

BENZÈNE AROMATIQUES

BENZÈNE

Formule : C_6H_6

Groupe phényle : C_6H_5- ou $Ph-$

longueur de liaison :

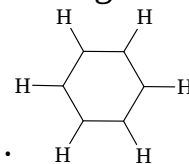
$CC = 140 \text{ pm}$

(intermédiaire entre $C-C$ et $C=C$)

$CH = 109 \text{ pm}$

angles 120°

Structure hexagonale

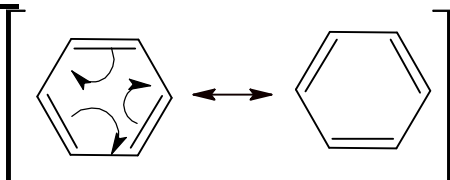


régulière :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -3300 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{hydrog}} H^\circ = -208 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

SYSTÈME II

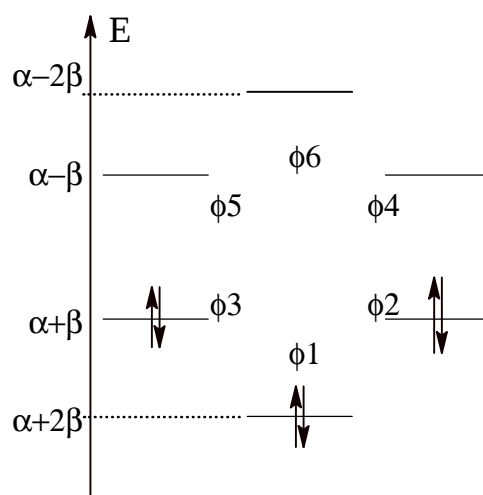


2 formules de même poids statistique donc
indice de liaison $CC = 1,5$ soit une liaison σ et $0,5 \pi$.

$E_{\text{conj}} = E_\pi - 3 E_- = 2\beta < 0$; le système conjugué est plus stable
que le système fictif non conjugué.

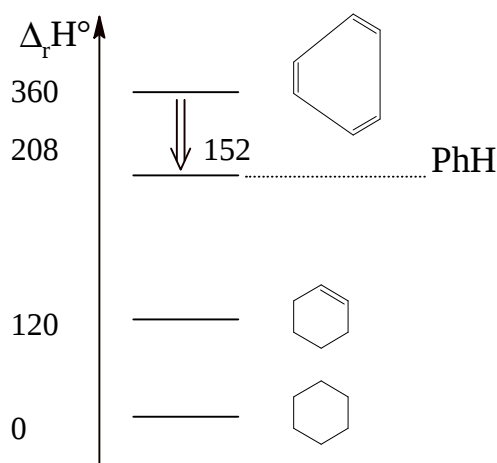
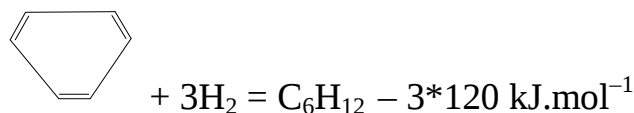
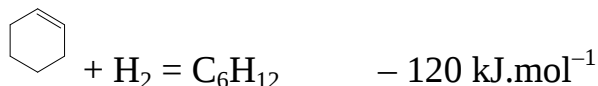
$E_{\text{arom}} = E_\pi - E_{\pi\text{linéaire}} = \beta < 0$; le benzène est aromatique car le
système conjugué cyclique est plus stable que le système
conjugué linéaire.

En théorie de Hückel simple :



ASPECT ÉNERGÉTIQUE

On compare :

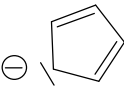
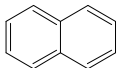
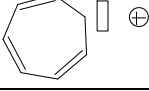
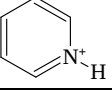
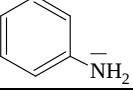
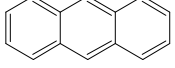
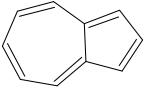


AROMATICITÉ

Règle de Hückel :

Un système est aromatique si et seulement si il est monocyclique, plan, et possède $4n+2$ électrons délocalisés **sur le cycle** (n entier naturel).

Rq1 : on peut "élargir" la définition historique aux cycles condensés, aux hétéro-atomes.
 Rq2 : aujourd'hui, un cycle est aromatique si ses protons résonnent vers 7-8 ppm.

	π	n		π	n		π	n		π	n
	6	1		6	1		6	1		6	1
	10	2		6	1		6	1		6* 8 en tout	1
	14	3		10	2					6	1

ORIGINE ET INTÉRÊT

Les aromatiques sont présents dans :

- certains pétroles bruts
- préparés par reformage catalytique (ex : $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$)

Il faut connaître : le benzène, le toluène (Ph-Me), le cumène (Ph-iPr), le styrène (Ph-CH=CH₂), le phénol (Ph-OH), l'anisole (Ph-OMe), le nitrobenzène (Ph-NO₂) et l'aniline (Ph-NH₂).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

TOXICITÉ Composés très stables et cancérigènes.

