
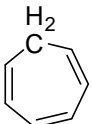
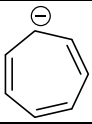


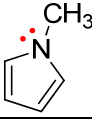
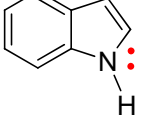
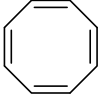
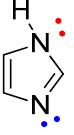
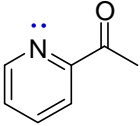
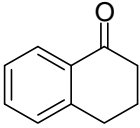
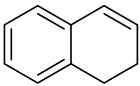


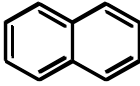
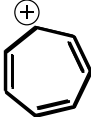


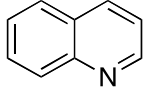
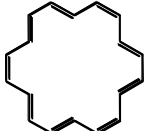
CHM 1721 - Devoir #9
RÉPONSES

Note: Vous devriez être en mesure de dessiner le mécanisme de chaque réaction de substitution électrophile aromatique contenue dans ce devoir et de prédire la formation du ou des produits majoritaires.

1. Déterminez si les molécules suivantes sont aromatiques, non aromatiques ou anti-aromatiques. Expliquez clairement votre réponses en utilisant les règles de Hückel.

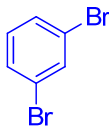
	Molécule	Cycle planaire?	Tous les atomes du cycle ont une orbitale p?	$4n + 2$ électrons π ? ($n = 0, 1, 2, \dots$)	Aromatique? (conclusion)	Commentaires
a		Oui	Oui	6 ($n = 1$) Oui	OUI	
b		Non	Non (CH_2 est sp^3)	6 ($n = 1$) Oui	NON, non aromatique	
c		Oui	Oui	8 ($n = 1.5$) Non	NON, anti-aromatique	Respecte la règle $4n$ ($n=2$)
d		Oui	Oui	4 ($n = 0.5$) Non	NON, anti-aromatique	Respecte la règle $4n$ ($n=1$)
e		Oui	Oui	6 total (4 provenant des liaisons π , 2 provenant du doublet) Oui	OUI	Les e^- s rouges sont dans une orbitale p tandis que les e^- s bleus sont dans une orbitale sp^2
f		Oui	Oui	6 ($n = 1$) Oui	OUI	Les e^- s rouges sont dans une orbitale p
g		Oui	Oui	10 total (8 provenant des liaisons π , 2 provenant du doublet) $n = 2$ Oui	OUI	Les e^- s rouges sont dans une orbitale p

h		Non (construisez un modèle)	Oui	8 (n = 1.5) Non	NON, anti-aromatique	Respecte la règle 4n (n=2)
i		Oui	Oui	6 total (4 provenant des liaisons π , 2 provenant du doublet); n = 1 Oui	OUI	Les e ⁻ s rouges sont dans une orbitale p tandis que les e ⁻ s bleus sont dans une orbitale sp ²
J		Oui	Oui	6 total; n = 1 Oui	OUI	Les électrons du carbonyle ne comptent pas car ils ne sont pas à l'intérieur du cycle; les e ⁻ s en bleu sont dans une orbitale sp ²
K		Oui	Oui	6 total; n = 1 Oui	OUI (le cycle de gauche); le cycle à droite est non aromatique	Les électrons du carbonyle ne comptent pas car ils ne sont pas à l'intérieur du cycle
L		Oui	Oui	6 total; n = 1 Oui	OUI (le cycle de gauche); le cycle à droite est non aromatique	Les électrons du lien double de l'alcène ne comptent pas
M		Oui	Oui	4 total; Non	NON - anti-aromatique	Respecte la règle 4n (n=1)
N		Oui	Oui	6 total; n=1 Oui	OUI	Les électrons du doublet du carbanion sont dans une orbitale p
O		Oui	Oui	10 total; n=2 Oui	OUI	Deux cycles aromatiques
P		Oui	Oui	6 total; n=1 Oui	OUI	Le carbocation est hybridé sp ² . Les électrons π sont délocalisés grâce à l'orbitale p vide du carbocation

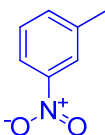
Q		Oui	Oui	10 total; n=2 Oui	OUI	Le doublet d'électrons libres de l'azote sont dans une orbitale sp ² qui est perpendiculaire au système π et ne participent donc pas à la résonance
R		Oui	Oui	18 total; n=4 Oui	OUI	

2. Dessinez la structure des composés suivants.

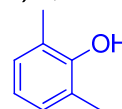
a) m-dibromobenzène;



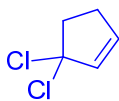
b) 3-nitrotoluène;



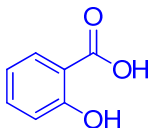
c) 2,6-diméthylphénol;



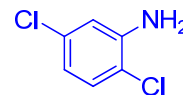
d) 3,3-dichlorocyclopentène;



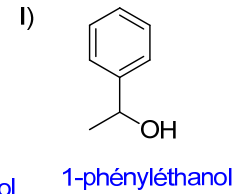
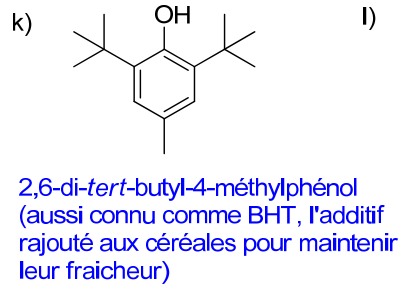
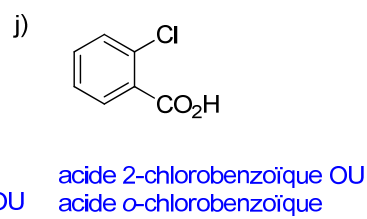
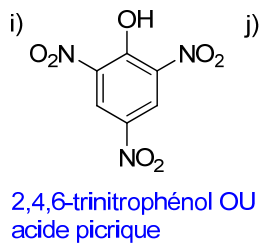
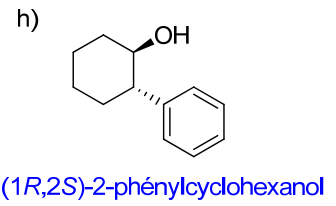
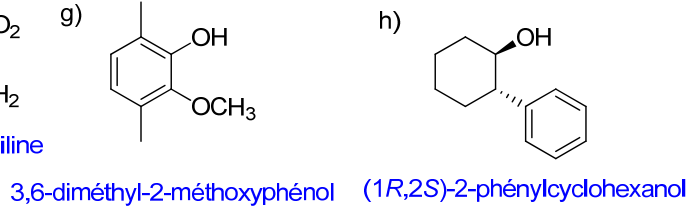
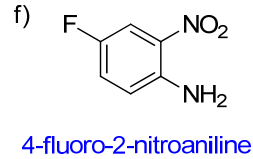
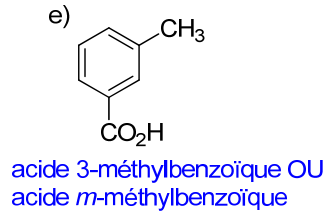
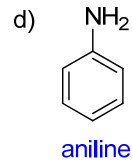
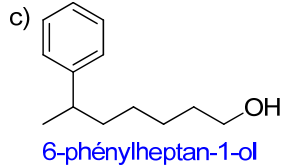
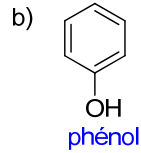
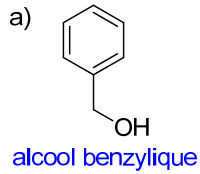
e) acide o-hydroxybenzoïque;



f) 2,5-dichloroaniline

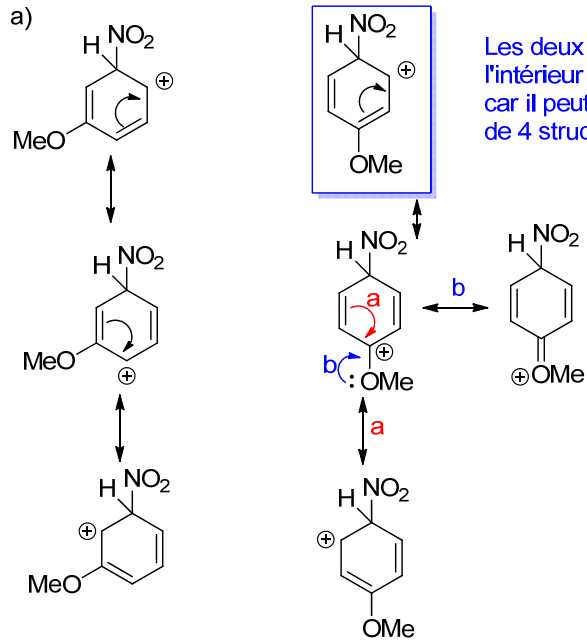


3. Nommez chacune des molécules suivantes.

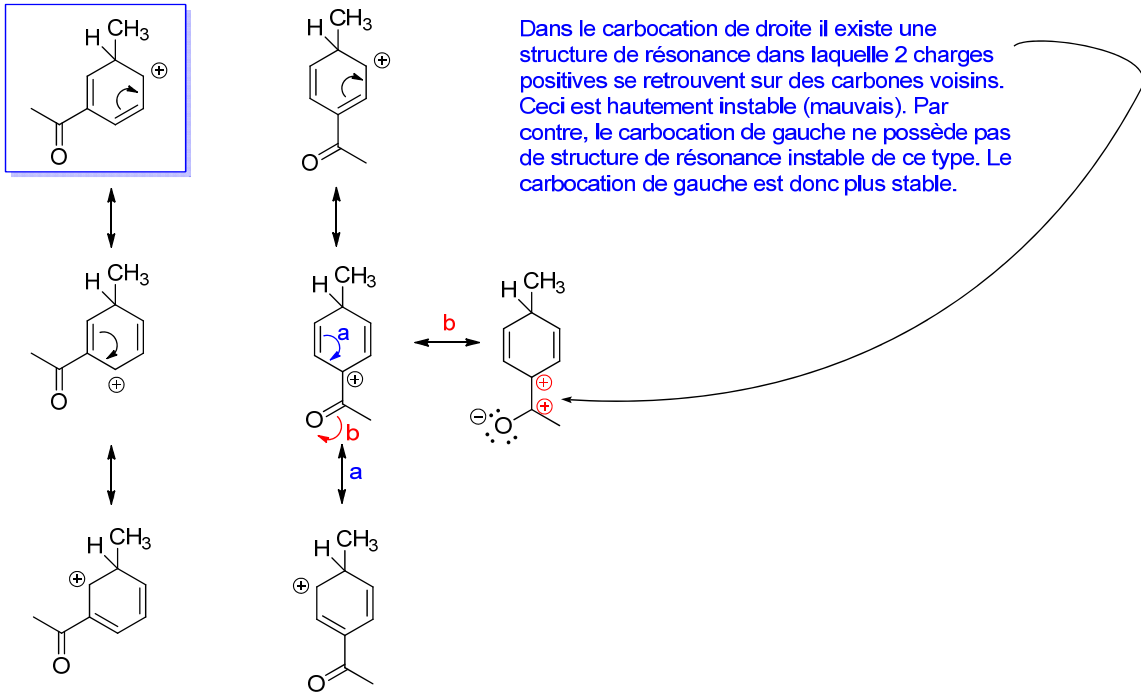


NOTE: La nomenclature ortho/meta/para peut être utilisée
seulement lorsqu'il y a exactement 2 substituants sur le benzène.

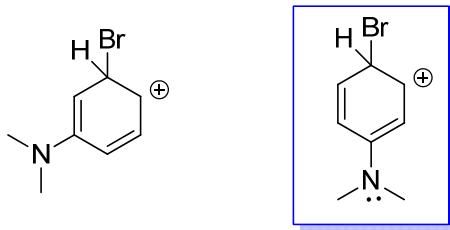
4. Lequel des carbocations parmi les paires suivantes est le plus stable? Utilisez des structures de résonance afin de justifier votre réponse.



b)

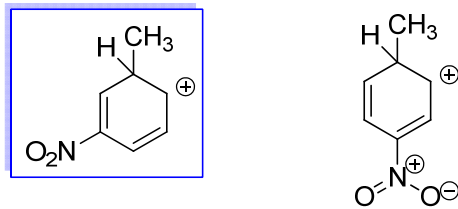


c)



Voir l'explication de la partie a)

d)



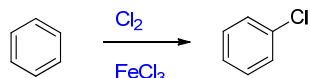
Voir l'explication de la partie b. Le groupement nitro est fortement électroattracteur.

5. Montrez une méthode pour synthétiser chacun des benzènes monosubstitués suivants:

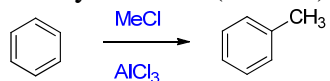
a. Nitrobenzène



b. Chlorobenzène



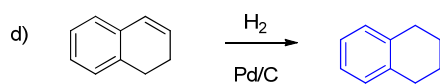
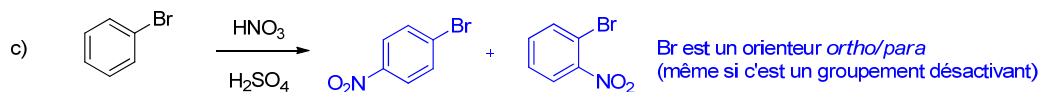
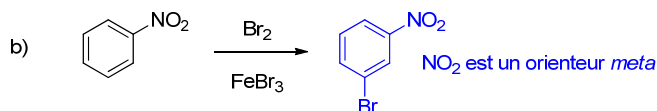
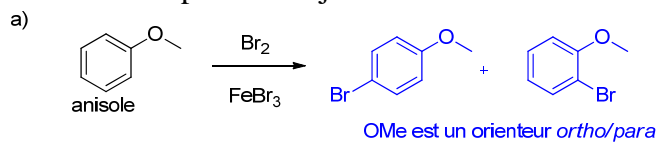
c. Méthylbenzène (toluène)



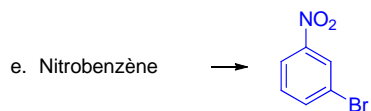
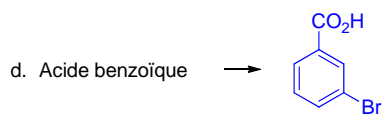
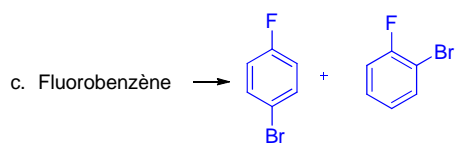
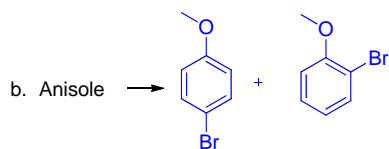
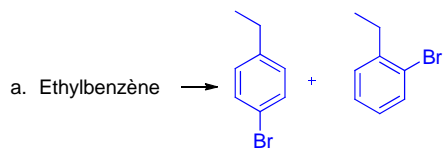
d. Isopropylbenzène



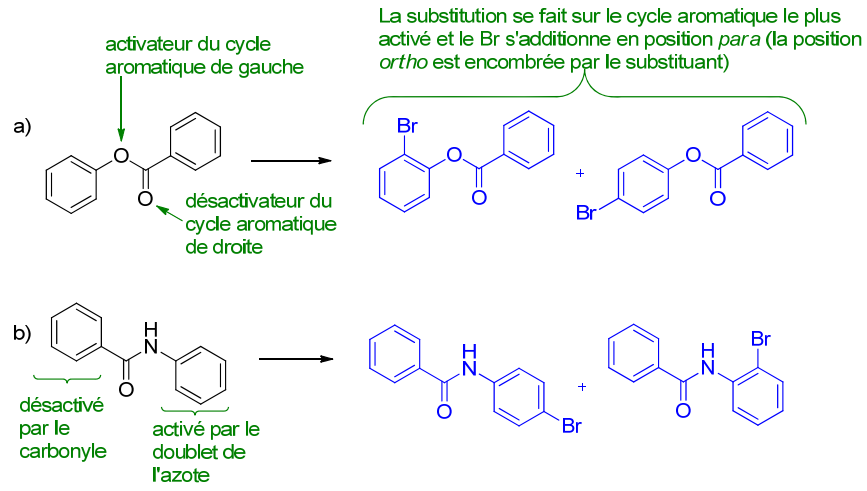
6. Donnez le ou les produit(s) attendu(s) pour chacune des réactions suivantes. Justifiez la formation du produit majoritaire.



7. Donnez le ou les produit(s) majoritaire(s) que vous obtiendriez en faisant réagir chacun des composés suivants avec du Br_2 et du FeBr_3 .

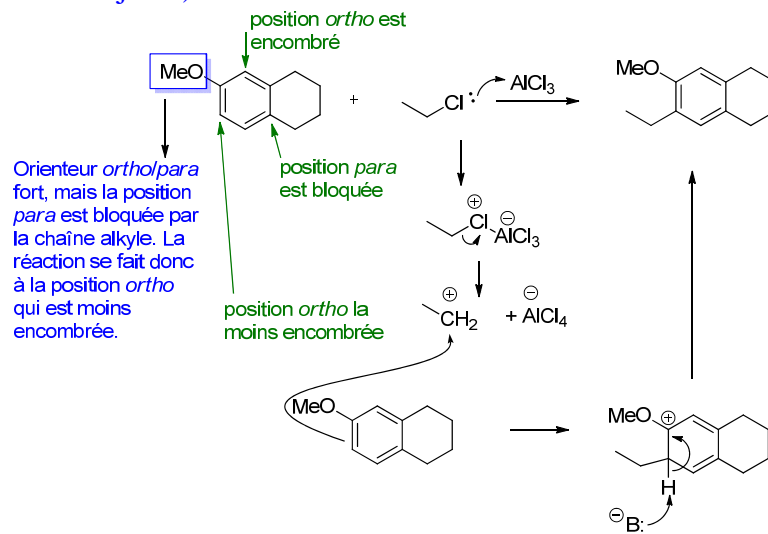


8. Quel est le produit de monobromination attendu lors de la réaction des molécules suivantes avec Br_2 et FeBr_3 ?

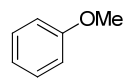


9. Expliquez la régiosélectivité de la réaction suivante en dessinant le mécanisme menant à la formation du produit indiqué.

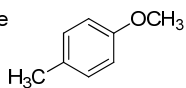
Note: Pour bien répondre à cette question il faut expliquer la régiosélectivité (le lieu où le substituant est ajouté).



10. Lequel des composés aromatiques suivants réagirait le plus rapidement avec Br₂/FeBr₃?
Lequel réagirait le plus lentement? Justifiez vos réponses et prédiriez le produit majoritaire pour chaque réaction.

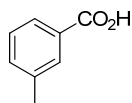


1 AF



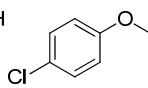
1 AF
+ 1 af
réaction la plus rapide

1



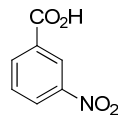
1 af
+ 1 DF

4



1 AF
+ 1 df

3



2 DF
réaction la plus lente

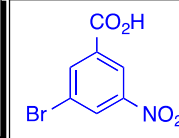
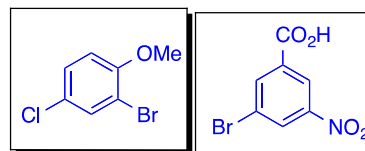
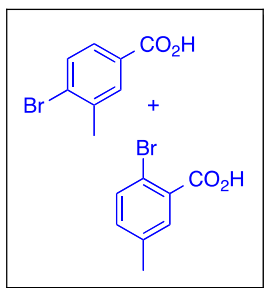
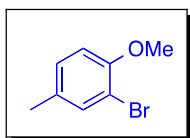
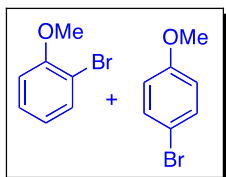
5

Ordre: 2
décroissant
de vitesse

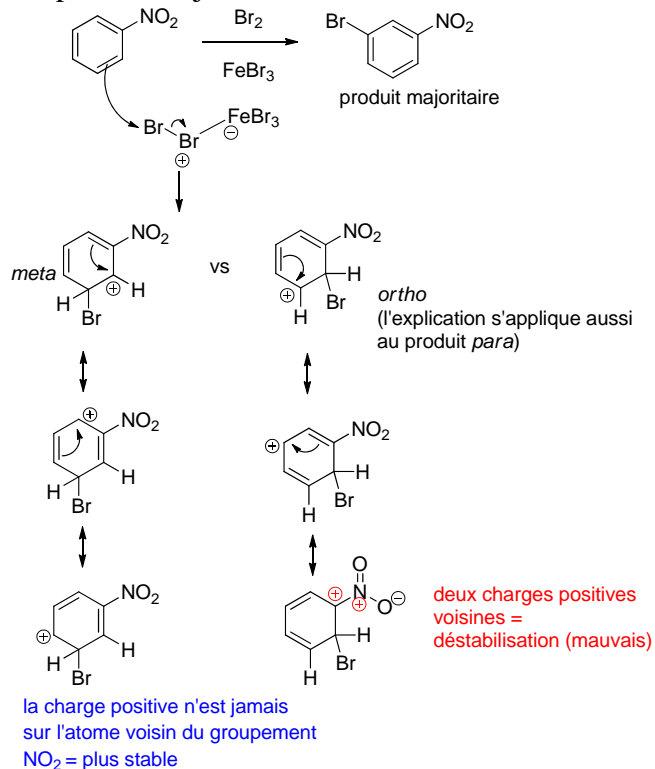
AF = activant fort
af = activant faible

DF = désactivant fort
df = désactivant faible

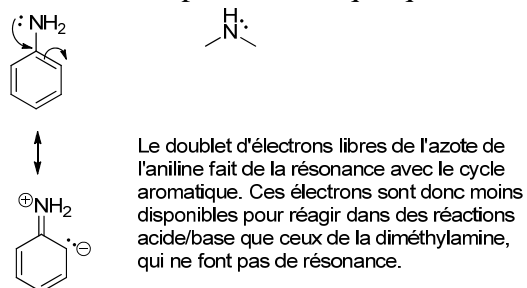
Plus il y a de groupements activateurs, plus la réaction est rapide.
Plus il y a de groupements désactivateurs, plus la réaction est lente.
Les groupements forts ont un effet plus important que les groupements faibles.



11. Considérez la réaction du nitrobenzène avec $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$. Pourquoi est-ce que le produit *meta* est le produit majoritaire?

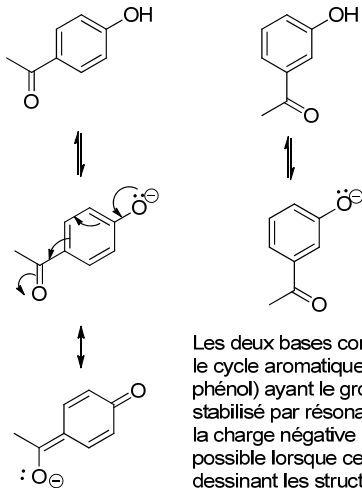


12. L'aniline est beaucoup moins basique que la diméthylamine. Expliquez pourquoi.



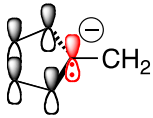
13. Lequel de ces phénols est le plus acide? Expliquez pourquoi.

Pour répondre à cette question, il faut comparer les bases conjuguées des deux phénols.

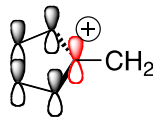


Les deux bases conjuguées sont stabilisées par résonance avec le cycle aromatique. Par contre, le phénoxyde (base conjuguée du phénol) ayant le groupement acétyle (Ac) en position *para* est stabilisé par résonance aussi avec le carbonyle. La stabilisation de la charge négative par résonance avec le carbonyle n'est pas possible lorsque celui-ci est en position *meta* (vérifiez ceci en dessinant les structures de résonance).

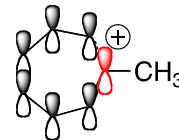
14. Expliquez pourquoi deux des trois ions suivants sont aromatiques tandis que l'autre ne l'est pas.



Cycle est planaire
Tous les atomes du cycle sont sp^2
6 électrons pi; $n = 1$ selon la règle du $4n + 2$ (aromatique)



Cycle est planaire
Tous les atomes du cycle sont sp^2
4 électrons pi; $n = 1$ selon la règle du $4n$ (anti-aromatique)



Cycle est planaire
Tous les atomes du cycle sont sp^2
6 électrons pi; $n = 1$ selon la règle du $4n + 2$ (aromatique)