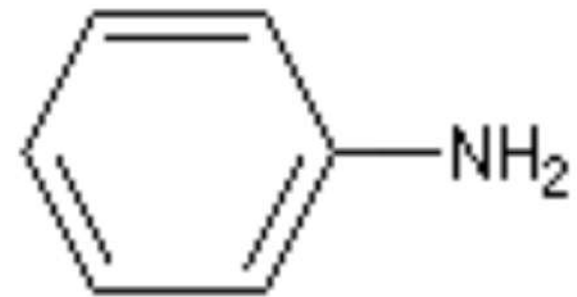


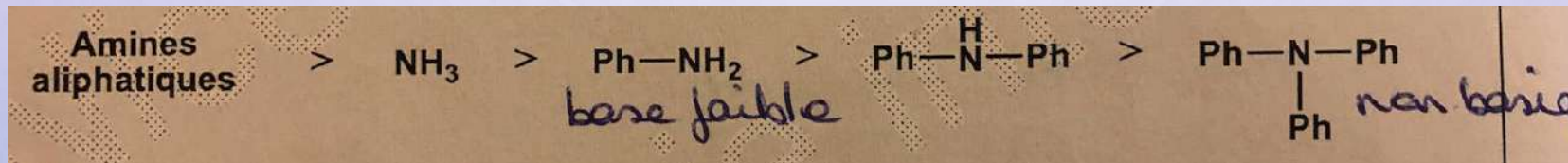
# LES AMINES AROMATIQUES



# RÉACTIVITÉ

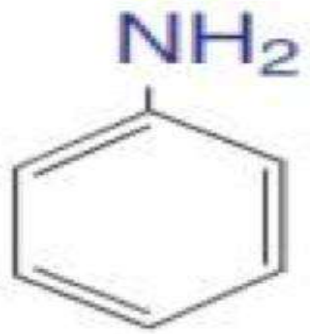
- Groupement amino : **M+** (donneur d'électron), **I-** (accepteur d'électrons)
- Aromatique activé, riche en e-: activation de la Se
- Se en position ortho/para
- Réactivité similaire aux phénols

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

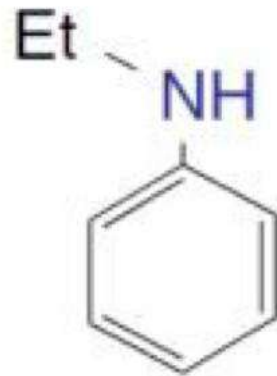


- ❑ Moins une amine est encombrée, plus elle est nucléophile et basique
- ❑ Les amines sont plus basiques et plus nucléophiles que les hydroxyles

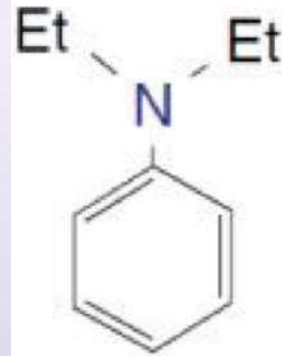
Dérivés du benzène substitués par une fonction amine



