés.

1.1.4.3. Infra-rouge.

Les bandes d'élongation de la liaison C - C ont une fréquence d'environ $1600 - 1450 \text{ cm}^{-1}$: la force de la liaison est celle d'une liaison éthylénique un peu affaiblie.

1.1.5. Données thermodynamiques

L'hydrogénation d'un cyclohexatriène hypothétique libre $-3 \times 119,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Celle du benzène libre $-208,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On en déduit donc que l'énergie de résonance du benzène vaut $150,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

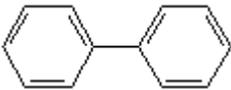
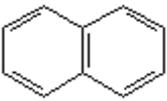
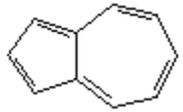
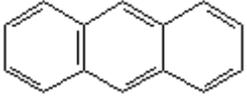
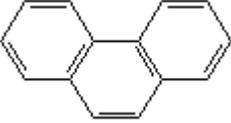
Vocabulaire : la résonance est la qualité des électrons du benzène. L'aromaticité représente les propriétés chimiques particulières du benzène.

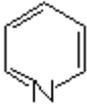
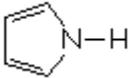
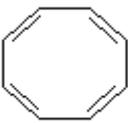
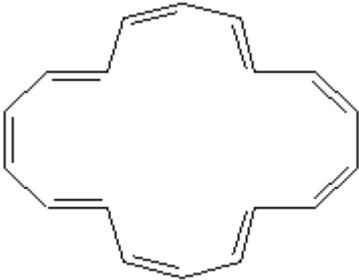
1.2. Structure électronique.

Elle a été étudiée dans un chapitre précédent (Voir aussi la [Théorie de Hückel](#)). Il faut retenir la délocalisation des électrons, ainsi que la rupture, lors d'une réaction chimique de ce système délocalisé. Les conséquences chimiques seront étudiées dans le paragraphe suivant. Nous en avons étudié les conséquences spectroscopiques (RMN H^1 , C^{13} , IR).

Pour qu'un composé soit aromatique, il faut que le nombre x d'électrons π qu'il contient soit un nombre entier non nul respectant la relation : $x = 4n + 2$, où n est un nombre entier non nul.

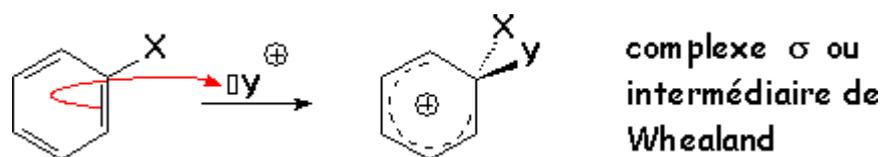
Énergies de conjugaison (de résonance) (kJ.mol^{-1})

Composé	Structure	Énergie de conjugaison
Benzène		150,9
Biphényle		294,3
Naphtalène		256,7
Azulène		139,3
Anthracène		352,4
Phénanthrène		387,5

Pyridine		94,9
Pyrrrole		88,6
Furanne		65,6
Thiophène		120
Cyclooctatétrène		15,9
Annulène-18		500

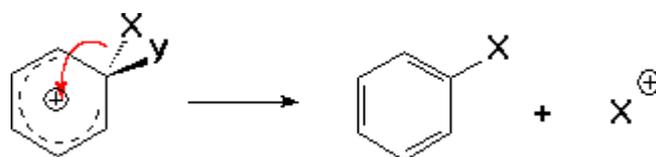
2. Substitution électrophile aromatique.

2.1. Mécanisme.

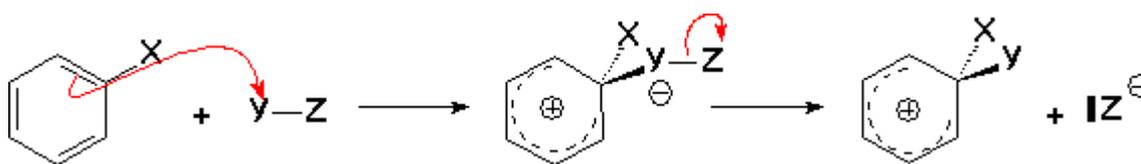


l'hybride de résonance pouvant être représenté par trois formules de Kékulé différentes.

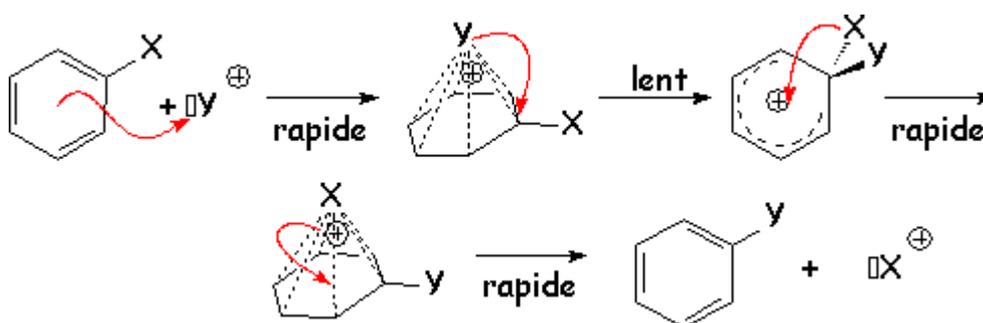
Puis :



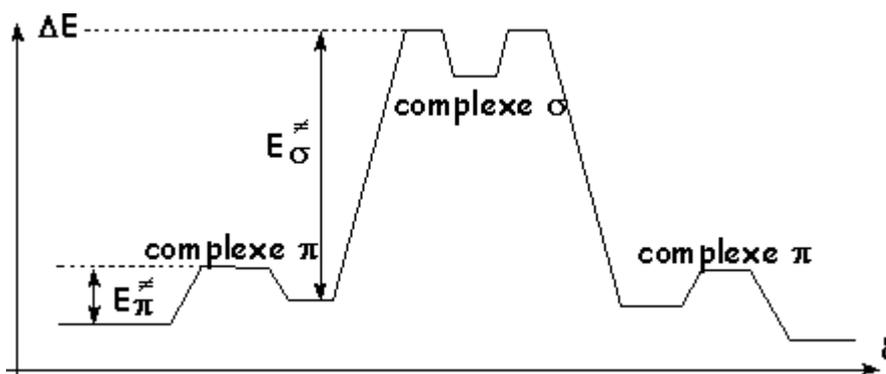
L'électrophile peut être un dipôle :



On a pu isoler des complexes σ intermédiaires, pour prouver leur existence. Mais des faits cinétiques indiquent l'existence d'états intermédiaires π entre les trois états décrits ci-dessus.



Avec un bon électrophile, le profil énergétique d'une telle réaction est le suivant :



2.2. Vitesse et orientation de la substitution.

Lorsque deux réactions de substitution ont lieu successivement, le problème va se poser. En effet, la nature du premier substituant va influencer profondément la réactivité du cycle. Chaque substituant peut ou prendre ou donner des électrons au cycle, et la S.E. est éminemment sensible à la densité électronique présente sur le cycle. Ce sont respectivement des groupes désactivants ou activants. De plus, les positions ortho (2), méta (3) et para (4) ne seront pas substituées de la même façon selon les substituants initiaux.

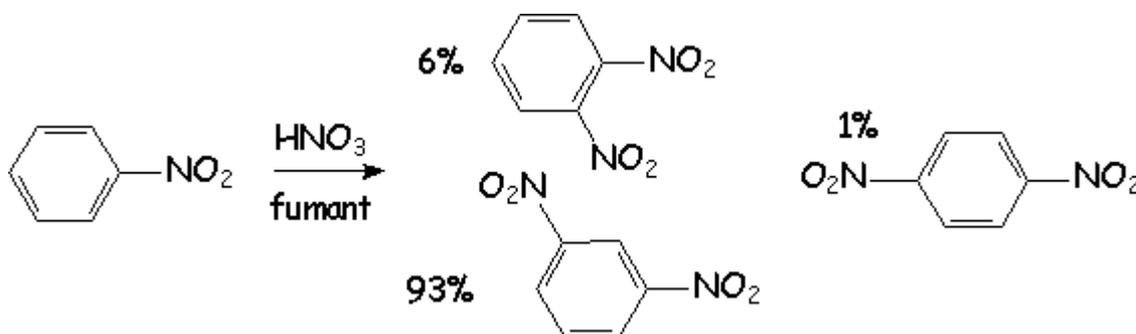
Voici les règles principales (règles de HOLLEMANN) :

- ⊛ tous les substituants qui orientent en méta sont désactivants ($v_{SE} < v_{SE}$ sur Φ)
- ⊛ parmi ceux qui orientent en ortho-para, quelques uns sont désactivants (les

halogènes), la plupart activateurs ($v_{SE} > v_{SE}$ sur F).

Ces règles sont des règles de prédominance, et non d'exclusivité, comme le montre l'exemple suivant :

À l'ébullition du nitrobenzène, sa nitration donne les résultats suivants :



2.2.1. Le contrôle est-il thermodynamique ?

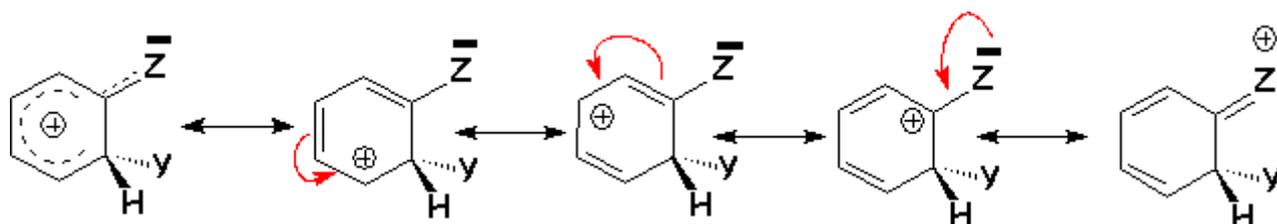
Nous allons effectuer une réaction de substitution électrophile dans des conditions thermodynamiques.

Si l'on traite du paradiéthylbenzène par AlCl_3 pendant une journée, les réactions rétro-SE et SE se produisent simultanément, et le produit thermodynamiquement le plus stable se forme. Or on obtient un mélange de 3% d'orthodiéthylbenzène, de 28% de paradiéthylbenzène et de 69% de métadiéthylbenzène. Or, le produit obtenu dans les réactions de SE sur les cycles activés est en général ortho ou para. La réaction est donc généralement à contrôle cinétique et se fera plutôt à basse température. Il nous faut donc connaître la stabilité de l'état intermédiaire, qui est l'intermédiaire de Whealand.

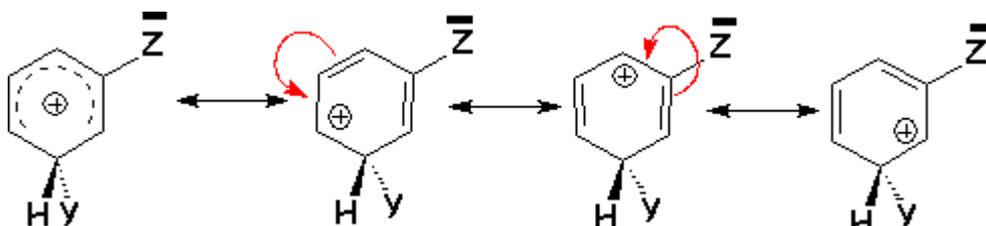
2.2.2. Étude du complexe σ .

2.2.2.1. Le premier substituant du cycle (que nous écrirons $-Z$) est donneur d'électrons. Nous utilisons les formes mésomères et la stabilité du cation sera considérée comme proportionnelle au nombre de formes mésomères (stables) que l'on peut écrire. Nous ferons cette étude dans les trois cas suivants : l'attaque électrophile se fait soit en ortho, méta ou para du substituant $-Z$.

