

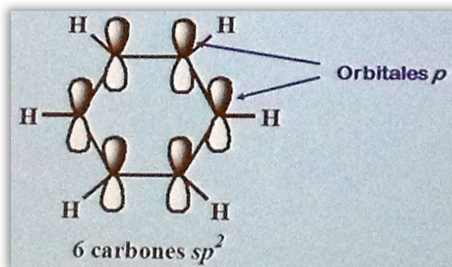
TUT' RENTREE – CHIMIE ORGA – BENZENES

I. Structure chimique

Le benzène est un dérivé aromatique de structure plane, constitué d'un cycle de **6C hybridés sp^2** .

Chaque carbone réalise 4 liaisons :

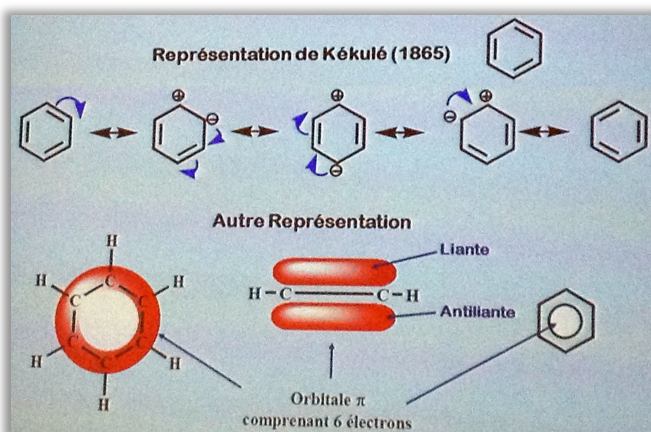
- ↳ 3 OA sp^2 formant les liaisons σ (C-C ou C-H)
- ↳ 1 OA p pure formant la liaison π (C=C)



Une liaison simple C-C a une distance de **1,54 Å**, et une liaison double C=C de **1,33 Å**.
Mais les liaisons du benzène ne sont pas asymétriques, et sont de **toutes de 1,39 Å**.

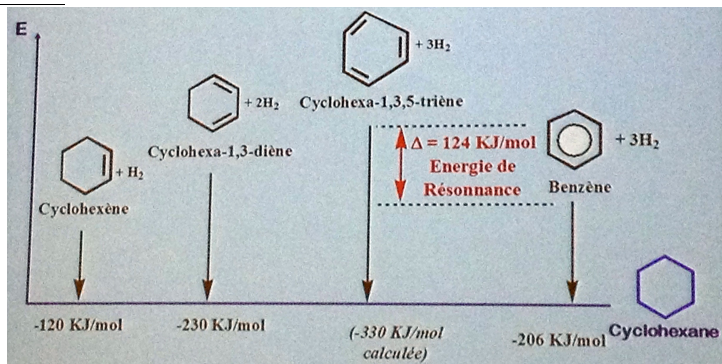
Selon la **représentation de Kekulé** (qui est imparfaite), le benzène possède plusieurs formes mésomères limites obtenues par basculement des doublets délocalisés autour du noyau. Elle est utile en mécanistique (permet de matérialiser les mouvements électroniques)

Il existe une **autre représentation du benzène**, qui matérialise son aromaticité. L'orbitale π comprend 6 électrons, cette orbitale forme un nuage dit délocalisé.



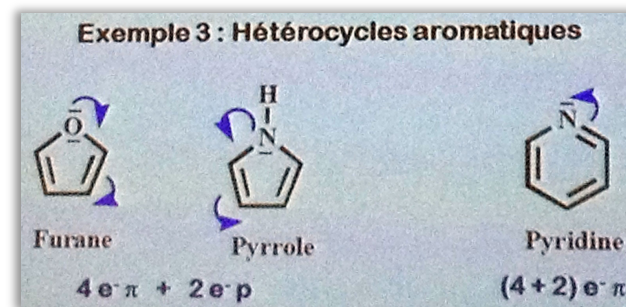
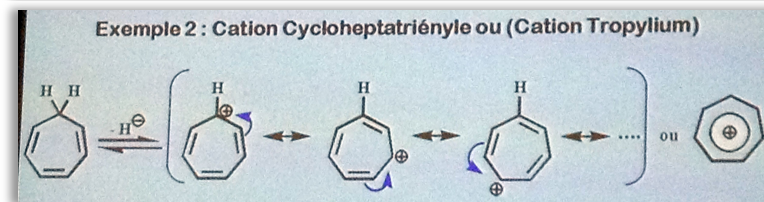
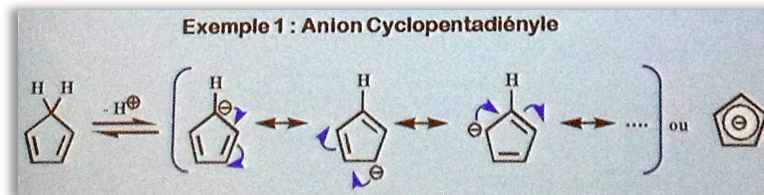
La réduction du benzène libère moins d'énergie que celle du cyclohexa-1,3,5-triène.

Le **cyclohexa-1,3,5-triène** est une structure purement théorique. La différence d'énergie entre cette molécule et le benzène est l'**énergie de résonance**, caractérisant la différence de stabilité entre les 2 molécules.



Généralisation du caractère aromatique : un composé est aromatique s'il est :

- cyclique
- plan
- avec une délocalisation de $4n + 2$ électrons (π et/ou p pures) sur tout le cycle



Le benzène est donc un monocycle, insaturé, **aromatique** (stable), **très riche en électron** (nucléophile)

II. Réactivité

A. Réactions d'addition

Très difficiles car elle implique une perte d'aromaticité

2 types de réactions d'addition : hydrogénation et halogénéation

B. Réactions de substitution électrophile (S_E)

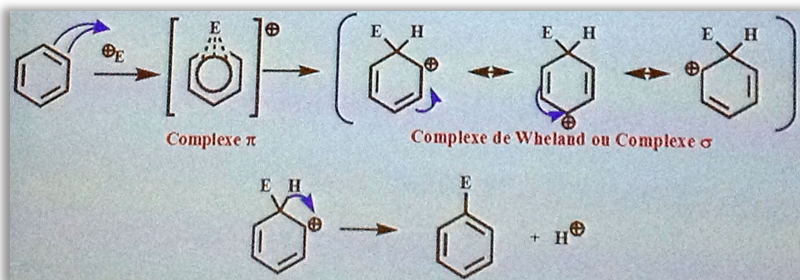
C'est la principale réactivité des benzènes car elle **restitue l'aromaticité donc la stabilité**. Et le **benzène est nucléophile**, donc il réagit de préférence avec des électrophiles.

Elle se déroule en **3 phases** :

- Génération de l'espèce électrophile
- Substitution électrophile
- Régénération du catalyseur (s'il y a lieu)

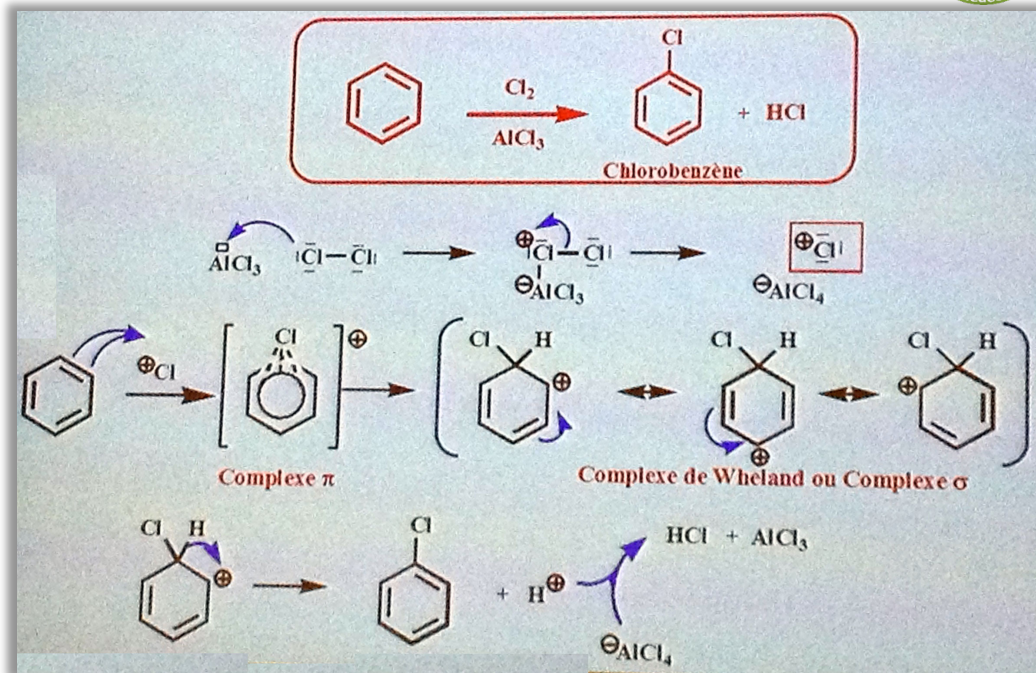
Une fois l'espèce électrophile générée, elle vient à proximité du benzène nucléophile et de son nuage électronique pour **former un complexe π** . Aucune liaison covalente ne se forme encore, il ne s'agit que d'une attraction.

La proximité de l'électrophile entrainera la création d'une liaison covalente entre l'électrophile et un des sommets carbonés du benzène, aboutissant au **complexe de Wheland** ou **complexe σ** .



La **1^{ère} étape** (liaison covalente $C-E^+$) sera **lente**, on devra briser l'aromaticité. Suite à la formation de cette liaison covalente, la déprotonation permet la restitution de l'aromaticité sera relativement rapide.

1. Halogénéation



Pour la chloration, on utilise le **trichlorure d'aluminium** ($AlCl_3$ = acide de Lewis = possède une lacune électronique) comme catalyseur, pour passer par un **mécanisme ionique** \rightarrow et former Cl^+ .

Les doublets non liants de Cl_2 (nucléophile) vont attaquer la lacune de l'acide de Lewis (électrophile) pour former l'électrophile Cl^+ , qui va se fixer sur le benzène pour former le complexe π , puis le complexe σ .

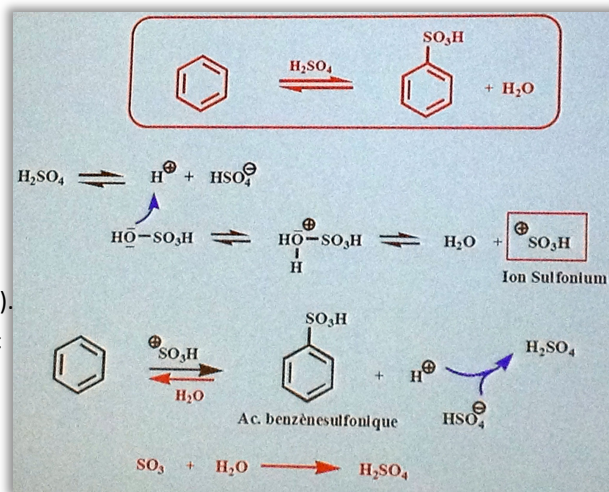
On régénérera en fin de réaction l'acide de Lewis $AlCl_3$ avec le proton issu du benzène qui réagira avec $AlCl_4^-$.

2. Sulfonation

On fait réagir le benzène avec l'acide sulfurique, donnant l'acide benzénosulfonique + H_2O .

Le DNL (= Doublet Non Liant) d'un oxygène d'une autre molécule d'acide sulfurique va attaquer la lacune électronique du H^+ libéré, pour **former SO_3H^+** (ion sulfonium). C'est cet ion sulfonium qui va réagir avec le benzène et former le l'acide benzénosulfonique.

Puis on régénère le premier acide sulfonique (catalyseur).



➤ Facteur limitant de la réaction

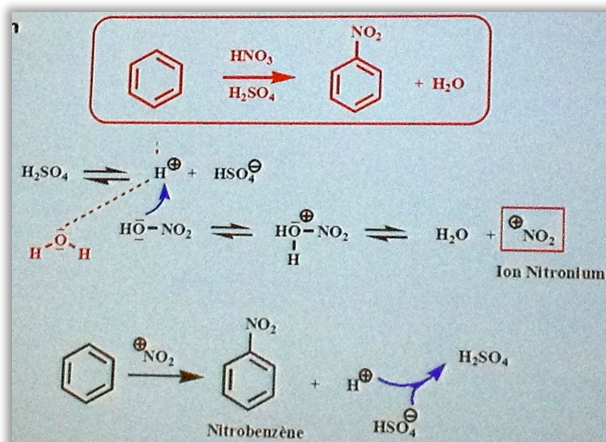
La sulfonation est réversible dans l'eau (l'eau pouvant hydrolyser l'acide benzénosulfonique). Cette réversibilité peut être évitée par ajout de Trioxyde de soufre (SO_3), qui permet de former du H_2SO_4 à partir de l' H_2O .

