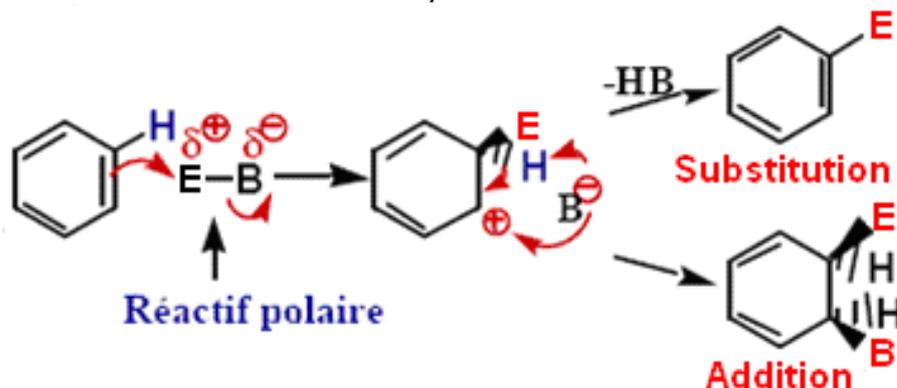


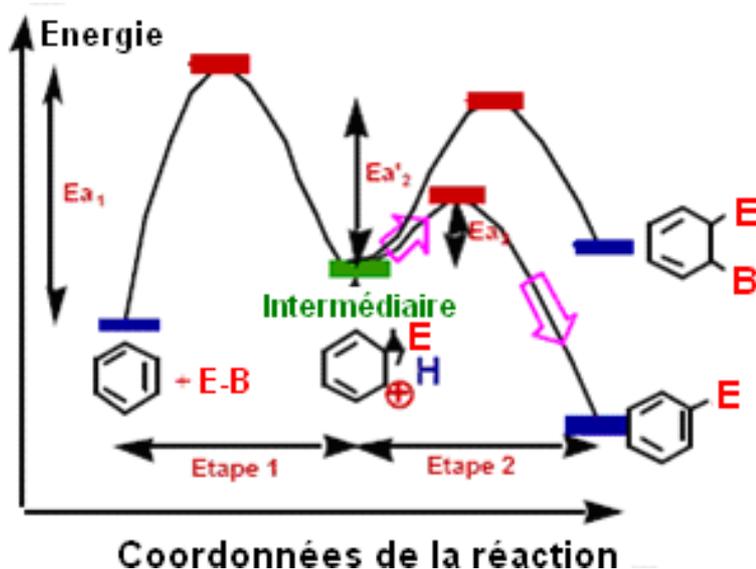
Réactions de Substitution Electrophile

I. INTRODUCTION

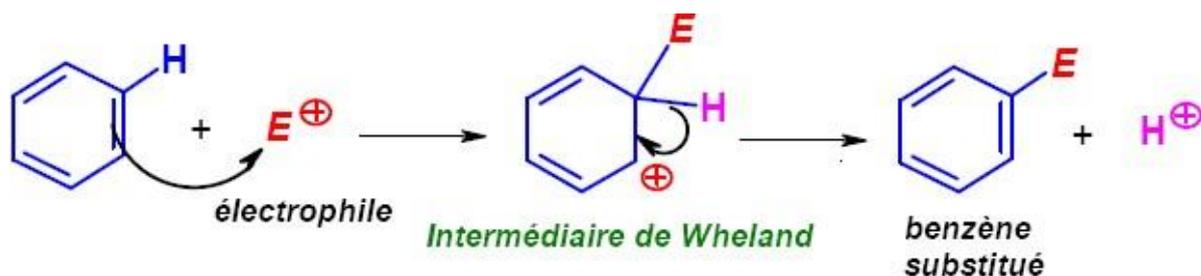
Bien que le benzène soit un composé insaturé, il donne difficilement des réactions d'addition (les arènes sont moins réactifs que les alcènes). Par contre, les réactions de substitution y sont faciles.



Les réactions d'addition sont défavorisées car le produit d'addition n'est plus aromatique (destruction d'une double liaison). De plus, dans la deuxième étape, **l'élimination de H⁺** (réaction 1) qui rétablit l'aromaticité est plus rapide que **l'addition de B⁻** sur le carbocation (réaction 2).



Les substitutions électrophiles concernent les composés aromatiques. Dans ces composés, la présence des électrons π délocalisés, fortement polarisables, confère au cycle aromatique, un caractère nucléophile. L'action des électrophiles sur ces composés conduit à des produits de substitution d'un hydrogène par l'électrophile E. Le système conjugué des 3 doublets d'électrons π est conservé.



