

Les amines aromatiques

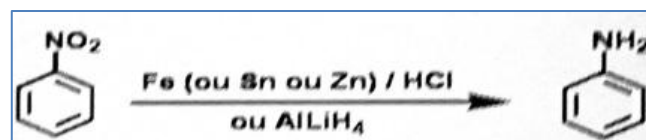
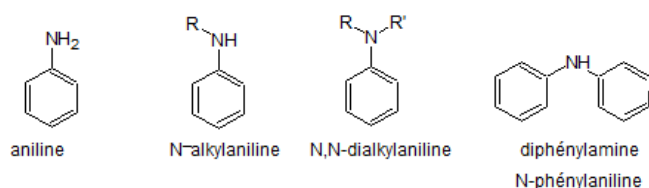
Ce sont tous les dérivés benzéniques portant une fonction amine.

I- Préparation

A- Réduction des dérivés nitrés

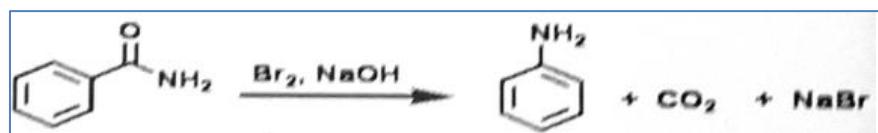
Nitrobenzène + métal (Fe/Sn/Zn) / HCl → aniline

Nitrobenzène + $AlLiH_4$ → aniline

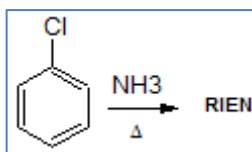


B- Dégradation d'HOFFMAN = dégradation des amides

Cette réaction se fait en milieu basique NaOH.



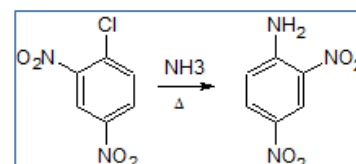
C- Amination des halogénures d'aryle



Le chlorobenzène a besoin d'une activation pour que la Substitution Nucléophile sur Aromatique soit possible.

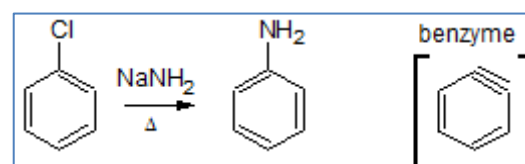
On peut utiliser un halogéné activé pour un mécanisme S_NAr .

Par exemple le groupement nitro permet d'activer l'halogène pour permettre la S_NAr .

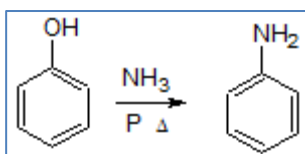


On peut utiliser une base forte et un chauffage

pour passer par un mécanisme élimination/ addition. La base arrache le proton en ORTHO, on libère Cl, ce qui forme le **benzène** puis il y a addition de l'amine en ISPO (ou ortho).



D- Amination des phénols



On passe par un mécanisme S_NAr , ici on a l'ammoniac qui sous chauffage et pression se fixe au phénol avec libération d' H_2O .

II- Réactivité

L'AMINE est mésomère donneur +M et inductif attracteur -I. La délocalisation du doublet de l'amine sur le cycle aromatique l'active, il est enrichi en électrons, ce qui active la SE. La SE est orientée en ORTHO/ PARA par l'effet mésomère donneur.

Les amines aromatiques sont MOINS BASIQUES que les amines aliphatiques et l'ammoniac, elles captent moins facilement les protons. Cela est dû au caractère conjugué, délocalisé de son doublet.

Amines aliphatiques > NH₃ > Ph-NH₂ > Ph-NH-Ph > Ph-NPh-Ph

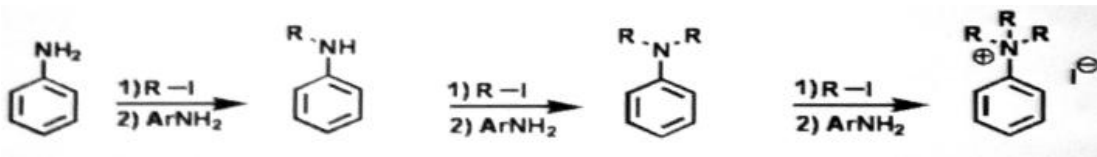
L'effet inductif donneur des alkyles augmente la basicité.

