

LO n°7 : Amines aromatiques. (L).

Prérequis :

- Amines aliphatiques
- S_EAR
- Substitution nucléophile

Bibliographie :

- ICO
- Arzallier
- Carey T1/T2
- Clayden
- Brückner
- Weissermel
- Perrin

Introduction : Vous avez déjà vu les amines aliphatiques mais les amines aromatiques combinent les propriétés nucléophiles que peut avoir l'azote et les propriétés électrophiles du cycle aromatique. *ICO p 459,463* Quinine, bases azotées de l'ADN etc.. On va voir les similitudes et les différences avec les amines et les phénols.

I Les amines aromatiques, comparaison et propriétés

1 Nomenclature

Dire qu'on exclue les espèces azotées ou l'azote fait parti du cycle. Nom de l'aniline *ICO p456* Nitrobenzène.

2 Spectroscopie

ICO p 458 présenter spectre aniline, dire que azote, comme alcool, assez labile

3 Acido-basicité

Clayden p 193, ICO p 468, Arzallier p 474,477 influence de l'électronégativité, du cycle aromatique, dire qu'on a une énamine.

4 Nucléophilie

Arzallier p 487, 481

○ Toutes ces propriétés vont influencer sur l'intérêt en synthèse de tels composés

II Synthèse

1 Synthèse industrielle

a *Nitration*

aniline, nitrobenzène *Carey T2 p 572 Weissermel p 386* effet désactivant, polynitration, diagramme E-pH pour l'azote, attention à l'ajout.

○

b *Hydrogénation*

Sous produit valorisable, production de l'aniline. Différents types d'hydrogénation *Weissermel p 386*

2 Synthèse en laboratoire

Vollhardt p 984 S_N mais pas forcément comme d'habitude sur cycle aromatique

○ La présence d'un groupe azoté joue sur la réactivité du cycle aromatique

III Réactivité

1 Influence sur les S_EAR

Effet donneur pour l'aniline, attracteur pour nitroso. Masquage de la nucléophilie *Clayden p 559* Importance du pH *ICO p298 Carey T2 p 572-87 Weissermel p 390*

○ Nucléophilie de l'azote

2 Composé diazoïque

Formation *Arzallier p 490 Vollhardt p 1004 Sandmeyer, Copulation réduction Vollhardt p 1004-8 ICO p 330-3*

○ Le véritable intérêt est la formation de mousse et de polymères.

3 Polymérisation

Aramides *ICO p 461 Polyuréthanes ICO p 462 Weissermel p 393* être au taquet sur les isocyanates

Conclusion : hétérocycles aromatiques. Protection de fonction via carbamate