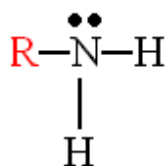


## Les amines

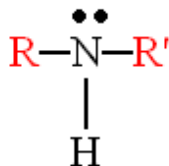
### Introduction:

Les amines sont des composés dans lesquels un atome d'azote est directement lié à un ou plusieurs atomes de carbone.

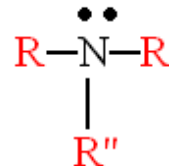
Il existe 3 classes d'amines (comme les classes d'alcools):



*amine primaire*



*amine secondaire*



*amine tertiaire*

### I. Caractéristiques physiques

Les amines les plus légères sont gazeuses; les autres sont des liquides ou des solides selon leur masse moléculaire.

Les liaisons N—H donnent lieu, comme les liaisons O—H, à une association par liaisons hydrogènes mais elle est beaucoup plus faible que pour les alcools, car N est moins électronégatif que O.

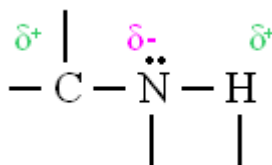
Les points d'ébullition des amines, tout en étant plus élevés que ceux des hydrocarbures sont moins élevés que ceux des alcools.

Elles possèdent une grande solubilité dans l'eau.

### II. Réactivité

Dans l'enchaînement C—N—H, l'azote est plus électronégatif que le carbone et l'hydrogène, de sorte que les **2 liaisons C—N et N—H sont polarisées**.

D'autre part, il porte un doublet libre.



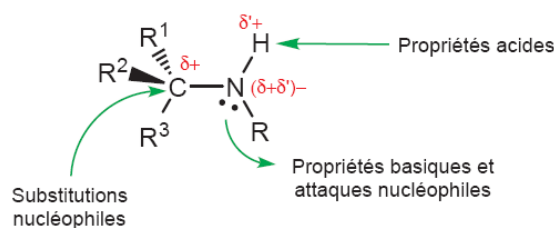
La situation est donc comparable à celle des alcools mais l'azote est moins électronégatif que l'oxygène et les amines sont donc beaucoup **plus basiques** que les alcools. Elles sont aussi **plus nucléophiles** et réagissent facilement avec les composés comportant un C déficitaire électrophile ; il en résulte une substitution si ce carbone est saturé (dérivés halogénés, alkylation des amines) ou une addition si il est insaturé (aldéhydes, cétones, dérivés des acides).

**La rupture des liaisons C—N et N—H** est beaucoup plus difficile que celle des liaisons C—O et O—H. Celle de la liaison C—N ne s'observe pratiquement pas, même après protonation de l'azote, et celle de la liaison N—H est très difficile. Les amines sont donc beaucoup **moins acides** que les alcools.

La réactivité des amines se concentre très nettement sur **l'azote et son doublet libre** qui est pratiquement **le seul site réactionnel**. Les liaisons ou les atomes avoisinants ne participent que rarement et secondairement aux réactions.

Leur réactivité différencie beaucoup plus nettement les amines primaires, secondaires et tertiaires que les 3 classes d'alcools. Dans les mêmes conditions les 3 classes d'amines donnent souvent des produits différents, et certaines réactions n'appartiennent qu'à l'une des 3 classes.

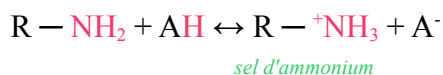
La présence ou l'absence d'hydrogène sur l'azote est fréquemment à l'origine de ces différences.



### III. Propriétés acido-basiques

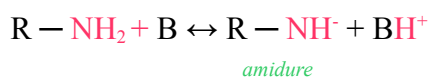
Au sens de Brönsted, les amines peuvent **a priori** avoir tout à la fois un caractère **basique** (accepteur de proton) grâce à leur doublet libre, et un caractère **acide** (donneur de proton) si elles possèdent de l'hydrogène lié à l'azote ; la polarisation de la liaison N—H doit, en effet, conférer une certaine labilité à cet hydrogène.

