Chapitre 5 : Les hydrocarbures aromatiques

# Généralités

1. Constitution

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

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

1. Propriétés physiques

A la pression atmosphérique ils sont liquides puis solides. Mais ils sont insolubles dans l’eau et moins dense que l’eau. Ce sont cependant de bons solvants pour les substances organiques (corps gras).

Ils sont souvent très toxiques et parfois cancérigènes.

1. Etat naturel et utilisations

Le cycle benzénique est assez fréquent dans les molécules naturelles. Mais très souvent il est associé à d’autres fonctions. Le benzène malgré sa toxicité avérée est de loin le plus utilisé car il est à la base de nombreuses fabrications (colorants, détergents, insecticides..).

# Nomenclature

Le benzène est la molécule parentale (base à la nomenclature). La nomenclature des autres termes dérive de la molécule parentale par l’adjonction de chaînes latérales et /ou par la réunion de plusieurs cycles.

Cf schéma 1 & 2

Les dérivés monosubstitués = substituant sous forme de préfixe

Les dérivés disubtitués : 3 isomères possibles avec les préfixes « ortho » pour la position 1, 2 ; « méta » pour la position 1,3 ; « para » pour la position 1,4.

Cf schéma 3

Pour les dérivés tri- et polysubstitués on va numéroter les 6 C pour avoir la somme la plus petite possible (des indices de positions des fonctions).

Cf schéma 4

Remarques :

- les noms courants sont très utilisés

- le substituant hydrocarbure aromatique est le groupement  « phényle »

Cf schéma 5

# Préparation

L’obtention des composés simples est possible industriellement à partir du pétrole et de la houille. La synthèse des autres composés nécessite le branchement de chaîne latérale ou de la réunion de deux cycles.

# Réactivité

1. Généralités

La réactivité est liée à la structure électronique du cycle benzénique (6 électrons π délocalisés). Cette structure a une grande stabilité et une forte densité électronique :

-les réactions d’addition ou d’oxydation coupant le cycle vont être très défavorisées (elles font baisser la stabilité du cycle)

-les réactions de substitution ne modifient pas la structure du cycle, elles vont donc être facilitées. Comme il y a une grande densité électronique, la substitution sera la forte densité électrophile (SE).

1. Substitution électrophile
2. Mécanisme

La cinétique va être d’ordre 2 -> SE2 (dans l’étape limitante on va avoir deux réactifs) :

-1ère étape qui est lente (forme qql chose de moins stable) donne un complexe σ ou intermédiaire de Wheland.

Cf schéma 6

-2ème étape plus rapide (on passe à qql chose de plus stable) : cette étape régénère l’aromaticité et donc la stabilité du cycle par la perte d’un proton

Cf schéma 9

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

Cf schéma 8

1. Application à l’alkylation de Friedel et Crafts

- La formation de l’électrophile : (cf schéma 9)

(le plus électronégatif prend les charges négatives)

- substitution électrophile (cf schéma 10)

- régénération du catalyseur (cf schéma 11)

1. Effets d’un substituant présent sur le cycle

* Orientation de la substitution

Si le cycle est substitué par un groupement ayant un effet inductif ou mésomère donneur (alkyle, OR, O-, NH2…) : il y a 3 cas possibles pour la deuxième substitution (ortho, méta, para).

Cf poly

Si le cycle est substitué par un groupement ayant un effet inductif ou mésomère attracteur (NO2, NH3+, …) : il y a 3 cas possibles pour la deuxième substitution.

Cf poly

Règle d’orientation de Hollemann :

-si le cycle benzénique porte un substituant donneur, SE sont orientée en ortho et para

-si le cycle benzénique porte un substituant attracteur, SE sont orientées en méta

Les substitutions sont donc régiosélectives.