

UE Pharmacie - Chimie – Chimie Organique

Chapitre 7 : Hydrocarbures Aromatiques

Professeur Ahcène BOUMENDJEL

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

Hydrocarbures aromatiques : benzène et dérivés

1. Définition de l'aromaticité

2. Réactivité du benzène

2.1. Réaction de Substitution Electrophile Aromatique

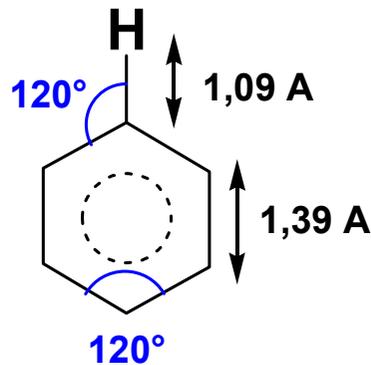
3. Réactivité des dérivés du benzène

3.1. Réaction de Substitution Electrophile Aromatique

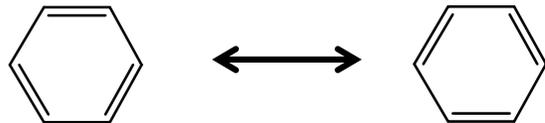
Les hydrocarbures aromatiques (dérivés du benzène)

Aromaticité : Ensemble de propriétés thermodynamiques et chimiques particulières aux systèmes insaturés, conjugués et cycliques

le benzène (C_6H_6)



- Plan
- Symétrie parfaite
- Extrêmement stable



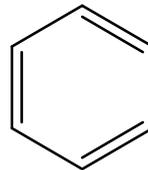
1. L'aromaticité

Règle de Hückel

Une molécule est considérée comme aromatique, si elle possède :

- une structure cyclique
- structure plane
- insaturée et entièrement conjuguée
- $4N + 2$ électrons délocalisés (π ou doublet libre) où $N = 0, 1, 2, 3$ (**nombre entier**)

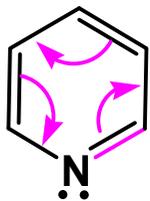
Exemple : le benzène



- Structure cyclique
- Structure plane
- Conjugaison (double liaison - simple liaison - double liaison-....)
- Il possède 6π (3 double liaisons) = $4N + 2 \rightarrow N = 1$

Règle de Hückel ✓

Exemples :



pyridine

$6 e^- \pi$ ($N = 1$)

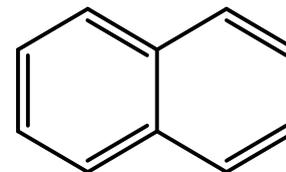
aromatique



pyrrole

$4 e^- \pi + 1$ doublet libre = 6 ($N = 1$)

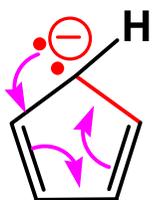
aromatique



naphtalène

$10 e^- \pi$ ($N = 2$)

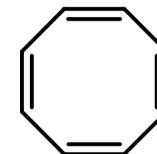
aromatique



anion cyclopentadiényle

$4 e^- \pi + 1$ doublet = 6 ($N = 1$)

aromatique

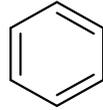


cyclooctatétraène

$8 e^- \pi$ ($N = 1,5$)

non aromatique

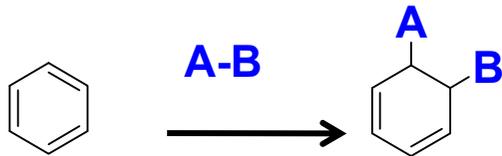
2. Réactivité du benzène



benzène

Réactions d'addition

un composé A-B est additionné sur une double liaison du benzène

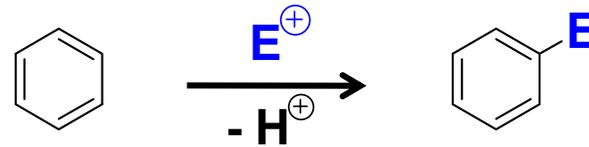


aromatique

non aromatique

Réactions de substitution

un H du benzène est remplacé par un électrophile E



aromatique

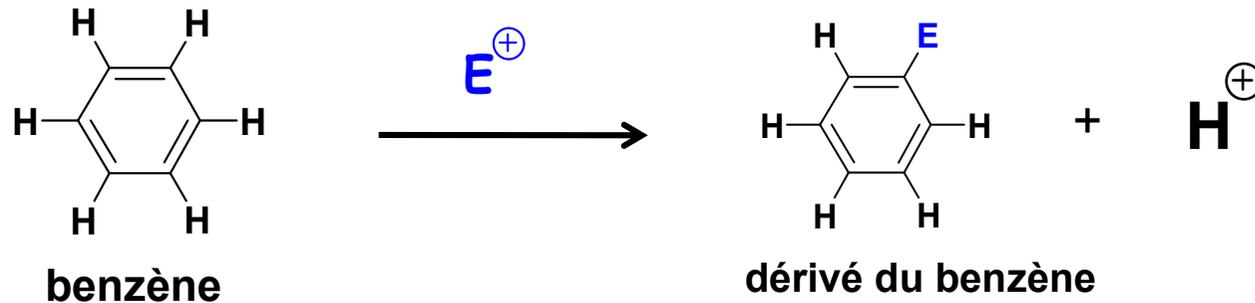
aromatique

- Les réactions qui détruisent l'aromaticité sont défavorables

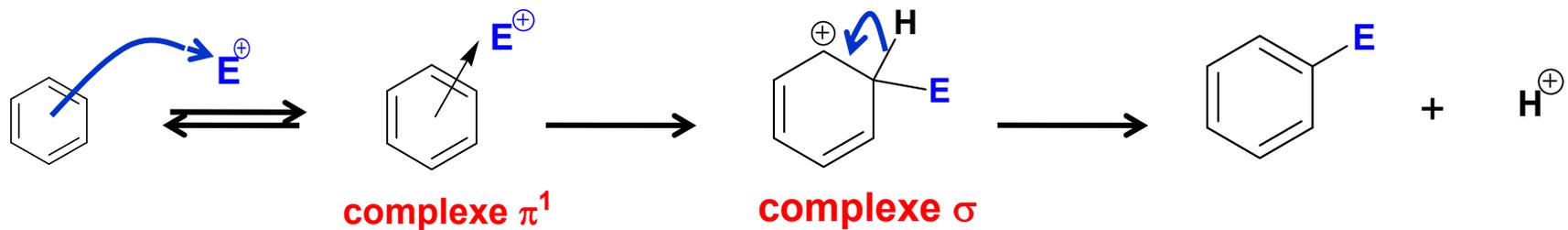
- Les réactions qui créent, maintiennent ou restaurent l'aromaticité sont favorables

2.1. Réaction de substitution électrophile aromatique (SE_A ou SE_{Ar} ou $SEAr$)

Lors d'une $SEAr$, l'un des hydrogènes du noyau aromatique est remplacé par un électrophile E

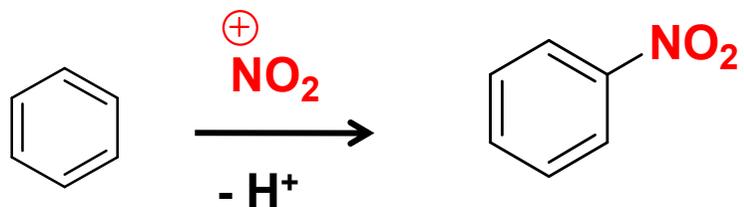


Mécanisme

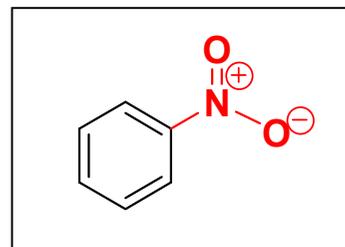


2.1.1. Réaction de nitration

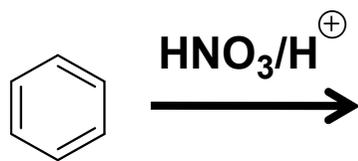
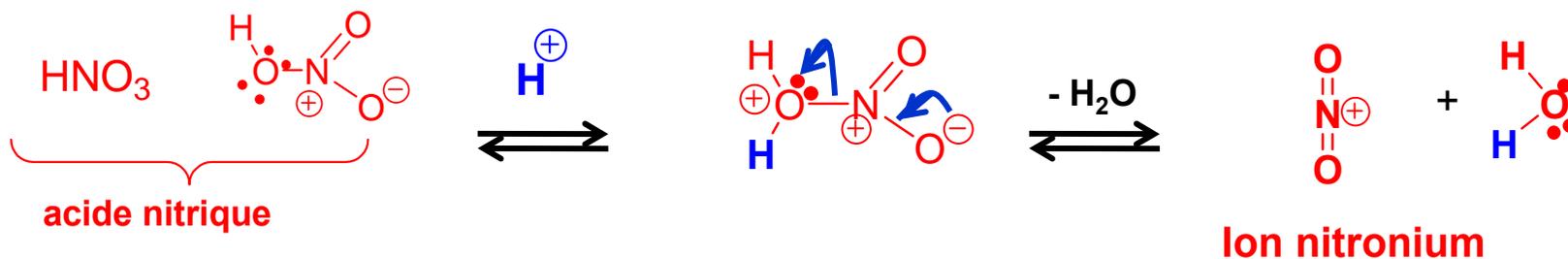
Introduction d'un groupe nitro (NO_2) sur le noyau aromatique



