

Globalement :

groupes activants

 $-\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}^1\text{R}^2$ $-\text{OH}, -\text{O}^- (+M, -I)$ $-\text{OR}, -\text{NHCOR} (+M, -I)$ $-\text{Ph} (+M)$ $-\text{Alkyl} (+I)$

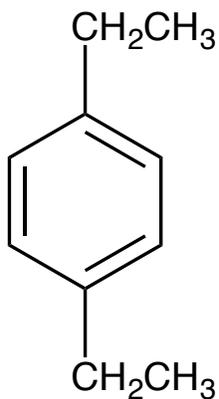
groupes désactivants

 $-\text{NO}_2 (-M, -I)$ $-\text{CN}, -\text{CHO}, -\text{COR}, -\text{CO}_2\text{H}$
 $(-M, -I)$ $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I} (-I, +M)$

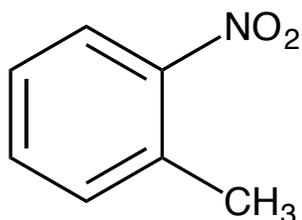
Exercice

Précisez, parmi les composés suivants, lesquels sont activés ou désactivés.

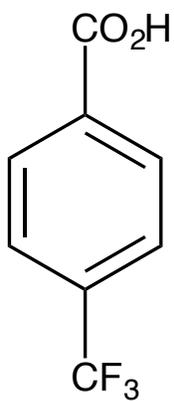
1)



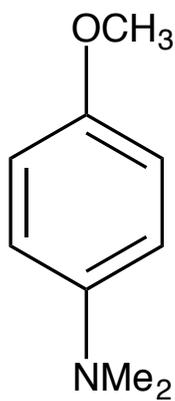
2)



3)

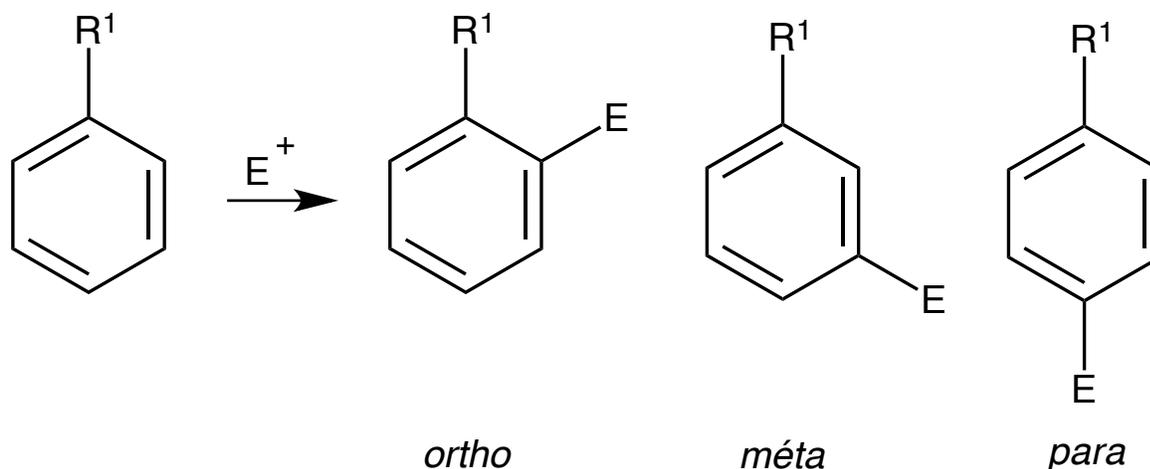


4)



Réponse : 1) et 4) : activés, 2) et 3) : désactivés

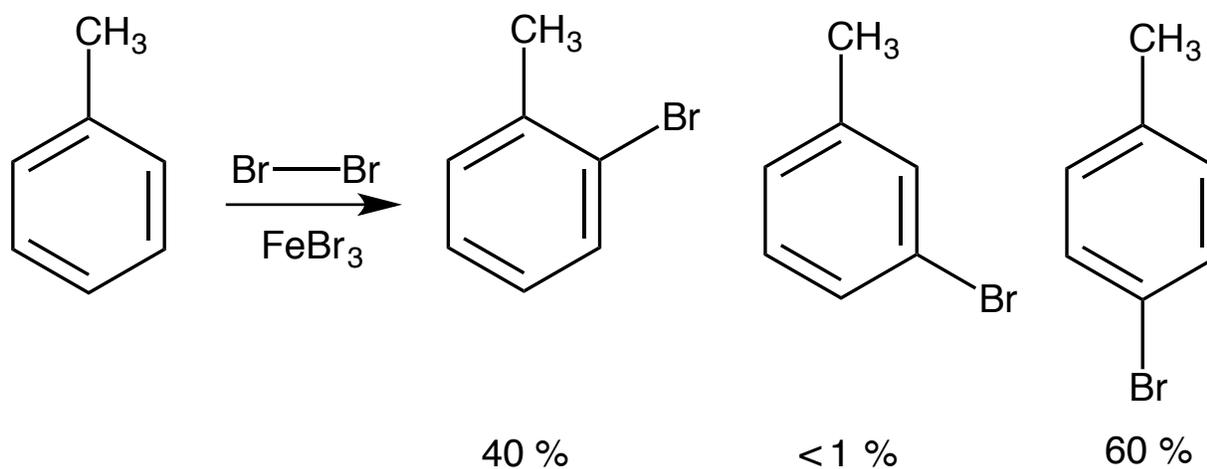
Effets d'orientation des substituants



⇒ quel sera l'isomère formé ?

L'orientation relative des substituants va dépendre de la nature de R et non pas de E^+ .

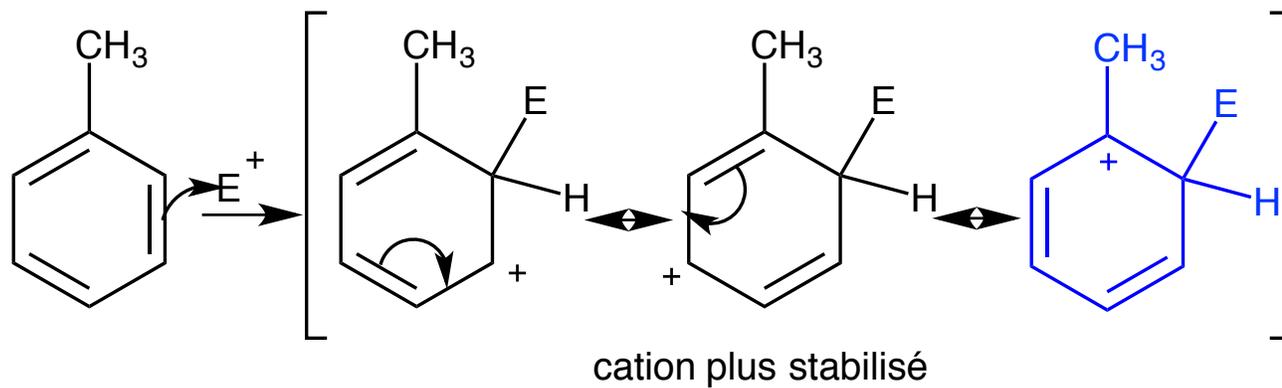
Orientation en *ortho* et *para* (cas des dérivés à effet +I)



Les isomères majoritaires sont les *ortho* et *para*.

