

## CHAPITRE VI

# LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

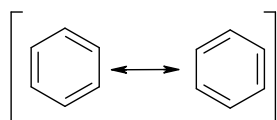
## Le benzène

Le benzène est un hydrocarbure de formule brute  $C_6H_6$ , liquide à la température ordinaire. Le benzène est le composé le plus connu de la famille des composés aromatiques. A l'origine le terme aromatique désignait une famille de substances possédant une odeur caractéristique, souvent agréable.

### 1. Structure du benzène

Les longueurs de liaison entre atomes de carbone sont toutes égales à 0,140 nm, intermédiaire entre une liaison simple C-C (0,154 nm) et une liaison double C=C (0,134 nm). Le cycle est plan et parfaitement hexagonal (Angle des liaisons  $120^\circ$ ).

La structure du benzène peut être représentée par les deux formes mésomères de **Kékulé** :



formes mésomères de  
Kékulé du benzène



représentation de Robinson du benzène  
sous forme d'une structure unique

### 2. Aromaticité-Règle de Hückel

Un composé est aromatique si :

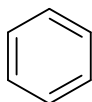
1. il est monocyclique
2. il possède  $4n+2$  électrons  $\pi$  délocalisables ( $n = 0,1,2,3,\dots$ )
3. il est plan

Si un composé possède  $4n$  électrons  $\pi$ , on dit qu'il est anti aromatique.

### Exemples :



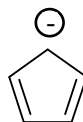
aromatique  
(cation  
cyclopropényle)



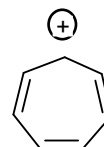
aromatique  
(benzène)



anti aromatique  
(cyclobutadiène)



aromatique  
(anion  
cyclopentadiényle)

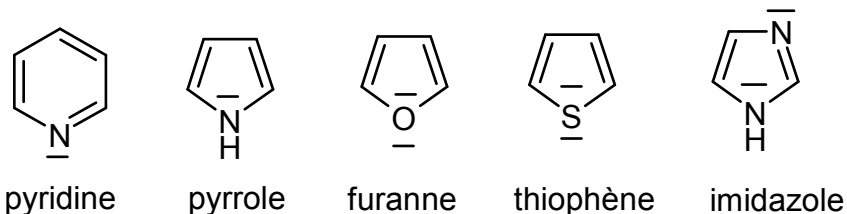


aromatique  
(cation  
cycloheptatriényle)

## 2.1. Composés aromatiques hétérocycliques

Un hétérocycle possède un ou plusieurs hétéroatomes à l'intérieur d'un cycle d'atomes de carbone.

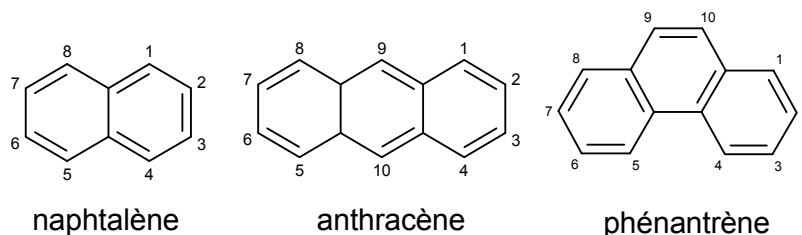
Exemples :



## 2.3. Composés aromatiques polycycliques

Il existe de nombreux hydrocarbures possédant des noyaux benzéniques accolés. Certains ont un caractère aromatique indéniable (réactions de substitution électrophiles). Cependant la règle de **Hückel**, qui n'est valable que pour les hydrocarbures **monocycliques**, ne s'applique pas à ces hydrocarbures.

Exemples :

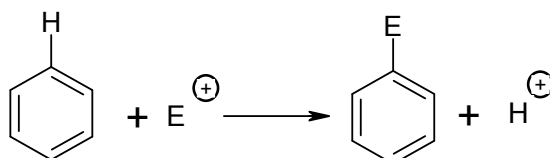


## 3. Réactivité des hydrocarbures aromatiques

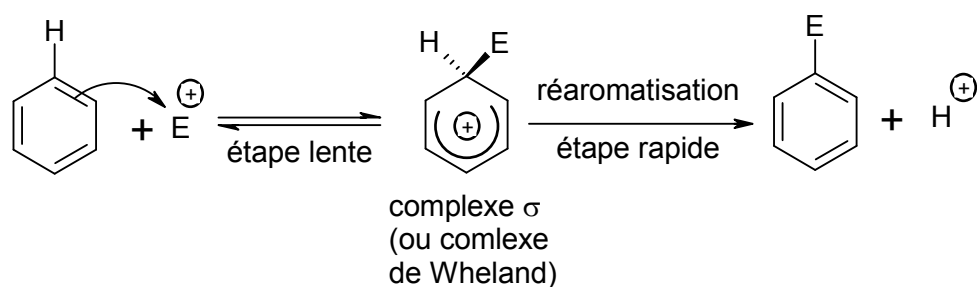
Les arènes (dérivés du benzène) se distinguent des éthyléniques par la remarquable stabilité du noyau benzénique. Les additions électrophiles classiques ne sont pas envisageables. La réactivité des molécules aromatiques est dominée par les réactions de substitution.

### 3.1. Réaction de substitution électrophile aromatique (SEAr)

La réaction consiste en la substitution d'un atome d'hydrogène du substrat par l'électrophile. Elle est notée **SEAr**.

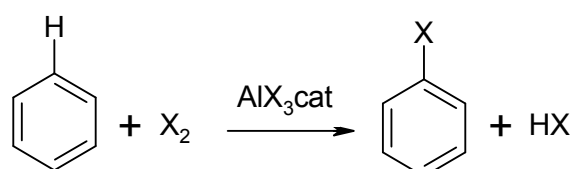


### 3.1.1. Mécanisme de la réaction

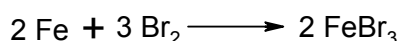


La première étape est lente (cinétiquement déterminante) alors que la seconde étape est rapide. L'intermédiaire réactionnel est appelé complexe  $\sigma$  (ou complexe de **Wheland**). L'électrophile est généralement formé par action d'un catalyseur acide de Lewis.