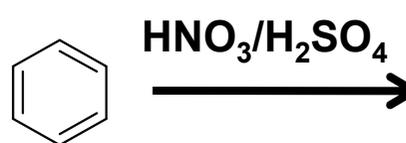
nitrobenzène



Obtention de l'électrophile $^+\text{NO}_2$

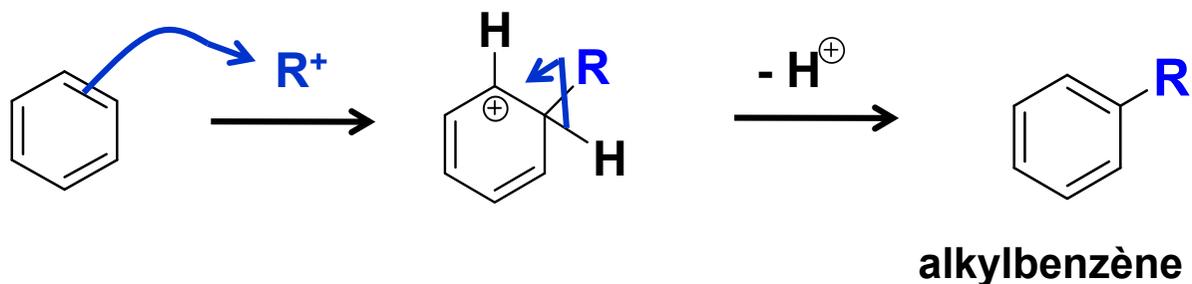


ou

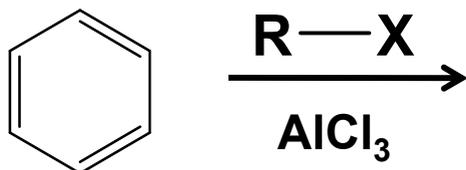


2.1.2. Réaction d'alkylation (alkylation de Friedel et Crafts) :

introduction d'un groupement alkyle sur un composé aromatique



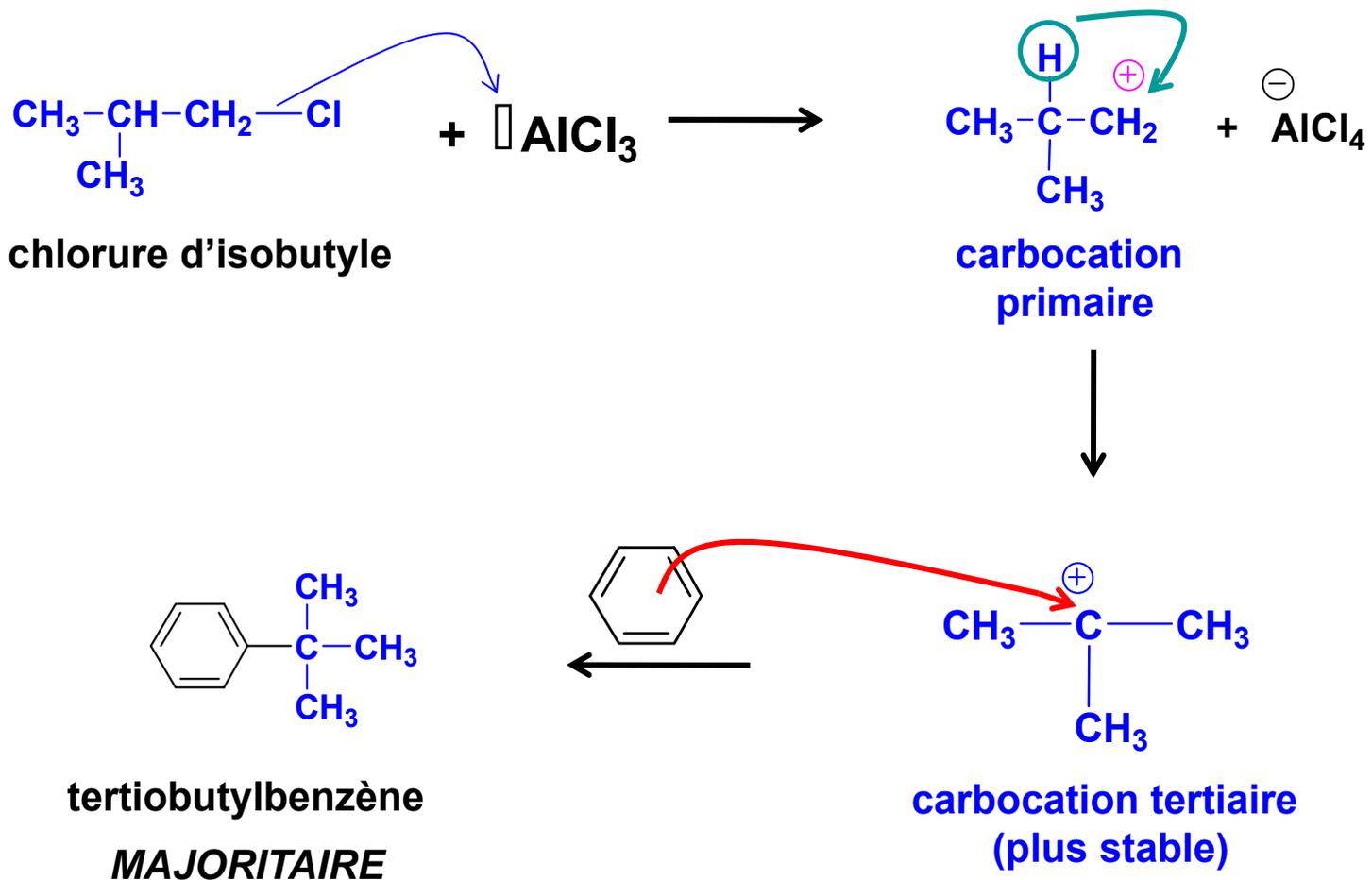
Obtention de l'électrophile R^+



● d'autres acides de Lewis sont aussi employés : $FeCl_3$; $ZnCl_2$,...

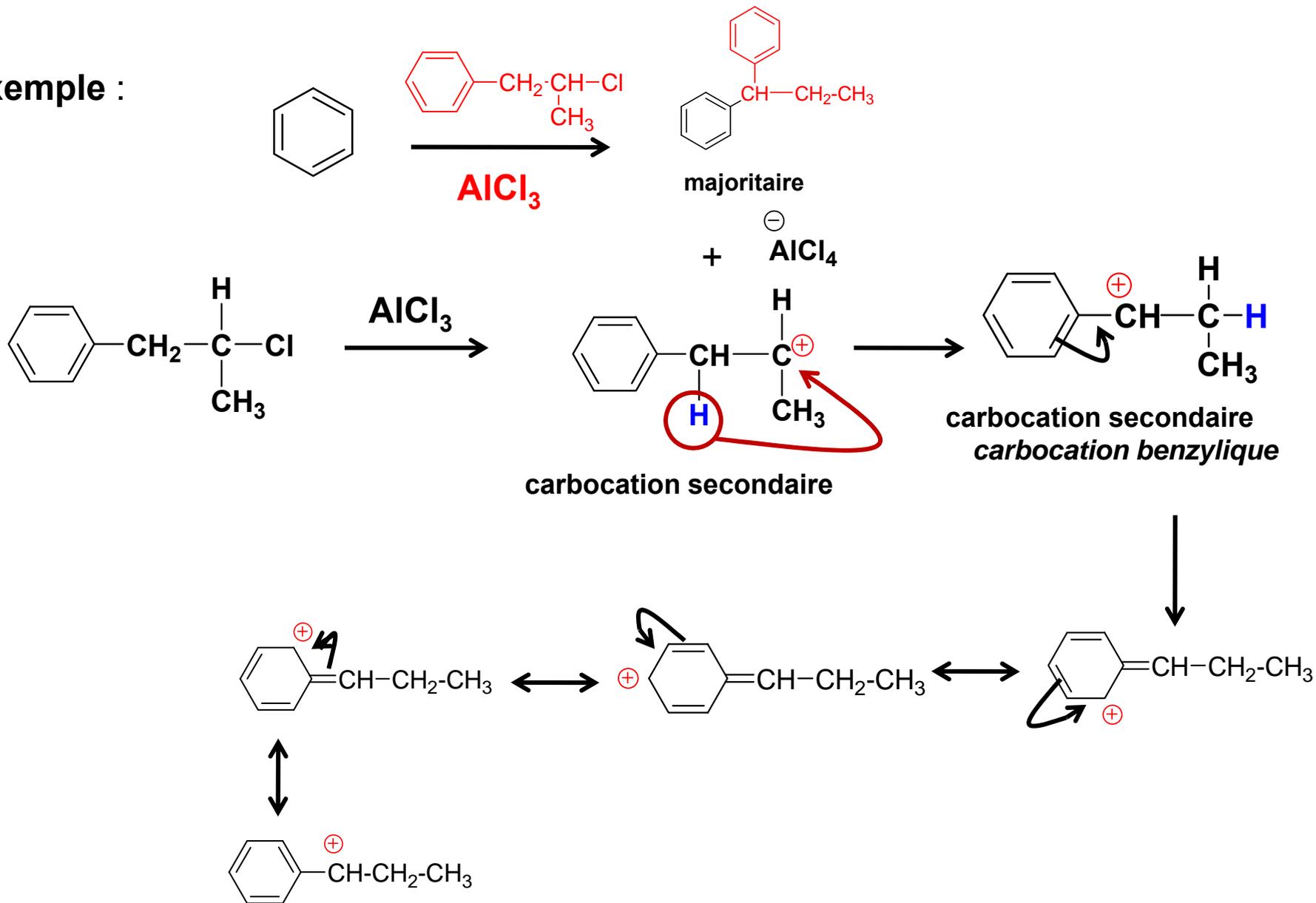
2.1.2. Réaction d'alkylation (alkylation selon Friedel et Crafts)

Certains carbocations primaires se réarrangent (se transposent) en carbocations tertiaires : *Transposition de Wagner-Merwein*



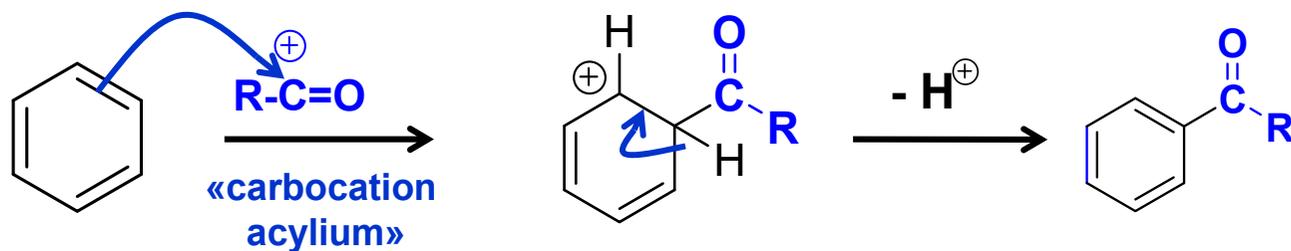
les réarrangements qui aboutissent à des carbocations stabilisés par mésomérie sont favorisés

Exemple :

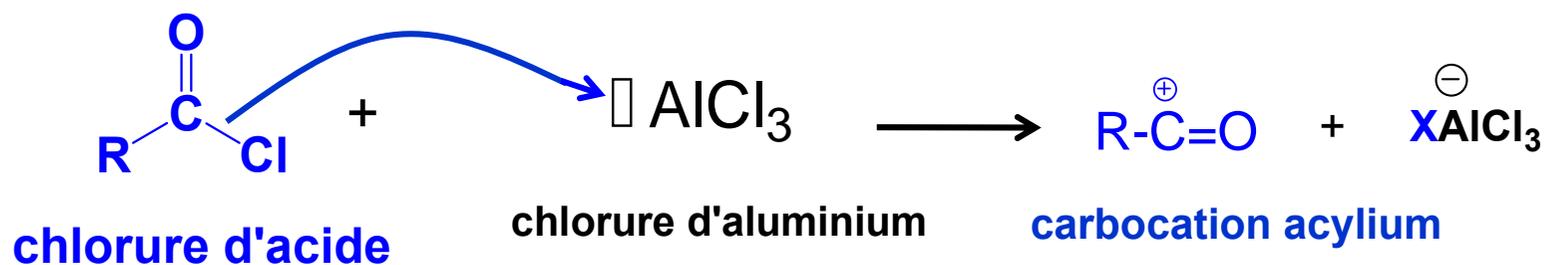


2.1.3. Réaction d'acylation (acylation de Friedel et Crafts)

Acylation : introduction d'un groupe acyle $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$

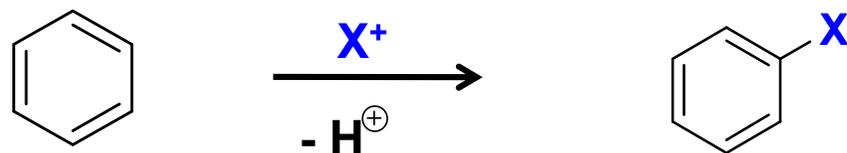


Obtention de l'électrophile acylium $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$

