

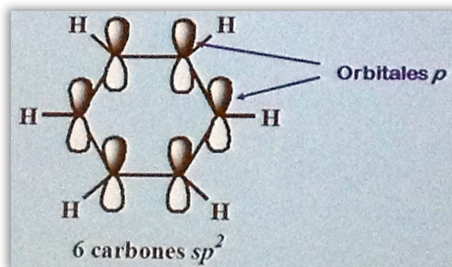
BENZENES ET DERIVES

I. Structure chimique

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

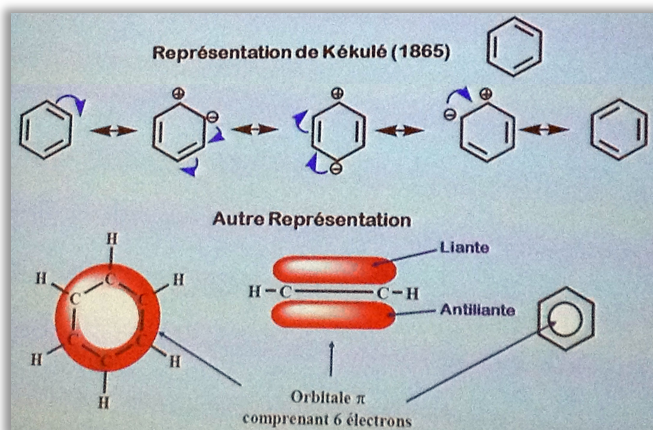
Chaque carbone réalise 4 liaisons :

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



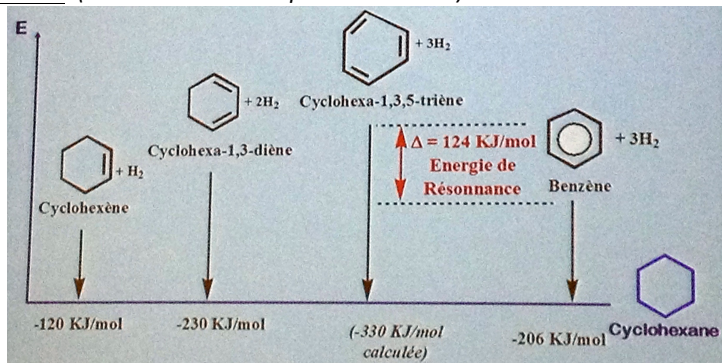
Une *liaison simple C-C* a une distance de **1,54 Å**, et une *liaison double C=C* de **1,33 Å**.
Mais les *liaisons du benzène* ne sont *pas asymétriques*, et sont de **toutes de 1,39 Å**.

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



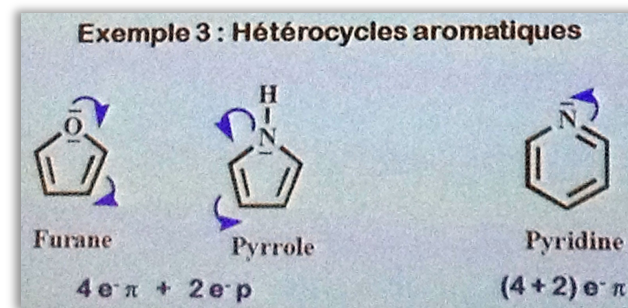
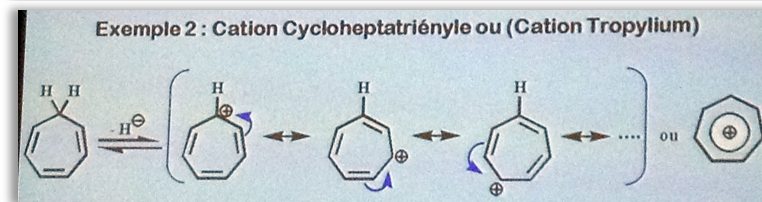
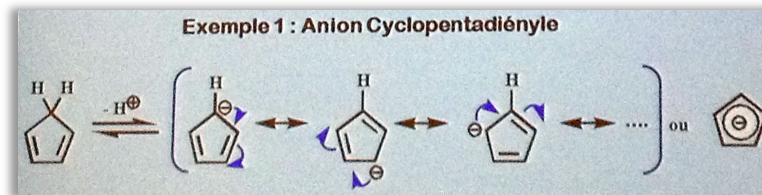
Il existe une **autre représentation du benzène**, qui *matérialise son aromaticité*. L'orbitale π comprend 6 électrons, cette orbitale forme un *nuage dit délocalisé*.

