

Les arènes

Les arènes

I - Généralités

II - Réactivité

III - Substitutions électrophiles

IV - Substitutions sur les arènes
monosubstitués

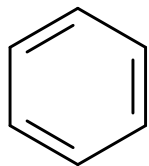
V - Réactions d'addition et de coupures

VI - Préparations

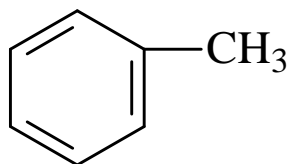
I - Généralités

Nomenclature

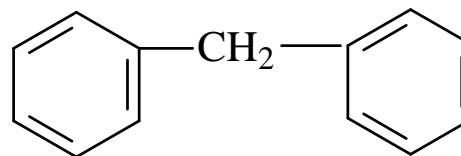
Arènes: hydrocarbures avec au moins un noyau benzénique



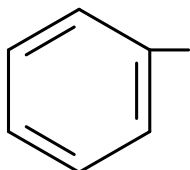
Benzène



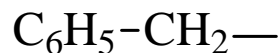
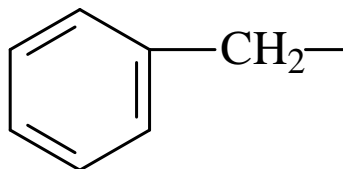
Toluène



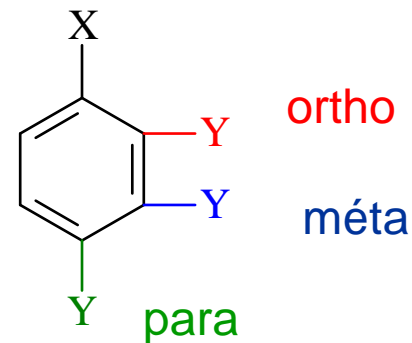
Diphénylméthane



Phényle



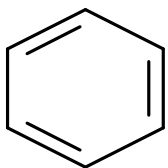
Benzyle



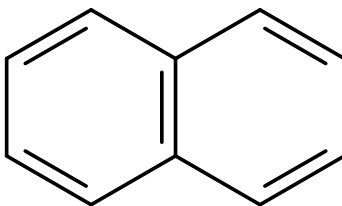
I - Généralités

Nomenclature

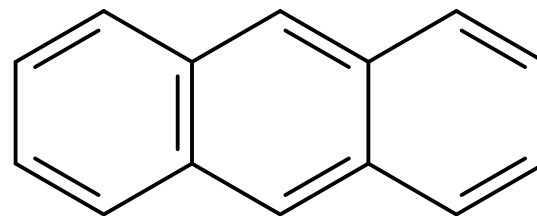
Arènes: hydrocarbures avec au moins un noyau benzénique



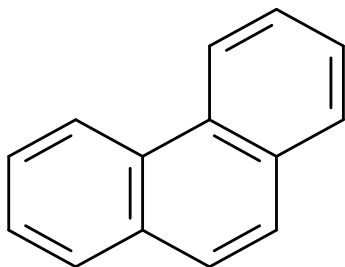
Benzène



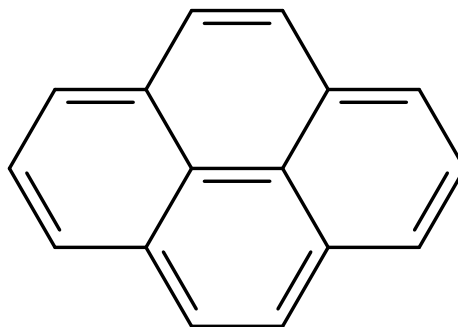
Naphtalène



Anthracène



phénanthrène



Pyrène

I - Généralités

Structure

➤ Longueurs de liaison :

C-C (benzène) = 0,146nm

C-C (alcane) = 0,154nm

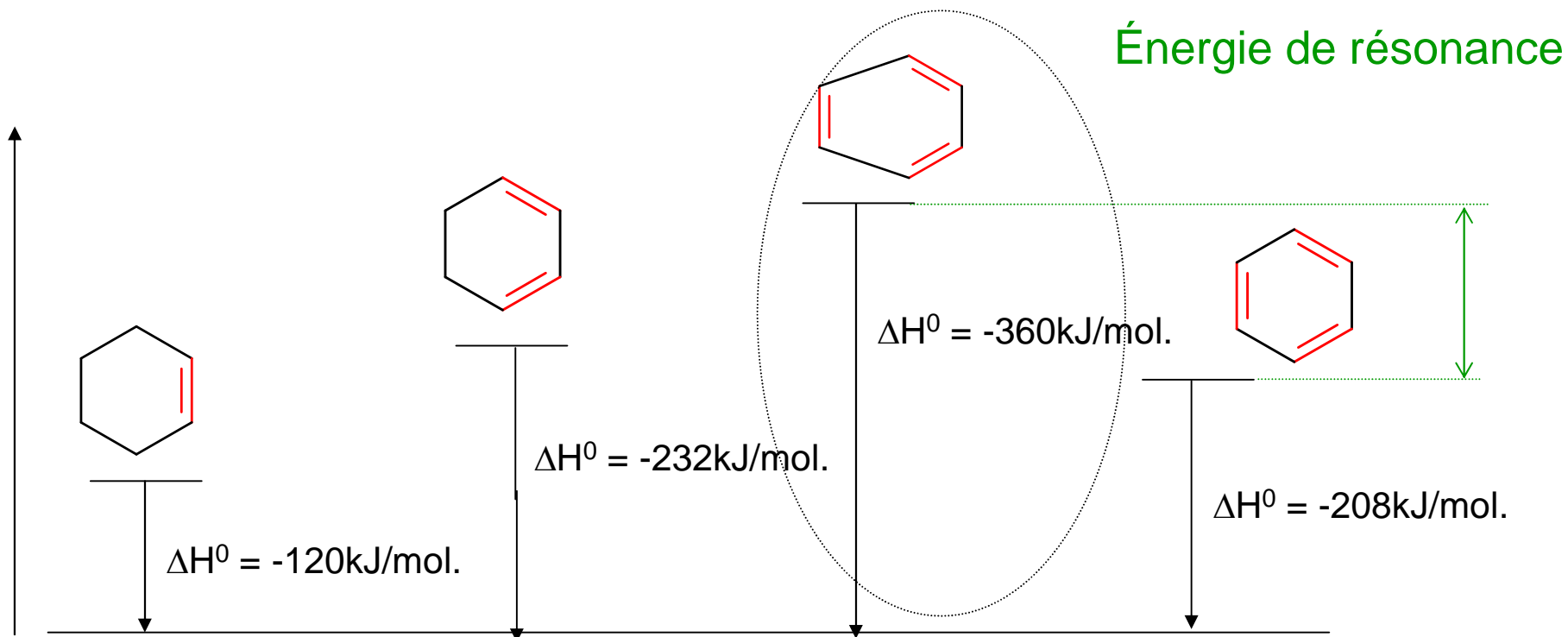
C=C (alcène) = 0,134nm

⇒ longueur intermédiaire entre une simple et une double liaison

I - Généralités

Structure

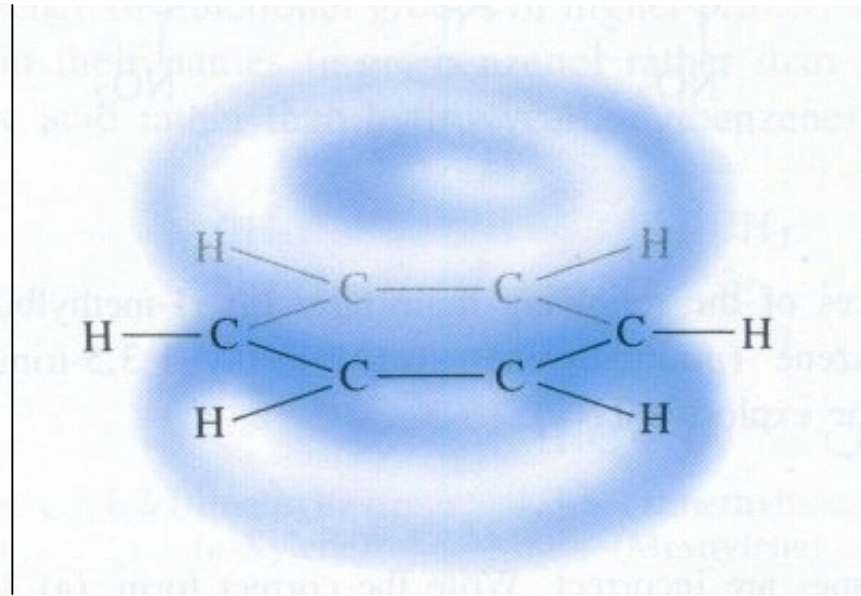
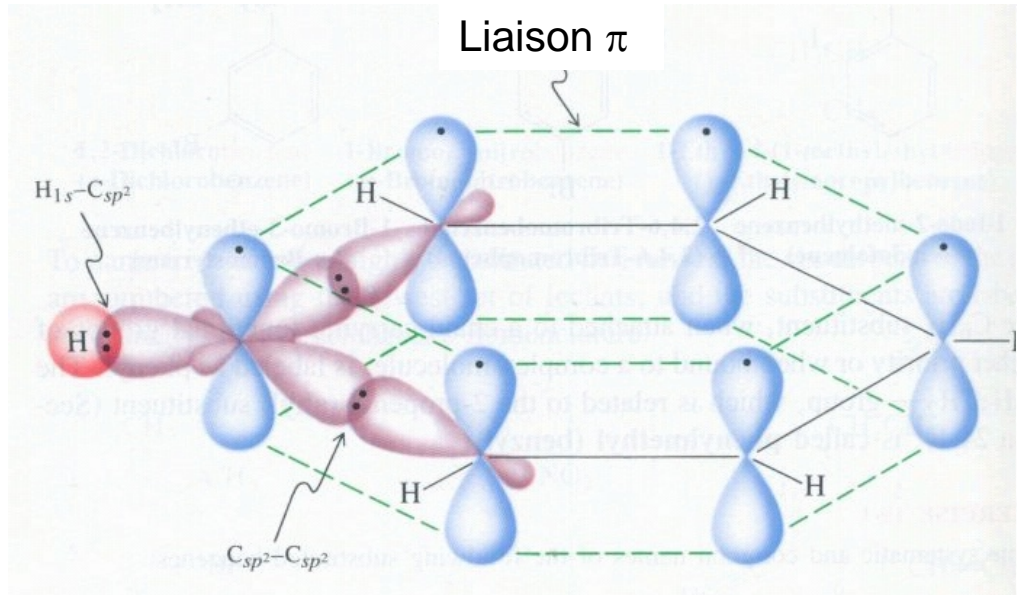
➤ Propriétés thermodynamiques :



