

Arènes et substitutions électrophiles

Introduction

Les arènes sont des **dérivés du benzène**. Le benzène est lui-même un **cycle à six carbones**, comportant trois insaturations, ce qui en fait un **composé aromatique** (la définition de l'aromaticité sera reprise plus tard...) d'une **grande stabilité**.

On verra par la suite que cette stabilité **prédisposera ces cycles à des réactions de substitutions électrophiles**, et l'orientation que prendront ces substituants les uns par rapport aux autres.

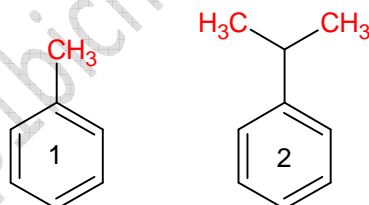
I. Nomenclature, définitions générales, aromaticité.

1. Nomenclature

Le cycle benzénique comporte **six carbones**, on numérote ces carbones de 1 à 6. Chaque carbone pouvant porter un groupement ou substituant spécifique, on veillera à toujours **annoter les carbones de manière à ce que la somme des chiffres des carbones portant les substitutions soit toujours la plus faible possible** : ainsi, un benzène monosubstitué sera numéroté de telle sorte que le carbone substitué porte le numéro 1.

En cas de substitution par un groupement alkyle, le composé obtenu sera nommé par le préfixe correspondant suivi de « benzène ».

Exemples :



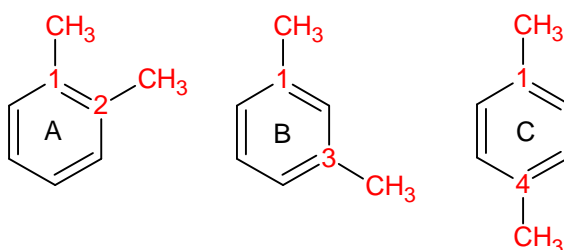
1 : **Methyl** benzène

2 : **Isopropyl** benzène

(A noter qu'il existe une nomenclature alternative, où 1 devient **Toluène** et 2 **Cumène**. A ces exceptions près, cette nomenclature n'est pas à connaître.)

En cas de de substitution par deux groupements alkyles

Exemple d'un **benzène substitué par deux groupes méthyles** :



- A : **1.2 dimethyl** benzène ou orthoxylène
B : **1.3 dimethyl** benzène ou metaxylène
C : **1.4 dimethyl** benzène ou paraxylène

Les termes **ortho, méta et para** désignent la **place des substituants les uns par rapport aux autres**, ainsi, un noyau dont les substituants ne sont séparés par aucun carbone sur le cycle est appelé ortho ; si il les le sont par un carbone, on parlera de composé meta, et de composé para lorsque les groupements seront « face à face » dans la molécule.

2. Aromaticité

L'aromaticité est une propriété des composés cycliques tel que le benzène : **elle définit le fait que les doubles liaisons d'un composé cyclique, pour peu qu'elles respectent certaines règles, stabilisent le cycle de manière très importantes et en font un composé plan.**

La première de ces règles est que le composé cyclique comporte une **alternance de liaisons π et de liaisons σ** .

La seconde est que la molécule vérifie la **propriété de Hückel**, c'est-à-dire que le nombre x d'électrons engagés dans une liaison π soit tel qu'il satisfait la relation **$x = 4n+2$** , ou n est un entier non nul.

C'est chose faite pour le benzène, qui comporte 3 liaisons doubles et 3 liaisons simples, avec $x = 6$, donc $n = 2$ (entier > 0). On adoptera désormais la notation ci-dessous pour montrer que la fixité des liaisons π n'est qu'une vue de l'esprit et que celles-ci sont délocalisées en permanence. (La forme de gauche, que l'on utilisera donc plus, est appelée forme de Kékulé)



Les composés aromatiques comme on l'a vu précédemment, sont d'une remarquable stabilité, par le fait de la délocalisation de ces doubles liaisons : ainsi le benzène est bien plus stable que le cyclohexane, par exemple, ce qui va lui donner la **réactivité particulière** que nous allons maintenant voir.

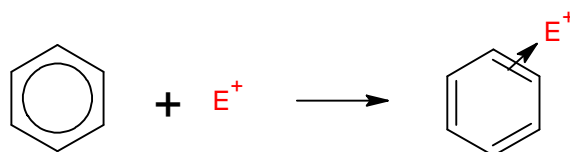
3. Réactivité

Dans le cas des composés éthyléniques, la double liaison s'ouvrirait pour donner lieu à des réactions d'addition. Ces **réactions sont impossibles dans le cas des dérivés benzéniques** lorsque l'on tient compte de la grande inertie du cycle.

