

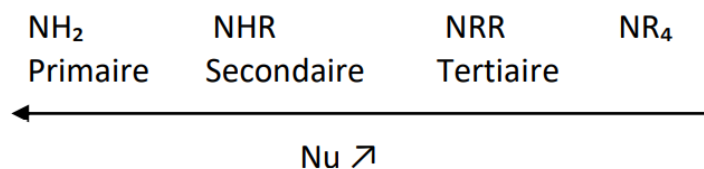
## LES AMINES AROMATIQUES

### I. DEFINITION ET REACTIVITE

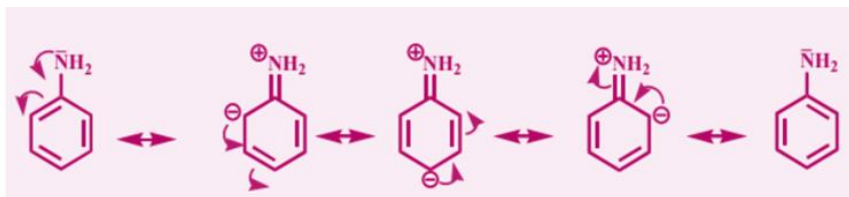
*Def = tout dérivé du benzène substitué par une fonction amine*

- Ce sont des très bon nucléophiles et de très bonnes bases +++

La nucléophilie augmente dans cette direction :

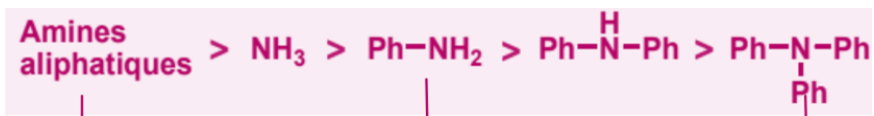


Moins elle est substituée, plus le doublet est disponible et donc plus l'amine est nucléophile basique. ++



- Groupement amino **M+** (donneur d'électrons) et **I-** (accepteur d'électrons)
- Aromatique activé, riche en électrons : **activation de la SE**
- SE en position **Ortho/Para**
- Réactivité **similaire aux phénols**

En termes de basicité :



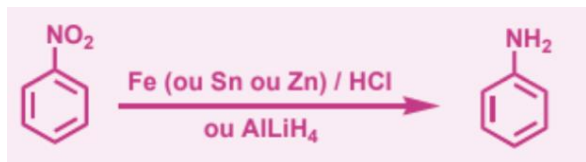
Les amines aromatiques sont moins basiques que les amines aliphatiques et que l'ammoniac.

- Moins une amine est encombrée, plus elle est nucléophile et basique
- Les amines sont plus basiques et plus nucléophiles que les hydroxyles



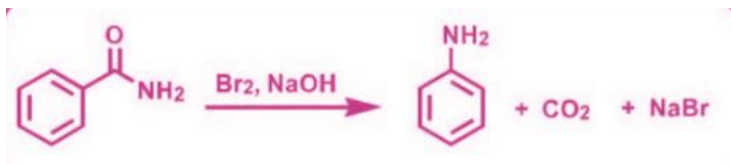
## I. PREPARATIONS

### A) REDUCTION DES DERIVES NITRES



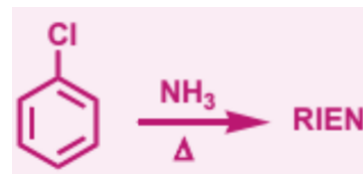
- C'est une **réduction** donc on va ajouter des **hydrogènes**
- Ici on réduit un dérivé nitré, donc on transforme un groupement **nitro** en groupement **amino**
- On peut utiliser soit du HCl avec des métaux réducteurs pour donner des hydrogènes **OU**  $\text{AlLiH}_4$  qui sont des donneurs d'hydrures

### B) DEGRADATION D'HOFFMANN



- C'est une réaction de **réarrangement** par migration du groupement amine
- Besoin de **dibrome** et de **base forte**

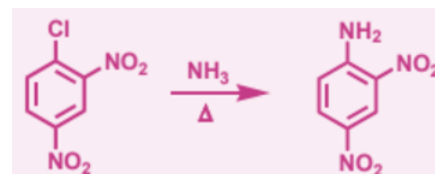
## C) AMINATION DES HALOGENURES D'ARYLES



Si on le fait directement sur un chlorobenzène **il ne se passe rien** même en chauffant, car le cycle n'est pas assez activé et le carbone n'est pas assez électrophile pour recevoir l'addition de l'amine

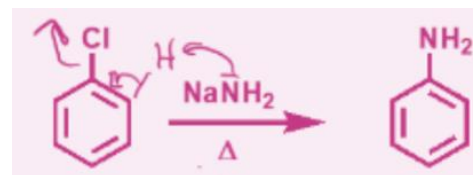
Deux résolutions possibles à ce problème :

