

# Les aromatiques

Définition = un aromatique est un hydrocarbure ou un hétérocycle contenant  $4n+2$  électrons dans un système  $\pi$  cyclique totalement conjugué.  
 ↳ e<sup>-</sup> non liants (premier du cycle)

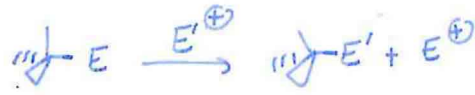
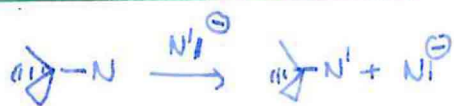
Conséquences:

- ils sont plats
- ils sont stables  $\Delta H^\circ = -35,5 \text{ kJ/mol}$  (aromaticité)

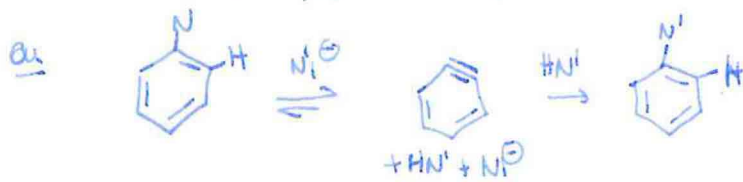
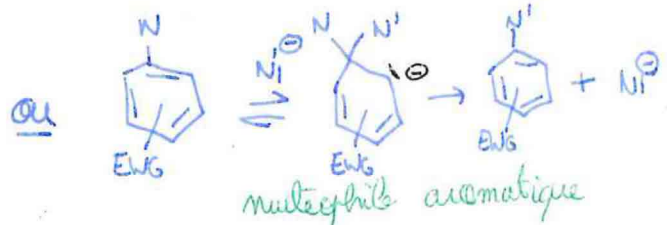
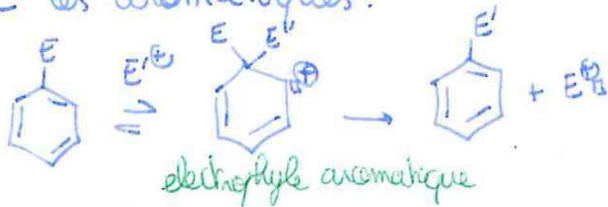
⊕ on allonge la chaîne ⊕ on rapproche les orbitales frontalières du niveau non liant

Réactivité = Substitution électrophile aromatique:

Mécanismes de substitution =

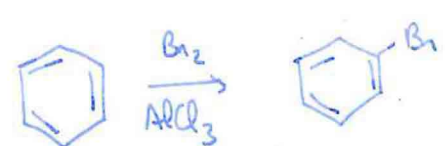


Avec les aromatiques:



Réactivité =

Aromatiques très stables, peu nucléophiles  $\Rightarrow$  les seules réactions possibles sont avec des électrophiles forts (catalyse, activation du pouvoir électrophile)

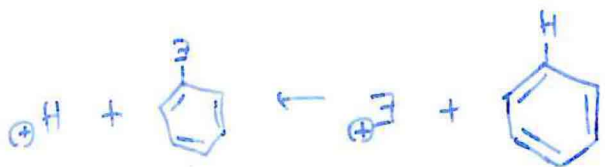


Mécanismes:



Substitution favorisée cinétiquement et thermodynamiquement (vs. addition)

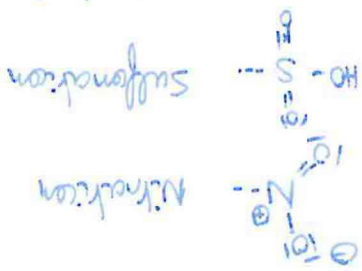
action de substitution aromatique électrophile :



selon le reactif ≠ nom :

R -- Friedel-Craft alkylation

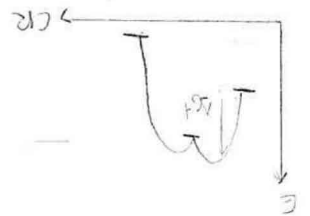
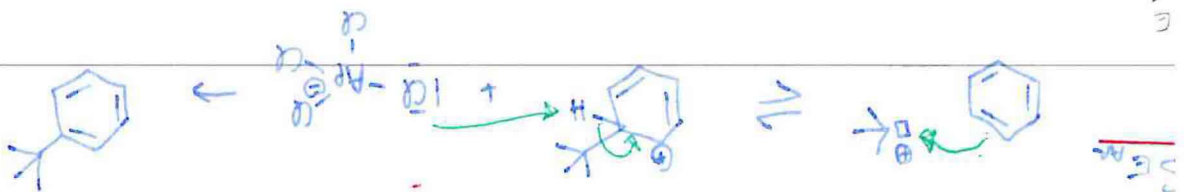
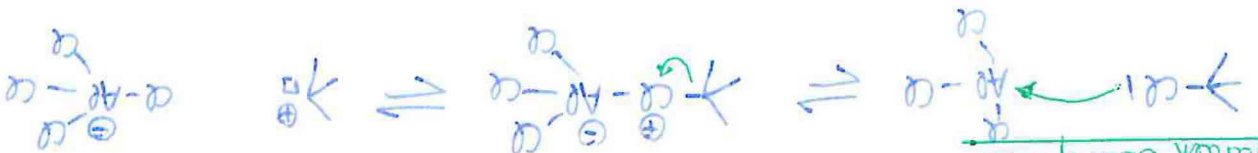
R -- Friedel-Craft acylation



la formation de E<sup>+</sup> nécessite souvent la présence d'un acide de Lewis en catalyseur. la déprotonation du cycle nécessite une base (souvent le réactant)

réactifs = Alkylation =

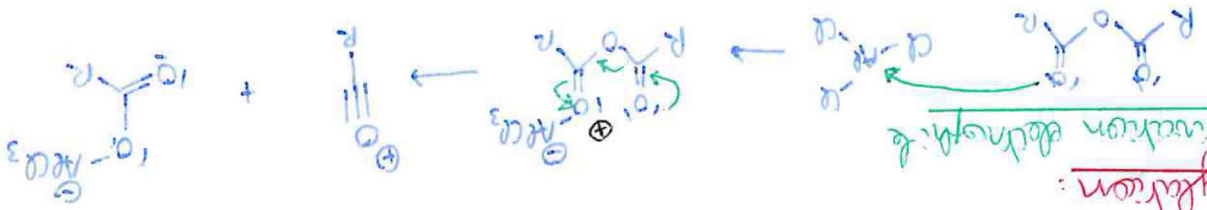
Alkylation électrophile :



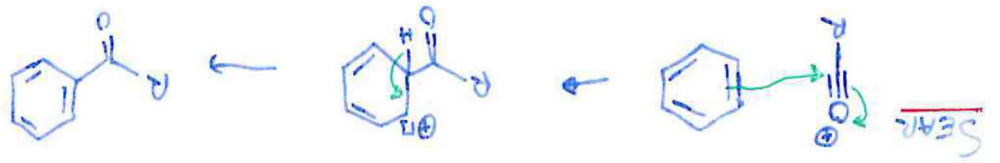
il y a des réarrangements car les cations primaires n'existent pas en solution. Eder alkylation multiple.

Alkylation :

Alkylation électrophile :



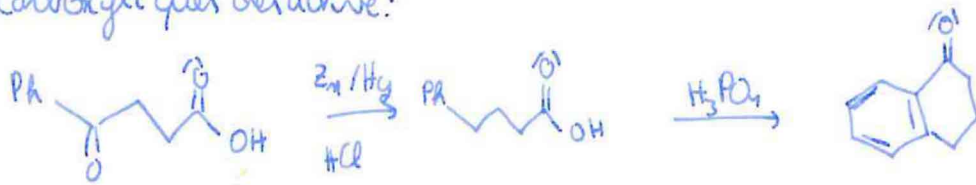
SEAR :



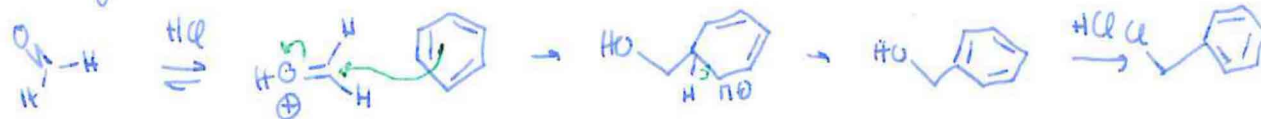
Autre exemple d'alkylation :

