



# Tut' rentrée UE15

## Chimie Orga : Benzènes et dérivés

*By Toby et Pipoudii*

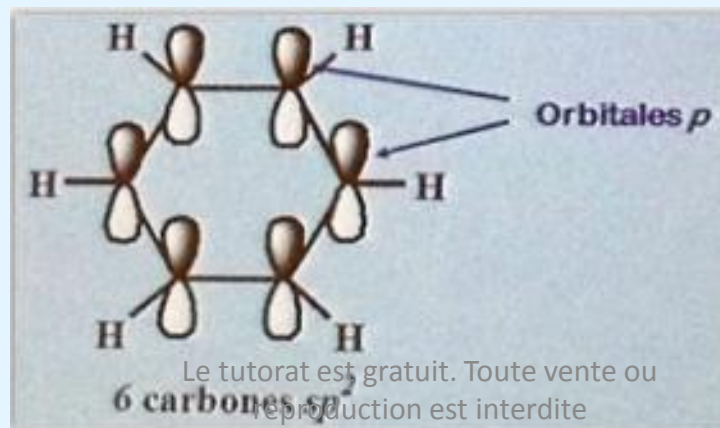
**I) Structure chimique**

**II) Benzène**

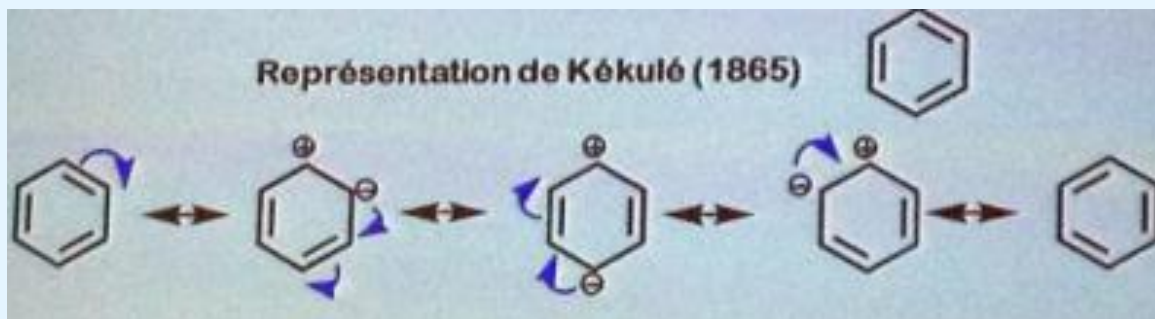
**III) Arylalcane (ou Alkylbenzènes)**

# I) Structure chimique

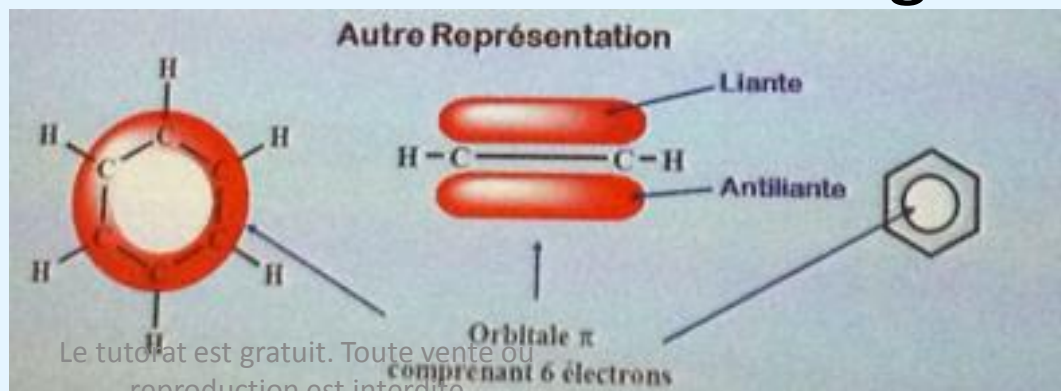
- Benzène : Dérivé aromatique de structure plane, constitué de 6C hybridés  $sp^2$
- Chaque Carbone réalise 4 liaisons :
  - 3 OA  $sp^2$  formant les liaisons  $\sigma$
  - 1 OA  $p$  pure formant la liaison  $\pi$



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



- On peut aussi représenter l'orbitale  $\pi$  comprenant 6 électrons comme un nuage délocalisé

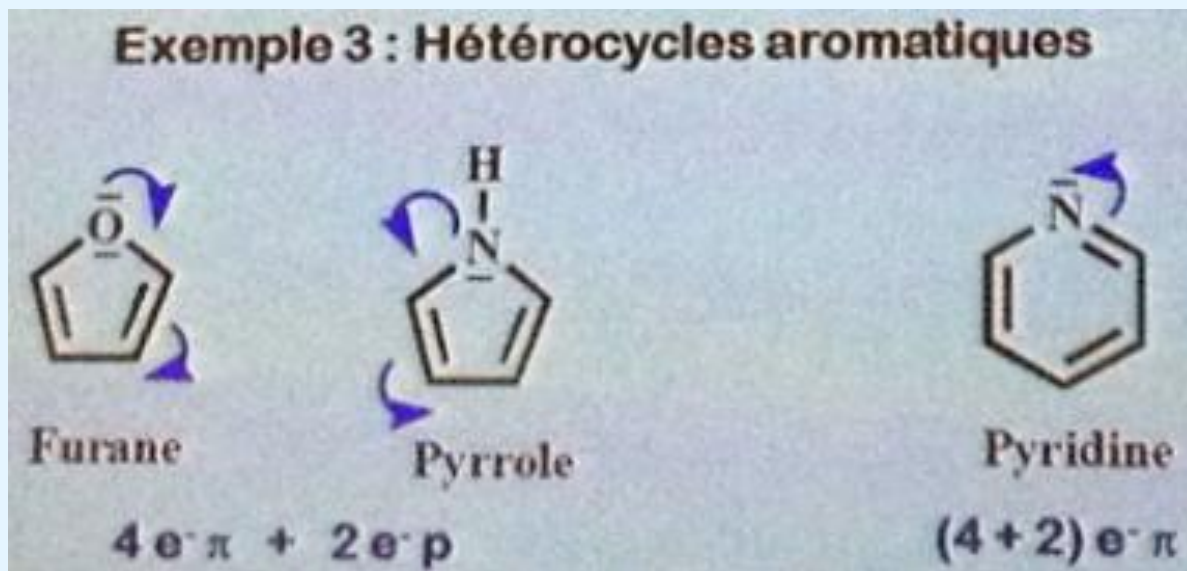


I) Structure chimique

II) Benzène

III) Arylalcane

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



## 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

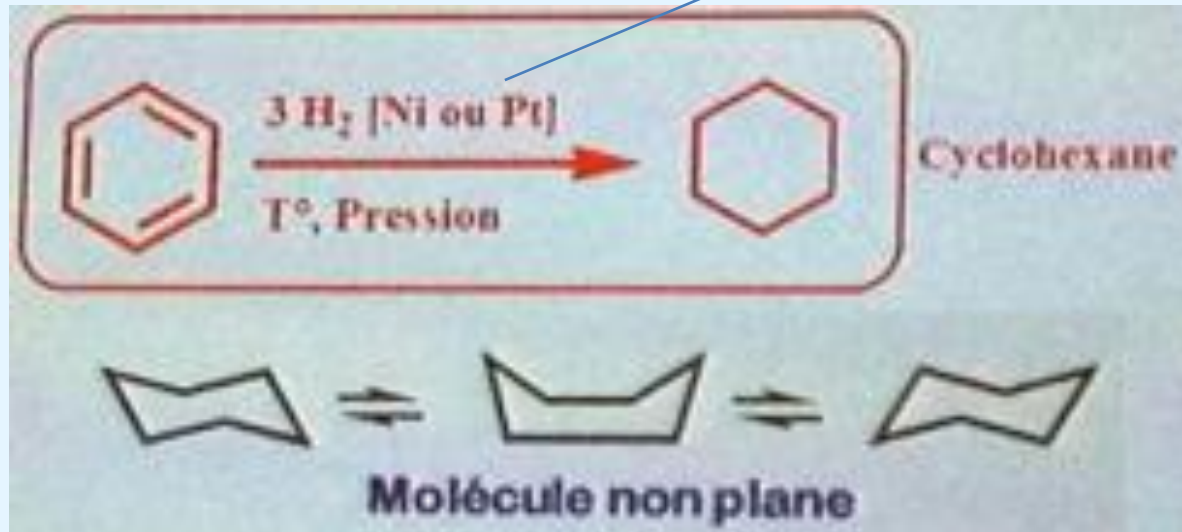
# A) Réactions d'addition

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

## a) Hydrogénation :

cis-addition

Pas d'intermédiaires, réaction totale et directe

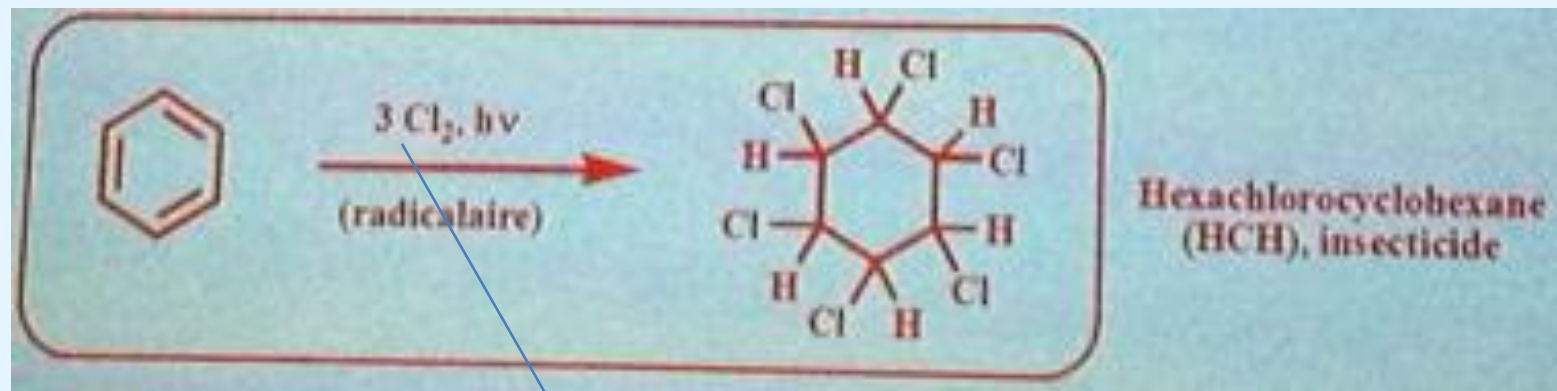


Obtention molécule non plane (chaise/bateau)