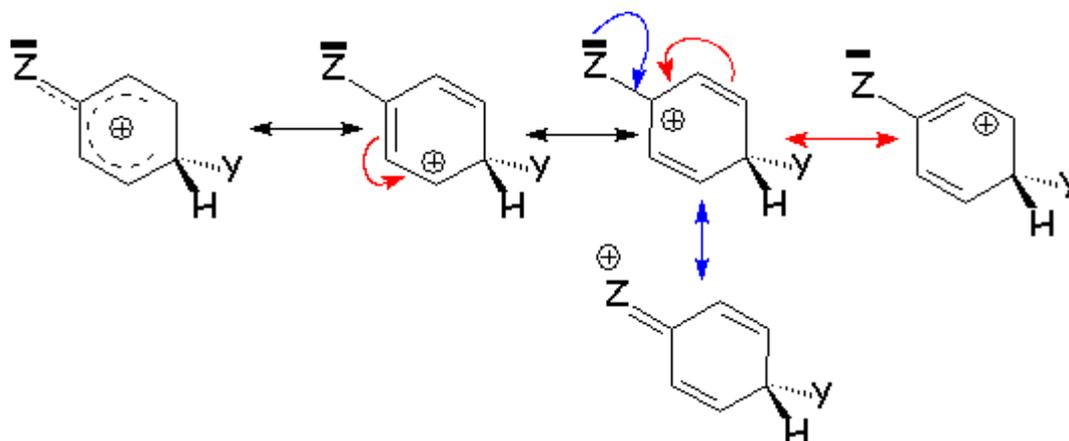
- ortho :



- méta

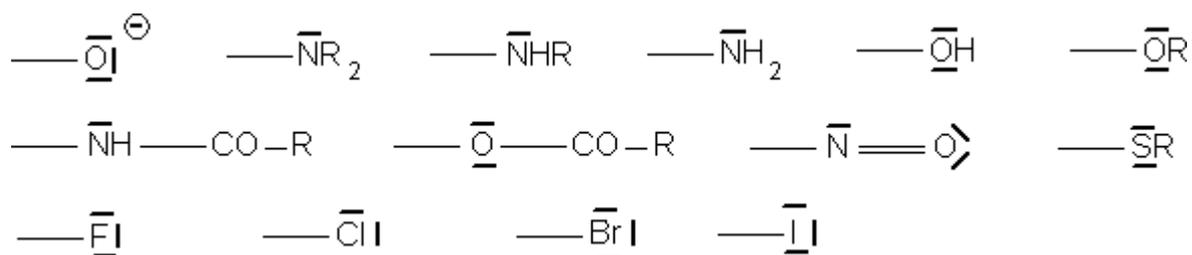


- para



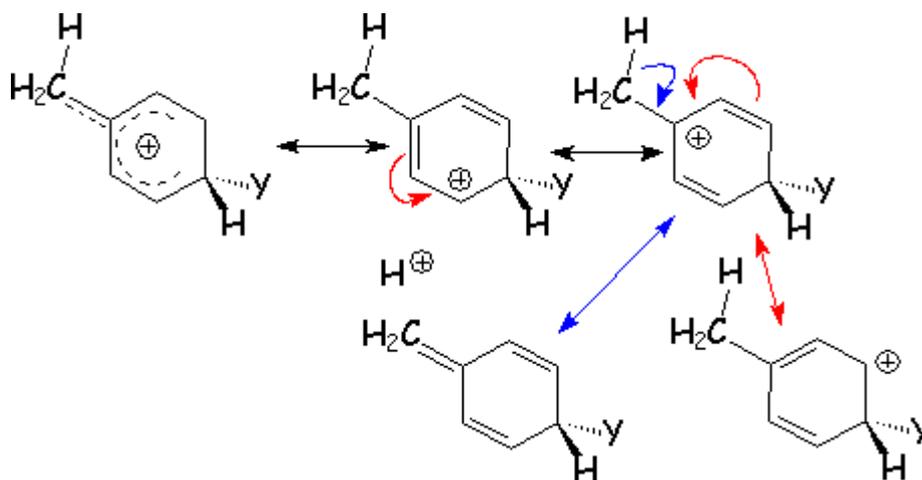
On constate que dans le cas d'un donneur d'électrons, ce sont les intermédiaires ortho ou para qui sont les plus stables. Ce sont donc les dérivés ortho et para qui seront prépondérants.

Ceci est valable pour tous les substituants qui possèdent un doublet libre sur l'atome substitué au cycle. Exemples :



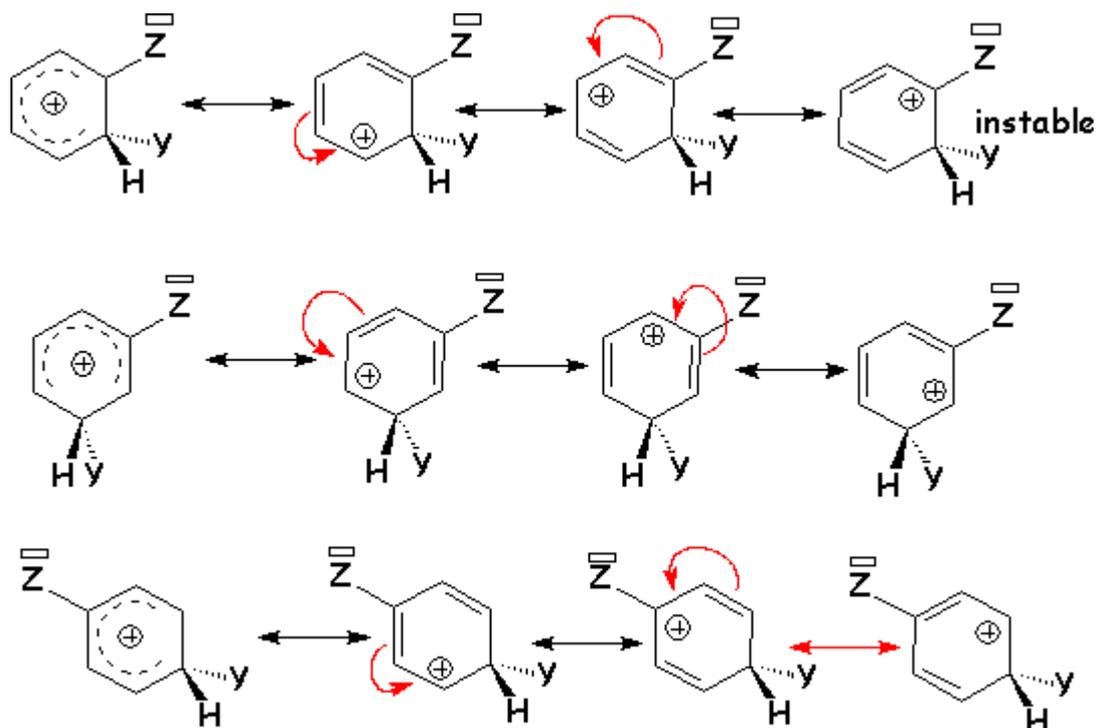
Tous ces groupes sont des mésomères donneurs. D'autres groupements, qui ne présentent pas de doublets libres sur l'atome substitué au cycle, mais par effet

inductif donneur, orientent en ortho et para. On pense qu'ils agissent par effet d'« hyperconjugaison » : $-\text{CH}_3$ $-\text{F}$ $-\text{COO}^-$



2.2.2.2. Le premier substituant du cycle est attracteur d'électrons.

Recommençons la même étude :



On constate donc que seule l'attaque en méta du premier substituant conduit à un carbocation intermédiaire stable. Ces groupements attracteurs (essentiellement mésomères) orientent donc en méta :



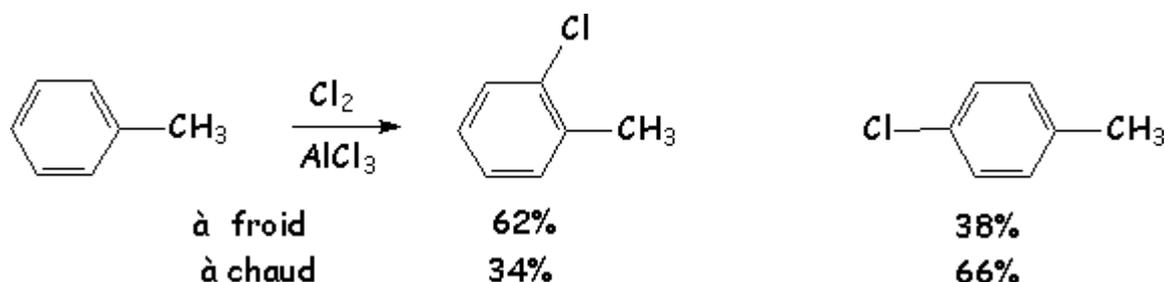
D'autres groupements, uniquement inductifs attracteurs, orientent également en

méta :

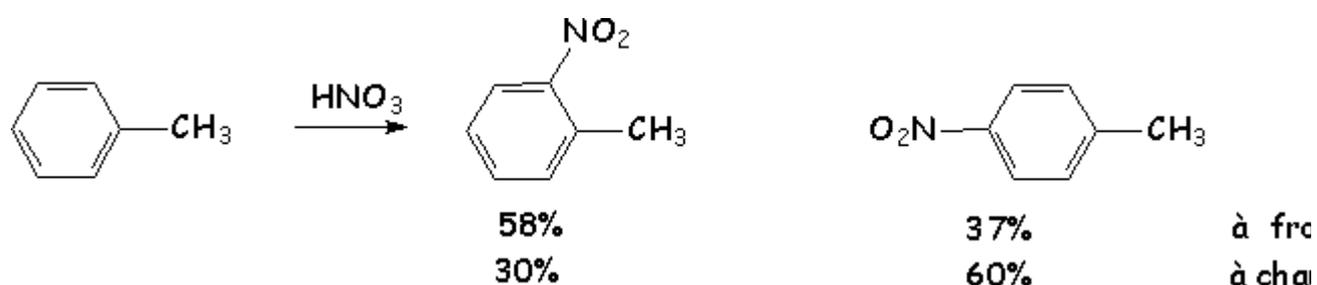


2.2.2.3. Le rapport ortho/para.

Prenons l'exemple de l'halogénéation du toluène :

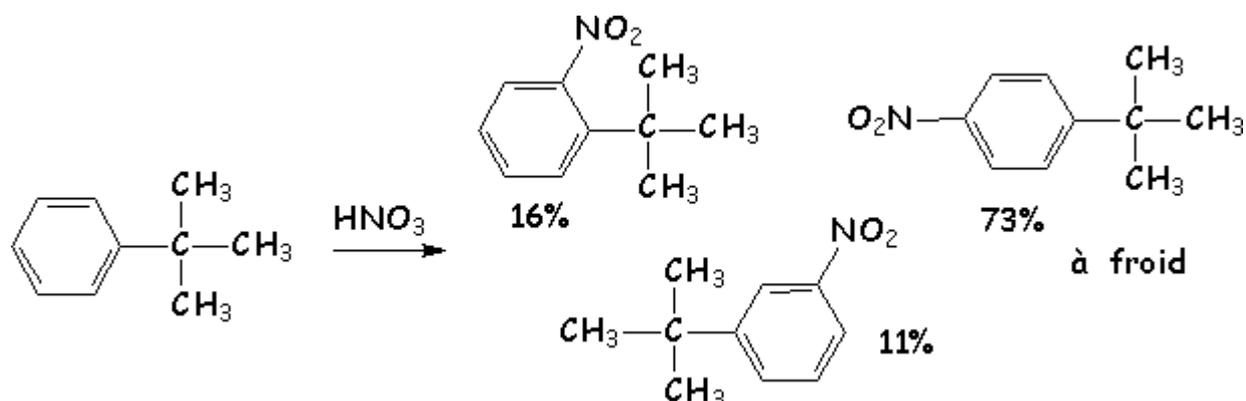


Si le contrôle était statistique, on devrait obtenir 67% d'ortho et 33% de para. Mais l'encombrement stérique, qui augmente avec l'agitation thermique et donc avec la température, favorise la substitution en para. À noter que l'augmentation de la température favorise également un peu plus le produit thermodynamique, c'est-à-dire le méta :



le reste étant le composé méta.

