



Les Diazoïques

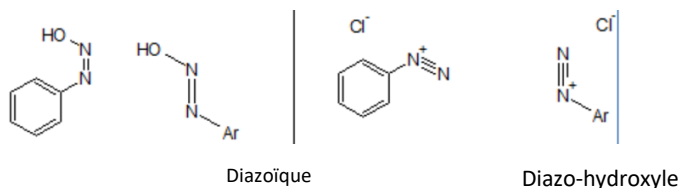
I. Définition

Un diazoïque est une molécule possédant $N=N$
Ils existent sous différentes formes :

- ♥ Forme covalente : Diazo-hydroxyle --> Forme basique
- ♥ Forme ionique : Sel de diazonium = Diazoïque --> Forme acide et polaire

Selon la règle d'Holleman, ils orientent en **META**.

Les diazoniums ont un effet attracteur d'électrons par effet mésomère attracteur $M-$. Ils possèdent de nombreuses formes limites ce qui montre l'aspect relatif de sa **stabilité**.



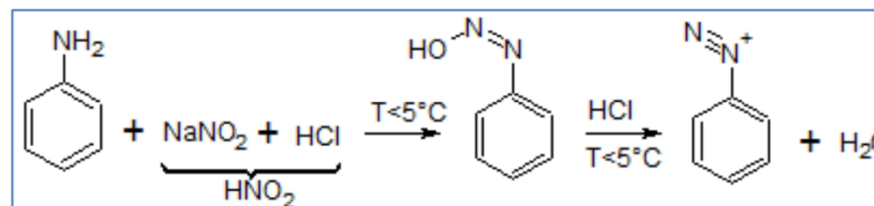
I. Préparation

Le diazoïque n'est pas un composé très stable, on le place donc à une température $< 5^{\circ}\text{C}$.

Pour permettre cette réaction il faut au minimum 3 eq de HCl.

Pour préparer ce diazoïque on utilise :

- De l'HCl en excès
- Du nitrite de sodium NaNO_2
- De l'aniline



$\text{NaNO}_2 + \text{HCl} = \text{acide nitrique (HNO}_3\text{)}$

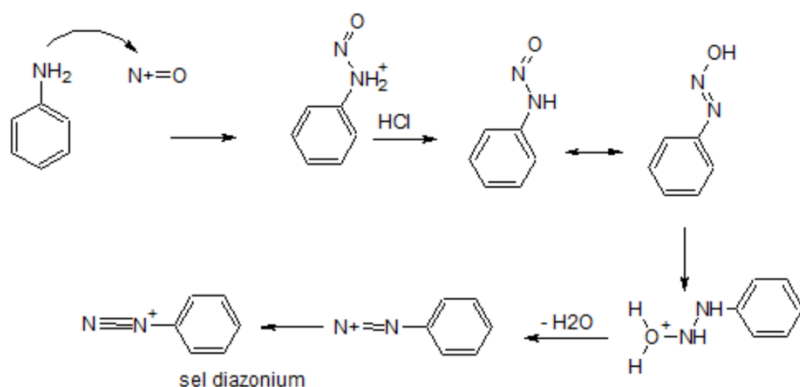
- Acide nitreux + aniline, $T < 5^{\circ}\text{C}$ --> Formation de diazo-hydroxyle
- Diazo-hydroxyle + HCl, $T < 5^{\circ}\text{C}$ --> Formation de diazoïque

Pourquoi 3 eq d' HCl ?

- 1 eq HCl pour la réaction parasite sur NH_2 de l'aniline.
- 1 eq HCl pour former l'acide nitreux HNO_2 à partir du nitrite de sodium NaNO_2 .
- 1 eq HCl pour former l'ion nitrosium et libérer H_2O .

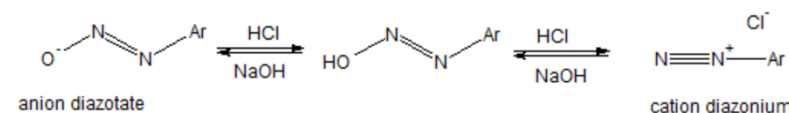


Mécanisme :



- ★ L'aniline va attaquer l'ion nitrosonium (NO^+), à $T < 5^\circ\text{C}$, forme un **sel** et du Cl^-
- ★ Perte d'un H du sem, libération d'un **HCl** et formation du **nitrosoamine**
- ★ **Équilibre tautomère** entre le **nitrosoamine** et **diazo-hydroxyle**
- ★ Ajout de **HCl**, à $T < 5^\circ\text{C}$, **protonation du diazo-hydroxyle** et formation d'un **ion Cl^-**
- ★ Perte d'un H_2O de la molécule obtenue, formation du **chlorure de diazonium**, qui existe sous 2 formes **mésomères**.

Les diazoïques sont des composés **amphotères**, c'est-à-dire qu'ils forment des sels différents à la fois en milieu acide et en milieu basique.



Diazonium d'amine primaire **aliphatique** à **très instable**

Diazonium d'amine primaire **aromatique** à **beaucoup plus stable**.

III. Réactivité

Il existe 2 types de réactivité :

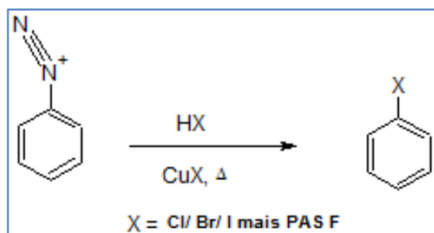
- **Avec perte** de N_2 (substitution nucléophile ou N_2 est un nucléofuge).
- **Sans perte** de N_2 (substitution électrophile ArN_2^+ électrophile).



