

# LO n°24 : L'aromaticité : principe et réactivité (hétérocycles inclus). (L2).

## Prérequis :

- Théorie de Hückel
- RMN
- Réactions de base en chimie organique

## Bibliographie :

- OCP n°4
- OCP n°2
- Clayden
- ICO
- NTA

**Introduction :** Dans la grande classe des composés chimiques, le benzène a une réactivité très particulière qui est liée à ses propriétés physiques et chimiques. Cette chimie extrêmement riche et très utilisée pour la synthèse de médicaments comme les stéroïdes ou de nombreux composés à qui la rigidité du cycle permet une activité biologique précise. Nous allons voir comment définir l'aromaticité puis comment ce concept évolue avec d'autres dérivés aromatiques.

## I L'aromaticité

### 1 Le benzène

La structure du benzène, formule de Kékulé, particularité due à l'aromaticité.

○ On va définir le concept d'aromaticité

### 2 Règle de Hückel

Décompte des électrons pour hétérocycles, introduction de la nomenclature de quelques hétérocycles, aromaticité, antiaromaticité, planéité de la structure. définition de l'énergie de résonance. Diagramme de Frost-Musulin. Lien avec l'électronégativité. Regarder sur le logiciel Hückel.

○ Deuxième critère : thermo

### 3 Thermodynamique des hétérocycles

Enthalpies d'hydrogénation *OCP 4, Clayden*, montrer qu'en faveur de la formation de cycles, c'est un avantage.

○ Aujourd'hui, le critère prépondérant c'est la RMN.

### 4 RMN et aromaticité

*ICO p 295 Clayden p 1148,1157* proton internes blindés, externes déblindés, courant de cycle.

○ L'aromaticité dirige la réactivité des cycles aromatiques, on va donc voir son influence.

## II Réactivité des cycles aromatiques

### 1 Acido-basicité

Pyridine, pyrrole, thiophène etc .. *Clayden p 1149*

### 2 Substitutions électrophile aromatique

Bromation : *Clayden, OCP 2 p15*, réactivité comparée, intermédiaires de Wheland. *Clayden p1149-53*  
Passage par un oxyde pour la pyridine.

### 3 Substitutions nucléophile aromatique

Benzène *Clayden p593,599, OCP 4, ICO p326* (rendements) *Clayden p 1162*

○ L'aromaticité dirige la réactivité des cycles aromatiques, on va donc voir son influence.

## III Synthèse d'hétérocycles

### 1 Partie bonus

Lien avec la thermo.

**Conclusion :** On a vu les systèmes aromatiques simples à un seul cycle, mais il existe de nombreux autres hétérocycles aromatiques : porphyrine, bases azotées de l'ADN etc ... Ou richesse, de la chimie des espèces aromatiques.