Si le premier substituant est plus encombrant, on a beaucoup plus de para, même à température ordinaire :

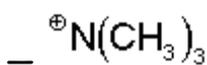


D'autre part, on constate que les groupements mésomères donneurs orientent plutôt en para, alors que les inductifs donneurs orientent plutôt en ortho. Cela provient du fait que les gr. mésomères donneurs sont en général inductifs attracteurs, ce qui diminue la densité électronique sur le carbone en ortho, bien plus que sur le carbone en para, d'où une plus forte réactivité pour ce dernier.

Le cas des substituants halogénures est typique de ce phénomène, car ils sont mésomères donneurs, orientent donc en ortho/para, et très fortement inductifs attracteurs, ce qui défavorise la position ortho.

Voici un tableau récapitulatif des effets de divers groupements et les pourcentages de composés disubstitués ortho, méta et para obtenus lors de la nitration de cycles benzéniques substitués par ces groupements :

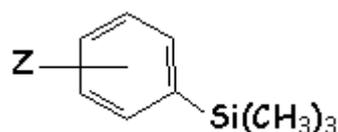
SUBSTITUANTS SUR	ISOMÈRES OBTENUS PAR NITRATION			EFFETS	
	ORTHO	MÉTA	PARA	MÉSOMÈRES	INDUCTIFS
— OH	73	0	27	+++	-
— I	34	0	66	+	--
— Br	42	0	58	++	--
— Cl	30	0	70	++	---
— F	12	0	88	++	----
— CH ₃	58	5	37		++
— CO — CH ₃	45	55	0	--	e
— CO — NH ₂	27	70	3	--	e
— CO — O — C ₂ H ₅	24	72	4	--	e
— CO — H	19	72	9	--	e
— CO — OH	17	80	3	--	-
— SO ₃ H	21	72	7	--	e
— C ≡ N	17	81	2	---	-
— NO ₂	7	92	1	---	---
	0	100	0	e	----



2.2.3. Vitesse de la SE : activation du cycle par les substituants.

La connaissance de l'influence des substituants sur la réactivité des aromatiques nous permettra de prévoir la position des substitutions ultérieures. Cette réactivité va dépendre de la densité de charge électronique sur le noyau. Aussi sera-t-elle plus élevée si le cycle est substitué par des groupements donneurs.

Pour évaluer quantitativement cette réactivité, on peut procéder à des expériences de cinétique chimique : on mesure la vitesse de SE pour la protonation de

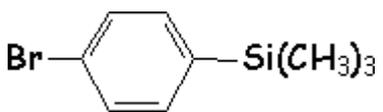
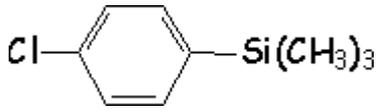
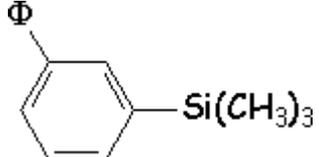
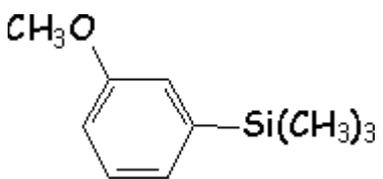
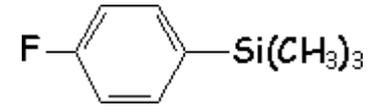
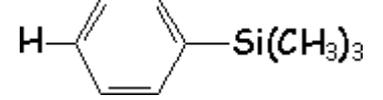
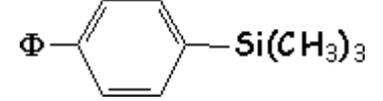
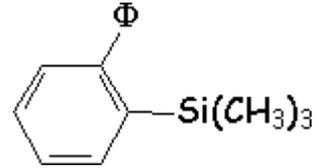
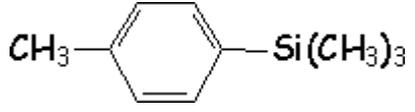
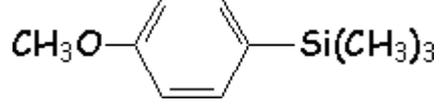
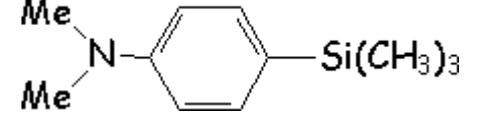


par H^+ . La vitesse s'exprime alors ainsi:

$$v = k \times [\text{H}^{\oplus}] \times [\text{Z} - \Phi - \text{Si}(\text{CH}_3)_3] = k \times h \times s$$

∇ Z, on prend $s = \text{cte}$ et $h = \text{cte}$. C'est k qui varie, et l'on prend un k de référence k_0 pour $Z \equiv \text{H}$

Nature du composé de départ	rapport k/k_0
	$1,22 \times 10^{-4}$
	$3,84 \times 10^{-4}$
	$1,48 \times 10^{-3}$
	$1,20 \times 10^{-2}$
	$1,01 \times 10^{-1}$

	$1,04 \times 10^{-1}$
	0,19
	0,33
	0,38
	0,95
	1,0
	2,83
	5,85
	18
	1010
	9×10^6

Ce tableau montre que les positions para relativement aux substituents désactivants sont beaucoup moins sensibles que les positions méta.

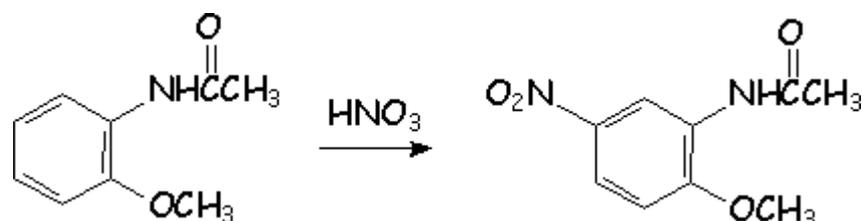
Inversement, les positions ortho-para relativement aux substituants activants sont beaucoup plus sensibles que les positions méta. Cependant, les halogènes, qui orientent en ortho-para, car ils sont mésomères donneurs, sont désactivants de par leur effet inductif attracteur puissant.

La connaissance de l'ordre d'activation va nous permettre de déterminer l'orientation des polysubstitutions.

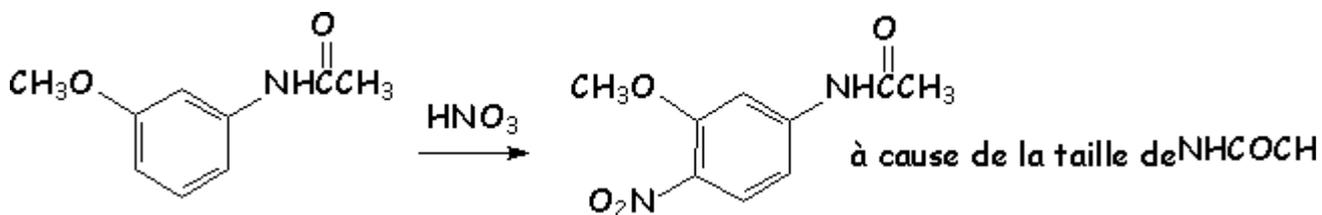
2.2.4. Règles de HOLEMAN.

Elles régissent la polysubstitution.

2.2.4.1. C'est le groupement le plus activant qui oriente la substitution :



2.2.4.2. Il ne peut y avoir 3 substituants en ortho si la position para est libre. (encombrement stérique)



2.2.5. Vitesse de la SE : Rôle de l'électrophile.

La vitesse de la réaction s'écrit : $v = k \times [\text{Ar} - \text{H}] \times [\text{E}^\oplus]$

La nature de l'électrophile influence donc la vitesse. Celle-ci sera d'autant plus grande que l'électrophile est plus stable. Par exemple : NO_2^\oplus est très stable, donc très réactif, ce qui n'est pas le cas pour $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^\oplus$ et encore moins pour $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}^\oplus \equiv \text{N}$ qui ne réagit qu'avec les cycles activés.

2.3. Quelques réactions de Substitution Électrophile.

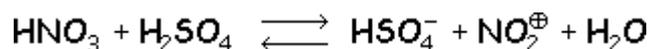
2.3.1. Nitration

L'électrophile est NO_2^\oplus . ($v = k \times [\text{Z} - \text{Ar} - \text{H}] [\text{NO}_2^\oplus]$). Si k est élevé (Z \equiv OCH_3 par

exemple), la concentration en NO_2^\oplus dans HNO_3 concentré (voire dilué) suffit :



Par contre, si k est faible ($Z \equiv \text{NO}_2$), la concentration en NO_2^\oplus dans HNO_3 n'est pas suffisante pour que la vitesse soit perceptible. Il faut donc augmenter cette concentration en ajoutant un électrophile puissant au mélange réactionnel :

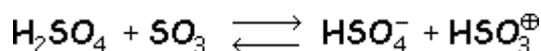


C'est le mélange sulfonitrique.

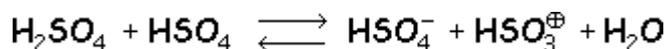
Dans le cas où le substrat est très désactivé, il faut utiliser NO_2^\oplus , BF_4^- par exemple, où la concentration de NO_2^\oplus est égale à la quantité de tétrafluoroborate de nitryle ajoutée.

2.3.2. Sulfonation.

Cette réaction utilise un réactif électrophile où le soufre porte la charge positive. Aussi cherche-t-on à obtenir une concentration en électrophile d'autant plus forte que le cycle est plus désactivé. C'est pourquoi on utilise souvent l'oléum pour cette sulfonation :

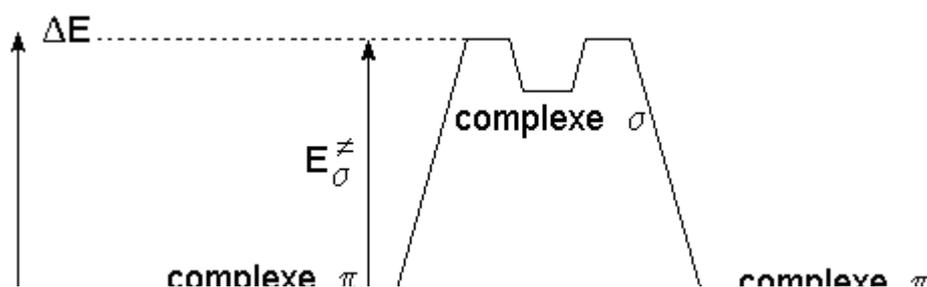


La sulfonation du benzène nécessite l'oléum. Par contre, celle du toluène ou du naphthalène ne requiert que H_2SO_4 concentré :



dont la constante d'équilibre est plus faible que dans le cas de l'oléum.

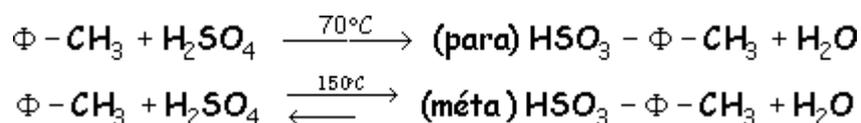
Le profil énergétique de la réaction est le suivant :



On constate que les énergies d'activation des réactions directe et

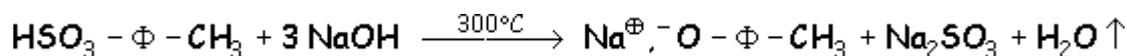
inverse sont

égales. Et aussi que $\Delta_r H_m^0$ est nulle. Si la température est suffisante pour que la réaction se fasse, celle-ci sera équilibrée, et les conditions thermodynamiques seront plus facilement atteintes que pour les autres réactions de SE. Ainsi, à 70°C, la sulfonation du toluène donne-t-elle de l'acide paratoluènesulfonique essentiellement (taille du cation HSO_3^{\oplus} trop importante pour obtenir l'ortho), et à 150°C, on obtient surtout l'acide métatoluènesulfonique :

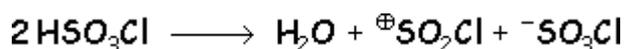


On constate que le résultat de la sulfonation à haute température va dépendre des concentrations des produits de départ. Si l'on part de toluène et d'un excès d'acide sulfurique, le produit obtenu sera bien l'acide métatoluènesulfonique. Par contre, si l'on traite à 150°C ce dernier acide par la vapeur d'eau, c'est la réaction inverse qui se produit.