Les plus volatils sont les plus dangereux donc PhH est plus dangereux que PhMe.

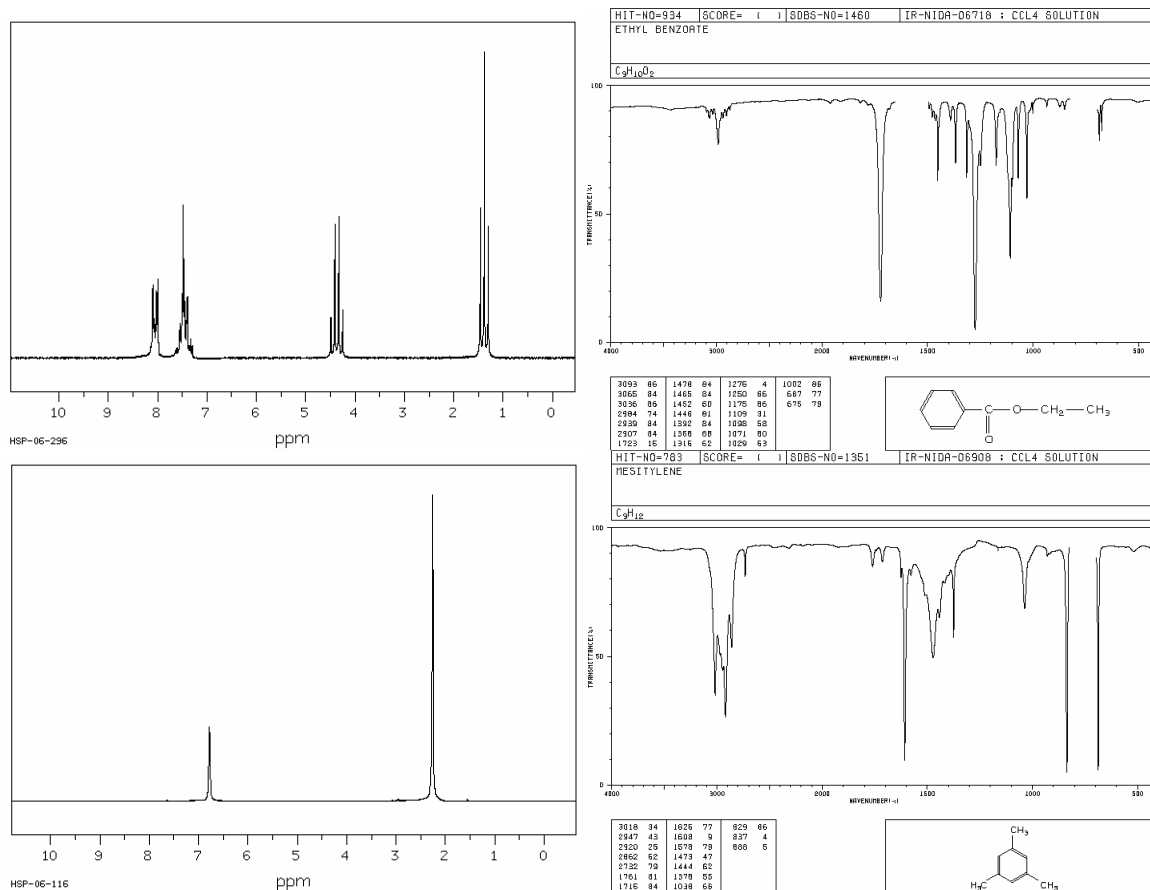
CONSTANTES PHYSICO-CHIMIQUES

- Composés **apolaires** sauf exceptions et **polarisables**
- Bons **solvants apolaires mais toxiques**
- Composés **peu solubles dans des solvants polaires**

Benzène : liquide incolore, $d = 0,88$, $n_D = n_{\text{verre}} = 1,50$

SPECTROSCOPIES

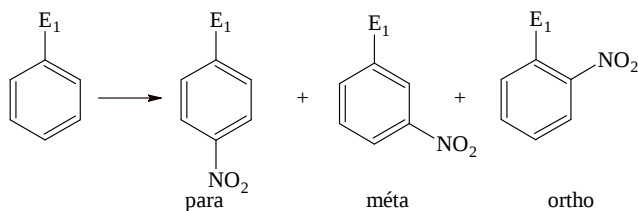
- IR : bande d'élongation de C-H vers 3100 cm^{-1}
 bande d'élongation de C=C vers 1600 cm^{-1} (abaissement par conjugaison, en général, 3 à 4 bandes)
- UV : existence de transition $\pi \rightarrow \pi^*$: absorbe vers 255 nm (penser aux révélateurs des plaques de CCM)
- RMN : H aromatique vers 7-8 ppm



