

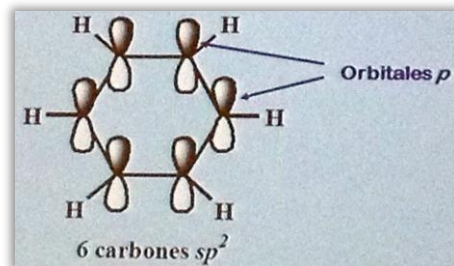
## TUT'RENTE, CHIMIE ORGA - BENZENES ET DERIVES

### 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 :

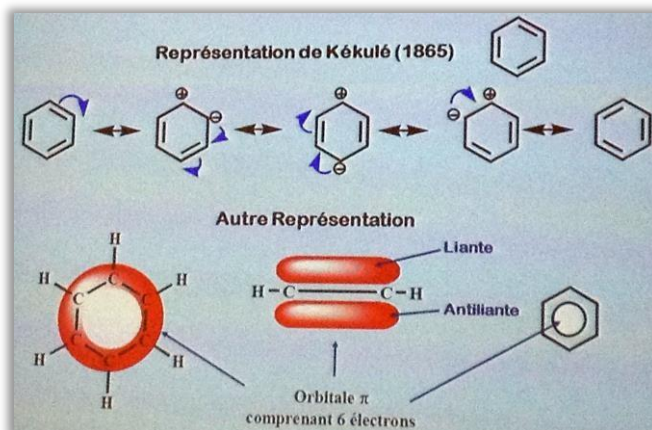
- ↳ 3OA  $sp^2$  formant les liaisons  $\sigma$  (C-C ou C-H)
- ↳ 1 OA p pure formant la liaison  $\pi$  (C=C)



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**.

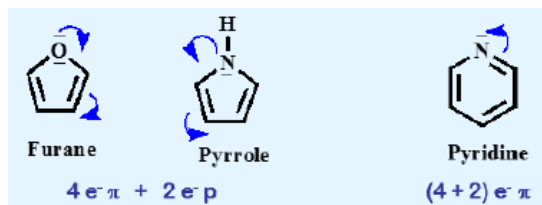
Selon la représentation de Kekulé (qui est imparfaite), le benzène possède plusieurs formes mésomères limites obtenues par basculement des doublets délocalisés autour du noyau. Elle est utile en mécanistique (permet de matérialiser les mouvements électroniques)

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



Généralisation du caractère aromatique : un composé est aromatique s'il est :

- cyclique
- plan
- avec une délocalisation de  $4n + 2$  électrons ( $\pi$  et/ou p pures) sur tout le cycle



### II. Benzène

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

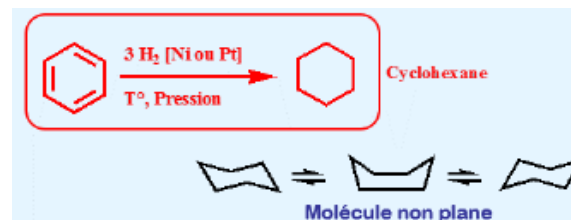
#### A. Réactivité

- ✓ 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



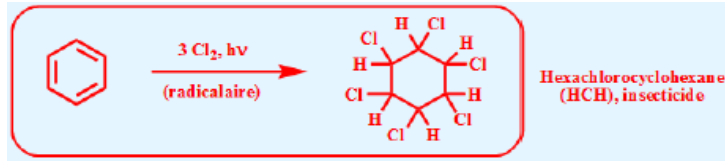
L'hydrogénation d'un benzène se fait en présence de **3 molécules d' $H_2$**  sous catalyseur solide (Pt ou Ni), avec chauffage et pression → **cis-addition**

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

La réaction est **toujours totale**.

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

## b. Halogénéation



L'halogénéation du benzène est une réaction radicalaire, utilisant **3 équivalents  $\text{Cl}_2$**  et de la **lumière**.

L'irradiation par la lumière initiera la réaction, on aboutit à un **hexachlorocyclohexane**.

2. Réactions de substitution électrophile ( $\text{S}_\text{E}$ )

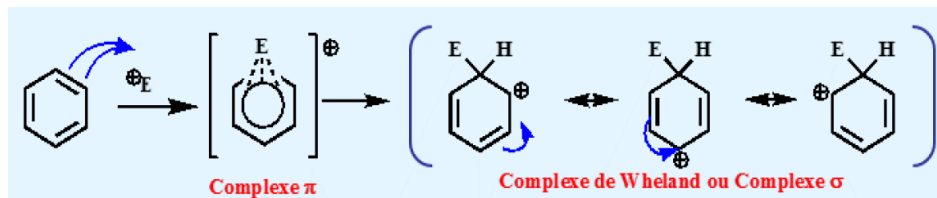
C'est la principale réactivité des benzènes car elle **restitue l'aromaticité donc la stabilité**. Le **benzène est nucléophile**, donc il réagit de préférence avec des électrophiles.

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  $\pi$** . 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  $\sigma$** .



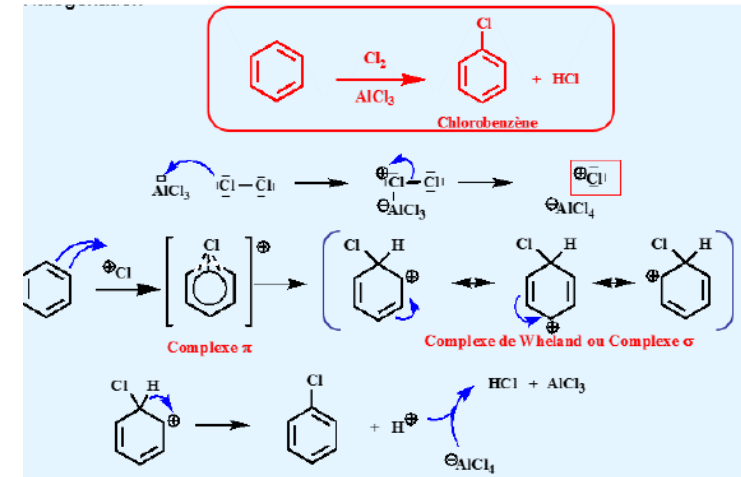
La **1<sup>ère</sup> étape** (liaison covalente C-E<sup>+</sup>) sera **lente**, on devra briser l'aromaticité.

Suite à la formation de cette liaison covalente, la déprotonation permettant la restitution de l'aromaticité sera relativement rapide.

## a. Halogénéation

Pour la chloration, on utilise le **trichlorure d'aluminium** ( $\text{AlCl}_3$  = acide de Lewis) comme catalyseur, pour passer par un **mécanisme ionique** → et former  $\text{Cl}^+$ .

On régénérera en fin de réaction le catalyseur avec le proton issu du benzène qui réagira avec  $\text{AlCl}_4^-$ .

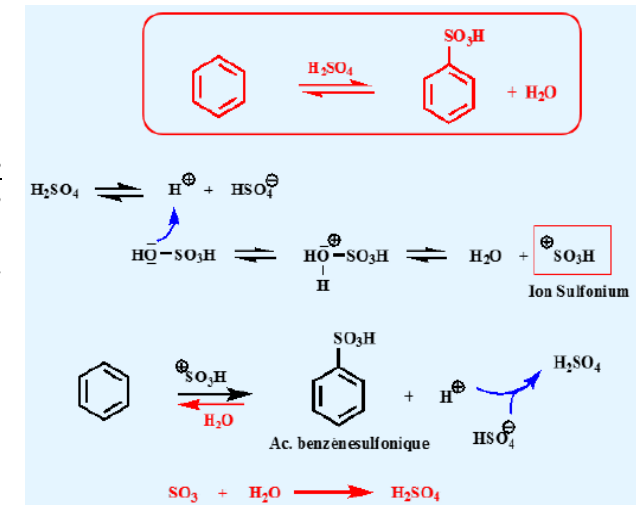


## b. Sulfonation

On fait réagir le benzène avec l'acide sulfurique, donnant **l'acide benzénosulfonique +  $\text{H}_2\text{O}$** .

C'est cet ion sulfonium qui va réagir avec le benzène et former le l'acide benzénosulfonique.

Puis on régénère le premier acide sulfonique (catalyseur).



## ➤ Facteur limitant de la réaction

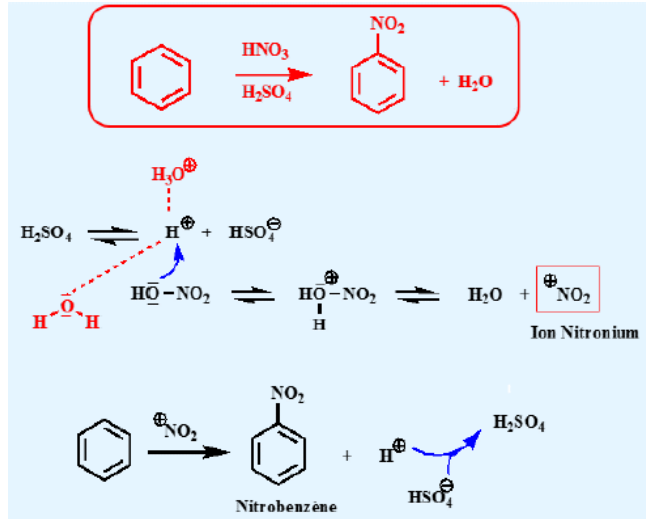
La sulfonation est **réversible dans l'eau**.

Cette réversibilité peut être évitée par **ajout de Trioxyde de soufre ( $\text{SO}_3$ )**, qui permet de former du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à partir de l' $\text{H}_2\text{O}$  → **Mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$**  (= oléum, aspect huileux) améliore le rendement.

## c. Nitration

On forme un **nitrobenzène** +  $\text{H}_2\text{O}$  lorsqu'on met en présence du benzène, de l'acide sulfonique ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) et de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ).

On forme l'ion nitronium ( $\text{NO}_2^+$ ) qui réagira avec le benzène. Le proton du benzène est libéré et s'associe avec  $\text{HSO}_4^-$  pour reformer le catalyseur (= acide sulfurique).



**Attention 1 :** -  $\text{NO}_2^+$  = ion nitronium

-  $\text{NO}^+$  = ion nitrosonium

**Attention 2 :** -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est en quantité catalytique → il est catalyseur

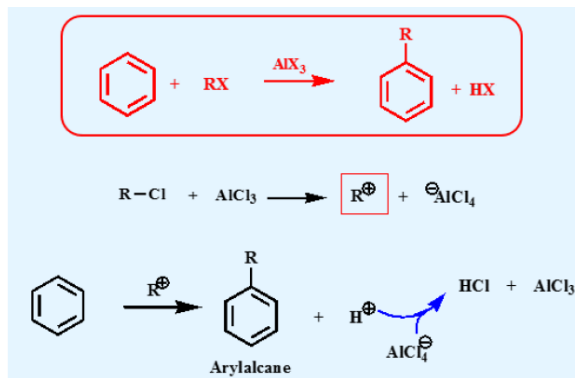
-  $\text{HNO}_3$  est en quantité stœchiométrique → il est réactif

## d. Alkylation de Friedel et Craft

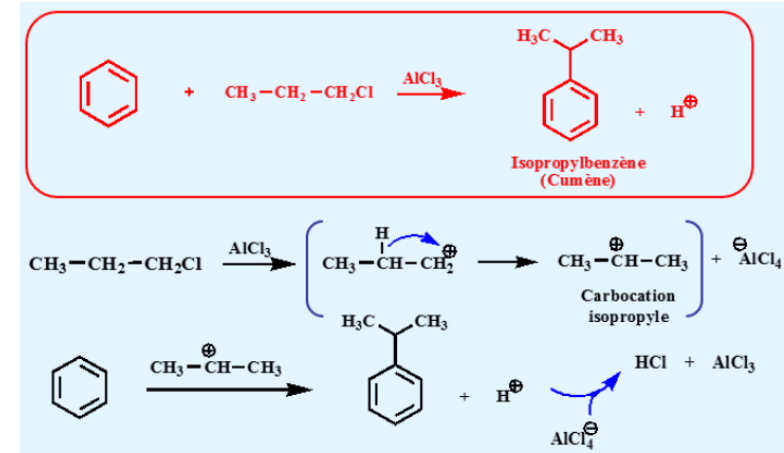
Elle permet d'ajouter **une chaîne carbonée** à un benzène.

On fait réagir le benzène avec un halogénoalcane (RX) en présence d'un acide de Lewis  $\text{AlX}_3$  comme catalyseur.

On forme un carbocation ( $\text{R}^+$ ) électrophile qui réagira le benzène pour former un arylalcane, on reformera le catalyseur  $\text{AlX}_3$  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  $\text{AlCl}_3$  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 carbonées 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

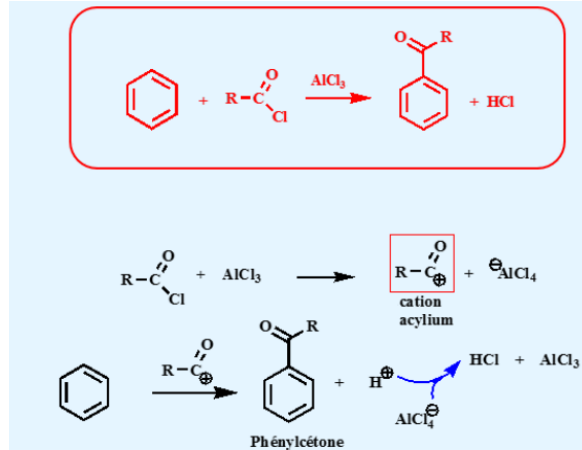
## e. Acylation de Friedel et Crafts

On reprend le même principe que pour l'alkylation, mais avec des 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.

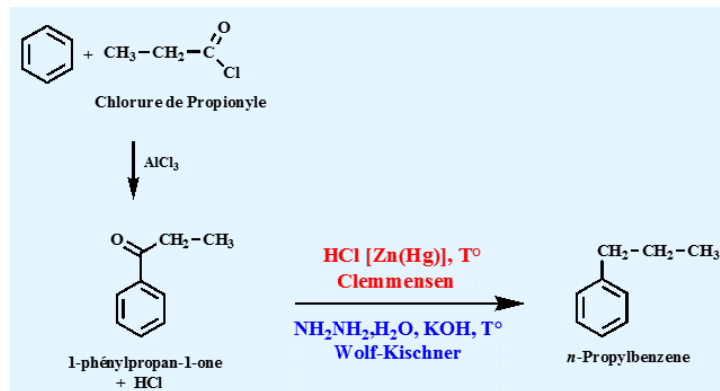
## Mécanisme :

- 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.



2 réactions de réductions sont possibles pour obtenir le n-propylbenzène :

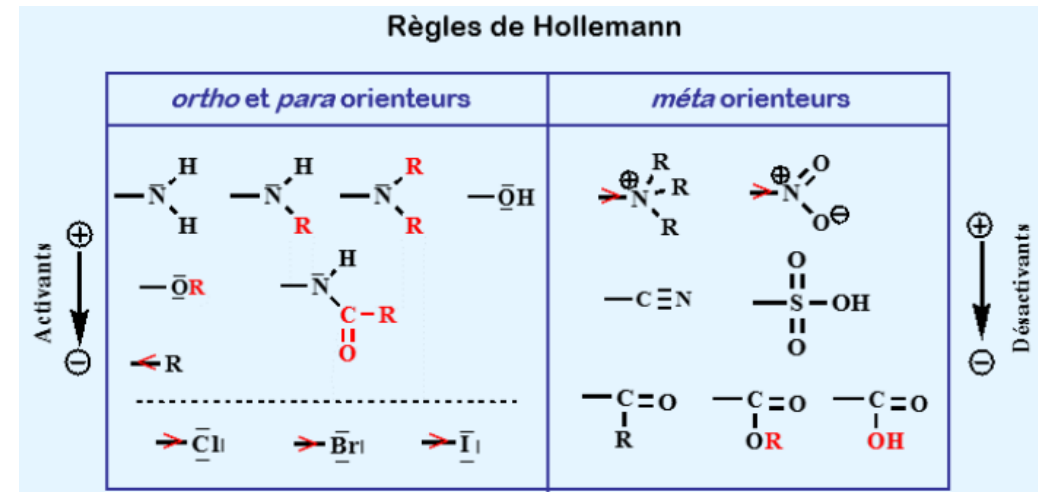
- ↳ **Réaction de Clemmensen** : en cas de milieu acide
- ↳ **Réaction de Wolf-Kishner** : en cas de milieu basique

(Retenez surtout que Clemmensen c'est en milieu acide (donc avec du HCl) et Wolf-Kishner en milieu basique)

Mémo : **C**lemmensen → **HCl**

## f. Pluri-substitution

## Règles de Hollemann : (+++)

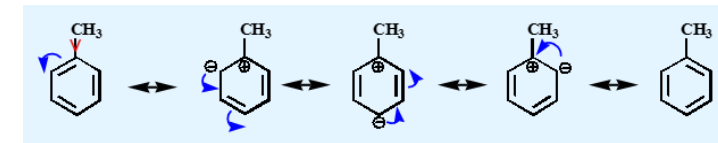


La règle d'Hollemann permet de définir les substituants orienteurs en **ortho/para** ou en **méta**. Plus les **groupements sont actifs**, plus la réaction se fera facilement.

## ➤ Electro-donneur, par effet inductif donneur +I (exemple du toluène)

Les **groupements alkyles** sont inductifs donneurs → enrichissent le cycle en électrons.

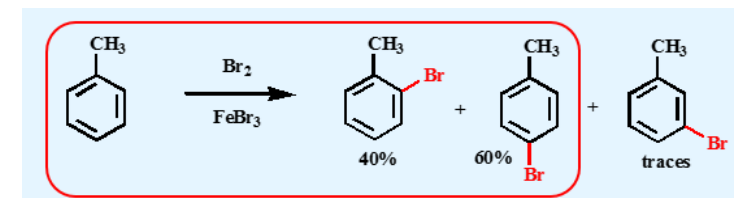
**Lors de la mésomérie**, les charges négatives seront donc portées en ortho et en para, la charge positive étant forcément sur le C portant le groupement alkyle car c'est le carbocation le plus stable (groupement alkyle stabilisant par effet inductif donneur) → **explique l'orientation**



**Bromation du Toluène** : on utilise l'acide de Lewis FeBr<sub>3</sub>

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

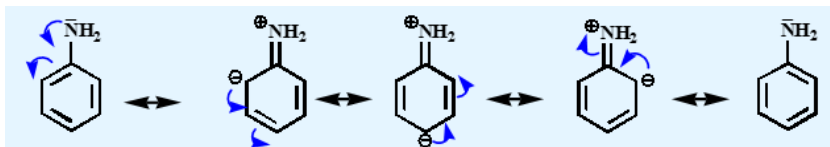
- ↳ Ortho : **40%**
- ↳ Para : **60%**



➤ **Electro-donneur, par effet mésomère donneur +M (exemple de l'aniline)**

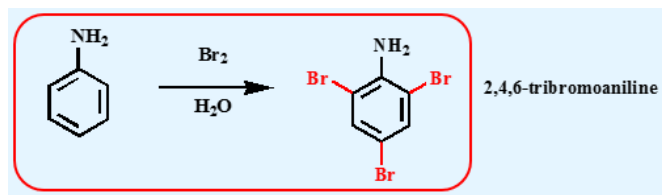
Un **atome d'azote** possède un DNL qui aura un effet mésomère donneur.

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 électrons.

→ On obtient le 2,4,6-tribromoaniline

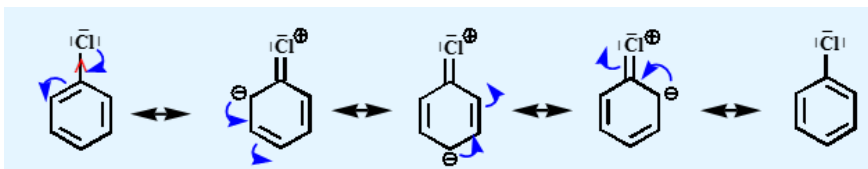


➤ **Cas des halogènes : ortho/para orienteurs, désactivants (exemple du chlorobenzène)**

Les **halogènes** ont un effet inductifs attracteur (-I), et un effet mésomères donneur (+M).

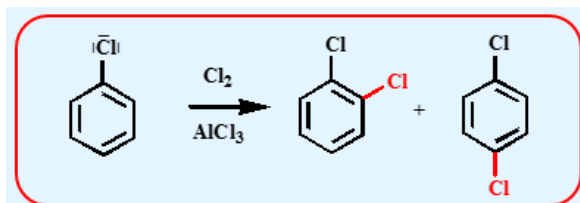
Pour l'**orientation ortho/para**, c'est l'effet mésomère qui joue, les charges négatives étant préférentiellement portées par les sommets ortho/para.

L'effet -I attracteur s'exerce tout de même, attirant les électrons. Le cycle benzène sera appauvri en électron, même si l'orientation est para/ortho. Cette **désactivation nécessitera l'utilisation d'un chauffage** ou d'un **catalyseur** pour que le  $S_E$  se fasse.



**Chloration du chlorobenzène :**

On devra utiliser un acide de Lewis : ici  $AlCl_3$

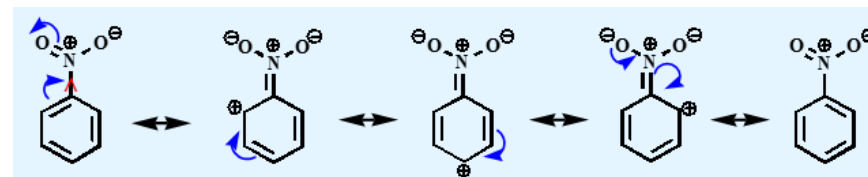


➤ **Electro attracteur, par effet mésomère attracteur -M (exemple du nitrobenzène)**

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.

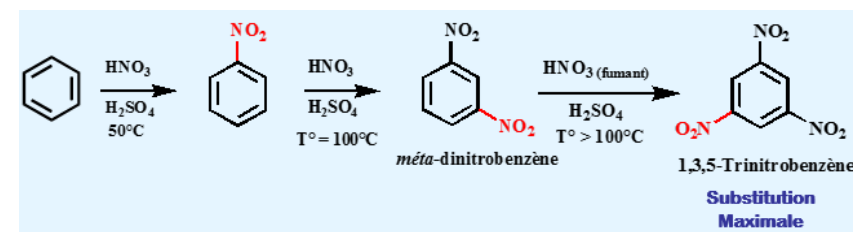
Un **electrophile** sera donc **repoussé** par ces charges et ira donc par défaut sur le sommet méta, le seul disponible.

Comme le substituant attire tous les électrons vers lui, le cycle benzénique est donc appauvri en électrons et aura donc plus de mal à réagir.



**Nitration du benzène :** plus la réaction est difficile, plus l'énergie à fournir est importante :

- ↳ 1<sup>ère</sup> nitration : En chauffant à **50°C** (voir TA), avec **catalyse acide**
- ↳ 2<sup>ème</sup> nitration : **chauffage plus élevé** car réaction plus difficile, avec **catalyse acide**
- ↳ 3<sup>ème</sup> nitration : **chauffage bien plus élevée (200°C)**, et **HNO<sub>3</sub> fumant** (très concentré)

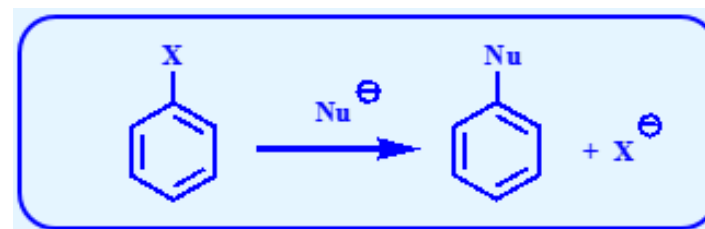


### 3. Réactions de substitution nucléophile ( $S_N$ )

Malgré que l'aromaticité soit maintenue, la réaction est **plus difficile que la  $S_E$**  car :

- ↳ L'interaction d'un nucléophile avec un site 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**.





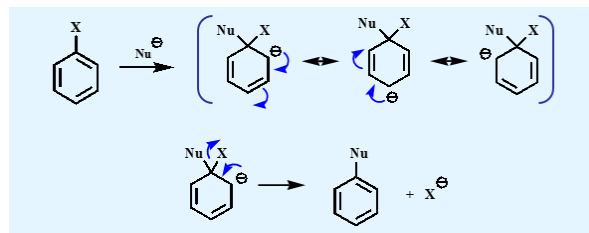
Deux mécanismes, qui peuvent entrer en compétition, permettent la réalisation de cette  $S_N$  :

- ☞ La Substitution Nucléophile sur Aromatique ( $S_NAr$ )
- ☞ Le mécanisme d'Élimination-Addition

### a. $S_N$ sur aromatique ( $S_NAr$ )

#### ➤ Mécanisme

- L'halogène possède un **effet -I**, le carbone adjacent possède donc **une charge partielle  $\delta^+$** . L'attaque du nucléophile est donc plus facile  $\rightarrow$  formation de **plusieurs formes mésomères instables**, car riches en électrons.



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

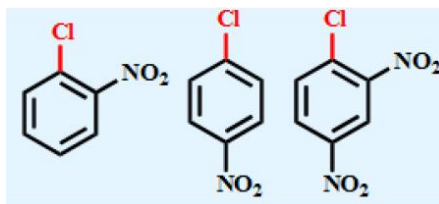
- Evolution vers une **restitution de l'aromaticité**, la liaison la plus fragile va se casser. La forme de l'effet inductif (-I) rend leur liaison fragile, **X partira donc**.

- On forme un benzène substitué par le nucléophile et un halogénure ( $X^-$ )

#### ➤ Activation de l'halogène

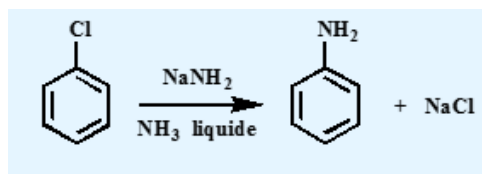
On peut **faciliter cette réaction** grâce à un **groupement nitro** en **ortho/para** de l'halogène.

Le **nitro** aura un **effet désactivant** son effet -M appauvrit le site en électrons, les sommets ortho/para sont chargés positivement, **facilitant la réaction de substitution**.



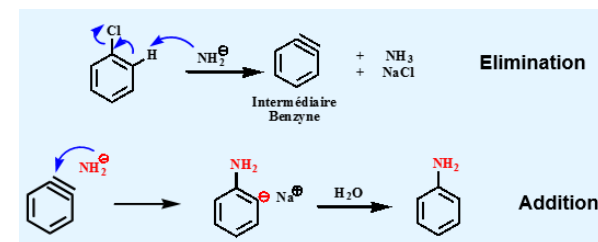
### b. Élimination-addition (EA)

On part d'un **dérivé benzénique halogéné**, on ajoute de **l'amidure de sodium** ( $NaNH_2 \rightarrow$  **base très forte**) dans **l'ammoniac liquide**. On obtient **l'aniline** et du **NaCl**.

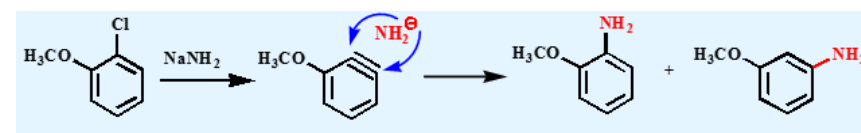


#### ➤ Mécanisme

- **1 étape d'élimination** : on peut grâce à **une 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.



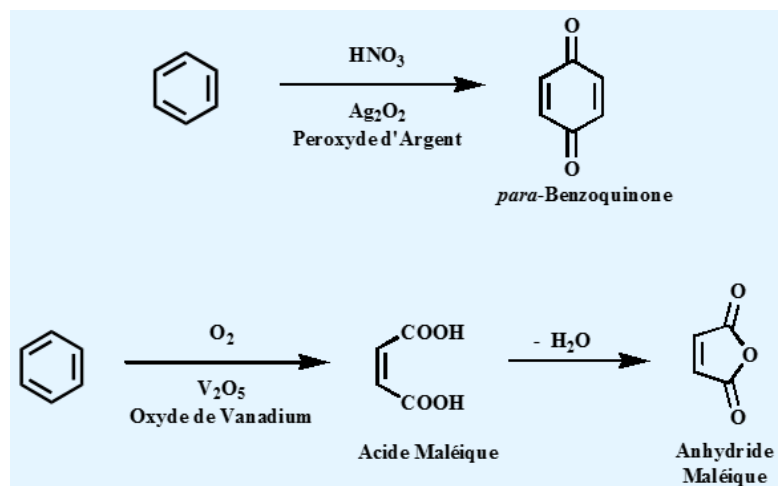
En cas de **structure pluri-substituée**, le nucléophile se **placera indifféremment sur les 2 sommets**, il n'y a **pas de régiosélectivité**.



### c. Compétition $S_NAr$ /EA

- ✓ **EA favorisé par**  $\rightarrow$  Halogène **non activé** + base **forte** + **Chauffage**
- ✓  **$S_NAr$  favorisée par**  $\rightarrow$  Halogène **activé** + base **faible**

#### 4. Réaction d'oxydation

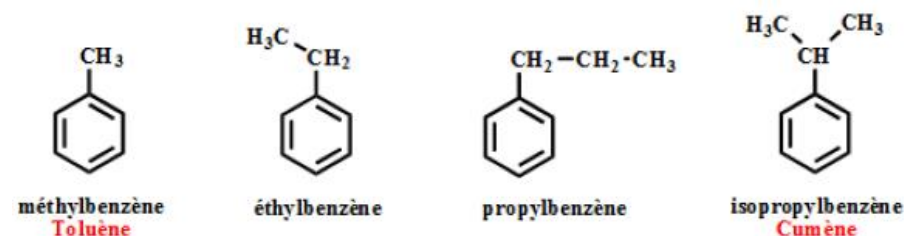


Le benzène est **peu oxydable** mais il réagit avec :

- ☞ L'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et le peroxyde d'argent ( $\text{Ag}_2\text{O}_2$ )  $\rightarrow$  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  $\text{O}_2$  permettent de casser le cycle aromatique  $\rightarrow$  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

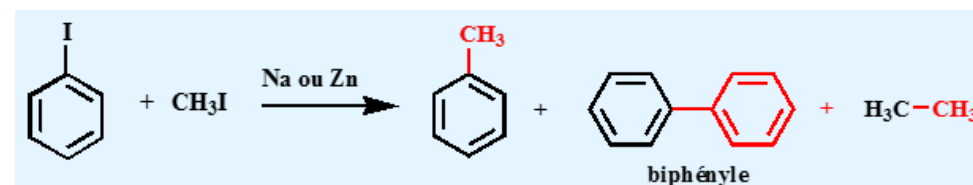
##### 1. Par la réaction de Wurtz

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



**Exemple :** on fait réagir 2 équivalents d'iodométhane avec du sodium  $\rightarrow$  on obtient un **hydrocarbure (l'éthane)** et deux **iodures de sodium**.

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

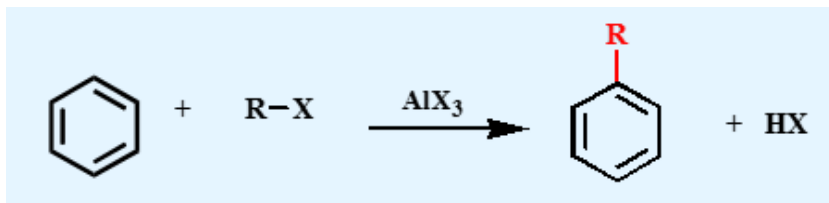


**L'inconvénient** de cette réaction (comme pour Wurtz) est la mise en présence d'un grand nombre de mêmes molécules qui pourront réagir entre elles, la réaction n'est pas très spécifique :

- Un iodométhane qui réagit avec un iodobenzène  $\rightarrow$  Toluène
- Deux iodométhanes qui réagissent ensemble  $\rightarrow$  Biphényle
- Deux iodométhanes qui réagissent ensemble  $\rightarrow$  Ethane

### 3. Par la réaction de Friedel-Crafts

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

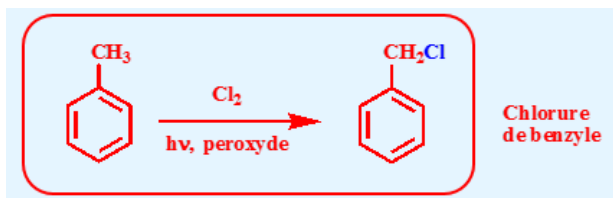


On préférera utiliser cette réaction plutôt que celle de Wurtz-Fittig car elle est beaucoup plus spécifique.

## B. Propriétés chimiques

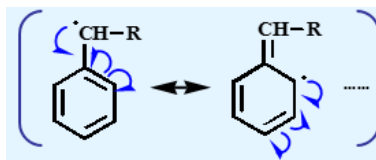
### 1. Propriétés de la chaîne latérale

#### a. Halogénéation radicalaire



La réaction en présence de lumière ou de péroxydes (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  $K_2Cr_2O_7$  avec de l'acide sulfurique) va former de l'**acide benzoïque**, quelques 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**

