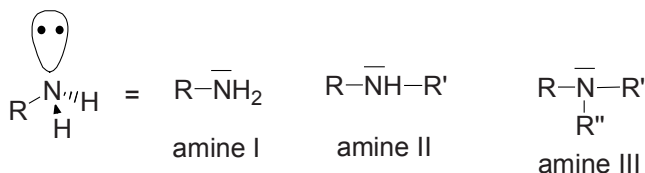


12

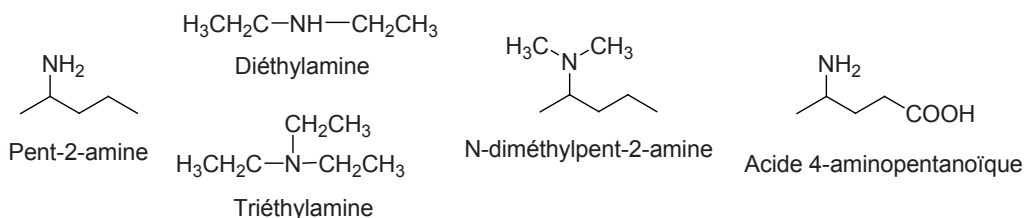
Les amines

GÉNÉRALITÉS ET NOMENCLATURE

- Les amines dérivent de l'ammoniac NH_3 par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un ou plusieurs groupes alkyle ou aryle.
- Il existe trois classes d'amines selon le degré de substitution de l'azote : les amines primaires (I), secondaires (II) et tertiaires (III).
- L'atome d'azote est électronégatif et présente un doublet non liant d'électrons. Les amines sont donc aussi bien basiques que nucléophiles (davantage encore que l'atome d'oxygène).
- L'azote est hybridé sp^3 , les trois substituants occupent trois sommets d'un tétraèdre régulier et la paire d'électrons libres occupe le quatrième sommet.

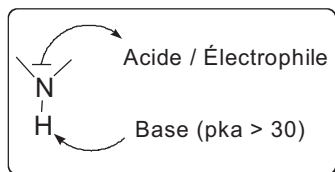


- Pour nommer une amine, le suffixe -ane de l'alcane correspondant est remplacé par le suffixe -amine. Si l'azote est di- ou trisubstitué, on emploie les préfixes di- ou tri- afin d'indiquer le nombre de substituants présents.
- Lorsque d'autres atomes que l'azote peuvent être substitués, la présence de groupements sur l'azote est indiqué devant le nom par autant de N que de substituants.
- Enfin, si l'amine est un substituant et n'est pas la fonction principale de la molécule, on utilise le préfixe amino-.



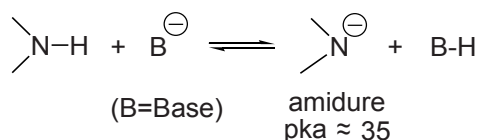
RÉACTIVITÉ

Schéma général de la réactivité des amines :



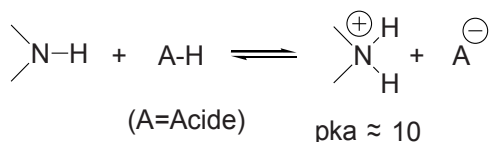
ACIDITÉ DES AMINES

- La liaison N-H étant polarisée, elle peut se rompre pour libérer un proton. Ainsi, les amines primaires et secondaires sont faiblement acides.
- Les anions obtenus sont appelés amidures et sont des bases très fortes (pKa autour de 35) et de bons nucléophiles.



BASICITÉ DES AMINES

- Le doublet libre de l'atome d'azote confère aux amines des propriétés basiques. Plus l'amine est substituée par des groupements électrodonneurs + I, plus elle est basique.
- L'ordre de réactivité des amines en tant que bases est le suivant : $\text{R}_2\text{NH} > \text{RNH}_2 > \text{R}_3\text{N} > \text{NH}_3$ (les amines tertiaires plus encombrées sont en général légèrement moins basiques).
- D'autre part, la basicité des amines aliphatiques est plus importante que celle des amines aromatiques, où le doublet de l'azote peut se délocaliser et donc être moins disponible. L'acide conjugué obtenu est un sel d'ammonium quaternaire (pKa autour de 10-12).