1)



- Il faut un **atome d'halogène activé** : le chlorobenzène doit porter des **groupements électro attracteur en ortho ou para**
- C'est une **SNAR** : addition du nucléophile et élimination du groupement partant

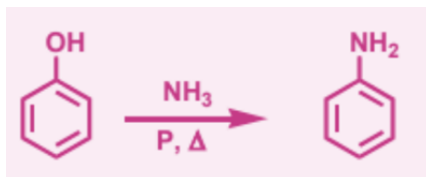
2)



- Besoin d'une **base forte** et de **chauffage**
- C'est une **élimination-addition** : on passe par un intermédiaire **benzyne** : le  $\text{NH}_2$  très nucléophile vient s'additionner sur le carbone adjacent de la triple liaison



## D) AMINATION DES PHENOLS = REACTION DE BUCHERER



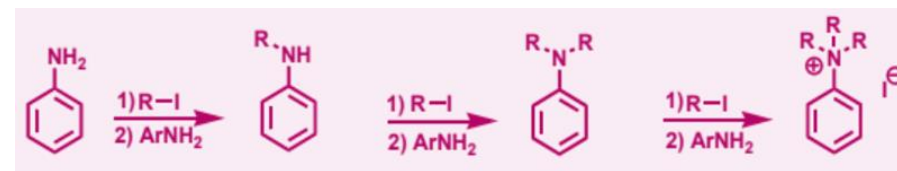
- Milieu **acide**
- Il faut chauffer et augmenter la pression car l'hydroxyle est un mauvais groupement partant
- C'est une **SNAR**

## II. LES PROPRIETES CHIMIQUES

- ➔ Nucléophilie sur l'atome d'azote (l'azote est + nucléophile que l'oxygène)
- ➔ Réactions propres au noyau aromatique :
  - SE communes à tous les aromatiques
  - SE propres au noyau activé
- ➔ Oxydations
- ➔ Réductions

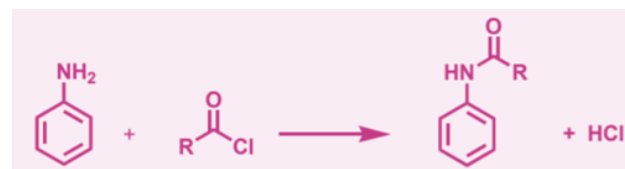
## A) LA NUCLEOPHILIE DE L'ATOME D'AZOTE

## 1. REACTION D'ALKYLATION



- **SN** classique : 1 ou 2 selon l'encombrement du dérivé halogéné
- Le R est  $\delta^+$  et I est  $\delta^-$  donc comme N est nucléophile, R s'additionne sur N.
- On peut arriver jusqu'à l'amine quaternaire
- Si on veut s'arrêter à l'amine primaire, il faudra utiliser l'aniline en gros excès et ne pas utiliser beaucoup d'équivalent de dérivé halogéné
- **L'aniline sert de solvant et de base**
- **Plus facile que sur un phénol car amine + nucléophile**

## 2. ACYLATION = AMIDIFICATION



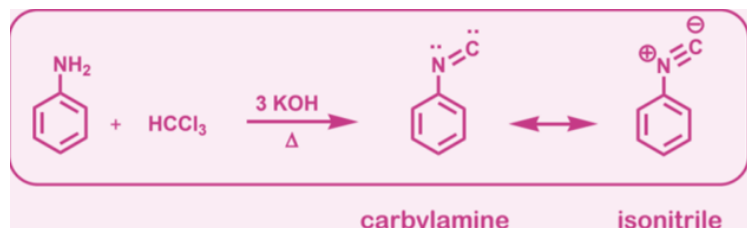
- C'est une **SN : addition puis élimination**
- On additionne un groupement amine pour donner une **amide**



- Utilisation de **l'anhydride acide** à la place du chlorure d'acyle
- **SN : addition puis élimination**
- Obtention d'une **amide** + un **acide carboxylique**



### 3. FORMATION DE CARBYLAMINE = FORMYLATION DE REIMER TIEMMAN CHEZ LES PHENOLS



- Aniline + chloroforme + 3eq d'hydroxyde de potassium en chauffant
- La base forte et le chloroforme permettent de générer le carbène

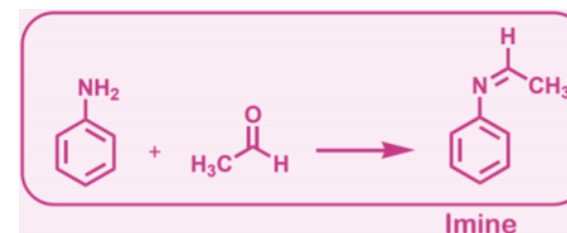
Phénol → carbène additionné au niveau du cycle

Aniline → carbène additionné sur l'azote

Pourquoi ?

