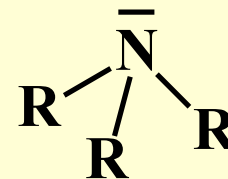
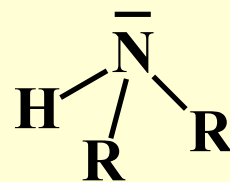
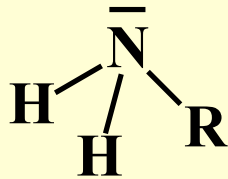
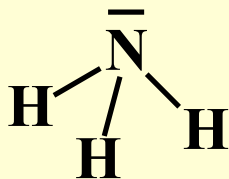


CH 12. AMINES ET DERIVES AZOTES

CH 12. AMINES ET DERIVES AZOTES

1. Structure des amines

Amine = dérivé de l'ammoniac



Ammoniac

Amines

primaire

secondaire

tertiaire

R = alkyle

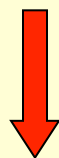
Amines aliphatiques

R = aryle

Amines aromatiques

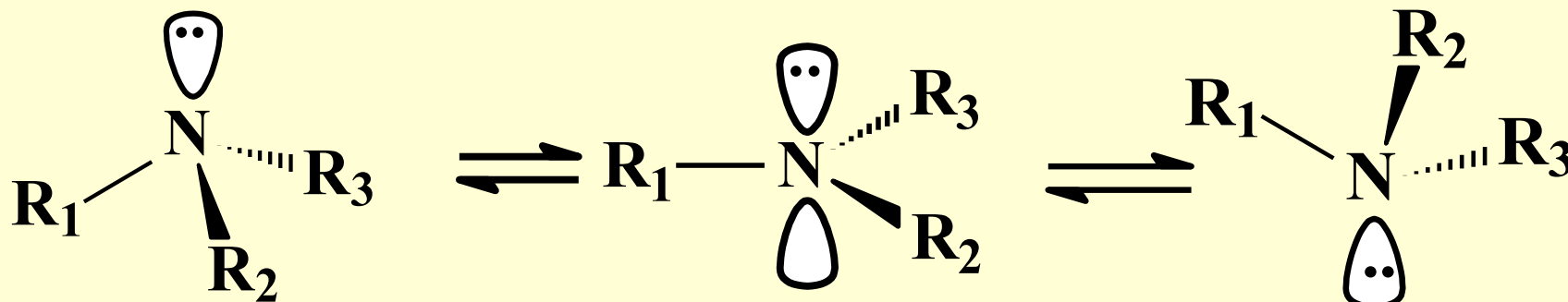
Structure autour de l'azote :

3 substituants et 1 paire libre d'électrons



VSEPR

4 orbitales hybridées en sp^3 : azote tétraédrique



tétraédrique

plan

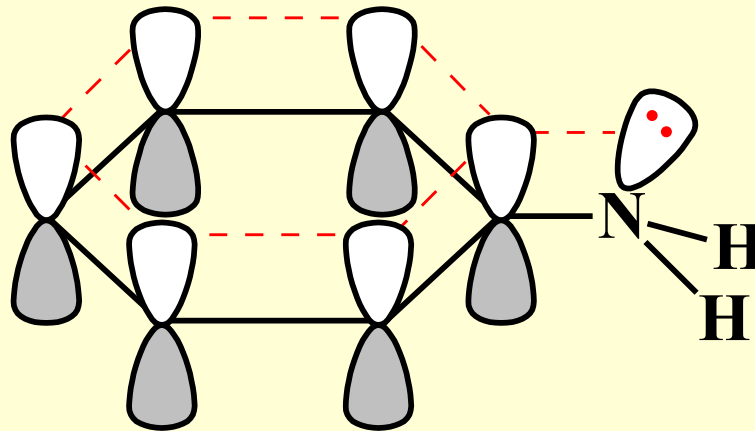
tétraédrique

Les 2 tétraèdres sont en **équilibre rapide** :
l'interconversion supprime toute chiralité **détectable**.

**!! La chiralité de l'azote peut apparaître
dans le cas d'édifices moléculaires rigides!!**

Structure autour de l'azote :

**Amines aromatiques:
encore plus faiblement pyramidales et conjuguées**



CH 12. AMINES ET DERIVES AZOTES

1. Structure des amines

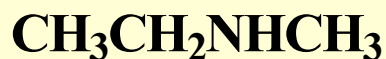
2. Nomenclature

2.1 Aliphatiques et aromatiques

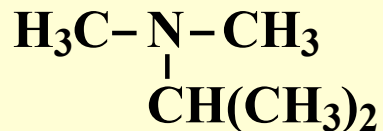


propylamine

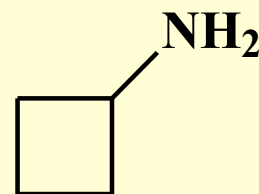
1- aminopropane



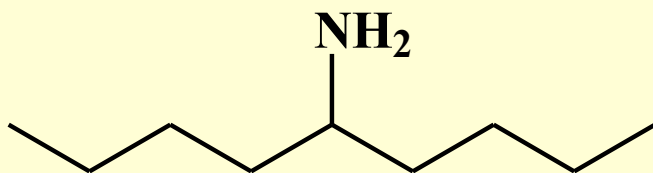
éthylméthylamine



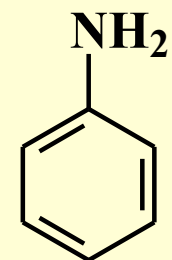
diméthylisopropylamine



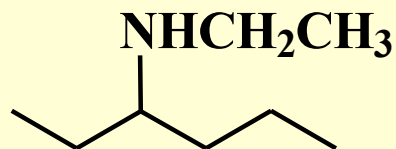
aminocyclobutane
cyclobutylamine



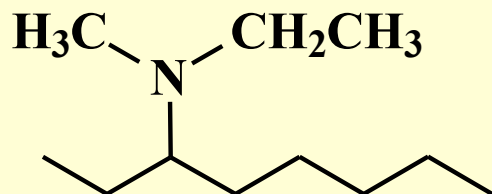
5-aminononane



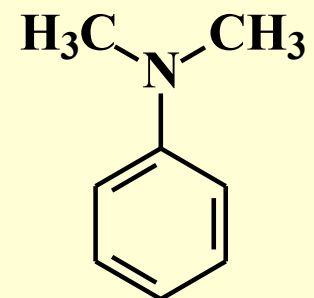
aniline



3-éthylaminohexane

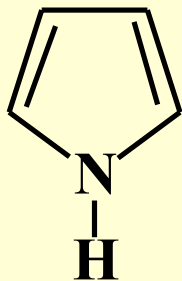


3-(N,N-éthylméthylamino)octane

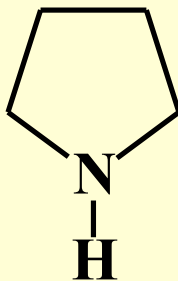


N,N-diméthylaniline

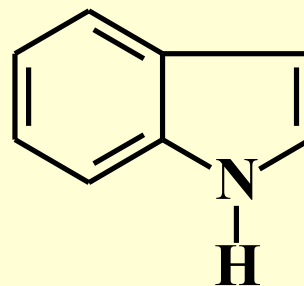
2.2 Hétérocycles monoazotés



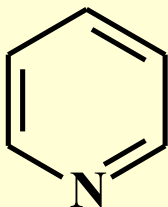
pyrrole



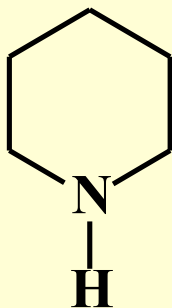
pyrrolidine



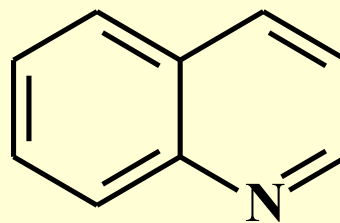
indole



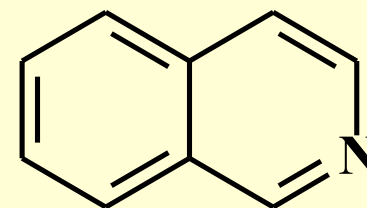
pyridine



pipéridine

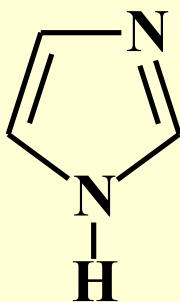


quinoléine

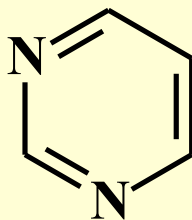


isoquinoléine

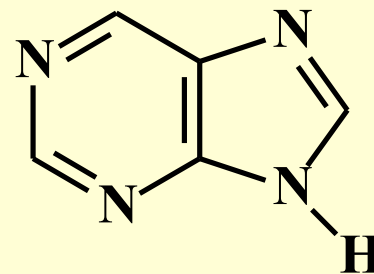
2.3 Hétérocycles polyazotés



imidazole



pyrimidine



purine

CH 12. AMINES ET DERIVES AZOTES

1. Structure des amines

2. Nomenclature

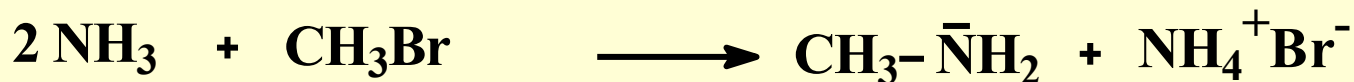
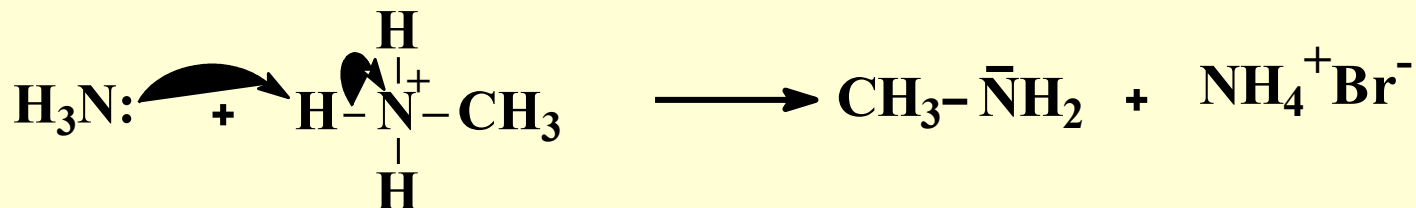
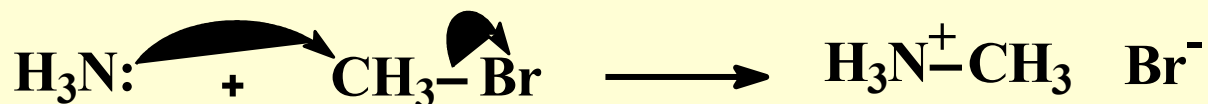
3. Préparations

