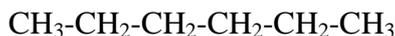


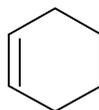
Les Hydrocarbures aromatiques

Introduction : Les arènes sont à distinguer des hydrocarbures aliphatiques qui ne contiennent pas de cycle et des hydrocarbures alicycliques qui forment un cycle mais non benzénique. Les arènes comportent donc au moins un cycle benzénique.

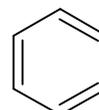
L'hexane



Le cyclohexane



Le benzène



Hydrocarbure aliphatique

hydrocarbure alicyclique

hydrocarbure aromatique

L'appellation d'hydrocarbure aromatique provient du fait que la plupart d'entre eux ont effectivement une odeur très prononcée. Mais le terme « aromatique » a actuellement un sens différent, qui ne fait plus référence à l'odeur : il définit un ensemble de caractères physiques et chimiques, que l'on trouve aussi dans des composés non dérivés du benzène.

I. Généralités

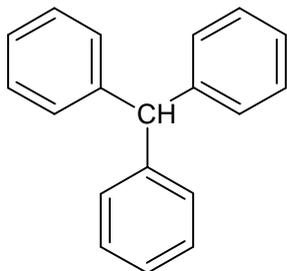
1. Définition

Un arène contient au moins un cycle benzénique.

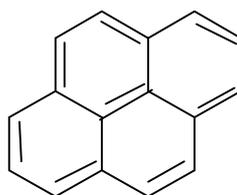
Deux catégories :

- les alkylbenzènes : cycles benzéniques indépendants, reliés entre eux par l'intermédiaire d'une chaîne aliphatique, ou directement par deux sommets.

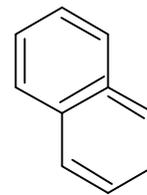
- Les arènes à noyaux condensés : les cycles benzéniques sont accolés.



Triphénylmétane : alkylbenzène



Pyrène : arène à noyaux condensés comme le **naphtalène**

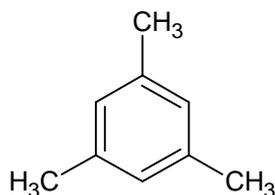


2. Nomenclature

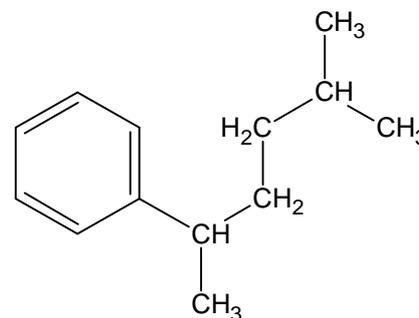
Elle est assez complexe, on se limitera à quelques exemples simples :

- dans certains cas, on cite les alkyles qui se « rattachent » au cycle benzénique.

- Dans d'autres, c'est le cycle benzénique qui est considéré comme substituant de l'hydrocarbure aliphatique, surtout si la chaîne carbonnée est longue.



le 2-méthyl-5-phénylhexane

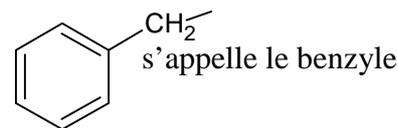


Le triméthylbenzène

Le groupe :

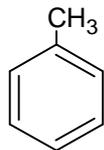


s'appelle le phényl alors que le groupe



s'appelle le benzyle

Quand au



il s'agit du toluène

3. Caractères physiques

- Selon leur masse moléculaire, les arènes sont liquides ou solides à température ordinaire

(benzène $\theta_F = 5,5^\circ\text{C}$ $\theta_{eb} = 80^\circ\text{C}$)

- Ils sont insolubles dans l'eau.

- Par contre, ils peuvent être de très bons solvants organiques

(benzène et toluène pour les corps gras et le caoutchouc...)

- Ils ont souvent des odeurs très marquées, le naphthalène ainsi que le benzène ont des caractéristiques. Par ailleurs, l'anis, le cumin, et d'autres épices, ont une structure benzénique associée à diverses fonctions qui leur confère une odeur singulière.

- Le cycle benzénique absorbe dans l'UV vers 255-270 nm.

- Il présente une bande de vibration d'élongation des C-H vers $3100-3300\text{ cm}^{-1}$ et une bande de vibration de déformation du « plan cyclique » vers $650-900\text{ cm}^{-1}$

- En RMN, le signal des protons benzéniques, très déblindés, apparaît vers 6,5-8,5 ppm. Le benzène lui-même se retrouve vers 7,27 ppm.

- Enfin, le benzène est molécule plane, dont la longueur de liaison C-C est de 0,146 nm, intermédiaire entre la simple liaison 0,154 nm et la double 0,135 nm.

On a longtemps représenté le benzène avec la dislocation des électrons, les doubles liaisons n'étant pas figées à un endroit précis, mais ça n'est plus à la mode !



4. Réactivité

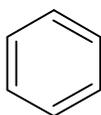
- Comme les doubles liaisons ne sont pas localisées, cela confère au benzène une grande stabilité, donc malgré le caractère apparemment non saturé du cycle benzénique, les réactions d'addition sont très difficiles et donc peu nombreuses.

- Par contre, les réactions de substitution d'un hydrogène du cycle par un atome ou groupe d'atomes, sont assez faciles à réaliser. Elles se font en présence de *réactifs électrophiles* en raison de la forte densité en électrons au centre du cycle.

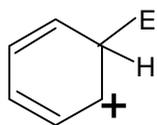
II. Réactions de substitution électrophile

1. Principe général du mécanisme

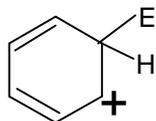
- Attaque du site nucléophile du benzène sur le réactif électrophile :



- L'intermédiaire obtenu, appelé intermédiaire de Wheland, est stabilisé par résonance :



- Cet intermédiaire est très réactif, il expulse un proton avec régénération du cycle benzénique :

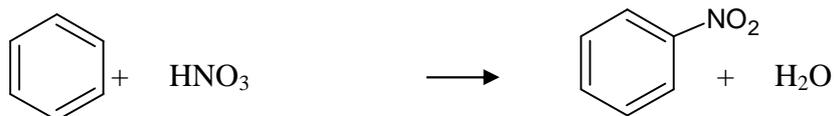


Profil énergétique :

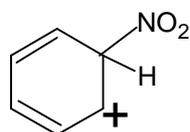
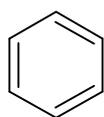
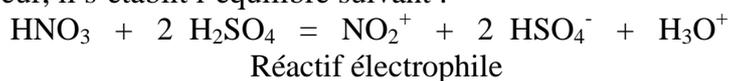


2. Nitration (par l'acide nitrique)

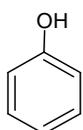
- Bilan :



- Mécanisme : cette réaction se fait souvent avec un mélange sulfonitrique, l'acide nitrique est le réactif et l'acide sulfurique le catalyseur, il s'établit l'équilibre suivant :



Remarque : quand le cycle est fortement activé par la présence d'un groupe donneur d'électrons (comme

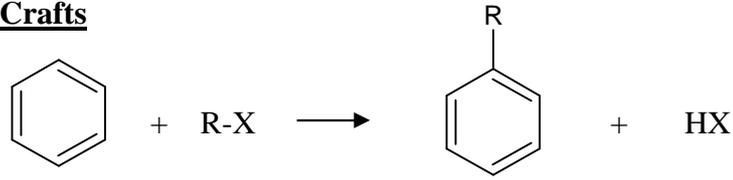
OH dans le phénol ) on peut utiliser simplement l'acide nitrique : $2 \text{HNO}_3 = \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

3. Réactions de Friedel et Crafts

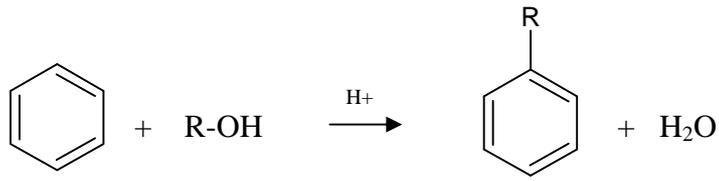
Deux types :

a. Alkylation :

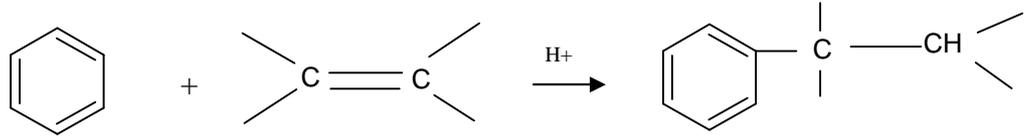
(1)



(2)

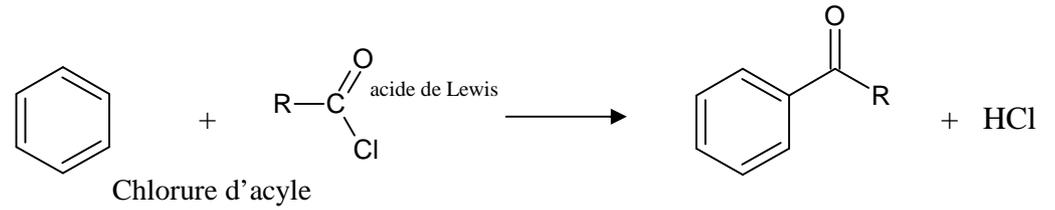


(3)

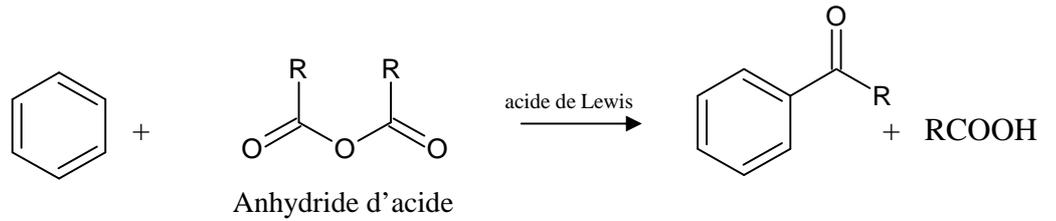


b. Acylation

(1)



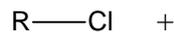
(2)



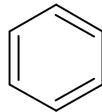
Mécanisme :

a. Alkylation

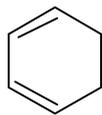
(1) avec l'acide de Lewis :



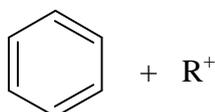
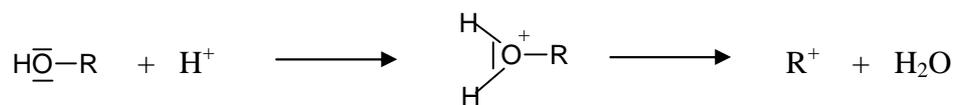
Attaque électrophile du benzène :

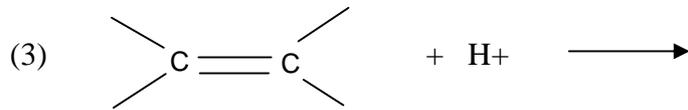
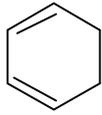


Réarrangement :



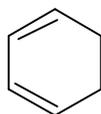
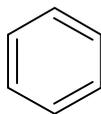
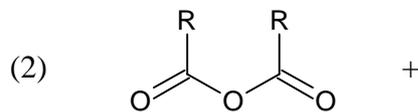
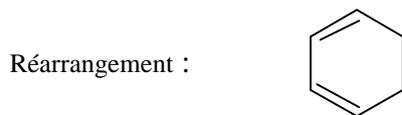
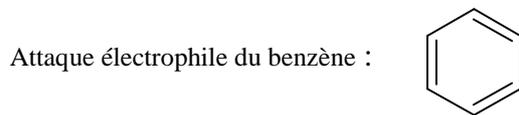
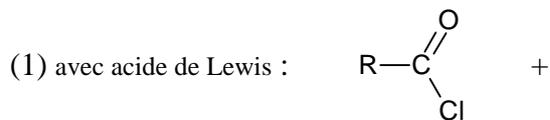
(2)





Dans ce dernier cas, traiter l'exemple de la réaction du benzène avec le propène, en milieu acide H⁺.

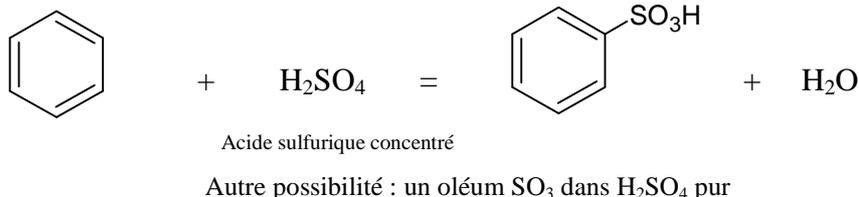
b. Acylation



4. Halogénéation (sans mécanisme)



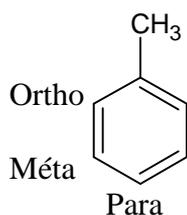
5. Sulfonation (Sans mécanisme)



III. Polysubstitution

Une première substitution sur le benzène se fait sans problème d'orientation puisque tous les carbones sont équivalents.

Par contre la seconde substitution peut se faire en : ortho, méta ou para



De façon empirique, sur la base de résultats expérimentaux, la seconde substitution est régiosélective et elle dépend du groupe substituant déjà présent :

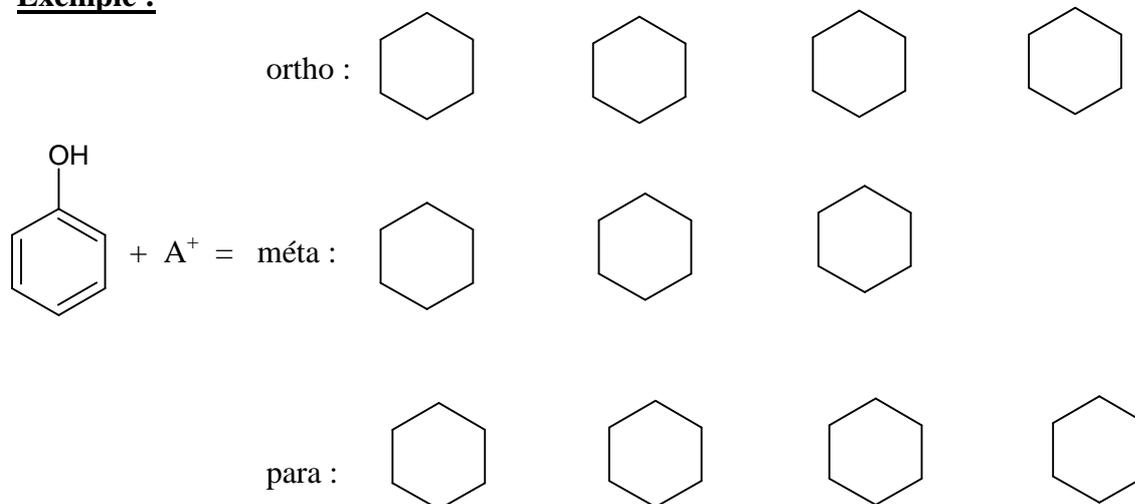
Règle d'Holleman :

- Si le 1^{er} substituant est activant, il oriente la 2^{de} substitution en **ortho** et **para**, préférentiellement ; les groupes activants : **-OH**, **-NH₂**, **-R** (groupe alkyle), **-OR** qui ont un caractère donneur d'électrons, cela entraîne : - effet inductif attracteur (O ou N attire les électrons à eux car électronégatifs)

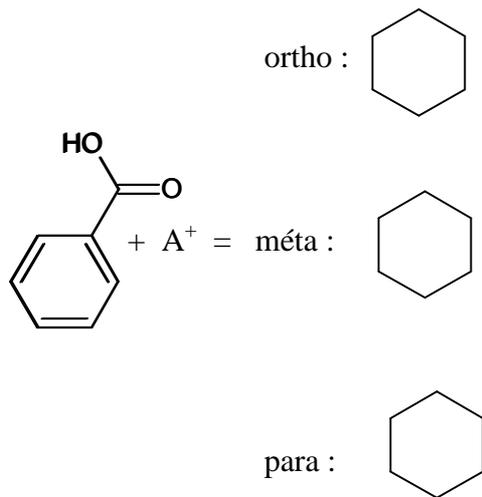
- effet mésomère donneur (l'ensemble a plutôt tendance à résonner avec le groupe benzénique).

- Si le 1^{er} substituant est désactivant, il oriente la 2^{de} substitution en **méta** préférentiellement ; les groupes désactivants sont : **-X**, **-NO₂**, **-SO₃H**, **-COOH**, **-CH=O**, **-CO-R**, **-C \equiv N**, l'atome relié au cycle a un effet inductif attracteur car il est plutôt δ^+ mais par contre il a un mésomère attracteur, ce qui l'empêche de résonner avec le cycle benzénique.

Exemple :



En fait, c'est la présence de la 4^{ème} forme résonnante, en ortho et para, qui favorise c'est deux sites.



Ecrire les formes résonnantes et en déduire l'orientation en méta favorisée.