La nitration, la sulfonation ou l'alkylation de Friedel-Crafts donnent la même tendance : orientation du substituant en *ortho* et en *para*.

Justification

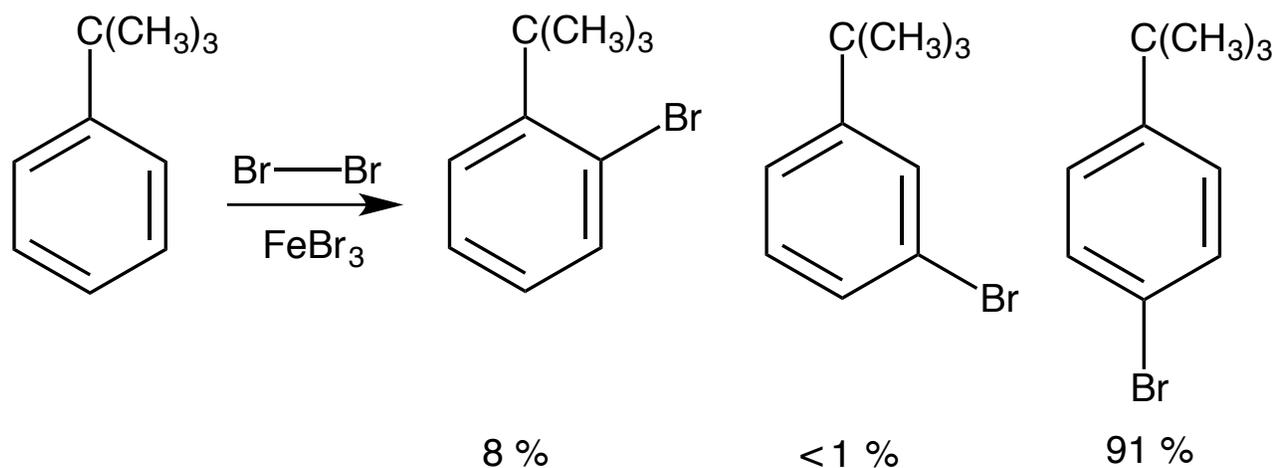
attaque en *ortho*attaque en *méta*attaque en *para*

L'attaque des positions *ortho* et *para* aboutit à un carbocation intermédiaire pour lequel une des structures de résonance présente la charge positive au pied du substituant alkyle, ce qui le rend comparable à un carbocation tertiaire. Cette situation est favorable puisque le cation est stabilisé par effet $+I$ du groupement alkyle. Par contre, au niveau d'une attaque *mé*ta, la charge positive ne peut pas être stabilisée au pied du groupement alkyle.

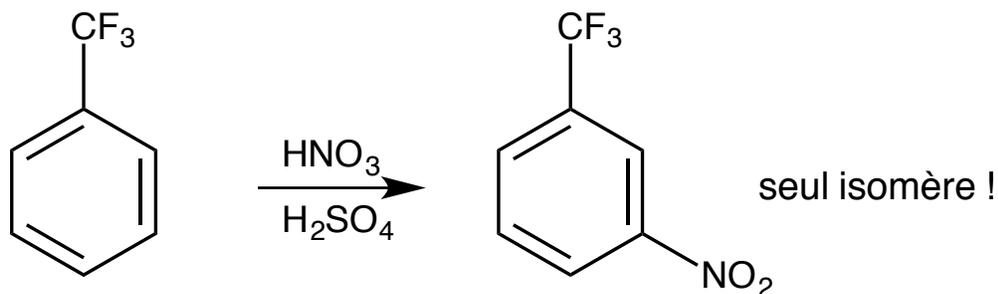
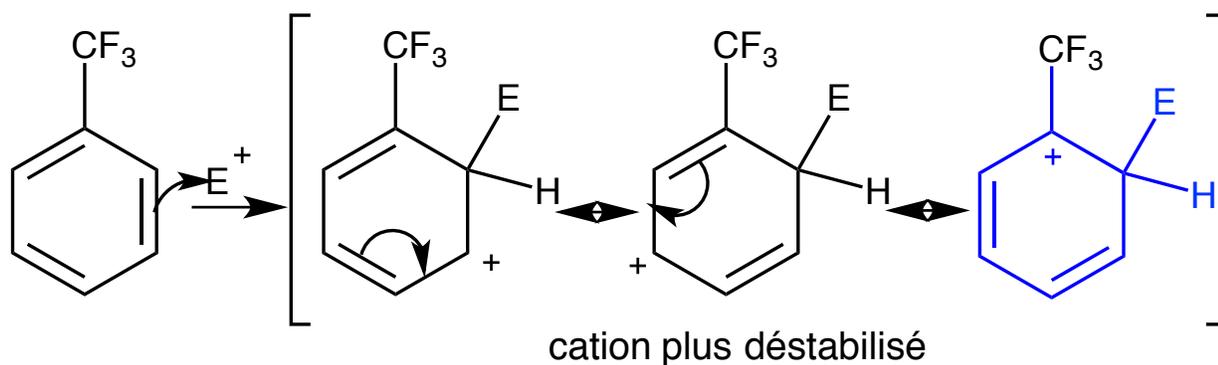
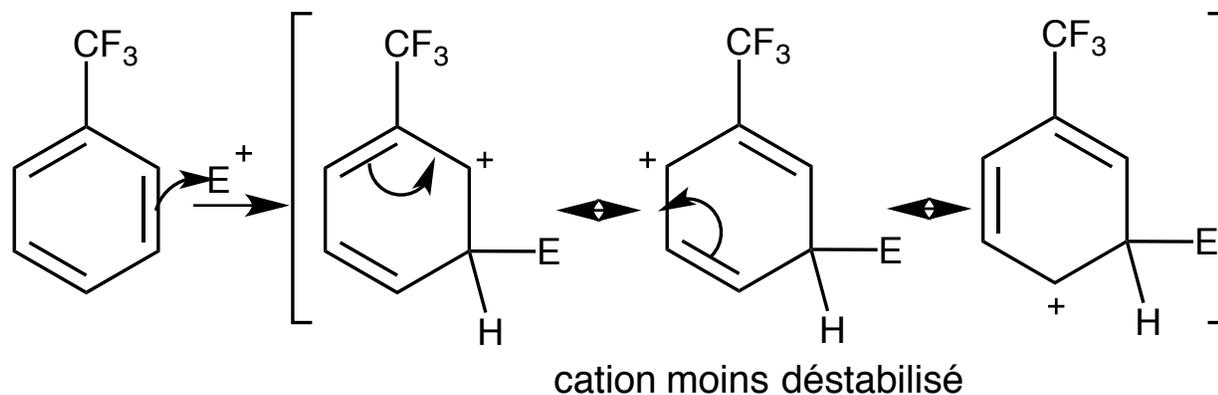
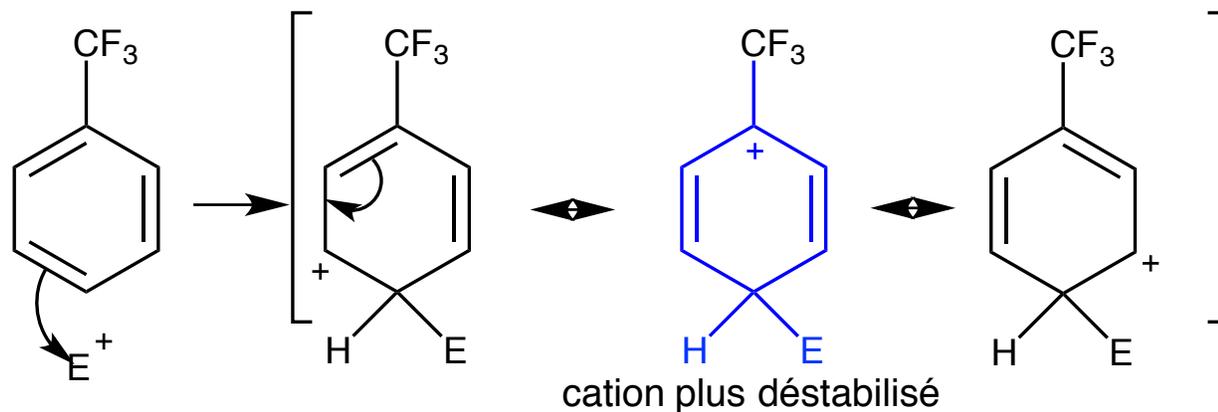
Ainsi donc, l'attaque électrophile d'un carbone situé en *ortho* ou en *para* par rapport au groupe méthyle (ou à un autre groupement alkyle) aboutit à un intermédiaire cationique qui est plus stable que celui qui est issu de l'attaque du carbone en *mé*ta.