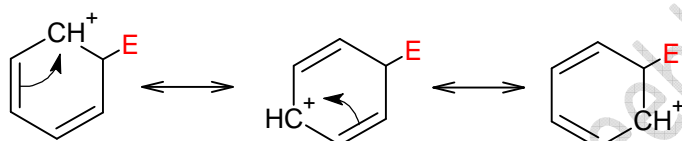
Les réactions observées ici seront donc des substitutions électrophiles (SE), qui reviennent à **remplacer un H du cycle par un réactif électrophile (noté E^+)**.

Cette réaction se fait en deux étapes que sont les complexes π et σ .

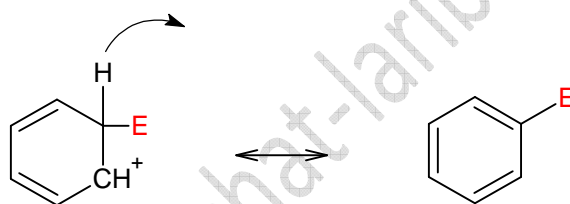
Le **complexe π** correspond à l'intégration du composé électrophile à la molécule : celui-ci entre en interaction avec les électrons d'une double liaison du cycle (d'où l'appellation de complexe π):



Ce complexe va évoluer vers une forme σ , dans laquelle E se lie au cycle pour former un **ion carbonium** (appelé complexe σ) qui détruit momentanément la structure aromatique du cycle pour donner trois formes mésomère.



Enfin, on va rétablir la structure aromatique par élimination d'un proton H^+ .



II. Substitutions électrophiles

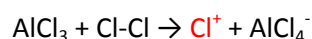
On verra deux cas généraux : celui de la substitution d'un benzène par un composé électrophile, et celui de la substitution d'un dérivé benzénique déjà monosubstitué.

1. Substitution électrophile sur le benzène

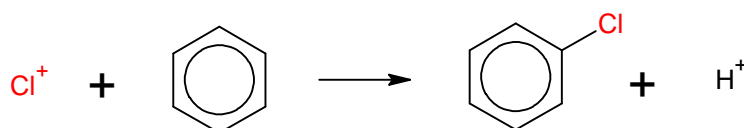
1. a Halogénéation

Cette réaction consiste en la **substitution d'un proton par un ion halogénoïde** sur le cycle benzénique. Elle est **médiée par un catalyseur**. Par définition, celui-ci est régénéré en fin de réaction.

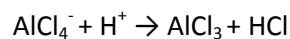
Selon que l'on fera réagir le dibrome ou le dichlore, le catalyseur sera $AlCl_3$ ou $AlBr_3$, qui permettront la dissociation des dihalogènes en une paire d'ions, selon le mécanisme suivant :



Ainsi, le schéma générale de la réaction de SE d'halogénéation du benzène est le suivant :



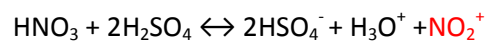
Le catalyseur AlCl_4^- réagit ensuite avec le proton libéré selon la réaction :



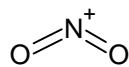
On a bien **régénération du catalyseur** avec formation d'acide chlorhydrique. Bien sûr ce schéma de réaction marche avec tous les dihalogènes, et en particulier avec le dibrome...

1. b Nitration

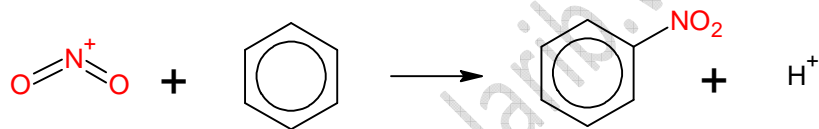
Cette réaction à lieu en milieu **acide nitrique et acide sulfurique concentrés de manière à produire le réactif électrophile NO_2^+** .



L'électrophile formé se présente ainsi :

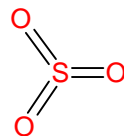
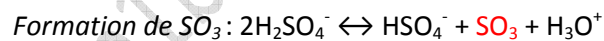


Toujours selon le même schéma, on aura donc la SE suivante :

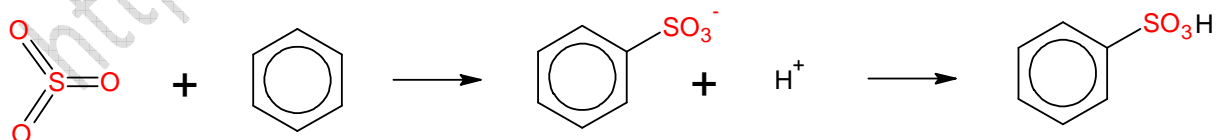


1. c Sulfonation

En milieu **acide sulfurique concentré, on va produire un réactif électrophile SO_3** , de charge générale neutre, qui va attaquer le noyau benzénique.