Mélange H_2SO_4/SO_3 (= oléum) : aspect huileux, il permet le bon rendement de cette réaction.

3. Nitration

On forme un nitrobenzène + H_2O lorsqu'on met en présence du benzène, de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et de l'acide nitrique (HNO_3).

On forme l'ion nitronium (NO_2^+) qui réagira avec le benzène. Le proton du benzène est libéré et s'associe avec HSO_4^- pour reformer le catalyseur (= acide sulfurique).



Attention 1 : - NO_2^+ = ion nitronium
- NO^+ = ion nitrosonium

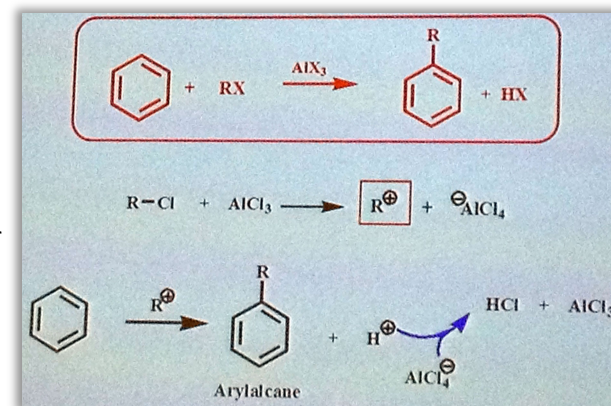
Attention 2 : - H_2SO_4 est en quantité catalytique → il est catalyseur
- HNO_3 est en quantité stœchiométrique → il est réactif

4. Alkylation = réaction de Friedel et Crafts

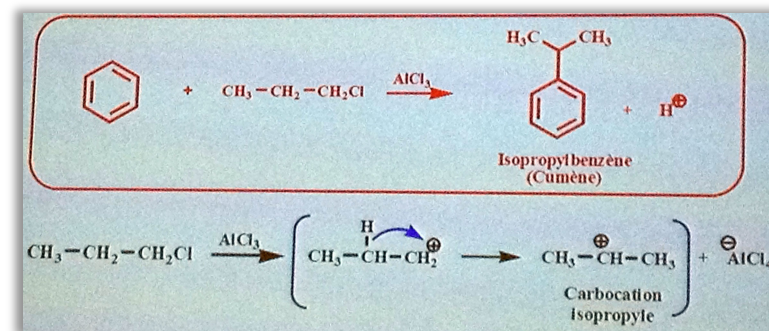
Elle permet **d'ajouter une chaîne carbonée** à un benzène.

On fait réagir le benzène avec un halogénoalcane (RX) en présence d'un acide de Lewis AlX_3 comme catalyseur.

On forme un carbocation (R^+) électrophile qui réagira le benzène pour former un arylalcane, on reformera le catalyseur AlX_3 et on libère un hydride (HX).



➤ Cas particulier de cette réaction



La réaction du benzène avec un chloropropane formera un isopropylbenzène (= cumène) et un proton.

On forme avec $AlCl_3$ un carbocation primaire. Ce carbocation se réarrangera pour former le carbocation secondaire (isopropyle). La réaction aboutira à de l'isopropylbenzène.

Rappel : Un carbocation est stabilisé par effet inductif donneur (+I) des chaînes carbonées le liant.
Ordre de stabilité des carbocations : Tertiaire > Secondaire > Primaire

5. Acylation de Friedel et Crafts

On reprend le même principe de l'alkylation, mais pour les chlorures d'acide.

On fait réagir un chlorure d'acide en présence d'un acide de Lewis, on forme un dérivé carbonylé et un HCl.

Mécanisme :

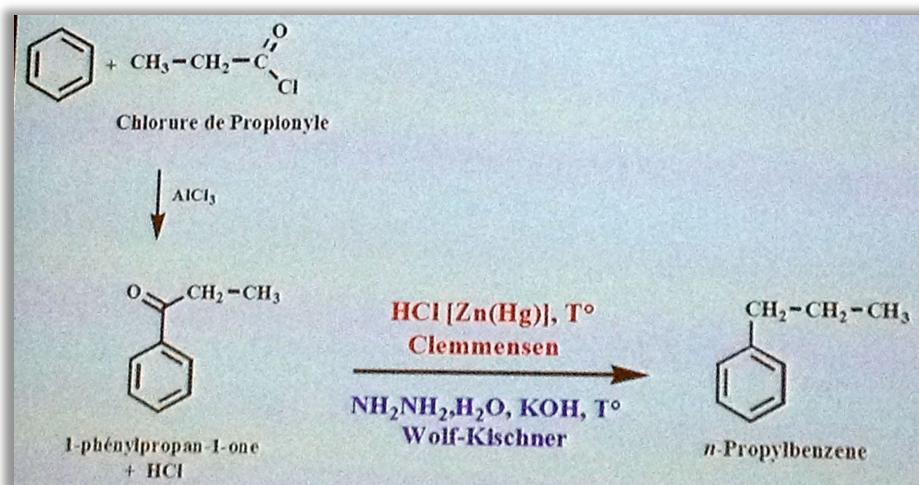
- ☞ On forme, grâce à l'acide de Lewis, le cation acylium
- ☞ Ce cation sera l'électrophile, on formera un dérivé carbonylé, la **phénylcétone**
- ☞ On termine par la régénération de l'acide

➤ *Intérêt*

L'intérêt est **qu'on peut obtenir le n-propylbenzène**, qu'on ne pouvait pas obtenir avec la réaction d'alkylation.

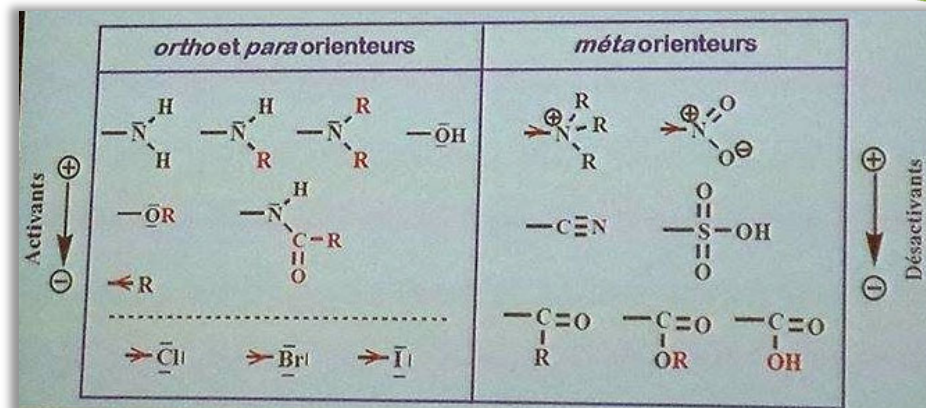
Pour l'obtenir, on fait d'abord une réaction d'acylation du chlorure de propionyle, ce qui produit du 1-phénylpropan-1-one. À partir de ce produit, 2 réactions sont possibles pour obtenir le n-propylbenzène :

- ↳ **Réaction de Clemmensen** : en cas de milieu acide
- ↳ **Réaction de Wolf-Kischner** : en cas de milieu basique



6. Pluri-substitution

Règles de Hollemand :



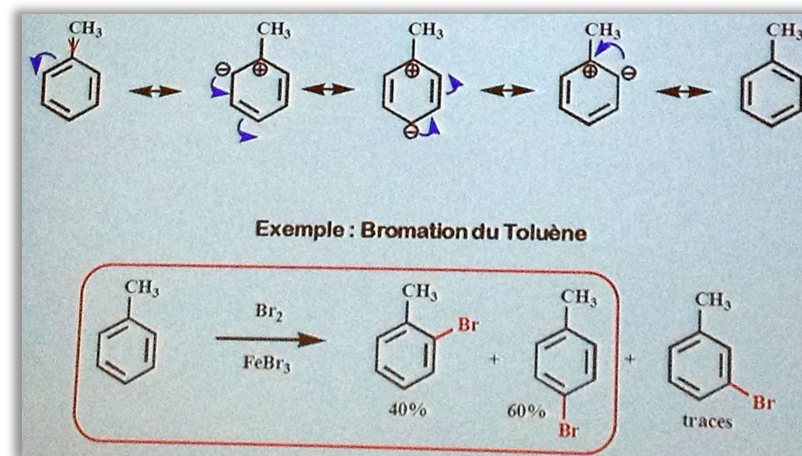
La règle d'Holleman permet de *définir les substituants orienteurs* en **ortho/para** ou en **méta**.

