

Le benzène

De Faraday à Thiele

De Faraday à Loschmidt

1825 - 1861 Découverte et premières
questions

Michael Faraday

■ 1791-1867

Travaux sur l'électrolyse

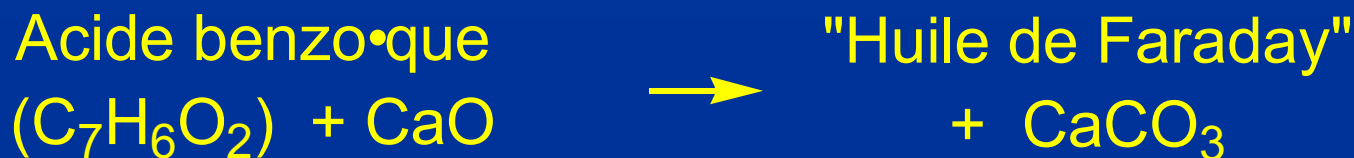
Liquéfaction des gaz

En 1825, Faraday isole par distillation de la houille un liquide de formule brute CH.



E. Mitscherlich (1834)

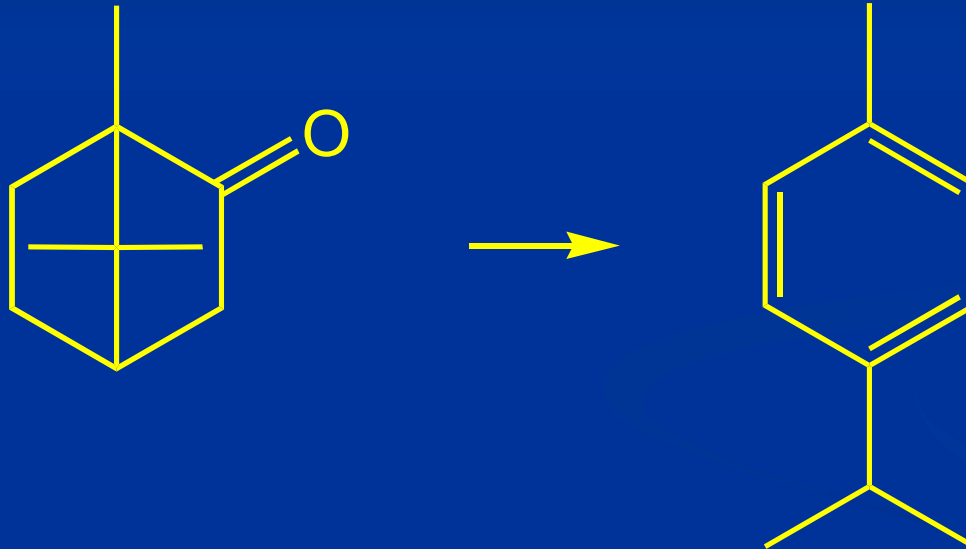
- Existence d'une entité stable : le noyau



- *L'huile de Faraday* possède une masse molaire de 78 g.mol^{-1} ($d_{\text{(vapeur)}} = 2,77$) soit 6 atomes de carbone et 6 atomes d'hydrogène.

Chacun son aromatique

- Utilisation de la pyrolyse



- Croissance rapide du nombre d'aromatiques.
- Dénomination anarchique.

Quel nom pour le benzène ?

- Faraday : « hydrogen carbureted »
- Mitscherlich : « benzine » (résine de benjoin)
- Critique de la proposition de Mitscherlich par Liebig éditeur de revue scientifique
(-ine = amine). Proposition benzol (öl = huile)
- Laurent : radical « phéno »
- Contre-proposition : terminaison -ène
- Allemand : benzol, toluol, xylol
- Français/anglais : benzène, toluène, xylène.

M. E. Chevreul (1786-1889)

- *Considérations générales sur l'analyse organique et ses applications* (1824)
- « J'appelle espèce dans les composés organiques une collections d'êtres identiques par la nature, la proportion et l'arrangement de leurs éléments.»
- *Programme de recherche :*
 - *Nature des éléments*
 - *Proportion des éléments*
 - *Arrangement des éléments*

La valence (Kékulé)

- 1857 : reprise de la théorie des types et ajout d'un quatrième type à ceux de Gerhardt : le carbone (notion de *tétratomicité*)
- « Si on introduit le carbone en tant que radical tétratomique parmi les types, plusieurs composés déjà connus peuvent être formulés d'une manière relativement simple »
- Une ou plusieurs *atomicités* ?
- Position de Kékulé sur l'atomicité du carbone : *tétratomicité* fixe et non variable.

Loschmidt

1861

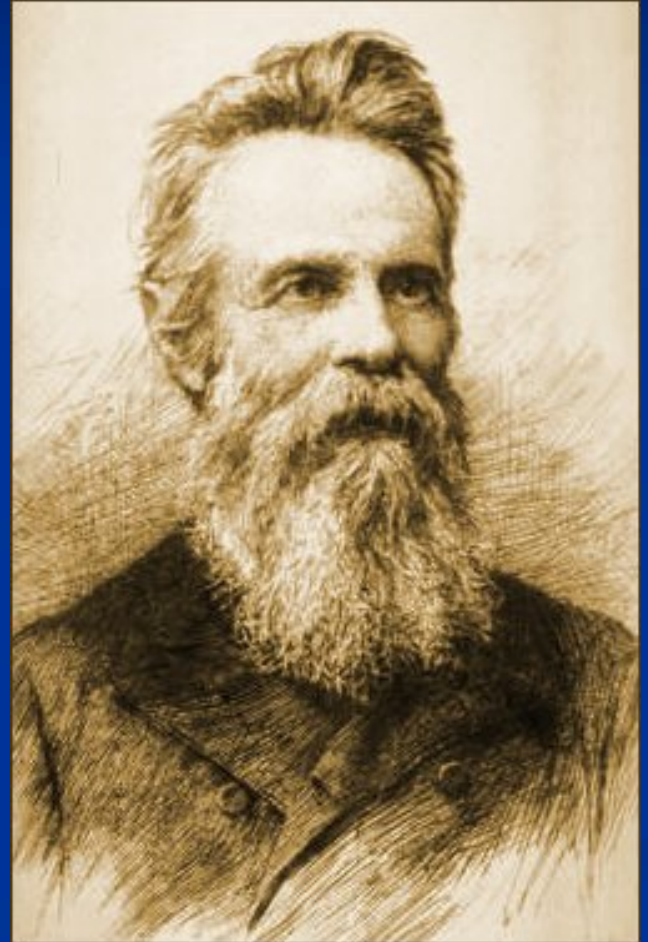
Première hypothèse
sur le noyau benzénique

Josef Jan Loschmidt

■ 1821-1895 (U. de Vienne)

* Travaux sur la théorie
cinétique des gaz

* Première estimation du
nombre d'espèces dans un
volume de gaz



Un livre peu connu

KONSTITUTIONS-FORMELN DER ORGANISCHEN CHEMIE IN GRAPHISCHER DARSTELLUNG

von

J. Loschmidt

Mit 384 Figuren im Text und einem Bildnis

Herausgegeben

von

Richard Anschütz



Leipzig

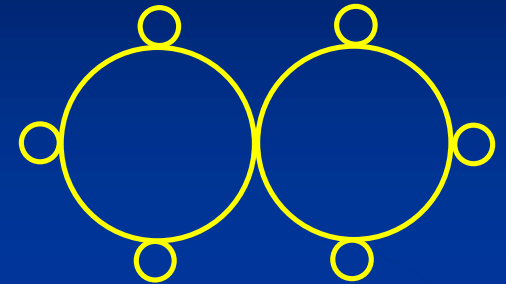
Verlag von Wilhelm Engelmann

Chemische Studien I (1861)

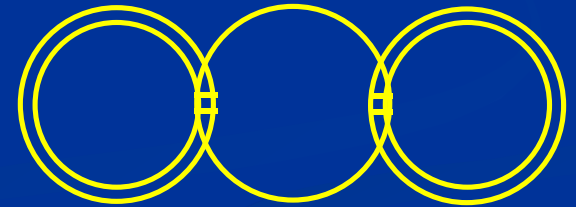
- Ouvrage de très faible diffusion publié à Leipzig
- Représentation de l'assemblage au moyen de cercles
- Plus de 300 espèces chimiques proposées dont environ 120 composés aromatiques.
- Quatre atomes : C, H, O, N.
 - H : petit cercle ;
 - C : grand cercle ;
 - O : grand cercle double ;
 - N : grand cercle triple

Représentation des valences

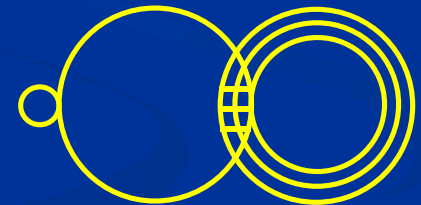
- Monovalence («Liaison simple») :
tangence entre les cercles



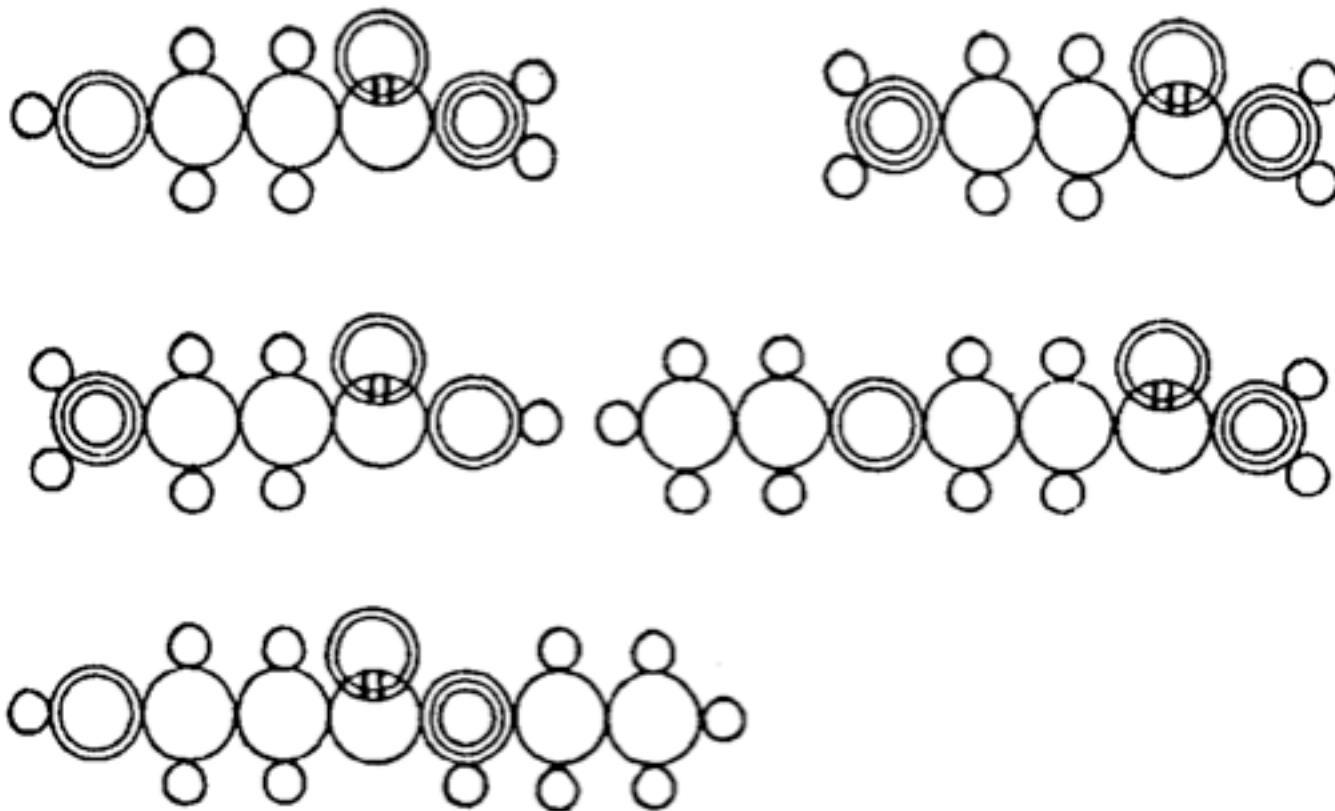
- Divalence («Liaison double») :
tangence entre les cercles
+ deux traits



- Trivalence («Liaison triple») :
tangence entre les cercles
+ trois traits

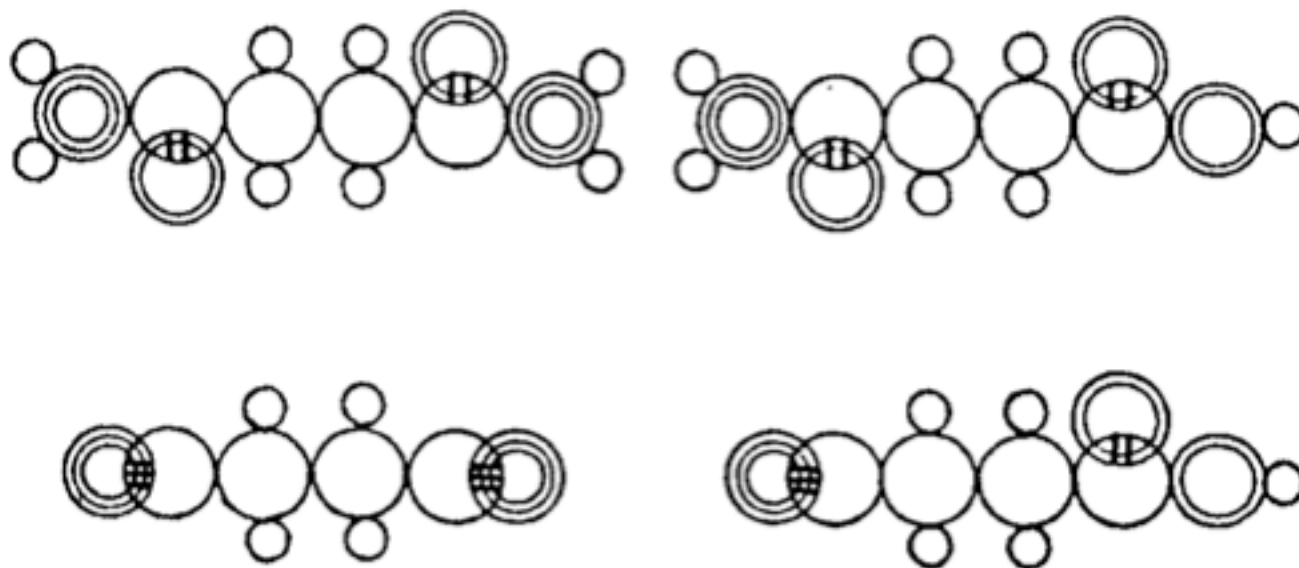


Molécules complexes (1)



Schema 133, 134, 135, 136, 137.

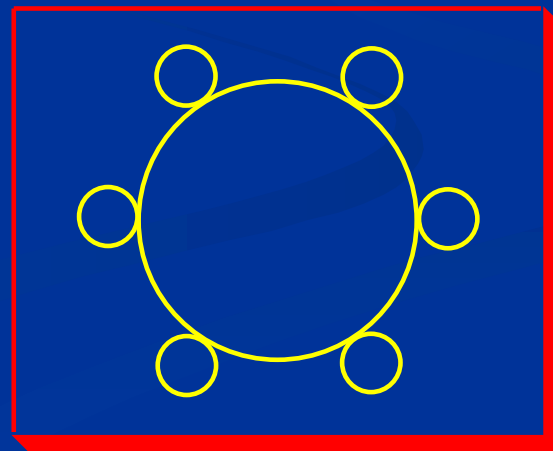
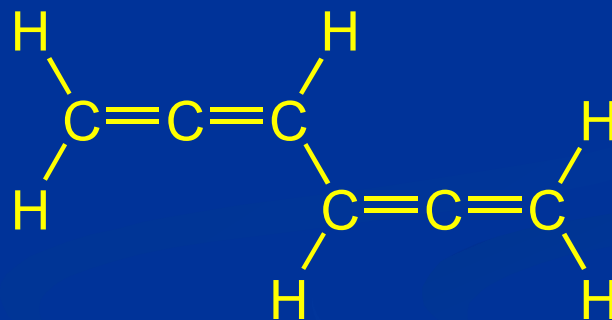
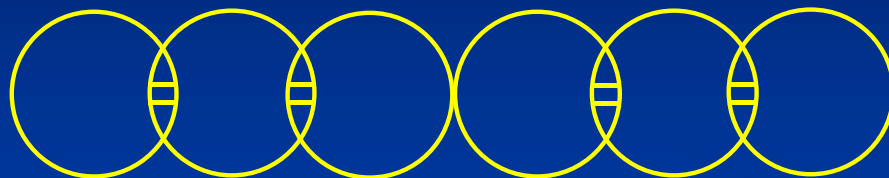
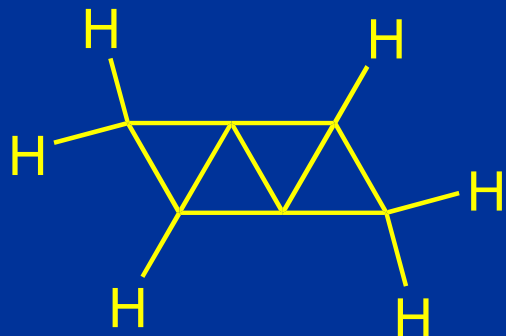
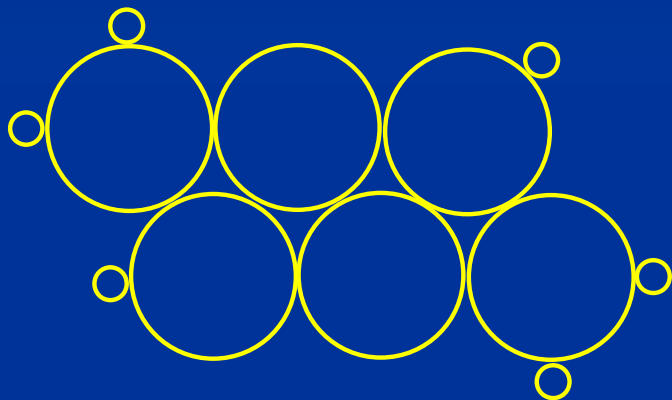
Molécules complexes (2)



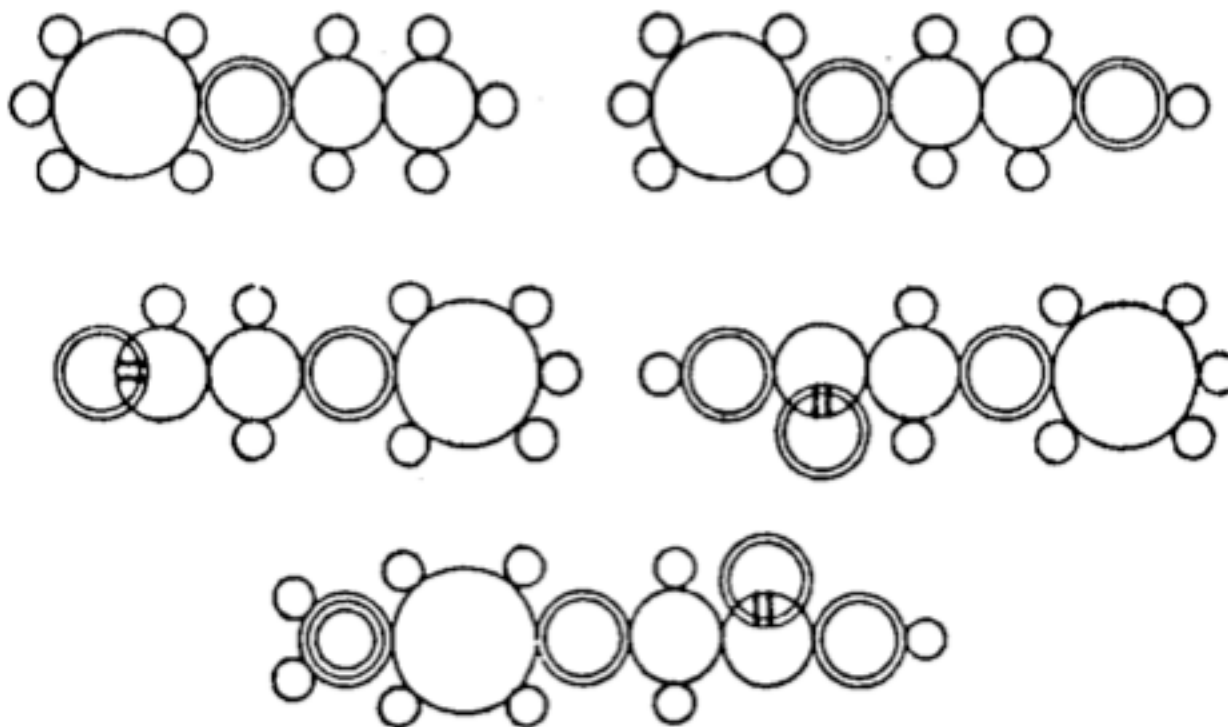
Schema 138, 139, 140, 141.

Comment représenter le benzène ?

■ Propositions

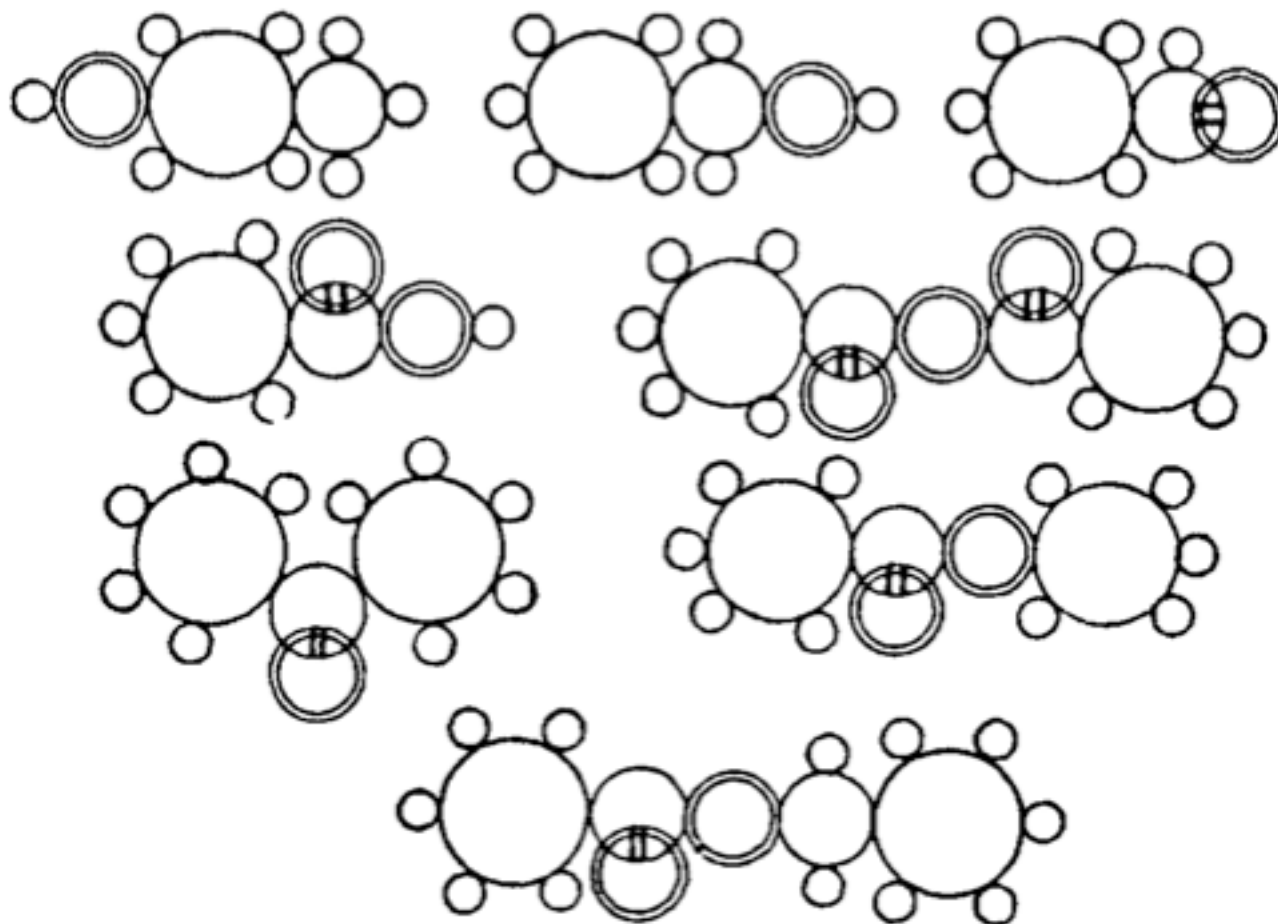


Monocycles aromatiques (1)



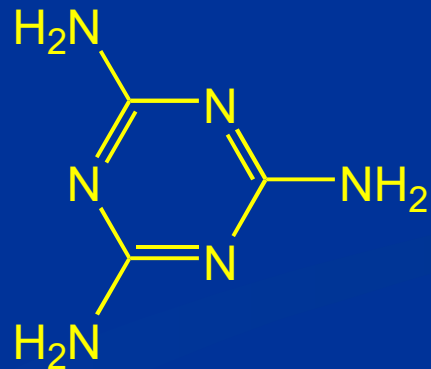
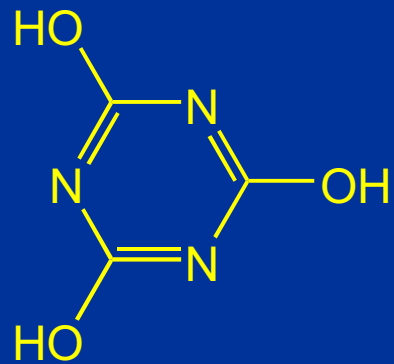
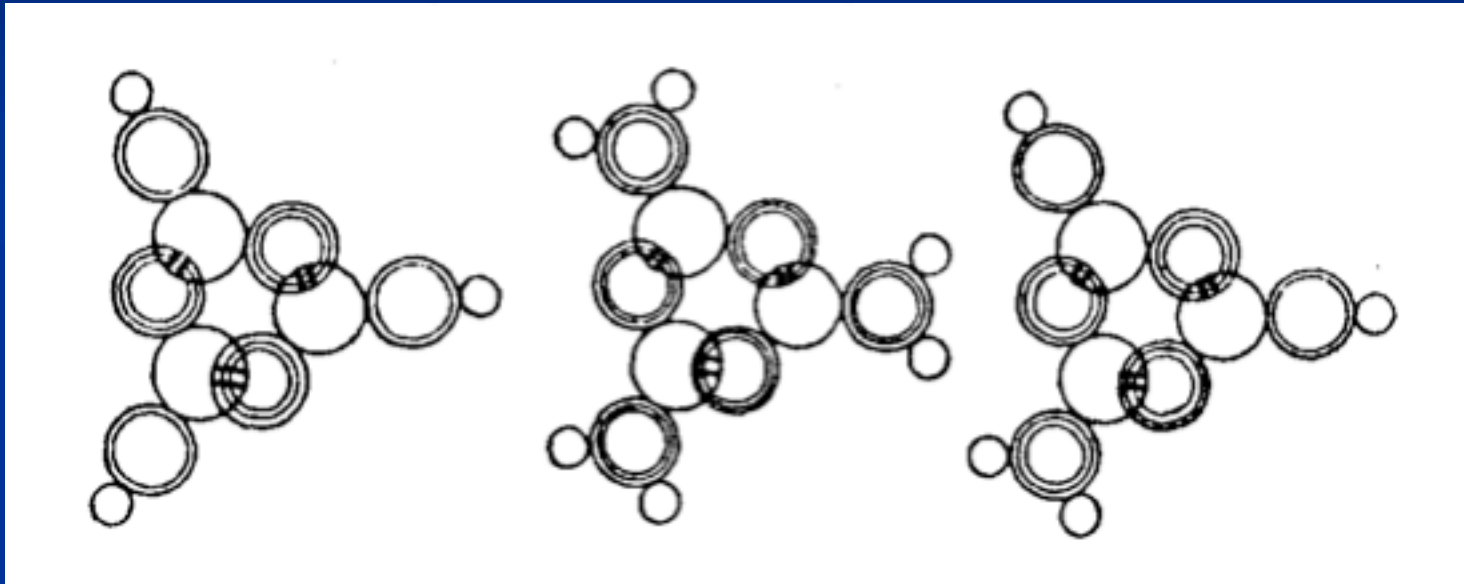
Schema 192, 193, 194, 195, 196.

Monocycles aromatiques (2)



Schema 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205.

Si près de la solution !



Kékulé

1865

Constitution du noyau

Carrière de F. A. Kékulé

- Études d'architecture puis de chimie à Giessen (rencontre avec Liebig)
- Thèse avec Liebig à Giessen (1852)
- Séjour à Paris (Dumas, Würtz, Gerhardt)
- Séjour en Angleterre (Williamson)
- Professeur à Gand (1858)
- Un des organisateurs du congrès de Karlsruhe (1860) avec Cannizzaro.
- Professeur à Bonn (1867)

Gand (1865)

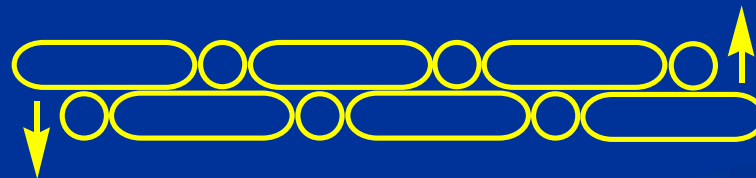
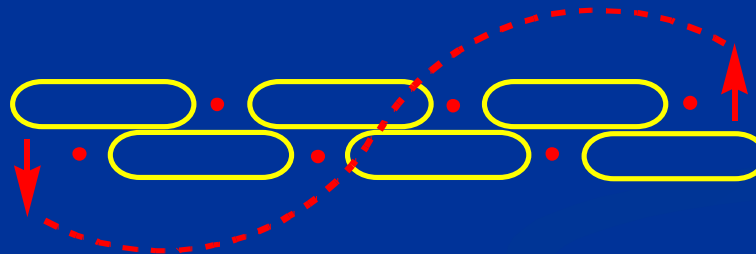


Article de 1865 (principes)

- Aromatiques plus riches en carbone que les substances grasses
- Homologie
- Six atomes de carbone au minimum
- Permanence de cette structure

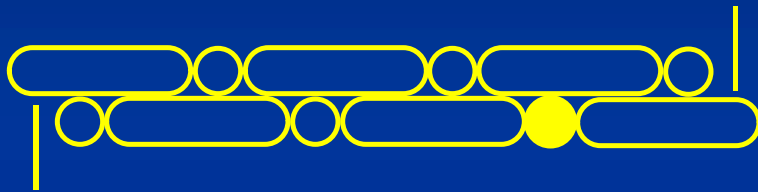
Conclusion : existence d'un « *groupe commun, une espèce de noyau formé de six atomes de carbone* »

Construction du noyau

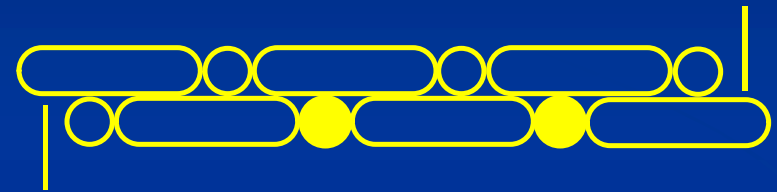


Benzine

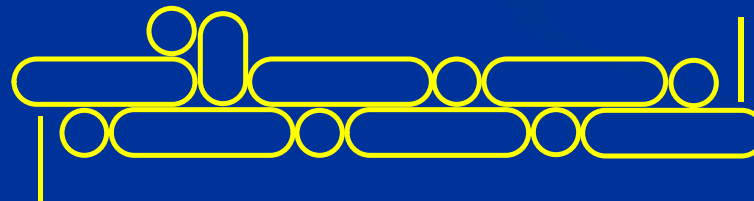
Substitutions du noyau



Benzine chlorée

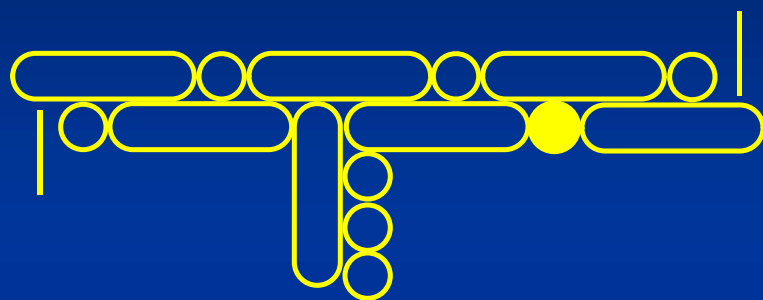


Benzine bichlorée

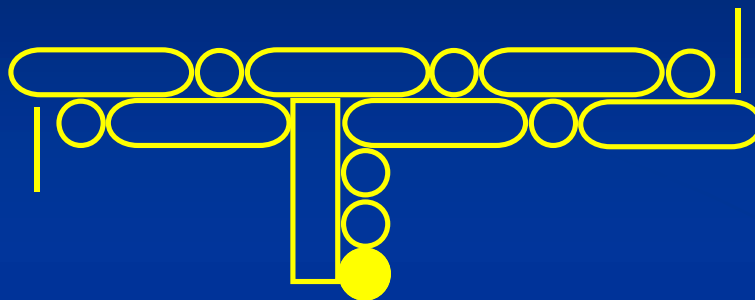


Alcool phénique

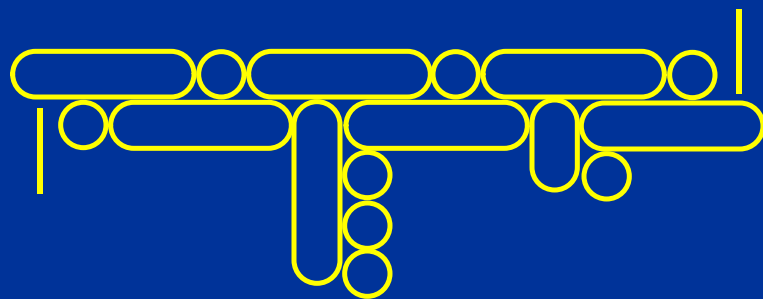
Isomérisie avec la chaîne latérale



toluol chloré



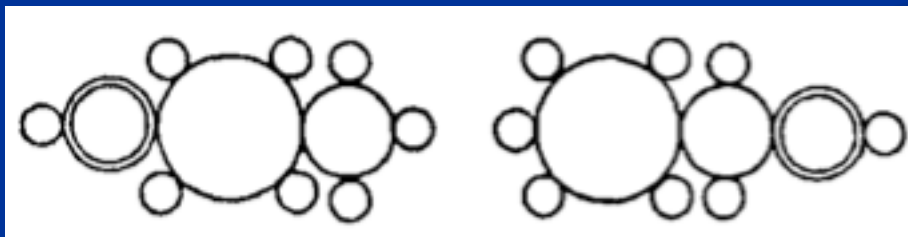
chlorure de benzoyle



alcool crésylique



alcool benzylique



Récit de Kékulé (1890)

- « J'étais en train d'écrire mon traité, mais mon travail n'avancait pas, mes pensées étaient ailleurs. Je tournais mon siège vers le feu et m'assoupis. À nouveau les atomes se mirent à danser devant moi. Cette fois-ci, les plus petits restaient modestement à l'arrière-plan. Mon esprit dont la vue s'était aiguisée par la répétition de ce genre de vision pouvait maintenant distinguer des structures de conformations variées : je voyais de longues rangées d'atomes en file indienne, gigotant et se tortillant comme des serpents. »

La solution dans un rêve

« Mais regardez ce qui arrive. Un des serpents se met à se mordre la queue et à tourner devant moi, comme pour se moquer. Je m'éveillai en un éclair et cette fois-là encore je passai le reste de la nuit à tirer les conséquences de cette hypothèse. »

« On a dit que la théorie du benzène était apparue comme un météore dans le ciel, absolument nouvelle, inattendue... L'esprit humain ne procède pas de cette façon-là. *On n'a jamais imaginé quelque chose d'absolument nouveau et surtout pas en chimie.* »

Chem. Ber. 1890, trad. Jean Jacques

Connaissance du travail de Loschmidt ?

- Mention *en note* « Pour plus de clarté je présente à la fin de cette note un tableau donnant des formules graphiques pour la plupart des substances mentionnées. L'idée que ces formules sont destinées à exprimer est assez connue maintenant ; il ne sera donc pas nécessaire d'insister. Je conserve la forme que j'avais adoptée en 1859, en exprimant pour la première fois mes vues sur la constitution atomique des molécules. Cette forme est d'ailleurs presque identique avec celle dont M. Wurtz s'est servi dans ses belles leçons de philosophie chimique. Elle me paraît préférable aux modifications proposées par MM. Loschmidt et Crum-Brown. »

Kékulé

1872

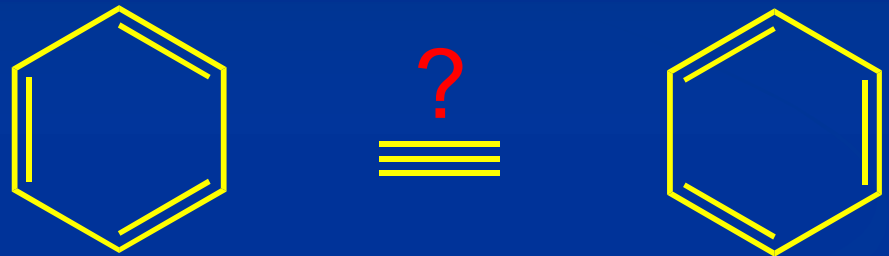
Les liaisons dans le noyau

Bonn (1872)



Concilier la théorie avec les faits

- Deux formules équivalentes :

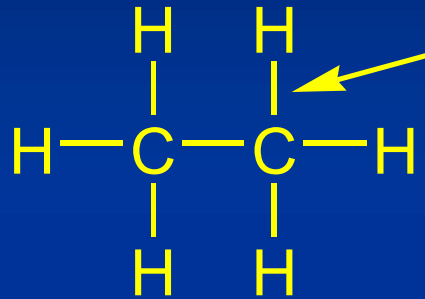


- Représentation du lien entre atomes. Utilisation de la théorie cinétique des gaz.
- Valence = nombre de chocs entre atomes / unité de temps

$H = 1 \text{ choc} / \Delta t$; $C = 4 \text{ chocs} / \Delta t$, $O = 2 \text{ chocs} / \Delta t$, ...

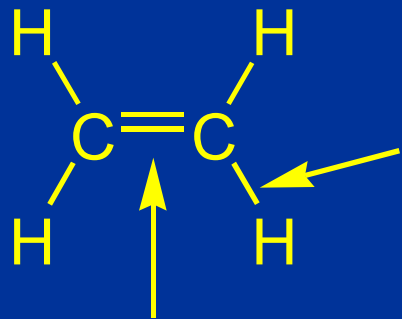
Une théorie de la valence

■ Éthane



1 liaison = 1 choc/unité de temps

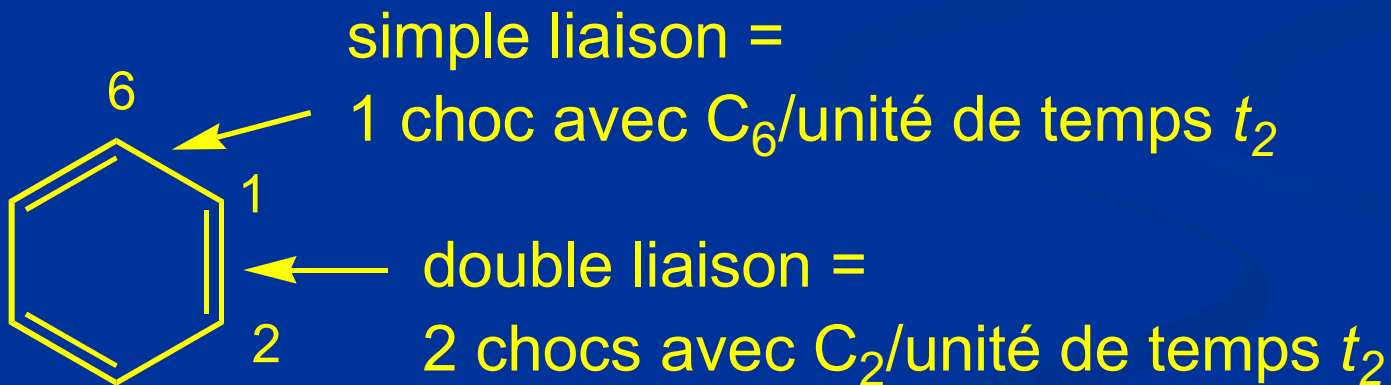
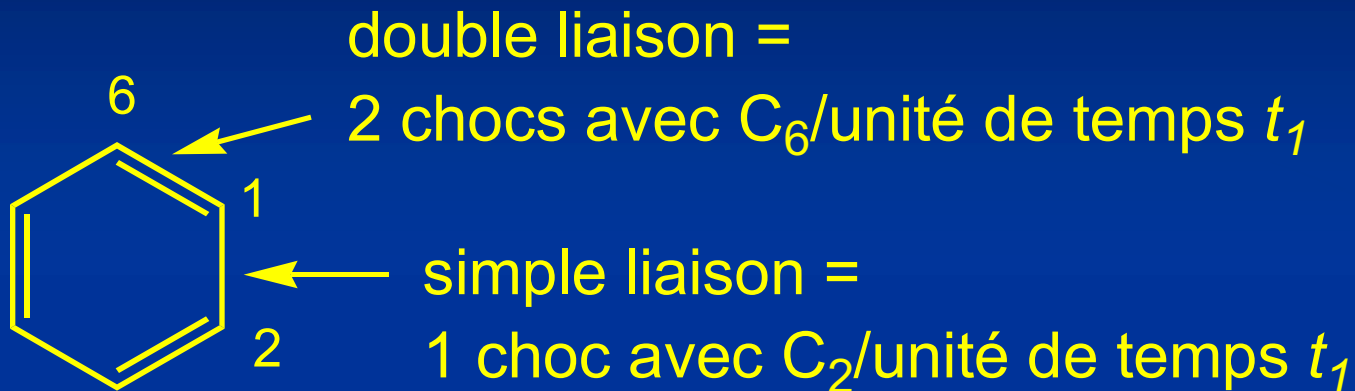
■ Éthène



1 liaison = 1 choc/unité de temps

double liaison = 2 chocs/unité de temps

Application au benzène



Application au benzène

- L'alternance t_1/t_2 permet d'obtenir *en moyenne* la même relation de valence entre les atomes de carbone voisins.

Séq. 1	$C_1 - C_2$				$C_1 - C_6$				$C_1 - C_2$				...	
Collision de C_1	C_2	C_6	H	C_2	C_6	C_2	H	C_6	C_2	C_6	H	C_2	C_6	C_2
Séq. 2		$C_1 - C_6$				$C_1 - C_2$				$C_1 - C_6$				

Après Kékulé

1872-1899

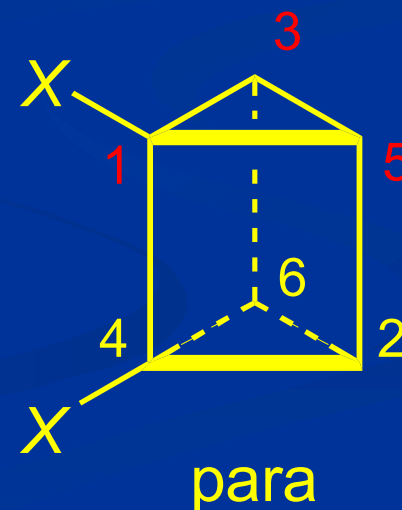
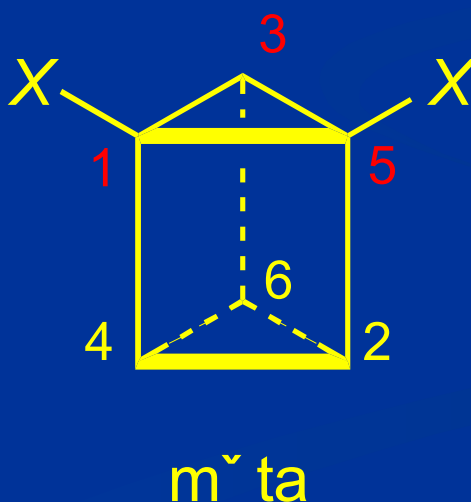
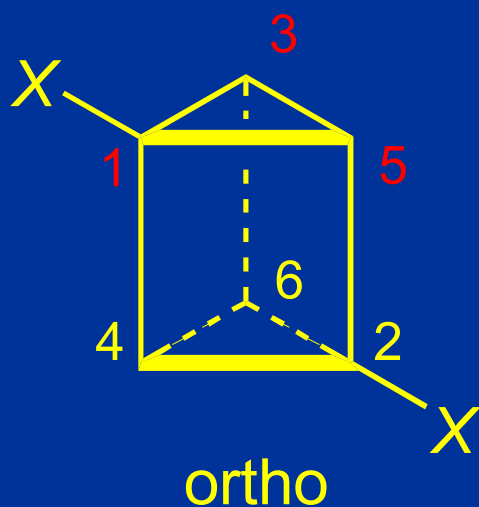
Ladenburg

1874

L'équivalence des atomes de carbone
dans le noyau

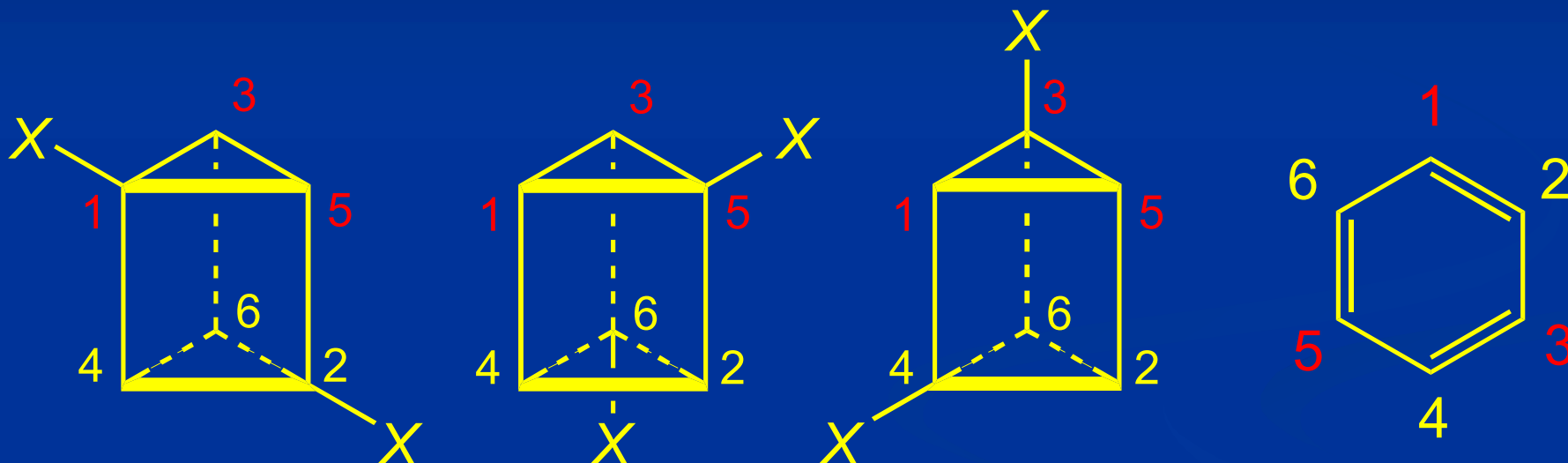
Modèle prismatique du benzène

- Ladenburg (1869 et 1876) : benzène = prisme droit
- Intérêt :
 - tétratomicité du carbone respectée ;
 - trois isomères possibles ;



Modèle prismatique du benzène

■ Unicité des isomères *ortho*

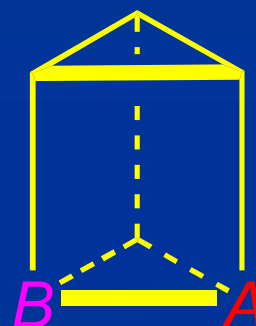
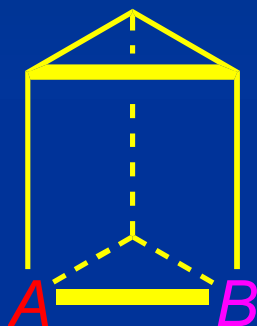


Comment écrire le naphthalène ?

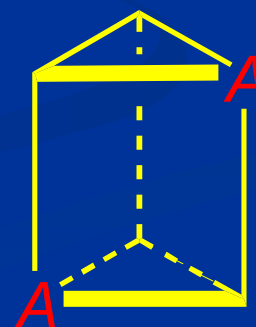
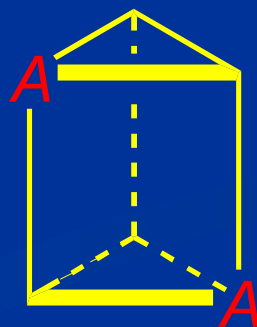
Comment former les produits d'addition ?

Critique de van't Hoff (1876)

- Les isomères *méta* de type C_6H_4AB prismatiques doivent exister sous forme d'*énantiomères* :



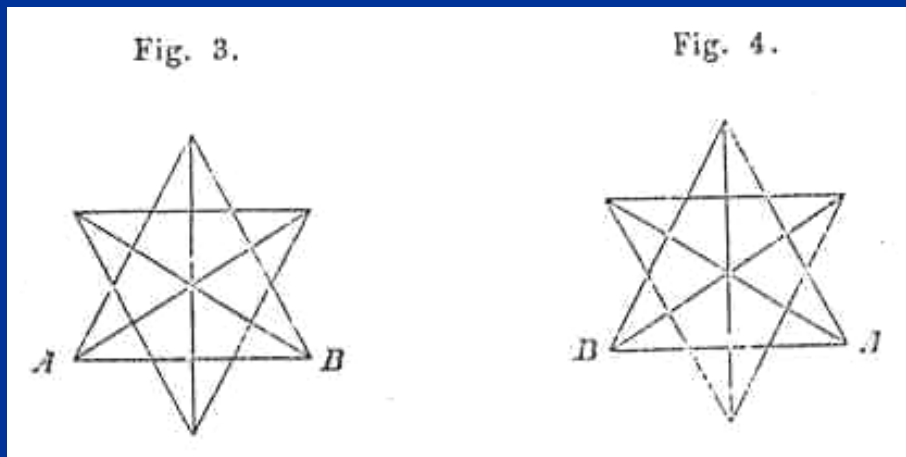
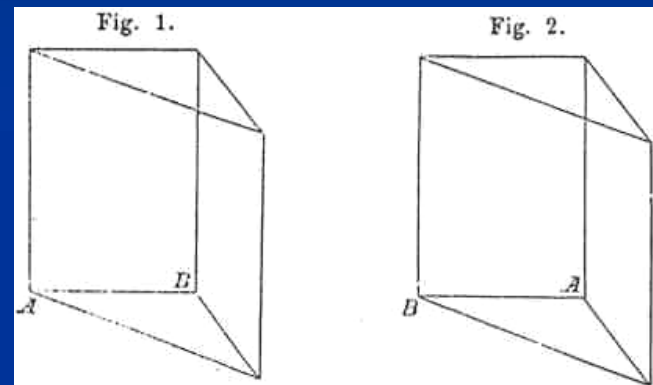
- Les isomères *ortho* de type $C_6H_4A_2$ prismatiques doivent exister sous forme d'*énantiomères*



Réponse de Ladenburg (1877)

- « Van't Hoff trouve les deux formules ci-dessous absolument différentes »

*Dessin de Ladenburg
dans l'article de 1877*



Bamberger

1890

Le modèle hexacentrique

Problème des hétérocycles

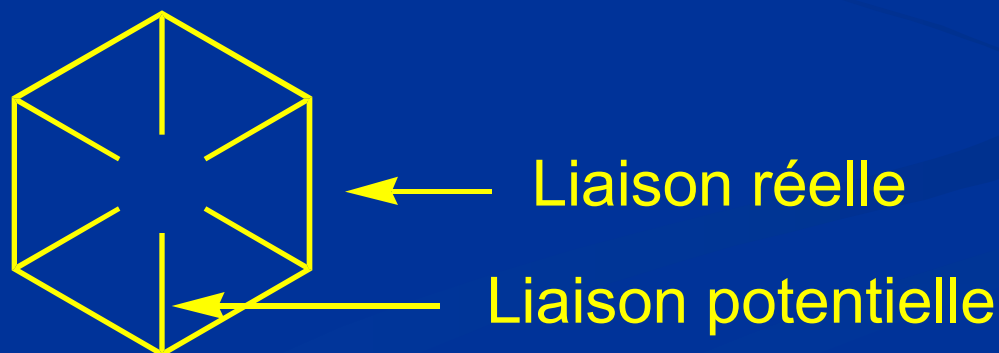
- Pyrrole = cycle azoté insaturé peu basique
- Pyridine = cycle azoté insaturé basique
- Rôle différent de l'azote dans les deux cycles ?



- Comportements voisins avec les cycles à cinq chaînons cycles oxygéné (furane) ou soufré (thiophène)

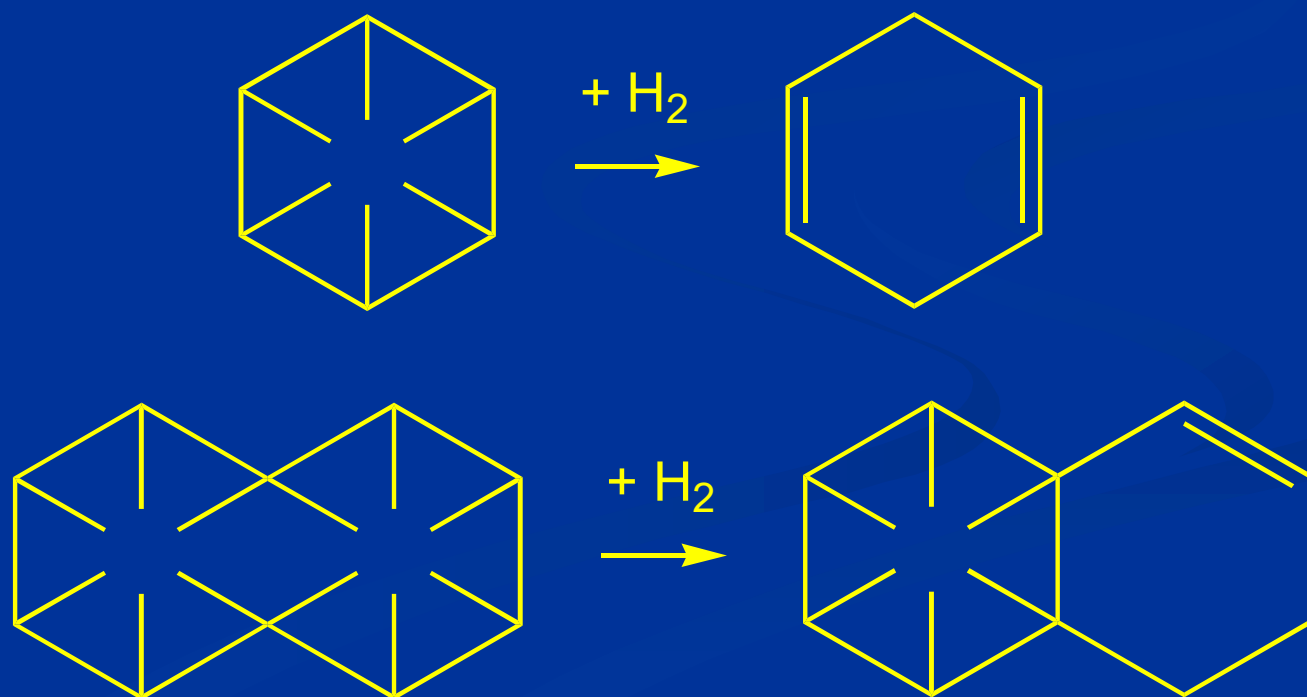
Un modèle hexacentrique

- Aromaticité = *caractéristique structurale* propre à certains cycles.
- Distinction entre les liaisons *réelles* et les liaisons *potentielles*
- Stabilité liée à l'existence de six liaisons potentielles se compensant mutuellement (?).



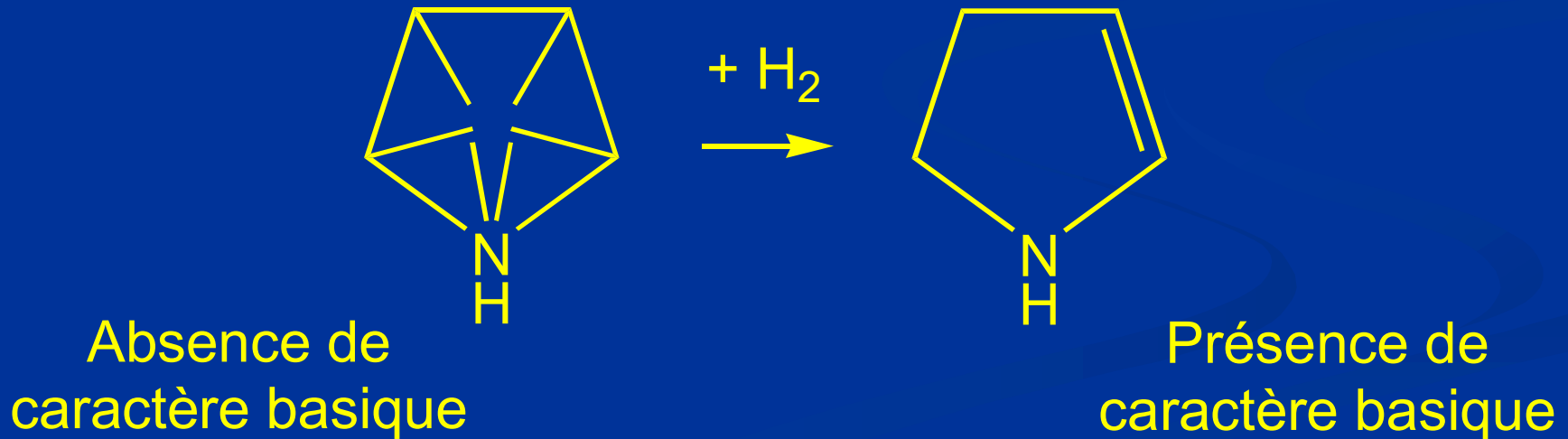
Interprétation

- Hydrogénation du benzène ou du naphthalène = rupture de la compensation mutuelle des six liaisons potentielles. Formation de liaisons réelles seulement.



Application au pyrrole

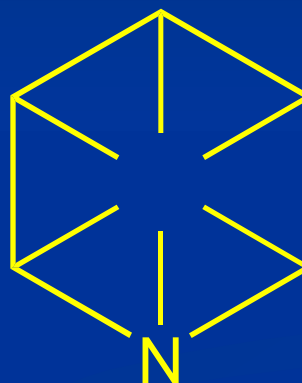
- Hypothèse d'une « pentavalence » de l'azote.
- Explication de l'absence de caractère basique du pyrrole et de sa réapparition dans la pyrroline par hydrogénation



Comparaison pyrrole/pyridine



Absence de
caractère basique



Présence de
caractère basique

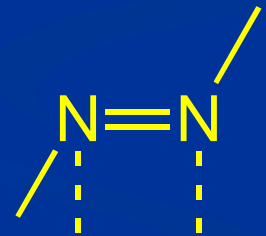
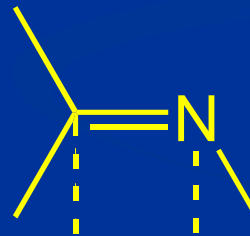
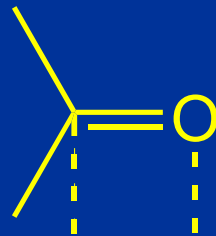
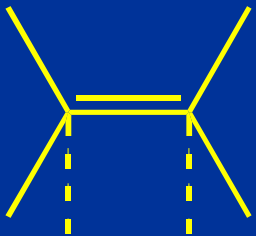
Thiele

1899

La valence partielle

Origine de la valence partielle

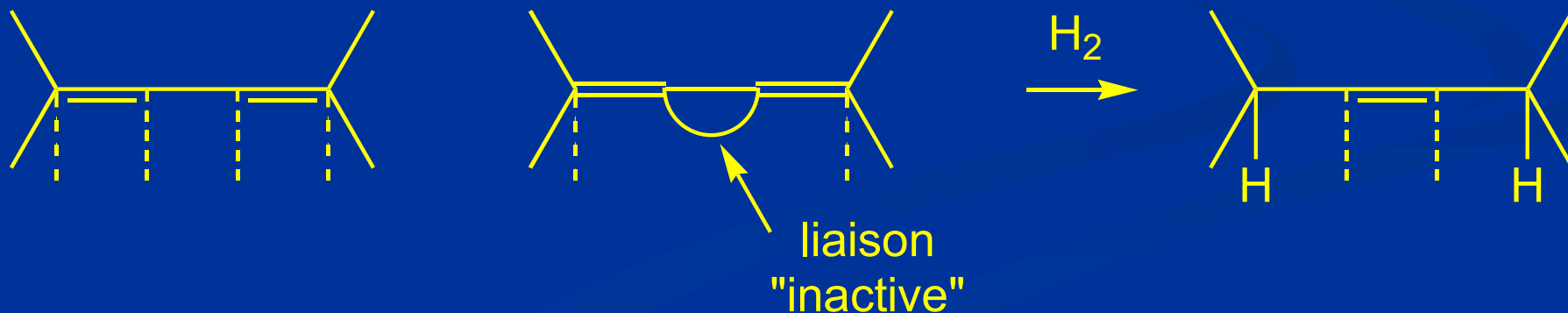
- Rationalisation de l'addition sur les doubles liaisons
- Les liaisons multiples possèdent une *affinité résiduelle* ou *valence partielle*



- Double liaison $\neq$ somme de deux liaisons.

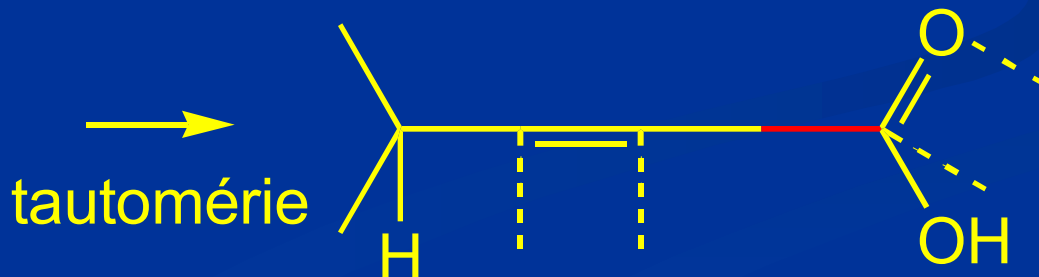
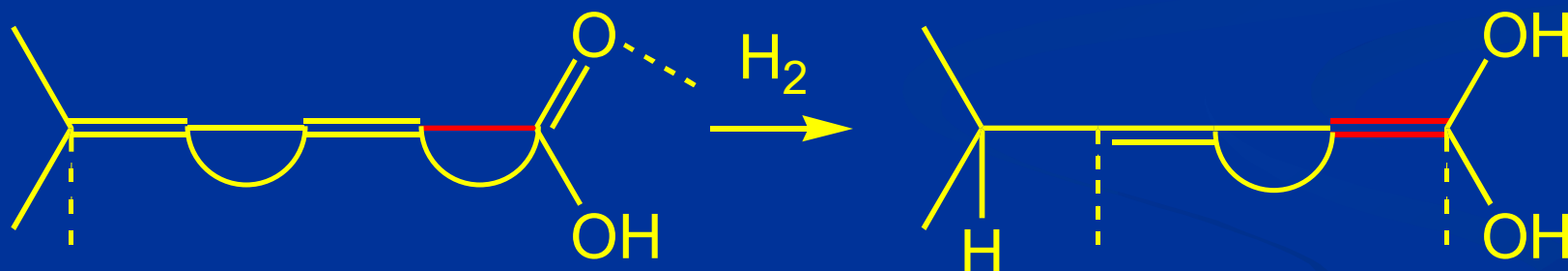
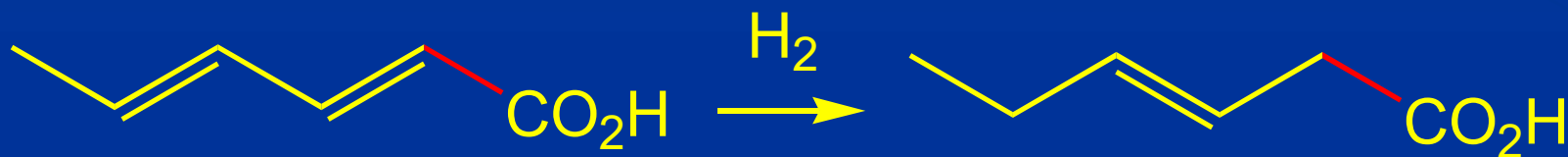
Systemes conjugués (1)

- Neutralisation des valences partielles voisines dans le cas d'un diène *conjugué* (terme introduit par Thiele)
- La liaison résultant de la somme des deux valences partielles est inactive.
- Addition 1,4 sur les diènes conjugués



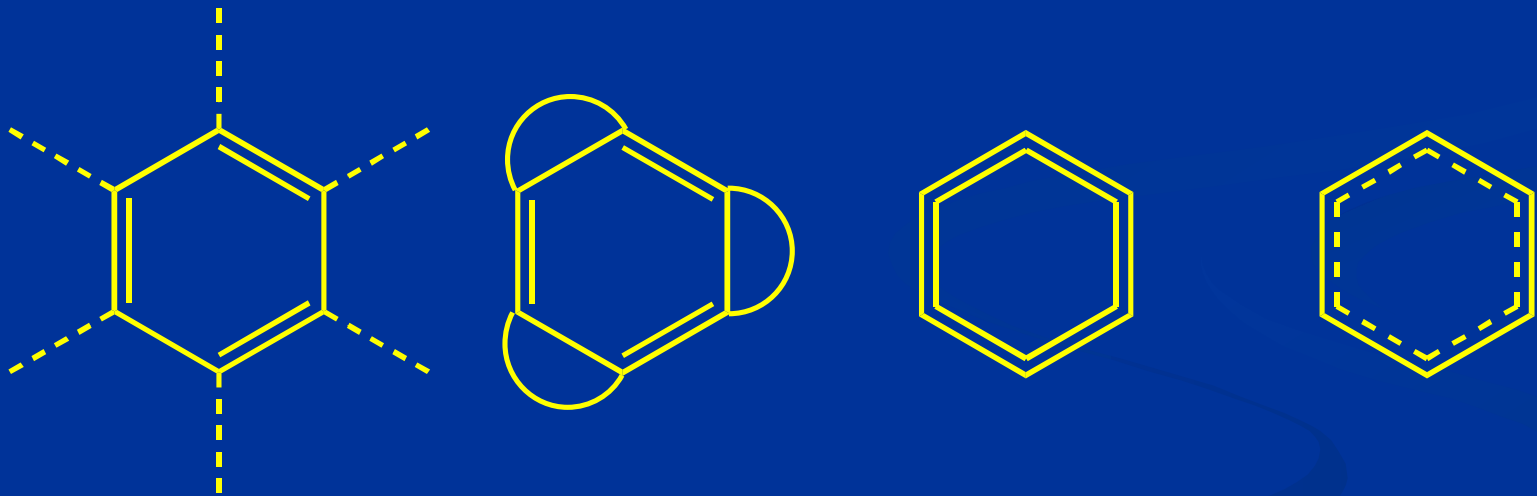
Systemes conjugués (2)

- Rationalisation de la transformation des acides 2,4-diéniques en acides b,g-éthyléniques



Application au benzène

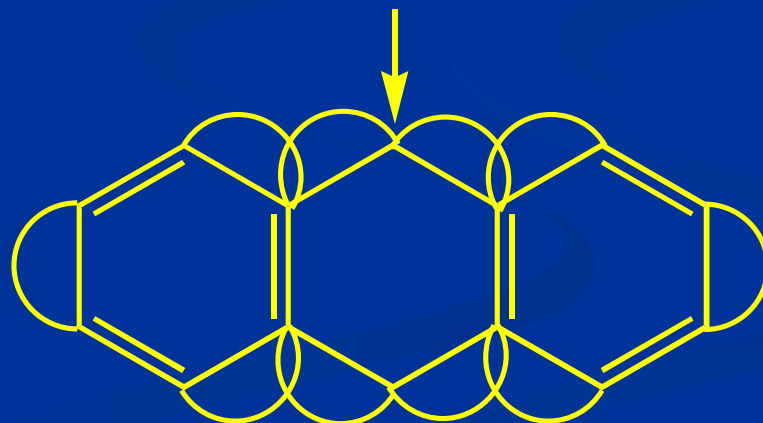
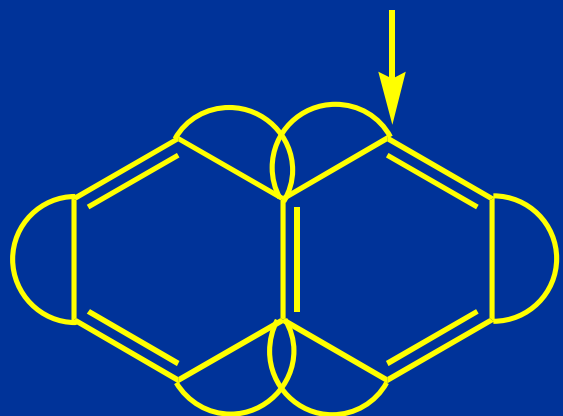
- Benzène = neutralisation de l'ensemble des valences partielles : absence de réactivité vis-à-vis de l'addition.



- « *Les trois liaisons simples ne peuvent être distinguées des trois liaisons doubles.* »

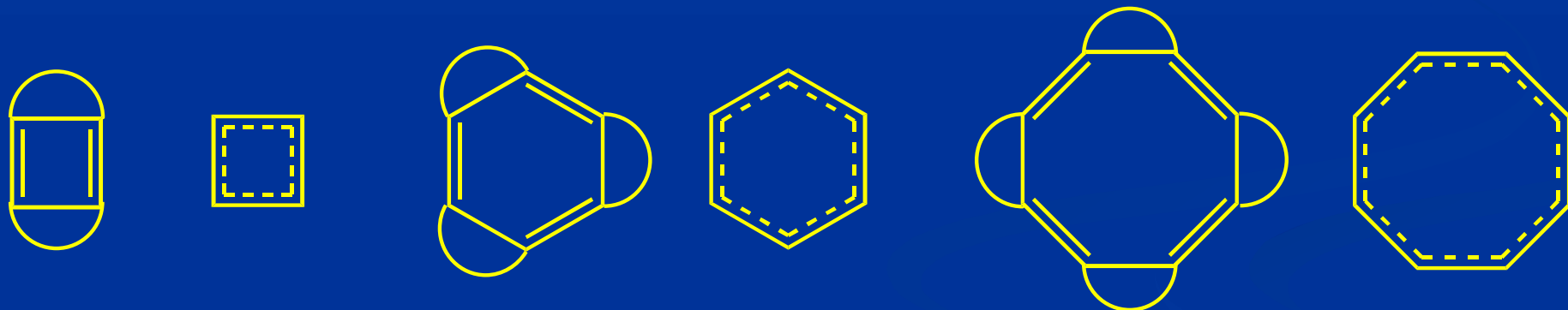
Application aux polycycles

- Rationalisation de la substitution préférentielle en 1 sur le naphthalène.
- Rationalisation des réactions en 9 et 10 sur l'anthracène



Un critère structural d'aromaticité

- Alternance simples liaisons/doubles liaisons
- Existence d'un cycle



- Conditions nécessaires et suffisantes ?
- Essai de synthèse du cyclooctatétrène et du cyclobutadiène par Willstätter.

Synthèse du cyclooctatétraène

