

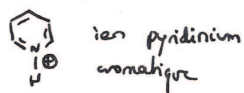
Chimie organique 8 :

Composés aromatiques

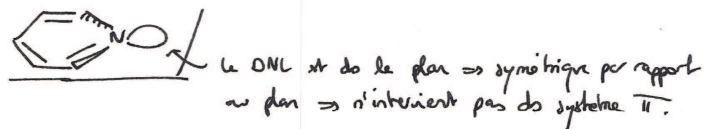
EXERCICE 1

- ① Règle de Hückel : st aromatique, un composé cyclique présentant sur l'ensemble du cycle plan une délocalisation de $4p+2e^-$ ($p \in \mathbb{N}$).
Sans préjuger de la planarité des structures suivantes :
- Ⓐ oui (la DNL du N reste disjointe p d'autres sp^2)
 Ⓑ oui
 Ⓒ oui (la DNL intervient dans l'aromaticité $\Rightarrow$ per disjointe).
 Ⓓ oui (la DNL de l'oxygène ne sont pas délocalisés sur le cycle).
 Ⓔ non (rupture de conjugaison $\Rightarrow$ délocalisation sur une partie du cycle seulement).
 Ⓙ oui
 Ⓚ non cyclique $\rightarrow$ non
 Ⓛ non ($4 = 4p$ et non $4p+2$). En revanche,  serait aromatique.

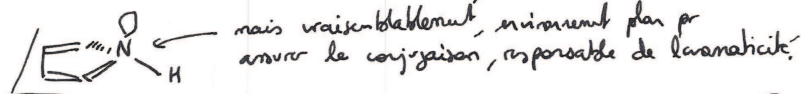
- ② D'après ①, A : DNL non responsable de l'aromaticité
 B : DNL pris en compte de l'aromaticité.
 $\Rightarrow$ A + basique : la fixation d'un H^+ n'annule pas l'aromaticité :



Pyridine : AX_2E_1 autour de N $\rightarrow$ cordée, inscrite ds 1 plan (biseau plan)

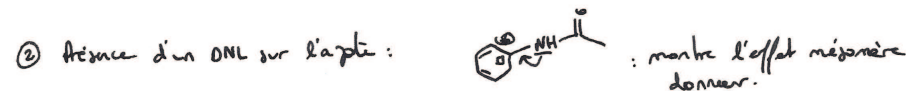


Pyrole : AX_2E_1 autour de N $\Rightarrow$ devrait être pyramidal.



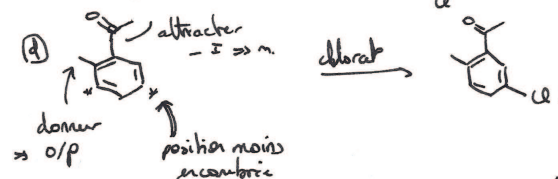
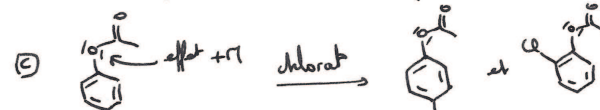
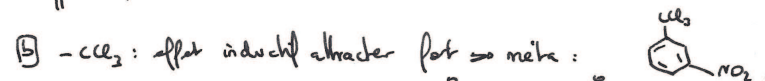
(1)

EXERCICE 2

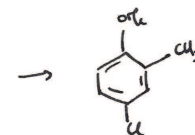


- ③ la nitration s'effectue en milieu très acide (acide nitrique fumant)
 $\Rightarrow$ l'aniline est sous la forme de son acide conjugué 
 Ici, $-NH_3^+$ n'a plus de DNL $\Rightarrow$ effet attracteur de e^- .
 $\Rightarrow$ l'effet mésomère donneur de $-NH_2$ st perdu ($-NH_3^+$: orientation en méta).
 orienté o/p $\Rightarrow$ protection maintient l'orientation de $-NH_2$ sous le problème d'interaction avec l'acide.
- ④ Les amides sont déprotégés par hydrolyse.

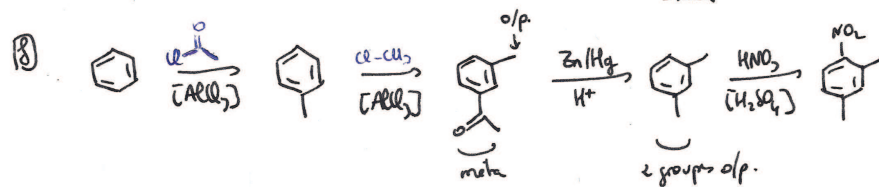
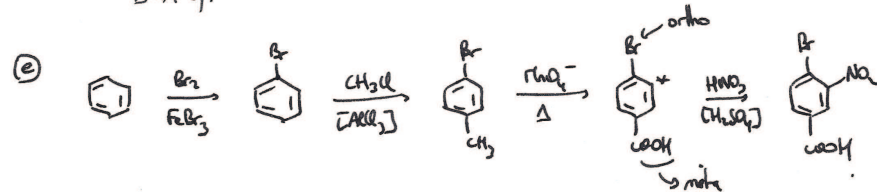
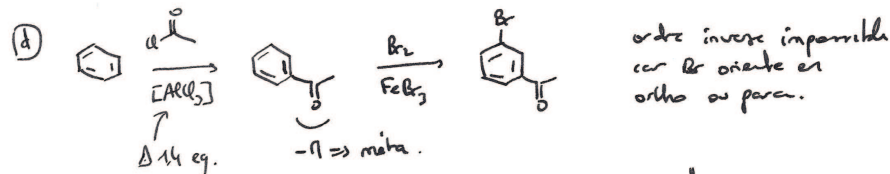
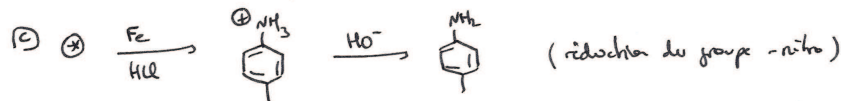
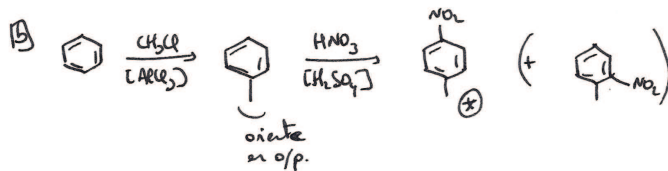
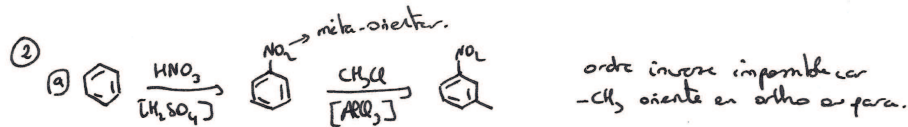
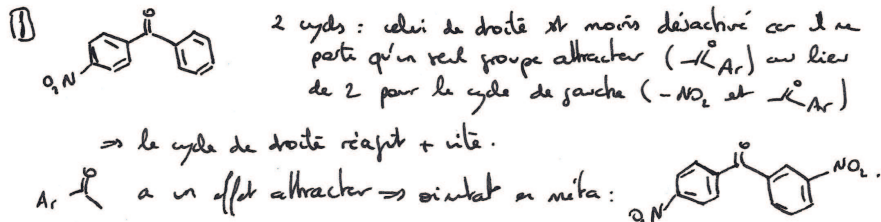
EXERCICE 3



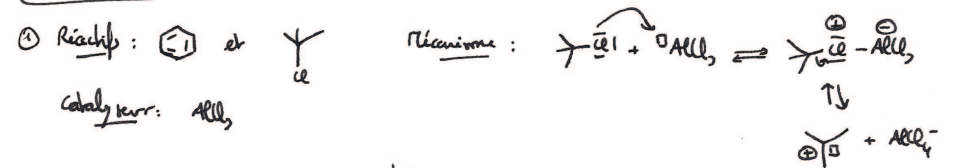
- ③ effets antagonistes (2 groupes donneurs) mais $-OR$ st plus donneur (OR st +M et $-I$ sous caractère +fort)



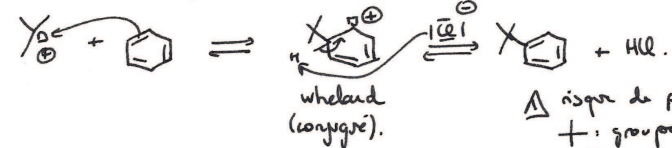
(2)



EXERCICE 4



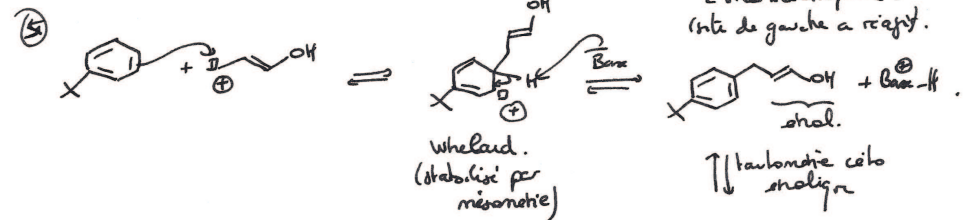
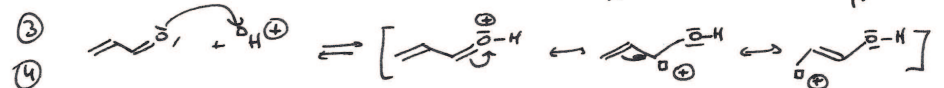
Le carbocation ne risque pas de réarrangement car tertiaire.



⚠ risque de polysubstitution :
 + : groupe donneur
 $\Rightarrow$ le produit réagit + vite que le benzène.

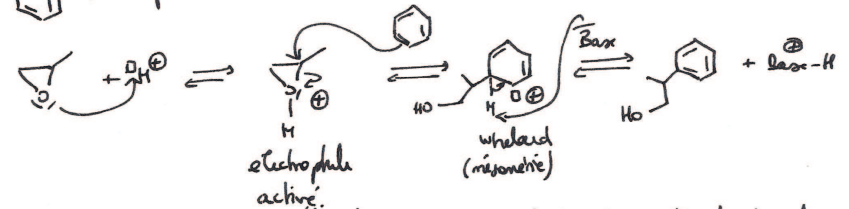
② tBu : groupe donneur $\Rightarrow$ oriente en ortho / par

position défavorisée car tBu : très volumineux $\Rightarrow$ approche du site ortho difficile.



EXERCICE 5

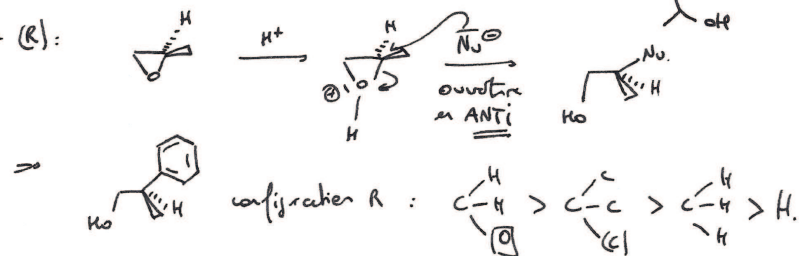
①  nucléophile.



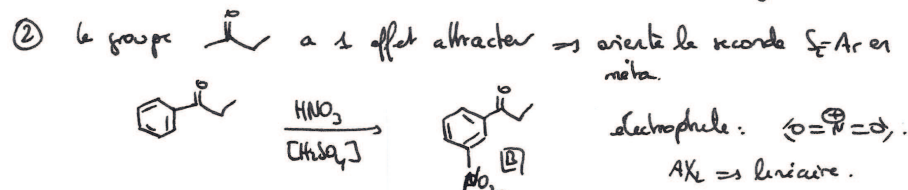
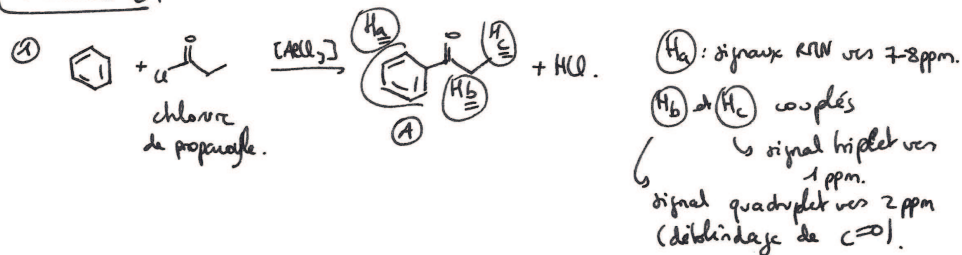
(réagit préférentiellement si C le + encombré : cf ouverture des époxydes en milieu acide) ④

L'autre produit correspond à l'ouverture sur le site le - encombré :

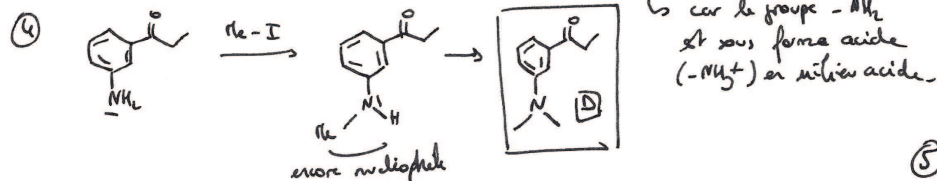
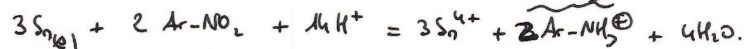
② Epoxyde (R) :



EXERCICE 6

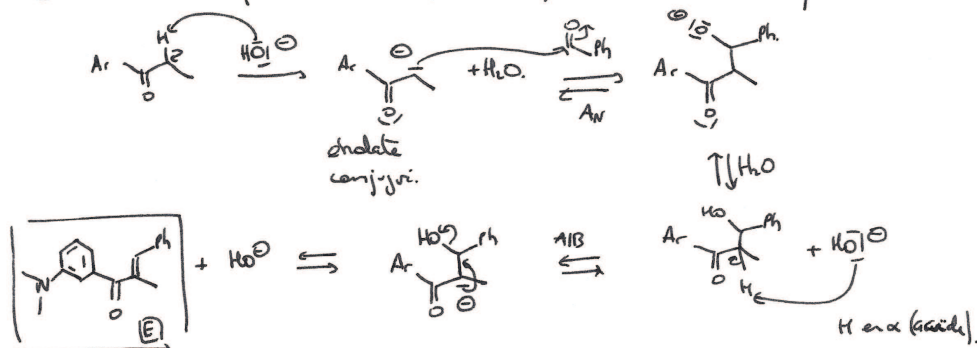


③ Sn : NO passe de O à II : il est oxydé.
 $\Rightarrow$ ce composé a réduit le groupe nitro $-\text{NO}_2$.

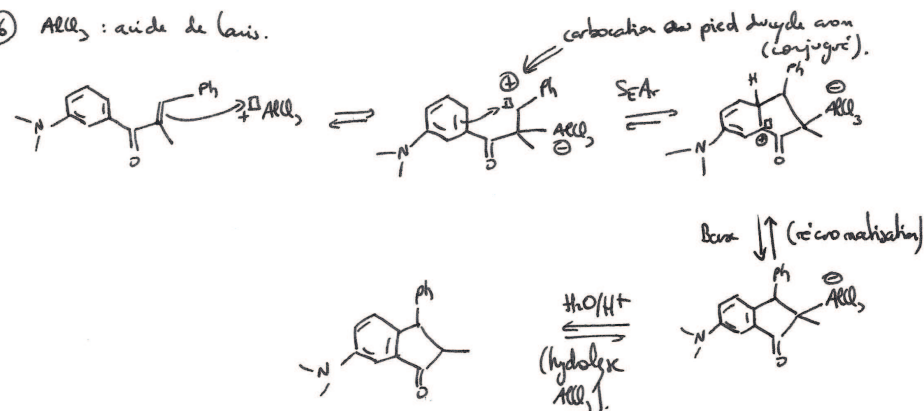


⑤

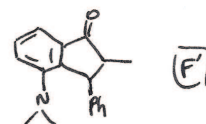
⑤ D contient 1 fonction α -chone, obtenue par condensation aldolique.



⑥ AlCl_3 : aide de Lewis.

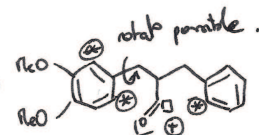


Autre possibilité : le site électrophile est fixé par 1 autre site nucléophile du cycle aromatique. (en ortho de $-\text{N}<$).



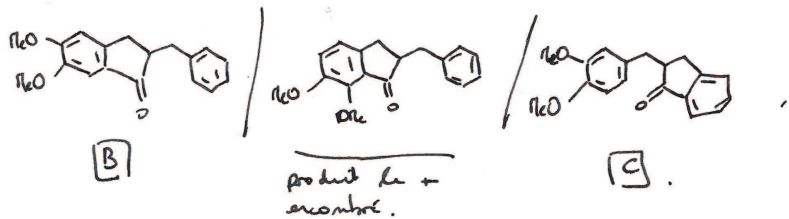
EXERCICE 7

① AlCl_3 permet de former l'ion acylium qui peut réagir avec les 2 cycles aromatiques.



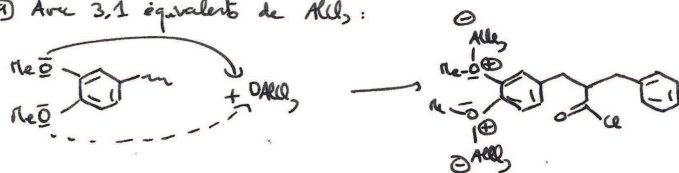
② : site de fixation possible sur cycle aromatique.

⑥



③ Cycle de gauche + activé : MeO^- est donneur $\Rightarrow$ ce cycle réagit + vite que l'autre.
 $\Rightarrow$ B majoritaire.

④ a) Avec 3,1 équivalents de AlEt_3 :



⑤ Cette fois, les groupes -OMe ne sont plus donneurs d' e^- (ils ne manifestent plus l'effet mésomère donneur car ils sont chargés positivement).
 $\Rightarrow$ ils s'expriment que l'inductif attracteur.
 $\rightarrow$ ce cycle est désactivé par rapport à celui de droite, qui réagit dès lors, + vite $\Rightarrow$ [C] majo.

Rq: Théoriquement, AlEt_3 devrait agir en tant que catalyseur $\Rightarrow$ 0,1 équivalents suffisants. Mais, il se lie (complexe acide/base de Lewis) à l'oxygène du groupe carboxyle.



$\Rightarrow$ il est nécessaire de compenser la qt perdue par cette complexation.

EXERCICE 8

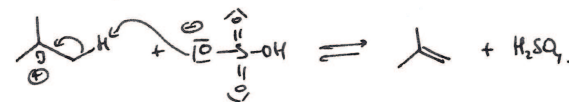


Electrophile de l'alkylation de Friedel-Crafts sur le 1,4-diméthylbenzène.



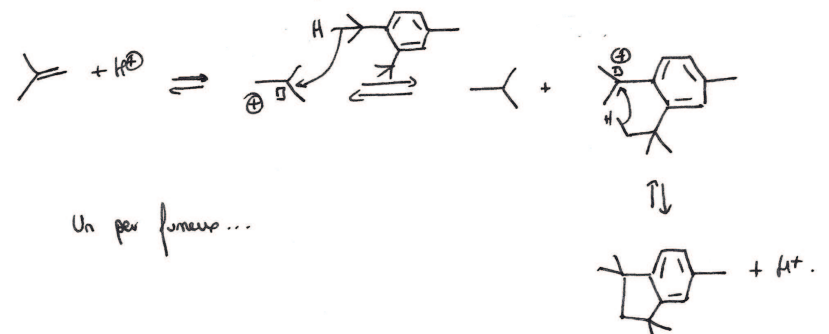
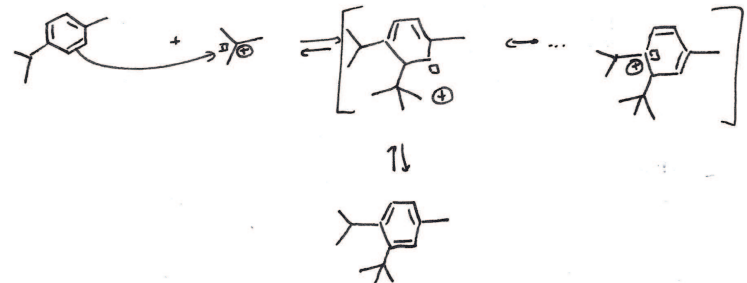
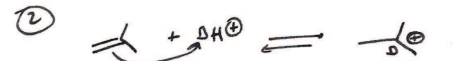
$\Rightarrow$ on s'attend à [A].

En réalité, il y a produit 1 élimination sur le carbocation. (méca E1)



(au global, on a 1 déshydratation intramoléculaire de l'alcool).

D'autre part, le SEAr ne peut se faire qu'en ortho des méthyles (position para déjà occupée). L'accès à la position ortho est + difficile (plus encombrée).

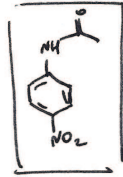


Un peu fumé...

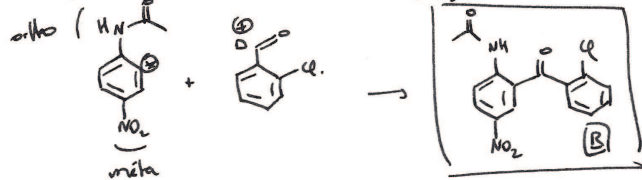
EXERCICE 9.

- ① $-NH-C(=O)-$: effet donneur mésomère $\Rightarrow$ ortho/para orienter
 $\Rightarrow$ positio para plus accessible.

A =



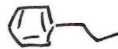
- ② Acylation (chlorure d'acide + $[AlCl_3]$):



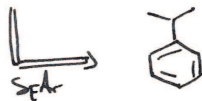
- ③ En milieu acide (nécessaire par la nitration par HNO_3), $-NH_2$ perd son effet donneur ($-NH_2 + H^+ \rightarrow -NH_3^+$). La protection sous forme d'amide permet de conserver l'effet + M (et donc l'orientation de la nouvelle S_{EAr}) même en milieu acide.

- ④ $Cl-CH_2-CH_2-CH_3 + DAlCl_3 \rightleftharpoons Cl_2Al-CH_2-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons AlCl_4^- + CH_3-CH_2-CH_2^+$

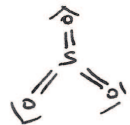
Par réaction avec le benzène, on aurait dû obtenir



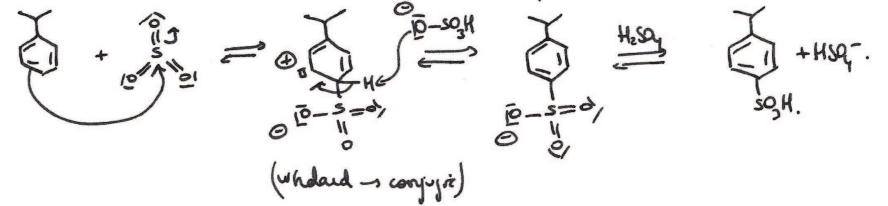
- ⑤ $CH_3-CH_2-CH_2^+ \rightleftharpoons CH_3-CH^+-CH_2-CH_3$ réarrangement favorable car le carbocation obtenu est + stable.



- ⑥ Nombre e de valence: $6 + 3 \times 6 = 24 \Rightarrow 11$ doublets.

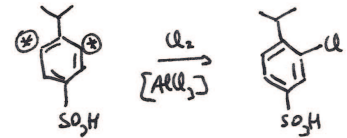


S_{EAr} avec SO_3 comme électrophile: (en para de Y qui est donneur)

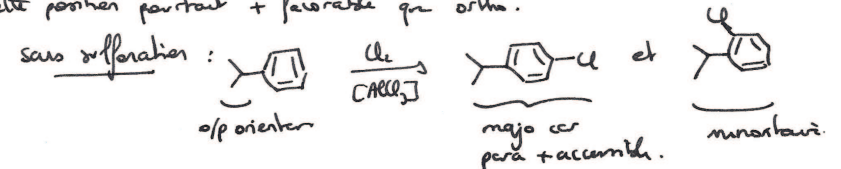


HSO_4^- est la base conjuguée de l'acide sulfurique.

- ⑦ $-SO_3H$ est attracteur d'électrons $\Rightarrow$ méta orienter.
 $-$ est ortho/para orienter (mais position para bloquée car occupée par SO_3H).
 $\Rightarrow$ orientations synergiques.



- ⑧ Le fait de mettre temporairement $-SO_3H$ en para de $-$ a permis de bloquer cette position pourtant + favorable qu'ortho.



Avec sulfonab: para non accessible $\Rightarrow$ uniquement produit ortho. et ensuite, on enlève le groupe sulfoné.

- ⑨ Il s'agit de remplacer $-OH$ par $-Cl$ $\Rightarrow$ on peut utiliser le chlorure de thionyle $SOCl_2$.

