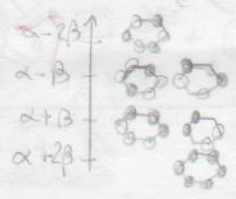


I / Aromaticité

Définition: structure à $4n+2 e^-$ conjugués sur le syst. π cycliq
 → 1) planéité du cycle 2) partiellement stable.

Benzène: cubitales et moy



II / Réactivité: Substitué électrophile aromatique SE_{Ar}

A) SE_{Ar}

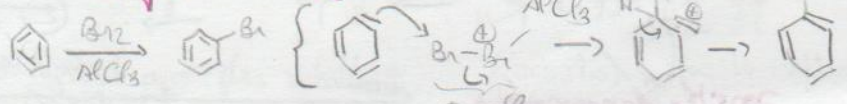
→ Intro: SX_y ; $X = N/E$ $y = 1/2$

Benzène réagit en e^- - substitué SE

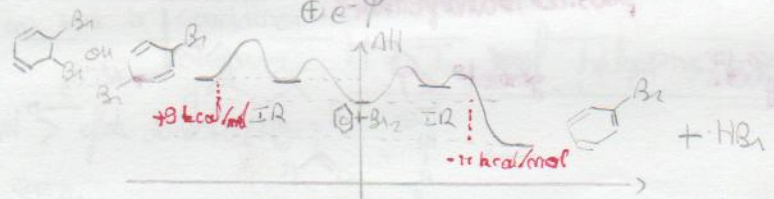
(E S_NAr par e^- (appauvri))

Pour réagir: e^- fort et catalyseur

Ex

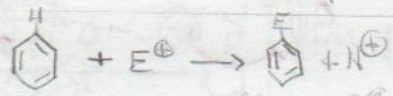


Prof. l. moy. éq:

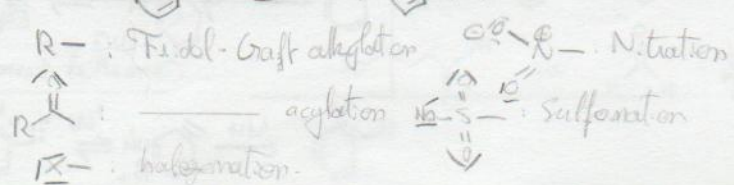


IR identiques. → tous les produits.

→ La réaction:

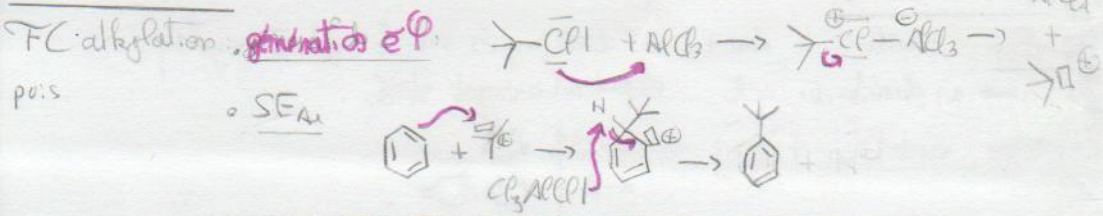


Type de esp:

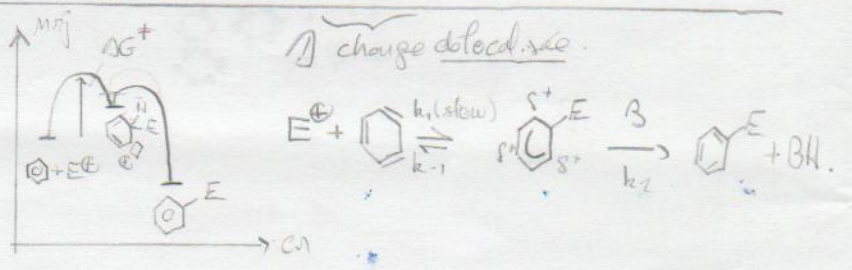


Difficulté = **génération de e⁻** (avec acide de Lewis)
 Diprotation de l'aromatique nécessite une **base faible**.

