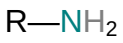
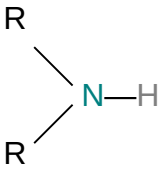
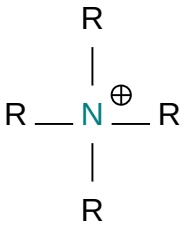
Les amines

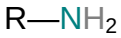
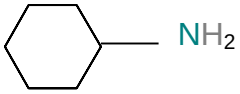
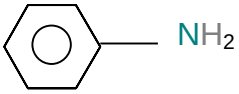
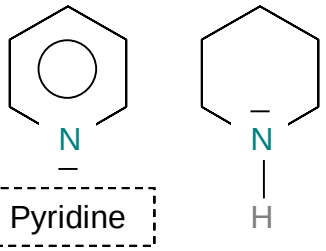
I Introduction

A. Les différentes amines

- Classes des amines :

Amines primaires	Amines secondaires	Amines tertiaires	Ammoniums quaternaires
			

- Types des amines :

Amines acycliques	Amines alicycliques	Amines aromatiques	Amines hétérocycliques
			

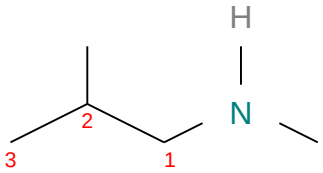
Pyridine

Pipéridine

B. Nomenclature

N — Groupements attachés au N — Chaîne la plus longue — amine

Ex :



N-méthyl-2-méthylpropylamine

C. Propriétés physico-chimiques

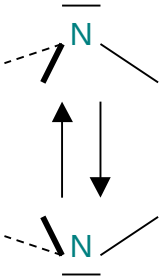
Les amines possèdent une odeur forte, une odeur de poisson.

- Stabilité :

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

Les amines peuvent former des liaison hydrogènes, bien que N soit moins électrostatiques que O. La polarité d'une amine est donc plus faible que celle d'un alcool. Leur température d'ébullition est autour de 20°C, ainsi les amines sont la plupart du temps sous forme gazeuse.

l Structure :



à La structure de l'amine est très flexible, l'interconversion est très facile et très rapide (30 $kJ.mol^{-1}$).
à Une amine se retourne à peu près 1000 fois par seconde ! C'est l'effet parapluie. Il n'y a donc pas de chiralité au niveau des amines.

h Ces remarques ne sont pas valables pour les ammoniums !

l Spectroscopie :

Type d'amine	Bandes d'absorption
Amines primaires	Doublet de bandes entre –3500 et –3400 cm^{-1}
Amines secondaires	Simple bande entre –3400 et –3300 cm^{-1}
Amines tertiaires	Pas de bandes dans ces fréquences

l Propriétés acido-basiques :

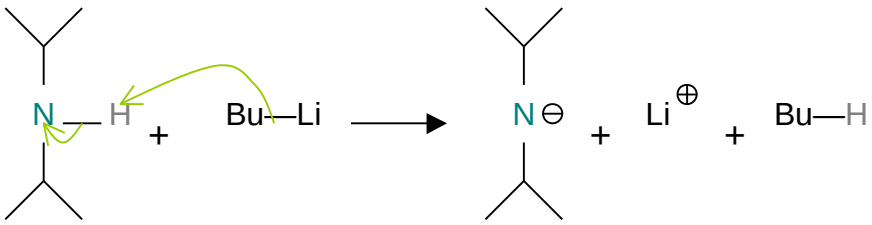
En solution aqueuse :

Composé	$Ph—NH_2$	NH_3	$CH_3—NH_2$	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$
pK_A	4,6	9,2	10,6	10,7	9,8

À part la phénylamine qui est stabilisée par résonance, l'ordre de basicité est difficile à démontrer. On retient que les amines sont généralement basiques, et que leurs acides conjugués sont des acides très faibles ($pK_A > 30$) ; les amines sont donc difficilement protonnables.

l Synthèse du LDA :

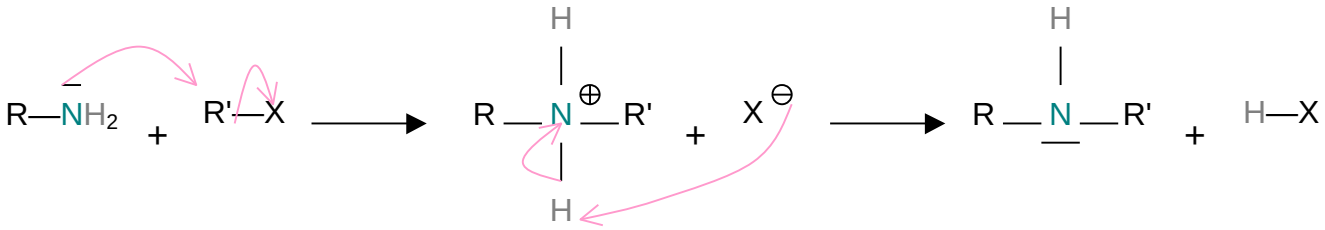
Le LDA est une base extrêmement puissante, qui peut transformer les alcanes en carbanions sur le carbone Ñ.



II Réactivité

A. Alkylation

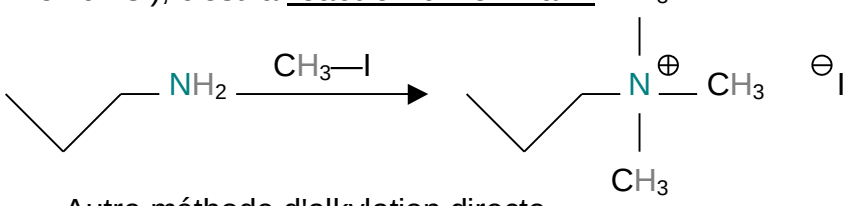
Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer



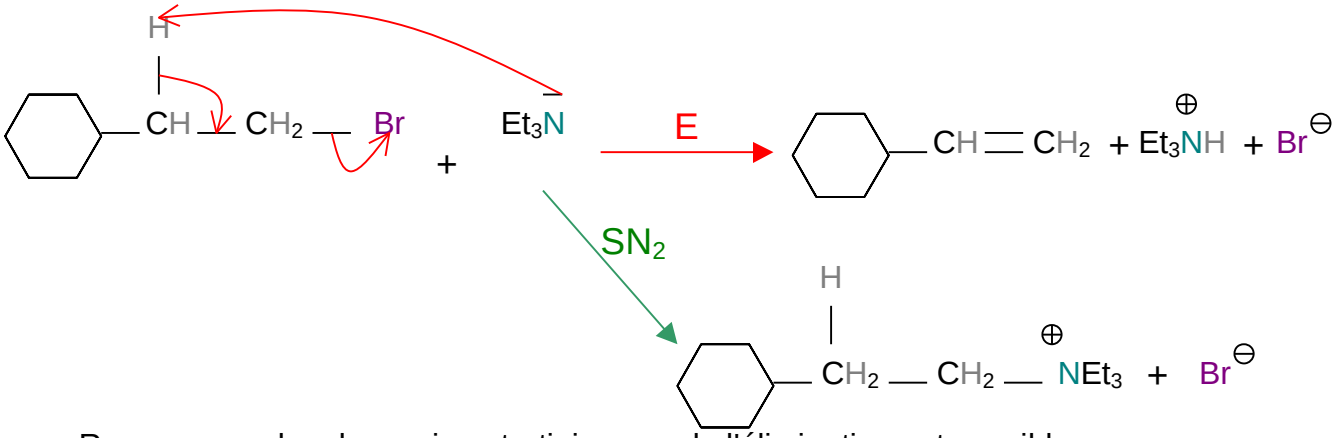
La méthode qui précède est la plus mauvaise méthode d'alkylation. Il faut rajouter une base afin d'éviter au N d'attaquer un H^+. De plus, RNHR' réagit encore deux fois avec R'—X (on dit qu'il y a polyalkylation sur l'azote).