## b) Halogénéation

Réaction radicalaire (lumière)

L'irradiation initie la réaction



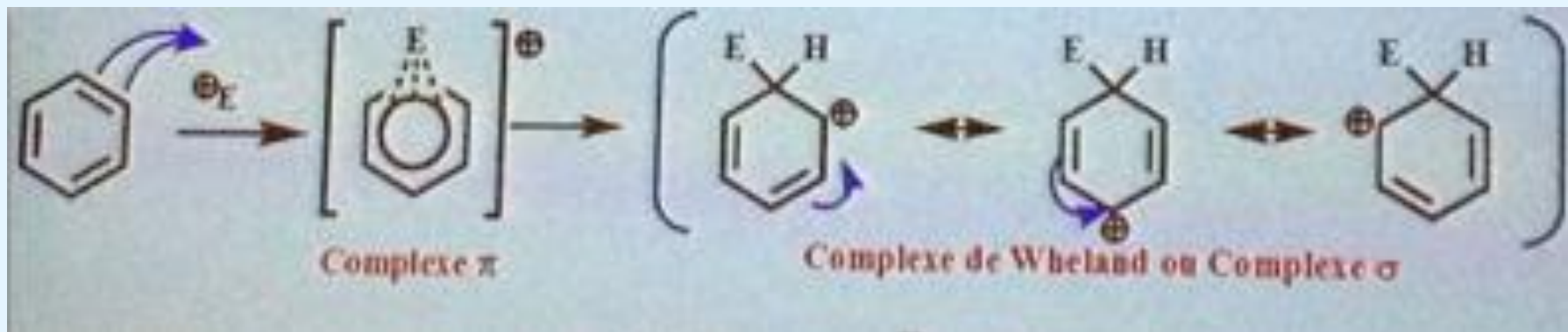
3 équivalents de  $\text{Cl}_2$

## A) Réactions de substitution électrophile ( $S_E$ )

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

3 phases :

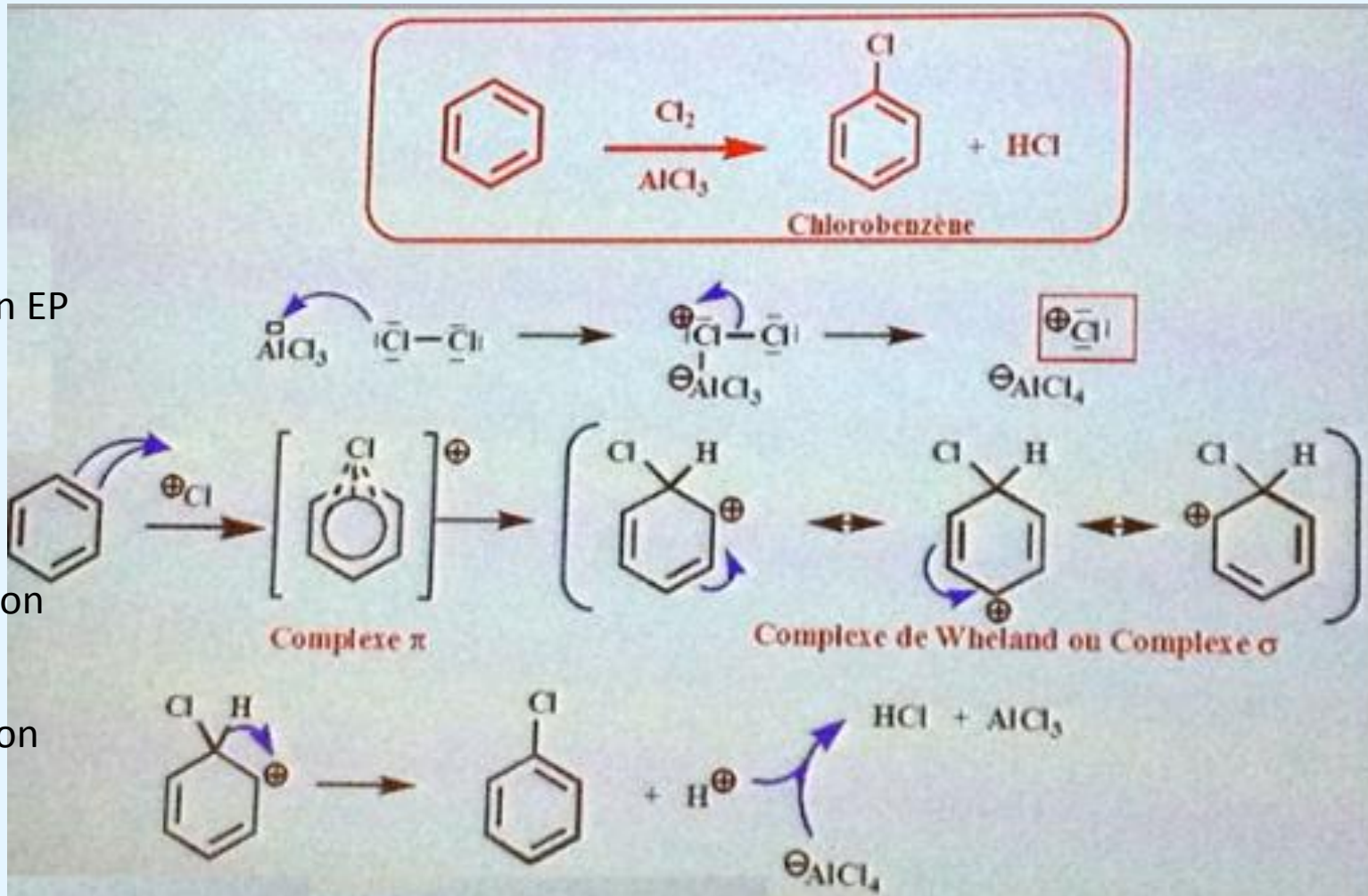
- Génération espèce électrophile
- Substitution électrophile
- Régénération du catalyseur (s'il y a lieu)



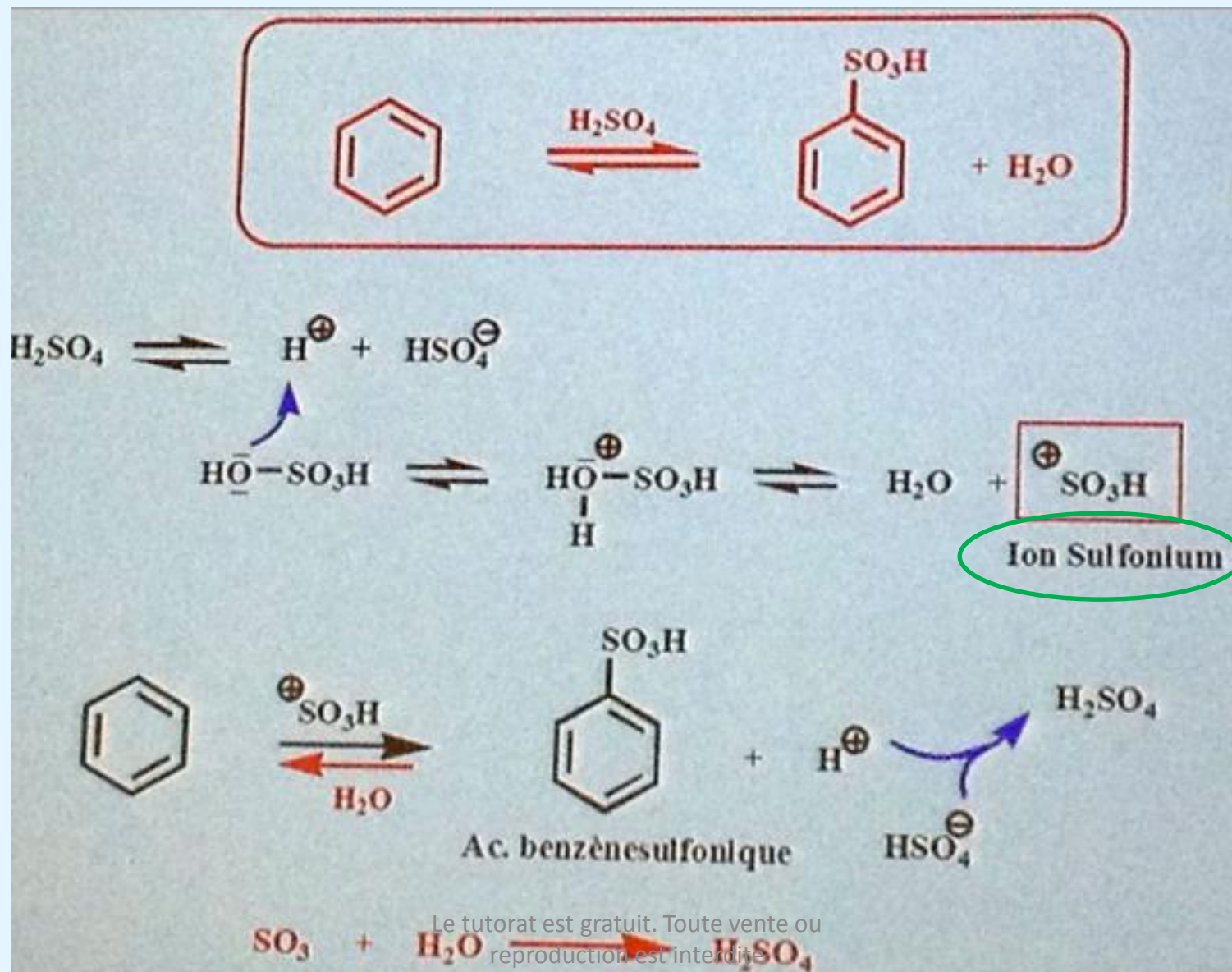
- Electrophile à proximité : formation du complexe  $\pi$ , sans liaisons covalentes (attraction seulement)
- Création d'une liaison covalente  $\rightarrow$  complexe de Wheland
  - 1<sup>o</sup> réaction lente : brise l'aromaticité
  - 2<sup>o</sup> réaction rapide : déprotonation et restitution de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

# a) Halogénéation :

Toujours les 3 phases :



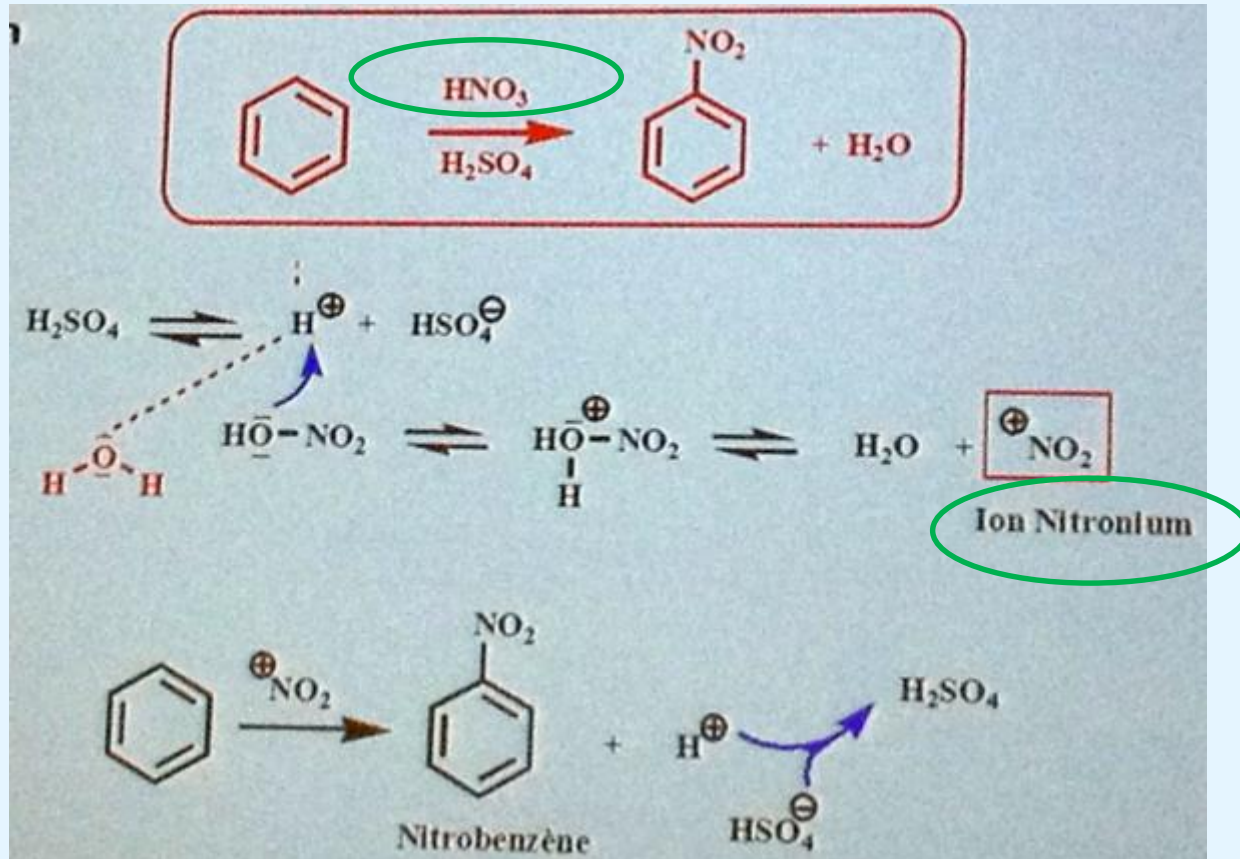
## b) Sulfonation :



