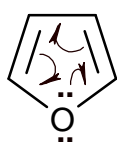


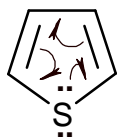
Chimie des Hétérocycles

4. Hétérocycles à cinq membres avec un hétéroatome

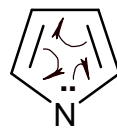
Les hétérocycles les plus simples à cinq membres à caractère aromatique sont le furane, le thiophène et le pyrrole.



furane

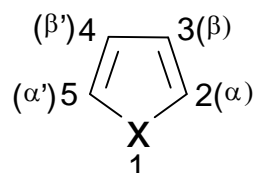
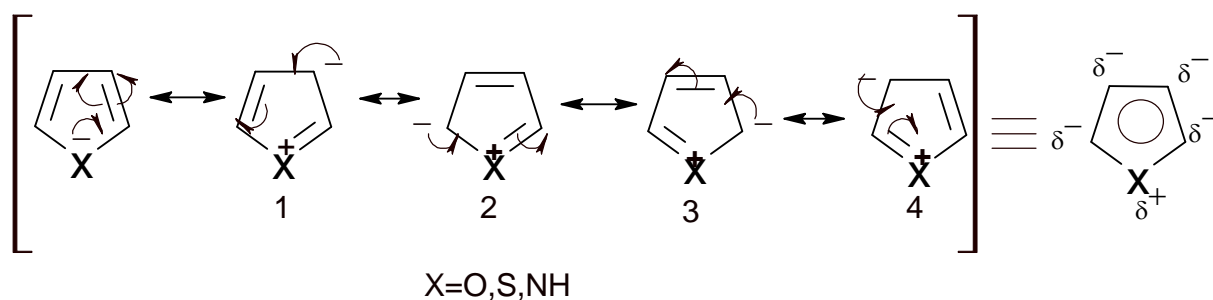


thiophène



pyrrole

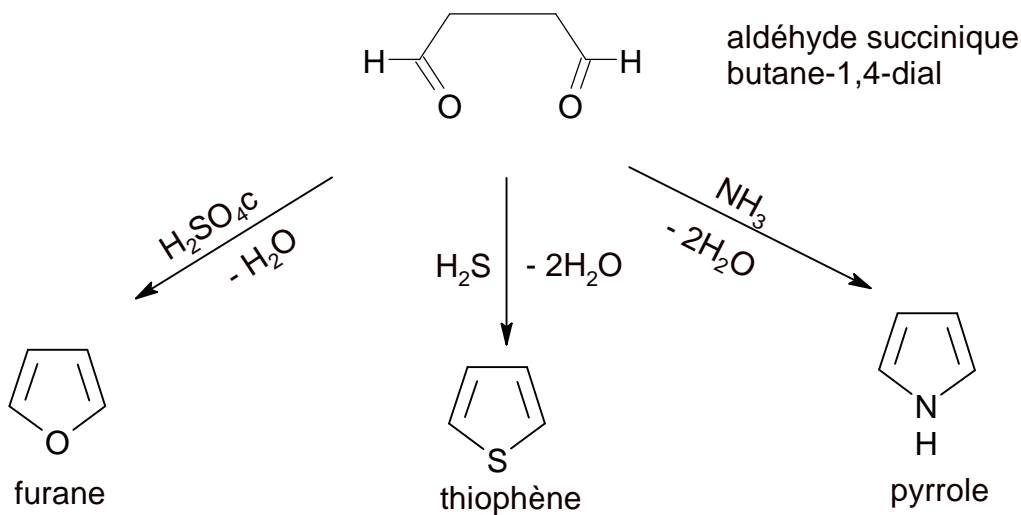
Le doublet d'électrons libre sur l'hétéroatome participe à la formation du sextet électronique : 6 électrons π . Ces hétérocycles sont riches en électrons π . Ils peuvent être décrits par formules limites ou structures mésomères suivantes :



Les positions 2 et 5 sont encore notées α et α' ; 3 et 5 β et β'

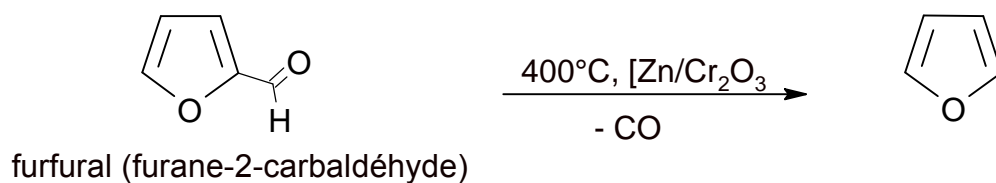
Préparation

Le furane, le thiophène et le pyrrole peuvent être obtenus par une méthode générale à partir de l'aldéhyde succinique en présence de divers réactifs (synthèse de Paal-Knorr : chimistes allemands).

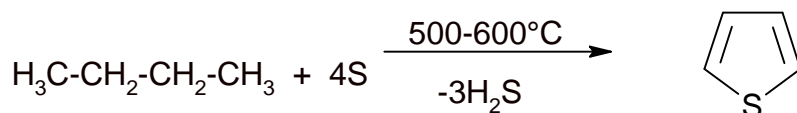


Par ailleurs il existe pour chacun d'eux des préparations spécifiques.

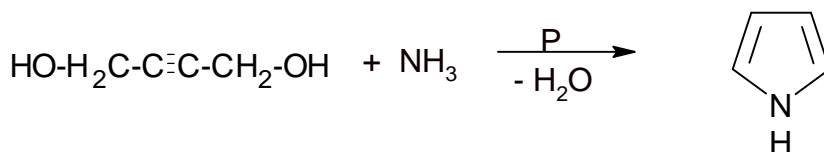
- Le furane est obtenu techniquement à partir du furfural à 400°C sur contact ZnO/Cr₂O₃



- Le thiophène est obtenu techniquement à partir de n-butane et le soufre en phase gazeuse :



- Le pyrrole est obtenu à partir du 2-butyne-1,4-diol et l'ammoniac sous pression :

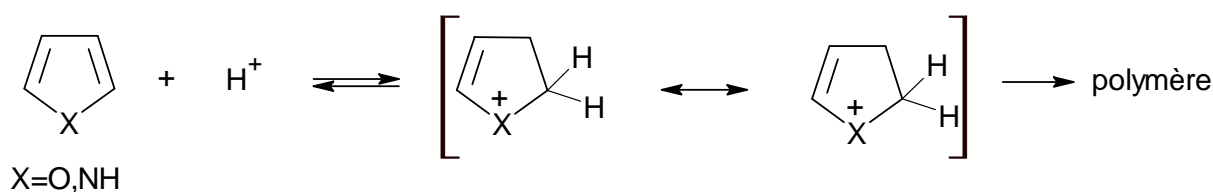


Propriétés physiques et chimiques

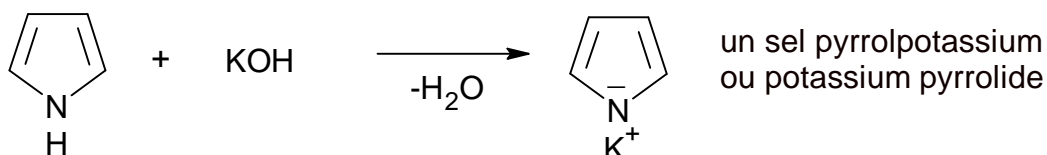
Le furane, le thiophène et le pyrrole sont des liquides incolores pratiquement insolubles dans l'eau. Les températures d'ébullition sont respectivement 32°C, 84°C et 131°C

Réactions acido-basiques

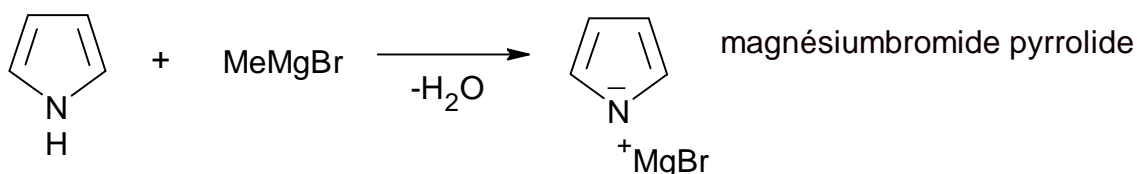
Sous l'action d'acides minéraux le furane et le pyrrole fixent facilement un proton en position 2 et perdent ainsi leur caractère aromatique et se polymérisent.



Le thiophène ne fixe pas de proton. Le furane et le thiophène sont stables à l'action des alcalis et aux métaux alcalins. Le pyrrole et un acide très faible ($K=5,4 \cdot 10^{-13}$) beaucoup plus faible que le phénol ($K=1,3 \cdot 10^{-10}$). Il peut former des dérivés métalliques.

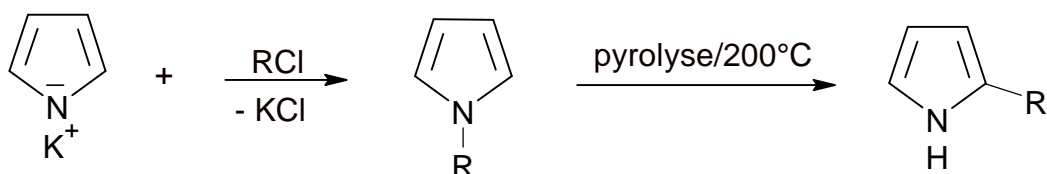


Il réagit aussi avec les réactifs de Grignard (chimiste français).



Pyrrolpotassium (ou sodium) est utilisé dans des synthèses.

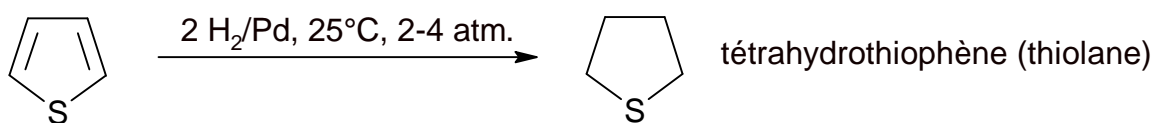
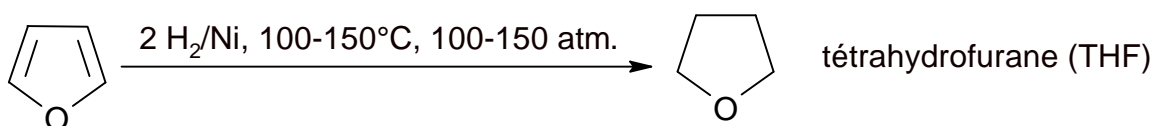
Exemple :

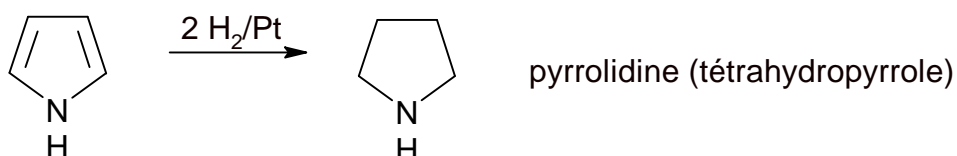
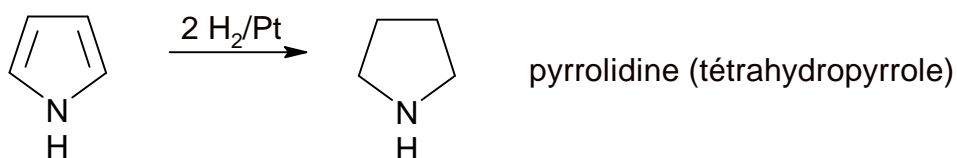
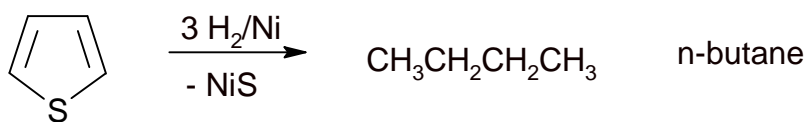


R=alkyl, aryl- et acylgroupe

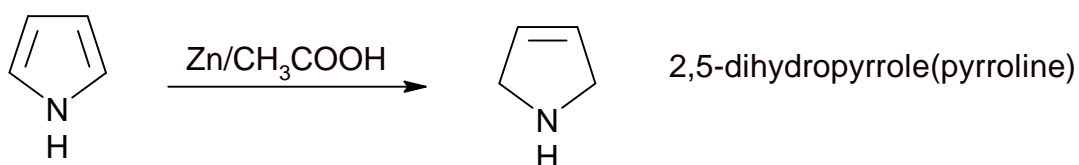
Réactions d'addition

- Addition d'hydrogène

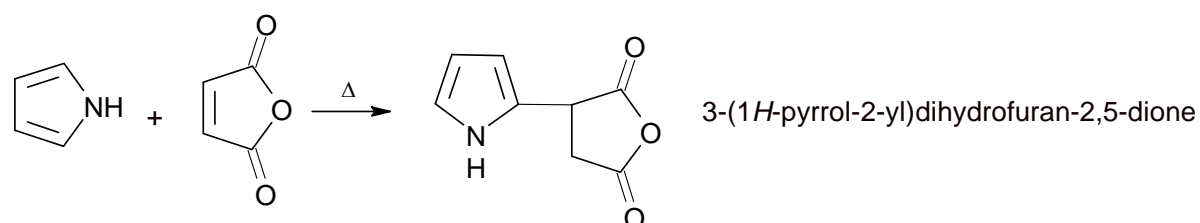
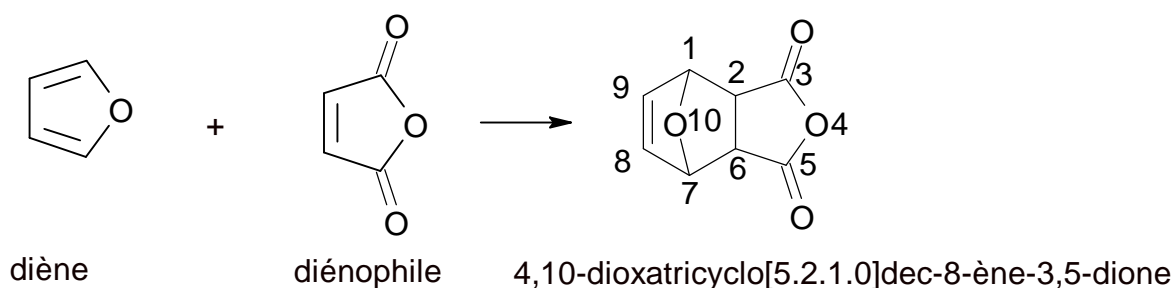




Le furane et le thiophène n'additionnent pas l'hydrogène naissant comme le pyrrole.



- Synthèse diénique (réaction de Diels-Alder).



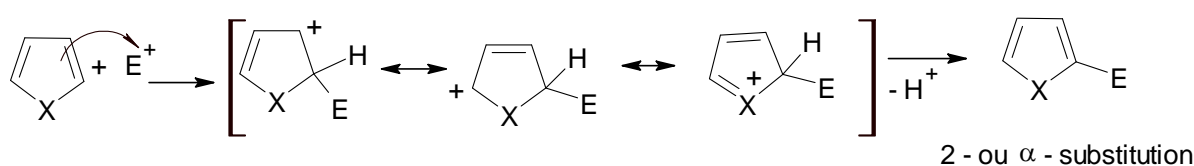
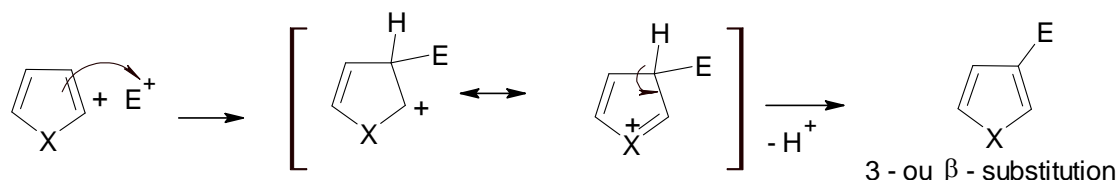
C'est une substitution.

- Le thiophène ne réagit pas.

Réactions de substitution électrophile

Le furane, le thiophène et le pyrrole sont plus aptes que le benzène aux réactions de substitution électrophile. L'hétéroatome joue le rôle de donneur d'électrons. La substitution

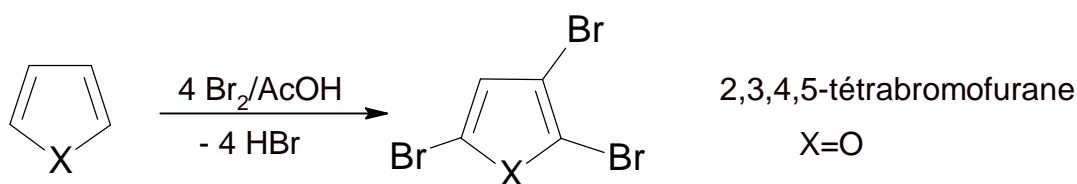
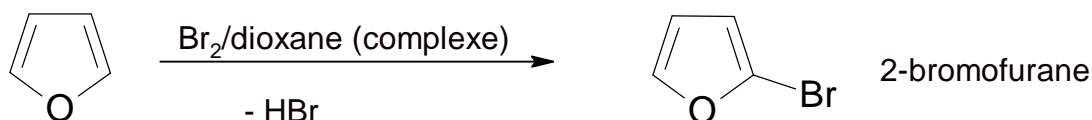
dans tous les cas se produit en premier lieu à la position 2 ou α et seulement si cette position est occupée, elle se produit à la position 3 ou β . Une telle orientation de la substitution est déterminée par la stabilité de la formation des complexes σ . La charge positive des complexes σ est répartie sur 3 états limites mésomères lors de la substitution à la position 2 alors qu'elle est répartie sur 2 structures limites mésomères lors de la substitution à la position 3.



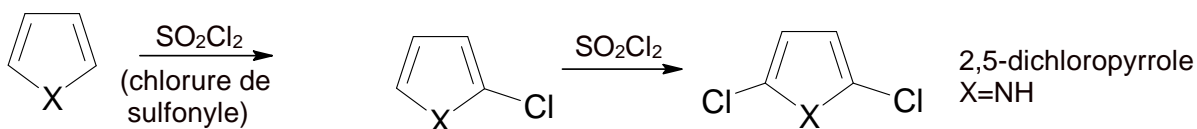
Remarque

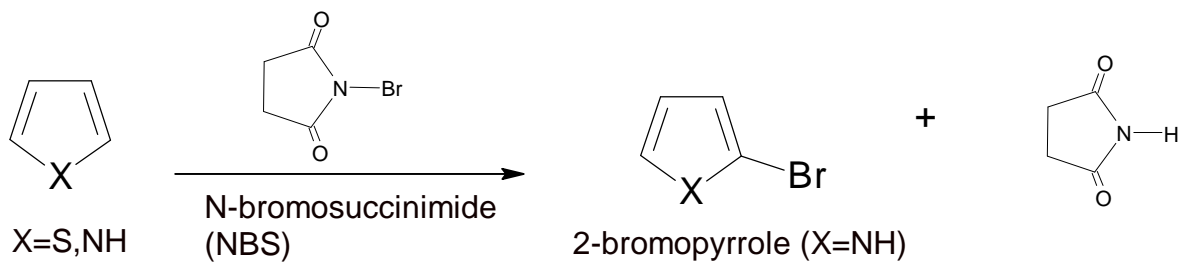
Le thiophène réagit plus lentement que le furane mais toujours plus vite que le benzène aux substitutions électrophiles. Le pyrrole réagit environ 10^5 fois plus vite que le benzène bien que son énergie de résonance (100kJ/mole) est plus grande que celle du furane (environ 96 kJ/mole) est pour cela il devrait réagir plus lentement. Ceci peut être expliqué par le fait que l'énergie de formation du complexe σ du pyrrole est inférieure à celle du furane.

- halogénéation

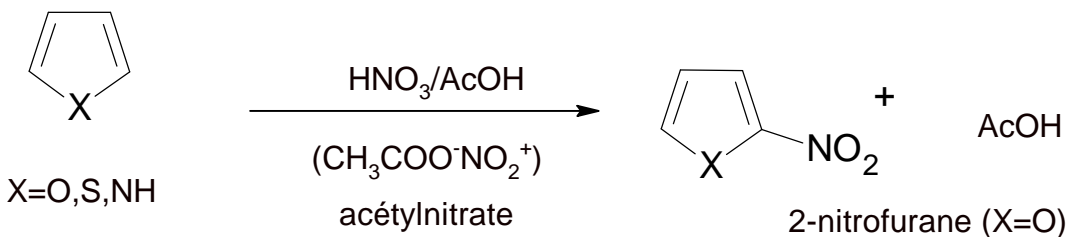


X=O,NH



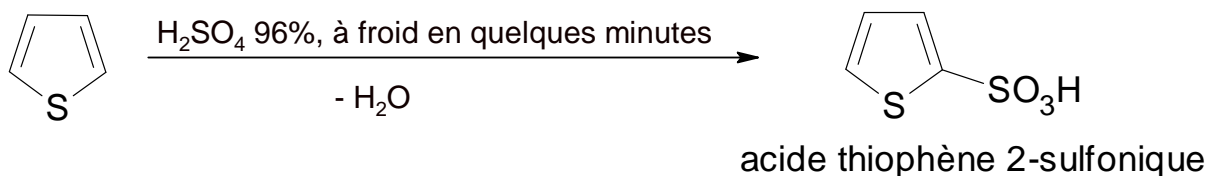
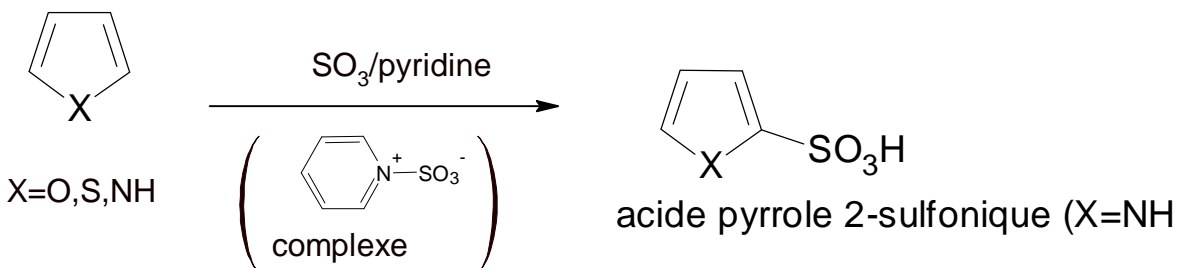


- Nitration

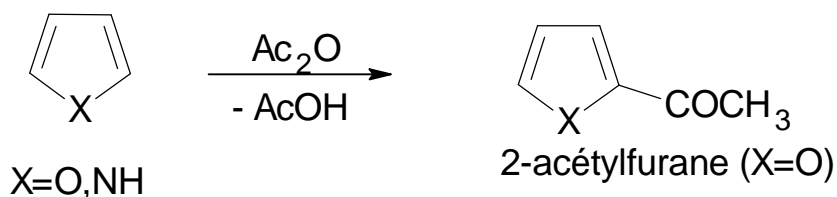
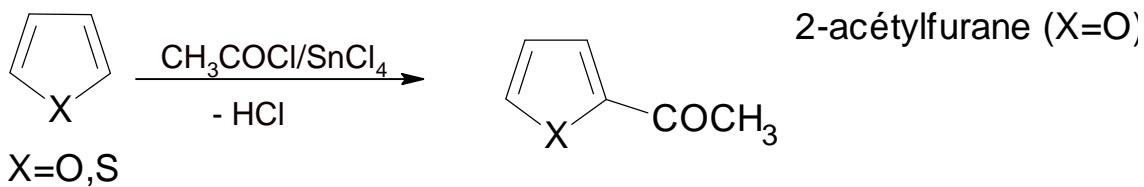


- Sulfonation

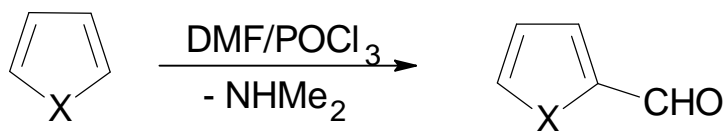
(Conditions beaucoup moins acides)



- Acylation (selon Friedel-Crafts)



- Formylation de Vilsmeier-Haack



X=O,S,NH

pyrrole-2-carbaldéhyde (X=NH)

Mécanisme