à Solutions :_ Mettre l'amine en fort excès (très mauvaise méthode)

_ Utiliser de l'halogénure d'alkyle en excès (formation de sels d'ammoniums), c'est la réaction d'Hoffmann.



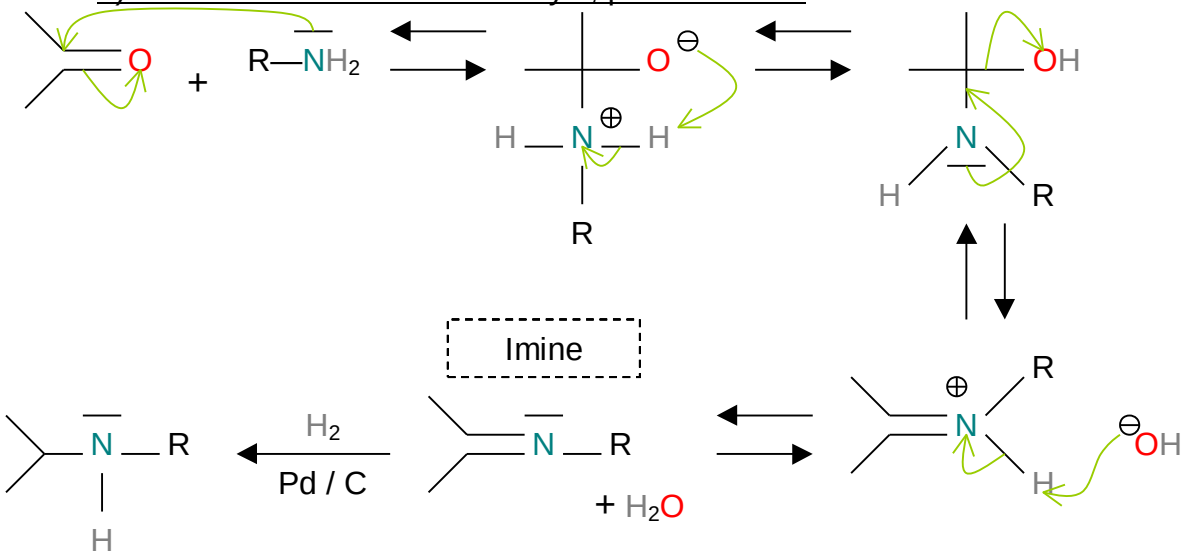
_ Autre méthode d'alkylation directe



Remarque : chez les amines tertiaires, seule l'élimination est possible.

l Méthodes de synthèse d'amines par alkylation indirecte :

a) Amination d'un dérivé carbonylé, puis réduction



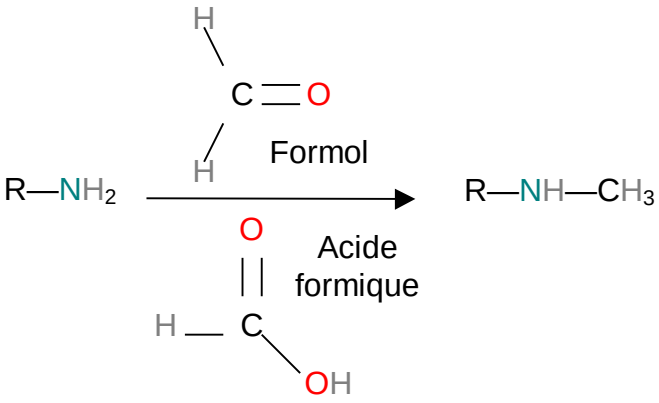
Remarques :_ On peut fabriquer des amines secondaires à partir d'amines primaires et des amines tertiaires à partir d'amines secondaires

_ On peut utiliser $NaBH_4$ à la place du palladium sur charbon. C'est un hydrure très puissant, il est impossible de l'utiliser dans un milieu acide (dégagement immédiat de H2) è Utiliser $NaBH_3CN$.

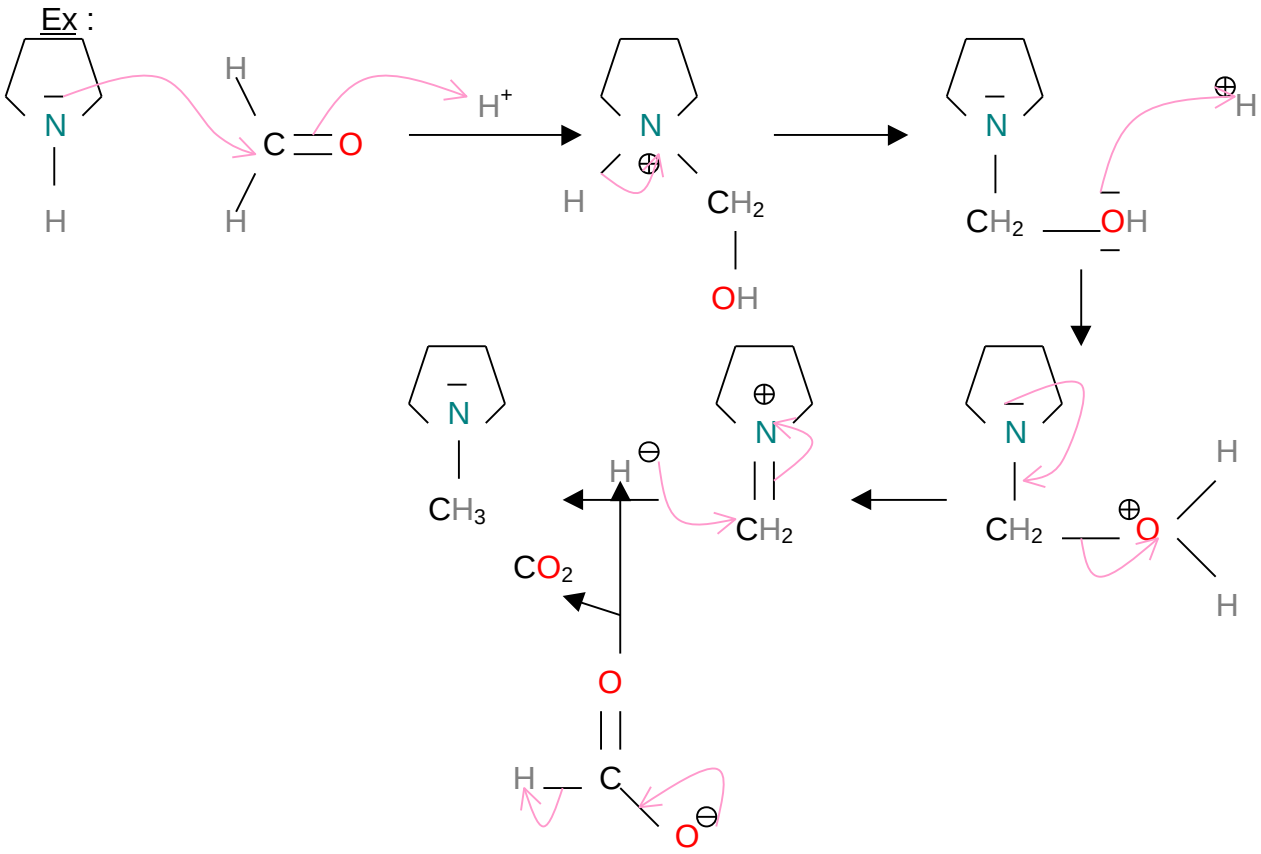
Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