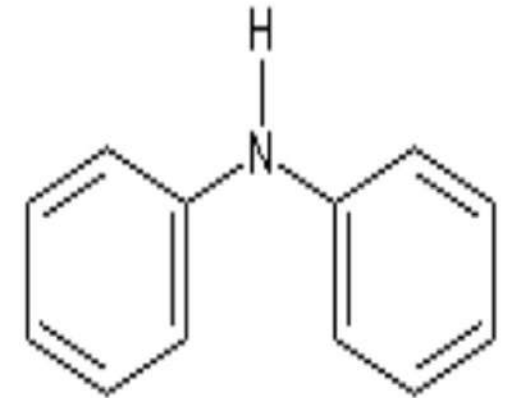
**aniline**



***N*-éthylaniline**



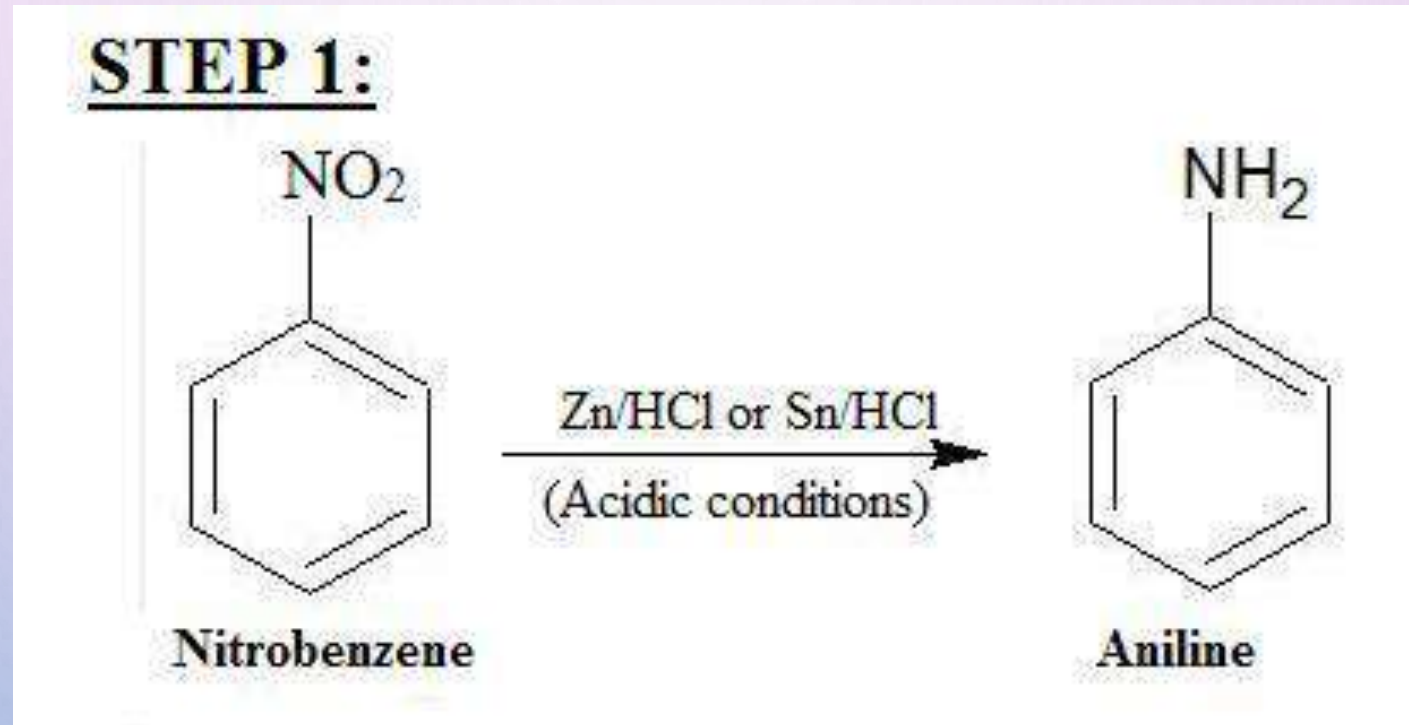
**e *N,N*-diéthylaniline**



**Diphénylamine**

# PRÉPARATIONS

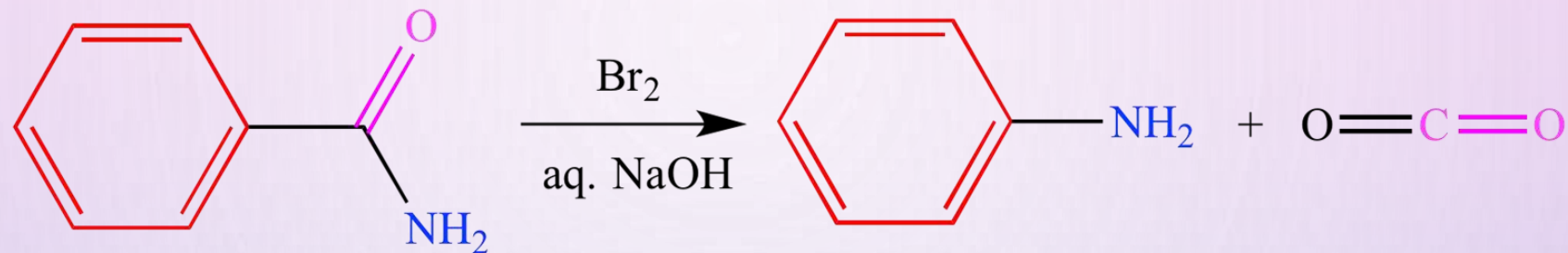
Réduction des dérivés nitrés



**Fe/Sn ou Zn/HCl:** réduction par hydrogénation catalytique

**AlLiH<sub>4</sub>:** réduction; donneur d'ions hydrure H<sup>-</sup>

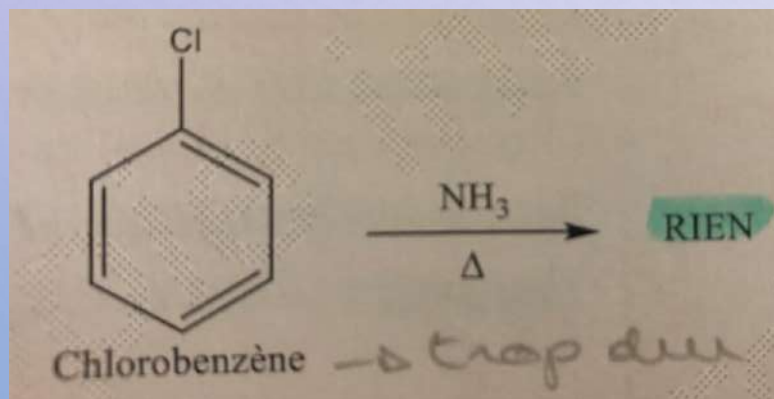
## Dégradation d'Hoffman



Amine primaire  
uniquement

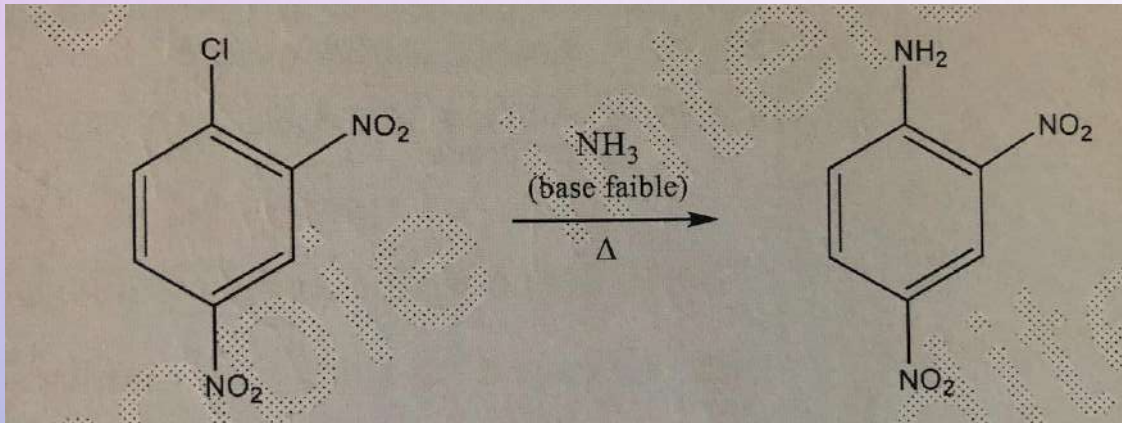
Aniline

Problématique:



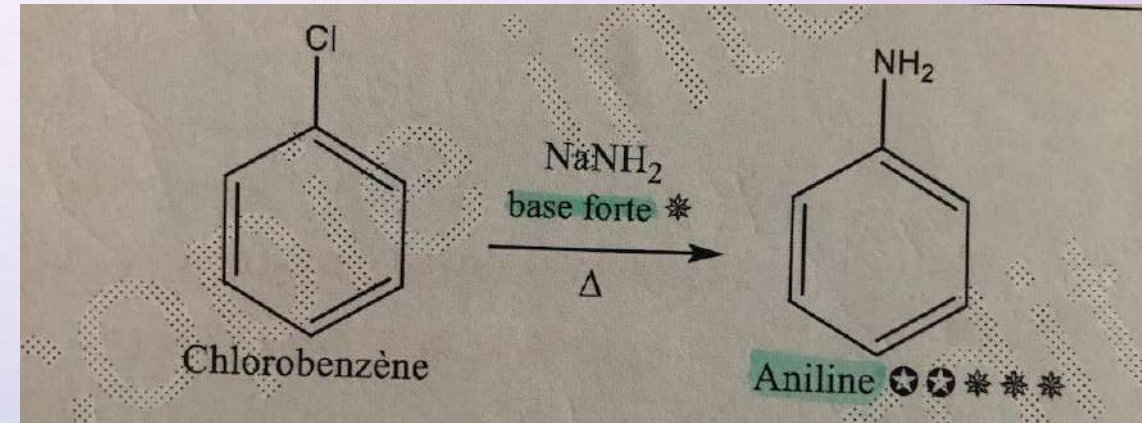
Le chlorobenzène est  
trop dur à substituer