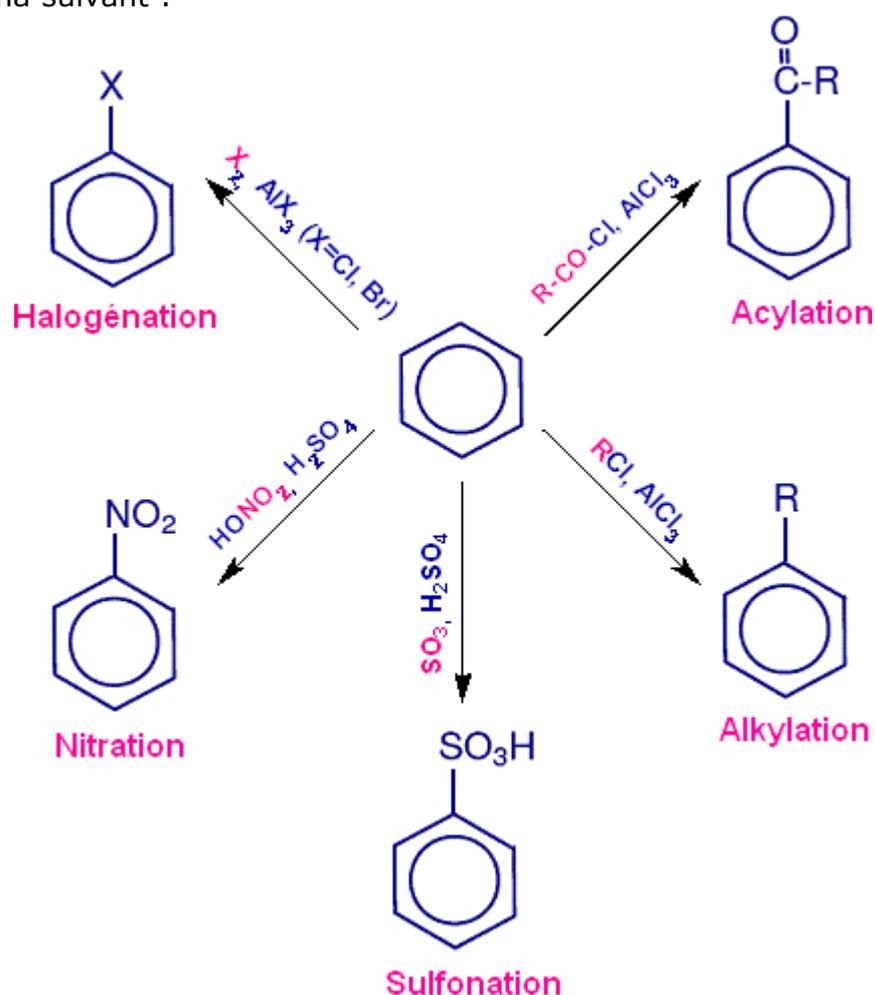
Le réactif peut être :

- un électrophile possédant une déficience électronique réelle,
- plus généralement, une molécule ayant un atome à caractère électrophile (un dérivé halogéné, un composé insaturé polarisé...)

Les réactions de substitution électrophile sont catalysées par des :

- acides protoniques forts (H_2SO_4 , H_3PO_4)
- acides de Lewis (AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3) où le métal présente une lacune électronique.

Les diverses transformations que nous devons étudier sont rassemblées sur le schéma suivant :

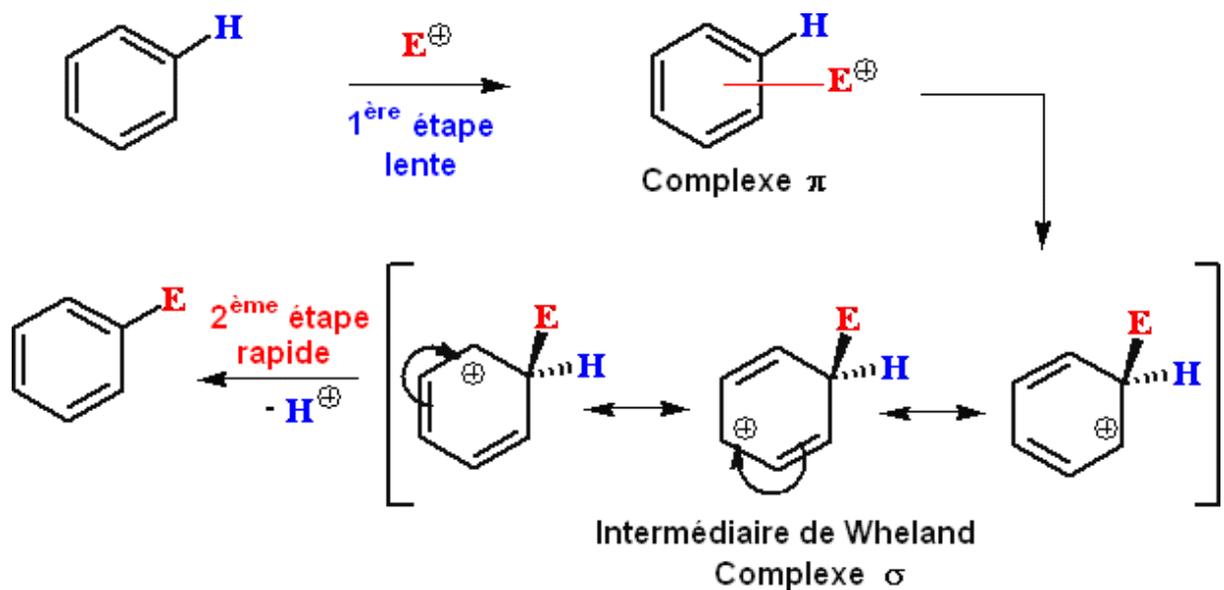


Le mécanisme est identique pour toutes ces réactions. Ce qui diffère d'une réaction à une autre, c'est la nature de l'électrophile.

II. SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE

1) Mécanisme général de la substitution électrophile : le mécanisme se déroule en 2 étapes principales, il se résume comme suit :

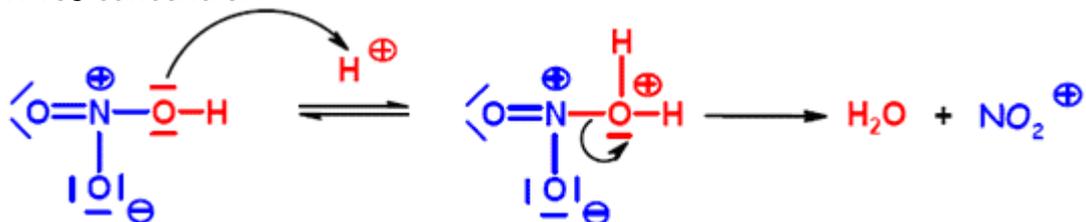
- formation d'un complexe sigma
- suivie d'une élimination qui restaure l'aromaticité du cycle.



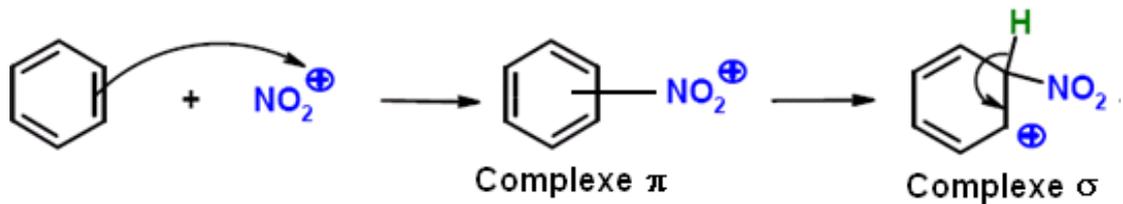
Remarque : Les différentes formes mésomères de l'ion intermédiaire formé, contribuent à la stabilité de l'espèce.

2) Mécanisme de la Nitration : introduction d'un groupement nitro (NO_2) sur le noyau aromatique :

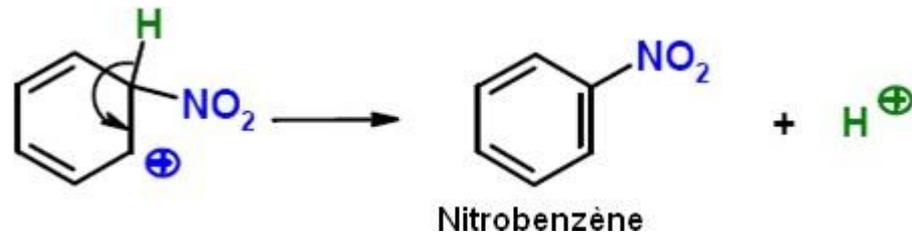
1^{ère} étape : formation du réactif électrophile : l'ion nitronium NO_2^+ à partir de l'acide nitrique fumant HNO_3 ou par action de H_2SO_4 concentré sur HNO_3 concentré.



2^{ème} étape (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland : Une fois l'électrophile NO_2^+ formé, il attaque le noyau aromatique pour conduire à un "complexe σ ", peu stable, mais dont l'existence a été mise en évidence à très basse température.

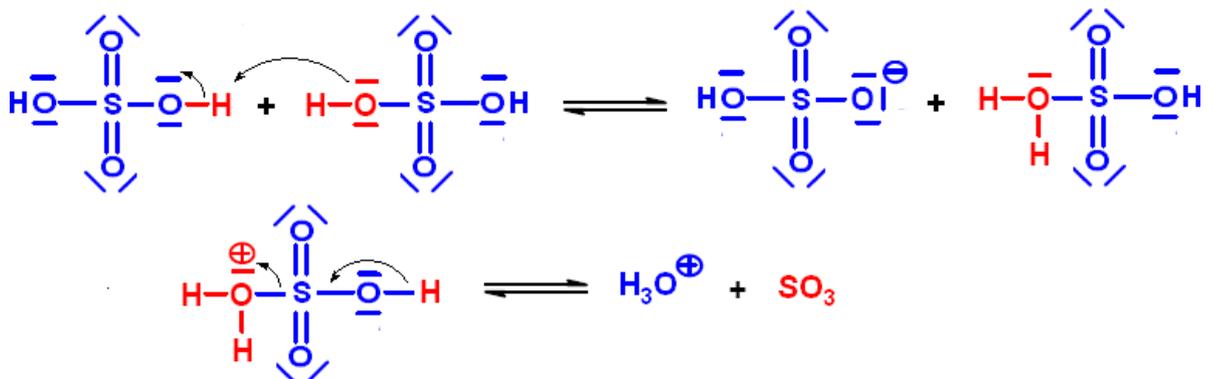


3^{ème} étape (rapide): **obtention des produits de substitution** : L'élimination rapide d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons π .

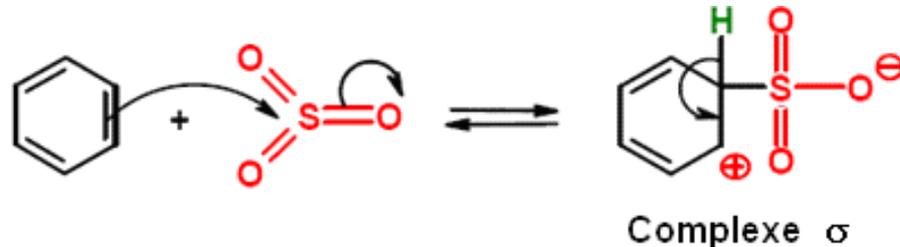


3) Mécanisme de la Sulfonation : introduction d'un groupement (SO_3) sur le noyau aromatique :

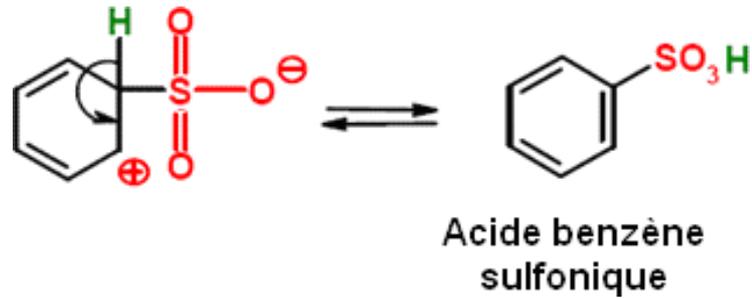
1^{ère} étape : **formation du réactif électrophile neutre SO_3** : l'électrophile SO_3 est formé en milieu acide sulfurique (H_2SO_4) concentré.



2^{ème} étape (lente) : **formation de l'intermédiaire de Wheland** :



3^{ème} étape (rapide): **obtention des produits de substitution** : L'élimination rapide d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons π .

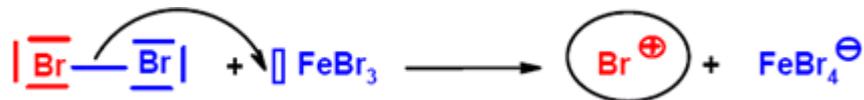


4) Mécanisme de l'halogénéation : Les halogènes sont Cl^+ , Br^+ et I^+ et les produits obtenus sont respectivement le chlorobenzène, le bromobenzène, l'iodobenzène.

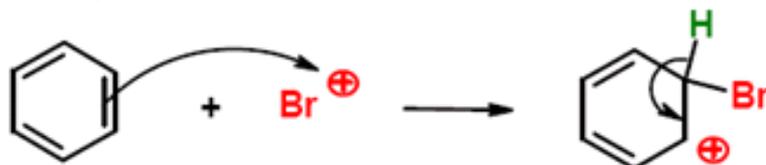
- Pour les réactions de chloration et de bromation, un catalyseur (acide de Lewis) est nécessaire pour polariser la liaison X-X et activer l'halogène en augmentant son électrophilie.
- Dans le cas de l'iodation, l'ion iodonium est formé à partir d'un agent oxydant tel : H_2O_2 , CuCl_2 ...

Cas de la Bromation :

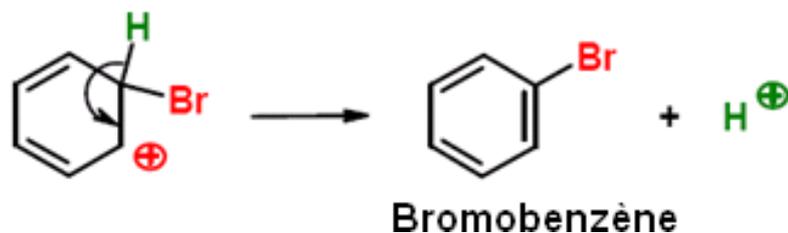
1^{ère} étape : formation du réactif électrophile Br^+ :



2^{ème} étape (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



3^{ème} étape (rapide) : obtention des produits de substitution : L'élimination rapide d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons π .