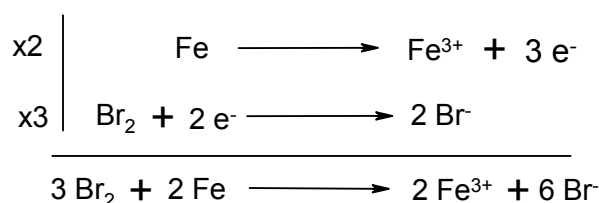
### 3.1.2. Halogénéation



La chloration et la bromation du benzène ou de l'hydrocarbure aromatique peuvent être effectuées par le dichlore ou le dibrome à condition d'utiliser **un acide de Lewis**:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  comme catalyseur. Lorsqu'il s'agit de préparer un intermédiaire de synthèse, on préfère généralement la bromation car  $\text{Br}_2$  présente l'avantage d'être liquide à la température ambiante. On prépare in situ l'acide de Lewis  $\text{FeBr}_3$  par action de dibrome sur la limaille de fer selon la réaction :

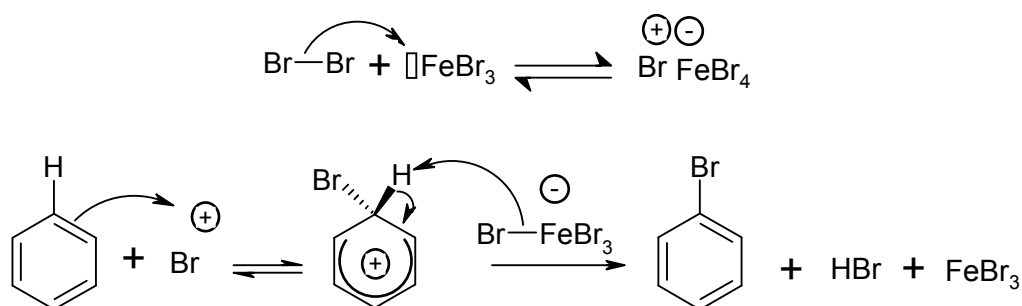


L'équation bilan d'oxydoréduction est :



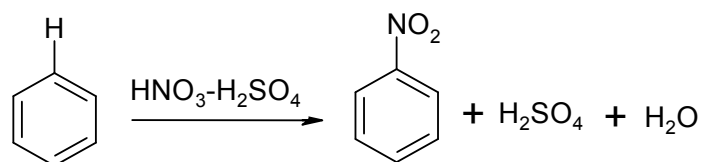
L'iodation ne marche pas car  $\text{I}^-$  formé est bon nucléophile et favorise la réaction inverse. On utilise le chlorure d'iode ( $\overset{\delta^+}{\text{I}}-\overset{\delta^-}{\text{Cl}}$ ). La fluoration n'est pas possible directement car le difluore très oxydant détruit la molécule organique.

### 3.1.2.1. Mécanisme de la réaction



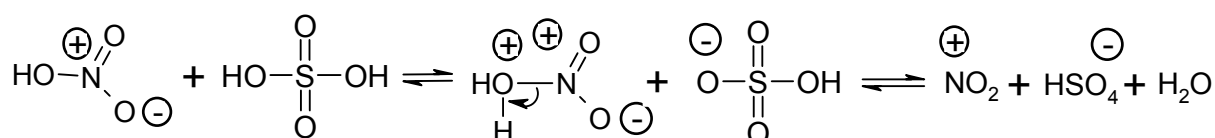
### 3.1.3. Nitration

La réaction de nitration du benzène peut être effectuée à la température ambiante en utilisant un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentré. Elle conduit au mononitrobenzène. Le mélange sulfonitrique est formé de 2/3 d'acide sulfurique pour 1/3 d'acide nitrique.

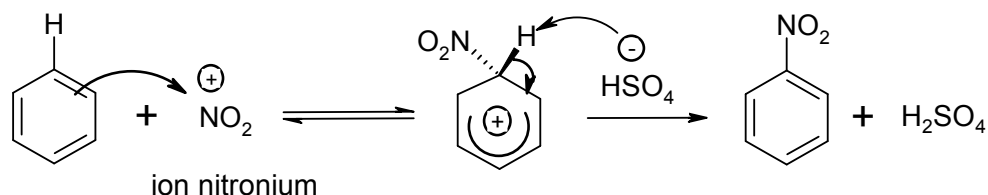
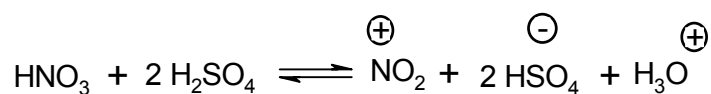


#### 3.1.3.1. Mécanisme de La réaction

On utilise un mélange sulfonitrique qui permet de former l'ion **nitronium** selon la réaction :

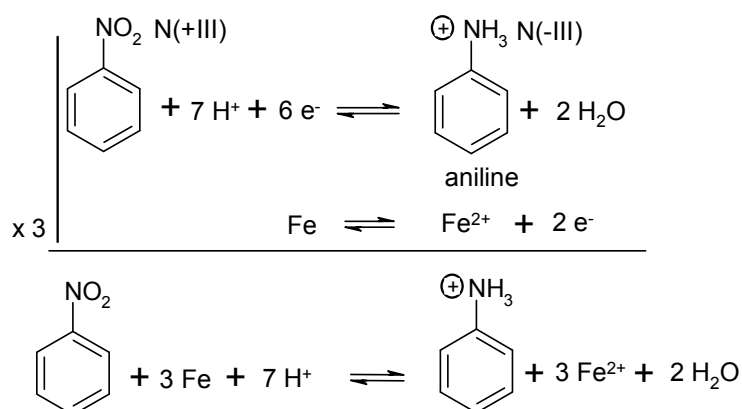


Puisqu'on est en milieu acide, l'eau formée est protonée, l'équation bilan s'écrit :



Les dérivés nitrés aromatiques sont une voie d'accès intéressante aux amines aromatiques par réduction du groupement nitro. L'essentiel de la production de nitrobenzène sert à alimenter la synthèse de l'aniline, réactif de base de l'industrie des colorants. Le nitrobenzène est réduit en aniline par le fer en milieu acide. L'étain ou l'amalgamé Zn(Hg) en milieu acide sont également utilisés.

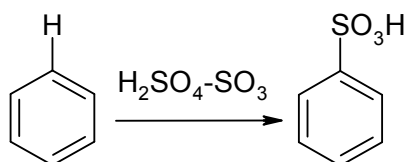
L'équation bilan d'oxydoréduction est :



Le passage en milieu basique permet d'obtenir l'aniline.