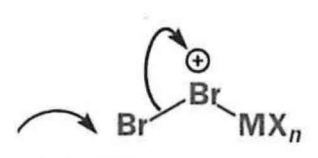
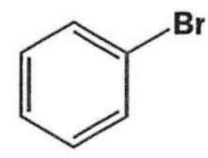
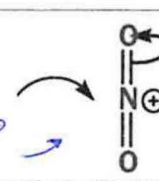
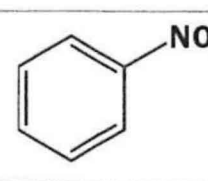
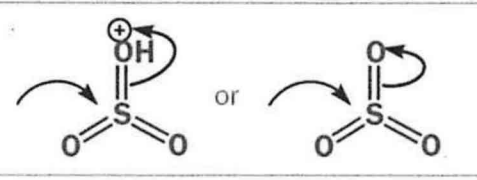
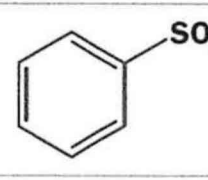
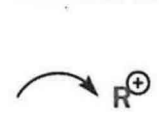
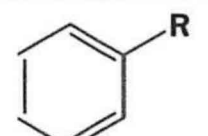
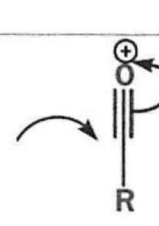
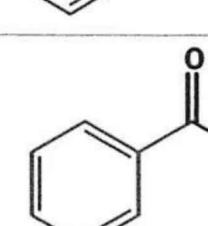
Autre donneur d'acyl:

acides carboxyliques desactivés:

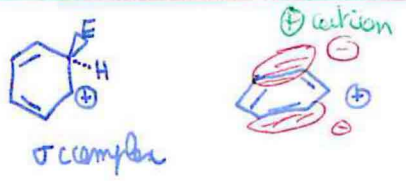


Aldehydes (C1)



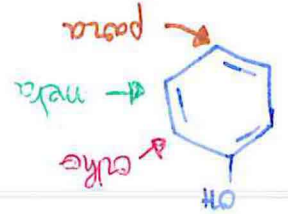
action	Reagents	Electrophile	Products
bromination	Br <sub>2</sub> and Lewis acid, e.g. AlCl <sub>3</sub> , FeBr <sub>3</sub> , Fe powder		
nitration	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
sulfonation	concentrated H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> or H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + SO <sub>3</sub> (oleum)		
Friedel-Crafts alkylation	RX + Lewis acid usually AlCl <sub>3</sub>		
Friedel-Crafts acylation	RCOCl + Lewis acid usually AlCl <sub>3</sub>		

intermédiaire de Wheland



Postulat de Hammond: ⊕ le complexe est stabilisé ⊕ la réaction va vite.  
 (contrôle cinétique, endothermique / état de transition tardif) ⇒ analyse de la stabilité des intermédiaires.

$E_i = E_{core} + E_{ES} + E_{overlap}$   
 ↳ répulsion entre nuages élec.    ↳ attraction charge/eff.    ↳ orbital



Tout les activateurs dirigent en ortho/para. Tout les deactivateurs dirigent

en meta EXCEPTÉ les halogènes.

↳ examine la stabilité des négatifs/intermédiaires avec résonance et dérivés

Substituants:

Activants = Donneur d' $e^-$ :

- OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>
- NHC(=O)R, -PR<sub>3</sub>, -CO<sub>2</sub>

(effet +M, +I)

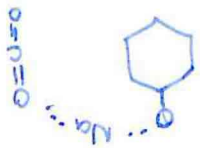
Desactivants = attracteurs d' $e^-$ :

- NR<sub>2</sub>, -NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H

(effet -M, -I)

Autres effets directs:

-Réserve de Na<sup>+</sup> = favorise ortho plutôt que para en faisant un pont:

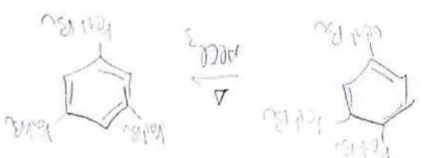


Effet de solvant: apolaire: destabilise l'intermédiaire

↳ y a seule formation

-Encastrement du groupe substituant: on peut encastrement

-Fait y avoir des effets de type:

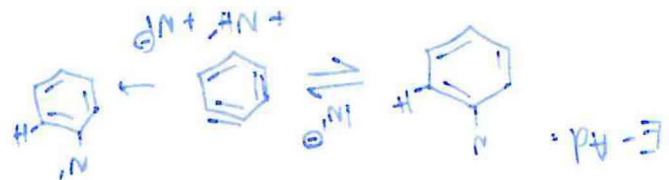
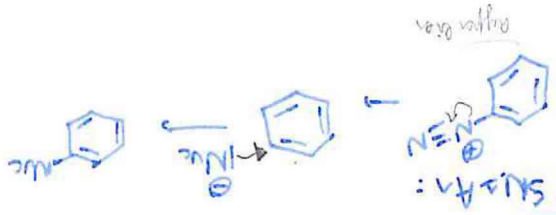
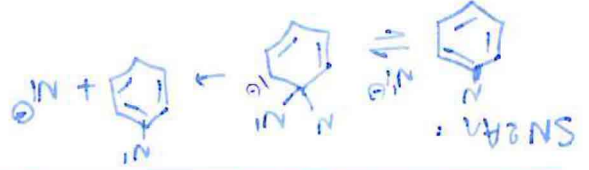


Competition entre effets =

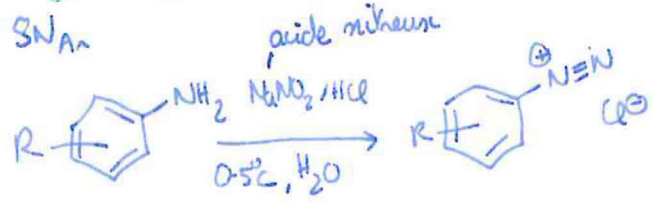
-On considère les effets électroniques avant les effets stériques.

-Effet activateurs toujours supérieurs aux effets deactivateurs.

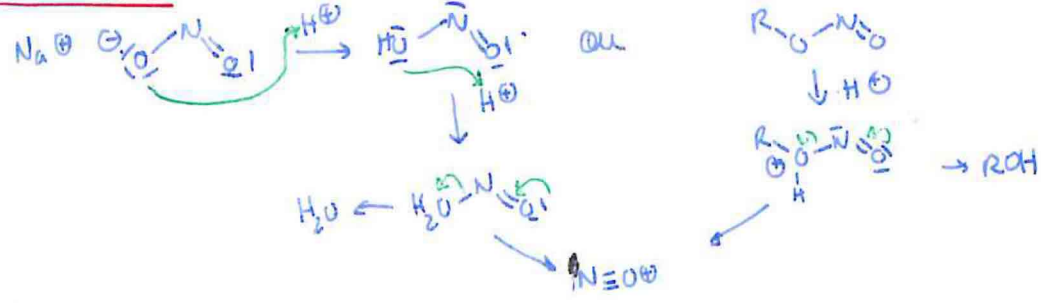
Au delà de la substitution aromatique électrophile



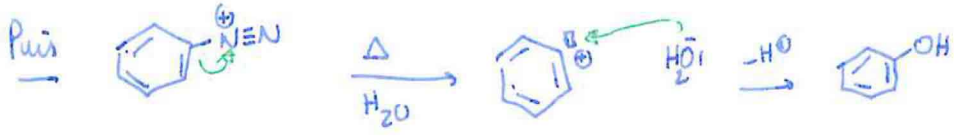
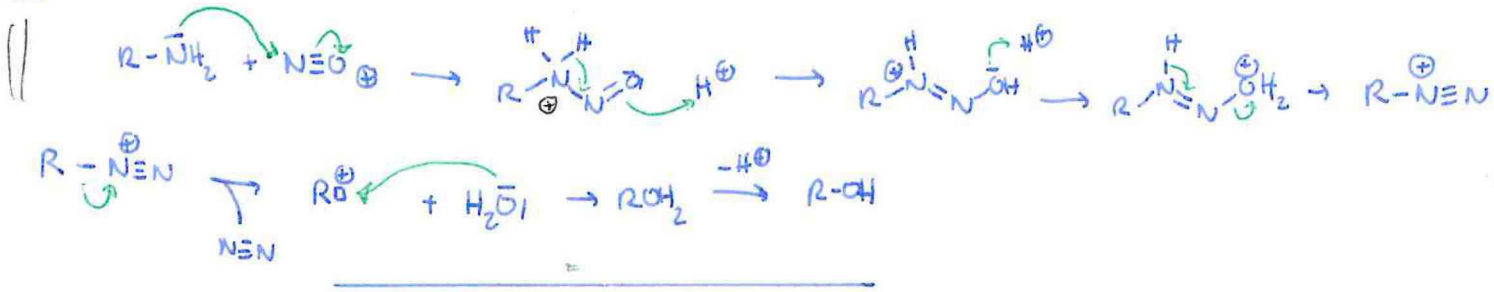
Asyldiazonium =