Pourquoi les isomères *ortho* et *para* ne se forment-ils pas en quantités égales ? Les effets stériques expliquent souvent une certaine préférence pour l'orientation *para*.

Exemple



Comparer ces chiffres à ceux de la bromation du toluène !

Orientation en *méta* (cas des dérivés à effet -I)attaque en orthoattaque en métaattaque en para

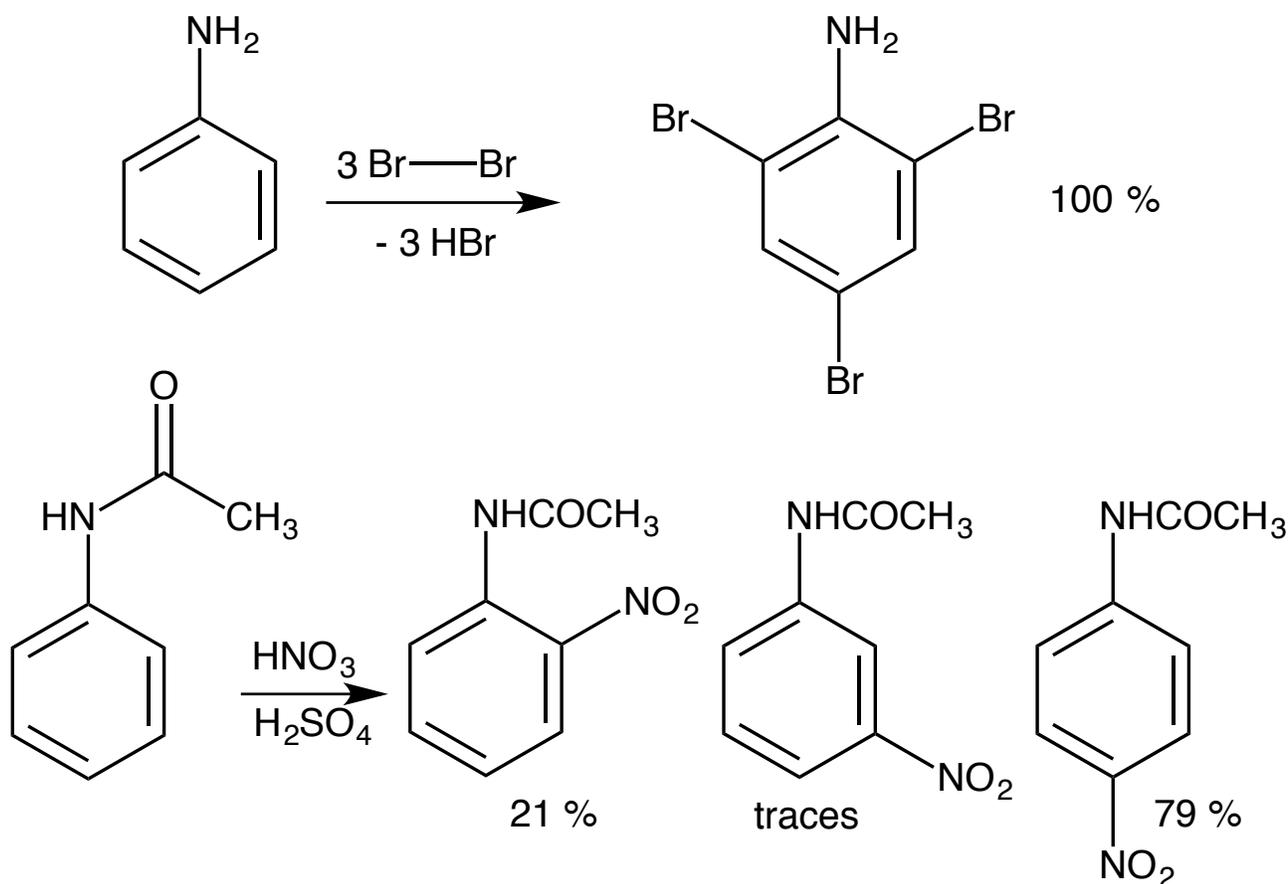
La présence du substituant électroattracteur (-I) déstabilise chacun des carbocations résultant de l'attaque électrophile de n'importe quelle position du cycle. Cependant, les attaques en *ortho* et en *para* sont relativement encore moins favorables que l'attaque en *méta*. L'effet inductif déstabilisateur se ressent aussi dans l'intermédiaire *méta* mais dans une moindre mesure.

Le groupement trifluorométhyle oriente donc l'électrophile en *méta*.

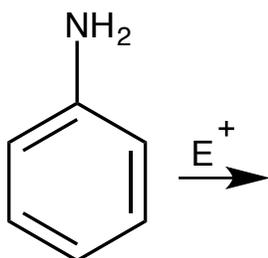
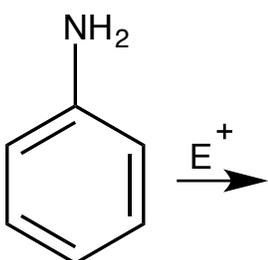
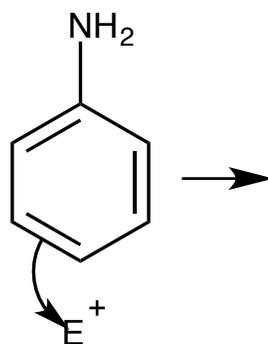
En résumé :

Les substituants électrodonneurs par effet inductif (+I) activent le cycle benzénique et orientent les électrophiles en *ortho* et *para*.
Les substituants électroattracteurs désactivent le noyau benzénique et orientent les électrophiles vers les positions *méta*.

Orientation en *ortho* et *para* (cas des dérivés à effet +M)



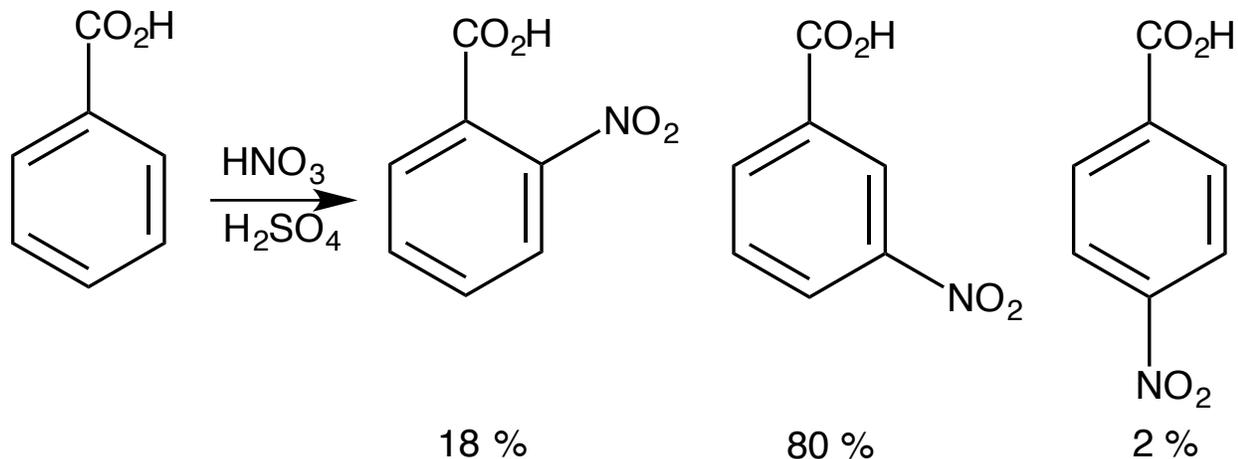
Justification

attaque en orthoattaque en métaattaque en para

L'attaque des positions *ortho* et *para* aboutit à un carbocation intermédiaire pour lequel une des structures de résonance présente la charge positive au pied du substituant donneur. Cette situation est favorable puisque le cation niveau d'une attaque *mé*ta, la charge positive ne peut pas être stabilisée au pied du groupement amino.

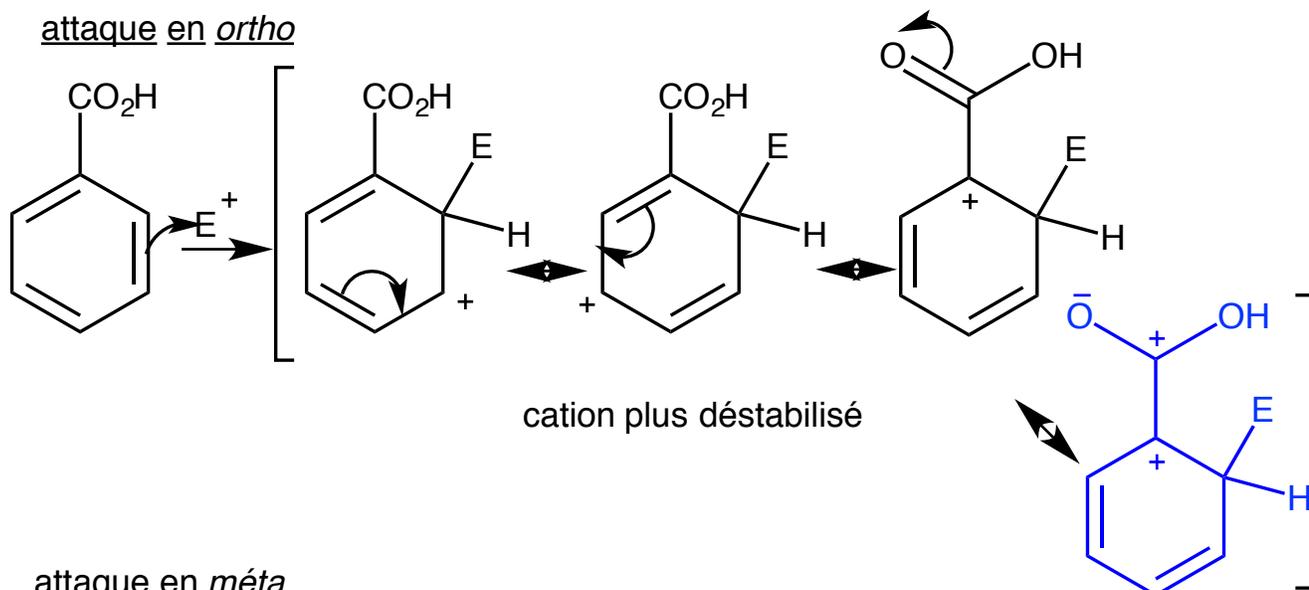
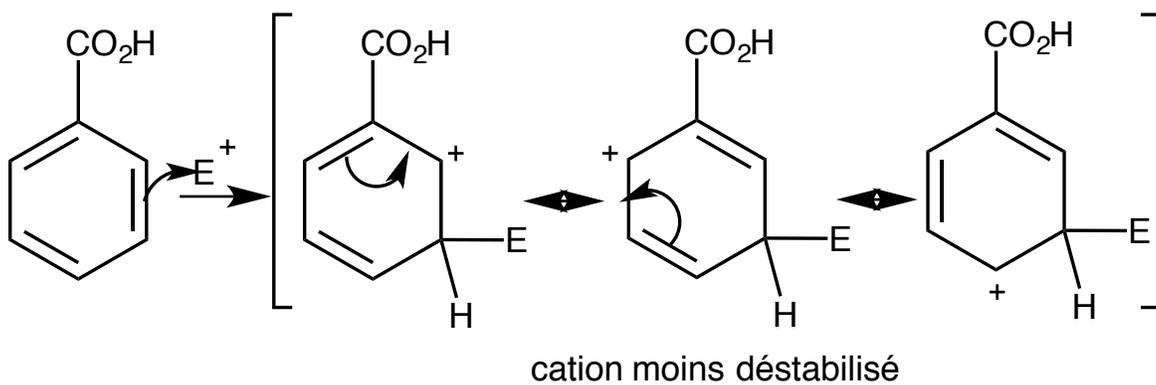
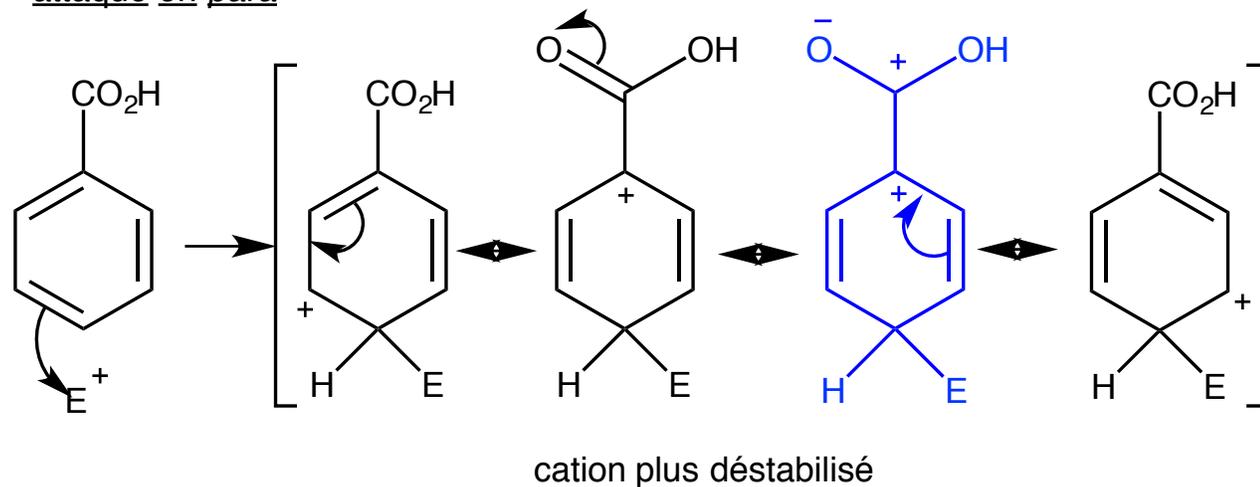
Ainsi donc, l'attaque électrophile d'un carbone situé en *ortho* ou en *para* par rapport au groupe amino (ou à un autre groupement donneur) aboutit à un intermédiaire cationique qui est plus stable que celui qui est issu de l'att

Orientation en *mé*ta (cas des dérivés à effet -M)



L'isomère majoritairement obtenu est l'isomère *mé*ta.

Justification

attaque en orthoattaque en métaattaque en para

La présence du substituant mésomère attracteur ($-M$) déstabilise chacun des carbocations résultant de l'attaque électrophile de n'importe quelle position du cycle. Cependant, les attaques en *ortho* et en *para* sont relativement encore moins favorables que l'attaque en *méta*. L'effet mésomère déstabilisateur se ressent aussi dans l'intermédiaire *méta* mais dans une moindre mesure.

Le groupement carboxylique oriente donc l'électrophile en *méta*.

En résumé :

Les substituants mésomères donneurs ($+M$) orientent les électrophiles en *ortho* et *para*.

Les substituants mésomères attracteurs ($-M$) orientent les électrophiles vers les positions *méta*.

Conclusion :

Les donneurs ($+I$ et $+M$) orientent en *ortho* et *para*.
Les attracteurs ($-I$ et $-M$) orientent en *méta*.

Globalement :

	orienteurs <i>ortho-para</i>	orienteurs <i>méta</i>
↑	-NH ₂ , -NHR, -NR ¹ R ²	-NO ₂
	-OH, -O ⁻	-CF ₃
	-NHCOR, -OR	-CN, -CHO, -COR, -CO ₂ H, -SO ₃ H
	-Ph, -Alkyl	
	-F, -Cl, -Br, -I	

Tableau quasiment identique au tableau des activateurs/désactivateurs sauf pour les halogènes qui sont désactivateurs mais orienteurs *ortho-para*.



Problème 15.3 (S)



Problème 15.4 (S)



Problème 15.5 (S)



Problème 15.6 (S)



Problème 15.7 (S)



Problème 15.9 (S)



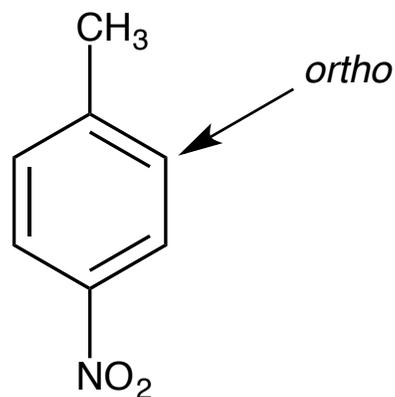
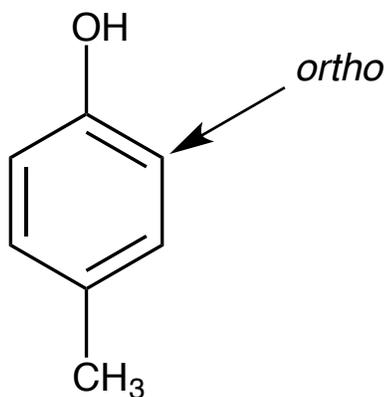
Problème 15.10 (S)



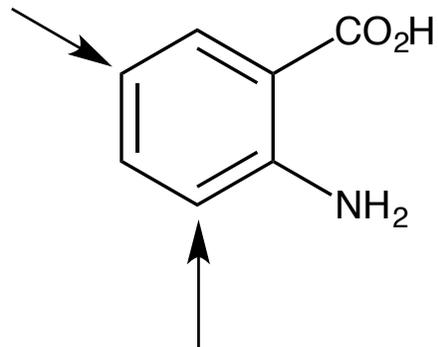
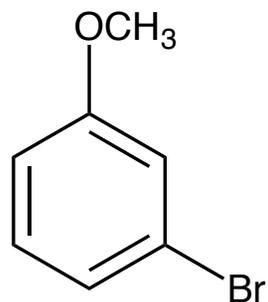
Problème 15.13 (S)

Influence simultanée de plusieurs substituants

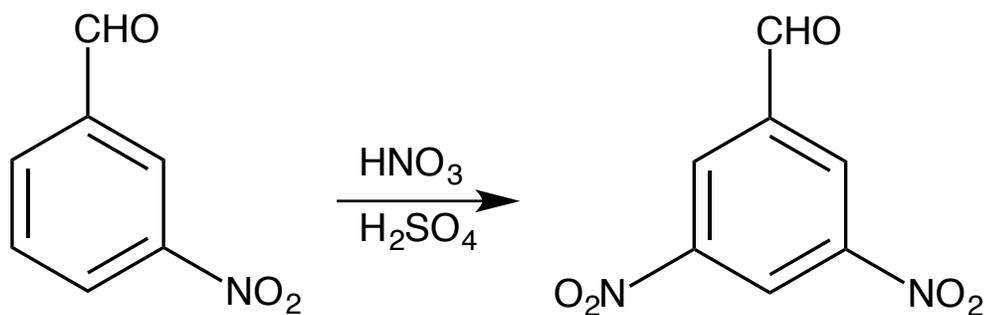
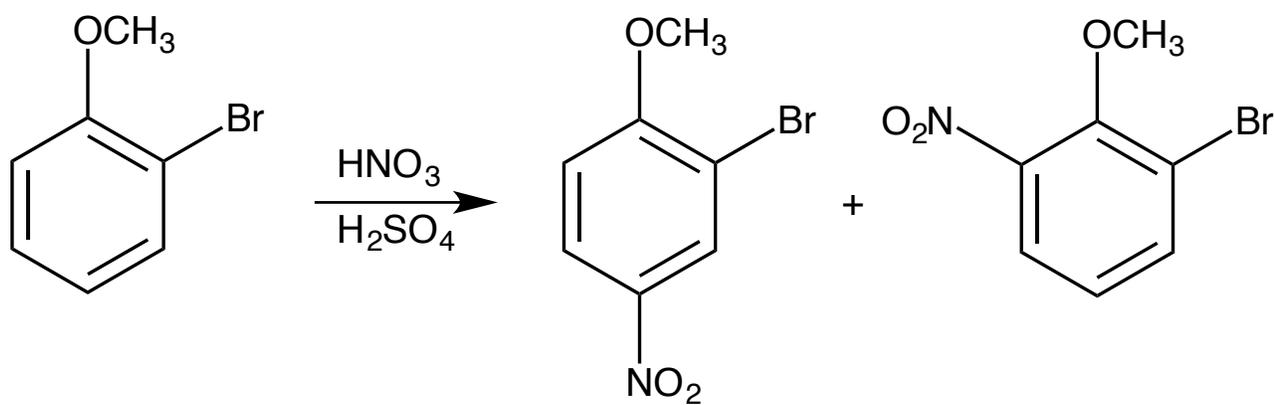
C'est le groupement le plus activant qui l'emporte !

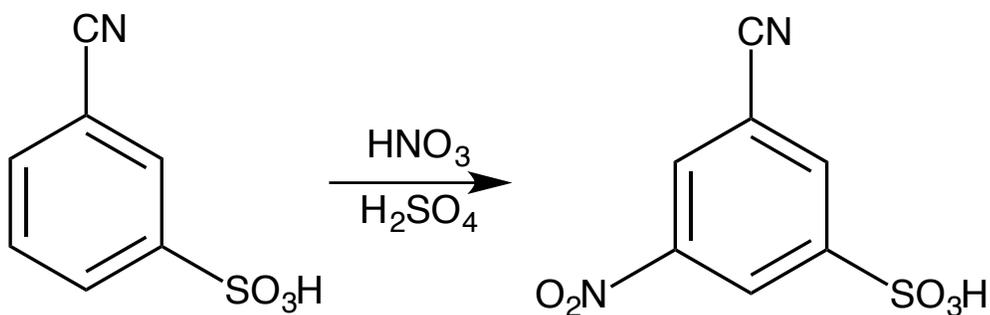
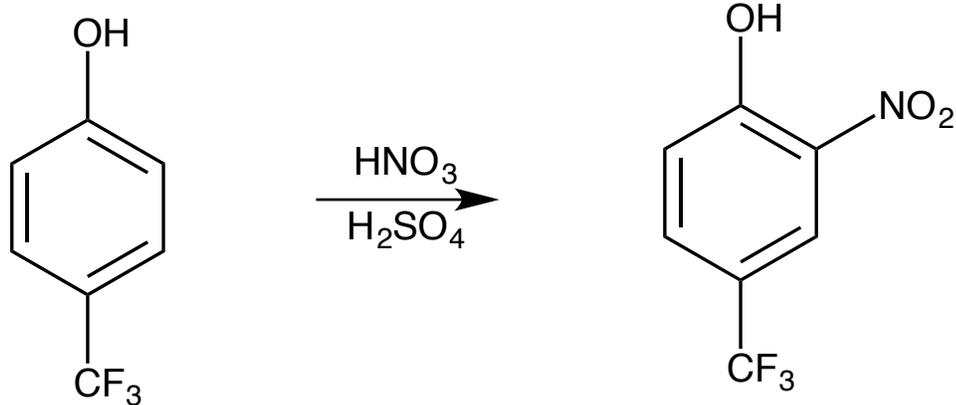
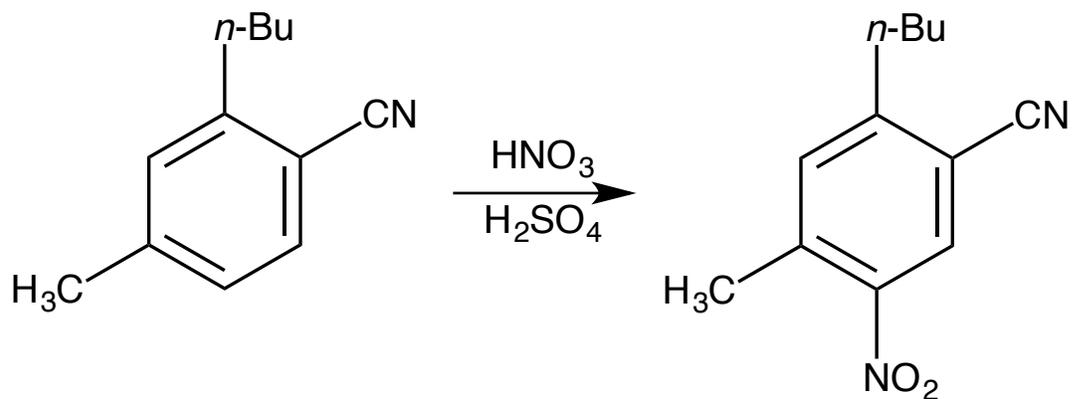
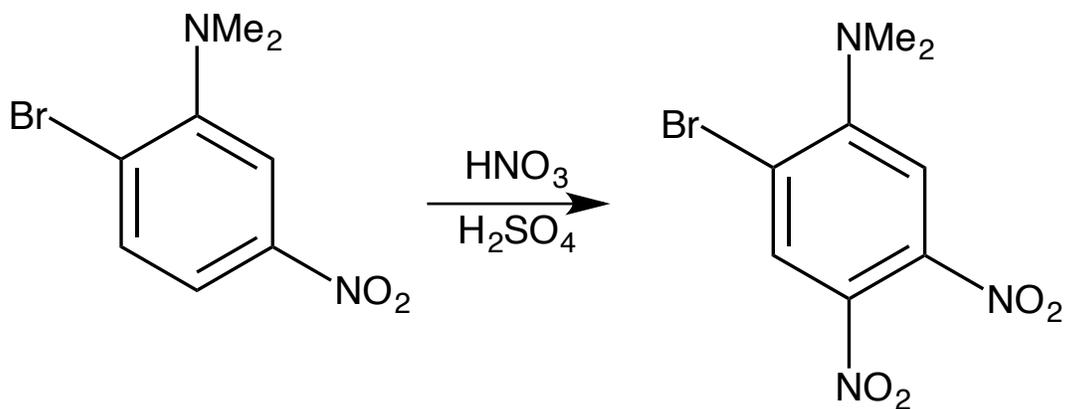


Influence simultanée de plusieurs substituants (suite)

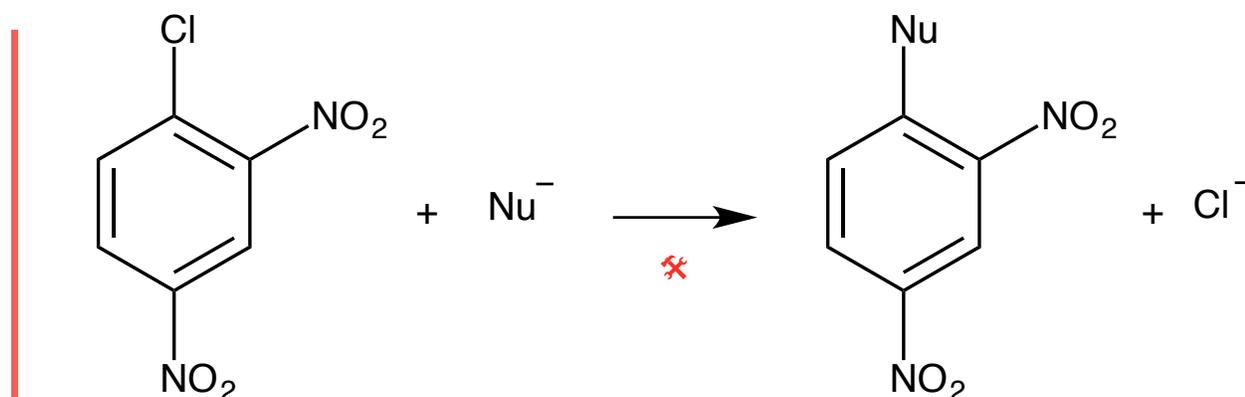
para*ortho**ortho**para*

Exemples



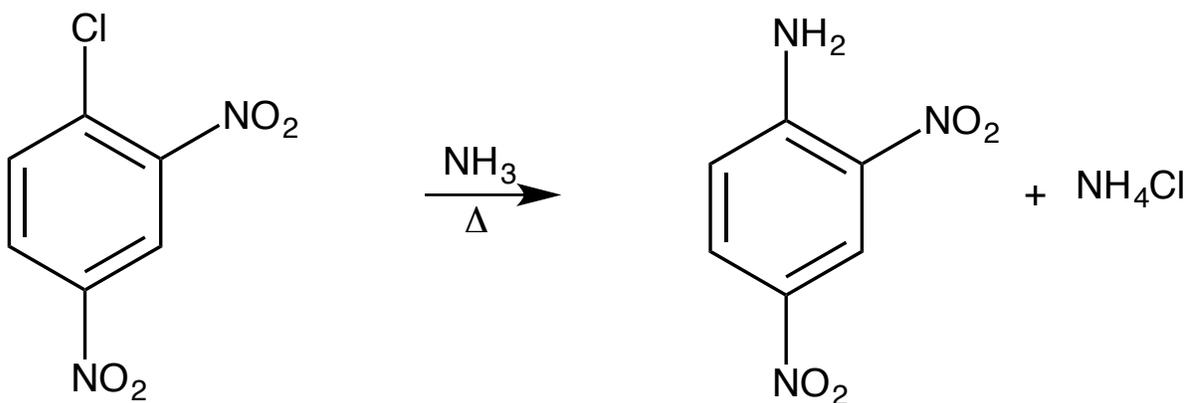
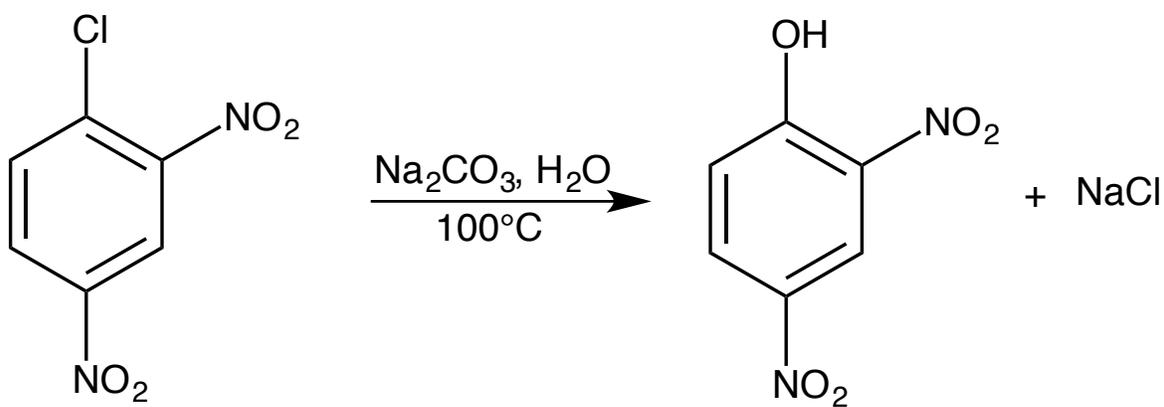


2.2. Substitution nucléophile sur le noyau aromatique

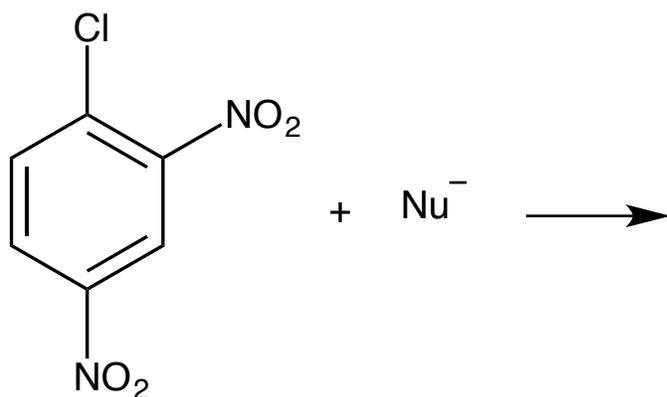
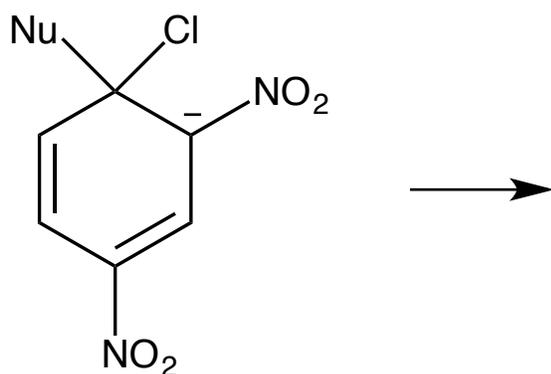


= substitution *ipso* (un autre groupement que H est substitué)
Nécessité d'avoir un ou plusieurs groupes très électroattracteurs

Exemples

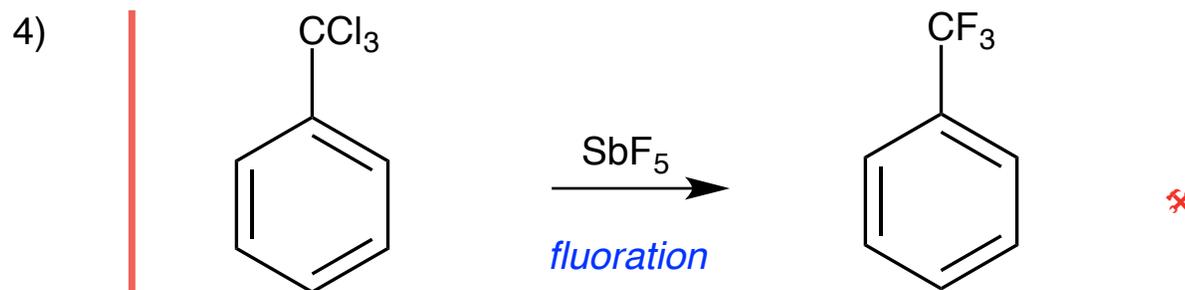
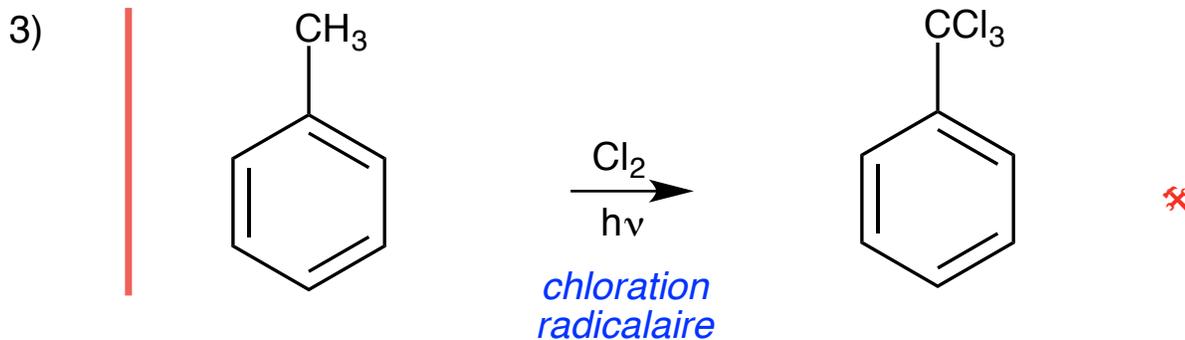
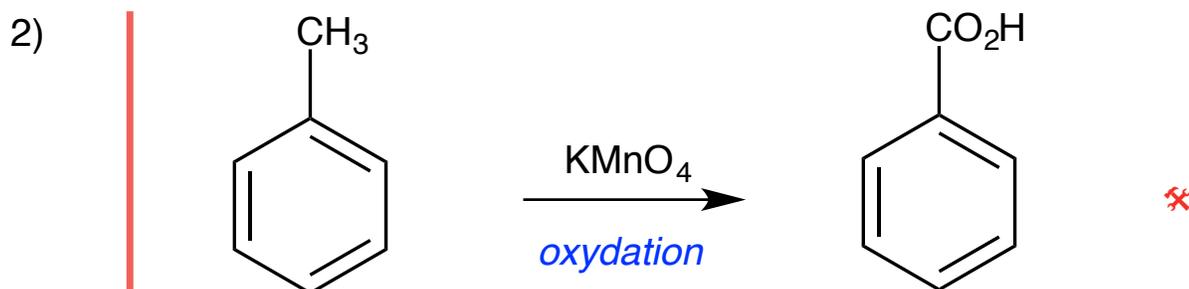
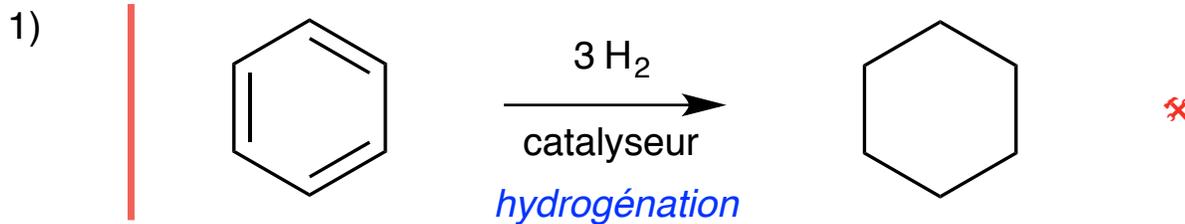