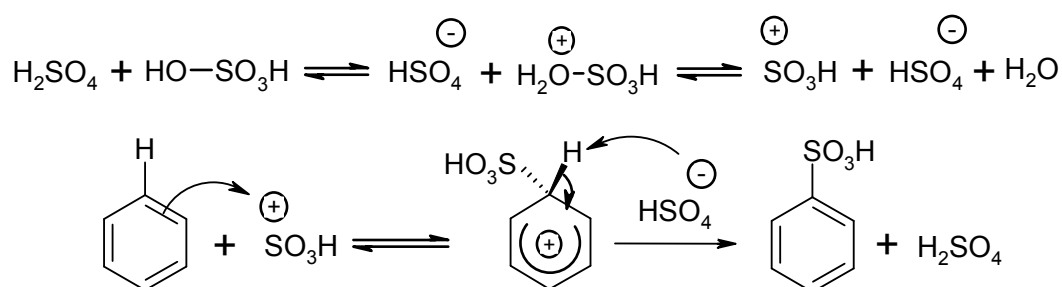
On peut également signaler que les dérivés polynitrés, notamment le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT), sont utilisés comme explosifs.

### 3.1.4. Sulfonation



La sulfonation du benzène peut être effectuée en portant à reflux un mélange de benzène et d'oléum (SO<sub>3</sub> dissous dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré). L'électrophile est le trioxyde de soufre SO<sub>3</sub> ou sa forme protonée HSO<sub>3</sub><sup>+</sup>.

#### 3.1.4.1. Mécanisme de la réaction



La caractéristique remarquable de cette réaction est d'être renversable à haute température, il est en effet possible d'obtenir le composé aromatique en chauffant l'acide sulfonique obtenu en présence de vapeur d'eau. On verra plus loin que cette propriété peut être utilisée pour protéger une position du cycle par un groupement SO<sub>3</sub>H.

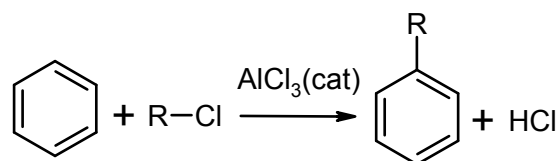
#### 3.1.4.2. Intérêts des acides benzènesulfoniques

Les acides benzènesulfoniques sont des acides forts qui ne présentent pas les réactions parasites d'oxydoréduction, contrairement à l'acide sulfurique. On les utilise comme catalyseurs acides en chimie organique. Le plus important étant l'acide paratoluènesulfonique (APTS ou TsOH).

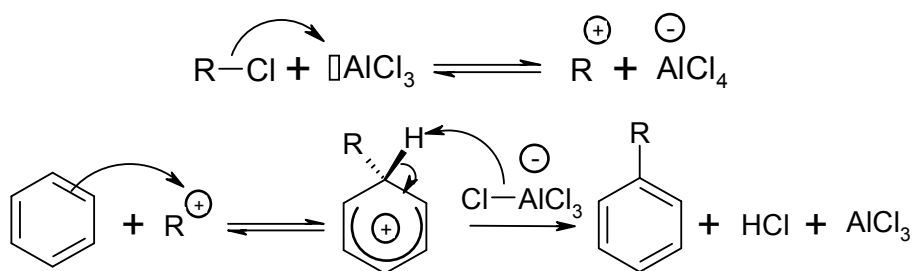
Sachant que le tosylate ( $\text{TsO}^-$ ) est un excellent nucléofuge, le chlorure de tosyloyle ( $\text{TsCl}$ ) est souvent utilisé pour activer le groupement hydroxyle.

### 3.1.5. Alkylation de Friedel et Crafts

Il s'agit d'une réaction de création de liaison carbone-carbone. Le réactif alkylant est un halogénure d'alkyle. La réaction nécessite la plupart du temps l'emploi d'un acide de Lewis ( $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{AlBr}_3$ ) comme catalyseur. Il est possible toutefois d'utiliser d'autres réactifs comme les alcools ou les alcènes.



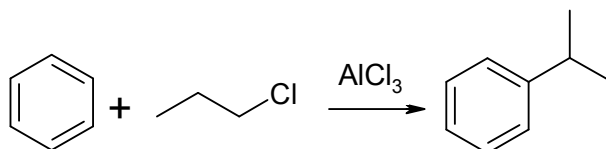
#### 3.1.5.1. Mécanisme de la réaction



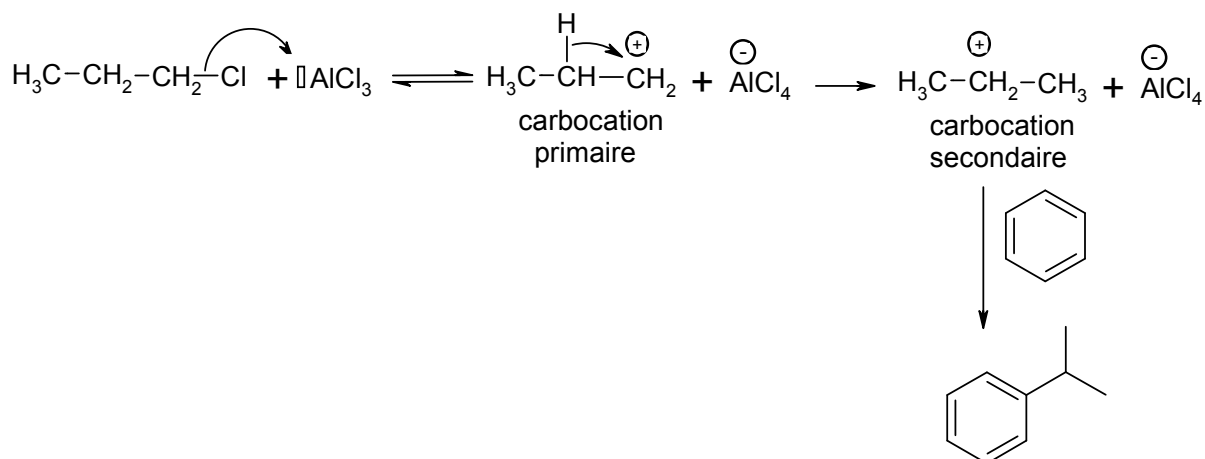
#### 3.1.5.2. Limites de la réaction

Il est très difficile d'éviter la polyalkylation car une fois alkylé, le cycle aromatique est activé et réagit plus rapidement. De plus le carbocation intermédiairement formé subira bien sûr le réarrangement, lorsque celui-ci est possible. Il est préférable de réaliser une acylation de FRIEDEL & CRAFTS.