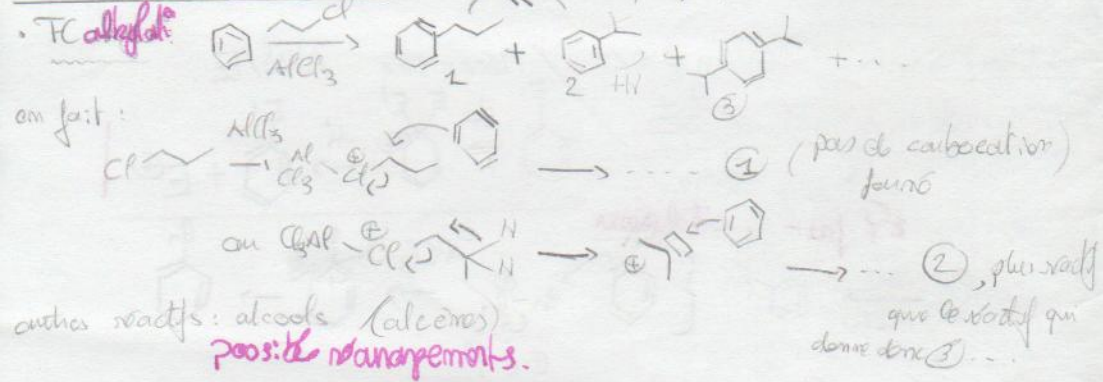
→ Mécanisme:



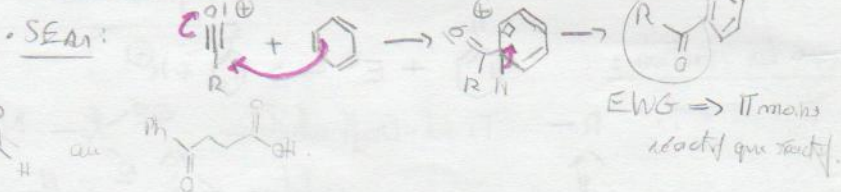
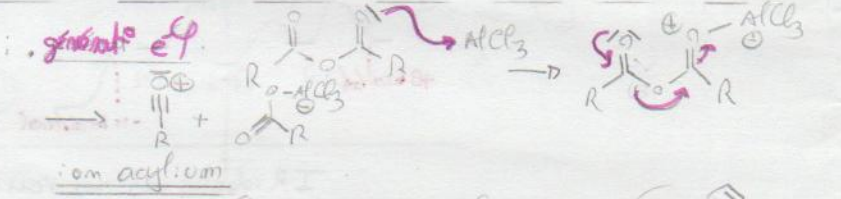
Préf. il maj. q.



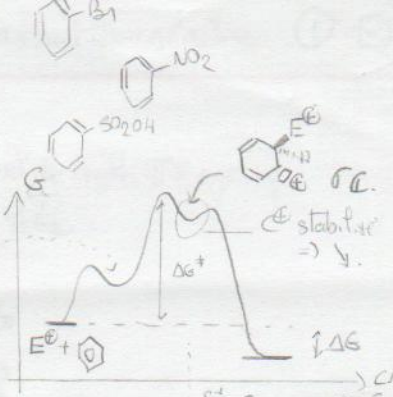
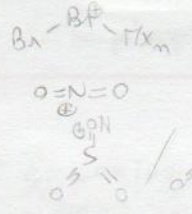
→ X sélectivité, ∃ problèmes:



• Acylation (FC): **génération e⁻**



Résumé : Bromation $Br_2/AlCl_3$
 Nitration $HNO_3 + H_2SO_4$
 Sulfonation H_2SO_4 conc ou $H_2SO_4 + SO_3$



+ FC
 → IR de Woodward, règle de

Kochel → Stabilité ET^+ , qui est facile à analyser de l'IR.

→ Activant et désactivant / effets des substituents.

Δ Em RITN: $\delta \uparrow$ avec $\delta \uparrow$ de l'indice = appauvrissement en e^- .
 on peut analyser le réactif car même donneur que l'IR.

→ idem en négatif Les activateurs (e^- donneur) orientent en ortho para alors que les désactivateurs (e^- accepteur / autres que X) orientent en meta.

→ Classification substituents.

e donneur	$-O^-$	$-NH_2$	$-OH$	$-Ph$	$-R$	$-CH_2Cl$	$-Cl$	H standard caractère (-I+I, -I+I)	EWG
	$-NR_2$	$-OR$	acide	$-CO_2^-$					
Ach	+M+I		+M-I ~+M	+I		$-NR_2^+$	$-COR$	$-N$	$-SO_3H$
							$-NO_2$		

→ Autres effets : per. N^{\oplus} regroupe les amines. protect^r p/ encombrement (ex. tert. alco).
 solvant

→ Réversibilité sulfonation et Alkyl^o de FC.

slide 32 -

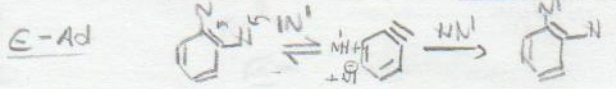
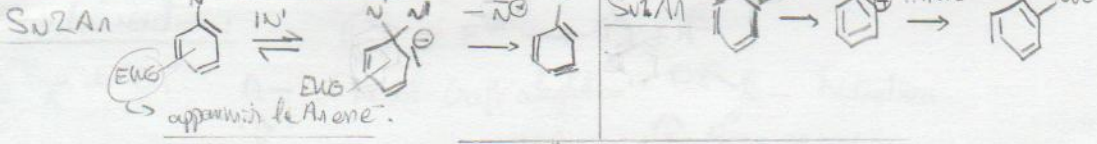
→ Product^r régiosélectif avec plus substituents.

effets directs d'orientation sont à combiner / compenser : $M > I$ sauf halogénures X.

et tout effet activant > effet désactivant.