A. Avec perte de N₂

♥ Halogénéation

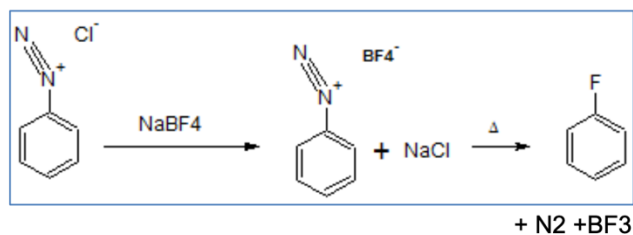
1. Réaction de Sandmeyer = S_nAr



Cette réaction est possible avec soit :

- $CuCl + HCl + \text{chauffage}$ à **chlorobenzène** + N₂
- $CuBr + HBr + \text{chauffage}$ à **bromobenzène** + N₂
- $CuI + HI + \text{chauffage}$ à **iodobenzène** + N₂

2. Réaction de Shciemann

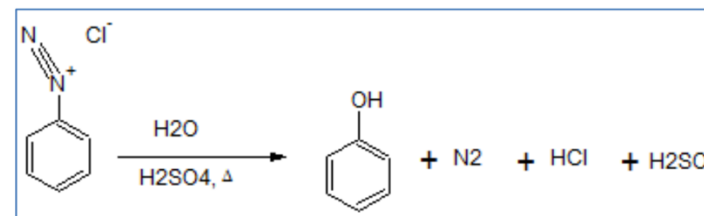


Chlorure de diazonium + Fluoroborate de sodium --> **Sel diazoïque** + **BF₄⁻**

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, il ne faudrait pas que ça arrive...

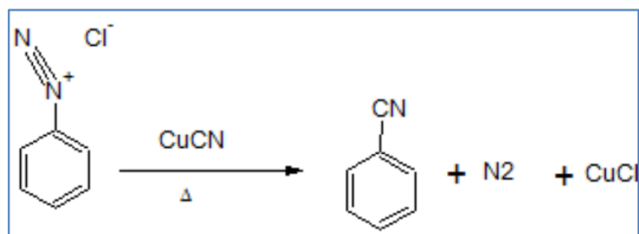
♥ Hydroxylation (hydroxyle)



Chlorure de diazonium + H₂O + Acide sulfurique + Chauffage --> **Phénol** + **N₂** + **HCl** + **H₂SO₄**

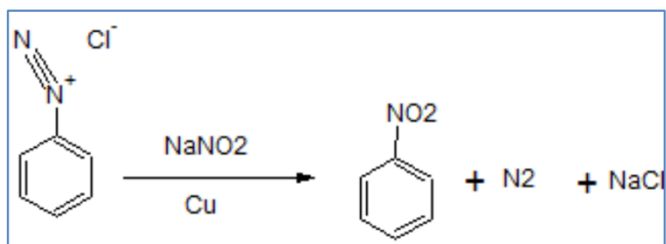


♥ Nitrilation



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

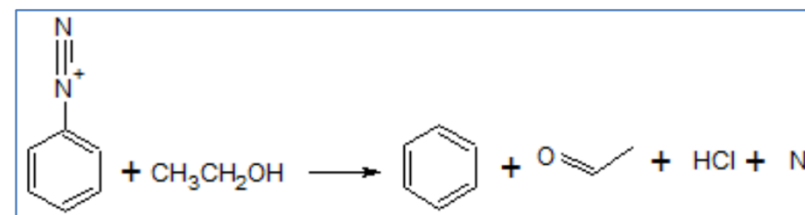
♥ Nitration



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

♥ Hydrogénation

Réaction d'oxydo-réduction

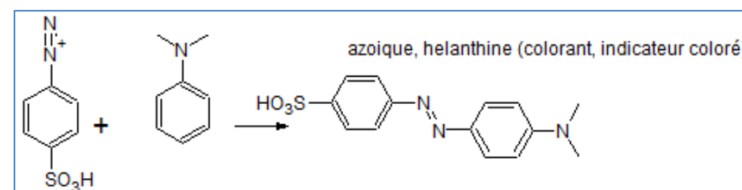


Chlorure de diazonium + éthanol --> **benzène + éthanal + N₂ + HCl**

B. Sans perte de N₂

Réaction de copulation diazoïque

♥ Avec les amines aromatiques



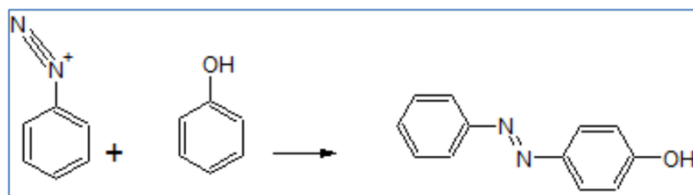
Diazoïque + Amine aromatique --> **SE uniquement en para**, car encombrement en ortho



On forme un **azoïque avec une structure spéciale** --> 2 N reliés par une double liaison en 2 cycle aromatique.

Les azoïques sont des colorants.

♥ *Avec le phénol*



Diazoïque + Phénol --> **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.

Toi au concours recrachant tes cours sur les diazoniums par cœur tellement c'est facile.