- Comportement basique (en présence d'un acide):



L'amine est la forme basique du couple  $\text{R} - \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 / \text{R} - \text{NH}_2$

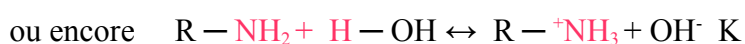
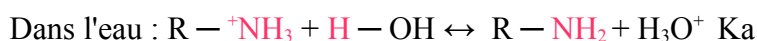
- Comportement acide (en présence d'une base):



L'amine est la forme acide du couple  $\text{R} - \text{NH}_2 / \text{R} - \overset{-}{\text{N}}\text{H}$

#### 1. Caractère basique

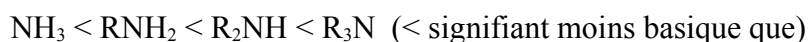
Le caractère acido-basique dominant des amine est celui que traduit l'équilibre.



$$K = [\text{R} - \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3] [\text{OH}^-] / [\text{R} - \text{NH}_2] = [\text{R} - \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3] K_e / [\text{R} - \text{NH}_2] [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / K_a$$

avec  $K_a = 10^{-10}$  soit  $\text{p}K_a \approx 10$

**Les solutions d'amines dans l'eau sont donc basiques!**



Ces variations peuvent s'expliquer par les effets inductifs répulsifs des groupes R stabilisant l'acide.

Les amines benzéniques  $\text{Ar} - \text{NH}_2$  sont beaucoup moins basiques que les amines saturées. Le  $K_a$  vaut environ  $10^{-5}$  soit  $\text{p}K_a \approx 5$ .

Cette différence réside dans la participation du doublet libre de l'azote au système conjugué, dans lequel il est délocalisé avec les doublets  $\pi$  du cycle.

La densité électronique (temps de présence du doublet) sur l'azote s'en trouve réduite, et le déficit ainsi créé ( $\delta^+$ ) défavorise la protonation.

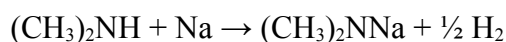
La protonation de l'azote supprime la possibilité de délocalisation du doublet libre, qui se trouve immobilisé sous la forme d'un doublet  $\sigma$  dans la nouvelle liaison N—H. L'acide conjugué

Ar — <sup>+</sup>NH<sub>3</sub> est donc moins stabilisé par résonance que la base Ar — NH<sub>2</sub> et, de ce fait, sa formation est énergétiquement défavorisée.

## 2. Caractère acide

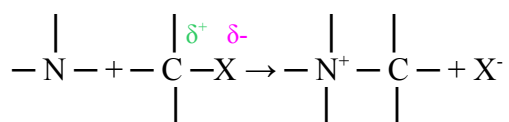
La labilité de l'hydrogène lié à l'azote d'une amine primaire ou secondaire est très faible ( $K_a \approx 10^{-30}$  donc  $pK_a \approx 30$ ).

Les amines primaire et secondaire réagissent avec les métaux alcalins pour donner un dérivé métallique:



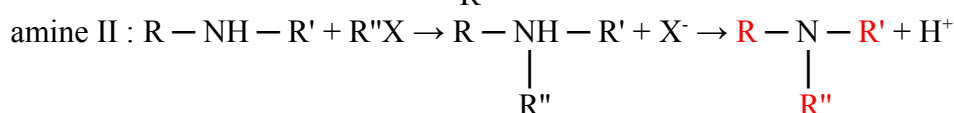
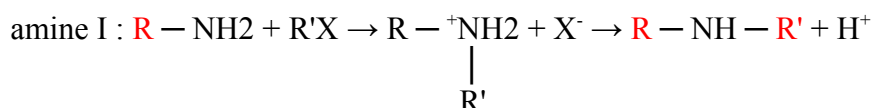
## IV. Substitutions nucléophiles

Les amines, par la présence du doublet libre sur l'azote, peuvent constituer des réactifs nucléophiles et, à ce titre, donner par exemple des réactions de **substitutions nucléophiles** dans des molécules comportant un site déficitaire et électrophile. Tel est le cas des **dérivés halogénés**.



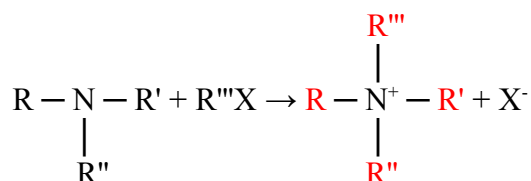
Il s'agit **a priori** d'une propriété commune à toutes les amines, puisqu'elle est associée à la possession du doublet libre de l'azote mais le résultat final dépend en fait de la classe de l'amine.

- **Amines primaires et secondaires** : la réaction conduit à un ion di- ou trialkylammonium, qui se déprotonne facilement (en fait le proton qu'il perd est fixé par une molécule de l'amine initiale n'ayant pas encore réagi)



Cette réaction est connue sous le nom de réaction d'**Hofmann**.

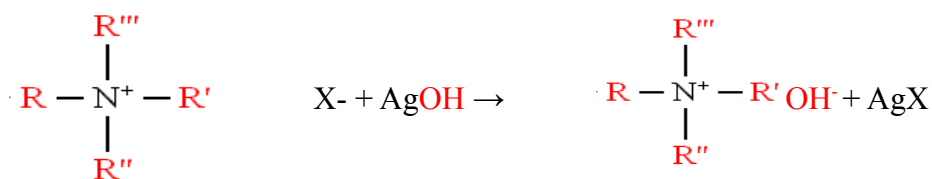
- **Amines tertiaires**: par suite de l'absence d'hydrogène sur l'azote, l'ion tétraalkylammonium qui se forme ne peut perdre un proton ; il constitue le produit final de la réaction.



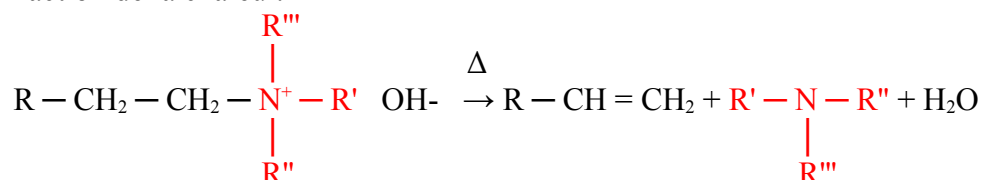
Les ions tétraalkylammonium sont également appelés ammoniums quaternaires et on dit qu'on a réalisé la quaternisation de l'amine tertiaire.

Les ions ammoniums quaternaires sont obtenus en même temps qu'un anion, généralement un halogénure (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) avec lequel ils forment un **sel d'ammonium quaternaire**.

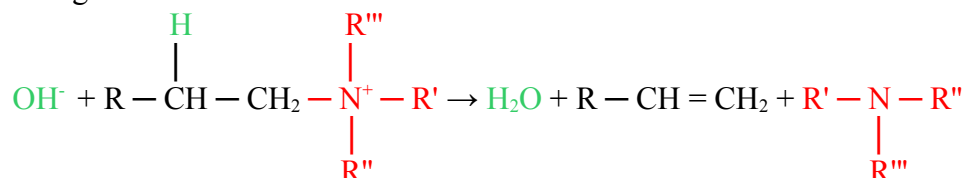
L'action de l'hydroxyde d'argent AgOH sur un halogénure d'ammonium quaternaire permet d'obtenir l'hydroxyde correspondant.



Ces hydroxydes sont des bases très fortes (autant que la soude). Ils se décomposent sous l'action de la chaleur.



Il s'agit de la réaction d'**élimination d'Hofmann**.



C'est une élimination de type E2 dans laquelle le groupe partant est +NR3.

L'électronégativité de l'azote et le déficit électronique dont il est le siège provoquent la même polarisation et le même effet inductif que l'halogène dans un dérivé halogéné, avec les mêmes conséquences.

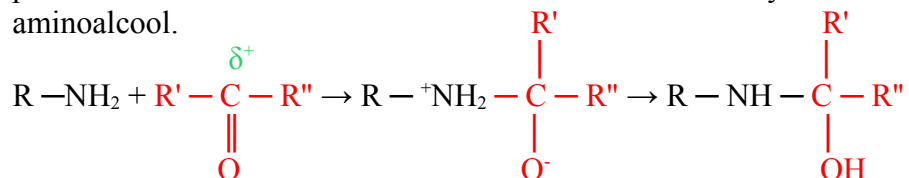
L'élimination d'Hofmann est **régiosélective** : si 2 alcènes isomères peuvent se former, elle donne préférentiellement celui dont la double liaison est **la moins substituée**.

On parle d'orientation **anti-Zaitsev**.

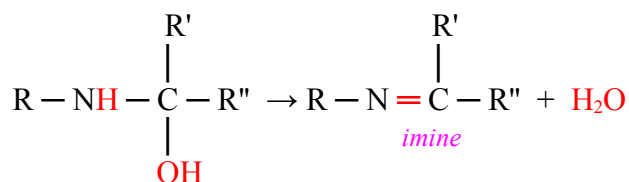
Elle est également **stéréospécifique** : c'est une **TRANS élimination**.

## V. Réaction avec les aldéhydes et les cétones

Comme l'ammoniac, les amines primaire et secondaire, en raison de leur caractère nucléophile, peuvent s'additionner sur la double liaison C = O des aldéhydes et des cétones pour donner un  $\alpha$ -aminoalcool.