## SNAr: Substitution Nucléophile sur Aromatique

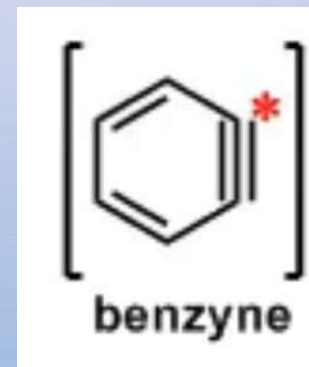


Activation halogène par les groupements attracteurs en ortho et/ou en para

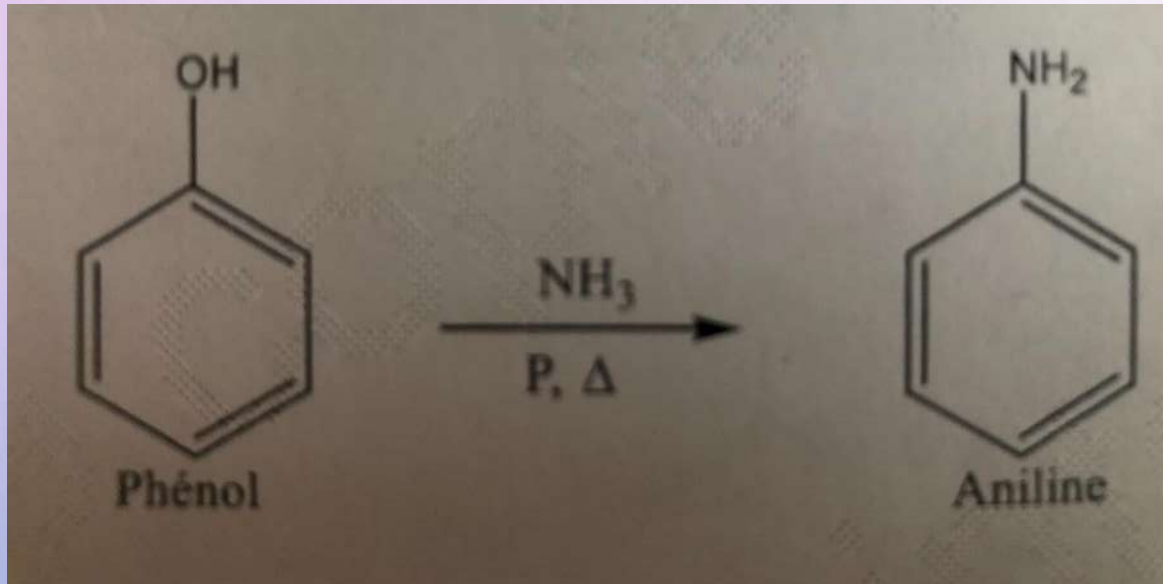
## Elimination-Addition



Passage par un intermédiaire benzyne



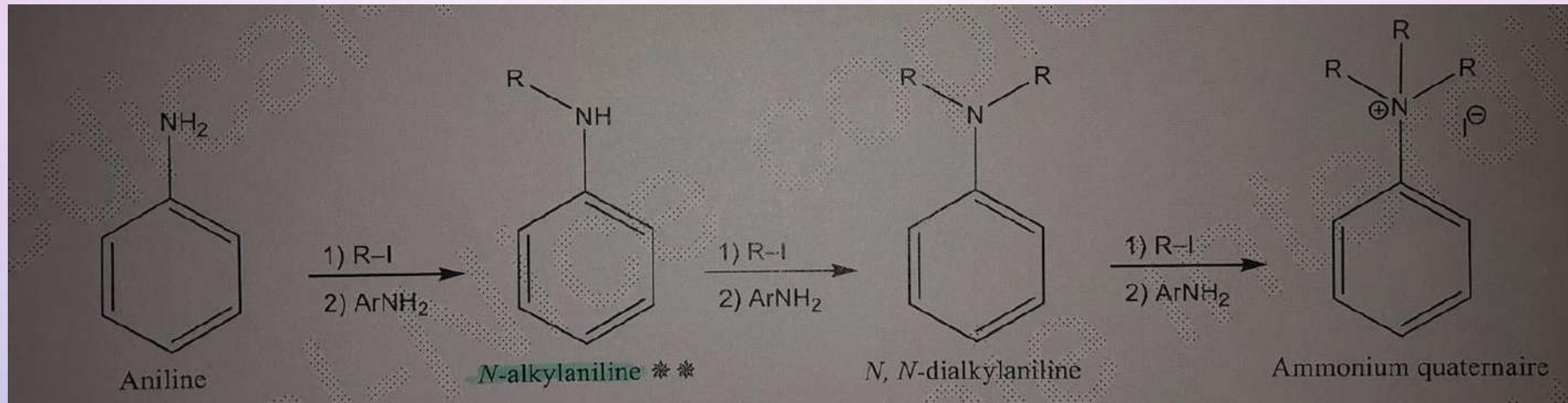
## Amination des phénols



NH<sub>3</sub> est le nucléophile qui vient se substituer au cycle

S<sub>N</sub>Ar

# RÉACTION D'ALKYLATION



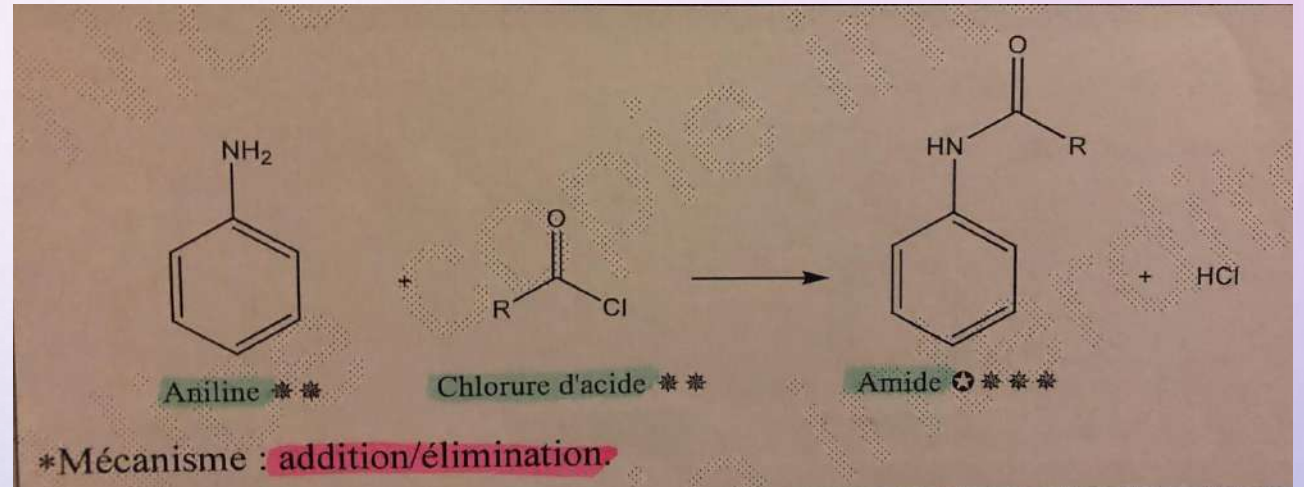
- Réaction de SN : (Sn1 ou SN2)
- Pour s'arrêter au stade de la monoalkylation, il faut utiliser un excès d'aniline