b) Réaction d'Eischweiler-Clark

à C'est une excellente méthode d'alkylation des amines primaires et secondaires

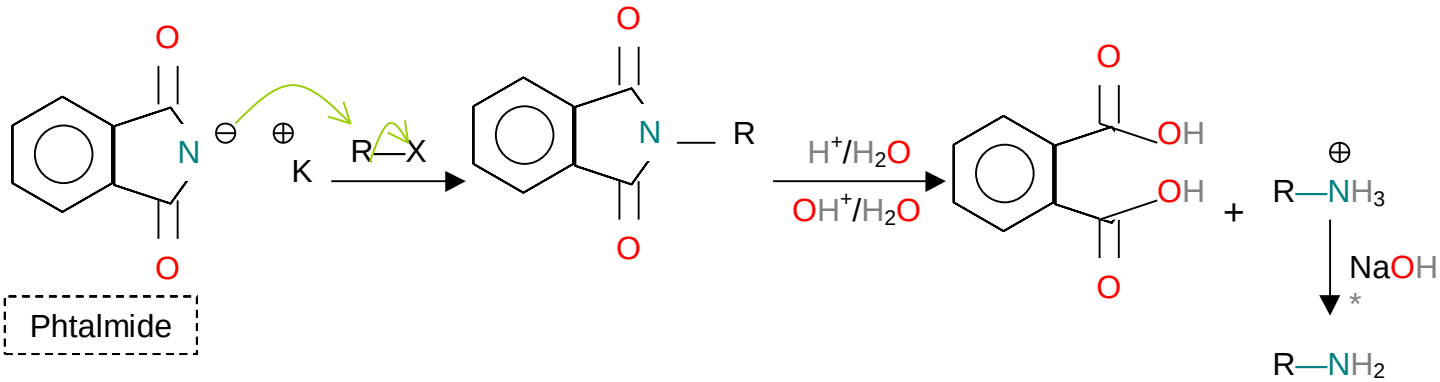


Ex :



c) Synthèse de Gabriel

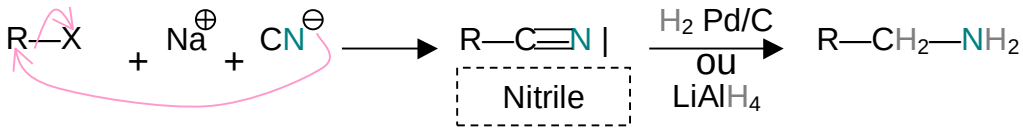
à C'est une très bonne méthode de synthèse d'amines primaires



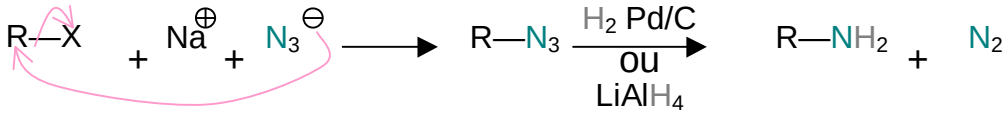
Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

d) Méthodes indirectes

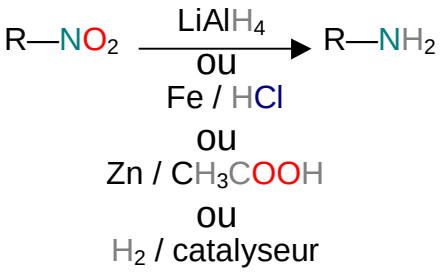
à Réaction de type SN puis libération d'amine



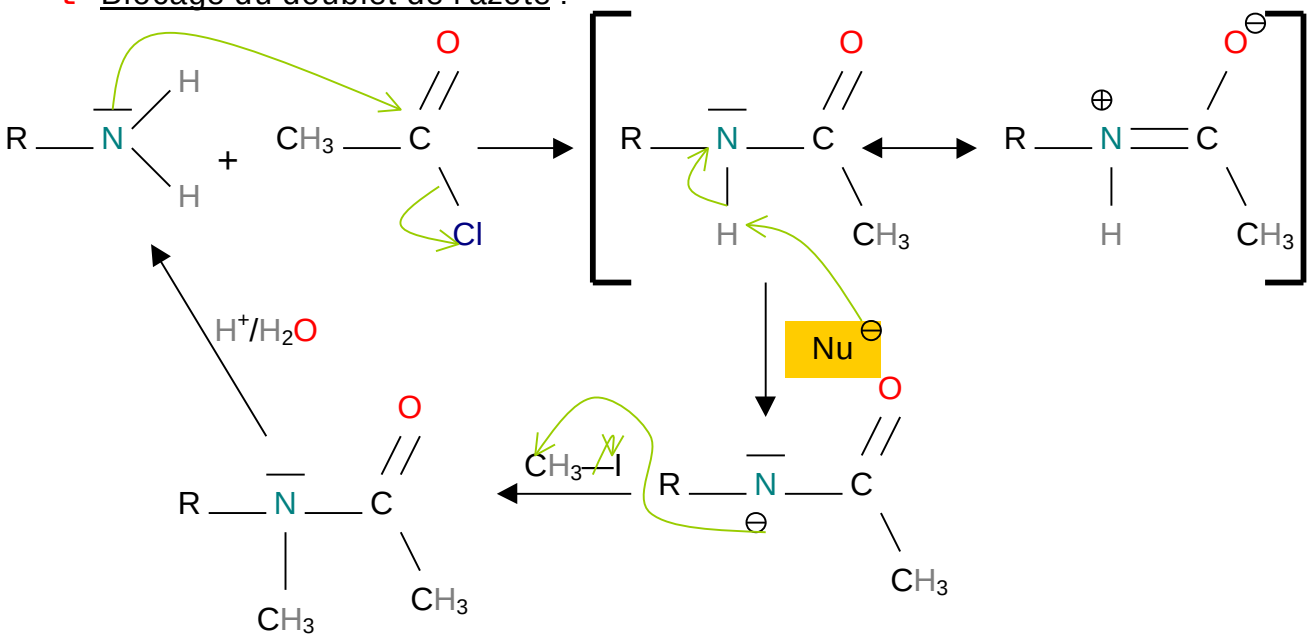
Remarque : $LiAlH_4$ est un hydrure encore plus réactif que $NaBH_4$.