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*. (les valeurs ne sont pas à connaître)



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



II. Benzène

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

A. Réactivité

- ✓ **Réactions d'addition** : *très difficiles* car elle implique une *perte d'aromaticité*
- ✓ **Réactions de substitution électrophile** : beaucoup *plus faciles* car il y a *maintien de l'aromaticité*, et parce que le *benzène est nucléophile*
- ✓ **Réactions de substitution nucléophile** : *maintien de l'aromaticité*, mais *plus difficiles* car le *benzène est nucléophile* (ajout d'un élément nucléophile se fait que dans certaines conditions)
- ✓ **Réactions d'oxydation** : peuvent entraîner une *perte d'aromaticité*, voir des *ruptures de cycle*

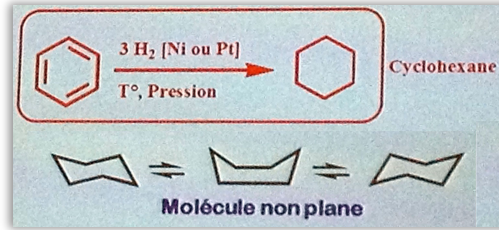
B. Propriétés chimiques

1. Réactions d'addition

a. Hydrogénation

L'hydrogénation d'un benzène se fait en présence de **3 molécules d'H₂** sous catalyseur solide (Pt ou Ni), avec chauffage et pression → **cis-addition**

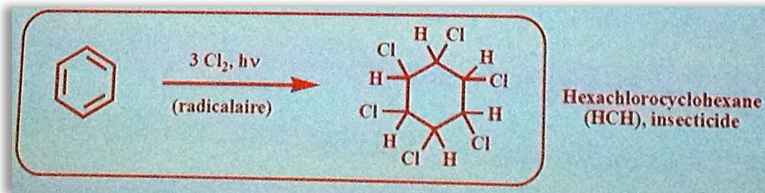
Le **catalyseur solide** permet l'apport d'énergie suffisante pour casser l'aromaticité.



La réaction est **toujours totale** : en cassant une double liaison, on casse l'aromaticité, et il est très facile après de rompre les autres doubles liaisons. On ne passera donc pas par des intermédiaires.

On obtient une **molécule non plane** (chaise ou bateau) de cyclohexane.

b. Halogénéation



L'halogénéation du benzène est une réaction radicalaire, utilisant **3 équivalents Cl₂** et de la **lumière**.

L'irradiation par la lumière initiera la réaction, on aboutit à un **hexachlorocyclohexane** (autrefois utilisé comme insecticide).

2. Réactions de substitution électrophile (S_E)

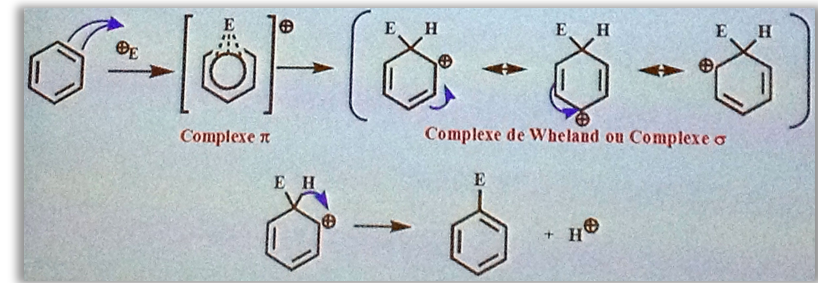
C'est la principale réactivité des benzènes car elle **restitue l'aromaticité donc la stabilité**. Et le **benzène est nucléophile**, donc il réagit de préférence avec des électrophiles.

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.

