

CR-réactivité des amines et imines

Les amines sont des composés présentant une liaison Carbone-azote (C-N). On distingue quatre types d'amines suivant le degré de substitution de l'atome d'azote :

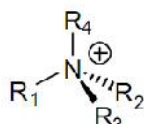
Amines primaires **R-NH₂**

Amines secondaires **R₁R₂NH**

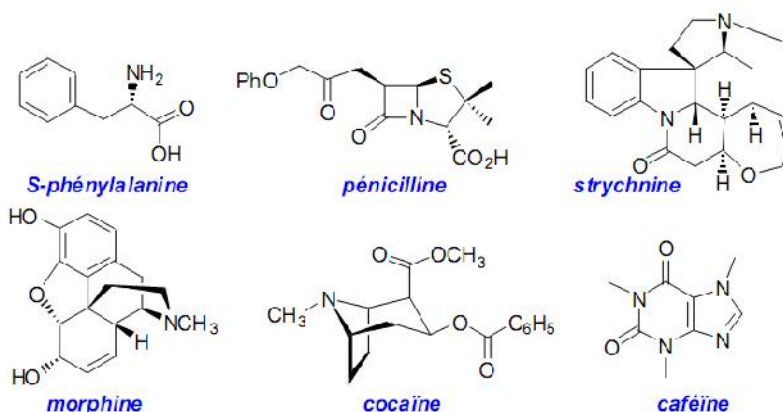
Amines tertiaires **R₁R₂R₃N**

Amines nullaires **NH₃**

Les amines peuvent être tétravalentes, c'est-à-dire que l'atome d'azote est lié à quatre substituants auquel il porte une charge positive. Donc c'est l'ion ammonium.



Les amines sont omniprésentes dans divers produits naturels, tels que les acides aminés, la morphine, pénicilline, caféine, cocaïne, strychnine ...etc.



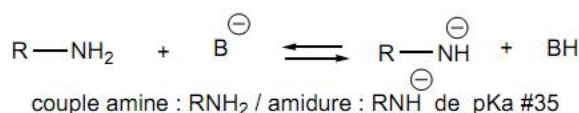
Sur le plan de réactivité chimique, les amines présentent, via le doublet libre porté par l'atome d'azote, un centre nucléophile (base au sens de Lewis) et base au sens de Bronsted. Leur acide conjugué est un ion ammonium, bien que leur base conjuguée soit l'ion amidure, **NH₂⁻**, **RNH⁻**, ou **R₂N⁻** qui sont des bases fortes. Par conséquent, c'est le caractère amphotère acido-basique. C'est pour cela qu'elles trouvent leur utilité en chimie organique en tant que des bases organiques (pyridine, triéthylamine, aniline ...) ou nucléophiles vis-à-vis :

- Des halogénures d'alkyles (synthèse d'Hofmann d'amines) ;
- Des chlorures d'acyle et anhydride d'acide carboxylique (préparation d'amides)
- De l'ion nitrosyle ou nitrosium, N=O⁺ dans les réactions de diazotation des amines ou le couplage dazoiq (synthèse des colorants).

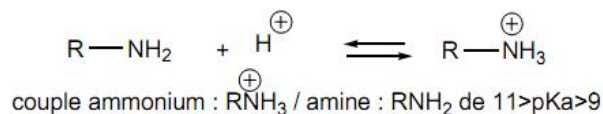
❖ Réactivité chimique d'amines :

I. Réactions acido-basiques des amines :

I-a)-Acidité des amines : on présence d'une base les amines se comportent comme un acide.

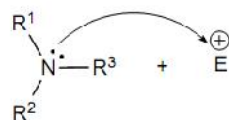


I-b)-Basicité des amines : en milieu acide elles se comportent comme une base.



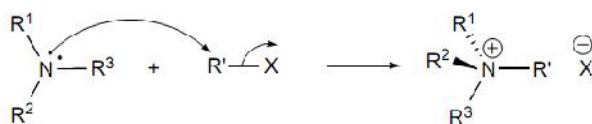
II. Nucléophile des amines :

Les amines via des entités électrophiles se considèrent comme des nucléophiles.

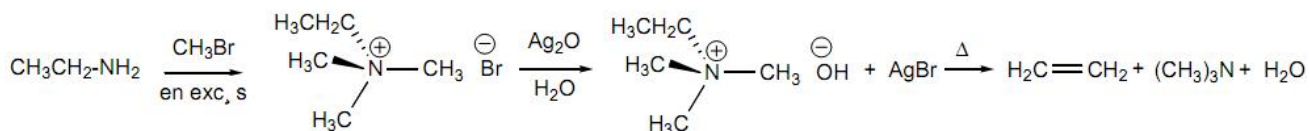


II-a) Alkylation des amines et élimination d'Hofmann :

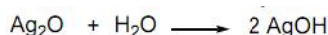
L'alkylation de l'ammoniac d'amines (primaires, secondaires ou tertiaires) est réalisée par substitution nucléophile sur un dérivé halogéné comme suit :



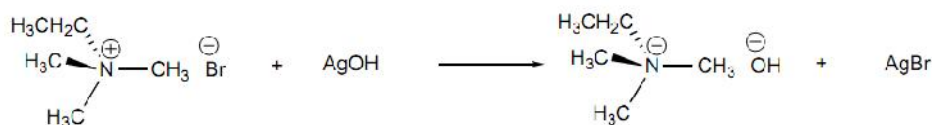
Exemple sur l'éthanamine :



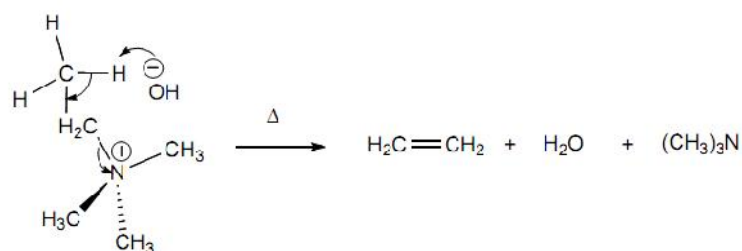
Il est à noter qu'en présence d'eau, l'oxyde d'argent se transforme en hydroxyde d'argent :



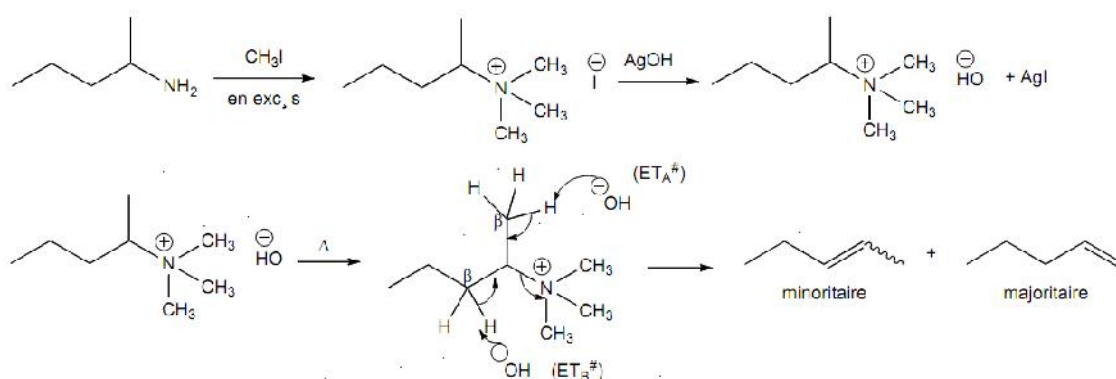
Le bromure de triméthyléthylammonium se transforme en hydroxyde de triméthyléthylammonium avec précipitation de bromure d'argent.



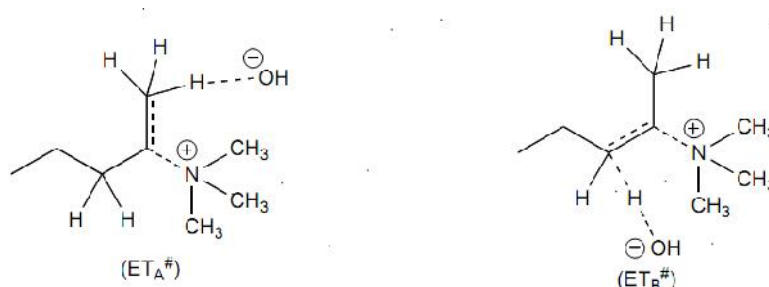
En suite, par chauffage de l'hydroxyde d'ammonium, il s'effectue une réaction de β -élimination avec la triéthylamine comme groupe partant et la formation d'alcène : c'est l'élimination de Hofmann.



Contrairement aux autres éliminations E2, l'élimination d'Hofmann, conduit majoritairement à l'alcène le moins substitué : **anti-Saytsev**. Le nucléofuge est une amine tertiaire très encombrée, et le plus facile pour l'ion hydroxyle est d'arracher un proton sur le carbone le moins substitué :



On note également que l'état de transition de gauche est plus stable que celui de droite :



Par conséquent, l'élimination anti-Saytsev est plus rapide que l'élimination Saytsev, ce qui entraîne que le produit majoritaire est l'alcène le moins substitué.

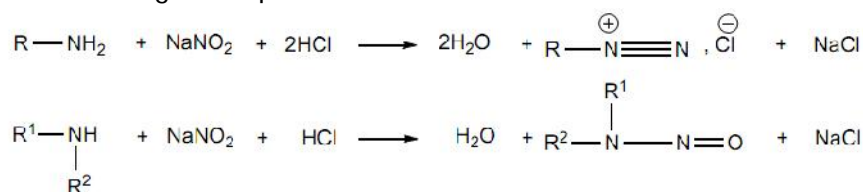
II-a) Désamination nitreuse :

L'action des amines sur l'acide nitreux est dépendante de la classe d'amine :

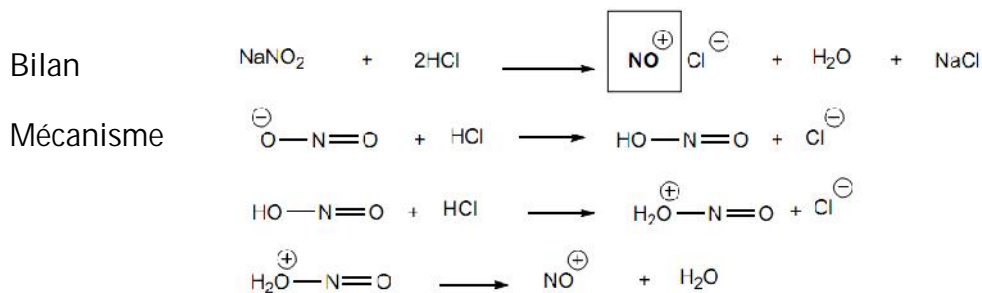
Les amines primaires réagissent pour donner un cation diazonium ;

Les amines secondaires réagissent pour donner des nitrosamines ;

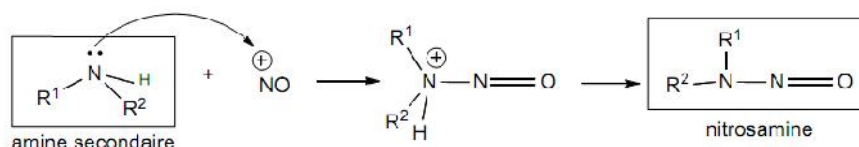
Les amines tertiaires ne réagissent pas.



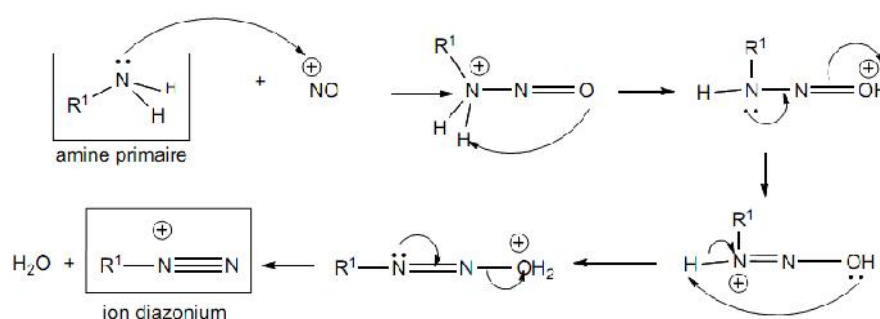
L'espèce réactive est le cation nitrosonium (nitrosyle), $\text{N}=\text{O}^+$:



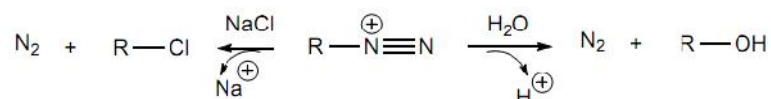
Passage d'une amine secondaire à une nitrosamine :



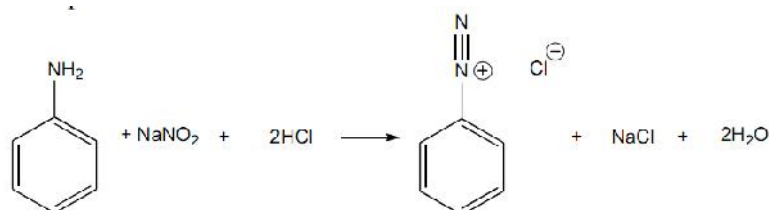
Passage d'une amine primaire à un cation diazonium :



L'ion alkyldiazonium, très instable, réagit sur tout nucléophile présent dans la solution en éliminant du gaz diazote (N₂). Par exemple, avec l'eau il se forme un alcool primaire tandis qu'un sel d'halogénure donne un halogéno-alcane primaire.

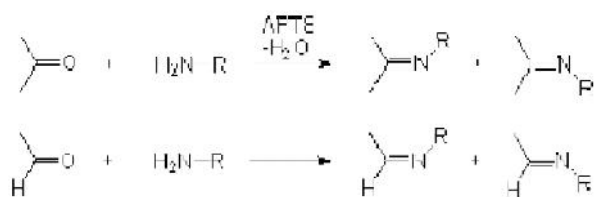


Les amines aromatiques réagissent comme les amines primaires et se transforment en sels de diazonium aromatiques stables et isolables.

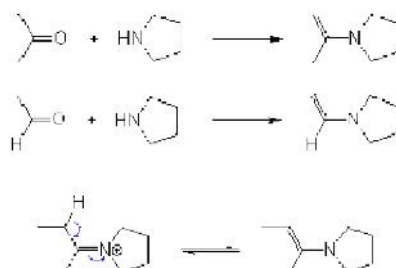


II-c) Réaction avec les dérivés carbonylés : on obtient des aldimes avec les aldéhydes ou cétimes avec les cétones, en partant des amines primaires et par dehydration (bases de Schiff N-substituées).

- **Amines primaires :**

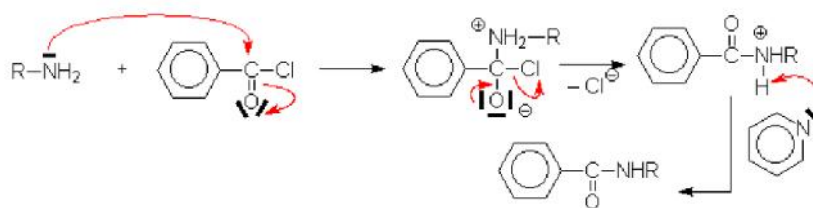


- **Amines secondaires :**



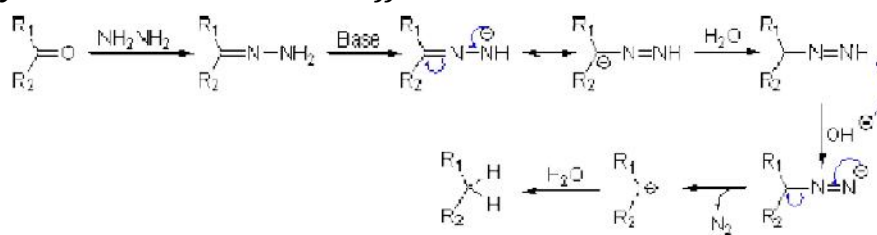
- **Amines tertiaires :** pas de réaction possible

- **Acylation d'amines :** les amines primaires et secondaires peuvent être facilement acylées en amides par les chlorures d'acide. Les amides étant moins basiques que les amines, il ne peut y avoir qu'une seule acylation de l'amine. Pour parfaire la réaction, on rajoute une base diluée : NaOH, pyridine :

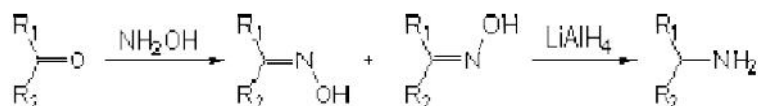


Tandis que les amines tertiaires subissent des réactions complexes.

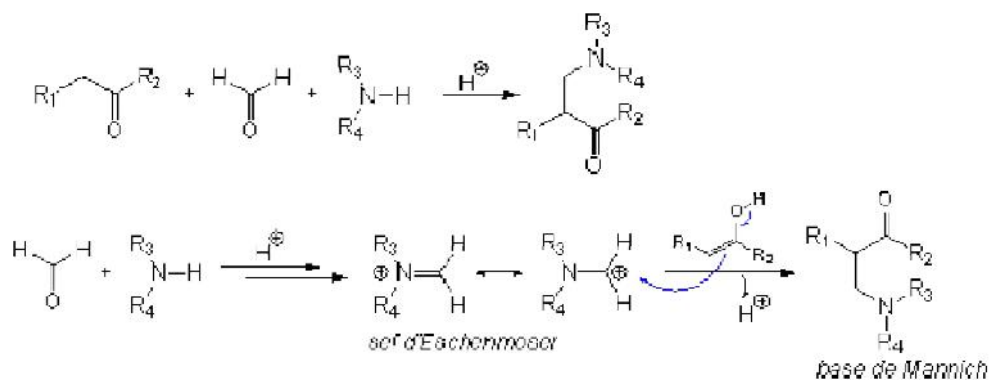
- **Action de l'hydrazine : réaction de Wolff-Kishner :**



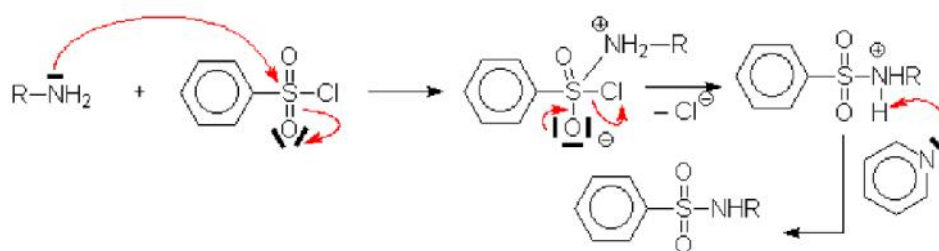
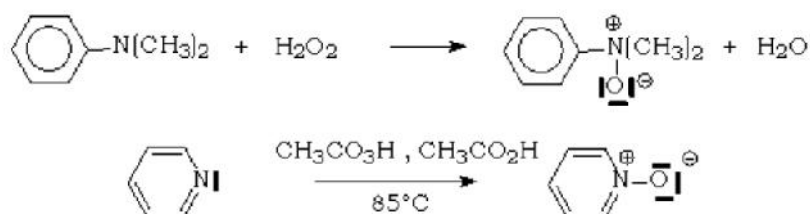
- **Action de l'hydroxylamine :**



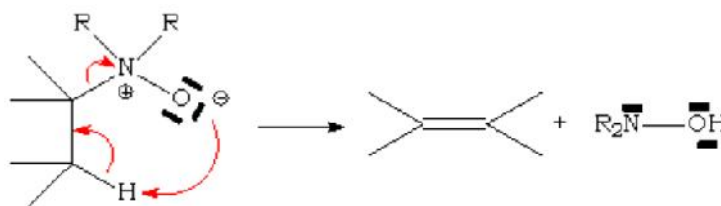
- Réaction de Mannich :

**II-d) Réaction de sulfonation :**

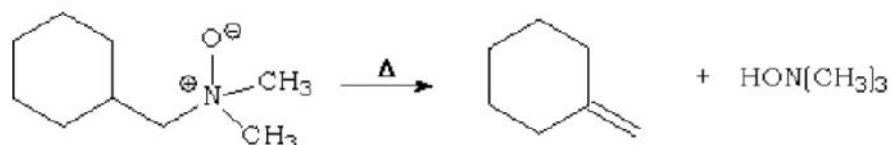
Avec les chlorures d'acides sulfoniques, elles donnent des sulfonamides.

**II-e) Oxydation :** Elles sont très diverses. Les amines tertiaires donnent des oxydes d'amine :

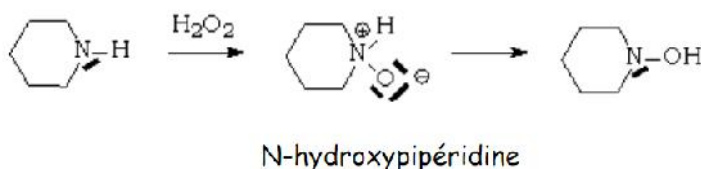
Les *N*-oxydes aliphatiques peuvent subir l'élimination de Cope:



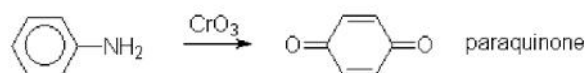
Par exemple :



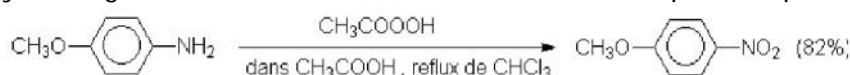
Les amines secondaires sont également oxydées ainsi, mais se tautomérisent ensuite en *N,N*-dialkylhydroxylamines.



Les amines aromatiques s'oxydent de manière complexe :



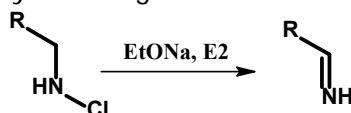
Les peroxydes oxydent également les amines en dérivés nitrés, en passant par un dérivé nitrosé.



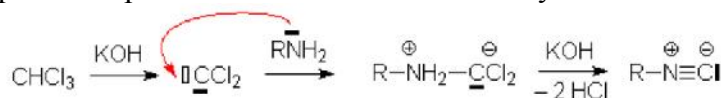
HO-Cl est également sensible à l'attaque nucléophile de l'azote :



Les chloroamines peuvent être déshydrohalogénés en imines.



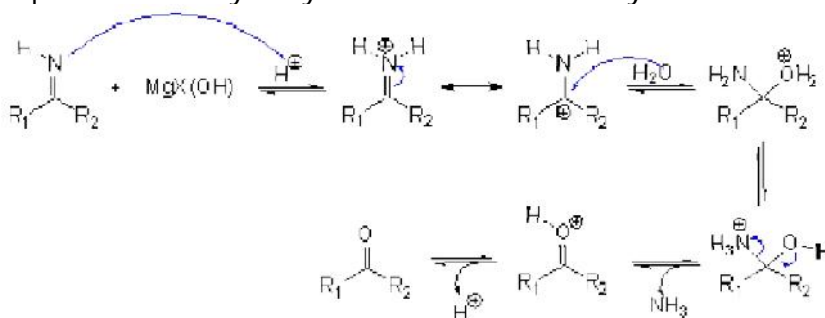
Les amines réagissent avec un carbène pour conduire aux carbylamines qui sont très nauséabond et toxiques. La réduction par H₂/Pt peut aboutir aux amines-N-méthylées.



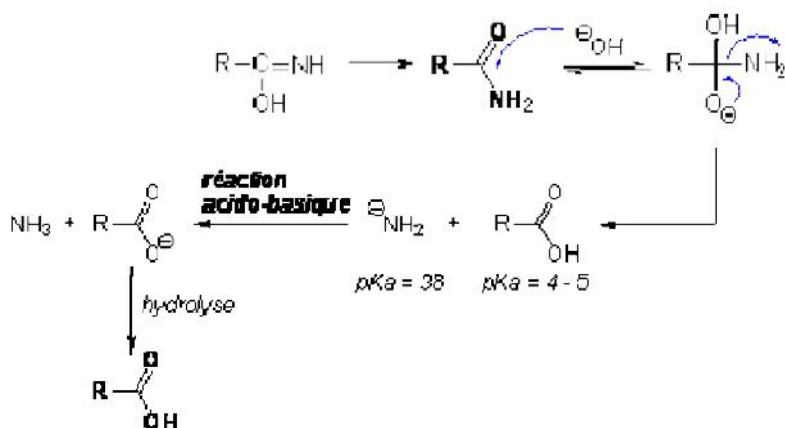
❖ Réactivité chimique des imines :

Les imines sont le résultat de la mise en réaction de l'adduit ($>\text{CO} + \text{-NH}_2$).

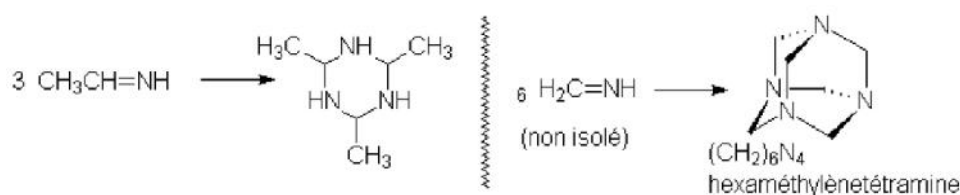
- **Hydrolyse** : Elles peuvent être hydrolysées en dérivés carbonyles en milieu acide.



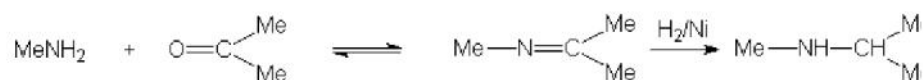
Les hydroxy-imines sont la deuxième forme tautomère de la fonction amide, qui par hydrolyse basique se convertissent en acide carboxylique et l'ion amidure. C'est la transposition de Beckmann.



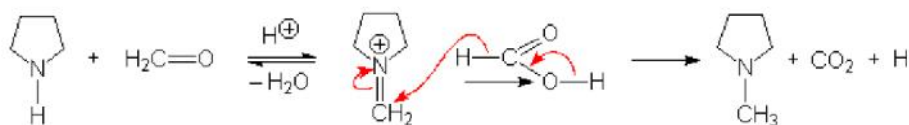
- **polymérisation** : Les imines peuvent subir une polymérisation. A titre d'exemple, l'éthanalimine et la méthanalimine se polymérisent spontanément comme suit :



- **Réduction** : elle conduit aux amines, dont les agents réducteurs sont : HCO_2H , NaBH_4 , H_2/Ni .
Un exemple :



Un autre exemple de la méthylation des amines secondaires par le méthanal, suivant la réaction d'Eschweiler-Clark, qui s'effectue en présence de l'acide méthanoïque comme réducteur.



Concernant la corrélation *électrophilie-stabilité* des imines, on peut la résumer comme suit :

