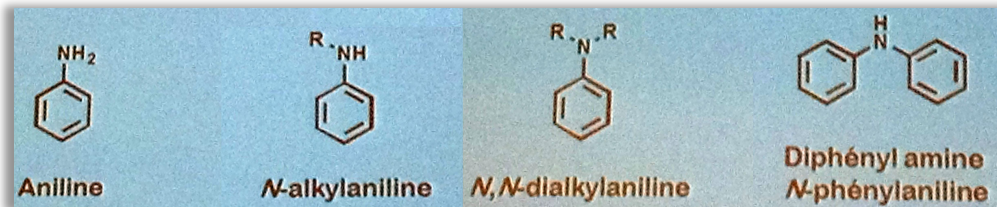


LES AMINES AROMATIQUES

I. Définition

Tous dérivés du benzène substitué directement par une **fonction amine** (= groupement amino)

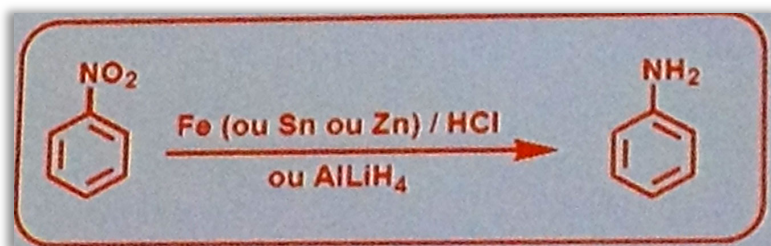


II. Préparation

A. Réduction des dérivés nitrés

Ces dérivés peuvent être détruits par :

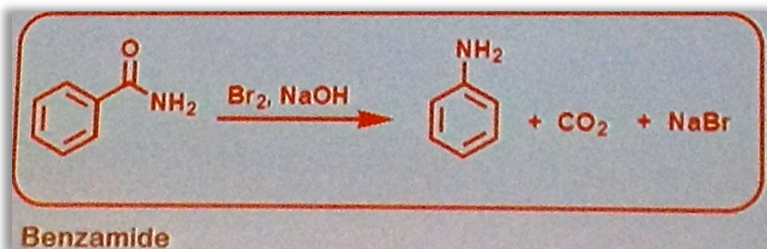
- ↳ L'utilisation **d'un métal** dans un **milieu acide**
- ↳ **Un réducteur fort**, donnant des hydrures (H^-) $\rightarrow LiAlH_4$



On obtient **l'aniline**

B. Dégradation d'HOFFMAN = dégradation des amides

Réaction d'un dérivé de type amide en présence de dibrome et de soude

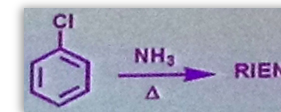


Il faut retenir qu'il y a **perte d'un chaînon carboné**, retrouvé au niveau du CO_2

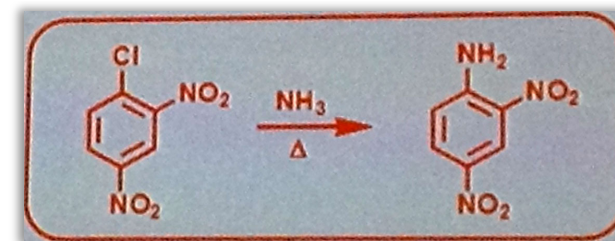
On obtient également **l'aniline**.

C. Amination des halogénures d'aryle

La S_NAr est **difficile** : chlorobenzène + ammoniac + chauffage \rightarrow **RIEN**

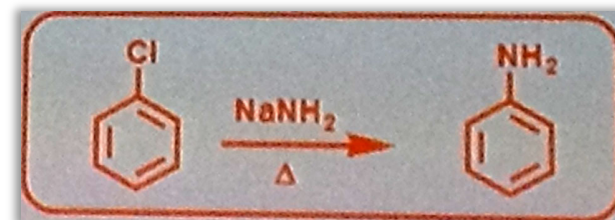


1. Utilisation d'atome d'halogène activé



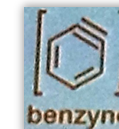
Il faut **activer le chlorobenzène** pour permettre la S_NAr . Un fois activé, la réaction se fait.

2. Utilisation de base forte avec chauffage

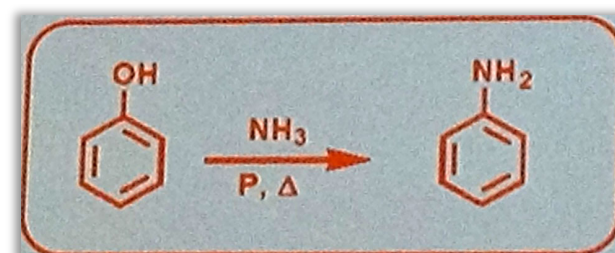


On **peut également utiliser** une base forte et du chauffage pour avoir une réaction d'**addition-élimination**.

On passe par un intermédiaire réactionnel : le **benzyne**



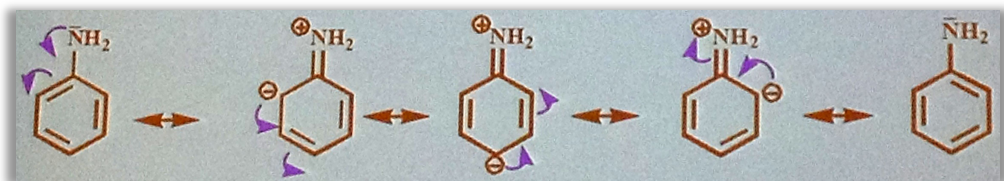
D. Amination des phénols



C'est une S_NAr : on forme de **l'aniline** à partir de phénol. Les conditions de réaction sont dures.

III. Réactivité

A. Structure électronique



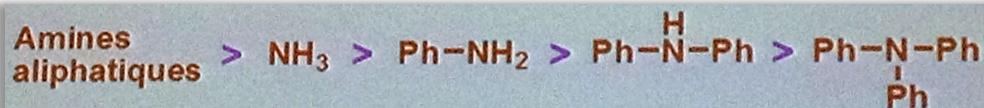
Les **effets électroniques** sont les mêmes que ceux du phénol : **+M et -I**.

Les **substituants** seront donc préférentiellement en position ortho/para (charge – → mésomérie)

B. Basicité

Amine plus basique que le **Phénol** → sa **capacité à capter les protons** est plus forte.

Les **amines aromatiques** sont moins basiques que les **aliphatiques** et que **l'ammoniac** car le doublet de l'azote aromatique est délocalisé dans le cycle (donc moins disponible)

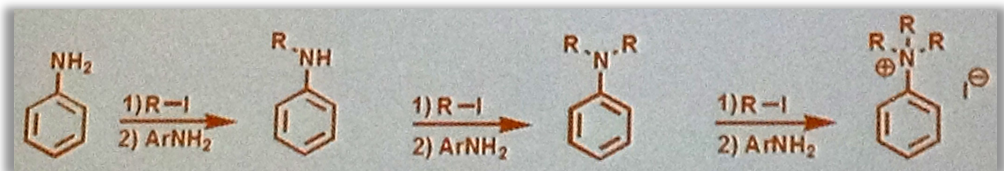


IV. Propriétés chimiques

A. Nucléophilie de l'atome d'azote

1. Réaction d'alkylation

La réaction est de type S_{N} : l'**aniline** est nucléophile, l'**iode** est nucléofuge → on lie R

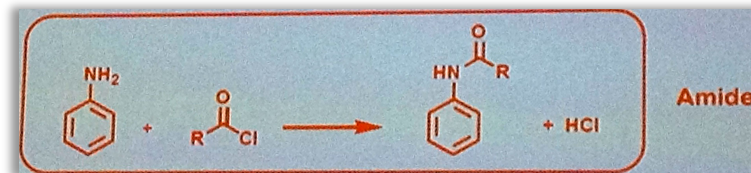


Selon le nombre d'iodoalcane, le **nombre d'alkylation augmente**

On obtient un **iodure d'ammonium** après trialkylation.

2. Réaction d'acylation (amidification)

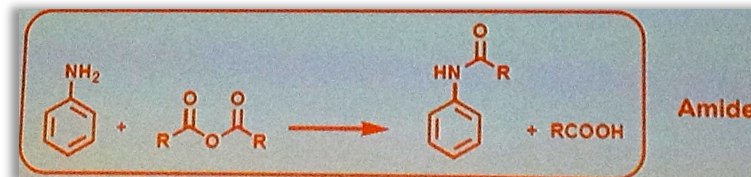
➤ **Aniline + Chlorure d'acide** → formation d'un **Amide**



D'abord une S_{N} , puis une **réaction acido-basique**.

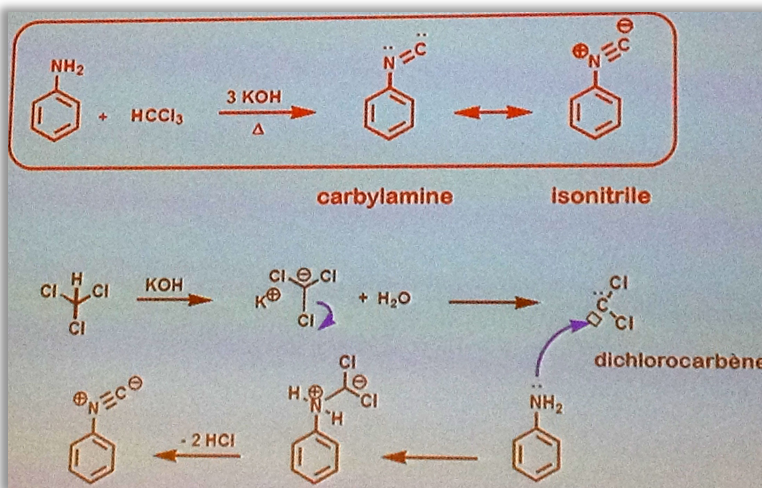
Cette réaction est valable pour les amines aromatiques et aliphatiques, elle **peut être répétée** pour avoir une **amine tertiaire**, voir même former un **ammonium**.

➤ **Aniline + Anhydride** → formation d'un **Amide**



3. Formation de carbylamine

Aniline + Chloroforme + 3éq de Potasse (KOH) + Chauffage → formation de **carbylamine**.
Par mésomérie, le carbylamine peut donner **l'isonitrile**.



➤ **Mécanisme (complexe)**

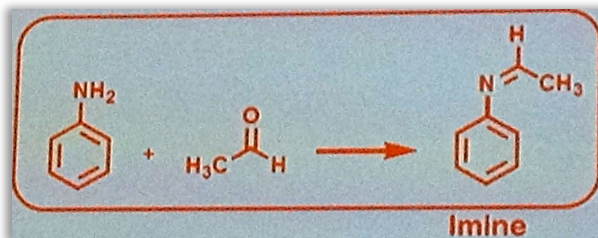
☞ En milieu basique, le chloroforme est déprotoné → formation d'un **carbène**

☞ Lacune du carbène attaquée par le DNL de l'aniline → création d'une **liaison C-N** et les **2 Cl partent** → formation de **l'isonitrile**.

4. Condensation avec aldéhydes (composés carbonylés)

Cette condensation fonctionne pour les amines aliphatiques et aromatiques.

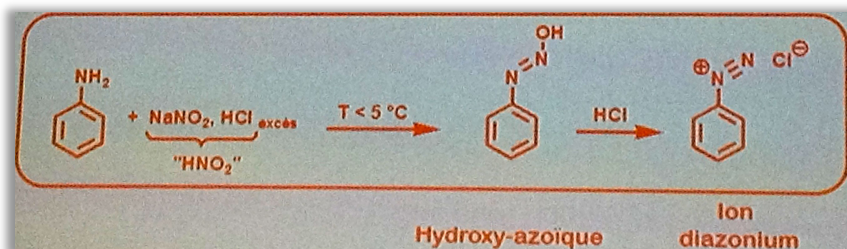
L'élimination d'une molécule d' H_2O permet la formation d'un **dérivé de type imine** (= base de Schiff)



5. Réaction de diazotation

La réaction entre l'aniline et l'acide nitreux (HNO_2) va former l'hydroxyazoïque.

Puis, dans des conditions d'acidité, on forme l'ion nitrozonium (l'acidité brisera la liaison de l'alcool).

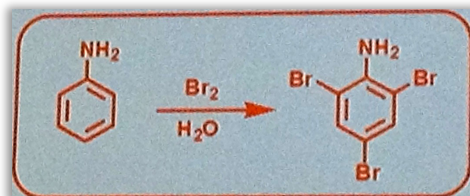


B. Réactions propres au noyau aromatique

1. Substitutions électrophiles (S_E) communes à tous les aromatiques

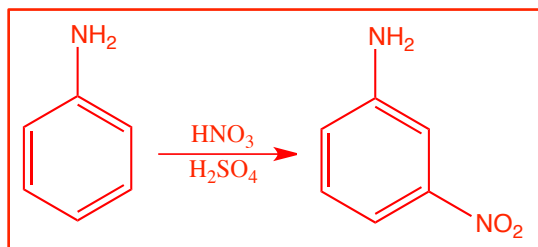
a. Bromation

Formation d'un **dérivé tribromé**, en ortho et para.



b. Nitration

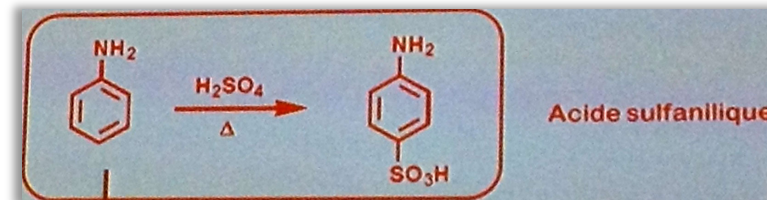
Milieu acide ($HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+$ = électrophile) \rightarrow on passe donc par un intermédiaire ammonium qui est **méta orienteur** (et non ortho/para). **Donc substitution d'un nitro en méta !**



c. Sulfonation

Le bilan global est une S_E classique :

- ☞ l'amine (base) va subir l'action de l'acide sulfurique
- ☞ il y a réarrangement et formation de l'acide sulfamique
- ☞ puis transposition (seul le bilan est à retenir)

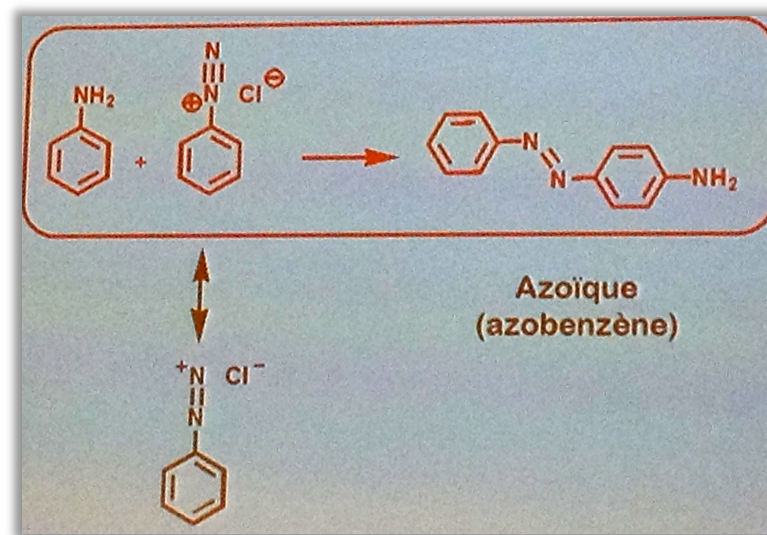


2. Substitutions électrophiles (S_E) communes aux noyaux activés

a. Diazoïques ou sels de diazonium (copulation)

La forme limite du diazoïque (ou du diazonium chargé +) va réagir avec l'aniline.

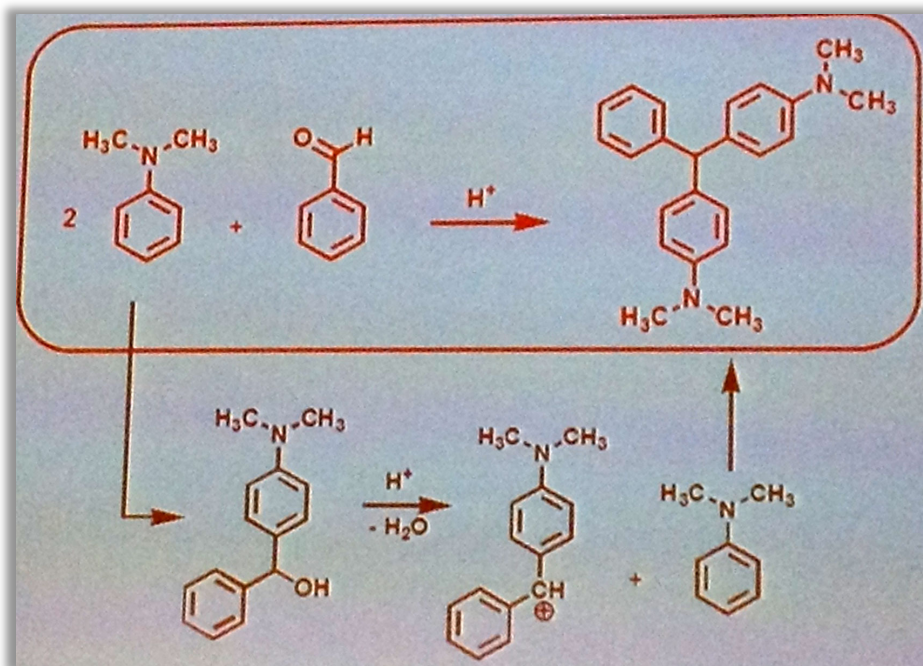
La S_E est très orientée en para, dû à la gêne stérique \rightarrow formation d'un **azoïque**



Cette réaction se fait avec un **excès d'aniline**, et en **milieu légèrement acide** : pas trop pour ne pas passer sous la forme ammonium, mais un peu pour que ce soit le cycle qui attaque et pas directement l'amine

b. Aldéhydes

Réaction de S_E en *para* (*gêne stérique*).



Le **C du carbonyle de l'aldéhyde** est électropositif (= électrophile). Il va réagir par un **mécanisme de S_E** sur la position para de l'aniline pour **former ce cycle dérivé par S_E**

Comme vu avec le phénol, le travail en milieu acide va protoner l'alcool et former un **carbocation électrophile** qui peut réagir avec un 2^{ème} équivalent d'amine, toujours via une **S_E en para** pour former le dérivé.

C. Réaction d'oxydation