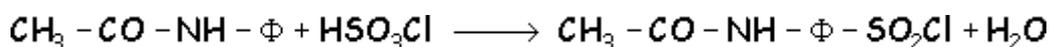
Ces acides sulfoniques, traités par de l'hydroxyde de sodium fondu à plus de 300°C dans une coupelle de Nickel, donnent des phénolates, qui, hydrolysés, donnent des phénols : c'est la fusion alcaline.



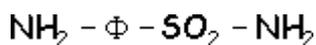
L'acide chlorosulfonique donne un électrophile bien plus puissant :



Ainsi la chlorosulfonation de l'acétanilide est-elle une réaction violente :

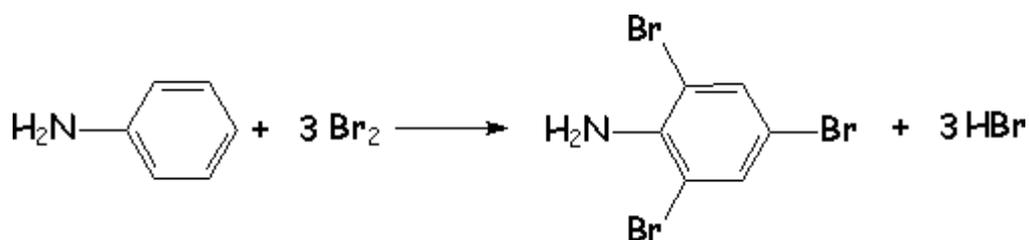


Cette réaction est à la base de la synthèse du sulfanilamide, le premier sulfamide de synthèse, maintenant abandonné à cause de sa toxicité :

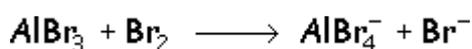


2.3.3. Halogénéation.

Les cycles activés sont halogénés directement par Cl_2 ou Br_2



$\text{H}_2\text{N}-$ est un activant très puissant. Le même phénomène se produit avec le phénol $\Phi-\text{OH}$. Les cycles peu activés nécessitent un catalyseur acide de Lewis, tel que AlBr_3 qui agit ainsi :



AlBr_4^- étant le véritable électrophile de la réaction d'halogénéation, dont la concentration est augmentée par la présence de ce catalyseur. Ainsi le benzène ne peut-il être bromé qu'en présence de fer, qui est initialement attaqué par le brome pour donner FeBr_3 , qui est le catalyseur acide de Lewis.

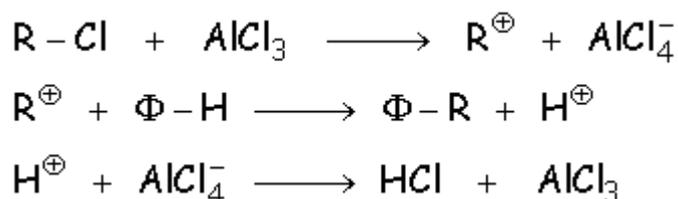
I_2 ne peut ioder les cycles aromatiques par cette réaction, car I^- obtenu est trop nucléophile et favorise la réaction inverse. On utilisera donc un composé tel que $\text{ICl} \rightarrow \text{I}^+ + \text{Cl}^-$, où le nucléophile I^- a disparu. On peut aussi utiliser I_2 avec un oxydant tel que HNO_3 ou HIO_3 , qui oxyde I^- en I_2 .

La fluoration n'est pas possible directement car F_2 détruit la molécule organique. Seul FCIO_3 n'est pas trop réactif pour fluorer directement les phénols.

2.3.4. Alcoylation de FRIEDEL & CRAFTS.

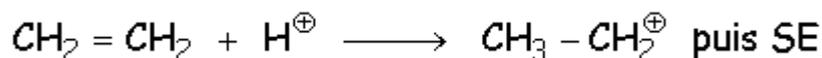
2.3.4.1. Généralités.

En général, utilise un halogénure d'alkyle en présence d'un acide de Lewis en quantité catalytique :



Les halogénures voient leur réactivité décroître en passant du dérivé fluoré au dérivé iodé.

On peut également utiliser un alcène en présence d'un acide fort (paratoluènesulfonique ou HF par exemple) et d'un acide de Lewis (AlCl_3) :



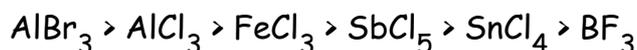
AlCl_3 renforce le caractère électrophile de Et^+ .

En présence de HF, BF_3 , les alcools donnent également R^+ :



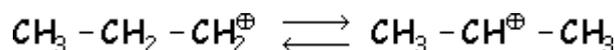
2.3.4.2. Réactivité.

Les acides de Lewis ont une efficacité qui varie de la façon suivante :

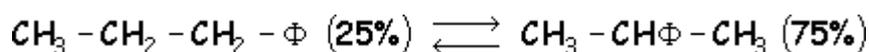


BF_3 est très utilisé avec les aromatiques très activés. D'autre part, l'alkylbenzène produit étant plus réactif que celui de départ, on rencontre très souvent des polysubstitutions. Nous verrons que pour les éviter, il est préférable de réaliser une acylation de FRIEDEL & CRAFTS.

Les cations électrophiles obtenus intermédiairement subiront bien sûr le réarrangement de WAGNER - MEERWEIN, lorsque celui-ci est possible :



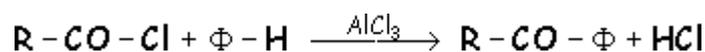
On obtient , après réaction sur $\Phi - \text{H}$,



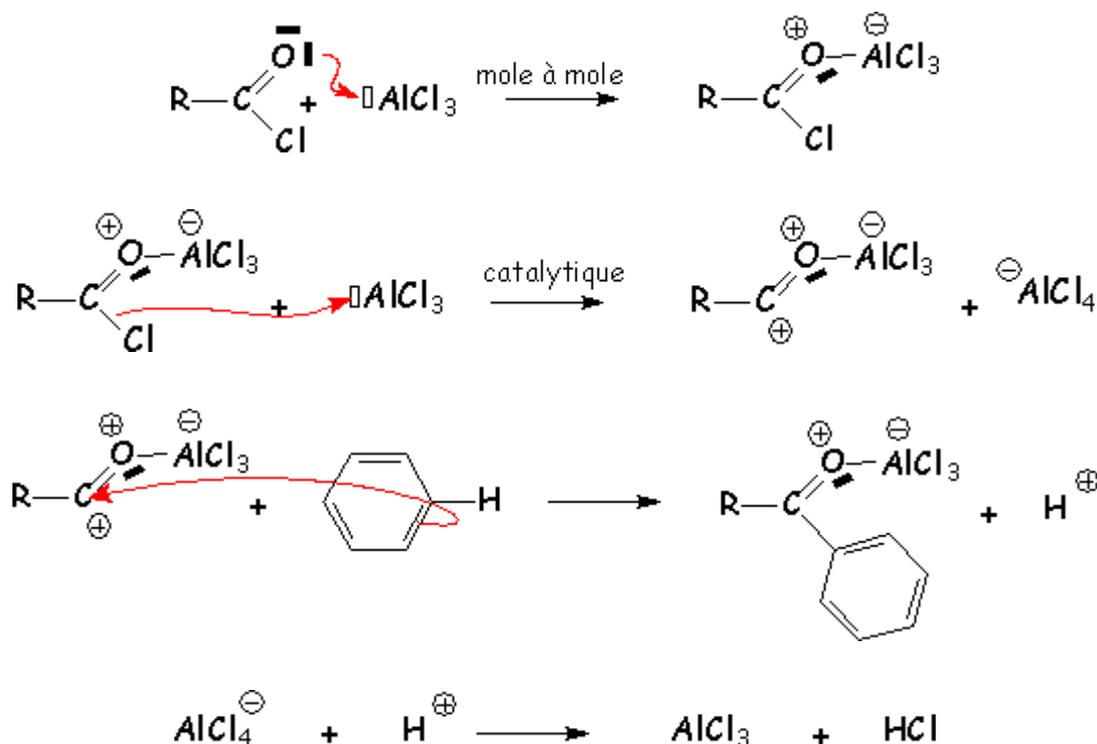
De même : $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2\text{Cl} + \Phi - \text{H} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} (\text{CH}_3)_2\text{C}\Phi - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{HCl}$

2.3.5. Acylation de FRIEDEL & CRAFTS.

On utilise des halogénures d'acyle ou halogénures d'acides. Ce sont les iodures qui réagissent le mieux, alors que les fluorures sont les plus inertes :



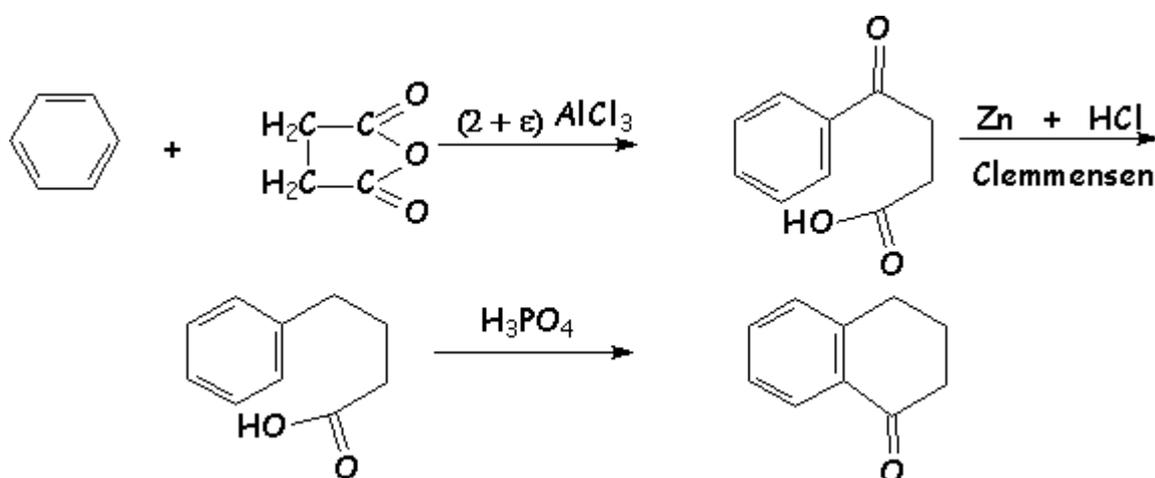
Il faut remarquer que la quantité d' $AlCl_3$ utilisée ne peut plus être catalytique. Il en faut 1 mole + ϵ pour 1 mole de $RCOCl$. Ceci parce que le groupement carbonyle du chlorure d'acyle est tout d'abord complexé par $AlCl_3$:



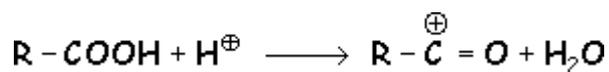
Les cétènes donnent aussi cette réaction en présence d' H^+



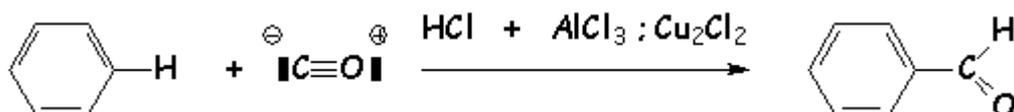
Les anhydrides d'acide réagissent de même avec $AlCl_3$, mais il faut 2 + ϵ moles de ce catalyseur, car il y a deux groupements carbonyles dans une molécule d'anhydride :



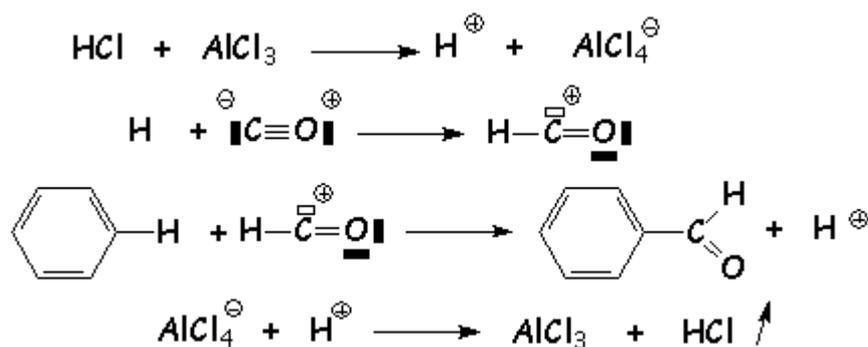
En effet, certains acides réagissent par la réaction d'acylation de F&C en présence d'un acide fort et déshydratant. Dans ce cas,



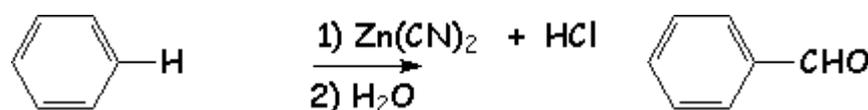
2.3.6. Réaction de GATTERMANN - KOCH.