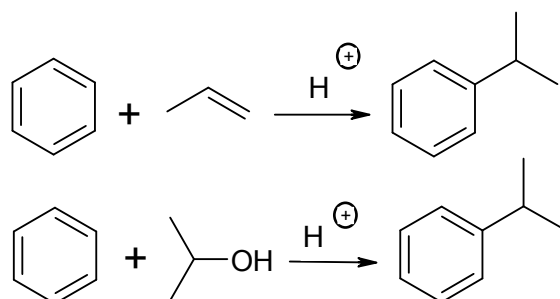
**Exemple :**



Ainsi, on ne peut espérer synthétiser, sans précaution, le propylbenzène à partir de chlorure de propyle et d' $\text{AlCl}_3$ . On obtient l'isopropylbenzène (Cumène).

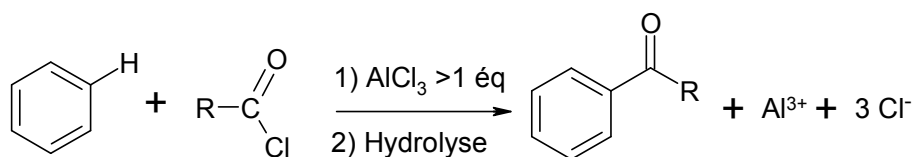


On peut également créer un carbocation par protonation d'un alcool ou d'une double liaison.



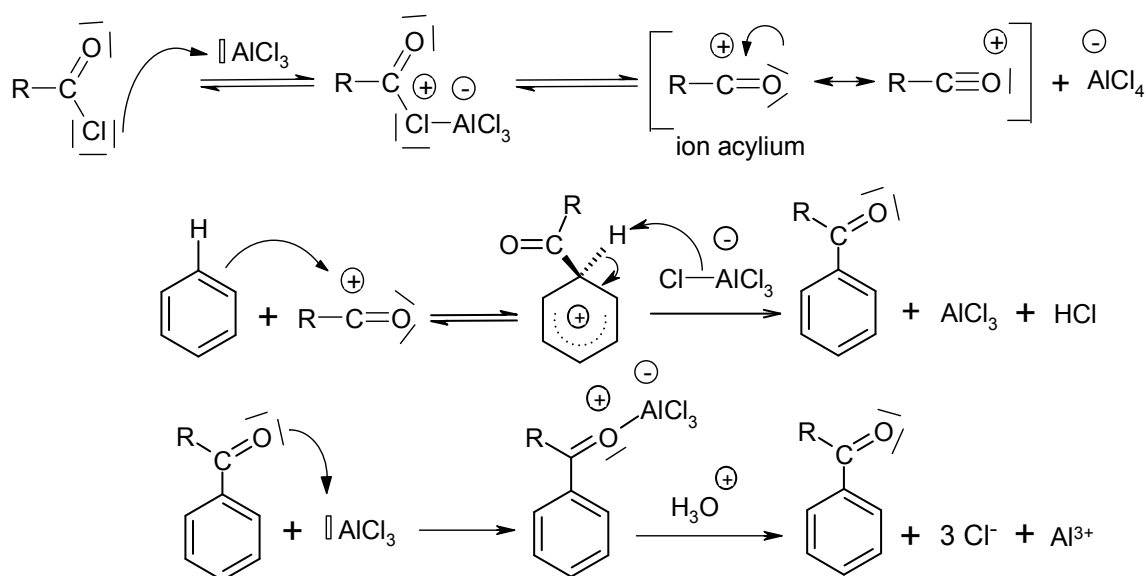
### 3.1.6. Acylation de Friedel et Crafts

L'acylation constitue une voie d'accès aux cétones aromatiques. Elle constitue aussi une alternative intéressante à la réaction d'alkylation de Friedel et Crafts. En effet, La réduction du groupement carbonyle en groupement méthylène étant réalisable assez facilement (Wolf-kishner ou Clemmensen). Le réactif acylant est un **halogénure d'acyle** ou un **anhydride d'acide carboxylique**.



Contrairement à l'alkylation il faut utiliser un peu plus d'un équivalent de l'acide de Lewis car il se forme un complexe avec le groupement carbonyle de la cétone (base de Lewis). Dans le cas d'anhydride d'acide carboxylique, on utilise deux équivalents de l'acide de Lewis.

### 3.1.6.1. Mécanisme de la réaction

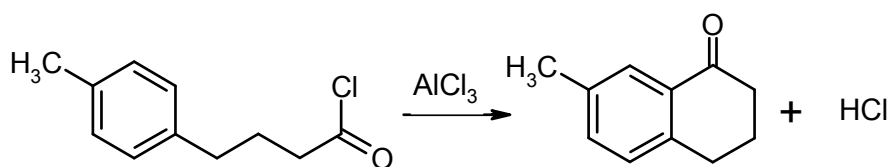


### 3.1.6.2. Intérêts de la réaction

- A l'opposé des réactions d'alkylation de Friedel-Crafts, une fois acylé, le cycle aromatique est désactivé vis-à-vis des réactions de substitution électrophile. Il n'y a donc pas de risque de polyacylation du cycle aromatique.
- A la différence des carbocations mis en oeuvre lors des alkylations de Friedel-Craft, le carbocation acylium ne subit jamais de réarrangement.

### Exemple d'acylation intramoléculaire

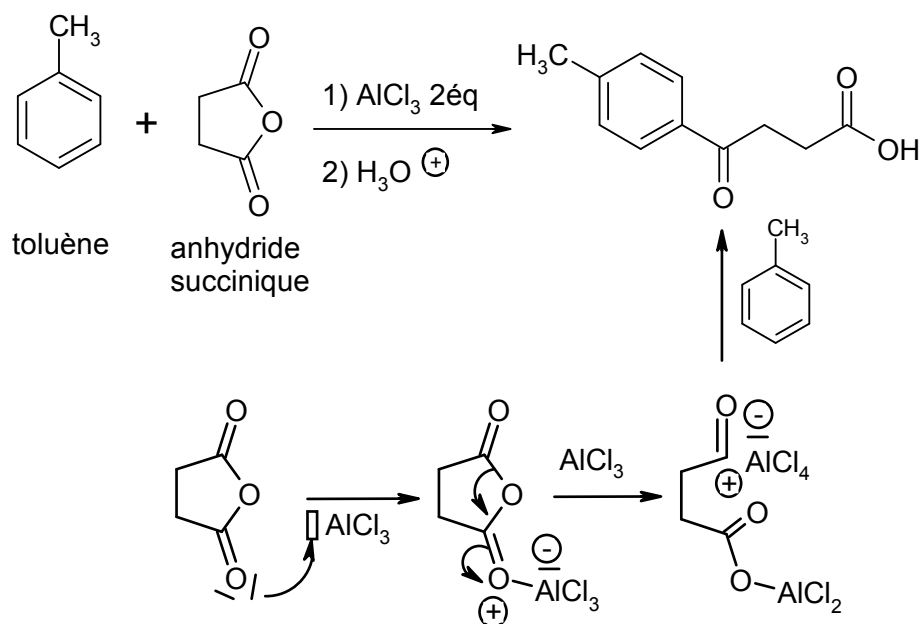
Dans les cas favorables (cycles à 5 ou 6 chaînons), les réactions d'acylation peuvent être mises à profit pour réaliser des cyclisations.