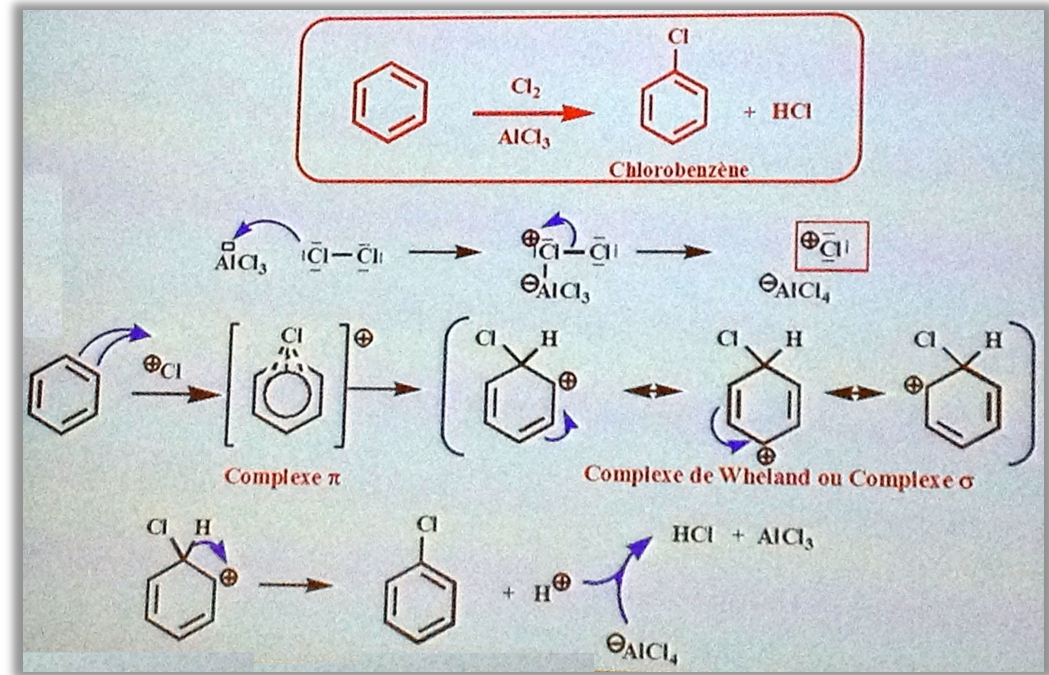
La proximité de l'électrophile entrainera la création d'une liaison covalente entre l'électrophile et un des sommets carbonés du benzène, aboutissant au **complexe de Wheland** ou **complexe σ**.



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 (donc pas de réaction parasite).

a. Halogénéation



Pour la chloration, on utilise le **trichlorure d'aluminium** (AlCl₃ = *acide de Lewis* = possède une *lacune électronique*) comme catalyseur, pour passer par un **mécanisme ionique** → et former Cl⁺.

Les doublets non liants de Cl₂ (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 AlCl₃ avec le proton issu du benzène qui réagira avec AlCl₄⁻.

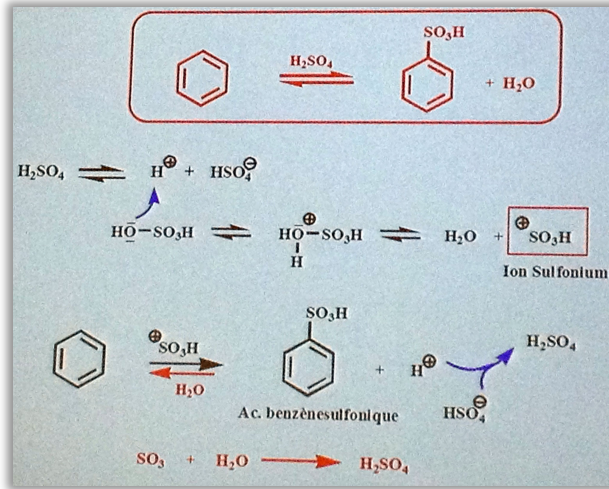
b. Sulfonation

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 sulfurique (catalyseur).



➤ **Facteur limitant de la réaction**

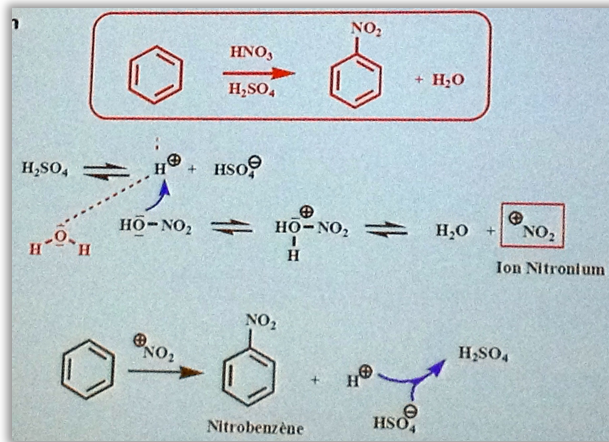
La sulfonation est réversible dans l'eau (l'eau pouvant hydrolyser l'acide benzénosulfonique). Cette réversibilité peut être évitée par ajout de Trioxyde de soufre (SO_3), qui permet de former du H_2SO_4 à partir de l' H_2O .

