Chapitre IV : Réactivité du benzène

Plan *(Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)*

****

I- Réactivité générale du benzène. **4**
1- Formation d'un électrophile 4
2 –Mécanisme : Formation de l'intermédiaire de Wheland..... 4
3- Réaromatisation 5
4- Profil énergétique 6
II- Exemples de substitution électrophiles aromatiques 6
1- Alkylation de Friedel et Craft 6
2- Halogénation..... 9
3- Nitration..... 10
4- Sulfonation..... 11
5- Acylation de Friedel et Crafts..... 14
III- Polysubstitutions électrophiles aromatiques 16
1- Problèmes liés à une deuxième substitution électrophile aromatique 16
2- Règle expérimentale de Hollemann..... 17
3- Interprétation des règles d'Hollemann 17

****

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

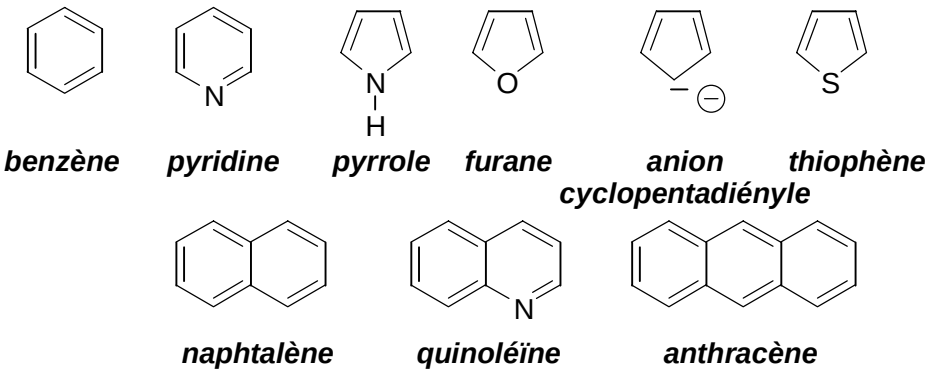
Le benzène, de formule brute C6H6 (4 insaturations : 1 cycle et 3 doubles liaisons) fait partir des composés ***aromatiques***, c'est-à-dire de composés ***cycliques plans, qui possèdent 4n+2 électrons π ou non liants conjugués***. Le terme d'aromatique provient du fait que la plupart de ces composés ont une odeur (parfois agréable, mais bien souvent désagréable) !

Il s'agit de composés particulièrement stable. On estime l'énergie de stabilisation ou énergie de résonance du benzène par rapport à un cyclohexatriène hypothétique à 150 kJ.mol-1 (cette énergie de stabilisation du benzène est évaluée à partir des enthalpies standard d'hydrogénation de cyclohexène, de cyclohexa-1,3-diène et du benzène).

Ils ont donc une réactivité un peu particulière par rapport à celle des alcènes :

- il s'agit de bon nucléophiles, ils sont riches en électrons ;
- ils réagissent contrairement aux alcènes selon des réactions du substitution électrophiles aromatiques, un $H_{aromatique}$ étant substitué par un électrophile afin de retrouver ce caractère aromatique.

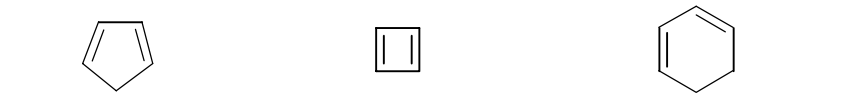
Il existe un grand nombre de composés aromatiques :



benzène ***pyridine*** ***pyrrole*** ***furane*** ***anion cyclopentadiényle*** ***thiophène***

naphtalène ***quinoléïne*** ***anthracène***

Exemples de composés aromatiques



cyclopentadiène ***cyclobutadiène*** ***cyclohexa-1,3-diène***

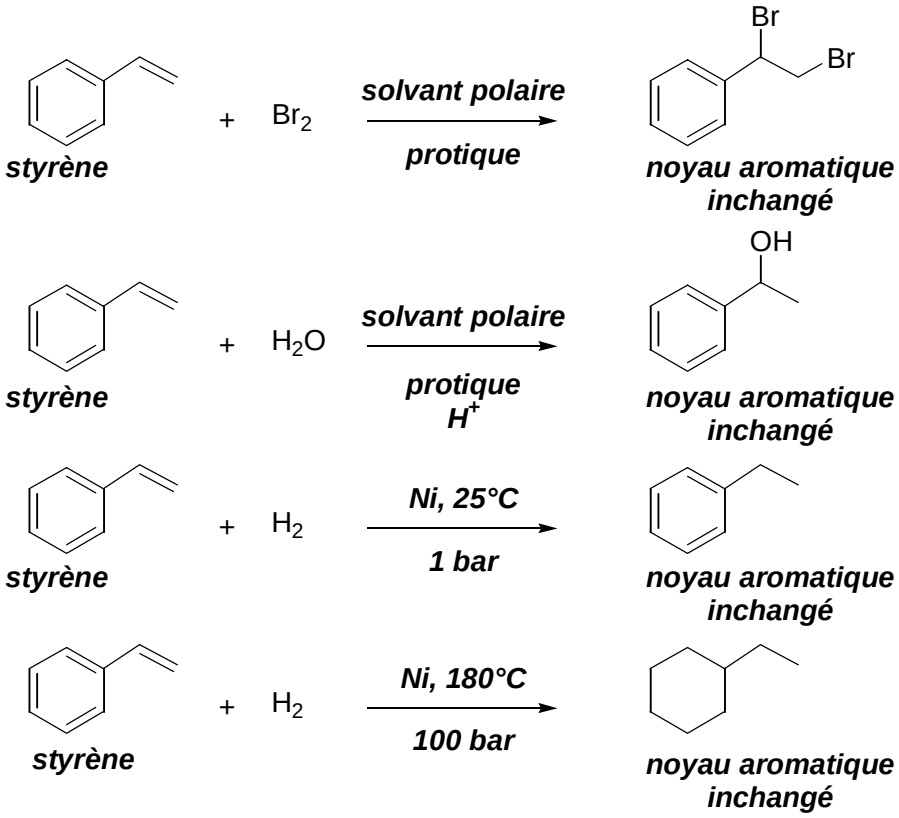
Exemples de composés non aromatiques ou antiaromatiques

Ainsi lorsque le benzène porte des substituants présentant des doubles liaisons C=C, celles-ci réagissent en premier lieu. Il faut des conditions plus « drastiques » pour transformer le noyau

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

aromatiques dans les mêmes conditions. Par exemple le dibrome ne réagit pas sur le benzène en l'absence de catalyseur, alors qu'il réagit sur un alcène. Il est de même de l'eau, de l'acide chlorhydrique HCl, du dihydrogène à 25°C sous une pression de 1 bar (pour hydrogéner le benzène, il faut se placer à température beaucoup plus élevée, 180°C et sous une pression de l'ordre de 100 bar en dihydrogène !).



Réactivité du styrène

Principales caractéristiques physiques :

Le benzène présente en I.R. des bandes d'absorption caractéristiques :

- vers 3030 cm^{-1} : C-$H_{aromatiques}$ (alors que ces bandes sont habituellement observées vers 2920 cm^{-1}) ;
- entre 1500 et 1600 cm^{-1} : C=$C_{aromatiques}$ (habituellement observées vers 1650 cm^{-1}) ;

Le benzène présente en RMN 1H des signaux caractéristiques de protons fortement déblindés, au-delà de 7 ppm, en raison de la présence de ces 6 électrons π délocalisés.

Il a été longtemps utilisé en tant que solvant apolaire et aprotique, aujourd'hui son emploi est fortement limité en raison de sa très forte toxicité : il est reconnu cancérogène chez l'homme !