## c) Nitration :

Toujours le même principe

Catalyseur

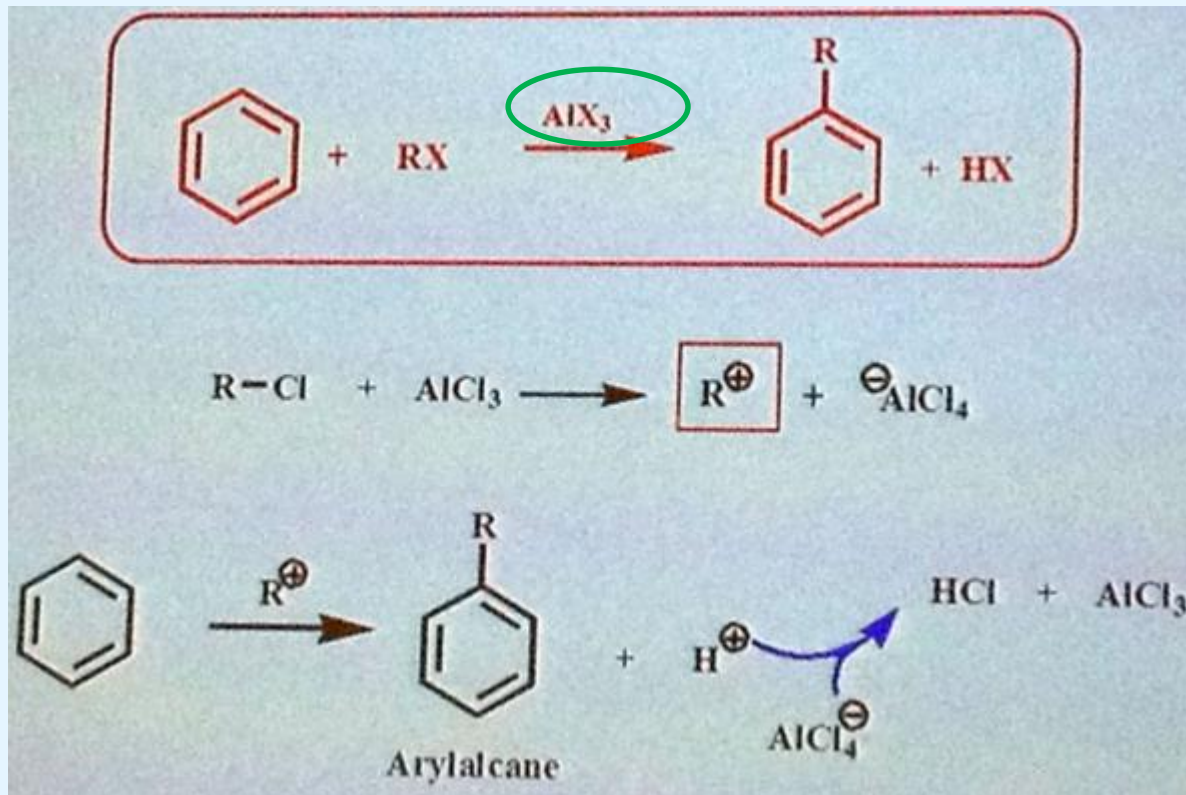


## d) Alkylation = réaction de Friedel et Crafts

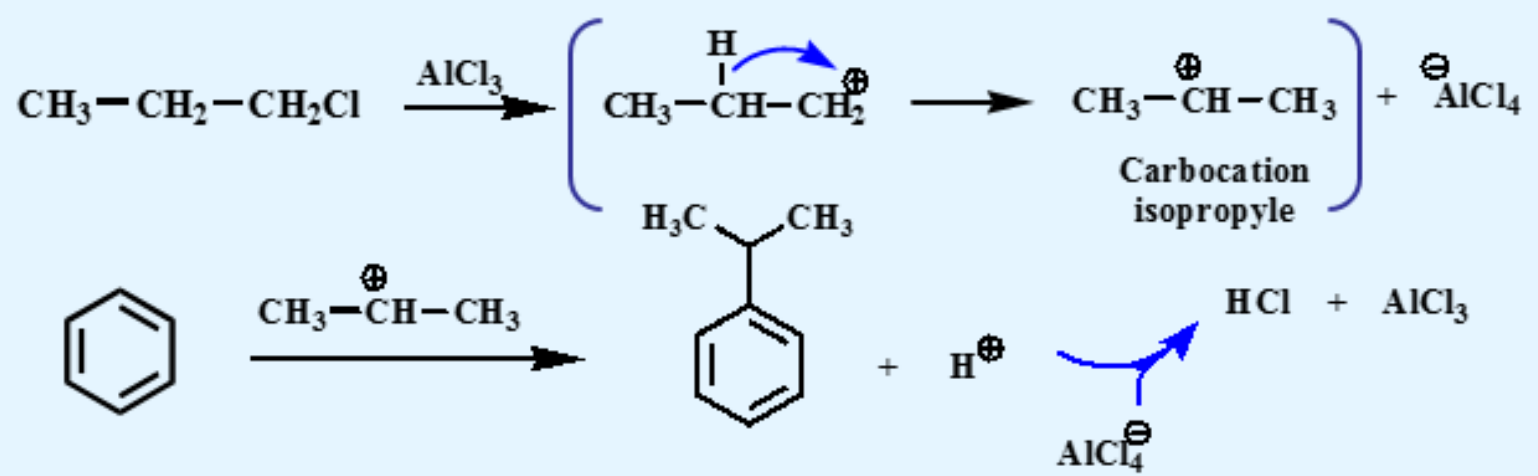
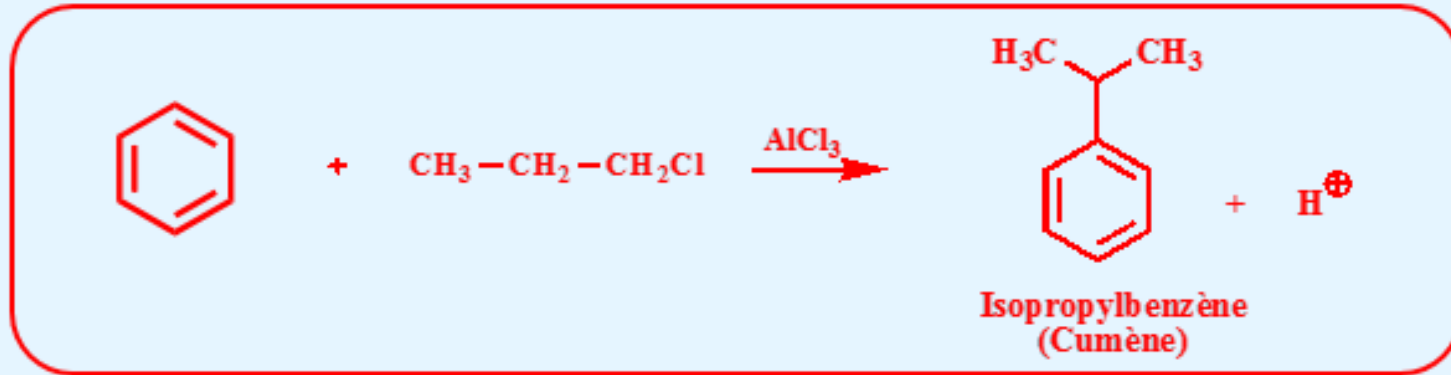
Ajout d'une chaîne carbonée

Catalyseur

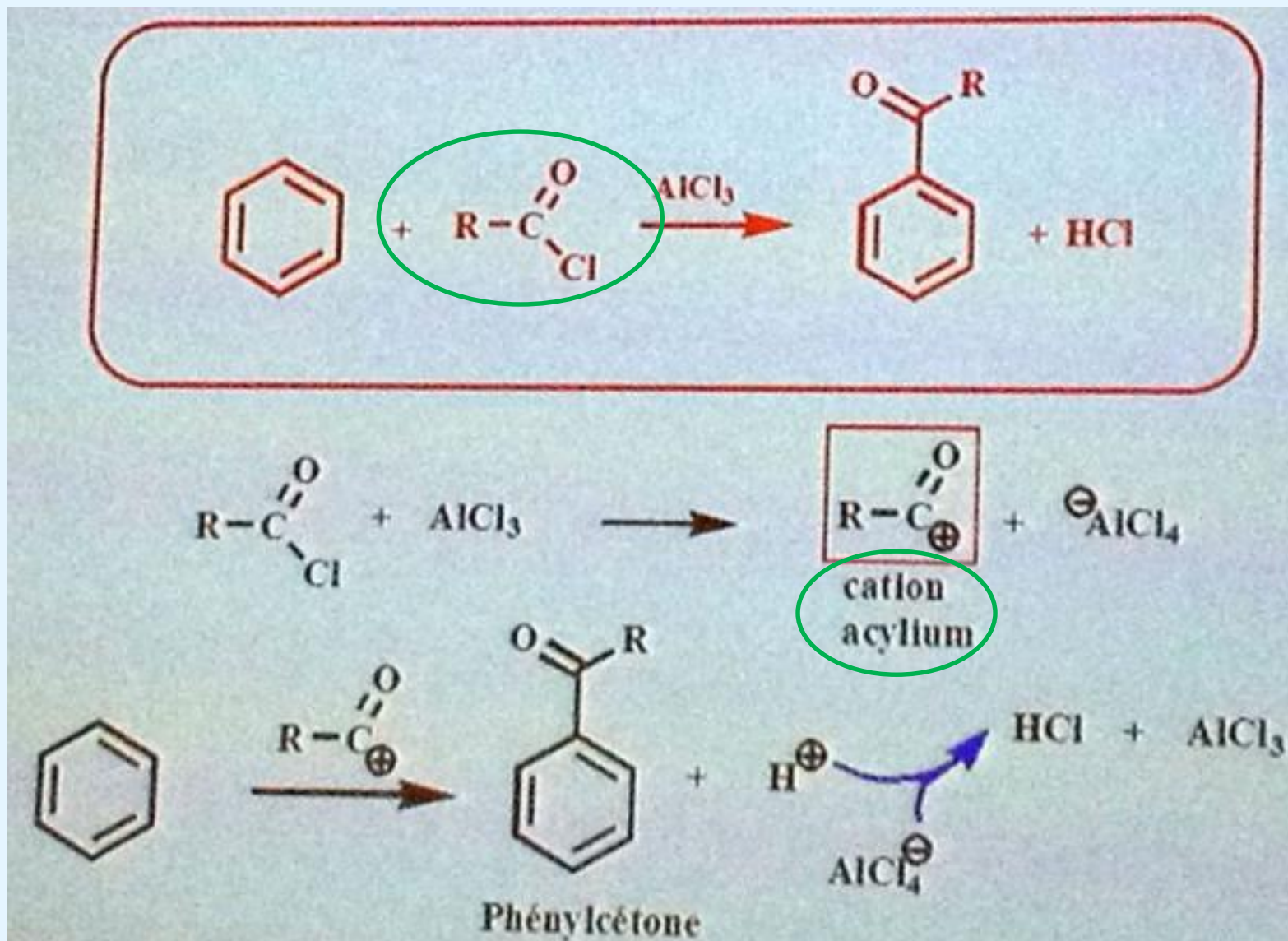
Réactifs



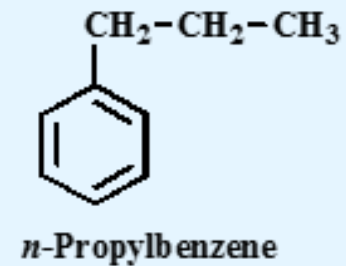
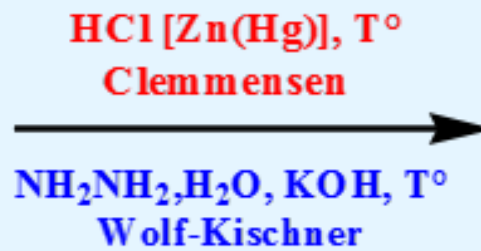
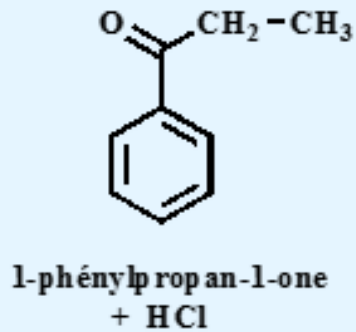
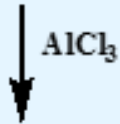
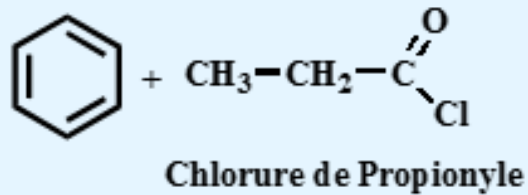
# Cas particulier: Formation du cumène



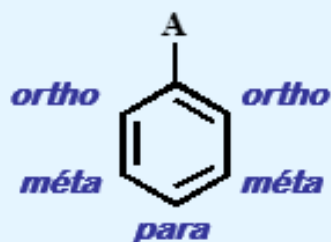
## e) Acylation de Friedel et Crafts



Interet:



# Pluri substitution et règle de Holleman +++



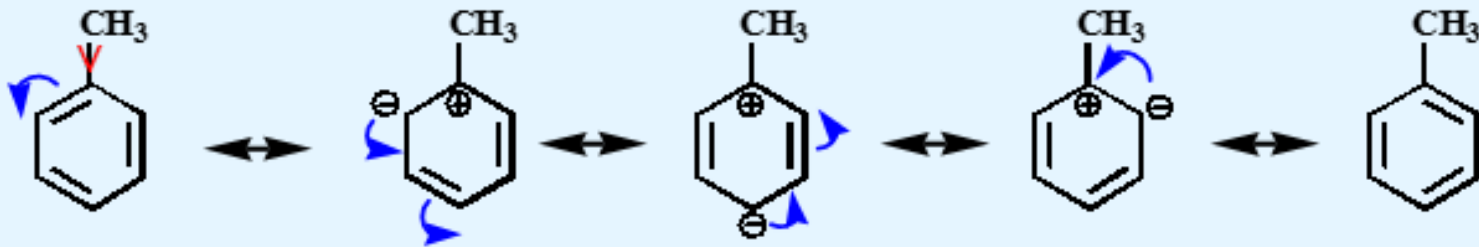
## Règles de Hollemann

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

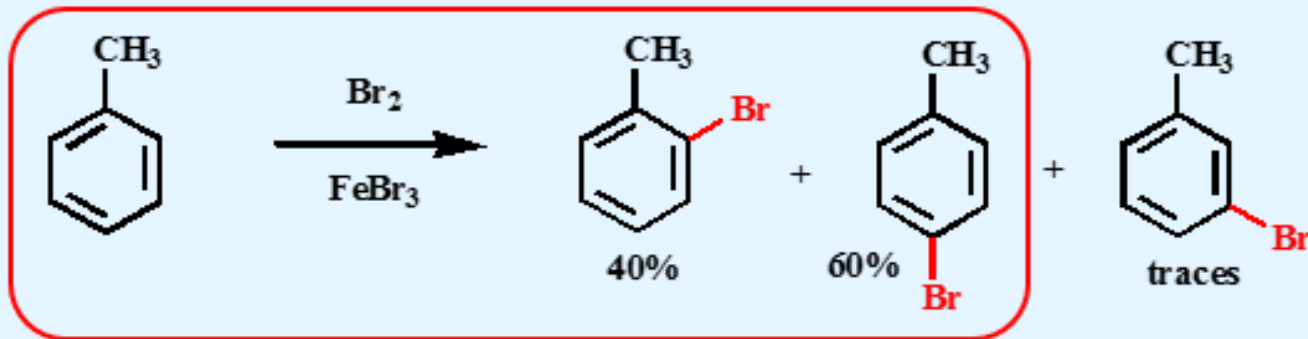
Exemple du toluène:

## *Ortho et Para* orienteurs et activateurs

**Electrodonneur par effet Inductif (Groupement Alkyle)**



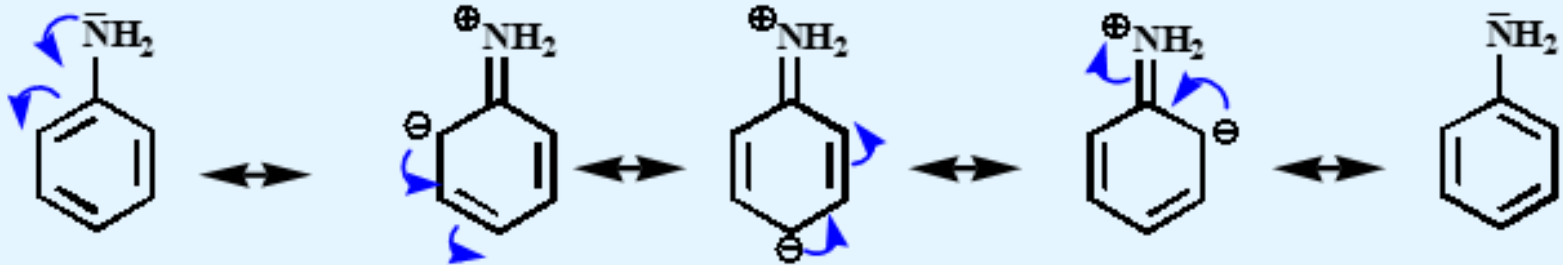
### **Exemple : Bromation du Toluène**



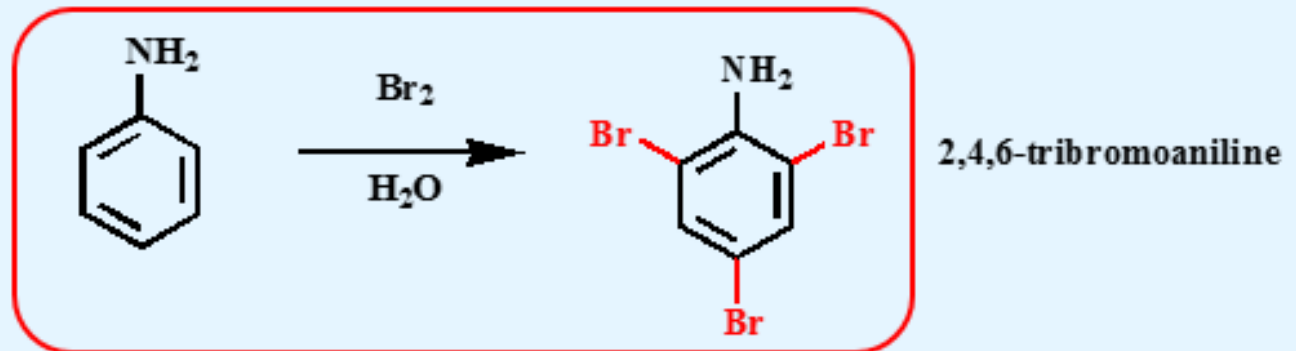
Exemple de l'aniline:

## *Ortho et Para* orienteurs et activateurs

**Electrodonneur par effet Mésomère (Groupement Amino)**



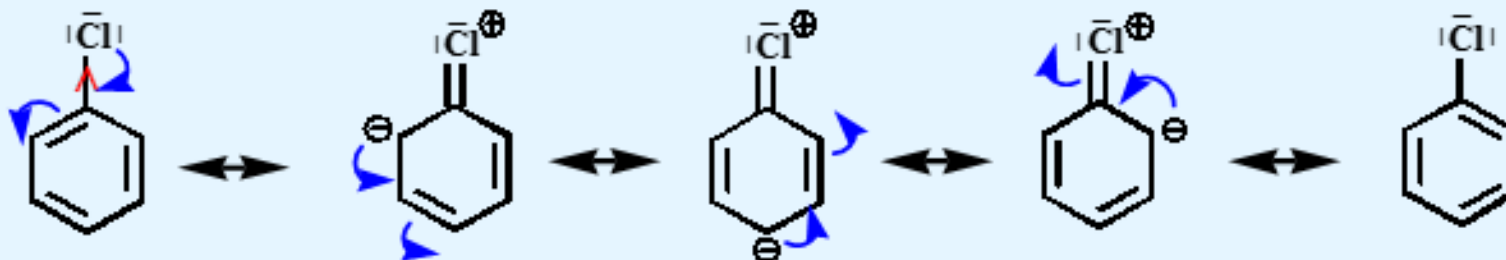
**Exemple : Bromation de l'Aniline**



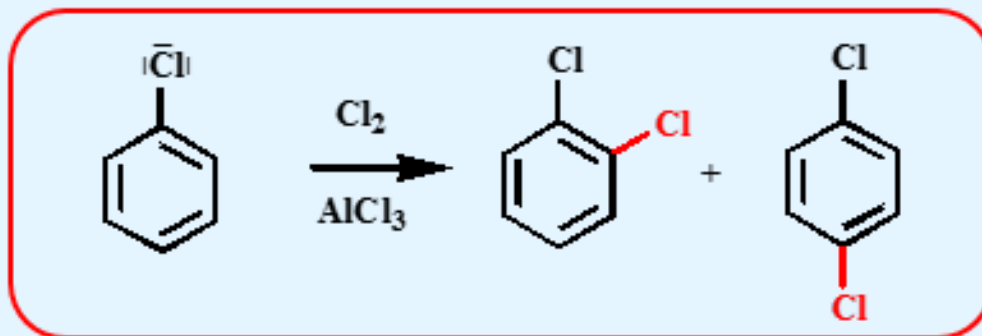
Exemple du chlorobenzène:

***Ortho et Para* orienteurs et désactivants**

**Cas des Halogènes : ortho, para directeurs, désactivants**



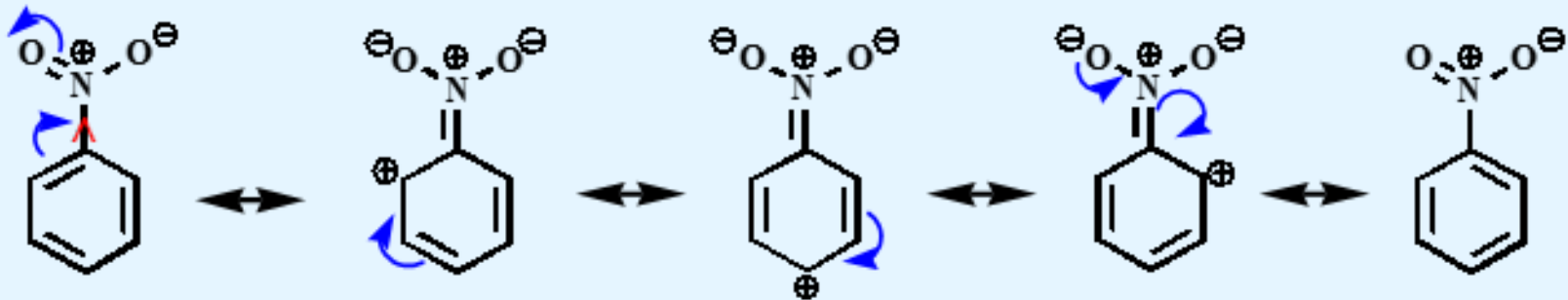
**Exemple : Chloration du Chlorobenzène**



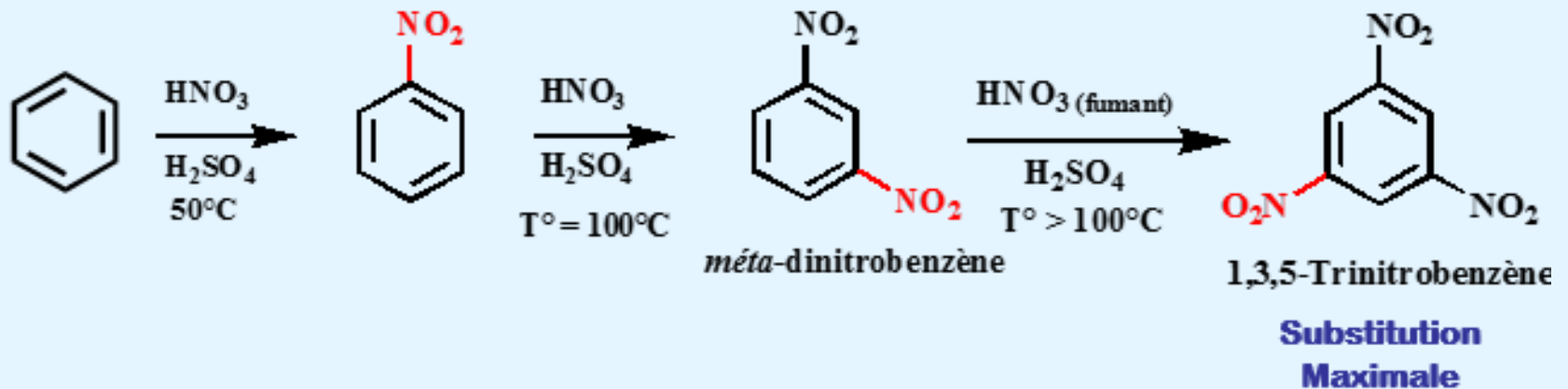
# Exemple du nitrobenzene

## **Méta orienteurs, désactivants**

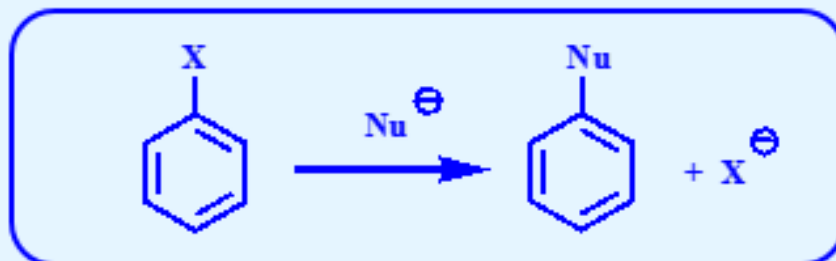
**Electron-attracteur par effet mésomère (Groupement Nitro)**



**Exemple : Nitration du Benzène**



## f) Substitution nucléophile



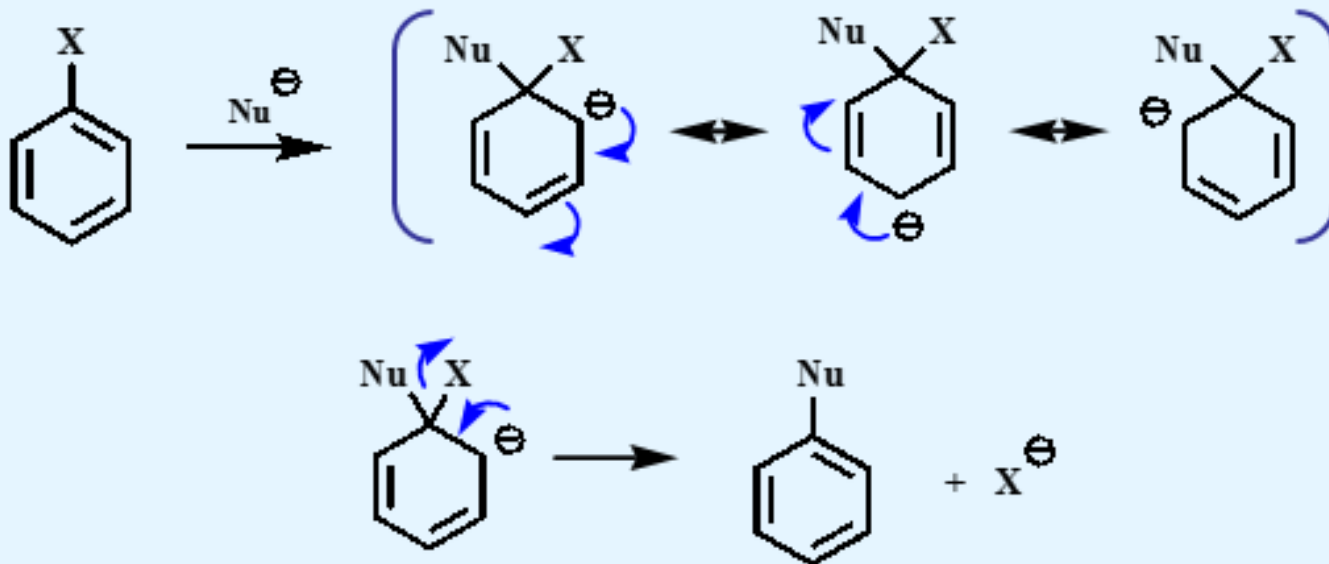
- maintien de l'aromaticité
- difficile (nucléophile-nucléophile)
- **possible sous certaines conditions**

2 mécanismes possibles :

- **Substitution Nucléophile sur Aromatique (S<sub>N</sub>Ar)**
- **Elimination-Addition (EA)**

# Substitution nucléophile sur aromatique ( $S_NAr$ )

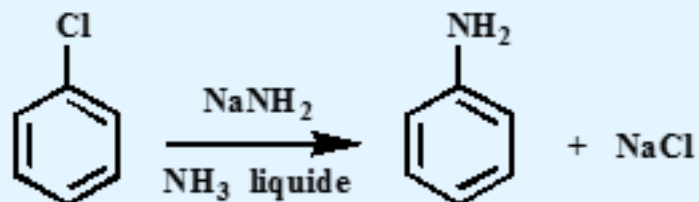
X = Halogène : effet + M rend la réaction difficile car le C n'est pas assez  $\delta^+$



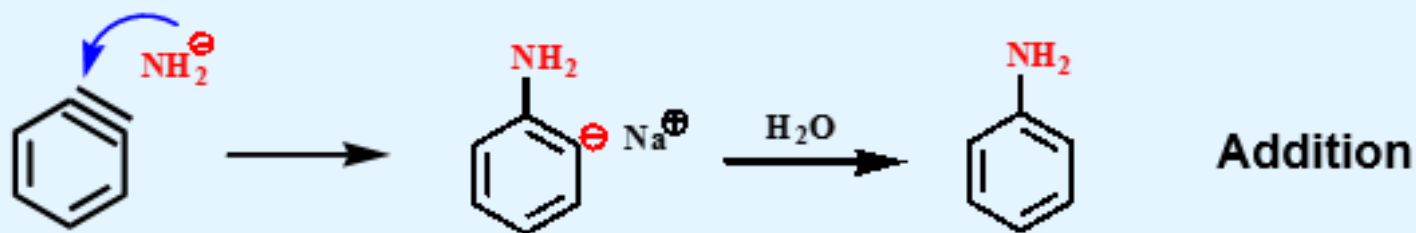
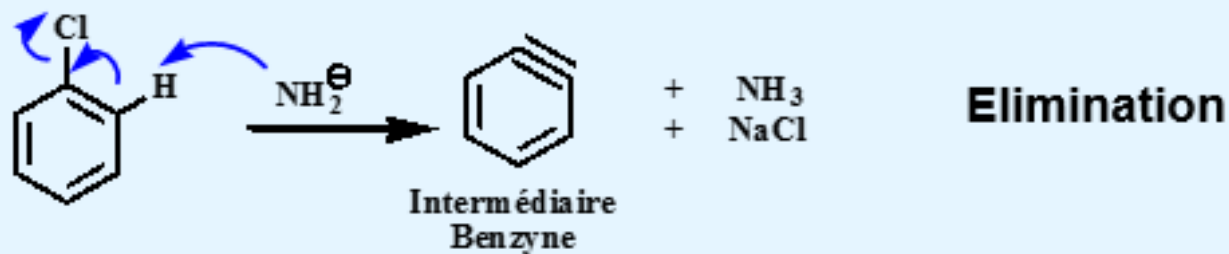
intermédiaire instable (riche en électron) :  
Pour faciliter la réaction, il faut un groupement  
attracteur en ortho ou en para du X :  
**Halogène activé**

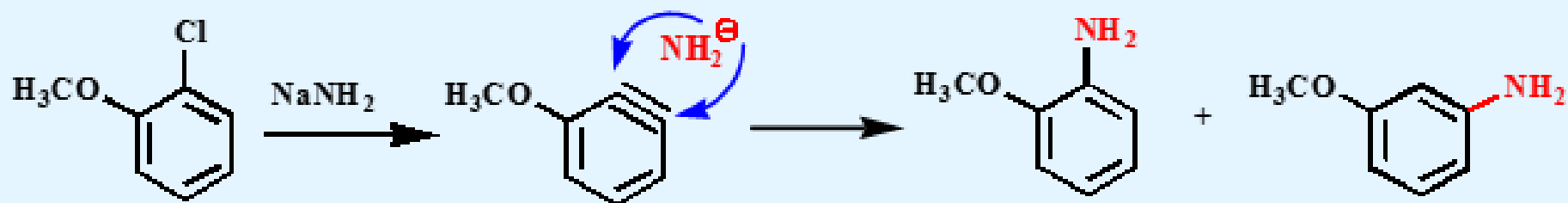


# Elimination-Addition (EA)



## Bilan : Substitution (Elimination + Addition)





## Compétition $S_NAr$ - EA

Halogène non-activé + base forte ( $NaNH_2$ )