III- Propriétés chimiques

A- Propriété nucléophile de l'azote

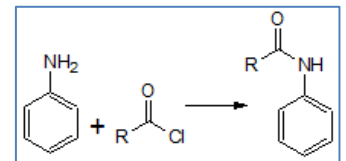
- Alkylation

Selon le nombre d'équivalent d'iodoalcane on a une mono-, une di-, une trialkylation de l'aniline. Après une trialkylation on obtient un iodure d'ammonium.

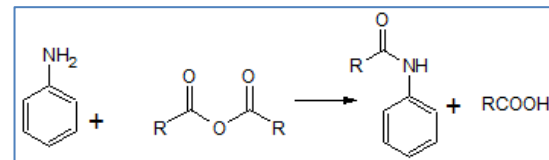


- Acylation

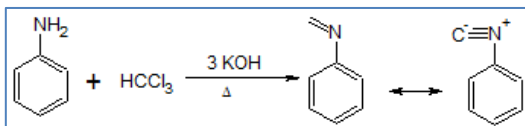
On peut passer par un chlorure d'acide le doublet du N attaque le carbone δ+ avec expulsion du Cl- puis formation du HCl et de l'amide.



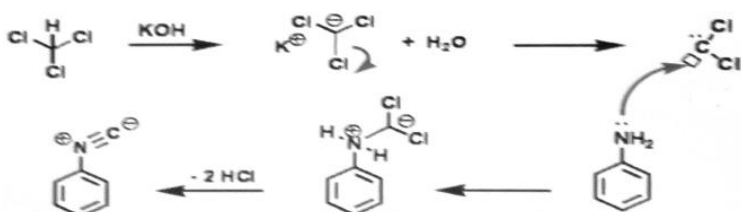
On peut passer par un anhydride selon le même mécanisme et on libère RCOOH.



- Formation de carbylamine

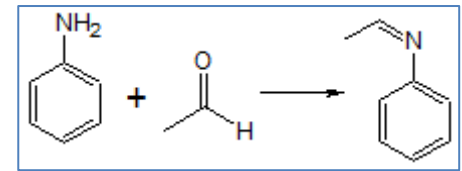


Le carbylamine Ph-N=C a pour forme mésomère isonitrile Ph-NC-, l'isonitrile est lié au benzène par le N tandis que le benzonitrile à son nitrile lié par le C. Mécanisme :



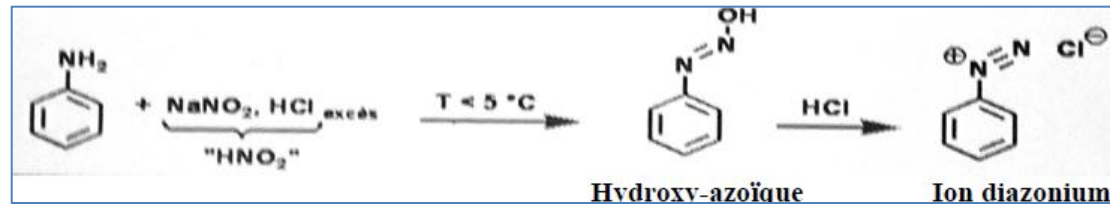
- **Condensation avec les aldéhydes**

Le doublet du N attaque le C du carbonyle, on forme l'ammonium, il y a transfert du proton de NH₂⁺ vers O⁻, on forme à l'alcool. Le doublet de NH on forme N=C avec libération d'H₂O, on forme des composés stéréochimiques Z et E.



- **Réaction de diazotation**

On forme l'acide nitreux HNO₂ à partir du nitrite NaNO₂ et HCl. C'est HNO₂ qui

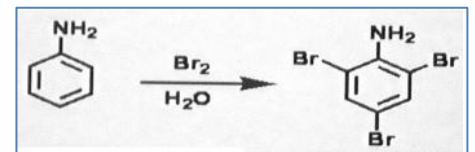


réagit avec l'aniline. Cette réaction se fait à T °C < 5 °C. L'acide chloridrique permet de former l'ion diazonium et de libérer H₂O.