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

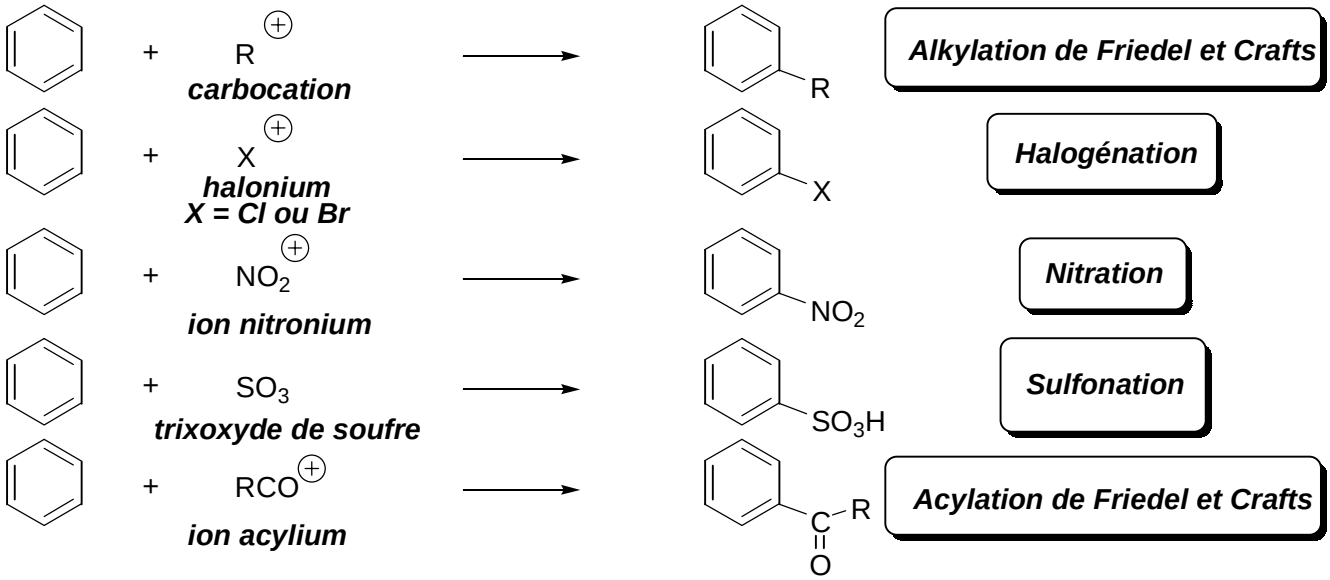
I- Réactivité générale du benzène.

1- Formation d'un électrophile

Le benzène réagit avec un grand nombre d'électrophiles. Ces électrophiles sont formés à partir de divers réactifs en présence le plus souvent de catalyseur (acide de Lewis). Il peut s'agit de :

- carbocations formés à partir d'halogénures d'alkyles, d'alcools ou d'alcènes en présence d'acide de Lewis catalyseur ; on observe des réactions d'alkylation de Friedel et Crafts.
- ion chloronium ou bromonium formés respectivement à partir de dichlore ou dibrome en présence de catalyseur de Lewis ($AlCl_3$ ou $FeBr_3$).
- d'ion nitronium, NO_2^+, formé à partir d'un mélange sulfonitrique, d'acide sulfurique et d'acide nitrique (H_2SO_4-HNO_3) ; on observe une réaction de nitration.
- de trioxyde de soufre, formé à partir d'un mélange d'oléum, acide sulfurique et trioxyde de soufre (H_2SO_4-SO_3) ; il s'agit d'une réaction de sulfonation.
- d'ion acylium, RCO^+, formé à partir de chlorure ou d'anhydride d'acide carboxylique ; il s'agit d'une réaction d'acylation de Friedel et Crafts.

Ces divers électrophiles permettent de transformer le benzène en un dérivé plus fonctionnalisé, lors d'une réaction de substitution électrophile aromatique :



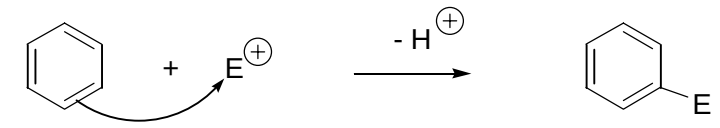
Exemples de substitution électrophiles aromatiques

2 –Mécanisme : Formation de l'intermédiaire de Wheland

Le benzène peut réagir avec ces électrophiles, notés E^+, pour donner le produit de substitution électrophile aromatique :

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

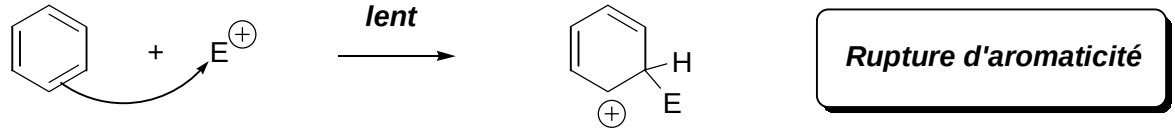
Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021



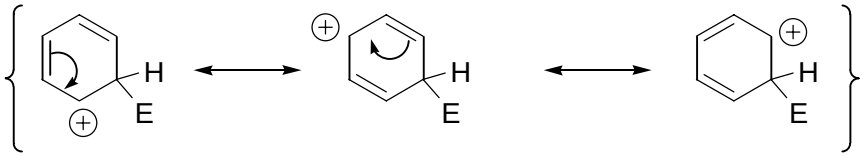
benzène ***produit de substitution électrophile aromatique***

Substitution électrophile aromatique

Le mécanisme fait intervenir au cours d'une étape généralement cinétiquement déterminante la formation d'un intermédiaire, ***l'intermédiaire de Wheland*** ou *ion arénium* ou *adduit* σ. Celui-ci est assez haut en énergie puisqu'il y a rupture d'aromaticité, mais il est stabilisé par mésomérie :



benzène ***Intermédiaire de Wheland***



Hybride de résonance de l'Intermédiaire de Wheland

Etape cinétiquement déterminante : Formation de l'intermédiaire de Wheland

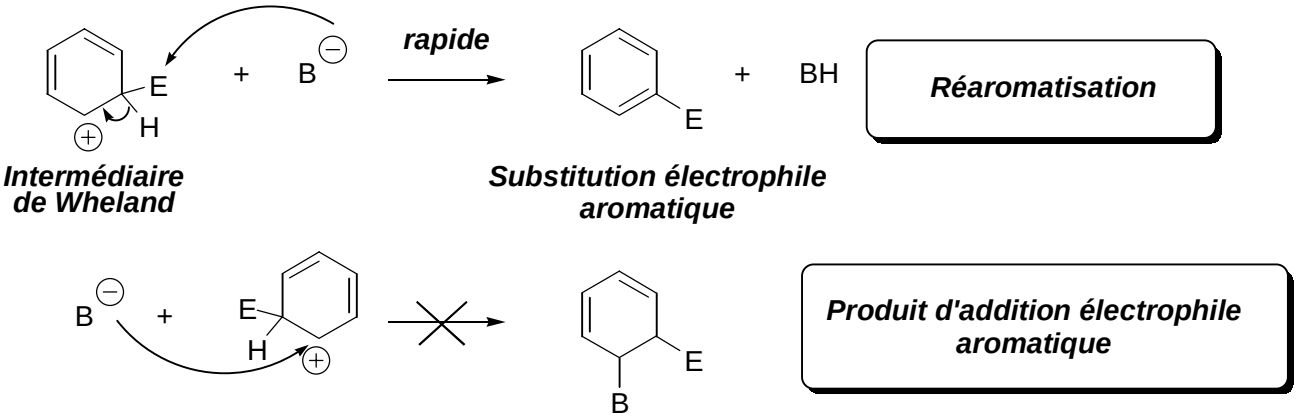
Les réactions de substitution électrophiles aromatiques sont sous contrôle cinétique. Il y a formation préférentielle du produit issu de l'intermédiaire de réaction le plus stable (formé le plus rapidement).

3- Réaromatisation

Sous l'effet d'une base (partie nucléophilie/basique de l'électrophile E^+, c'est-à-dire sont contre-ion), le benzène retrouve au cours d'une étape généralement rapide son caractère aromatique. Il y a donc élimination d'un proton acide. On observe donc une réaction de substitution électrophile aromatique, $H_{aromatique}$ substitué par E, car une addition électrophile comme dans le cas des alcènes, entraînerait une perte d'aromaticité :

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

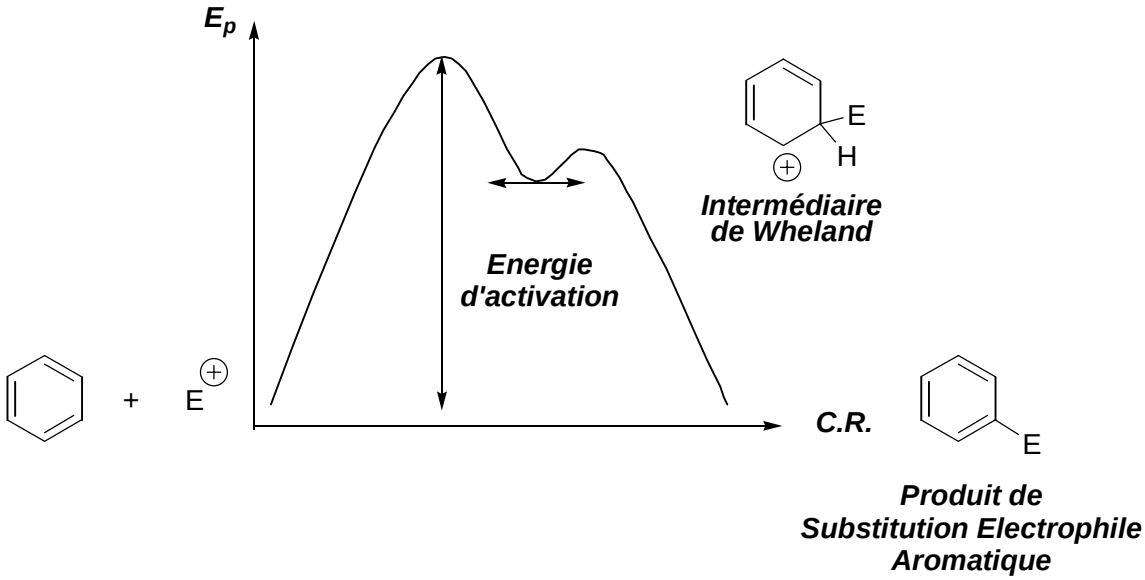
Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021