Mécanisme :

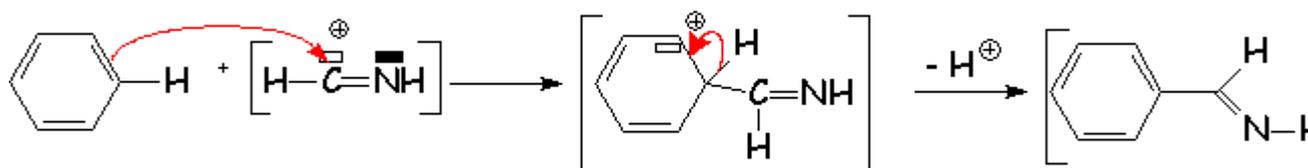
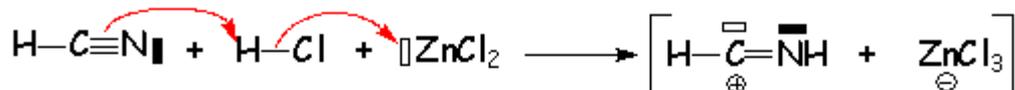
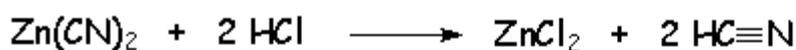


2.3.7. Réaction de GATTERMANN.

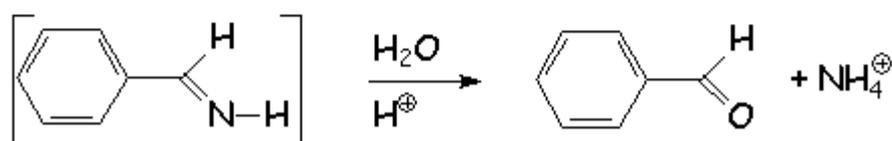


Mécanisme :

1) Réaction

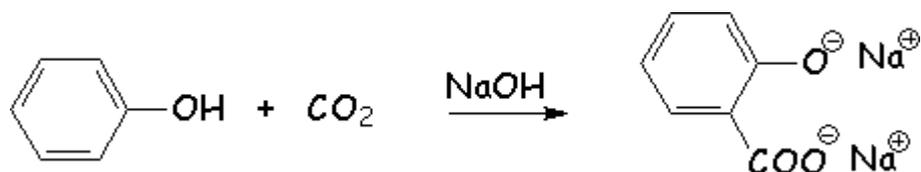


2) Hydrolyse



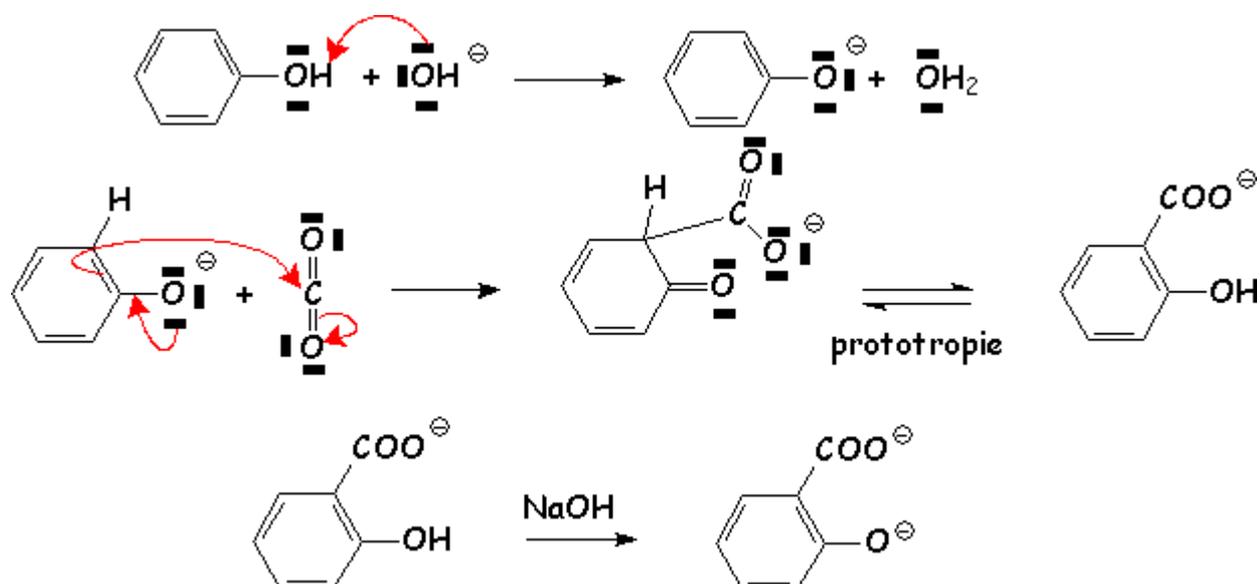
2.3.8. Réaction de KOLBE.

Ne marche bien qu'avec des cycles très activés :

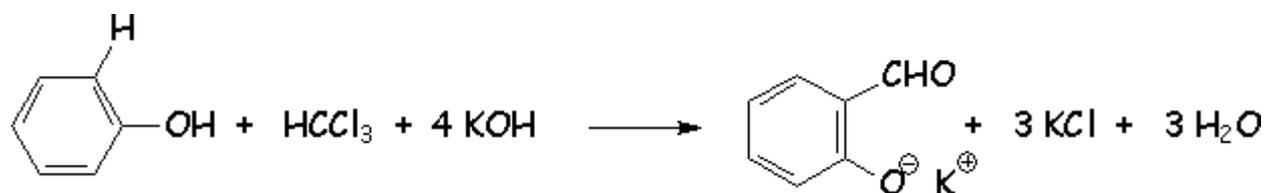


Cette réaction sert surtout à cette synthèse du salicylate de sodium.

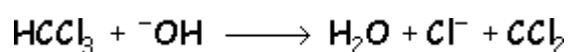
mécanisme :

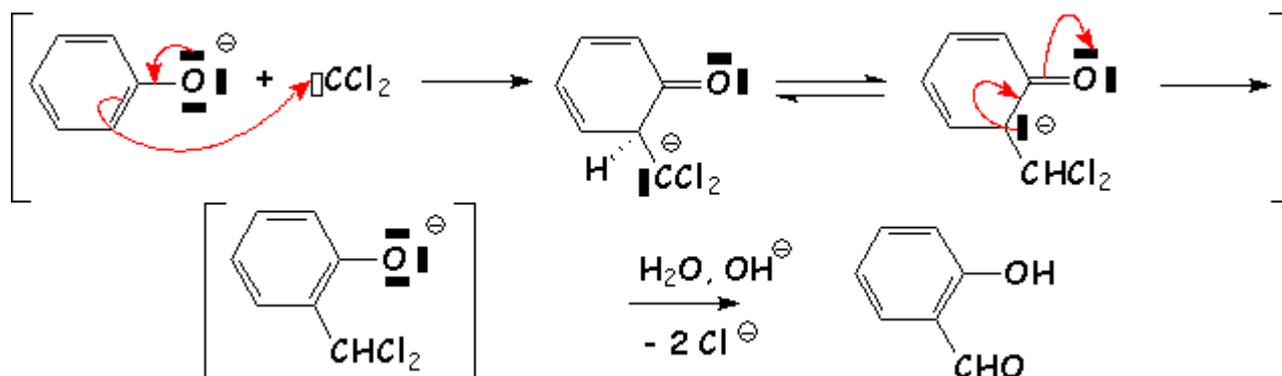
2.3.9 Réaction de REIMER - TIEMANN.

Ne marche également qu'avec les cycles très activés. Ici l'électrophile est un carbène :



mécanisme :



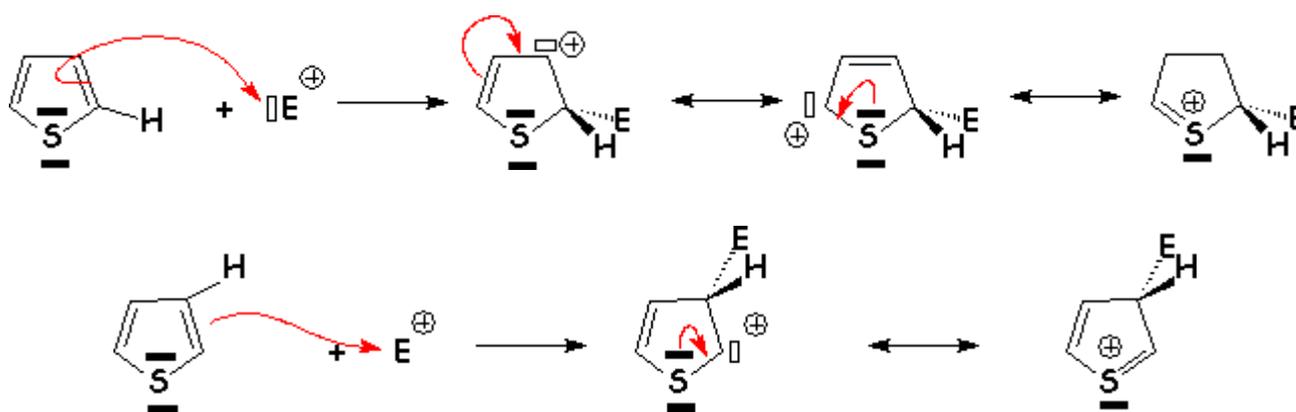


2.4. Aromatiques hétérocycliques à 5 chaînons : le thiophène.


 Le thiophène est un cycle à 5 chaînons, les 4 carbones étant hybridés approximativement sp^2 et possédant donc chacun un électron p_z . Le soufre est également grossièrement hybridé sp^2 , mais possède deux doublets libres ; l'un dans une OA hybride, donc dans le plan du cycle, l'autre dans l'OM p_z . Au total, il y a 6 électrons dans les OA p_z des 5 atomes, ce qui explique que le système π obtenu par combinaison des 5 OA p_z soit un système aromatique. Le soufre donnant des électrons au système π , il joue le rôle de substituant +E et active donc le cycle. La conjugaison étant importante ($E_R = 121 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), le thiophène est presque aussi stable que le benzène.

2.4.1. Orientation de la SE.

Étudions les intermédiaires de Whealand pour les deux substitutions possibles :

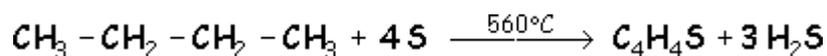


La substitution en α du soufre est donc nettement favorisée.

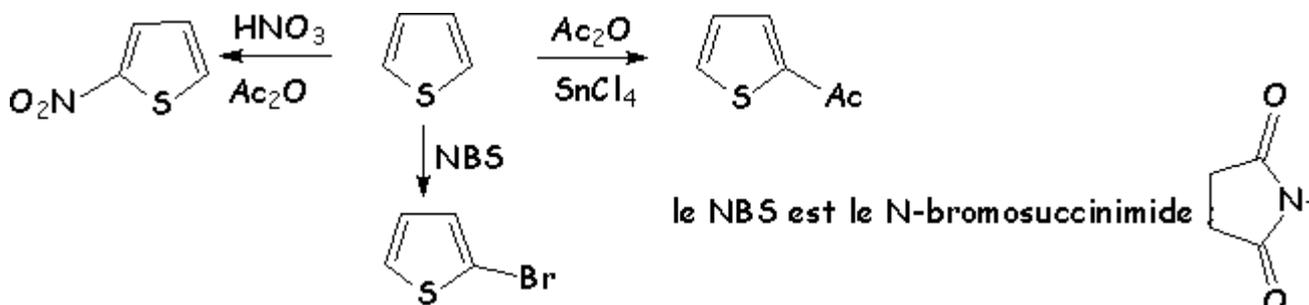
2.4.2. Propriétés du thiophène.

C'est une impureté du benzène commercial ($T_{\text{eb}} = 84^\circ\text{C}$), obtenu lors de la distillation du goudron de houille. Il est synthétisé au laboratoire par action du soufre sur le

butane, ce qui montre bien sa stabilité :



Pour se limiter à la monosubstitution, on utilise des conditions douces :



Le thiophène ne donne par contre pas de réaction de DIELS-ALDER, contrairement au furanne.

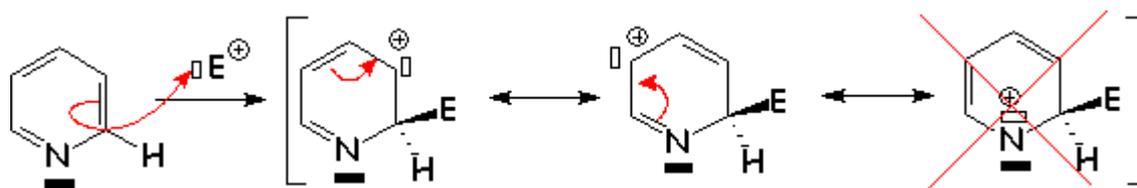
2.4. Aromatiques hétérocycliques à 6 chaînons : la pyridine.

Contrairement au soufre du thiophène, l'azote de la pyridine n'introduit pas son doublet dans le système p du cycle. Ce doublet est supporté par une orbitale appartenant au plan du cycle. L'azote ne fait donc pas jouer son caractère mésomère donneur (+E), et seul son caractère inductif attracteur influence le reste du système p. Nous devons donc étudier le complexe s lors de l'attaque électrophile sur trois positions relativement à l'azote (1) : en 2, 3 et 4. Les positions 2 et 4, comme dans le cas du benzène, se comportent de la même manière. Elle est très stable ($E_R = 94,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et surtout son cycle est très désactivé.

2.4.1. Orientation de la SE

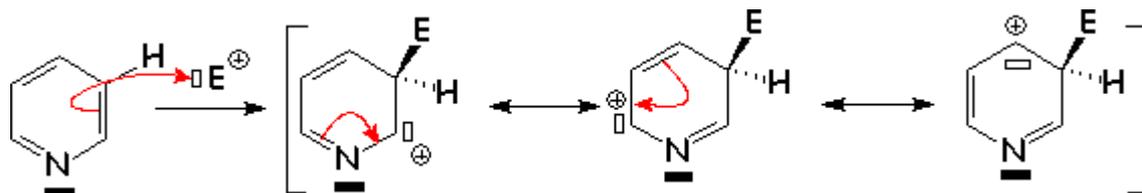
Étudions ces divers intermédiaires de Whealand :

2.4.1.1. Attaque en 2 (ortho)



La troisième forme limite, celle où l'azote porte la charge positive, est très instable à cause de la forte électronégativité de N, et ne participe donc pas beaucoup à l'hybride de résonance. On peut dire que seules deux formes limites décrivent l'intermédiaire de Whealand. L'attaque en 4 (para) donne le même résultat.

2.4.1.2. Attaque en 3 (méta)



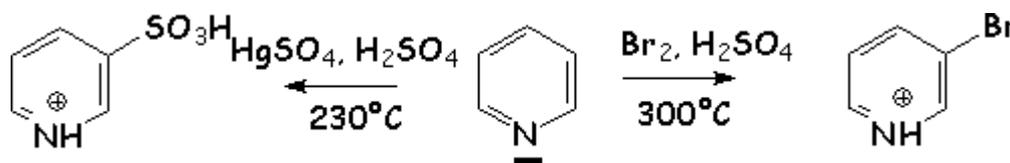
On constate qu'aucune forme limite ne porte de charge positive sur l'azote. Elles sont au nombre de trois, ce qui permet de dire que cet intermédiaire de Wheland est plus stable que le précédent. La substitution électrophile se fera donc de préférence en position 3 (ou méta) relativement à l'azote.

2.4.2. Propriétés de la pyridine

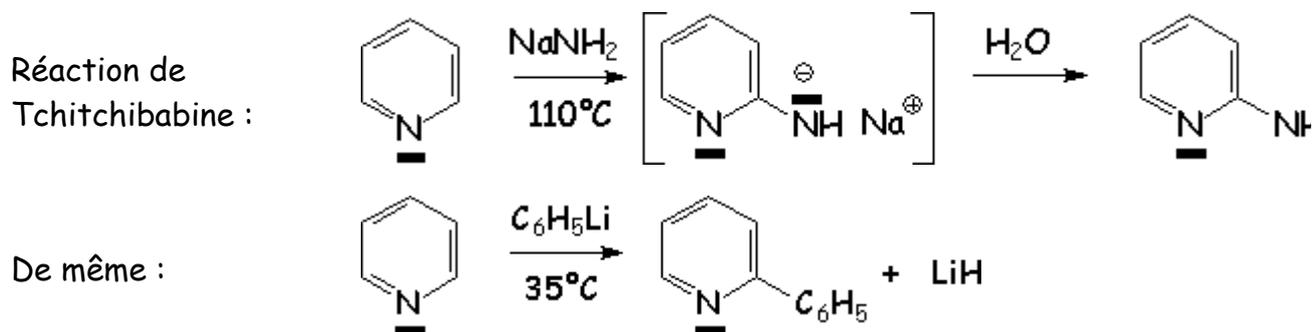
La nomenclature des pyridines substituées mérite un peu d'attention : par exemple l'α-picoline est la 1-méthyl pyridine, etc...

La pyridine est un liquide miscible à l'eau et d'une odeur écoeurante ($T_{eb} = 115^{\circ}\text{C}$).

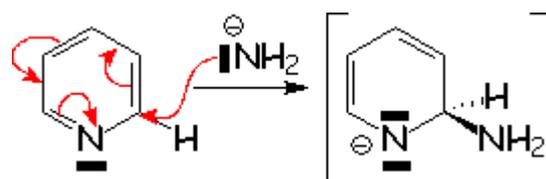
Voici quelques réactions de SE de la pyridine. On notera les conditions opératoires vigoureuses utilisées (cycle désactivé) :



Par contre, les attaques nucléophiles sont plus faciles qu'avec le benzène, comme cela se passe pour les [cycles halogénés désactivés](#) par des groupements attracteurs :



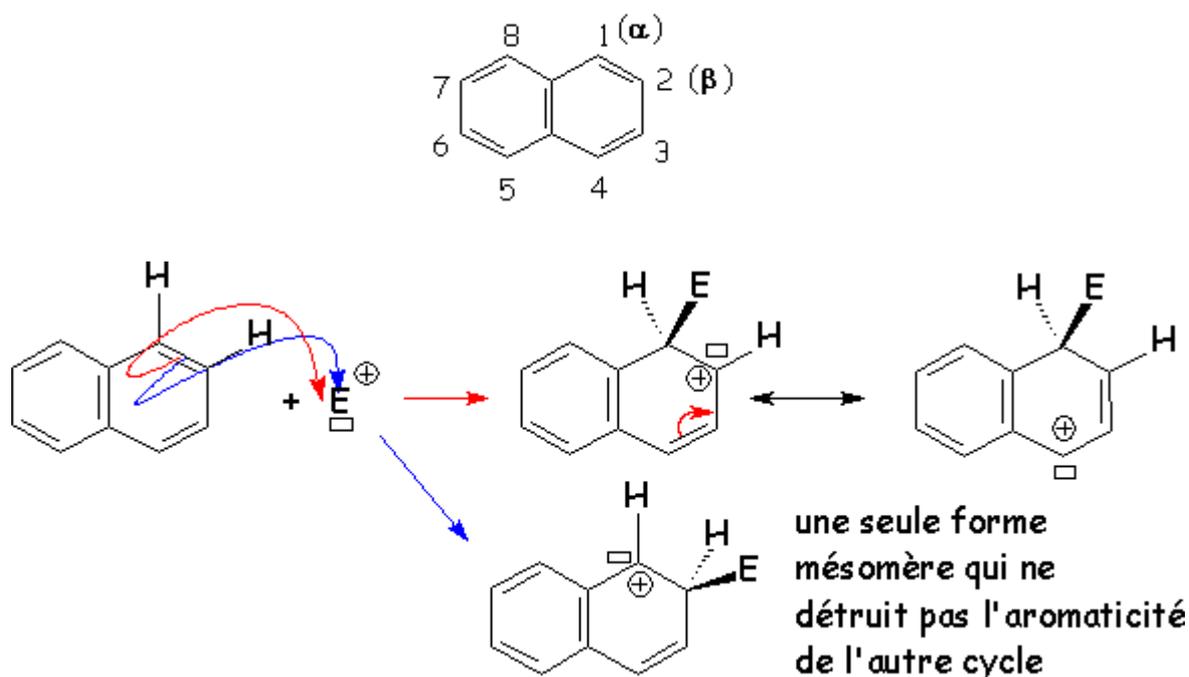
Ceci s'explique par la stabilisation de la charge négative amenée par le nucléophile. L'azote électronégatif attire en effet ces électrons :



2.5. Aromatiques condensés: naphtalène, anthracène, phénanthrène.

2.5.1 Naphtalène.

Toutes le SE à contrôle cinétique se font en α , car l'intermédiaire de Whealand le plus stable est celui substitué en α :

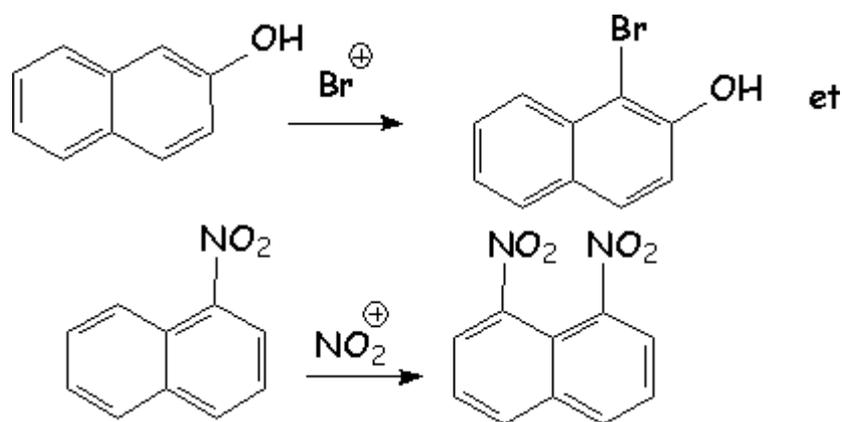


Par contre lorsque la réaction est à contrôle thermodynamique (par exemple lors de la sulfonation à haute température : 160°C), on obtient le naphatalène- β -substitué qui est le plus stable.