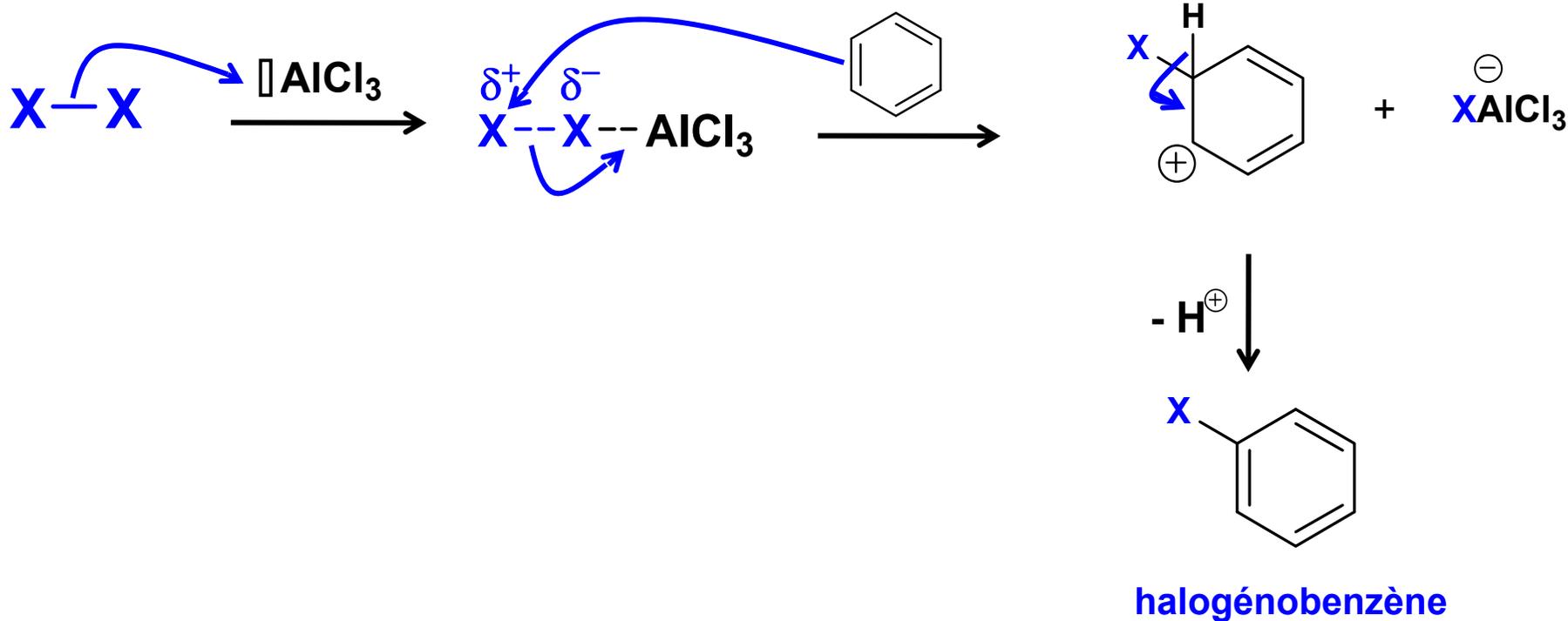


2.1.4. Réaction d'halogénéation

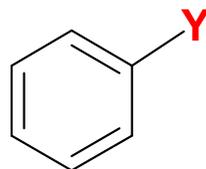
introduction d'un atome d'halogène sur le noyau aromatique



Obtention de l'électrophile X^+



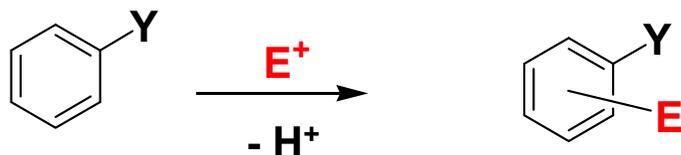
3. Réaction des dérivés du benzène



dérivé du benzène

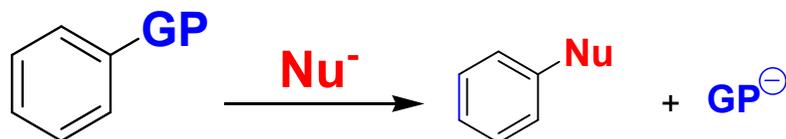
- Réactions de Substitution Electrophile Aromatique (SEAr)
- Réactions de Substitution Nucléophile Aromatique (SNAr)

SEAr



substitution d'un H par un E⁺

SNAr

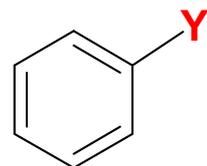


substitution d'un groupe partant (GP)
(nucléofuge) par un Nu⁻

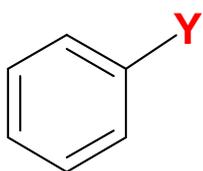
3. Réaction des dérivés du benzène



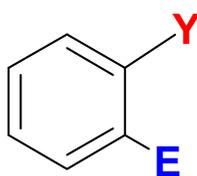
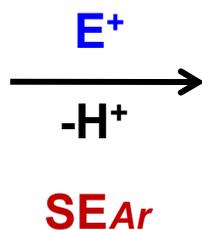
benzène



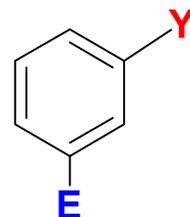
dérivé du benzène



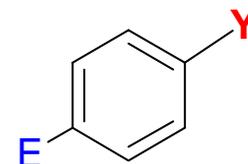
dérivé du benzène



Y et **E** sont en
ortho



Y et **E** sont en
méta



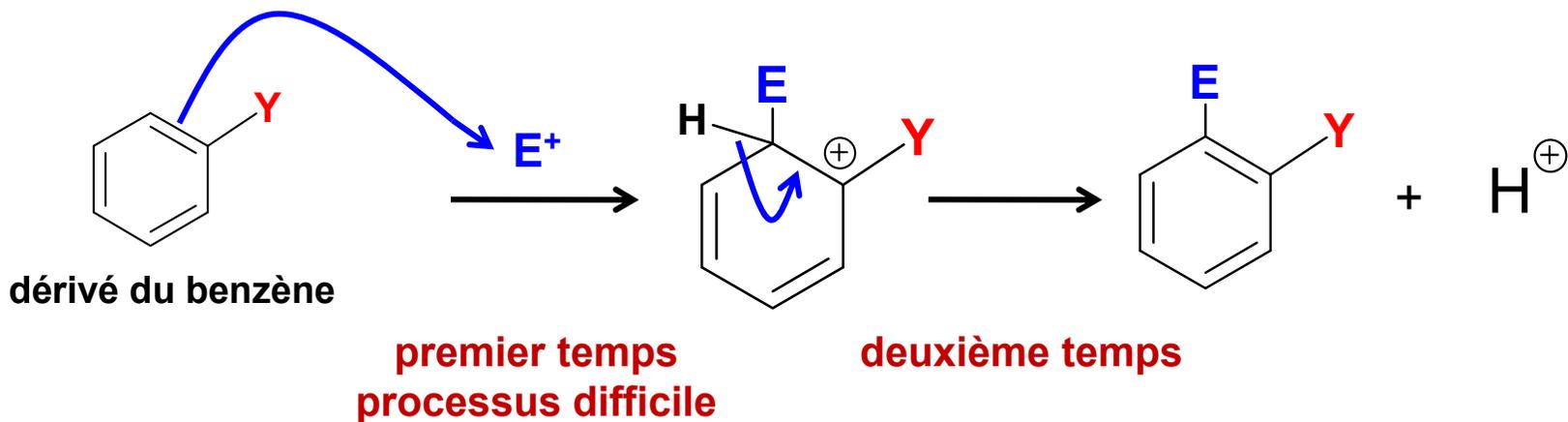
Y et **E** sont en
para

3 régioisomères possibles

lequel se forme ?



Règles d'Holleman

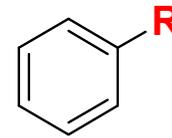


Y = substituant (+ M ou + I) → augmentation de la densité électronique du noyau aromatique
groupes activant (facilité d'attaque du noyau Ar)

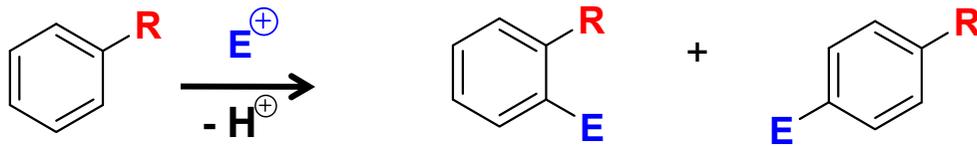
Y = substituant (- M ou - I) → diminution de la densité électronique du noyau aromatique
groupes désactivant (attaque difficile du noyau Ar)

Règles d'Holleman

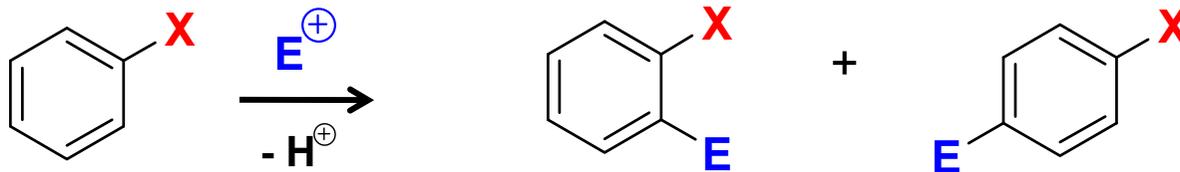
Les substituants **R** sont classés en trois groupes



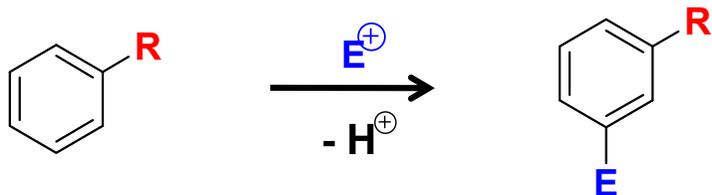
A. Substituants (**R**) activant avec une orientation **ortho et para**



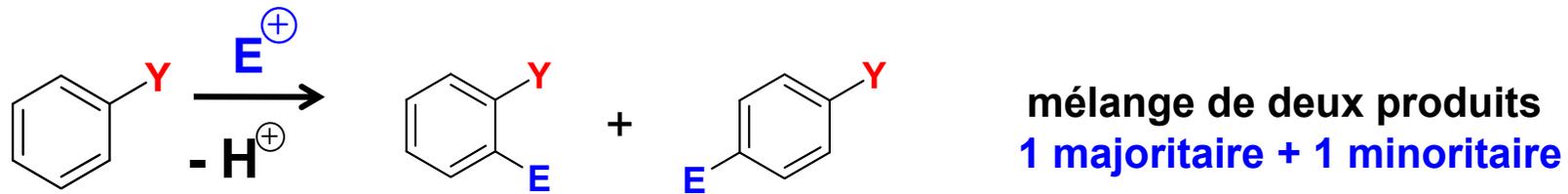
B. Halogènes (**X**) désactivant avec une orientation **ortho et para**



C. Substituants (**R**) **méta** orienteurs avec désactivation



A. Substituants (R) ortho et para orienteurs avec activation



- Certains groupes sont activateurs (activant), car ils enrichissent le noyau aromatique en électrons → augmentent le caractère nucléophile du noyau aromatique

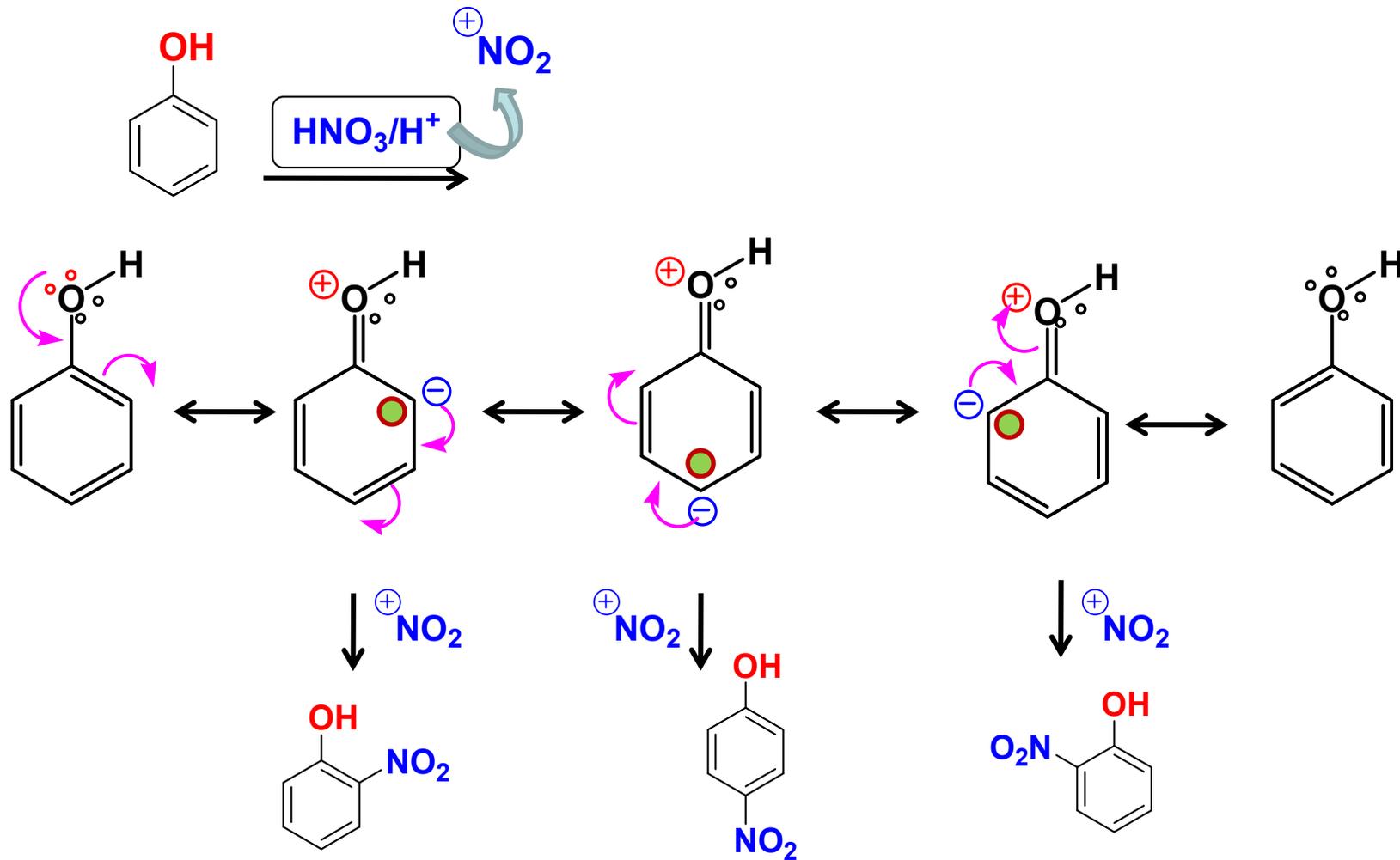
- Les groupes Y exerçant un effet + M (effet mésomère donneur) :



- Les groupes Y exerçant un effet +I (effet inductif donneur) : **groupes alkyles**

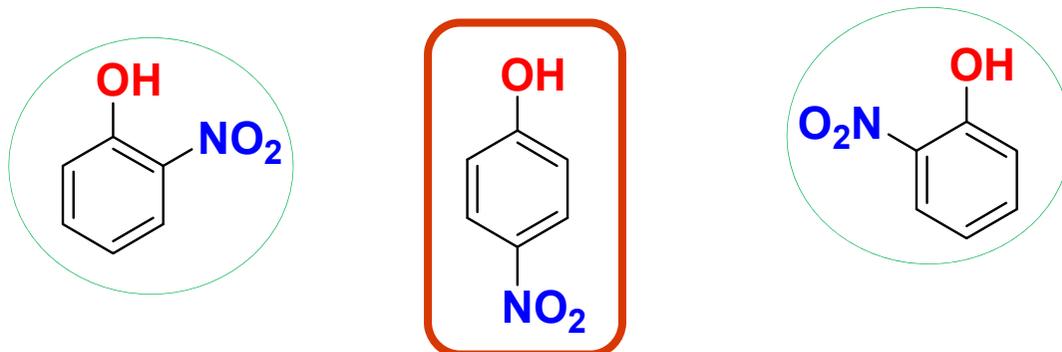
Pourquoi les groupes activants orientent la réaction de SEAr en ortho et para ?

Exemple : réaction du phénol avec HNO_3/H^+ (réaction de nitration)



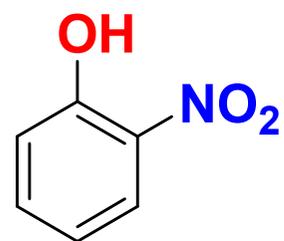
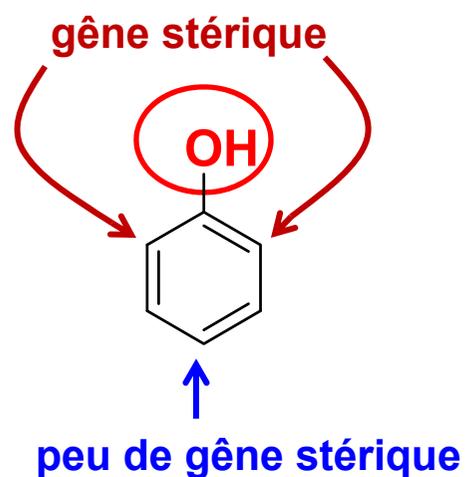
L'OH (activant + M) a enrichi les positions ortho et para → [sites nucléophiles](#)

Pourcentage en isomères ortho et para

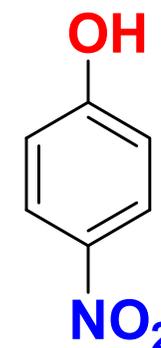


En théorie : 2 sommets ortho donc position statistiquement majoritaire

En pratique : le produit para est souvent majoritaire



minoritaire

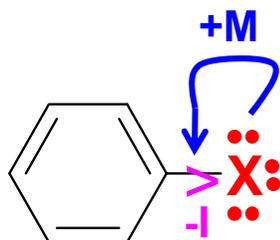


majoritaire

B. Halogènes (X) désactivant avec une orientation ortho et para



Cas particulier des halogènes : F, Cl, Br, I

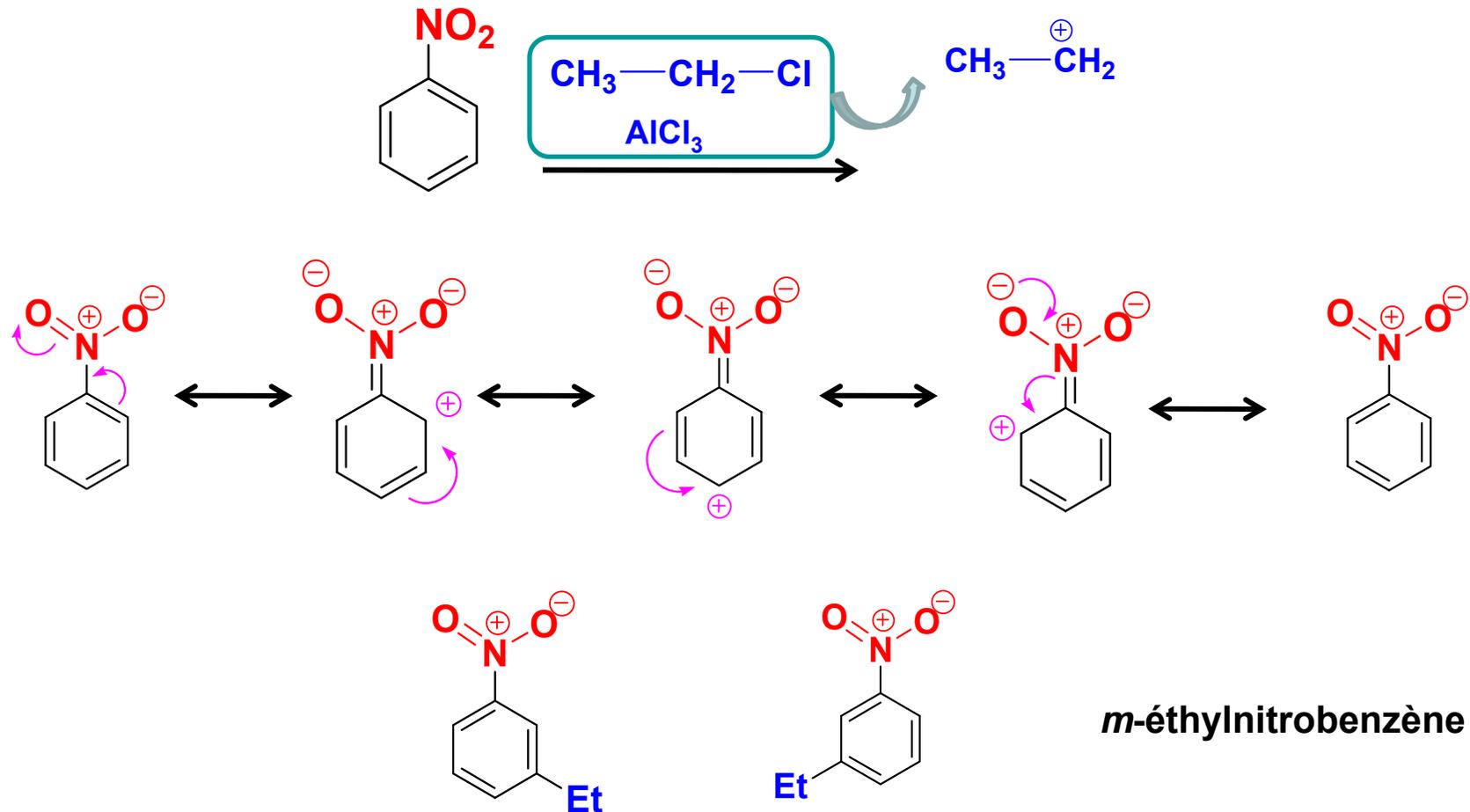


- Effets $-I$ et $+M$ en compétition

- Effet $-I$ dominant \rightarrow les halogènes sont désactivants
- Réactions de SEAr sur les halobenzène sont difficiles

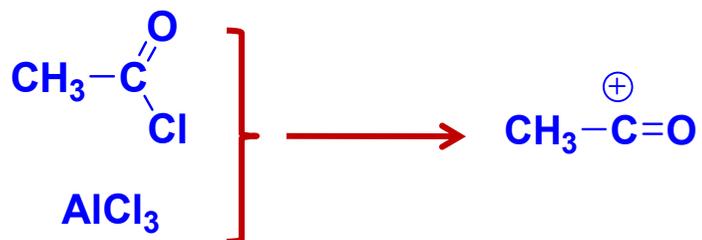
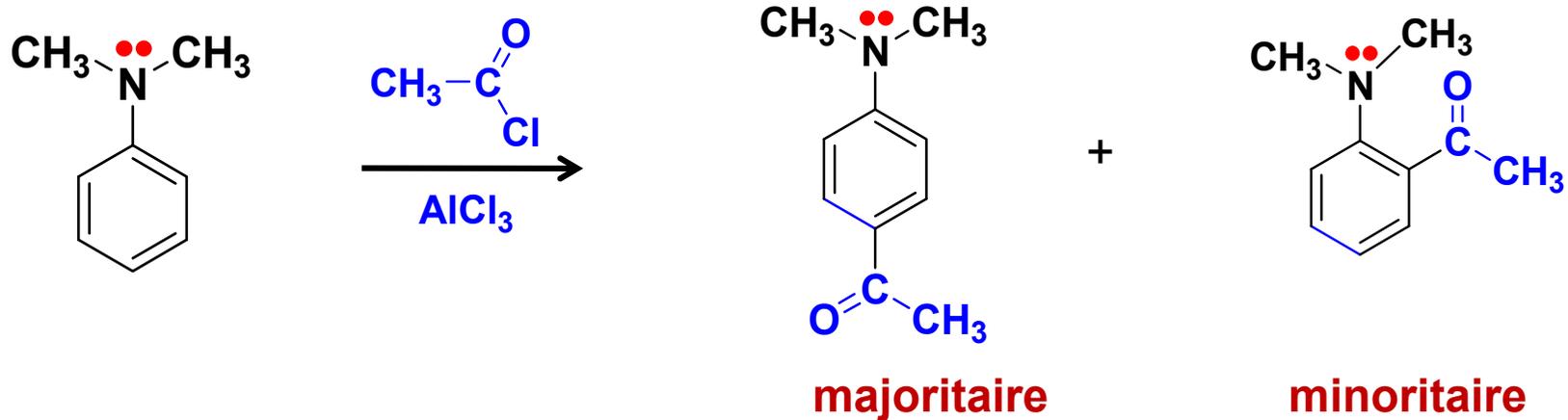
Pourquoi les groupes désactivant orientent la réaction en position *mé*ta ?

