

C₂ : LES AMINES

I. Généralités :

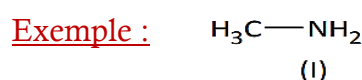
1. Définition et formule général :

Les amines sont des composés azotés présentant des propriétés identiques à celles de l'ammoniac NH₃. En substituant un, deux, ou trois atomes d'hydrogène par des groupes alkyles ou aryles, on obtient la famille des amines. La formule générale des amines est $C_nH_{2n+3}N$.

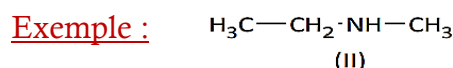
2. Les Classes d'une amine :

Selon le nombre de carbones liés à l'atome d'azote, on distingue trois classes d'amine :

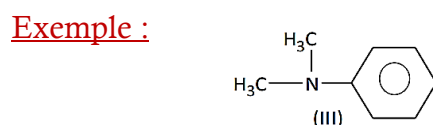
1.2.1. **Primaire** si l'azote est lié à un seul atome de carbone. La formule générale est : $R-NH_2$



1.2.2. **Secondaire** si l'azote est lié à deux atomes de carbone. La formule générale est : $R-NH-R'$



1.2.3. **Tertiaire** si l'azote est lié à trois atomes de carbone. La formule générale est :
$$\begin{matrix} R' \\ | \\ R-N-R'' \end{matrix}$$



3. Nomenclature des amines :

3.1. Amines aliphatiques :

Le nom d'une amine primaire s'obtient en remplaçant le « e » final du nom de l'alcane correspondant par « amine » éventuellement précédé du numéro de l'atome de carbone portant le groupe -NH₂ entre tirets. On peut également faire précéder au terme « amine » le nom du radical alkyle correspondant.

Exemples :

Formule	Nom
$\begin{matrix} H_3C-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ NH_2 \end{matrix}$	Butan-2-amine
$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ H_3C-C-CH_2-CH_2-NH_2 \\ \\ CH_3 \end{matrix}$	3,3-diméthylbutanamine

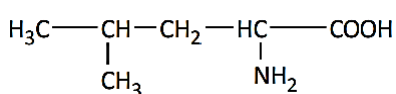
Les amines secondaires et tertiaires sont nommées à partir du nom de l'amine primaire correspondant à la chaîne carbone la plus longue. Le nom de cette amine est précédé du nom

ou des noms des substituant sur l'atome d'azote, énumérer dans l'ordre alphabétique et précédé du préfixe N-.

Exemples :

Formule semi-développée	Nom
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$	Diméthylamine ou N-méthylméthanamine
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	N-éthyl-N-méthylpropanamine

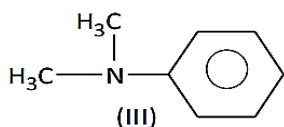
Remarque : si la fonction amine n'est pas prioritaire, le groupe NH_2- est considéré comme un substituant sur la chaîne principale et on le nomme **amino**.



Acide 2-amino-4-méthylbutanoïque

3.2. Amines aromatiques :

Les mêmes règles de nomenclatures que régissent les amines aliphatiques restent valables pour les amines aromatiques.



N,N-diméthylphénylamine

II. Propriétés chimiques des amines :

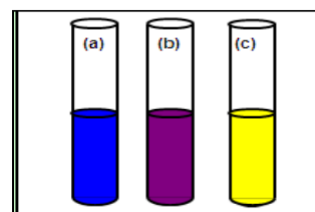
1. Action sur les indicateurs colorés :

L'indicateur coloré permet d'illustrer la basicité d'une solution amine grâce aux ions OH^- présents dans la solution.

pH	Solution acide			Neutre				Solution basique								
	1	2	3,1	4	4,4	5	6,2	7	7,6	8	9	10	11	12	13	14
(a) Bleu de Bromothymol(BBT)			Jaune				Vert						Bleu			
(b) Phénolphthaleine			Incolore								Rose		violet			
(c) Hélianthine	Rouge		Orange								Jaune					

Introduisons quelques gouttes de chaque indicateur dans tube à essai contenant une solution aqueuse d'amine. On observe le résultat ci-contre.