- Réduction de NO_2 :



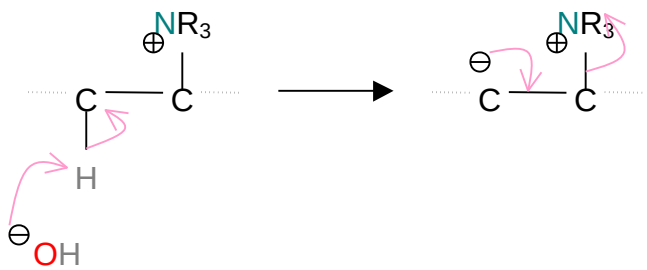
- Blocage du doublet de l'azote :



B. Réaction d'élimination d'Hoffmann

Si le groupement ammonium est lié et si le carbone ß est substitué par un atome d'hydrogène, une réaction d'élimination est possible.

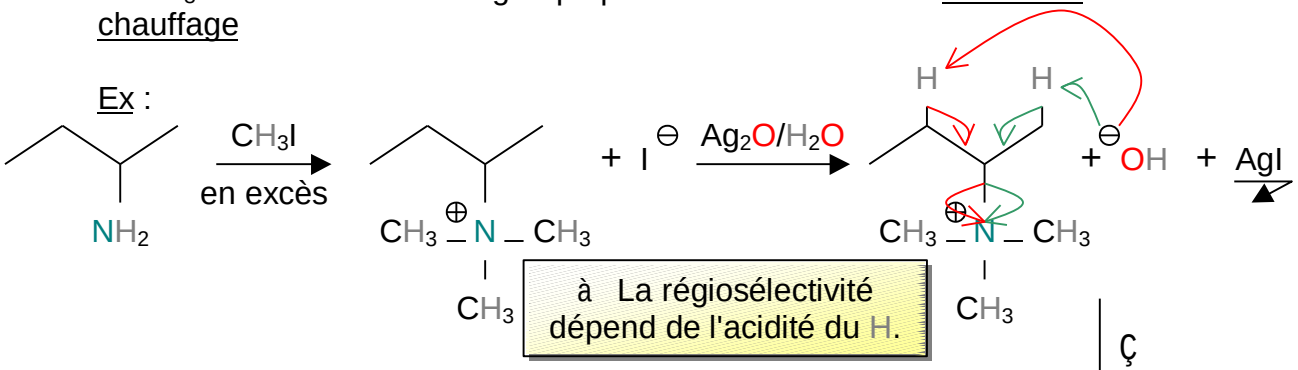
à Le mécanisme est une E_2 à caractère E_{1SB} :



Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

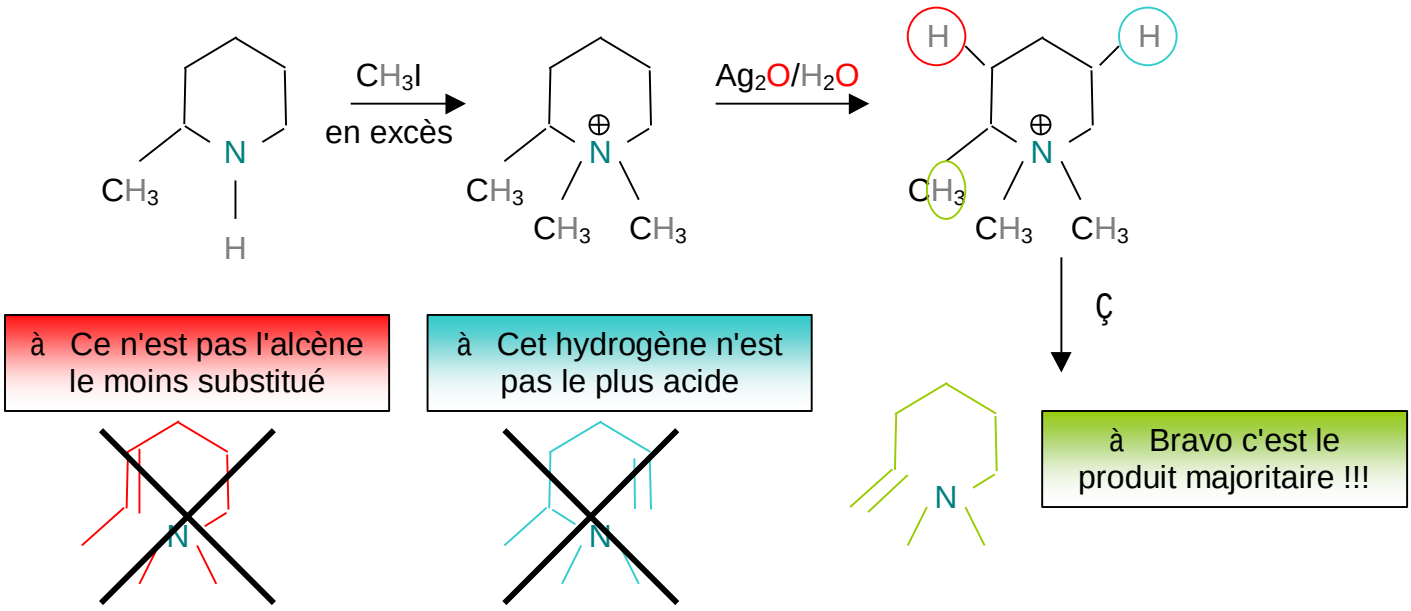
à NR_3 est un très mauvais groupe partant è besoin d'une <u>base forte</u> et de <u>chauffage</u>

<u>Ex</u> :



à Le produit le plus stable est largement minoritaire. Dans les éliminations d'Hoffmann, on obtient toujours <u>l'alcène le moins substitué</u>.

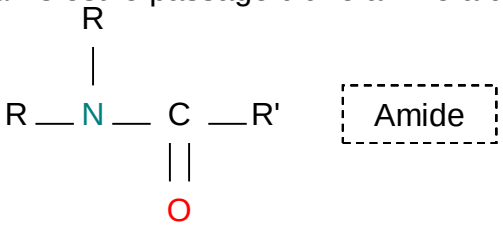
<u>Exemple du choix de la régiosélectivité</u> :



<u>Remarque</u> : si l'hydrogène est très substitué, la base attaque à la place un méthyle de l'azote.

