

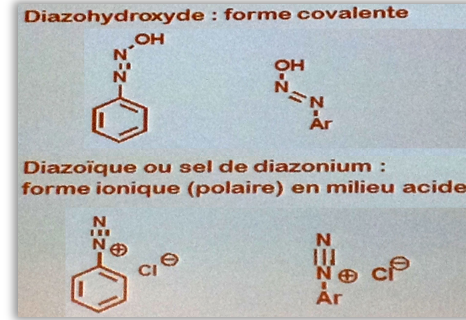
LES DIAZOÏQUES

I. Définition

Groupement diazo : $N = N$

Les diazoïques existent :

- ↳ sous forme covalente = **diazohydroxyle**
- ↳ sous forme ionique polaire en milieu acide = **sel diazonium = diazoïque**

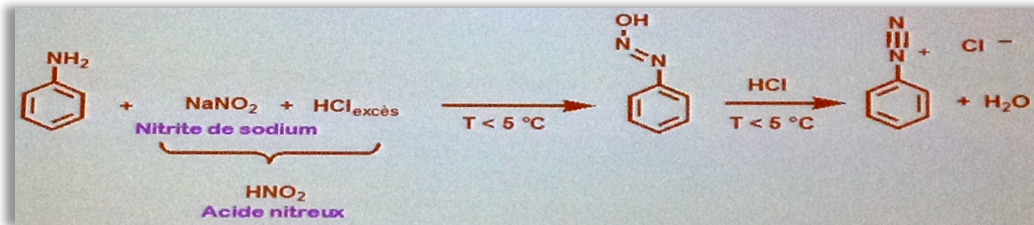


II. Préparation

Pour préparer ce diazoïque on utilise :

- ↳ De HCl en excès (2,5-3 eq)
 - ↳ Du nitrite de sodium
 - ↳ De l'aniline
- } forment de **l'acide nitreux (HNO₂)**

- ☞ Acide nitreux + Aniline + T < 5°C → formation du **diazohydroxyle**
- ☞ Diazohydroxyle + HCl + T < 5°C → formation du **diazoïque (= sel de diazonium)**



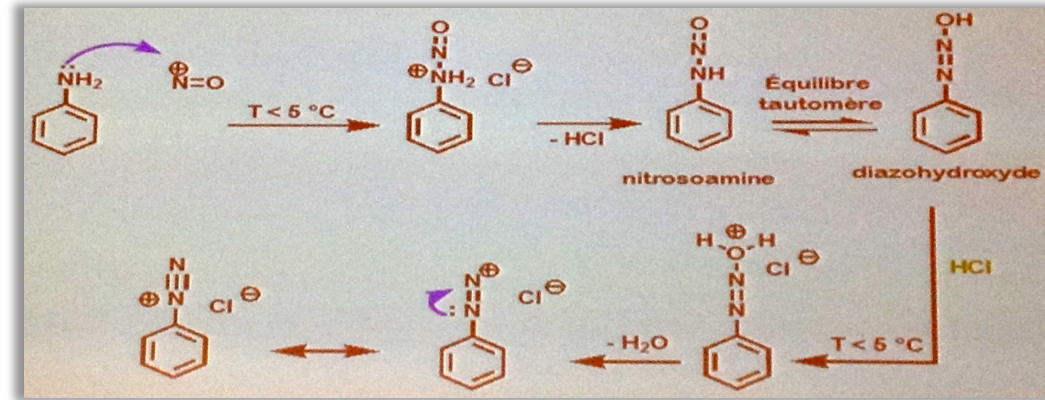
➤ Pourquoi 3 équivalents de HCl

Pour permettre cette réaction, il faut au minimum 3ég de HCl :

- ↳ 1ég : pour former **l'acide nitreux (HNO₂)** à partir du nitrite de sodium (NaNO₂)
- ↳ 1ég : pour former **l'ion nitrosonium** et **libérer H₂O**
- ↳ 1ég : pour la **réaction parasite sur NH₂** de l'aniline

➤ Mécanisme

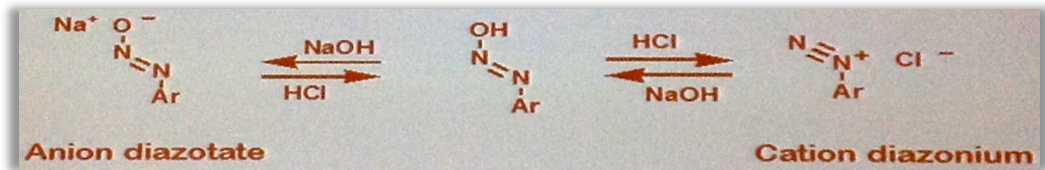
- ☞ L'aniline va attaquer l'ion nitrosonium (NO⁺), à T < 5°C → forme un **sel** et du **Cl⁻**
- ☞ Perte d'un H du sel → libération d'un **HCl** et formation du **nitrosoamine**
- ☞ **Équilibre tautomère** entre le **nitrosoamine** et **diazohydroxyle**
- ☞ Ajout de HCl, à T < 5°C → **protonation du diazohydroxyle** et formation d'un **ion Cl⁻**
- ☞ Perte d'un H₂O de la molécule obtenue → formation du **chlorure de diazonium**, qui existe sous 2 formes mésomères.



III. Réactivité

Les diazoïques sont des **composés amphotères** : ils forment des sels différents à la fois en milieu acide et en milieu basique :

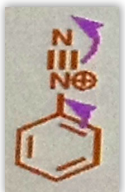
- ↳ Diazohydroxyle + HCl → **Cation diazonium** → retour à la forme neutre avec de la **soude**
- ↳ Diazohydroxyle + soude → **Anion diazotate** → retour à la forme neutre avec du **HCl**



- ☞ Diazonium d'amine primaire aliphatique → **très instable**
- ☞ Diazonium d'amine primaire aromatique → **beaucoup plus stable** si température < 5°C

Les diazoniums ont un effet attracteur d'électrons par effet mésomère attracteur -M → nombreuses formes limites → montre l'aspect relatif de leur stabilité

Selon la règle de Hollemann, ils **orientent en méta**.



IV. Propriétés chimiques

Il existe 2 types de réactions :

A. Avec perte de molécule de N₂ → S_N

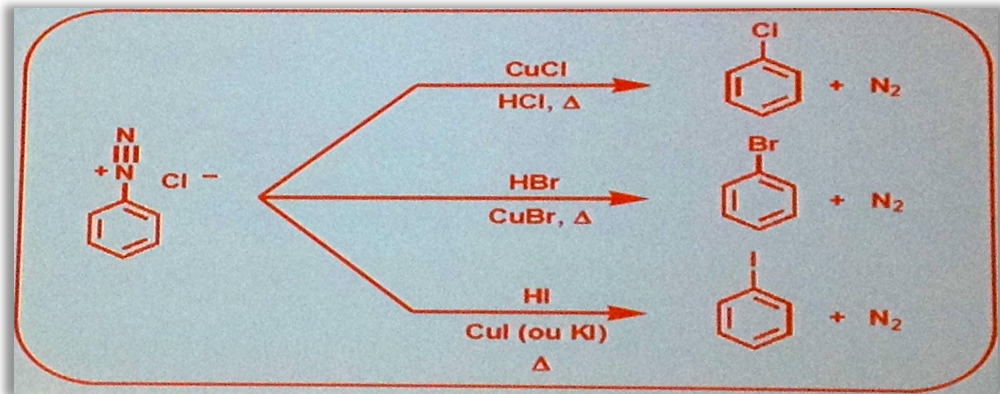
1. Substitution nucléophile

a. Halogène (Halogénéation)

➤ Réaction de SANDMEYER = S_NAr

Cette réaction est possible avec soit :

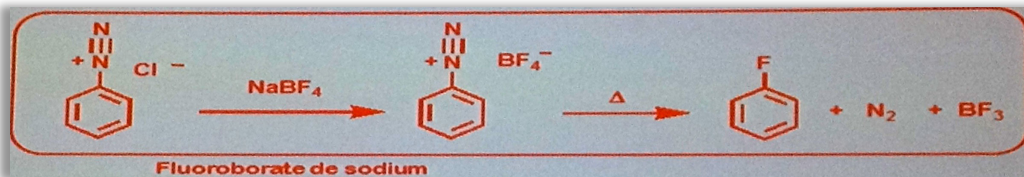
- ↳ $\text{CuCl} + \text{HCl} + \text{chauffage} \rightarrow \text{chlorobenzène} + \text{N}_2$
- ↳ $\text{CuBr} + \text{HBr} + \text{chauffage} \rightarrow \text{bromobenzène} + \text{N}_2$
- ↳ $\text{CuI} + \text{HI} + \text{chauffage} \rightarrow \text{iodobenzène} + \text{N}_2$



➤ Réaction de SCHIEMANN

Chlorure de diazonium + Fluoroborate de sodium → Sel diazoïque + BF₄⁻

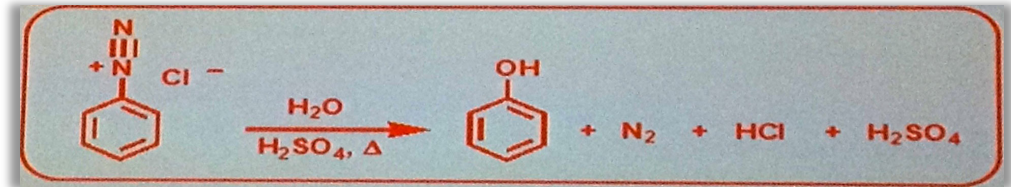
Si on continue en chauffant → formation du fluorobenzène + N₂ + BF₃



Attention : on ne peut **pas obtenir du fluorobenzène** avec de l'**acide fluorhydrique** par la **réaction de Sandmeyer** → l'**acide fluorhydrique est très dangereux**, si on en fait tomber une goutte sur la peau, ça va tout attaquer jusqu'à l'os → il faut amputer...

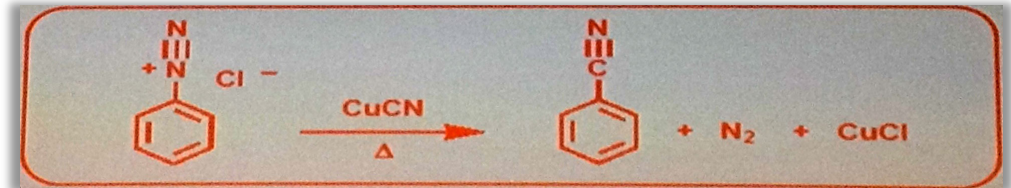
b. Hydroxyle (Hydroxylation)

Chlorure de diazonium + H₂O + Acide sulfurique + Chauffage
→ Phénol + N₂ + HCl + H₂SO₄



c. Nitrile (Nitrilation)

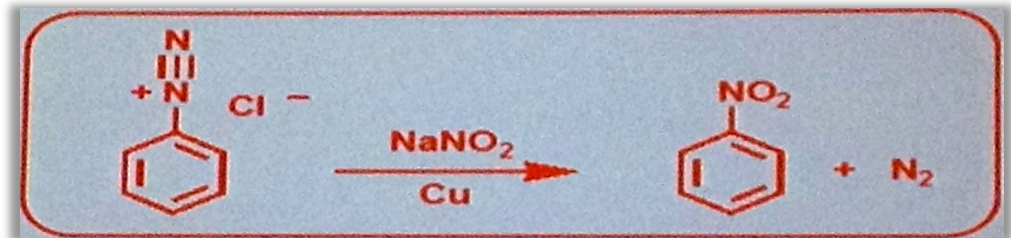
Chlorure de diazonium + Cyanure du Cuivre (CuCN) + Chauffage → Benzonitrile + N₂ + CuCl



Rappel : l'**acide cyanhydrique** est **un poison très violent**. Les labos qui l'utilisent ont des canaris car ils ont des très bons récepteurs à l'acide cyanhydrique → donc s'ils meurent, il faut de suite stopper les manipulations.

d. Nitro (Nitration)

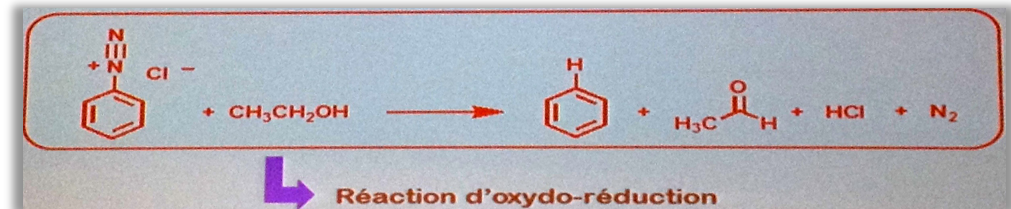
Chlorure de diazonium + Nitrite de sodium (NaNO₂) + Cuivre → Nitrobenzène + N₂



e. Hydrogène (Hydrogénation)

On fait une réaction d'oxydo-réduction :

Chlorure de diazonium + éthanol → benzène + éthanal + N₂ + HCl

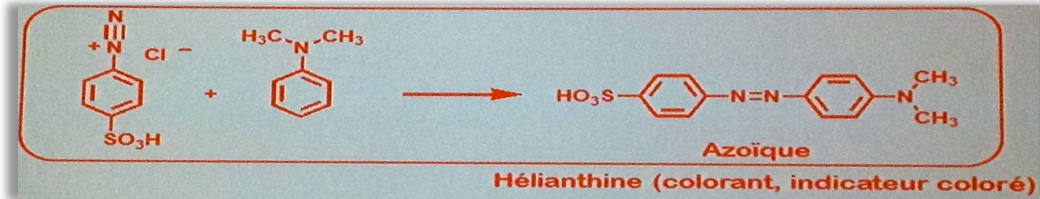


B. Sans perte de molécule de $N_2 \rightarrow S_E$

1. Réaction de copulation diazoïque

a. Avec les amines aromatiques

Diazoïque + Amine aromatique $\rightarrow S_E$ **uniquement en para**, car encombrement en ortho



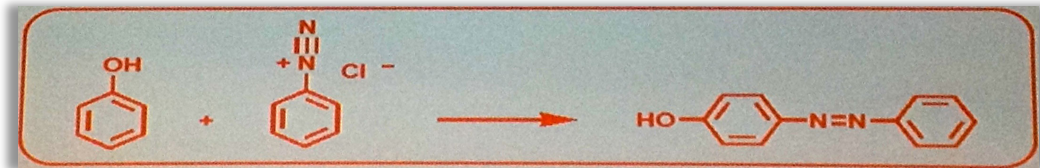
On forme un **azoïque avec une structure spéciale** \rightarrow 2 N reliés par une double liaison en 2 cycles aromatiques.

Les **azoïques** sont des colorants.

b. Avec le phénol

Diazoïque + Phénol \rightarrow **Azoïque contenant un phénol**

Uniquement en para à cause de l'encombrement !



Cette réaction **ne peut se faire qu'avec des cycles activés**, raison pour laquelle on ne peut pas utiliser de benzène.