

Chimie des Hétérocycles

1. Introduction

La série hétérocyclique constitue un domaine vaste et très varié de la chimie organique. Une grande majorité des produits naturels connus sont hétérocycliques. Plus de la moitié de toutes les études chimiques publiées traitent de tels composés, de leur synthèse, de leur isolement et de leurs interconversions.

Les bases de l'ADN dont la séquence stocke l'information héréditaire sont des hétérocycles. Il en va de même pour de nombreuses vitamines, alcaloïdes, pigments, colorants ...

2. Constitution des composés hétérocycliques

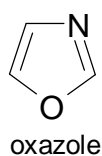
Un hétérocycle est un composé à chaîne fermée dont le cycle comporte dans son enchaînement principal un ou plusieurs atomes autres que du carbone.

Théoriquement tout atome capable de former au moins deux liaisons covalentes peut participer à la formation du cycle.

Les composés cycliques les plus répandus et bien étudiés sont ceux de l'oxygène, du soufre et de l'azote.

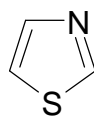
Les atomes participant ensemble avec le carbone à la formation du cycle sont appelés hétéroatomes.

Exemple :



oxazole

hétéroatomes
O et N



thiazole

hétéroatomes
S et N

Le plus petit cycle possible est constitué de trois atomes.

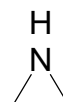
Exemple :



oxirane
(époxyde)



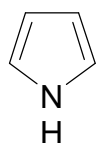
thiirane
(épisulfure)



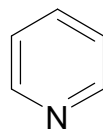
aziridine

Les hétérocycles de 5 et 6 atomes ont la plus grande importance.

Exemple :



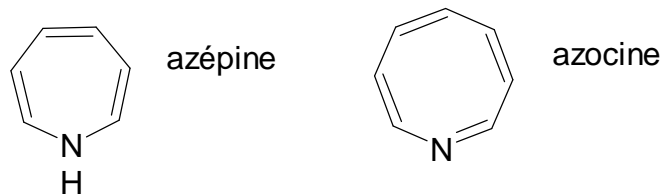
pyrrole
(azole)



pyridine
(azine)

Il n'y a pas de limite supérieure, il existe des hétérocycles de 7, 8, 9 atomes et plus.

Exemple :



On distingue :

. *Hétérocycles saturés (hétérocycloalcanes)*

Exemple :



Ces composés n'ont pas d'intérêt particulier. Ils réagissent comme les composés analogues aliphatiques. Oxirane et 1,4-dioxane comme dialkylether, thiane et 1,4-dithiane comme dialkylsulfure et pipéridine et pipérazine comme les amines secondaires aliphatiques.

. *Systèmes partiellement insaturés (hétérocycloalcènes)*.

Exemple :

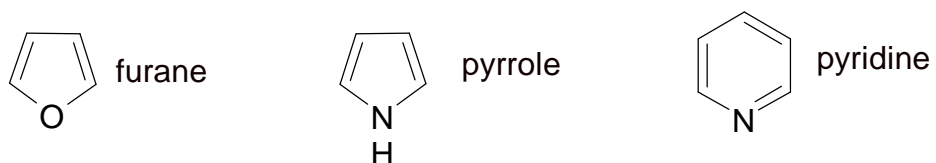


Ces composés réagissent essentiellement comme les alcènes.

. *Systèmes hétéroaromatiques (hétéarènes)*.

Ce sont les hétéroannulènes qui remplissent la règle de Hückel (1931) : $4n+2$ électrons π , $n=0,1,2,3\dots$

Exemple :



La stabilité et la réactivité de ces hétérocycles aromatiques peuvent être comparées à celles des hydrocarbures benzénoïdes.