

TUT' RENTRÉE UE 15

Nachos et Hyper'ion

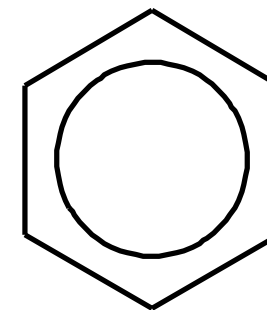
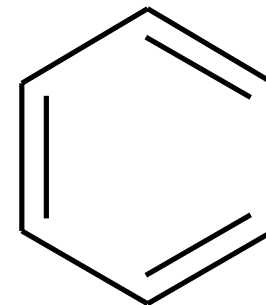
Plan du cours

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

I. Structure chimique

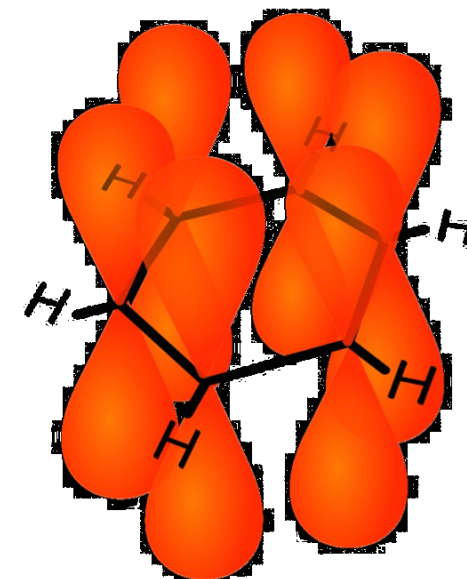
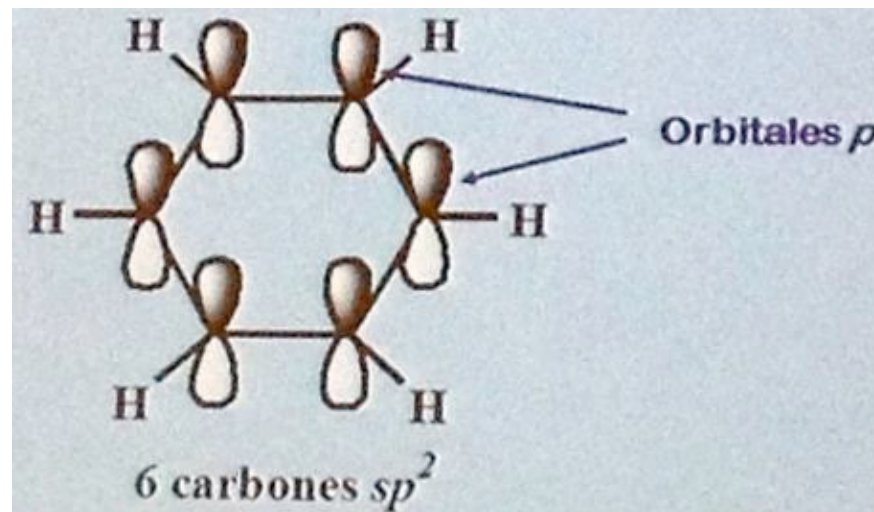
Benzène:

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



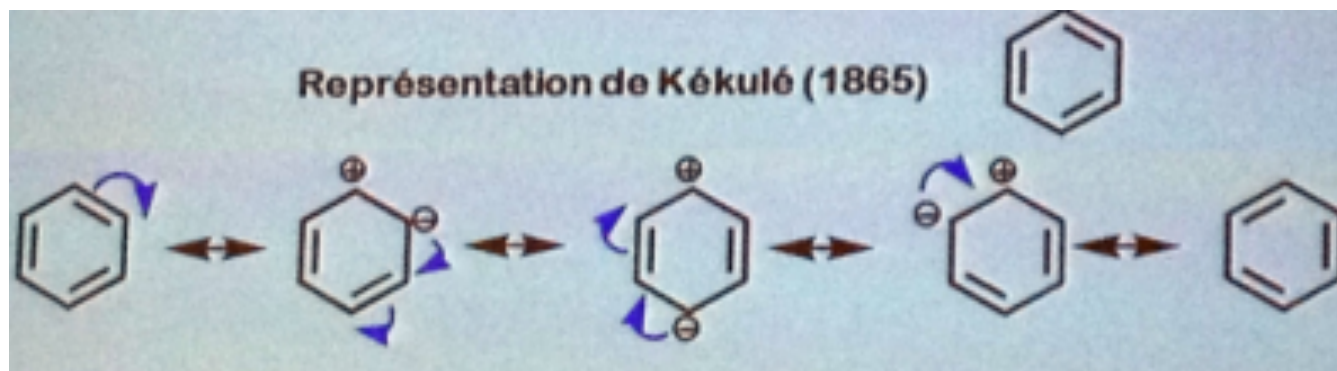
Tous les carbones du benzène sont hybridés Sp^2 et réalisent 4 liaisons :

- 3 OA sp^2 formant les liaisons σ
- 1 OA p pure formant la liaison π



I. Structure chimique

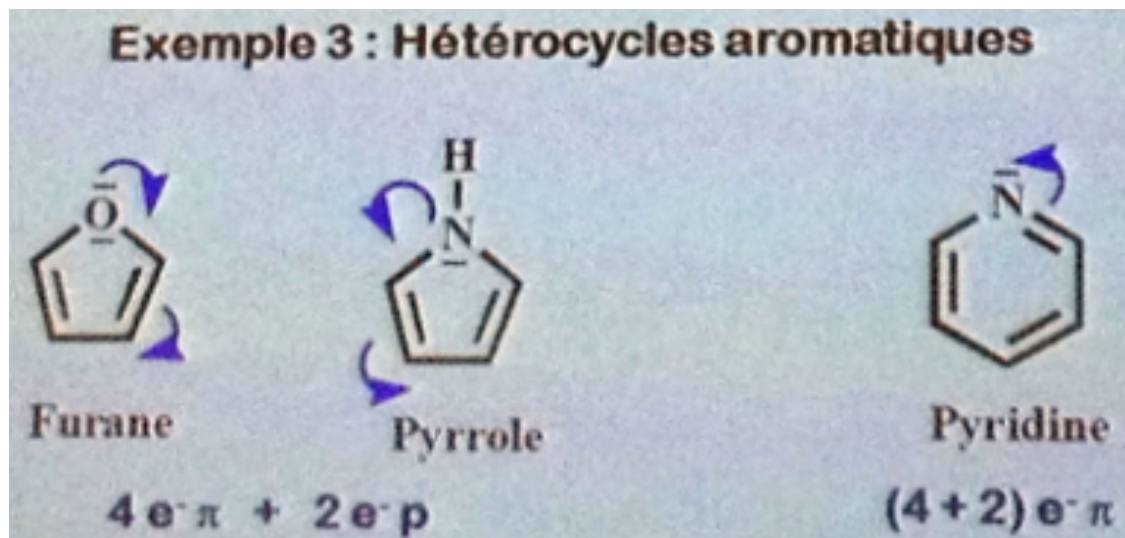
La représentation de Kékulé permet de mettre en évidence plusieurs formes mésomères du benzène.



I. Structure chimique

Conditions pour qu'un composé soit aromatique:

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



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



II. Le benzène

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

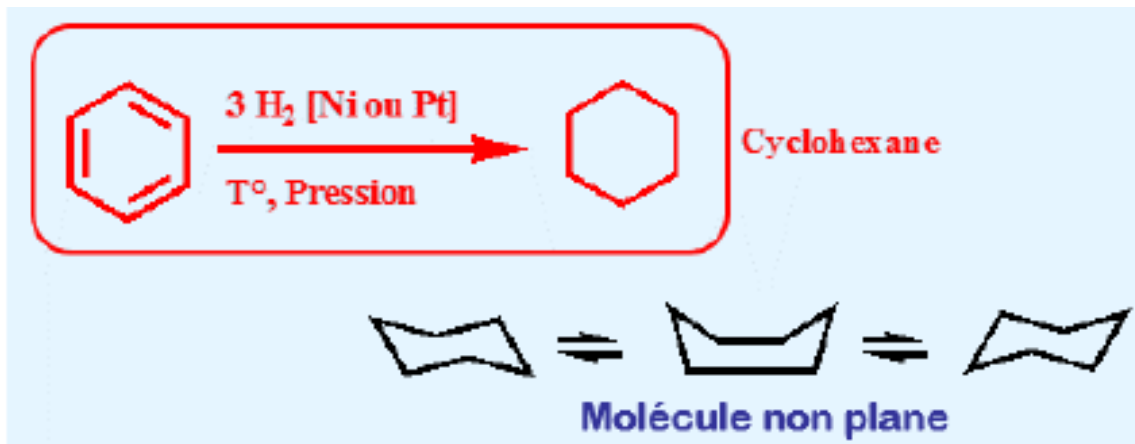
Il peut donc faire des:

- 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 S_NAr soit par Elimination-Addition.
- Oxydation: avec ou sans perte d'aromaticité.

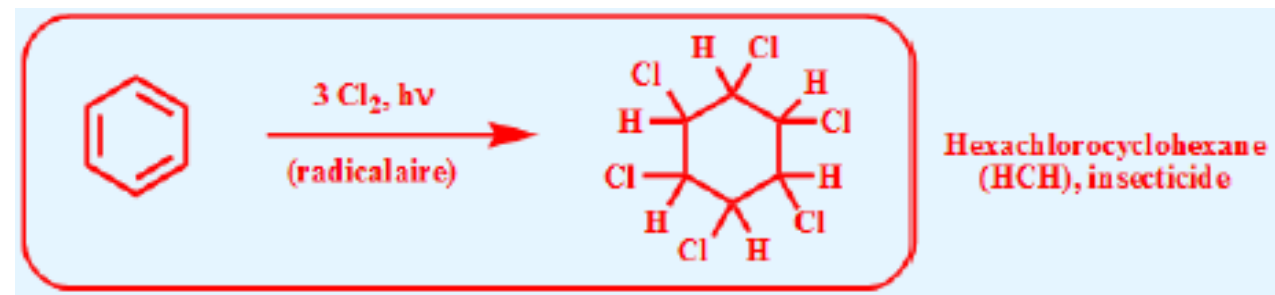
II. Le benzène

1) Les additions

Hydrogénation



Halogénéation

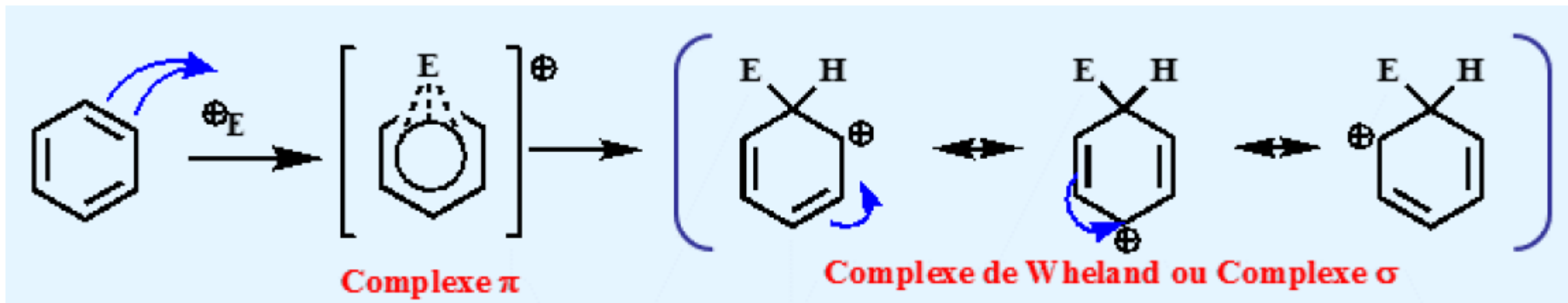


II. Le benzène

2) Les SE

Se font selon 3 étapes:

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



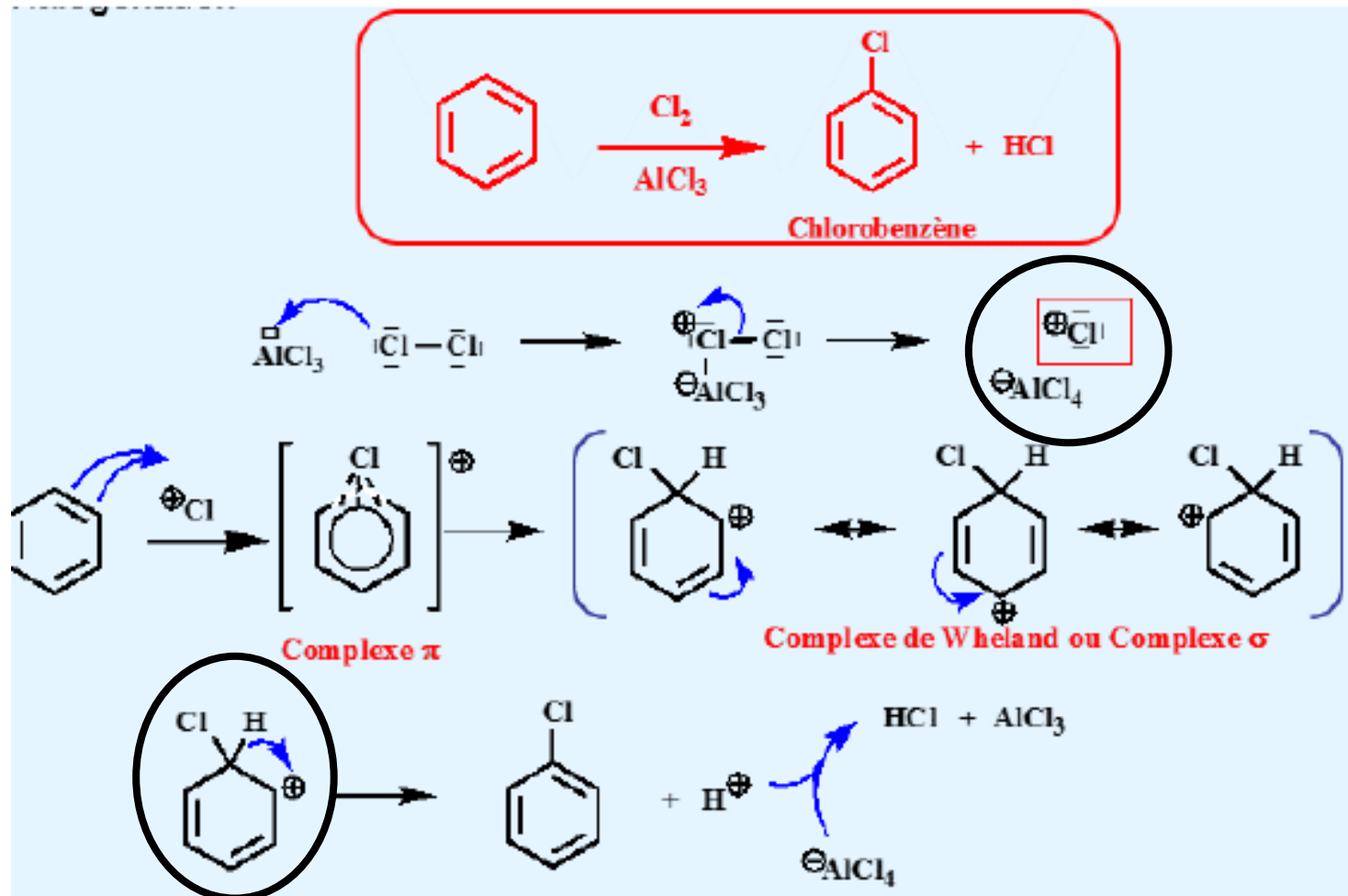
II. Le benzène

2) Les SE

2 étapes importantes :

- Génération de l'électrophile
- Régénération de l'aromaticité

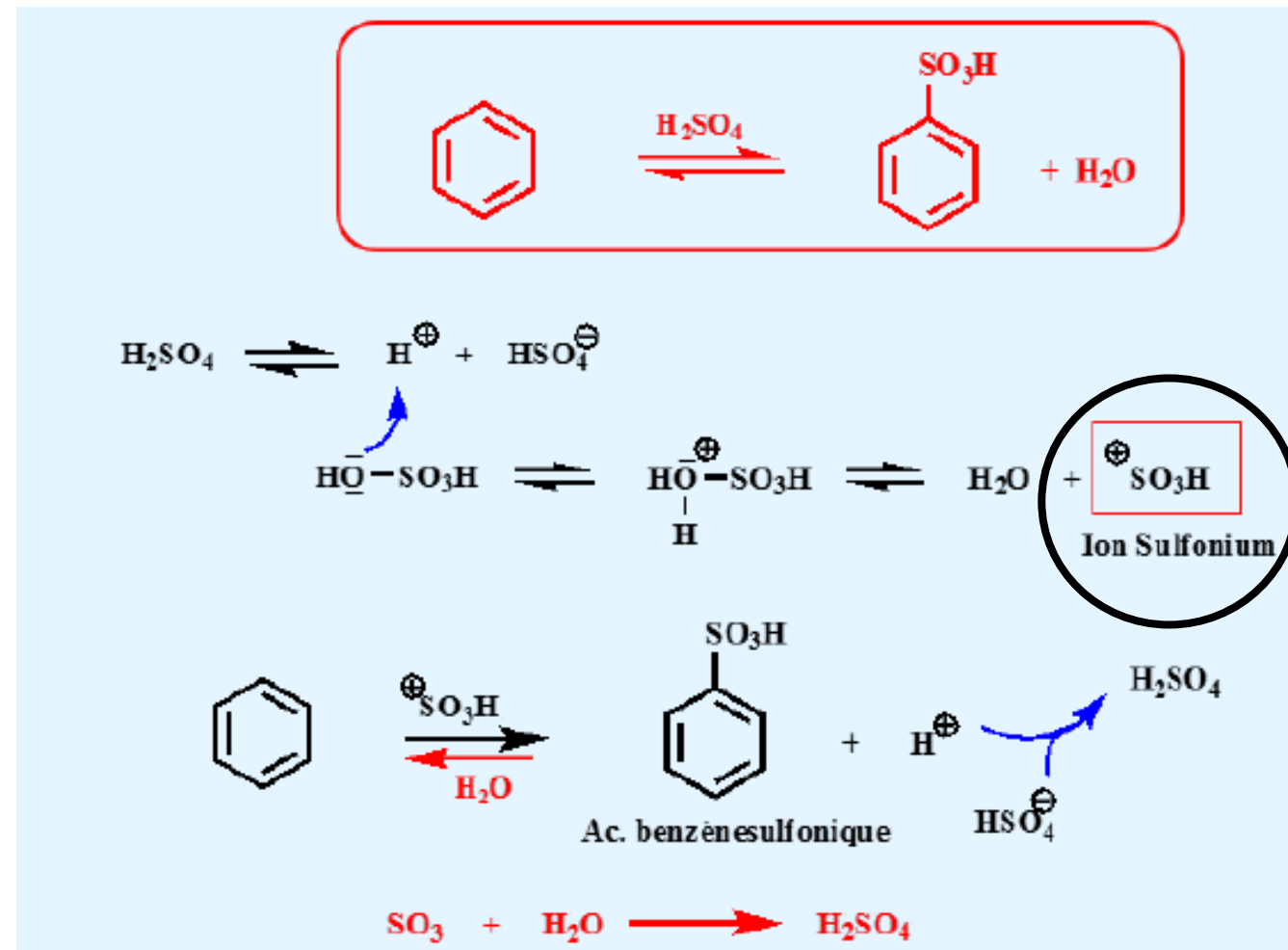
L'halogénéation



II. Le benzène

2) Les SE

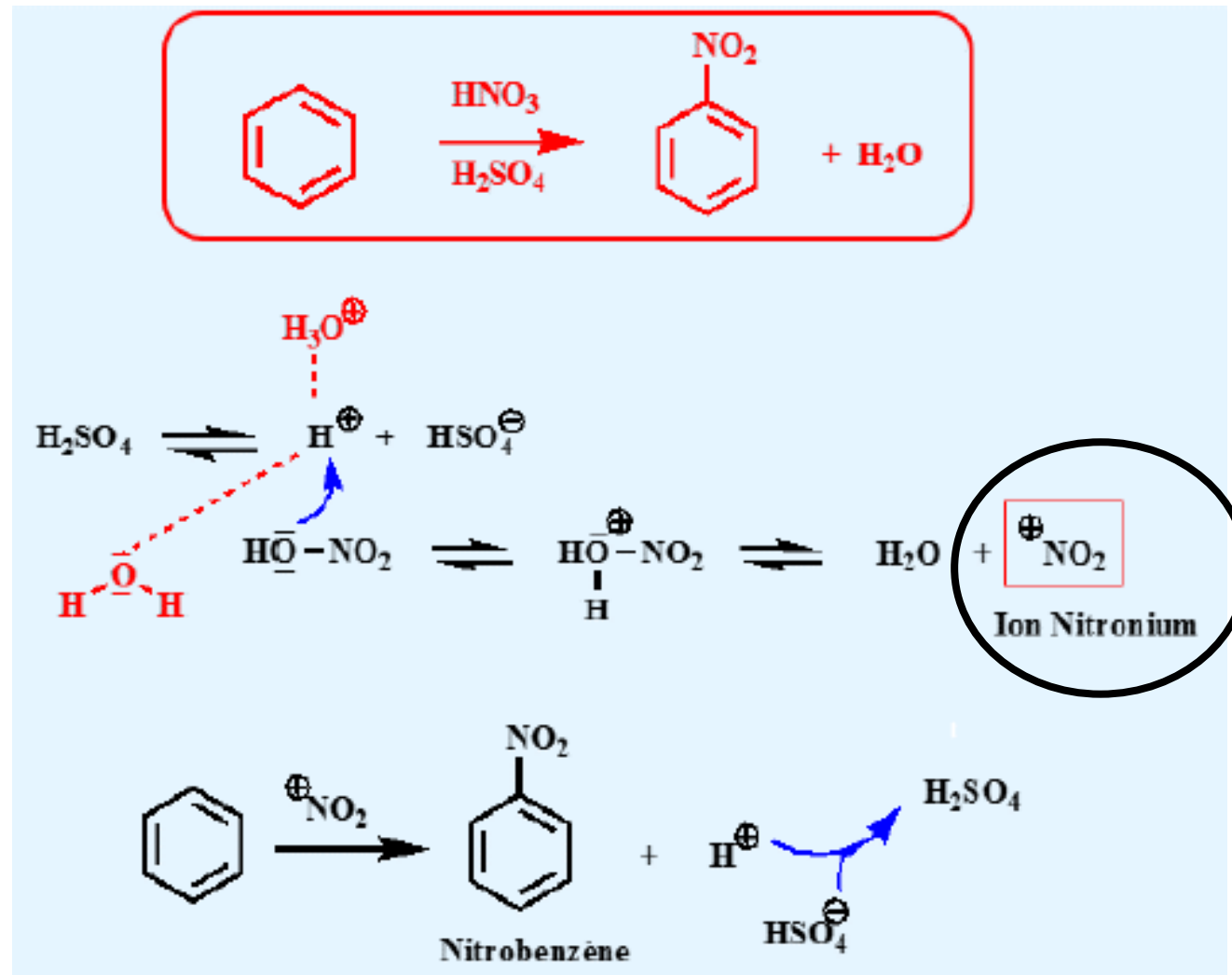
La sulfonation



II. Le benzène

2) Les SE

La nitration

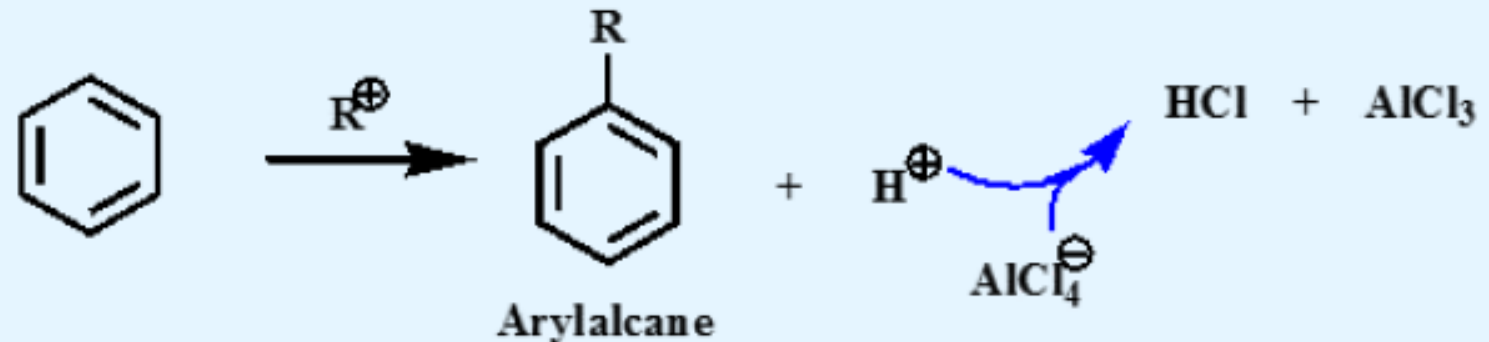
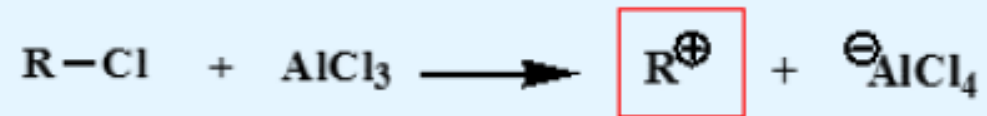
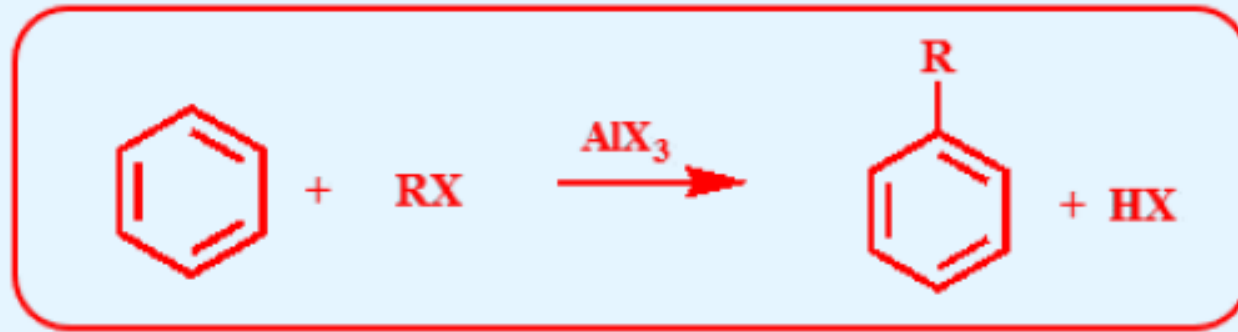


II. Le benzène

2) Les SE

Utilise un acide de Lewis
comme catalyseur.

L'alkylation de Friedel et Craft

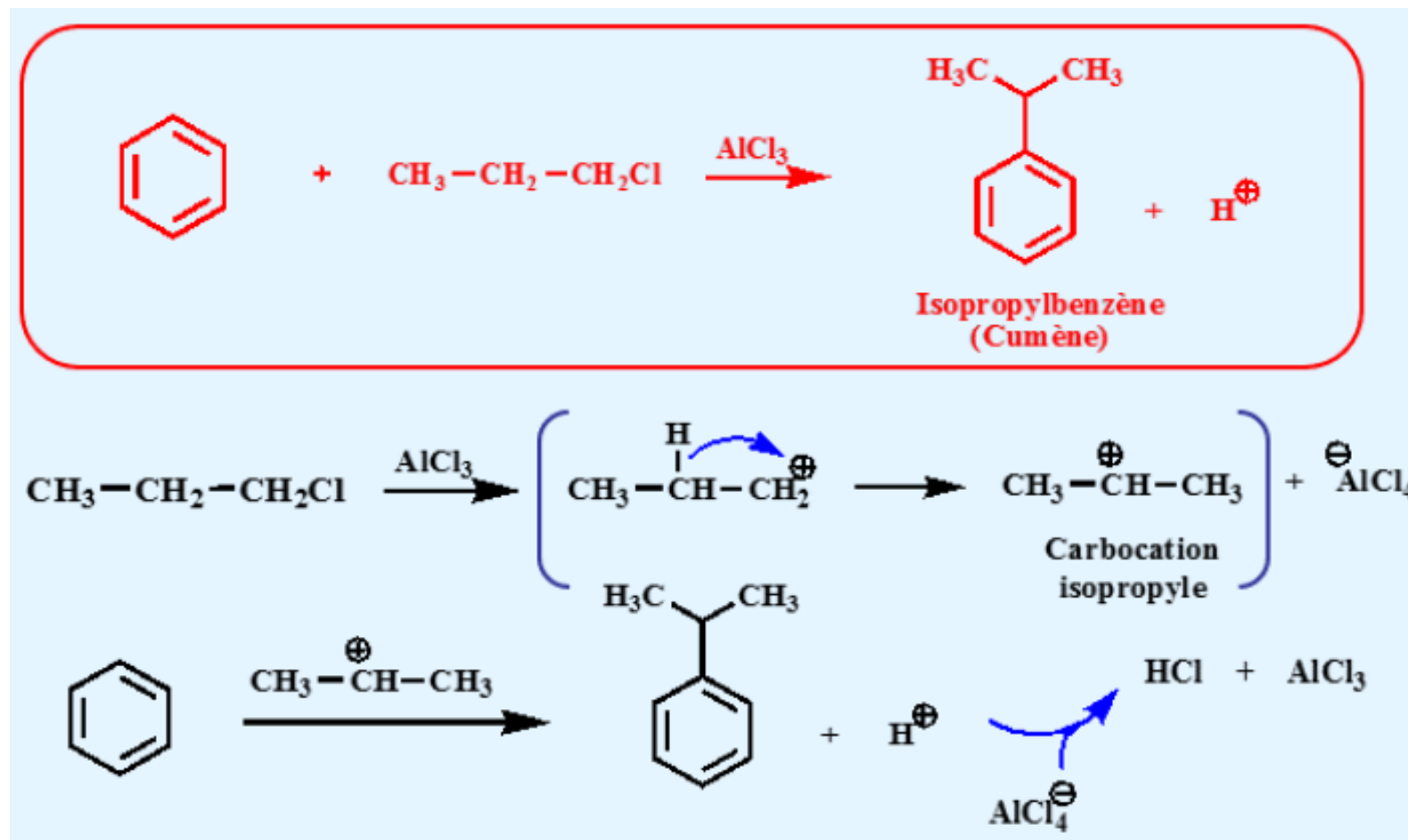


II. Le benzène

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

2) Les SE

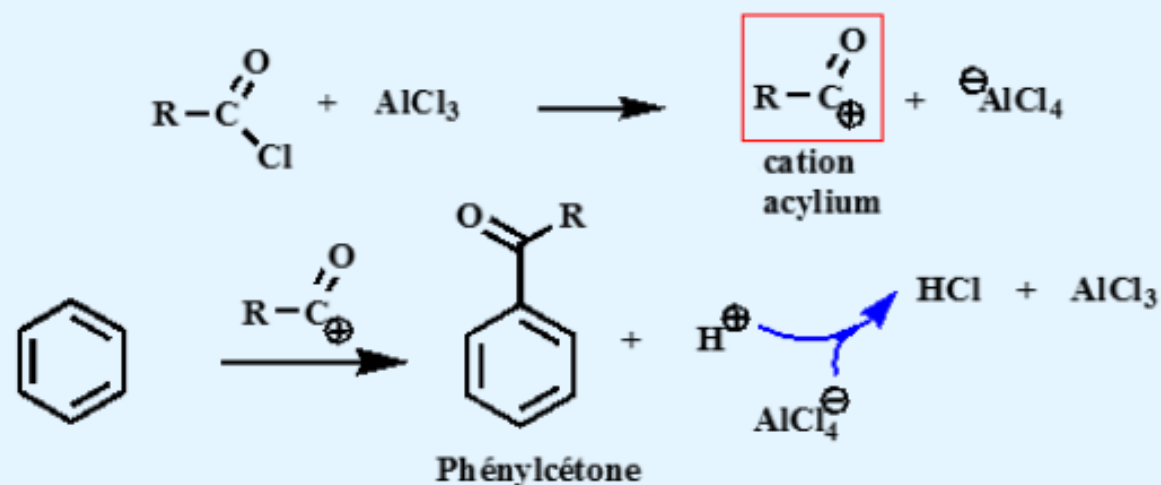
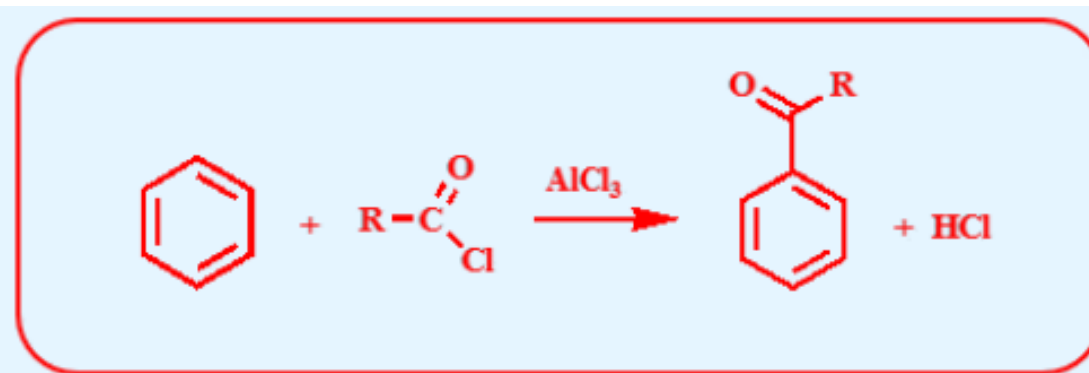
Le premier carbocation formé n'est pas le plus stable, il va donc se réarranger pour former un autre carbocation plus stable, qui va réagir avec le benzène.



II. Le benzène

2) Les SE

L'acylation de Friedel et Craft

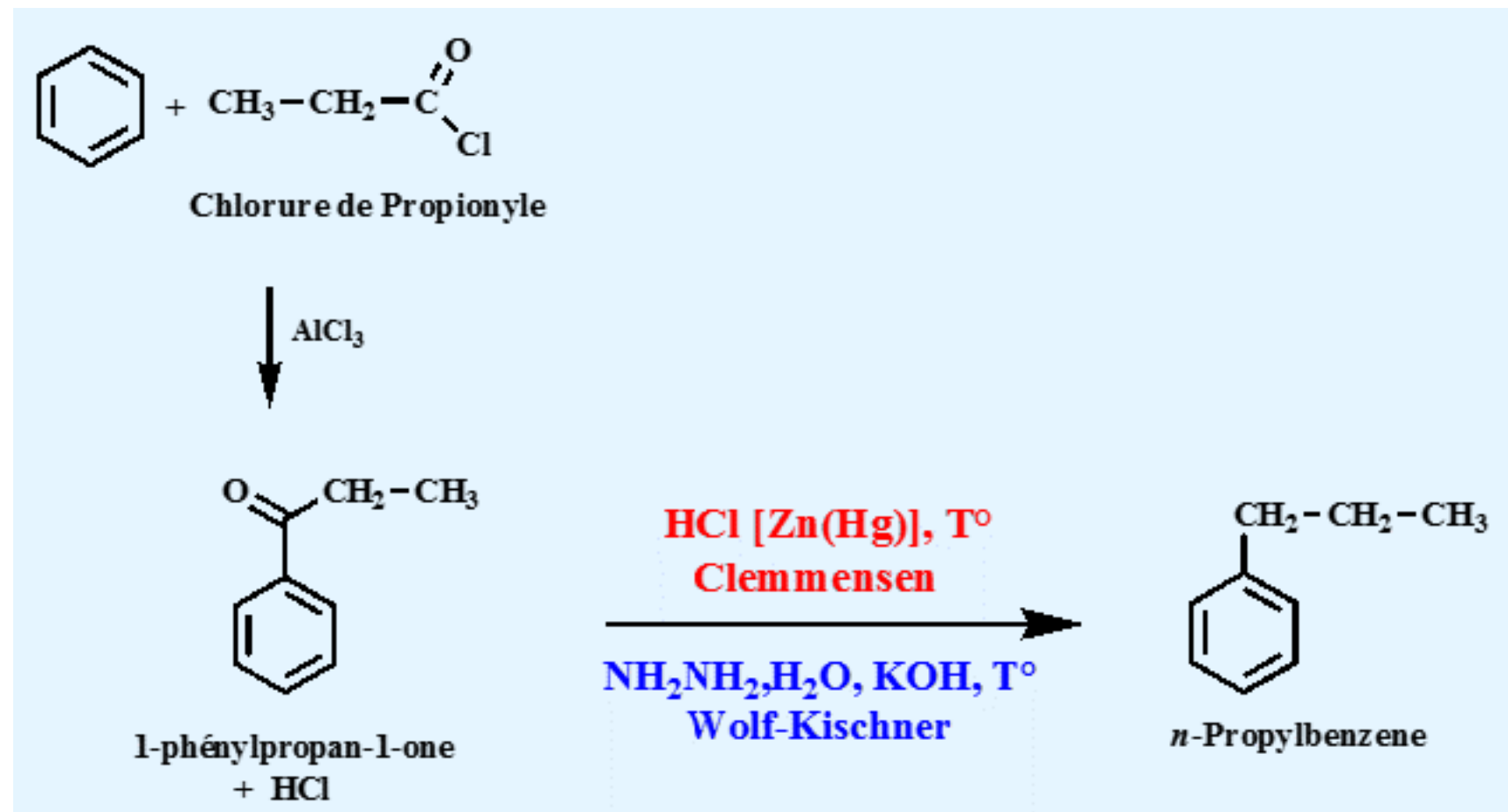


II. Le benzène

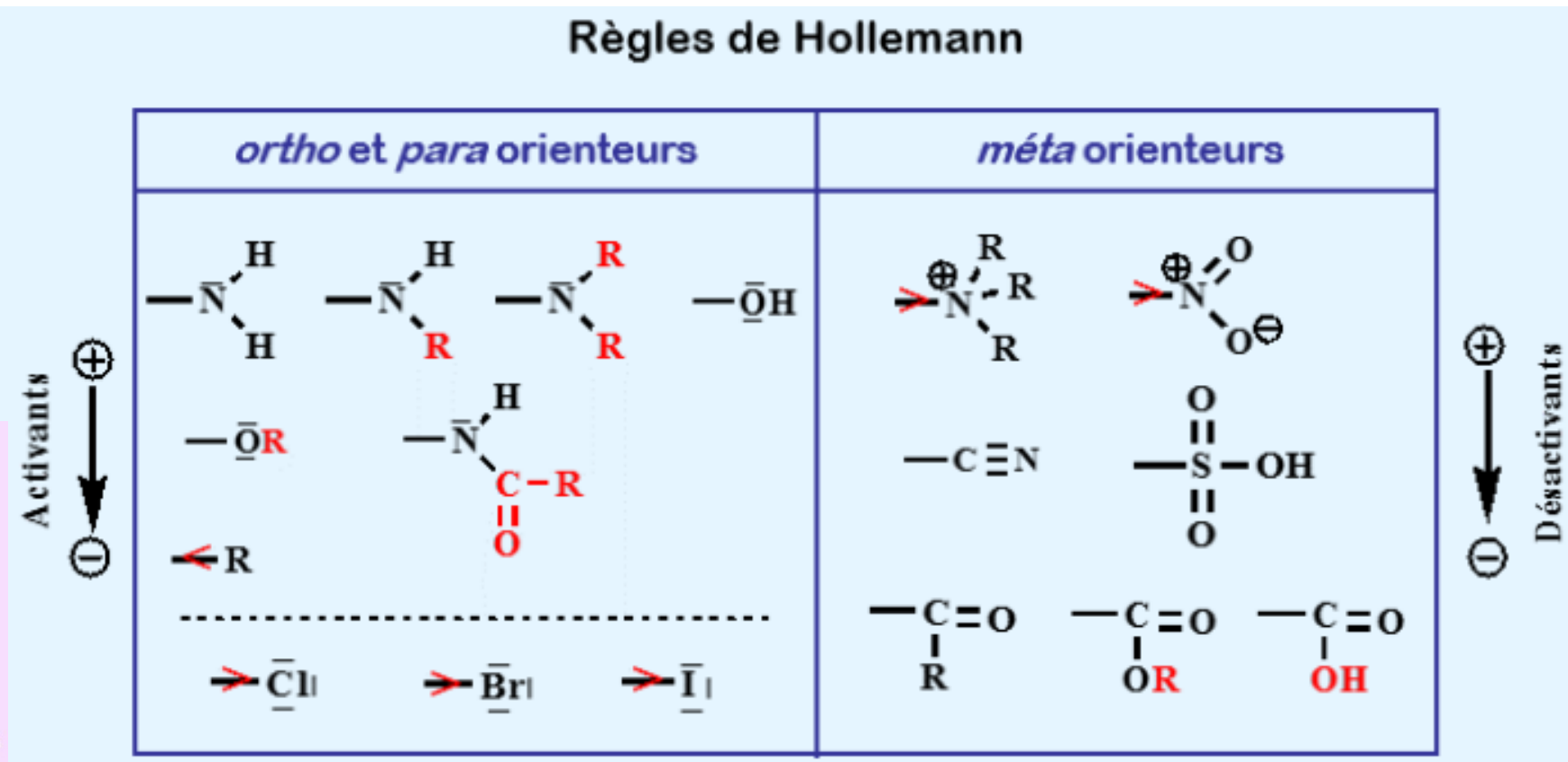
Intérêt de l'acylation de F&C

2) Les SE

Mémo: Clemmensen \rightarrow HCl



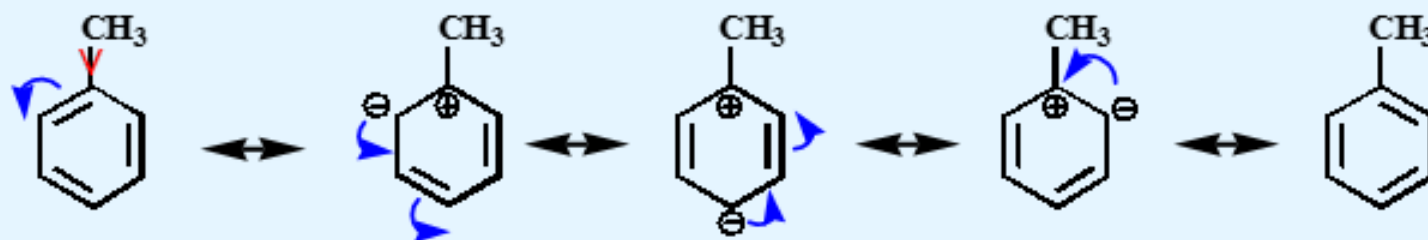
A diagram of a benzene ring with a substituent 'A' at the top position. The positions are labeled in blue italicized text: 'ortho' at the top-left and top-right, 'méta' at the bottom-left and bottom-right, and 'para' at the bottom.



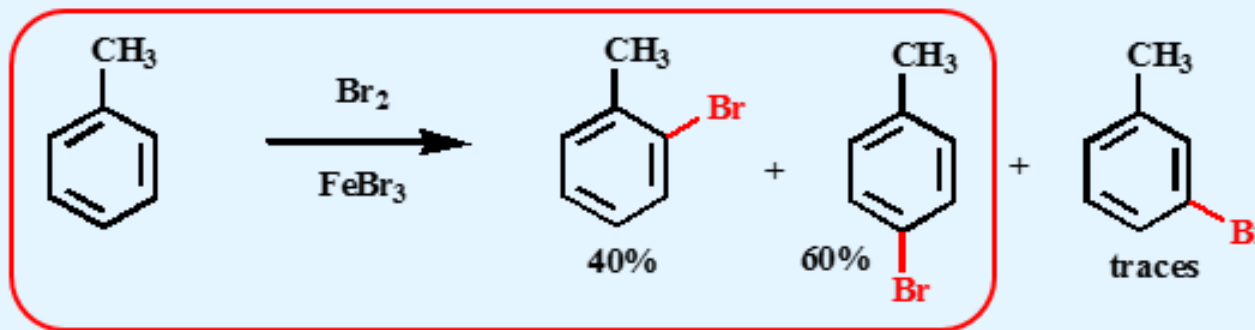
Le toluène:

Ortho et *Para* orienteur

Activant: Electrodonneur par effet inductif (groupement Alkyl)



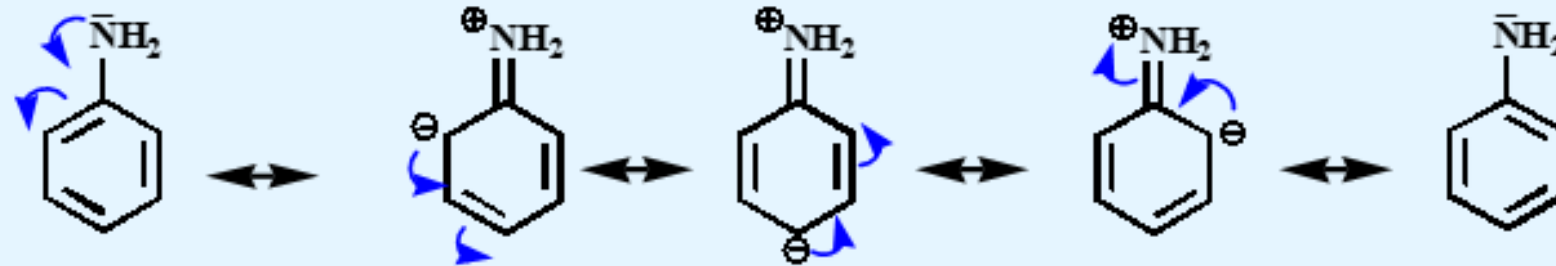
Exemple : Bromation du Toluène



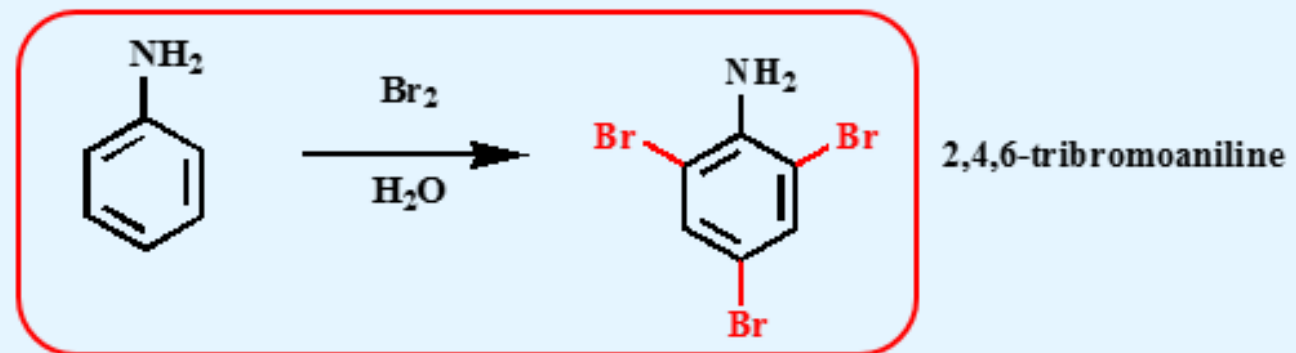
L'aniline:

Ortho et *Para* orienteur

Activant: Electrodonneur par effet mésomère (groupement Amino)



Exemple : Bromation de l'Aniline

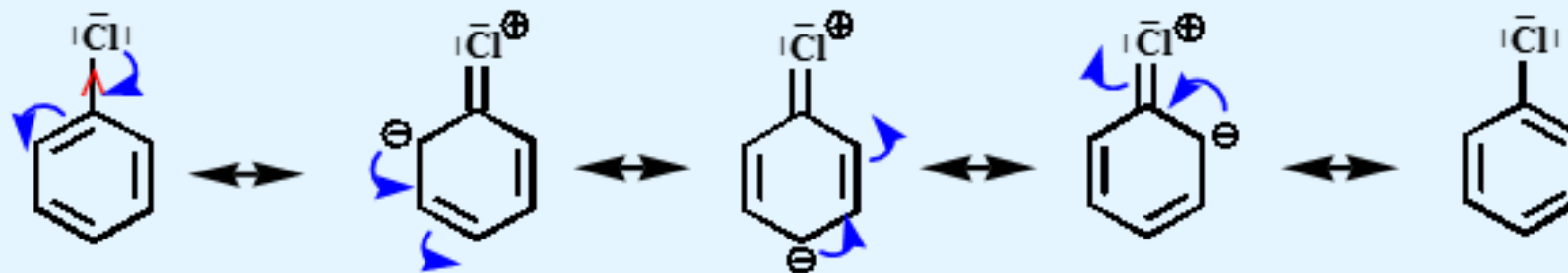


Le chlorobenzène:

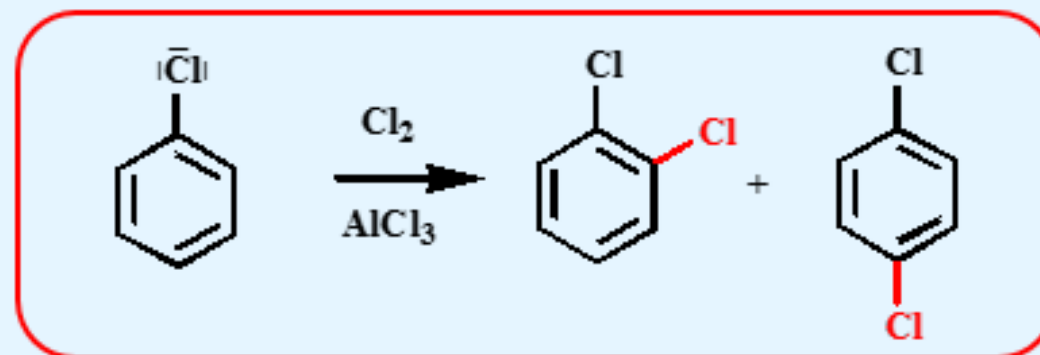
Ortho et *Para* orienteur

Désactivant +++ 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



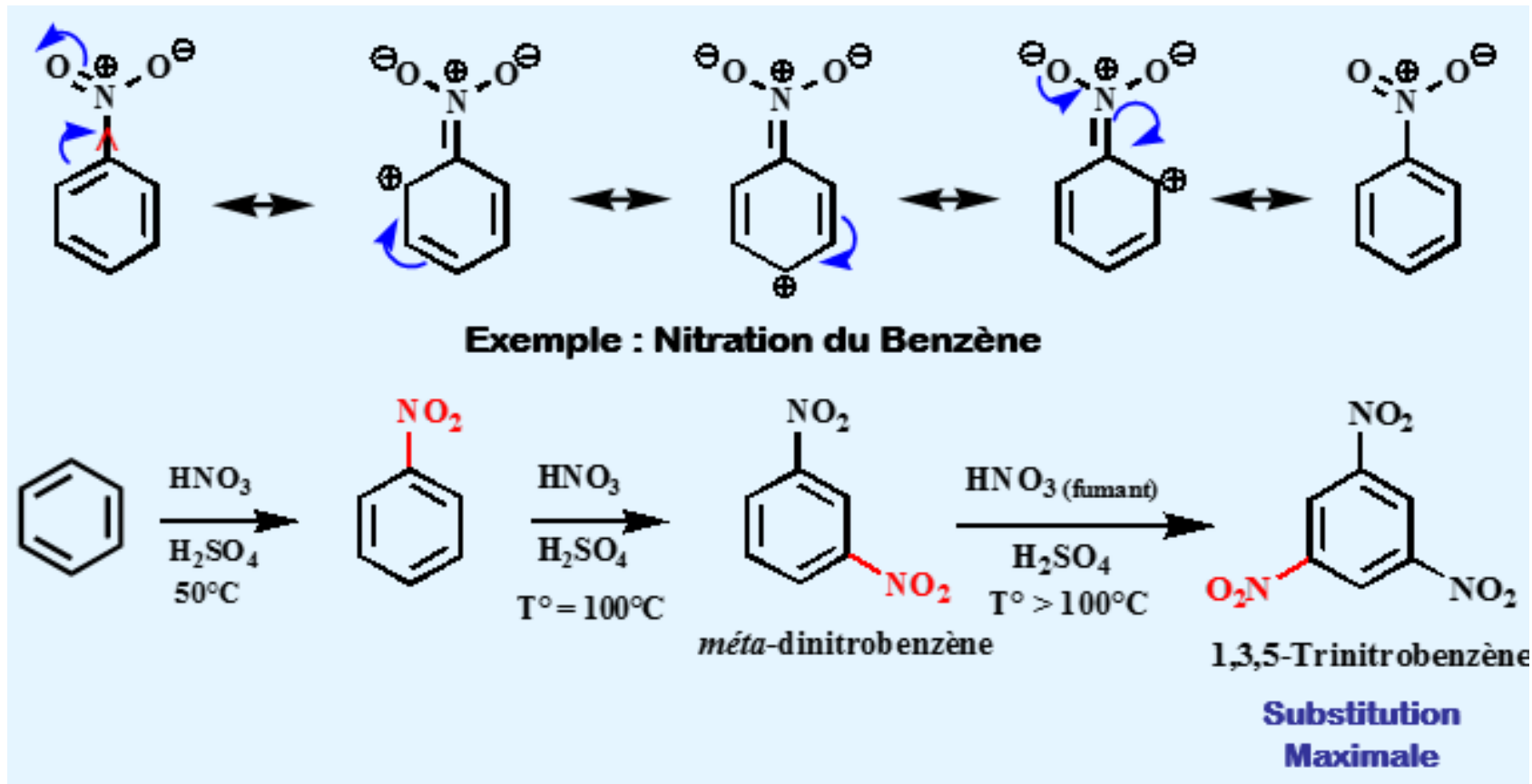
Exemple : Chloration du Chlorobenzène



Le nitrobenzène:

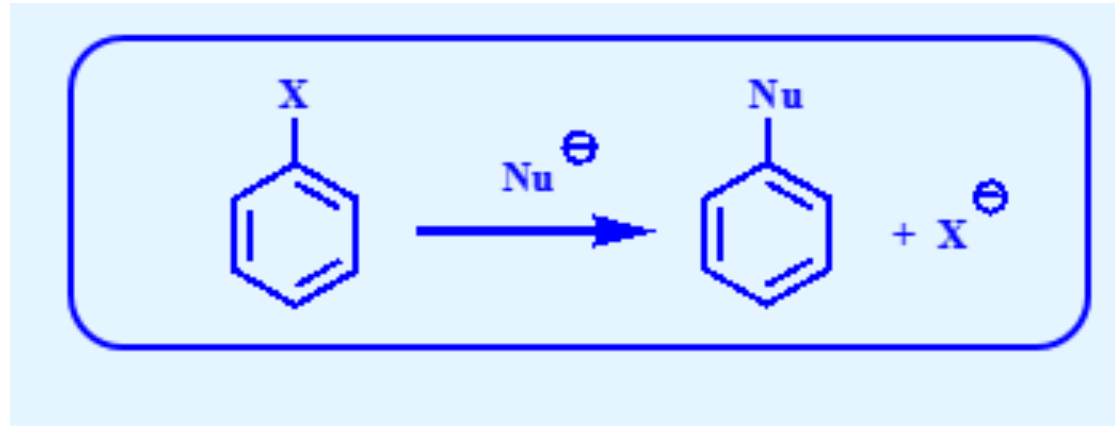
Méta orienteur

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 ($\text{S}_\text{N}\text{Ar}$)
- Elimination-Addition (EA)

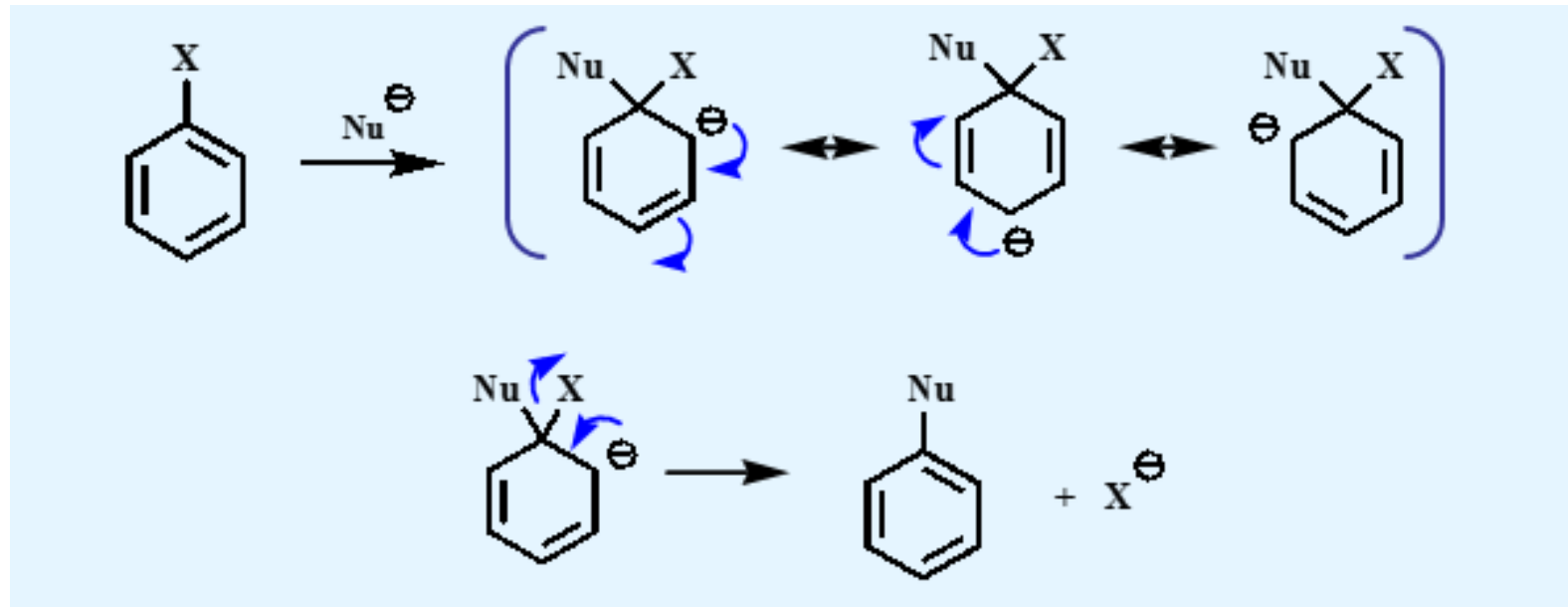
II. Le benzène

3) Les SN

Le mécanisme de la S_NAr

X = Halogène

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



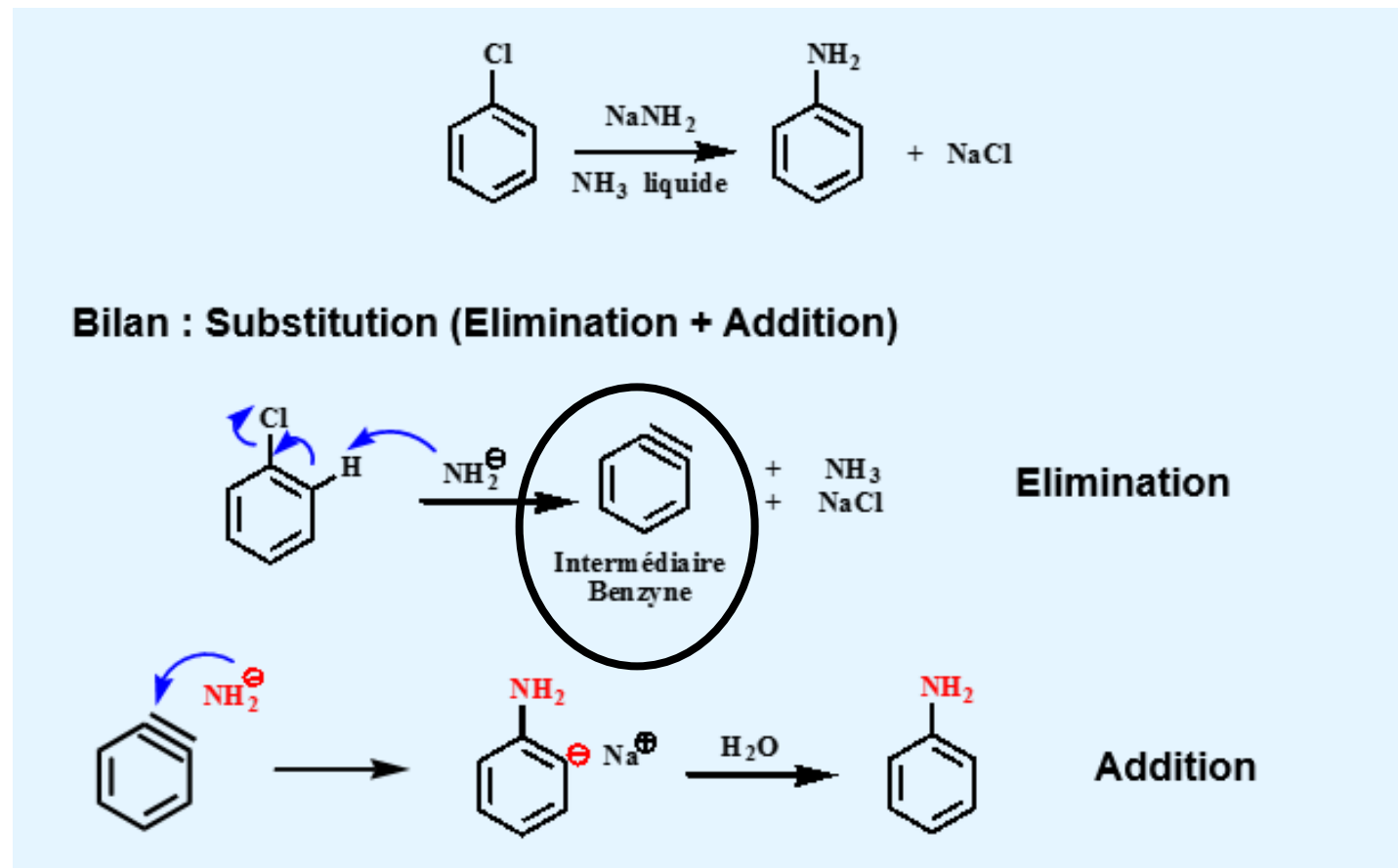
II. Le benzène

Le mécanisme de l'EA

3) Les SN

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

NH₂ va jouer le rôle de base et de Nucléophile.



II. Le benzène

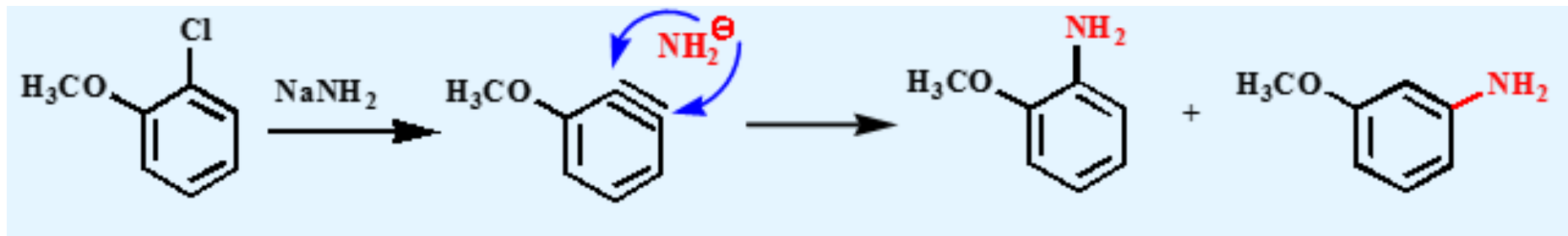
3) Les SN

Et s'il y a compétition entre S_NAr et EA ?

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

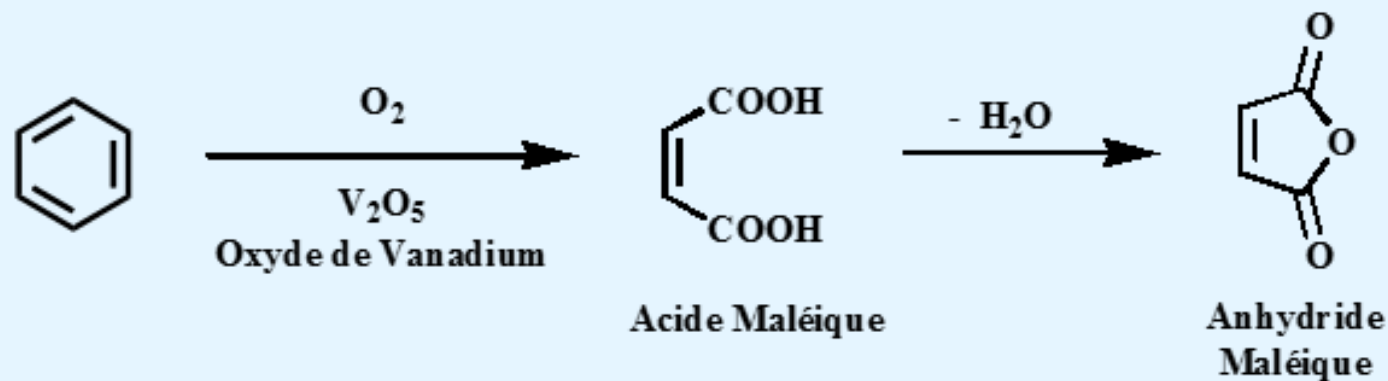
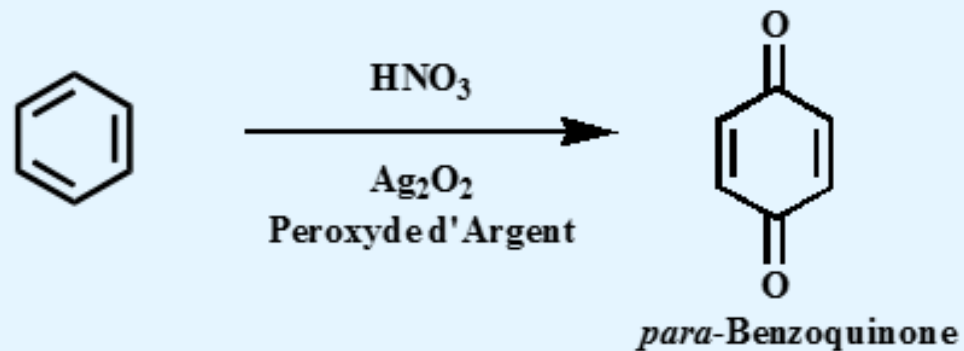
EA
 S_NAr

Le chauffage (Δ) favorise l'EA

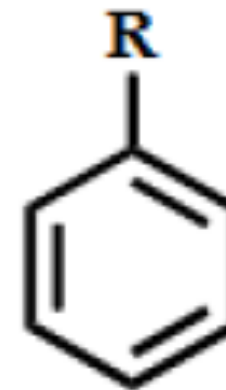


II. Le benzène

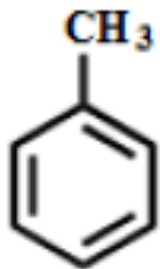
4) Les Oxydations



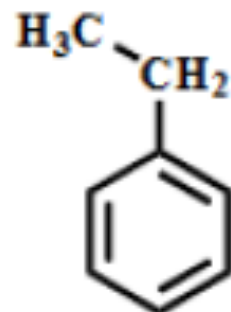
III. Arylalcane ou alkylbenzènes



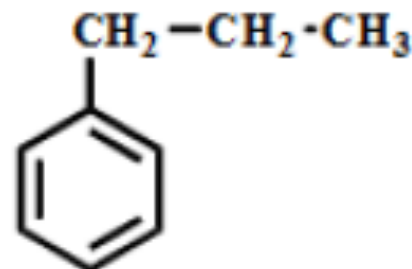
Nomenclature



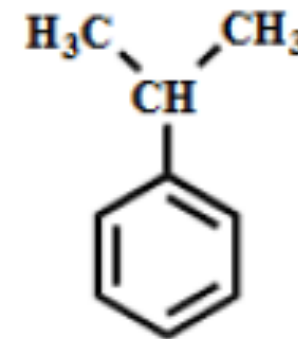
méthylbenzène
Toluène



éthylbenzène



propylbenzène



isopropylbenzène
Cumène

III. Arylalcane ou alkylbenzènes

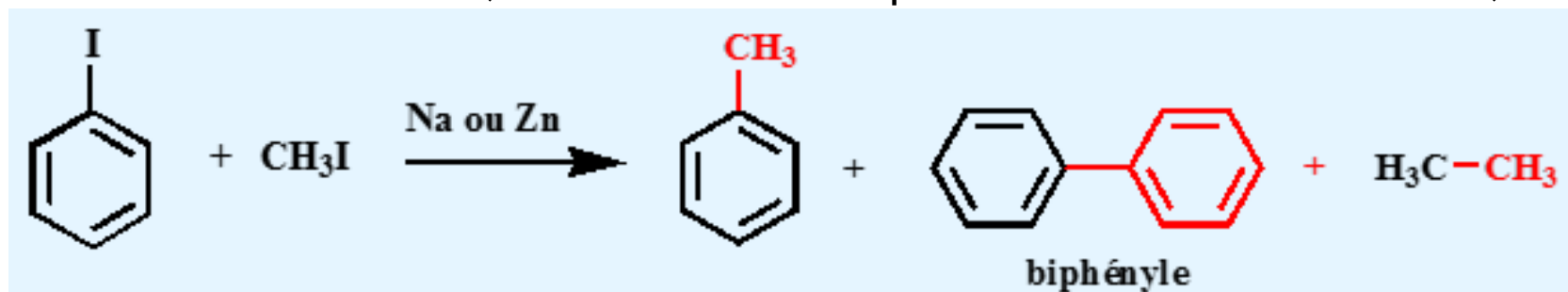
1) Préparation

Réaction de Wurtz



Réaction de Fittig

(variante aromatique de la réaction de Wurtz)

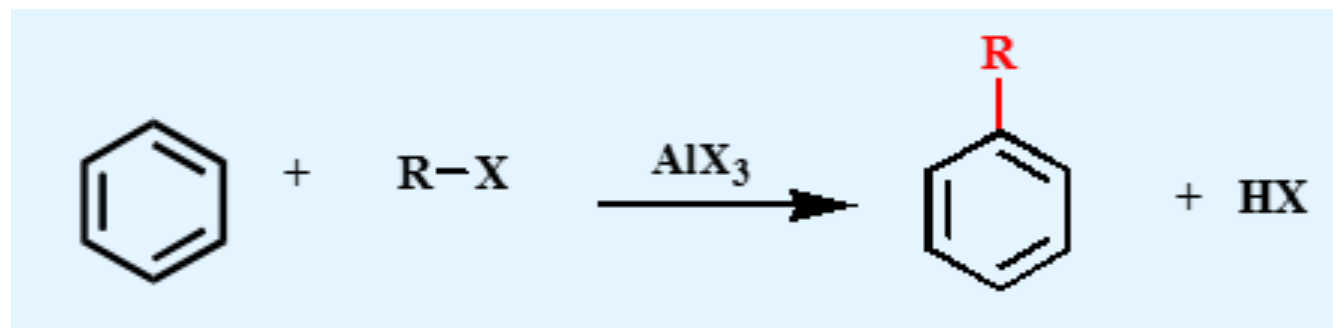


Il y a un problème : on forme **plusieurs produits**, la réaction n'est pas très sélective +++

III. Arylalcane ou alkylbenzènes

1) Préparation

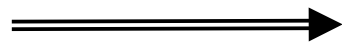
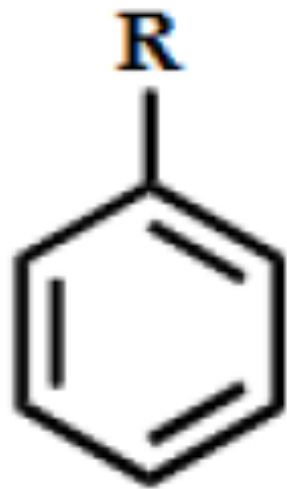
Réaction de Friedel et Craft



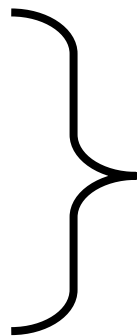
Elle **est beaucoup plus utilisée** en raison de son efficacité (meilleure sélectivité)

III. Arylalcane ou alkylbenzènes

2) Propriétés chimiques



De la chaine latérale: pourra être le lieu de réactions

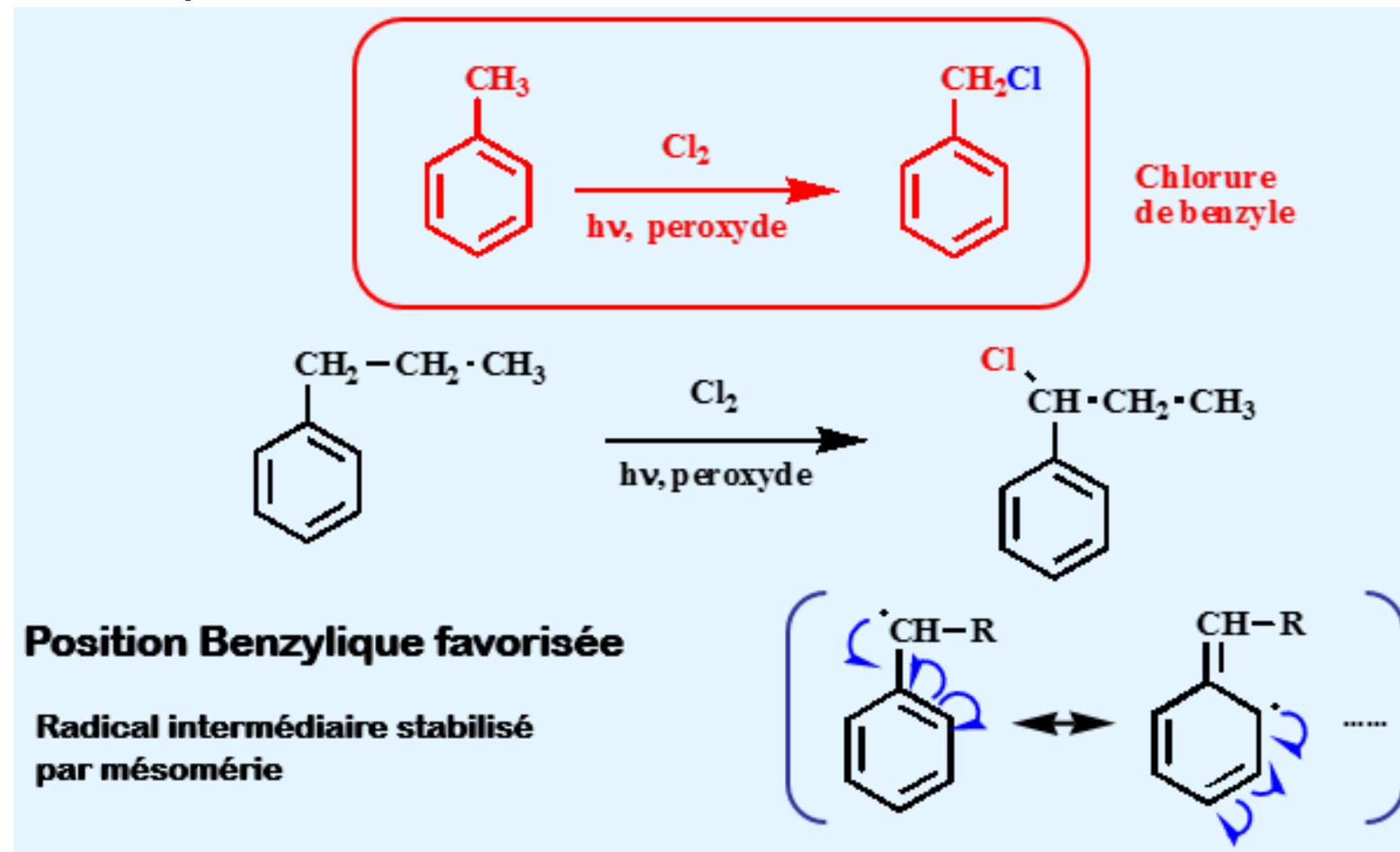


Du noyau aromatique: va permettre les substitutions en ortho/para ou méta en fonction de son activation ou non

III. Arylalcane ou alkylbenzènes

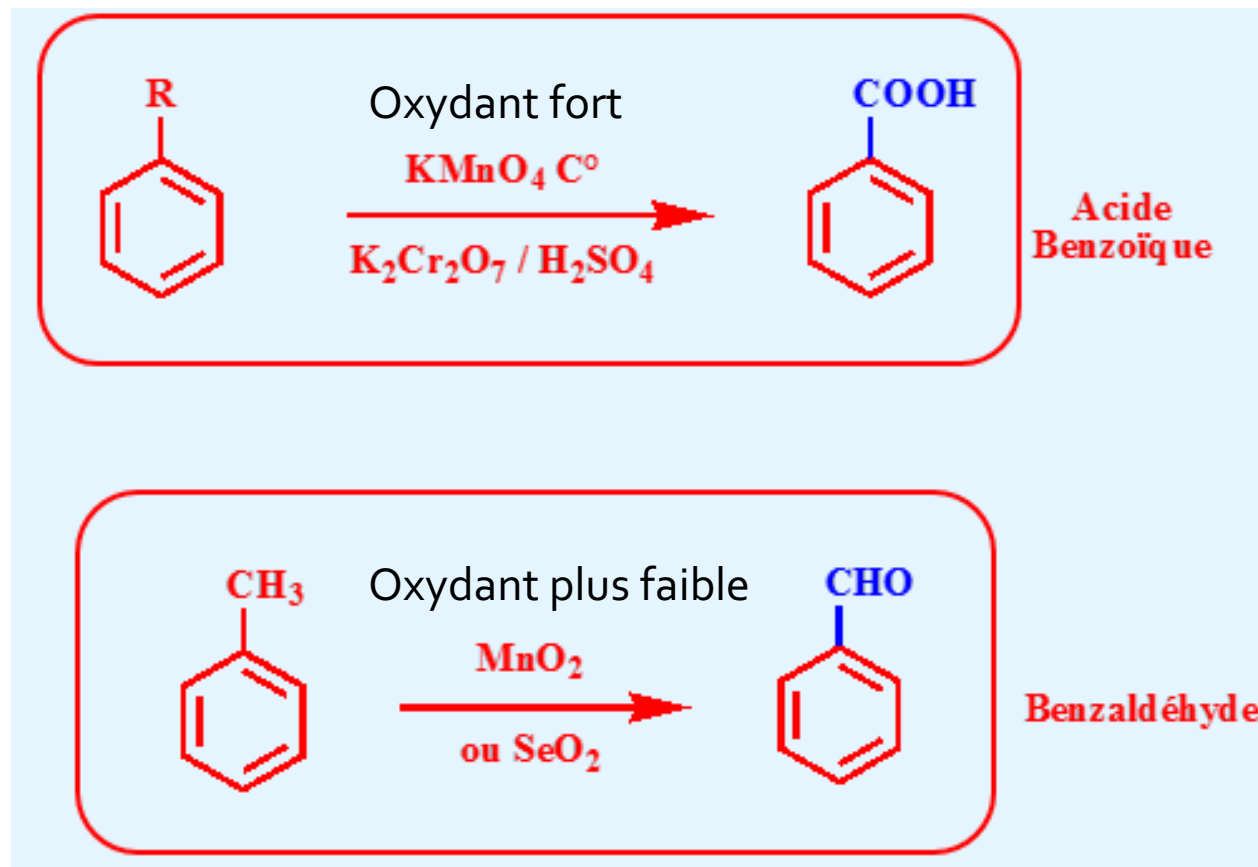
2) Propriétés chimiques

L'halogénéation radicalaire



III. Arylalcane ou alkylbenzènes

2) Propriétés chimiques





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



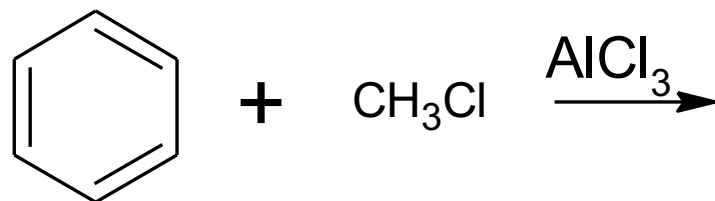
1) A propos de la règle de Holleman, donnez la (les) proposition(s) vraie(s):

- 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

BD

QCM

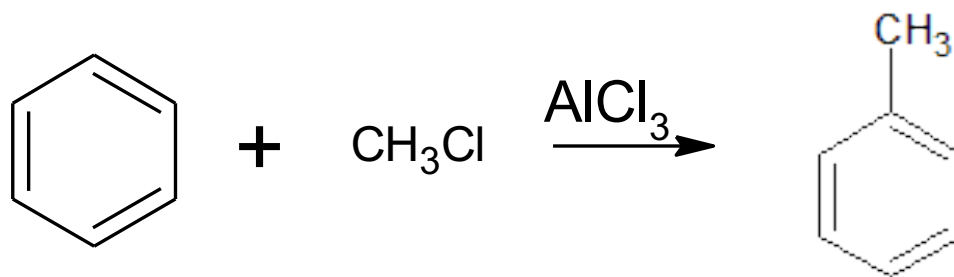
2) A propos de cette réaction, donnez la (les) proposition(s) vraie(s):



- 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
- E) Les proposition A,B,C et D sont fausses

D



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



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