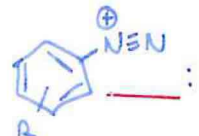
Mécanisme =



Puis



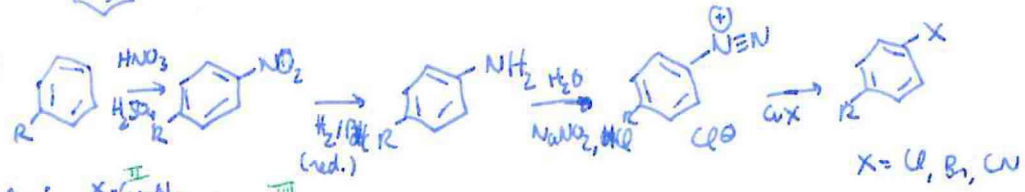
A partir de



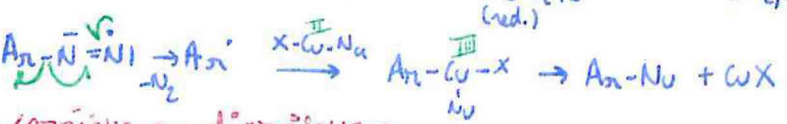
Iodine (KI, H<sub>2</sub>O)  
Sandmeyer =



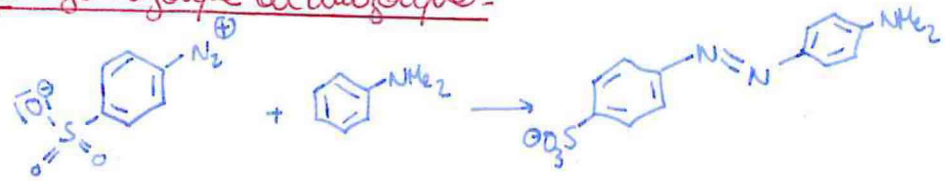
Chloride, Bromide



Mécanisme =



couplage azo / azoïque ou diazoïque =



Mécanisme :



Réaction de Schiemann =



# Reactivity of aromatic transition states = pericyclic reactions

réaction pericyclique = réaction qui fait intervenir un état de transition avec un cycle de piéche entre atomes et orbitales interagissant. Une réorganisation entre liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  se produit durant la cyclisation. C'est une réaction concertée qui se produit en 1 seule étape sans intermédiaires (état de transition aromatique)

## Claves de réactions pericycliques:

Une réorganisation des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  à lieu durant la cyclisation. On les classe selon le nombre d' $e^-$  qu'elles font intervenir.

Dans ces réactions c'est l'ensemble qui compte car les réactifs ne sont pas chargés (neutres). Puis on s'intéresse à l'impact HO-BV. Cette analyse est pertinente pour des états de transition précoces.

## Structure et formation de cycle électrocyclique:

### Stabilité:

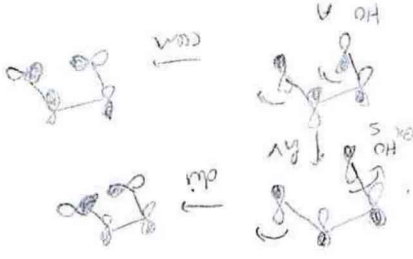
Les coefficients des atomes formateurs sont égaux en valeur absolue et sont maximums sur la HO qui peut diminuer.  $\Rightarrow$  le recouvrement est max. sur la HO.