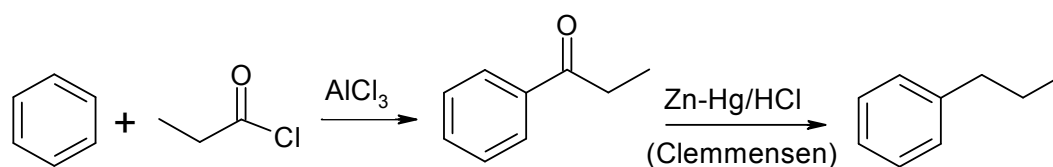
### Exemple d'utilisation d'anhydride d'acide carboxylique

Dans cet exemple l'isomère para est majoritaire à cause de l'encombrement stérique

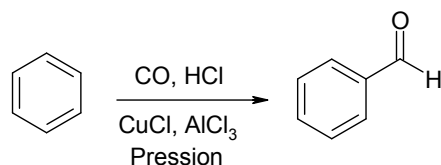




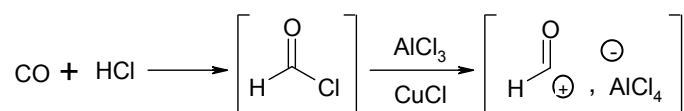
### Synthèse du propylbenzène



### 3.1.6.3. Réaction de formylation de Gatterman-Koch



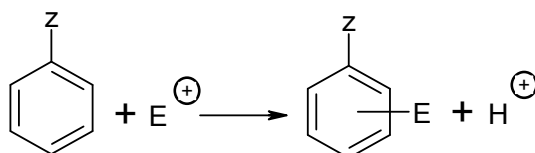
Il semblerait que le mécanisme fasse intervenir la formation du chlorure de formyle qui est ensuite converti en cation formyle.



### 3.1.7. Polysubstitutions

Les substitutions électrophiles aromatiques sont généralement réalisées sous contrôle cinétique : la transformation est stoppée avant l'équilibre thermodynamique et on récupère ainsi les produits qui se sont formés le plus rapidement.

Lorsqu'un substituant est présent sur le cycle aromatique, l'introduction d'un nouveau substituant pose un problème de **régiosélectivité**.



La connaissance de l'influence des substituants sur la réactivité des aromatiques nous permettra de prévoir la position des substitutions ultérieures. Cette réactivité va dépendre de la densité de charge électronique sur le noyau. La réaction peut être plus ou moins rapide que celle mettant en jeu le benzène comme substrat :

- Les groupements pour lesquels la vitesse relative est **augmentée** par rapport au benzène sont qualifiés **d'activants**.
- Les groupements pour lesquels la vitesse relative est **diminuée** par rapport au benzène sont qualifiés de **désactivants**.
- Trois stéréoisomères (ortho, méta, para) peuvent être obtenus dans des proportions qui sont a priori différentes.

### 3.1.7.1. Règles de Holleman

- Les groupements **activants** sont **ortho** et **para** directeurs.
- Les groupements **désactivants** sont **méta** directeur

#### Groupements ortho et para directeurs

- Activants fort : -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -OH, -OR
- Activants faible : Alkyle, phényle
- Désactivants faible : -F, -Cl, -Br, -I

Les halogènes orientent par leur effet mésomère et désactivent du fait de leur effet inductif puissant.

#### Groupements méta directeurs

- Désactivants fort : -NO<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>, -<sup>+</sup>NR<sub>3</sub>, -COOH, -COOR, -COR (cétone), -SO<sub>3</sub>H, -CN

Les groupements activants favorisent la polysubstitution, c'est le cas notamment des alkyles.

### 3.1.7.2. Classement des groupements selon leur effet électronique

Les effets électroniques mésomères lorsqu'ils existent imposent toujours l'orientation de la substitution :

- **+ M** : Orientation en **ortho** et **para**
- **- M** : Orientation en **méta**

Dans le cas où il n'existe pas d'effets mésomères, les effets inductifs dirigent l'orientation :

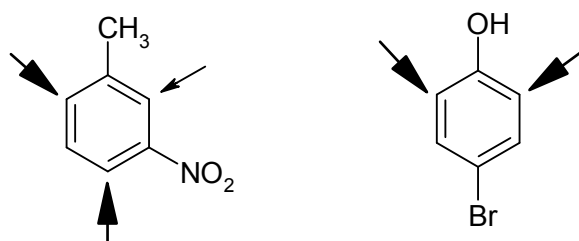
- + I : Orientation en *ortho* et *para*
- - I : Orientation en *méta* sauf pour les halogènes

### 3.1.7.3. Compétition entre plusieurs substituants

Le problème se pose lorsque les substituants présents sur le cycle aromatique ont des effets antagonistes, il est alors difficile de donner une règle générale. Cependant, les observations expérimentales permettent de conclure dans quelques cas simples :

- Si un donneur est en compétition avec un attracteur, alors le donneur impose l'orientation.
- Si un donneur fort est en compétition avec un donneur faible, le donneur fort impose l'orientation

Exemples :