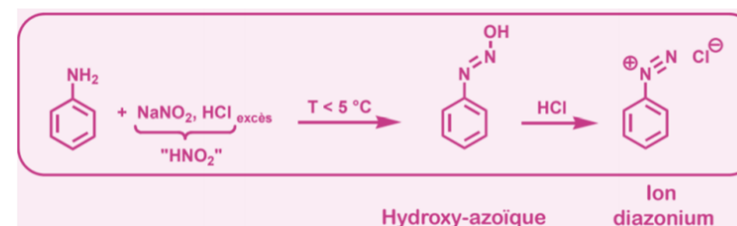
L'amine est plus nucléophile que le phénol. Pour le phénol c'était le cycle aromatique qui était plus nucléophile et donc il y avait délocalisation de la charge – du phénate dans le cycle pour qu'il aille chercher ce carbène.

### 4. CONDENSATION AVEC LES ALDEHYDES



- Addition nucléophile
- Intermédiaire **hémiaminal** instable
- Formation d'un **imine secondaire** = **base de schiff**

### 5. REACTION DE DIAZOTATION



- On utilise **une aniline** et on utilise ce **nitrite de sodium** en présence d'**HCl** : formation **d'ion nitrosonium** : très électrophile dont addition sur l'aniline qui est très nucléophile
- Les sels de diazonium se dégradent facilement à température ambiante lorsqu'ils sont également en présence d'eau : il faut donc que la réaction ait lieu **sans eau** et **à froid** pour éviter l'élimination de N2.

Phénol → sur le cycle

Aniline → sur l'azote

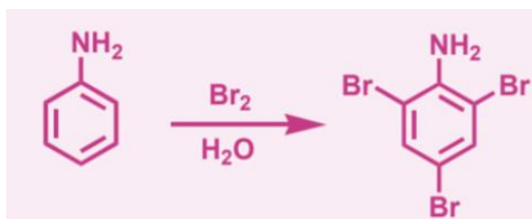


## B) SE COMMUNES A TOUS LES AROMATIQUES

Les anilines sont des **noyaux activés**, encore plus que les noyaux des phénols parce que le **doublet de l'amine est encore plus disponible que celui de l'oxygène**.

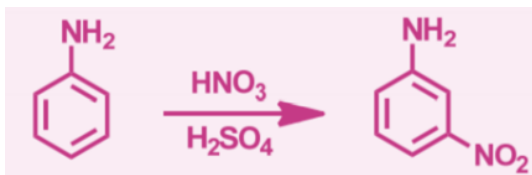
Cela augmente la densité électronique du noyau. Ce noyau étant plus activé, il est **plus favorable aux substitutions électrophiles aromatiques** (SEAr). Ces substitutions électrophiles aromatiques seront encore **plus faciles et rapides**.

### 1. BROMATION



- L'aniline est tellement réactive **qu'on va pas pouvoir s'arrêter à la monosubstitution**. On va directement aller à la **tribromation**.
- Pour arriver à la tribromation, on utilise de l'eau : une fois le produit tribromé, le composé est insoluble dans l'eau et précipite ce qui stoppe la réaction.

### 2. NITRATION



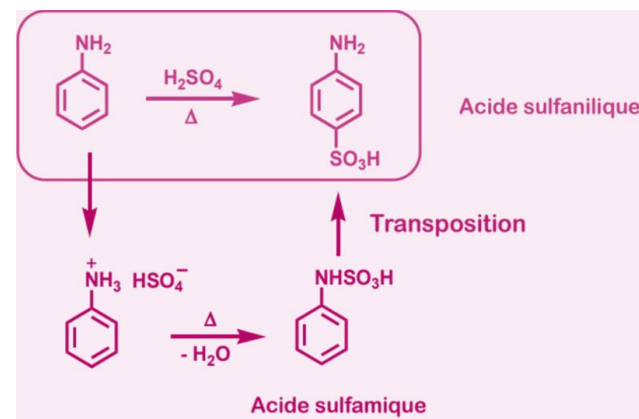
- A partir de se mélange **d'acide nitrique et d'acide sulfurique**, on génère in situ des **ions nitronium** qui vont nous permettre d'introduire un **groupement nitro**.
- A partir de l'aniline, on aura aussi l'introduction d'un **groupement nitro en méta** pourtant l'aniline a une action ortho et para orientateur. ++++

*Pourquoi ? ++*

En milieu acide fort, on a la **formation d'un ammonium**. En présence de l'ion nitronium, l'ammonium va avoir un effet **méta orientateur** et nous conduit à la génération de **l'amine substituée en position méta**.

Si on veut éviter d'avoir la forme méta, la stratégie est **de protéger l'amine** par un groupement protecteur (groupement acétyle) → on aura un groupement nitro en **ortho/para**

### 3. SULFONATION



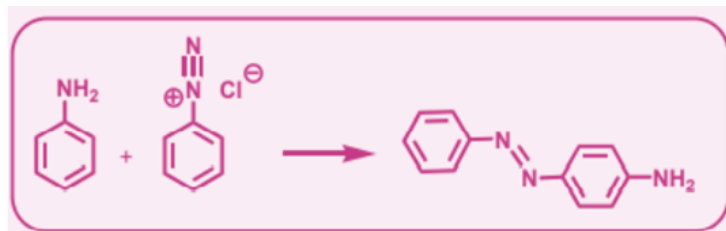
- Il faut **chauffer** pour avoir la **substitution en para par un réarrangement**



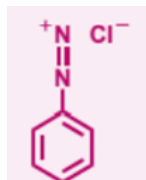
seconde molécule d'amine aromatique peut se servir de ce carbocation comme électrophile pour s'additionner. Et on arrive à cette di-amine aromatique.

## C) SE PROPRES AUX NOYAUX ACTIVES

### 1. COPULATION DES DIAZOIQUES



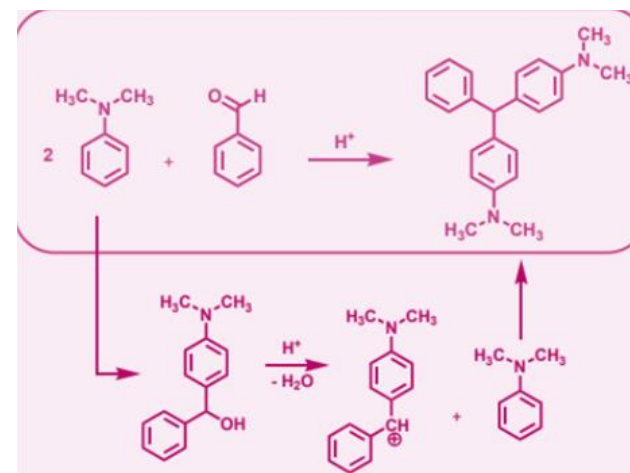
- L'aniline peut aussi réagir avec un composé diazoïque pour former un **azoïque** qui est un **colorant industriel important ++**
- . Dans ces azoïques, la forme limite sels de diazonium est la forme électrophile réactive, la plus réactive des deux



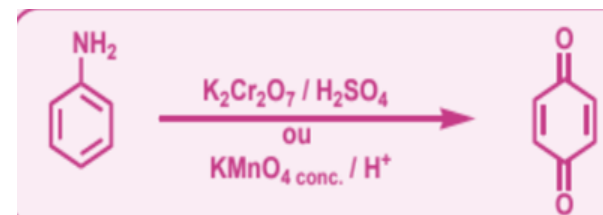
- Ici la position ortho serait trop encombrée donc la copulation avec le sel de diazonium se fait uniquement en position **para**

### 2. CONDENSATION AVEC LES ALDEHYDES

- **SE** uniquement possible avec une **amine tertiaire**
- Le milieu doit être **acide** pour augmenter la charge électrophile sur le carbone de l'aldéhyde (il est protoné)
- On a SE de cette aniline pour introduire un premier aldéhyde. On arrive à un composé. Comme on a cet alcool et qu'on est en milieu acide, l'alcool peut facilement se protomer et entre deux aromatiques, il va y avoir facilement déshydratation. On a à nouveau un carbocation très bon électrophile. Donc une



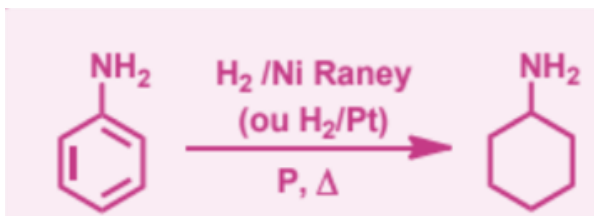
## D) OXYDATION



- On va utiliser **des agents oxydants**, des dérivés qui contiennent beaucoup d'oxygène comme les chrome oxygénés **Cr2O7** et **KMnO4**
- On forme une **quinone = para benzo quinone**
- Réaction **similaire aux phénols**



## E) REDUCTION



- On va éliminer les doubles liaisons de l'aromatique pour avoir un cyclo alcane par ajout d'hydrogènes → cyclohexylamine
- Il faut de la **pression** et de la **température** et un **catalyseur au Nickel**