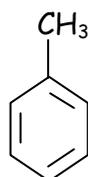


# Chapitre 4

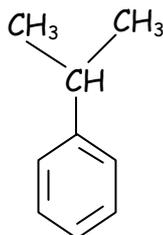
## Les hydrocarbures benzéniques

Un hydrocarbure aromatique est un hydrocarbure cyclique présentant  $4n+2$  électrons  $\pi$  en conjugaison ( $n$  : entier naturel).

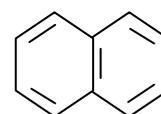
Un dérivé benzénique est un dérivé aromatique dérivé du benzène. Dans un tel cycle, les 6 liaisons sont identiques en raison de la délocalisation des 6 électrons  $\pi$ .



Toluène  
(méthylbenzène)



Cumène  
(isopropylbenzène)



Naphtalène

### 4.1. Propriétés physiques et spectroscopiques

Les hydrocarbures benzéniques ont une odeur assez caractéristique, parfois agréable à l'exemple de la vanille, du thym, du cumin, etc.

Leur densité est plus faible que celle de l'eau et ils sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont souvent très toxiques et parfois cancérogènes.

Les spectres IR des hydrocarbures benzéniques présentent des bandes d'absorption à  $\bar{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de valence de la liaison C-H et de nombreux signaux entre  $1500$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (C=C). Dans l'UV-visible, ils absorbent à  $\lambda \approx 200\text{-}300 \text{ nm}$

### 4.2. Propriétés chimiques

Le benzène possède 6 électrons  $\pi$  en résonance, ce qui lui donne une grande stabilité. Par conséquent, les réactions qui détruiraient cette stabilité ne peuvent pas avoir lieu (réactions d'addition difficiles et peu nombreuses).



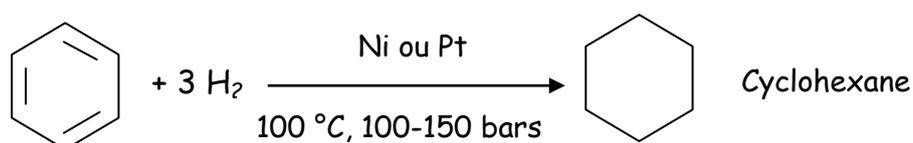
Les réactions de substitution électrophile ( $S_E$ ), par contre, sont faciles et nombreuses à cause de la forte densité électronique du cycle.

Les réactions d'oxydation très difficiles sur le cycle sont possibles sur les chaînes latérales.

### 4.2.1. Réactions d'addition

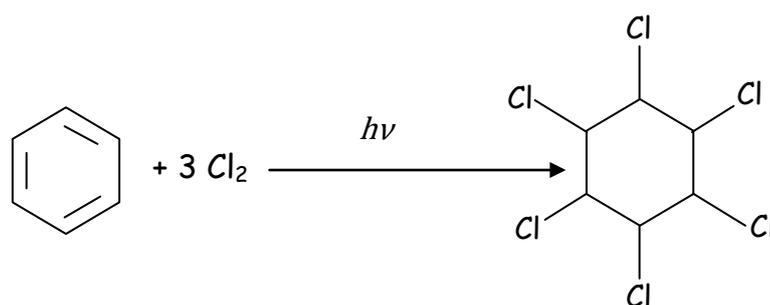
#### Réaction d'hydrogénation

Sous des conditions de pression et de température élevées et en présence de catalyseurs comme le Ni et Pt, on fixe trois molécules de H<sub>2</sub> sur le benzène. La réaction est toujours totale.



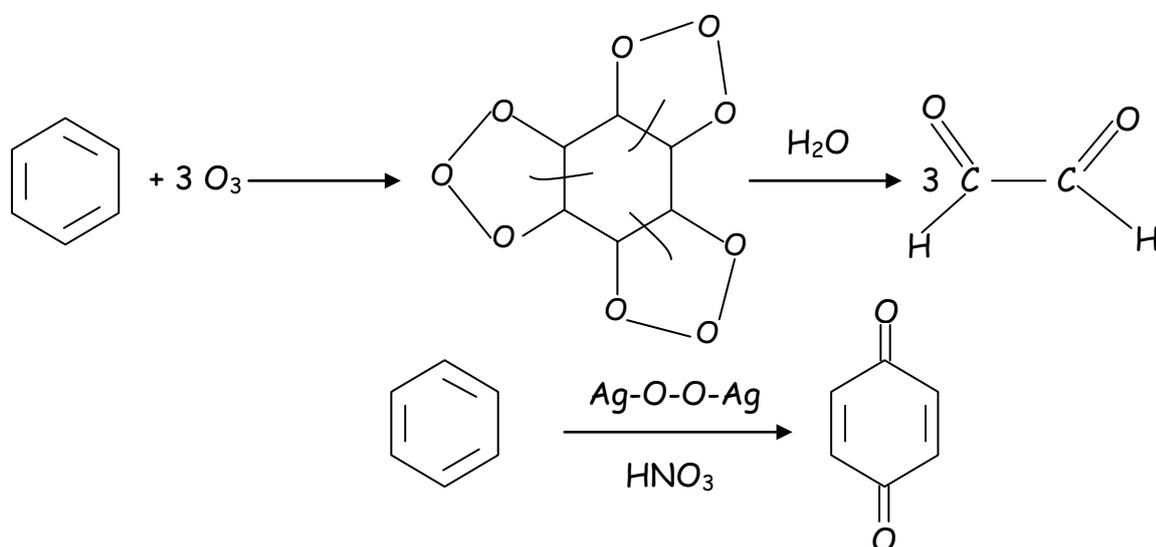
#### Addition des halogènes

L'addition de trois molécules de X<sub>2</sub> (surtout Cl<sub>2</sub>) se fait en présence de lumière par un processus radicalaire donc différente de la réaction d'addition des halogènes sur les alcènes qui est une addition électrophile (A<sub>E</sub>).



### 4.2.2. Réactions d'oxydation

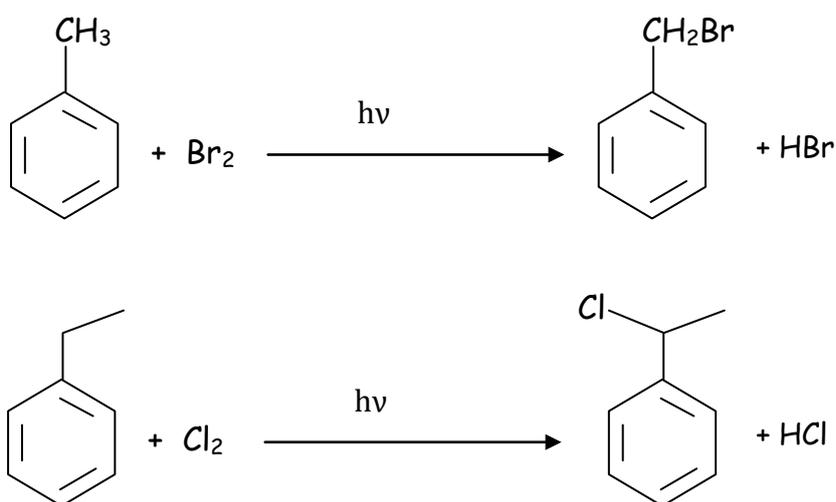
L'énergie de résonance considérable du benzène et de ses dérivés donne à ces composés une grande stabilité. Par conséquent, comme pour les autres réactions d'addition, les réactions d'oxydation sur le noyau de benzène sont très difficiles. Dans l'industrie, on effectue l'ozonolyse ou l'oxydation par le peroxyde d'argent.



### 4.2.3. Réactions des dérivés benzéniques substitués par une chaîne latérale carbonée

#### Réaction d'halogénéation

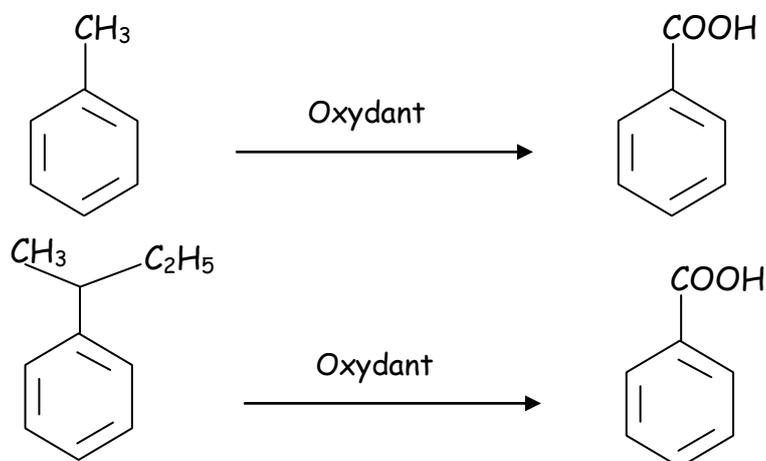
La réaction d'halogénéation s'effectue sur la chaîne latérale par un mécanisme de substitution radicalaire comme dans le cas des alcanes.

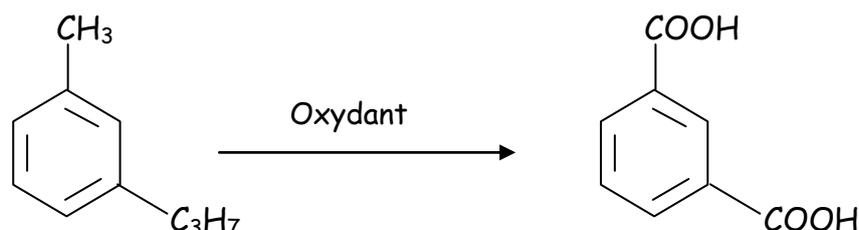


Dans cette deuxième réaction, on obtient le dérivé halogéné secondaire car on passe par la formation de l'intermédiaire réactionnel qui est un radical secondaire plus stable que le primaire.

#### Réaction d'oxydation de la chaîne latérale

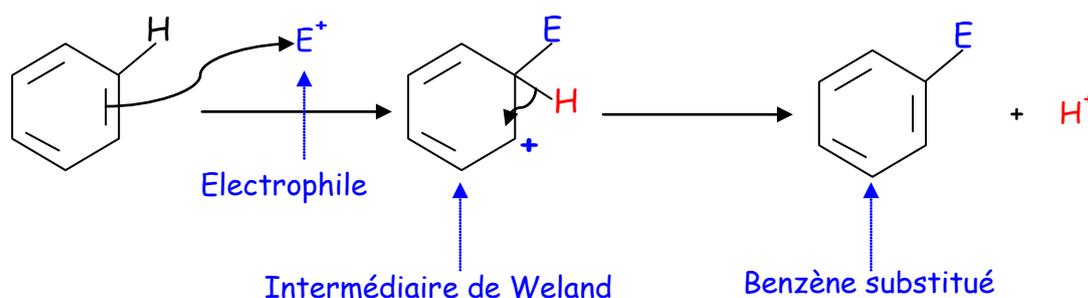
La réaction se fait en présence d'oxydants puissants tels que  $\text{KMnO}_4$  et  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  et la rupture se fait toujours en  $\alpha$  du noyau benzénique quel que soit le type de chaîne. On obtient alors un acide carboxylique.





#### 4.2.4. Réaction de substitution électrophile (S<sub>E</sub>)

Les composés aromatiques donnent des réactions de substitution électrophile car la présence des électrons  $\pi$  délocalisés, fortement polarisables, donne au cycle aromatique un caractère nucléophile. Par conséquent, l'action des réactifs électrophiles sur ces composés conduit à des produits de substitution d'un H par un électrophile E. Le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$  est conservé et la stabilité du cycle aromatique est un peu plus importante.



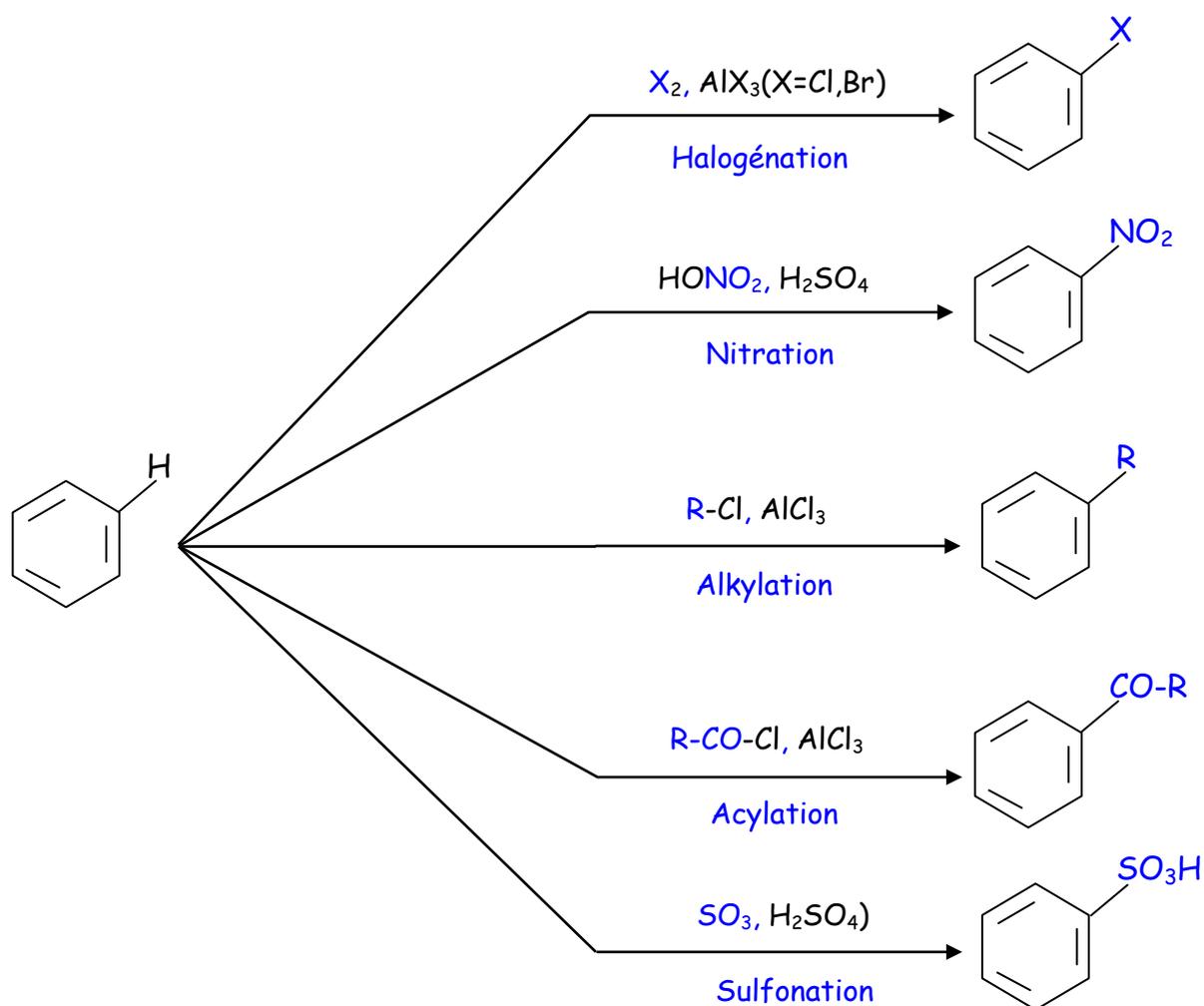
Le réactif électrophile peut être :

- ✓ Soit un électrophile ayant une lacune électronique
- ✓ Soit, d'une manière plus générale, une molécule possédant un atome à caractère électrophile (exemple : un composé insaturé polarisé, un dérivé halogéné).

Ces réactions de substitution électrophile S<sub>E</sub> sont effectuées en présence de catalyseurs qui sont :

- ✓ Soit des acides protoniques forts (exemple : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
- ✓ Soit des acides de Lewis dans lesquels le métal présente une lacune électronique (exemple : AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub>)

Le schéma suivant regroupe l'ensemble des réactions que nous allons étudier dans le cadre de ce cours :

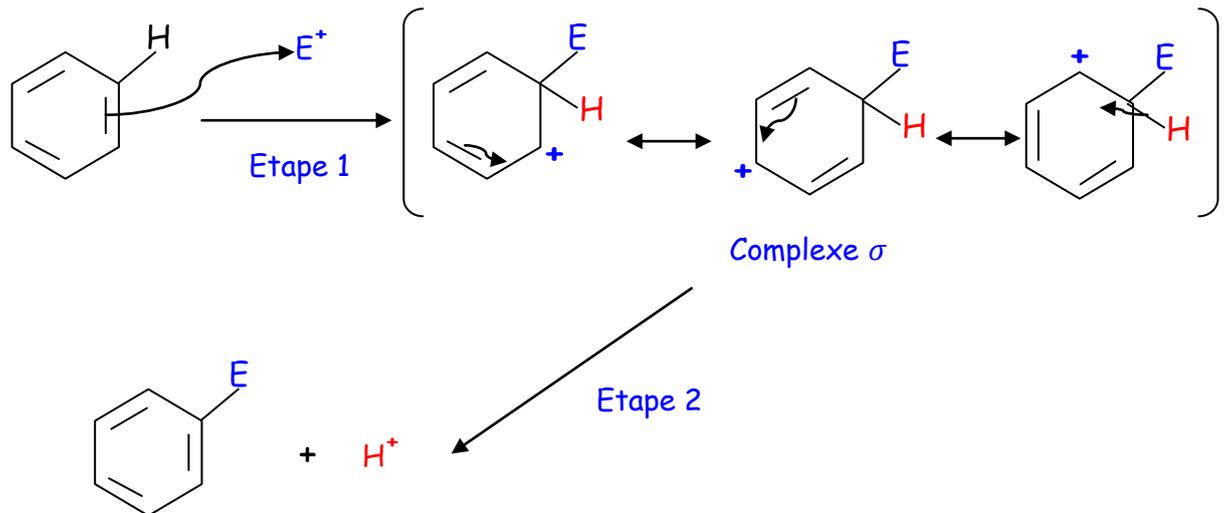


### Mécanisme général

Le mécanisme est identique pour toutes les réactions. Ce qui diffère d'une réaction à l'autre est la nature de l'électrophile. Il comporte deux étapes principales :

- ✓ Formation d'un intermédiaire de Weland ou complexe  $\sigma$ .
- ✓ Elimination d'un hydrogène qui restaure l'aromaticité du cycle.

Les différentes formes mésomères de l'intermédiaire de Weland formé contribuent à la stabilité du complexe.



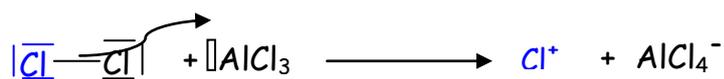
### Mécanisme de l'halogénéation

Afin de réaliser la réaction de bromation ou de chloration, un acide de Lewis est nécessaire, comme catalyseur de la réaction, pour polariser la liaison X-X et activer l'halogène en augmentant son électrophilie ( $\text{Br}^+$  ou  $\text{Cl}^+$  est formé).

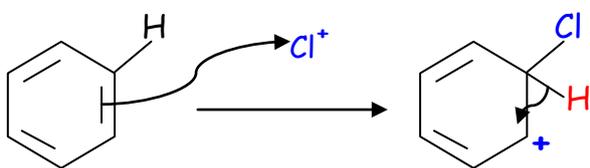
Pour la réaction d'iodation, l'ion iodonium est formé à partir d'un agent oxydant comme  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ .

### Réaction de chloration

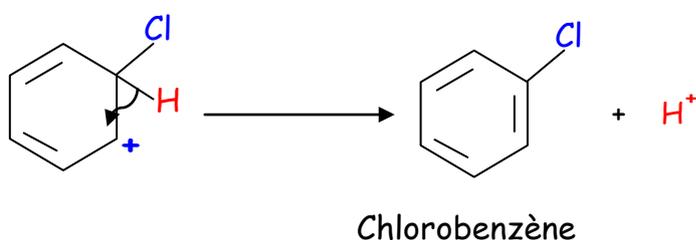
Etape 1 : Formation du réactif électrophile  $\text{Cl}^+$



Etape 2 (lente) : Formation de l'intermédiaire de Weland



Etape 3 (rapide) : Elimination d'un proton ; ce qui permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$  et l'obtention des produits de substitution.



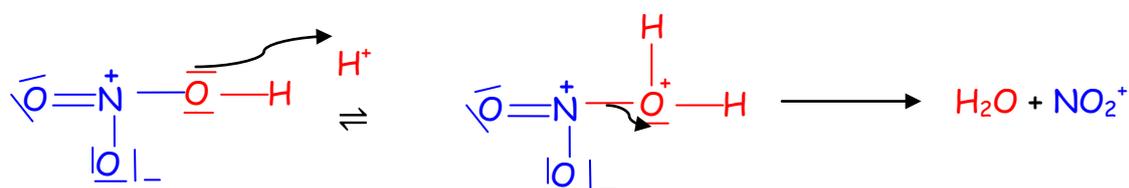
## Etape 4 : Régénération du catalyseur



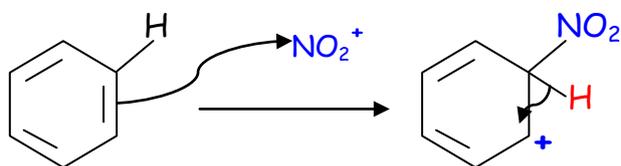
## Mécanisme de la nitration

Remplacement d'un hydrogène par un groupement nitro ( $\text{NO}_2$ ) sur le noyau aromatique.

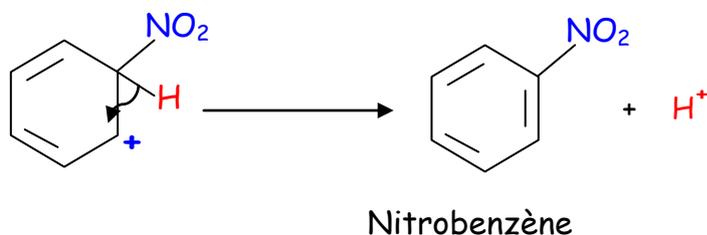
Etape 1 : Formation du réactif électrophile  $\text{NO}_2^+$  à partir de l'acide nitrique fumant  $\text{HNO}_3$  ou par action de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré sur  $\text{HNO}_3$  concentré.



Etape 2 (lente) : Formation de l'intermédiaire de Weland ; une fois formé,  $\text{NO}_2^+$  attaque le noyau aromatique pour conduire à un complexe  $\sigma$ , peu stable, mais dont l'existence a été mise en évidence à très basse température.



Etape 3 (rapide) : Elimination d'un proton ; ce qui permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$  et l'obtention des produits de substitution.



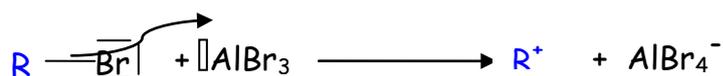
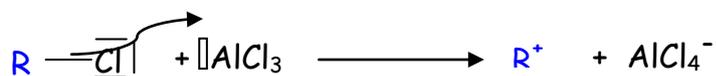
### Mécanisme de l'alkylation de Friedel-Crafts

Cette réaction est la fixation d'une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée. L'électrophile  $R^+$  est un carbocation obtenu à partir d'un halogénure d'alcool, d'un alcool ou d'un alcène.

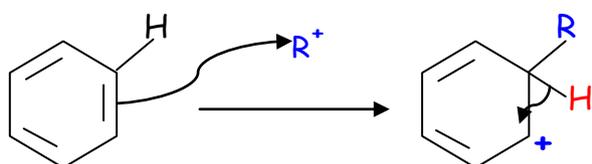
Le carbocation intermédiaire qui se forme peut subir un réarrangement (par migration d'un groupement) pour donner un carbocation plus stable.

