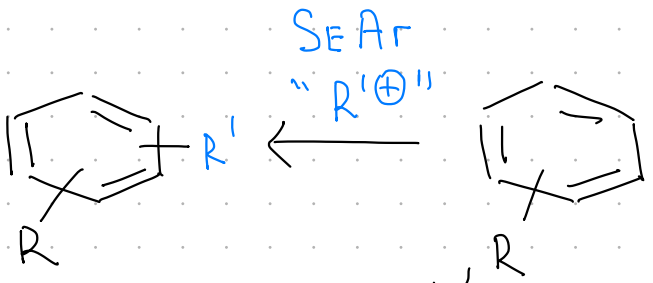
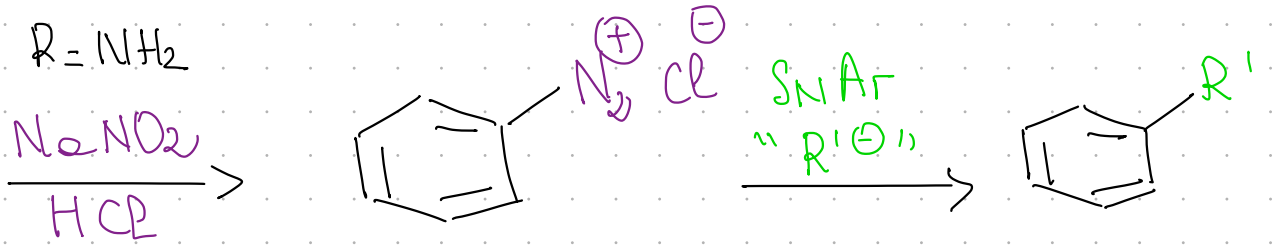
CH-335 / III - Composés aromatiques

S. Gerber

2025

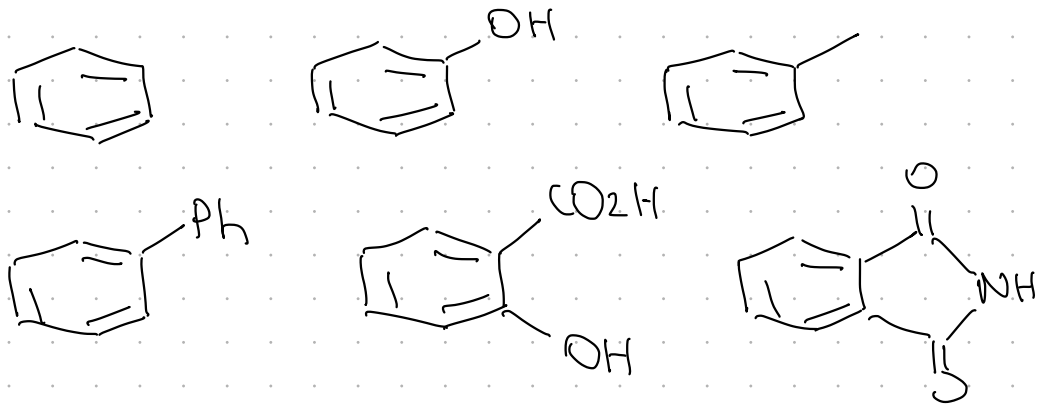
I - Introduction





. régiosélectivité dirigée par les propriétés électroniques de R

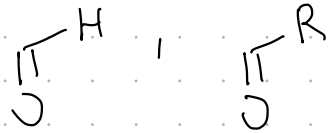
Produits de départ



II - Composés aromatiques par SEAr

Nature électronique des substituants
- activation / désactivation
- orientation (o, p / m)

⇒ ordre dans lequel on effectue les SEAr

Substituants	Effet électronique	Orientation
• $\bar{N}H_2$, $\bar{N}HR$, $\bar{N}RR'$ • $\bar{O}H$, $\bar{O}R$ • aryl • alcényl () • alkyl	Donneurs d'électrons EDG => activation	ortho, para
• NO_2 • SO_2R, SO_3R • CF_3 • CO_2H, CO_2R • 	Attracteurs d'électrons EWG => désactivation	meta
• X = F, Cl, Br, I	Neutre	ortho, para

Méthode de rétrosynthèse

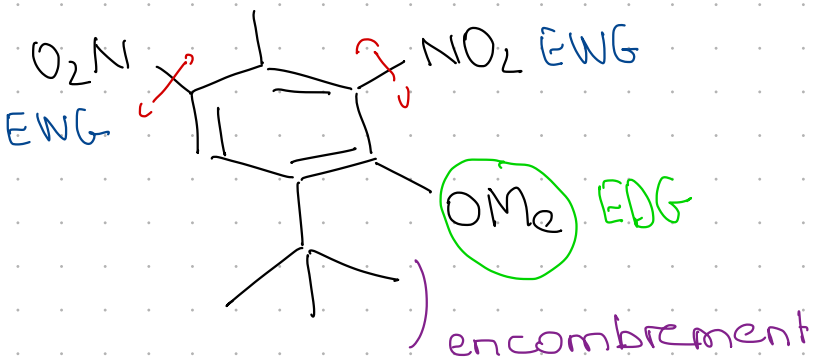
1) Nature électronique de tous les substituants

   1.1 Le substituant EDG le plus fort dirige l'orientation des S_EAr

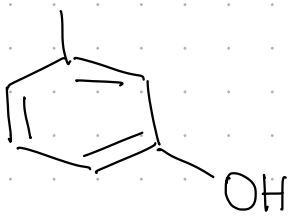
2) Si possible, on commence les disconnections par les groupes électroattracteurs

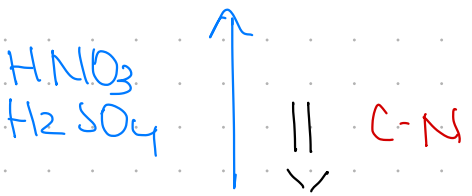
3) Facteurs stériques: peuvent influencer l'orientation

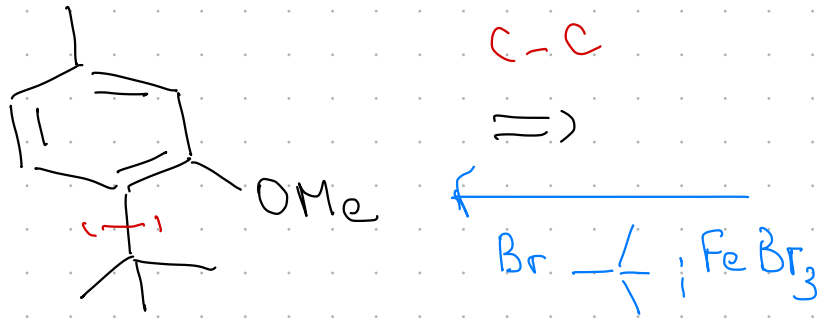
Ex



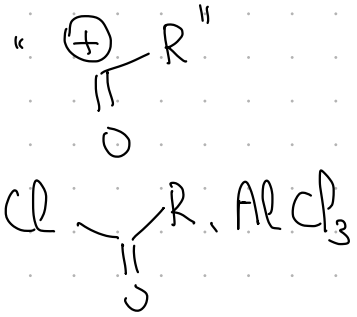
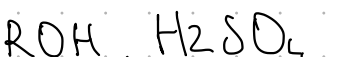
produit de départ



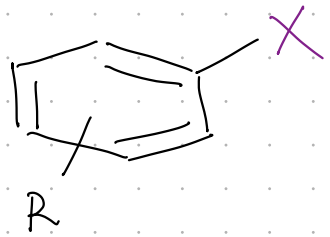




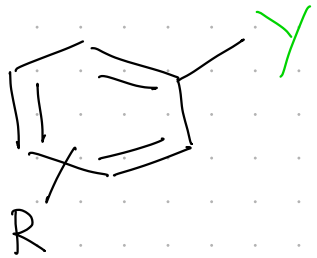
séparation des isomères

Groupe fonctionnel	Réactifs	Transformation
• NO_2	"$\overset{\oplus}{N}O_2$" HNO_3, H_2SO_4	nitration aromatique (contrôle possible du degré de nitration)
• SO_3H	SO_3, H_2SO_4	sulfonation
• 		acylation de Friedel Craft
• R (alkyl) ⚠ ne marche pas pour les alkyles primaire	"$R^{\oplus}$" RCl, $AlCl_3$ ROH, H_2SO_4 	alkylation de Friedel Craft
• Cl, Br	"$X^{\oplus}$" Cl_2, $AlCl_3$ Br_2, Fe	halogénation

Interconversion de groupes fonctionnels



conditions →



X = NO_2 EWG fort

H_2 ; Pd/C cat.
ou Fe ; HCl

Y = $\bar{N}H_2$ EDG fort

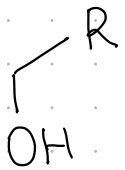
CH_3 EDG

$KMnO_4$

CO_2H EWG

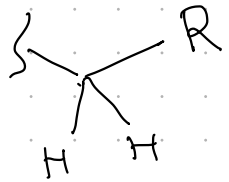
EWG

$NaBH_4$, EtOH



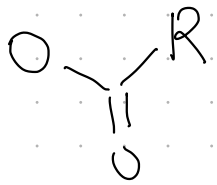
EDG

Zn | Hg

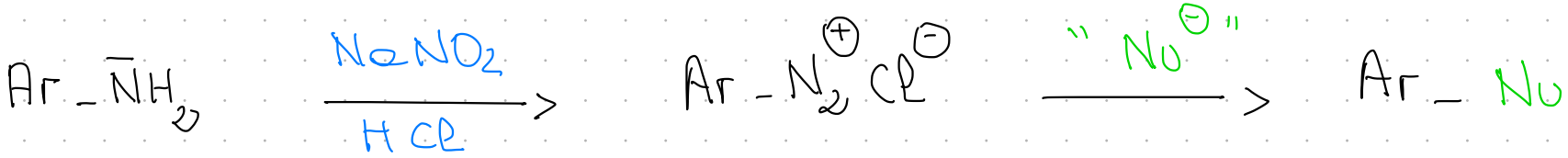


EDG

m-CPBA



III - Composés aromatiques par S_NAr



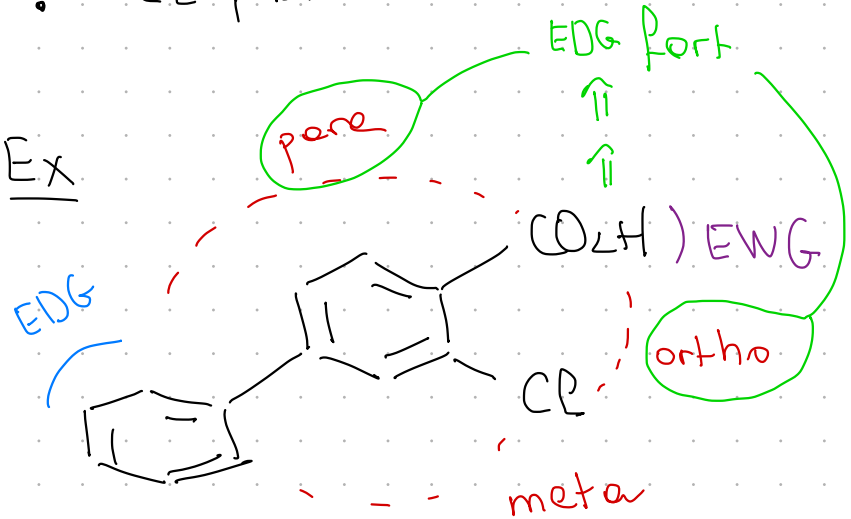
" $Nu^{\ominus}$ "

- $HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$
- $^{\ominus}CN$ ⋮ ---, précurseur de CO_2H
- " $^{\ominus}Cl$, $^{\ominus}Br$ "

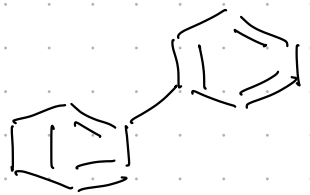
Réactifs

- H_2O, ROH
- CuCN
- CuCl, CuBr

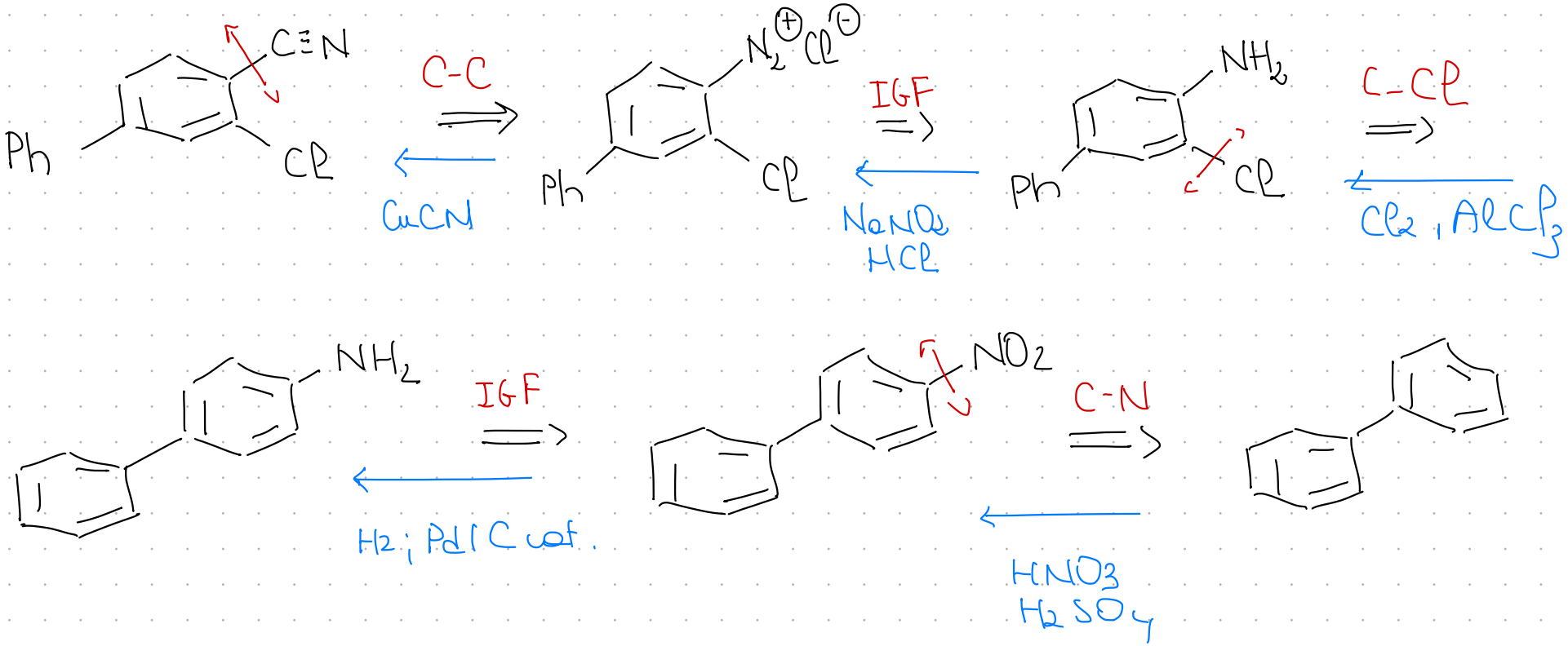
Ex



produit de départ



IGF ↓ ↑ NaOH, H_2O


C≡N
Ph
Cl
C-C
CuCN
$N_2^{\oplus}Cl^{\ominus}$
Ph
Cl
IGF
$NaNO_2$
HCl
NH_2
Ph
Cl
C-Cl
Cl_2, $AlCl_3$
NH_2
IGF
H_2; Pd/C cat.
NO_2
C-N
HNO_3
H_2SO_4