



👂 Benzènes et dérivés 👂

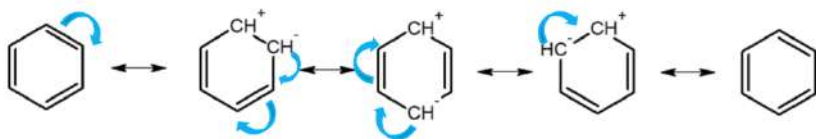
I. Structure chimique

* **Benzène** : C'est un dérivé aromatique de structure plane et composé de 6 carbones hybridés sp^2 .

Tous les carbones du benzène sont hybridés sp^2 et forment 4 liaisons :

- 3 orbitales atomiques (OA) forment les liaisons σ
- 1 orbitale atomique (OA) forme une liaison π

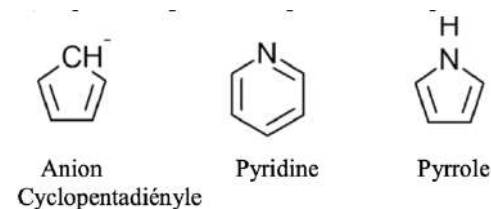
* Il existe plusieurs représentations du benzène. La représentation de Kekulé mettant en évidence les différentes formes mésomères du benzène



* **Aromaticité ++**: le benzène est un composé aromatique car il suit la règle de Hückel :

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

D'autres exemples de cycles aromatiques :



II. Réactivité

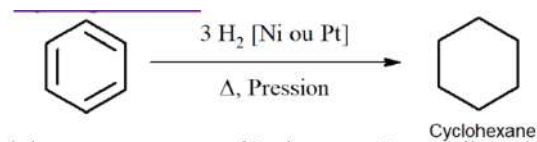
Le benzène est un composé insaturé, aromatique (donc très stable) et riche en électrons (nucléophile). Il peut faire différentes réactions :

- ♥ **Réaction d'addition**
--> Difficile car perte d'aromaticité
- ♥ **Réaction de substitution électrophile SE**
--> Maintien de l'aromaticité, facile (électrophile nucléophile)
--> Principale réactivité du benzène et ses dérivés
- ♥ **Réaction de substitution nucléophile aromatique**
--> Maintien de l'aromaticité, plus difficile
- ♥ **Réaction d'oxydation**
--> Peut entraîner des pertes d'aromaticité ou des ruptures de cycles.



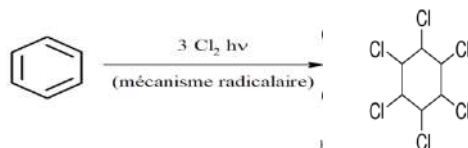
a. Réaction d'addition

1. Hydrogénation



Le cyclohexane est une molécule **non plane** (existe sous forme chaîne ou bateau).

2. Halogénéation



Le mécanisme est radicalaire quand il y a utilisation de **lumière** (hv) ou de peroxyde.

Il va avoir une génération d'un radical qui est une espèce très réactive qui a la même stabilité que le carbocation.

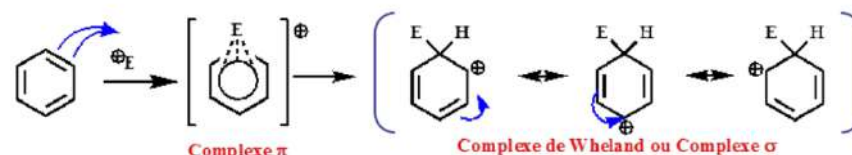
➔ L'**hexachlorocyclohexane** formé est utilisé comme insecticide.



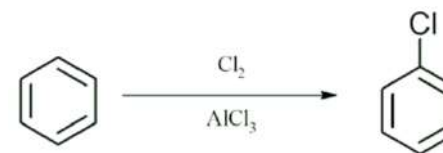
b. Réaction de substitution électrophile ++

La SE se déroule en 3 étapes :

- Génération de l'espèce électrophile
- Substitution électrophile
- Régénération d'un catalyseur



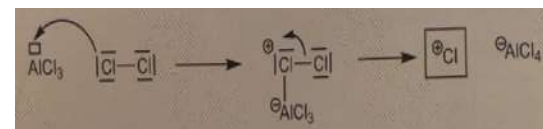
1. Halogénéation



Pour la **chloration** : $E^+ = Cl^+$
 Pour la **bromation** : $E^+ = Br^+$

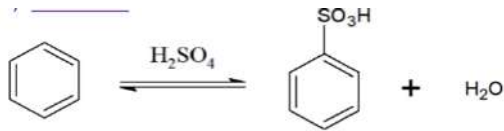
* $AlCl_3$: **acide de Lewis** qui joue le rôle de catalyseur. Pour la bromation on peut utiliser $FeBr_3$.

*Formation de l'électrophile Cl^+ pour la chloration :



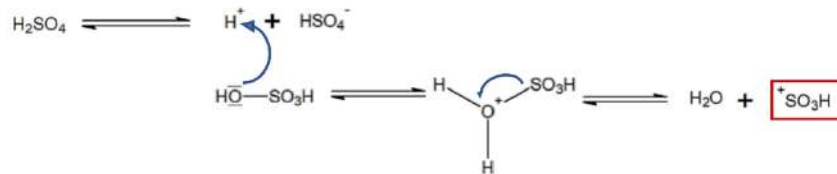


3. Sulfonation



$\text{E}^+ = \text{SO}_3\text{H}^+$: ion sulfonium

*Formation de l'électrophile:

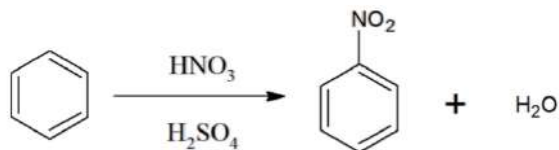


* H_2SO_4 : (acide sulfurique) joue le rôle de réactif et de catalyseur. -

--> La réaction est **réversible** : en présence d'eau, l'acide benzenesulfonique redonne le benzène.

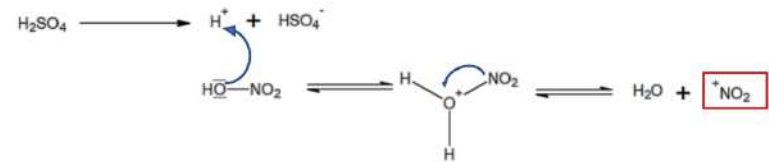
Pour éviter ça on utilise SO_3 avec de l'eau qui forme H_2SO_4 .

4. Nitration



$\text{E}^+ = \text{NO}_2^+$: ion nitronium

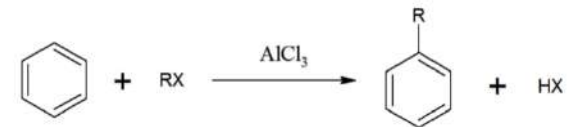
*Formation de l'électrophile :



* H_2SO_4 joue le rôle de **catalyseur** en quantité **catalytique**

* HNO_3 (acide nitrique) joue le rôle de **réactif** en quantité **stœchiométrique**.

5. Alkylation de Friedel et Crafts



$\text{E}^+ = \text{R}^+$: carbocation

* AlX_3 : **acide de Lewis**

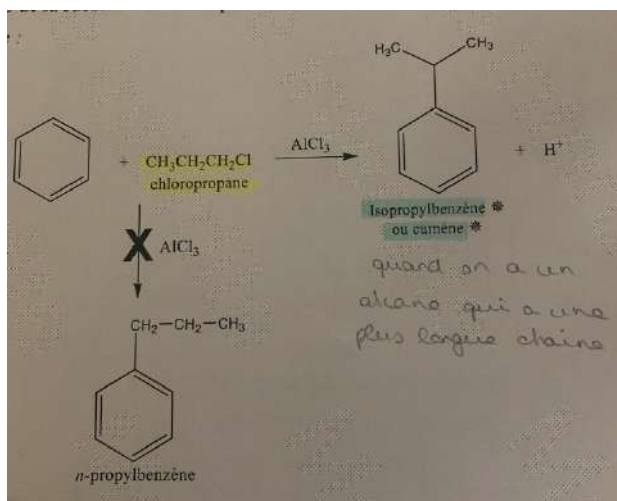
*Formation de l'électrophile :



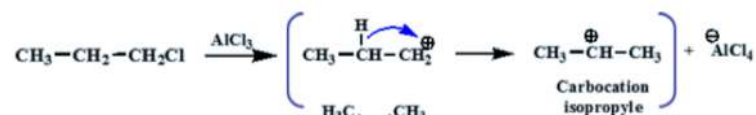


- Cas particulier : **Synthèse de l'isopropylbenzène**

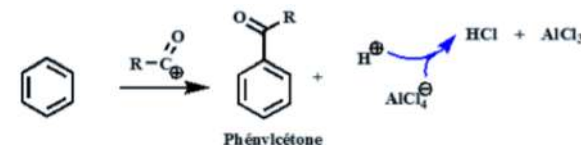
* Lors d'une réaction d'alkylation de Friedel et Crafts avec un **dérivé halogéné** linéaire, il y a un **réarrangement possible** du carbocation primaire en un carbocation secondaire plus stable. C'est ce **carbocation le plus stable qui va réagir** lors de la SE.



Réarrangement du carbocation :



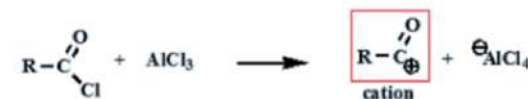
6. Acylation de Friedel et Crafts



$\text{E}^+ = \text{COR}$: Cation acylium

* ALX_3 : acide de Lewis

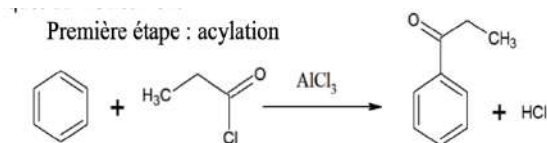
* Formation. De l'électrophile :



- Intérêt : **Synthèse du n-propylbenzène**

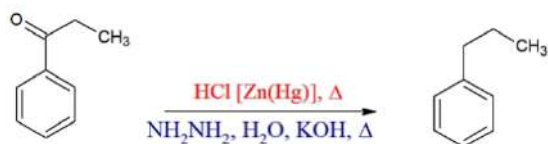
* Si on utilise un *chlorure de propionyle* et qu'on fait la réaction avec ALCL_3 , on obtient la **1-phénylpropan-1-one** que l'on peut transformer en **n-propylbenzène**.

L'acylation de Friedel et Crafts permet donc d'obtenir le produit que l'on ne pouvait pas faire avec l'alkylation de FC pour cause de stabilité du carbocation.





Deuxième étape : réduction

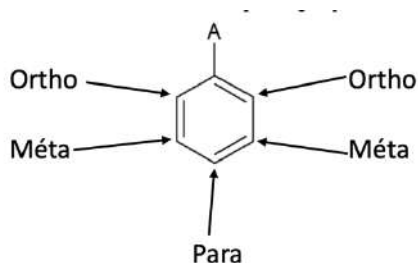


- ☼ Milieu acide : HCl, Zn(Hg), T° : réaction de **Clemmensen**
- ☼ Milieu basique : NH₂NH₂, H₂O, KOH, T° : Réaction de **Wolf-Kischner**

Le métal Zn (degrés d'oxydation 0) est un bon réducteur.

III. Pluri substitution

a. Substitution électrophile



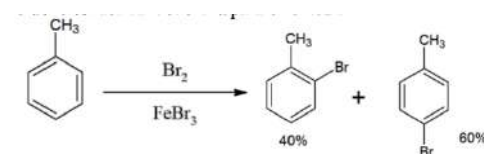
On peut aussi faire réagir un benzène qui est déjà substitué. Seulement, son groupement va avoir des conséquences sur la réaction et le lieu de la substitution.

Ce qui va nous indiquer cela, ce sont les **règles de Holleman** qui caractérisent, pour chaque groupement, l'**orientation** ainsi que la **réactivité** par rapport au benzène.

Règles de Hollemann : ++++

Effet du substituant initial	Groupements	Activation/Désactivation	Orientation
Donneur (M+/I+)	+ - NH ₂ - NHR - NRR' - OH - OR - NH-C(=O)R - R	Activant -> plus réactif que le benzène	Ortho/Para
Attracteur (M-/I-)	+ - N ⁺ R ₃ - NO ₂ - CN - SO ₃ H - C(=O)R - C(=O)OR - COOH	Désactivant -> moins réactif que le benzène	Méta
Halogènes (I-/M+)	- Cl - Br - I (ne marche pas avec le fluor)		Ortho/Para

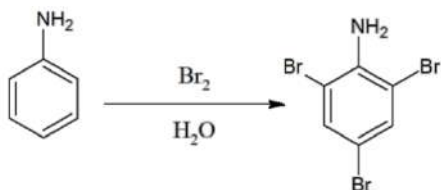
1. Bromation du toluène



Obtention d'une quantité plus importante en para car la position ortho est plus encombrée.

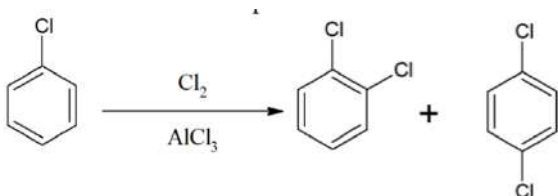


2. Bromation de l'aniline



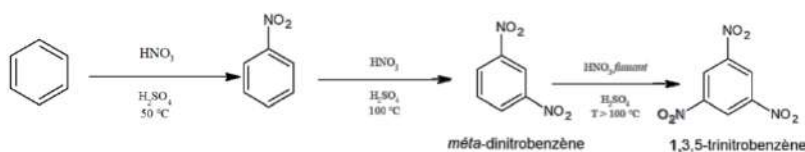
Avec l'aniline, la SE est activée= on fait une **trisubstitution** ; **2,4,6-tribromoaniline**.

3. Chloration du chlorobenzène

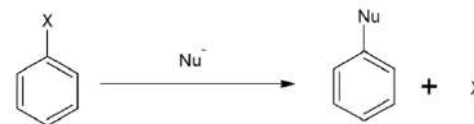


50% ortho 50% para

4. Nitration du benzène



b. Substitution nucléophile

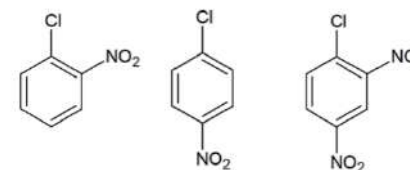


2 mécanismes possibles :

- Substitution. Nucléophile sur aromatique (SnAr)
- Élimination-Addition (EA)

1. SnAr

*L'effet M+ de l'halogène X rend la **réaction difficile** et l'intermédiaire est instable (café riche en électrons). Pour faciliter la réaction, il faut un groupement **attracteur en ortho** et/ou en **para** de l'halogène X c'est-à-dire un **halogène activé**.

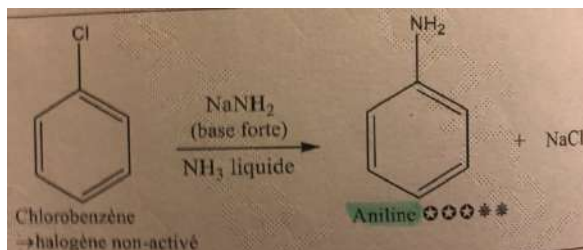




2. Elimination-Addition

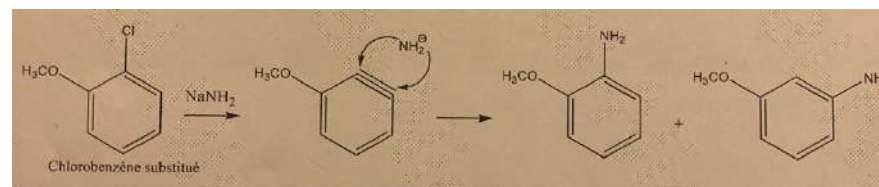
- ∞ Ce mécanisme se produit dans le cas d'un **halogène non-activé** et nécessite l'utilisation d'une **base forte** comme NaNH_2 .
- ∞ Mécanisme en 2 étapes :
 - Étape 1 : Élimination : formation d'un intermédiaire benzyne
 - Étape 2 : Addition : Addition du nucléophile sur la triple liaison du benzyne (instable).
- ∞ NaNH_2 joue à la fois le rôle du réactif et du catalyseur

Il n'y a pas de régiosélectivité. Donc si le benzène est déjà substitué, il va y avoir 2 produits.



- Cas d'un chlorobenzène substitué :

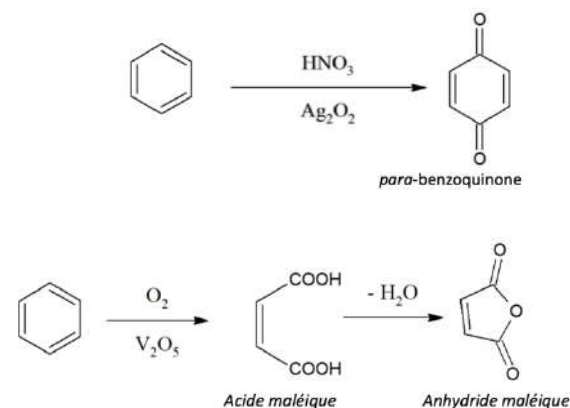
Il y a 2 possibilités d'attaque de l'intermédiaire benzyne d'où l'obtention de 2 produits :



- Compétition SnAr/EA

- ☞ Halogène **non activé** + **base forte** (NaNH_2) : **EA**
- ☞ Halogène **activé** avec base plus faible : **SnAr**
- ☞ Substitution par **EA** favorisée par le **chauffage**

c. Oxydation



Et voilà la fiche est finie ! N'hésitez pas si vous avez des questions écrivez sur le fofo !
Courage pour le S2, je vous donne toute ma force ! Des bisous !!!<333