Conclusion : les amines ont un caractère basique en solution aqueuse.



2. Caractère basique des amines :

La présence du doublet d'électrons libres sur l'atome d'azote confère aux amines leur caractère basique. En effet elles peuvent facilement fixer un proton H^+ :



L'action des amines sur l'eau est limitée. Elle se fait avec la libération d'ion hydroxyde OH^- .

Remarque : L'amine tertiaire est plus basique que l'amine secondaire qui est plus basique que l'amine primaire.

3. Action des amines sur les ions métalliques :

Les solutions d'ammoniac et d'amines aliphatiques donnent des précipités d'hydroxyde avec certains ions métalliques tels que : les ions Cu^{2+} , les ions Fe^{3+} , les ions Fe^{2+} , les ions Al^{3+}



4. Réaction avec les acides :

Les amines sont considérées comme des bases faibles. Elles peuvent donc réagir avec des acides forts tels que l'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) ou l'acide sulfurique ($2H_3O^+ + SO_4^{2-}$) suivant une réaction totale : $R-NH_2 + H_3O^+ \rightarrow R-NH_3^+ + H_2O$

Dans le cas d'un dosage on peut écrire à l'équivalence que : $\frac{n_i(R-NH_2)}{1} = \frac{n_E(H_3O^+)}{1} \Rightarrow C_B V_B =$

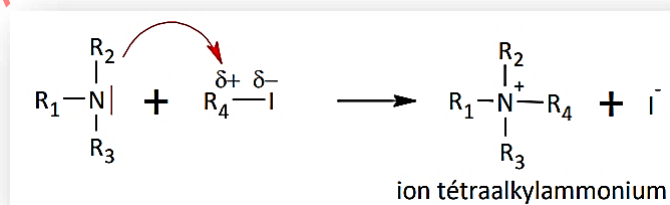
$$C_A V_{AE}$$

III. Caractère nucléophile des amines :

Le doublet libre de l'atome d'azote des amines intervient dans les réactions acide/base et met en jeu une autre propriété, très importante, des amines : leur caractère nucléophile.

1. Réaction des amines tertiaires avec les dérivés halogénés :

Au cours de la réaction entre une amine tertiaire et un dérivé halogéné, le doublet libre de l'atome d'azote est attiré par l'atome de carbone, chargé positivement, du dérivé halogéné.



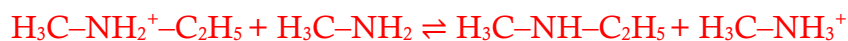
2. Réaction des amines primaires et secondaires avec les dérivés halogénés :

Prenons l'exemple de la réaction entre une amine primaire, la méthylamine et l'iodométhane.

⊗ La première étape est identique à celle vue avec les amines tertiaires avec la formation d'un ion éthylméthylammonium : $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5-\text{I} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2^+-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{I}^-$

Cette réaction est lente et la totalité de l'amine ne disparaît pas immédiatement.

⊗ L'ion ammonium formé est susceptible de libérer un proton H^+ . Il réagit avec une molécule d'amine primaire encore présente dans le milieu réactionnel selon l'équation bilan :



Cette réaction réversible conduit à la formation d'une amine secondaire : N-méthyléthylamine

⊗ L'amine secondaire peut à son tour réagir avec une molécule de dérivé halogéné selon un bilan analogue au premier : $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5-\text{I} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{NH}^+-(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{I}^-$

⊗ Une des molécules d'amine, encore présente dans le milieu, peut réagir avec l'ion ammonium ainsi formé dans l'étape précédente. La réaction aboutit à la formation du N-éthyl-N-méthyléthylamine : $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}^+-(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\text{NH}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_3\text{C}-\text{NH}_3^+$

⊗ Enfin, l'amine tertiaire peut à son tour réagir avec l'iodoéthane en donnant un ion ammonium quaternaire, particulièrement stable : $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}^+-(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5-\text{I} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{NH}^+-(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{I}^-$

Conclusion : la réaction d'une amine primaire sur un dérivé halogéné conduit à un mélange complexe contenant, entre autres, des molécules d'amines secondaire et tertiaire et un ion quaternaire.