#### Etape 1 : Formation du réactif électrophile $R^+$

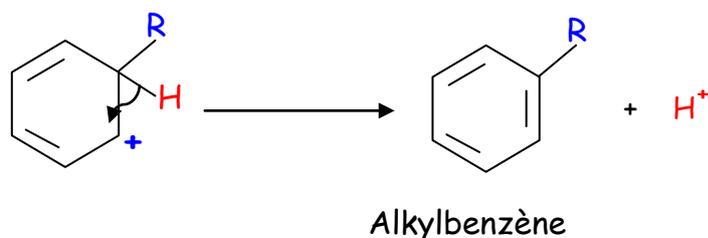
La liaison entre R et X est polarisée  $R^{\delta+}-X^{\delta-}$  mais il n'y a jamais de coupure spontanée. Un catalyseur qui est un acide de Lewis ( $AlCl_3$  ou  $AlBr_3$ ) est nécessaire pour faciliter cette coupure.



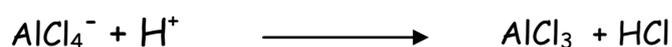
#### Etape 2 (lente) : Formation de l'intermédiaire de Weland



Etape 3 (rapide) : Elimination d'un proton ; ce qui permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$  et l'obtention des produits de substitution.



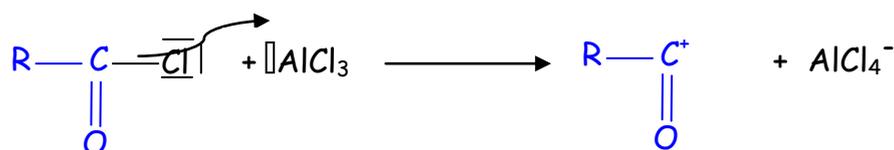
#### Etape 4 : Régénération du catalyseur



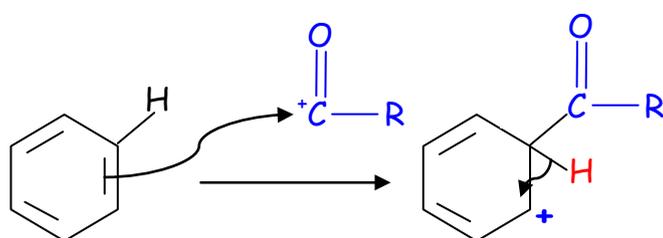
### Mécanisme de l'acylation de Friedel-Crafts

Cette réaction aussi nécessite un catalyseur (acide de Lewis) et un chlorure ou un anhydride d'acide qui est source de l'électrophile est un carbocation acylium  $R-CO^+$ .

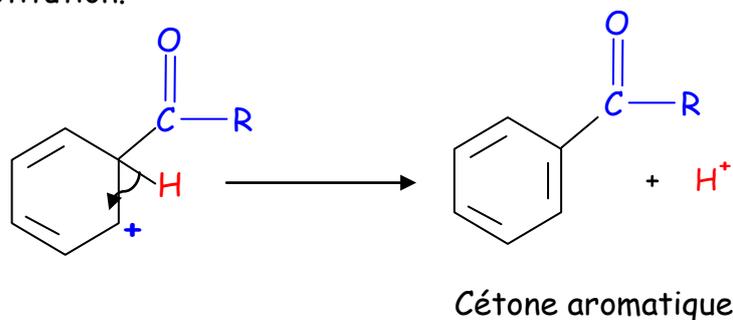
Etape 1 : Formation du réactif électrophile  $R-CO^+$



Etape 2 (lente) : Formation de l'intermédiaire de Weland



Etape 3 (rapide) : Elimination d'un proton ; ce qui permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$  et l'obtention des produits de substitution.



