

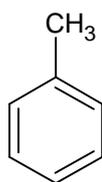
LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

1. Structure et nomenclature

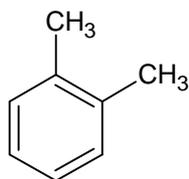
1.1 Structure

Les hydrocarbures aromatiques correspondent à l'ensemble des composés dont la molécule renferme au moins un noyau benzénique. On les appelle aussi les arènes.

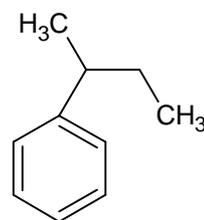
1.2 Nomenclature



benzène



1,2-diméthylbenzène



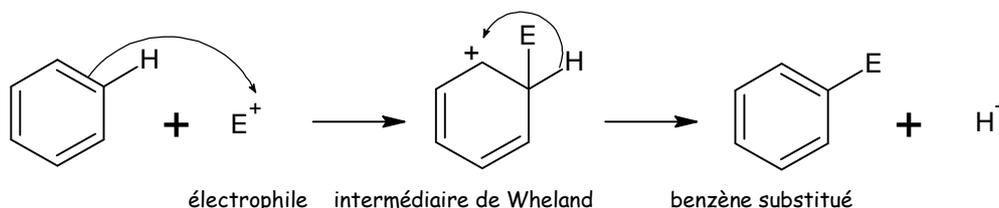
2-phénylbutane

2. Réactivité chimique

La structure aromatique du benzène et de ses dérivés est très stable. Ainsi, la présence de double liaison provoque l'attaque des électrophiles mais contrairement aux alcènes, on observera des substitutions électrophiles et non des additions électrophiles.

2.1 Substitutions électrophiles

La substitution électrophile aromatique est une réaction chimique, au cours de laquelle un atome d'hydrogène, fixé à un cycle aromatique, est substitué par un groupement électrophile (E) selon le schéma suivant :

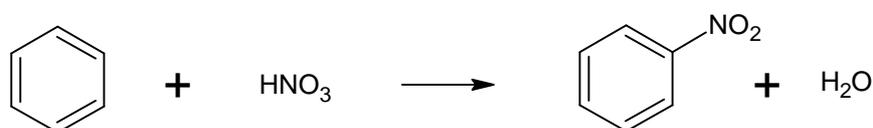


a) Nitration

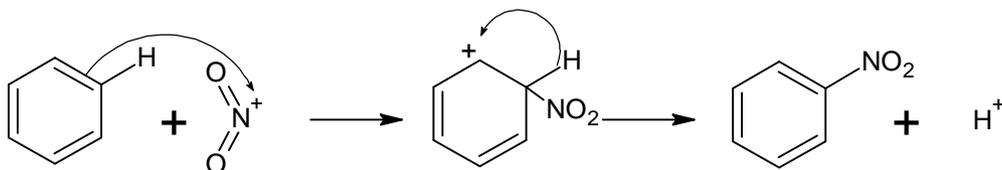
La nitration suppose l'attaque électrophile de l'ion ${}^+\text{NO}_2$, ion nitronium qu'il s'agit de créer.

- Aspect expérimental : On peut réaliser cette réaction en utilisant à froid de l'acide nitrique fumant HNO_3 ou un mélange sulfonitrique (acide nitrique HNO_3 + acide sulfurique H_2SO_4). Dans chacun des deux cas, il se forme l'électrophile ${}^+\text{NO}_2$.

- L'équation bilan s'écrit :



- Mécanisme de cette réaction



b) Alkylation

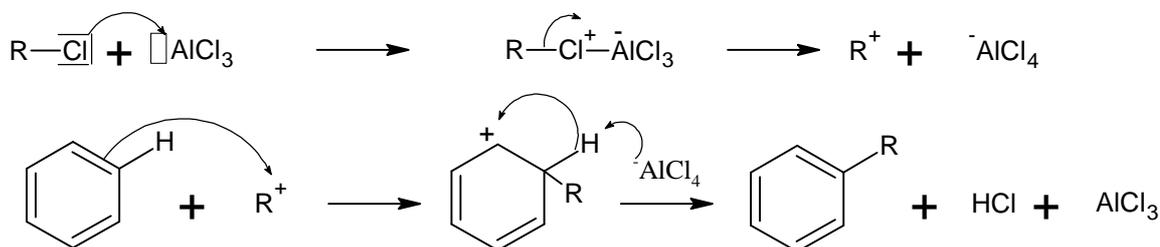
Dans ce cas, on réalise la substitution de l'hydrogène par un groupement alkyle R. L'électrophile E^+ est donc un carbocation R^+ .

- Aspect expérimental : On utilise un dérivé monohalogéné RX en présence d'un acide de Lewis comme $AlCl_3$. On forme ainsi le carbocation R^+ . On peut utiliser aussi d'autres sources de R^+ : alcools tertiaires en milieu acide et alcènes en milieu acide.

- L'équation bilan s'écrit :



- Mécanisme de cette réaction :

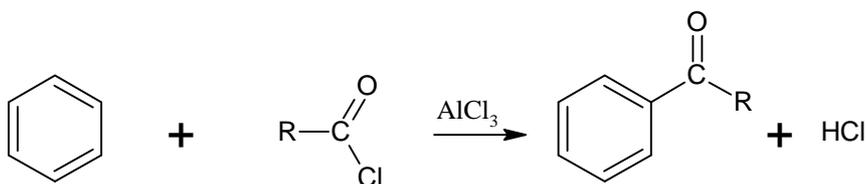


c) Acylation

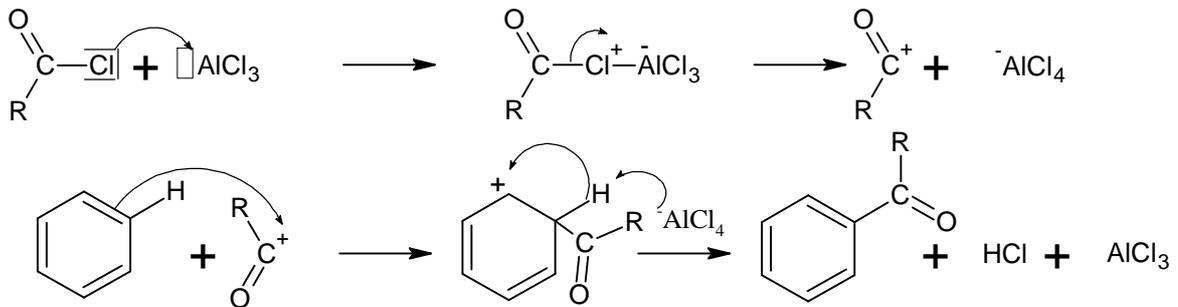
Dans ce cas, on réalise la substitution de l'hydrogène par un ion acylium RCO^+ .

- Aspect expérimental : On utilise un chlorure d'acyle $RCOCl$ en présence d'un acide de Lewis comme $AlCl_3$ qui est un catalyseur. On forme ainsi l'ion acylium RCO^+ . On peut utiliser aussi un anhydride d'acide $(RCO)_2O$ pour former l'ion acylium.

- L'équation bilan s'écrit :



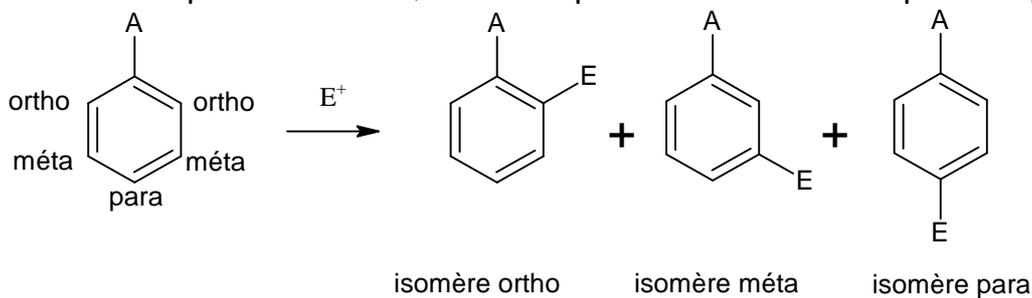
- Mécanisme de cette réaction :



3. Polysubstitutions électrophiles

3.1 Généralités

Lorsqu'un composé aromatique substitué subit une seconde substitution électrophile aromatique, l'attaque peut a priori se faire depuis cinq positions. Parmi ces positions, deux sont des positions ortho, deux des positions méta et une position para :



3.2 Règles de Holleman

La réactivité d'un composé aromatique substitué vis-à-vis d'une nouvelle substitution électrophile aromatique dépend fortement de la nature du substituant déjà présent.

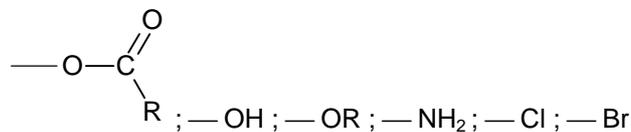
Substitution en ortho-para :

- Si A exerce des effets mésomère donneur (+M) et/ou inductif donneur (+I)

Exemples : — R (+I) ; — O⁻ (+I, +M)

- Si A exerce des effets mésomère donneur (+M) et inductif attracteur (-I)

Exemples :



Si ce groupement A est très volumineux, le composé final sera majoritairement para (les positions ortho seront difficilement accessibles). Il s'agit de l'effet stérique.

Substitution en méta si A est mésomère attracteur (-M) ou inductif attracteur

(-I).

Exemples :