B) Au delà de la SEAN.

→ Substitution^r aromatique.

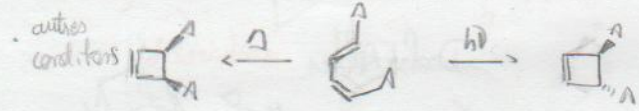
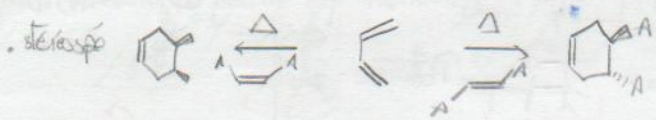
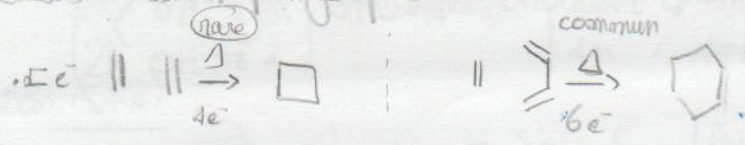


III / Reactivity of aromatic transition states: pericyclic reactions.

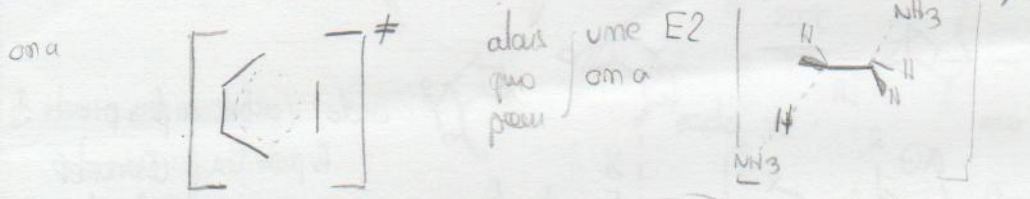
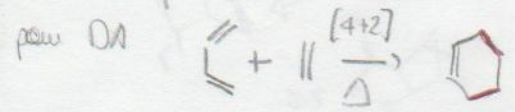
→ Intro:

Une réaction **pericyclique** implique un **ET#** avec un **cycle d'atome** et un **état orbitalaire** associé. Un réarrangement des σ et π a lieu, de fortes réactions sont **concertées**, en une étape (**concertée**) (**ET# aromatique**).

Les classes de réactions pericycliques:

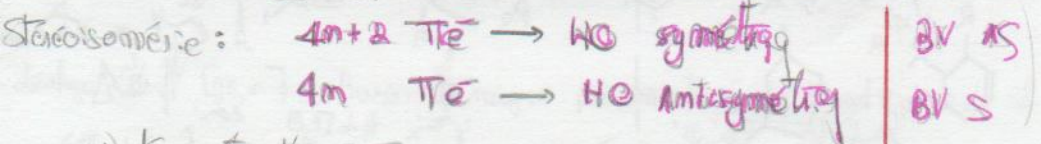


Analyse éniq: aromaticité de ET#



EKS $E = E_{\text{carte}} + E_{\text{ES}} + E_{\text{overlap}}$ d'intérêt.

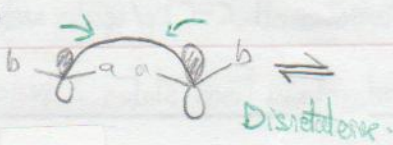
$\Delta E = \frac{k(\sigma_0 - V)^2}{E_0 - E_V}$ → réarrangement de H et B. at lobes paires/paires = extrêmes aux H/B.