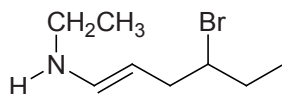
- Conclusion : comme l'eau, les amines sont donc amphotères puisqu'elles peuvent donner ou accepter un proton.

NUCLÉOPHILIE DES AMINES

Ordre de réactivité en tant que nucléophiles : $\text{R}_2\text{NH} > \text{RNH}_2 > \text{R}_3\text{N}$ (les amines tertiaires sont très faiblement nucléophiles en raison de leur encombrement stérique).

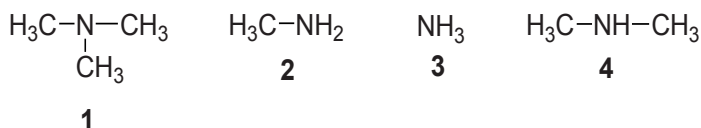
LES AMINES

78. Le composé suivant est :



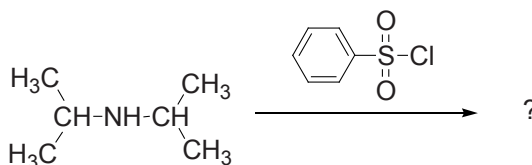
- A. La 4-bromohex-1-ène-1-N-éthylamine
- B. La N-éthyl-4-bromohex-1-ène-1-amine
- C. Le 1-aminoéthyl-4-bromohex-1-ène
- D. La 3-bromohex-5-ène-6-N-éthylamine
- E. Le N-éthyl-4-bromohex-1-amino-1-ène

