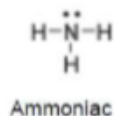


Les amines

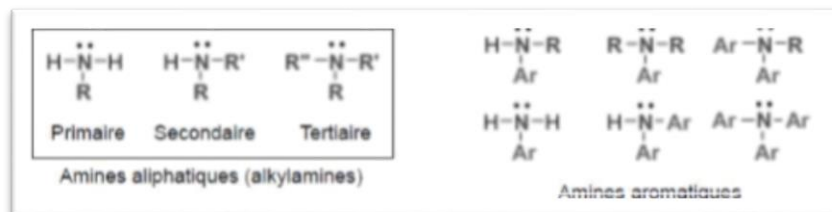
I- Généralités

- Composés dérivés de l'ammoniac, rattachés à un ou plusieurs groupements alkyls



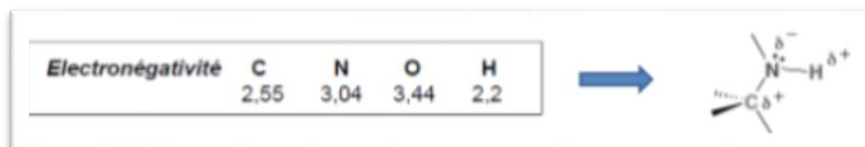
- Différentes classes d'amines :

- **Aliphatiques (alkylamines)** (primaire, secondaires, tertiaires...)
- **Aromatiques** primaires, secondaire ou tertiaire, **aromatiques purs**, ou **mélange** (groupements alkyls et aromatiques en même temps)

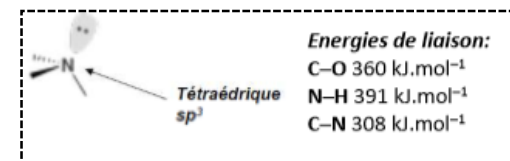


- Liaison C-N **polarisée** :

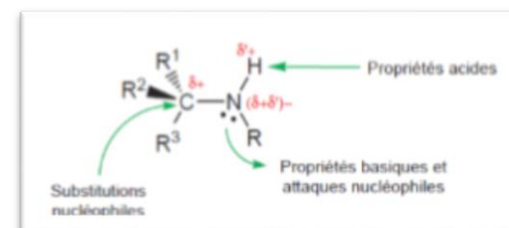
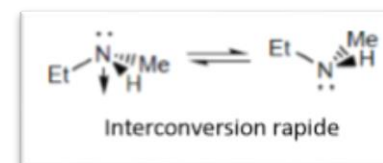
- ☞ N plus électronégatif que le C (mais moins que l'O)
- ☞ **N = nucléophile**
- ☞ **C = électrophile**
- ☞ Rupture de C-N plus facile que la liaison C-O



- **Structure tétraédrique** sous **hybridation sp^3** ➔ le dnl occupe l'un des angles du tétraèdre



- **Amines tertiaires** (sauf bloquées dans un cycle) ≠ **pas des composés chiraux**
- ⇒ **Phénomène d'interconversion rapide** à T° ambiante (**basculement du dnl**)



- Composés **amphotères +++**

II- Caractère acide

- ❖ Polarisation de la liaison C-N ➔ **rupture hétérolytique** en solvant polaire entraînant



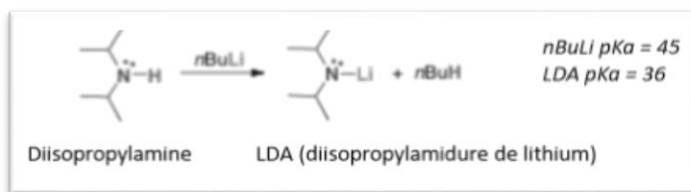
une acidité des amines primaires et secondaires

- ❖ L'**acidité** des amines est **faible** mais leurs **bases conjuguées** (les amidures) sont des **bases fortes**

Pka(amines) = 35-38

- ❖ **Déprotonation quantitative des amines**

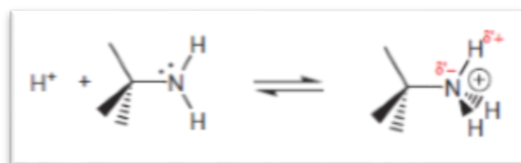
- ✓ Se fait par des bases très fortes comme les **organolithiens** (structures de type R-Li)
- ✓ Sur des amines secondaires
- ✓ Formation de bases fortes comme **le LDA**



III- Caractère basique

- ✎ Le **dnl** sur l'**azote** permet de **capter des protons**

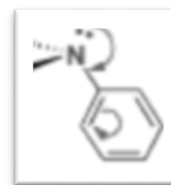
- Favorisé par la substitution de l'amine +++



- ✎ La **basicité des amines** > **basicité des alcools** (car l'azote est moins électronégatif que l'oxygène)

- ✎ Les **alkylammoniums** se forment moins bien que les **oxoniums**

pKa(alkylammoniums)
= 10-11
pKa(amines aromatiques)
= 3-5
≠ **pKa(oxoniums)** = -2



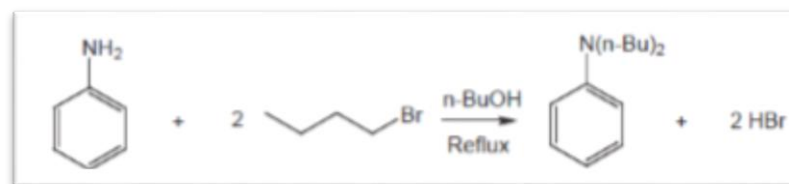
- ✎ L'**Et₃NH⁺** = base considérée comme **faible**, utilisée pour **piéger les protons**.

- ✎ La basicité des **amines aromatiques** est **plus faible** que les alkylammonium en raison de la **mésomérie** → **dnl moins disponible +++**

$\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+ \text{ pKa} = 9,25$
 $\text{Me}_3\text{N} / \text{Me}_3\text{NH}^+ \text{ pKa} = 9,80$
 $\text{Et}_3\text{N} / \text{Et}_3\text{NH}^+ \text{ pKa} = 10,75$

IV- Caractère nucléophile

- ✓ Lié au **dnl de l'azote**
- ✓ Les **amines** sont **plus nucléophiles** que les **alcools** +++
- ✓ **Substitution nucléophile sur dérivés halogénés** : **Synthèse de Hoffman** +++
 - Ici, le dérivé alcool ne joue pas le rôle de nucléophile, même en large excès
 - **Polysubstitution non spécifique (pas de monosubstitution +++)**

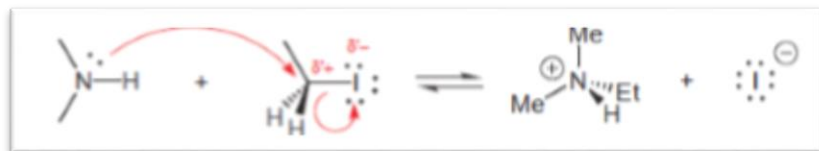


- ✓ Les **amines trisubstituées** (Me_3N , Et_3N ...), peuvent jouer le rôle de **base** : ils viennent capter les protons des acides halogénés pour former des **ammoniums quaternaires conjugués**



✓ **Mécanisme général de la synthèse de Hoffmann :**

- **Attaque d'un dérivé halogéné**
- Formation d'un **ammonium quaternaire protonné**

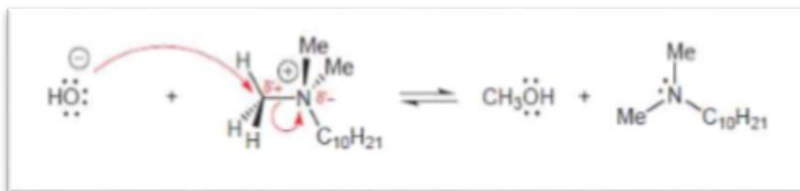


→ **Déprotonation difficile (basicité +++)**

V- Caractère électrophile

- NH_2^- = mauvais groupement partant (et bon nucléophile)
 - ⇒ On peut en faire un bon nucléofuge en le **protonnant** (comme pour les alcools)

NB : Conditions **plus drastiques** qu'avec les alcools (oxygène plus électronégatif)
- En milieu basique, les **ammoniums quaternaires** (excellents nucléofuges) peuvent former des **alcools** grâce à une **SN_2**
 - ☞ L'ammonium tétrasubstitué joue le rôle de **nucléofuge**



- Formation d'une **amine tertiaire**

Fin de cette fiche, j'espère qu'elle vous aura plus ☺ J'ai essayé de mettre l'essentiel

Bon courage pour ces dernières semaines, on est de tout cœur avec vous <3

Sherlock