Réaromatisation de l'intermédiaire de Wheland

4- Profil énergétique

Le profil énergétique est le suivant :



Profil énergétique

II- Exemples de substitution électrophiles aromatiques

1- Alkylation de Friedel et Craft

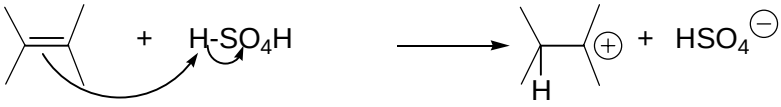
C'est une réaction qui permet d'introduire un groupe alkyle sur le benzène. L'électrophile est un carbocation formé à partir :

- d'un alcène en présence d'un acide de Lewis ou de Brönsted tel que l'acide sulfurique ;

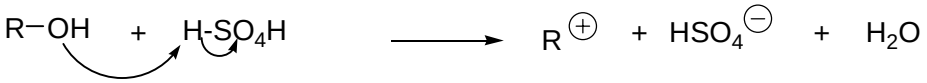
© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

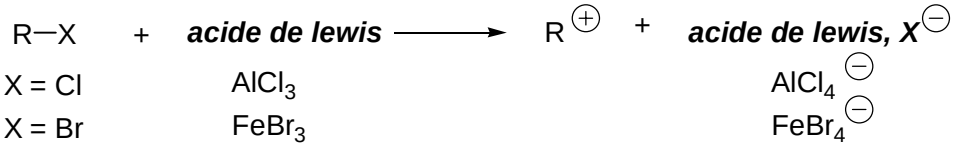
- d'un alcool en présence d'un acide de Lewis ou de Brönsted tel que l'acide sulfurique ;
- d'un halogénure d'alkyle en présence d'un acide de Lewis tel que le chlorure d'aluminium, $AlCl_3$ (pour un chlorure d'alkyle), le bromure de fer, $FeBr_3$, formé *in* situ à partir de fer et de dibrome (pour un bromure d'alkyle) :



Formation d'un carbocation à partir d'un alcène



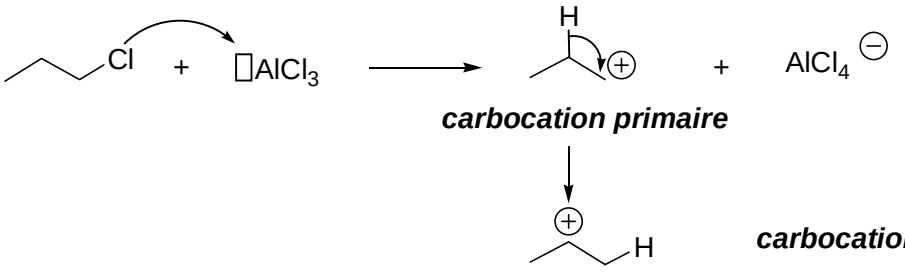
Formation d'un carbocation à partir d'un alcool



Formation d'un carbocation à partir d'un halogénure d'alkyle

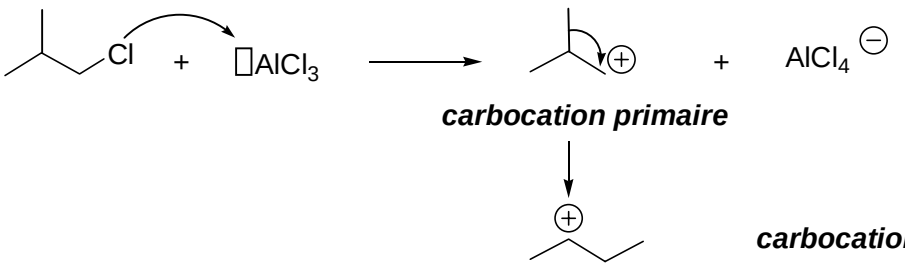
Formation de carbocation

A remarquer que lors de la formation de ce carbocation, notamment pour les carbocations primaires ou secondaires, on observe fréquemment un réarrangement en un carbocation plus stable :



Réarrangement d'un carbocation primaire en carbocation secondaire

Avec migration d'un proton

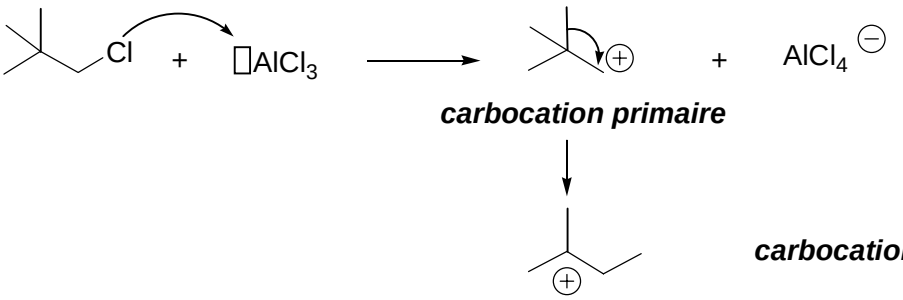


Réarrangement d'un carbocation primaire en carbocation secondaire

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

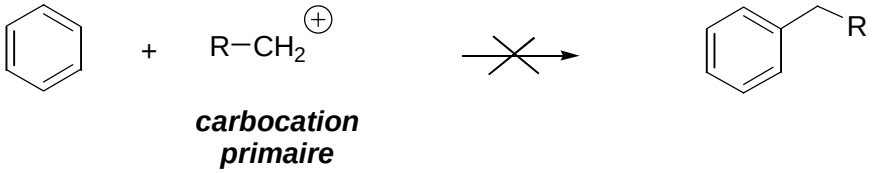
Avec migration d'un groupe alkyle



Réarrangement d'un carbocation primaire en carbocation tertiaire

Avec migration d'un groupe alkyle

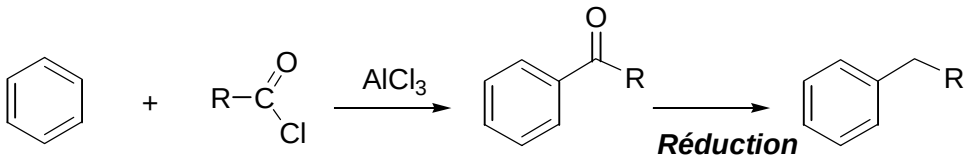
Il est donc ainsi difficile par cette méthode d'envisager la formation de ce type de dérivé car on observera souvent un réarrangement de carbocation :



Impossibilité d'observer la formation d'un carbocation primaire

Sans réarrangement de celui-ci

Ce type de composé est formé par acylation de Friedel et Crafts (voir ci-après), suivie d'une réduction de la cétone (Clemmensen en présence de zinc-amalgamé Zn(Hg) ou Wolff Kishner en présence d'hydrazine NH_2-NH2 en milieu basique à chaud : ces réactions sont maintenant hors programme) :

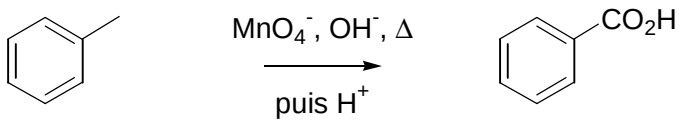


Enchaînement réactionnel

A noter que ces alkylbenzènes peuvent s'oxyder en acide carboxyliques, coupure de la liaison $C_{aromatique}$-$C_{chaîne\ alkyle}$; en présence de permanganate, en milieu basique à chaud, suivi d'un acidification :