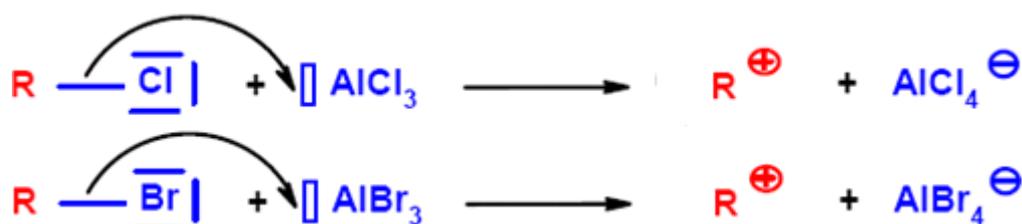
4^{ème} étape : Régénération du catalyseur :



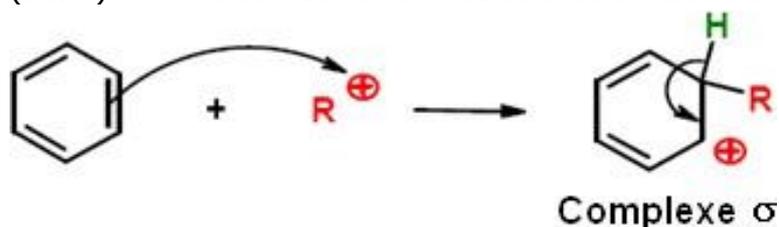
5) Mécanisme de l'alkylation de Friedel – Crafts : c'est la fixation d'une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée. L'électrophile R^+ est un carbocation obtenu, à partir, d'un halogénure d'alkyle, d'un alcool ou d'un alcène.

Remarque : le carbocation intermédiaire qui se forme, peut subir un réarrangement (par migration d'un groupement) pour donner un carbocation plus stable.

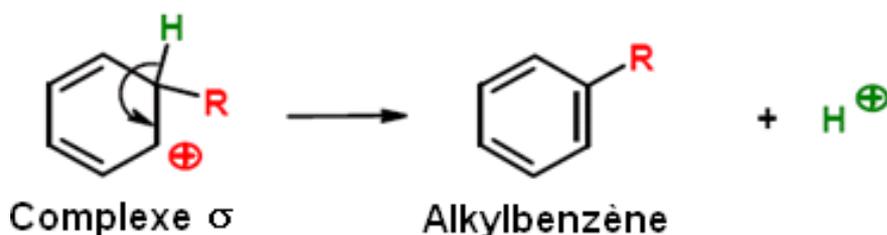
1^{ère} étape : formation du réactif électrophile R^+ : $R^{\delta+} - X^{\delta-}$ est polarisée mais il n'y a jamais coupure spontanée en R^+ et X^- . Un catalyseur, acide de Lewis, est nécessaire pour faciliter cette coupure.



2^{ème} étape (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



3^{ème} étape (rapide) : obtention des produits de substitution : L'élimination rapide d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons π .

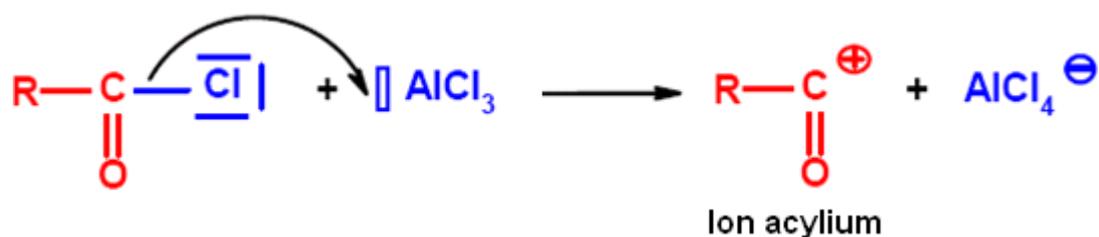


4^{ème} étape : Régénération du catalyseur :

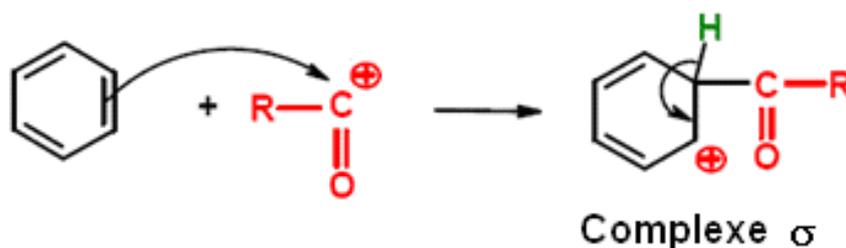


6) Mécanisme de l'acylation de Friedel – Crafts : L'électrophile est un carbocation acylium $R\text{-CO}^+$ obtenu, à partir, d'un chlorure d'acide, ou d'un anhydride. L'acylation est une réaction semblable à l'alkylation, elle nécessite un catalyseur : acide de Lewis.

