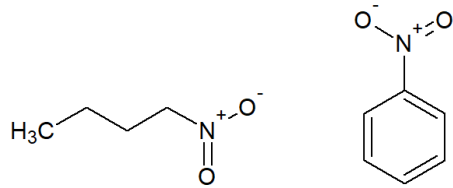


Dérivés nitrés

Définition :

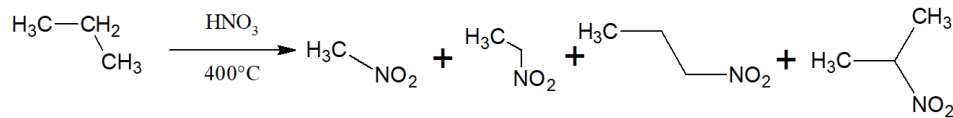
Tous les dérivés comportant un groupement nitro : NO₂ porté par un atome de carbone ; on trouve les nitro aliphatiques et nitro aromatique



Préparation:

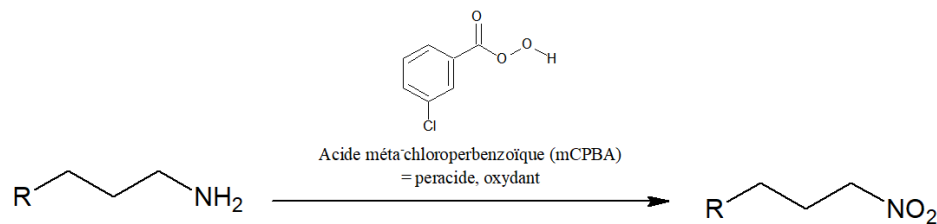
A/ Nitro-aliphatiques :

Substitution d'un alcane :



❖ Mécanisme radicalaire

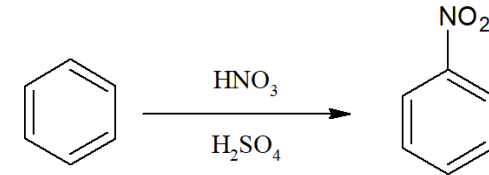
Oxydation des amines :



❖ L'acide méta-chloroperbenzoïque est un oxydant doux

B/ Nitro-aromatiques :

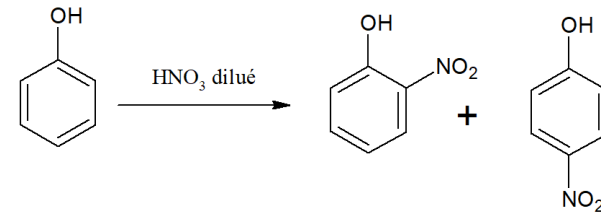
Nitration du benzène :



❖ SE sur le benzène : l'électrophile est l'ion nitronium NO₂⁺

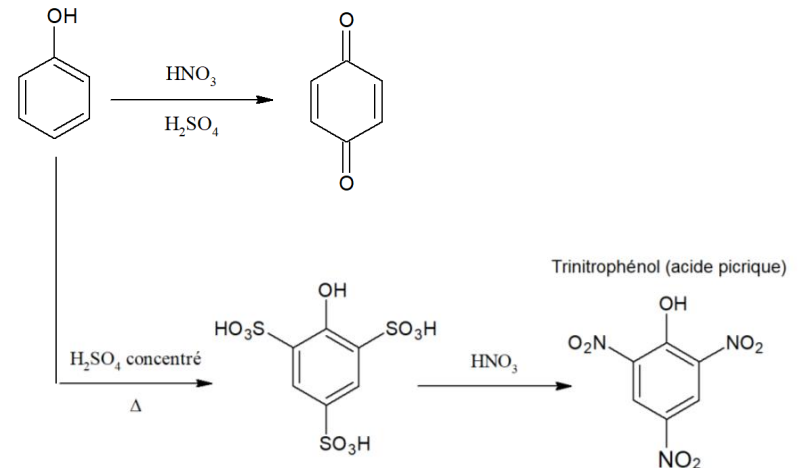
Synthèse d'un composé polynitré :

Pour cette synthèse il nous faut un noyau activé (car NO₂ est désactivant)



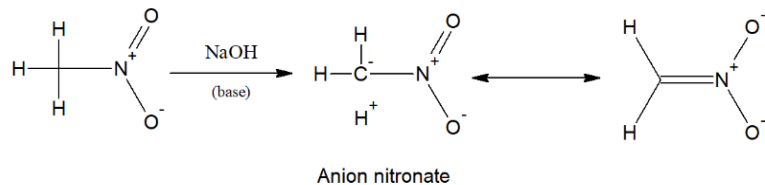
❖ Avec HNO₃ dilué on s'arrête à la mononitration.

Pour éviter de former du quinone (produit d'oxydation), il faut faire la réaction en 2 étapes en passant par une sulfonation



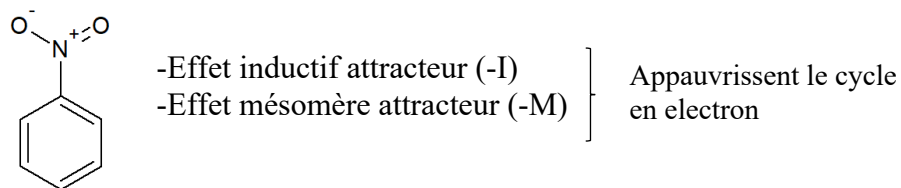
Réactivité :

A/ Nitro-aliphatiques :



- ❖ Presence d'un H acide sur le carbone qui porte le nitro
- ❖ L'anion nitronate est stabilisé par mésomérie

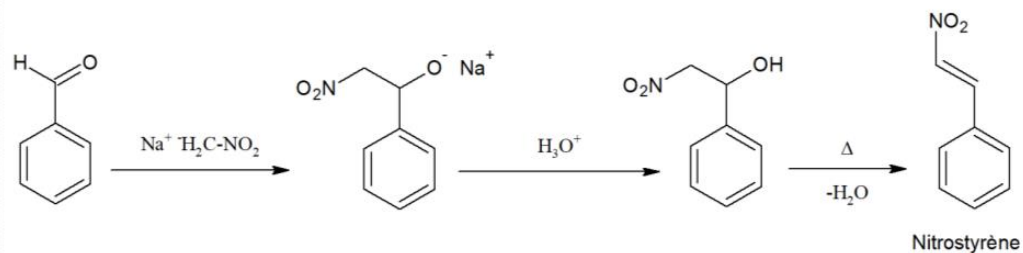
B/ Nitro-aromatiques :



Propriétés chimiques des nitro-aliphatiques :

L'anion nitronate a des propriétés nucléophiles

1- Réaction avec les électrophiles carbonilés



- ❖ Mécanisme : Addition nucléophile
- ❖ On passe par un alcoolate puis un alcool

2- Réaction avec les électrophiles halogénés



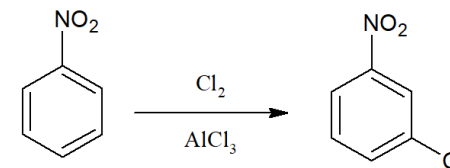
- ❖ Mécanisme : SN
- ❖ Produit : nitroéthane

Propriétés chimiques des nitro-aromatiques :

A/ Propriétés du noyau aromatique

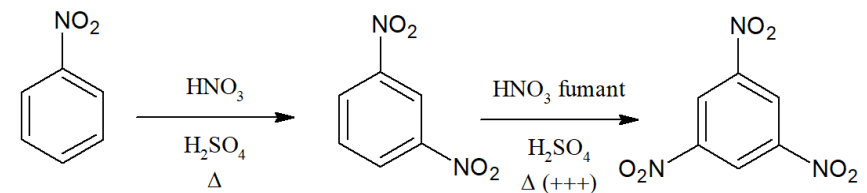
1- Substitution électrophile

• Chloration

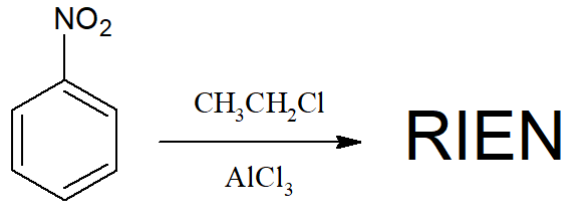


On forme du **méta-chlorobenzène**

• Nitration

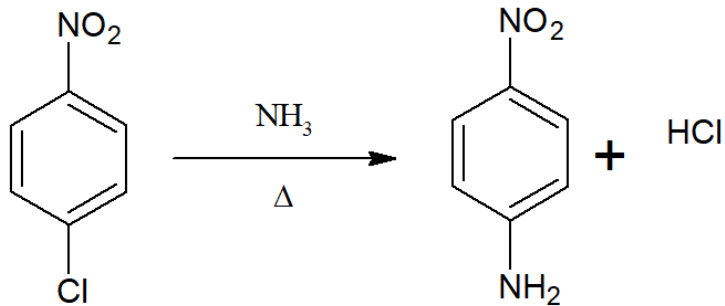


• **Alkylation de Friedel et Crafts**

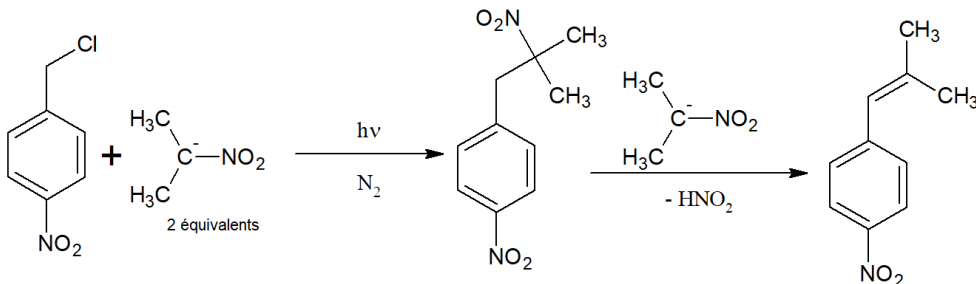


Réaction impossible sur le nitrobenzène car le cycle aromatique est trop désactivé.

2- **Substitution nucléophile sur aromatique (S_NAr)**



3- **Substitution radicalaire nucléophile unimoléculaire (S_{RN}1) :**



Mécanisme : mécanisme radicalaire en chaîne en 4 étapes :

-1 : **Initiation**, formation d'un radical anion sous l'effet de la lumière par transfert monoélectronique.

-2 : **Dissociation unimoléculaire**, décomposition du radical anion en un radical et un anion CT

-3 : **Couplage entre l'anion nitronate et le radical**, formation d'un nouveau radical anion

-4 : **Transfert monoélectronique**, formation du produit de substitution

Condition opératoire :

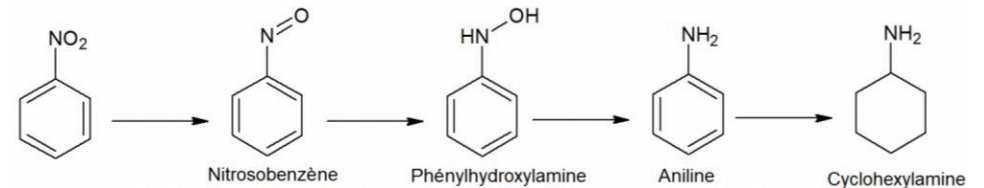
-hν a le rôle d'**initiateur** : il favorise le transfert d'électrons

-N₂ : **atmosphère inerte** ; si présence d'O₂ arrêt du mécanisme en chaîne

-Si 2eq d'anion nitronate ; formation du produit de substitution

-Si 3eq d'anion nitronate ; formation du composé éthylénique : l'excès d'anion nitronate joue le rôle de base de catalyse l'élimination de HNO₂

B/ Propriétés du groupement nitro : réduction



Avec H₂/Ni Raney ou Pt => **Aniline**

Avec H₂/Ni Raney ou Pt avec pression et chauffage => **Cyclohexylamine**

Avec Zn (ou Fe ou Sn) / HCl => **Aniline**

Avec Zn/H₂O => **Phénylhydroxylamine**



*Nouvelles fiches mais pas la dernière ; forces aux futurs neo pharma
Ça vaut le coup de bosser vous verrez <3*

-Lucazoïque