I - Généralités

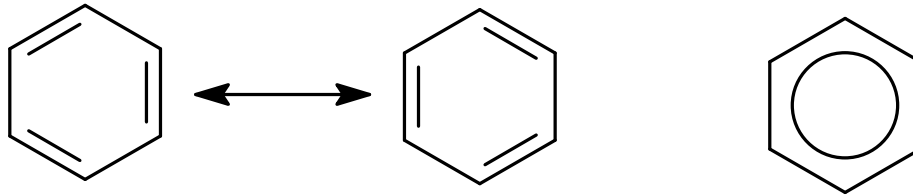
Structure

C : hybridation sp^2



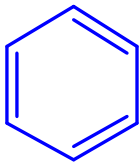
I - Généralités

Structure

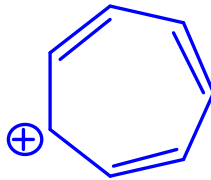


Aromaticité du benzène

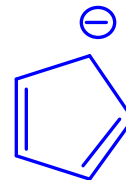
Règle de Hückel : est aromatique tout système cyclique possédant $4n+2$ e⁻ délocalisés (système le plus fréquent $n = 1$)



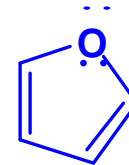
Benzène



ion tropylium



ion
cyclopentadiényle

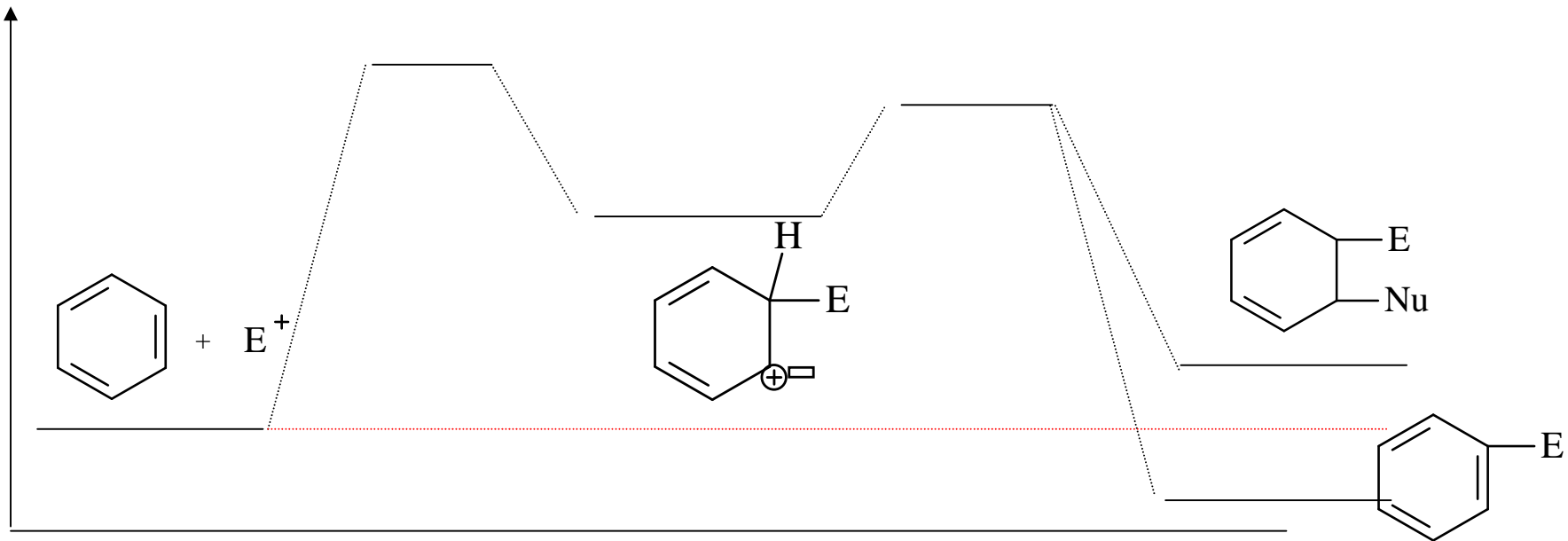
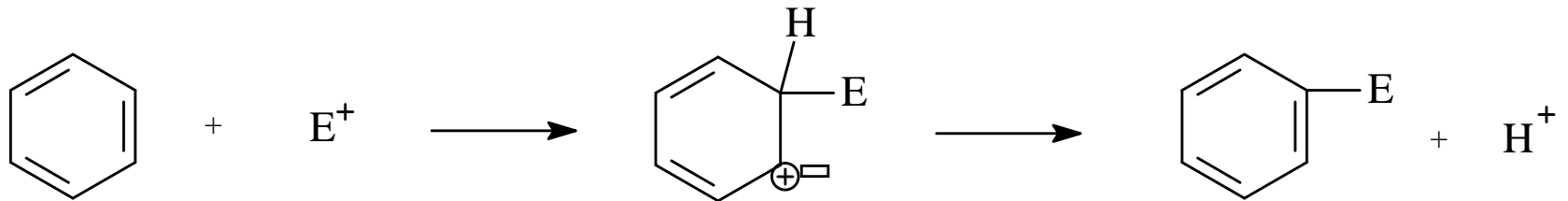


furane

II - Réactivité

Réactivité due aux caractères nucléophile et insaturé

☞ Caractère nucléophile :



II - Réactivité

☞ Caractère nucléophile :
Réactions de substitution électrophile

☞ Caractère insaturé :

Seules réactions d 'addition: réaction d 'hydrogénation
et réaction d 'halogénéation

III - Substitution électrophiles (S_E)

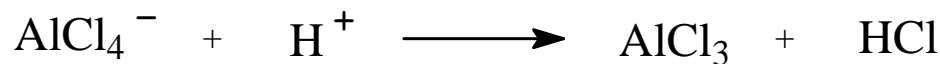
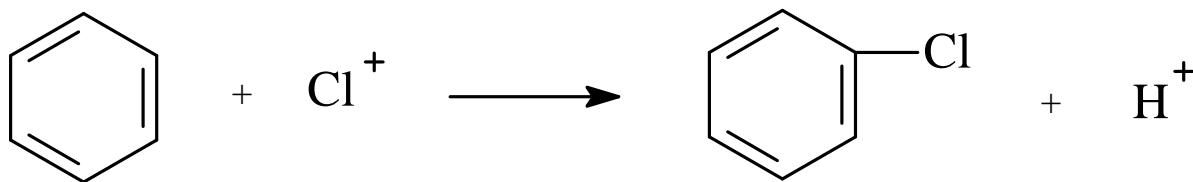
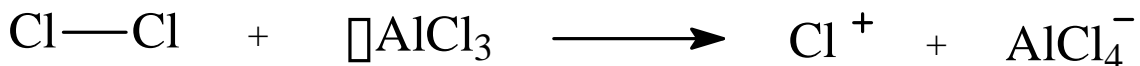
Réaction	Réactif	Catalyseur	Electrophile	Produit			
	$\text{A} \text{---} \text{B}$	$+$	Z	\longrightarrow	A^{\oplus}	\longrightarrow	$\text{Ar} \text{---} \text{A}$
Halogénéation	X_2	AlX_3	X^+		Ar-X		
Nitration	HNO_3	H_2SO_4	NO_2^+		Ar-NO_2		
Sulfonation	SO_3 dans H_2SO_4	-	SO_3		$\text{Ar-SO}_3\text{H}$		
Alkylation	RCl	AlX_3	R^+		Ar-R		
Acylation	RCOCl RCOOOCR'	AlX_3	RCO^+ RCO^+		Ar-COR Ar-COR		

III - Substitution électrophiles (S_E)

Réaction souvent catalysée pour former l'électrophile E^+ qui va attaquer l'arène

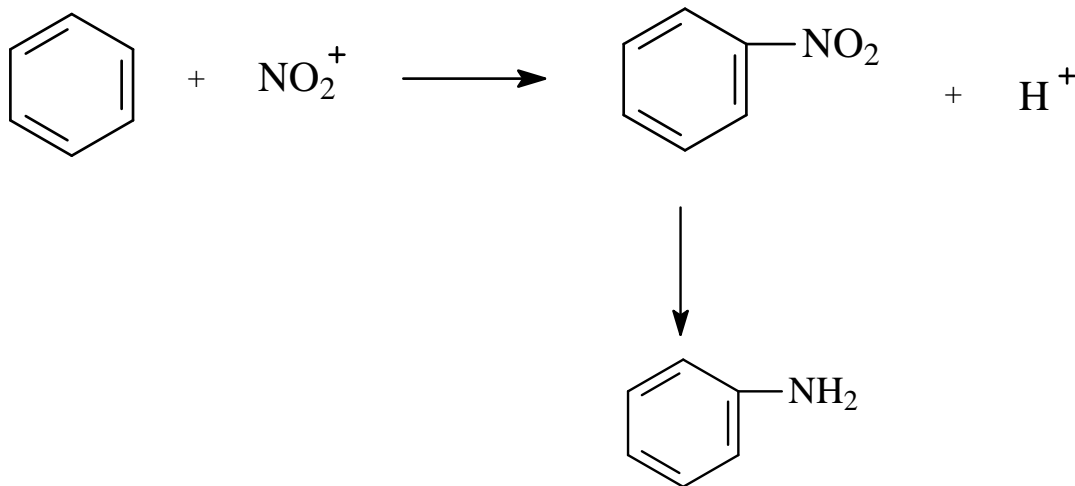
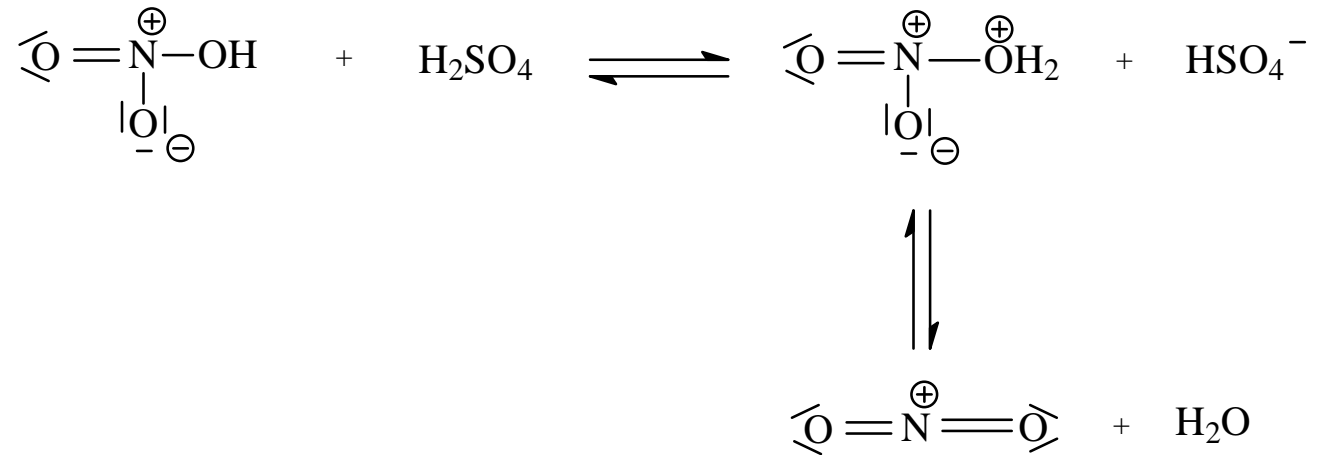
➤ Réaction d'halogénéation

Catalyseur : $AlCl_3$: acide de Lewis



III - Substitution électrophiles (S_E)

➤ Réaction de nitration

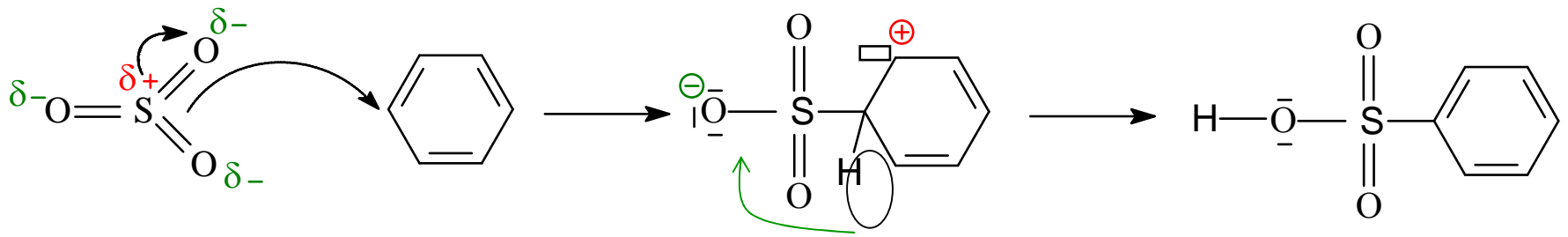


Colorant azoïque

III - Substitution électrophiles (S_E)

➤ Réaction de sulfonation

Réaction directement avec SO_3

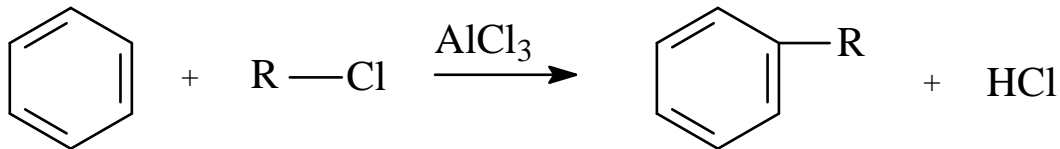


III - Substitution électrophiles (S_E)

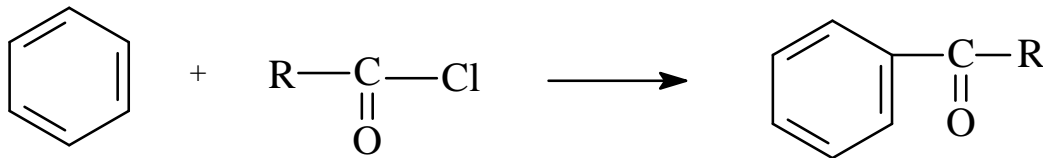
➤ Réactions d'alkylation et d'acylation

Réactions de Friedel et Crafts : permettent de créer des liaisons C-C sur un cycle benzénique

☞ Alkylation



☞ Acylation



Préparation des cétones aromatiques

IV - Substitution sur arènes monosubstitués

La présence d'un substituant :

- modifie la réactivité
- oriente l'attaque électrophile

3 groupes de substituants:

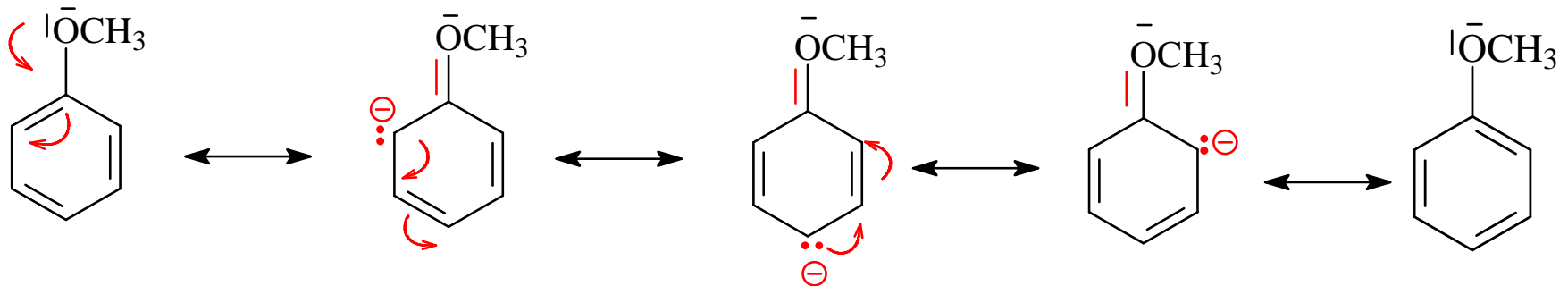
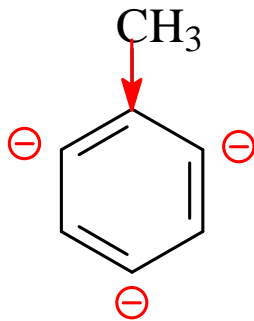
- Les substituants donneurs d' e^- par effet +I ou +M
- Les substituants attracteurs d' e^- par effet -I ou -M
- Les halogènes qui présentent un effet -I et +M

Effets		Groupes	Réactivité du cycle Comparée à C ₆ H ₆	Orientation
Donneurs	Effet +I	Alkyles	Supérieure	Ortho et para
	Effet +M	-OH, -OR, -NH ₂ , -NR ₂		
Attracteurs	Effet -I	R ₃ N ⁺ , -CX ₃	Inférieure	Méta
	Effet -M et -I	-NO ₂ , -SO ₃ H, -COR, -CO ₂ R		
Cas particuliers	Effet -I et +M	-Cl, -Br, -I	Inférieure	Ortho et para

IV - Substitution sur arènes monosubstitués

☞ Les substituants donneurs d' e^- par effet +I ou +M

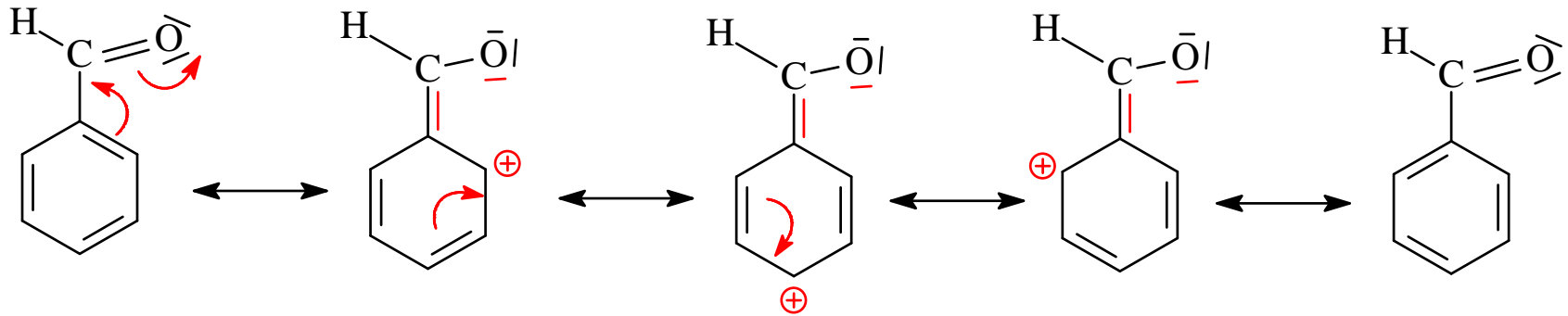
- enrichissent le noyau en $e^- \Rightarrow$ noyau + nucléophile \Rightarrow + réactif
- orientent en ortho ou para



IV - Substitution sur arènes monosubstitués

☞ Les substituants attracteurs d' e^- par effet -I ou -M

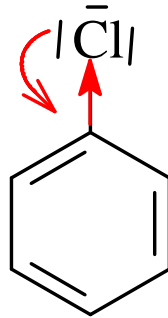
- diminuent la réactivité
- orientent en **méta**



IV - Substitution sur arènes monosubstitués

☞ Les halogènes effet -I et +M

- diminuent la réactivité
- orientent en **ortho** et **para**



IV - Substitution sur arènes monosubstitués

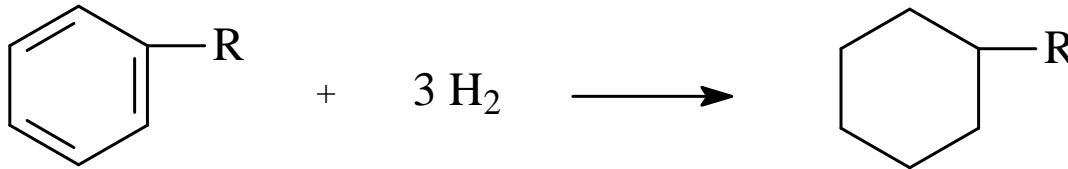
Nitration d'un	Vitesse par rapport au benzène	% ortho/para	% méta
Phénol	10^3	98	2
Toluène	25	95	5
Chlorobenzène	0,3	99	1
Nitrobenzène	10^{-4}	6	94

V - Réactions d 'addition et de coupures

👉 Réaction d'hydrogénation

Réaction difficile \Rightarrow Catalyseur + chaleur + pression

Ni, 180°C, 100 Bar



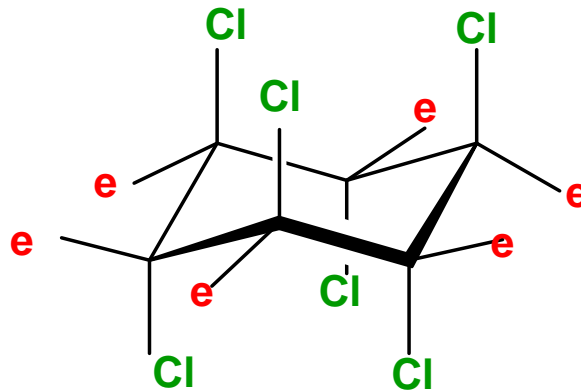
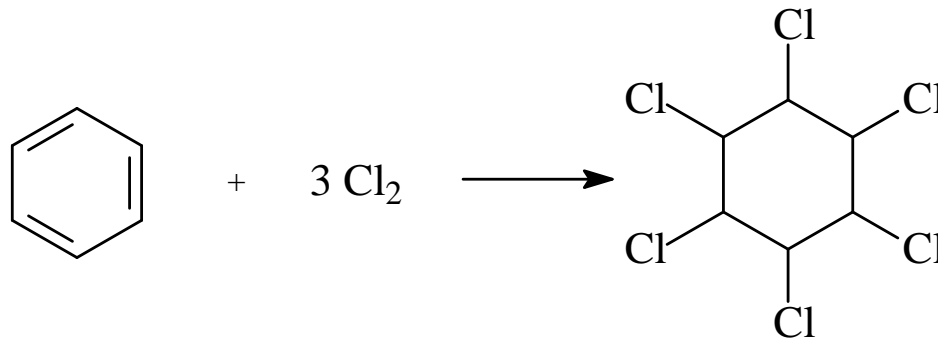
Fixation de 3 moles de H₂.

Dès qu 'une mole de H₂ est fixée perte de l 'aromaticité \Rightarrow la 2^{ème} et 3^{ème} mole de H₂ se fixe très rapidement

V - Réactions d'addition et de coupures

👉 Réaction d'halogénéation

- Halogénéation par voie photochimique \longrightarrow composés hexahalogénés
- Mélanges de plusieurs stéréoisomères

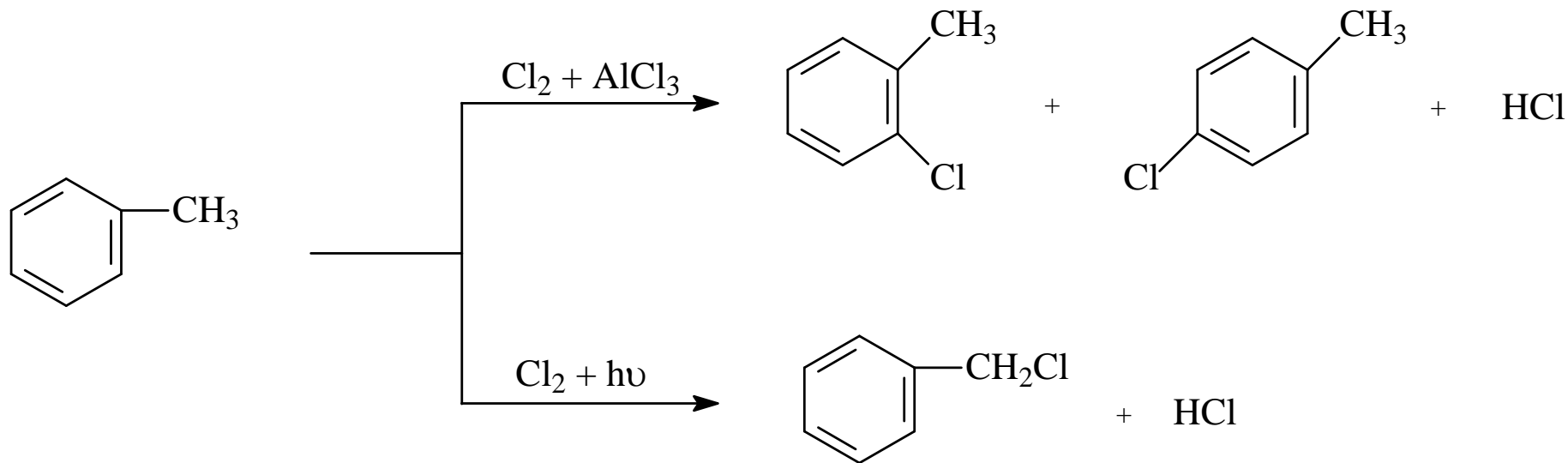


Lindane

V - Réactions d'addition et de coupures

👉 Réaction d'halogénéation

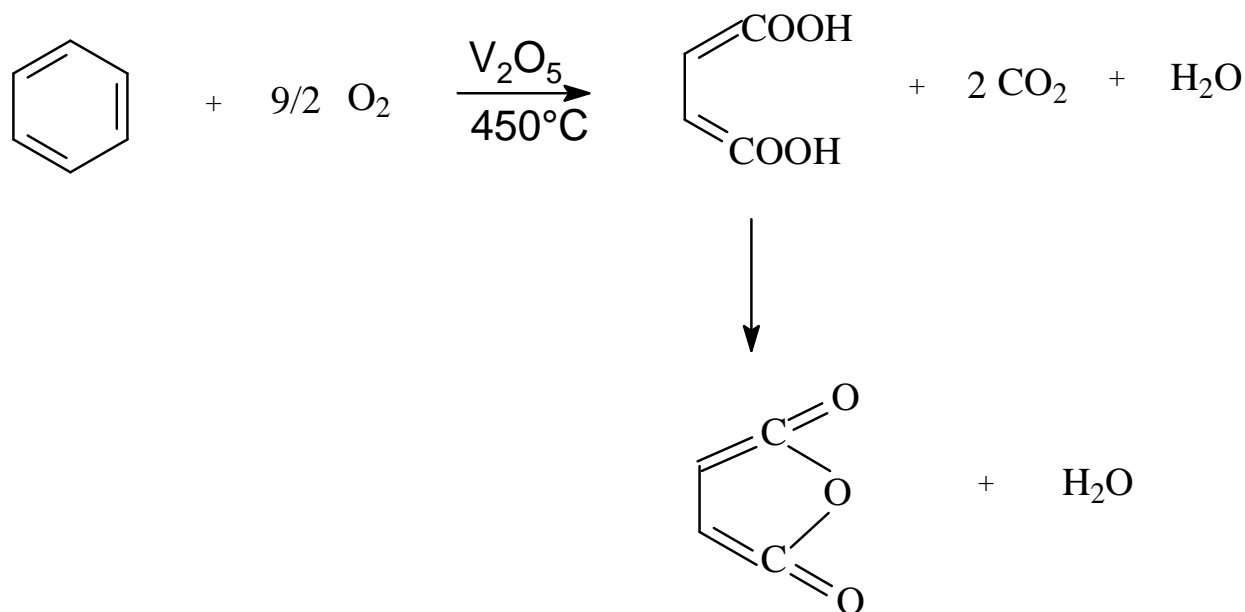
Cas d'un alkylarène : selon les conditions, substitution sur la chaîne ou sur le noyau



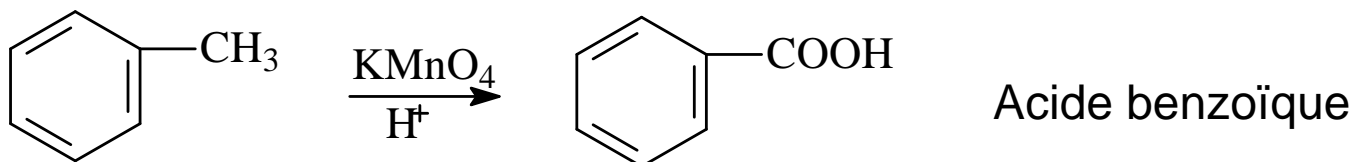
V - Réactions d'addition et de coupures

👉 Réaction d'oxydation

- Oxydation du noyau



- Oxydation des chaînes latérales



VI - Préparations

- Pas de voies de préparations industrielles
- Obtention à partir des pétroles et des charbons
- Préparation des composés substitués :
 - réactions de Friedel et Crafts
 - à partir des composés halogénés par passage par un organo-magnésien