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

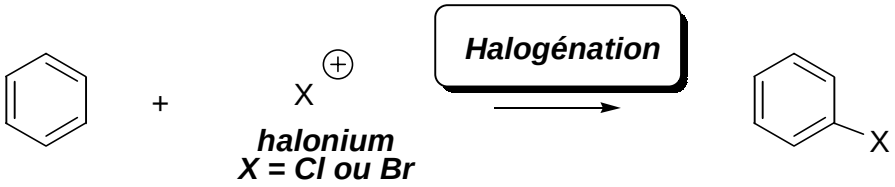
Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021



Formation d'acide benzoïque par oxydation du toluène

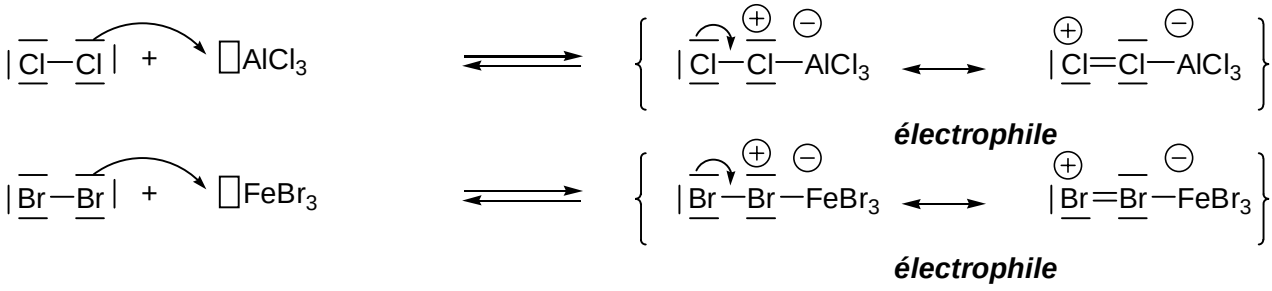
2- Halogénation

L'halogénation du benzène est limitée à la chloration et la bromation :



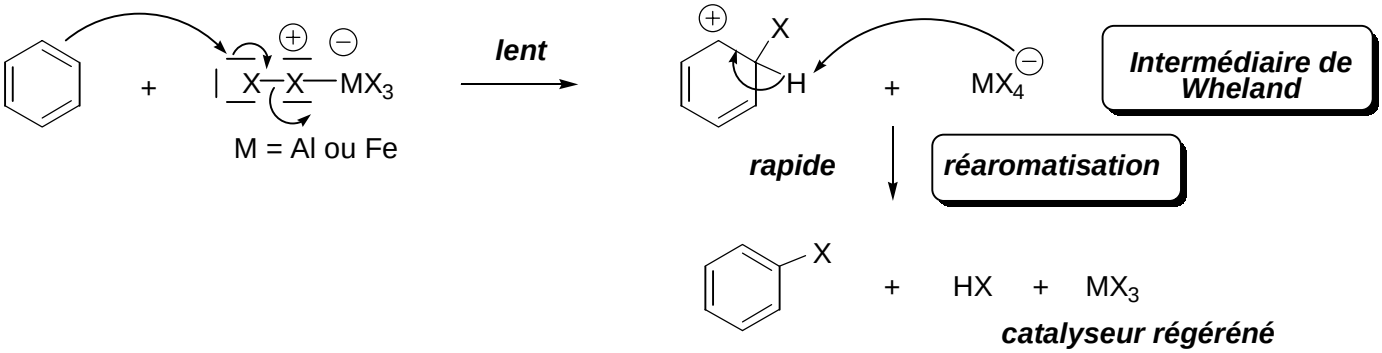
Halogénation du benzène

Le dichlore réagit en présence de chlorure d'aluminium, $AlCl_3$, le dibrome en présence de bromure de fer, $FeBr_3$. En ce qui concerne le diiode, il forme un complexe stable avec le benzène (coloration rose) et le difluore est oxydant (coupure des liaisons C-C). L'électrophile est donc formé à partir de dihaloigène et d'acide de Lewis, utilisé en quantité catalytique :



Formation de l'électrophile

Le mécanisme de l'halogénation du benzène est donc une substitution électrophile aromatique :

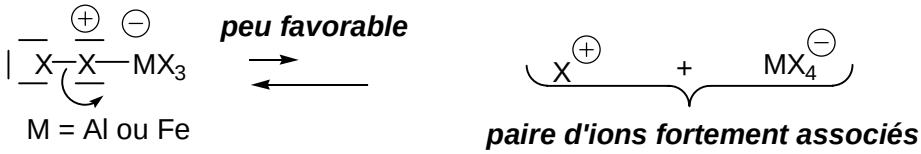


Mécanisme de la chloration et de la bromation du benzène en présence d'un acide de Lewis

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

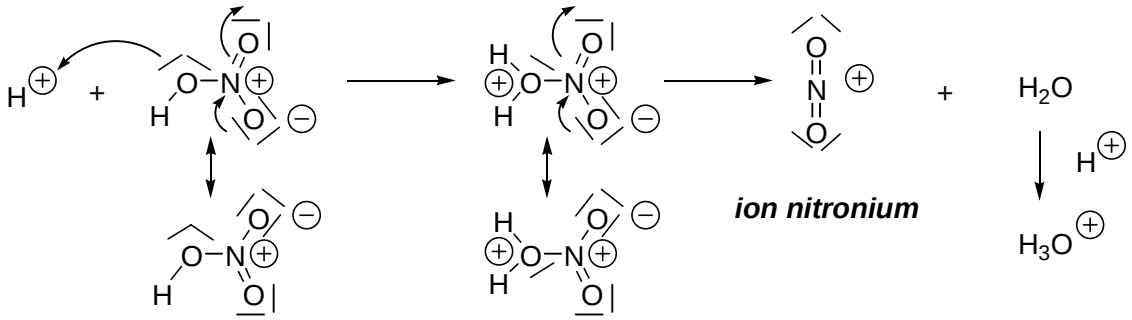
A remarquer que le benzène, utilisé comme réactif et solvant, n'est pas suffisamment polaire pour dissocier le complexe former X_2-MX_3 en ion halonium et MX_4^- :



Paire d'ions fortement associés

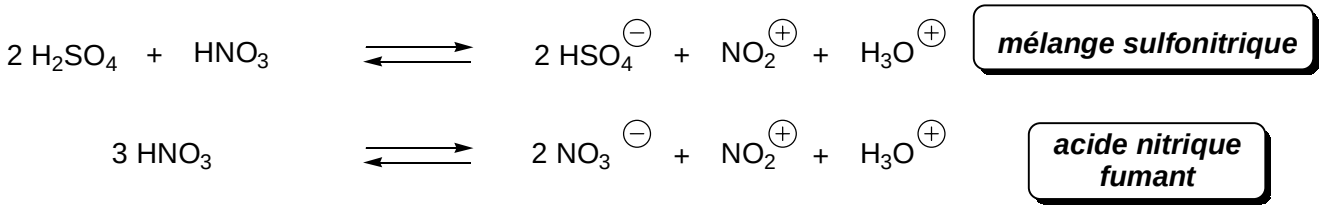
3- Nitration

La nitration se fait à partir d'un mélange sulfonitrique (acide sulfurique H_2SO_4-acide nitrique HNO_3) ou d'acide nitrique HNO_3 pur dit *fumant*. L'électrophile est l'ion nitronium NO_2^+ formé à partir de l'acide nitrique qui après protonation perd une molécule d'eau :



Formation de l'électrophile, l'ion nitronium NO_2^+

L'ion nitronium est ainsi formé soit en présence d'acide sulfurique (mélange sulfonitrique), soit à partir d'acide nitrique pur. L'équation-bilan de la formation de l'ion nitronium est donc :

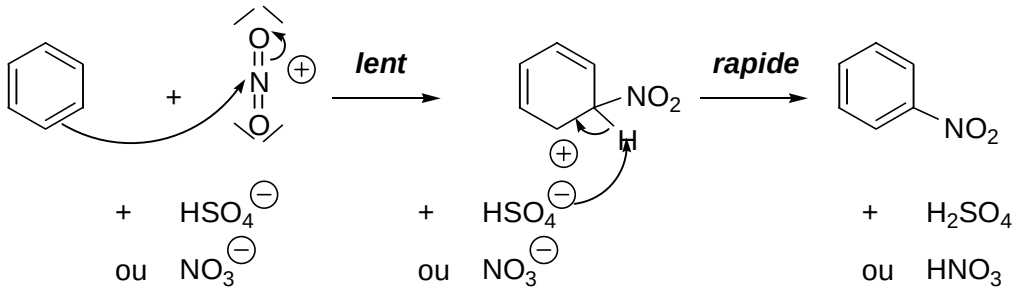


Formation de l'ion nitronium NO_2^+

La nitration du benzène a lieu suivant le mécanisme de substitution électrophile aromatique :