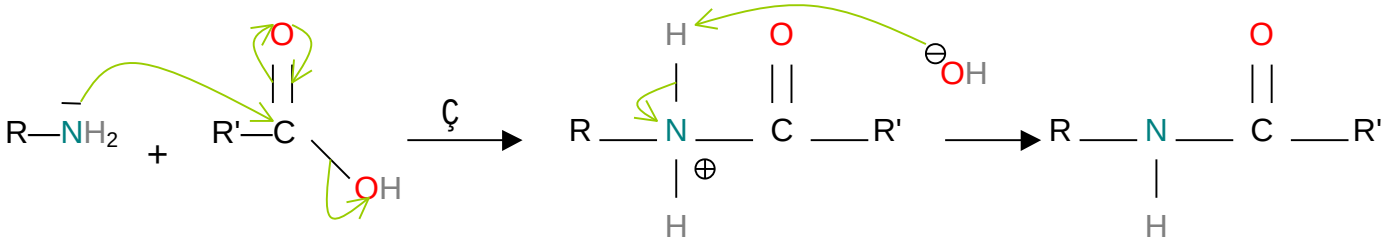
C. Acylation

à C'est le passage d'une amine à une amide



Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

1) Traitement d'une amine par un acide carboxylique

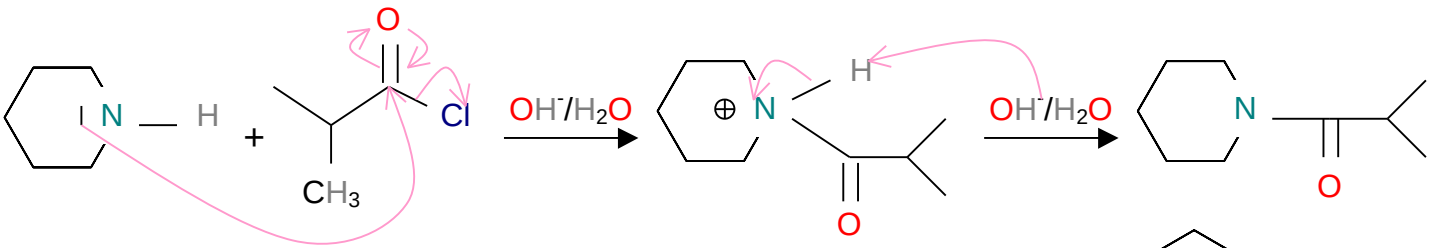


Remarque : OH est un très mauvais groupe partant è C'est une très mauvaise méthode

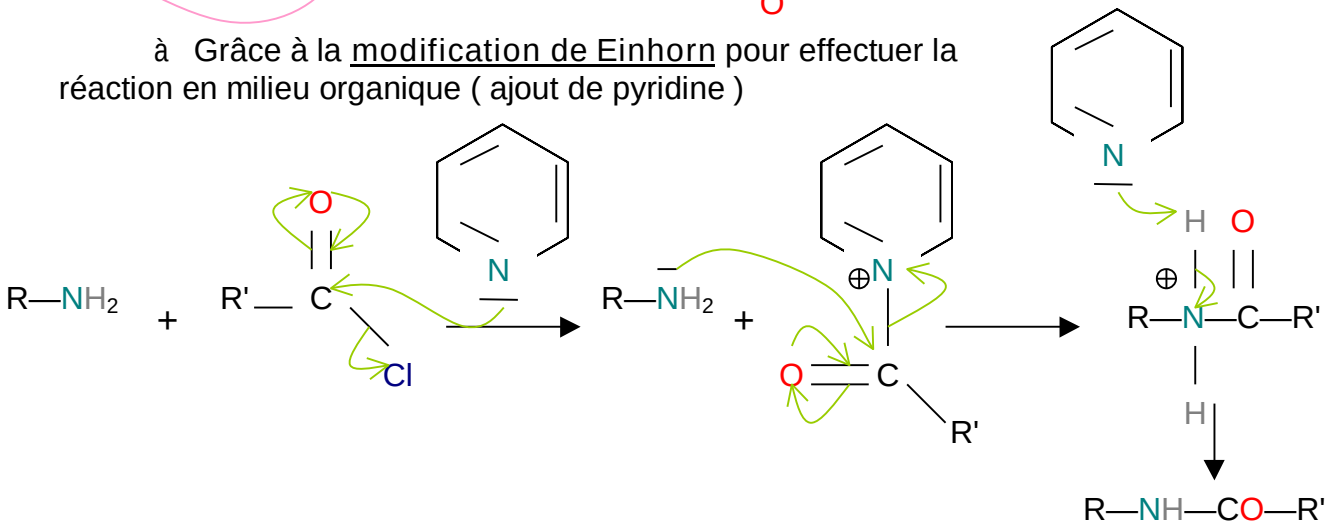
2) Réaction de Schotter-Baumann

à Traitement d'une amine par un chlorure d'acide en présence d'une base

Ex :

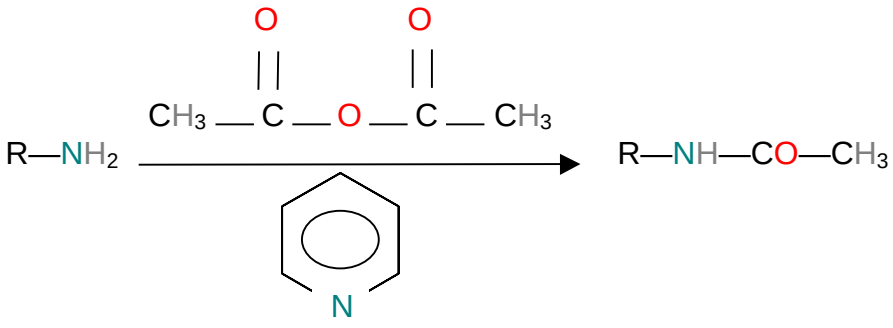


à Grâce à la modification de Einhorn pour effectuer la réaction en milieu organique (ajout de pyridine)



Remarque : Ces réactions sont des excellentes méthodes de synthèse d'amides dans des conditions très douces

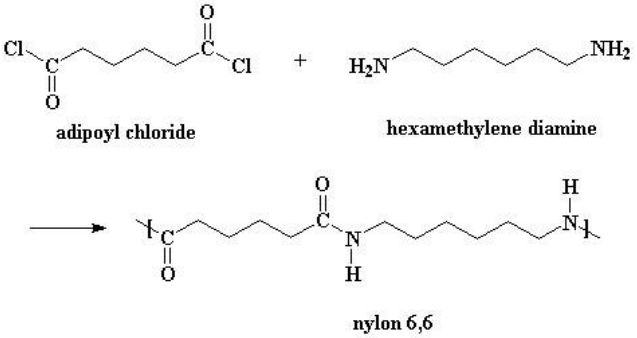
3) Traitement d'une amine par un anhydride