Mécanisme

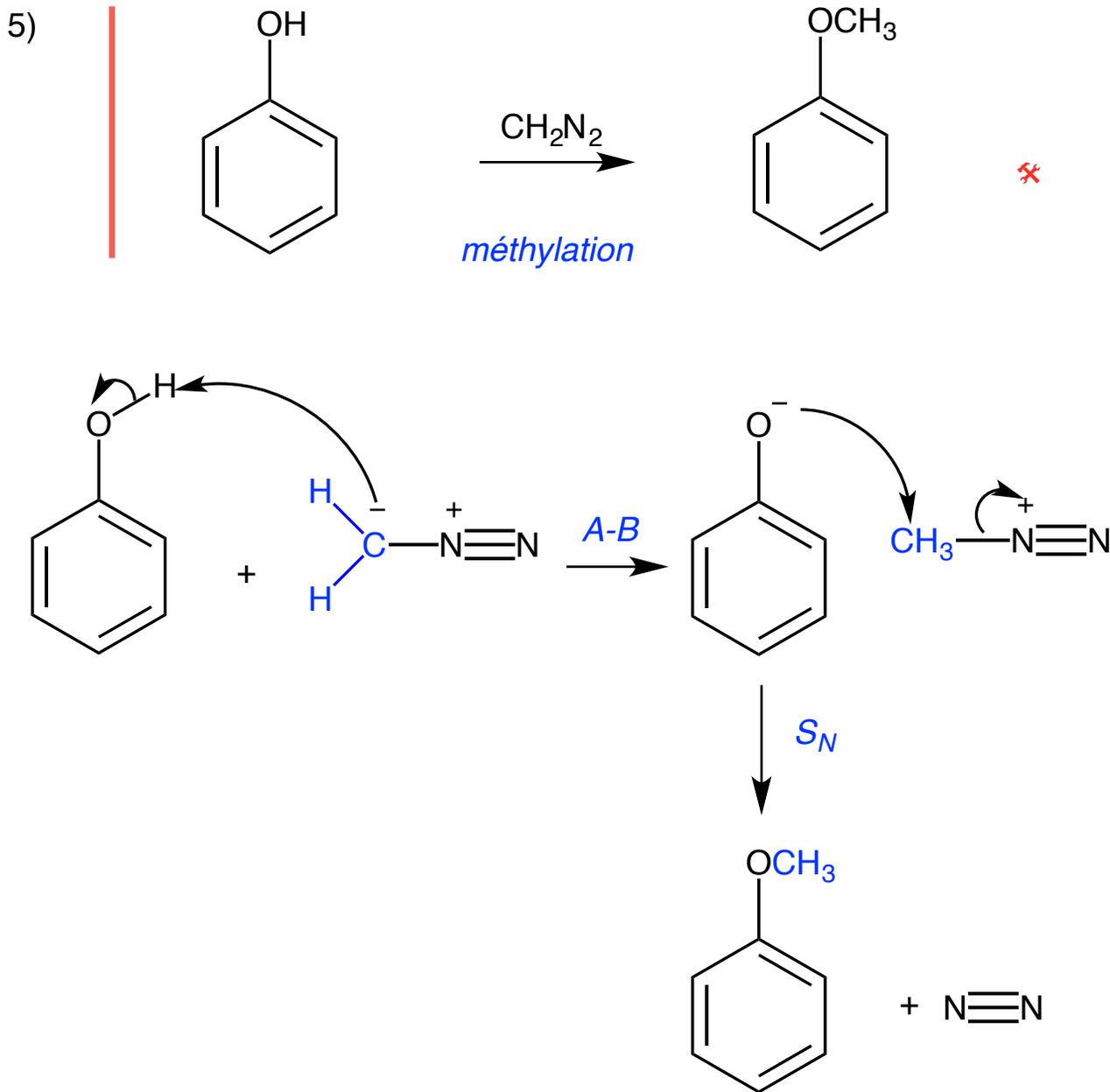
addition*élimination*

Délocalisation possible au niveau des groupes électroattracteurs en *ortho* ou *para*.

2.3. Autres réactions



Autres réactions (suite)



Cette réaction peut se faire avec un phénol (ou comme vu précédemment avec un acide carboxylique) mais n'est pas possible avec un alcool. En effet, le phénol (pK_a 10) est beaucoup plus acide qu'un alcool (pK_a 17).

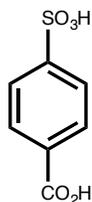


Modèles de questions d'examens

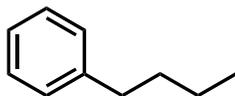
Question de raisonnement (10 points)

Proposez une voie de synthèse plausible pour chacun des composés suivants au départ du benzène (2 points par produit). Plusieurs étapes peuvent dans certains cas être nécessaires. Indiquez de manière détaillée quels sont les réactifs que vous utiliseriez (le mécanisme n'est pas demandé).

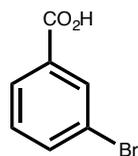
a)



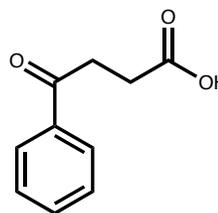
b)



c)



d)



e)