79. Le classement par ordre de basicité croissante de ces amines est :



- A. $3 < 2 < 4 < 1$
- B. $4 < 2 < 1 < 3$
- C. $1 < 3 < 2 < 4$
- D. $3 < 1 < 2 < 4$
- E. $1 < 4 < 2 < 3$

80. Soit la réaction suivante :

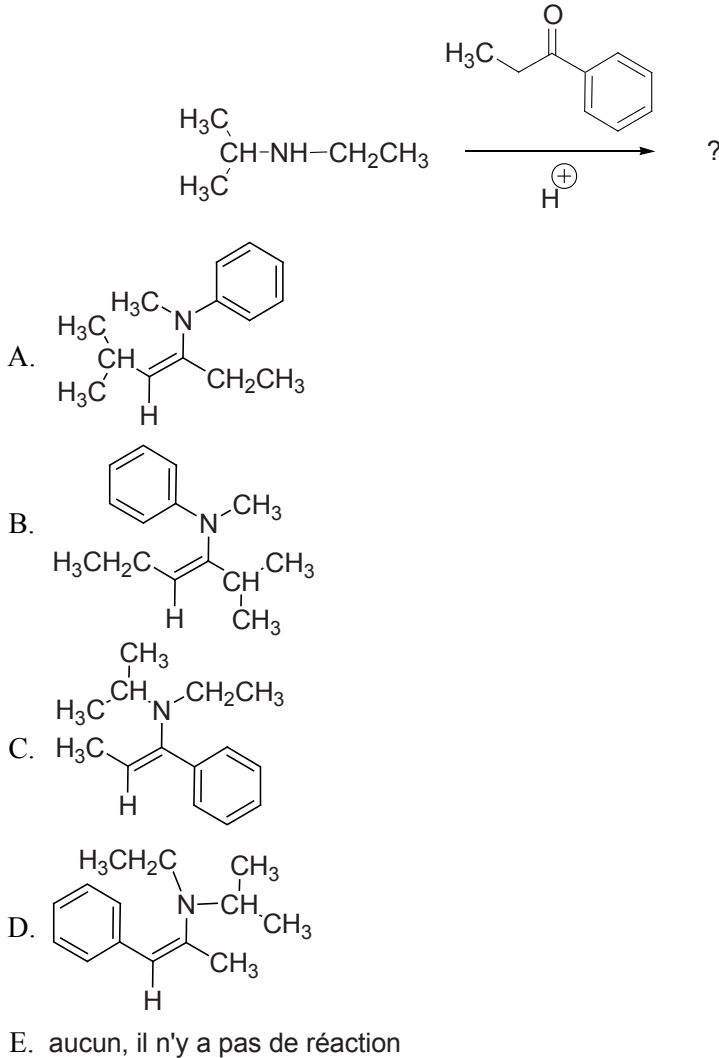


- A. Le réactif de départ azoté est la dipropylamine
- B. Cette réaction est une sulfuration
- C. Cette réaction peut également avoir lieu avec les amines primaires et tertiaires
- D. Le produit de la réaction est soluble en milieu acide et basique
- E. Cette réaction permet de déterminer la classe de l'amine

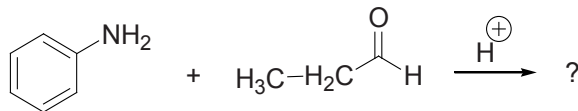
81. Le(s) produit(s) obtenu(s) par réaction d'une amine primaire et d'une cétone en milieu acide est (sont) :

- A. Un sel d'ammonium quaternaire
- B. Une imine
- C. Une énamine
- D. Un amide
- E. Une hydroxylamine

82. Le produit de cette réaction est :

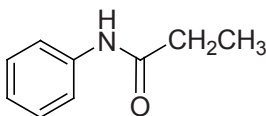


83. Soit la réaction suivante :

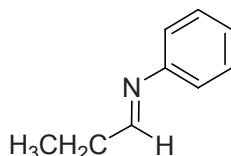


- A. Cette réaction marche encore mieux avec des chlorures d'acide
 B. Cette réaction ne marche pas avec des amines aliphatiques

C. Le produit obtenu est



D. Le produit obtenu est

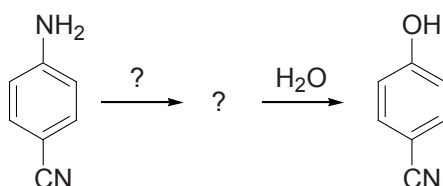


E. Cette réaction est également possible avec une cétone comme dérivé carbonyle

84. Le produit obtenu par réaction de la triéthylamine et du chlorure d'acétyle CH_3COCl est :

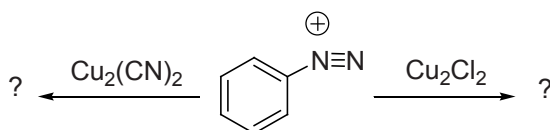
- A. Un sel d'ammonium quaternaire
- B. Un amide N-substitué
- C. Un amide N,N-disubstitué
- D. Une nitrosamine
- E. Aucun, il n'y a pas de réaction

85. Soit la suite réactionnelle suivante :



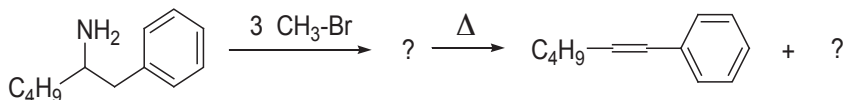
- A. Le composé intermédiaire permettant d'obtenir le phénol final par réaction avec l'eau est un sel de diazonium
- B. Le composé intermédiaire permettant d'obtenir le phénol final par réaction avec l'eau est une N-nitrosamine
- C. Le composé intermédiaire formé peut être préparé par réaction de l'amine de départ et de NaNO_2 dans un milieu acide
- D. Le composé intermédiaire formé peut être préparé par réaction de l'amine de départ et de NaNO_2 dans un milieu basique
- E. Une réaction analogue utilisant des dérivés du chrome permet d'introduire sur un cycle aromatique un groupement nitrile ou un halogène

