



Tut'entrée UE15

Chimie Orga : Benzènes et dérivés



II) Benzène

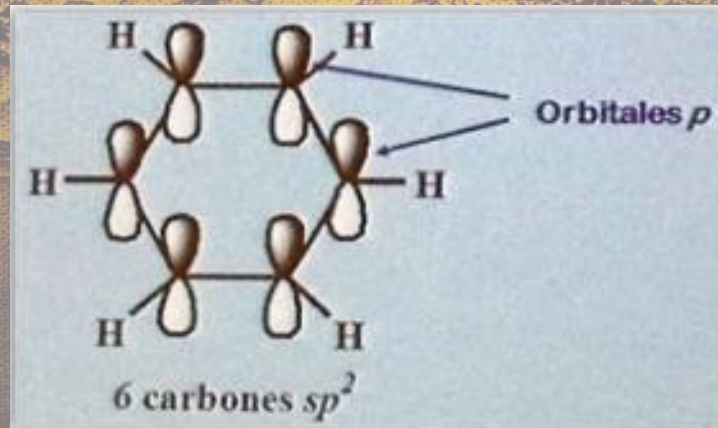
III) Arylalcane (ou Alkylbenzènes)

II) Benzène

III) Arylalcane (ou Alkylbenzènes)

I) Structure chimique

- Benzène : Dérivé aromatique de structure plane, constitué de 6C hybridés sp^2
- Chaque Carbone réalise 4 liaisons :
 - 3 OA sp^2 formant les liaisons σ
 - 1 OA p pure formant la liaison π

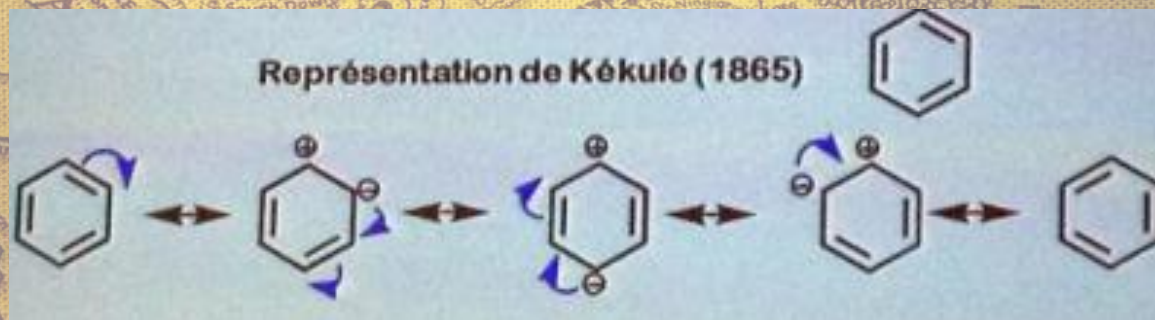


I) Structure chimique

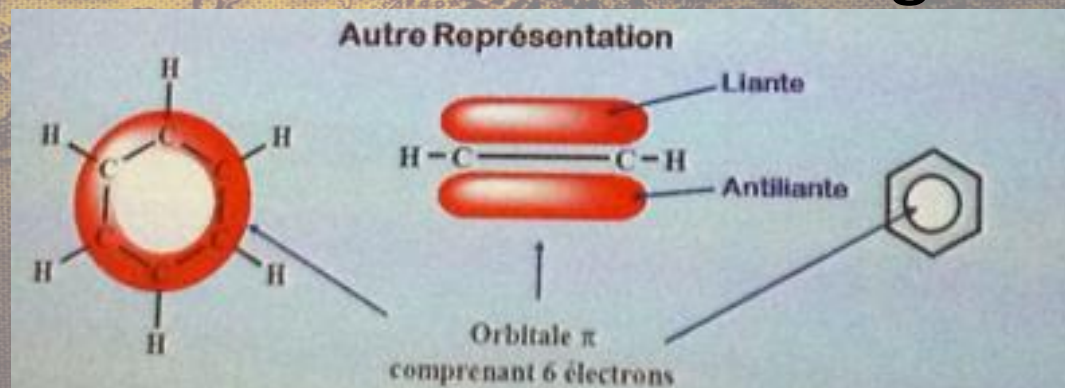
II) Benzène

III) Arylalcane

- Selon la représentation de Kékulé, le benzène possède plusieurs formes mésomères limites par basculement des doublets liants



- On peut aussi représenter l'orbitale π comprenant 6 électrons comme un nuage délocalisé



I) Structure chimique

II) Benzène

III) Arylalcanes

- Un composé est aromatique s'il est :
 - Cyclique
 - Plan
 - Avec une délocalisation de $4n + 2$ électrons (π et / ou p pures)

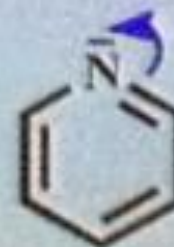
Exemple 3 : Hétérocycles aromatiques



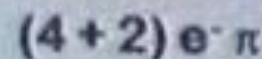
Furane



Pyrrole



Pyridine



I) Structure chimique

II) Benzène

III) Arylalcane



II) Benzène

- C'est un monocycle insaturé, aromatique (stable), très riche en électrons (nucléophile)
- On en déduit que, pour les réactions :
 - Additions très difficiles (perte aromaticité)
 - SE faciles car benzène est NP et conservation de l'aromaticité
 - SN plus difficiles, car le benzène est NP
 - Oxydations peuvent entraîner une perte d'aromaticité

I) Structure chimique

II) Benzène

III) Arylalcane

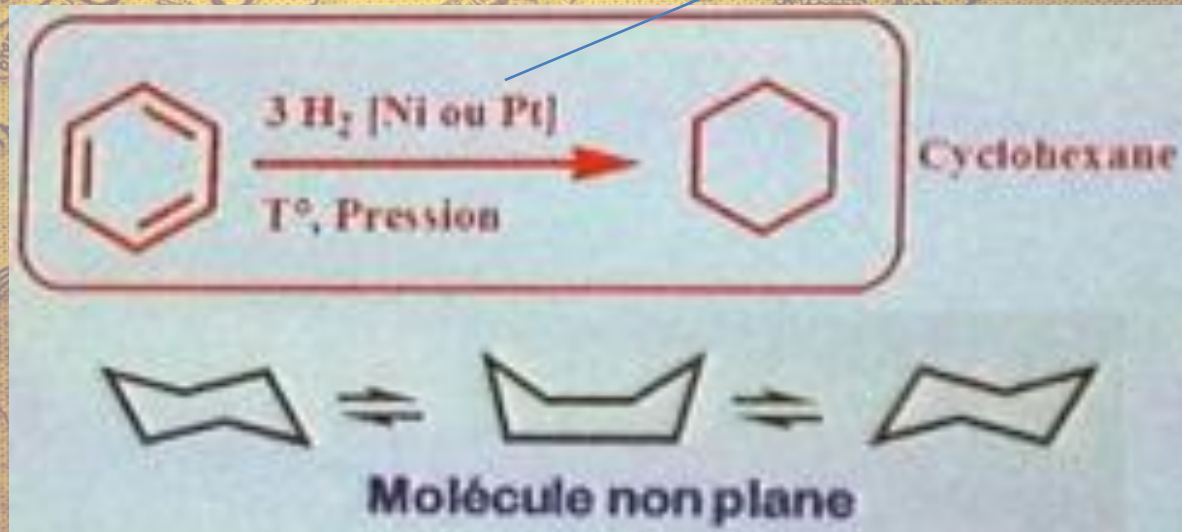
A) Réactions d'addition

a) Hydrogénation :

cis-addition

Pas d'intermédiaires, réaction totale et directe

Catalyseur solide = apport
d'E pour casser l'aromaticité



Obtention molécule non plane (chaise/bateau)

I) Structure chimique

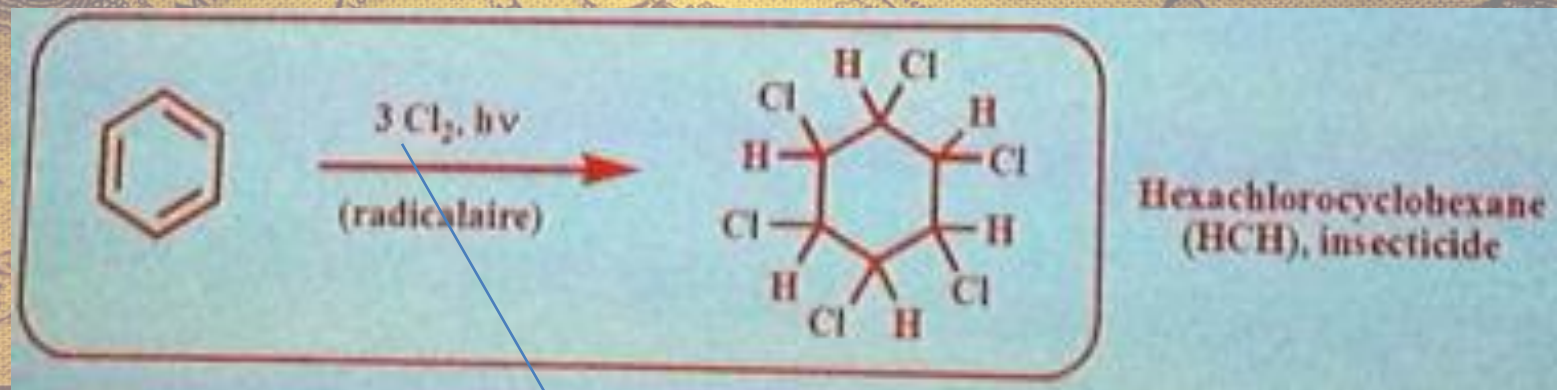
II) Benzène

III) Arylalcane

b) Halogénéation

Réaction radicalaire (lumière)

L'irradiation initie la réaction



3 équivalents de Cl_2

I) Structure chimique

II) Benzène

III) Arylalcane

A) Réactions de substitution électrophile (S_E)

Principale réactivité des benzènes, car restaure l'aromaticité et car le benzène est nucléophile

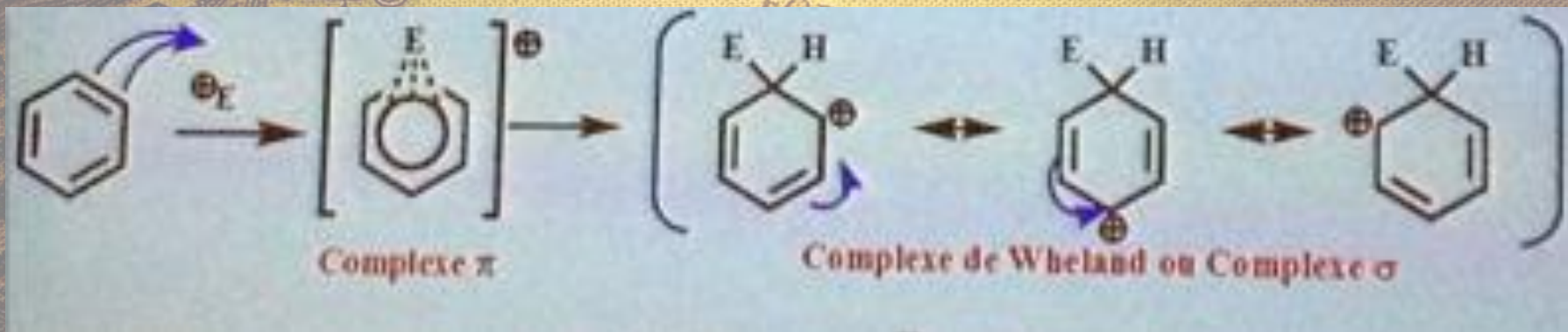
3 phases :

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

I) Structure chimique

II) Benzène

III) Arylalcane



- Electrophile à proximité : formation du complexe π , sans liaisons covalentes (attraction seulement)
- Création d'une liaison covalente \rightarrow complexe de Wheland
 - 1^o réaction lente : brise l'aromaticité
 - 2^o réaction rapide : déprotonation et restitution de l'aromaticité

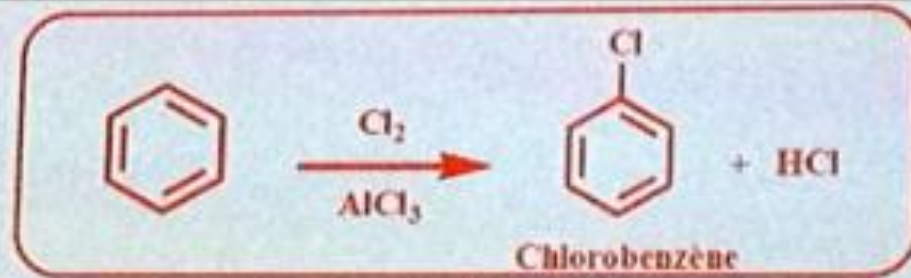
I) Structure chimique

II) Benzène

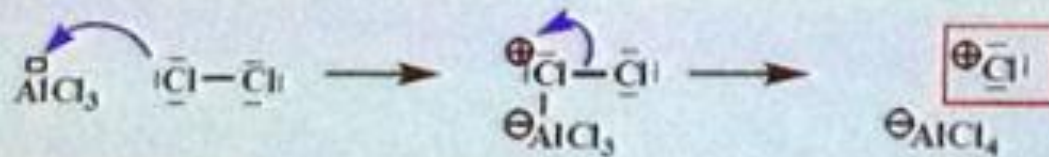
III) Arylalcane

a) Halogénéation :

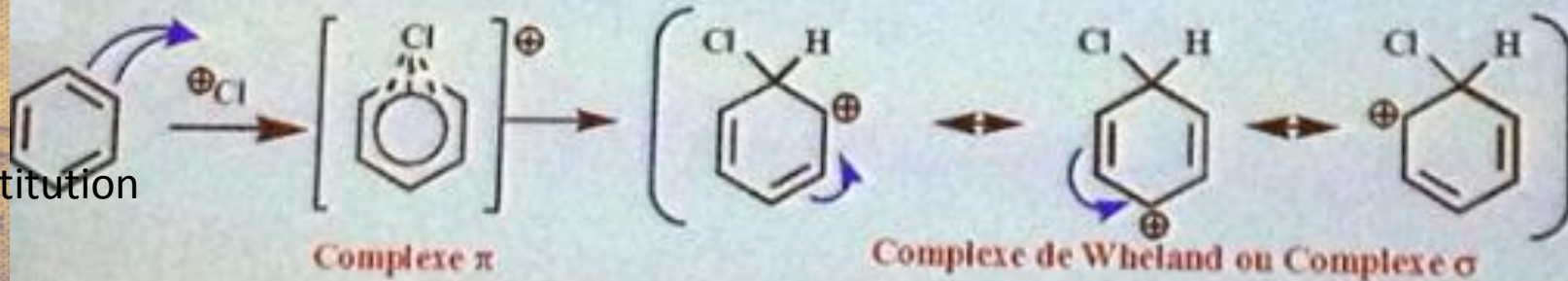
Toujours les 3 phases :



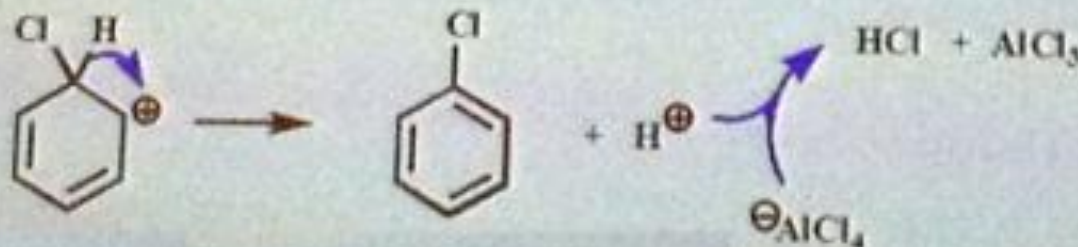
1° Génération EP



2° Substitution



3° Régénération catalyseur

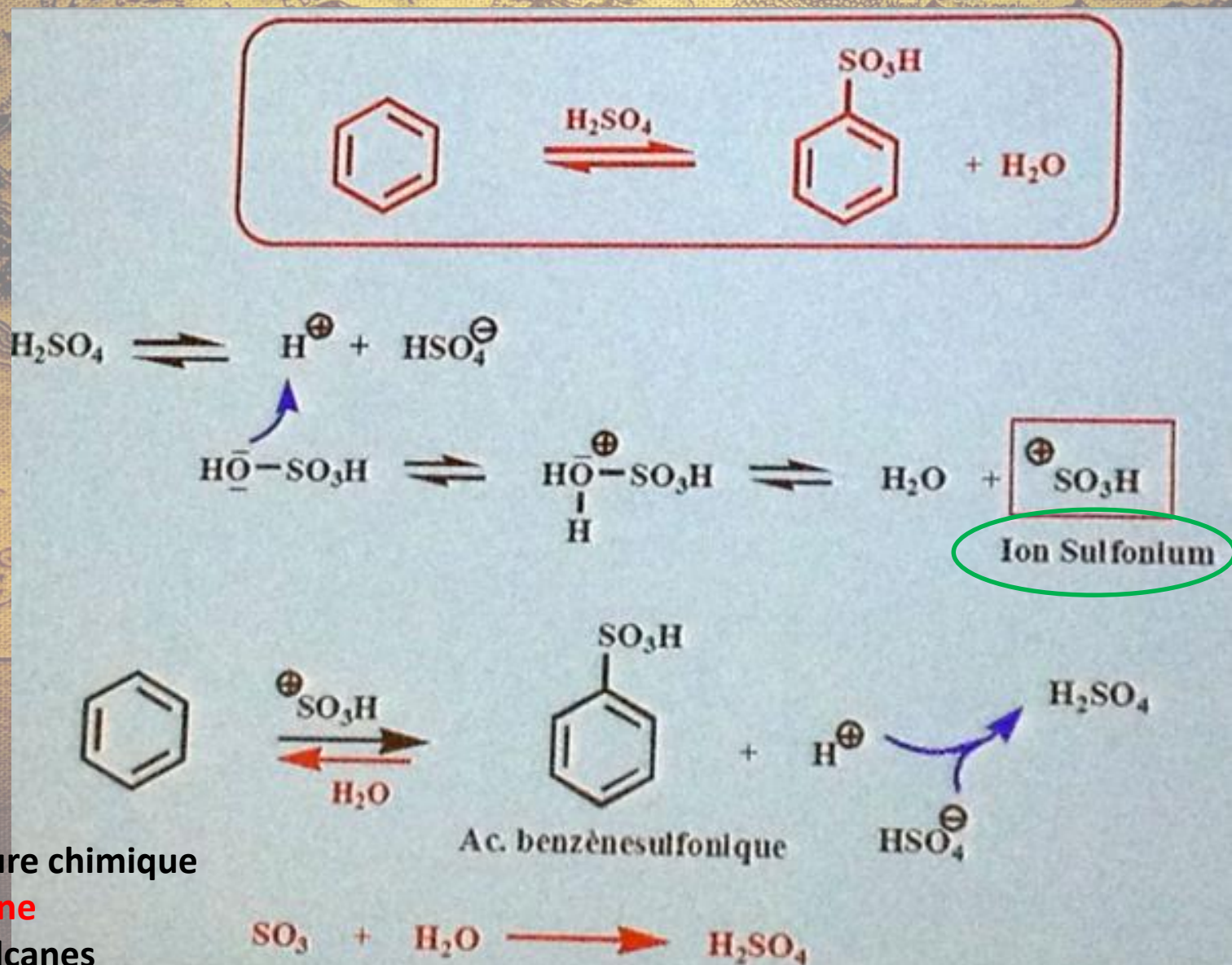


I) Structure chimique

II) Benzène

III) Arylalcane

b) Sulfonation :



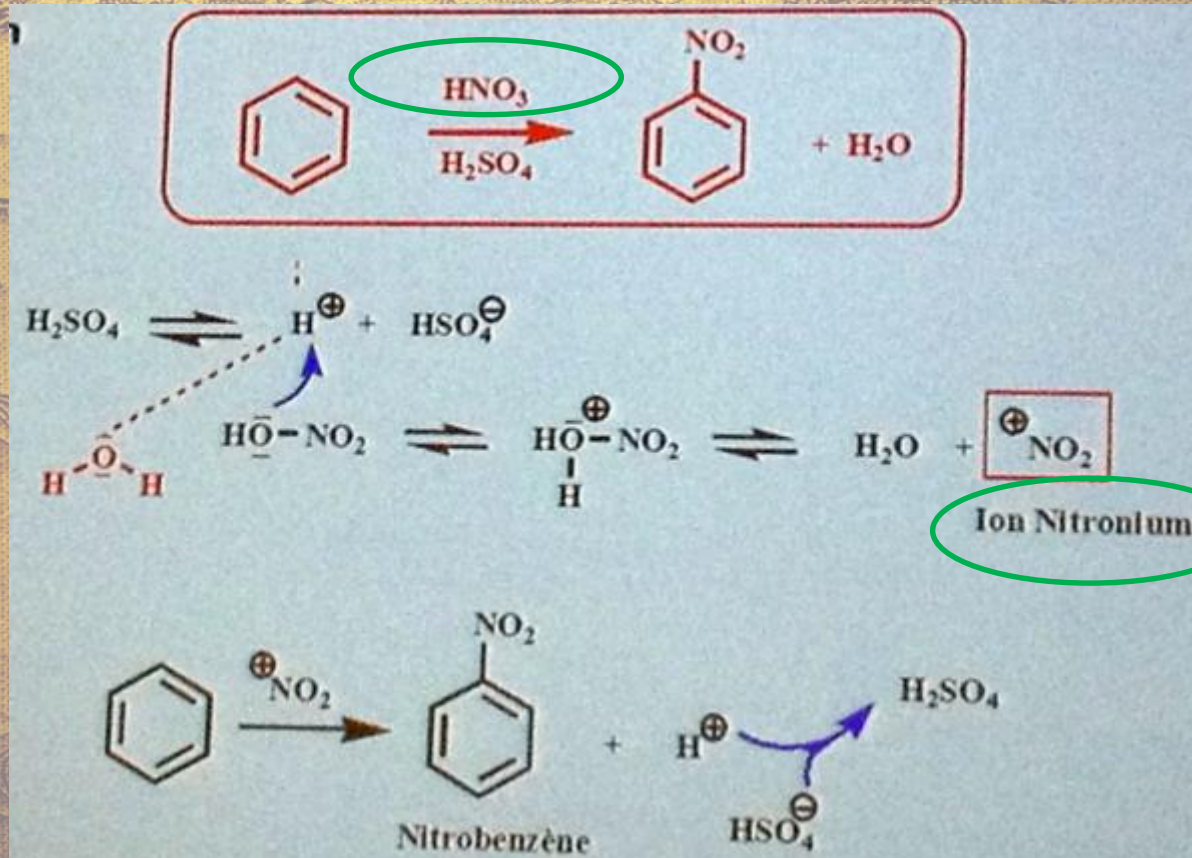
I) Structure chimique

II) Benzène

III) Arylalcane

c) Nitration : Toujours le même principe

Catalyseur



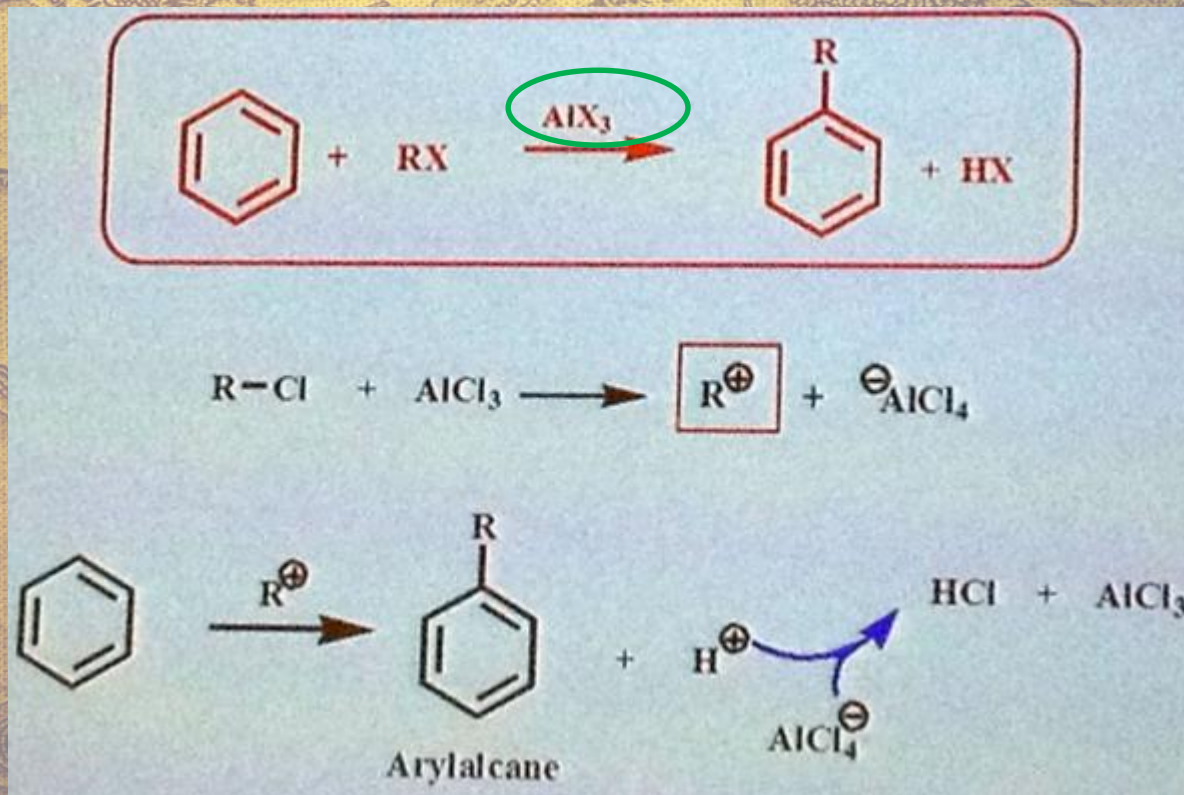
- I) Structure chimique
- II) Benzène
- III) Arylalcane

d) Alkylation = réaction de Friedel et Crafts

Ajout d'une chaîne carbonée

Réactif

Catalyseur

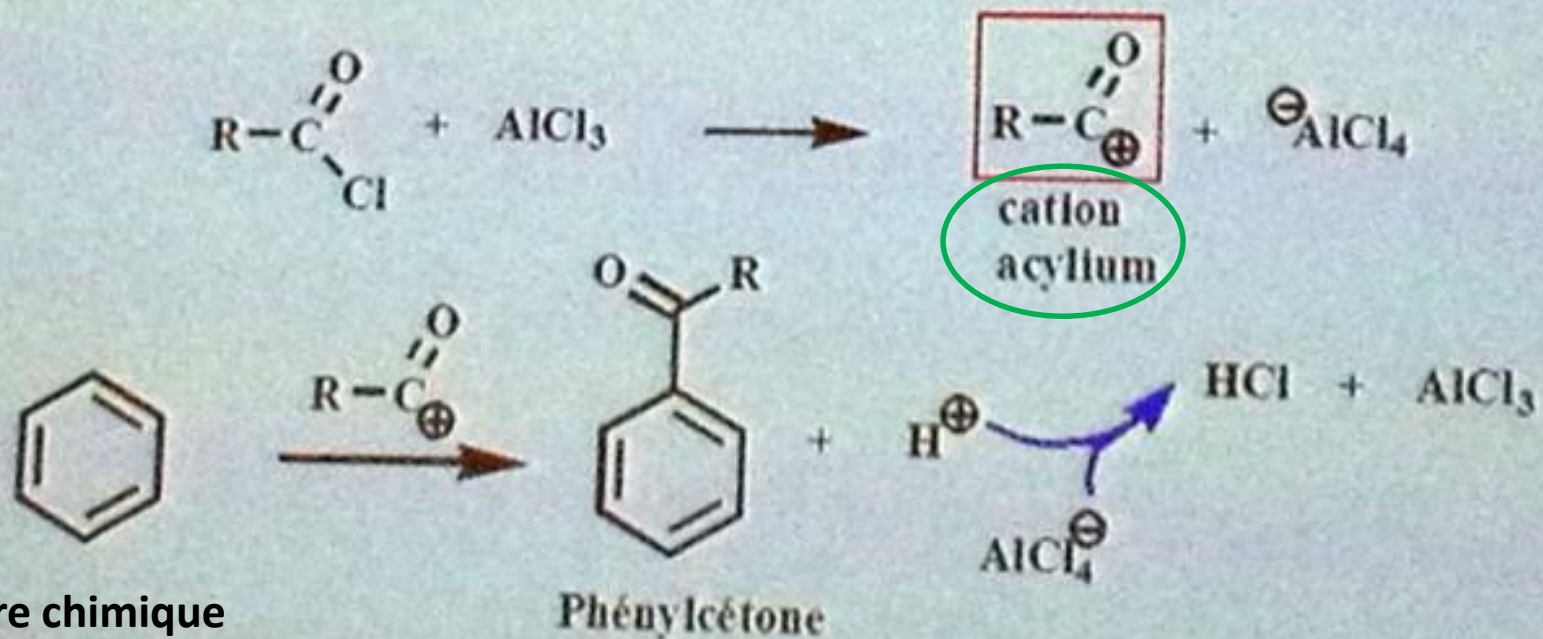
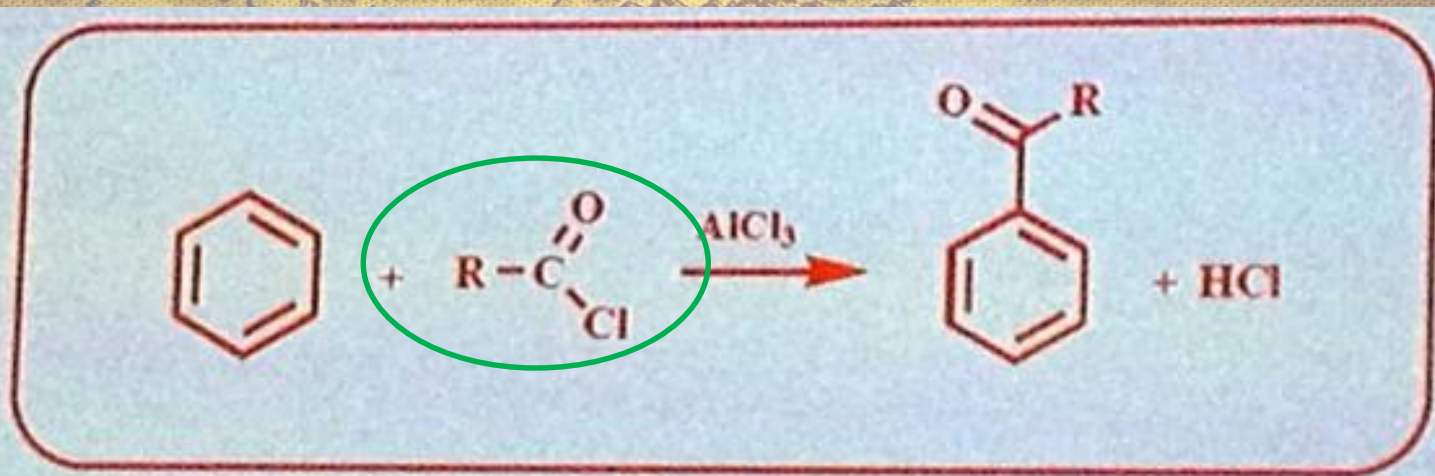


I) Structure chimique

II) Benzène

III) Arylalcane

e) Acylation de Friedel et Crafts



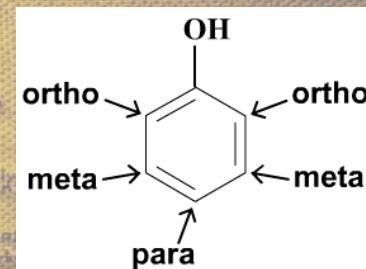
I) Structure chimique

II) Benzène

III) Arylalcanes

- f) pluri-substitution

RÈGLES DE HOLLEMAN



	<i>ortho et para</i> orienteurs	<i>métab</i> orienteurs	
Activants \oplus \downarrow \ominus	$\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}\text{—}$ $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{N}}}\text{—}$ $\text{—}\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{N}}}\text{—}$ $\text{—}\bar{\text{O}}\text{H}$ $\text{—}\bar{\text{O}}\text{R}$ $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{N}}}\text{—R}$ $\text{—}\text{R}$	$\text{—}\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{R})_3$ $\text{—}\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{O}$ $\text{—}\text{C}\equiv\text{N}$ $\text{—}\text{S}(=\text{O})_2\text{OH}$	\oplus \downarrow \ominus Désactivants
 $\text{—}\bar{\text{Cl}}$ $\text{—}\bar{\text{Br}}$ $\text{—}\bar{\text{I}}$	$\text{—}\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{O}$ $\text{—}\underset{\text{OR}}{\text{C}}=\text{O}$ $\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{O}$	

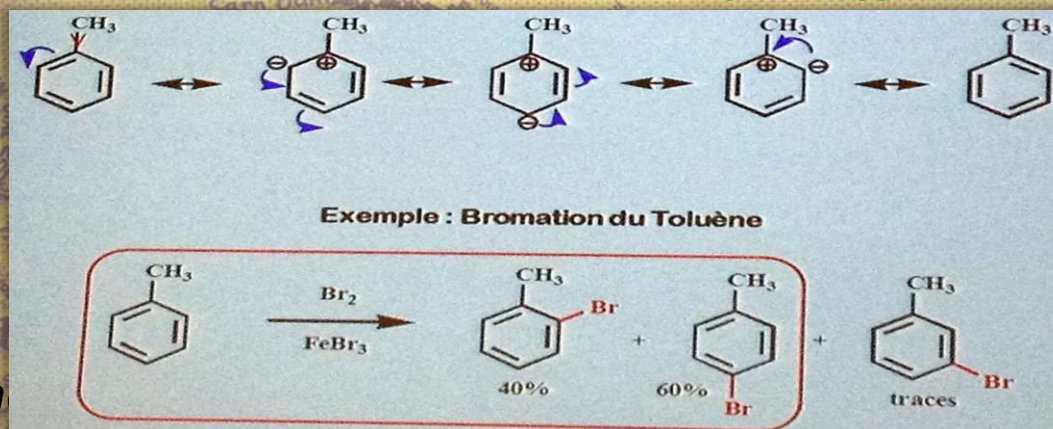
Plus le groupement activera le cycle, plus la réaction se fera rapidement.

I) Structure chimique

II) Benzène

III) Arylalcanes

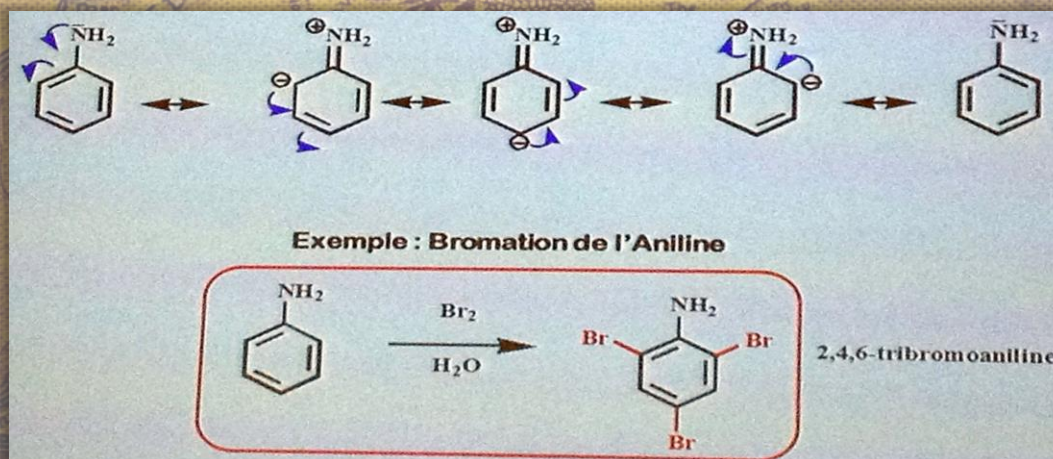
- Exemple du toluène: électro-donneur, **par effet inductif donneur +I:**



→ Brom

a gêne stérique)

- Exemple de l'Aniline: électro-donneur, **par effet mésomère donneur +M:**

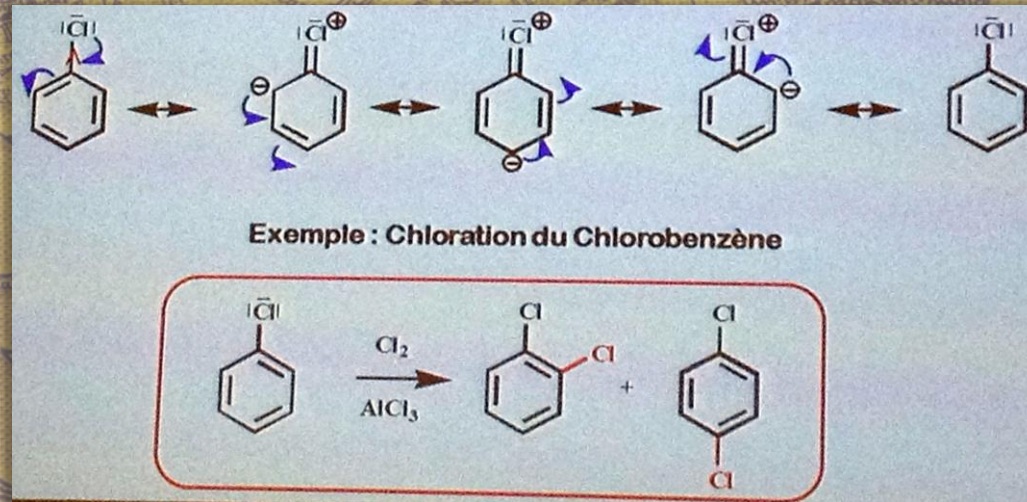


→ Tellement activé par l'effet M+ qu'il n'y a pas besoin de catalyseur !!!

- **Cas particulier:**

Les HALLOGÈNES:

→ ortho/para orienteurs, **désactivants** (exemple du chlorobenzène) !!!

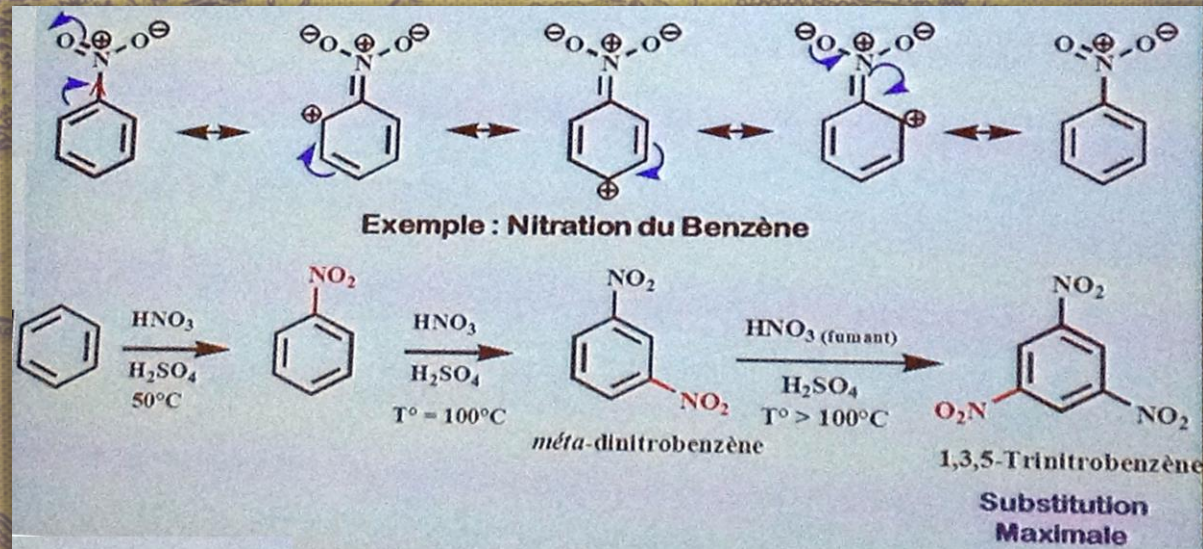


- **EFFET I-:** désactive le cycle par appauvrissement en électrons.

- **EFFET M+:** oriente la SE en ortho et para

→ La réaction nécessite un chauffage ou un catalyseur pour avoir lieu

- Exemple de la nitration du benzène: électro attracteur, par effet **mésomère attracteur –M:**



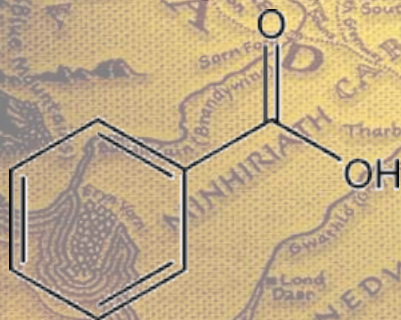
→ Désactivant et **méta orienteur**

- 1^{ère} nitration: 50°C et catalyse acide
- 2^{ème} nitration: 100°C et catalyse acide
- 3^{ème} nitration: 200°C , catalyse acide et HNO_3 (fumant)

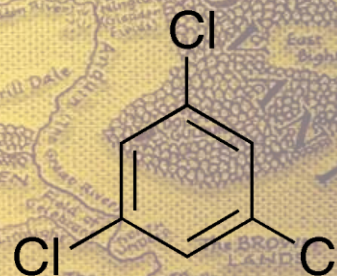
Exercice: règles de HOLLEMAN

1. Quels sont parmi les cycles suivant ceux qui sont désactivés par des groupements méta orienteurs?

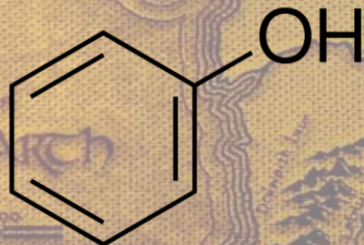
A-



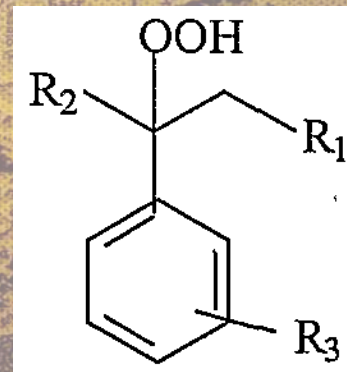
B-



C-



D-



E- Aucun des cycles

Réponse: A

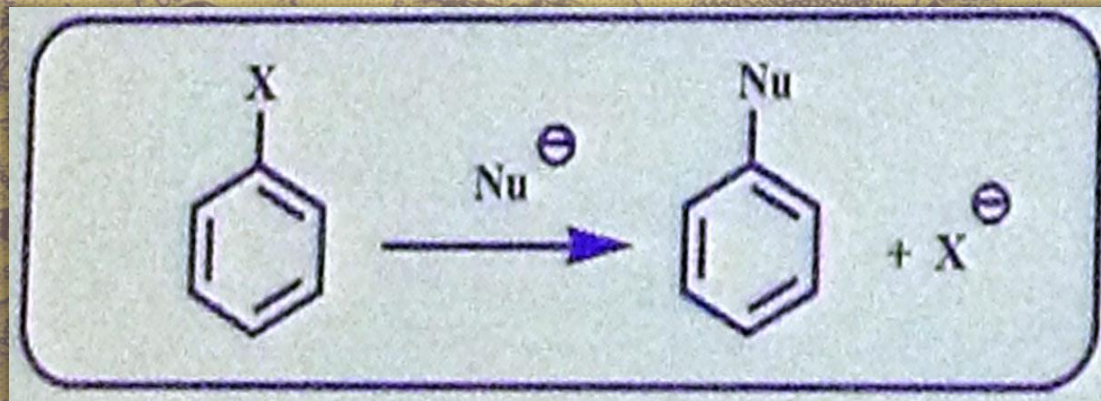
A- La fonction acide carboxylique méta orienteur, désactivant par effet mésomère M-

B- Les 3 chlores sont désactivant (effet I-) mais ortho/para orienteurs (effet M+)

C- La fonction hydroxyle est ortho/para orienteur car son effet M+ active le cycle

D- La chaîne alkyl a un effet I+ qui active donc le cycle et est ortho/para orienteur. La fonction acide carboxylique de la chaîne alkyl n'est pas directement sur le cycle benzénique il n'y a donc pas d'effet M- ici.

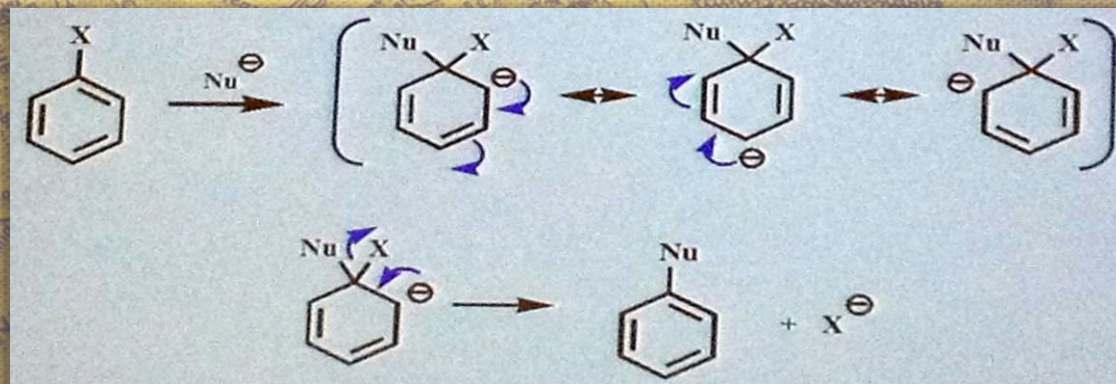
- C) Réaction de substitution nucléophiles (S_NAr):



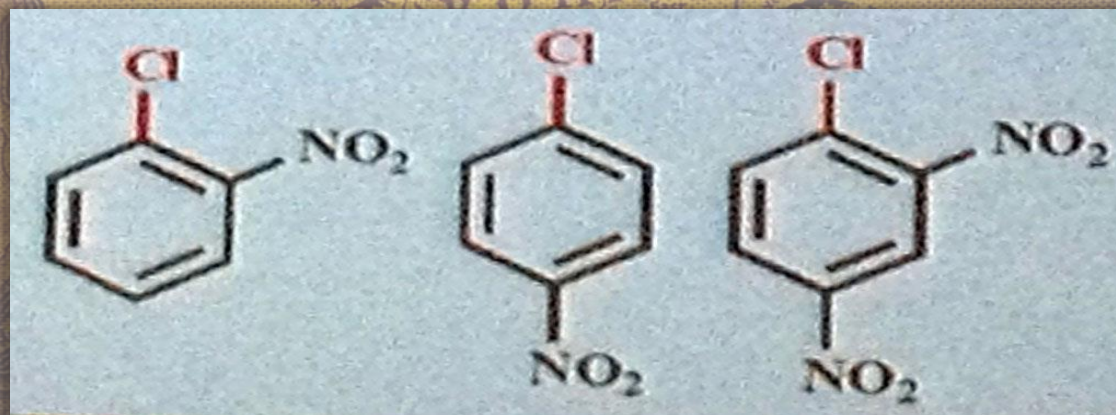
- Plus difficile que la S_E:
 - interaction entre un nucléophile et un cycle riche en électrons
 - La réaction n'est pas favorable
- Brise l'aromaticité même si elle est restituée après
- Entre en compétition avec l'élimination/addition

- A) SN sur aromatique (SNAr):

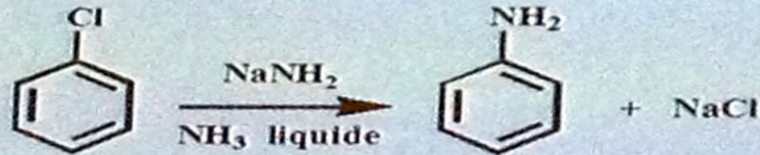
- Mécanisme:



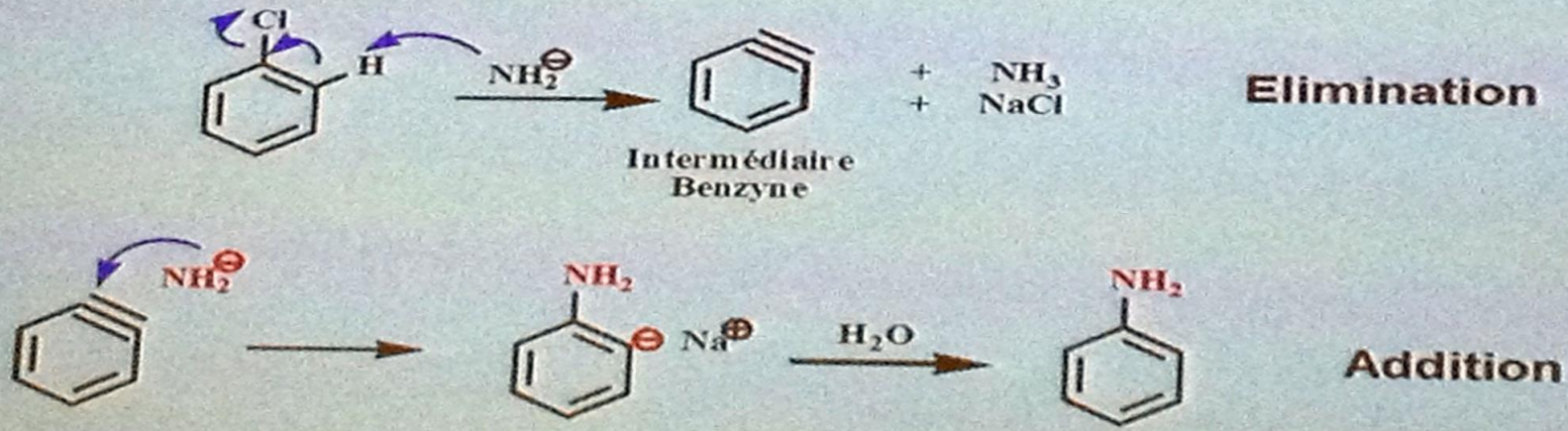
- Activation de l'halogène:



- B) Élimination/addition:



Bilan : Substitution (Elimination + Addition)



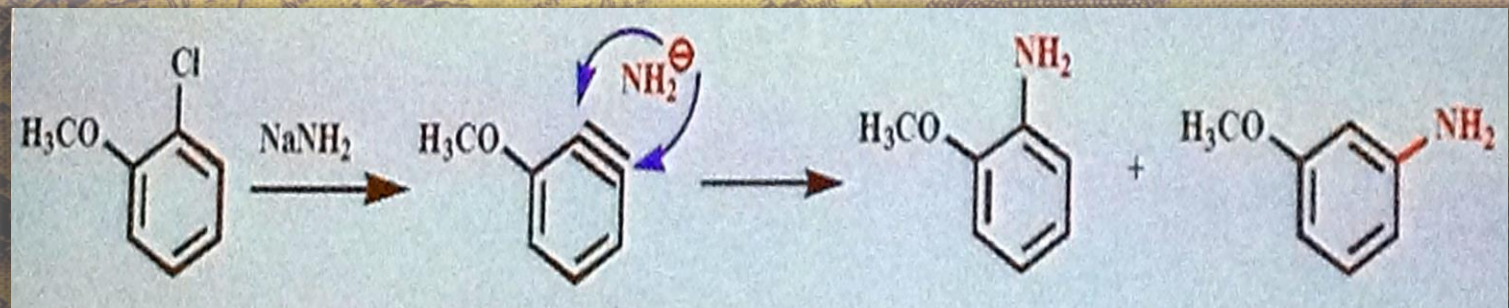
- 1^{ère} étape: **élimination**

→ On déprotone grâce à une base très forte (NaNH_2)

- 2^{ème} étape: **Addition**

→ l'intermédiaire (benzine) étant très instable l'amidure permet la formation de l'aniline

- Cas d'une structure pluri-substituée:

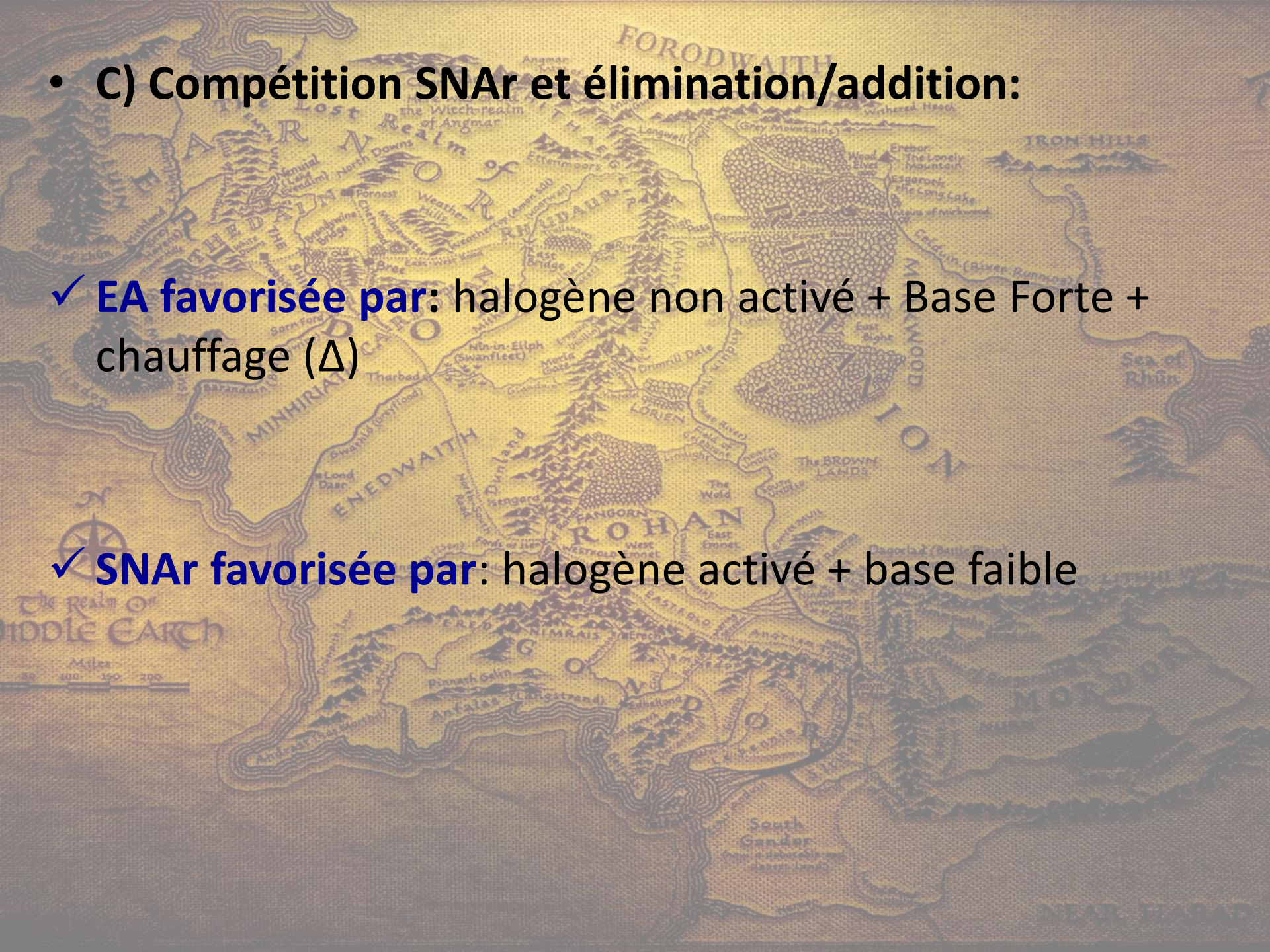


→ Le nucléophile se placera indifféremment sur les 2 sommets, il n'y a **pas de RÉGIOSÉLECTIVITÉ**

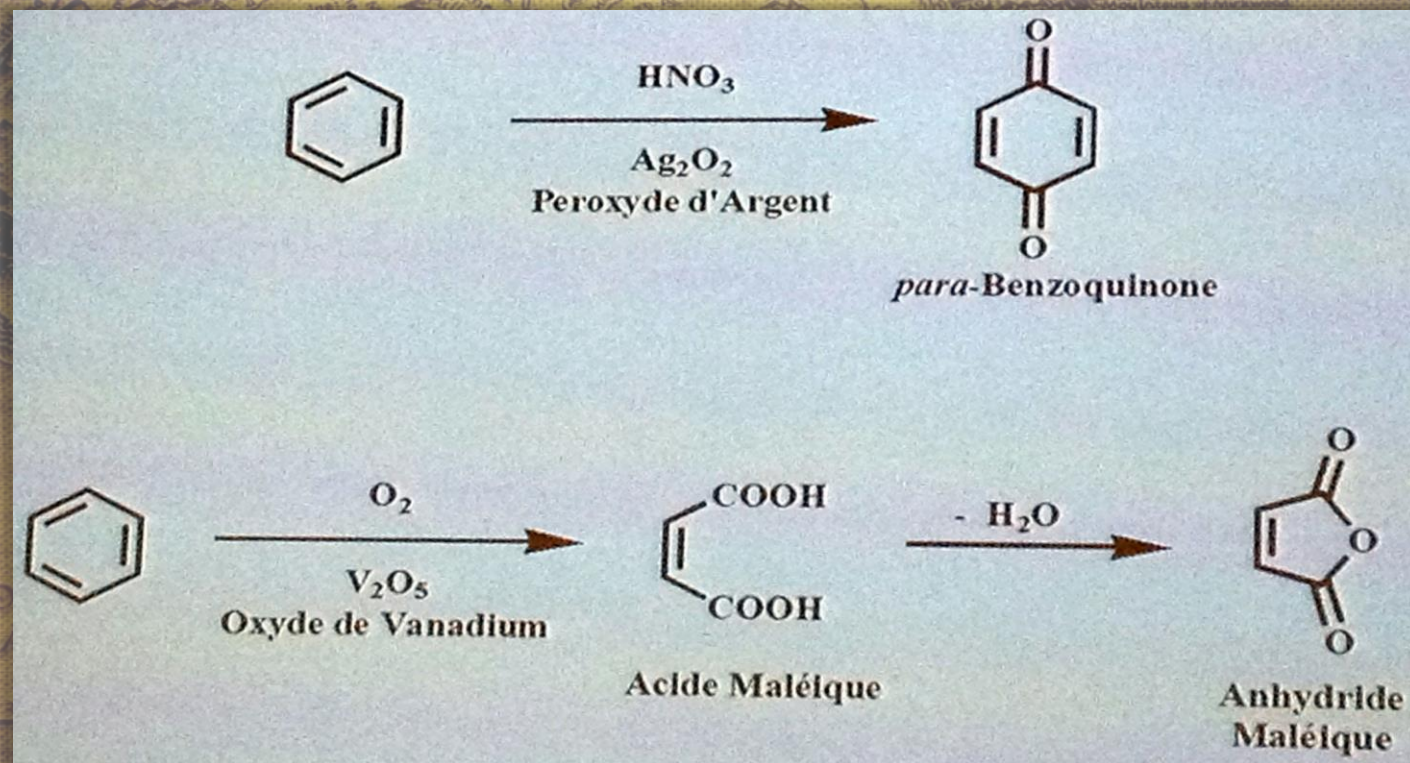
- C) Compétition SNAr et élimination/addition:

✓ **EA favorisée par:** halogène non activé + Base Forte + chauffage (Δ)

✓ **SNAr favorisée par:** halogène activé + base faible



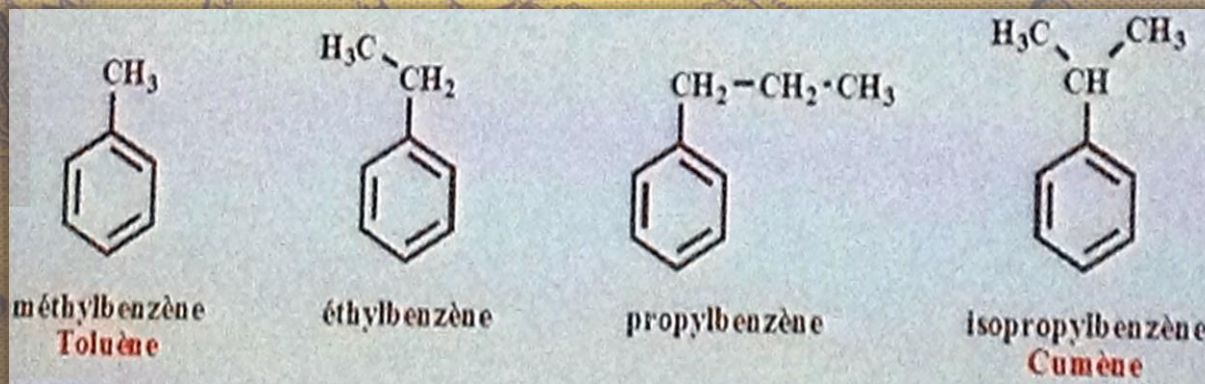
- C) Réaction d'oxydation:



III) ARYLALCANES et ALKYL BENZÈNES

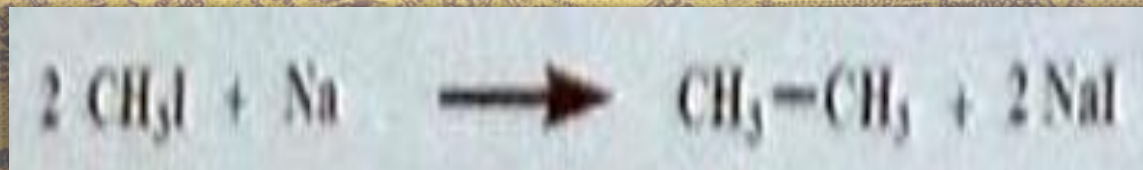
Ce sont des benzènes substitués par des groupements alkyls:

Exemples:

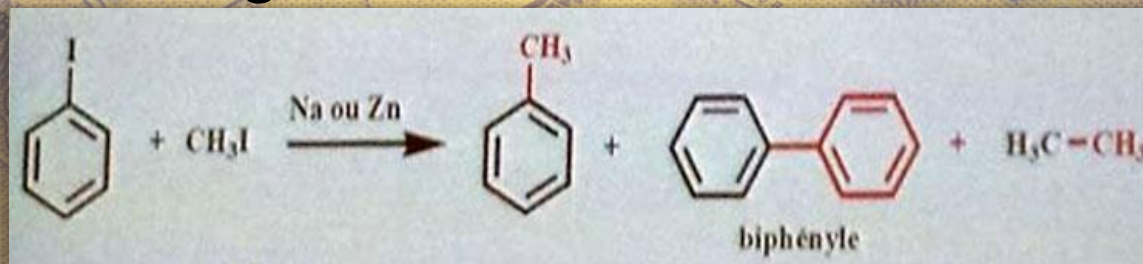


- **A) Préparation:**

- **Réaction de Wurtz:**

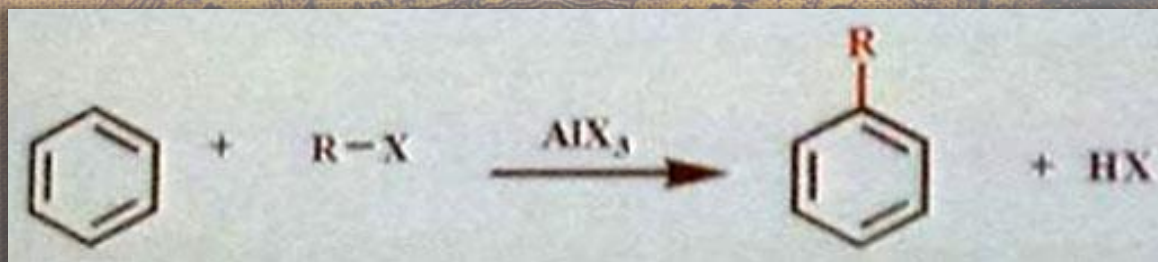


- **Réaction de Fittig:**



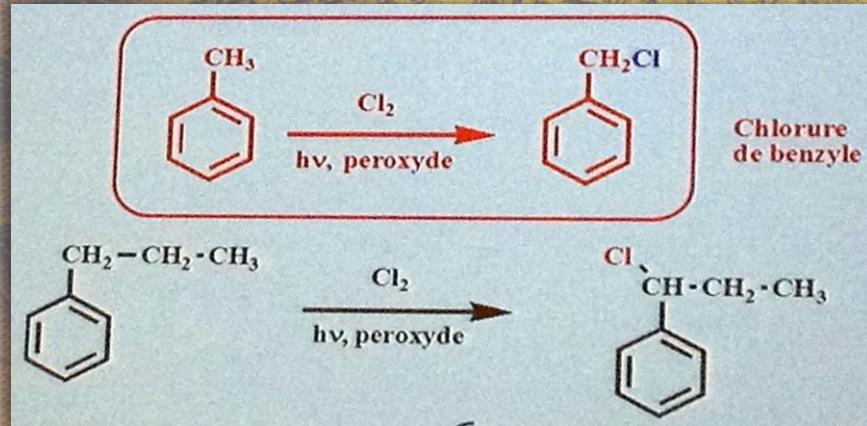
→ **Problème = Mélanges**

- **Alkylation de Friedel et Craft:**

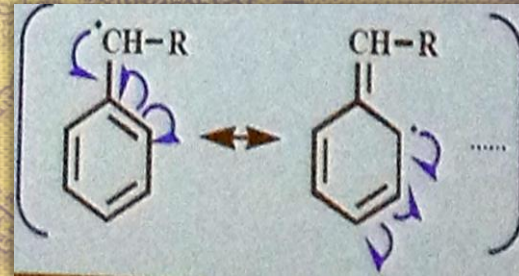


B) Propriétés de la chaîne latérale:

➤ Halogénéation radicalaire:

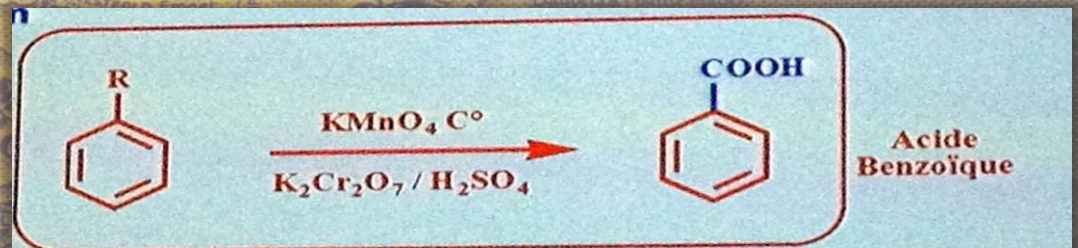


→ Le radical se positionne en **position benzylique** (stabilisé par mésomérie)

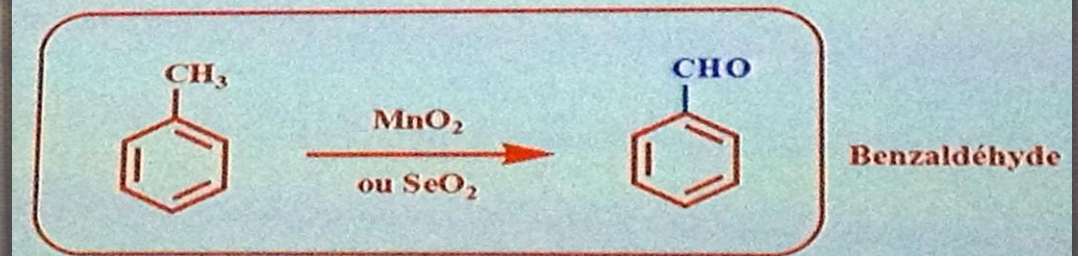


➤ Réaction d'oxydation:

-Oxydation forte:



-Oxydation douce:
(plus difficile)





C'est la FIN !!!

Merci d'avoir participé à ce cours !

C'est maintenant le temps des questions.

→ Sinon Go Forum