REACTIVITE

Composés riches en électrons, stables donc **Substitution électrophile aromatique** avec catalyse.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX POUR LA NITRATION DE DÉRIVÉS AROMATIQUES



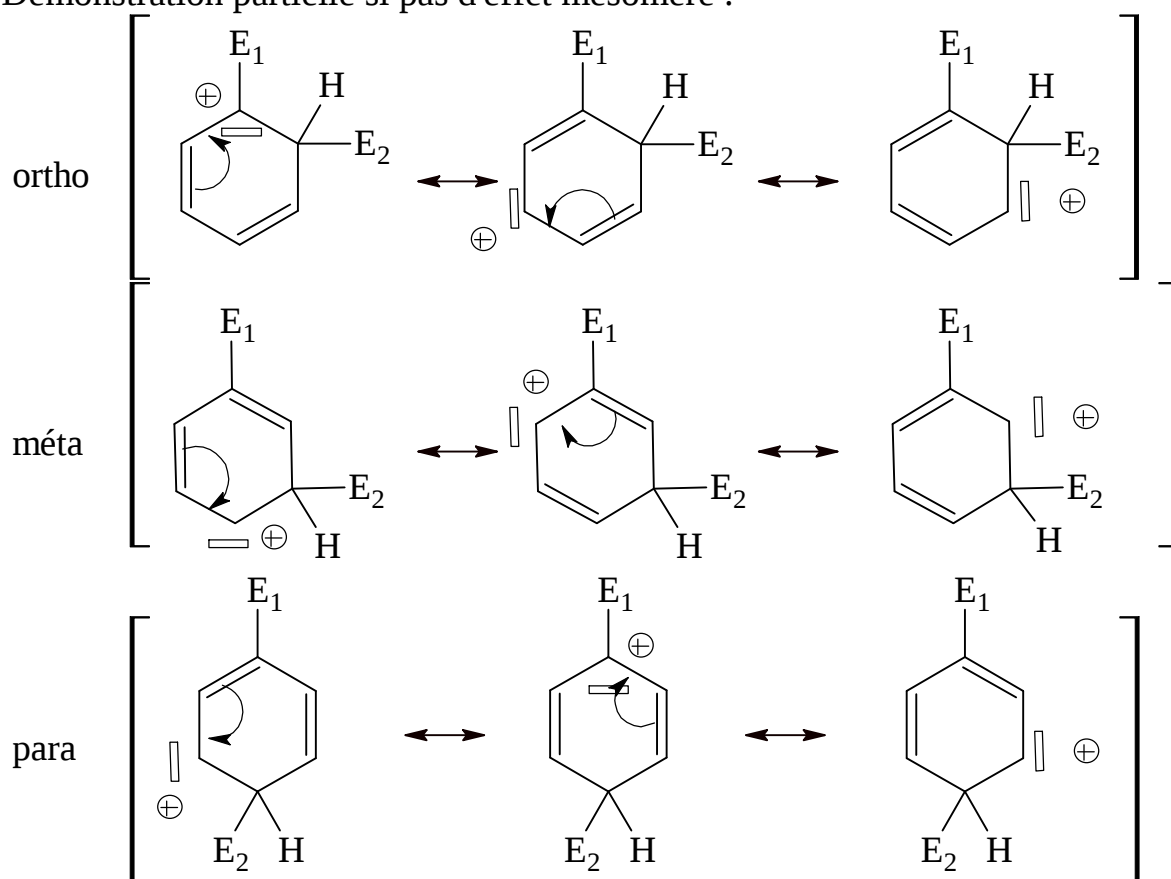
E ₁	Orientation			Vitesse relative
	% ortho	% méta	% para	
H-				1
Me-	56,5	3,5	40	24
tBu-	12	8,5	79,5	15,7
Cl-	29,6	0,9	68,9	0,3
-NO ₂	6,4	93,2	0,3	10 ⁻⁷
-COOEt	28,3	68,4	3,3	0,0004

RÈGLES DE HOLLEMAN

Les règles de Holleman ne sont valides que sous contrôle cinétique !

E ₁	Effet inductif	Effet mésomère	vitesse	orientation
F, Cl, Br	Attract FORT	Donneur Faible	Diminuée	o/p
OH, OMe	Attract Moyen	Donneur FORT	Augmentée	o/p
NH ₂ , NO	Attract Faible	Donneur FORT	Augmentée	o/p
Me	Donneur faible	Nul	Augmentée	o/p
CO, CN	Attract Faible	Attract FORT	Très diminuée	m
NO ₂ , SO ₃ H	Attract Moyen	Attract FORT	Très diminuée	m
⁺ NR ₃	Attract FORT	Nul	Très diminuée	m
CCl ₃ , CF ₃	Attract FORT	Nul	Diminuée	m

Démonstration partielle si pas d'effet mésomère :



Démonstration partielle si effet mésomère donneur de E1:

