# Chapitre 5 : Les hydrocarbures aromatiques

## I) Généralités.

### Constitution.

* Ce sont des composés cycliques dérivant du benzène constitué uniquement de C et H.
* Il y a 6 liaisons identiques (délocalisation des électrons Pi).

Historiquement, le terme aromatique vient du fait que la plupart possèdent une odeur très prononcée.

### Propriétés physiques.

À la pression atmosphérique,

* ils sont liquides puis solides.
* Ils sont insolubles dans l’eau et moins dense que l’eau.
* Mais ce sont de bons solvants pour les substances organiques (corps gras).
* Ils sont souvent toxiques et parfois cancérigène.

### État naturel et utilisation.

Le cycle benzénique est assez fréquent dans les molécules naturelles.

Mais il est souvent associé à d’autres fonctions.

Malgré sa toxicité avérée, le benzène est de loin le plus utilisé car il est à la base de nombreuses fabrications (colorants, détergents, insecticides…).

## II) Nomenclature.

Dans le nom, on considère le benzène comme molécule parentale.

La nomenclature des autres termes en dérive par l’adjonction de chaines latérales et ou par la réunion de plusieurs cycles.

* **Dérivé monosubstitué** : le substituants se met sous la forme de préfixe.

Ex : méthylbenzène.

* **Dérivé disubstitué** : 3 isomères possibles. On utilise alors les préfixe ortho (position 1 et 2), méta (position 1 et 3) et para (position 1 et 4 : opposé).
* **Dérivé tri- ou polysubstitué** : numérotation des 6 carbones pour avoir la somme la plus petite possible.

Voir feuille 18

Remarque : Les noms courants sont très utilisés.

Remarque : substituant hydrocarbure aromatique (= groupe « phényle »).

## III) Préparation.

* Obtention de composés simples possible industriellement à partir du pétrole ou de la houille (charbon).
* La synthèse des autres composés nécessite le branchement de chaines latérales ou la réunion de deux cycles.

## IV) Réactivité.

### 1) Généralité.

Elle est liée à la structure électronique du cycle benzénique (6 électrons Pi délocalisés) provoquant une grande stabilité et une forte densité électroniques.

On peut faire :

* Une réaction d’addition ou d’oxydation en coupant le cycle : on diminue la stabilité du cycle.

Ces réactions sont très défavorisées.

* Une réaction de substitution. On ne modifie pas la structure du cycle.

Elles sont facilitées (forte densité électronique et substitution électrophiles)

### 2) Substitutions électrophiles.

#### Mécanisme.

poly 7

Cinétique d’ordre 2

* Première étape lente donnant un complexe sigma ou intermédiaire de Wheland.
* Deuxième étape rapide régénérant l’aromaticité et donc la stabilité du cycle par la perte d’un proton.

Remarque : la formation de l’électrophile nécessite souvent l’action d’un catalyseur (souvent AlCl3) sur une molécule neutre.

#### Application de l’alkylation de Friedel et Crafts.

* Formation de l’électrophile.
* Substitution électrophile.
* Régénération du catalyseur.

#### Effet d’un substituant présent sur le cycle.

##### a) Orientation de la substitution.

* Si le cycle est substitué par un groupement ayant un effet inductif ou mésomère donneur (alkyle, OR, O-, NH2…) : 3 cas possibles pour la seconde substitution. Voir poly 8
* Une forme mésomère est d’autant plus stable que ses charges sont éloignés les unes des autres et que son état est neutre. Un hybride de résonnance est plus stable s’il est issu de plusieurs formes mésomères.

Para et ortho sont défavorisés car les charges + sont très proches.

Règle d’orientation de Hollemann :

* Si le cycle benzénique porte un substituant donneur, la substitution électrophile se fait en ortho et en para.
* Si le cycle benzénique porte un substituant attracteur, la substitution électrophile se fait en méta.

La réaction est donc régiosélective.

(Isomères différents, différents produits formés avec un qui est majoritaire)

##### b) Réactivité.

* Les substituants donneurs augmentent la densité électronique du cycle augmentant la vitesse de réaction par rapport au benzène en ortho et en para. Ce sont des substituants activants.
* Les substituants attracteurs diminuent la densité électronique du cycle diminuant la vitesse de réaction par rapport au benzène en meta. Ce sont des substituants désactivants.

**Remarque** : Les **halogènes** sont donneurs par effet mésomères et attracteurs par effets inductif.

L’effet mésomère l’emporte.

L’orientation se fait cependant en ortho (désactivant) ou en para (désactivant) comme si l’effet inductif l’emportait.