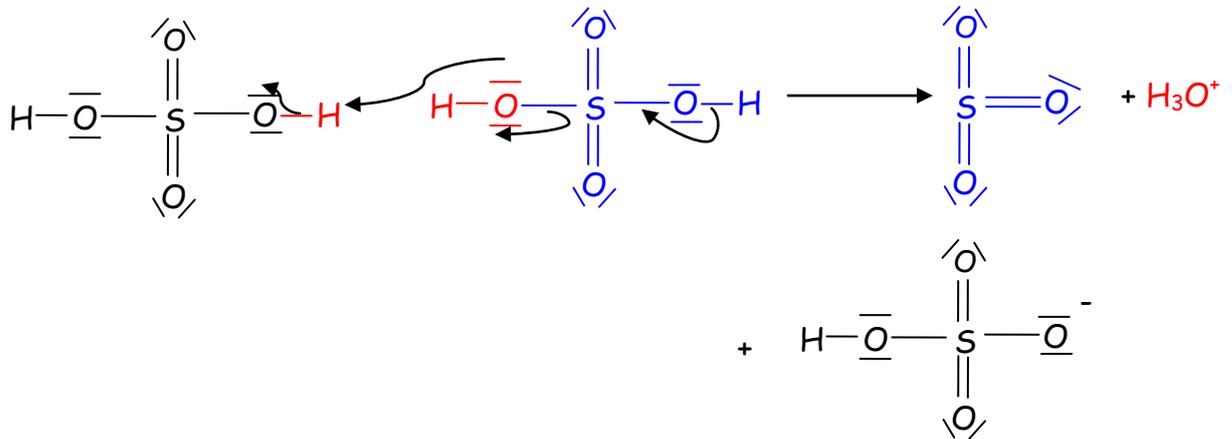
Etape 4 : Régénération du catalyseur



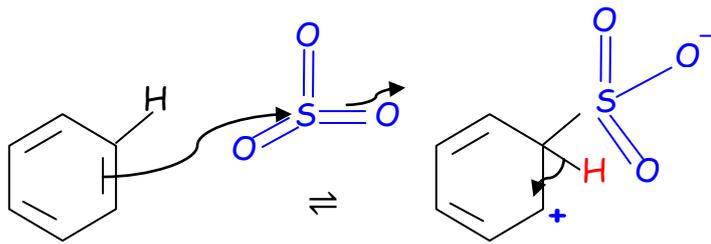
### Mécanisme de la sulfonation

Remplacement d'un hydrogène par un groupement  $\text{SO}_3$  sur le cycle aromatique

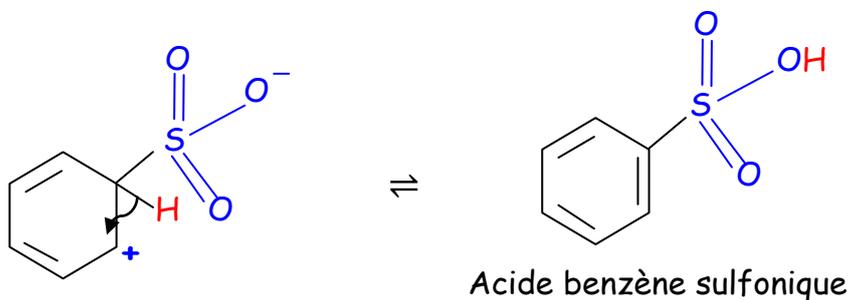
**Etape 1 :** Formation du réactif électrophile neutre  $\text{SO}_3$  qui est formé en milieu acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentré.



**Etape 2 (lente) :** Formation de l'intermédiaire de Weland



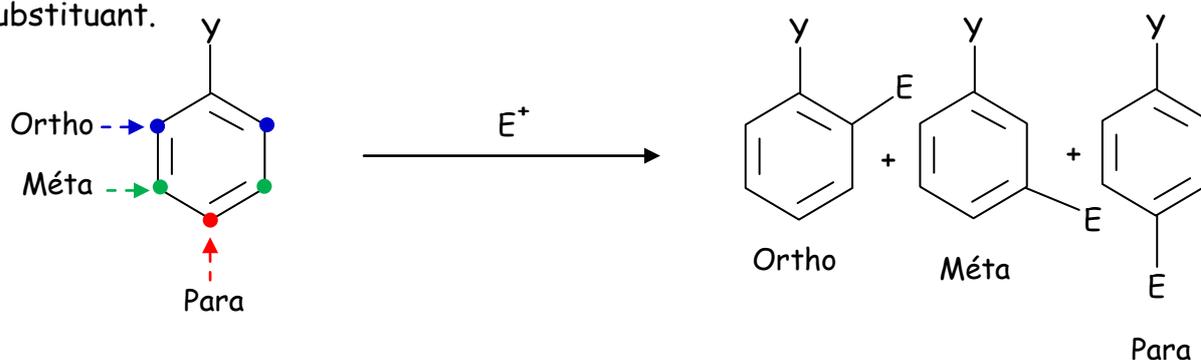
**Etape 3 (rapide) :** Elimination d'un proton ; ce qui permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$  et l'obtention des produits de substitution.



#### 4.2.4. Réaction de polysubstitution électrophile

##### Effets d'orientation et d'activation d'un substituant déjà présent sur le cycle

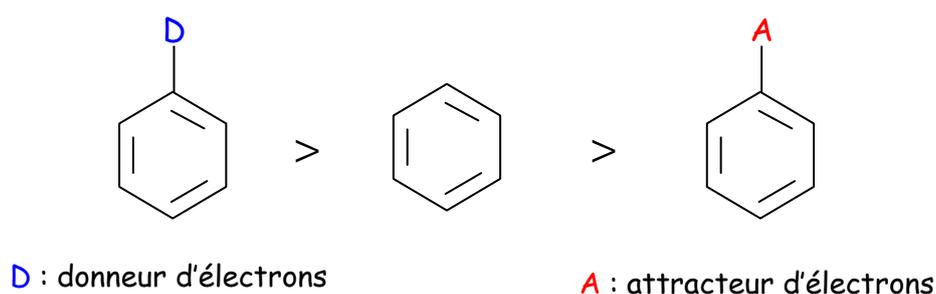
Lorsqu'on veut introduire un second électrophile E sur le cycle déjà substitué, la nature de ce premier substituant Y influence, selon sa nature, la réaction en activant ou en désactivant la réaction et détermine la position du second substituant.



Les groupements qui appauvrissent le noyau aromatique en électrons, attracteurs d'électrons, rendent le cycle moins réactif que le benzène et la réaction plus lente sont appelés **groupes désactivants**.

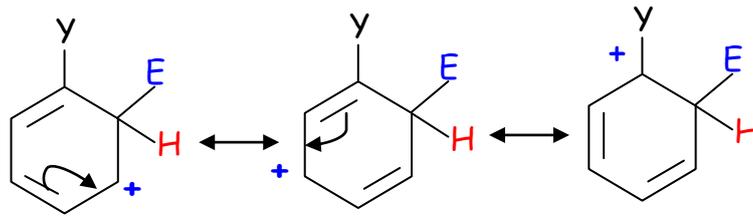
Les groupements qui enrichissent le noyau aromatique en électrons, donneurs d'électrons, rendent le cycle plus réactif que le benzène et la réaction plus rapide sont appelés **groupes activateurs**.

La vitesse de la réaction de substitution électrophile varie comme suit :



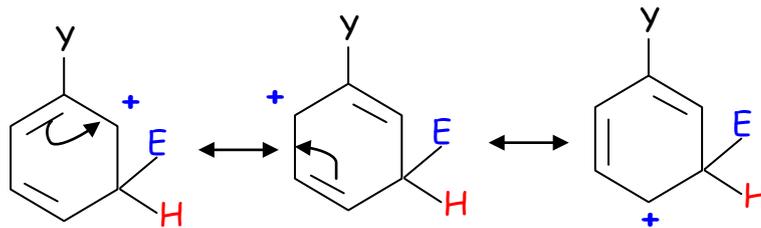
La position du second substituant donc la régiosélectivité de la réaction et sa vitesse sont imposées par la stabilité des intermédiaires de Weland mis en jeu.

On suppose une substitution en ortho



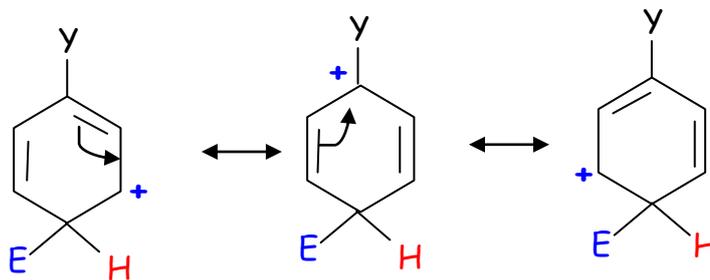
Forme mésomère  
Déstabilisée par Y attracteur  
Stabilisée par Y donneur

On suppose une substitution en méta



Pas de stabilisation particulière car sur le C portant Y, il n'y a pas de charge positive

On suppose une substitution en para



Forme mésomère  
Déstabilisée par Y attracteur  
Stabilisée par Y donneur

### Conclusion

- ✓ Si Y est un donneur d'électrons (+I/+M), les deux intermédiaires de Weland substitués en ortho et para sont les plus stables puisque l'effet donneur compense la charge positive qui apparaît sur le carbone portant sur le groupement donneur, ce qui n'est pas le cas pour l'intermédiaire méta où le groupement donneur ne peut pas participer à la délocalisation. Les groupements donneurs sont ortho et para-directeurs.

- ✓ Si Y est un attracteur d'électrons (-I/-M), les intermédiaires de Weland substitués en ortho et para sont défavorisés par le fait que leur structure comporte une forme mésomère dans laquelle la charge positive est proche du groupe attracteur. C'est donc l'intermédiaire méta qui est le moins déstabilisé par l'effet électroattracteur. Les groupements attracteurs sont méta-directeurs.
- ✓ Si Y est un halogène (-I/+M), nous sommes en présence d'un comportement particulier puisque les halogènes possèdent un effet (-I) qui appauvrit le cycle en électrons, donc désactivant mais ils possèdent aussi des doublets libres qui peuvent stabiliser le complexe de Weland lorsque l'électrophile se fixe en ortho ou en para. Les halogènes sont donc des groupements désactivants et ortho et para-directeurs.

### Les règles d'Holleman

Un groupement donneur d'électrons est activant, ortho et para-directeurs. L'orientation para étant en général favorisée.

Un groupement attracteur d'électrons est désactivant et méta-directeur.

Les halogènes sont désactivants et ortho et para-directeurs.

### Principaux groupements activants et désactivants

	Substituant	Effets électroniques	
Orho et para	-R	+I	Activant
	-OR : R=H et/ou alkyle -NR <sub>2</sub>	-I et +M	
	-F, -Cl, -Br, -I	-I et +M	
Méta	$\begin{array}{c} \text{---C---R} \\   \\ \text{R} \end{array}$ : R=H, alkyle, OH, OR -CN, -NO <sub>2</sub> , -SO <sub>3</sub> H	-I et -M	Désactivant
	-CF <sub>3</sub>	-I	
	+ -NR <sub>3</sub> : R=H et/ou alkyle		