Ici l'aniline sert à la fois de solvant et de base

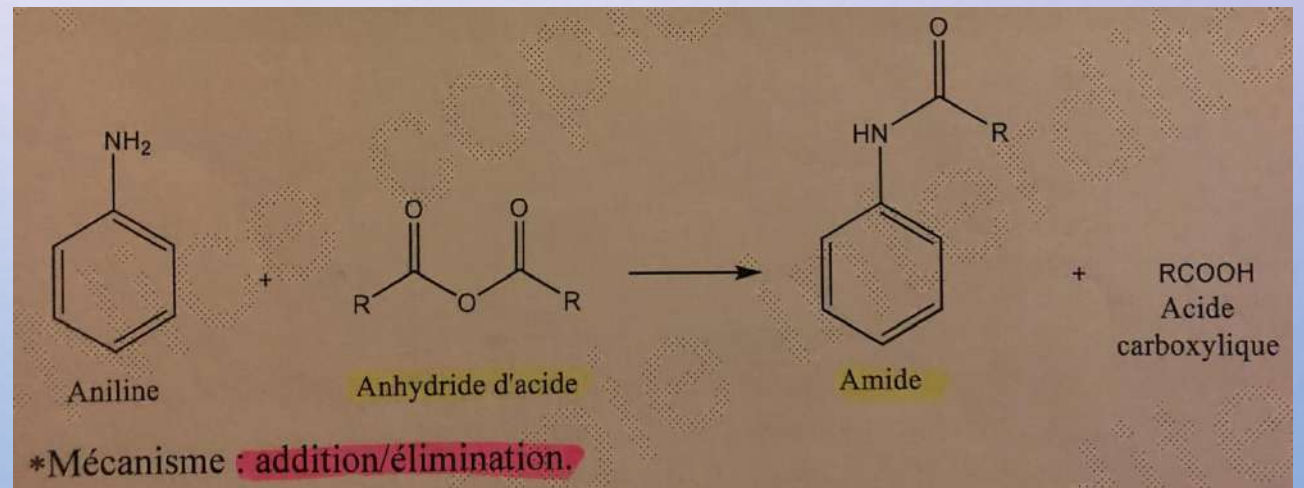
☐ La substitution est plus facile qu'avec un phénol car l'amine est plus Nucléophile

