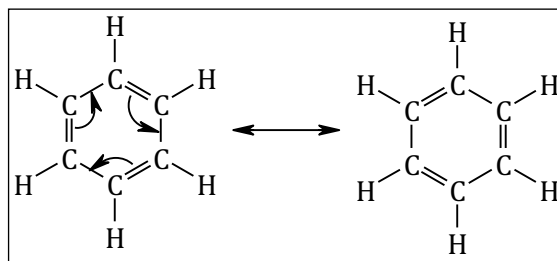


Corrigé exercice 8

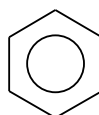
BENZÈNE ET MOLÉCULES DÉRIVÉES

Le benzène

- 1) Le benzène peut être décrit par deux formules mésomères équivalentes :



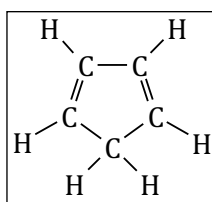
Ces deux formules mésomères sont de même représentativité, ce qui rend compte de l'**équivalence stricte** des six liaisons carbone-carbone du cycle ; elle sont toutes rigoureusement de même longueur et intermédiaires entre simple et double liaison comme le montrent les données expérimentales.



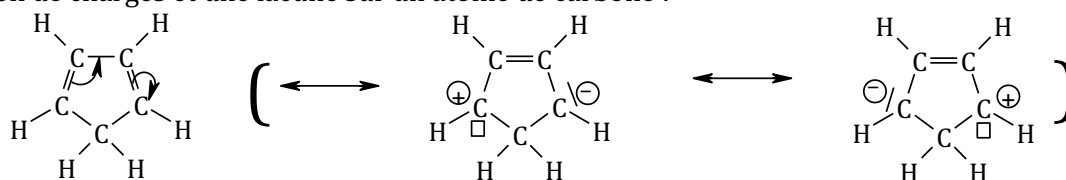
La notation de Robinson et Shortland peut être vue comme une représentation topologique (seules les liaisons C – C figurent) de l'**hybride** des deux formules mésomères : le « noyau aromatique », c'est-à-dire le cercle figurant au centre de l'hexagone régulier, représente les trois doublets conjugués, **délocalisés** sur les six liaisons carbone-carbone.

Le cyclopentadiène

- 2) Structure du cyclopentadiène :



Les deux doublets sont conjugués, mais toute autre formule mésomère ferait apparaître une séparation de charges et une lacune sur un atome de carbone :

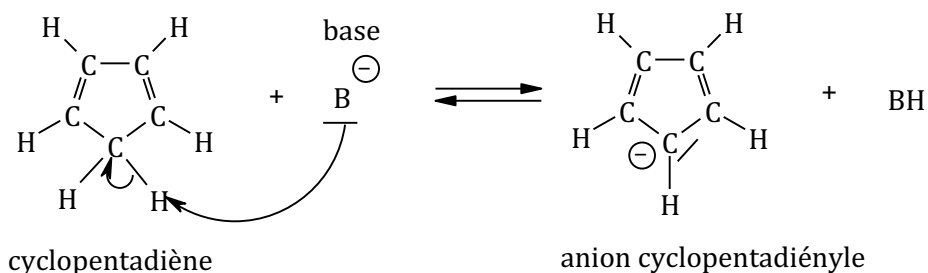


*formules très peu représentatives
(à ne pas écrire a priori !)*

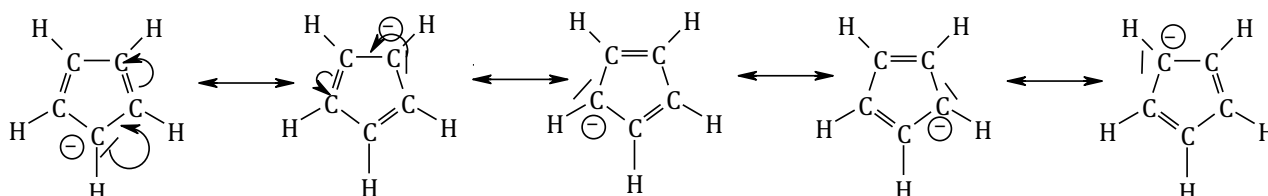
Seule la formule sans séparation de charges représente correctement la molécule, celle-ci contient donc **deux liaisons doubles** et **trois liaisons simples** bien distinctes :

Les liaisons doubles sont plus courtes que les simples.

- 3) En cédant un proton H^+ à une base, le cyclopentadiène est transformé en sa base conjuguée, l'anion cyclopentadiényle :



On constate alors que l'on peut écrire **cinq formules mésomères équivalentes** de cet anion :



On en conclut que les cinq liaisons carbone-carbone sont exactement de même longueur.

4) Pour passer d'une formule mésomère à une autre, on déplace à chaque fois deux doublets ; pour obtenir l'ensemble des cinq formules, c'est un total de trois doublets qu'il faut tour à tour déplacer, tous les autres restant à la même position. On dit que l'anion cyclopentadiényle contient **trois doublets conjugués** autour du cycle. Il est ainsi similaire au benzène ; cette conjugaison lui apporte une stabilité particulière et lui confère une géométrie plane :

Le cyclopentadiène est un composé aromatique.

Cet anion est un pentagone régulier. On utilise également la notation de Robinson et Shortland pour le décrire, en y ajoutant la charge - au centre :

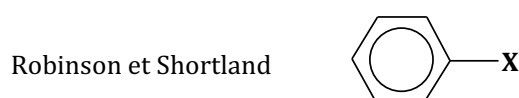
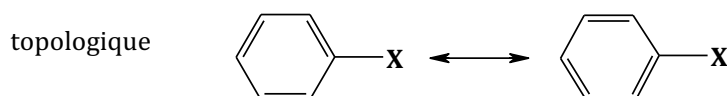
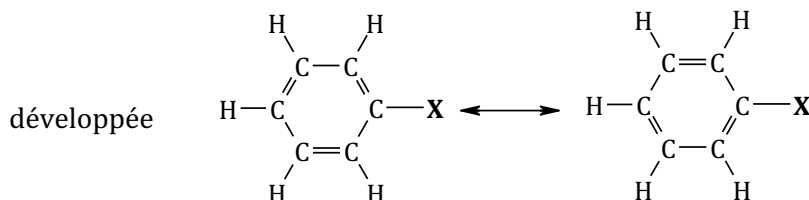


Le cyclopentadiène vu à la question 2 ne possède que deux doublets conjugués, il n'est pas aromatique.

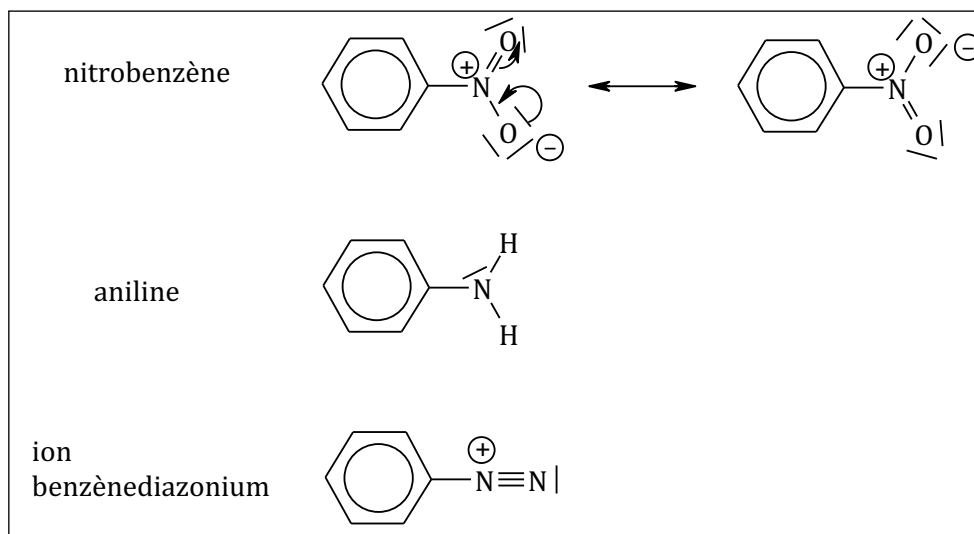
Quelques dérivés substitués du benzène

5) Dans toutes les molécules de cette question, le groupe C_6H_5 désigne le groupe **phényle**, c'est-à-dire le substituant dérivé du benzène, que l'on peut noter de différentes façons :

semi-développée C_6H_5-X ou $Ph-X$



Afin de ne pas répéter à chaque fois les deux formules mésomères, tout en gardant une bonne lisibilité du cycle benzénique, on choisit ici la notation de Robinson et Shortland. On peut ainsi se concentrer sur l'écriture du substituant X selon Lewis, qui est visiblement l'objectif de cette question.



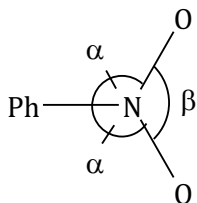
6) Dans le nitrobenzène, le type VSEPR autour de l'atome d'azote est AX_3 .

La géométrie est donc triangulaire plane. Les angles ne valent pas exactement 120° , car il y a deux types de liaisons :

- la liaison simple C – N ;

- les deux liaisons N – O **parfaitement équivalentes** (car la molécule est l'hybride des deux formules mésomères équivalentes), intermédiaires entre une simple et une double liaison, donc plus répulsives que la liaison simple C – N.

L'angle ONO est donc légèrement supérieur à 120° (valeur expérimentale : $123,2^\circ$) :



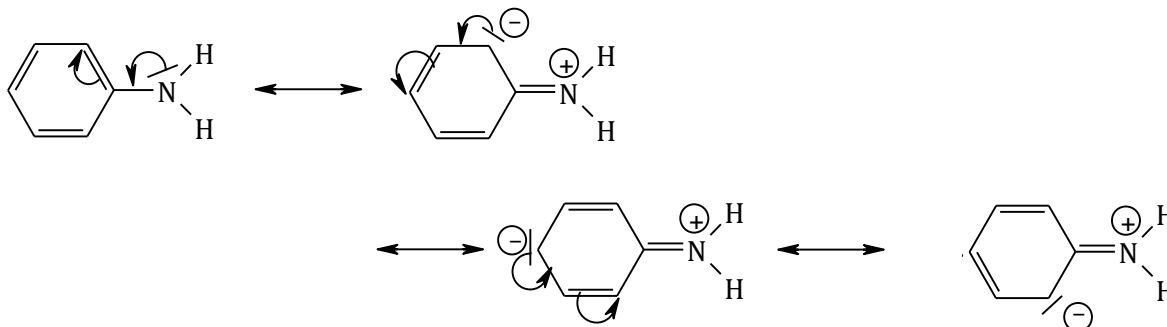
$$\alpha < \sim 120^\circ \text{ et } \beta > \sim 120^\circ$$

Dans l'aniline, le type VSEPR autour de l'azote est AX_3E_1 .

La géométrie est donc une pyramide à base triangulaire de sommet l'azote.

Le doublet non liant étant *a priori* plus répulsif que les liaisons simples, on pourrait s'attendre à des angles CNH et HNH mesurant moins de 109° . En réalité, cette valeur est supérieure !

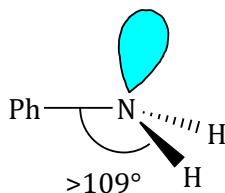
Ce cas (difficile !) s'explique par le fait que le doublet libre de l'azote est partiellement délocalisé, car il est conjugué avec les doublets du cycle aromatique voisin :



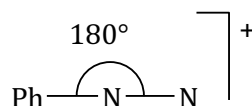
Les trois formules de droite sont très peu représentatives de l'aniline car il y a une séparation de charges. On ne les écrit donc pas en temps normal. Mais ces trois formules ont tout de même une petite contribution dans l'hybride. Or dans ces trois formules, il n'y a pas de doublet non liant autour de

l'azote ; si on raisonnait sur ces formules, le type VSEPR serait AX_3 et les angles devraient donc y être de 120° !

En définitive, l'angle mesuré est légèrement supérieur à 109° (la valeur exacte est difficile à mesurer en raison d'oscillations de la molécule) :

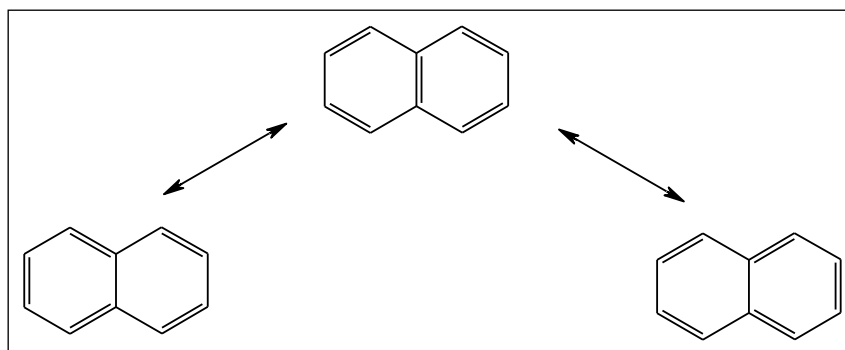


Dans l'ion benzènediazonium, le type VSEPR est AX_2 . La géométrie est linéaire.



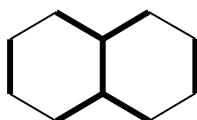
Le naphthalène

7) Comme dans le benzène, on peut déplacer (formellement) les liaisons multiples conjuguées, dans le cycle de droite ou dans le cycle de gauche :



8) Chacune des formules mésomères précédentes contribue probablement à peu près autant à la description de la molécule. On s'aperçoit ainsi qu'il y a deux types de liaisons dans le naphthalène :

- celles (en gras ci-dessous) qui sont *simples* dans **deux** formules mésomères sur trois et *doubles* dans la troisième formule ;
- celles qui sont *doubles* dans **deux** formules mésomères sur trois et *simples* dans la troisième.



Les liaisons en gras ont donc davantage un caractère de liaison simple que de liaison double : elles sont donc **plus longues** (141,0, 142,1 et 142,5 pm) que les autres qui, au contraire, sont plus proches d'une liaison double que d'une liaison simple (136,1 pm).