86. Soit les deux réactions suivantes :



- A. Le sel de diazonium aromatique de départ est stable à 0 °C
- B. Le sel de diazonium aromatique de départ peut être préparé à l'aide d'acide nitreux
- C. Le produit obtenu par réaction avec $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ est le benzonitrile
- D. Le produit obtenu par réaction avec Cu_2Cl_2 est le chlorobenzène
- E. La réaction de l'acide nitreux avec une amine secondaire conduit à un sel de diazonium tandis qu'avec une amine tertiaire, il n'y a pas de réaction

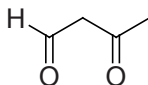
87. Soit la suite réactionnelle suivante :



- A. Le composé intermédiaire obtenu à partir de l'amine est un sel de diazonium
- B. Le composé intermédiaire obtenu à partir de l'amine est un sel d'ammonium
- C. Le composé intermédiaire est obtenu par une réaction d'alkylation d'Hoffmann
- D. L'alcène est obtenu par une réaction d'élimination d'Hoffmann
- E. Le sous-produit de la réaction est la diméthylamine

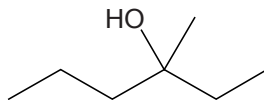
LES DÉRIVÉS CARBONYLÉS

88. Le nom de la molécule suivante est :



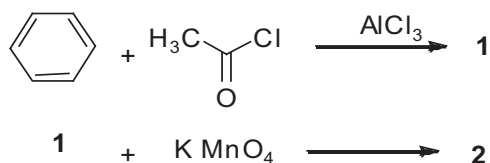
- A. 2-oxopropanal
- B. 4-oxobutan-2-one
- C. 3-oxobutanal
- D. 4-hydroxybutan-2-one
- E. 2,4-dioxobutane

89. Quel organomagnésien permet d'obtenir l'alcool suivant, après hydrolyse, à partir de la butanone ?



- A. CH_3MgBr
- B. $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$
- C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$
- D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$
- E. CH_3MgI

76. On soumet le benzène à la suite de réactions suivantes :



Quelle(s) est (sont) la (les) structure(s) de 2 ?

Réponse : B

Le composé 1 est le produit d'une substitution électrophile entre le benzène et le chlorure d'acétate. L'oxydation d'une fonction cétone par KMnO_4 conduit à l'acide carboxylique.

77. Soit les propositions suivantes :

Réponses : A, C

Selon l'oxydant utilisé, on peut s'arrêter au stade de l'aldéhyde. On déplace l'équilibre de l'estérification en enlevant l'eau formée au cours de la réaction.

LES AMINES

78. Le composé suivant est :

Réponse : B

La chaîne carbonée comporte six carbones (hex-) et la fonction principale est l'amine secondaire (suffixe -amine). L'atome d'azote porte un groupe éthyl (N-éthyl), la double liaison est un substituant en position 1 (1-ène) et le brome est sur le carbone 4 (4-bromo).

79. Le classement par ordre de basicité croissante de ces amines est :

Réponse : D

L'ammoniac est l'amine la moins basique. Viennent ensuite les amines tertiaires, moins basiques que les primaires et secondaires car trop encombrées, puis les amines primaires substituées par un seul groupement + I donneur d'électrons et enfin les amines secondaires (deux groupes + I dont les effets s'additionnent).

80. Soit la réaction suivante :

Réponses : D, E

Le réactif de départ est la diisopropylamine. Cette réaction est une sulfonation qui peut également avoir lieu avec les amines primaires uniquement. Le produit obtenu avec une amine secondaire est effectivement soluble en milieu acide et basique et cette réaction permet bien de connaître la classe de l'amine utilisée.