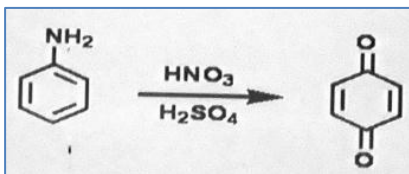
B- Réactions propres au noyau aromatique

- **Bromation**

Cette réaction est utilisée pour effectuer le dosage de l'aniline dans l'eau. L'aniline subit une tribromation car elle est très réactive, la polysubstitution se fait spontanément.



- **Nitration**



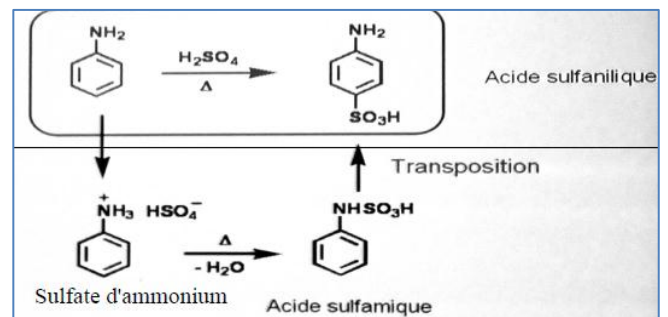
La nitration de l'aniline est impossible.

HNO₃ joue le rôle d'oxydant et non de nitrant. On a donc une oxydation de l'aniline en quinone.

- **Sulfonation**

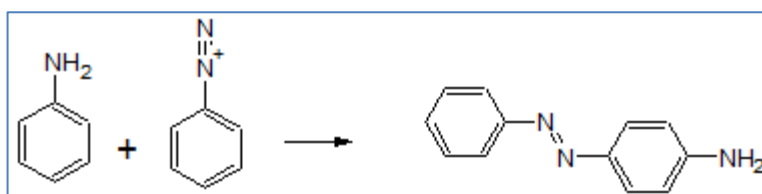
L'acide sulfonique se fixe en para de l'amine.

On protone l'amine, on chauffe pour lier NH à SO₃H en libérant H₂O, puis on a une transposition de HSO₃ en para.



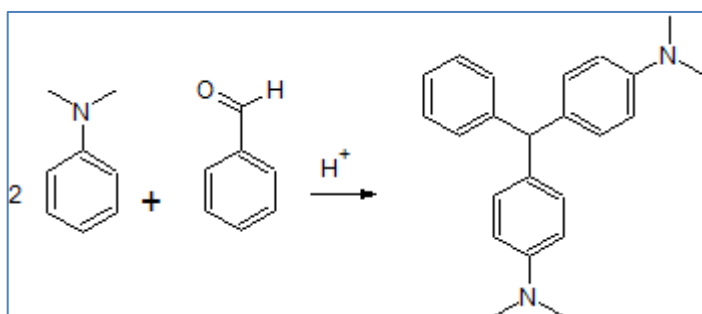
- Substitutions électrophiles propres aux noyaux activés.

DIAZOIQUES OU SELS DE DIAZONIUM



On forme l'azobenzène ou azoïque.

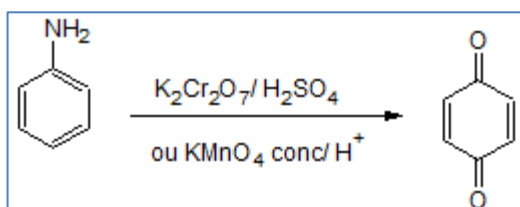
ALDEHYDES



On fixe d'abord le carbone du benzaldéhyde en para du N,N-diméthylaniline, car H^+ se fixe sur O ce qui augmente l'électrophilie du carbonyle, on obtient un alcool. Puis on a une protonation de l'alcool par H^+ , on libère H_2O , on forme un carbocation puis SE en

para du 2^{ème} diméthylaniline sur le carbocation à cause de l'encombrement stérique.

C- Oxydation



Avec l'aniline on peut aussi oxyder par HNO_3 , H_2SO_4 . Ici la réactivité avec le bichromate de potassium ou le permanganate de potassium est la même que pour le phénol qui est un benzène activé.