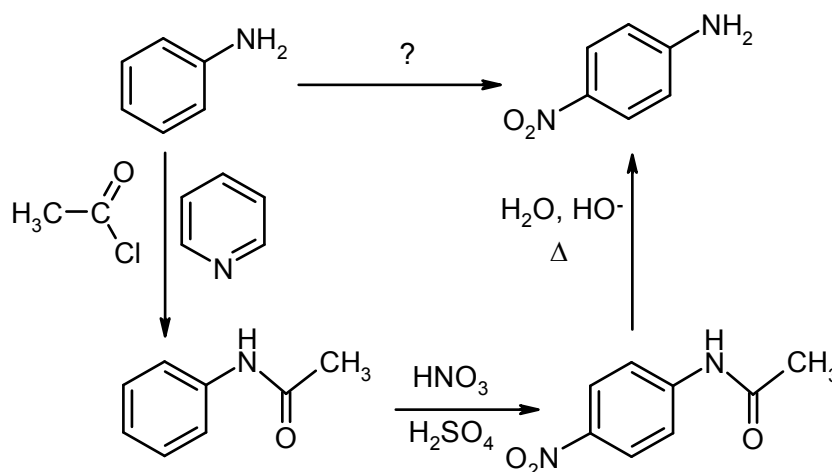


## 4. Protection

### 4.1 Protection de groupement

Le problème de la protection de groupement fonctionnel se pose particulièrement dans le cas du groupement  $-NH_2$ , basique et assez facilement oxydable. Ainsi une protonation ou complexation par un acide de Lewis change sa nature puisque de donneur mésomère (ortho et para directeur), il devient attracteur par effet inductif (méta directeur). On protège alors ce substituant par acylation par le chlorure d'acétyle ou l'anhydride d'acide acétique en présence de pyridine.

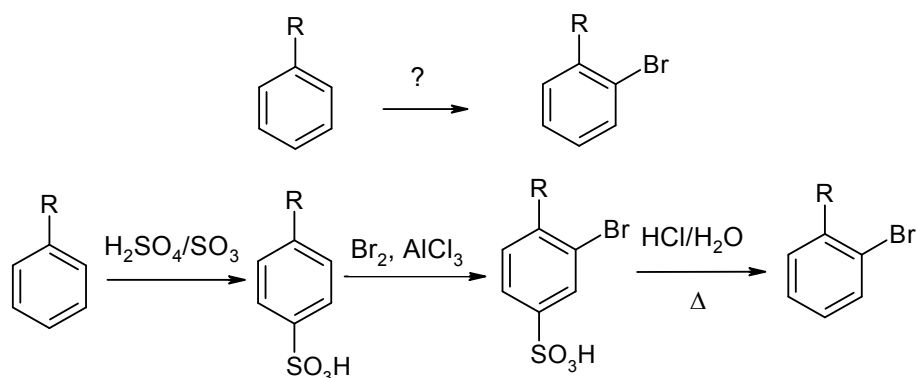
Exemple :



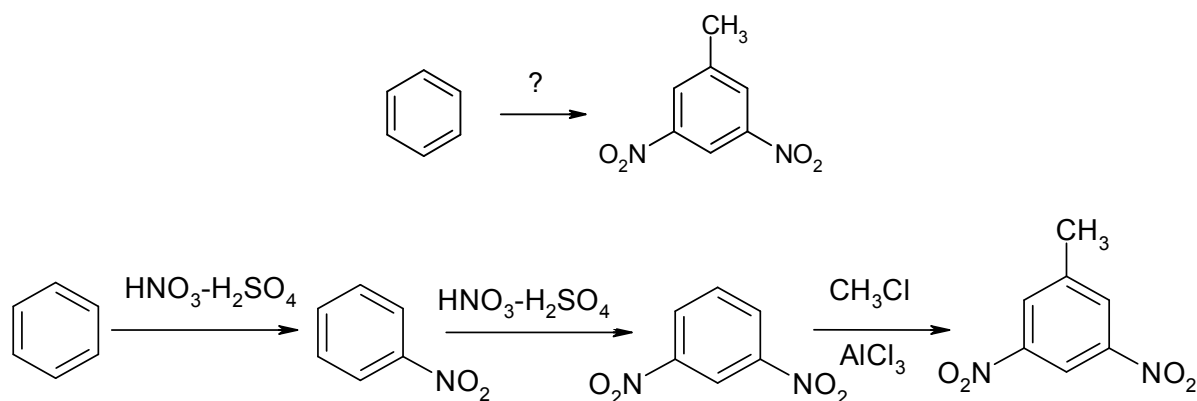
### 4.2. Protection de site

On peut protéger une position sur laquelle on souhaite éviter une substitution en y fixant un groupe  $\text{SO}_3\text{H}$  que l'on peut ensuite enlever par chauffage en présence de vapeur d'eau.

### Exemple :



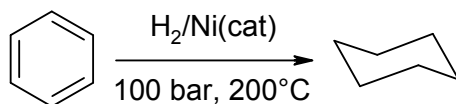
### Exemple de synthèse :



## 5. Hydrogénation

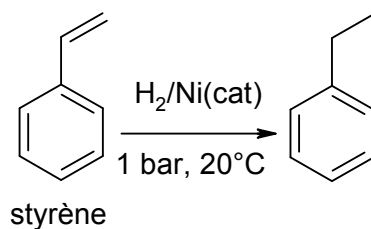
### 5.1. Hydrogénation catalytique

L'hydrogénation d'un cycle aromatique nécessite des conditions dures et un catalyseur (Pt ou Ni). Elle conduit au cyclohexane. Il est préférable d'utiliser la réduction chimique de **Birch**.



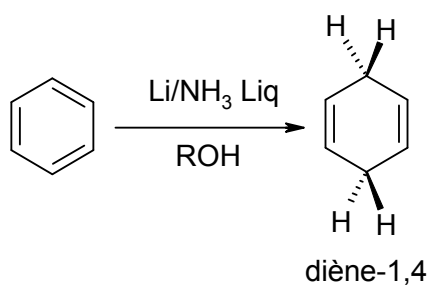
#### 5.1.1. Hydrogénation sélective des chaînes latérales

On peut donc hydrogéner sélectivement une double liaison éthylénique en opérant dans des conditions douces.