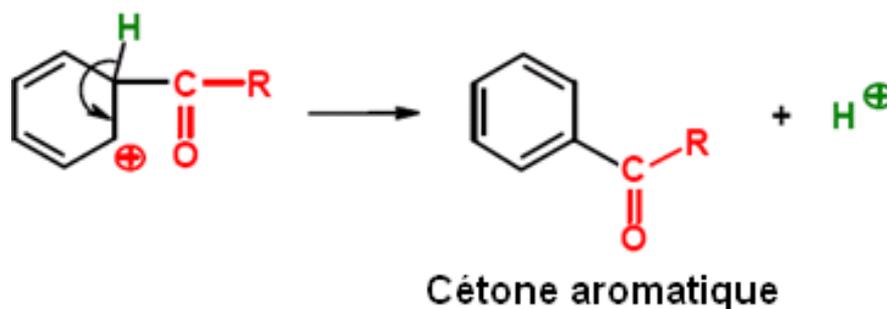
1^{ère} étape : formation du réactif électrophile R-CO⁺ :



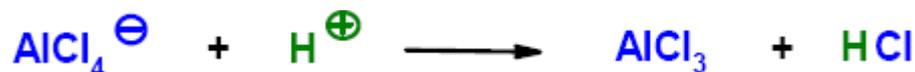
2^{ème} étape (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



3^{ème} étape (rapide): obtention des produits de substitution : L'élimination rapide d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons π.



4^{ème} étape : Régénération du catalyseur :



III. POLYSUBSTITUTION ELECTROPHILE

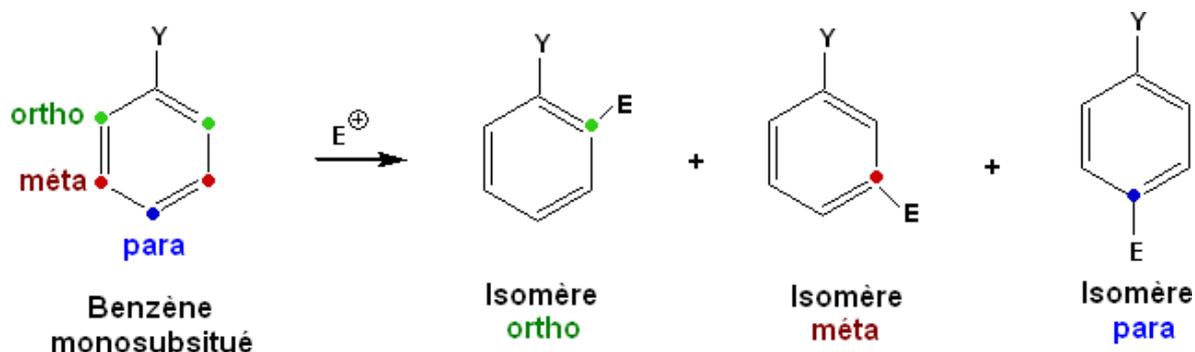
1) Effets d'orientation et d'activation d'un substituant déjà présent sur le cycle :

Lorsque l'on introduit un second électrophile (**E**) sur un cycle déjà substitué, deux questions s'imposent :

- La réaction est-elle favorisée ou défavorisée par la présence du premier groupement (**Y**), c'est-à-dire : la **vitesse** de la réaction, comparée à celle du benzène, augmente ou diminue ? C'est l'**activation**.

- Où se fixe le second substituant (**E**) : en position ortho, méta ou para ? C'est l'**orientation**.

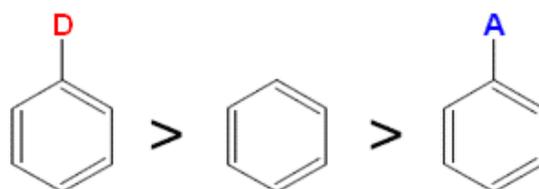
L'expérience montre que la réponse à ces deux questions ne dépend pas du substituant entrant (**E**) mais dépend du substituant fixé (**Y**).



Un groupement qui enrichit le noyau aromatique en électrons (**donneur d'électrons**) et qui rend le cycle plus réactif que le benzène (réaction plus rapide) est appelé **groupe activant**.

Un groupement qui diminue la densité électronique sur le noyau aromatique (**attracteur d'électrons**) et qui rend le cycle moins réactif que le benzène (vitesse plus petite) est appelé **groupe désactivant**.