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

c. Nitration

On forme un nitrobenzène + H_2O lorsqu'on met en présence du benzène, de l'acide sulfurique (H_2SO_3) 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

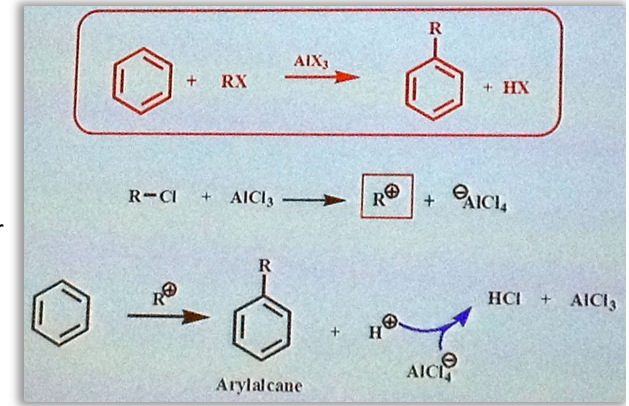
Attention 2 : - H_2SO_4 est en quantité catalytique → il est catalyseur
- HNO_3 est en quantité stœchiométrique → il est réactif

d. Alkylation = réaction de Friedel et Crafts

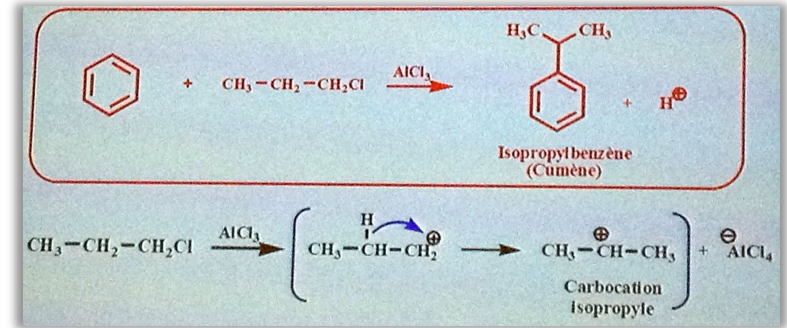
Elle permet d'ajouter une chaîne carbonée à un benzène.

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 arylalcano, 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 carbonés le liant.

Ordre de stabilité des carbocations : Tertiaire > Secondaire > Primaire

Ordre de stabilité des radicaux : Tertiaire > Secondaire > Primaire

Ordre de stabilité des carbanions : Primaire > Secondaire > Tertiaire

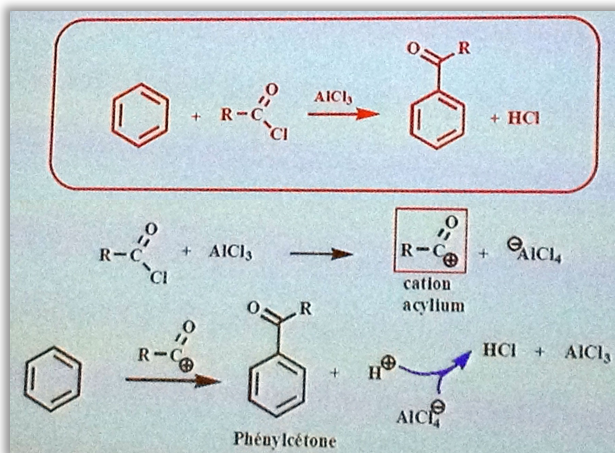
e. Acylation de Friedel et Crafts

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

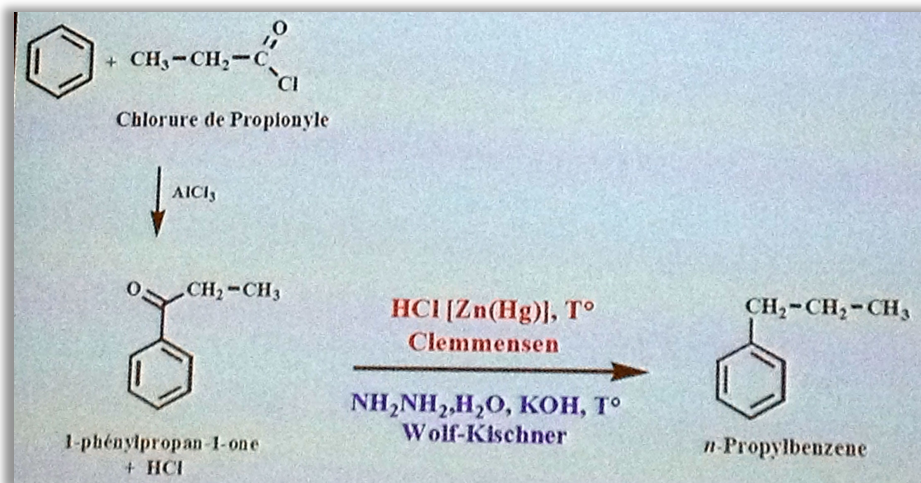


➤ **Intérêt**

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 de réduction sont possibles pour obtenir le n-propylbenzène :

