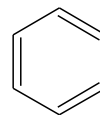


- ◆ Les arènes sont les hydrocarbures dont la formule dérive de celle du benzène. Leurs molécules contiennent au moins un cycle benzénique, ou noyau aromatique.

Le cycle benzénique est représenté par la formule de kékulé, qui n'est qu'une des formes limites du benzène dans lequel les électrons π sont complètement délocalisés, d'où une énergie de résonance importante. Le cycle en lui-même est plan.

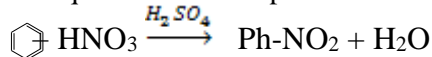


Le groupe phényl est un benzène avec un hydrogène en moins. Il est noté Ph dans la suite.

I Réactivité. (Seules trois substitutions électrophiles sont abordées ici)

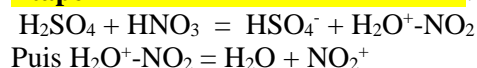
- ◆ Le cycle aromatique est très stable en raison de son importante énergie de résonance. En conséquence, les réactions qui tendent à conserver sa structure sont très favorisées (substitutions, conservant le noyau aromatique) par rapport à celles qui détruisent cette structure (additions).
- ◆ Les trois réactions suivantes sont toutes des **substitutions électrophiles** car l'ion qui va se substituer à un hydrogène sur le cycle aromatique est un électrophile.

a. La nitration.

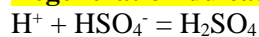


- ◆ L'action de l'acide nitrique (HNO_3), en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) sur un cycle benzénique permet d'obtenir un produit nitré où un groupement « nitro », NO_2 a remplacé un H.

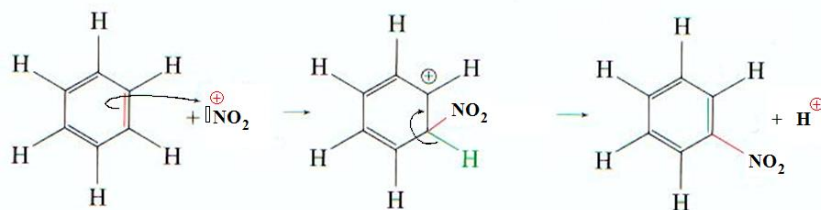
Etape 1 : formation de l'ion nitronium.



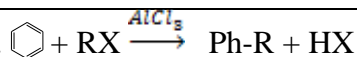
Régénération du catalyseur :



Etapes 2 et 3 : substitution électrophile

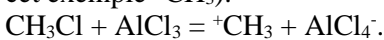


b. L'alkylation.

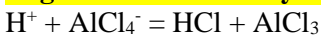


- ◆ Cette réaction, comme celle d'acylation est appelée réaction de **Friedel et Crafts**. Elle consiste en la substitution d'un hydrogène par un groupe alkyle, R.
- ◆ La réaction a lieu entre un halogénure d'alkyle RX et un arène en présence de **chlorure d'aluminium (AlCl_3)**.

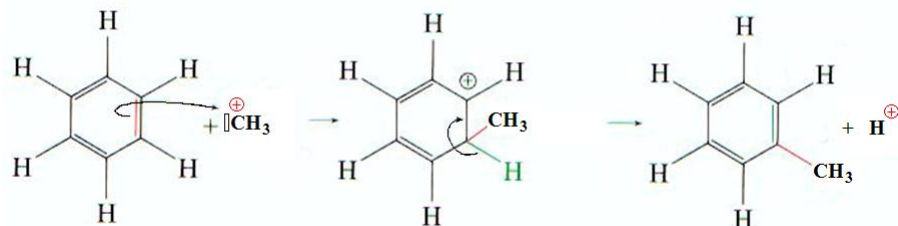
Etape 1 : formation du carbocation R^+ (dans cet exemple $^+\text{CH}_3$).



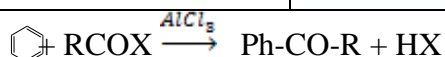
Régénération du catalyseur :



Etapes 2 et 3 : substitution électrophile

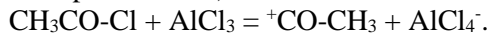


c. L'acylation.

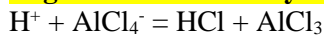


- ◆ Cette réaction est également appelée réaction de **Friedel et Craft**. Elle consiste en la substitution d'un hydrogène par un groupement R-C=O . On obtient donc **une cétone** de la forme Ar-CO-R . Cette réaction a lieu à partir d'un chlorure d'acyle, R-COCl et est catalysée par AlCl_3 qui favorise l'apparition du carbocation $\text{R-C}^+=\text{O}$.

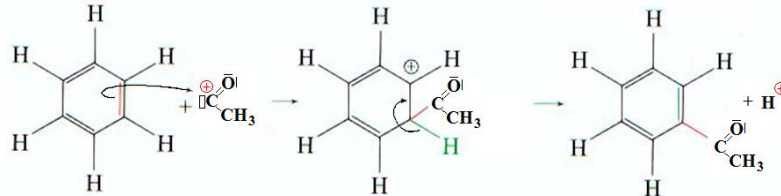
Etape 1 : formation du carbocation $^+\text{CO-R}$ (dans cet exemple $^+\text{COCH}_3$).



Régénération du catalyseur :



Etapes 2 et 3 : substitution électrophile



II Les règles de Hollmann.

- ◆ Lorsqu'on fait une seconde substitution sur un cycle, **la position du second substituant dépend uniquement de la nature du premier**.
- ◆ Certains substituants sont **activant**, c'est-à-dire accélèrent et favorisent la seconde substitution alors que d'autres sont **désactivant** (ils défavorisent et ralentissent la seconde substitution). Ces considérations sont d'ordre cinétique.
- ◆ Certains substituants sont **ortho/para orienteurs (les deux)**, d'autres sont **méta orienteurs**.

Substituants ortho / para orienteurs : (Alkyls et groupements possédant un doublet non liant)

Activants	-OH ; -OR ; -NH ₂ ; -R.
Désactivants	-F ; -Cl ; -Br ; -I (Halogènes)

Substituants méta orienteurs : (Ils possèdent tous une double ou triple liaison).

Désactivants	-NO ₂ ; -COOH ; -COOR (ester) ; -CH=O (aldéhydes) ; -CR=O (cétones) ; -C≡N
--------------	---

- ◆ Ce sont les effets mésomères et inductifs qui expliquent ces comportements.

Exercice type : sur le site internet.

Il est impératif de beaucoup s'entraîner sur des exercices pour assimiler ce chapitre.