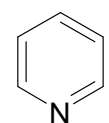
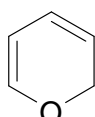


8. Hétérocycles à six membres avec un hétéroatome.

Ces hétérocycles sont la pyridine, le pyranne ou oxine et le thiopyranne ou thiine.

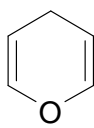


pyridine

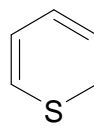


2H-

pyranne ou oxine

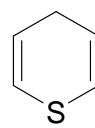


4H-



2H-

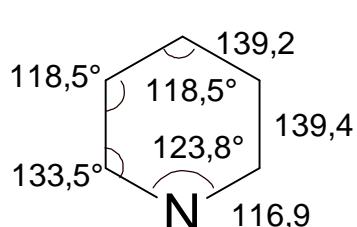
thiopyranne ou thiine



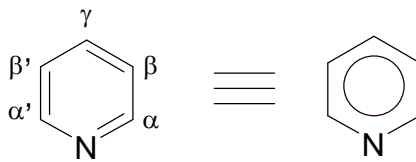
4H-

Parmi ces hétérocycles seule la pyridine est un hétérocycle aromatique.

8.1. La pyridine



le benzène : C-C = 139,7 pm et $\widehat{C-C-C} = 120^\circ$



Le doublet d'électrons libre de l'atome d'azote ne participe pas à la formation du sextet électronique : 6 électrons π . De ce fait la pyridine est un hétéroaromatique pauvre en électrons π .

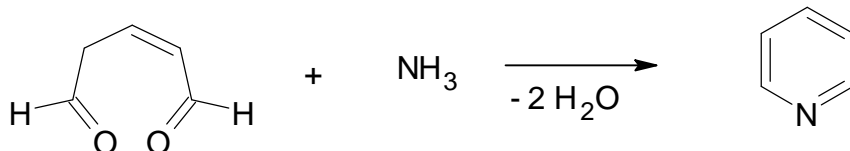
Propriétés physiques

Elle se rencontre dans le goudron de houille. La pyridine est un liquide incolore avec une odeur d'amine désagréable. $t_{eb} = 115^\circ\text{C}$ et elle est soluble dans l'eau en toutes proportions. La pyridine est toxique ; l'inhalation de ses vapeurs peuvent causer des dommages du système nerveux. C'est une base faible.

Préparation

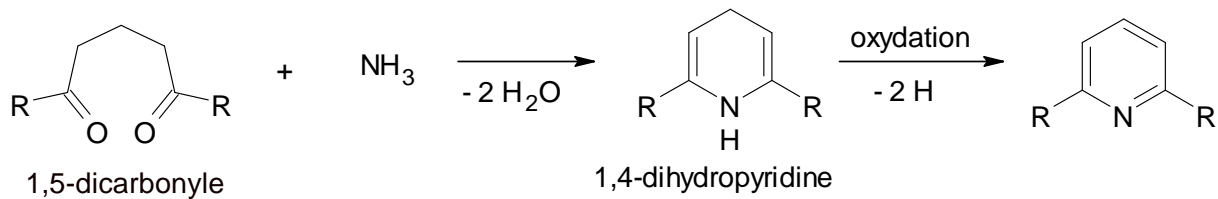
Il existe plusieurs procédés de synthèse de la pyridine.

a)



pent-2-en-1,5-dial

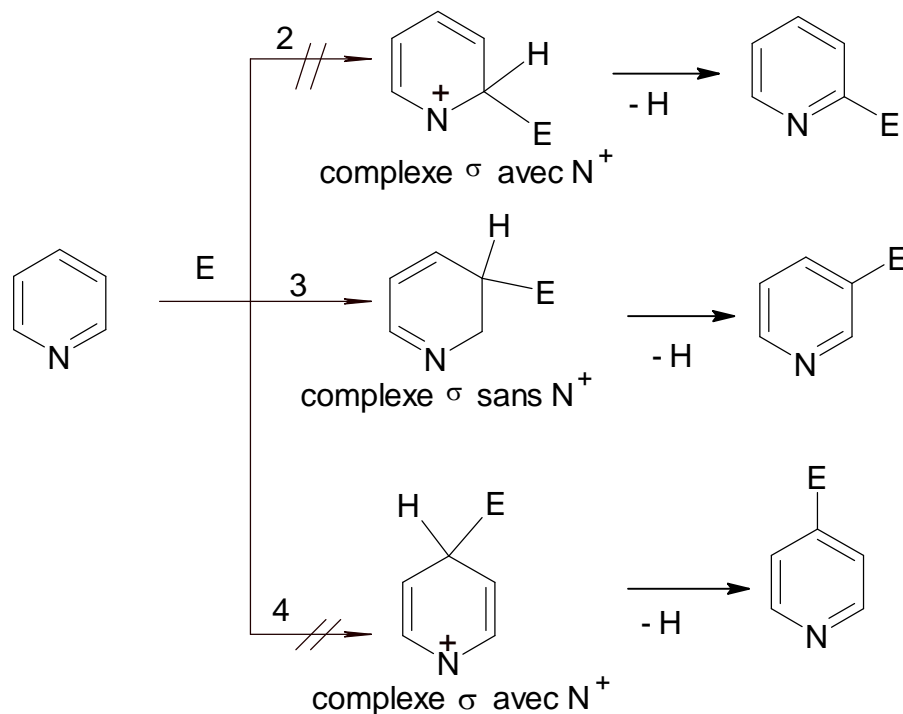
b)



Propriétés chimiques

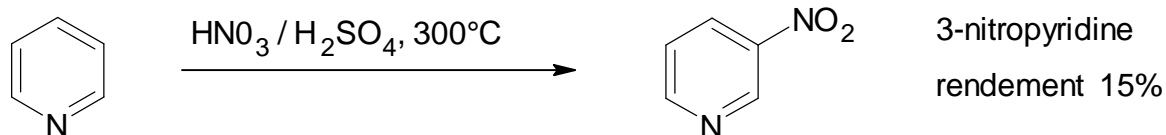
Réaction de substitution électrophile

La pyridine est très peu réactive avec les électrophiles. L'atome d'azote appauvrit le noyau en densité électronique vu qu'il est plus électroégatif que l'atome de carbone. Les substitutions exigent des conditions drastiques et ont lieu exclusivement en position 3.

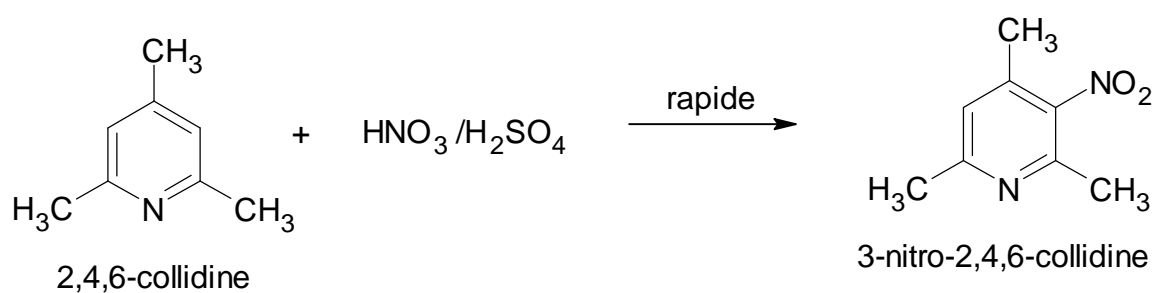
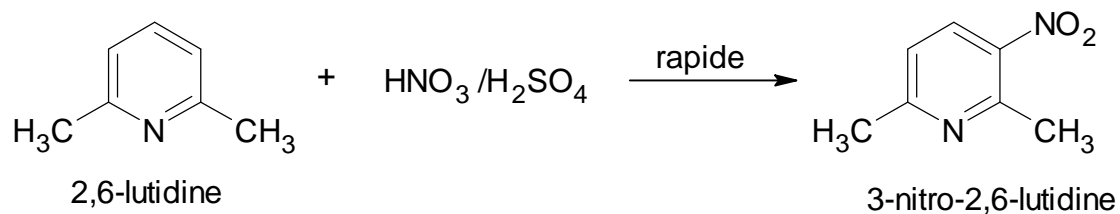
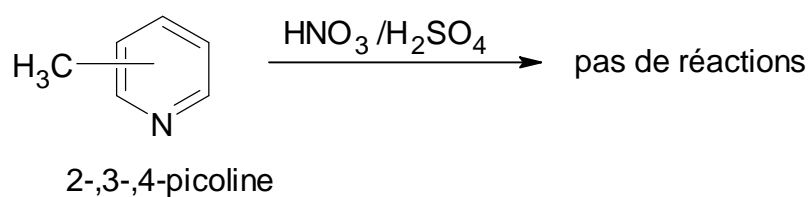


le complexe σ sans N^+ est le plus stable

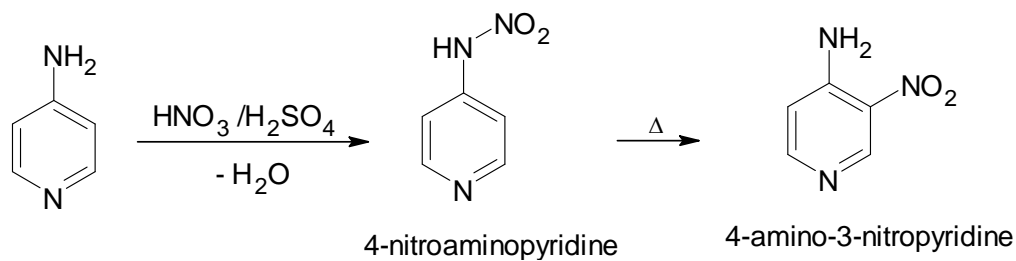
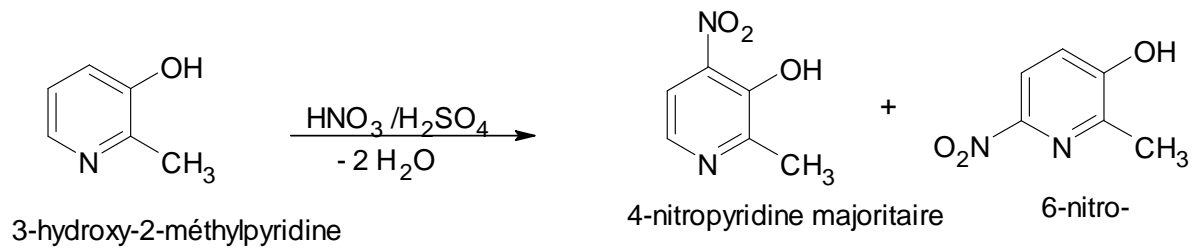
. Nitration



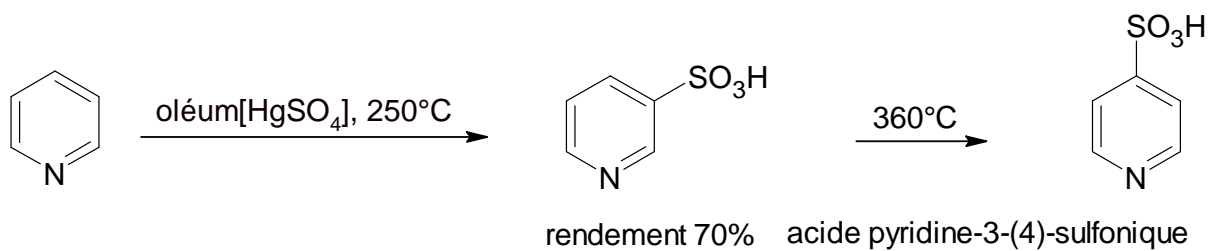
Pour activer la pyridine il faut plus d'un groupement alkyle.



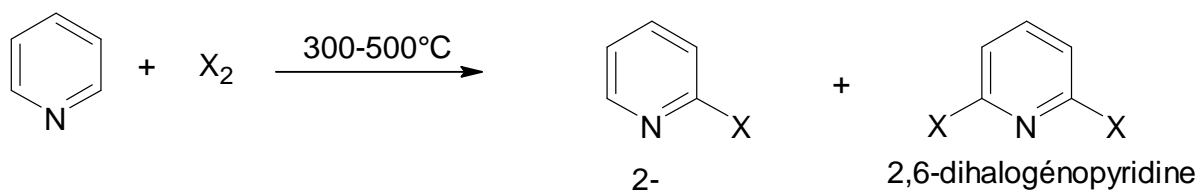
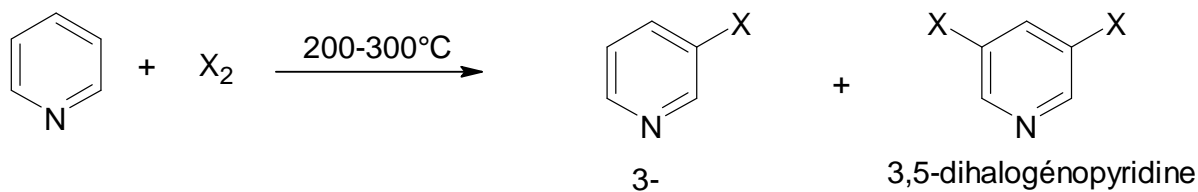
Particularités



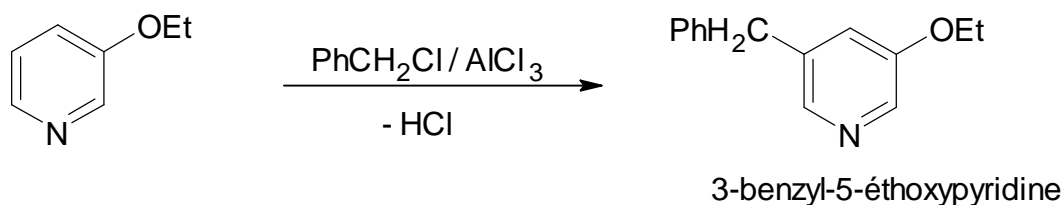
. Sulfonation



. Halogénéation

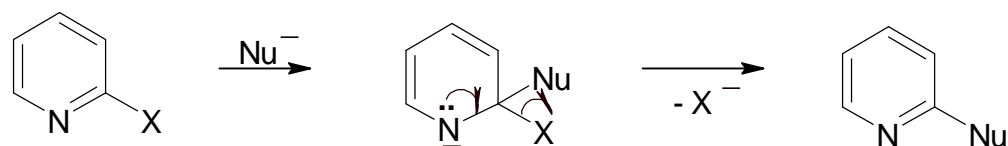


L'alkylation de la pyridine suivant la réaction de Friedel-Crafts ne se déroule pas. Mais la pyridine activée par un groupement éthoxy (OEt) peut être alkylé.



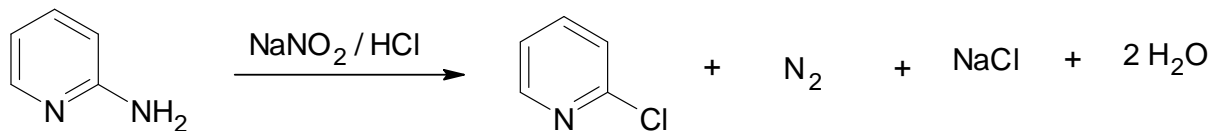
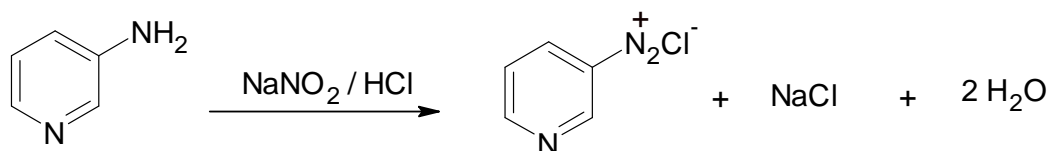
Réactions de substitution nucléophile

La pyridine pauvre en électrons π réagit plus rapidement avec les nucléophiles que le benzène. La substitution a lieu à la position 2 et 4 ;



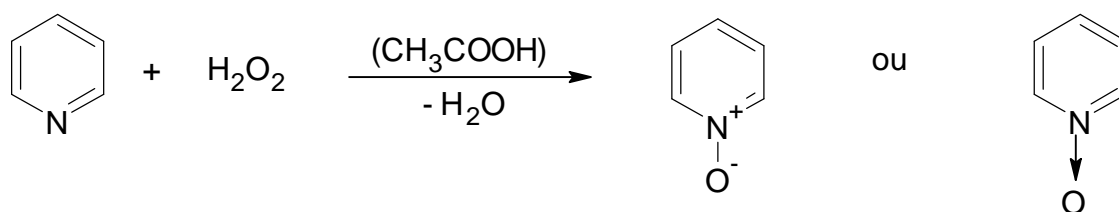
X= H, Halogène; Nu= NH_2^- , OH^- , RO^- , RLi

Réactions de Tchitchibabine

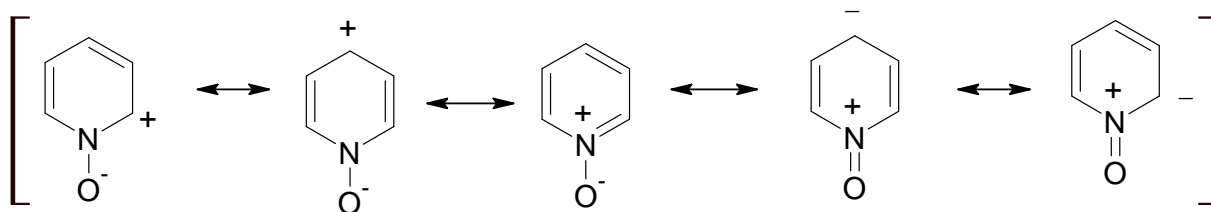


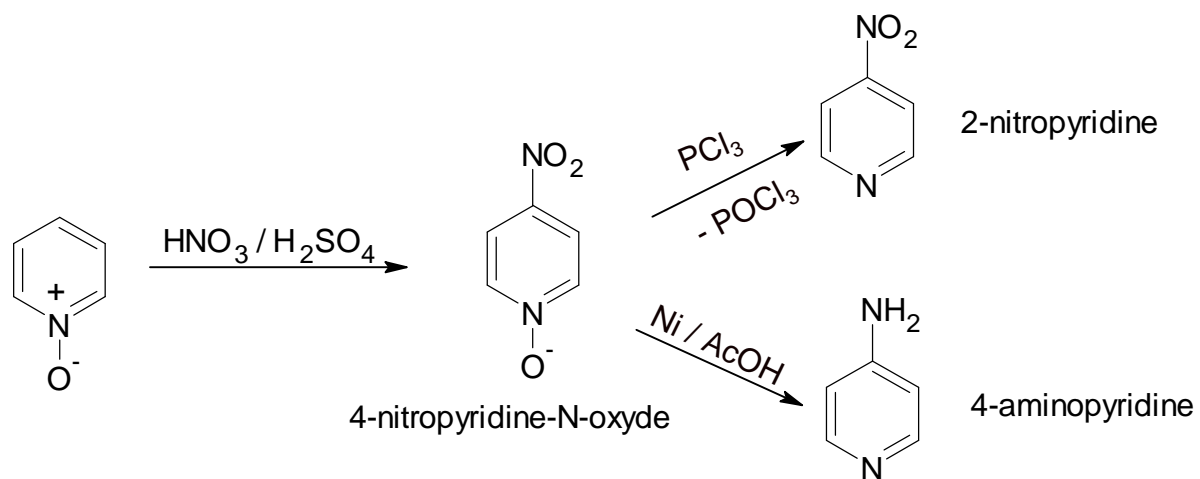
Réactions de pyridine-N-oxyde

Par traitement de la pyridine avec des peroxydes ou tout simplement avec l'eau oxygénée dans l'acide acétique il se forme la pyridine-N-oxyde.



La pyridine-N-oxyde est aussi attaquée par les nucléophiles aux positions 2 et 4 mais à l'inverse de la pyridine les substitutions électrophiles ont lieu à la position 4 et encore plus facilement.





Remarque

4-nitro- et 4-aminopyridines ne peuvent pas être obtenues directement à partir de la pyridine.