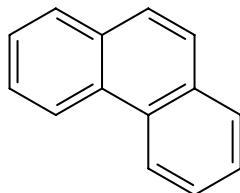


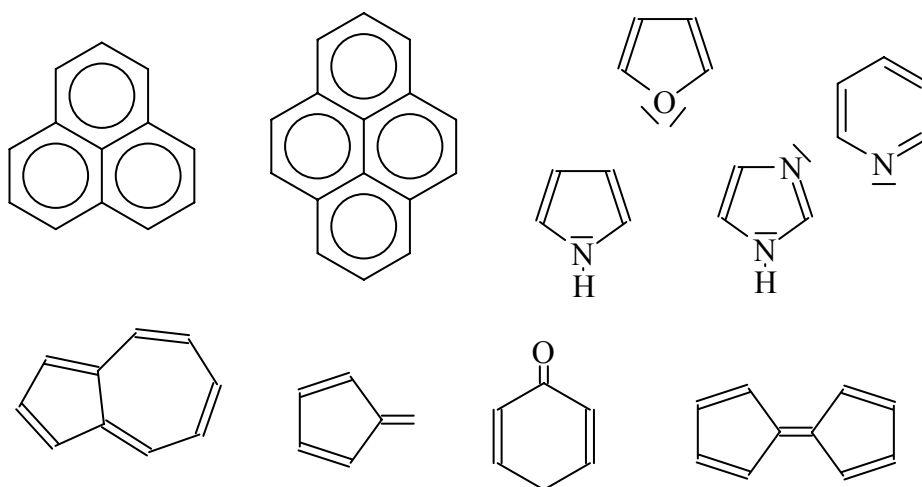
AROMATIQUES

Exercice 1

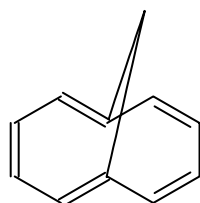
1- Écrire les formes mésomères du phénanthrène :



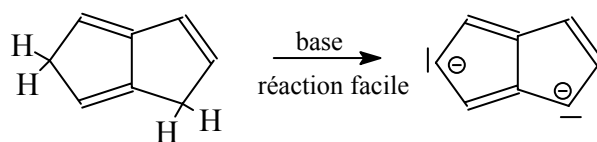
2- Les molécules suivantes sont-elles aromatiques ou non aromatiques ? (méfiez-vous des représentations...)



3- Expliquer les résultats suivants :

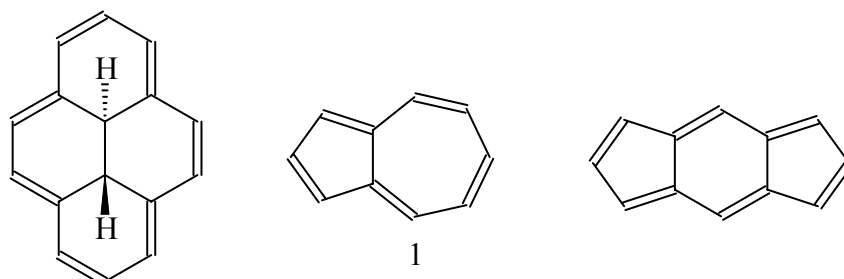


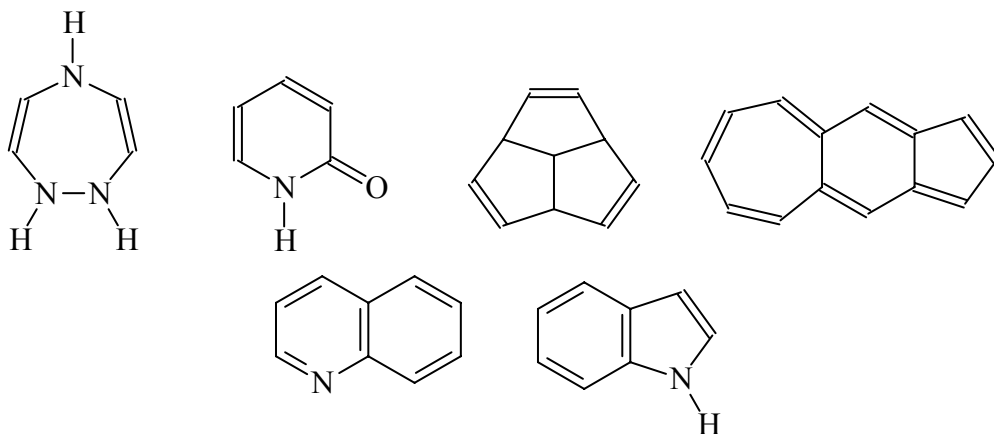
en RMN : 8 protons à 7.10 ppm
2 protons à -0.50 ppm



Exercice 2

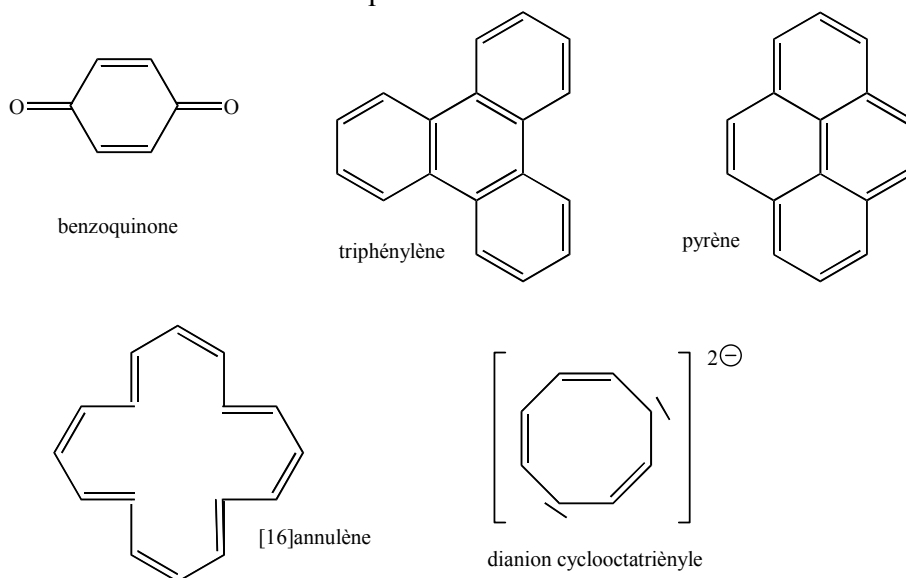
Les composés suivants sont-ils aromatiques ?





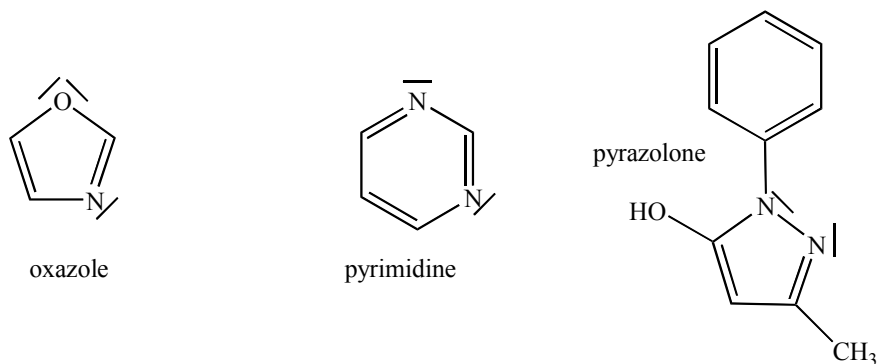
Exercice 3

Les composés suivants sont-ils aromatiques ? Justifier.



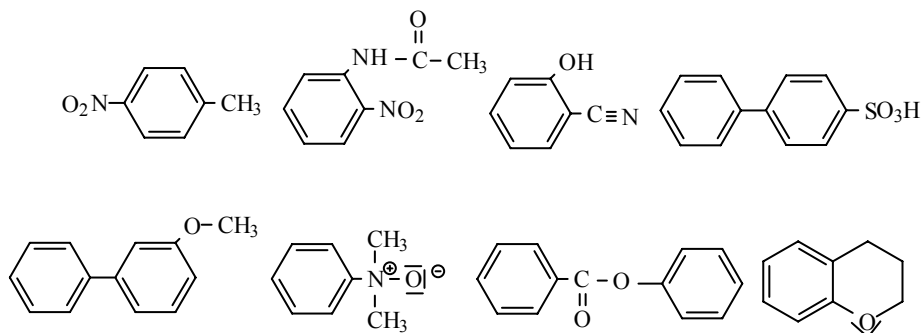
Exercice 4

Ces composés sont aromatiques. Préciser si les doublets libres participent à l'aromaticité. Par commodité les doublets libres ont été écrits à l'extérieur du cycle, mais cela ne présume en rien de leur place effective.



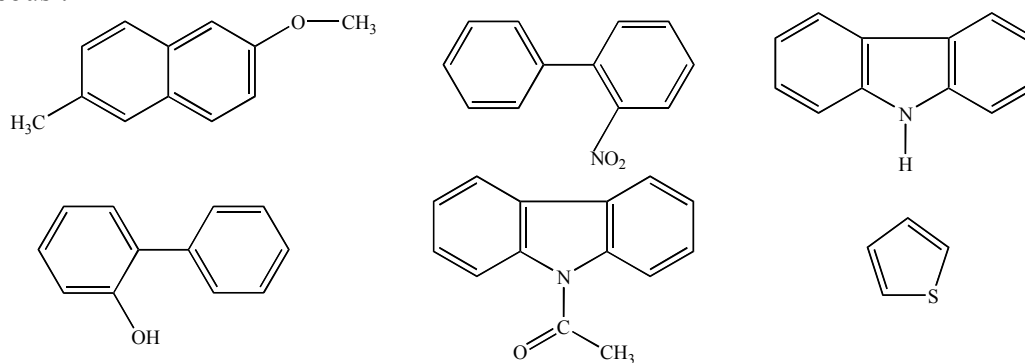
Exercice 5

Prévoir les positions les plus favorables pour la bromation électrophile des composés ci-dessous :



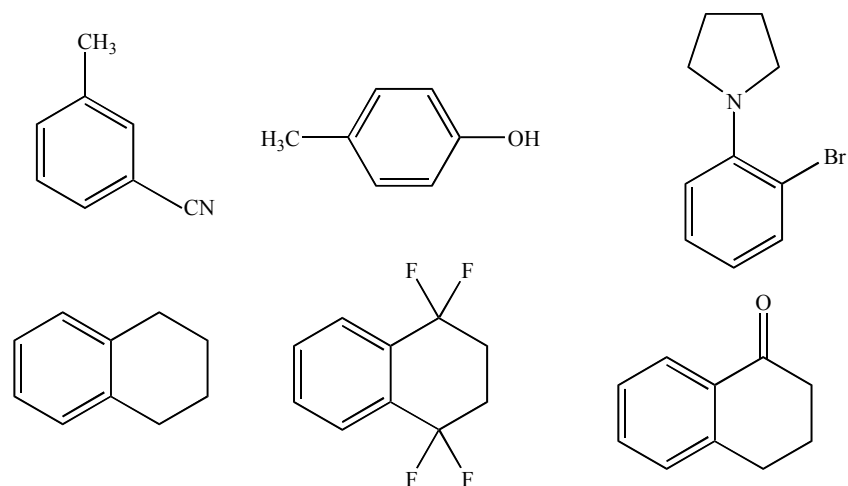
Exercice 6

Prévoir les positions les plus favorables pour l'acylation selon Friedel et Crafts des composés ci-dessous :



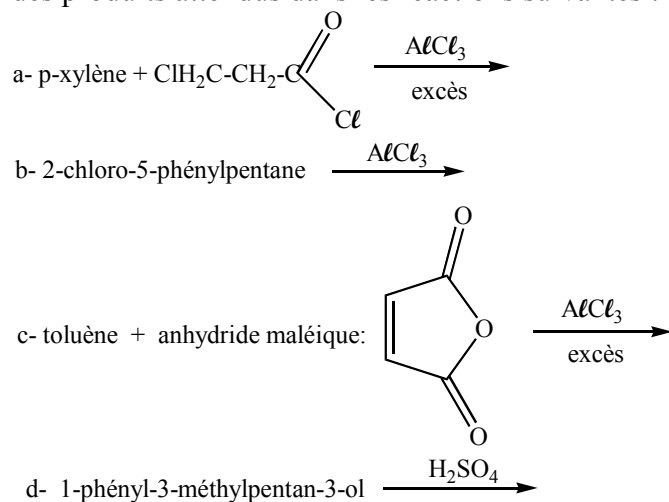
Exercice 7

Prévoir les positions les plus favorables pour l'alkylation selon Friedel et Crafts des composés ci-dessous :



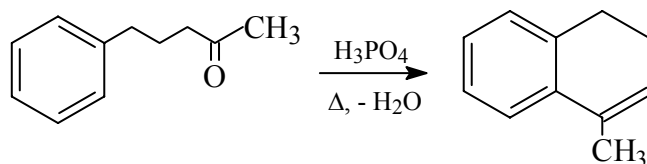
Exercice 8

Écrire les structures des produits attendus dans les réactions suivantes :

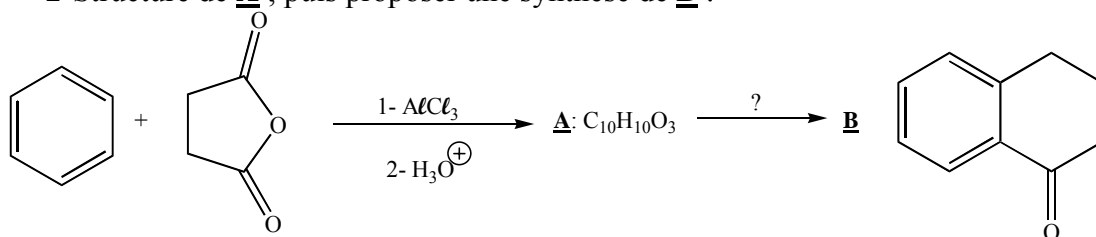


Exercice 9

1-Expliquer :

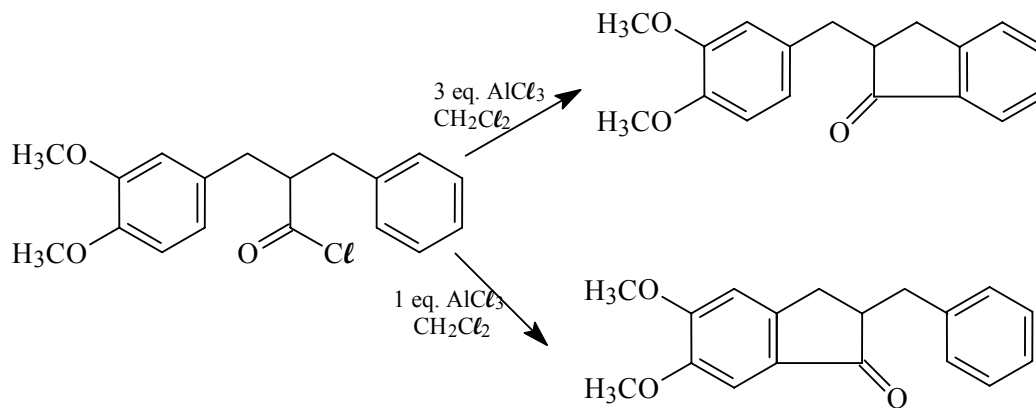


2-Structure de **A** ; puis proposer une synthèse de **B** :



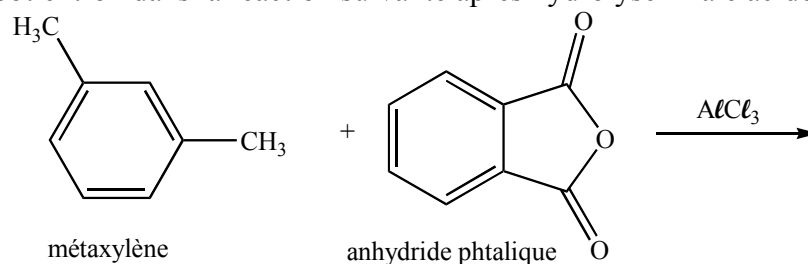
Exercice 10

Justifier les deux réactions suivantes :



Exercice 11

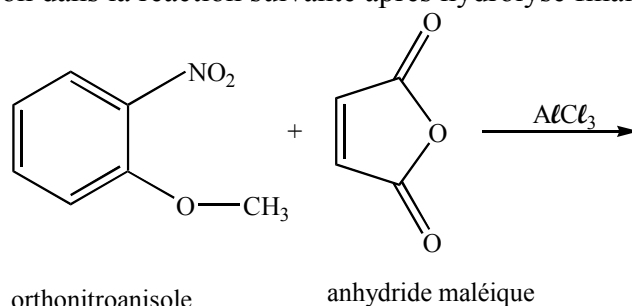
Quel produit obtient-on dans la réaction suivante après hydrolyse finale acide :



Donner le mécanisme de cette réaction.

Exercice 12

Quel produit obtient-on dans la réaction suivante après hydrolyse finale acide :



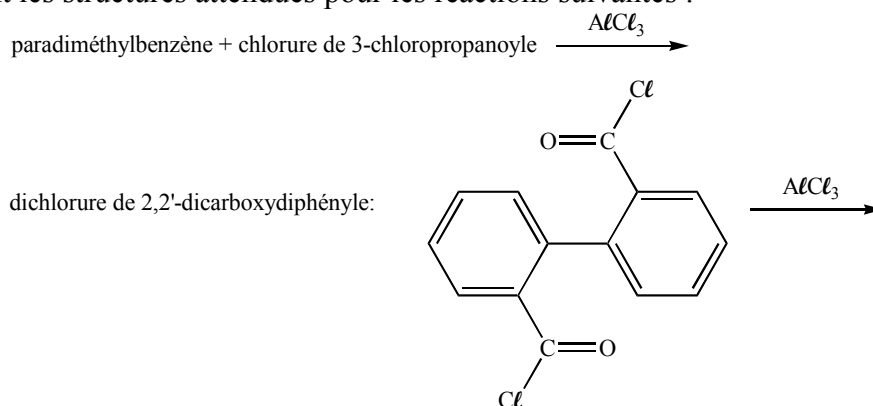
Donner le mécanisme de cette réaction.

Exercice 13

On traite le paraxylène par le tertiobutanol(2-méthylpropanol) en excès en présence d'acide sulfurique concentré. Quel devrait être le produit de la réaction ? En fait le paraxylène ne réagit que très faiblement et l'on observe la formation d'isobutène. Interpréter.

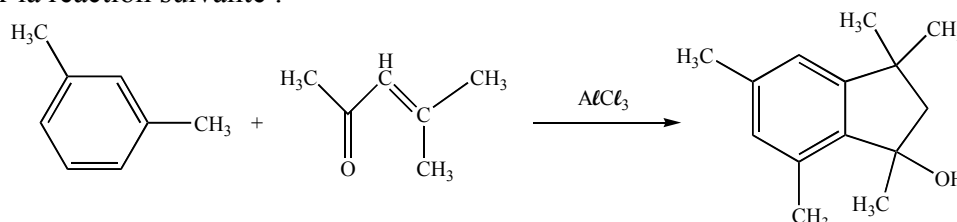
Exercice 14

Quelles sont les structures attendues pour les réactions suivantes :



Exercice 15

Expliquer la réaction suivante :



Exercice 16

On étudie des réactions de substitutions électrophiles sur des dérivés du benzène. On mesure les vitesses de réactions sur les différents sommets :

	Vitesses	V en ortho	V en méta	V en para
Nitration à 25°C		38,9	1,9	45,8
		$3 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$10,3/10^{-2}$
Bromation à 25°C		0	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0

La vitesse de nitration du benzène est prise comme référence, à 25°C. Montrer que ces résultats sont en accord avec les règles de Holleman. Calculer les pourcentages théoriques de composés substitués en ortho, méta et para dans les trois cas ;

Exercice 17

On étudie des réactions de nitration à 27°C sur des dérivés du benzène (substituant noté R). On mesure les vitesses de réactions sur les différents sommets :

nature de R	V ortho	V méta	V para
CH ₃	42	2,5	58
CH ₂ Cl	0,29	0,14	0,95
Cl	0,029	0,0009	0,137
NO ₂	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$

La vitesse de nitration du benzène est prise comme référence, à 27°C. Montrer que ces résultats sont en accord avec les règles de Holleman. Calculer les pourcentages théoriques de composés substitués en ortho, méta et para dans les trois cas ;

Exercice 18

1-Un mélange équimolaire de benzène et de toluène est traité à froid par le dibrome en présence de $AlCl_3$:

- Quels produits obtient-on et par quel mécanisme?
- Pourquoi dans les mêmes conditions obtient-on des produits iodés avec ICl ?
- Qu'obtient-on et par quel mécanisme si on soumet le toluène à l'action de $BrOH$ en milieu acide fort?

2-Quel produit obtient-on et par quel mécanisme quand on fait agir sur du benzène de l'anhydride succinique (anhydride cyclique à 4 carbones) en présence de $AlCl_3$?

Exercice 19

Les substituants diméthylsulfonium : $-S^{\oplus}(CH_3)_2$ d'une part, nitroso : $-N=O$ d'autre part, sont-ils activants ou désactivants, orienteurs en ortho, méta ou para ? Justifier.

Exercice 20

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Justifier.

- 1- L'hydrogénation catalytique du benzène ne peut pas donner le cyclohexa-1,3-diène.
- 2- L'ion nitrite NO_2^\ominus ne peut être un agent de nitration du benzène.
- 3- Un dérivé orthodisubstitué du benzène peut exister sous deux formes stéréoisomères *Z* et *E*.
- 4- A réactivité égale des positions ortho, méta et para, la chloration du phénol ne donnerait pas la même proportion de chacun des trois chlorophénols isomères.
- 5- L'acide hypochloreux HOCl pourrait, à priori, être un agent de chloration du benzène.

Exercice 21

Un mélange équimolaire de benzène et de toluène est traité à froid par le dibrome en présence de trichlorure d'aluminium.

- 1- quels produits obtient-on et par quel mécanisme ?
- 2- Quel sera le produit obtenu en plus forte proportion ?
- 3- Pourquoi dans les mêmes conditions obtiendrait-on des produits bromés avec BrCl ?
- 4- On observe que le mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène) subit une monosubstitution par le dibrome (dans CCl_4 à 10°C) sans intervention d'acide de Lewis. Justifier et indiquer le nom du produit formé et les raisons pour lesquelles la substitution ne donne pas de composés polysubstitués.

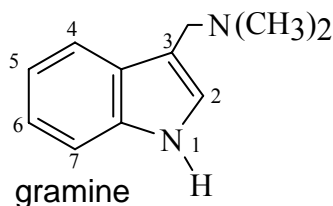
Exercice 22

Interpréter les faits expérimentaux suivants :

1. L'isobutène $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ barbotant dans du benzène, additionné d'acide sulfurique, conduit à un produit unique $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ aromatique.
2. Le phénol est nitré par le mélange sulfonitrique 45 fois plus vite que le toluène alors que le chlorobenzène l'est 80 fois moins vite.
3. L'acide benzoïque est nitré par le mélange sulfonitrique 250 fois plus lentement que le benzène.
4. La bromation de l'aniline conduit sans catalyseur à la 2,4,6-tribromoaniline tandis que la nitration de l'aniline en milieu acide fournit la métanitroaniline.
5. Le mélange équimolaire benzène/toluène, soumis à la réaction de nitration par le mélange acide sulfurique/acide nitrique, fournit 25 fois plus de nitrotoluène que de nitrobenzène alors que séparément chacun des constituants du mélange est nitré à la même vitesse que le mélange lui-même.

Exercice 23

La gramine est soumise à une réaction de nitration.

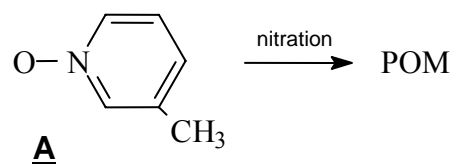


- 1- Préciser les réactifs utilisables habituellement pour réaliser la nitration du benzène.
- 2- Proposer un mécanisme pour la réaction de nitration du benzène.

- 3- La gramine est un composé aromatique. Justifier.
- 4- Dans les conditions usuelles de la réaction de nitration, la gramine est protonée sur les deux atomes d'azote. Deux produits sont obtenus essentiellement (sous forme protonée) : la 4-nitrogramine et la 6-nitrogramine.
En examinant les formules limites de l'intermédiaire réactionnel obtenu lors de la nitration, justifier la non-formation de la 5-nitrogramine et de la 7-nitrogramine.
- 5- Expliquer la faible basicité de la gramine due à l'atome d'azote du cycle.

Exercice 24

Une substance notée en abrégé POM, est obtenue par mononitration de la 3-méthylpyridine-N-oxyde notée A:



- 1- Préciser les réactifs utilisables habituellement pour réaliser la nitration du benzène.
- 2- Proposer un mécanisme pour la réaction de nitration du benzène.
- 3- Compléter par des charges appropriées la formule de Lewis de A.
- 4- A est un composé aromatique. Justifier.
- 5- En examinant les formules limites de l'intermédiaire réactionnel obtenu lors de la nitration, justifier la formation possible de deux isomères de position de POM.
- 6- L'isomère obtenu majoritairement, et appelé POM, a un moment dipolaire quasi nul. Identifier le POM par ce résultat expérimental et justifier qu'il soit majoritaire.

Exercice 25

L'acylation du toluène par le chlorure de benzoyle ou la méthylation de la benzophénone par le chlorure de méthyle conduisent-elles au même composé ? Dans quel cas la réaction est-elle la plus rapide ? Les deux réactions catalysées par $AlCl_3$ nécessitent en fait des proportions stoechiométriques et non catalytiques de chlorure d'aluminium. Justifier.

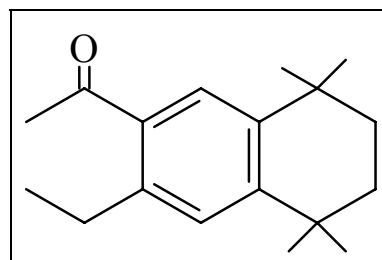
Exercice 26

Synthèse du versalide :

- 1- le 2,5-diméthylhexa-2,4,diène est traité par le chlorure d'hydrogène en excès. On obtient le composé(I). Donner la structure de (I) et expliquer votre choix.
Proposer une synthèse du 2,5-diméthylhexa-2,4-diène à partir de composés organiques courants à 2 ou 3 carbones.

- 2- à partir du benzène, de (I) et de tous composés nécessaires, proposer une synthèse du versalide (formule ci-contre).

Justifier les réactions et les réactifs utilisés.



Exercice 27

Le toluène réagit en présence d'anhydride succinique (ci-contre) et en présence de trichlorure d'aluminium pour former essentiellement un produit **A**.

A est réduit en présence de HCl par un amalgame de zinc pour donner **B**.

B traité par le chlorure de thionyle dans la pyridine donne **C**.

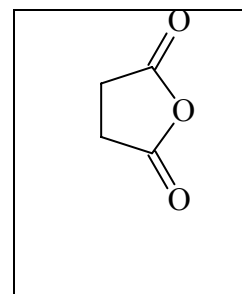
C en présence de AlCl₃ conduit à **D**.

D réagit avec le bromure d'isopropylmagnésium pour donner après hydrolyse acide un produit **E**.

E se déshydrate en **F**.

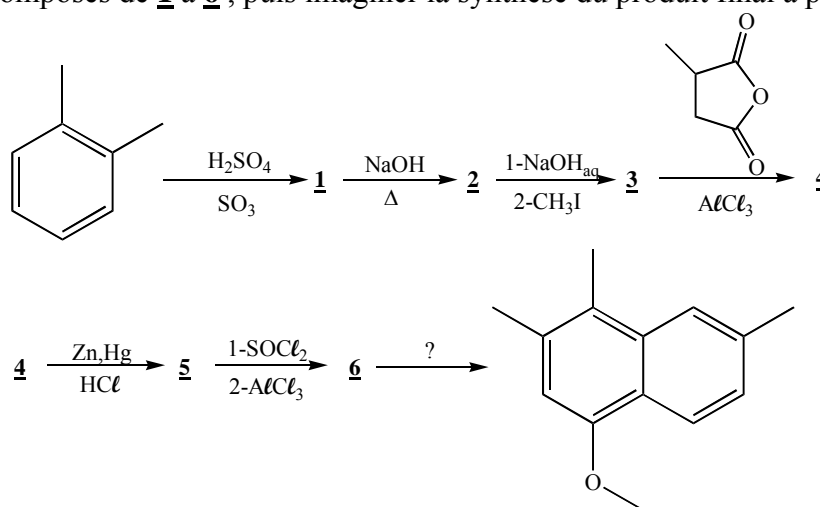
F, chauffé en présence de palladium donne **G**.

Structure des produits de **A** à **G** et mécanismes des réactions.



Exercice 28

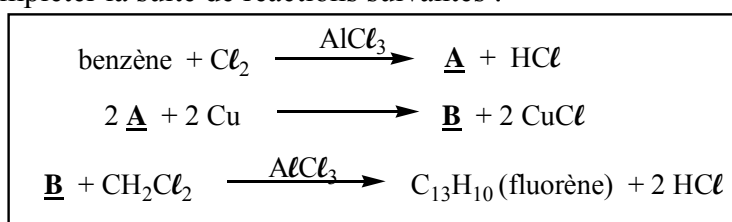
Identifier les composés de **1** à **6**, puis imaginer la synthèse du produit final à partir de **6**.



Exercice 29

Synthèse du fluorène C₁₃H₁₀

a- Compléter la suite de réactions suivantes :



b- Le spectre RMN du fluorène présente les pics suivants :

2H, δ = 3,89 ppm, singulet ; 2H, δ = 7,54 ppm, doublet ; 2H, δ = 7,30 ppm, doublet de doublet ; 2H, δ = 7,78 ppm, doublet ; 2H, δ = 7,37 ppm, doublet de doublet.

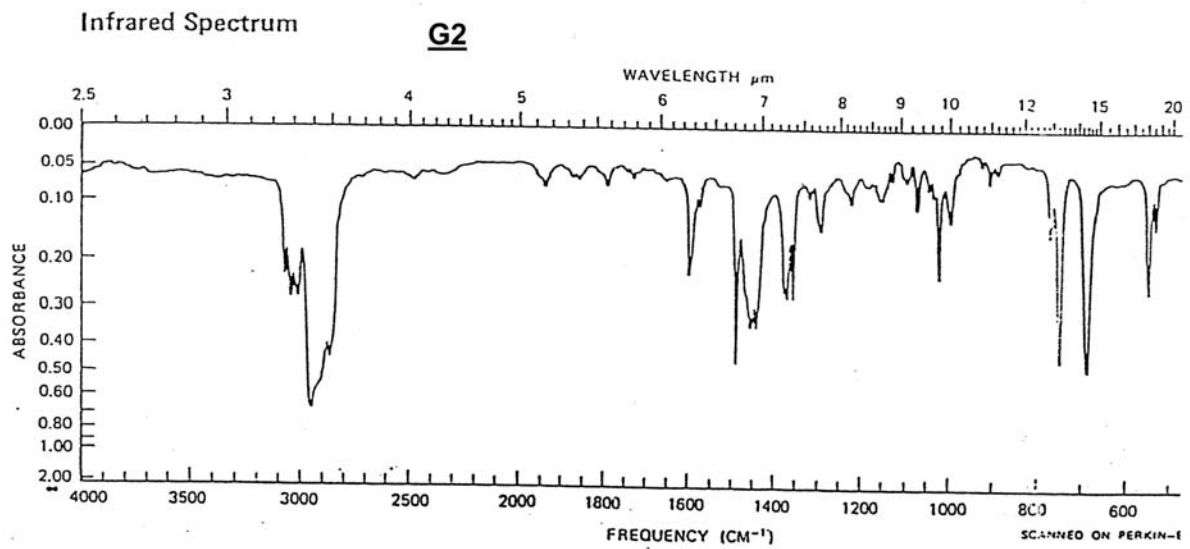
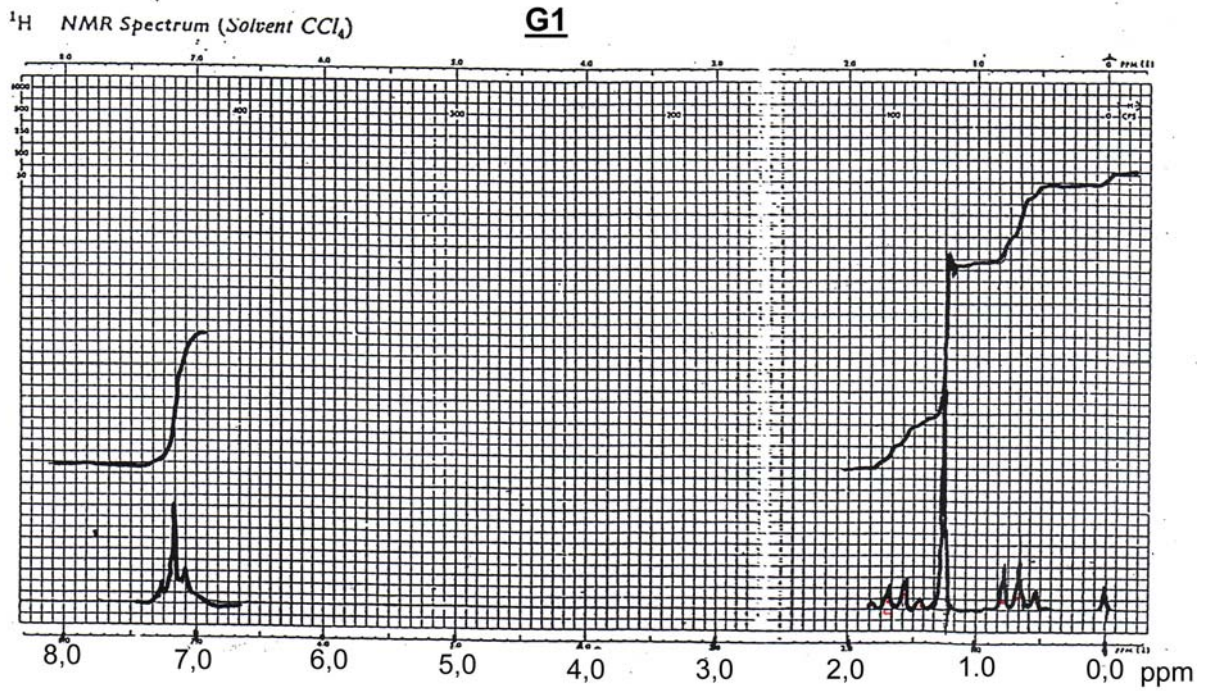
Identifier, au mieux, les protons responsables de ces différents signaux.

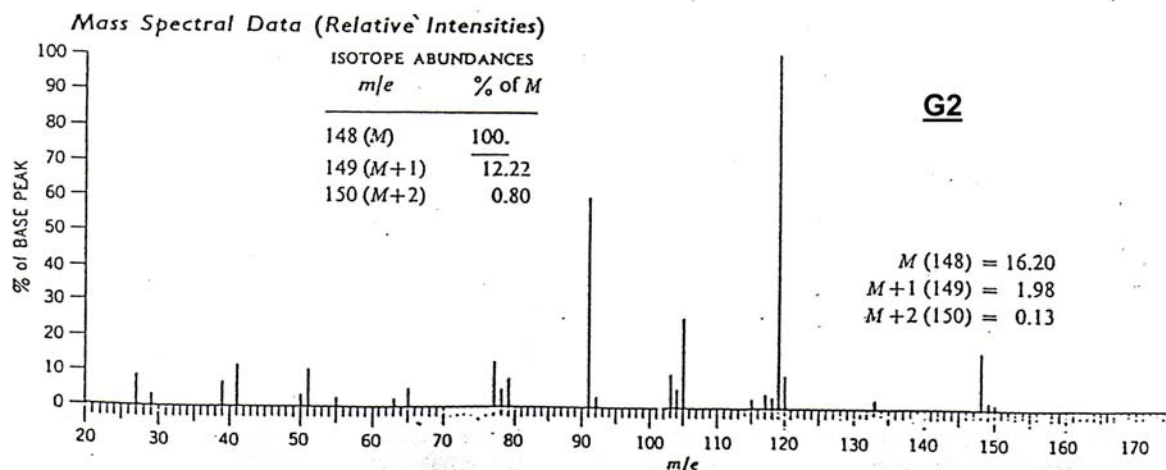
Exercice 30

Le benzène réagit en présence de trichlorure d'aluminium(III) anhydre avec un dérivé bromé (**G**₁) en quantité stoechiométrique pour donner un hydrocarbure (**G**₂), dont les résultats spectroscopiques (I.R., RMN, spectrométrie de masse) sont donnés ci-après.

Le spectre RMN de (**G**₁) ne comporte que deux singulets à 0,8 ppm et à 3,5 ppm, dans le rapport d'intégration de 9 à 2.

- 1- Déterminer (\underline{G}_1) et (\underline{G}_2) en interprétant les spectres.
- 2- Expliquer la formation de (\underline{G}_2) à partir de (\underline{G}_1) et du benzène.





Hétérocycles

Exercice 31

On donne les valeurs suivantes pour l'alkylation du naphthalène par le bromure d'isopropyle dans différentes conditions.

Milieu réactionnel **A** : $AlCl_3 - CS_2$;

Milieu réactionnel **B** : $AlCl_3 - CH_3-NO_2$

temps réactionnel (min)	rapport $\alpha : \beta$	
	A	B
5	4 : 96	83 : 17
15	2,5 : 97,5	74 : 26
45	2 : 98	70 : 30

- Donner les formes mésomères de l'action d'un dérivé bromé R-Br sur le naphthalène en présence de $AlCl_3$ si la réaction a lieu en α ou en β .
- Quel est l'intermédiaire le plus stable ? Quel est le produit final le plus stable ? justifier vos réponses. Conclure quant au produit cinétique et au produit thermodynamique.
- Dans le tableau, quel est le solvant favorisant le produit cinétique ?
- Pourquoi le rapport $\alpha : \beta$ change-t-il suivant le temps réactionnel ?

Exercice 32

Le moment dipolaire de l'azacyclopentane vaut 1,57 D et celui du pyrrole vaut 1,80 D. Toutefois, les vecteurs dipolaires pointent, dans ces deux molécules, dans des directions opposées.

Quel est le sens directionnel de ce vecteur dans chacune de ces structures ? Justifier votre réponse.

Exercice 33

La protonation du pyrrole fournit une espèce qui présente cinq signaux dans son spectre de RMN du 1H et quatre pics dans le spectre de RMN du ^{13}C .

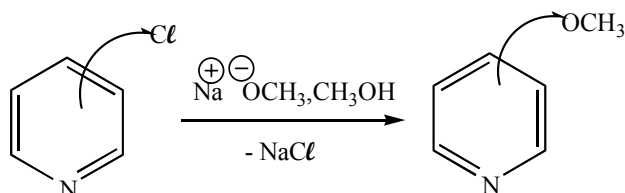
Attribuer une structure à cette espèce.

Exercice 34

La monobromation de l'acide thiophène-3-carboxylique aboutit à un seul produit.
Quelle est sa structure et pourquoi est-ce le seul produit formé ?

Exercice 35

On étudie la transformation des chloro pyridine en méthoxy pyridine selon la position 2, 3 ou 4 du chlore initial :



réactif	vitesse relative
2-chloro pyridine	3000
3-chloro pyridine	1
4-chloro pyridine	81000

Expliquer.

Exercice 36

La bromation du benzène se fait en présence de tribromure de fer(III) : on obtient le monobromobenzène.

La bromation du thiophène se fait avec une solution de dibrome dans le benzène et on obtient le 2,5-dibromothiophène.

Expliquer ces différences de réactivité entre benzène et thiophène, ainsi que, dans ce dernier cas, la bromation en position 2 et 5.

Exercice 37

La sulfonation du thiophène est obtenue au moyen du complexe pyridine-trioxyde de soufre.

La nitration du thiophène est obtenue au moyen du nitrate d'acétyle.

Justifier l'emploi de ces réactifs à la place des acides sulfuriques et nitrique.

Table des exercices

Aromaticité :

✓ exercices 1, 2, 3 et 4

Applications directes des règles de Holleman :

✓ exercices 5,6 et 7

Petites synthèses :

✓ exercices 8 à 15

Observations :

✓ exercices 16 à 25

Synthèses :

✓ exercices 26 à 30

Hétérocycles :

✓ exercices de 31 à 37