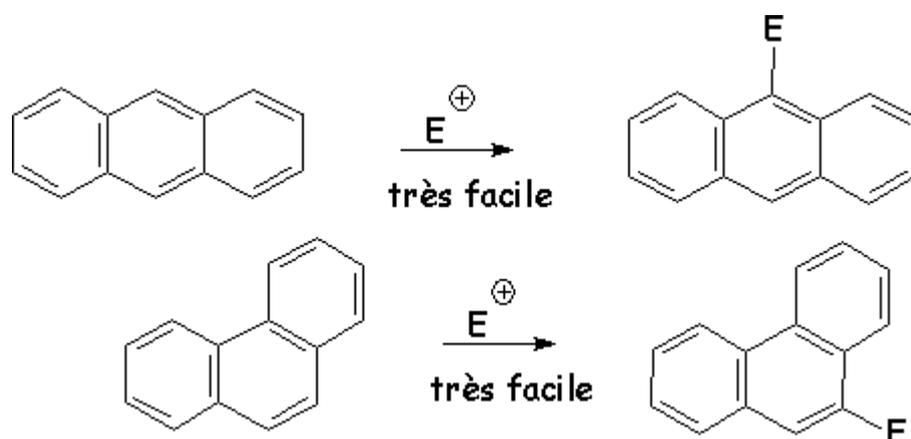
Règles de polysubstitution :

- ❶ position α prédominante.
- ❷ si le premier substituant est activant, la seconde se fera sur le même cycle.
- ❸ si le premier substituant est désactivant, la seconde se fera sur l'autre cycle.
- ❹ Les règles de HOLEMAN classiques s'appliquent également.

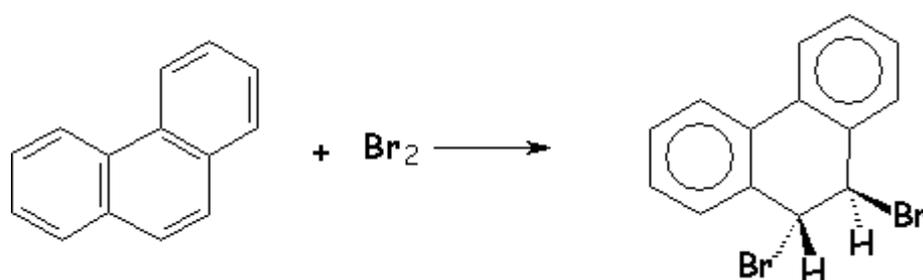
exemples :



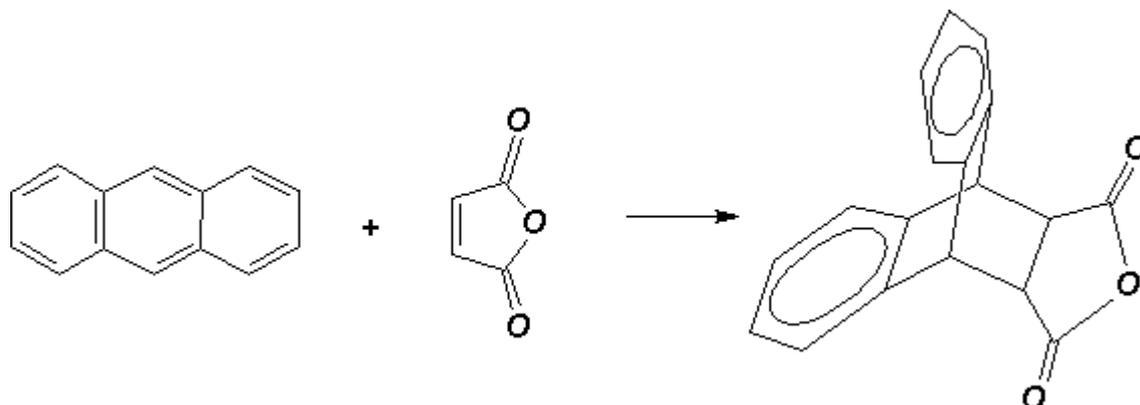
2.5.2. Anthracène et phénanthrène.



Les positions 9, 10 du phénanthrène et de l'anthracène sont très réactives. Tout se passe comme si seuls les cycles A et C étaient aromatiques. La double liaison 9 - 10 du phénanthrène est pratiquement une liaison éthylénique classique : elle additionne le brome :



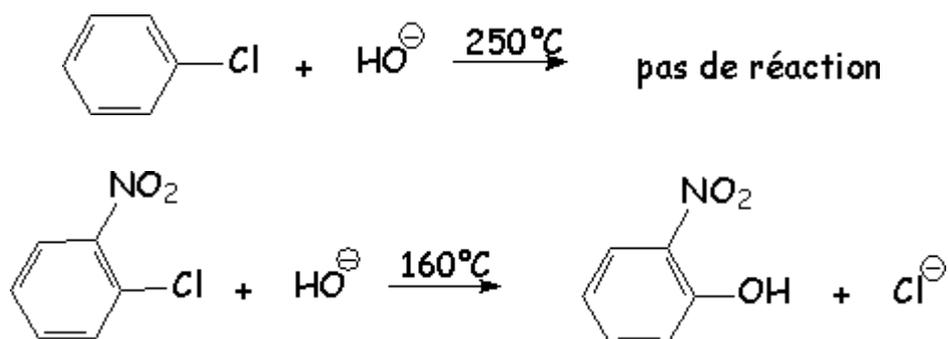
L'anthracène donne facilement la réaction de DIELS-ALDER avec l'anhydride maléique : il joue le rôle de diène :



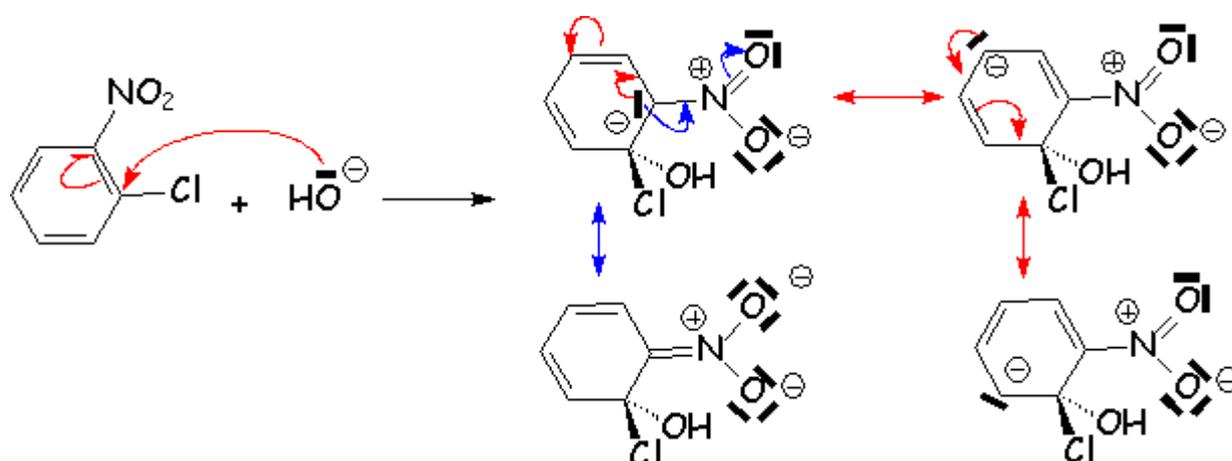
3. Substitution nucléophile et élimination aromatique.

3.1. SN.

Si un aromatique est substitué par des groupements fortement attracteurs ($-\text{NO}_2$ par exemple), le système p du cycle devient pauvre en électrons et devient sensible à l'attaque nucléophile :

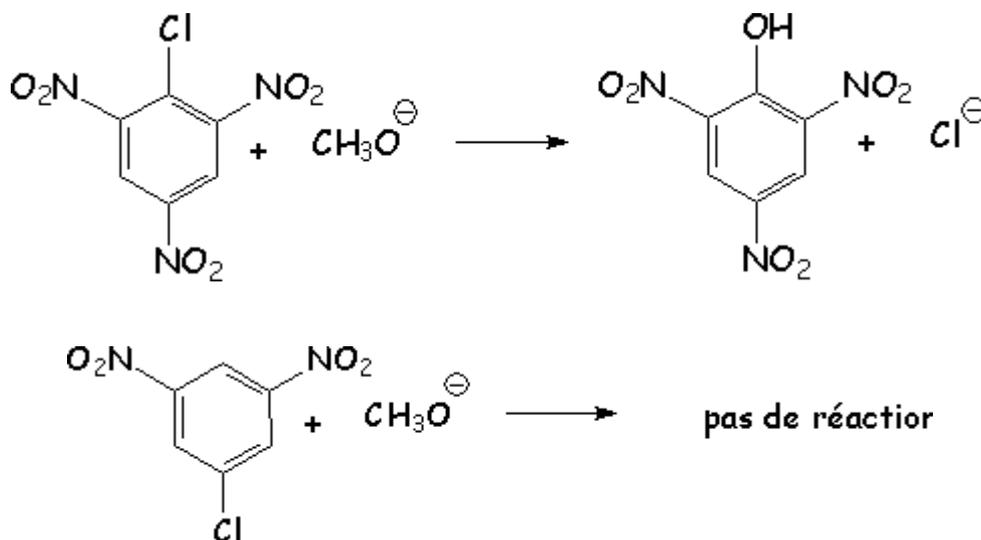


Cette réaction est bimoléculaire avec apparition d'un intermédiaire réactionnel chargé négativement appelé complexe de Meisenheimer.



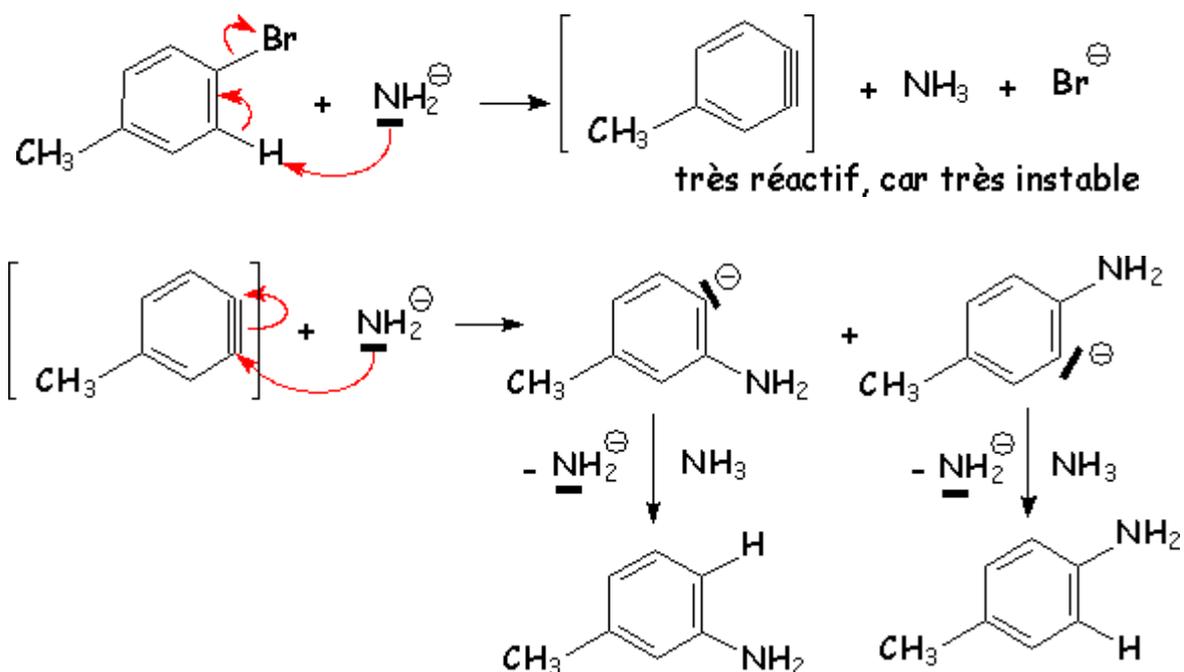
On constate qu'il y a quatre formes mésomères, et que la charge négative est très stabilisée par les effets mésomères attracteurs de $-\text{NO}_2$. On peut montrer

également que cette SN n'est possible que si le groupe partant est en ortho ou para du groupement attracteur. Les halogénures, ainsi que l'ion paratoluènesulfonate (ou tosylate) sont de bons groupes partants :



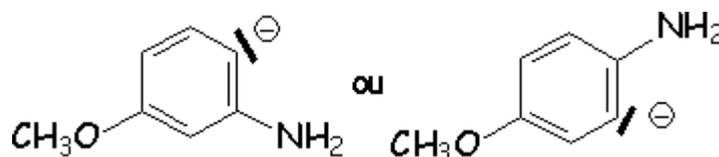
3.2. Élimination : intermédiaire benzyne.

Quand on traite $\text{Br} - \text{F} - \text{CH}_3$ par NH_2^- en milieu NH_3 on a formation de deux composés (para) - $\text{H}_2\text{N} - \text{F} - \text{CH}_3$ et (méta) - $\text{H}_2\text{N} - \text{F} - \text{CH}_3$. Cette base très forte (NH_2^-) ne donne pas ici lieu à la SN_{2A} classique (on obtiendrait alors uniquement la paratoluidine). ROBERTS a émis l'hypothèse, qui semble être confirmée expérimentalement, qu'il y a passage par un intermédiaire « benzyne » obtenu par élimination de HBr :

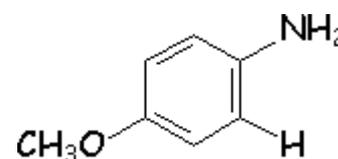


On explique l'existence de l'intermédiaire benzyne par le recouvrement des 2 OA hybrides sp^2 des deux carbones aromatiques adjacents, OA qui permettent normalement les liaisons avec H et l'halogène.

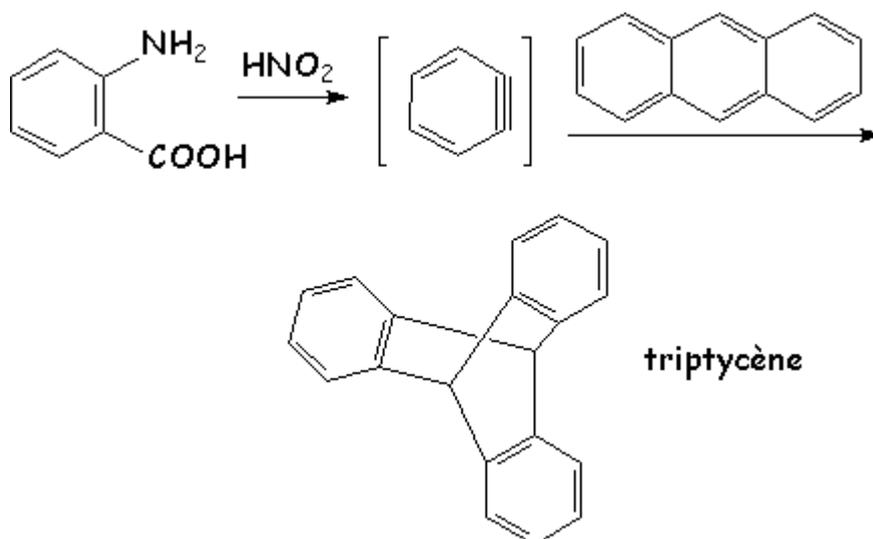
Comme le système π n'est pas modifié, la stabilité de l'anion obtenu ensuite ne dépendra que des effets inductifs qu'il subit. C'est ainsi que si la réaction est opérée sur le parachlorométhoxybenzène (ou parachloroanisole), les deux intermédiaires anioniques possibles sont :



À cause de l'effet inductif attracteur de l'oxygène, c'est le second anion qui est le plus stable, et le produit obtenu majoritairement est le paraaminoanisole :



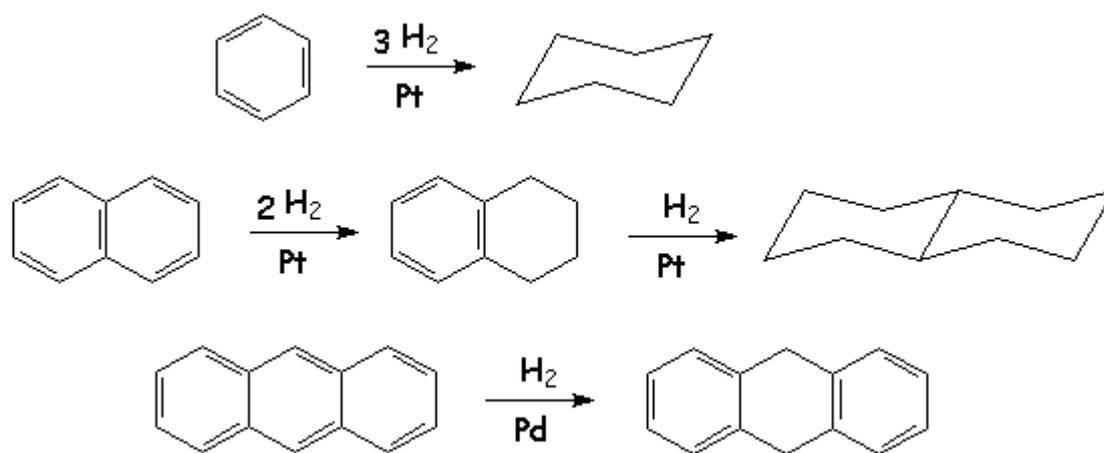
L'intermédiaire benzyne joue aussi le rôle de diénoophile :



4. Réduction des aromatiques.

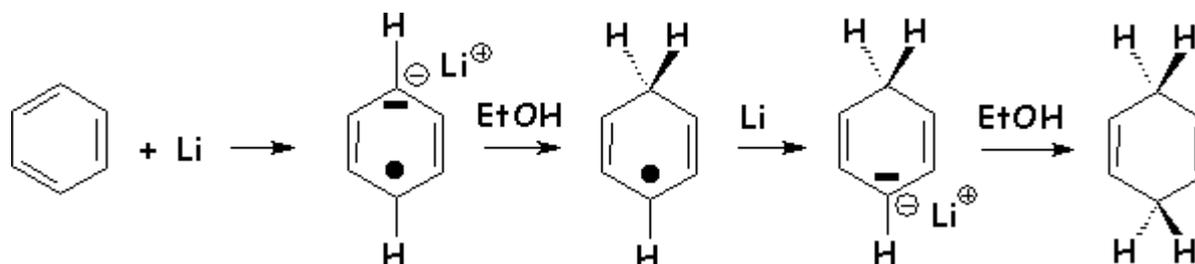
4.1. Hydrogénation catalytique.

Cette réaction est nettement plus difficile que pour les alcènes, et nécessite un catalyseur plus actif (Pt ou Pd)

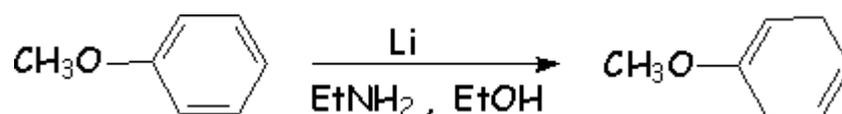


4.2. Réduction par les métaux : Réaction de BIRCH.

Cette réaction se fait avec Li dans NH_3 liquide en présence d'EtOH, donneur de protons.



En présence de substituants donneurs, le substituant reste lié au carbone sp^2 d'une des deux doubles liaisons :

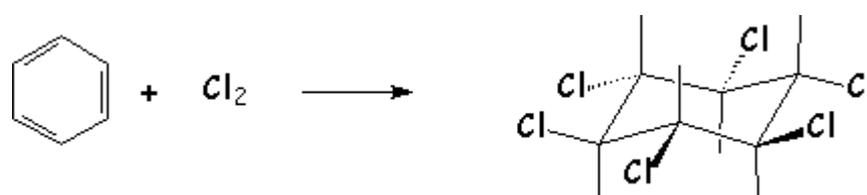


Les substituants attracteurs sont réduits dans cette réaction.

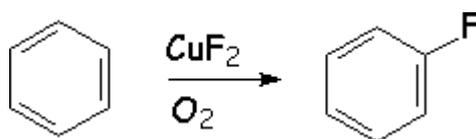
5. Oxydation des aromatiques.

5.1. Oxydations radicalaires typiques.

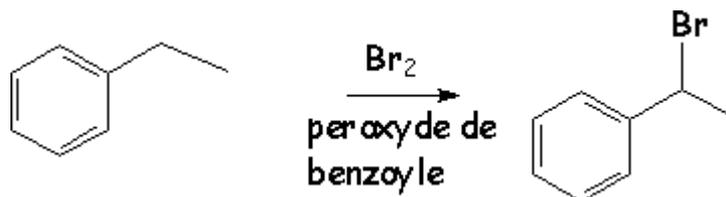
En présence de lumière UV, 3 molécules de chlore s'additionnent de manière radicalaire sur le benzène pour donner l'hexachlorocyclohexane ou « lindane » :



Tout récemment, il a été montré qu'en présence d'oxygène, le fluorure cuivrique permettait la monofluoration des aromatiques :



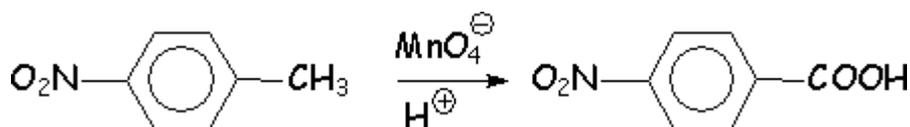
Nous avons déjà vu que les H en α des cycles aromatiques étaient très facilement bromés par réaction radicalaire (cf alcanes) :



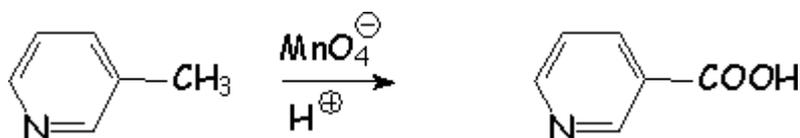
5.2. Réaction avec les oxydants habituels.

5.2.1. Oxydation en α du cycle.

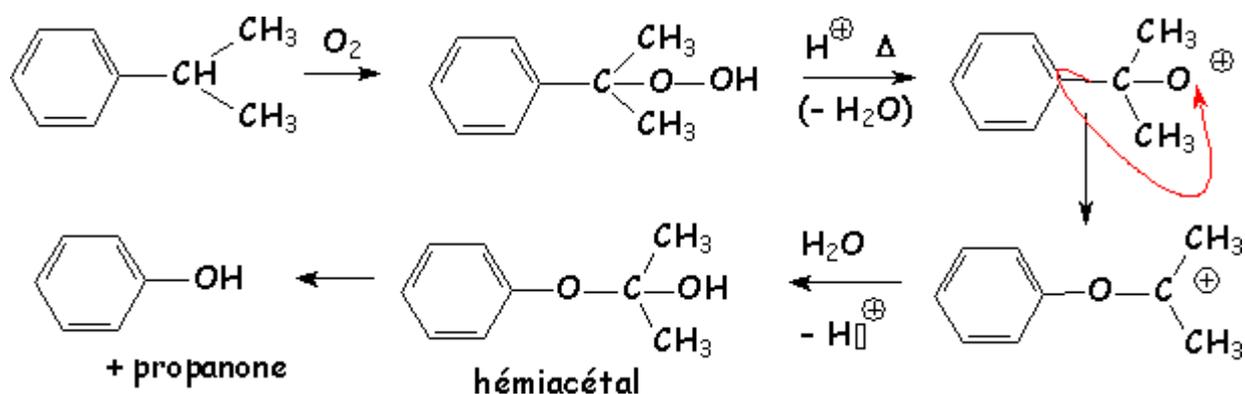
MnO_4^- , H^+ ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 2H^+ oxydent tous les substituants carbonés en α du cycle en acide benzoïque. Les cycles sont en général aussi oxydés, surtout s'ils sont aussi substitués par des groupements donneurs. Par contre si ces derniers sont attracteurs, ils protègent le cycle contre l'oxydation (qui est une réaction électrophile) :



Cette oxydation se fait également avec un bon rendement sur les hétérocycles aromatiques désactivés tel la β -picoline (3-méthyl-pyridine) : On obtient l'acide nicotinique



Le cumène est oxydé industriellement par l'oxygène en présence d'un catalyseur pour donner du phénol et de l'acétone :



5.2.2 Oxydation du cycle.

L'ozone oxyde le benzène en trois molécules de glyoxal (éthanédial), après hydrolyse réductrice ($Zn + AcOH$)

L'oxydation industrielle par V_2O_5 donne des produits importants :

