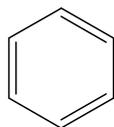


# CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



## 1- Caractère aromatique

### 1-1- Définition

1-2- Energie de résonance

1-3- Règle de Hückel

## 2- Réactions d'addition

## 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

## 4- Réactivité des sels de diazonium

## 5- Substitutions électrophiles

### 5-1- Mécanisme général

### 5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

## 6- Réactivité particulière

### 6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

### 6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

6-2-3- Substitutions électrophiles

### 6-3- des alkylbenzènes

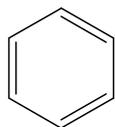
6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

➤ Le caractère aromatique définit un ensemble de propriétés thermodynamiques et chimiques particulières que l'on rencontre dans les systèmes **cycliques insaturés à structure électronique conjuguée**.

➤ composé aromatique type → **benzène**

**CARBOCYCLES  
AROMATIQUES  
MONOCYCLIQUES**



**1- Caractère aromatique**

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

**2- Réactions d'addition**

**3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes**

**4- Réactivité des sels de diazonium**

**5- Substitutions électrophiles**

- 5-1- Mécanisme général
- 5-2- Applications
  - 5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts
  - 5-2-2- Halogénations
  - 5-2-3- Nitration
  - 5-2-4- Sulfonation

**5-3- Règles d'orientation et réactivité**

- 5-3-1- Activation et désactivation
- 5-3-2- Orientation
- 5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*
- 5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

**6- Réactivité particulière**

**6-1- des amines**

- 6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre
- 6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide
- 6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

**6-2- des phénols**

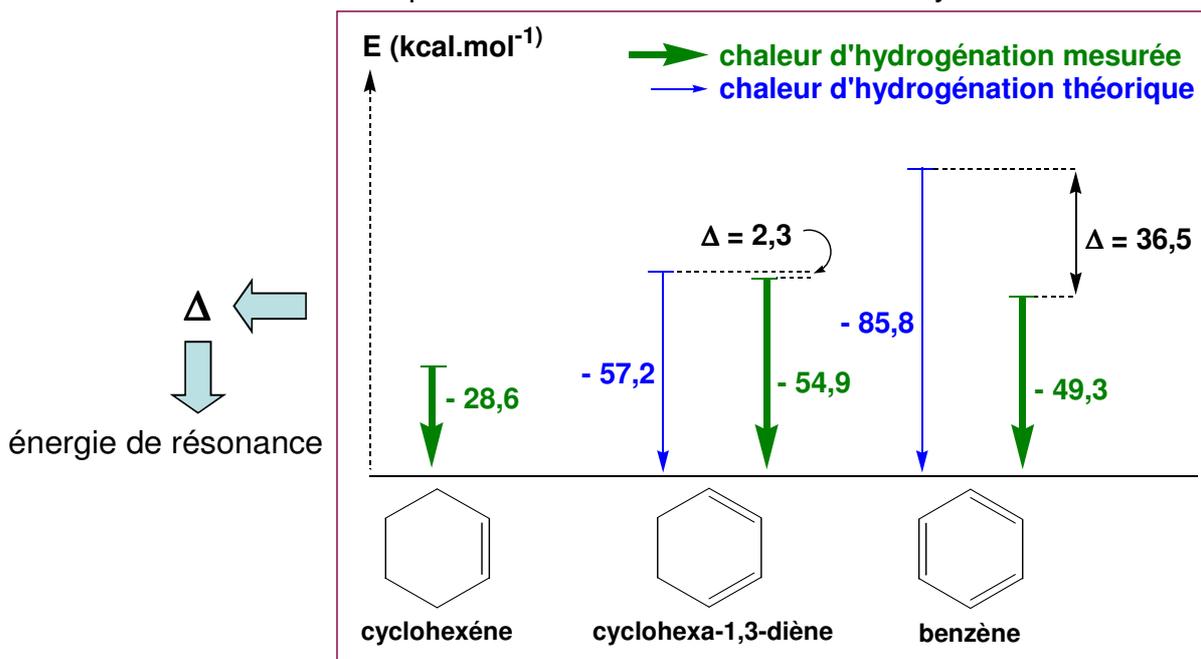
- 6-2-1- Relations structure-réactivité
- 6-2-2- Nucléophilie
- 6-2-3- Substitutions électrophiles

**6-3- des alkylbenzènes**

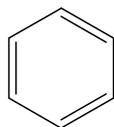
- 6-3-1- Halogénéation radicalaire
- 6-3-2- Oxydation

➤ hydrogénation catalytique d'une double liaison → processus exothermique

comparaison de la stabilité relative des systèmes insaturés



# CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



## 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

## 2- Réactions d'addition

## 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

## 4- Réactivité des sels de diazonium

## 5- Substitutions électrophiles

### 5-1- Mécanisme général

### 5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

## 6- Réactivité particulière

### 6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

### 6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

6-2-3- Substitutions électrophiles

### 6-3- des alkylbenzènes

6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

## ➤ prévision du caractère aromatique

➤ cyclique

➤ plane

➤ entièrement conjuguée

➤  $4N + 2 e^-$  délocalisés où N est un entier (0, 1, 2, 3, 4, etc)



$e^- \pi$  ou n (doublet libre)

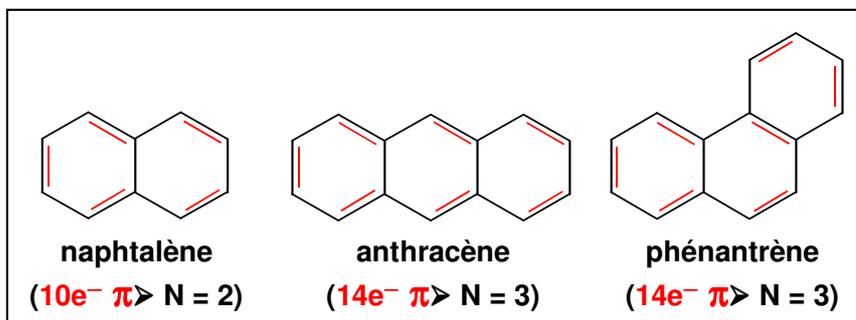


nombre impair de doublets électroniques dans la délocalisation

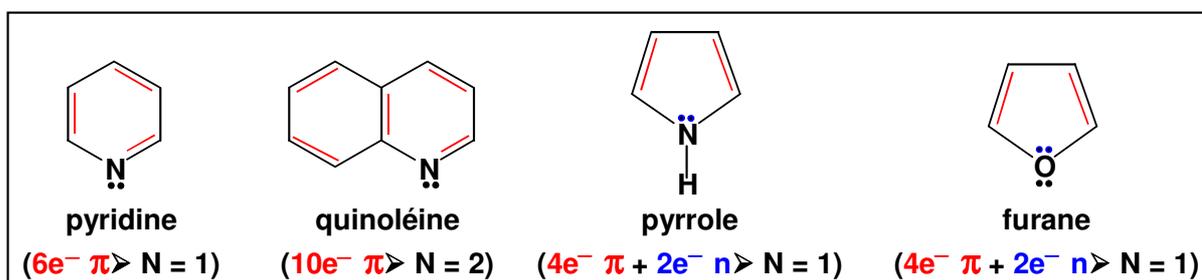
➤ **aromatiques** : exemples

→ benzènes et tous ses dérivés substitués →  $N = 1$

→ plusieurs noyaux benzéniques accolés

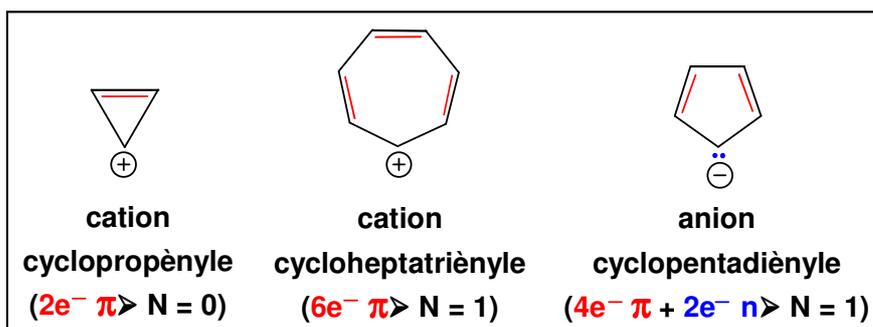


→ certains composés hétérocycliques

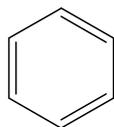


➤ **aromatiques** : exemples

→ certains ions



# CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



## 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

## 2- Réactions d'addition

### 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

### 4- Réactivité des sels de diazonium

## 5- Substitutions électrophiles

### 5-1- Mécanisme général

### 5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

## 6- Réactivité particulière

### 6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

### 6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

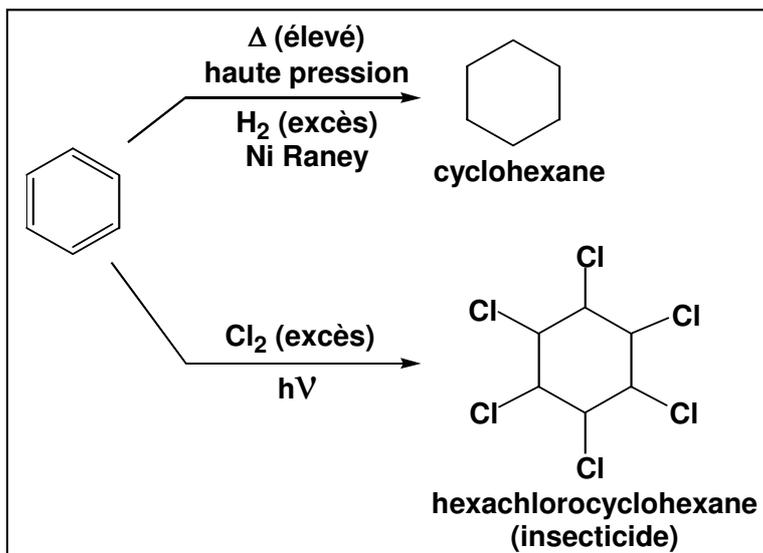
6-2-3- Substitutions électrophiles

### 6-3- des alkylbenzènes

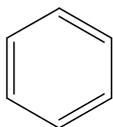
6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