### Pour une activation thermique:

Nombre d' $e^-$	Symétrie de la HO	Toraison
$4n+2$	S	dihédrale
$4n$	A	construite

### Pour une activation photochimique:

1 électron est transféré de la HO à la BV  $\Rightarrow$  la transition faite et opposée à celle d'une activation thermique  
 (car si HO: S  $\rightarrow$  BV: A  
 HO: A  $\rightarrow$  BV: S)  
 HO: A  
 HO: S



# Cycloaddition et cycloreversion

Une cycloaddition est l'union de 2 systèmes  $\pi$  plus petit et indépendants.  
 2 liaisons  $\sigma$  sont créées et 2  $\pi$  sont détruites → On fait référence à une cycloaddition par  $[m+n]$  addition.  
 atomes conjugués ← atomes conjugués de l'autre  $\Sigma$

## Stereochemical aspects

⚠ le diène doit pouvoir se mettre en s-cis. (l'autre est  $\oplus$  stable mais non réactive)

### Stereosélectivité faciale :

#### Supra-Supra

ou antiang / antiaric



#### Antara-Supra



Reaction activée thermiquement =

$$p+q = 4m+2$$

Reaction activée photochimique =  $p+q = 4m$

$$p+q = 4m \quad (A)$$

$$p+q = 4m+2 \quad (S)$$

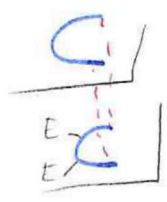
Dans une cycloaddition l'état de transition le plus bas en énergie correspond à celui avec une interaction stabilisante la  $\oplus$  forte entre les orbitales frontalières des réactifs.

Les cycloadditions  $1+2$  sont rares (réactions Hückel), rapides pour = cétones & hétérocumulènes (3 doubles liaisons consécutives avec un  $\oplus$  à l'extrémité)

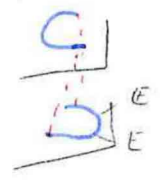


### Stereosélectivité endo / exo =

endo.



exo :



Sélectivité endo grâce à des interactions secondaires entre orbitales frontalières qui diminuent la barrière d'activation.

⇒ Produit endo est le produit cinétique.

## Réarrangements sigmatropiques

Un réarrangement sigmatropique est la migration d'une liaison  $\sigma$  d'une position dans le système conjugué à une autre, accompagné d'un réarrangement des

de nombre de liaisons  $\pi$  et  $\sigma$  reste constant.

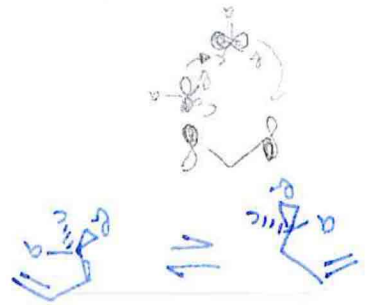
dans un réarrangement sigmatropique  $[i, j, k]$ , un substituant (souvent H) migre d'un bout du système  $\pi$  à l'autre.



Soit R-hydrogène se déplace à long du plan  $\pi$ -plan (Noyau) soit à long du système  $\pi$  (antarafacial) (SOMO en / SOMO pégéne) - angle occupé

Stéréosélectivité faciale =  
on peut aussi faire bouger tout un groupe =

Supra - Supra



Supra-antarca

$[4,5], 6e^-$ , rétro, rétro chaines

4 + 2 pour réaction HOMO.

Inverse photochimique.

Stéréosélectivité endo/exo =

état de transition =

"chair"

peut à être observé

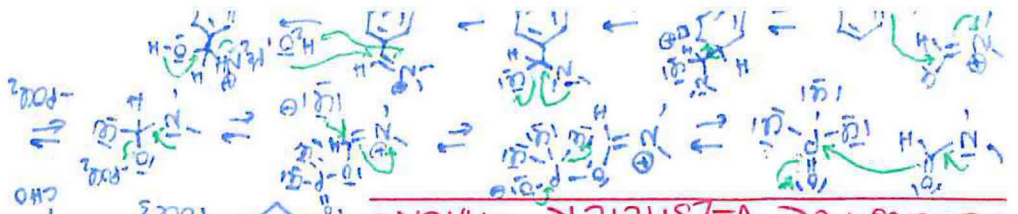
expérimentalement

Moqueur de la réaction = nature des liaisons

- substitution

- encombrement.

Reaction de VILSTIEER-HAACK =



meurt de Vilmeiger

invasion de rigne,

$[4,3], 4e^-$ , grands chain

4 + m pour réaction HOMO.