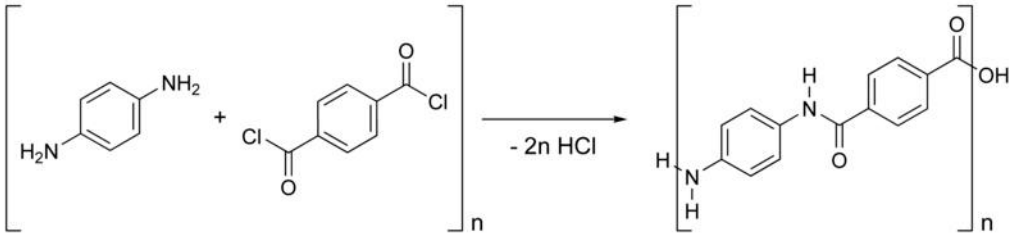
4) Applications

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

à Synthèse du nylon



à Formation du Kevlar

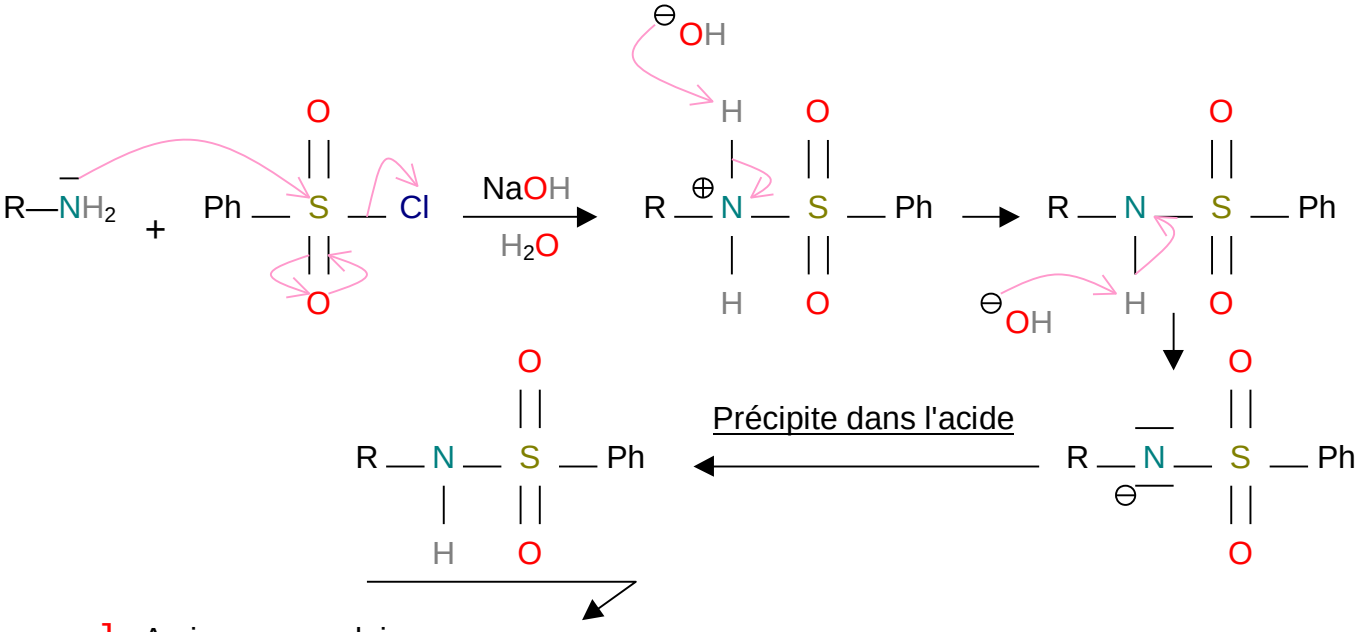


Matériau vingt fois plus solide que l'acier, relativement léger et possédant une excellente résistance mécanique.

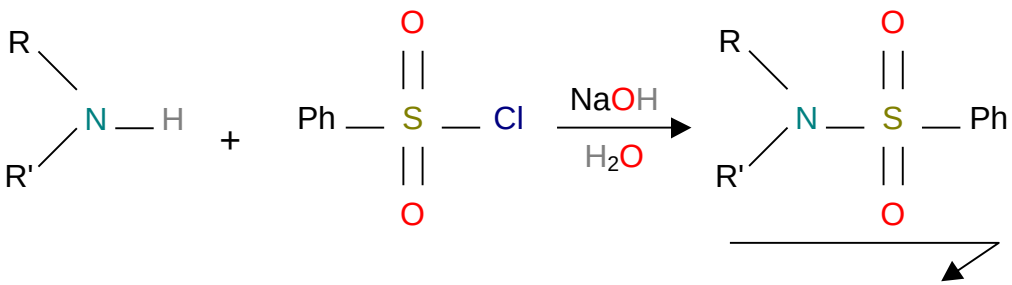
D. Sulfonation

à Test de Hinsberg qui permet de distinguer les amines entre elles.

l Amines primaires :

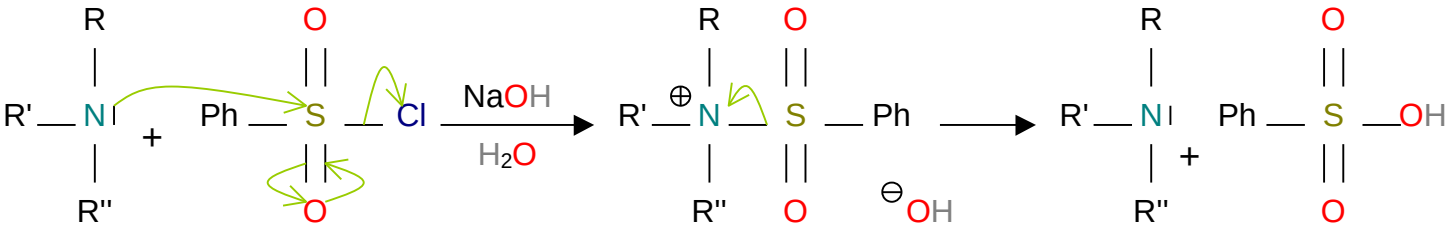


l Amines secondaires :



Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

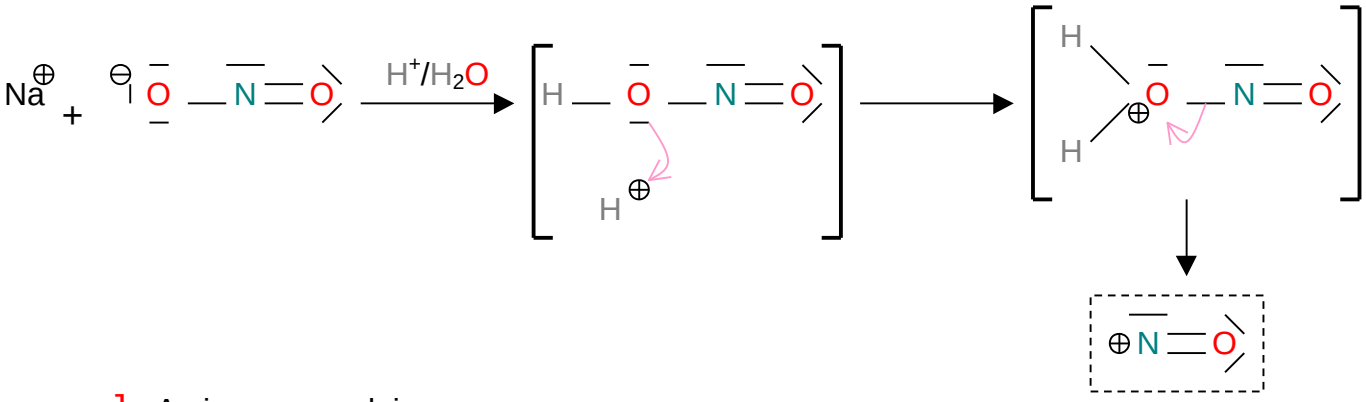
l Amines tertiaires :



