

# TUT' RENTRÉE UE 15

---

*Nachos et Hyper'ion*

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

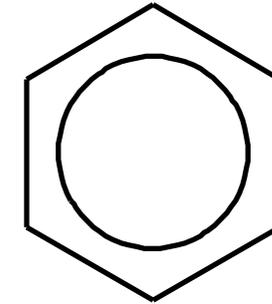
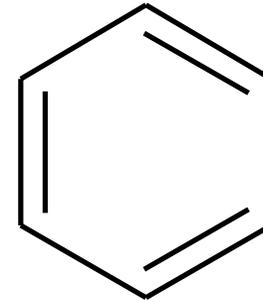
# Plan du cours

- I. Structure chimique
- II. Benzène
- III. Arylalkanes ou alkylbenzène

# I. Structure chimique

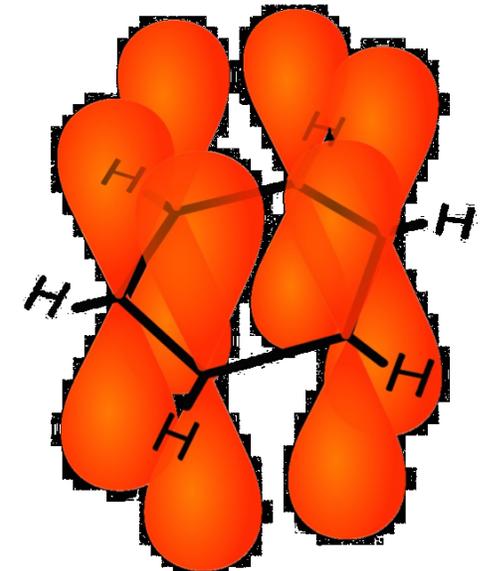
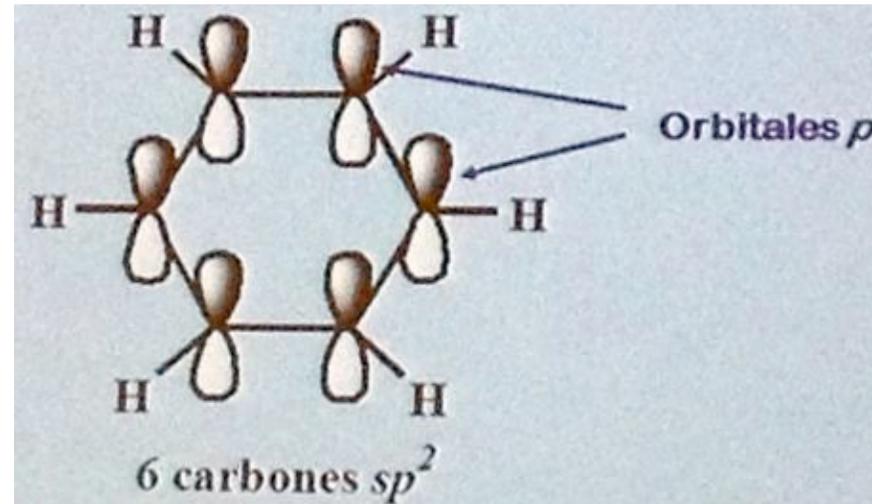
Benzène:

Dérivé aromatique de structure plane et composée de 6C hybridés  $sp^2$ .



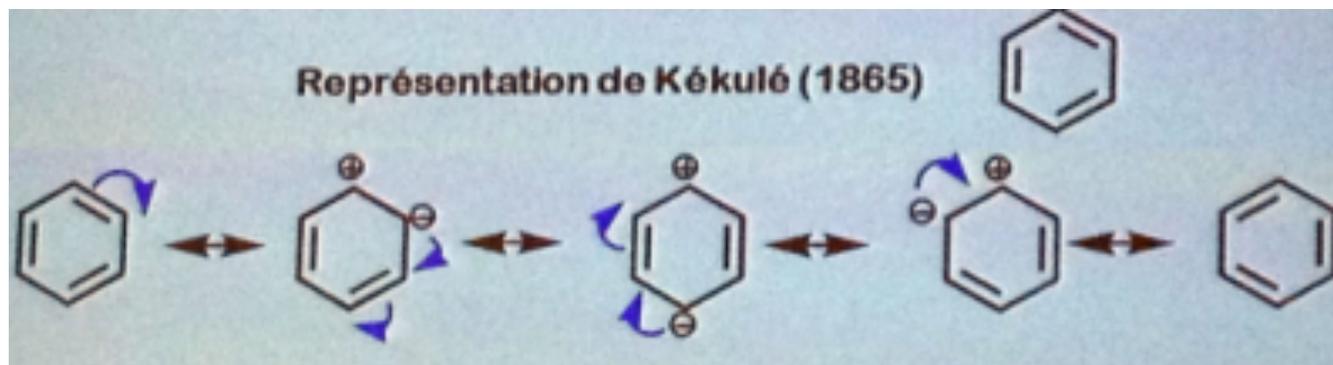
Tous les carbones du benzène sont hybridés  $Sp^2$  et réalisent 4 liaisons :

- 3 OA  $sp^2$  formant les liaisons  $\sigma$
- 1 OA  $p$  pure formant la liaison  $\pi$



# I. Structure chimique

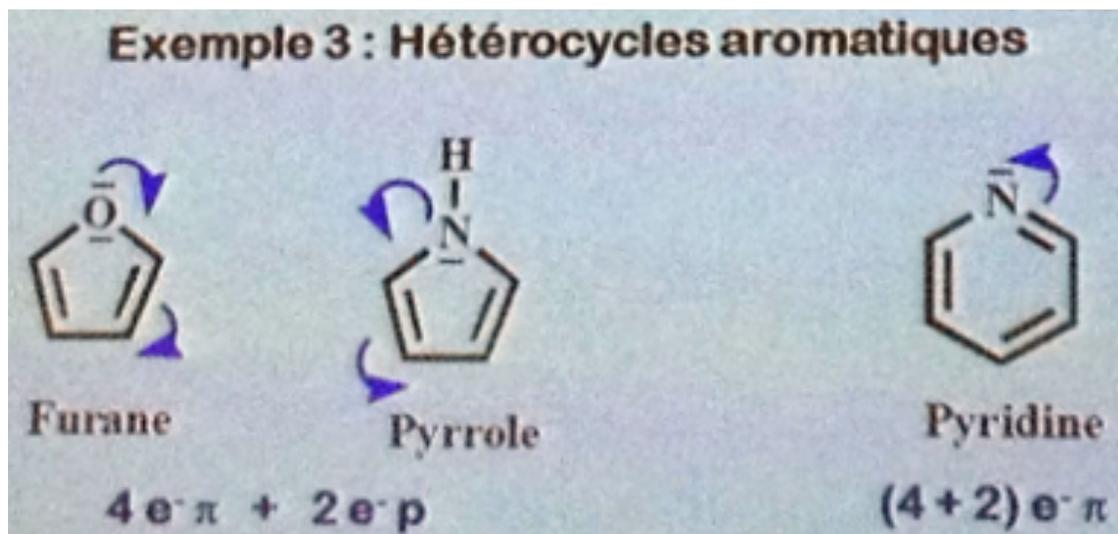
La représentation de Kékulé permet de mettre en évidence plusieurs formes mésomères du benzène.



# I. Structure chimique

Conditions pour qu'un composé soit aromatique:

- Plan
- Cyclique
- Délocalisation sur tout le cycle de  $4n+2$  électrons



## II. Le benzène

Le benzène est très stable (aromaticité) et très riche en électrons (nucléophile).

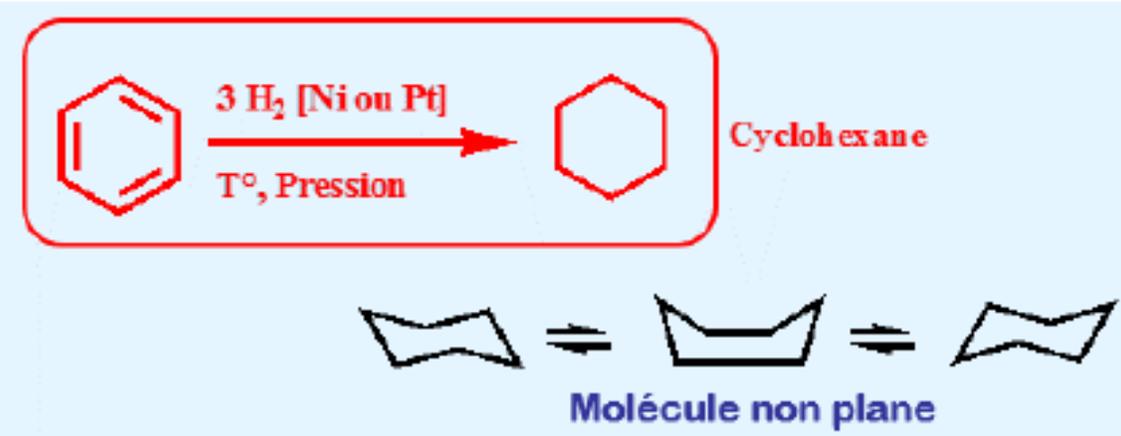
Il peut donc faire des:

- Additions: difficiles car perte de l'aromaticité.
- SE: faciles car le benzène est nucléophile.
- SN: Plus difficiles car le benzène est nucléophile. Se fait soit par SnAr soit par Elimination-Addition.
- Oxydation: avec ou sans perte d'aromaticité.