3.1 Alkylation de l'ammoniac et des amines:

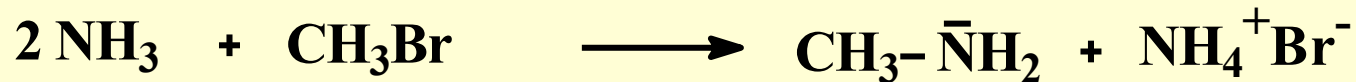
Deux réactions successives:

substitution nucléophile par la paire libre de l'azote
échange acide base du proton

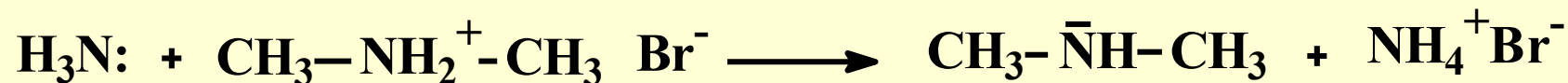
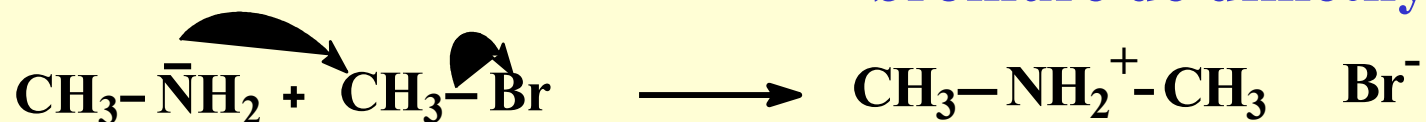
bromure de méthylammonium



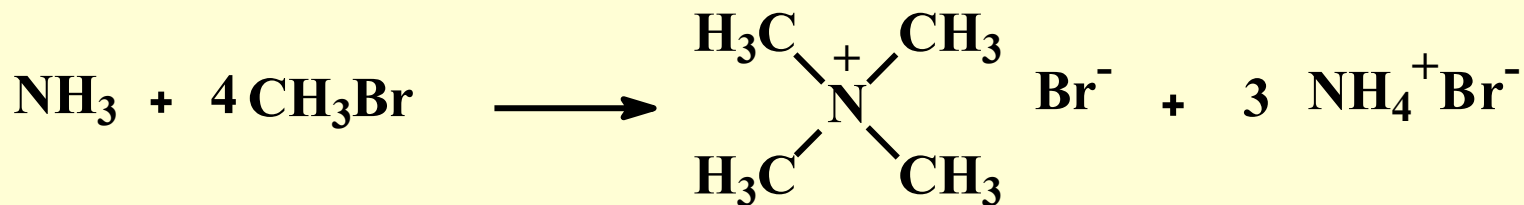
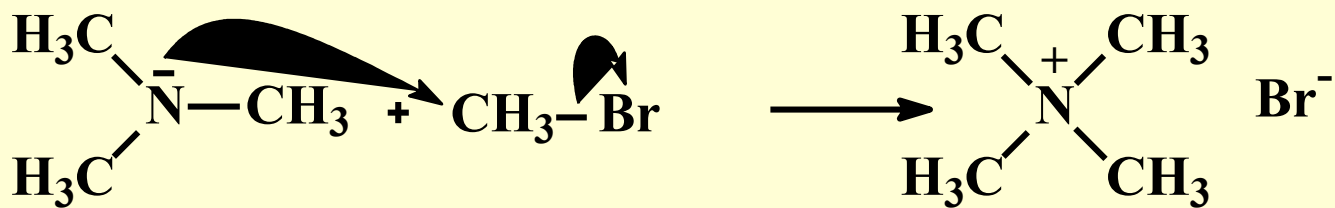
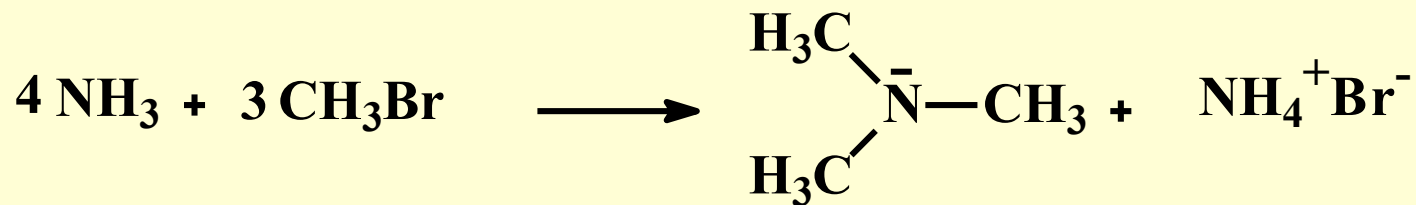
Avec 2 moles d'ammoniac et 1 d'halogénure → amine primaire



bromure de diméthylammonium

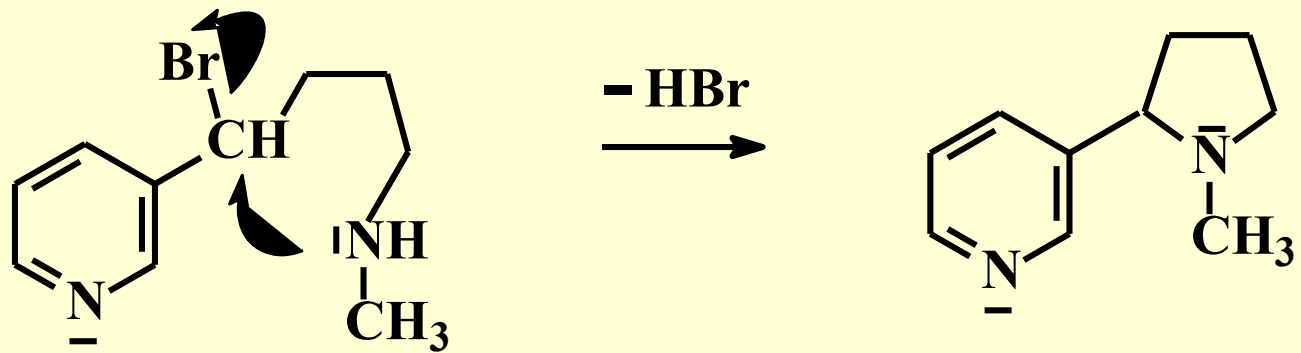
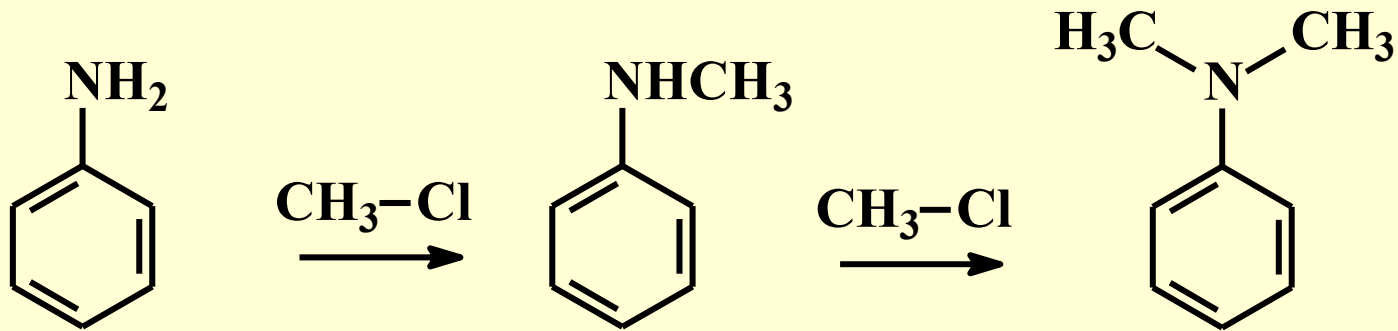


Avec 3 moles d'ammoniac et 2 d'halogénure → amine secondaire



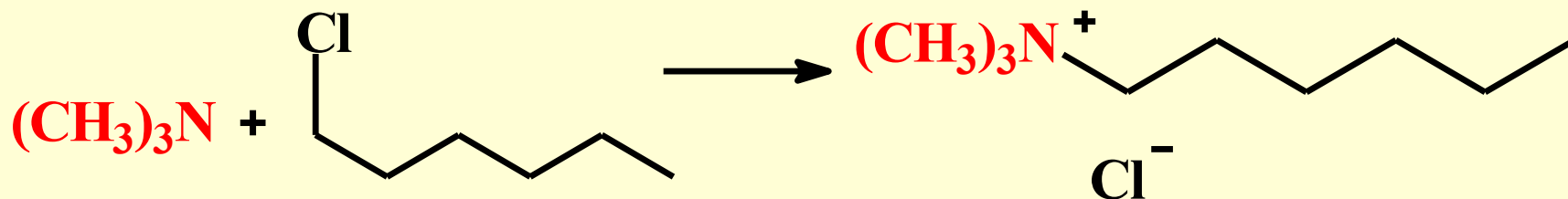
En variant les rapports molaires des réactifs, on obtient des rendements valables de l'amine désirée, mais pas de produits purs !!