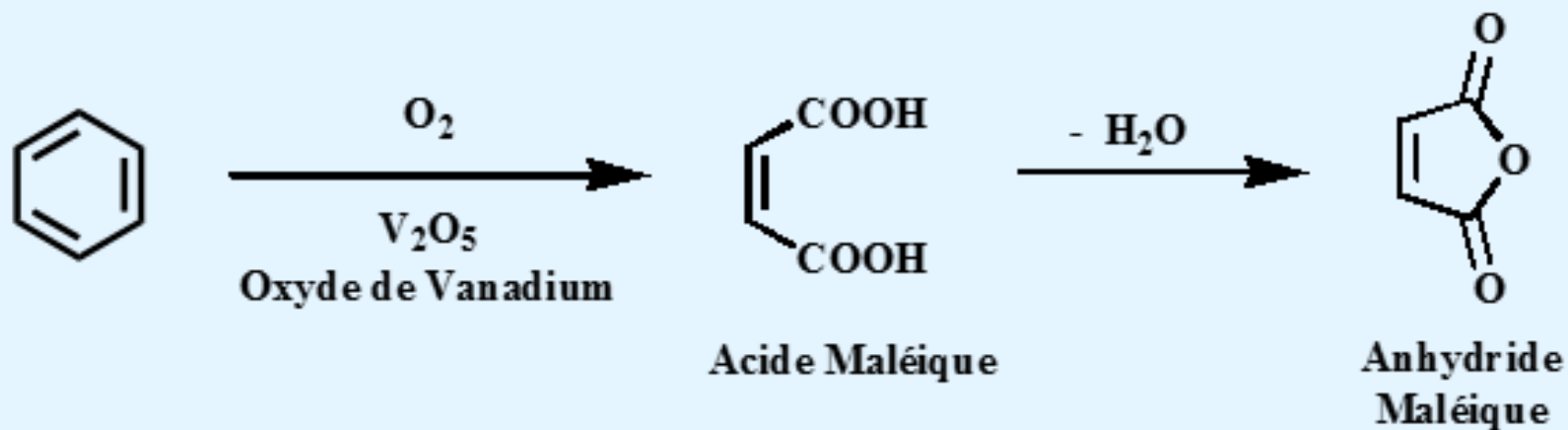
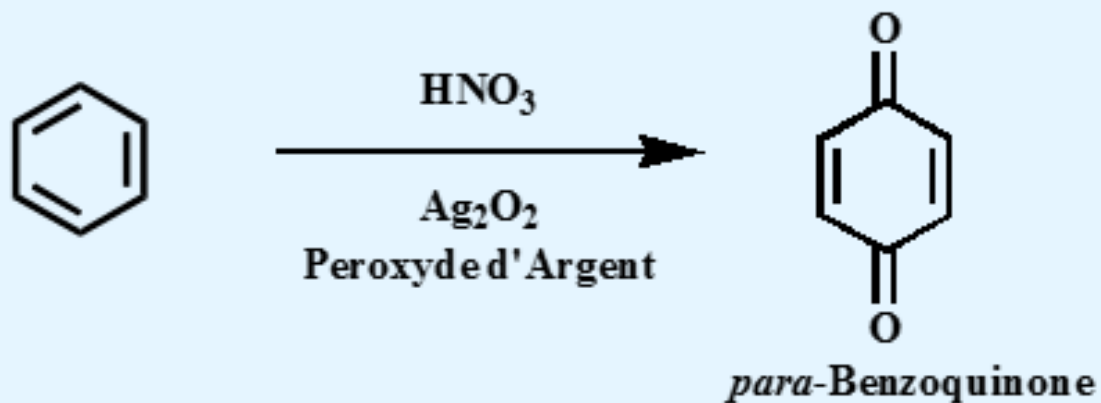
EA

Halogène activé avec base + faible

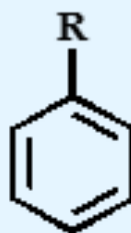
$S_NAr$

Le chauffage ( $\Delta$ ) favorise la substitution par EA

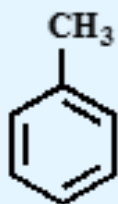
## g) Oxydation



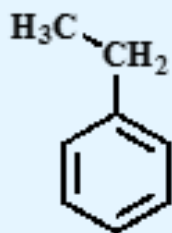
# II) Arylalcane ou alkylbenzènes



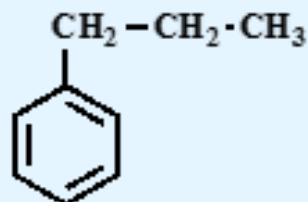
## Nomenclature



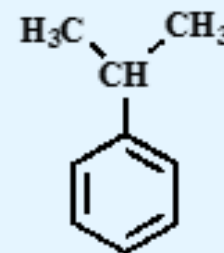
méthylbenzène  
**Toluène**



éthylbenzène



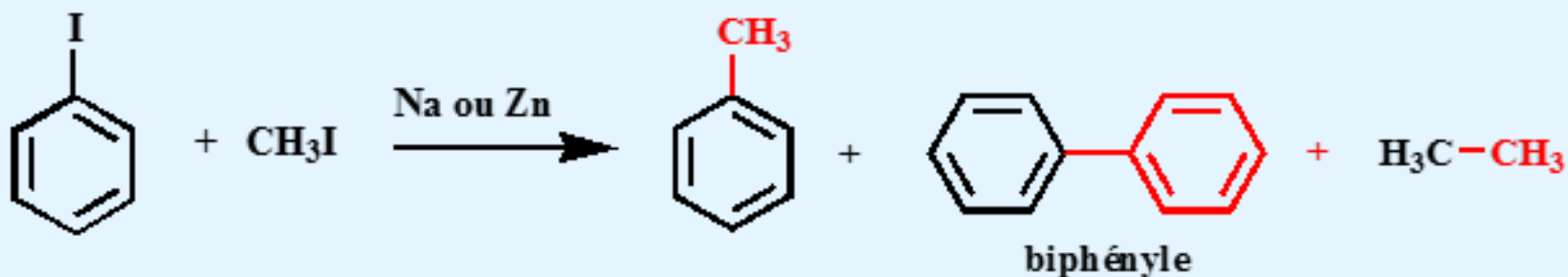
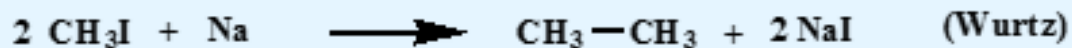
propylbenzène



isopropylbenzène  
**Cumène**

# Préparation

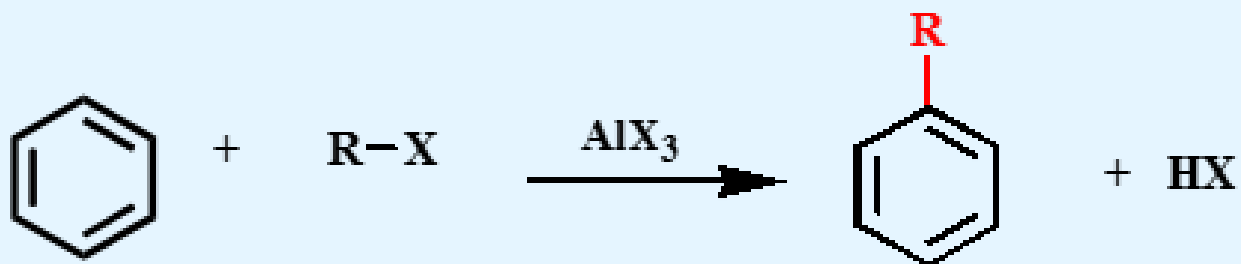
## Réaction de Fittig (variante aromatique de la réaction de Wurtz)



Problème de cette réaction  $\rightarrow$  Trop peu sélective, formation de nombreux sous produits parasite.

# Préparation

## Réaction de Friedel et Crafts



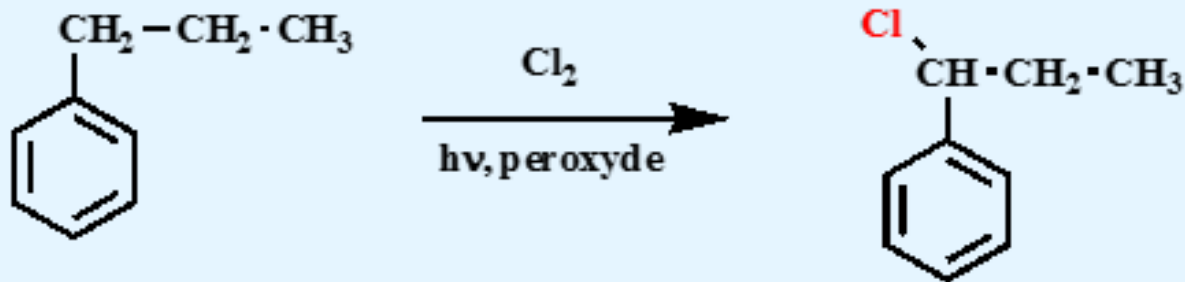
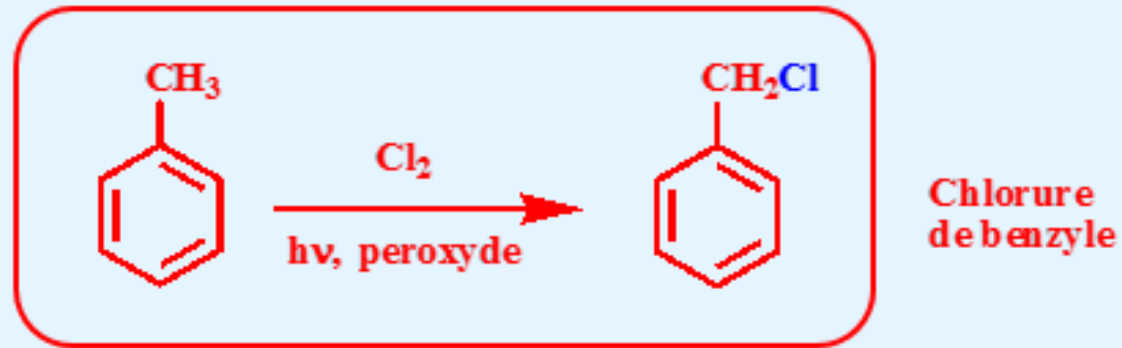
**Beaucoup plus utilisée**

# Propriétés chimiques du noyau aromatique

Orienteur en Ortho/para et activant pour les substitutions électrophiles.