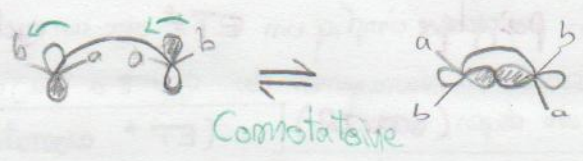
-1) décompte des $e^- \pi$

2) Dessin des orbitales

$4m+2$: symétrique



$4m$: Antisymétrique



⚠ Valable par voie thermique uniquement

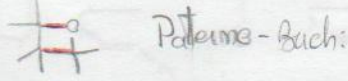
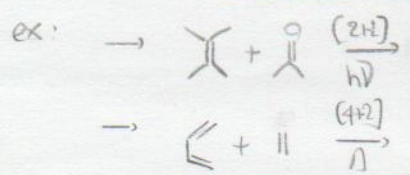
par voie h ν :

$HOMO \rightsquigarrow HOMO^* \sim LUMO$ (AS s. HO S) (S s. HO AS)

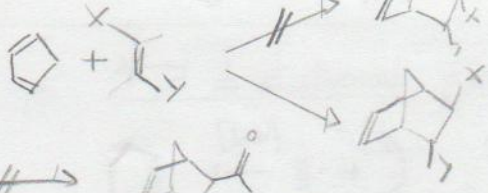
Cyclo Σ et R cyclo Σ

2 fragments $+ 2\sigma, - 2\pi$

$[m+m]$ addition qd m conj \oplus m atomes conj.



Diels-Alder



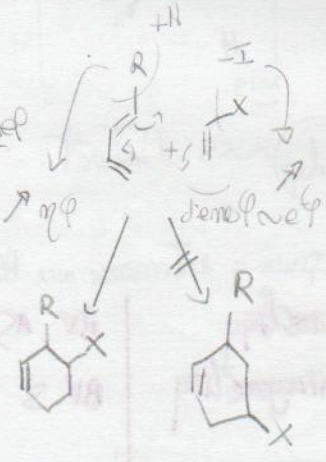
Aspect stéréochimique: facial

endo-exo:

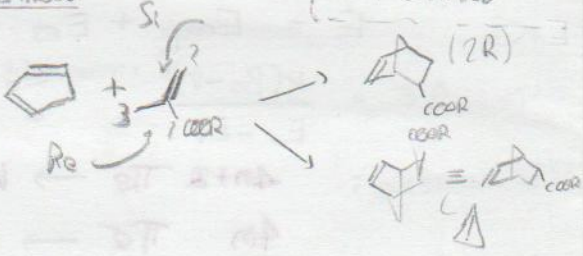


endo (subst. au plus proche de la partie la plus encombrée) \oplus la plus

Regioselectif



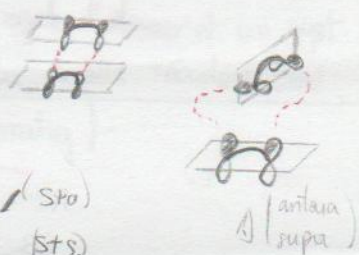
Enantiosélectif



⚠ Em Diels Alder : réaction du diene en s-cis
 Impédance des s-cis bloqués
 30 kJ/mol non

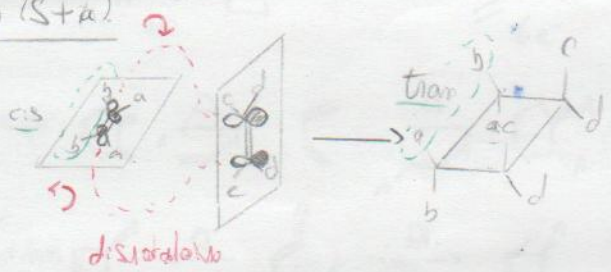
Retour sur stéréosélectivité

voie	NC	BV	Approche
4m+2	S	A	supra-supra
4m	A	S	supra-antara



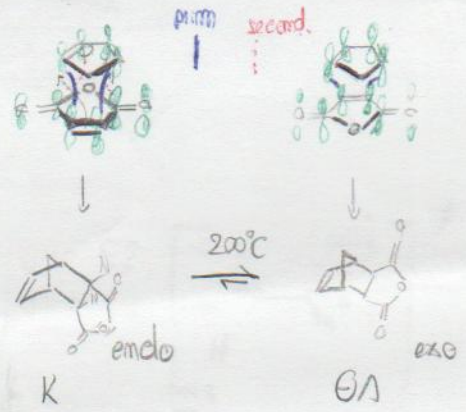
et par voie hv, règles opposées :
 4m+2 / (sra)
 4m / (sta)

Reaction (S+a)



Pour des réactions stéréosélectives
 les réactions (S+a) sont
 rares

Retour sur Endo-Exo en supra-supra



→ Réarrangements sigmatropiques [m,m] shift / décalage [m,m]

• réarrangement [1,3] : un radical (sans H) migre d'un bout du syst π à l'autre



• décalage / shift [m,m] : l'ancien σ migre par m atomes du 1er syst π et m de 2^{me}