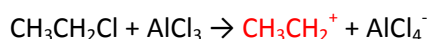
Ce réactif n'étant pas chargé, il se fixe au benzène en acquérant une charge négative sur l'un de ses oxygènes. L'oxygène ainsi chargé réagira avec le proton libéré lors de la réaction de SE :



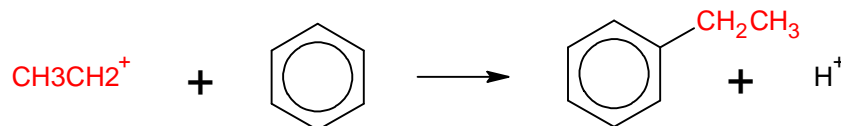
1. d Alkylation (réaction de Friedel et Craft)

Le réactif électrophile sera ici un **carbocation généré à partir d'un dérivé halogéné**. De même que pour la réaction d'halogénéation vue plus haut, **on utilisera un catalyseur** pour générer cette espèce ionique.

Exemple du Chlorure d'éthyle :

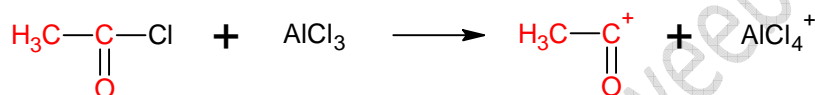


La réaction de SE donne ensuite, selon le schéma classique :

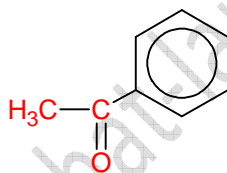


Une autre réaction mise en évidence par Friedel et Craft, est la **réaction d'acylation**, la différence avec l'alkylation est qu'ici **on aura comme réactif électrophile un ion acylium formé à partir d'un chlorure d'acide ou d'un anhydride d'acide**.

Exemple : en partant du chlorure d'acétyle :



La réaction de SE conduit à une cétone : l'acétophénone



Bien sur, il ne faut pas oublier que pour chaque réaction faisant intervenir un catalyseur, celui-ci est régénéré en fin de réaction en réagissant avec le proton libéré par la SE.

2. Réaction de SE sur un arène monosubstitué. Règles de Holleman.

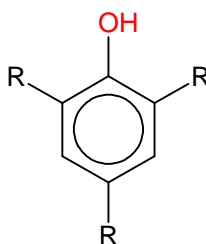
Précédemment nous avons vu comment un réactif électrophile réagissait avec le benzène pour former un dérivé benzénique monosubstitué.

La question qu'on peut désormais se poser, c'est de se demander **comment vont réagir d'autres électrophiles avec ce composé qui comporte déjà un substituants**, et en particulier, **l'orientation que prendra ce nouvel élément par rapport à l'autre** (ortho, méta ou para).

Ce sont les **règles de Holleman** qui définissent ces orientations. Elles répondent à des règles logiques que le professeur s'attachera à détailler en cours. En réalité le détail de ces substitutions secondaires n'est pas important pour le concours : ce qui compte c'est de connaître l'orientation que prendront les groupements les uns par rapport aux autres en fonction de la nature du deuxième substituant électrophile .

De plus, **certain substituants désactiveront le cycle, le rendant plus réfractaire à leur propre intégration à la molécule** : le noyau benzénique sera alors plus perméable aux réactions de SE. **A l'inverse, d'autres réactifs activeront le cycle, facilitant grandement la réaction de SE secondaire.**

Les composés ortho directeur et para directeurs, activants le cycle(s'intégrant donc au cycle en ortho et/ou en para par rapport au premier substituant) sont les composés à effet -I faible et +M fort (-NR₂, -OH, -OR), ainsi que les groupements alkyles.



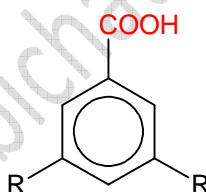
A noter que l'orientation **préférentielle pour ces groupements en para ou ortho sera également conditionnée par la gêne stérique**, notamment dans le cas des groupes alkyles volumineux : dans ces cas, les substitutions en para seront favorisées car on aura pas de proximité entre les deux substituants comme c'est le cas en ortho.

Les composés désactivant le cycle, ortho et para directeurs, sont les composés à effet -I fort et +M moyen, à savoir les halogènes.

Les groupements désactivant et méta directeurs sont ceux à effet -I et -M conjugués, ainsi que -I.

(-NO₂, -SO₃H, COOH, -CHO, -COR, -NR₃⁺)

La liste de ces groupements, détaillée et expliquée, se trouve dans votre poly de TD



Conclusion : les arènes se distinguent des éthyléniques par la **remarquable stabilité du noyau benzénique**, qui ne permet pas d'envisager des réactions d'addition, mais uniquement de **substitutions électrophiles**. Les principes qui régissent ce type de réaction sont simple et font appel à des catalyseurs pour former le réactif électrophile. **Dans le cas des dérivés benzéniques monosubstitués, les règles de Holleman permettent de prévoir l'orientation des futurs groupements.**

Ce document, ainsi que l'intégralité des cours de P1, sont disponibles gratuitement à l'adresse suivante : <http://cours1bichat-larib.weebly.com>