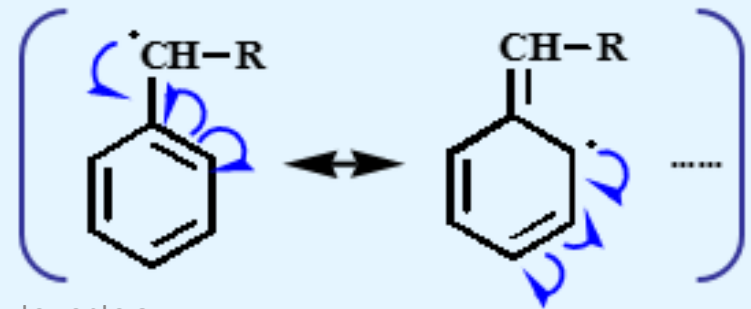
# Propriétés chimiques de la chaîne latérale

## Halogénéation radicalaire



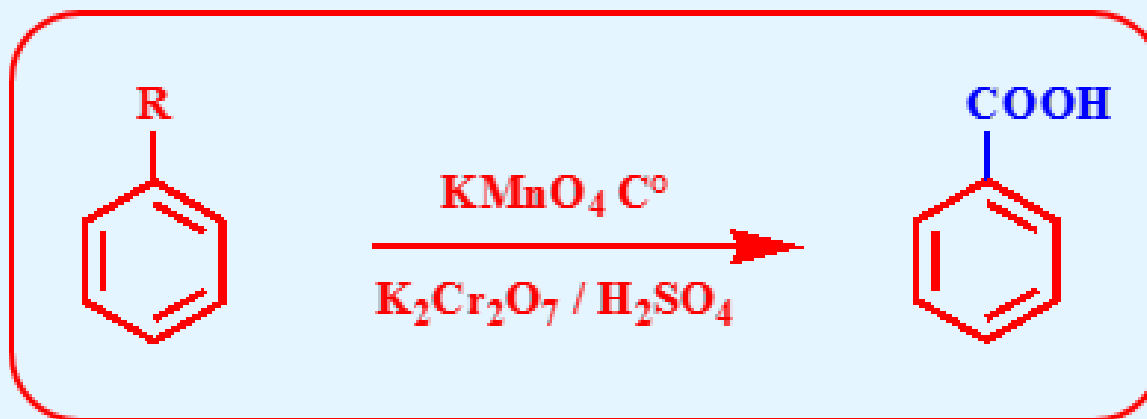
## Position Benzylque favorisée

Radical intermédiaire stabilisé par mésomérie

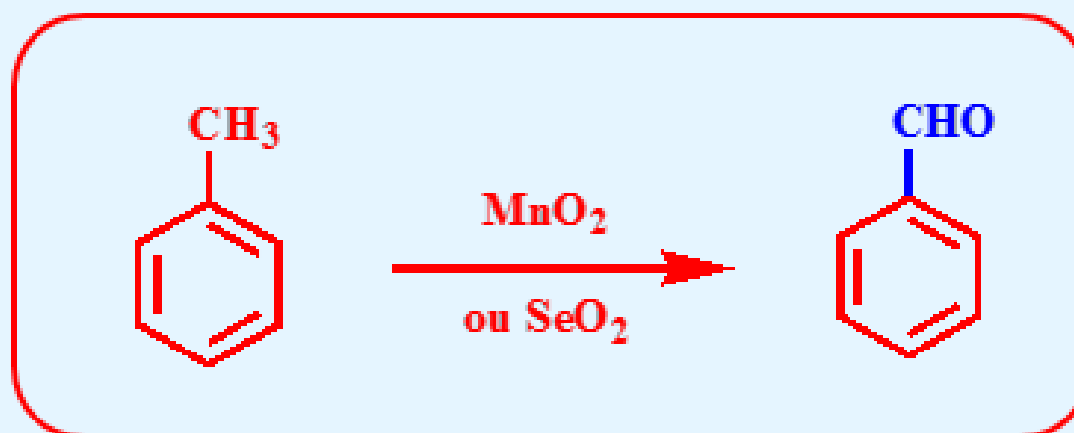


# Propriétés chimiques de la chaîne latérale

## Oxydation



Acide  
Benzoïque



Benzaldéhyde

# QCM:

1 ) A propos de la règle de Holleman, donnez la (les) proposition(s) vraie(s):

- A) Le groupement hydroxyle (-OH) est ortho/para orienteur activant
- B) Le groupement -Cl est ortho/para orienteur activant
- C) Le groupement méthyl (-CH<sub>3</sub>) est méta orienteur désactivant
- D) Le groupement nitro (-NO<sub>2</sub>) est méta orienteur désactivant
- E) Les proposition A,B,C et D sont fausses

# QCM:

1 ) A propos de la règle de Holleman, donnez la (les) proposition(s) vraie(s): **AD**

- A) Le groupement hydroxyle (-OH) est ortho/para orienteur activant
- B) Le groupement -Cl est ortho/para orienteur activant  
→ ortho/para orienteur désactivant
- C) Le groupement méthyl (-CH<sub>3</sub>) est méta orienteur désactivant  
→ ortho/para orienteur activant
- D) Le groupement nitro (-NO<sub>2</sub>) est méta orienteur désactivant

# QCM:

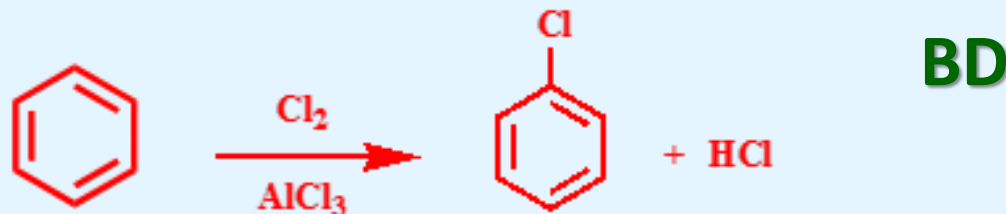
2) A propos de cette réaction, donnez la (les) proposition(s) vraie(s):



- A) Cette réaction se fera selon un mécanisme de substitution nucléophile
- B) Cette réaction se fera selon un mécanismes de substitutions électrophile
- C) Le produit formé est de l'héxachlorocyclohexane
- D) Le produit formé est du chlorobenzène
- E) Les proposition A,B,C et D sont fausses

# QCM:

2) A propos de cette réaction, donnez la (les) proposition(s) vraie(s):



- A) Cette réaction se fera selon un mécanisme de substitution nucléophile
- B) Cette réaction se fera selon un mécanismes de substitutions électrophile
- C) Le produit formé est de l'héxachlorocyclohexane
- D) Le produit formé est du chlorobenzène

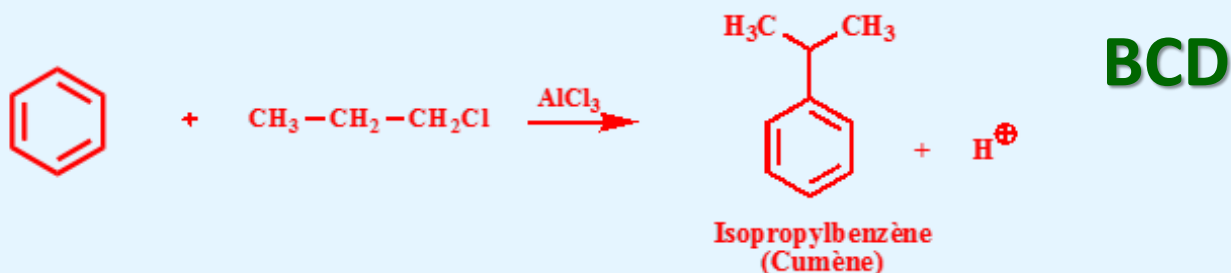
# QCM:

3) A propos de la réaction en un chloropropane et un benzène en présence d'un acide de Lewis, donnez la (les) propositions vraies:

- A) C'est une acylation de Friedel-Crafts
- B) Le produit formé sera de l'isopropylbenzène aussi appelé Cumène
- C) Cette réaction se fait selon un mécanisme de substitution électrophile
- D) Le produit formé est ortho/para orienteur activant

# QCM:

3) A propos de la réaction en un chloropropane et un benzène en présence d'un acide de Lewis, donnez la (les) propositions vraies:



- A) C'est une acylation de Friedel-Crafts  
→ Une Alkylation (on ajoute ici un alkyl et non un acyle)
- B) Le produit formé sera de l'isopropylbenzène aussi appelé Cumène
- C) Cette réaction se fait selon un mécanisme de substitution électrophile
- D) Le produit formé est ortho/para orienteur activant