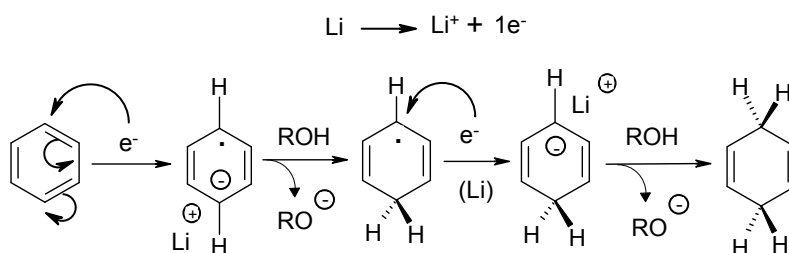


## 5.2. Hydrogénation chimique-Réaction de Birch

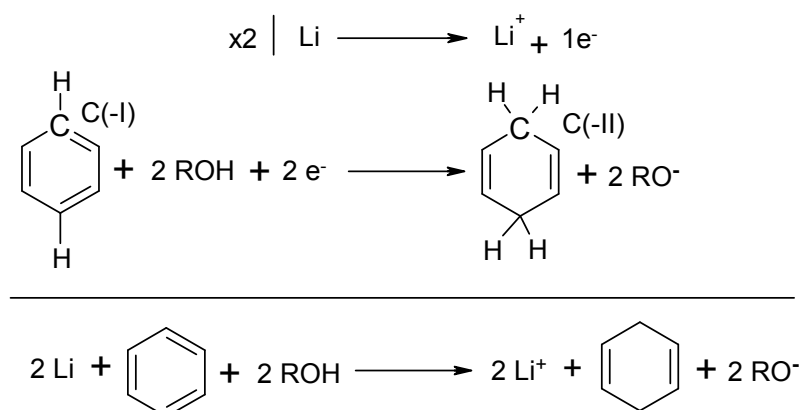
La réaction de Birch est une réduction des composés aromatiques par un métal alcalin dissous dans l'ammoniac liquide ou une amine en présence d'alcool (donneur de protons). Il s'agit d'une méthode d'hydrogénation partielle, **régiosélective**, d'un cycle aromatique



### 5.2.1. Mécanisme de la réaction



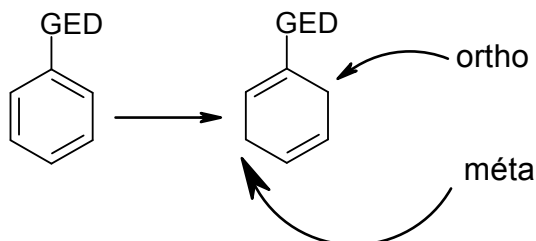
L'équation bilan d'oxydoréduction est :



### 5.2.3. Régiosélectivité de la réaction de Birch

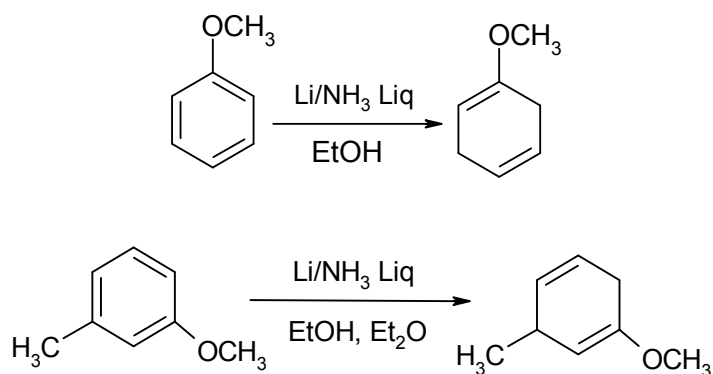
La régiosélectivité de la réaction de Birch sur le benzène substitué dépend de la nature du groupement (GED : **G**roupement **E**lectro**D**onneur ou GEA : **G**roupement **E**lectro**A**tracteur).

- Les **GED** favorisent la réduction en position **ortho** et **méta** (-R, -OR, -NR<sub>2</sub>, -SR, -PR<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -CHO, -C(O)R, -CO<sub>2</sub>R, etc.)

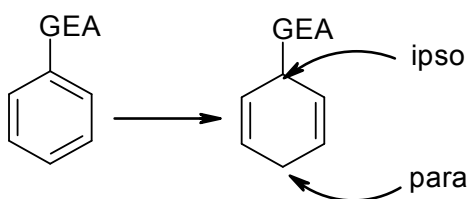


Remarque : -CHO, -C(O)R, -CO<sub>2</sub>R sont réduits en premier en -CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup> avant le cycle et deviennent électrodonneurs

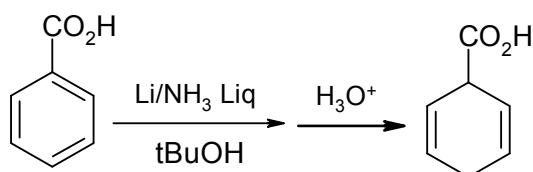
Exemples :



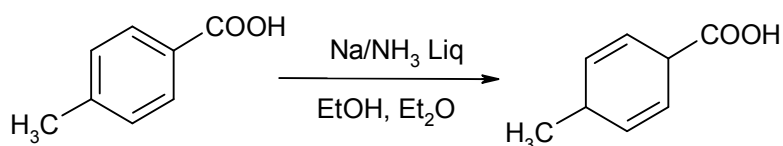
- Les **GEA** favorisent la réduction en position **ipso** et **para** (-COOH, -CONH<sub>2</sub>, aryl, etc.)



Exemples :



**Remarque :** L'ion carboxylate ( $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ ) formé pendant la réaction est riches en électron et ne peut pas être réduit.

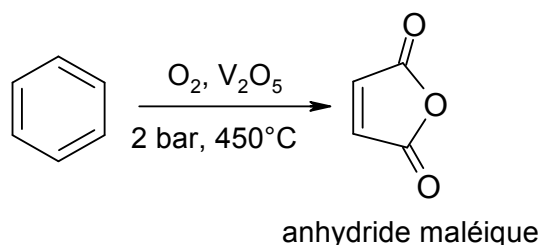


Le groupement carboxyle impose l'orientation de la réduction par rapport à d'autres groupements.

## 6. Oxydation

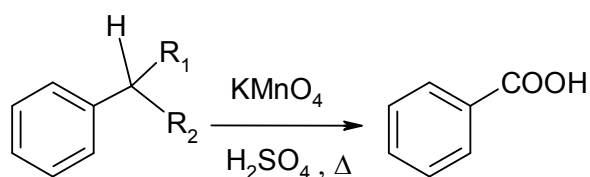
### 6.1. Oxydation du cycle benzénique

Le benzène résiste aux oxydants usuels ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , etc.). L'oxydation du benzène est une réaction d'intérêt essentiellement industriel. Elle donne l'anhydride maléique.



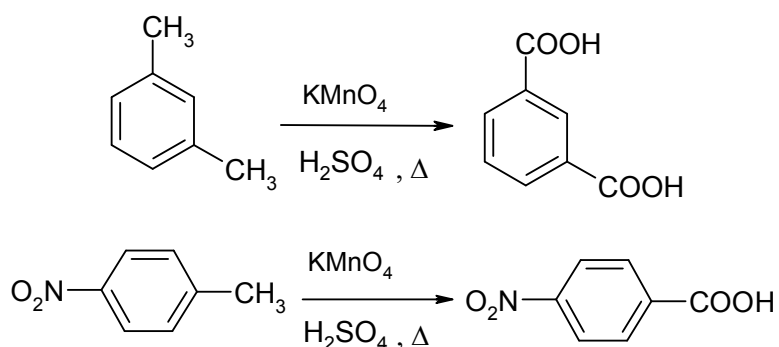
### 6.2. Oxydation des chaines latérales

La chaîne latérale d'un alkylbenzène est très facilement oxydable par les oxydants usuels. Cette position benzylique est très sensible à l'oxydation dans le cas où il y a au moins un atome d'hydrogène. La coupure de la chaîne carbonée s'effectue de manière **régiosélective**. L'acide obtenu est l'acide benzoïque.



#### Exemple :

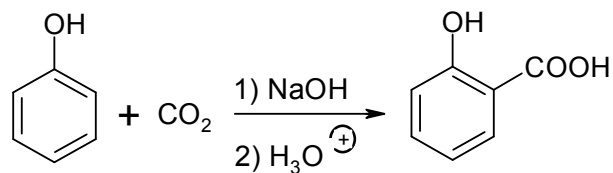
La réaction d'oxydation permet de déterminer la position des alkyles



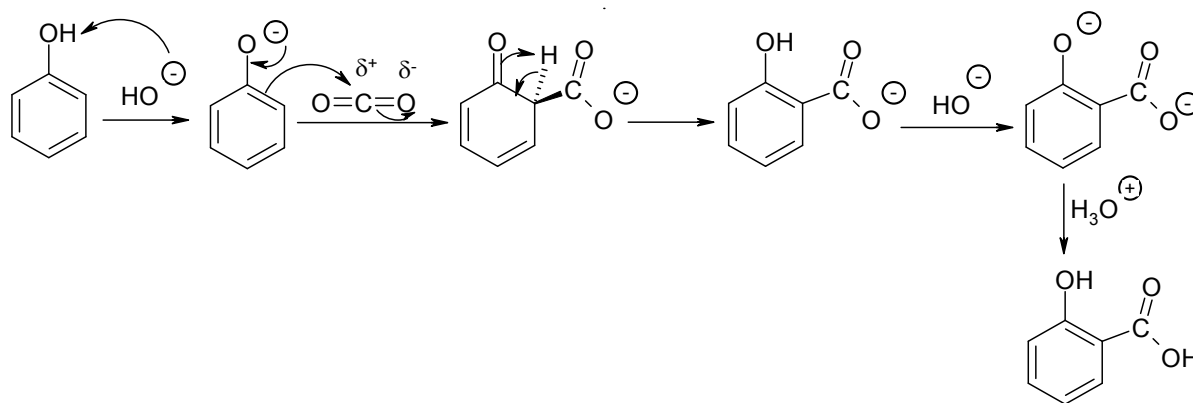
## 7. Réactions typiques du phénol

### 7.1. Réaction de Kolbe

Réaction typique du phénol qui permet d'aboutir à l'acide salicylique

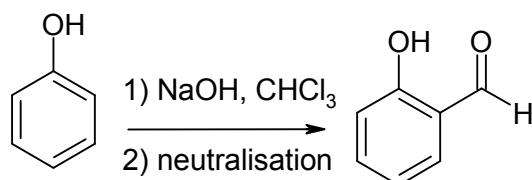


#### 7.1.1. Mécanisme de la réaction



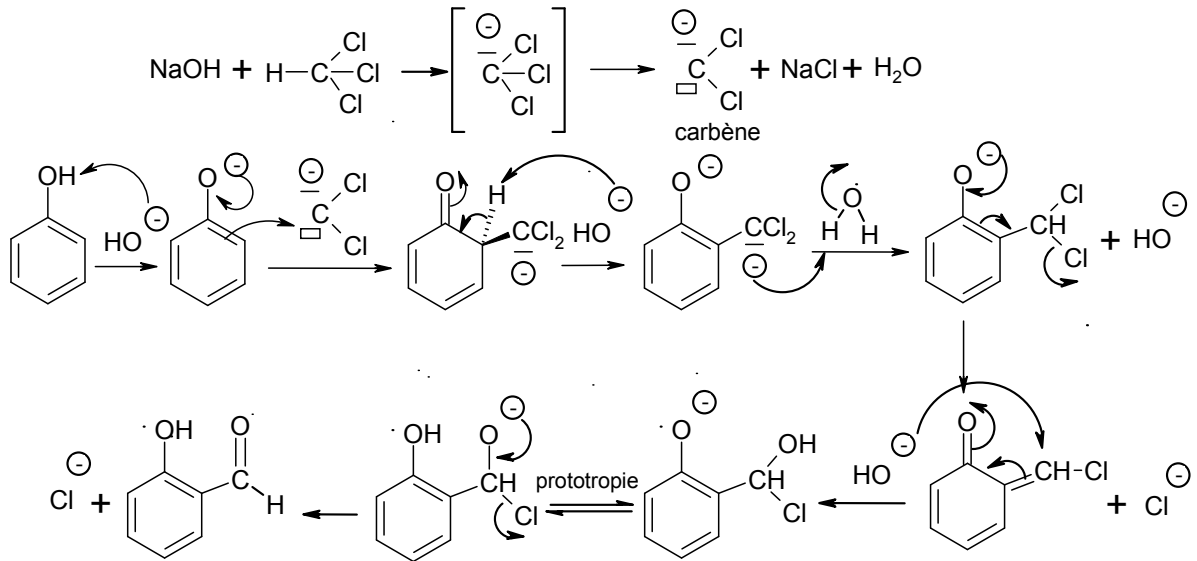
### 7.2. Réaction de Reimer Teiman

Réaction typique du phénol qui permet d'aboutir à l'aldéhyde salicylique



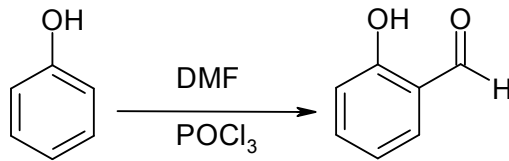
#### 7.2.1. Mécanisme de la réaction





### 7.3. Réaction de Vilsmeier Haack

Cette réaction permet de former l'aldéhyde salicylique, avec un meilleur rendement que la réaction de Reimer Tiemann. Pour cela on utilise le DMF (diméthylformamide).



#### 7.3.1. Mécanisme de la réaction