La quaternisation des amines étant plus lente que les étapes qui précèdent, on peut assez facilement s'arrêter aux amines tertiaires.

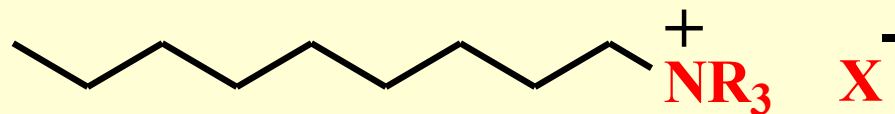


nicotine

Pour préparer un sel quaternaire d'amine, on utilise la réaction entre amine tertiaire et RX.



!!! Si la chaîne alkyle de RX est longue, ceci correspond à la synthèse d'un détergent cationique :



3.2 Réduction de composés azotés :

L'azote dans les amines est au degré d'oxydation le plus bas (-3)

Un réducteur puissant va nécessairement ramener l'azote à ce niveau et donc mener aux amines.

Les composés à réduire pour obtenir des amines :

Nitroaromatiques

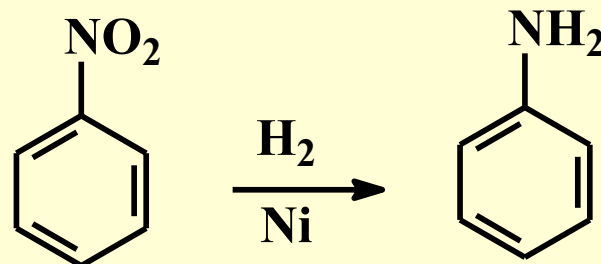
Amides

Imines

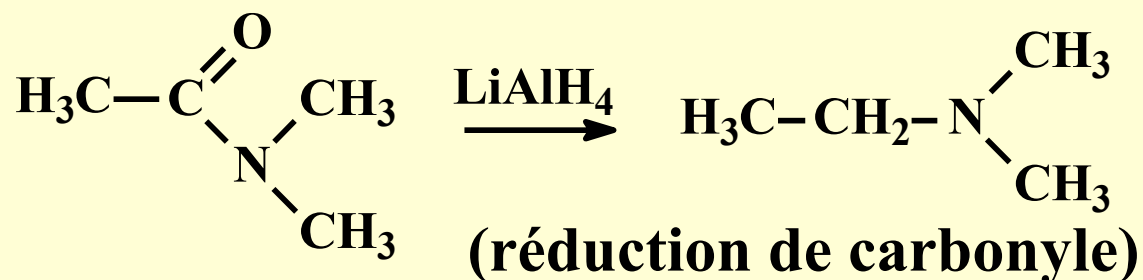
Nitriles

3.2 Réduction de composés azotés :

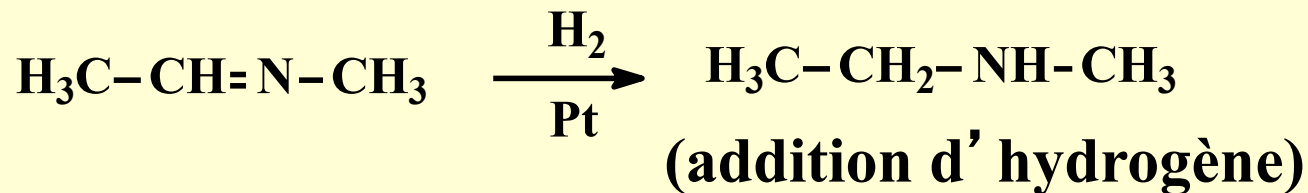
Nitroaromatiques



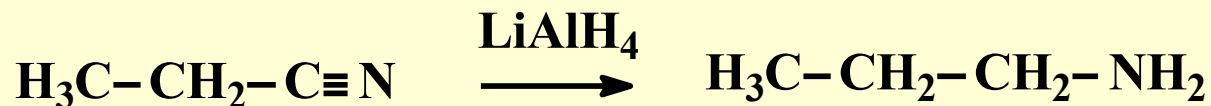
Amides



Imines



Nitriles



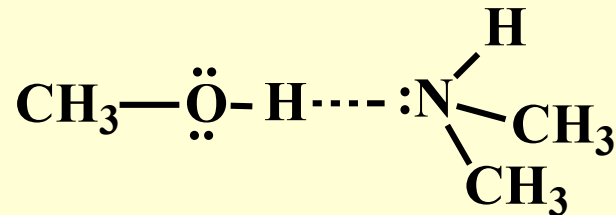
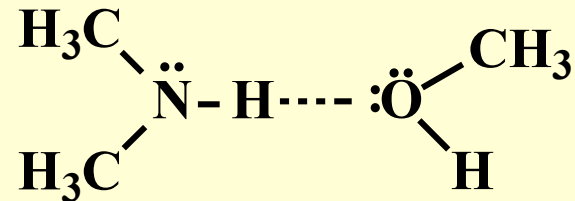
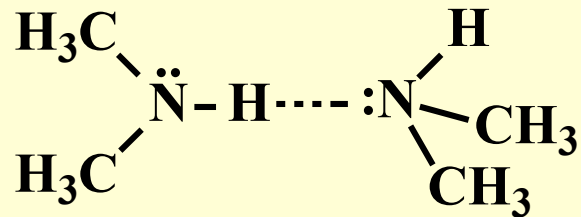
CH 12. AMINES ET DERIVES AZOTES

- 1. Structure des amines**
- 2. Nomenclature**
- 3. Préparations**
- 4. Physico-chimie des amines**

4.1 Paires d'électrons libres et ponts hydrogène

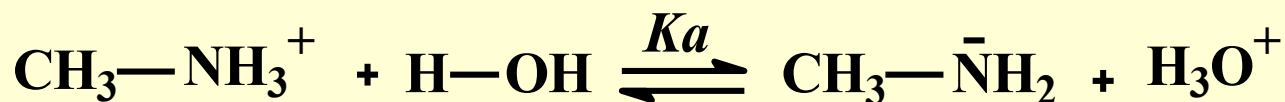
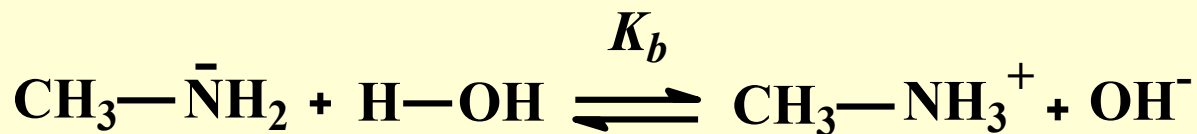
Les paires libres des amines participent à des liaisons hydrogène mais ces liens sont moins forts qu'avec les alcools.

Ils assurent la solubilité dans les alcools.



4.2 Basicité des amines

Les amines sont des bases faibles caractérisées par la **basicité de l'amine** elle-même (pK_b) ou par l'**acidité de l'acide conjugué** (ammonium) correspondant (pK_a).



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

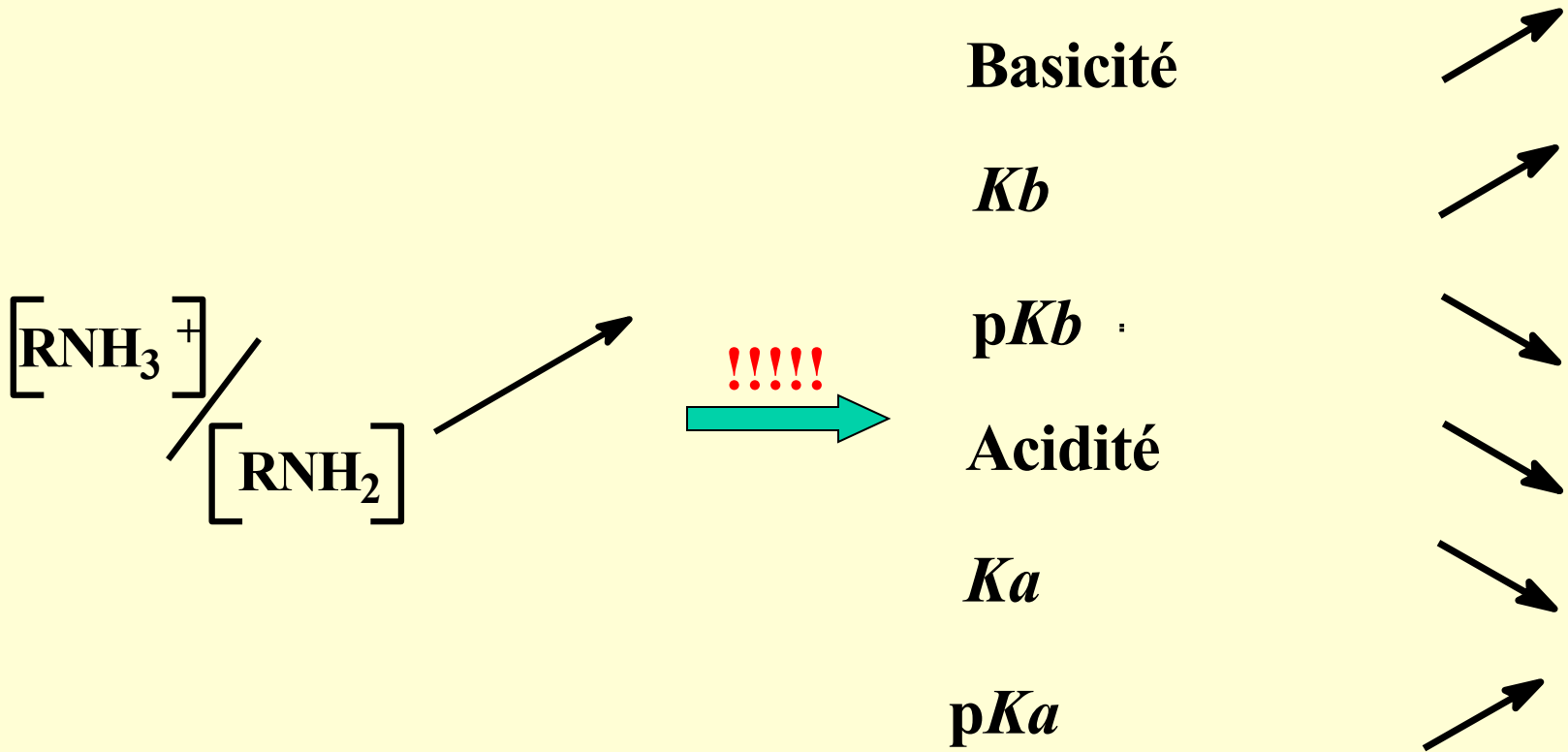
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}$$

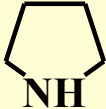
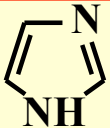
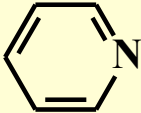
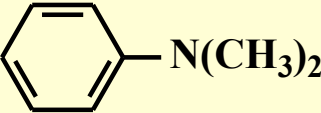
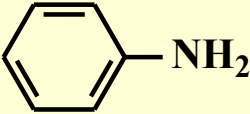
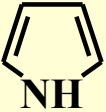
$$pK_b = -\log K_b$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \longrightarrow \quad pK_a + pK_b = 14$$

Quel que soit l'équilibre considéré (K_a ou K_b),
si la basicité de l'amine augmente,
l'acidité de l'acide conjugué diminue :



		K_b	pK_b	pK_a
pyrrolidine		$1.3 \cdot 10^{-3}$	2.9	11.1
méthylamine	CH_3NH_2	$4.4 \cdot 10^{-4}$	3.4	10.6
ammoniac	NH_3	$2 \cdot 10^{-5}$	4.7	9.3
triméthylamine	$(CH_3)_3N$	$6 \cdot 10^{-5}$	4.2	9.8
imidazole		$1.3 \cdot 10^{-7}$	6.9	7.1
pyridine		$2.3 \cdot 10^{-9}$	8.9	5.1
N,N diméthylaniline		$1.1 \cdot 10^{-9}$	9.0	5.0
aniline		$4.2 \cdot 10^{-10}$	9.4	4.6
pyrrole		$4 \cdot 10^{-19}$	18.4	

Un groupe alkyle sur l'azote augmente la basicité.

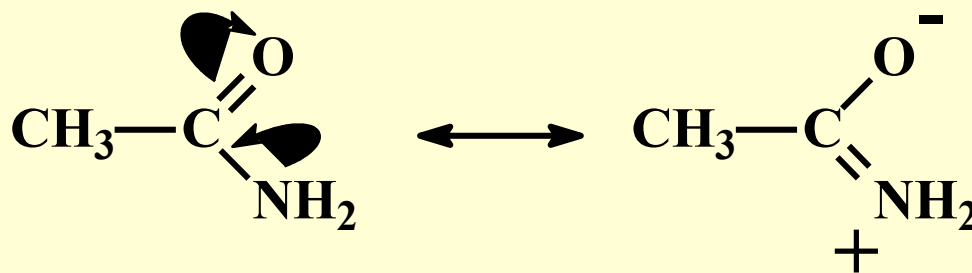
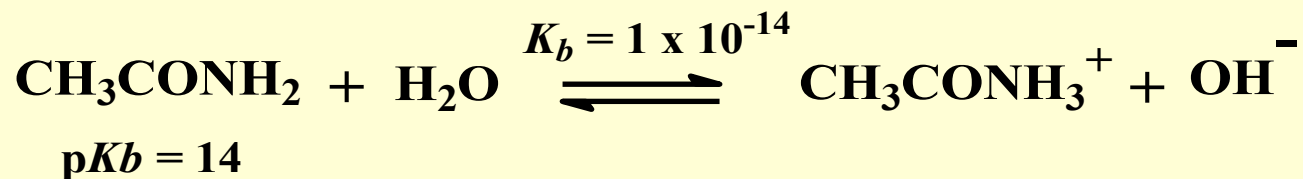
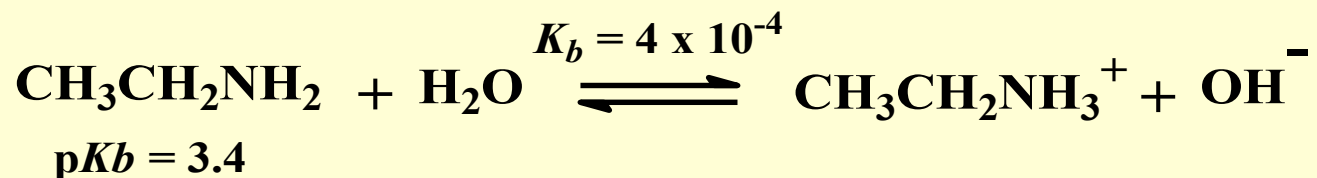
Triméthylamine et **effet stérique**. 3 groupements ne triplent pas l'effet sur la basicité.

Imidazole : quelle est la fonction concernée?

Amines aromatiques: moins basiques que les aliphatiques.

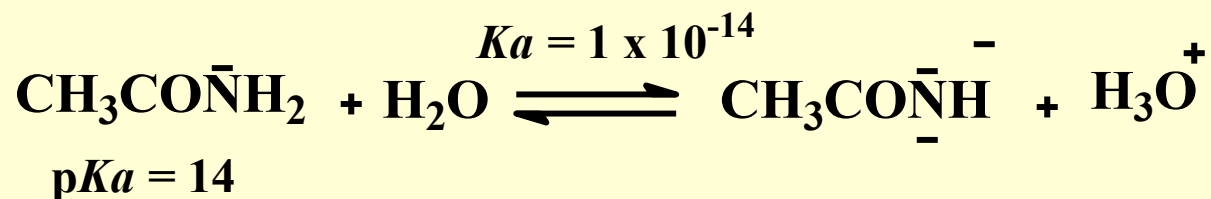
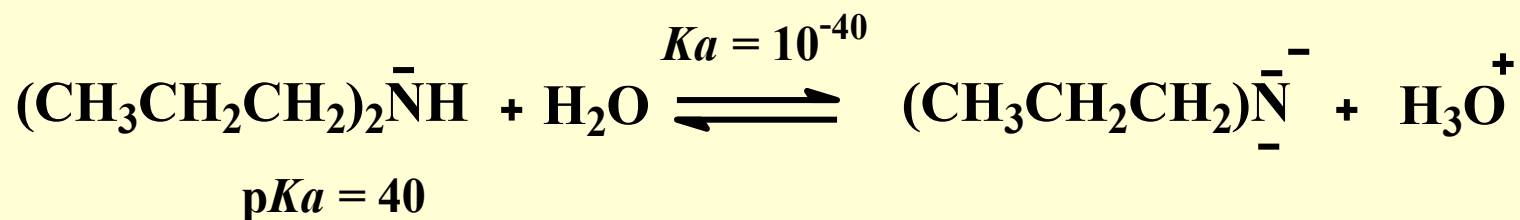
Pyrrole : basicité **nulle**

Les amines sont beaucoup plus basiques que les amides :

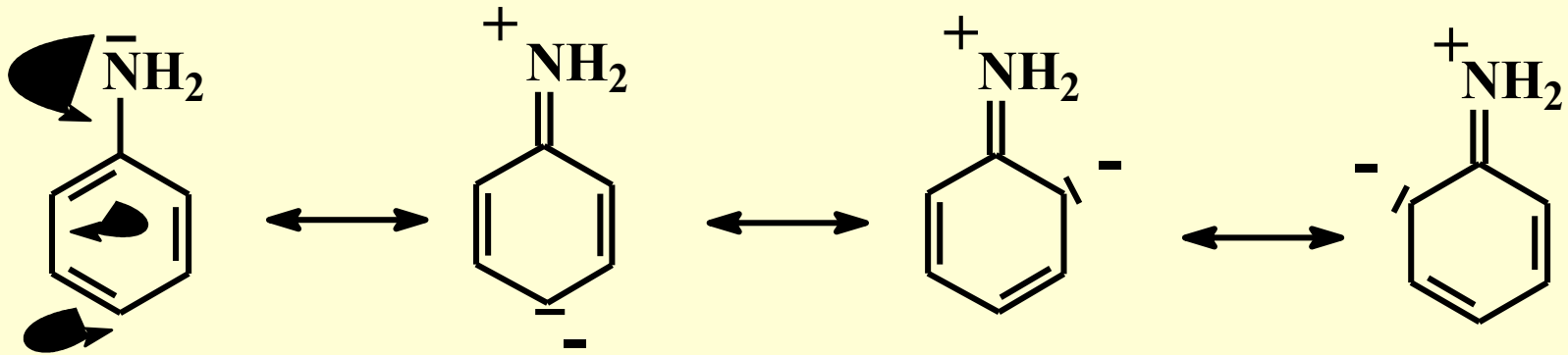


En corollaire, l'amide ($pK_a = 15$) est nettement plus acide que l'amine ($pK_a = 40$).

!!!! L'acidité d'une amine est TRES FAIBLE !!!!

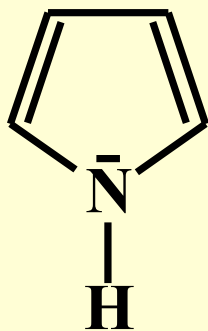


L'aniline est moins basique que la triéthylamine :

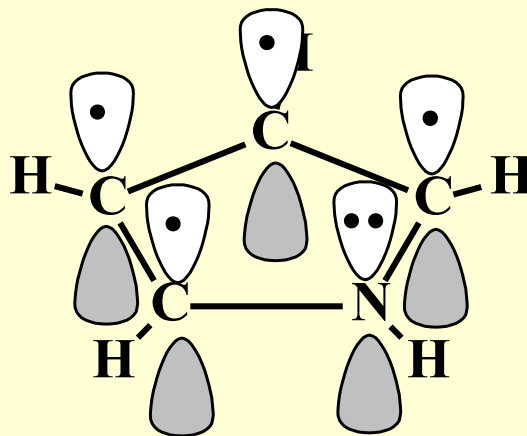


La paire d'électrons de l'azote, délocalisée dans le cycle, n'est plus disponible comme dans une alkylamine.

Le pyrrole n'est plus basique :



Pyrrole



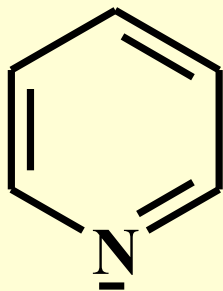
Aromatique $6 e^- \pi$

Paire libre de N : dans l'anneau

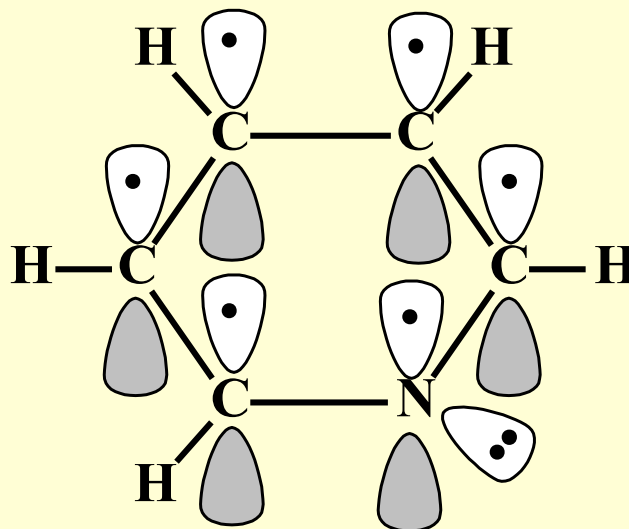
Délocalisation de la paire : faible disponibilité

**!!!! La paire d'électrons de l'azote fait partie
intégrante de l'anneau aromatique!!!!**

La pyridine :



Pyridine



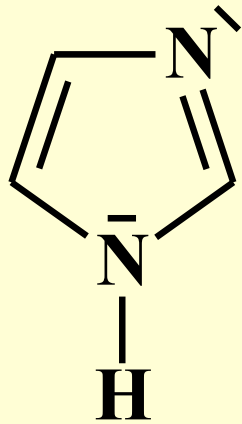
Aromatique $6 e^- \pi$

Paire libre de N : dans l'orbitale sp^2

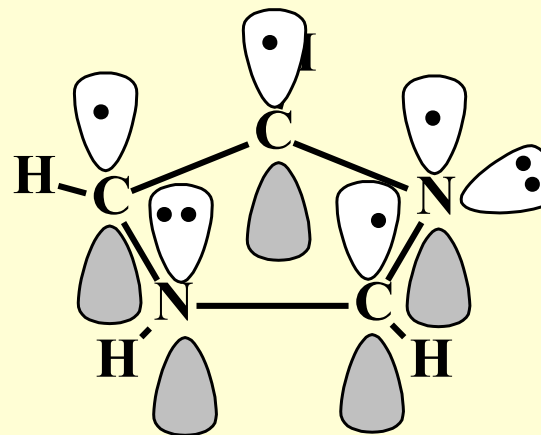
Paire localisée : disponibilité

Malgré la paire localisée, la pyridine est moins basique qu'une alkylamine : **l'hybridation sp^2** sur l'azote rapproche les électrons du noyau : ils seront moins disponibles que sur une alkylamine sp^3 .

L'imidazole : nettement plus basique que les autres bases hétérocycliques.



imidazole



Responsable de la basicité

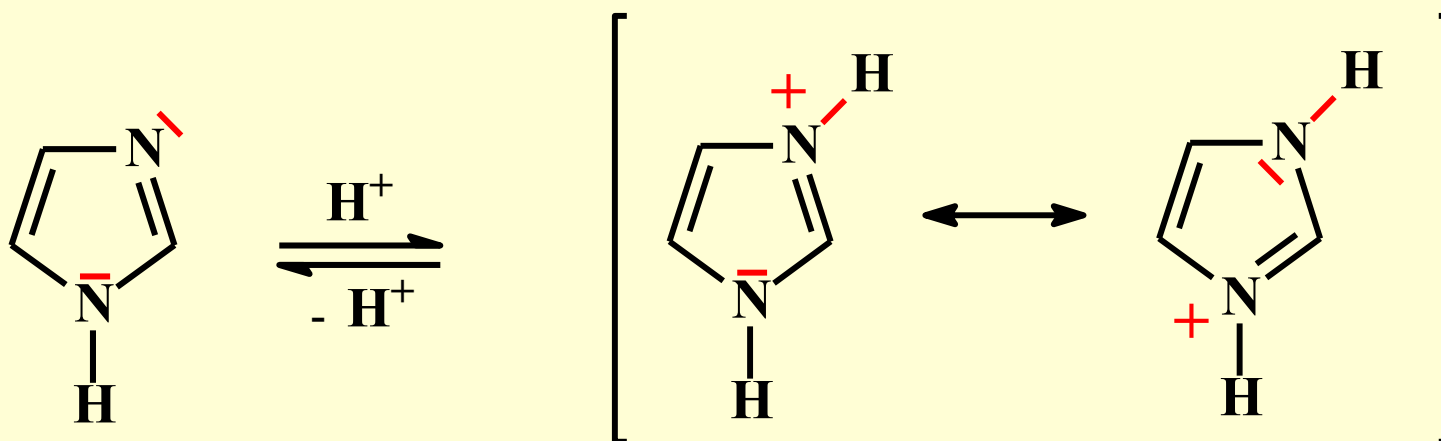
Aromatique $6 e^- \pi$

**Paires libres de l'azote : dans l'anneau π
dans une orbitale sp^2**

Une paire délocalisée et une autre localisée

La basicité de l'imidazole est plus élevée que celle de la pyridine.

La basicité de l'imidazole est plus élevée que celle de la pyridine :

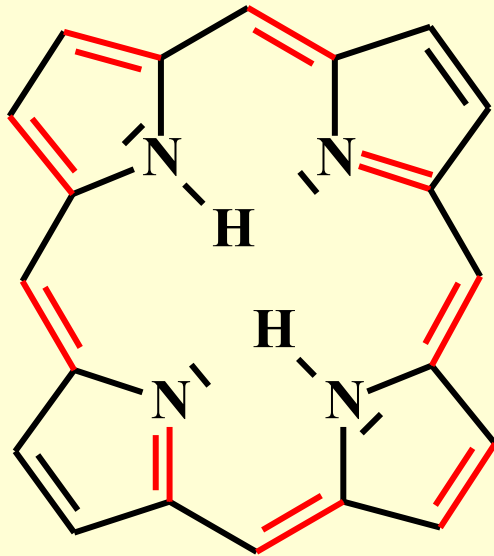


cation imidazolium

!! paire non aromatique sur l'azote!!

+

!!!! symétrie de la résonance dans la forme protonée de l'imidazole !!!!



porphyrine

**La porphyrine, structure
de base de la chlorophylle
et de l'hémoglobine :**

**18 électrons
dans le circuit
aromatique**

$$4n + 2 \quad n = 4$$

CH 12. AMINES ET DERIVES AZOTES

1. Structure des amines

2. Nomenclature

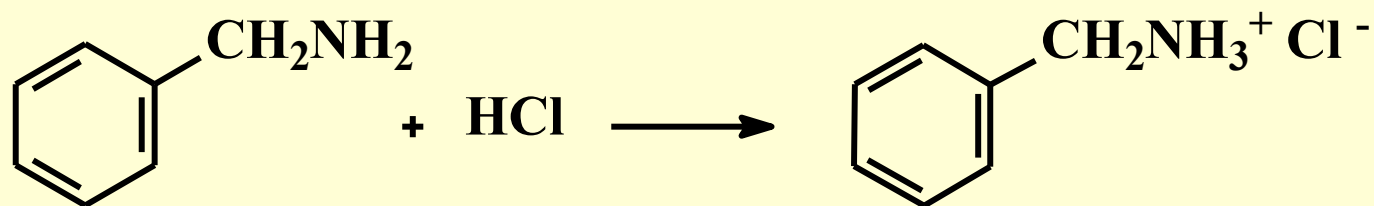
3. Préparations

4. Physico-chimie des amines

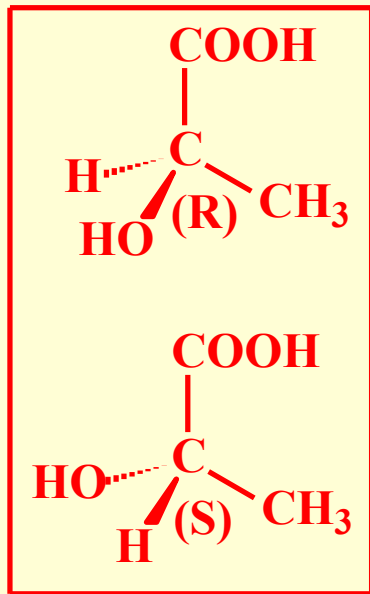
5. Réactions des amines

A. Réactions acide-base

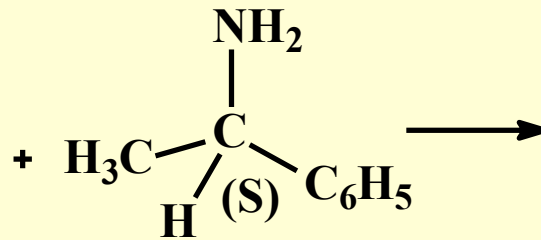
La réaction d'amines avec des acides produit des sels solubles dans l'eau : procédé utilisé pour extraire une amine d'un solvant organique.



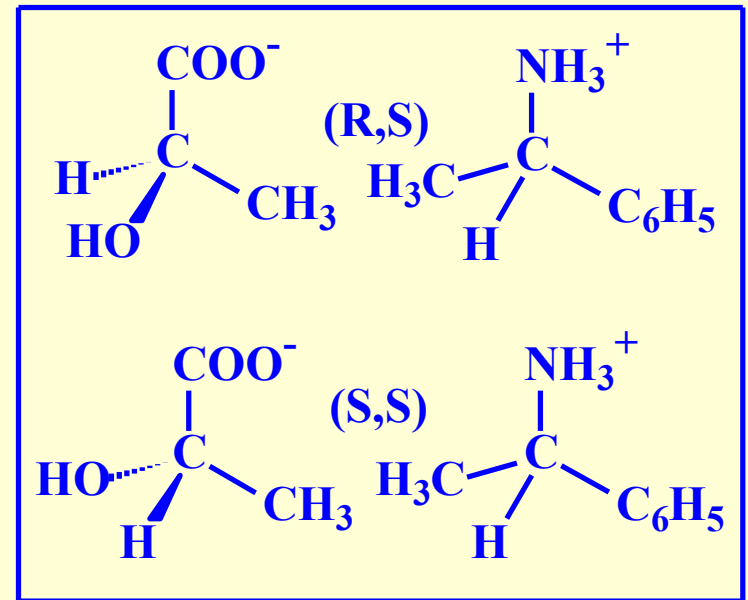
Résolution (séparation) de mélanges énantiomériques d'acides



acides lactiques

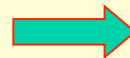


1-phénéthylamine



lactates de 1-phénéthylammonium

énantiomères
non séparables

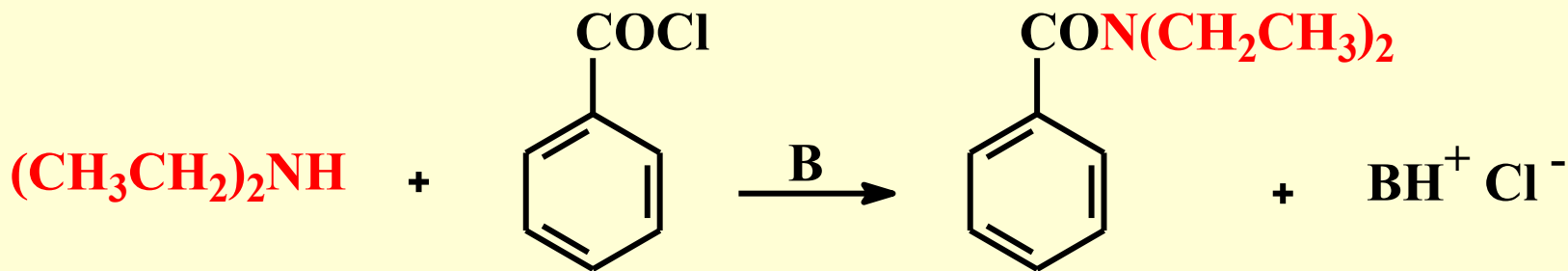
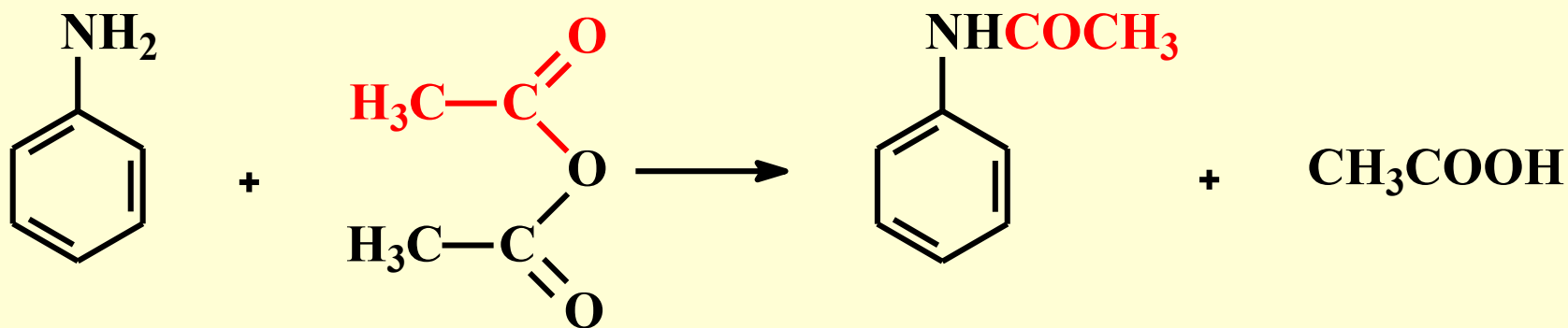


diastéréoisomères
séparables

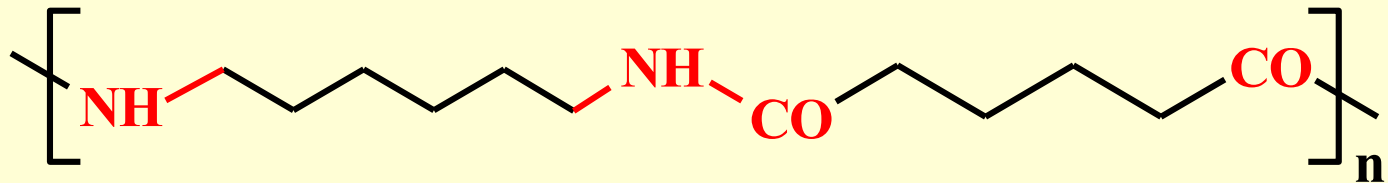
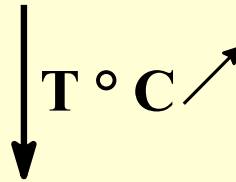
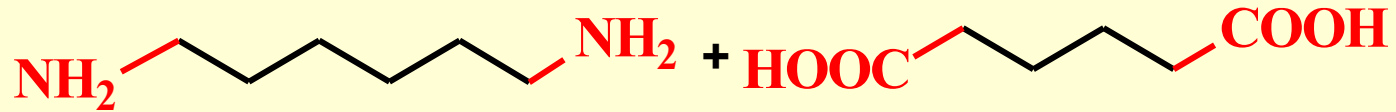
Un des deux sels diastéréoisomère (R,S) est moins soluble que l'autre. Après filtrage, on récupère l'énantiomère acide pur par acidification :
 $\text{Lactate } (R,S) + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Acide } (R) + \text{phényléthylammonium } (S)$

B. Synthèse d'amides

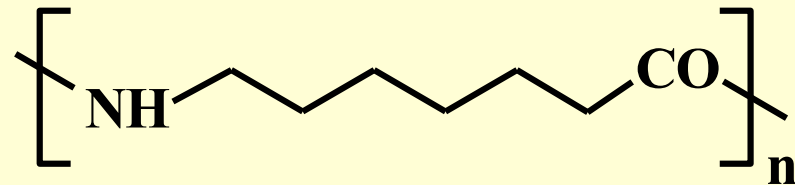
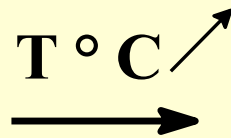
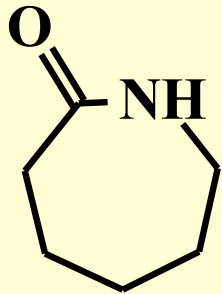
Par réaction avec des dérivés activés d'acides : anhydrides ou chlorures d'acides



Un polyamide important : le nylon



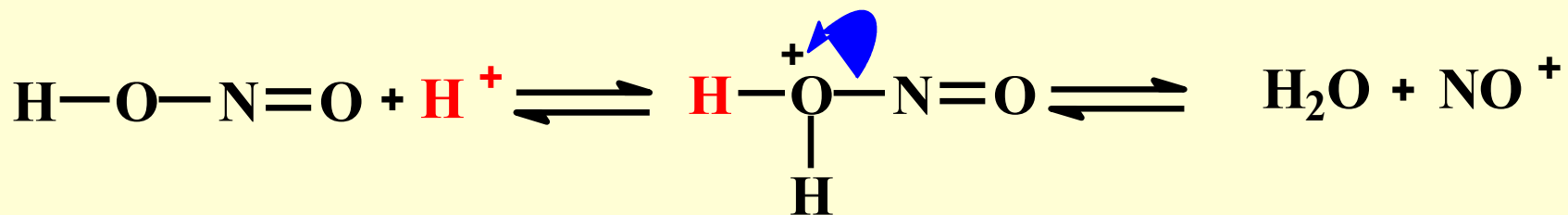
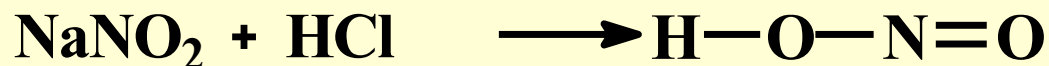
Nylon 6,6



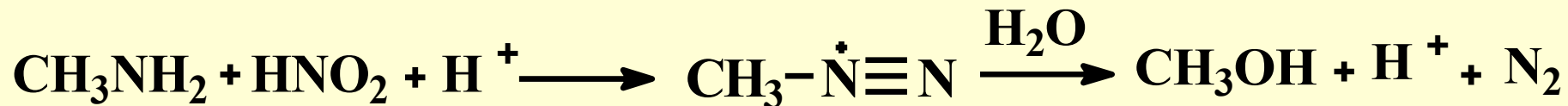
Nylon 6

D. Réactions avec l'acide nitreux : diazoniums, nitrosamines

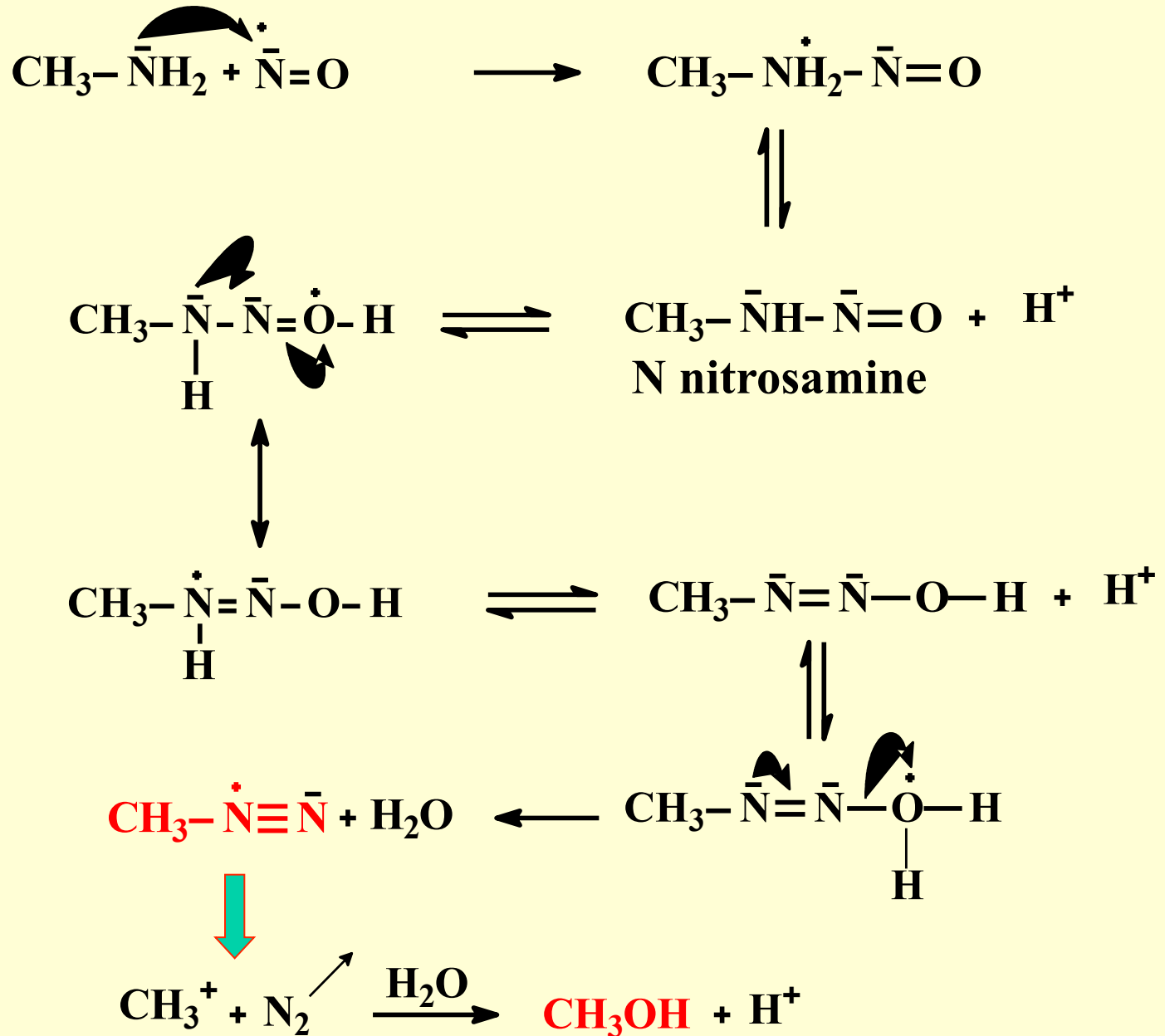
L'acide nitreux est préparé in situ et sa formation s'accompagne de production du cation nitrosonium NO^+ .



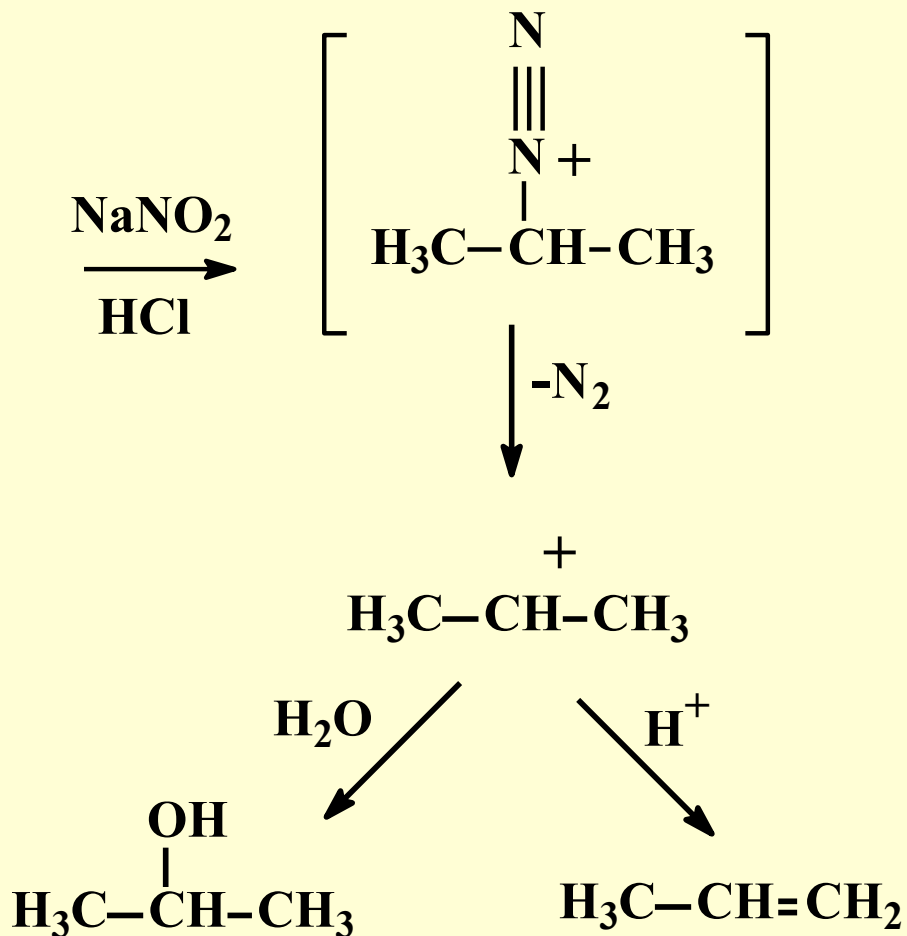
Avec des amines primaires, il y a formation de cation diazonium :



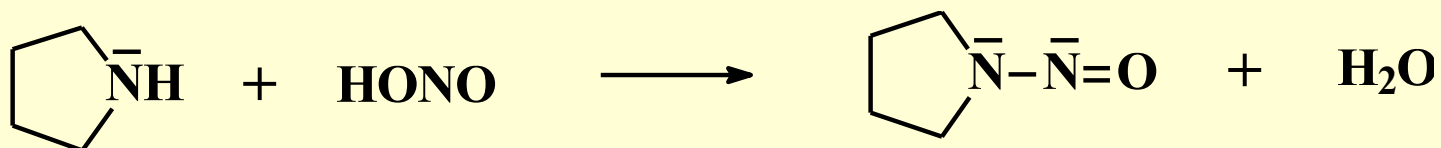
La formation du diazonium passe par une **nitrosamine**.



Globalement, la réaction conduit aux produits issus du carbocation correspondant au groupe alkyle de l'amine primaire, et les mélanges obtenus sont souvent complexes :



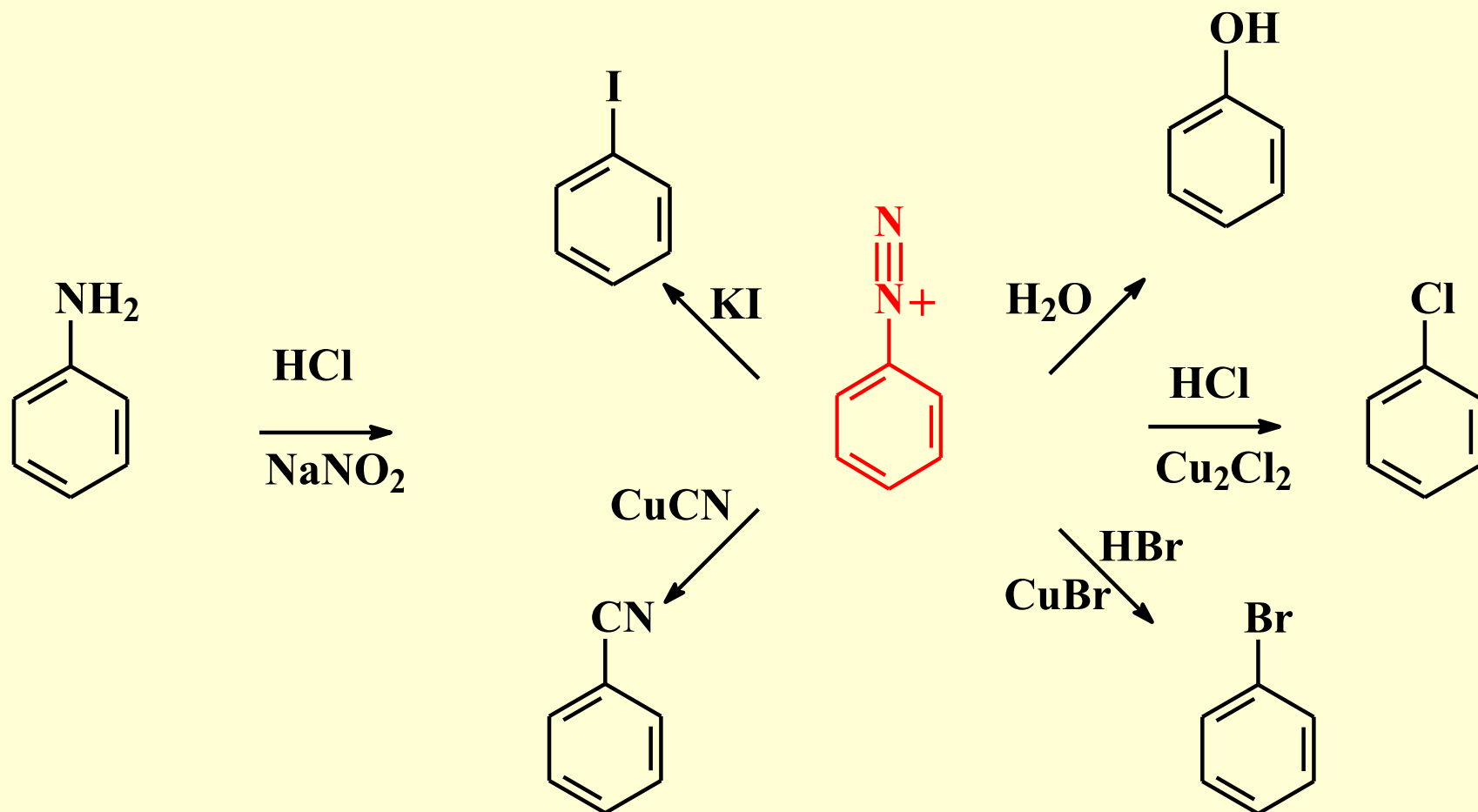
Avec les amines secondaires, on s'arrête à la nitrosamine.



!!!! Les nitrosamines sont **cancérigènes !!!!**

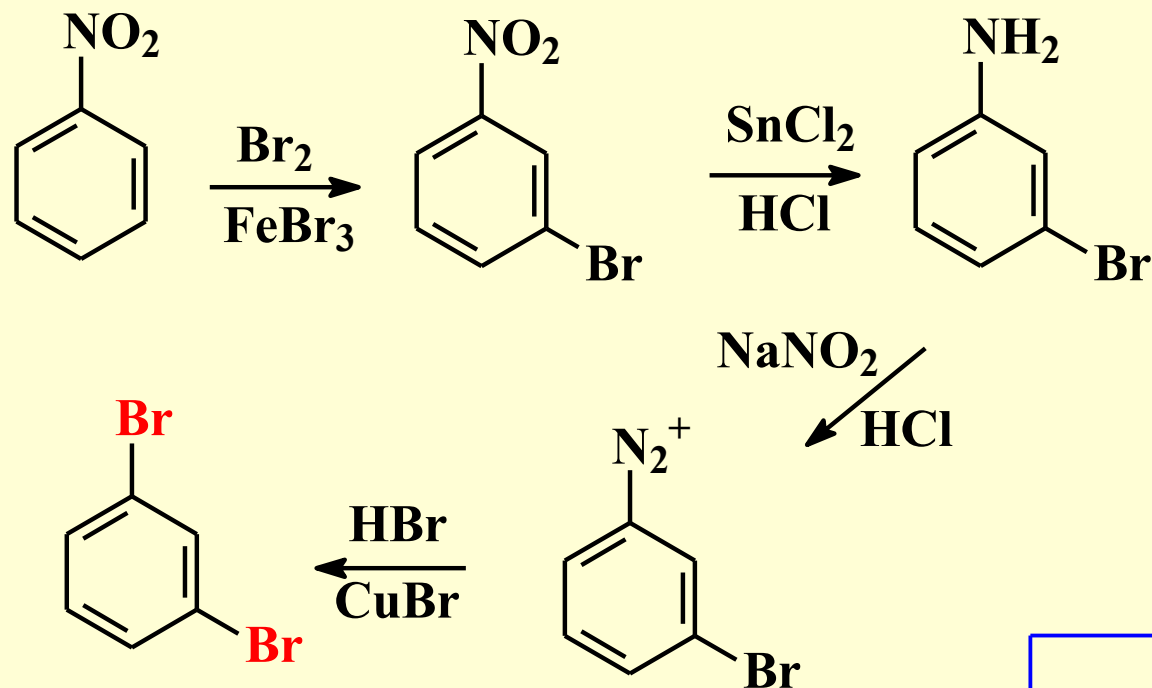
Les amines tertiaires ne donnent pas de réaction.

Avec les amines primaires aromatiques, les sels de diazonium sont plus stables et utilisables pour diverses synthèses :

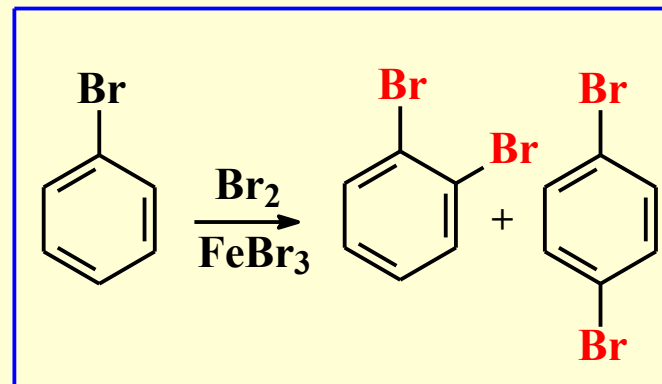


Réaction de Sandmeyer

Les diazoniums aromatiques permettent d'élargir considérablement la flexibilité de la synthèse de dérivés substitués:

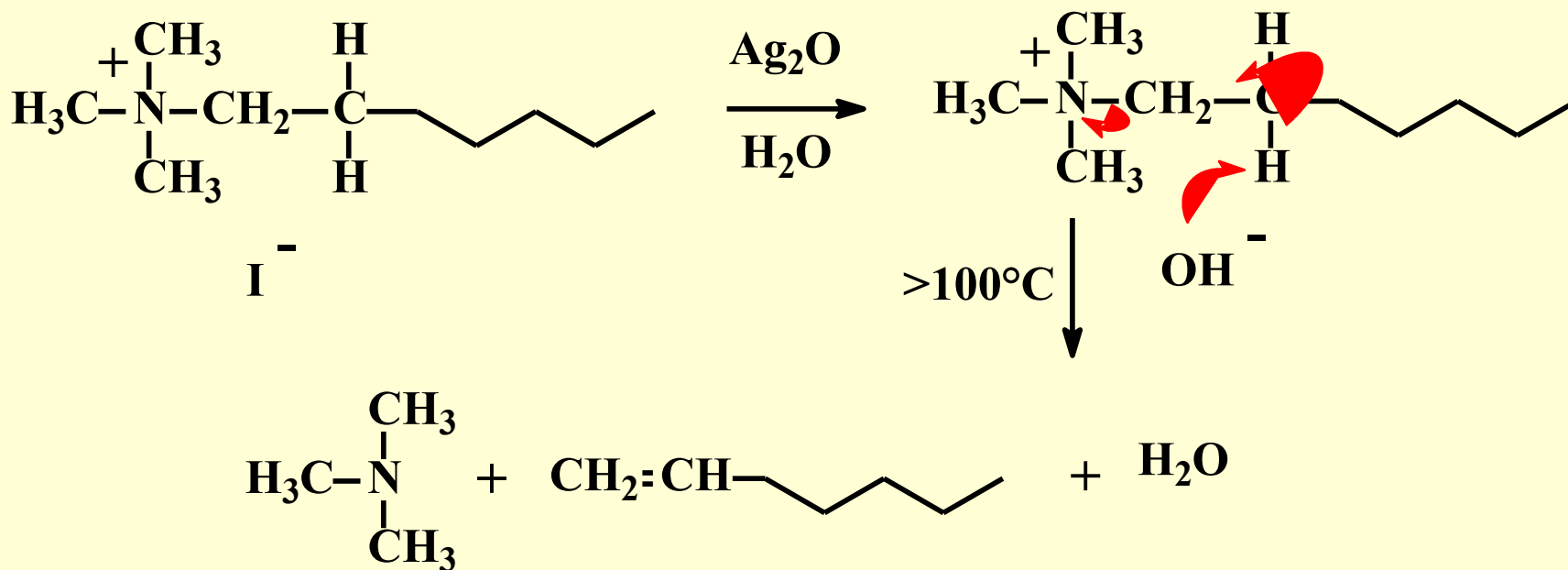


Rappel

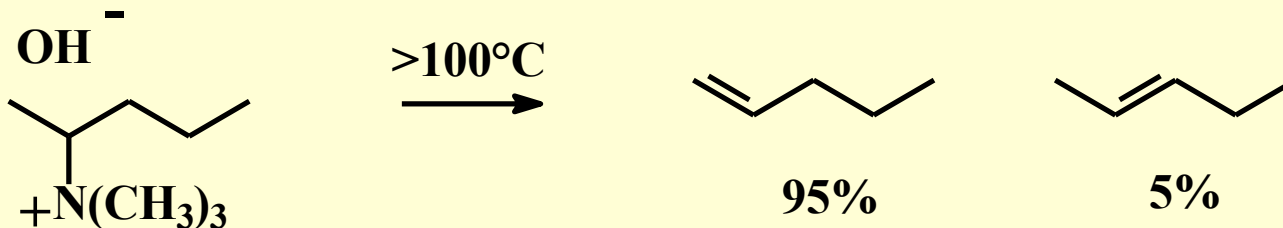


E. Elimination de Hofmann

Un sel d'ammonium quaternaire, s'il est placé en milieu basique et s'il contient un H en β de l'azote, peut subir une élimination.



Si le choix existe, cette élimination donne l'alcène le moins encombré (Hofmann = anti Zaytsev).



Alternative entre 2 orientations:

