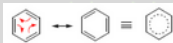
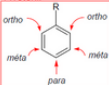


Benzène et cycle aromatique

C : sp²



À retenir



Critères d'aromaticité de Hückel :

- Composés cycliques
- Plan
- Complètement conjugué
- $4n + 2$ électrons délocalisables (n N) (ce sont les doublets non liants)



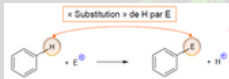
1) Substitution électrophile aromatique (SEAr)

3 étapes ♥ :

1. Activation de l'électrophile (= le rendre + puissant, + pauvre en électrons)

2. Addition

3. Réaromatisation du cycle (cycle aromatique stabilise la structure)



1. CHLORATION

Activation :

$\square\text{AlCl}_3$ = acide de Lewis
idem avec Br_2 et FeBr_3

Puis addition \rightarrow intermédiaire de Wheland = complexe sigma réaromatisation



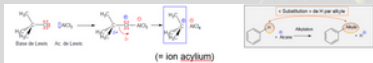
2. NITRATION E^+ : NO_2^+ = ION NITRONIUM

Formation (= activation) de NO_2^+ par mélange sulfonitrique ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)



3. ALKYLATION DE FRIEDEL-CRAFT

L'activation de l'électrophile passe par la formation d'un carbocation. Ensuite on a addition de l'électrophile et réaromatisation.



1. Que se passe-t'il si le benzène est déjà substitué ? Où se met le 2ème substituant (ortho-méta-para) ? ♥

- **Si 1er substituant +I (= inductif donneur)**
→ **activant** (2ème substitution + rapide → enrichit le cycle en électrons, active toutes les positions)

- **ortho / para directeur** (permet de former le carbocation le + stable)

Exemples : -CH₃

- **Si 1er substituant +M (= mésomère donneur)**

- **activant**

- **ortho / para directeur**

Exemples : -OH; -OR; -NH₂; -NH-C=O **amide** mais accroché par le N au cycle idem pour **acide carboxylique** si il est accroché par l'oxygène.

- **Si 1er substituant -I et/ ou -M**

- **désactivant** appauvrit le cycle en électrons et désactive toutes les positions




- **méta directeur** les positions sont toutes désactivées mais méta est la moins défavorable

Exemples : NO₂; acide carboxylique; -CN; -SO₃H, aldéhyde et cétone

⚠ HALOGENE (-I et +M) mais **DÉSACTIVANT ET ORTHO/ PARA DIRECTEUR**



2. Que se passe-t'il si le benzène est déjà substitué 2 fois? Où se met le 3ème substituant (ortho-méta-para)?

<ul style="list-style-type: none"> • Si les 2 substituants agissent en synergie 	<ul style="list-style-type: none"> • Si les effets sont opposés 	<ul style="list-style-type: none"> • Si encombrements stériques
<p>NB : en para NH₂ est bloqué par NO₂ : pas de fonctionnalisation possible</p>  <p>Activant ortho-para directeur</p> <p>Désactivant méta directeur</p>	<p>→ le substituant le + fort impose l'orientation</p>  <p>Activant ortho-para directeur</p> <p>Activant ortho-para directeur</p>	 <p>Activant ortho-para directeur</p> <p>Position encombrée, non favorisée</p> <p>Activant ortho-para directeur</p>