



Cours de Chimie organique – Paul Arnaud - 18^e édition, Dunod, 2009
entièrement refondue par Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel
et Nicolas Brosse

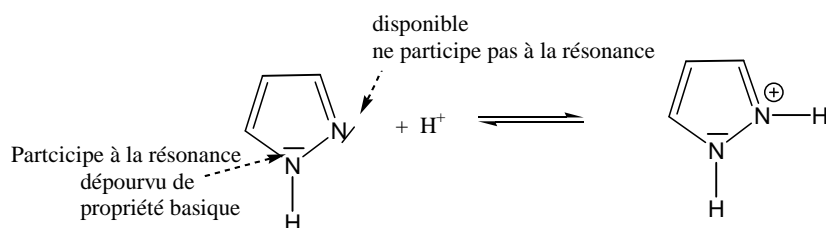
Solutions pédagogiques détaillées disponibles sur www.chimie-organique.net
(Dunod Editeur)

Chapitre 21

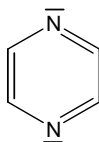
Exercice 21-a

Utiliser la Règle de Hückel (encart 12.1).

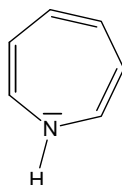
Le **pyrazole** est aromatique. Le doublet du NH participe à la résonance de façon à obtenir une délocalisation électronique respectant la règle du $4n+2$. Le doublet électronique du second azote ne participe pas à la résonance, il peut être protoné en milieu acide.



La **pyrazine** présente un cycle contenant 3 doubles liaisons CC (6 électrons π) conjuguées. La pyrazine est donc aromatique et les doublets libres des 2 atomes d'azote n'interviennent pas dans la résonance.

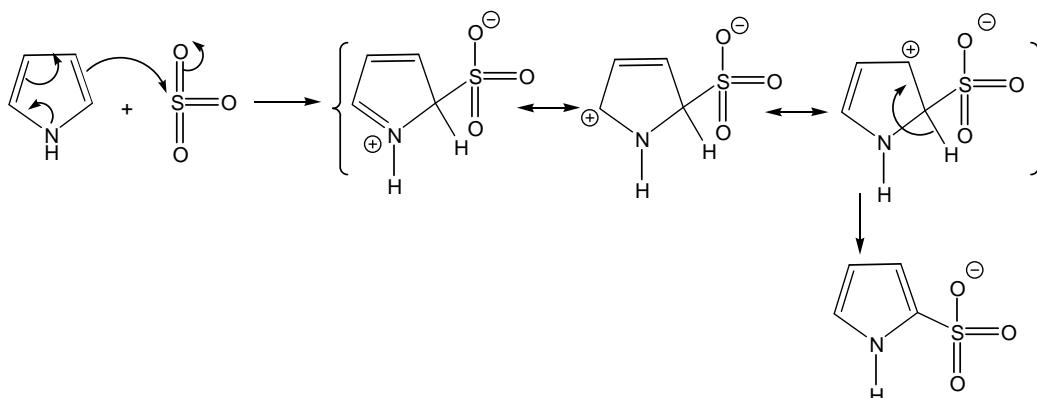


L'**azépine** possède un cycle contenant 3 doubles liaisons et un atome d'azote. Le doublet de l'azote peut résonner avec les électrons π du cycle. Cependant on dénombre au total 6 électrons p + 2 électrons n (du doublet de l'azote), soit au total 8 électrons résonants. Donc l'azépine ne respecte pas la règle du $4n+2$ (avec $n = 0, 1, 2, 3, \dots$). L'azépine n'est pas aromatique.

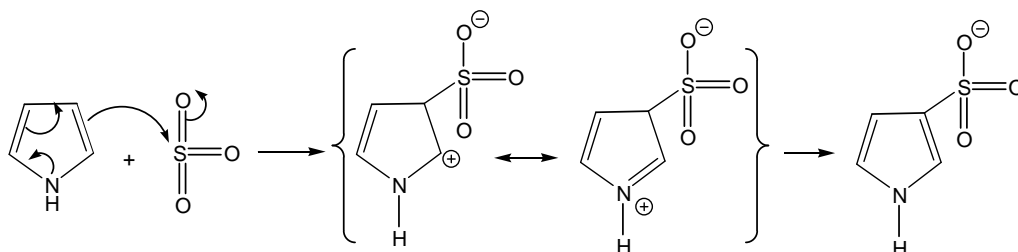


Exercice 21-c

a) SE sur le pyrrole [21.1.2.c] : en position 2 (favorisée). Le pyrrole est un hétérocycle riche en électrons donc la réaction est rapide.

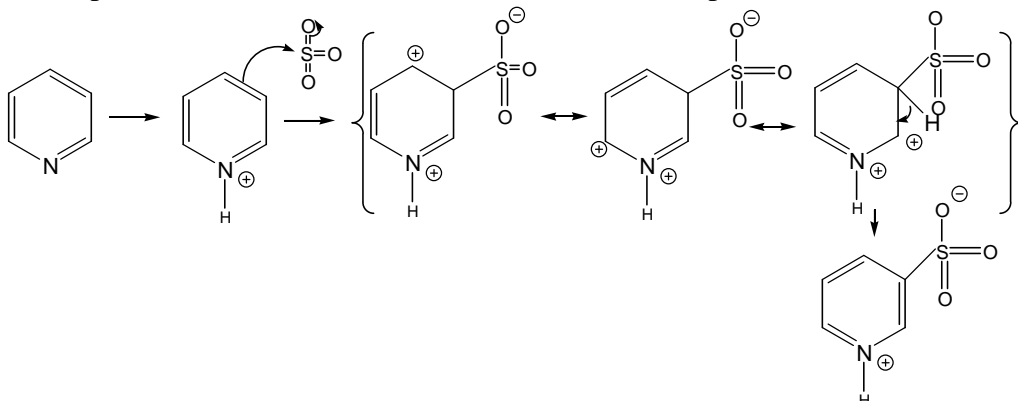


La réaction en position 3 mène à un carbocation résonant ne présentant que 2 formes limites de résonance :



Le carbocation intermédiaire est donc moins stabilisé que précédemment et la réaction est défavorisée.

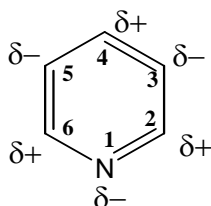
e) SE sur la pyridine [21.2.2.b] : en position 3 (la moins défavorisée). La pyridine est un hétérocycle appauvri en électrons par la présence de l'atome d'azote donc la réaction est lente. La réaction de sulfonation est réalisée en milieu acide sulfurique, la pyridine est donc protonée sous forme d'ion pyridinium encore moins réactif que la pyridine vis-à-vis d'un électrophile (NH⁺ exerce un effet inductif attracteur supérieur à N).



Dans le cas d'une addition de l'électrophile en position 3 (et contrairement aux additions en position 2 et 4), le cation résonant présente 3 formes limites de résonance pour lesquelles la charge + n'est jamais localisée sur la position NH⁺ (position 1).

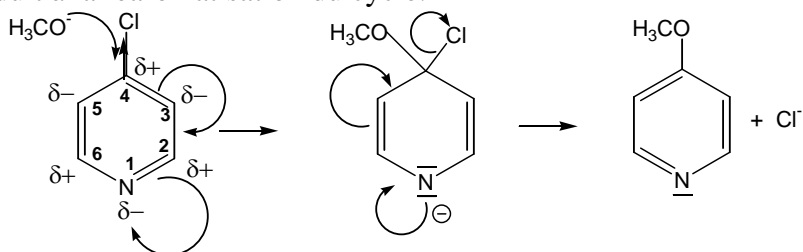
g) + MeONa

La pyridine, par la présence d'un atome d'azote, présente une alternance de charges partielles selon le schéma suivant :



Le cycle pyridinique est donc sensible aux attaques électrophiles sur les sites 3 et 5 (voir 21e) et aux attaques nucléophiles sur les sites 2, 4, 6.

Dans le cas du 4-chloropyridine, l'atome de chlore exacerbe l'électrophilie de la position 4 et favorise l'attaque nucléophile de l'ion méthylate. L'addition conduit à un ion résonant présentant 3 formes limites dont une seule est représentée. Pour cette dernière, la charge négative est localisée sur l'atome d'azote électroattracteur (favorable). Le départ du groupe partant Cl^- conduit à la réaromatisation du cycle.



Ce mécanisme est celui de la Substitution Nucléophile Aromatique ($\text{S}_{\text{N}}_{\text{Ar}}$). Ce type de réaction est également possible sur des halogénoarènes, notamment si le cycle benzénique est substitué par des groupements attracteurs d'électron, en position ortho et/ou para par rapport au groupe partant [12.2.2.b].