Exemple : réaction du nitrobenzène avec le chloroéthane en présence de AlCl_3



Les carbones *mé*ta sont les moins déficitaires → les carbones les plus nucléophiles → l'électrophile E^+ est attaqué par les carbones en position *mé*ta.

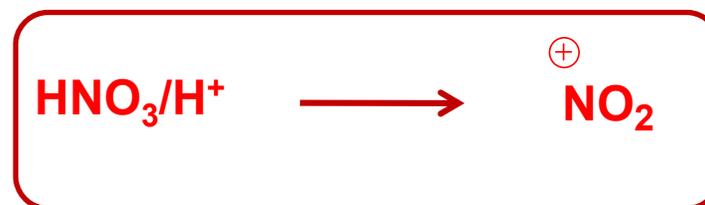
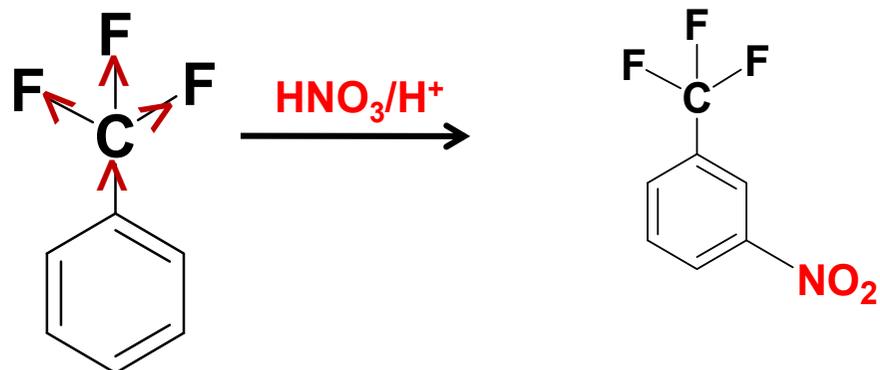
Exemple 1 :



L'azote exerce deux effets sur le noyau aromatique

- ▶ un effet -I (désactivant)
 - ▶ un effet +M (activant)
- } **effet M >> effet I** \Rightarrow **ortho/para orienteur**

Exemple 2 :

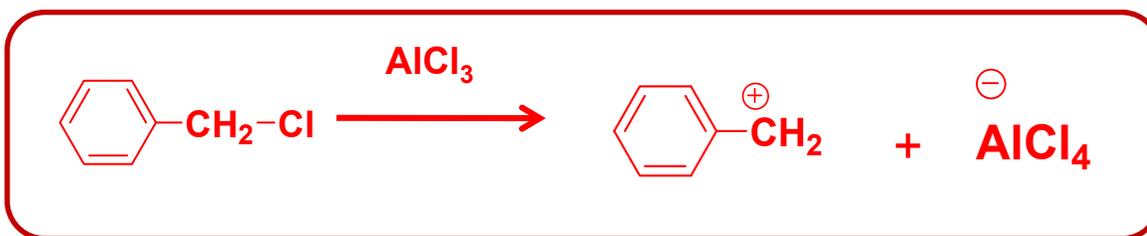
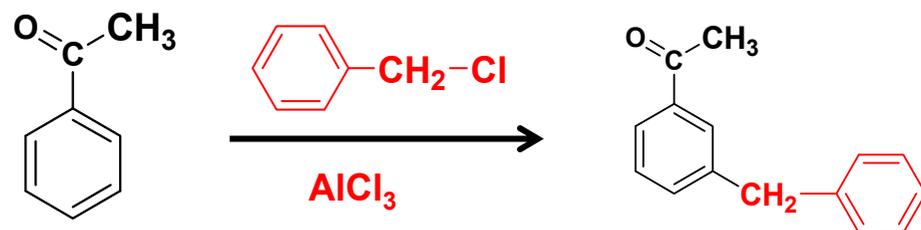


Le groupe CF_3 exerce un effet **-I** sur le noyau aromatique

➡
désactivant

➡
méta orienteur

Exemple 3 :



le groupe acétyle ($-\text{CO}-\text{CH}_3$) exerce un effet **-M**



groupe désactivant



méta orienteur

Exercices d'application

Exercice 1. Soit la réaction suivante.

Laquelle (ou lesquelles) de ces propositions est (sont) vraie(s) ?

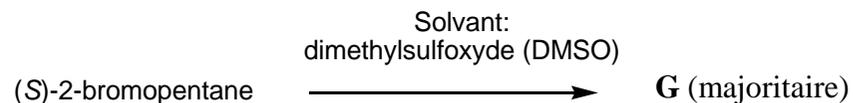
A- Le composé **G** (majoritaire) est de configuration R.

B- Le composé **G** (majoritaire) est de configuration S.

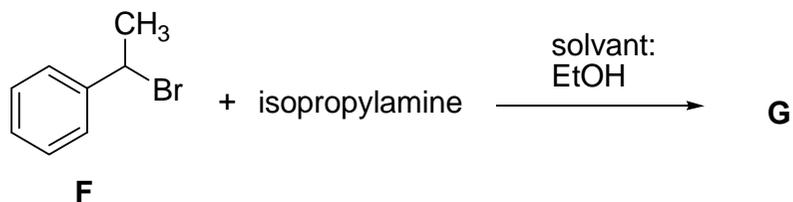
C- Le composé **G** (majoritaire) est racémique.

D- La réaction qui mène à **G** (majoritaire) implique la formation d'un carbocation.

E- Si le mécanisme est de type SN2, il est systématiquement accompagné d'une inversion de la configuration du carbone asymétrique



Exercice 2 : Soit la réaction suivante



Laquelle (ou lesquelles) de ces propositions est (sont) vraie(s) ?

A- La réaction conduit majoritairement à la formation d'un éther.

B- La réaction conduit majoritairement à la formation d'un sel d'ammonium

C- La réaction procède selon un mécanisme de type SN1.

D- La réaction procède selon un mécanisme de type SN2.

E- La réaction conduit à la formation d'une amine tertiaire qui se transforme en sel d'ammonium, car la réaction génère aussi du HBr.

Exercice 3 : Soit les carbocations suivants :

Laquelle (ou lesquelles) de ces propositions est (sont) vraie(s) ?

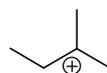
A- Le carbocation **F** est moins stable que **G**

B- Le carbocation **H** est moins stable que **F**

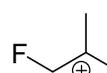
C- Le carbocation **I** est plus stable que **H**

D- Parmi les carbocations, **F, G, H, I**, le carbocation **F** est le plus stable

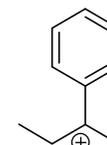
E- Parmi les carbocations, **F, G, H, I**, le carbocation **H** est le plus stable



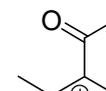
F



G

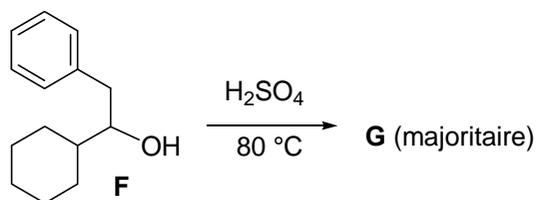


H



I

Exercice 4: Soit la réaction suivante



Laquelle (ou lesquelles) de ces propositions est (sont) vraie(s) ?

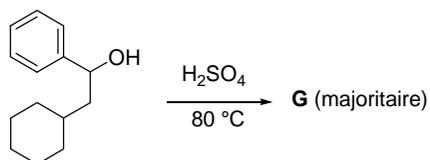
A- La réaction qui mène à **G (majoritaire)**, est une déshydratation

B- L'acide sulfurique (H_2SO_4) joue le rôle de catalyseur

C- L'alcool **F** peut être oxydé en aldéhyde

D- La réaction qui mène à **G (majoritaire)** est régiosélective.

E- Le composé **G (majoritaire)** peut être obtenu selon la réaction suivante



Exercice 5 : Soit la réaction suivante :

Laquelle (ou lesquelles) de ces propositions est (sont) vraie(s) ?

A- Le passage de **F** à **G** implique une réaction d'addition

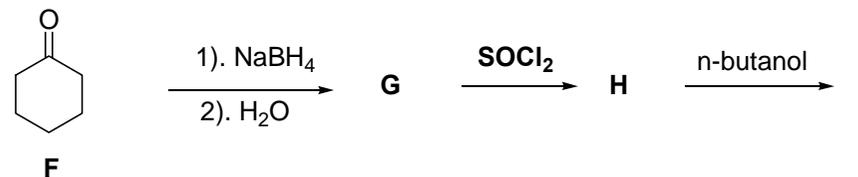
B- Le passage de **F** à **G** est une réaction de réduction

C- Le composé **G** est un alcool tertiaire

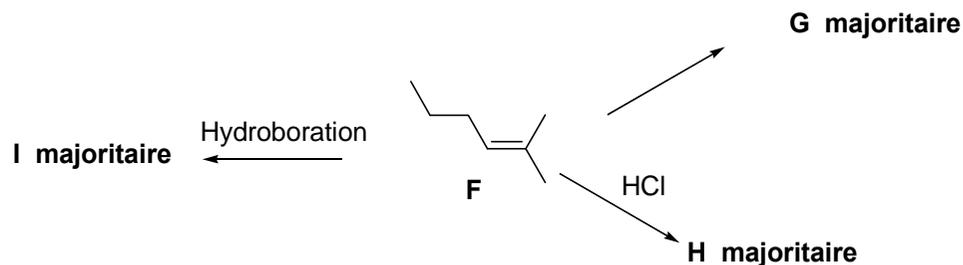
D- Le composé **I** peut être obtenu directement à partir de **G** par réaction avec le n-butanol

E- Le composé **I** est obtenu selon une réaction de type substitution nucléophile

F- Traité par H_2SO_4 à chaud, le composé **G** conduirait à un alcène unique (pas sous forme de mélange minoritaire, majoritaire))



Exercice 6 : Soit les réactions suivantes



Laquelle (ou lesquelles) de ces propositions est (sont) vraie(s) ?