- perte de l'aromaticité → processus défavorables → réactions difficiles
- hydrogénation, chloration → réaction des 3 doubles liaisons



# CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



## 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

## 2- Réactions d'addition

## 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

## 4- Réactivité des sels de diazonium

## 5- Substitutions électrophiles

### 5-1- Mécanisme général

### 5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

## 6- Réactivité particulière

### 6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

### 6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

6-2-3- Substitutions électrophiles

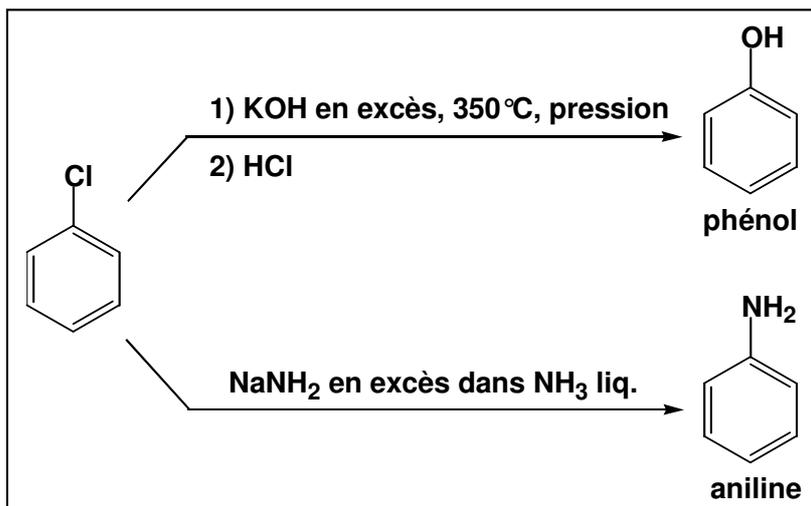
### 6-3- des alkylbenzènes

6-3-1- Halogénéation radicalaire

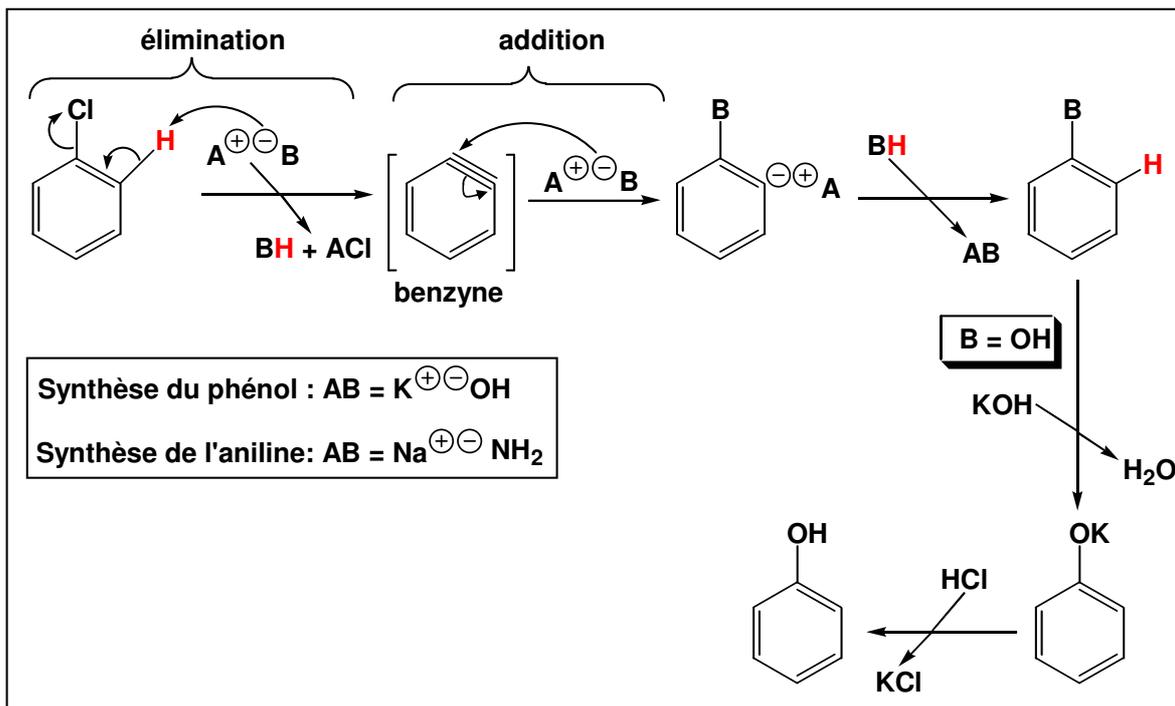
6-3-2- Oxydation

➤ **Cl** conjugué → rupture de la liaison **Cl-C** défavorable → réactions difficiles

➤ réactions utilisées dans la synthèse du phénol et de l'aniline

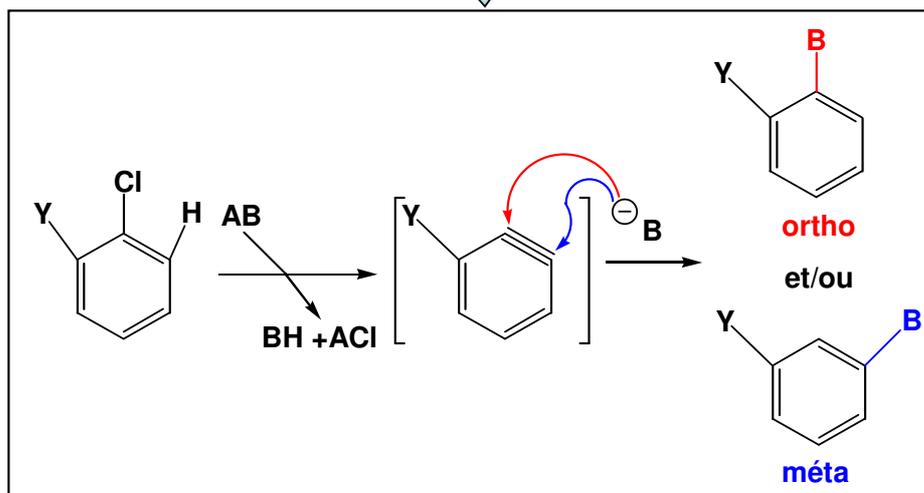


➤ **mécanisme** → passage par un **benzyne**



➤ triple liaison du benzyne symétrique → si chlorobenzène de départ substitué

problème de régiosélectivité



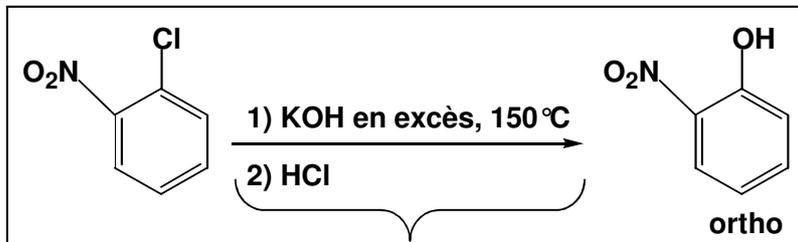
Cf cours 1<sup>ère</sup> année ↔ nomenclature

➤ nature de Y

➔  $Y \neq \text{NO}_2 \rightarrow$  mélange ortho + méta

➔  $Y = \text{NO}_2 \rightarrow$  uniquement ortho

➤ exemple : obtention de l'ortho-nitrophénol

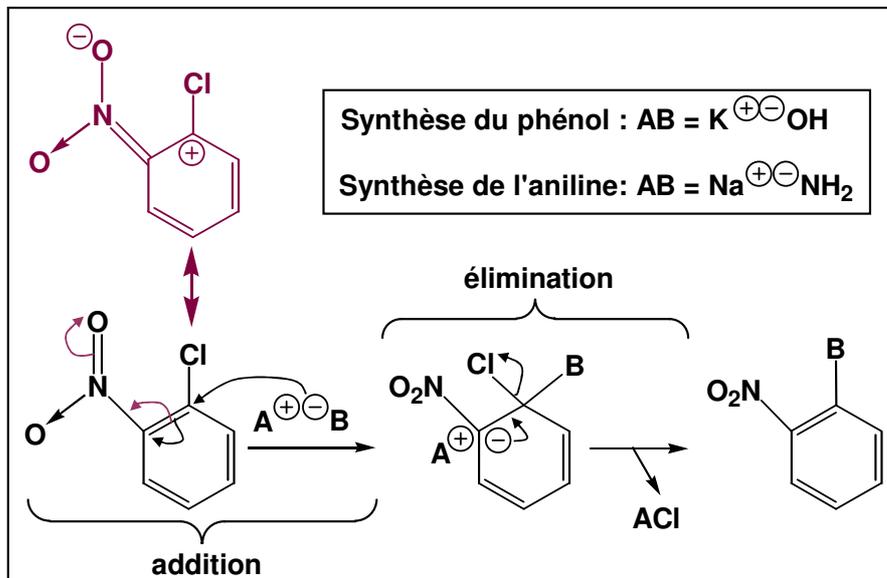


remarque : conditions plus douces

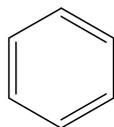
➔ meilleure réactivité ➔ effet électroattracteur de  $\text{NO}_2$