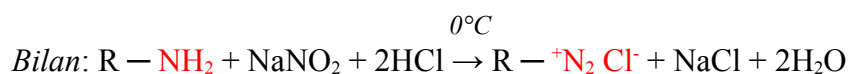


Si l'amine est primaire, ce qui assure la présence d'un H sur l'azote de l'aminoalcool, celui-ci se déshydrate spontanément et il se forme une imine que l'on appelle aussi «base de Schiff»



## VI. Diazotation

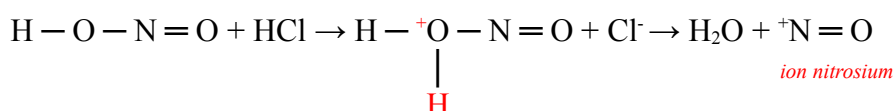
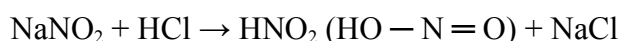
La diazotation est une réaction propre aux seules amines primaires. Elle a lieu en présence d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ , libéré par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution de nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$ .



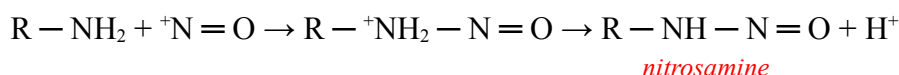
On obtient un **chlorure de diazonium**  $\text{R} - \text{N}_2^+ \text{Cl}^-$  dont le cation (ion diazonium) est un hybride de deux formes mésomères  $[\text{R} - \text{N} = \text{N}^+ \leftrightarrow \text{R} - \text{N}^+ \equiv \text{N}]$

La diazotation comporte 4 étapes:

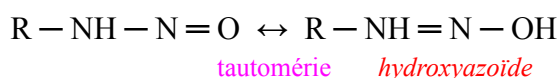
- Formation de l'ion nitrosium  $^+\text{N} = \text{O}$ , à partir de l'acide nitreux



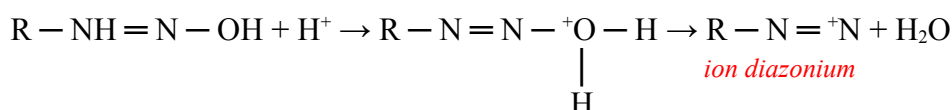
- Nitrosation de l'amine (formation d'un nitrosamine)



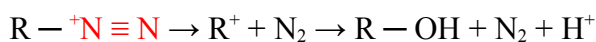
- Transposition de la nitrosamine en composé hydroxyazoïque



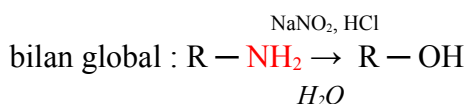
- Formation du cation diazonium



-amines primaires insaturées  $\text{R} - \text{NH}_2$  : les ions  $\text{R} - \text{N} = \overset{+}{\text{N}} \text{Cl}^-$  ne sont pas stable, ils se décomposent spontanément avec un **dégagement de diazote** en donnant un carbocation  $\text{R}^+$  qui réagit aussitôt avec l'eau:



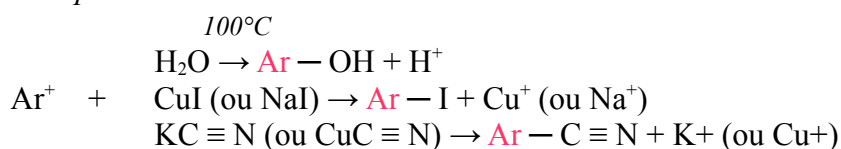
### désamination nitreuse



-amines primaires benzéniques  $\text{Ar} - \text{NH}_2$  : les ions aryldiazoniums  $\text{Ar} - \text{NH}_2^+$  sont **stables**, en raison de la résonance qui existe entre le cycle benzénique et le groupe diazo ; ils peuvent donner diverses réactions avec **perte de l'azote**.

Les sels d'aryldiazoniums réagissent avec divers nucléophiles

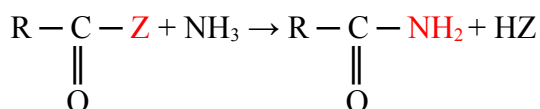
exemple:



## VII. Acylation des amines

Les amines primaire et secondaire réagissent avec les chlorures d'acides (plus généralement les halogénures d'acide  $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{X}$ ) pour donner des **amides substitués**.

La réaction dont le bilan comporte le remplacement, sur N, d'un H par un groupe acyle  $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$  est une **acylation**.



*Ce document ainsi que l'intégralité des cours de P1 sont disponibles gratuitement à l'adresse suivante : <http://www.coursPIbichat-larib.weebly.com>*