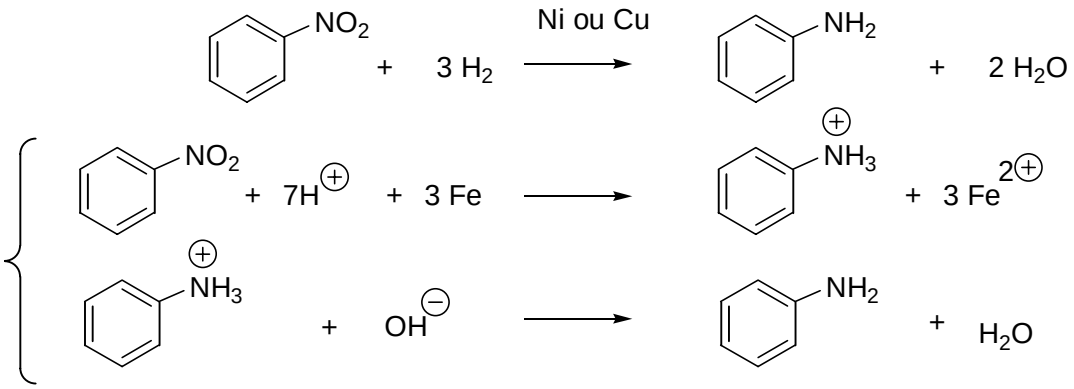
© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021



Mécanisme de la nitration du benzène

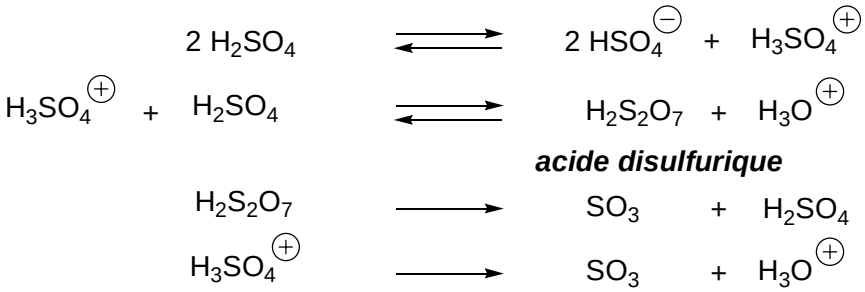
Cette réaction est intéressante car le nitrobenzène peut être réduit en aniline (produit de départ de synthèses de colorants) par un métal réducteur tel que le fer, Fe (au niveau industriel) ou l'étain, Sn (au niveau du laboratoire) en présence d'acide ou par le dihydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrogénation :



Réduction du nitrobenzène en aniline

4- Sulfonation

L'électrophile est le trioxyde de soufre, SO_3, soit présent dans le milieu, oléum soit formé à partir d'acide sulfurique concentré, H_2SO_4 :

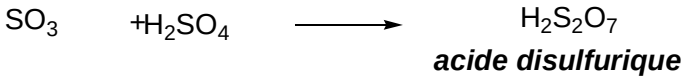


Formation de trioxyde de soufre à partir d'acide sulfurique

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

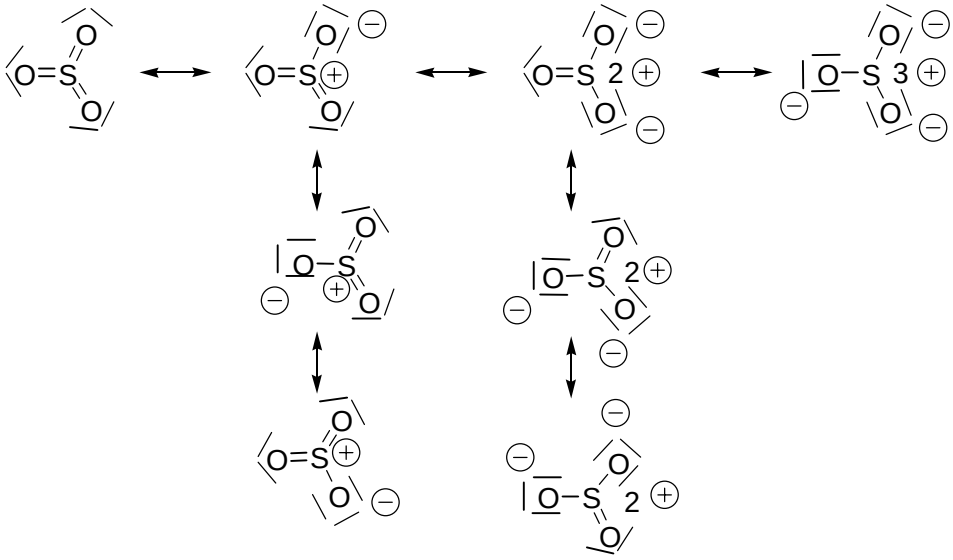
L'oléum contient du trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique. Peu concentré, il y a formation d'acide disulfurique, $H_2S_2O_7$:



acide disulfurique

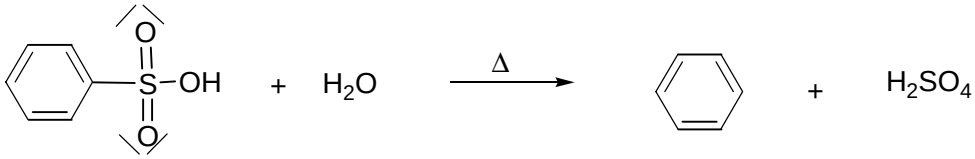
Formation d'acide disulfurique

Le trioxyde de soufre est électrophile par son site acide de Lewis, l'atome de soufre :



Hybride de résonance du trioxyde de soufre

La sulfonation présente la particularité d'être une réaction ***renversable*** :



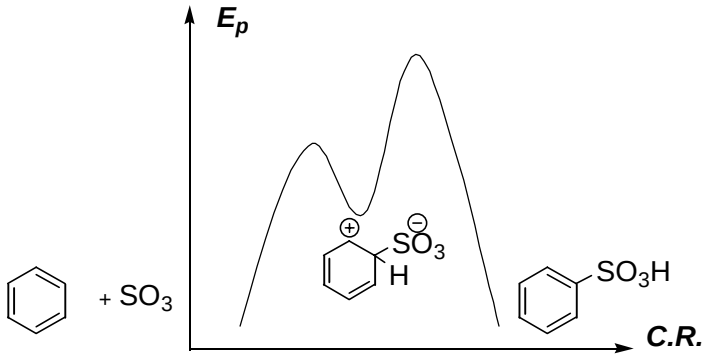
acide benzène sulfonique

Réaction inversable

En effet, l'intermédiaire de Wheland étant stabilisé par mésomérie grâce à la délocalisation des électrons dans le cycle et sur le groupe $-SO_3^-$, l'étape de formation de l'intermédiaire et la réaromatisation ont des vitesse comparables. Le profil énergétique a l'allure suivante :

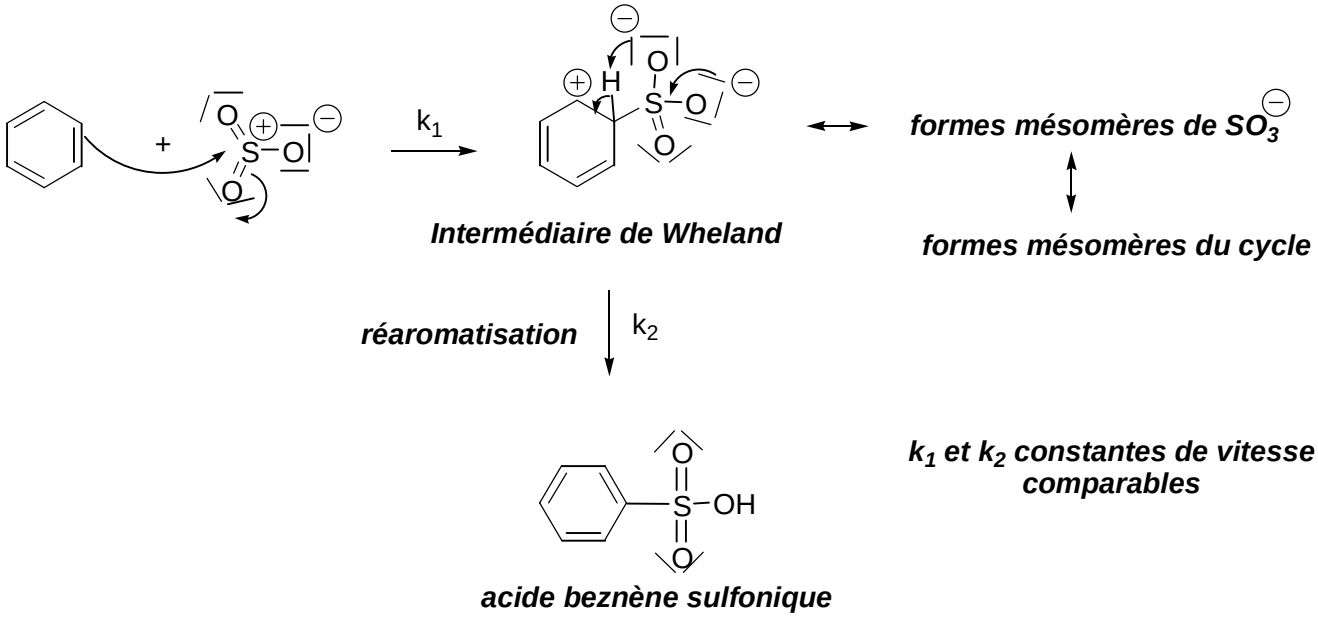
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021