# ACYLATION ( AMIDIFICATION)

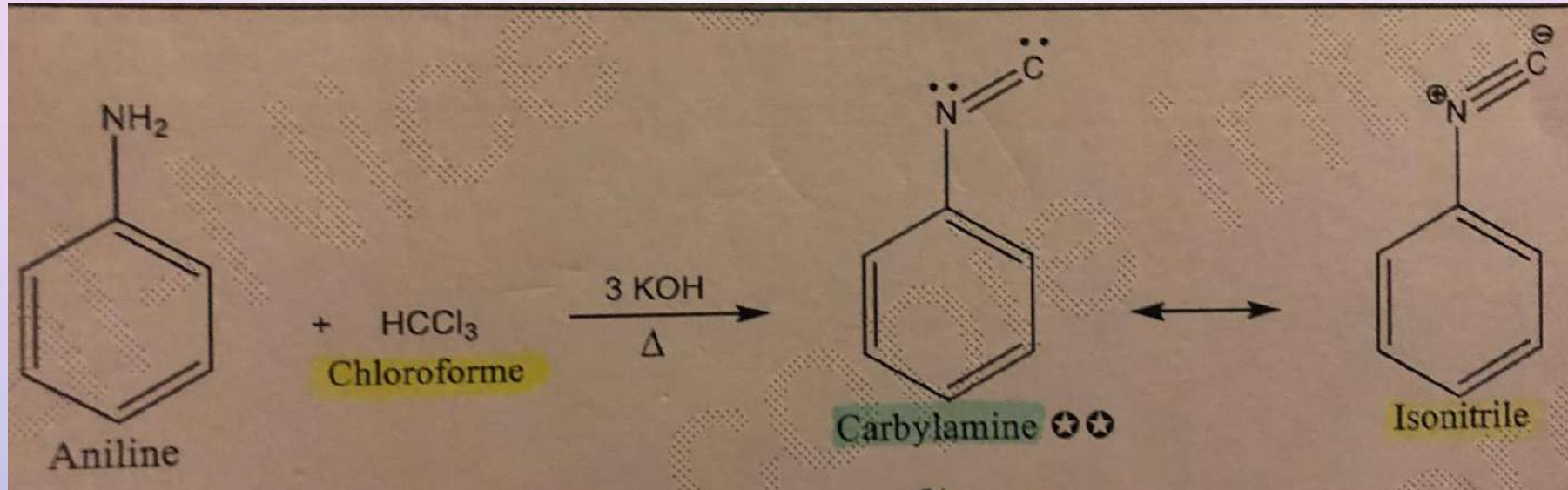
Avec un chlorure d'acide



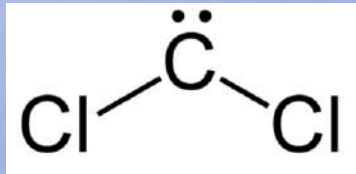
Avec un anhydride d'acide



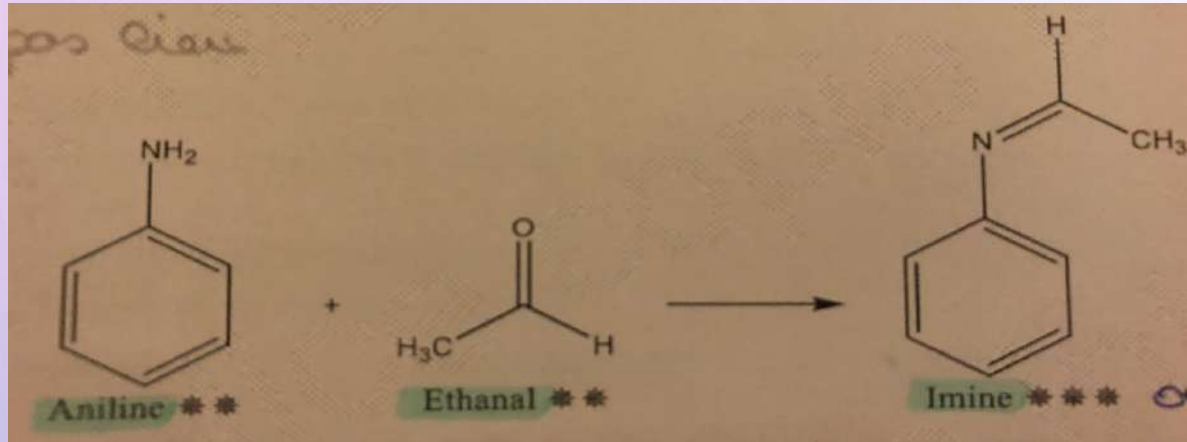
# CARBYLAMINE



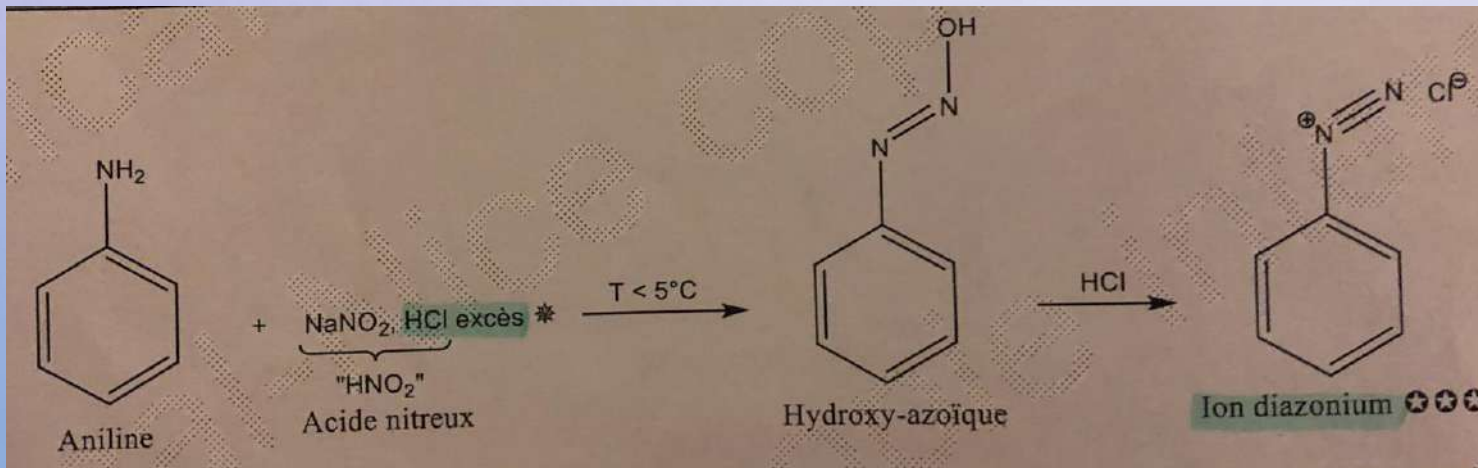
Passage par un intermédiaire diclorocarbène (Nucléophile et électrophile).  
Ici il joue le rôle d'électrophile et réagit avec l'aniline



# NUCLÉOPHILIE DE L'ATOME D'AZOTE



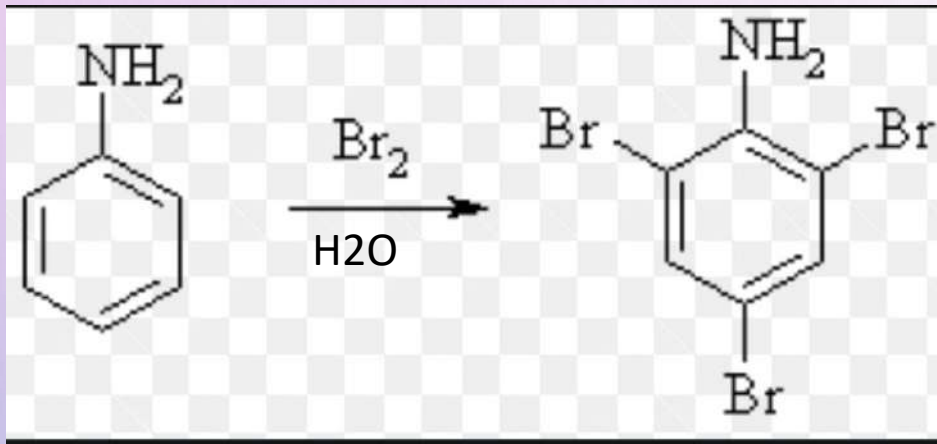
Imine ou base de schiff



Nitrite de sodium NaNO<sub>2</sub> avec HCl permet de former in situ l'acide nitreux HNO<sub>2</sub> qui va former l'ion imminium N=O

# SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE

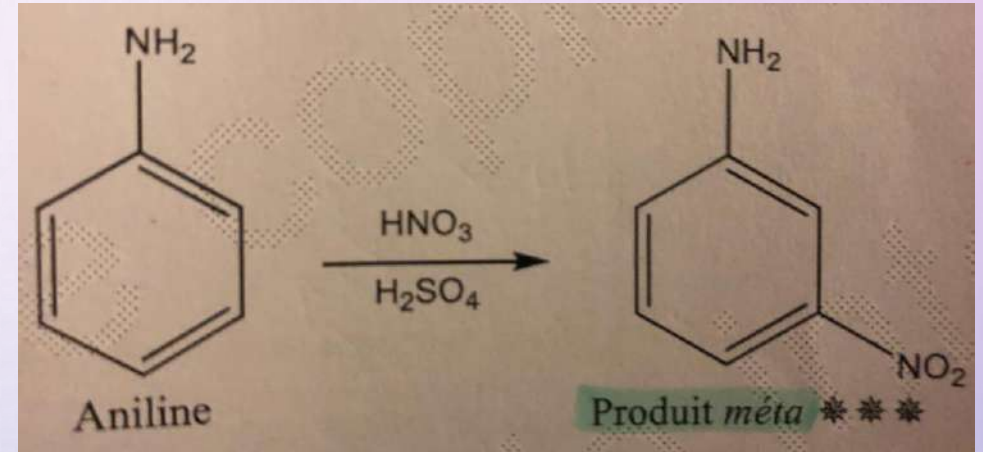
## Bromation



2,4,6-tribromoaniline

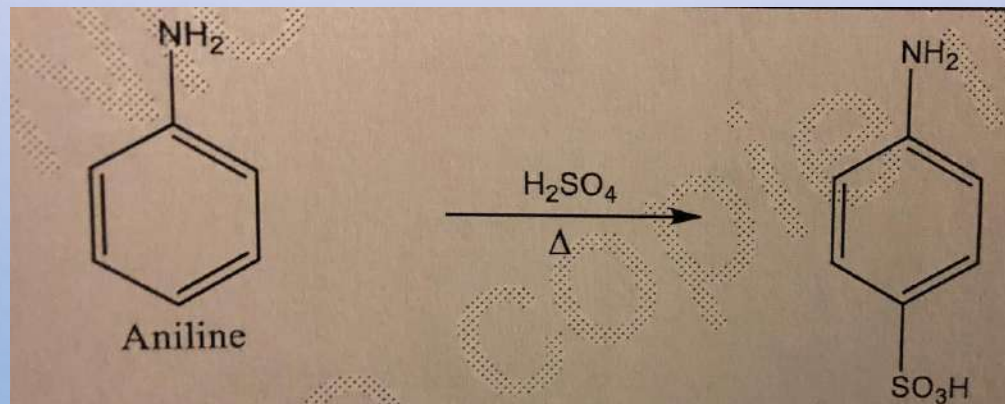
❓ Jamais de monosubstitution

## Nitration



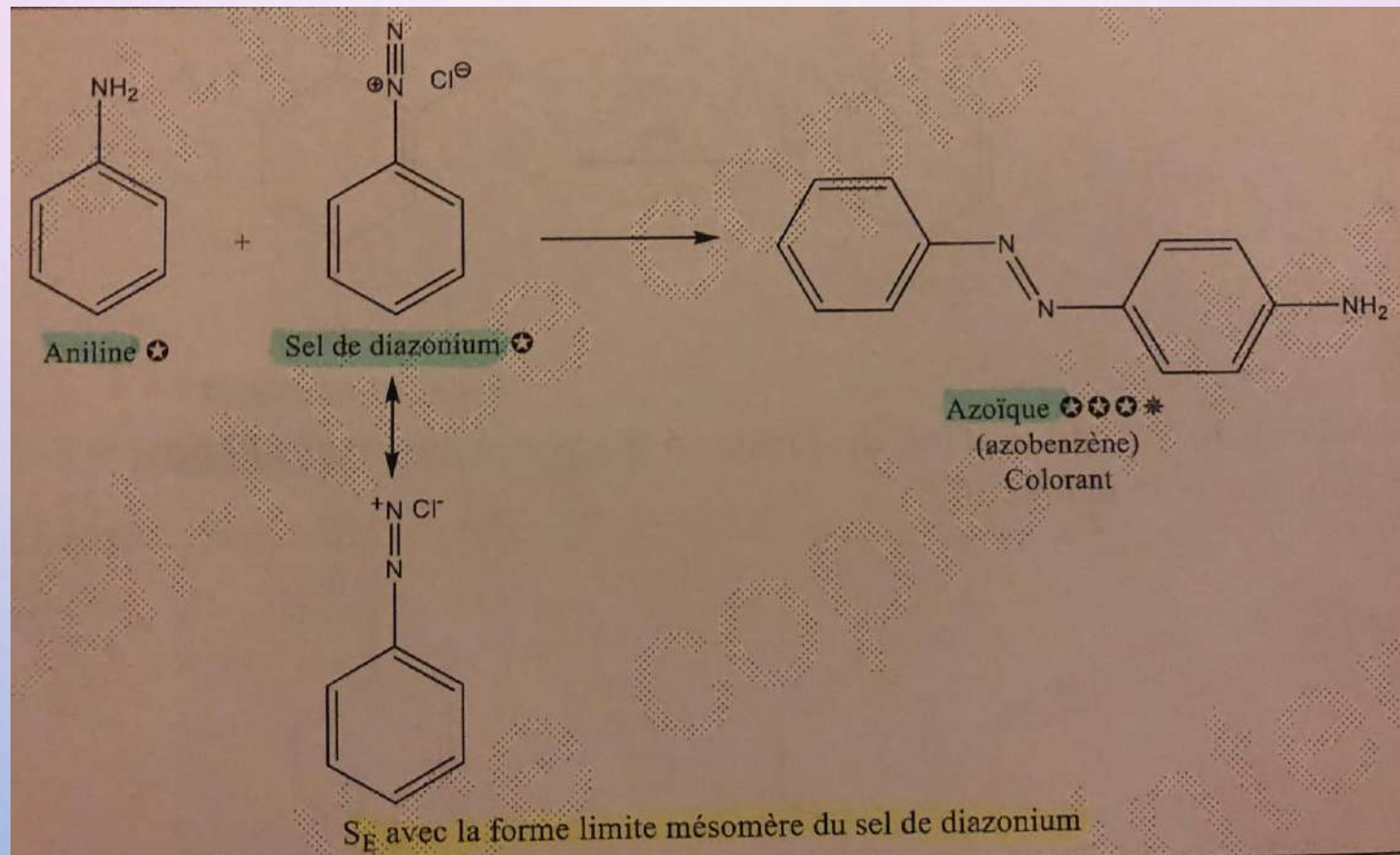
❓ Produit qu'en méta

## Sulfonation



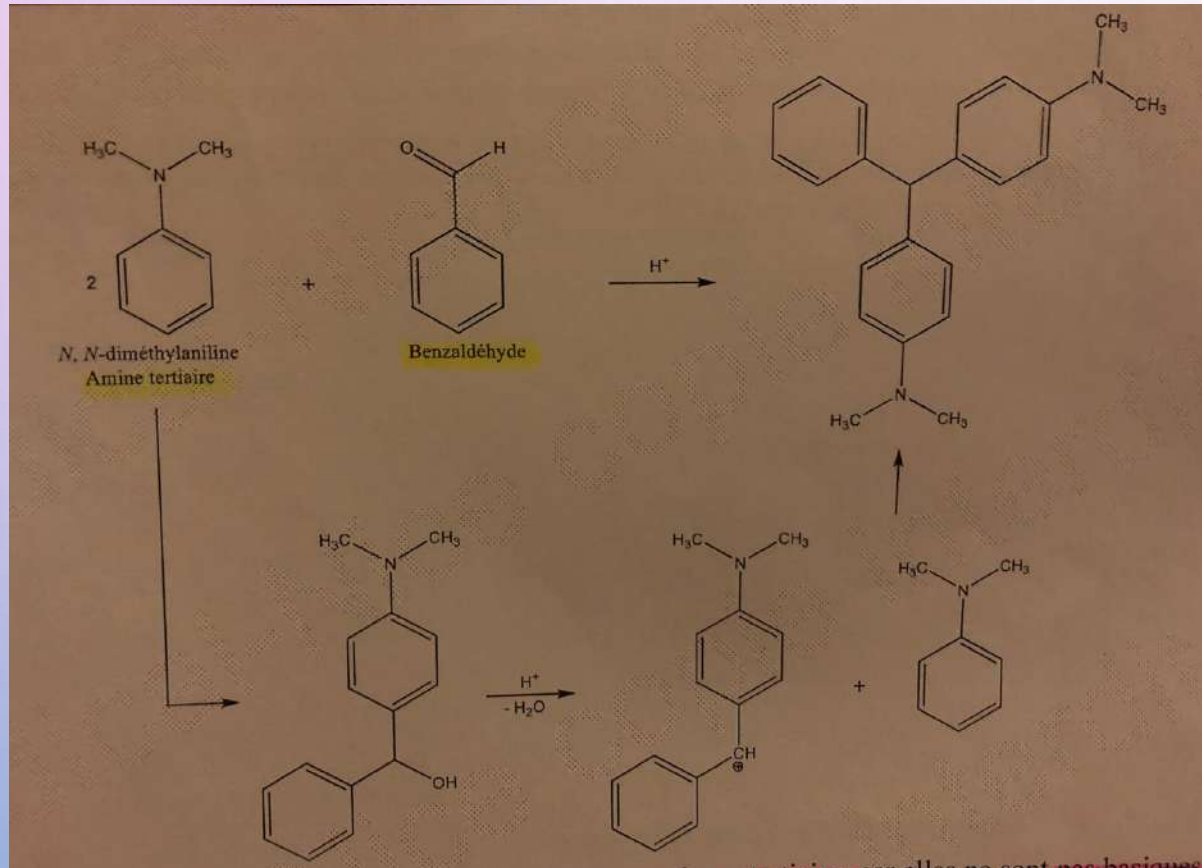
❓ Monosubstitution en para uniquement

# SE PROPRES AUX AMINES



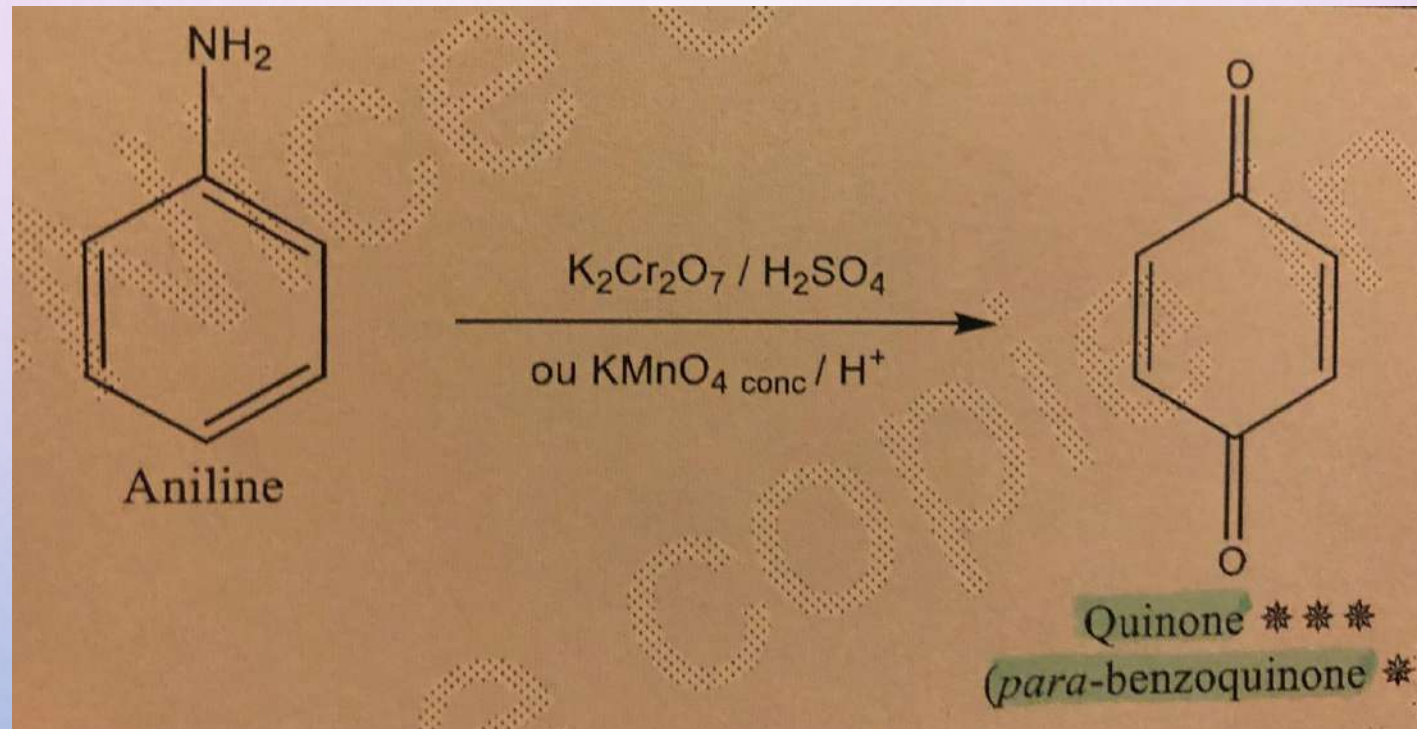
Réaction de copulation des diazoïques ou sels de diazoniums

# SE PROPRES AUX AMINES

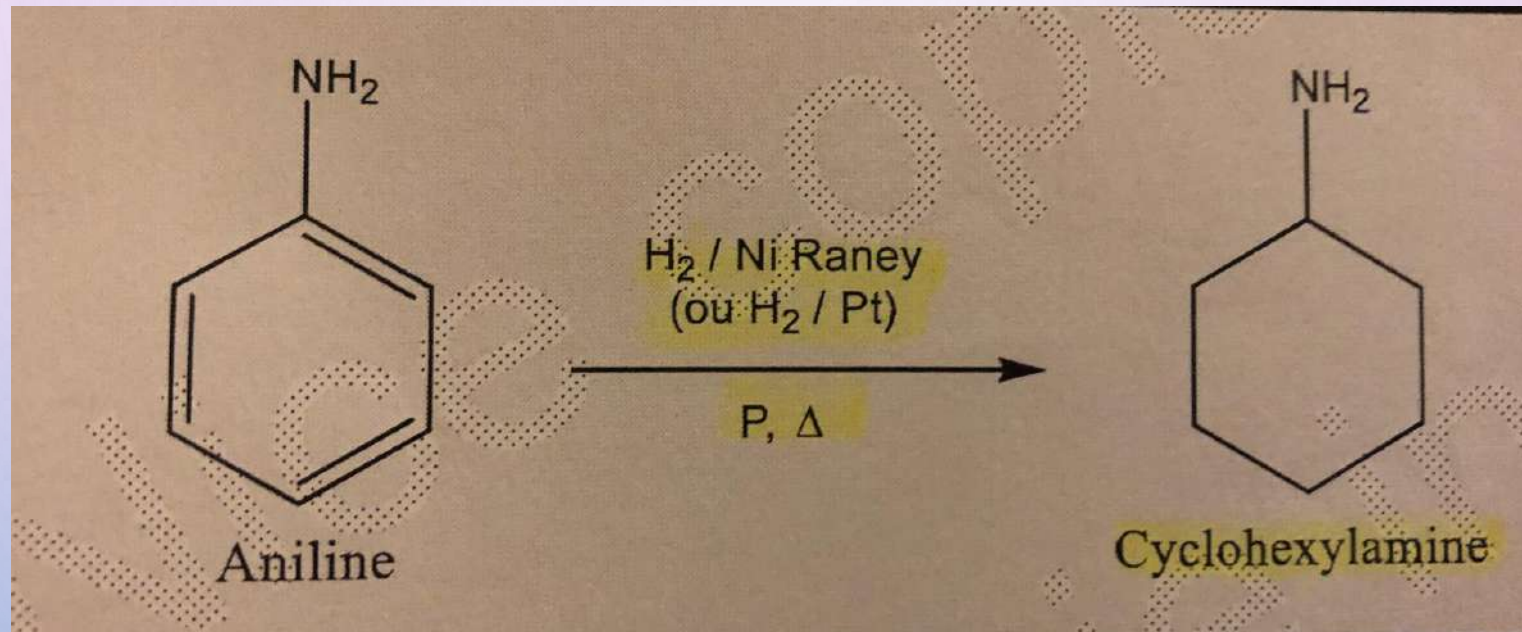


Cette réaction se fait uniquement avec des amines aromatiques tertiaires car elles ne sont pas suffisamment nucléophiles

# RÉACTION D'OXYDATION

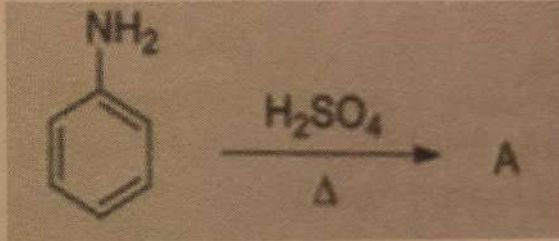


# RÉACTION DE RÉDUCTION



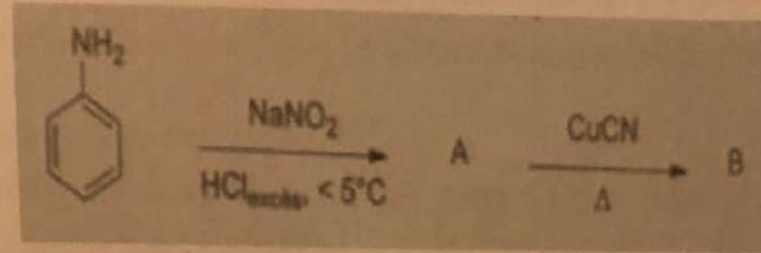
# QCM TIME

## QCM 1:



- A. La sulfonation de l'aniline se fait en position *ortho*
- B. Le composé obtenu est un phénol ;
- C. Le composé obtenu est un acide sulfanilique ;
- D. Le composé obtenu est un acide trisulfanilique ;
- E. Les propositions A, B, C, et D sont fausses.

## QCM 2 :



- A. La réaction de diazotation ne peut se faire que sur une amine primaire ;
- B. Le composé A est stable à température ambiante ;
- C. La deuxième étape introduit une fonction nitrile ;
- D. La deuxième étape se fait par substitution radicalaire unimoléculaire ( $S_{\text{RN}}1$ ) ;
- E. Les propositions A, B, C, et D sont fausses.

QCM 1 :

- A) Faux.
- B) Faux.
- C) Vrai.
- D) Faux.

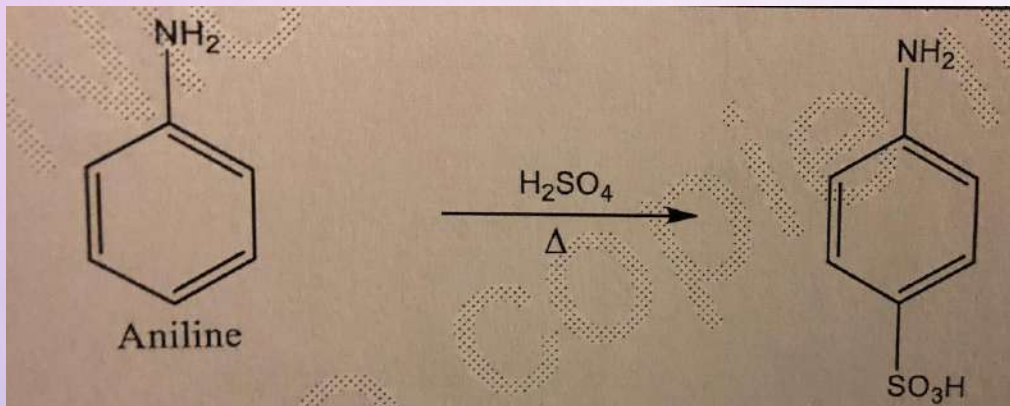
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sert comme acide fort et sulfonation  
Ici on fait la sulfonation en para

QCM 2 :

- A) Vrai : si l'amine est substituée on ne peut pas lui introduire un nitroso.
- B) Faux : il faut être à  $t < 5^{\circ}\text{C}$ .
- C) Vrai.
- D) Vrai.

C'est une nitrosation. On va former des sels de diazoniums

QCM 1 :



QCM 2 :

