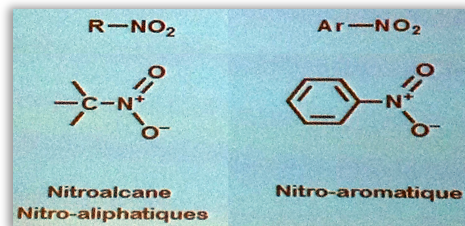


LES DERIVES NITRES

I. Définition

Les composés nitrés portent la **fonction nitro** (-NO₂).

Il peut s'agir de *nitro-alcanes* (= nitro-aliphatiques) ou de *nitro-aromatiques*.



II. Préparation

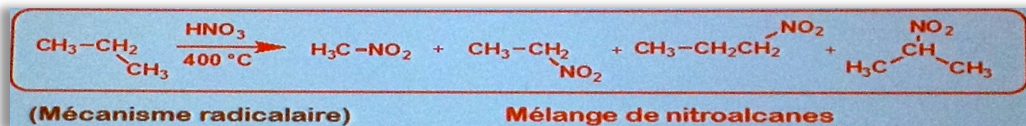
A. Nitro-alcanes

1. Substitution d'un alcane

Acide nitrique + chauffage à 400°C pour former des nitroalcanes.

Cette réaction passe par un **mécanisme radicalaire**.

Le réactif principalement utilisé est le **propane**.



On obtient un **mélange « relativement infâme »** de nitro-alcanes :

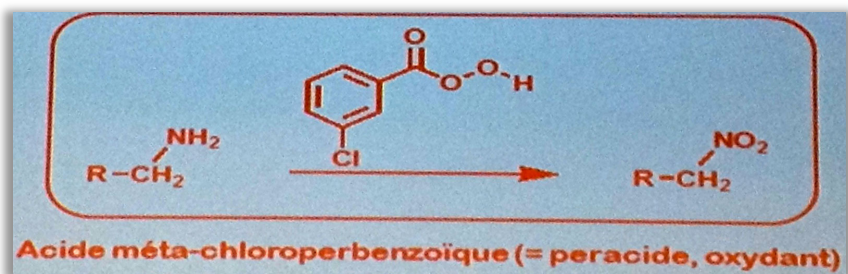
- ↳ Nitro-méthane
- ↳ Nitro-éthane
- ↳ Nitro-propane
- ↳ Nitro-iso-propane

Cette méthode n'est donc **pas une méthode de choix**.

2. Oxydation des amines

On peut également oxyder des amines sur des chaînes alkyles avec l'**acide méta-chloroperbenzoïque** → formation du **dérivé nitré correspondant**.

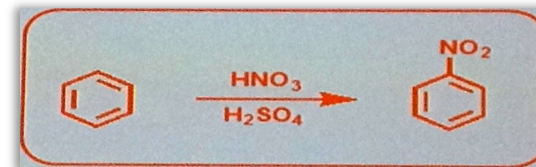
L'acide méta-chloroperbenzoïque est un **peracide** jouant le **rôle d'oxydant**.



B. Nitro-aromatiques

1. Nitration du benzène

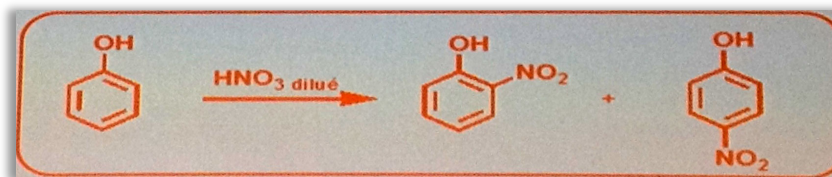
Pour obtenir des nitro-aromatiques, on peut tout simplement **nitrer le benzène** avec un **mélange asymétrique d'acide sulfurique**. On obtient le **nitro-benzène**.



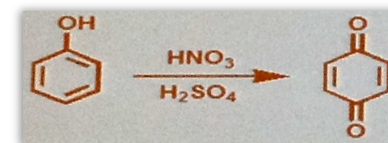
2. Synthèse de composés polynitrés

Pour **synthétiser un composé polynitré**, il est nécessaire d'avoir un **noyau activé** : on utilise le **phénol**, qui est activé grâce à sa fonction hydroxyle.