Plus les **groupements sont activants**, plus la réaction se fera facilement.

a. Électro-donneur, par effet inductif donneur +I (exemple du toluène)

Les **groupements alkyles** sont *inductifs donneurs* → enrichissent le cycle en électrons.

Lors de la mésomérie, les charges négatives seront donc portées en ortho et en para, la charge positive étant forcément sur le C portant le groupement alkyle car c'est le carbocation le plus stable (groupement alkyle stabilisant par effet inductif donneur) → **explique l'orientation**.



Bromation du Toluène : on utilise l'acide FeBr_3

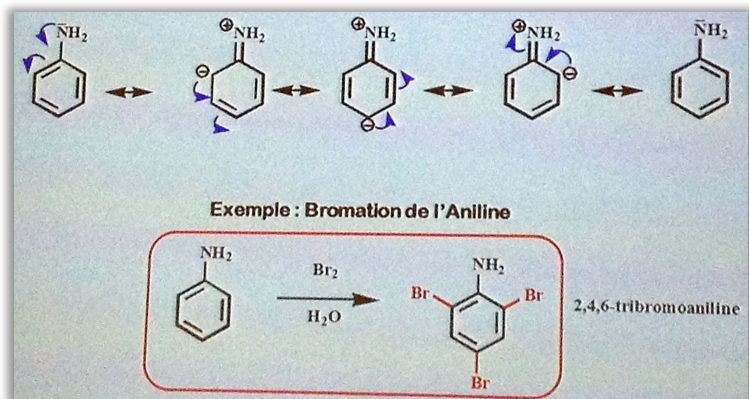
Il y a une différence de pourcentage entre ortho et para due à la gêne stérique :

- ↳ Ortho : **40%**
- ↳ Para : **60%**

b. Électro-donneur, par effet mésomère donneur +M (exemple de l'Aniline)

Un **atome d'azote** possède un DNL qui aura un effet mésomère donneur.

Lorsqu'il y a délocalisation des électrons, on observe la présence de charges négatives portées par les sommets ortho et para.



Bromation de l'Aniline : L'acide de Lewis n'est pas nécessaire car le **groupement amine** est le groupement **le plus activant**, l'amine enrichi très fortement le site en électron.

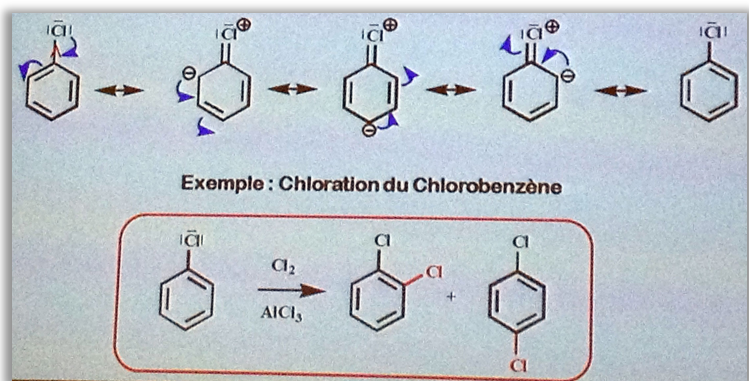
↳ On obtient le 2,4,6-bromoaniline.

c. Cas des halogènes : ortho/para orienteurs, désactivants (exemple du chlorobenzène)

Les **halogènes** ont un effet inductif attracteur (-I), et un effet mésomère donneur (+M)

Pour l'orientation ortho/para, c'est l'effet mésomère qui joue, les charges négatives étant préférentiellement portées par les sommets ortho/para.

L'effet -I attracteur s'exerce tout de même, attirant les électrons. Le cycle benzène sera appauvri en électron, même si l'orientation est para/ortho. Cette **désactivation nécessitera l'utilisation d'un chauffage**, ou d'un catalyseur pour que la S_E se fasse.



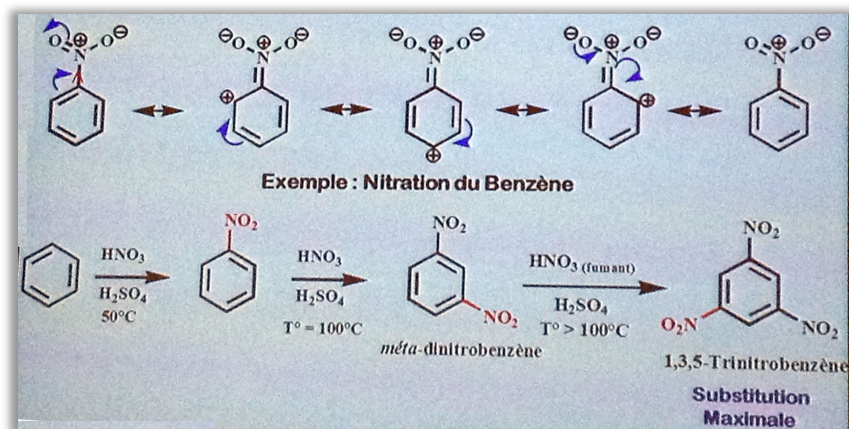
Chloration du Chlorobenzène : on devra utiliser un acide de Lewis : ici $AlCl_3$

d. Électro attracteur, par effet mésomère attracteur -M (exemple de la nitration du benzène)

L'effet mésomère attracteur -M est responsable de cette orientation. Lorsqu'il y a délocalisation des électrons, on observe la présence de charges positives portées par les sommets ortho et para.

Un **électrophile sera donc repoussé par ces charges** et ira donc par défaut sur le sommet méta, le seul disponible.

Comme le substituant attire tous les électrons vers lui, le cycle benzénique est donc appauvri en électrons et aura donc du plus de mal à réagir.



Nitration du benzène : plus la réaction est difficile, plus l'énergie à fournir est importante :

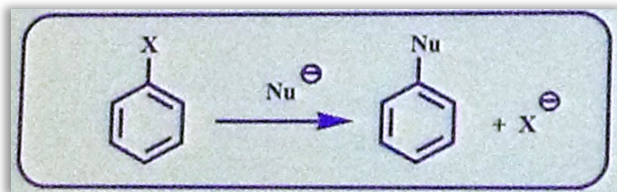
- ↳ 1^{ère} nitration : en chauffant à **50°C**, avec **catalyse acide**
- ↳ 2^{ème} nitration : **chauffage plus élevé** car réaction plus difficile, avec **catalyse acide**
- ↳ 3^{ème} nitration : chauffage **bien plus élevé (200°C)**, et **HNO_3 fumant** (= concentré)

C. Réactions de substitution nucléophile (S_N)

Malgré que l'aromaticité soit maintenue, la réaction est **plus difficile que la S_E** car :

- ↳ L'interaction d'un nucléophile avec un site riche en électron n'est **pas favorable**
- ↳ L'aromaticité est brisée pour réaliser la réaction (même si elle est restituée après)

La réaction est donc **possible sous certaines conditions**.



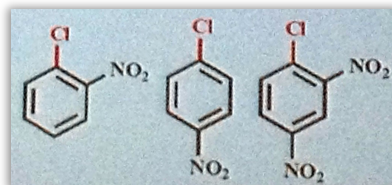
Deux mécanismes, qui peuvent entrer en compétition, permettent la réalisation de cette S_N :

- ☞ La Substitution Nucléophile sur Aromatique (S_NAr)
- ☞ Le mécanisme d'**Élimination-Addition**

a. Activation de l'halogène

On peut **faciliter cette réaction** grâce à un **groupement nitro** en ortho et/ou en para de l'halogène.

Le **nitro** a un effet désactivant, son effet $-M$ appauvrit le site en électrons, les sommets ortho/para sont chargés positivement, facilitant la réaction de substitution.



b. Compétition S_NAr /EA

- ✓ **EA favorisé par** → Halogène non activé + Base forte + Chauffage
- ✓ **S_NAr favorisé par** → Halogène activé + Base faible

D. Réactions d'oxydation

Peuvent entraîner une perte d'aromaticité, voir des ruptures de cycle

Le benzène est **peu oxydable** mais il peut réagir de 2 façon :

- ☞ l'acide nitrique (HNO_3) et le peroxyde d'argent (Ag_2O_2)
- ☞ l'oxyde de vanadium (oxydant très fort) et O_2