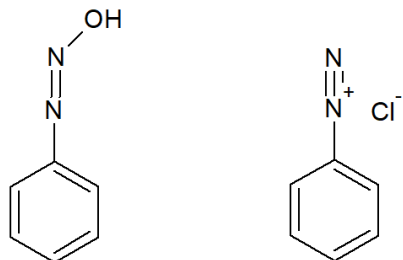


Les Diazoïques

Définition :

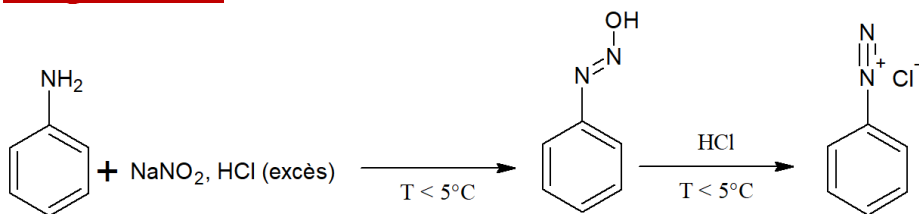
On les retrouve sous deux formes :



*Diazohydroxyde.

*Diazoïque/Sel de diazonium

Préparation :

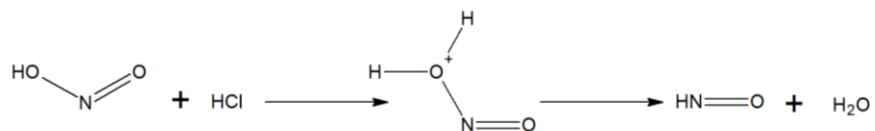


Cette réaction se fait a **froid** car les sels de diazonium ne sont pas stable a température ambiante ; de plus cette réaction ne peut se faire qu'avec des **amines primaires**.

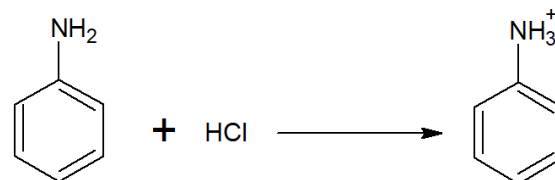
Conditions opératoires : il faut 2,5-3 équivalent de HCl (**léger excès d'acide**) car ils sont utilisés pour :

- La réaction de formation de l'acide nitreux (HNO₂) :

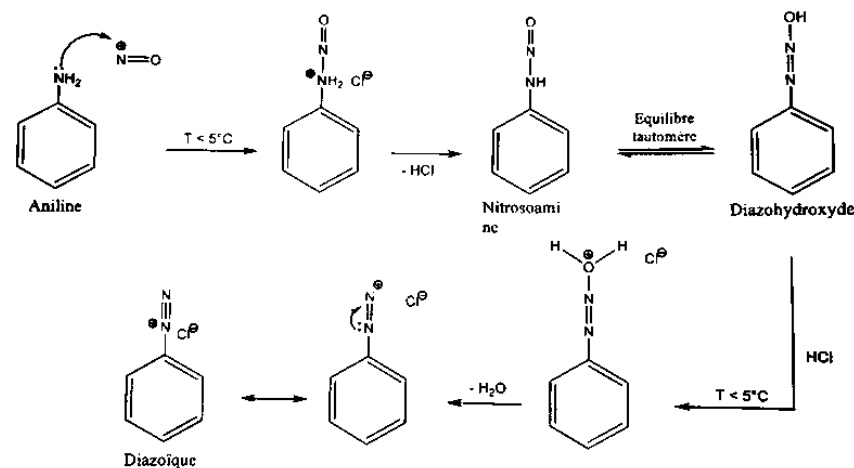
$$\text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NaCl}$$
- La réaction de formation de l'espèce électrophile : l'ion nitrosonium qui va réagir avec le doublet de l'atome d'azote de l'aniline pour former le diazoïque :



- Une réaction parasite : entre l'aniline basique et le HCl acide fort :

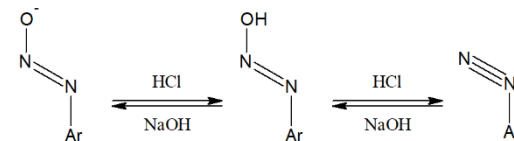


Mécanisme :



Réactivité :

C'est un composé amphotère : en milieu acide et basique il forme des sels



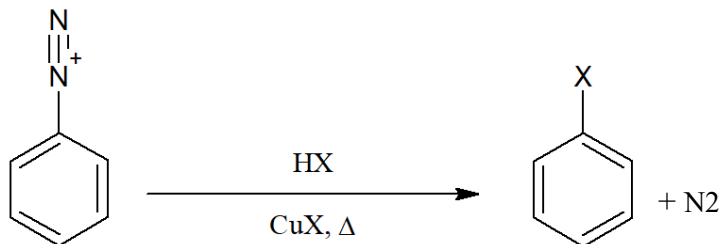
- Diazonium d'amine primaire aliphatique : instable
- Diazonium d'amine primaire aromatique : plus stable sous T < 5°C car la triple liaison N≡N est attracteur d'électron par effet mésomère attracteur

Propriétés chimiques :

1/Avec perte de la molécule de N₂

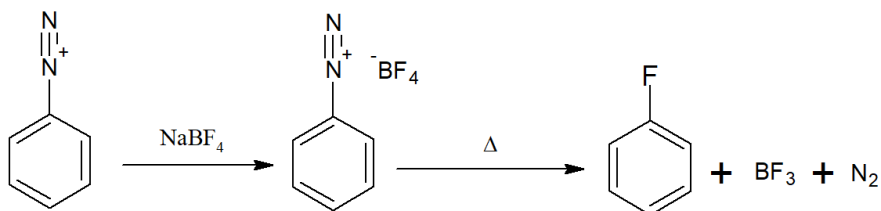
a)Substitution par un halogène :

Réaction de Sandmeyer :



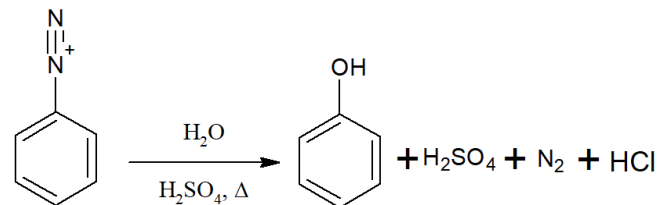
C'est une substitution radicalique nucléophile de type 1 : SRN1
On passe par un **intermédiaire radicalaire** car le cuivre Cu est un bon donneur d'électrons ce qui conduit à la formation d'un radical
-> un aryl radical
De plus la réaction est irréversible car elle libère du gaz N₂

Réaction de Schiemann :



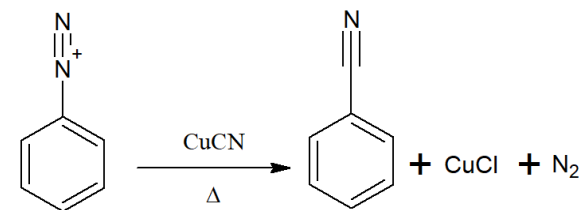
Mécanisme SN1 (passage par intermédiaire carbocation)
Spécifique du fluor

b)Substitution par un hydroxyle :



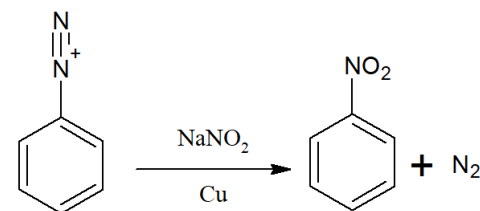
Mécanisme SN1 (intermédiaire carbocation)

c)Substitution par un nitrile :



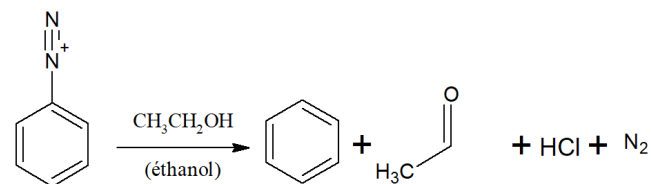
Mécanisme SRN1 (intermédiaire aryl radical)

d)Substitution par un nitro :



Mécanisme SRN1 (intermédiaire aryl radical)

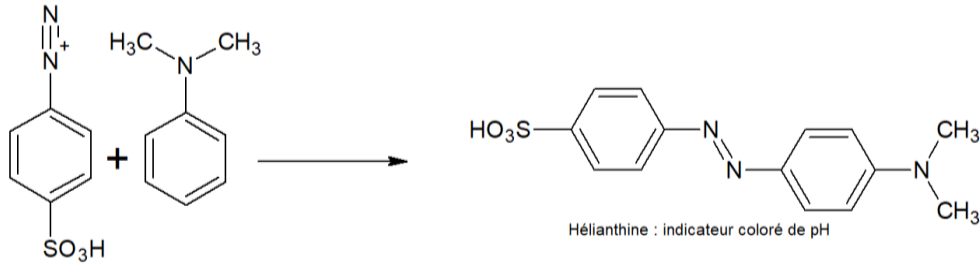
e)Substitution par un hydrogène :



-Réaction d'oxydo-réduction (intermédiaire aryl radical) :
Réduction du diazonium en benzène et oxydation de l'éthanol en éthanal

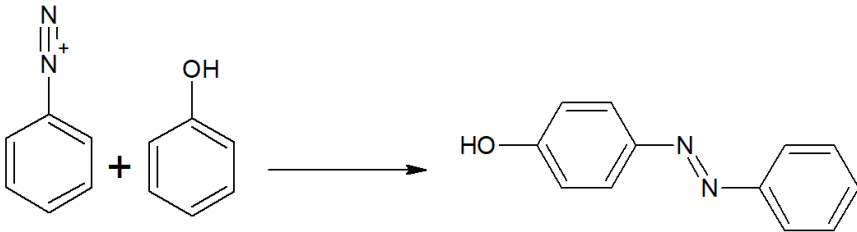
2/Sans perte de la molécule de N2 : Réaction de copulation des diazoïques :

Avec les amines aromatiques :



- ❖ La réaction ne peut se faire qu'avec une amine substituée
- ❖ La SE ne se fera qu'en PARA a cause de l'encombrement en ortho

Avec le phénol :



Dans les deux cas on donne un **azoïque** : indicateur coloré

Bon courage pour ce confinement taffer bien l'UE15, la Timone vous attend, Lucazoïque <3