On utilise de l'**acide nitrique dilué** pour nitrer le phénol → formation du **nitrophénol**

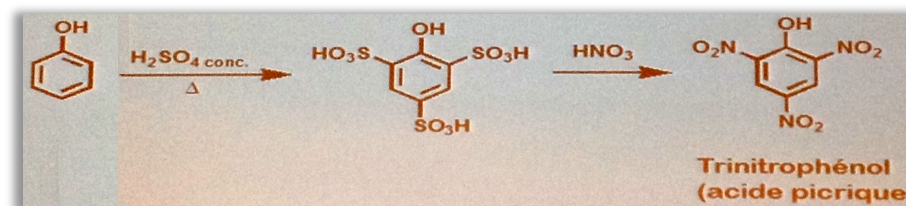


Attention : si on essaie de nitrer le phénol **dans les mêmes conditions que le benzène** (avec de l'acide sulfurique) → on a une **oxydation** et non une nitration → formation d'une **quinone**



Pour **obtenir du trinitrophénol** (= **acide picrique**) :

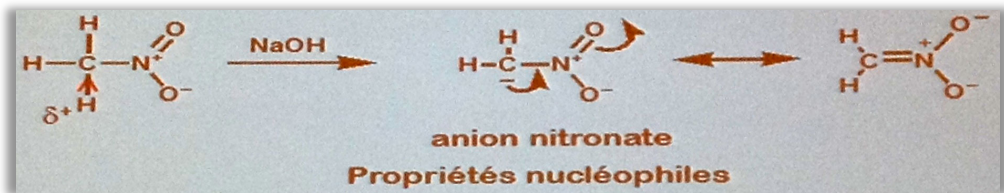
- ↳ On doit d'abord passer par une **étape de trisulfonation**
- ↳ Puis, on fait une **nitration** de ce triacide grâce à l'acide nitrique
- ↳ On obtient le **trinitrophénol** (très bon explosif)



III. Réactivité

A. Nitro-aliphatiques

Quand on ajoute de la soude à un nitro-aliphatique → formation d'un **anion nitronate**.
 Cet **anion nitronate** est **ambidant** : la **charge** – peut être soit sur le C, soit sur l'O.



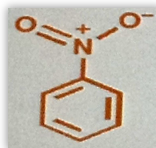
B. Nitro-aromatiques

Le groupement nitro a des effets qui contribuent à appauvrir le cycle en électrons :

- ↳ **effet inductif attracteur -I**
- ↳ **effet mésomère attracteur -M**

Les S_E sont **défavorisées** → orientation en méta désactivant.

Les S_NAr sont **favorisées** → activation de l'halogène



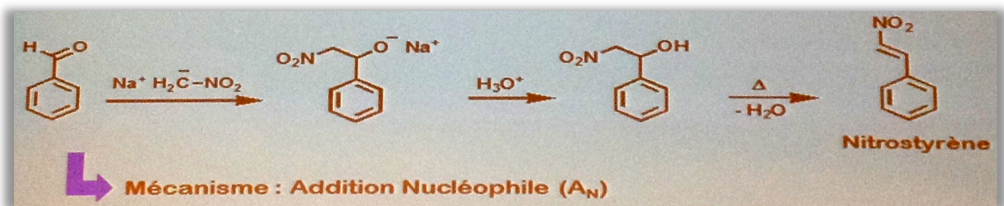
IV. Propriétés chimiques

A. Nitro-aliphatiques

1. Réactions avec électrophiles carbonylés

Si on ajoute de la soude à un nitro-aliphatique → on obtient un **ion nitronate**.

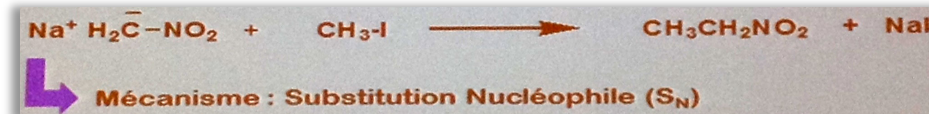
- ☞ **Anion nitronate + Benzaldéhyde** → formation d'un **alcoolate**, par une **addition nucléophile**.
- ☞ Puis, si on ajoute de l'acide (ici H_3O^+) → formation de **l'alcool correspondant**
- ☞ Et, si on chauffe → formation du **nitrostyrène** par **déshydratation**



Cette chaîne réactionnelle s'explique par le **caractère nucléophile** de l'ion nitronate.

2. Réactions avec électrophiles halogénés

☞ **Iodure de méthyl + anion nitronate** (ici nitrométhane) → formation du **nitroéthane** par S_N et **libération de l'iodure de sodium**.