81. Le(s) produit(s) obtenu(s) par réaction d'une amine primaire et d'une cétone en milieu acide est (sont) :

Réponse : B

Une amine primaire et une cétone réagissent en milieu H^+ et donnent une fonction imine $C=N$.

82. Le produit de cette réaction est :

Réponse : C

Une amine secondaire et une cétone réagissent en milieu H^+ et donnent une fonction énamine $C=C-N$. L'azote porte les groupements présents sur l'amine de départ (isopropyl et éthyl). Le groupe présent sur le carbonyle de la cétone est porté par le carbone lié à l'azote (phényl).

83. Soit la réaction suivante :

Réponses : D, E

Cette réaction permet la formation d'imines du type $R-CH=N-R'$, elle est également possible avec des amines aliphatiques et des cétones. Par contre, une réaction entre une amine primaire et un chlorure d'acide donne un amide.

84. Le produit obtenu par réaction de la triéthylamine et du chlorure d'acétyle CH_3COCl est :

Réponse : E

Les amines tertiaires comme la triéthylamine ne réagissent pas avec les chlorures d'acides.

85. Soit la suite réactionnelle suivante :

Réponses : A, C

Un phénol peut être obtenu par hydratation d'un sel de diazonium, lui-même préparé à partir de l'amine correspondante et de $NaNO_2$ en milieu acide H^+ . Par contre, une réaction analogue qui permet d'introduire sur un cycle aromatique un groupement nitrile ou un halogène utilise des dérivés du cuivre et non pas du chrome.

86. Soit les deux réactions suivantes :

Réponses : A, B, C, D

Les sels de diazonium aromatiques sont effectivement stables à $0\text{ }^\circ\text{C}$, contrairement aux sels de diazonium aliphatiques. D'une manière générale, ils sont obtenus grâce à l'acide nitreux, instable, préparé juste au moment de la réaction, avec $NaNO_2$ et HCl ou H_2SO_4 . Par réaction de Sandmeyer, différents composés aromatiques peuvent être obtenus comme des nitriles, des phénols ou des halogénures aromatiques. Enfin, il n'y a effectivement aucune réaction entre une amine tertiaire et l'acide nitreux. Par contre,

une amine secondaire donne par réaction avec HNO_2 une N-nitrosamine et pas un sel de diazonium.

87. Soit la suite réactionnelle suivante :

Réponses : B, C, D

Une amine primaire réagit avec trois équivalents d'un halogénoalcane pour conduire à un sel d'ammonium dans une réaction d'alkylation d'Hoffmann. Cet intermédiaire sous chauffage donne un alcène par réaction d'élimination d'Hoffmann qui libère de la triméthylamine.

LES DÉRIVÉS CARBONYLÉS

88. Le nom de la molécule suivante est :

Réponse : C

Fonction principale aldéhyde, chaîne principale 4 carbones (butane), substituant cétone en position 3.

89. Quel organomagnésien permet d'obtenir l'alcool suivant, après hydrolyse, à partir de la butanone ?

Réponse : D

Par action d'un magnésien, une cétone donne un alcool tertiaire. La butanone à 4 carbones dans sa chaîne, la chaîne additionnée sur la butanone est donc un propyl.

90. Quel réactif permet la réaction suivante ?

Réponse : E

Cette réaction est la réaction iodoforme permettant le passage d'une méthyle cétone à un acide carboxylique.

91. Quel dérivé carbonyle ne réagit pas avec la N,N-diméthylamine ?

Réponse : D

La N,N-diméthylamine est une amine secondaire qui va donner une énamine avec un dérivé carbonyle. Mais il faut que celui-ci ait un proton sur un carbone en \square .

92. Quel dérivé dicarbonylé peut donner le produit suivant par condensation aldolique ?

Réponse : B

93. Attribuez à chaque réaction son réactif.

Réponses : 1C, 2B, 3D, 4E, 5B