Vitesse de la Substitution Electrophile



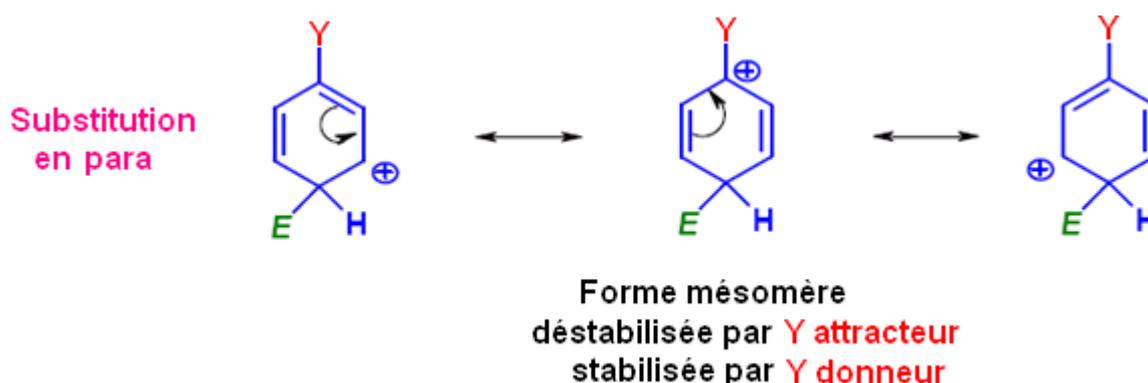
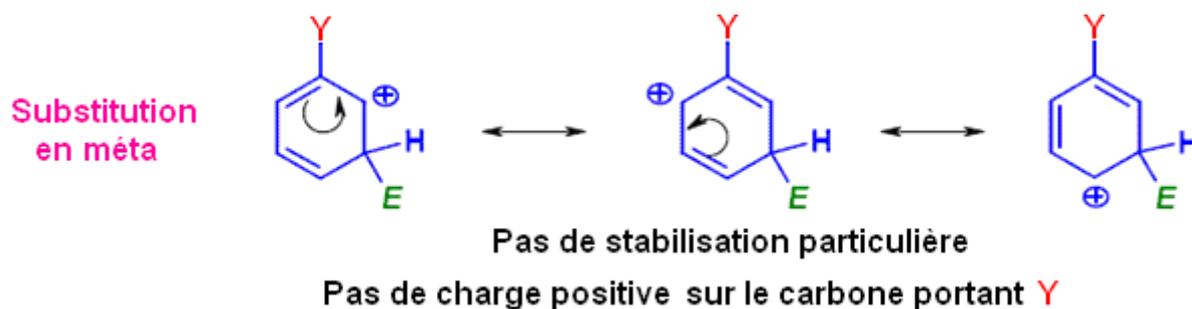
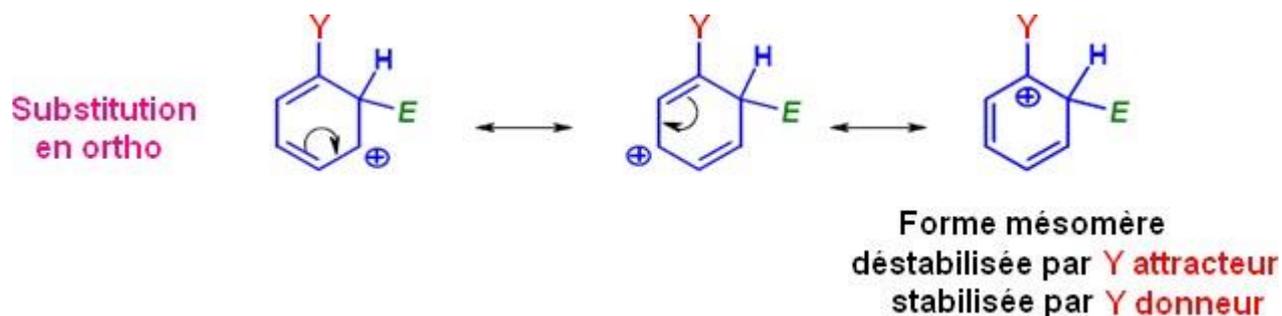
D : donneur d'électrons

A : attracteur d'électrons

- L'**orientation** de la réaction sera donc déterminée par la stabilité relative des différents intermédiaires de Wheland.
- L'effet du substituant (**Y**) sur la **vitesse** sera fonction de son influence sur la stabilité de l'intermédiaire de Wheland.

PolySubstitution

La **régiosélectivité** et la **vitesse** de la réaction sont imposées par la stabilité des intermédiaires de Wheland mis en jeu.



- Si (Y) est un donneur d'électrons (+I / +M) :

Les deux intermédiaires de Wheland substitués en ortho et para sont les plus stables puisque l'effet donneur compense la charge positive qui apparaît sur le carbone portant le groupement donneur, ce qui n'est pas le cas pour l'intermédiaire méta, où le groupement donneur ne peut pas participer à la délocalisation. Ces groupements sont **ortho et para-directeurs**.

- Si (Y) est un attracteur d'électrons (-I / -M) :

Les intermédiaires ortho et para sont défavorisés par le fait que leur structure comporte une forme mésomère dans laquelle la charge positive est proche du groupe attracteur. C'est donc l'intermédiaire méta qui est le moins déstabilisé par l'effet électroattracteur. Ces groupements sont **méta-directeurs**.

- Si (Y) est un halogène (-I / +M) :

Les halogènes ont un comportement particulier, ils possèdent un effet (-I) qui appauvrit le cycle en électrons, donc **désactivants**, mais possèdent des doublets d'électrons libres qui peuvent stabiliser le complexe intermédiaire σ lorsque l'électrophile se fixe en **ortho** ou en **para**.

2) Les règles d'HOLLEMAN

Effets d'activation et d'orientation dans la substitution électrophile aromatique

Règles d'HOLLEMAN

Un groupement **donneur d'électrons** est **activant**, **ortho- et para-orienteur** l'orientation para étant en général favorisée.