A- Le composé **G majoritaire** est obtenu selon une réaction d'addition

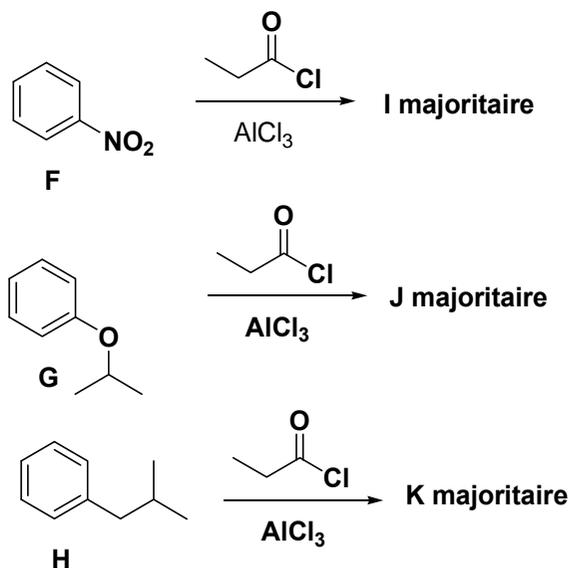
B- Le composé **H majoritaire** est un chlorure d'alkyle

C- Le composé **I majoritaire** est obtenu selon une addition anti-Markovnikov

D- Les composés **G majoritaire** et **I majoritaire** sont des régioisomères

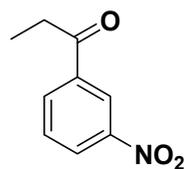
E- La réaction entre **G majoritaire** et **H majoritaire** peut conduire à un éther.

Exercice 7 : Soit le schéma réactionnel suivant :

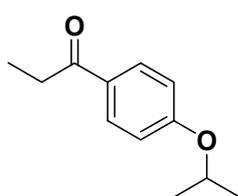


Laquelle (ou lesquelles) de ces propositions est (sont) vraie(s) ?

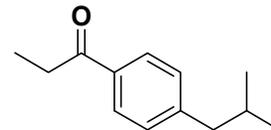
- A- La réaction qui mène à **I majoritaire** est plus rapide que celle qui mène à **J majoritaire**
- B- La réaction qui mène à **K majoritaire** est plus rapide que celle qui mène **J majoritaire**
- C- Le substituant présent sur le phényle du composé **G** est un substituant activant par effet inductif donneur
- D- Le substituant présent sur le phényle du composé **F** est un substituant activant par effet mésomère donneur
- E- Les composés **I majoritaire**, **J majoritaire** et **K majoritaire** ont pour structures :



I majoritaire

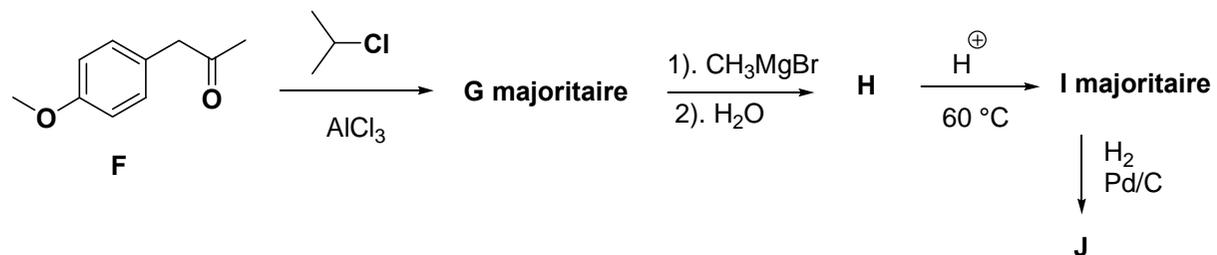


J majoritaire



Kmajoritaire

Exercice 8 : Soit le schéma réactionnel suivant



Laquelle (ou lesquelles) de ces propositions est (sont) vraie(s) ?

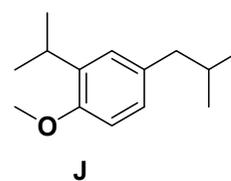
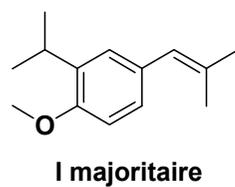
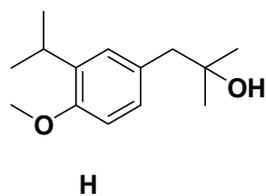
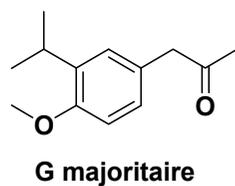
A- Le composé **G majoritaire** est obtenu selon une réaction de substitution nucléophile aromatique

B- La réaction qui mène à **G majoritaire** est régiosélective

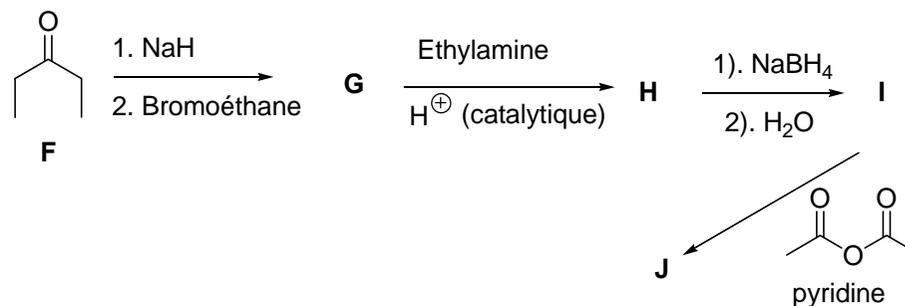
C- Le composé **H** est un alcool tertiaire

D- L'obtention de **J** procède selon un mécanisme stéréospécifique

E- Les structures des composés **G majoritaire**, **H**, **I majoritaire** et **J** sont :



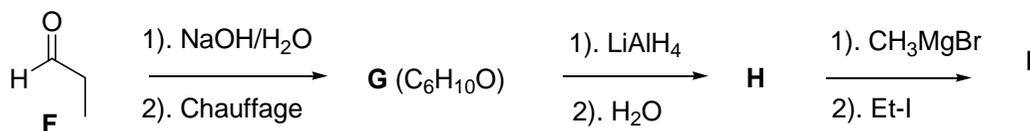
Exercice 9 : Soit le schéma réactionnel suivant :



Laquelle (ou lesquelles) de ces propositions est (sont) vraie(s) ?

- A- Le passage de **F** à **G** implique la formation d'un énolate
- B- Le passage de **G** à **H** implique une réaction d'addition
- C- Le passage de **G** à **H** implique une réaction d'élimination
- D- Le composé **G** peut être obtenu par hydrolyse du composé **H**
- E- Le composé **I** est une amine secondaire
- F- Le composé **J** renferme une fonction amide
- G- Le composé **J** peut être obtenu par traitement de **I** par le chlorure déthanoyle en présence de la pyridine.

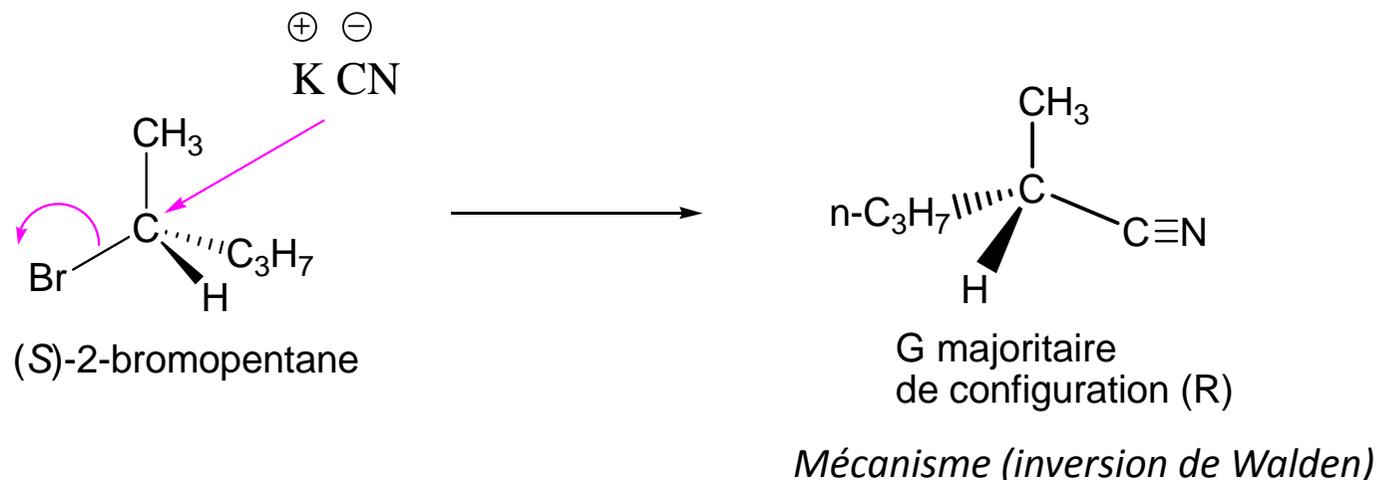
Exercice 10 : Soit le schéma réactionnel suivant :



- A- Le composé **G** est un carbonyl α,β -insaturé
- B- La formation de **G** implique deux réaction dont une réduction
- C- Traité par l'acide sulfurique, , le composé **H** peut former un carbocation stable
- D- Le composé **H** peut être transformé en **G** par une réaction d'oxydation
- E- La première étape du passage de **H** à **I** est une réaction d'addition d'un organomagnésien
- F- La formation de **I** implique une réaction de substitution

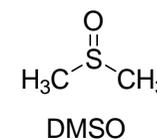
Corrections des Exercices d'Application

Exercice 1:



Réaction de substitution nucléophile:

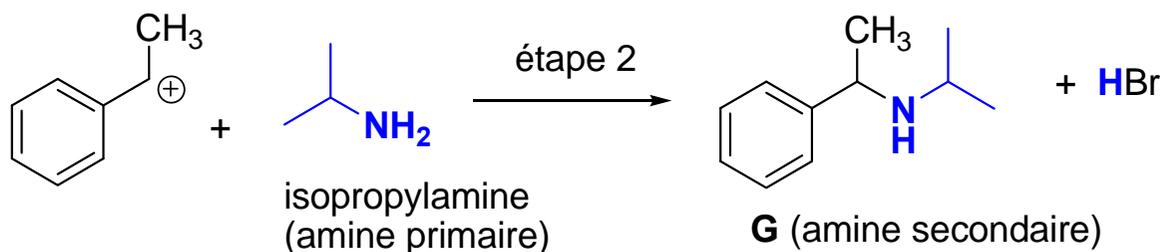
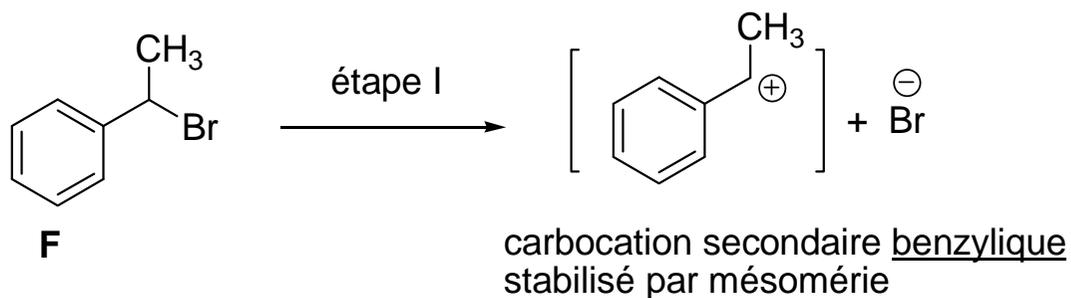
- CN^- est un bon nucléophile (nucléophile porteur de charge négative)
- Solvant aprotique (le DMSO)
- Le nucléofuge (groupe partant) est sur un carbone secondaire



Donc mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ (mécanisme concerté sans formation de carbocation)

Propositions justes: A

Exercice 2 :

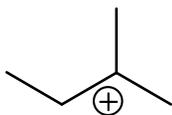


**L'amine secondaire formée réagit avec la molécule de HBr libérée pour former un sel d'ammonium*

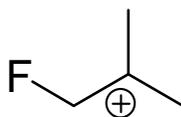
- Le composé **F** porte un brome (nucléofuge ou groupe partant) sur un carbone secondaire, mais benzylique. Donc, possibilité de former un carbocation stable
- Le nucléophile est une amine primaire, nucléophile (non chargé).
- Solvant protique (l'éthanol), favorisant les réactions d'ordre 1.

