

Les composés nitrés

I- Définitions

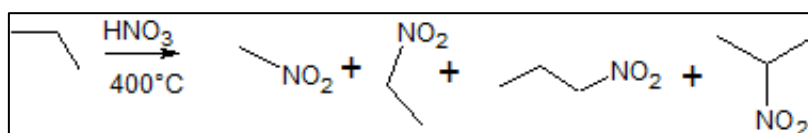
Les composés nitrés portent la fonction nitro NO₂ il peut s'agir de nitroalcanes (nitro-aliphatiques) ou de nitro-aromatiques.

II- Préparations

a- Nitro-alcanes

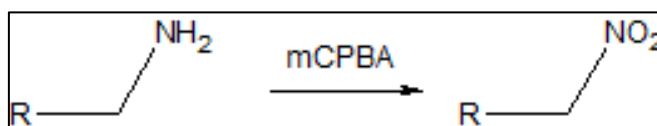
- **Substitution d'un alcane**

Acide nitrique + chauffage à 400°C par un mécanisme **radicalaire**, le propane donne le nitrométhane, nitroéthane, nitropropane et 2-nitropropane.



- **Oxydation des amines**

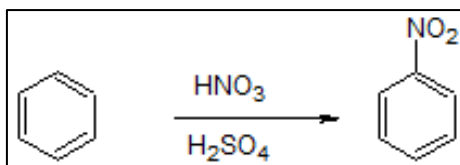
L'acide métachloroperbenzoïque mCPBA oxyde l'amino-alcane en NITRO-alcane.



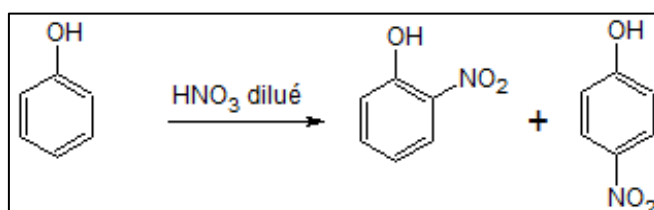
b- Nitro-aromatiques

- **Nitration du benzène**

La nitration du benzène s'effectue à partir d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique → **MONONITRATION** du benzène SAUF si on chauffe, on obtient le dinitrobenzène puis le trinitrobenzène.



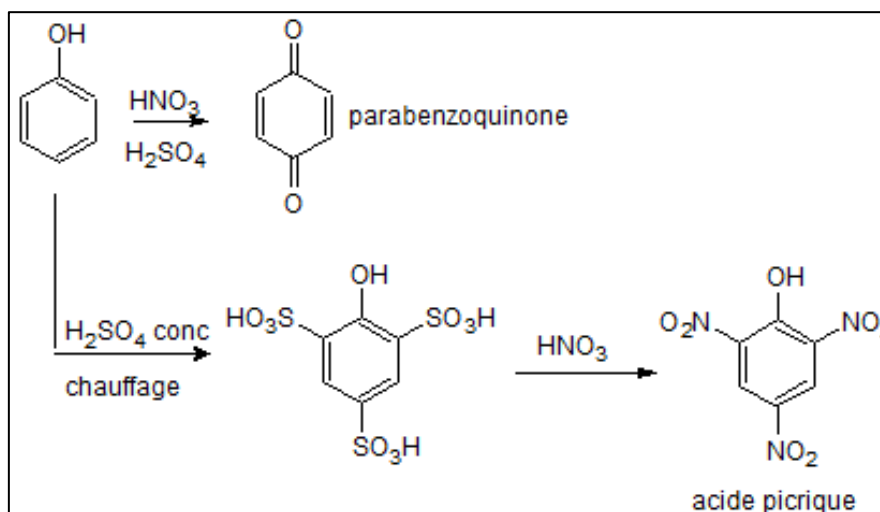
Rq : avec l'acide nitrique DILUÉ, selon la règle de HOLLEMAN, le groupe alcool est +M donc active la SE → nitration du phénol.



- Synthèse de composés polynitrés

La parabenzoquinone est obtenue à partir du phénol grâce à l'effet oxydant de l'acide nitrique.

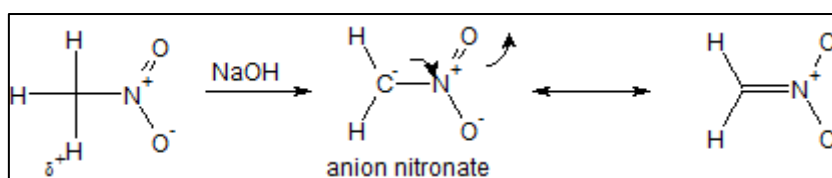
L'acide tribenzénosulfonique est obtenu avec l'acide sulfurique H_2SO_4 concentré + chauffage. Puis action de $\text{HNO}_3 \rightarrow$ trinitrophénol où les NO_2 remplacent les SO_3H .



III- Réactivité

- Nitro-aliphatiques

Les hydrogènes portés par le nitrométhane sont acides et vont permettre de former un carbanion en présence de base. Par mésomérie on forme l'anion nitronate qui est ambident (= réagit sous 2 formes).



IV- Propriétés chimiques

NO_2 a un effet inductif attracteur $-I$ et un effet mésomère attracteur $-M$, il y a donc un appauvrissement du cycle aromatique en électrons.

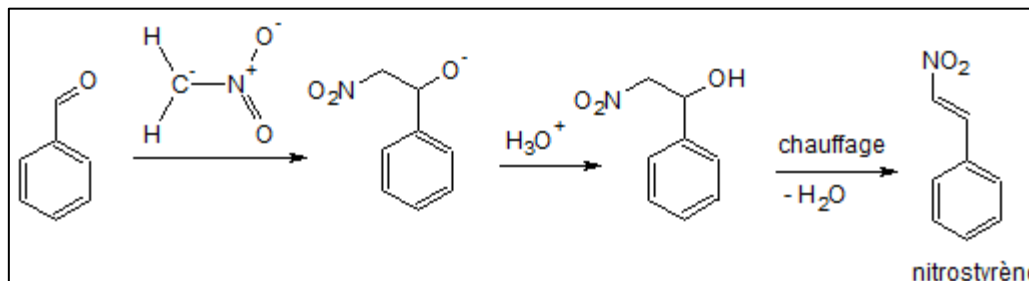
Les SE sont défavorisées, on a une orientation en méta.

Les $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ sont favorisées permettant d'avoir un halogène activé.

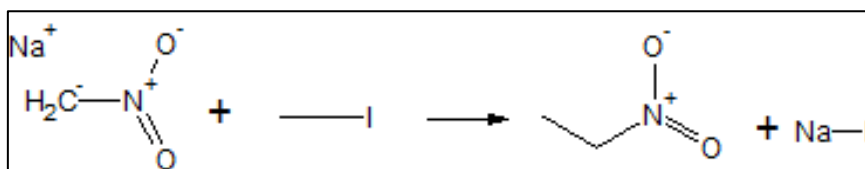
Pour les nitro-aliphatiques, les réactions se font avec des électrophiles carbonylés.

- Mécanisme d'**addition nucléophile**. Le nitrométhane est attaqué par le benzaldéhyde pour obtenir un alcoolate qui devient un alcool en milieu basique. On obtient le nitrostyrène par déshydratation et chauffage.

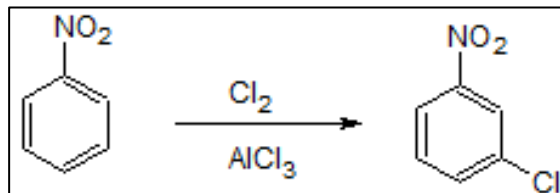
La réaction avec l'anion nitronate est la réaction de HENRY.



- Réaction des nitro-aliphatiques avec les électrophiles halogénés. $\text{CH}_3\text{-I}$ est attaqué sur le nitrométhane \rightarrow nitroéthane par **SN2**.

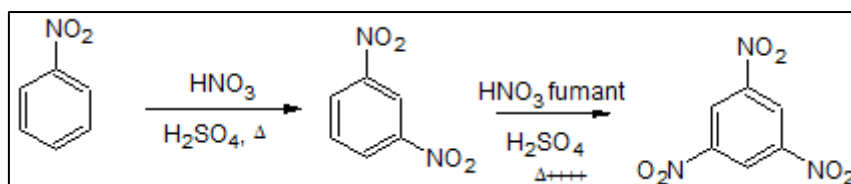


- **Chloration (SE)**



NO_2 désactive le cycle et oriente la monochloration en META.

- **Nitration (SE)**

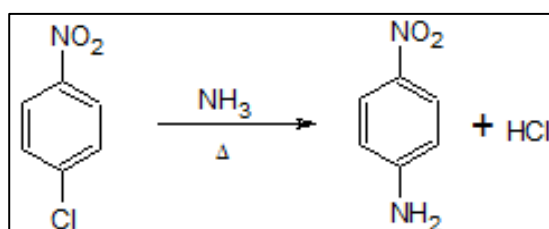


La dinitration puis la trinitration se font en présence d'acide nitrique concentré en augmentant la température.

- **Alkylation de Friedel et Crafts**

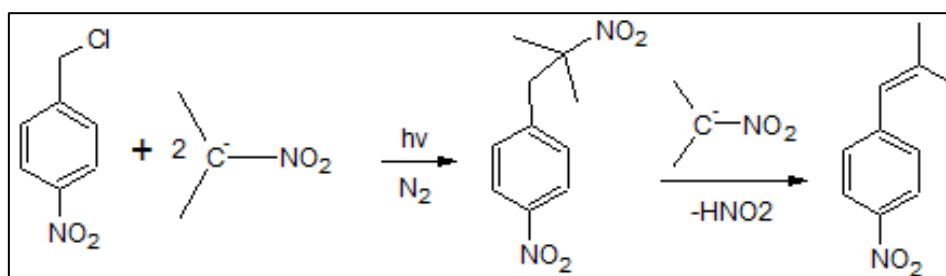
En présence de Chloroéthane et d'acide de Lewis, il ne se passe RIEN car le groupement nitro est trop désactivant.

- **Substitution nucléophile sur aromatique S_NAr**



L'atome de chlore est activé par le groupement nitro. En présence de NH₃ et de chauffage, on obtient le **paranitrobenzamine**.

V- **Substitution radicalaire nucléophile unimoléculaire S_{RN}1**

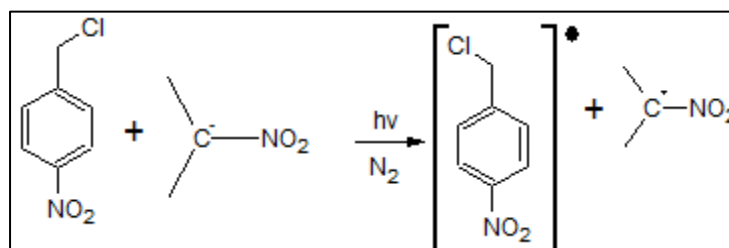


A partir du chlorure de paranitrobenzyle avec 2 équivalents d'un anion de nitropropane, par IRRADIATION (= radicalaire) en présence de diazote (sous vide pour protéger la dissociation de O₂ dans l'air), on obtient un bilan identique à une S_N2. Le nitronate arrache un H puis un deuxième H sur le carbone ALPHA du chlorométhane pour former l'ALCENE.

Il s'agit d'un mécanisme **radicalaire en 4 étapes** :

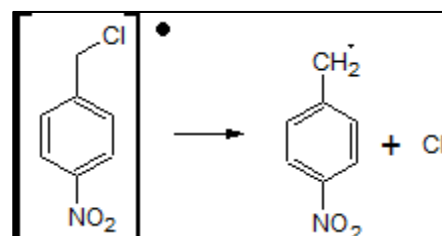
- **Initiation**

Transfert monoélectronique entre le carbanion et le chlorure de nitrobenzène. Formation d'un radical anionique et d'un radical nitroisopropyle.



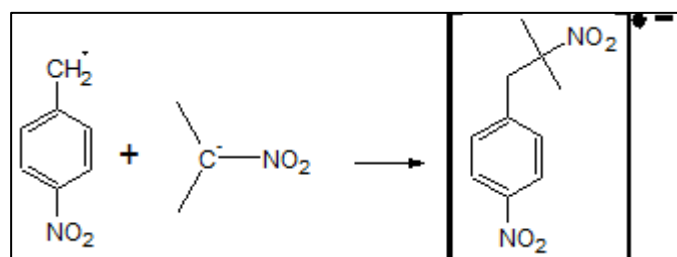
- **Dissociation unimoléculaire**

Décomposition du radical anionique avec départ du Cl.

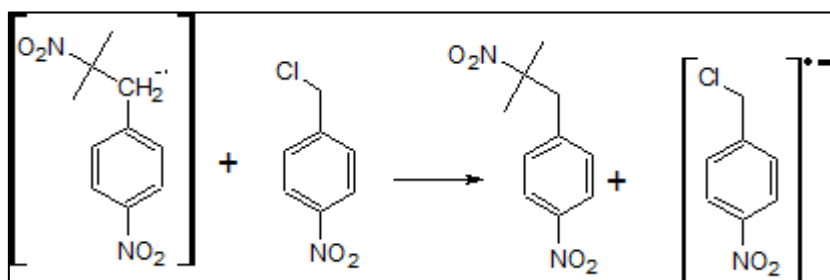


- **Couplage**

Formation du produit de substitution



- Transfert monoélectronique



Formation d'un nouveau radical anionique qui va à nouveau effectuer ces étapes en chaîne.

Résumé :

$h\nu$ = rôle initiateur \rightarrow favorise le transfert d'électron

N_2 (atm inerte) = si absence d' O_2 , PAS ou peu réactif, car il y a une réaction PARASITE entre espèces radicalaires et O_2 et les différents intermédiaires du mécanisme.

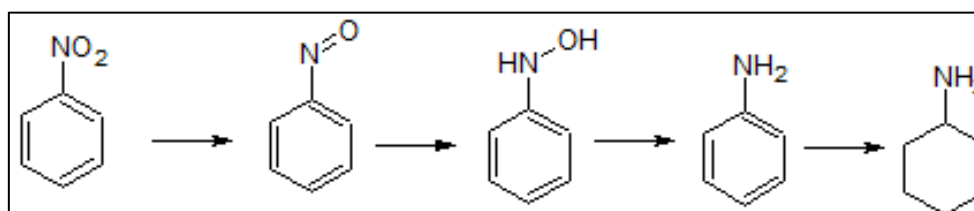
\rightarrow Arrêt du mécanisme en chaîne

3eq d'anion nitronate \rightarrow formation du composé éthylénique

\rightarrow Catalyse l'élimination de HNO_2

Généralisation avec divers anions nitronates (nitrocyclohexane, nitromalonate de diéthyle).

VI- Propriété du groupement nitro (réduction)



H_2/Ni Raney ou Pt \rightarrow aniline

H_2/Ni Raney ou Pt avec P et chauffage élevés \rightarrow cyclohexanamine

Zn (ou Fe , ou Sn) HCl \rightarrow aniline

Zn/H_2O \rightarrow phénylhydroxylamine