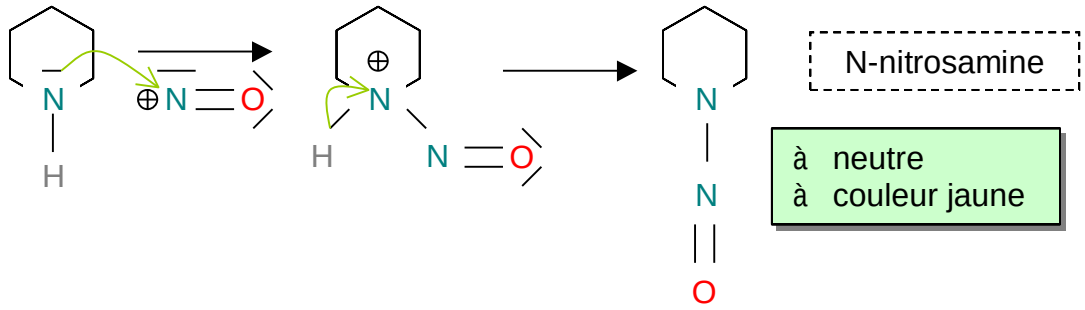
à L'amine primaire fait apparaître un précipité en milieu acide
à L'amine secondaire fait apparaître un précipité tout de suite
à L'amine tertiaire se récupère inchangée

E. Nitrosation

à Traitement par du nitrate de sodium ($NaNO_2$) en milieu acide

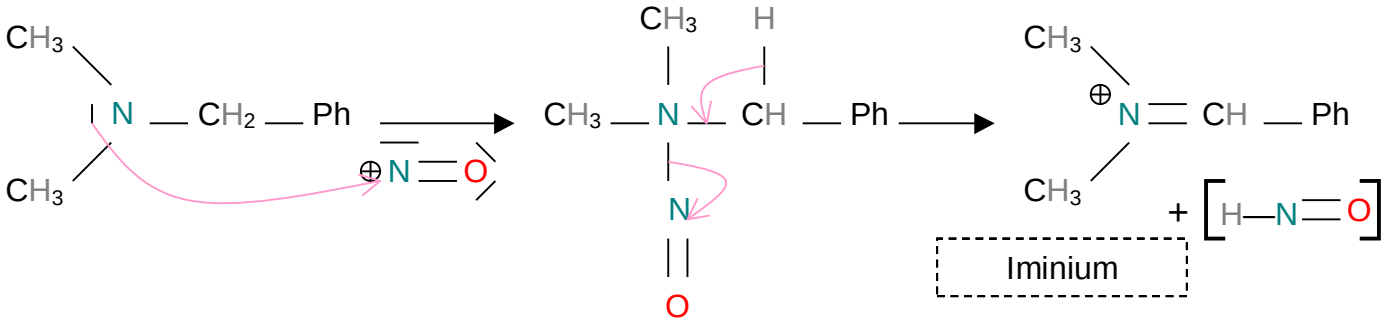


l Amines secondaires :



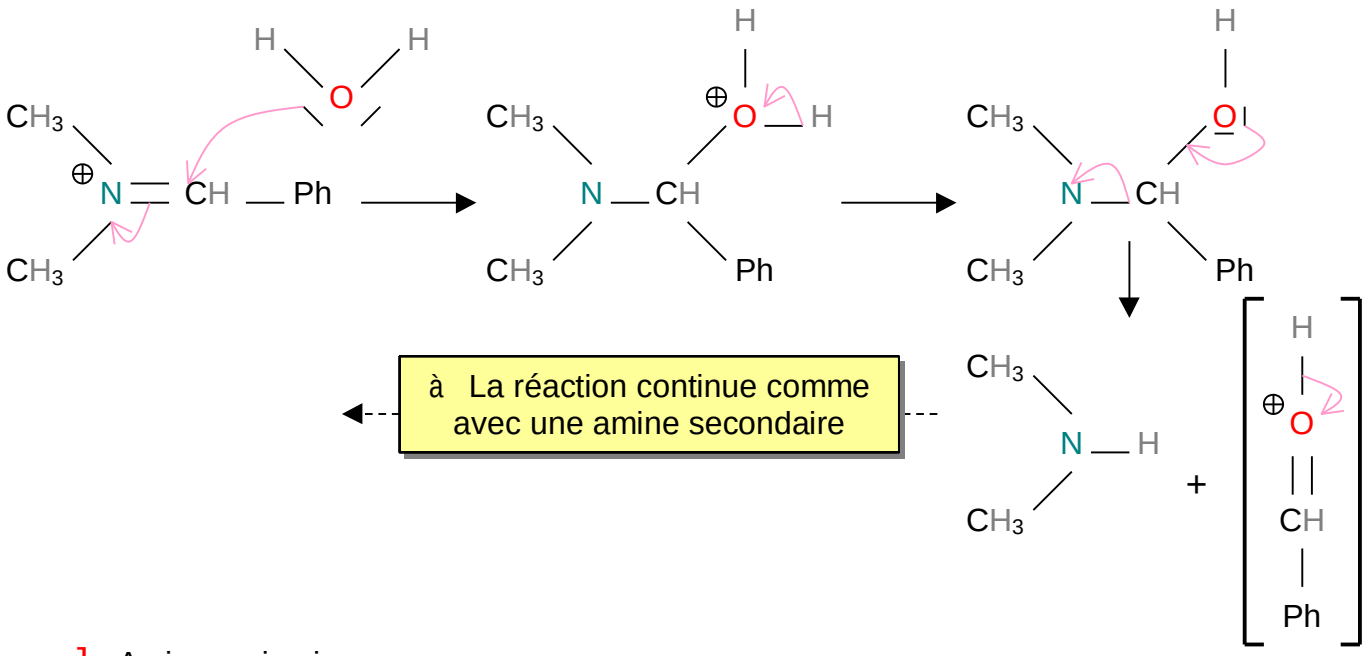
à neutre
à couleur jaune

l Amines tertiaires :

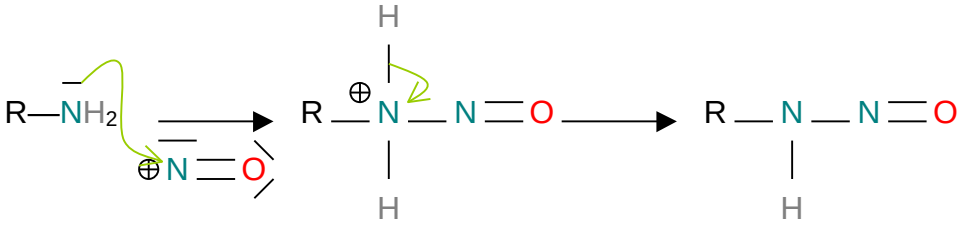


Cependant l'iminium est un produit peu stable en milieu aqueux.