Propositions justes : B, C

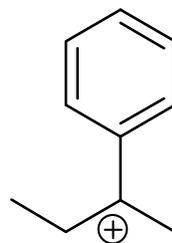
Exercice 3 :



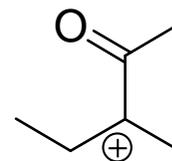
F



G



H



I

- **Carbocation F**: tertiaire stabilisé par trois effets inductif donneur (3 alkyles)
- **Carbocation G**: stabilisé par deux effets inductif donneur et déstabilisé par un effet inductif attracteur (à cause du fluor, le groupe CH₂-F devient inductif attracteur)
- **Carbocation H**: stabilisé par trois effets : deux effets inductif donneur et un effet mésomère donneur (l'effet mésomère est beaucoup plus important que l'effet inductif qu'il soit donneur ou accepteur)
- **Carbocation I**: stabilisé par deux effets inductif donneur et déstabilisé par un effet mésomère attracteur à cause du carbonyle CO)

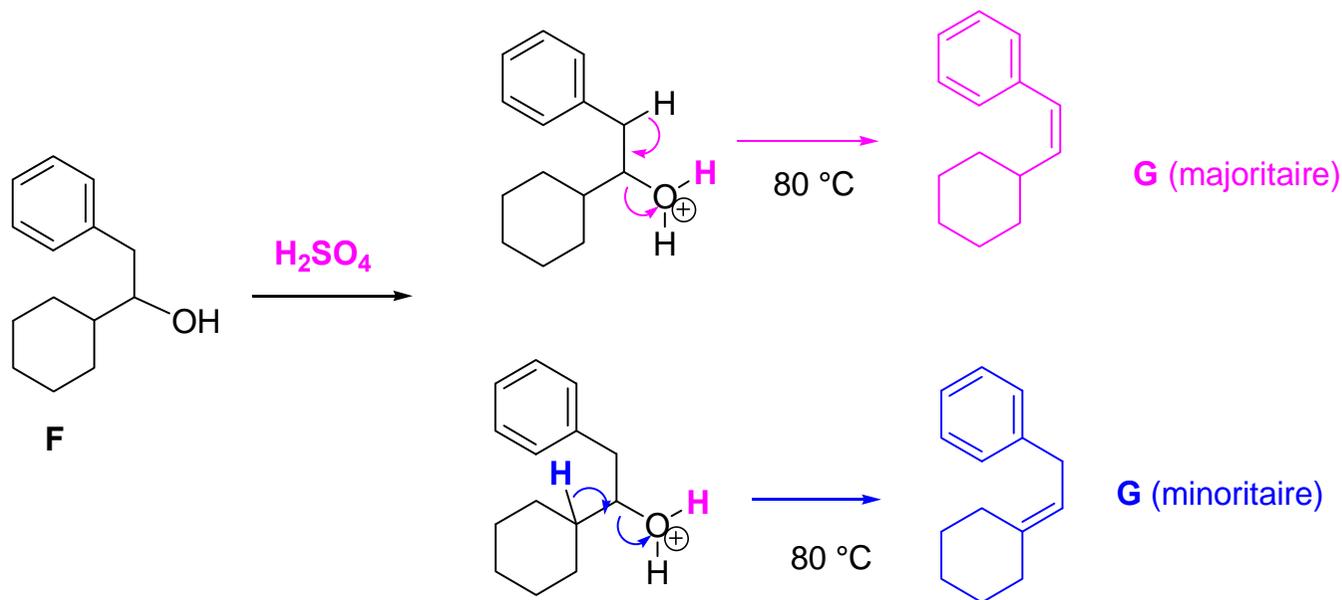
Donc ordre de stabilité:

H > F > G > I

> Plus stable que

Propositions justes: E

Exercice 4 :



Réaction d'élimination (déshydratation, élimination d'une molécule d' H_2O).

La réaction est régiosélective, car elle donne un majoritaire et un minoritaire.

Le majoritaire s'explique par le fait que la double liaison créée, est conjuguée avec le noyau phényle, donc plus stable)

A: Vrai

B: Vrai

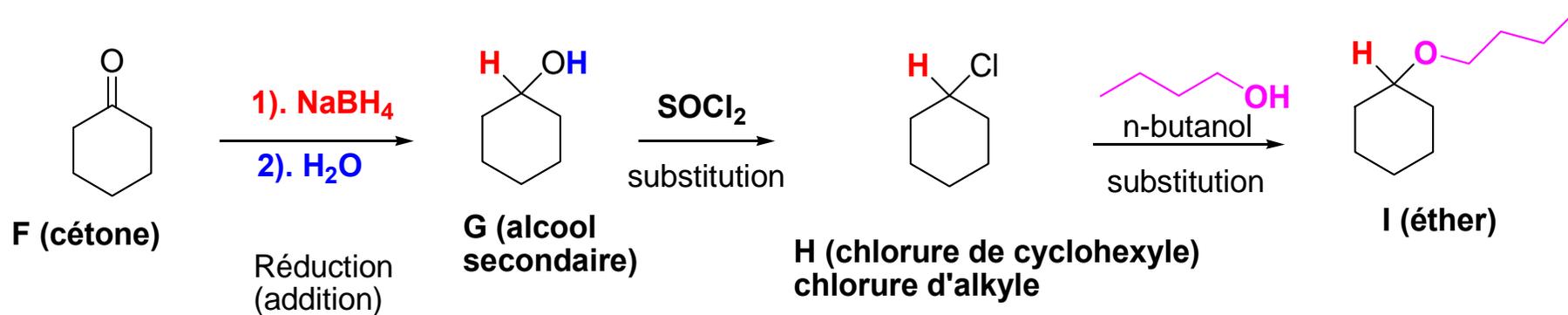
C: Faux, l'oxydation de F aboutit à une cétone

D: Vrai (voir schéma ci-dessus)

E: vrai

Propositions justes : A, B, D, E

Exercice 5 :



A: vrai

B: vrai

C: faux

D: faux, il faut un catalyseur acide (H_2SO_4)

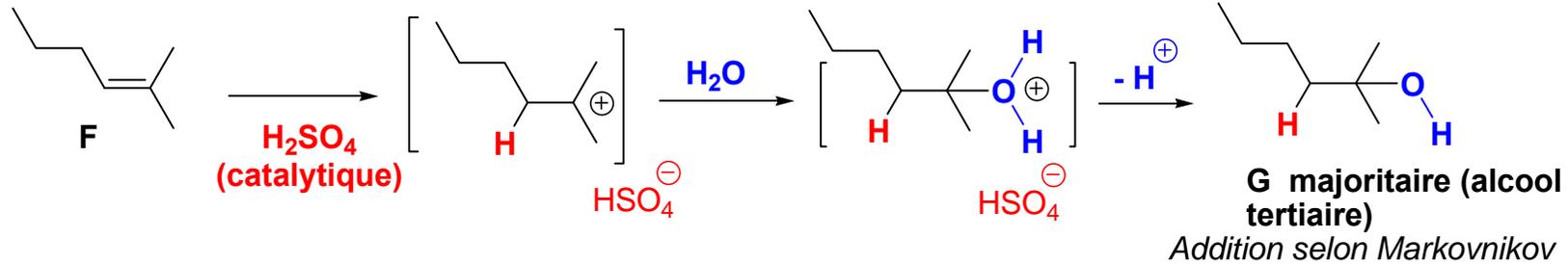
E: vrai (substitution du Cl par le n-butanol)

F: Vrai, l'alcool se déshydrate pour donner le cyclohexène, (alcène).

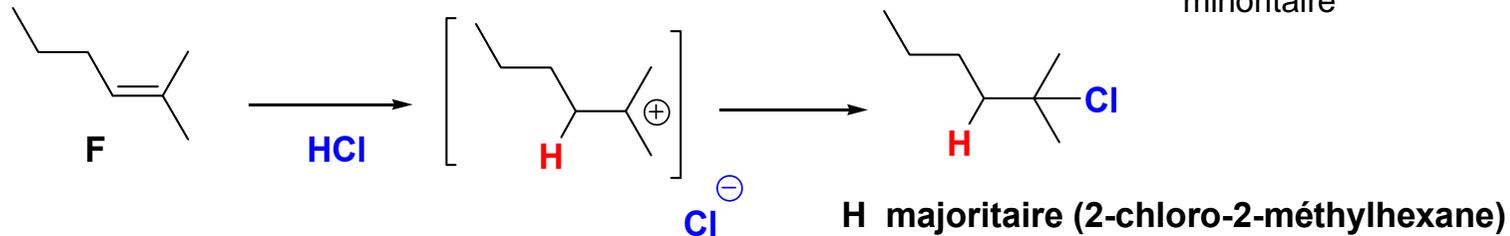
un seul alcène se forme, puisque l'alcool G est symétrique)

Propositions justes : A, B, E, F

Exercice 6 :

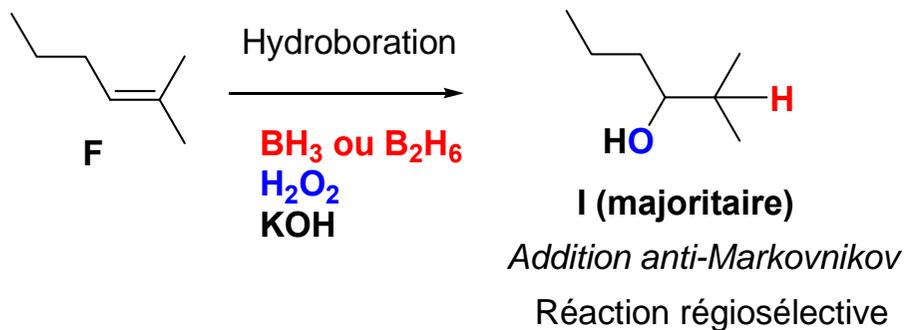


Réaction régiosélective: puisque obtention d'un majoritaire et d'un minoritaire



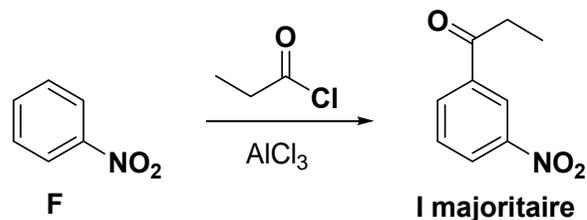
Addition selon Markovnikov

Réaction régiosélective: puisque obtention d'un majoritaire et d'un minoritaire



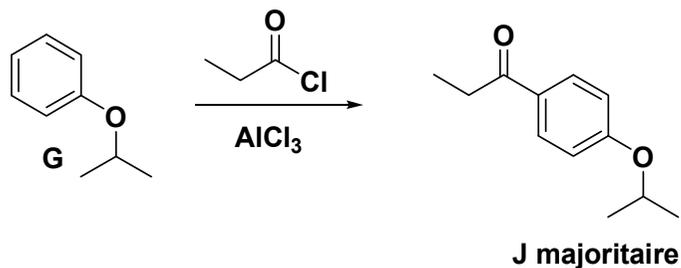
Propositions justes : A, B, C, D, E

Exercice 7:



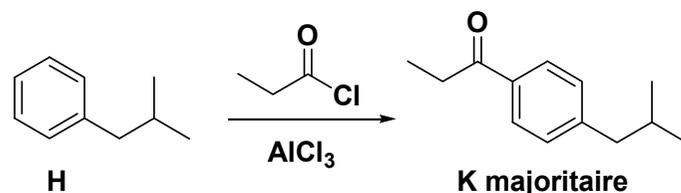
Acylation de Friedel-Crafts

le groupe nitro (NO_2) exerce un effet
 mésomère attracteur,
 il est désactivant fort
 il est méta orienteur



Acylation de Friedel-Crafts

le groupe isopropyloxy ($(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-}$)
 exerce un effet mésomère donneur,
 il est activant fort
 donc il est ortho, para orienteur



Acylation de Friedel-Crafts

le groupe isobutyl ($(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2-$)
 exerce un effet inductif donneur,
 il est activant faible
 donc il est ortho, para orienteur

A: Faux, les réactions en présence d'un groupe activant sont plus rapides que celles avec un groupe désactivant

B: Faux, le groupe orienteur dans **G** est un activant fort, le groupe orienteur dans **H** est un activant faible

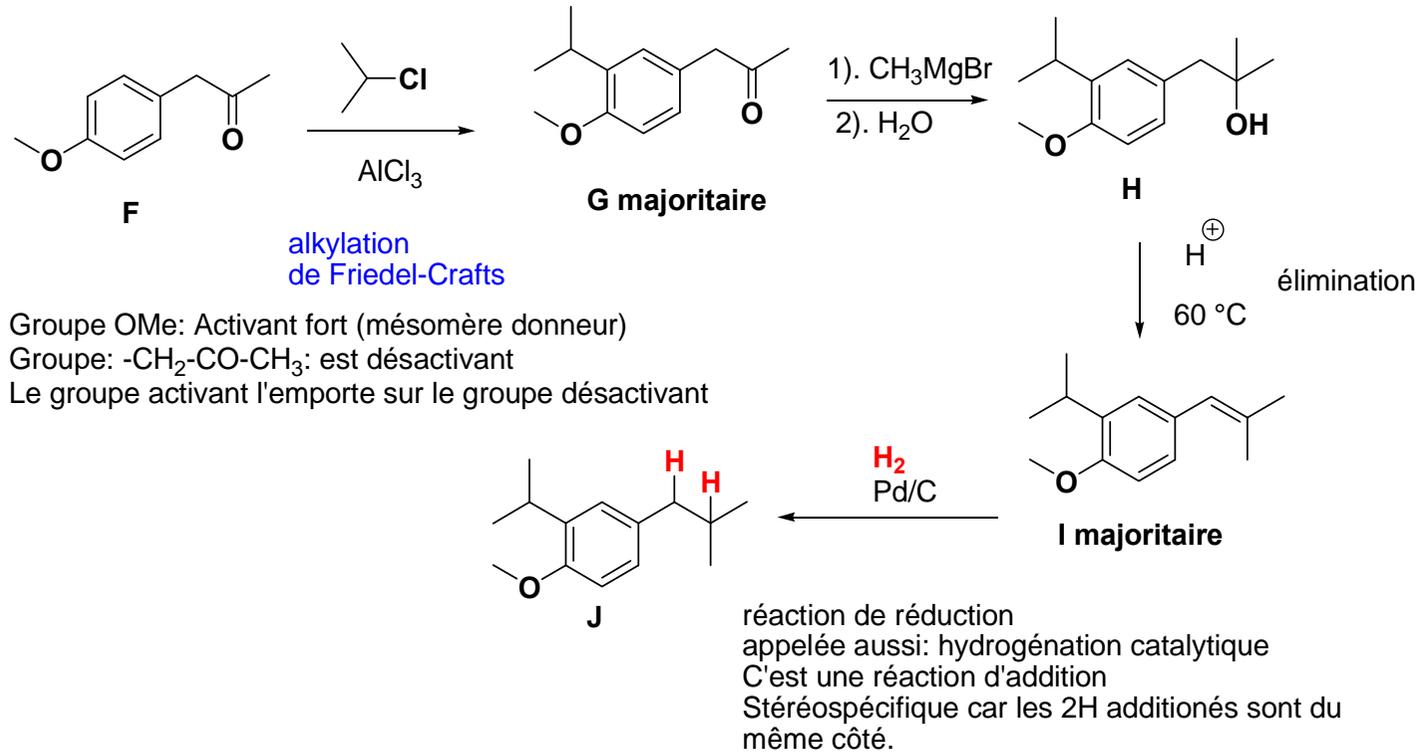
C: Faux

D: Faux

E: Vrai

Propositions justes: E

Exercice 8 :



A: Faux: **G Maj.** Est obtenu selon une substitution électrophile aromatique (SE_{Ar})

B: Vrai, car il se forme un majoritaire et un minoritaire

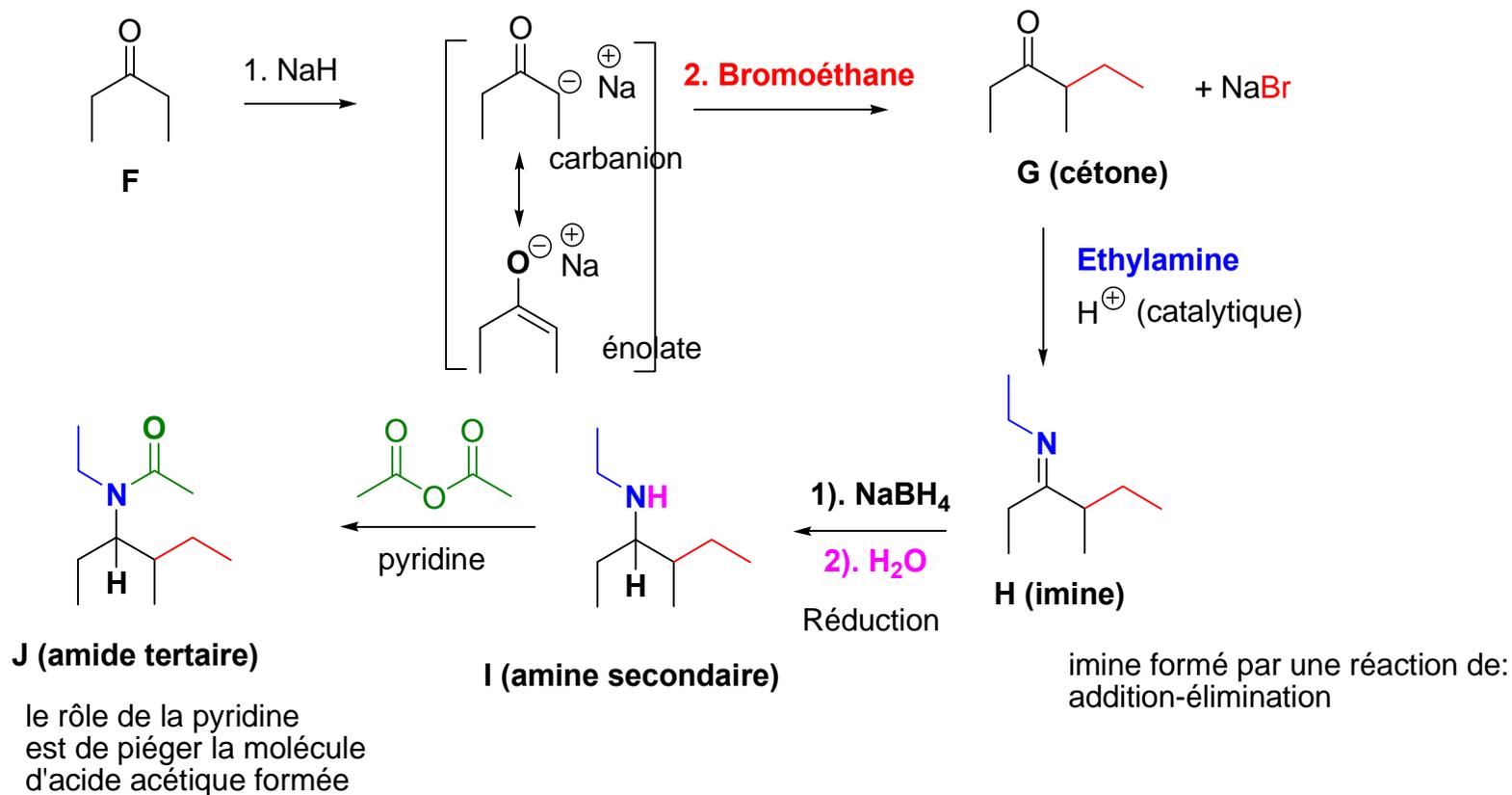
C: Vrai

D: Vrai, cis-addition

E: Vrai

Propositions justes: B, C, D, E

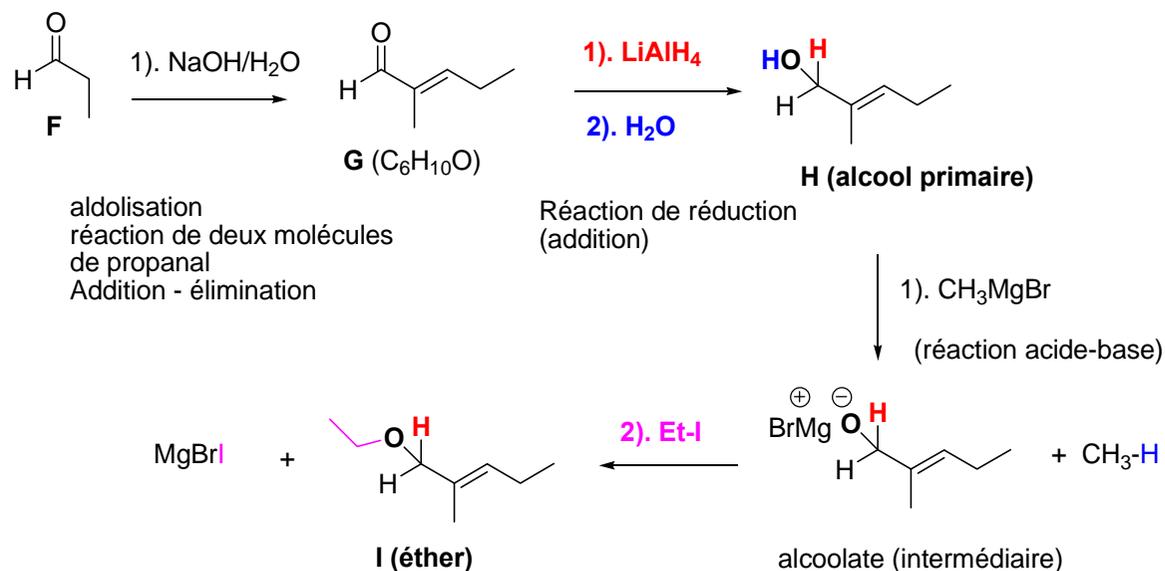
Exercice 9 :



- A: Vrai
- B: Vrai, addition de l'éthylamine sur la cétone
- C: Vrai (élimination d'une molécule d'eau)
- D: Vrai, les imines sont hydrolysable (H₂O/H⁺) en carbonyle + amine
- E: Vrai
- F: Vrai
- G: Vrai

Propositions justes: A, B, C, D, E, F, G

Exercice 10



A: Vrai, aldéhyde possédant une insaturation entre les carbones α et β .

B: Faux, aucune réduction n'intervient. Il s'agit d'une addition suivie d'une élimination

C: Vrai, bien que le OH est sur un carbone primaire. Le carbocation formé est stabilisé par mésomérie (alcool allylique)

D: Vrai, oxydation selon Swern ou par le PCC

E: Faux, il s'agit d'une réaction acide-base (l'organomagnésien est la base)

F: Vrai, substitution d'un H de l'alcool H par un éthyle

Propositions justes : A, C, D, F

Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.