Un groupement **attracteur d'électrons** est **désactivant**, **méta-orienteur**.

Les halogènes sont **désactivants**, **ortho- et para-orienteurs**.

Principaux groupements activants et désactivants

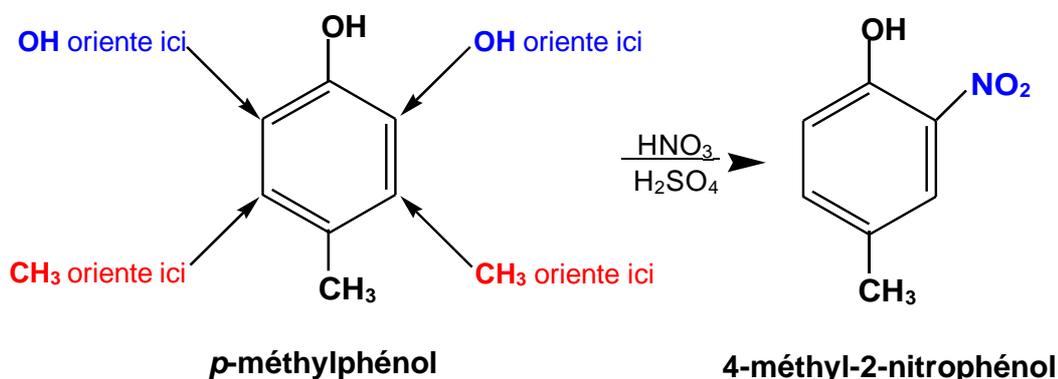
	Substituant	effet(s) électronique(s)	
ortho et para	-R	+I	activation
	-OR -NR ₂ } R = H et/ou alkyle	-I et +M	
	-F, -Cl, -Br, -I	-I et +M	désactivation
méta	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ } R = H, alkyle, OH, OR	-I et -M	
	-CN, -NO ₂ , -SO ₃ H		
	-CF ₃ -NR ₃ ⁺ } R = H et/ou alkyle	-I	

3) Cas des cycles polysubstitués :

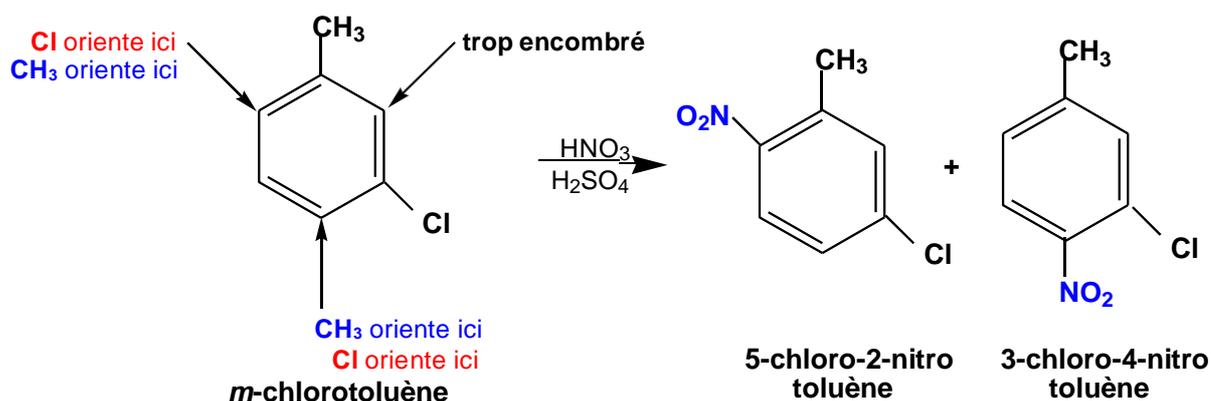
Lorsque plusieurs substituants existent déjà sur le cycle : l'activant le plus fort, est celui qui oriente la position de l'électrophile sur le cycle. Quelques règles permettent de prédire la régiosélectivité :

Règle n°1 : Les groupes fortement activants exercent une influence plus forte que les groupes désactivants ou faiblement activants. Ce sont donc les donneurs les plus forts qui imposent l'orientation :

- les plus forts : les ortho, para directeurs (OR, NH₂, OH)
- les moyens : les autres ortho, para directeurs (R, X)
- les plus faibles : méta directeurs.



Règle n°2 : Lorsque le cycle aromatique porte des substituants donneurs encombrants, la position para est favorisée par rapport à la position ortho, car l'approche de l'électrophile en position ortho est rendue difficile du fait de l'encombrement stérique.



Remarque: le 3-chloro-2-nitrotoluène n'est pas formé pour des raisons stériques

Références & Bibliographie conseillée

- www.edu.upmc.fr/sdv/docs_sdvbmc/Licence/chimieorga/LV233289.pdf
- www.orgapolym.com/accueil_caco.html
- www-chimie.u-strasbg.fr/~lcco/course/.../resume_deug2.pdf