B. Nitro-aromatiques

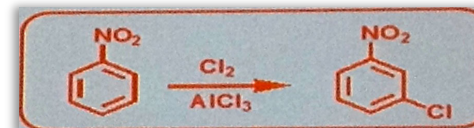
1. Propriétés du noyau aromatique

a. Substitution électrophile (S_E)

On peut faire des substitutions électrophiles à partir du nitrobenzène.

> Chloration

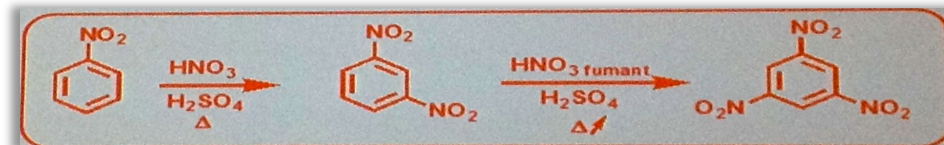
☞ **Nitrobenzène + Dichlore (Cl_2) + Trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$ = acide de Lewis)** → formation du **dérivé chloré correspondant**, en orientation méta.



Le **NO_2** est un groupement désactivant, orientant en méta.

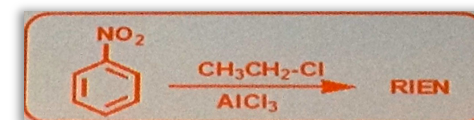
> Nitration

- ☞ **Nitrobenzène + Acide nitrique (HNO_3) + Acide sulfurique (H_2SO_4) concentré + chauffage** → formation du **dinitrobenzène**.
- ☞ Puis, on ajoute de l'acide nitrique fumant (= très concentré) + acide sulfurique concentré + beaucoup de chauffage → formation du **trinitrobenzène**



> Alkylation de Friedel et Crafts

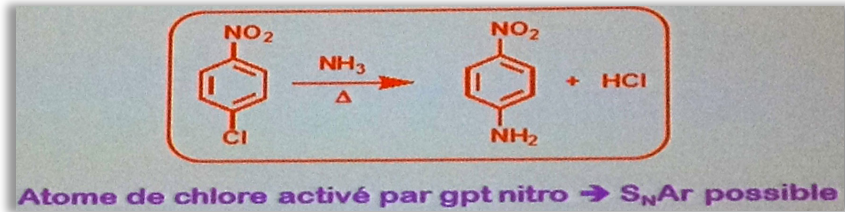
☞ **Nitrobenzène + Halogéno-aliphatique + Acide de Lewis** → **IL NE SE PASSE RIEN !!!!**
 Il ne se passe rien car le cycle est trop pauvre en électrons pour faire cette réaction.



Le nitrobenzène est justement très utilisé comme solvant dans les réactions de Friedel et Crafts car il est complètement non réactif vis à vis de cette réaction.

b. Substitution nucléophile sur aromatique (S_NAr)

Quand on a du nitrobenzène halogéné (ici para-chloro-nitrobenzène) qui est activé (= très électrophile), les S_NAr sont possibles.



☞ Para-chloro-nitrobenzène + Ammoniac (NH₃) + chauffage → aldéhyde en position para → formation du para-amino-nitrobenzène, et on libère du HCl (Acide chlorhydrique)

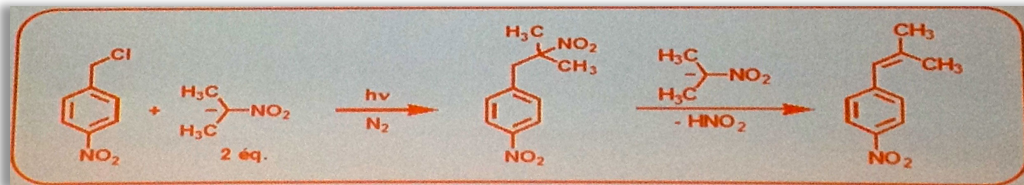
c. Substitution radicalaire nucléophile unimoléculaire (S_{RN}1)

☞ Chlorure de para-nitrobenzyle + 2^{eq} d'Anion nitronate (ici nitropropane) + Diazote (N₂) + Irradiation lumineuse → formation du composé éthylénique correspondant → 4 étapes

☞ Puis, le composé formé est mis en présence d'un 3^{ème} équivalent d'Anion nitronate → élimination d'un acide nitreux

✓ N₂ est nécessaire et permet d'avoir une atmosphère inerte !!! → l'O₂ atmosphérique est sous forme radicalaire → s'il y en avait, il inhiberait la réaction

✓ Irradiation lumineuse permet un mécanisme radicalaire

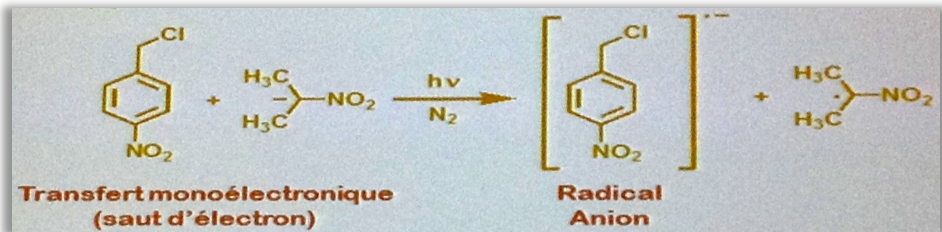


Même bilan qu'une S_N2, mais avec un mécanisme radicalaire au lieu d'un mécanisme ionique

➤ **Mécanisme en 4 étapes**

✓ **Initiation**

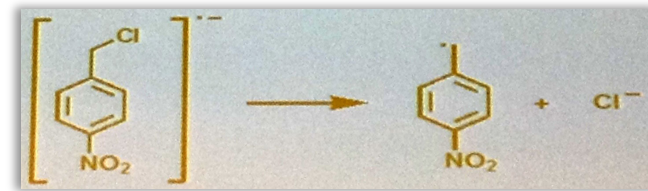
Transfert mono-électronique entre l'anion nitropropane et le chlorure de para-nitrobenzyle, grâce à l'irradiation lumineuse.



Formation d'un radical anion et d'un radical nitro-isopropyle

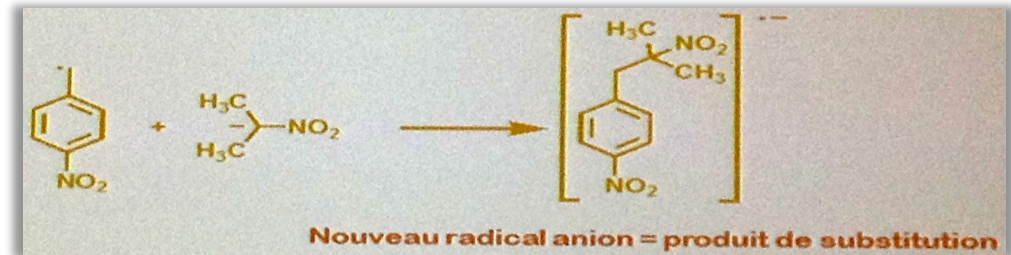
✓ **Dissociation unimoléculaire : décomposition du radical anion**

Décomposition du radical anion en → radical + ion chlorure (Cl⁻)



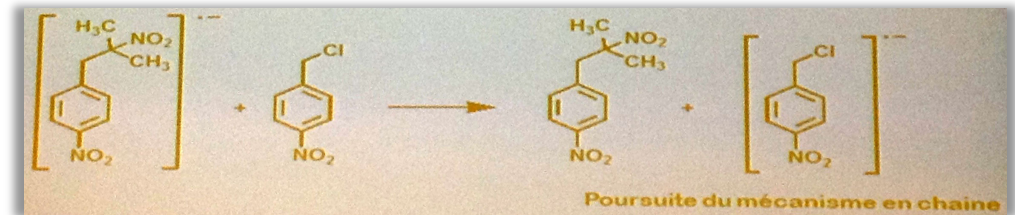
✓ **Couplage : entre l'anion nitronate et le radical formé**

Grâce à ce couplage entre le 2^{ème} équivalent d'anion nitropropane et le radical formé → il y a formation d'un nouveau radical anion, qui est un produit de substitution.



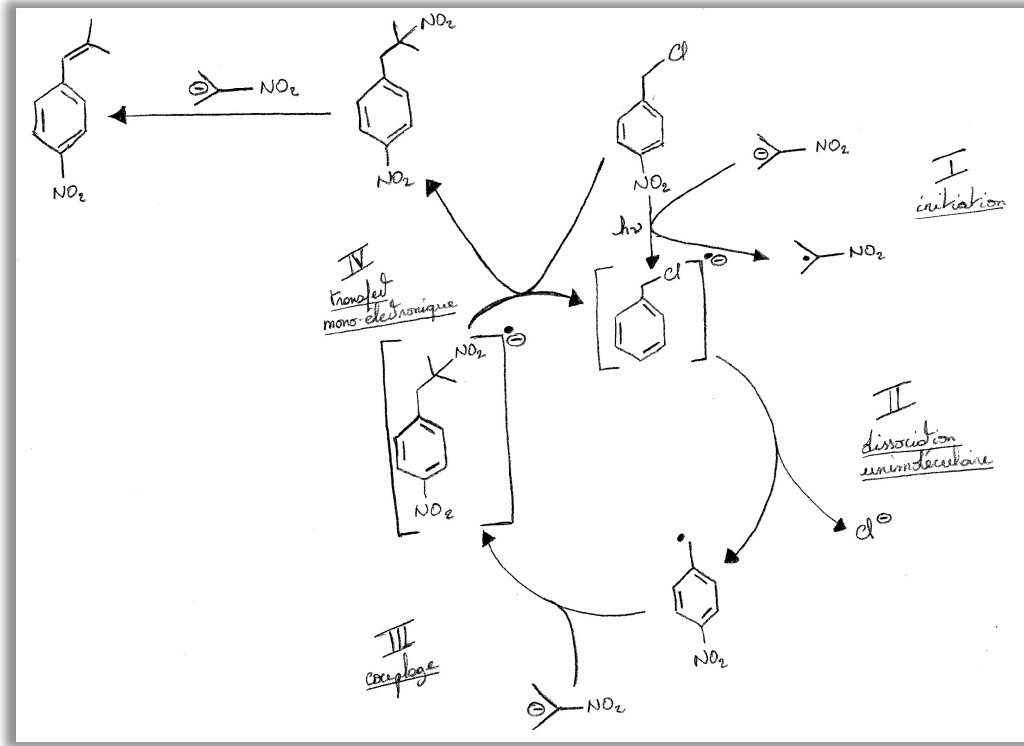
✓ **Transfert mono-électronique**

Transfert mono-électronique entre le radical anion (de l'étape précédente) qui va céder un électron à une autre molécule de chlorure de para-nitrobenzyle (molécule initiale)



On obtient le composé éthylénique correspondant et le même radical anion qu'à la fin de la première étape, ce qui permet la poursuite du mécanisme réactionnel → C'est donc une réaction radicalaire en chaîne.

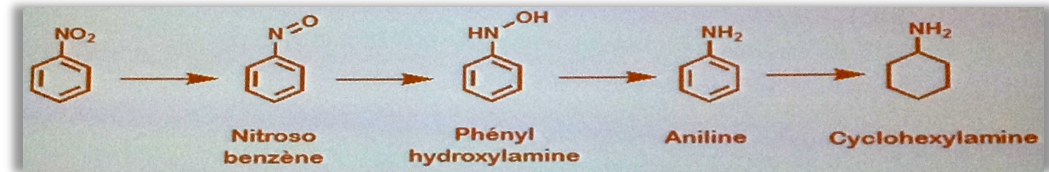
➤ **Chaîne réactionnelle (pas traité cette année)**



2. Propriété du groupement nitro

a. Réduction

Le nitrobenzène peut subir 4 réductions successives.



Suivant les conditions, on peut s'arrêter à un stade précis de la réduction :

- ☞ Phényl-hydroxylamine : **Zinc (Zn) + H₂O**
- ☞ Aniline :
 - ☛ **H₂ + Catalyseur [Nickel (Ni) de Raney / Platine (Pt)]**
 - ☛ **Zinc (Zn) [/ Fer (Fe) / Étain (Sn)] + HCl**
- ☞ Cyclohexylamine : **H₂ + Catalyseur [Nickel (Ni) de Raney / Platine (Pt)] + ↑ T + ↑ P**

- ☞ **Lumière (hv) : rôle d'initiateur** (réaction radicalaire) → favorise le transfert électronique
- ☞ **N₂** → permet d'avoir une atmosphère inerte, sans O₂ atmosphérique (radicalaire) → sinon :
 - ↳ Pas ou peu de réactivité → car réactions parasites entre O₂ et les différents intermédiaires du mécanisme
 - ↳ Arrêt du mécanisme en chaîne
- ☞ **3éq d'anion nitronate** :
 - ↳ c'est pour cette quantité qu'on a le meilleur rendement (donnée empirique)
 - ↳ sert également de catalyseur à l'élimination de l'acide nitreux (HNO₂)
- ☞ **Réaction généralisable à divers anions nitronates** :
 - anions de nitrocyclohexane
 - anion de nitromalonate de diéthyl