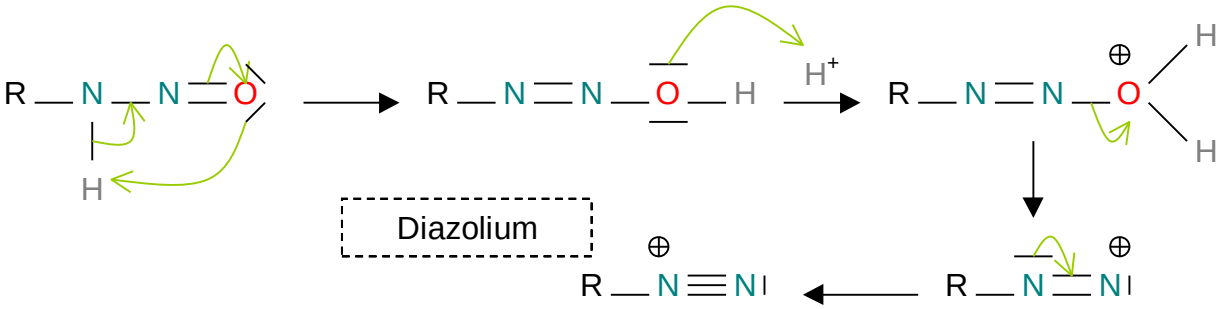
Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer



l Amines primaires :

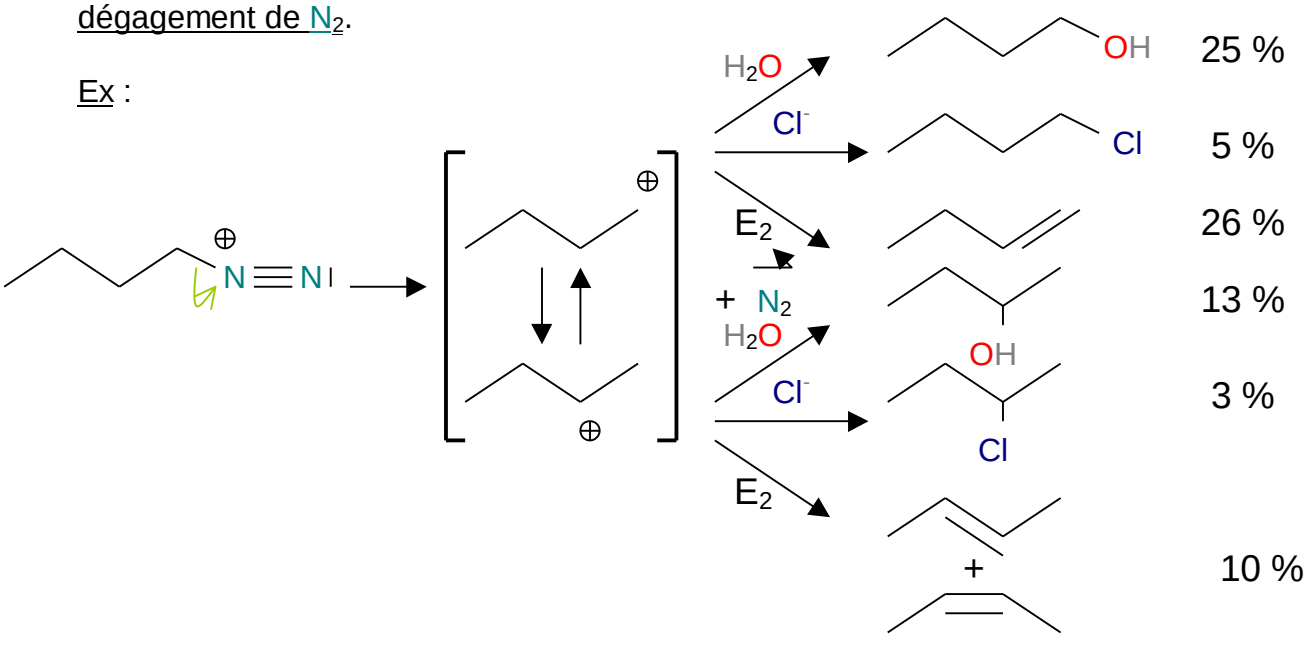


à La liaison N—N étant plus stable que la liaison O—O, il s'ensuit une réaction de prototropie.



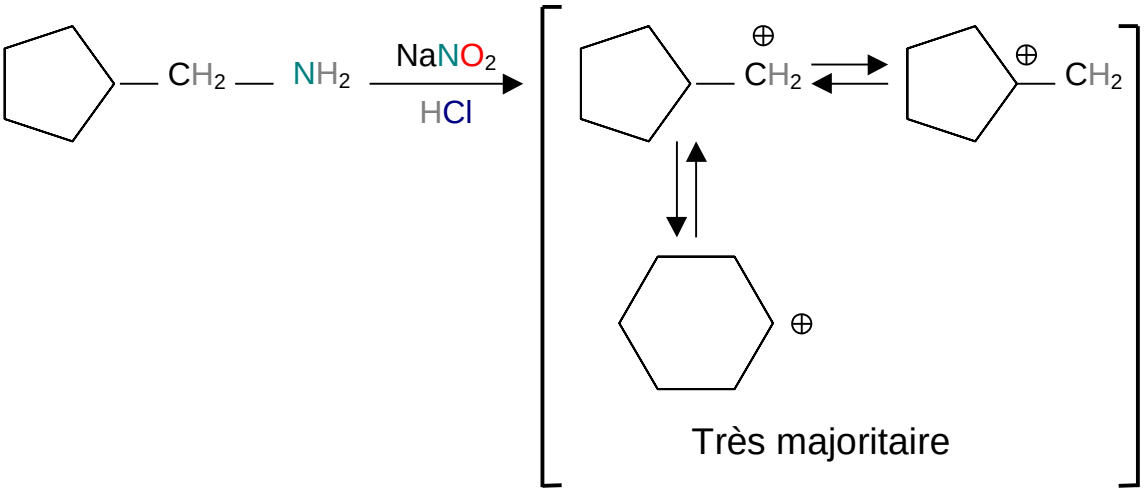
à Si R est aromatique, le diazolium peut ensuite être traité normalement ; mais si R est un groupement alkyle, le diazolium n'est pas stable et il y a immédiatement dégagement de N_2.

Ex :



Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

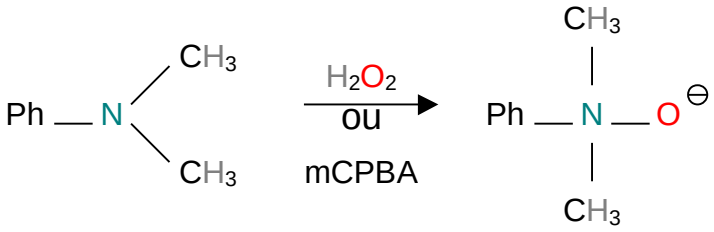
Ces réactions "parasites" peuvent être mises à profit lors de la réaction de Demyanov :



F. Oxydations

Les amines sont facilement oxydables mais seule l'oxydation des amines tertiaires ont un intérêt.

Ex :



Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer