

LES AMINES

1. Structure et nomenclature

1.1 Structure

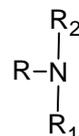
Les amines sont des composés dont la formule se déduit de celle de l'ammoniac NH_3 en substituant un (ou des) hydrogène(s) par des groupements carbonés. Il existe trois classes d'amines.



amine primaire

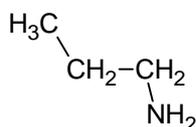


amine secondaire

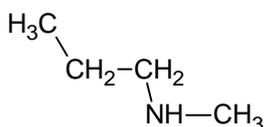


amine tertiaire

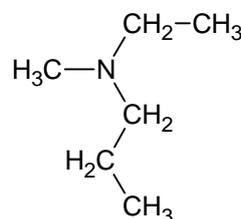
1.2 Nomenclature



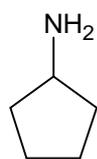
propanamine



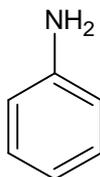
N-méthylpropanamine



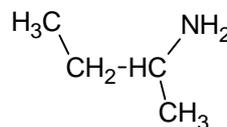
N-éthyl, N-méthylpropanamine



cyclopentanamine



phénylamine (aniline)



butan-2-amine

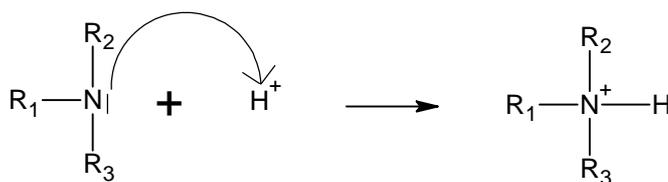
2. Réactivité chimique

La présence d'un doublet libre sur l'atome d'azote confère aux amines un caractère basique (base de Lewis)

La présence d'un doublet libre sur l'atome d'azote confère également aux amines un caractère nucléophile, à l'origine de nombreuses réactions comme l'alkylation, l'acylation, la sulfonation, la diazotation ...

2.1 Propriétés basiques

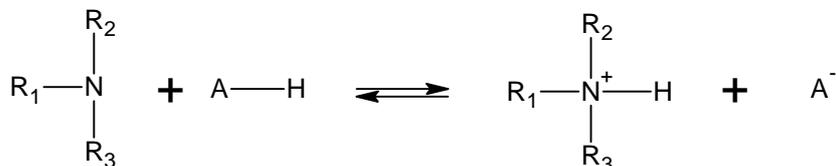
Les amines sont des bases, elles peuvent donc capter un proton H^+



La basicité est croissante en passant de l'ammoniac aux amines primaires et secondaires. Les amines tertiaires sont moins basiques que les amines primaires et secondaires. Ce phénomène

est dû à l'encombrement stérique des groupes R liés à l'azote ; ils empêchent les ions H^+ d'approcher du doublet d'électrons libres de l'azote ce qui diminue la basicité de ces amines.

Une amine est une base elle va donc réagir avec un acide de la façon suivante :



Il se forme des sels d'ammonium

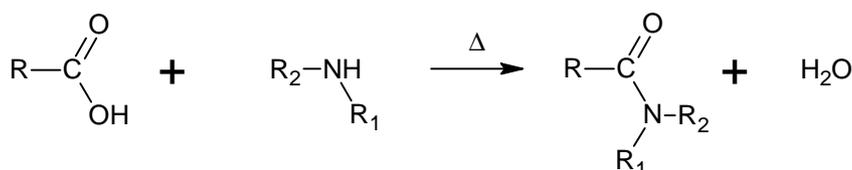
2.2 Réaction nucléophile : l'acylation

Il s'agit de la réaction des amines avec les acides carboxyliques et ses dérivés (chlorure d'acyle, anhydride d'acide et ester). Il se forme des amides primaires. Mais on utilise essentiellement les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acide car ils sont les plus réactifs à froid et sans catalyseur. Cette réaction se produit avec l'ammoniac et les amines primaires et secondaires mais pas avec les amines tertiaires. En effet, lors de cette réaction, il y a perte d'un H porté par l'azote de l'amine ce qui implique que seules les amines primaires et secondaires peuvent réagir, l'azote d'une amine tertiaire ne possédant pas d'hydrogène.

a) Action des acides carboxyliques

- Aspect expérimental : La réaction se déroule à chaud ($100^\circ C$)

- L'équation bilan s'écrit :

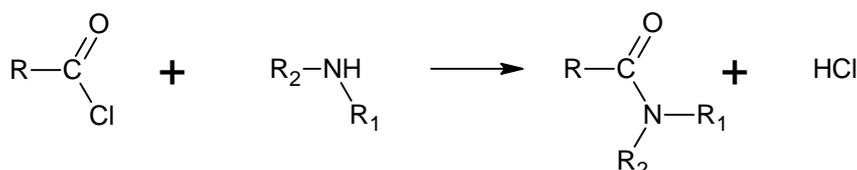


b) Action des chlorures d'acyle $RCOCl$ et des anhydrides d'acide $R(CO)O(OC)R$

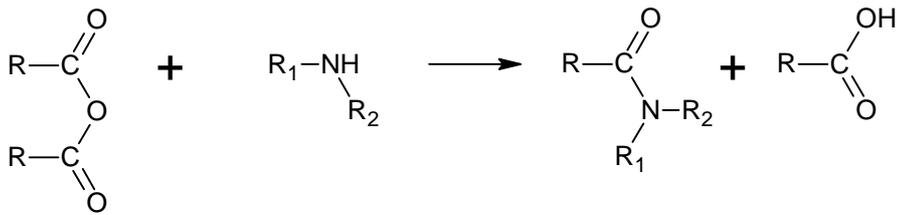
- Aspect expérimental : La réaction se déroule à froid avec un solvant basique comme la pyridine ou le carbonate de sodium. En l'absence d'un solvant basique, on introduit l'amine en excès car c'est elle-même qui joue le rôle de base.

- L'équation bilan s'écrit :

Action des chlorures d'acyle



Action des anhydrides d'acides



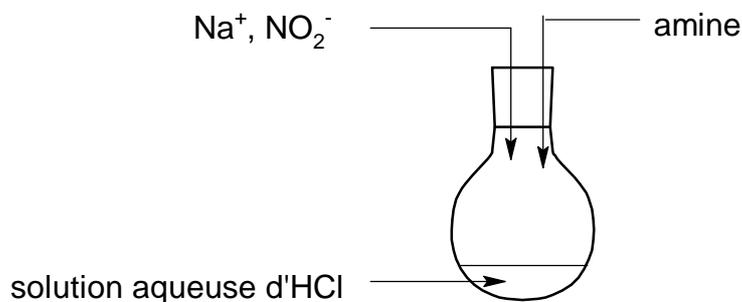
3. Action de l'acide nitreux sur les amines : test de reconnaissance des amines

3.1 L'acide nitreux

L'acide nitreux HNO_2 en solution aqueuse acide (H^+) permet de générer l'électrophile NO^+ et l'on observe une attaque nucléophile du doublet de l'amine sur l'azote de NO^+

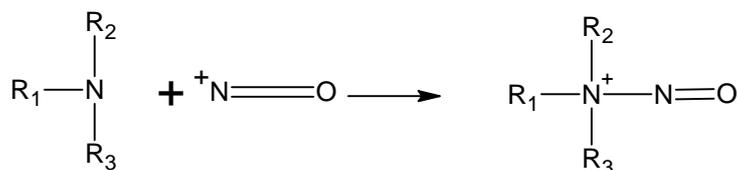


Remarque : L'acide nitreux HNO_2 n'est pas stable. Il est donc préparé **in situ** par action d'une solution aqueuse d' HCl sur un nitrite de sodium ($\text{Na}^+, \text{NO}_2^-$) au sein du milieu réactionnel à 0°C



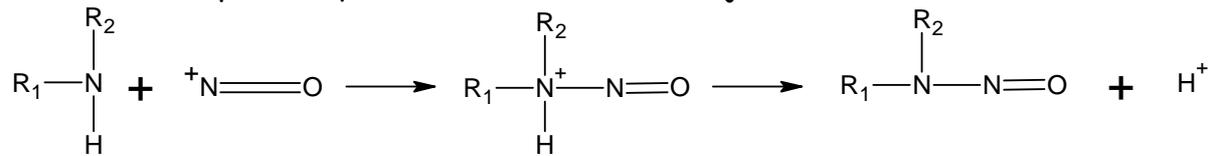
3.2 Action de l'acide nitreux sur une amine tertiaire

Avec une amine tertiaire, l'action de l'acide nitreux se résume à l'attaque de NO^+ , on obtient un ion qui est instable et qui se transforme mais visuellement rien n'est observé.



3.3 Action de l'acide nitreux sur une amine secondaire

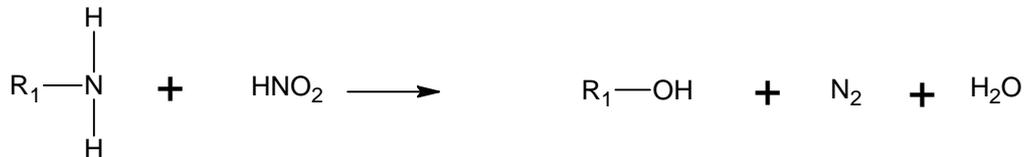
Comme l'amine tertiaire, l'action de l'acide nitreux se résume à l'attaque de NO^+ sur l'amine suivie d'une perte de H^+ . Visuellement le dérivé obtenu apparaît sous forme d'une nouvelle phase liquide ou solide de couleur jaune.



3.4 Action de l'acide nitreux sur une amine primaire

Dans le cas d'une amine primaire, le mécanisme ne se résume pas à une ou deux étapes. Il est beaucoup plus complexe et conduit à la formation d'un alcool avec un dégagement d'un gaz : le diazote

Le bilan de la réaction s'écrit :



3.5 Bilan