➔ régiosélectivité totale ➔ mécanisme différent

➤ mécanisme ne passant pas par un benzyne



**CARBOCYCLES  
AROMATIQUES  
MONOCYCLIQUES**



**1- Caractère aromatique**

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

**2- Réactions d'addition**

**3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes**

**4- Réactivité des sels de diazonium**

**5- Substitutions électrophiles**

5-1- Mécanisme général

5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

**6- Réactivité particulière**

6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

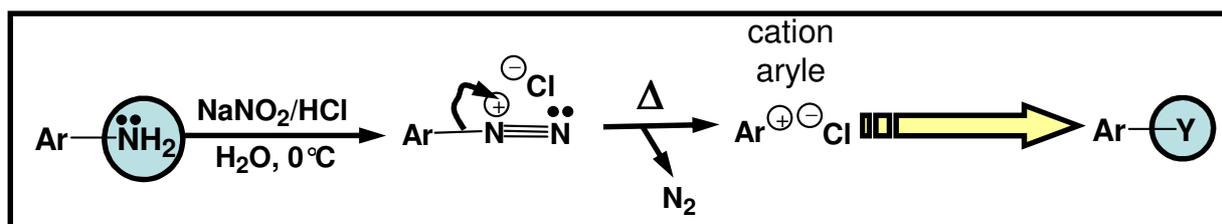
6-2-3- Substitutions électrophiles

6-3- des alkylbenzènes

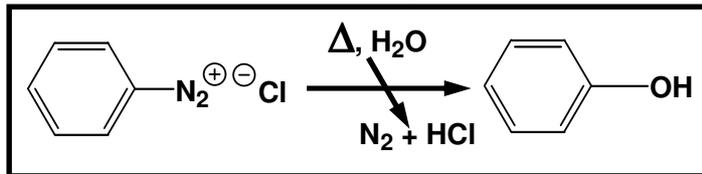
6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

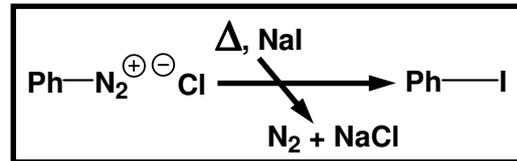
► Sels de diazonium **stables** à 0 °C



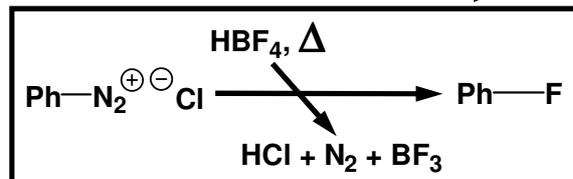
▶ Eau   phénols



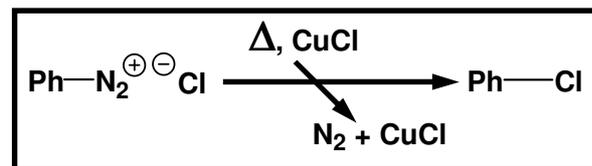
▶ Iodure de sodium  iodobenzènes



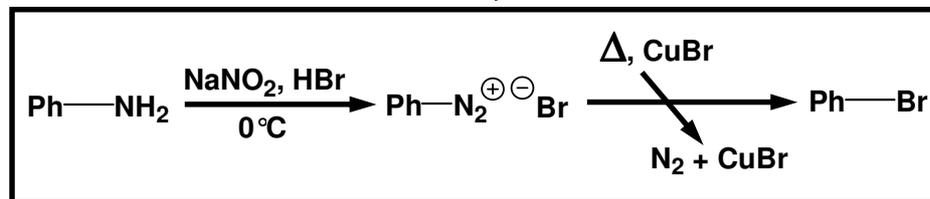
▶ Acide fluoroborique  fluorobenzènes



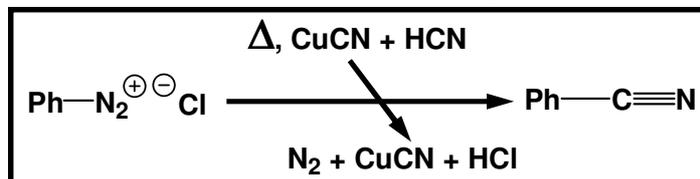
▶ Chlorure cuivreux  chlorobenzènes



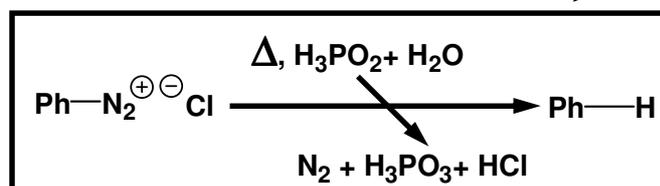
▶ Bromure cuivreux  bromobenzènes



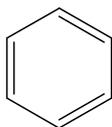
▶ Cyanure cuivreux  benzonitriles



▶ Acide hypophosphoreux  benzènes



**CARBOCYCLES  
AROMATIQUES  
MONOCYCLIQUES**



**1- Caractère aromatique**

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

**2- Réactions d'addition**

**3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes**

**4- Réactivité des sels de diazonium**

**5- Substitutions électrophiles**

**5-1- Mécanisme général**

**5-2- Applications**

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

**5-3- Règles d'orientation et réactivité**

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

**6- Réactivité particulière**

**6-1- des amines**

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

**6-2- des phénols**

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

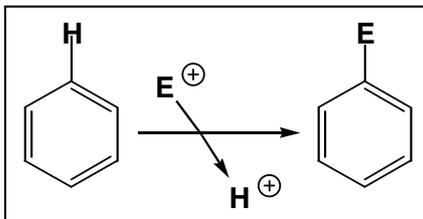
6-2-3- Substitutions électrophiles

**6-3- des alkylbenzènes**

6-3-1- Halogénéation radicalaire

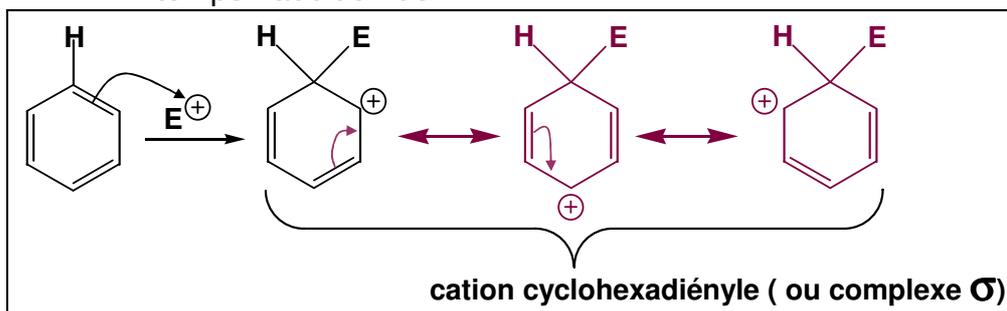
6-3-2- Oxydation

➤ bilan général

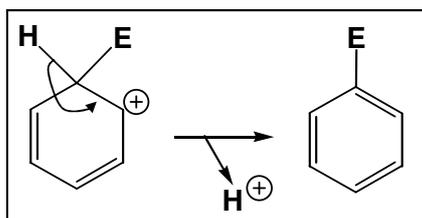


➤ 2 temps

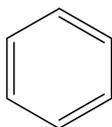
➔ 1<sup>er</sup> temps : addition de E<sup>+</sup>



➔ 2<sup>ème</sup> temps : élimination de H<sup>+</sup>



## CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



### 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

### 2- Réactions d'addition

### 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

### 4- Réactivité des sels de diazonium

### 5- Substitutions électrophiles

#### 5-1- Mécanisme général

#### 5-2- Applications

##### 5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

##### 5-2-2- Halogénations

##### 5-2-3- Nitration

##### 5-2-4- Sulfonation

#### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

##### 5-3-1- Activation et désactivation

##### 5-3-2- Orientation

##### 5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

##### 5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

### 6- Réactivité particulière

#### 6-1- des amines

##### 6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

##### 6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

##### 6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

#### 6-2- des phénols

##### 6-2-1- Relations structure-réactivité

##### 6-2-2- Nucléophilie

##### 6-2-3- Substitutions électrophiles

#### 6-3- des alkylbenzènes

##### 6-3-1- Halogénéation radicalaire

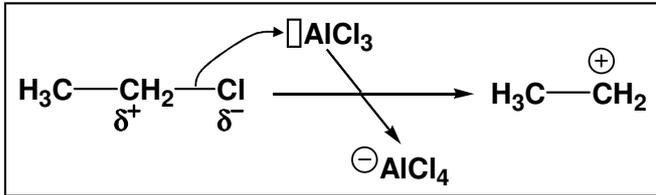
##### 6-3-2- Oxydation

## Alkylation

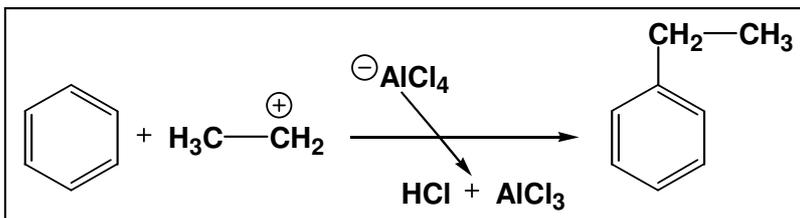
- catalyse par un **acide de LEWIS**

espèce chimique possédant une orbitale vacante capable d'accepter un doublet électronique

- $\text{AlCl}_3 \rightarrow$  provoque la formation d'un  $\text{C}^+$

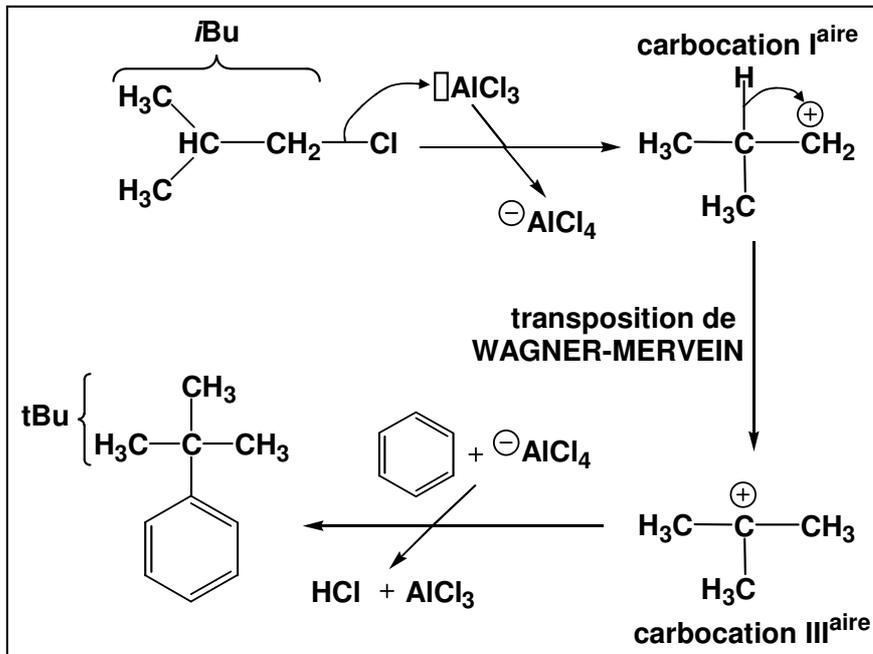


- SE



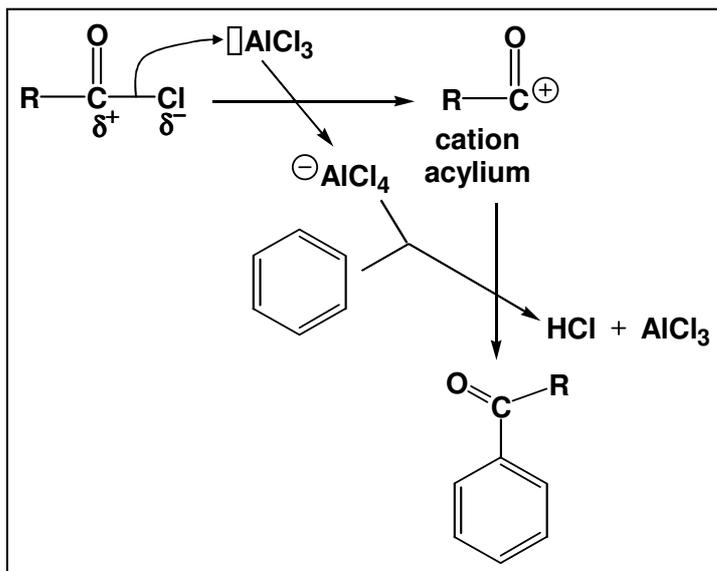
## Alkylation

- inconvénient  $\rightarrow$  possibilité de réarrangement du  $\text{C}^+$



## Alcanoylation

➤  $\text{AlCl}_3 \rightarrow$  provoque la formation d'un **cation acylium**



➤ remarque  $\rightarrow (\text{RCO})_2\text{O}$  peut être utilisé à la place de  $\text{RCOCl}$

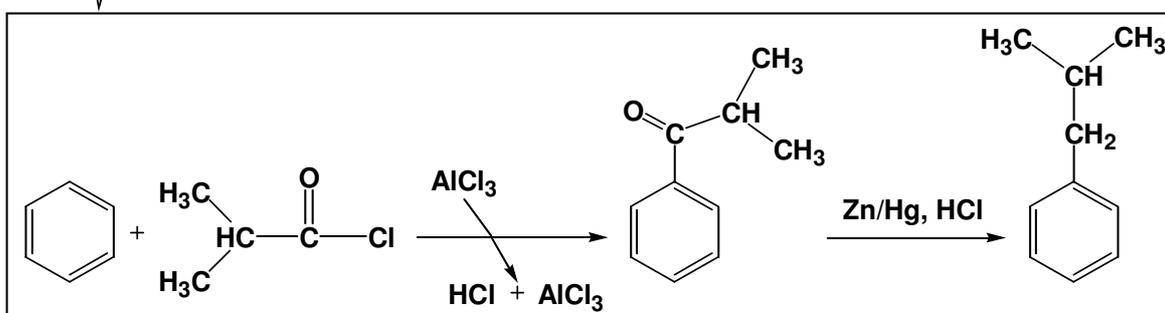
## Alcanoylation

➤ avantages de la réaction d'alcanoylation

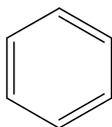
$\rightarrow$  pas de transposition de Wagner-Merwein

$\rightarrow$  le  $\text{C}=\text{O}$  peut être réduit en  $\text{CH}_2 \rightarrow$  réduction de Clemmensen

méthode d'alkylation indirecte



# CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



## 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

## 2- Réactions d'addition

## 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

## 4- Réactivité des sels de diazonium

## 5- Substitutions électrophiles

### 5-1- Mécanisme général

### 5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

## 6- Réactivité particulière

### 6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

### 6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

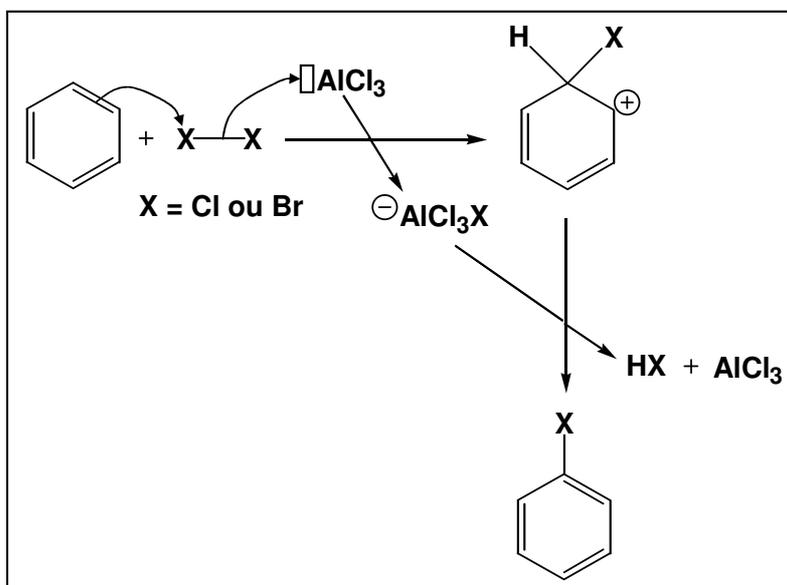
6-2-3- Substitutions électrophiles

### 6-3- des alkylbenzènes

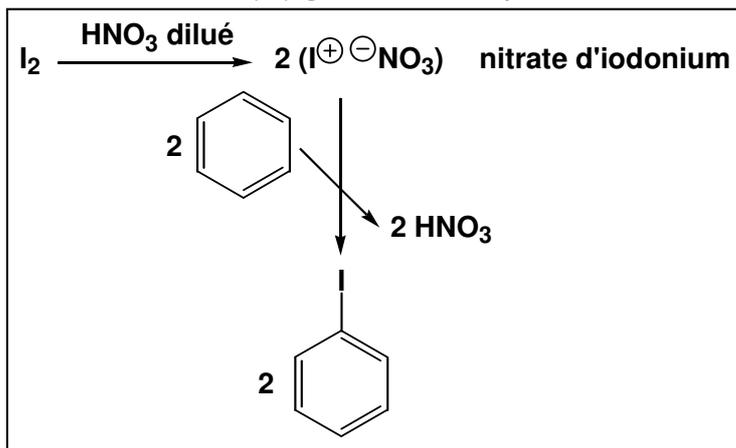
6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

➤ bromation ou chloration →  $\text{AlCl}_3$  → facilite la rupture de la liaison  $\text{X-X}$

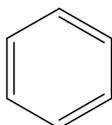


➤ iodation →  $E^+$  ( $I^+$ ) généré *in situ* par action de  $HNO_3$  sur  $I_2$



➤ fluoration →  $F^+$  trop réactif → danger : explosion possible du milieu réactionnel

## CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



### 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

### 2- Réactions d'addition

### 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

### 4- Réactivité des sels de diazonium

### 5- Substitutions électrophiles

#### 5-1- Mécanisme général

#### 5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

#### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

### 6- Réactivité particulière

#### 6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

#### 6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

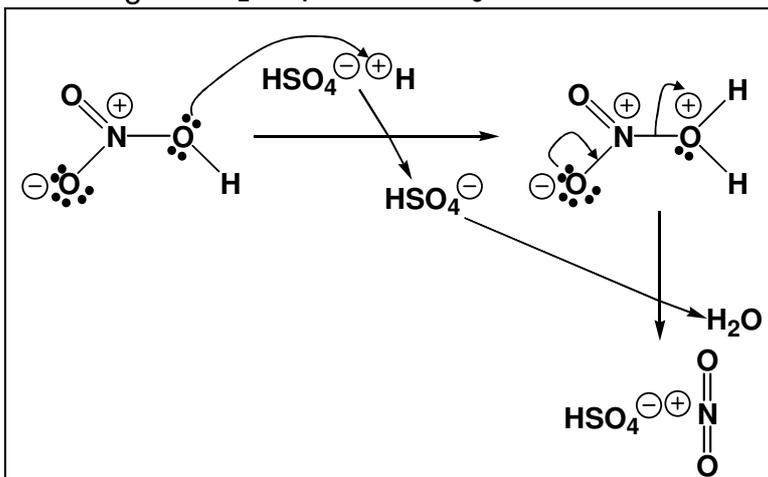
6-2-3- Substitutions électrophiles

#### 6-3- des alkylbenzènes

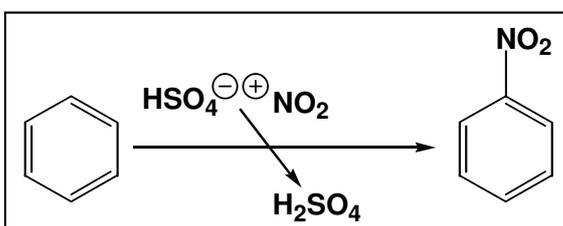
6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

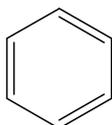
➤ mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de  $\text{HNO}_3$  concentrés → formation de  $\text{O}_2\text{N}^+$



➤ SE avec  $\text{O}_2\text{N}^+$



## CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



### 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

### 2- Réactions d'addition

### 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

### 4- Réactivité des sels de diazonium

### 5- Substitutions électrophiles

#### 5-1- Mécanisme général

#### 5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

#### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

### 6- Réactivité particulière

#### 6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

#### 6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

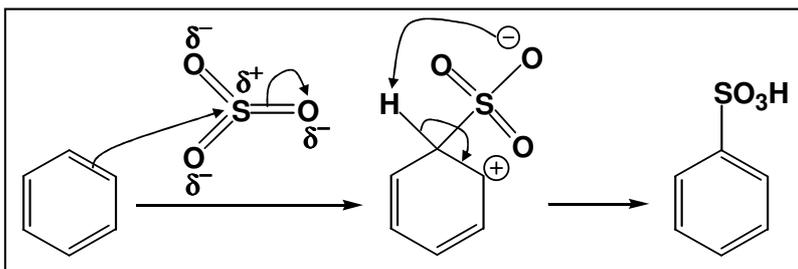
6-2-3- Substitutions électrophiles

#### 6-3- des alkylbenzènes

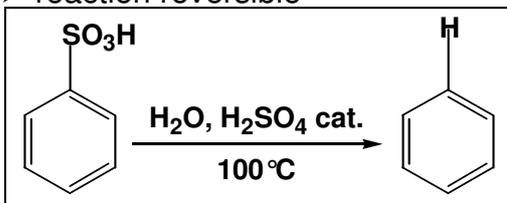
6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

➤ mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré et de  $\text{SO}_3$  (anhydride sulfurique)



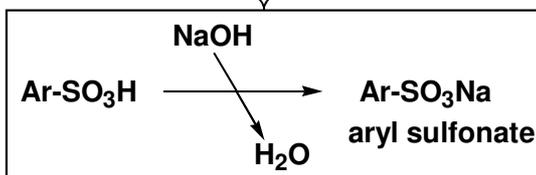
➤ réaction réversible



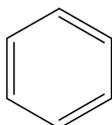
➤ avantages du substituant  $\text{SO}_3\text{H}$

➔ introduction et enlèvement faciles ➔ blocage d'une position

➔ en présence de  $\text{NaOH}$  ➔ formation d'un sulfonate ➔ soluble dans l'eau



## CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



### 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

### 2- Réactions d'addition

### 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

### 4- Réactivité des sels de diazonium

### 5- Substitutions électrophiles

#### 5-1- Mécanisme général

#### 5-2- Applications

- 5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts
- 5-2-2- Halogénations
- 5-2-3- Nitration
- 5-2-4- Sulfonation

#### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

- 5-3-1- Activation et désactivation
- 5-3-2- Orientation
- 5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*
- 5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

### 6- Réactivité particulière

#### 6-1- des amines

- 6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre
- 6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide
- 6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

#### 6-2- des phénols

- 6-2-1- Relations structure-réactivité
- 6-2-2- Nucléophilie
- 6-2-3- Substitutions électrophiles

#### 6-3- des alkylbenzènes

- 6-3-1- Halogénéation radicalaire
- 6-3-2- Oxydation

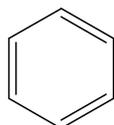
➤ règles d'Holleman

➔ intervention lors d'une 2<sup>ème</sup> SE ➔ prédiction de 2 facteurs importants

- la facilité d'introduction du 2<sup>ème</sup> substituant
- le positionnement du 2<sup>ème</sup> substituant par rapport au 1<sup>er</sup>

➔ établies en fonction des effets électroniques (**I** et **M**) du 1<sup>er</sup> substituant

**CARBOCYCLES  
AROMATIQUES  
MONOCYCLIQUES**



**1- Caractère aromatique**

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

**2- Réactions d'addition**

**3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes**

**4- Réactivité des sels de diazonium**

**5- Substitutions électrophiles**

5-1- Mécanisme général

5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

**6- Réactivité particulière**

6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

6-2-3- Substitutions électrophiles

6-3- des alkylbenzènes

6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

➤ rappel : 1<sup>er</sup> temps du mécanisme réactionnel → addition de  $E^+$

↗ densité électronique du noyau → réaction plus facile

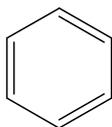
↪ substituants électrodonneurs

↘ densité électronique du noyau → réaction plus difficile

↪ substituants électroattracteurs

Substituant	effet(s) électronique(s)	
-R	+ I	<b>activation</b>
$\left. \begin{array}{l} -OR \\ -NR_2 \end{array} \right\} R = H \text{ et/ou alkyle}$	-I et +M (M > I)	
-F, -Cl, -Br, -I	-I et +M (M < I)	<b>désactivation</b>
$\left. \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ -C \\   \\ R \end{array} \right\} R = H, \text{ alkyle, OH, OR}$	-I et -M	
-CN, -NO <sub>2</sub> , -SO <sub>3</sub> H		
-CF <sub>3</sub>		
$\left. \begin{array}{l} \oplus \\ -NR_3 \end{array} \right\} R = H \text{ et/ou alkyle}$	-I	

**CARBOCYCLES  
AROMATIQUES  
MONOCYCLIQUES**



**1- Caractère aromatique**

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

**2- Réactions d'addition**

**3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes**

**4- Réactivité des sels de diazonium**

**5- Substitutions électrophiles**

5-1- Mécanisme général

5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

**6- Réactivité particulière**

6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

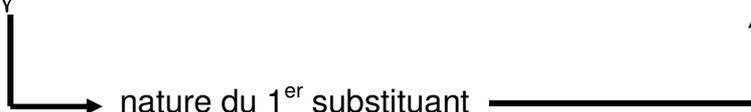
6-2-3- Substitutions électrophiles

6-3- des alkylbenzènes

6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

➤ benzène monosubstitué → 2<sup>ème</sup> SE → substituant en **ortho, méta ou para** ?



substituants électrodonneurs → positions ortho et para  
substituants électroattracteurs → position méta

➤ remarques

- jamais d'autres types de mélange

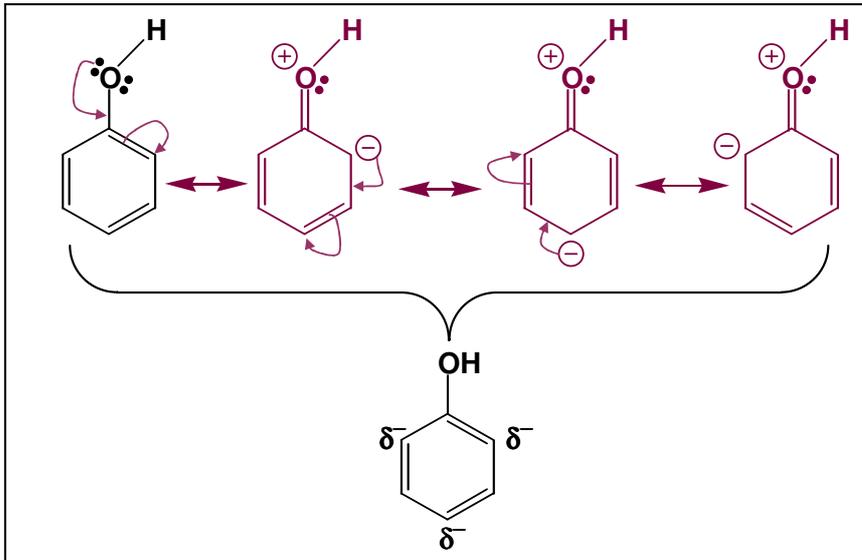
- pour les X

orientation en **ortho + para**

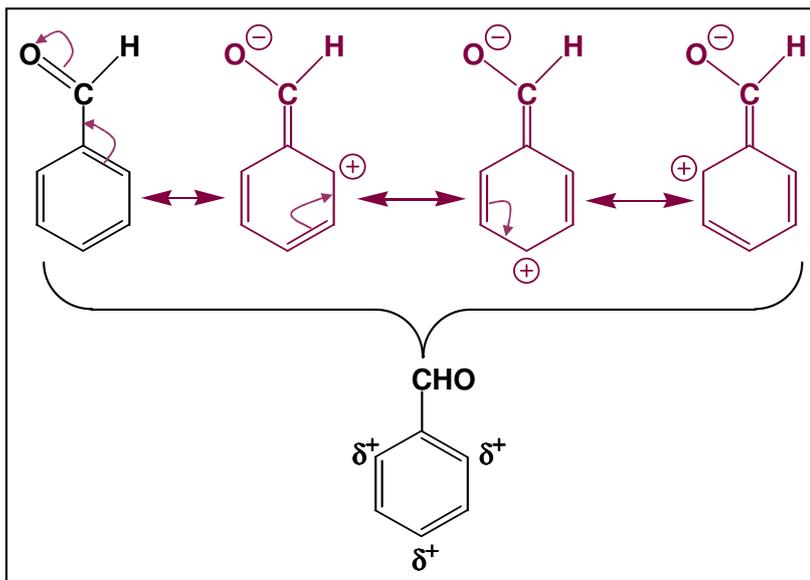
Substituant	
<b>ortho et para</b>	-R
	-OR -NR <sub>2</sub> } R = H et/ou alkyle
	-F, -Cl, -Br, -I
<b>méta</b>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ } R = H, alkyle, OH, OR
	-CN, -NO <sub>2</sub> , -SO <sub>3</sub> H
	-CF <sub>3</sub>
	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{-NR}_3 \end{array}$ } R = H et/ou alkyle

➤ explication des effets d'orientation → effets électroniques

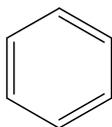
→ cas d'un substituant +M → OH



→ cas d'un substituant -M → CHO



# CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



## 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

## 2- Réactions d'addition

## 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

## 4- Réactivité des sels de diazonium

## 5- Substitutions électrophiles

### 5-1- Mécanisme général

### 5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

## 6- Réactivité particulière

### 6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

### 6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

6-2-3- Substitutions électrophiles

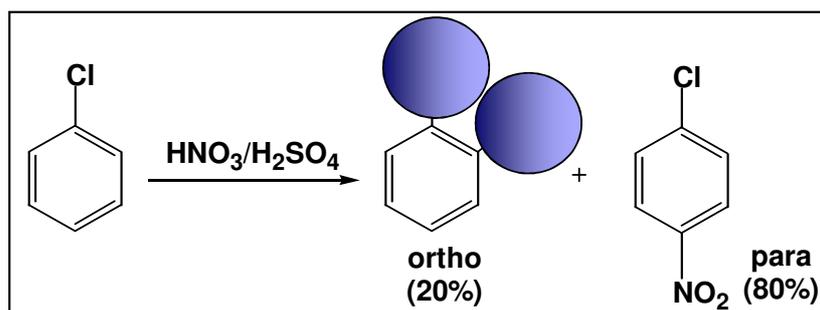
### 6-3- des alkylbenzènes

6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

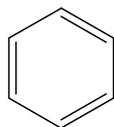
➤ orientation **ortho** + **para** → 2 isomères en proportions différentes

exemple : nitration du chlorobenzène



explication → gêne stérique

# CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



## 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

## 2- Réactions d'addition

## 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

## 4- Réactivité des sels de diazonium

## 5- Substitutions électrophiles

### 5-1- Mécanisme général

### 5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

## 6- Réactivité particulière

### 6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

### 6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

6-2-3- Substitutions électrophiles

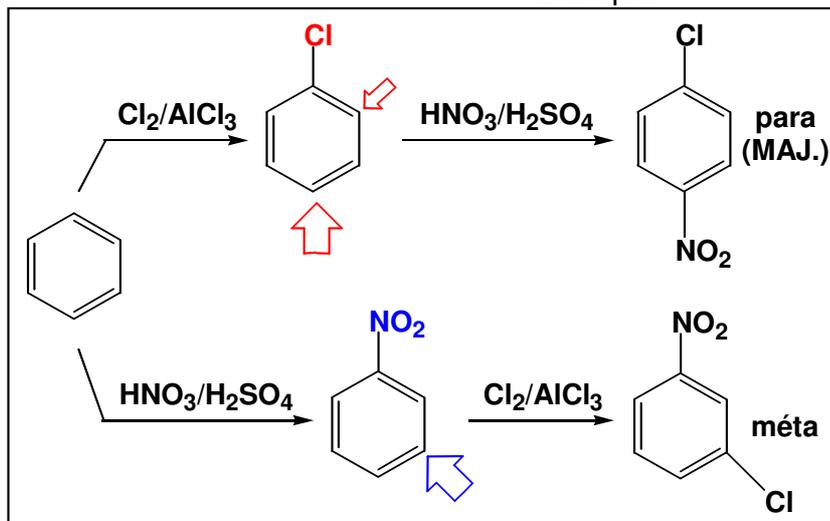
### 6-3- des alkylbenzènes

6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

➤ quand plusieurs **SE** successives → ordre des réactions très important

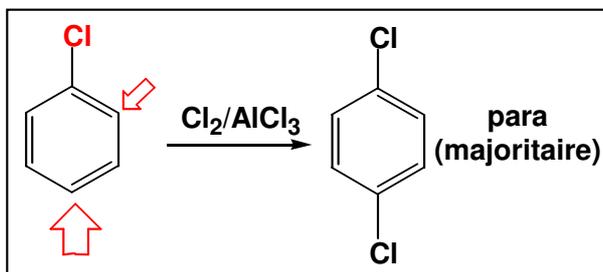
exemple



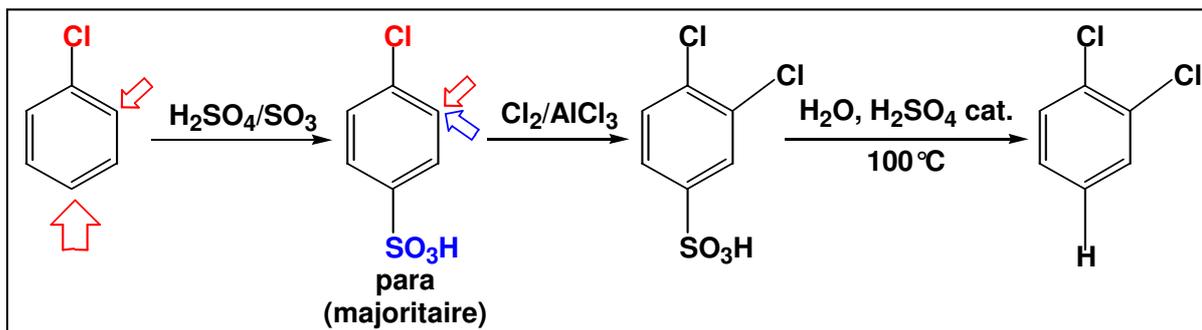
➤ nécessité d'une stratégie réfléchie

➤ quand impossibilité de synthèse directe

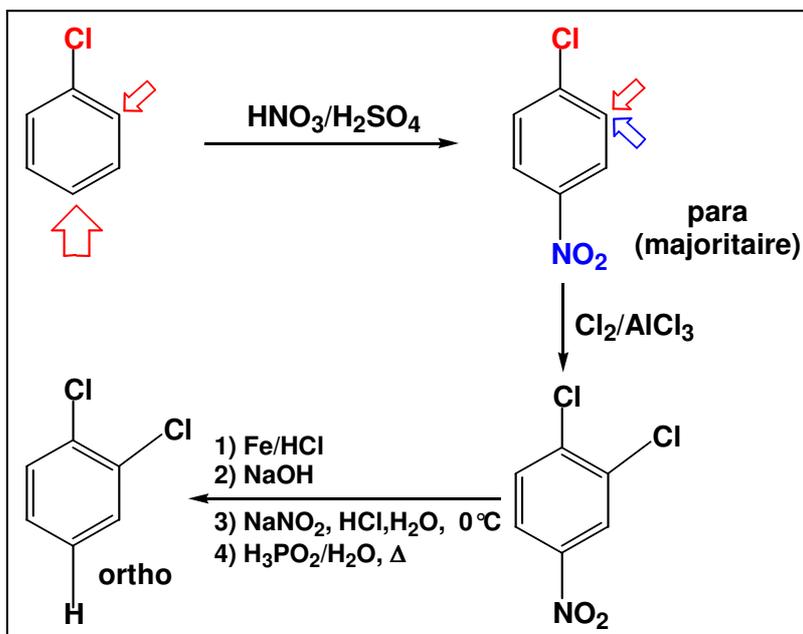
exemple → synthèse du 1,2-dichlorobenzène à partir du chlorobenzène



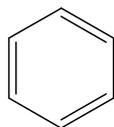
➤ stratégie passant par un groupe bloquant →  $\text{SO}_3\text{H}$



➤ stratégie passant par un groupe bloquant →  $\text{NO}_2$



**CARBOCYCLES  
AROMATIQUES  
MONOCYCLIQUES**



**1- Caractère aromatique**

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

**2- Réactions d'addition**

**3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes**

**4- Réactivité des sels de diazonium**

**5- Substitutions électrophiles**

5-1- Mécanisme général

5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

**6- Réactivité particulière**

6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

6-2-3- Substitutions électrophiles

6-3- des alkylbenzènes

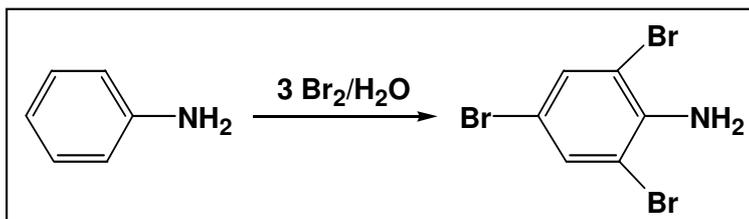
6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

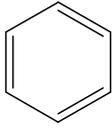
➤ substituant  $\text{NH}_2$  → facilite SE et orientation **ortho** et **para**



exemple → bromation de l'aniline sans acide de Lewis



**CARBOCYCLES  
AROMATIQUES  
MONOCYCLIQUES**



**1- Caractère aromatique**

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

**2- Réactions d'addition**

**3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes**

**4- Réactivité des sels de diazonium**

**5- Substitutions électrophiles**

5-1- Mécanisme général

5-2- Applications

- 5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts
- 5-2-2- Halogénations
- 5-2-3- Nitration
- 5-2-4- Sulfonation

5-3- Règles d'orientation et réactivité

- 5-3-1- Activation et désactivation
- 5-3-2- Orientation
- 5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*
- 5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

**6- Réactivité particulière**

6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

6-2- des phénols

- 6-2-1- Relations structure-réactivité
- 6-2-2- Nucléophilie
- 6-2-3- Substitutions électrophiles

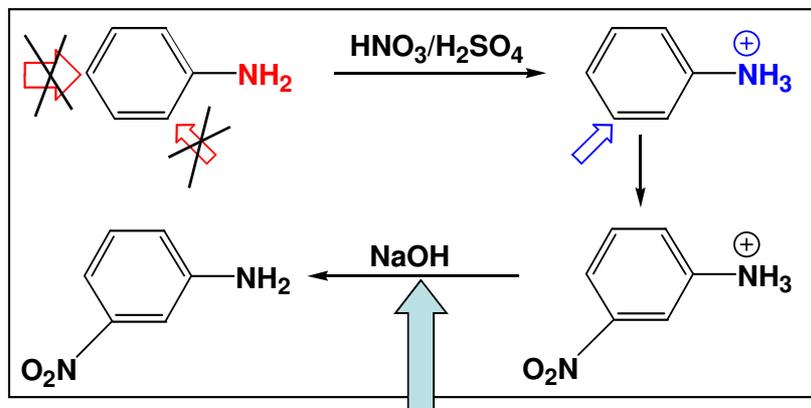
6-3- des alkylbenzènes

- 6-3-1- Halogénéation radicalaire
- 6-3-2- Oxydation

➤ nitration ou sulfonation → NH<sub>2</sub> transformé en <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>

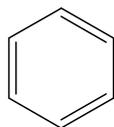
SE plus difficile et orientation **méta**

exemple → nitration de l'aniline



➤ remarque : prévoir une étape de neutralisation pour régénérer l'amine

**CARBOCYCLES  
AROMATIQUES  
MONOCYCLIQUES**



**1- Caractère aromatique**

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

**2- Réactions d'addition**

**3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes**

**4- Réactivité des sels de diazonium**

**5- Substitutions électrophiles**

5-1- Mécanisme général

5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

**6- Réactivité particulière**

6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

6-2-3- Substitutions électrophiles

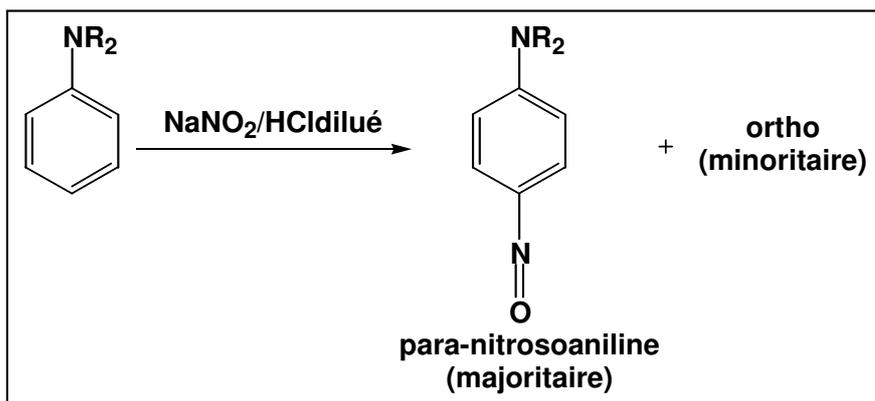
6-3- des alkylbenzènes

6-3-1- Halogénéation radicalaire

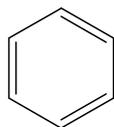
6-3-2- Oxydation

➤  $\text{ON}^+$  (Cf cours 1<sup>ère</sup> année)

➔ SE avec orientation **ortho** + **para**



## CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



### 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

### 2- Réactions d'addition

### 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

### 4- Réactivité des sels de diazonium

### 5- Substitutions électrophiles

#### 5-1- Mécanisme général

#### 5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

#### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

### 6- Réactivité particulière

#### 6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

#### 6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

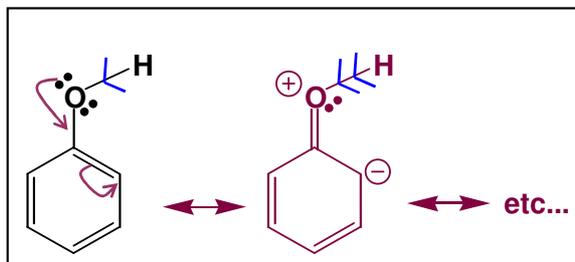
6-2-3- Substitutions électrophiles

#### 6-3- des alkylbenzènes

6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

### ➤ conjugaison

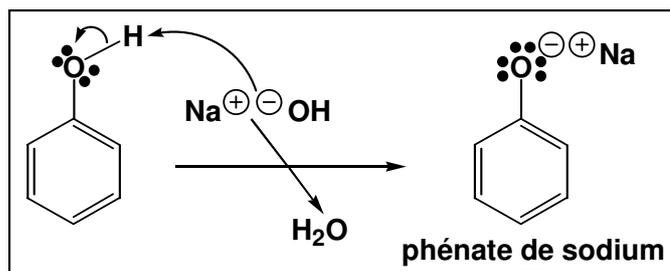


### Conséquences par rapport aux ROH :

- rupture de la liaison **C-O** plus difficile (caractère partiel de double liaison)
- moins basiques (doublet libre de **O** moins disponible)
- plus acides

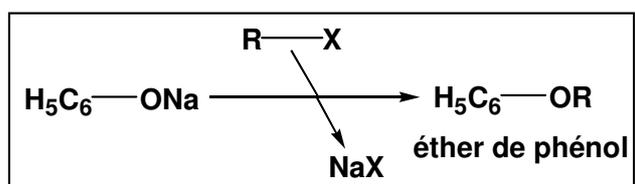
**Remarque** : plus le phénol est substitué par des groupements électroattracteurs, plus le phénol est acide

**ArOH** plus acides que **ROH** ➤ déprotonation en présence de **HO<sup>-</sup>**

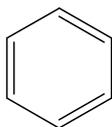


↓  
stabilisé par conjugaison

**Anion phénate** ➤ bon nucléophile ➤ exemple : réaction de **Williamson**



**CARBOCYCLES  
AROMATIQUES  
MONOCYCLIQUES**



**1- Caractère aromatique**

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

**2- Réactions d'addition**

**3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes**

**4- Réactivité des sels de diazonium**

**5- Substitutions électrophiles**

5-1- Mécanisme général

5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

**6- Réactivité particulière**

6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

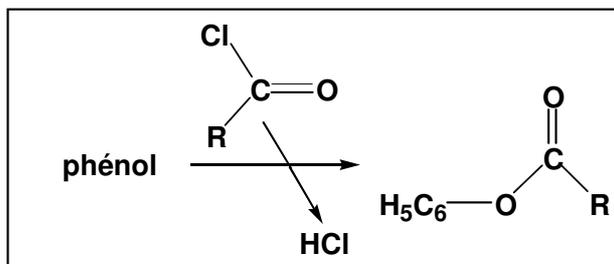
6-2-3- Substitutions électrophiles

6-3- des alkylbenzènes

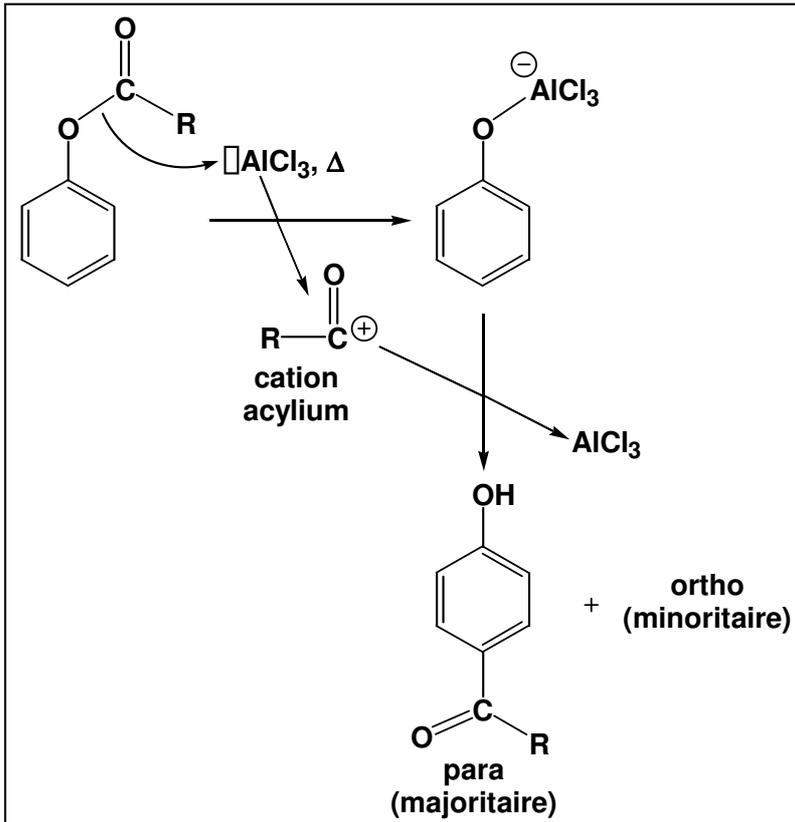
6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

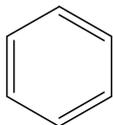
**Formation d'esters de phénols**



Remarque sur les esters de phénol ➤ transposition de Fries (SEi)



**CARBOCYCLES  
AROMATIQUES  
MONOCYCLIQUES**



**1- Caractère aromatique**

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

**2- Réactions d'addition**

**3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes**

**4- Réactivité des sels de diazonium**

**5- Substitutions électrophiles**

5-1- Mécanisme général

5-2- Applications

5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts

5-2-2- Halogénations

5-2-3- Nitration

5-2-4- Sulfonation

5-3- Règles d'orientation et réactivité

5-3-1- Activation et désactivation

5-3-2- Orientation

5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*

5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

**6- Réactivité particulière**

6-1- des amines

6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre

6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide

6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

6-2- des phénols

6-2-1- Relations structure-réactivité

6-2-2- Nucléophilie

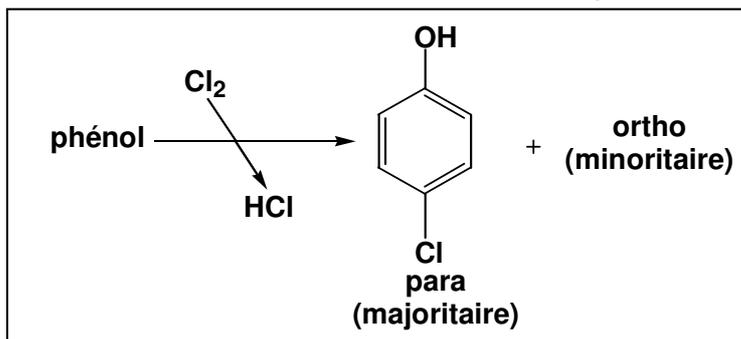
6-2-3- Substitutions électrophiles

6-3- des alkylbenzènes

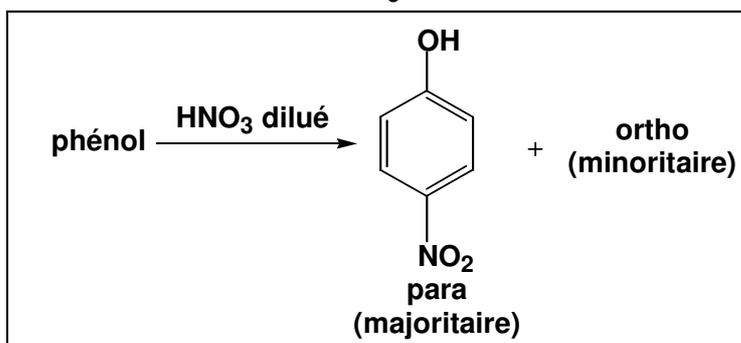
6-3-1- Halogénéation radicalaire

6-3-2- Oxydation

Effet +M de OH ➤ pas besoin de  $\text{AlCl}_3$

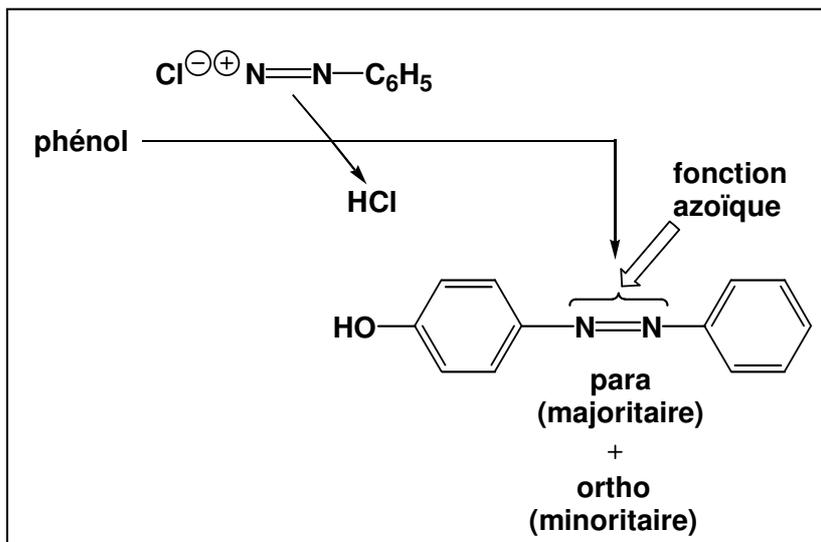


Effet +M de OH ➤  $\text{HNO}_3$  dilué suffisant



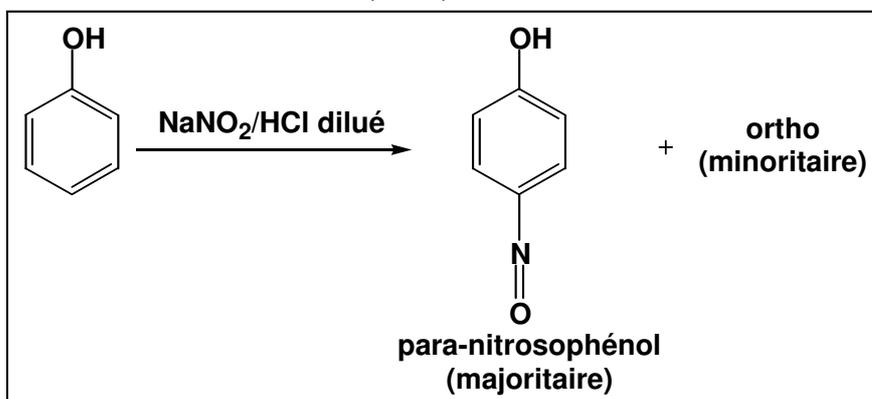
## Réaction de copulation diazoïque

$E^+$  = sel de diazonium

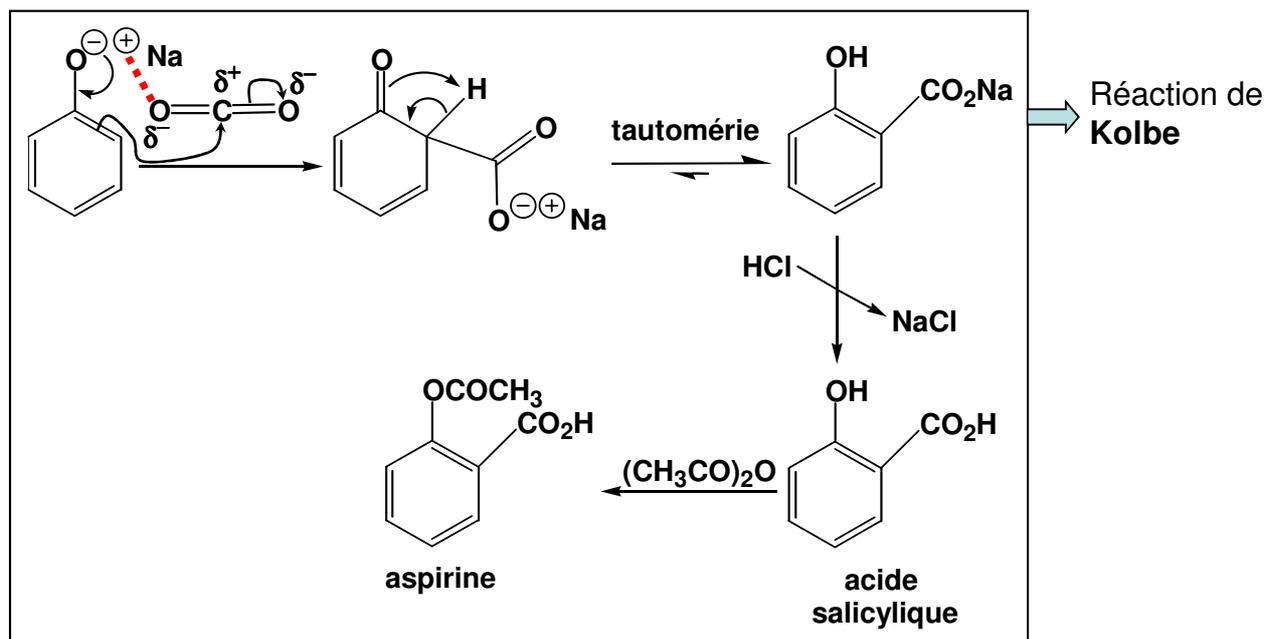


## Réaction de nitrosation

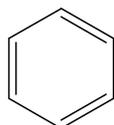
$E^+$  = cation nitrosonium ( $ON^+$ )



## Carbonatation du phénate



## CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



### 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

### 2- Réactions d'addition

### 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

### 4- Réactivité des sels de diazonium

### 5- Substitutions électrophiles

#### 5-1- Mécanisme général

#### 5-2- Applications

- 5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts
- 5-2-2- Halogénations
- 5-2-3- Nitration
- 5-2-4- Sulfonation

#### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

- 5-3-1- Activation et désactivation
- 5-3-2- Orientation
- 5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*
- 5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

### 6- Réactivité particulière

#### 6-1- des amines

- 6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre
- 6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide
- 6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

#### 6-2- des phénols

- 6-2-1- Relations structure-réactivité
- 6-2-2- Nucléophilie
- 6-2-3- Substitutions électrophiles

#### 6-3- des alkylbenzènes

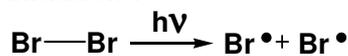
- 6-3-1- Halogénéation radicalaire
- 6-3-2- Oxydation

➤ alkylbenzènes + Br<sub>2</sub> (ou Cl<sub>2</sub>) + hν → substitution radicalaire

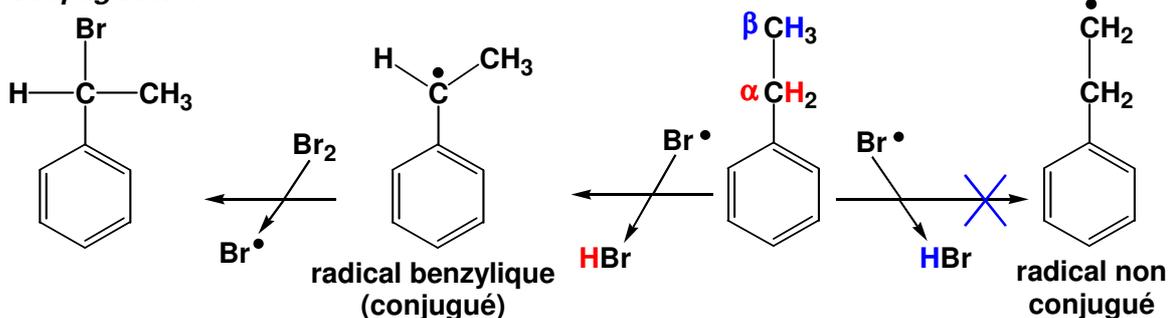
↓  
Cf cours 1<sup>ère</sup> année

halogénéation en position benzylique (en α du noyau)

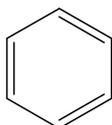
**Initiation :**



**Propagation :**



## CARBOCYCLES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES



### 1- Caractère aromatique

- 1-1- Définition
- 1-2- Energie de résonance
- 1-3- Règle de Hückel

### 2- Réactions d'addition

### 3- Substitution nucléophile à partir des chlorobenzènes

### 4- Réactivité des sels de diazonium

### 5- Substitutions électrophiles

#### 5-1- Mécanisme général

#### 5-2- Applications

- 5-2-1- Réactions de Friedel et Crafts
- 5-2-2- Halogénations
- 5-2-3- Nitration
- 5-2-4- Sulfonation

#### 5-3- Règles d'orientation et réactivité

- 5-3-1- Activation et désactivation
- 5-3-2- Orientation
- 5-3-3- Sélectivité dans l'orientation *ortho* et *para*
- 5-3-4- Prise en compte de l'orientation lors des synthèses

### 6- Réactivité particulière

#### 6-1- des amines

- 6-1-1- Substitutions électrophiles en milieu neutre
- 6-1-2- Substitutions électrophiles en milieu acide
- 6-1-3- Réaction des amines III<sup>aires</sup> en présence du cation nitrosonium

#### 6-2- des phénols

- 6-2-1- Relations structure-réactivité
- 6-2-2- Nucléophilie
- 6-2-3- Substitutions électrophiles

#### 6-3- des alkylbenzènes

- 6-3-1- Halogénéation radicalaire
- 6-3-2- Oxydation

➤ oxydants forts + conditions rigoureuses → transformation de **R** en **COOH**