Profil énergétique

Le mécanisme de la réaction de sulfonation présente 2 étapes élémentaires dont les constantes de vitesse dont du même ordre de grandeur :



Mécanisme de la sulfonation du benzène

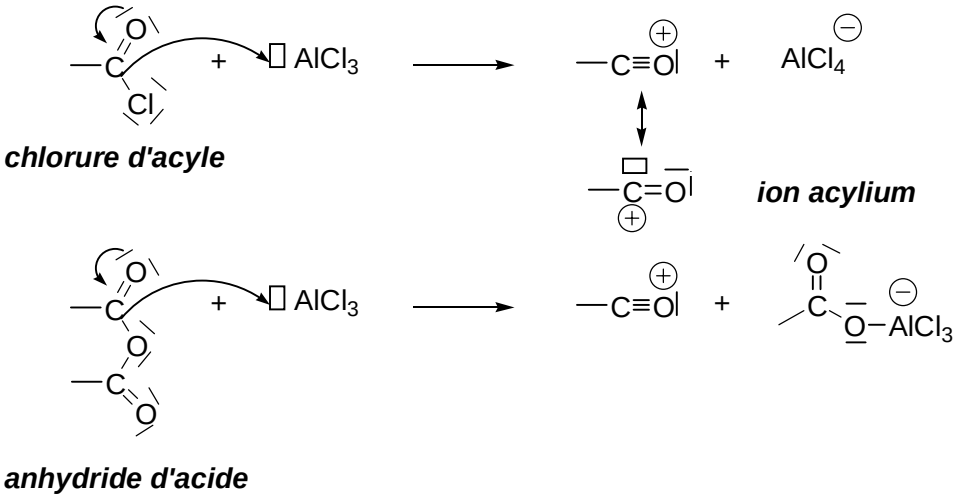
C'est une réaction importante qui est appliquée dans la préparation de détergent, de résine échangeuse d'ions (sulfonation du polystyrène)… Elle sert également de protection (Voir applications ci-après).

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

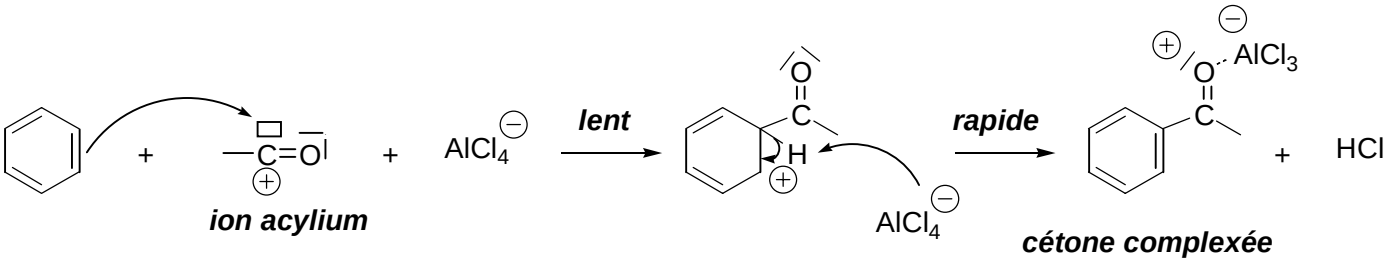
5- Acylation de Friedel et Crafts

La réaction d'acylation du benzène se fait à partir de chlorure d'acyle ou d'anhydride d'acide carboxylique en présence d'un catalyseur, le chlorure d'aluminium, $AlCl_3$, dont le rôle est de former l'ion acylium électrophile. Elle permet de former des cétones :



Formation de l'ion acylium RCO^+

L'étape cinétique déterminante de la substitution électrophile aromatique est la formation de l'intermédiaire de Wheland, la réaromatisation étant rapide :

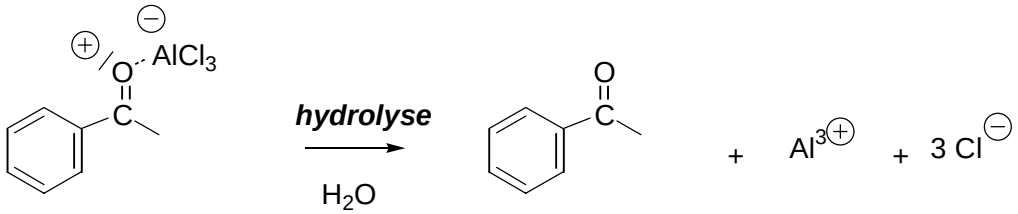


Mécanisme de l'acylation à partir d'un chlorure d'acyle et de chlorure d'aluminium

Le catalyseur n'est pas régénéré car il reste complexé sur la cétone formé. Il faut donc en utiliser plus d'un équivalent (par rapport à la quantité de chlorure d'acyle utilisé). Une hydrolyse acide est alors nécessaire pour décomplexer la cétone :

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

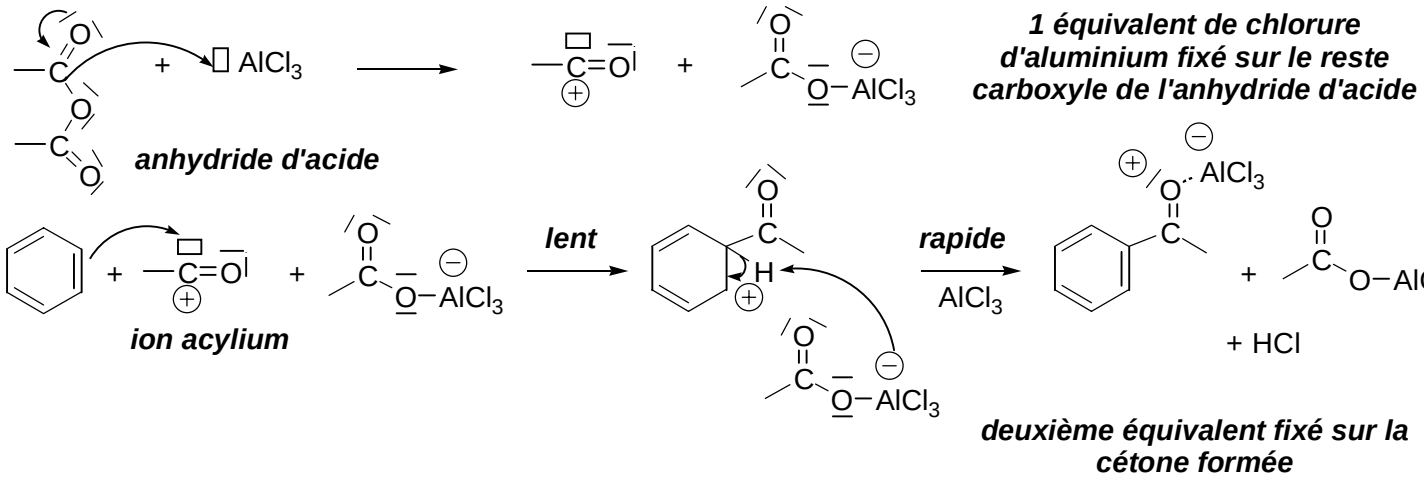
Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021



cétone complexée

Hydrolyse acide du complexe

A partir d'un anhydride d'acide, il faut utiliser plus de 2 équivalents de catalyseur (par rapport à la quantité d'anhydride d'acide utilisée) car un équivalent reste fixé sur le reste carboxyle de l'anhydride d'acide :



Acylation du benzène à partir d'anhydride d'acide
et de plus de 2 équivalents de chlorure d'aluminium

Comme précédemment, la réaction se poursuit par une hydrolyse acide. Les opérations suivantes sont alors nécessaires pour récupérer le produit formé :

- après hydrolyse acide, les phases aqueuse et organiques sont séparées par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter ;
- la phase aqueuse est extraite avec un solvant d'extraction tel que l'éther (afin de récupérer le produit qui serait éventuellement de cette phase) ;
- les phases organiques réunies sont lavées à l'eau (afin d'éliminer de cette phase tout composé inorganique soluble dans l'eau tel que les sels d'aluminium et l'acide chlorhydrique formé) ;

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

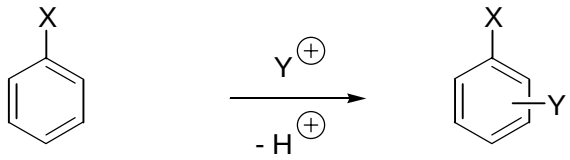
Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

- puis lavées avec une solution saturée en chlorure de sodium, opération de relargage consistant à éliminer la quasi-totalité de l'eau contenue dans la phase aqueuse ;
- séchées sur sulfate de magnésium $MgSO_4$ ou de sodium anhydre Na_2SO_4 afin d'éliminer la totalité de l'eau ;
- le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif ;
- le produit est purifié par une technique habituelle : distillation (sous pression réduite si les températures d'ébullition sont élevées) ; chromatographie sur colonne, recristallisation….

III- Polysubstitutions électrophiles aromatiques

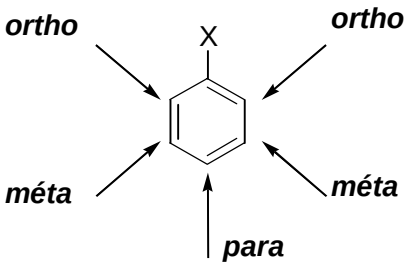
1- Problèmes liés à une deuxième substitution électrophile aromatique

Les problèmes qui se posent lors d'une deuxième substitution électrophile aromatique sur un dérivé du benzène monosubstitué par un groupe X sont les suivants :



Deuxième substitution électrophile aromatique sur un dérivé monosubstitué du benzène

- en quelle position se place le deuxième électrophile Y par rapport à X ; il existe en effet 3 positions :



les différentes positions sur un benzène monosubstitué

- statiquement il existe donc 2 positions ***ortho***, 2 positions ***méta*** et 1 position ***para,*** on pourrait donc s'attendre à obtenir 40% de dérivés disubstitués en ortho, 40 % en méta et 20% en para ; il faut donc étudier la régiosélectivité de la réaction ;
- Quelle est l'influence de X sur la vitesse d'une deuxième réaction de substitution électrophile aromatique par rapport à la vitesse de la même réaction effectuée sur le

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

benzène : la réaction est-elle plus rapide, auquel cas, X sera un groupe ***activant***, est-elle plus lente auquel cas X est un groupe ***désactivant*** ?

2- Règle expérimentale de Hollemann

On constate expérimentalement que la deuxième substitution électrophile aromatique est régiosélective et dépend de la nature de X. La réaction est également plus ou moins rapide selon la nature de X. Ces règles sont résumés dans le tableau suivant :

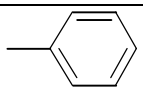
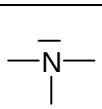
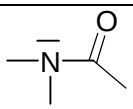
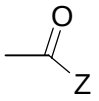
Nature de X	Activant/désactivant	orientation
—R ou 	***activant***	***ortho/para***
—OH ou —OR ou —O$^{\ominus}$	***activant***	***ortho/para***
 ***amine***  ***amide***	***activant***	***ortho/para***
 ***ammonium*** —NO_2 ***nitro***	***désactivant***	***méta***
 Z = H, R, OR, NR_2...	***désactivant***	***méta***
—C≡N —SO_3H ***nitrile*** ***acide sulfonique***	***désactivant***	***méta***
-X avec X = F, Cl, Br, I	***désactivant***	***ortho/para***

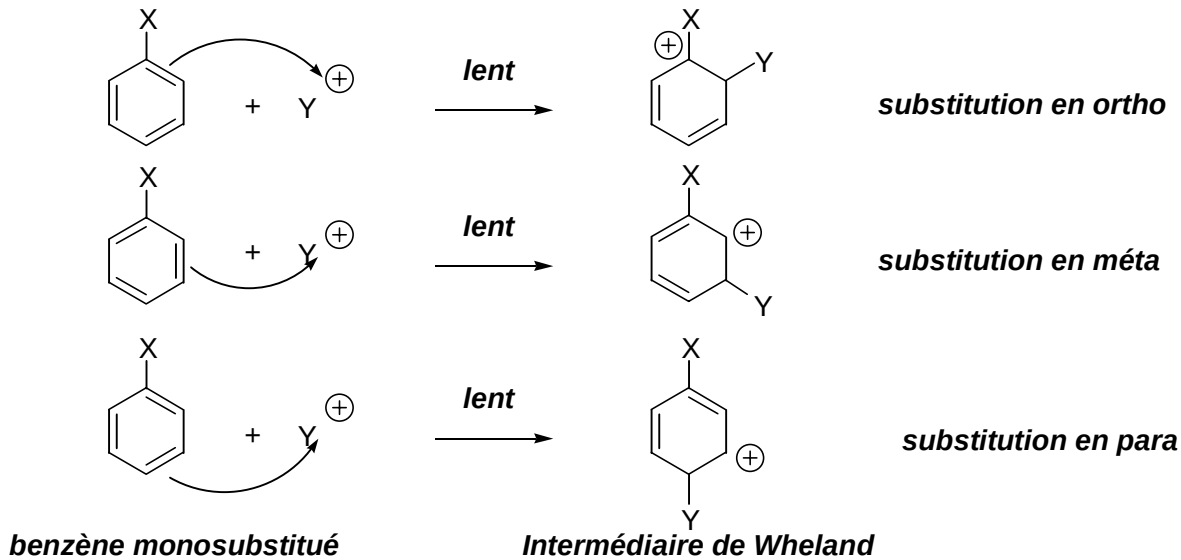
Tableau : Règles d'Hollemann

3- Interprétation des règles d'Hollemann

L'interprétation des règles d'orientation d'Hollemann repose sur le fait que les réactions de substitution électrophile aromatiques sont sous ***contrôle cinétique***. L'étape cinétiquement déterminante est généralement la formation de l'intermédiaire de Wheland. Le produit préférentiellement obtenu provient de l'intermédiaire le plus stable, c'est-à-dire formé avec une énergie d'activation minimale. Il suffit de discuter de la stabilité de cet intermédiaire :

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021



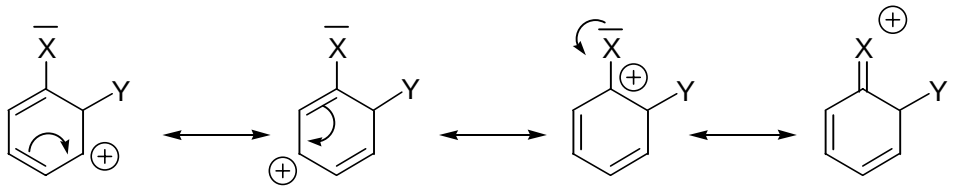
Formation des différents intermédiaires selon la substitution électrophile aromatique

En fonction des effets électroniques de X (inductif ou mésomère), l'intermédiaire est plus ou moins stable.

Ainsi, lorsque X est électrodonneur (inductif et mésomère donneur), les intermédiaires de Wheland résultant d'une SE_{Ar} en ortho et para sont stabilisés (forme mésomère supplémentaire) à la différence de celui provenant d'une SE_{Ar} en méta.

Au contraire lorsque X est électroattracteur (inductif et mésomère attracteur, les mêmes intermédiaires résultant d'une SE_{Ar} en ortho et para sont déstabilisés alors que celui résultant d'une Se_{Ar} en méta est peu affecté.

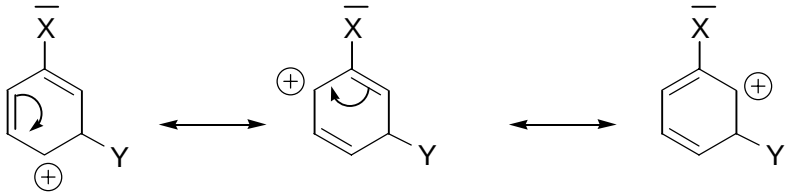
Lorsque l'intermédiaire de réaction est stabilisé, l'énergie d'activation pour le former est également abaissée , comme il est formé au cours de l'étape cinétiquement déterminante, le produit issu de cet intermédiaire est formé préférentiellement, la réaction allant plus vite par rapport à celle effectuée sur le benzène. D'où la régiosélectivité et l'activation de cette Se_{Ar} :



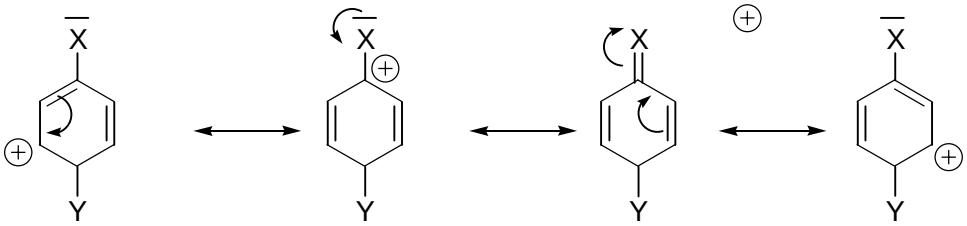
Hybride de résonance de l'Intermédiaire de Wheland résultant d'une Se_{Ar} en ortho

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

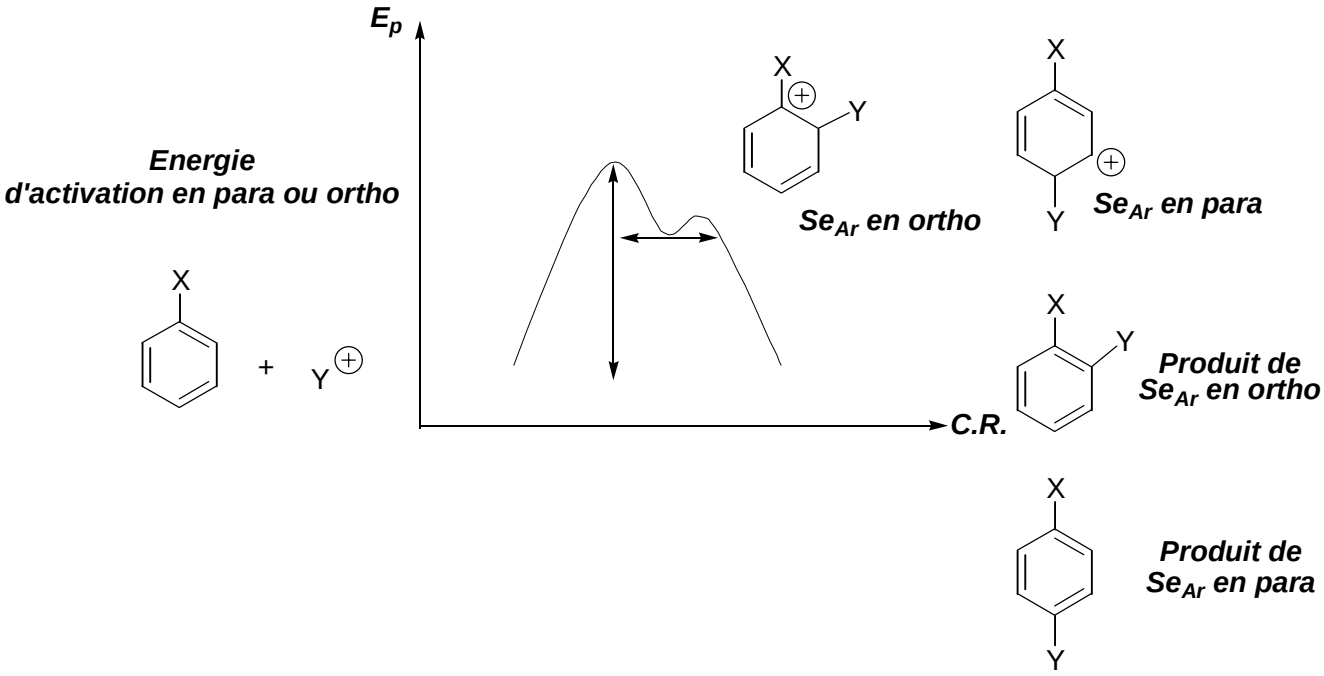


Hybride de résonance de l'Intermédiaire de Wheland résultant d'une Se_{Ar} en méta



Hybride de résonance de l'Intermédiaire de Wheland résultant d'une Se_{Ar} en para

Le profil énergétique est donc le suivant avec des intermédiaires de Wheland résultant d'une SE_{Ar} en ortho ou para d'énergie comparable et beaucoup plus stable que celui résultant d'une SE_{Ar} en méta :



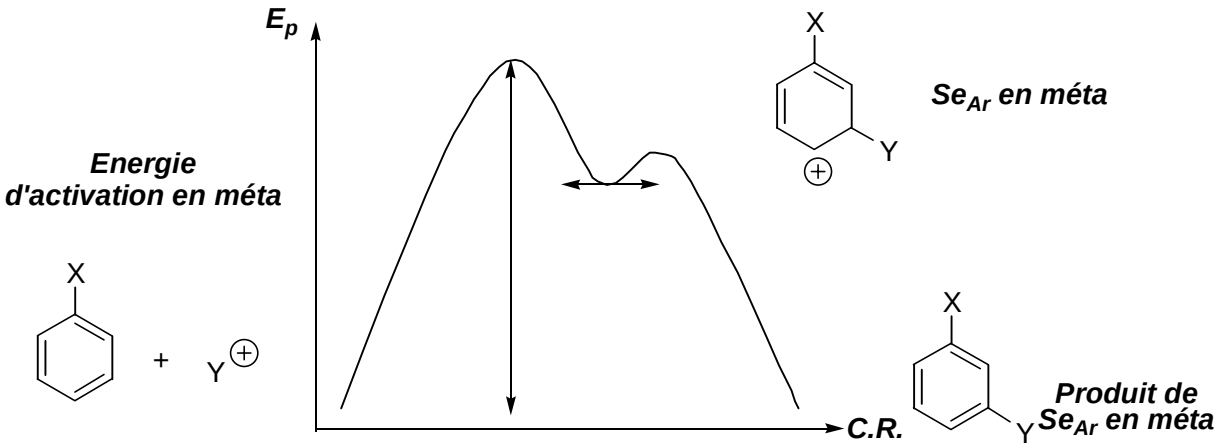
Substitution ortho/para activée

Il existe cependant, entre les intermédiaires de Wheland résultant d'une SEAr ortho et para, une différence de stabilité qui est d'autant plus grande que X et Y sont volumineux. Le produit de SEAr en para est obtenu alors préférentiellement obtenu par rapport au produit de SEAr en ortho en raison de l'encombrement stérique moindre dans le premier cas.

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

Dans le cas de la SEAr en méta, l'intermédiaire de Wheland n'est pas affecté par la présence de X, l'énergie d'activation pour le former étant beaucoup plus grande que celle nécessaire à la formation des intermédiaires précédents :



Substitution méta désactivée

Au contraire lorsque le groupe X est électroattracteur (mésomère ou inductif atttracteur), les intermédiaires de Wheland issus d'une SE_{Ar} en ortho ou para sont beaucoup plus déstabilisés que celui issu d'une SE_{Ar} en méta. Le produit de SE_{Ar} méta est formé préférentiellement, la vitesse de la réaction étant néanmoins beaucoup plus faible que celle effectuée sur le benzène dans les mêmes conditions. Le groupe est désactivant, méta orienteur.

A noter les effets électroniques antagonistes dans les halogène : ils sont inductif attracteur et mésomère donneur. En général, l'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif (cas de l'oxygène, l'azote…) mais dans le cas présent, c'est le contraire. Ils sont désactivants (influen,ce de l'effet inductif attracteur) mais ortho/para orienteur (stabilisation des intermédiaires correspondant par effet mésomère).

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

Les règles d'Hollemann se résument donc à partir des effets électroniques des substituants :

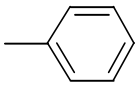
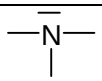
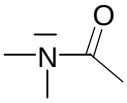
Nature de X	Effet inductif	Effet mésomère	Activant/désactivant	orientation
—R	+I	-	***activant***	***ortho/para***
	+I	+M	***activant***	***ortho/para***
—OH ou —OR	-I	+M	***activant***	***ortho/para***
	+I	+M		
 ***amine***	+I	+M	***activant***	***ortho/para***
 ***amide***	-I	+M	***activant***	***ortho/para***
 ***ammonium***	-I	-	***désactivant***	***méta***
$-NO_2$ ***nitro***	-I	- M	***désactivant***	***méta***
 Z = H, R, OR, NR_2...	-I	- M	***désactivant***	***méta***
—C≡N ***nitrile*** —SO_3H ***acide sulfonique***	-I	- M	***désactivant***	***méta***
-X avec X = F, Cl, Br, I	-I	+ M	***désactivant***	***ortho/para***

Tableau résumant les règles d'Hollemann et leur interprétation

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021