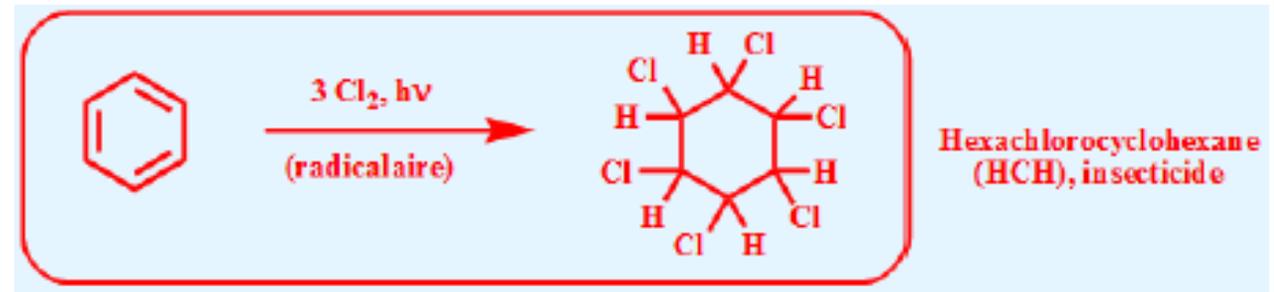
# II. Le benzène

## 1) Les additions

### Hydrogénation



### Halogénéation

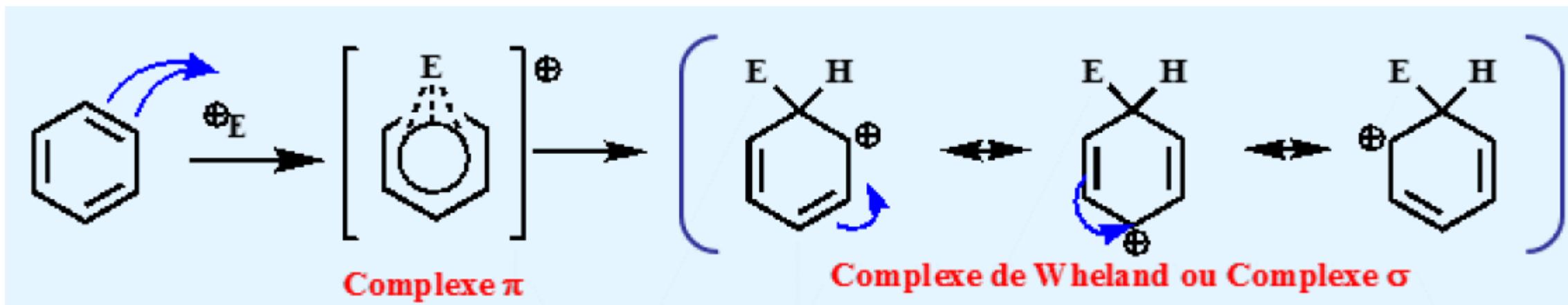


# II. Le benzène

## 2) Les SE

Se font selon 3 étapes:

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

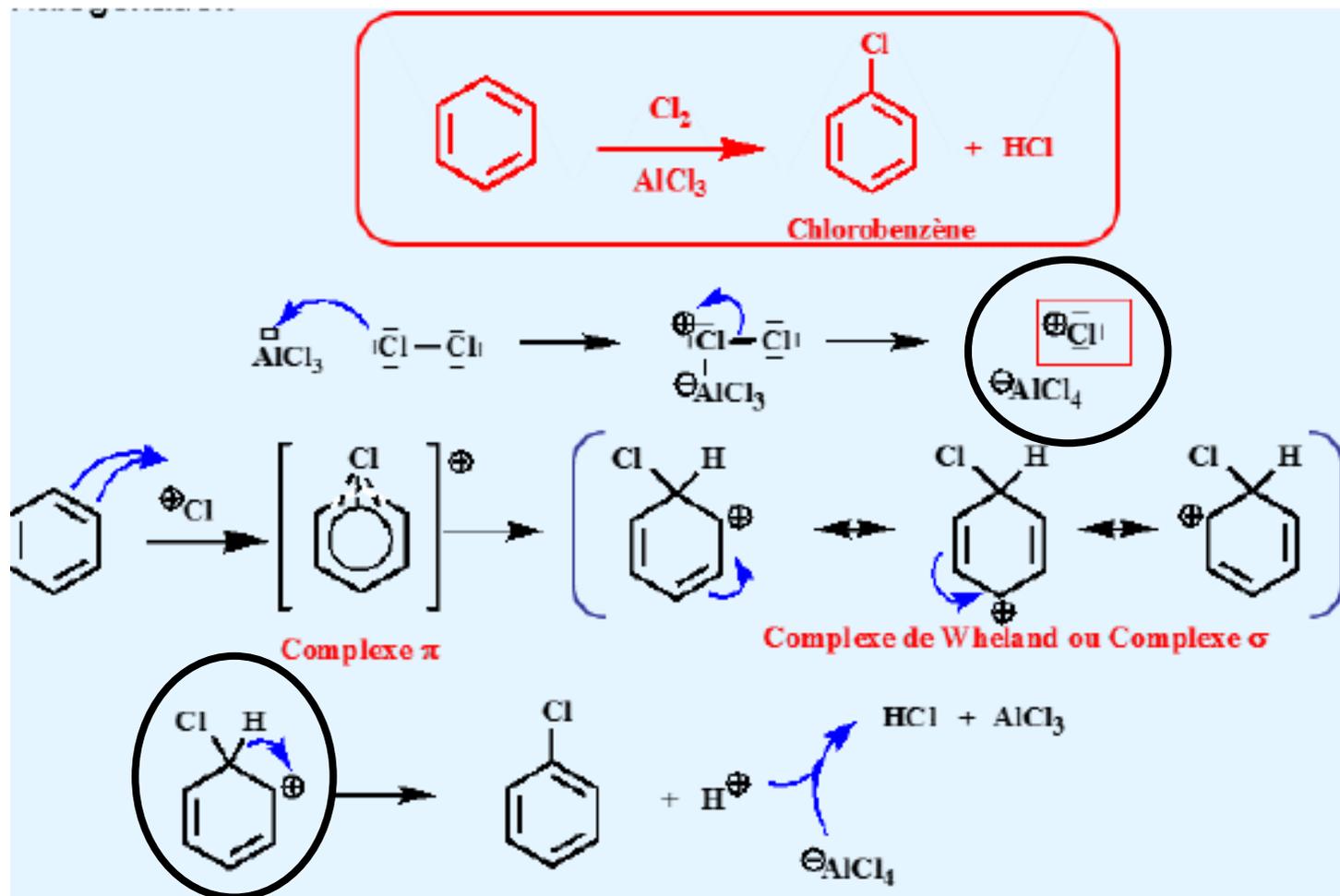


# II. Le benzène

## 2) Les SE

- 2 étapes importantes :
- Génération de l'électrophile
  - Régénération de l'aromaticité

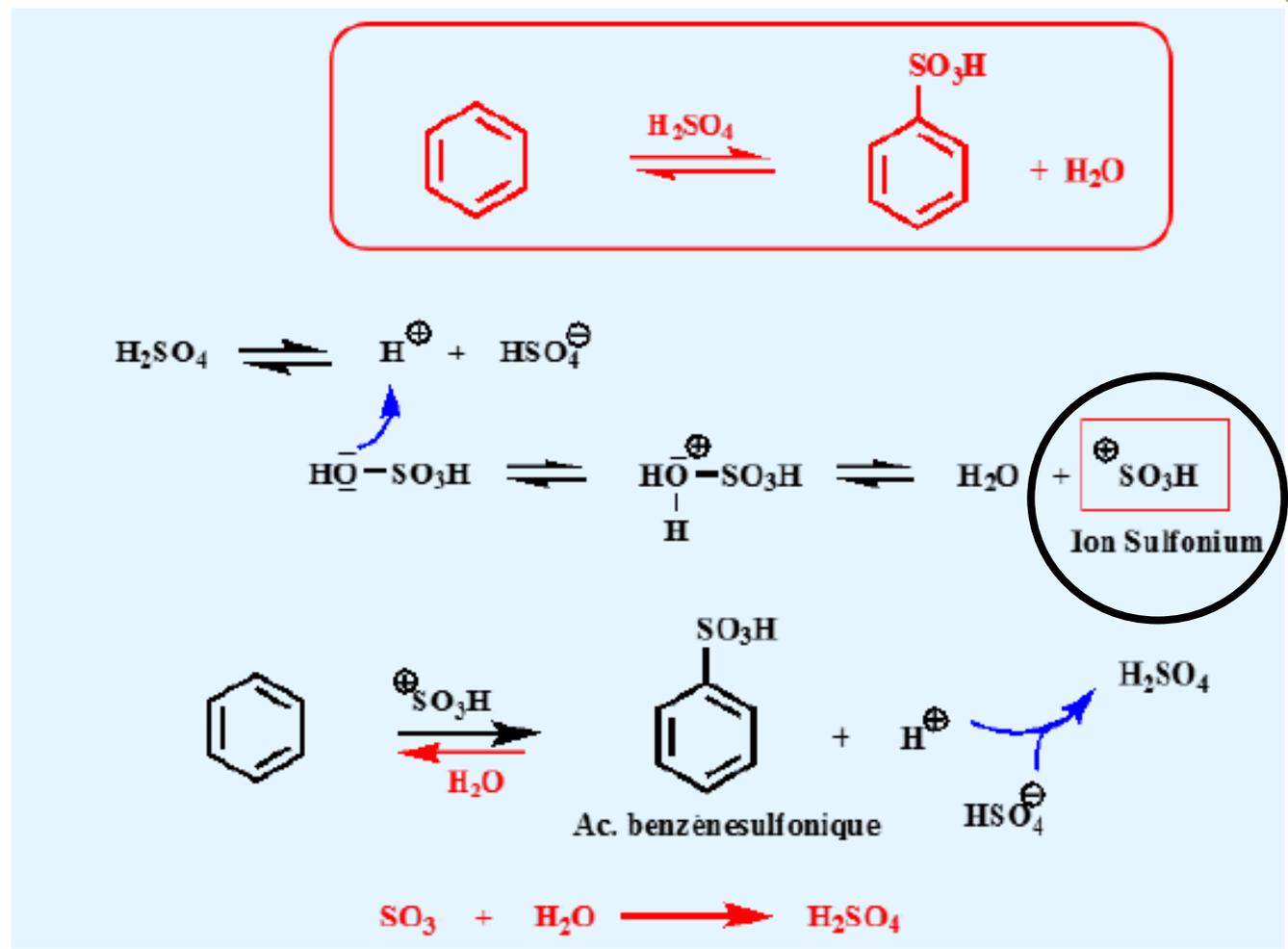
### L'halogénéation



# II. Le benzène

## 2) Les SE

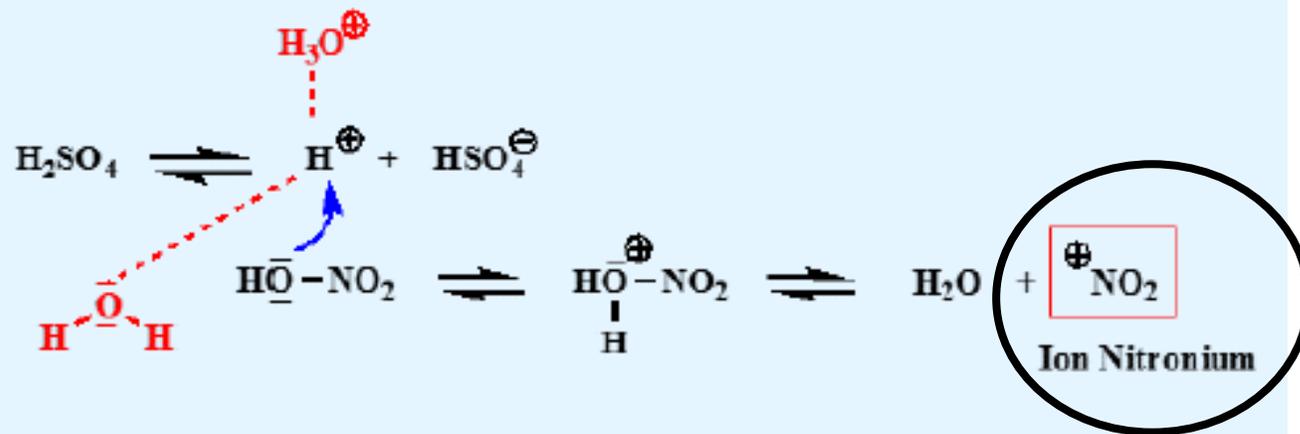
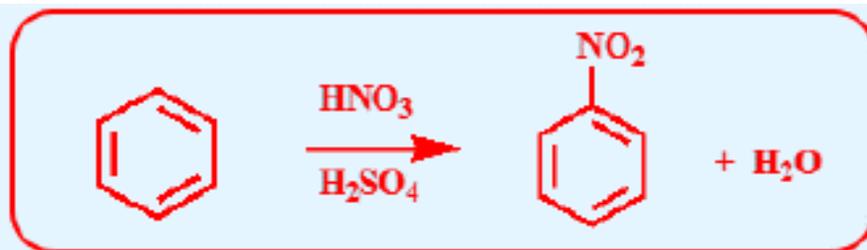
### La sulfonation



# II. Le benzène

## 2) Les SE

### La nitration

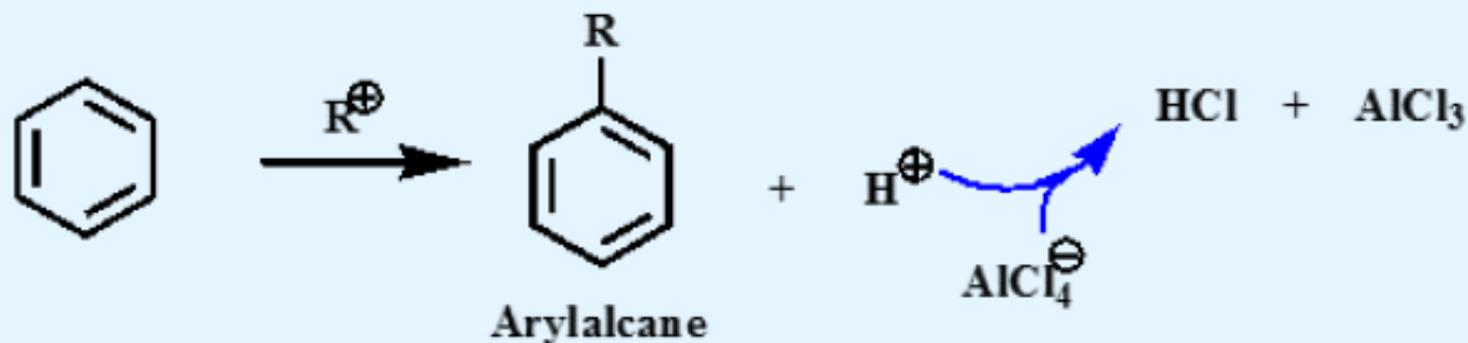
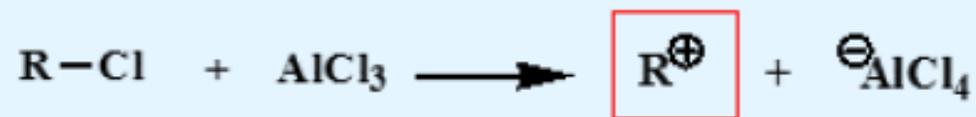
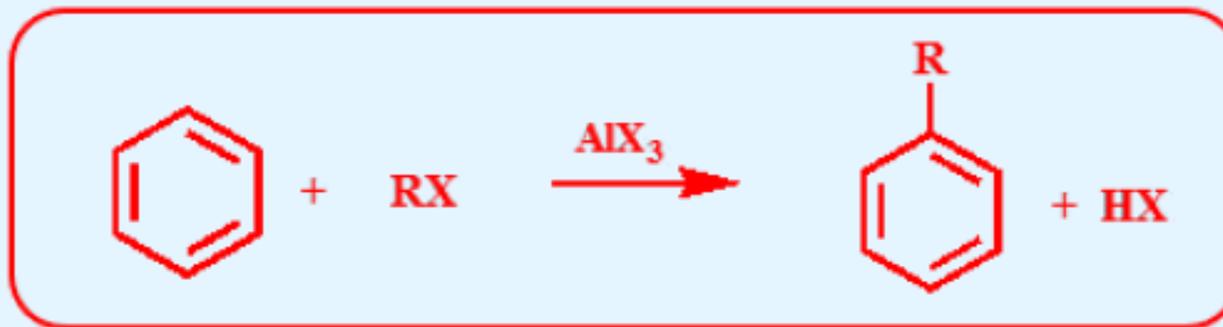


# II. Le benzène

## 2) Les SE

Utilise un acide de Lewis comme catalyseur.

### L'alkylation de Friedel et Craft

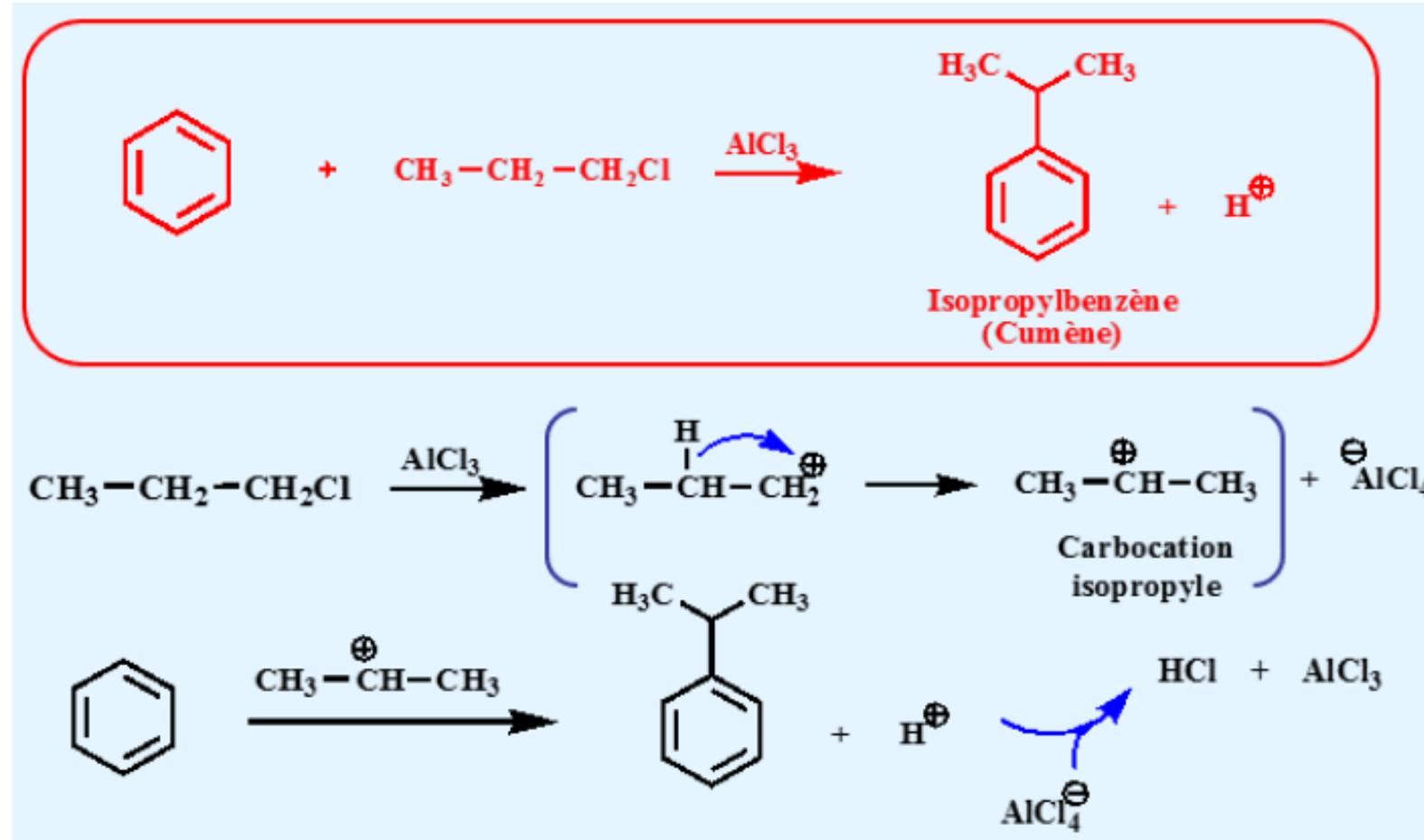


# II. Le benzène

Cas particulier de l'alkylation de F&C: formation du Cumène.

## 2) Les SE

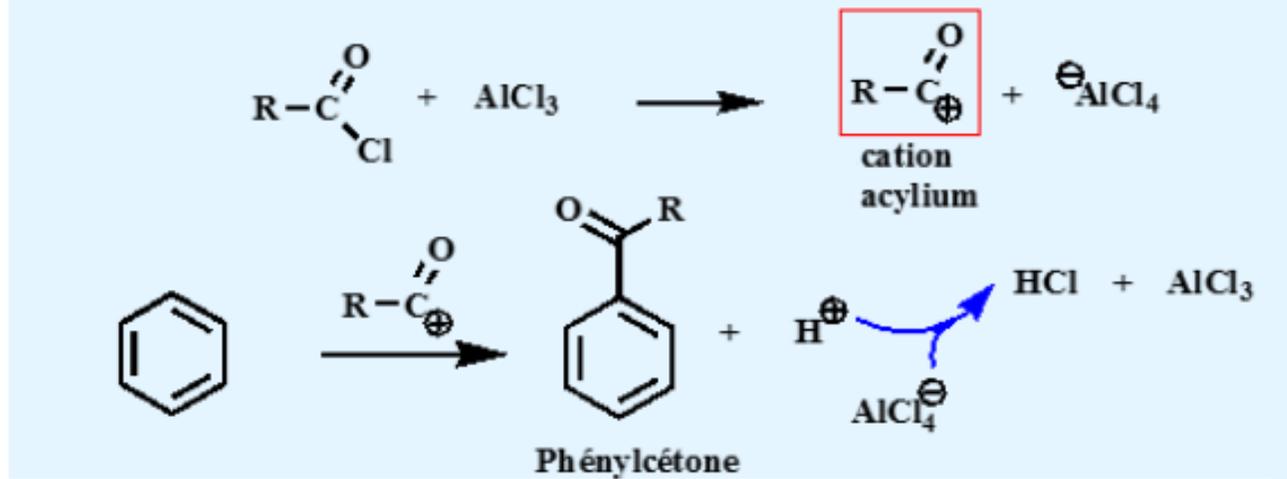
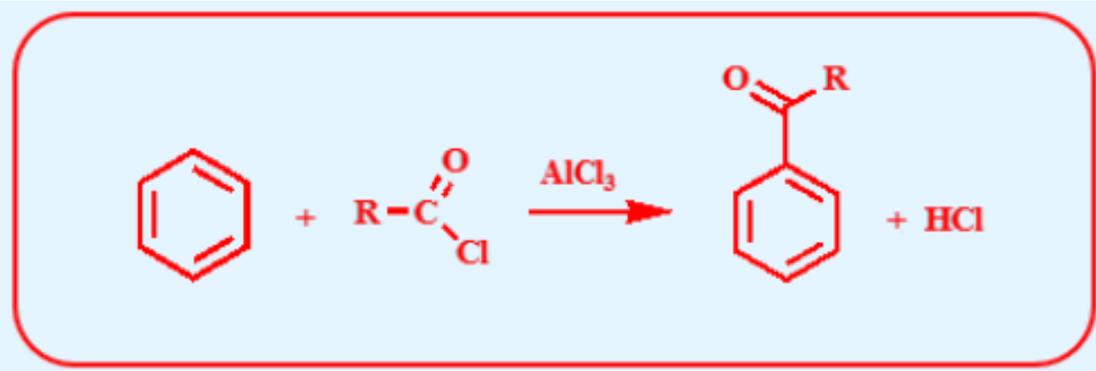
Le premier carbocation formé n'est pas le plus stable, il va donc se réarranger pour former un autre carbocation plus stable, qui va réagir avec le benzène.



# II. Le benzène

## 2) Les SE

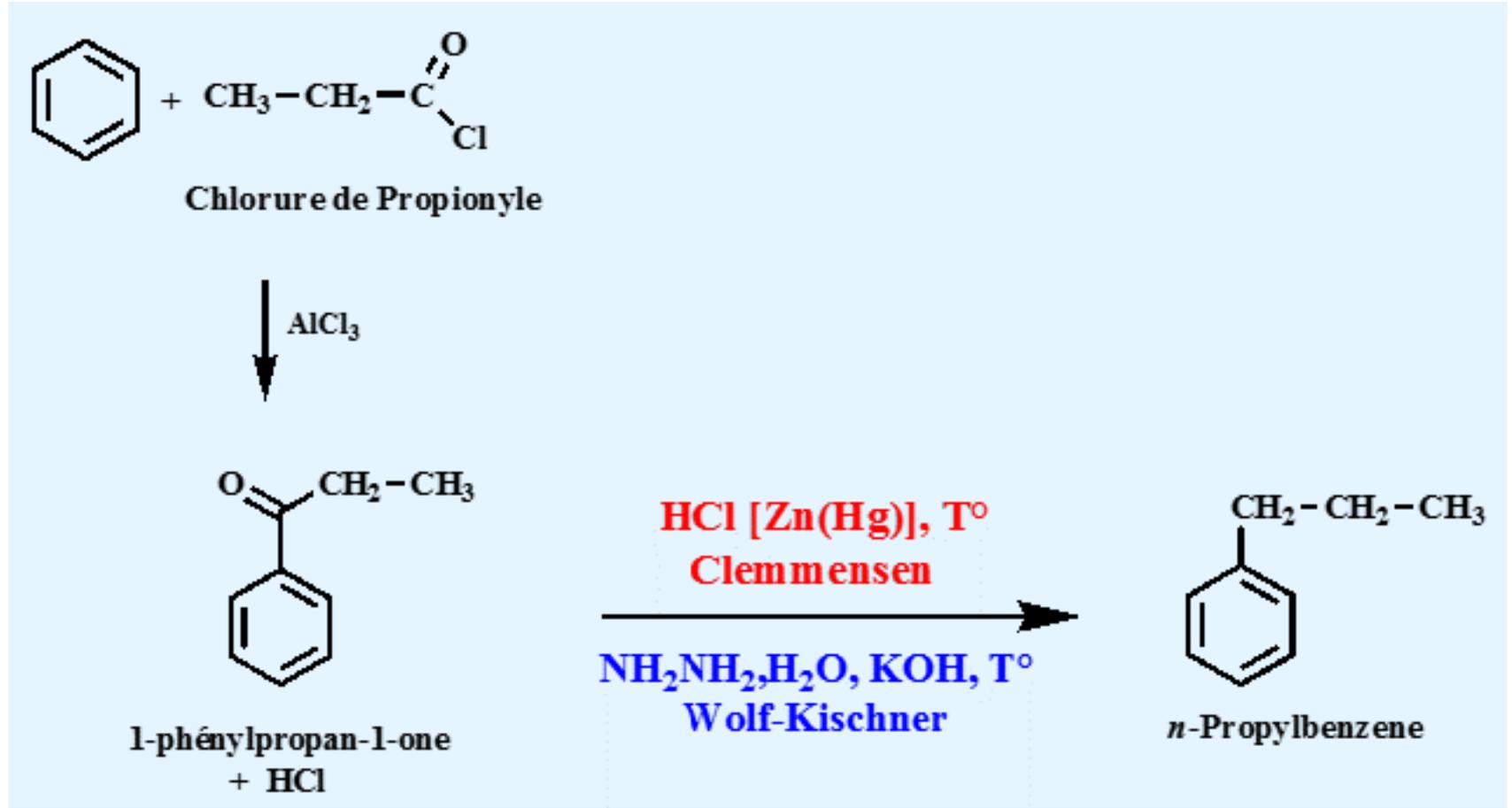
### L'acylation de Friedel et Craft



# II. Le benzène

Intérêt de l'acylation de F&C

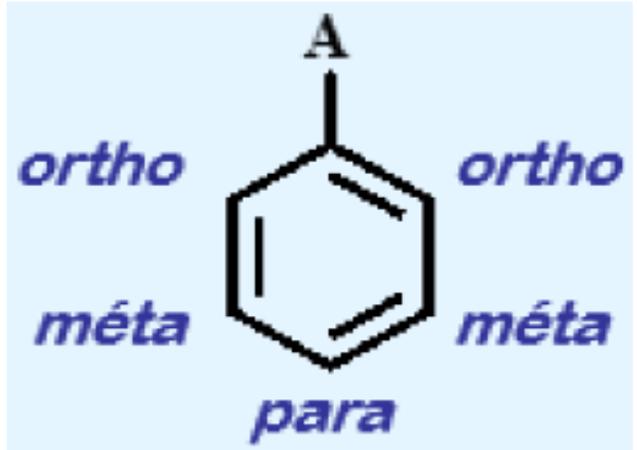
2) Les SE



Mémo: Clemmensen  $\rightarrow$  HCl

# II. Le benzène

Les plurisubstitutions : Règles de Holleman



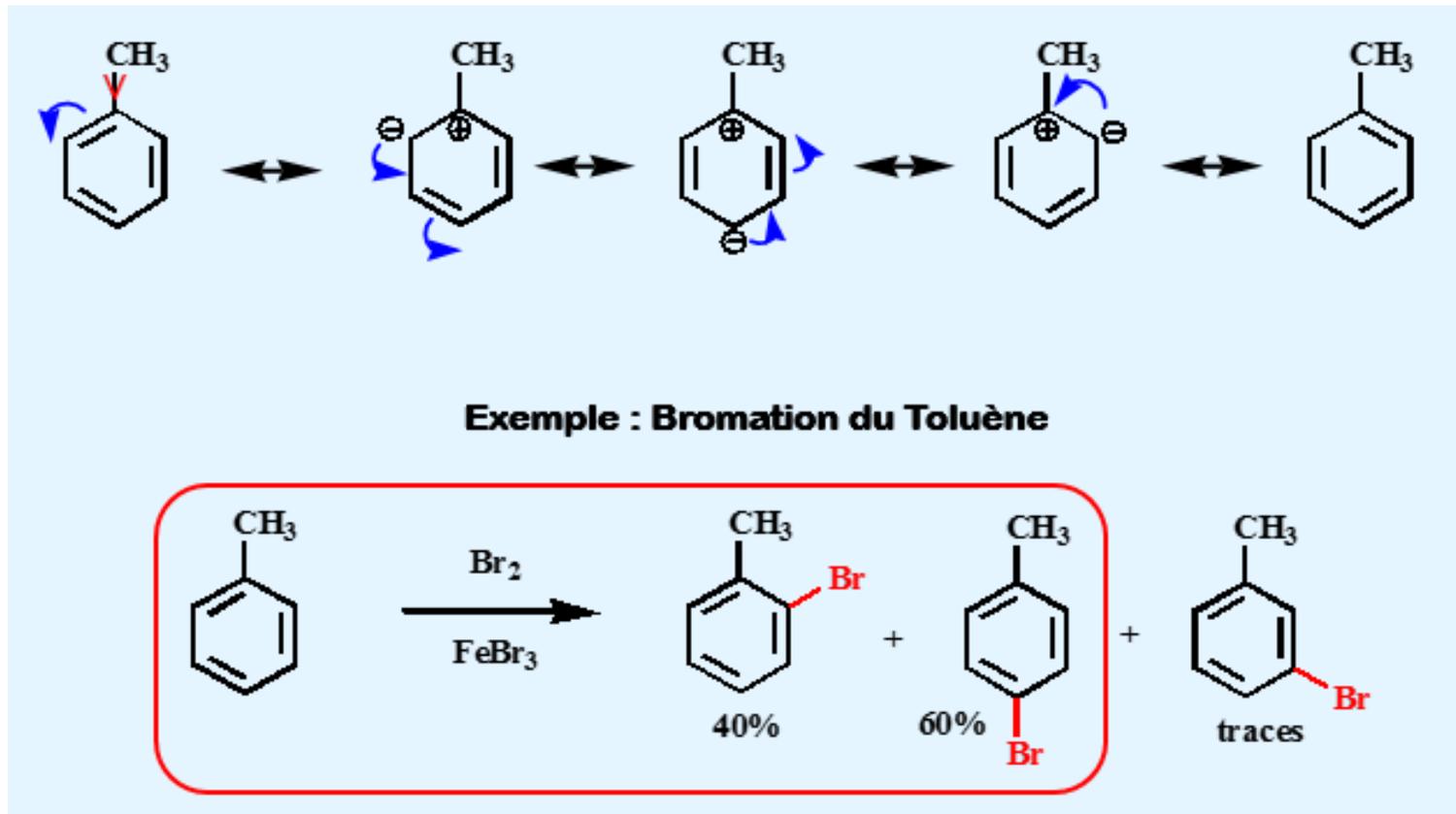
**Règles de Hollemann**

	<i>ortho et para</i> orienteurs	<i>méta</i> orienteurs	
Activants $\oplus$ $\downarrow$ $\ominus$	$\text{--N(H)}_2$ $\text{--N(H)R}$ $\text{--N(R)}_2$ $\text{--}\bar{\text{O}}\text{H}$	$\text{--N}^+(\text{R})_3$ $\text{--N}^+(\text{O})_2$	$\oplus$ $\downarrow$ $\ominus$ Désactivants
	$\text{--}\bar{\text{O}}\text{R}$ $\text{--N(H)C(=O)R}$	$\text{--C}\equiv\text{N}$ $\text{--S(=O)}_2\text{OH}$	
	$\text{--}\bar{\text{R}}$	$\text{--C(=O)R}$ $\text{--C(=O)OR}$ $\text{--C(=O)OH}$	
	$\text{--}\bar{\text{C}}\text{H}_2$ $\text{--}\bar{\text{B}}\text{r}$ $\text{--}\bar{\text{I}}$		

# Le toluène:

*Ortho* et *Para* orienteur

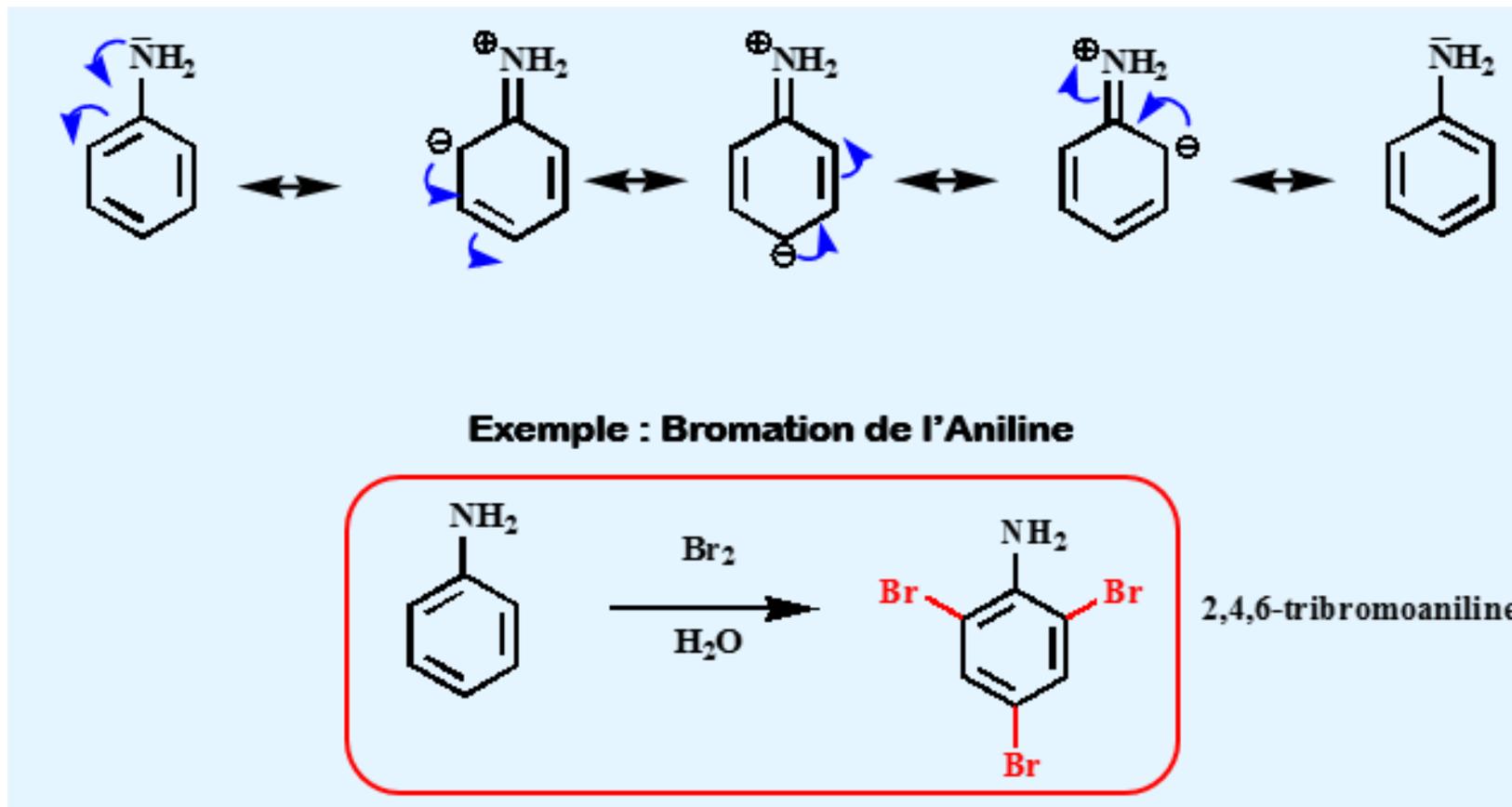
Activant: Electrodonneur par effet inductif (groupement Alkyl)



# L'aniline:

*Ortho* et *Para* orienteur

Activant: Electrodonneur par effet mésomère (groupement Amino)

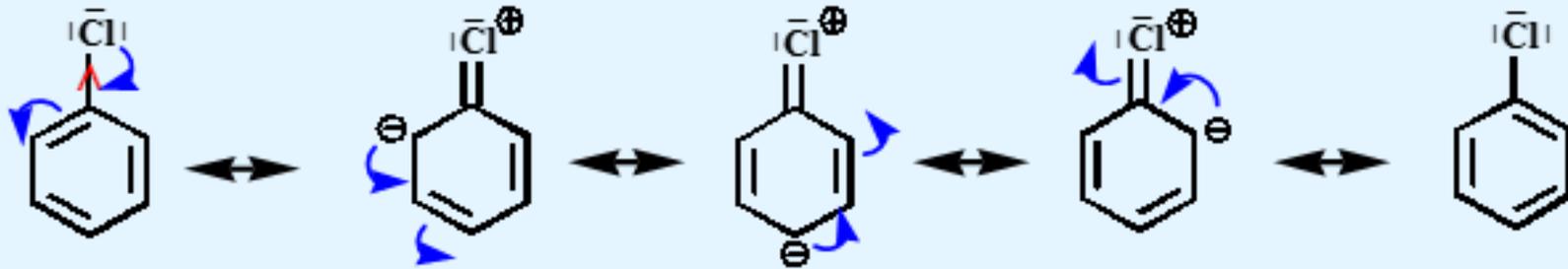


# Le chlorobenzène:

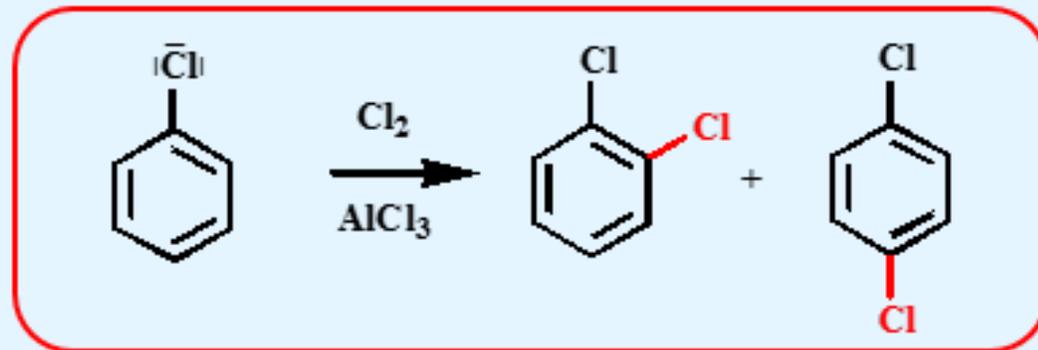
*Ortho* et *Para* orienteur

Désctivant +++ Valable pour TOUS les halogènes

Ils sont E- mais ils ont aussi des dnl qui vont avoir un effet mésomère plus fort que l'effet inductif



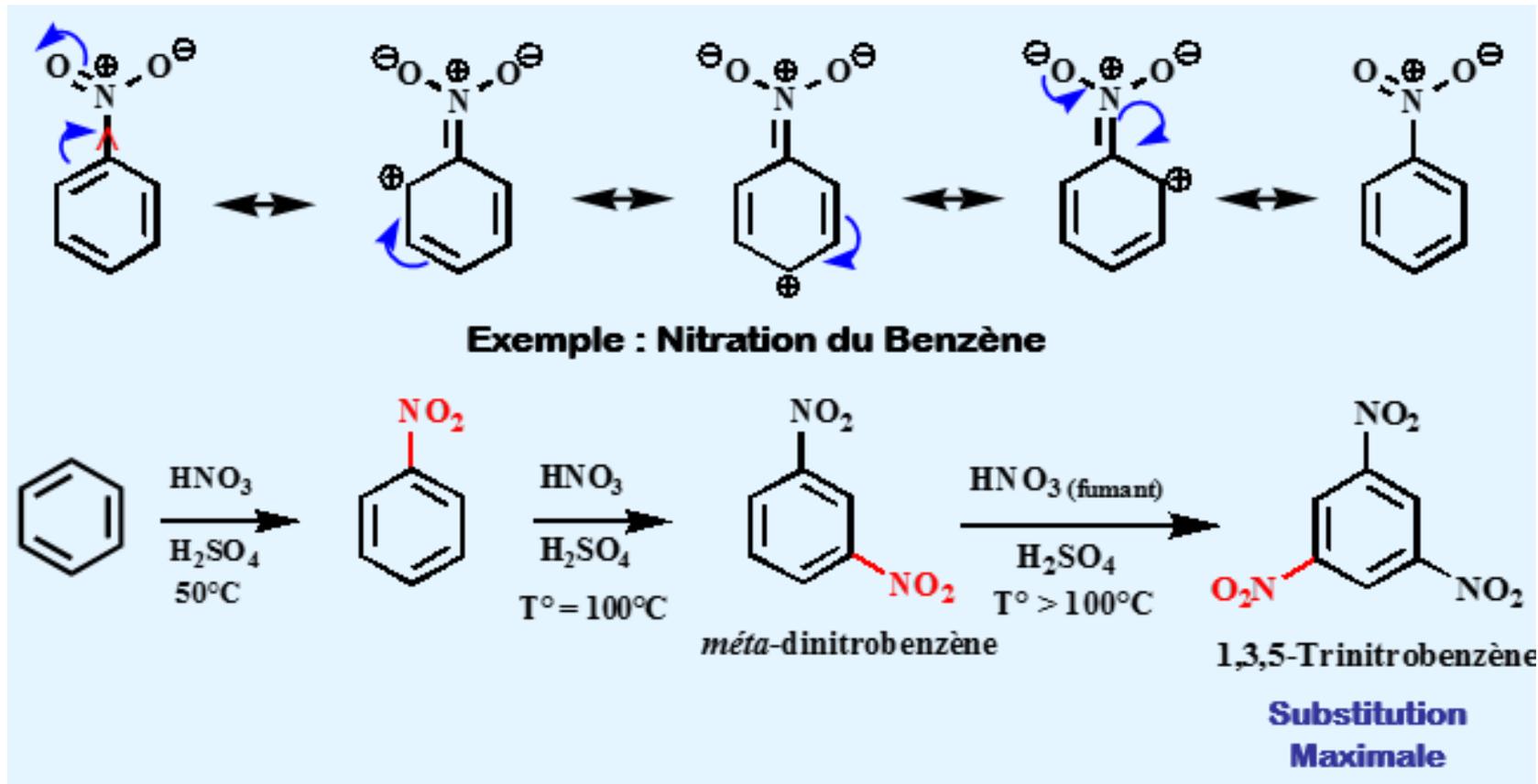
**Exemple : Chloration du Chlorobenzène**



# Le nitrobenzène:

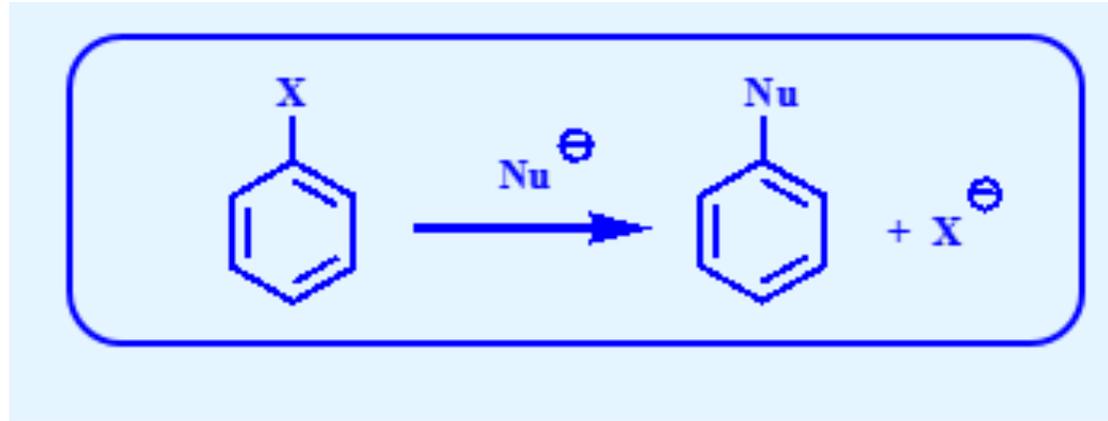
*Méta* orienteur

Désactivant: Electroattracteur par effet mésomère (groupement Nitro)



## II. Le benzène

### 3) Les SN



- Elles gardent l'aromaticité.
- Elles sont difficiles car le benzène est lui aussi nucléophile.
- Mais elles sont possibles sous certaines conditions

#### 2 mécanismes possibles:

- Substitution nucléophile sur aromatique (S<sub>N</sub>Ar)
- Elimination-Addition (EA)

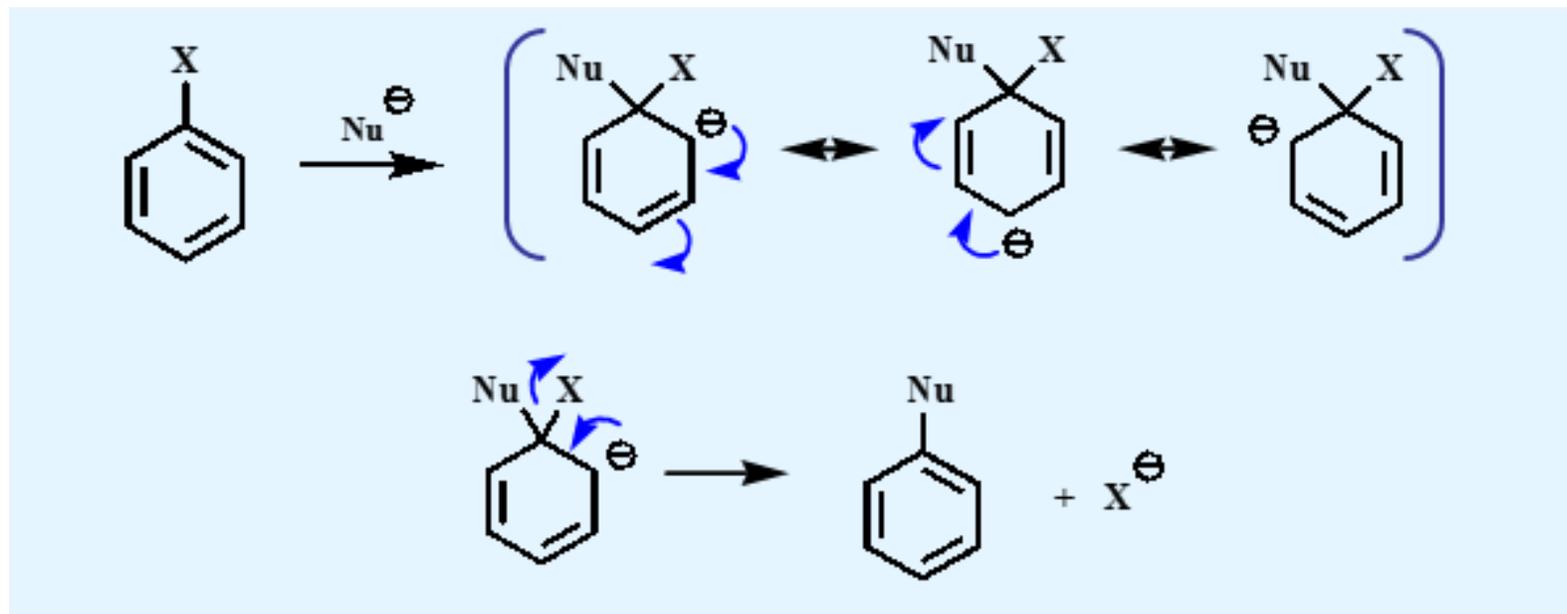
# II. Le benzène

## 3) Les SN

### Le mécanisme de la S<sub>N</sub>Ar

X = Halogène

Difficile car le carbone est **très peu électropositif** à cause de la mésomérie (effet +M).



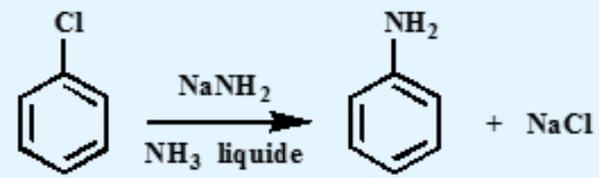
# II. Le benzène

## 3) Les SN

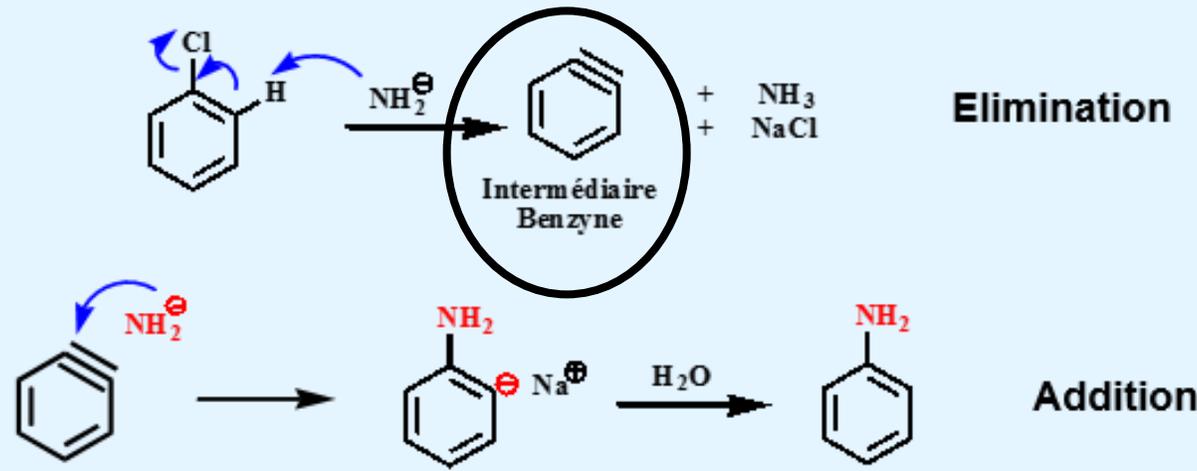
Besoin d'une base forte qui va arracher l'hydrogène  
→ intermédiaire benzyne +++

NH<sub>2</sub> va jouer le rôle de base et de Nucléophile.

### Le mécanisme de l'EA



#### Bilan : Substitution (Elimination + Addition)



## II. Le benzène

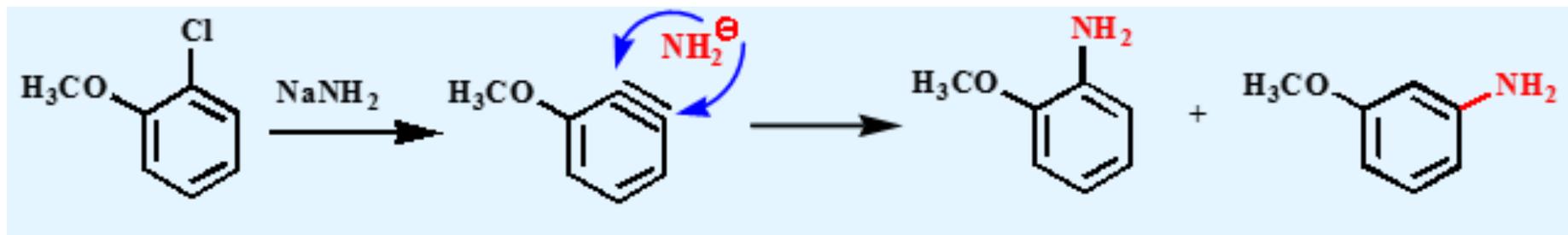
### 3) Les SN

Et s'il y a compétition entre S<sub>N</sub>Ar et EA ?

Halogène non-activé + base forte  
Halogène activé et base plus faible

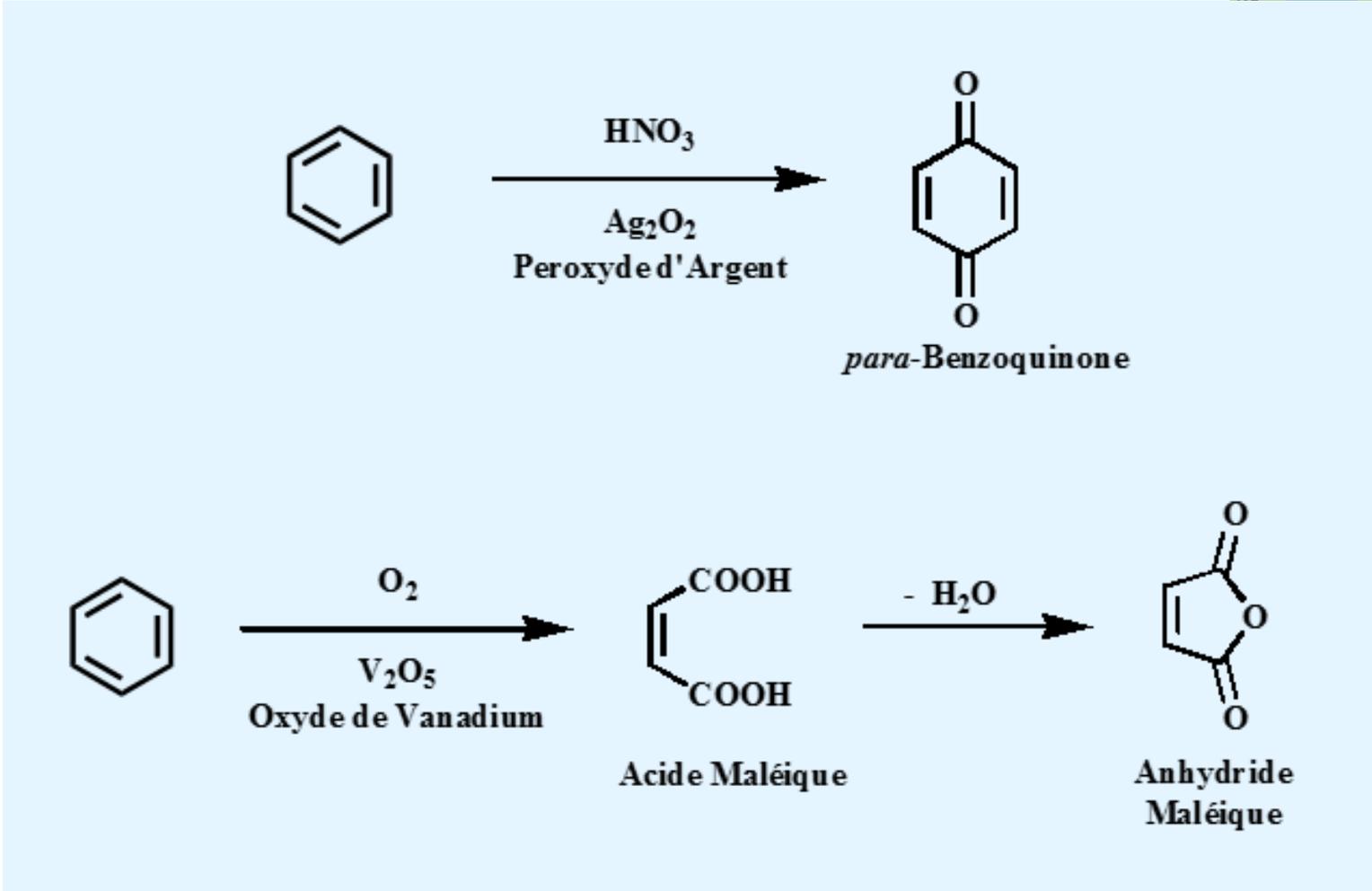
EA  
S<sub>N</sub>Ar

Le chauffage ( $\Delta$ ) favorise l'EA

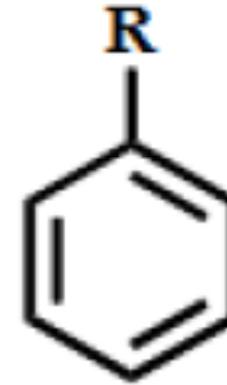


# II. Le benzène

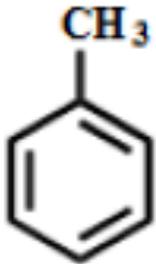
## 4) Les Oxydations



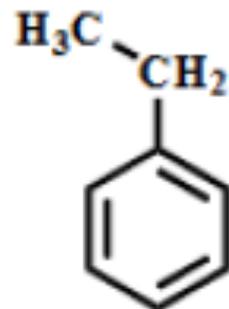
# III. Arylalcane ou alkylbenzènes



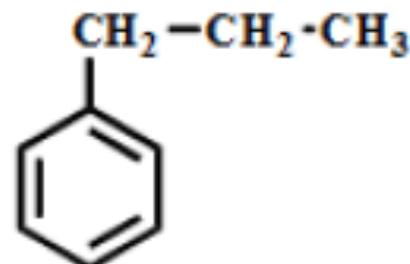
## Nomenclature



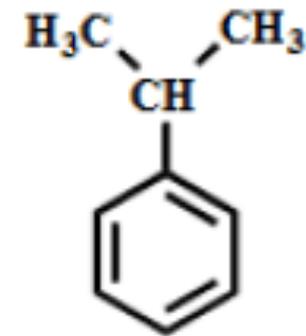
méthylbenzène  
**Toluène**



éthylbenzène



propylbenzène



isopropylbenzène  
**Cumène**

# III. Arylalcane ou alkylbenzènes

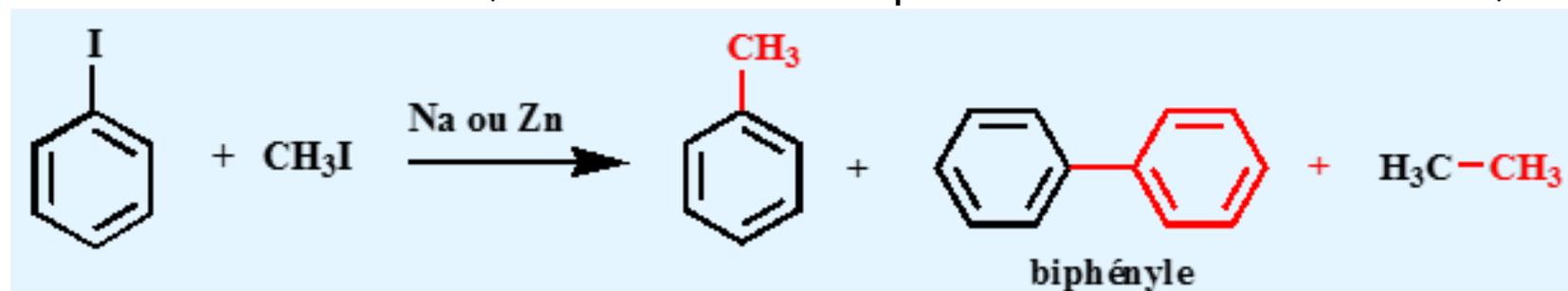
## 1) Préparation

### Réaction de Wurtz



### Réaction de Fittig

(variante aromatique de la réaction de Wurtz)

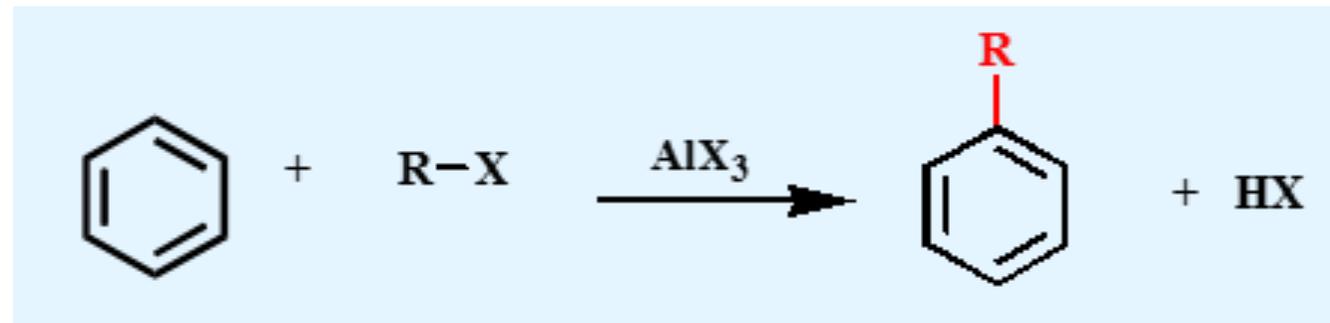


Il y a un problème : on forme **plusieurs produits**, la réaction n'est pas très sélective +++

# III. Arylalcane ou alkylbenzènes

## 1) Préparation

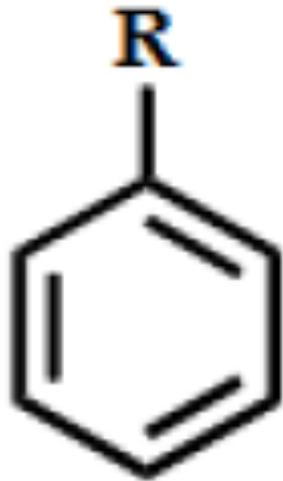
### Réaction de Friedel et Craft



Elle est **beaucoup plus utilisée** en raison de son efficacité (meilleure sélectivité)

# III. Arylalcane ou alkylbenzènes

## 2) Propriétés chimiques



De la chaine latérale: pourra être le lieu de réactions

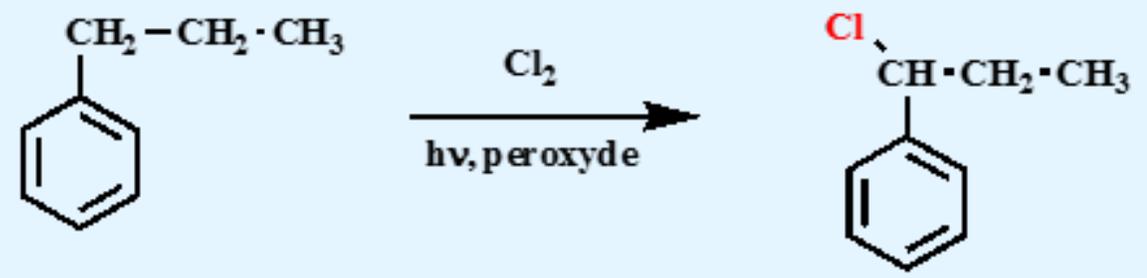
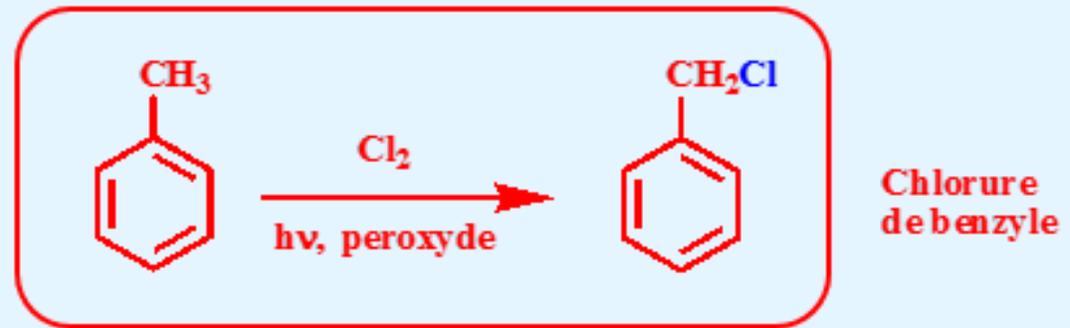


Du noyau aromatique: va permettre les substitutions en ortho/para ou méta en fonction de son activation ou non

# III. Arylalcane ou alkylbenzènes

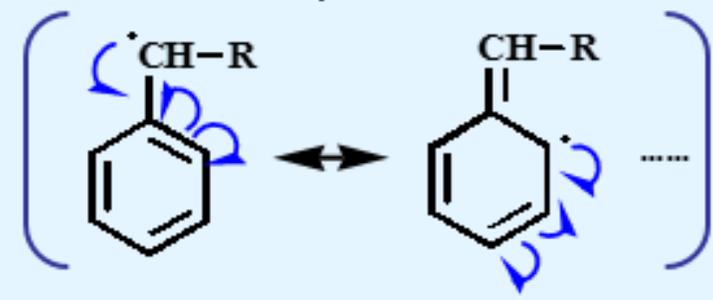
## 2) Propriétés chimiques

L'halogénéation radicalaire



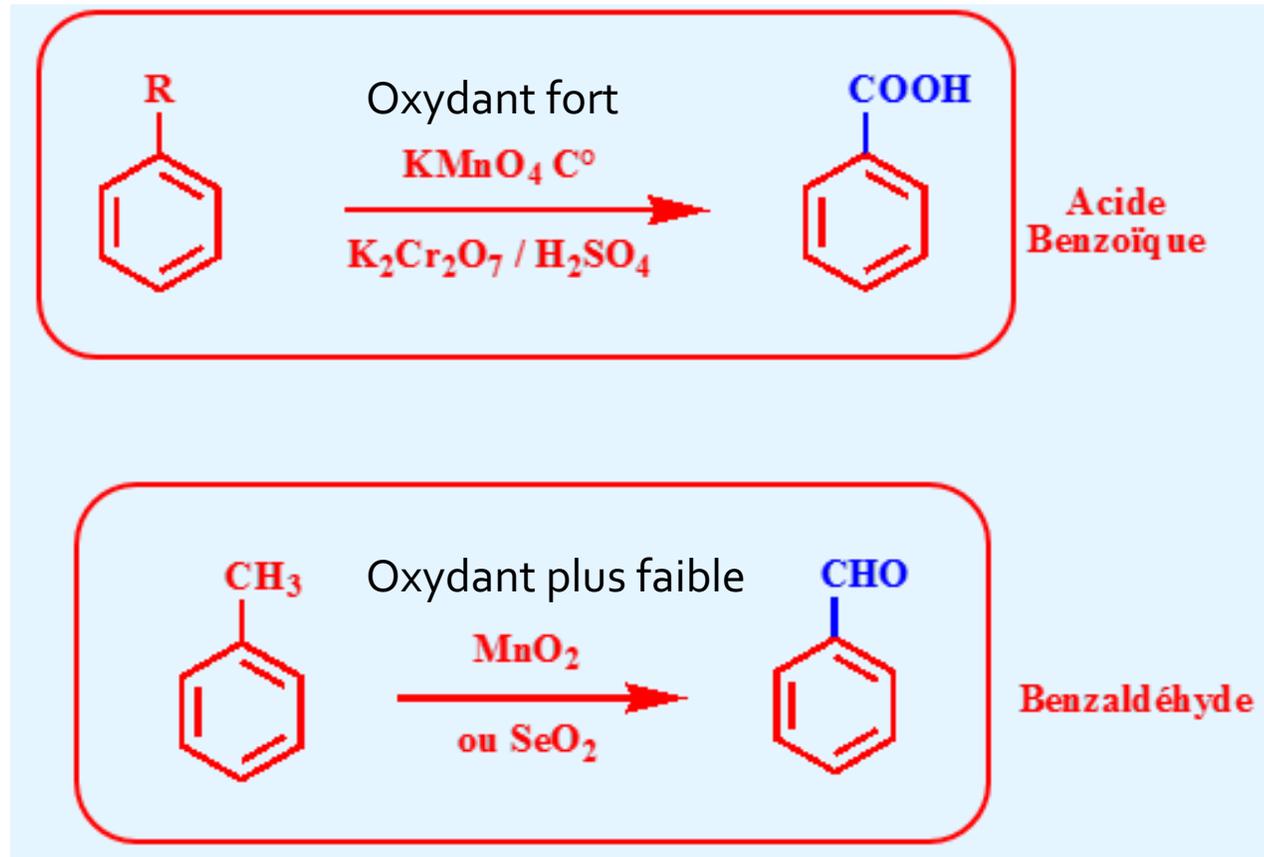
**Position Benzylique favorisée**

**Radical intermédiaire stabilisé par mésomérie**



# III. Arylalcane ou alkylbenzènes

## 2) Propriétés chimiques



# QCM



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

- A) Le groupement Nitro ( $-\text{NO}_2$ ) est ortho/para orienteur désactivant
- B) Le groupement  $-\text{Br}$  est ortho/para orienteur désactivant
- C) Le groupement Amine ( $-\text{NH}_2$ ) est méta orienteur désactivant
- D) Le groupement Méthyl ( $-\text{CH}_3$ ) est ortho/para orienteur activant
- E) Les proposition A,B,C et D sont fausses

# QCM



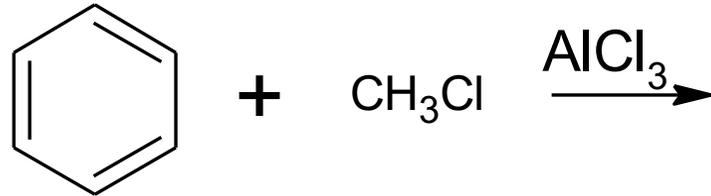
1) A propos de la règle de Holleman, donnez la (les) proposition(s) vraie(s):

- A) Le groupement Nitro (-NO<sub>2</sub>) est ortho/para orienteur désactivant
- B) Le groupement -Br est ortho/para orienteur désactivant
- C) Le groupement Amine (-NH<sub>2</sub>) est méta orienteur désactivant
- D) Le groupement Méthyl (-CH<sub>3</sub>) est ortho/para orienteur activant
- E) Les proposition A,B,C et D sont fausses

BD

# QCM

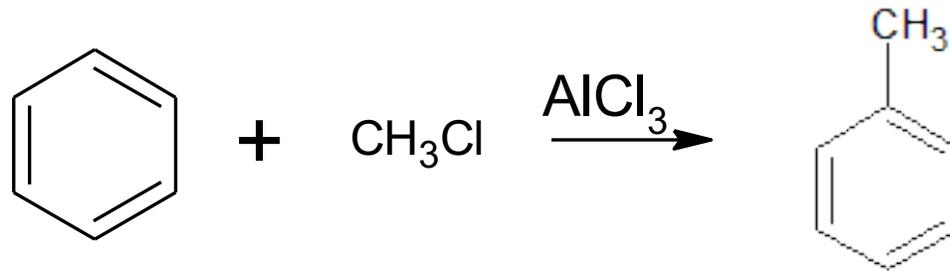
2) A propos de cette réaction, donnez la (les) proposition(s) vraie(s):



- A) C'est une acylation de Friedel et Craft
- B) C'est une réaction radicalaire
- C) Le produit formé est le chlorobenzène
- D) Le produit formé est le toluène
- 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) C'est une acylation de Friedel et Craft → !/ Alkylation
- B) C'est une réaction radicalaire
- C) Le produit formé est le chlorobenzène
- D) Le produit formé est le toluène **D**
- E) Les proposition A,B,C et D sont fausses

# QCM



1) A propos des Substitutions Nucléophiles sur les dérivés aromatiques, donnez la (les) proposition(s) vraie(s):

- A) La  $S_NAr$  passe par un intermédiaire benzène
- B) Le chauffage favorise les  $S_NAr$
- C) Les Substitutions Nucléophiles entraînent une perte d'aromaticité
- D) Les  $S_N$  se font facilement sur les noyaux aromatiques
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

# QCM



1) A propos des Substitutions Nucléophiles sur les dérivés aromatiques, donnez la (les) proposition(s) vraie(s):

- A) La  $S_NAr$  passe par un intermédiaire benzène  $\rightarrow$  c'est l'EA !
- B) Le chauffage favorise les  $S_NAr$   $\rightarrow$  c'est l'EA aussi
- C) Les Substitutions Nucléophiles entraînent une perte d'aromaticité
- D) Les  $S_N$  se font facilement sur les noyaux aromatiques
- E) Les proposition A,B,C et D sont fausses **E**