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



f. Pluri-substitution

Règles de Hollemann : (+++)

ortho et para orienteurs		méta orienteurs	
--N(H)H	--N(H)R	--N(R)R	--OH
--OR	--N(H)C(=O)R	--C(=O)R	--S(=O)OH
--R	--Cl	--C(=O)R	--C(=O)OR
--R	--Br	--C(=O)OH	
	--I		

Left side: Activants (+) / Désactivants (-)
Right side: Activants (+) / Désactivants (-)

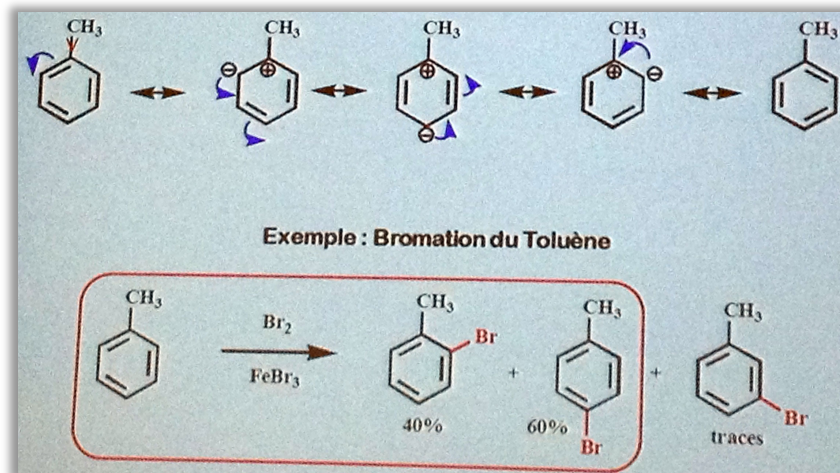
La règle d'Holleman permet de définir les substituants orienteurs en ortho/para ou en méta.

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

➤ **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 de Lewis FeBr₃

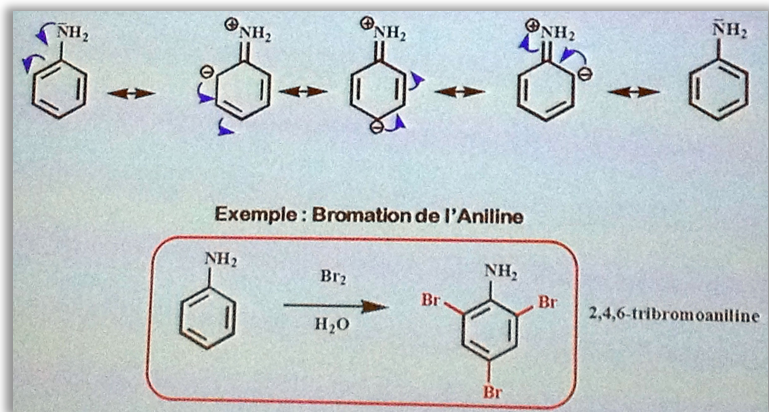
Il y a une différence de pourcentage entre ortho et para due à la gêne stérique :

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

➤ **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.

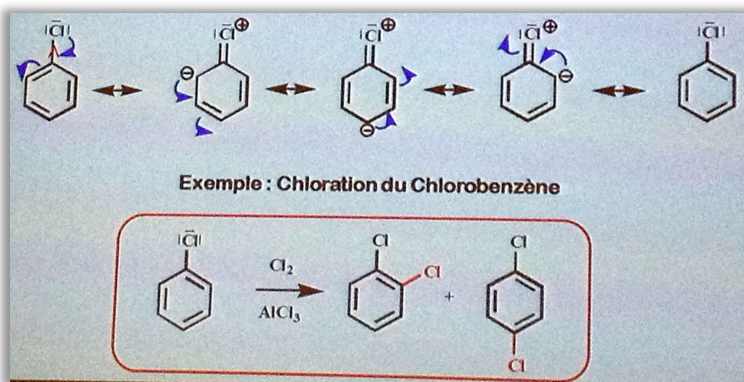
↳ On obtient le 2,4,6-tribromoaniline.

➤ **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 ortho/para. Cette **désactivation nécessitera l'utilisation d'un chauffage**, ou d'un catalyseur pour que la S_E se fasse.



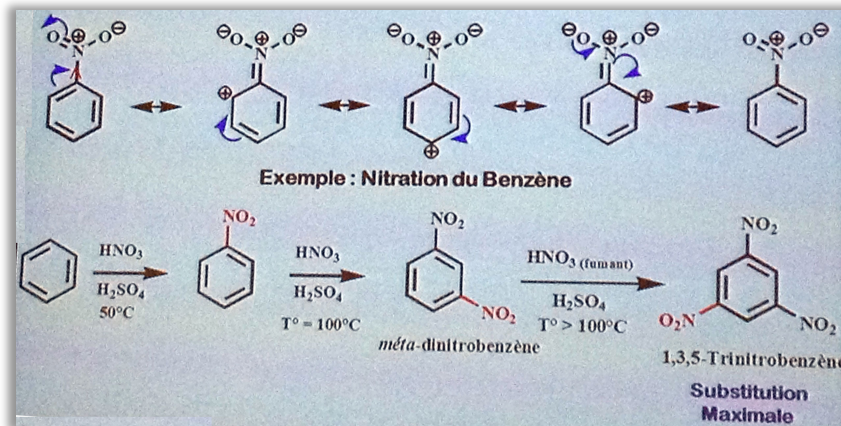
Chloration du Chlorobenzène : on devra utiliser un acide de Lewis : ici $AlCl_3$

➤ **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 :

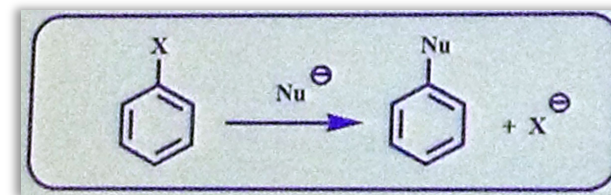
- ↳ 1^{ère} nitration : en chauffant à **50°C** (voir T ambiante), avec **catalyse acide**
- ↳ 2^{ème} nitration : **chauffage plus élevé** car réaction plus difficile, avec **catalyse acide**
- ↳ 3^{ème} nitration : chauffage **bien plus élevé (200°C)**, et **HNO_3 fumant** (= très concentré)

3. 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**.



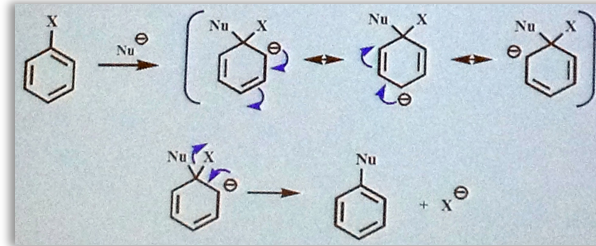
Deux mécanismes, qui peuvent entrer en compétition, permettent la réalisation de cette S_N :

- ☞ La Substitution Nucléophile sur Aromatique (S_{NAr})
- ☞ Le mécanisme d'**Élimination-Addition**

a. SN sur aromatique (S_NAr)

➤ **Mécanisme**

- ✓ L'**halogène** possède un **effet -I**, le **carbone adjacent** possède donc une **charge partielle +δ**. L'attaque du nucléophile est donc plus facile → on **brise l'aromaticité** → formation de **plusieurs formes mésomères instables**, car riches en électrons.



L'**halogène** porte aussi un **effet +M**, rendant la molécule un peu **moins instable**.

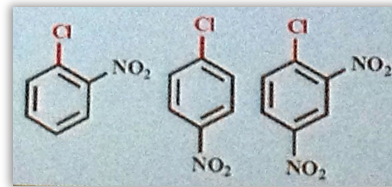
L'**halogène** aide donc par son effet -I, mais son **action n'est pas optimale** dû à son effet +M.

- ✓ **Évolution** vers une **restitution de l'aromaticité**, la liaison la plus fragile va se casser. La **force de l'effet inductif des halogènes** rend leurs **liaisons fragiles**, **X partira donc**.
- ✓ On forme un benzène substitué par le nucléophile et un halogénure (X⁻).

➤ **Activation de l'halogène**

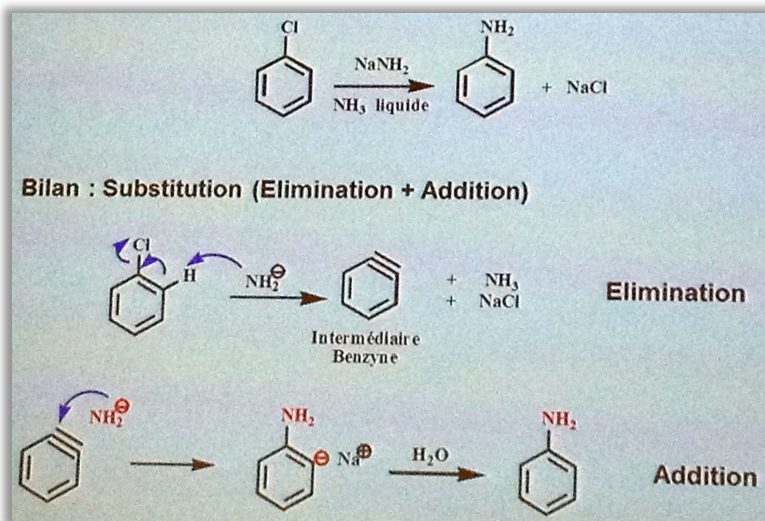
On peut **faciliter cette réaction** grâce à un **groupement nitro en ortho et/ou en para** de l'halogène.

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. Élimination-addition (EA)

On part d'un **dérivé benzénique halogéné**, on ajoute de l'**amidure de sodium** (NaNH₂ → **base très forte**) dans l'**ammoniac liquide**, on obtient l'**aniline** et du **NaCl**.



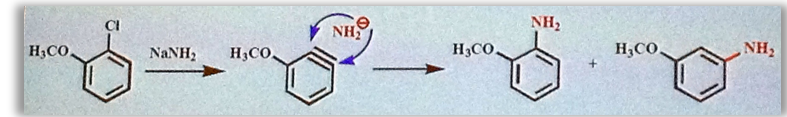
➤ **Mécanisme**

☞ **1 étape d'élimination** : on peut **grâce à la base forte**, déprotoner le cycle

Rappel : plus une base est forte, plus elle arrache facilement le proton

☞ **1 étape d'addition** : **l'intermédiaire réactionnel est très instable**, la réaction est rapide, l'ajout d'amidure de sodium permet la formation d'aniline.

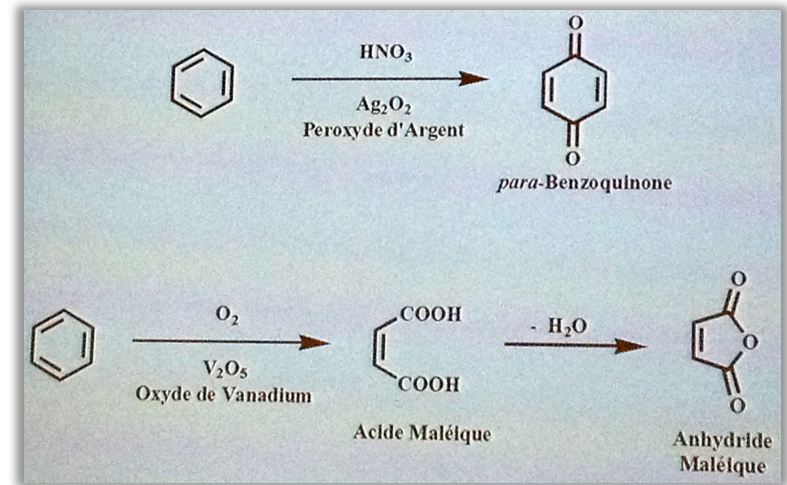
En cas de structure pluri-substituée, le nucléophile se **placera indifféremment sur les 2 sommets**, il n'y a **pas de régiosélectivité** :



c. Compétition S_NAr/EA

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

4. Réactions d'oxydation

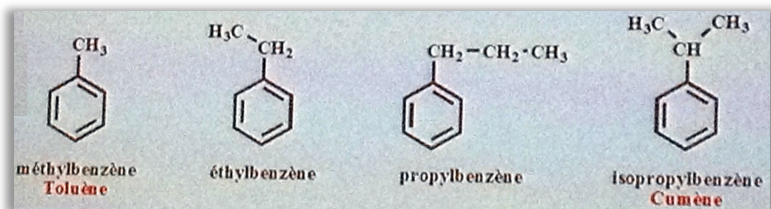


Le benzène est **peu oxydable** mais il réagit avec :

- ☞ l'**acide nitrique** (HNO₃) et le **peroxyde d'argent** (Ag₂O₂) → donne le **para-benzoquinone**. L'**acide nitrique** et le **peroxyde d'argent** sont des **oxydants forts**. Le **para-benzoquinone** est une molécule **importante en thérapeutique**, il est à l'origine de nombreux **anticancéreux** majeurs.
- ☞ l'**oxyde de vanadium** (oxydant très fort) et l'**O₂** permettent de **casser le cycle aromatique** → donne l'**acide maléique** (instable), qui peut se **déshydrater** pour former l'**anhydride maléique**

III. Arylalcane ou Alkylbenzènes

Ce sont des benzènes *substitués par un groupement alkyl*.



Le *n-propylbenzène* et le *cumène* (isopropylbenzène) ont la même formule brute

A. Préparation

1. Par la réaction de Wurtz

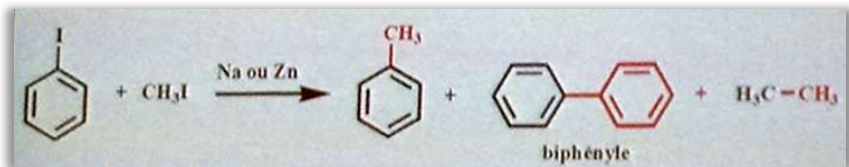
Réaction de couplage permettant d'obtenir un **hydrocarbure** à partir d'une réaction entre un halogénure d'alkyle et un sodium métallique.



Exemple : on fait réagir 2 équivalents d'iodométhane avec du sodium → on obtient l'hydrocarbure éthane et du iodure de sodium.

2. Par la réaction de Fittig (variante aromatique de Wurtz)

L'action de l'iodobenzène sur l'iodométhane formera du **Toluène**.



L'inconvénient de cette réaction (comme pour Wurtz) est la mise en présence d'un grand nombre de mêmes molécules qui pourront réagir entre elles, on forme :

- du **toluène** par réaction entre iodométhane et iodobenzène
- du **biphényle** par réaction entre 2 iodobenzène
- de **l'éthane** par réaction entre 2 iodométhane

3. Par la réaction de Friedel et Crafts

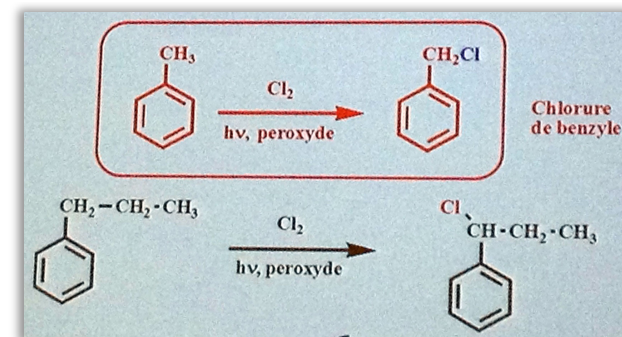
Un benzène réagit avec un dérivé halogéné pour former un **alkylbenzène**



B. Propriétés chimiques

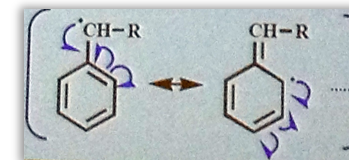
1. Propriétés de la chaîne latérale

a. Halogénéation radicalaire



La réaction en présence de lumière ou de peroxyde (les 2 provoquent un mécanisme radicalaire !!) permet de former du **chlorure de benzyl**, on a halogéné la chaîne latérale par la réaction d'halogénéation radicalaire.

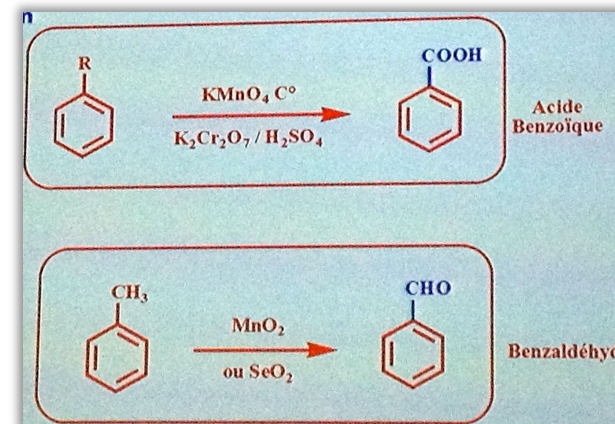
Lorsqu'on a un alkylbenzène à chaîne ramifiée, l'halogénéation radicalaire se fera préférentiellement sur le C en position benzylique, l'électron libre du radical carboné se déplacera par mésomérie dans la structure aromatique, stabilisant la forme.



Le dérivé chloré se liera au carbone en position benzylique dans un second temps.

b. Oxydation

L'oxydation d'un alkylbenzène avec du permanganate de potassium et de la chaleur (ou K₂Cr₂O₇ avec de l'acide sulfurique) va former de **l'acide benzoïque**, quelque soit la longueur de la chaîne latérale.



L'oxydation du toluène par un oxydant plus doux (dioxyde de manganèse ou dioxyde de sélénium) permet de former le **benzaldéhyde**