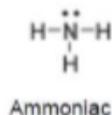


# Les amines

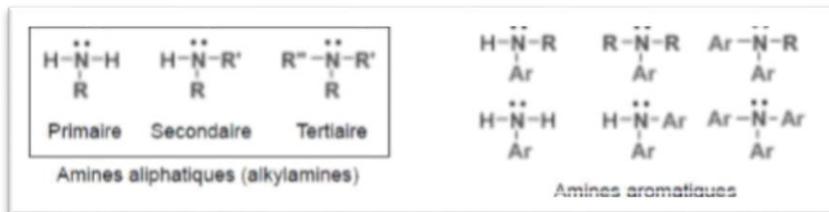
## I- Généralités

- 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)

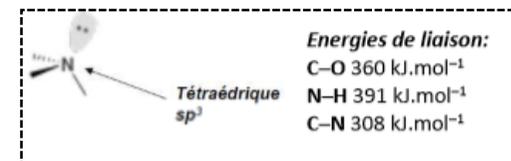


- Liaison C-N **polarisée** :

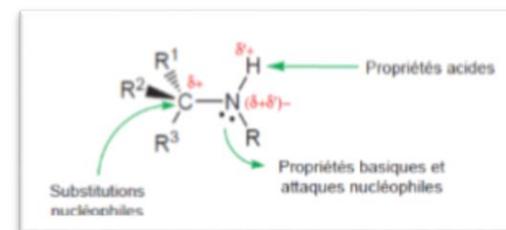
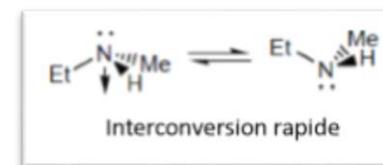
- ☞ N plus électronégatif que le C (mais moins que l'O)
- ☞ **N = nucléophile**
- ☞ **C = électrophile**
- ☞ Rupture de C-N plus facile que la liaison C-O



- **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



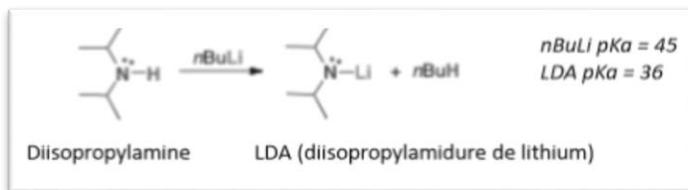
une acidité des amines primaires et secondaires

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

**Pka(amines) = 35-38**

- ❖ **Déprotonation quantitative des amines**

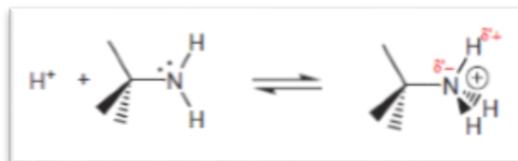
- ✓ Se fait par des bases très fortes comme les **organolithiens** (structures de type R-Li)
- ✓ Sur des amines secondaires
- ✓ Formation de bases fortes comme **le LDA**



### III- Caractère basique

- ☞ Le **dnl** sur l'azote permet de **capturer des protons**

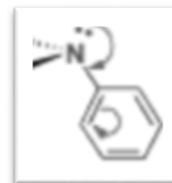
- Favorisé par la **substitution** de l'amine +++



- ☞ 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**



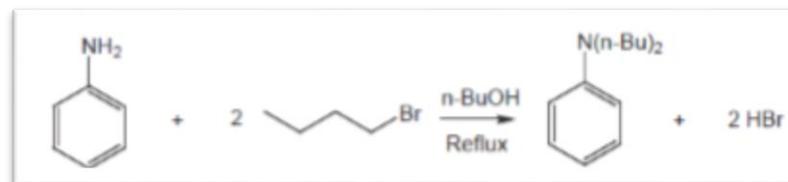
- ☞ L'**Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>** = base considérée comme **faible**, utilisée pour **piéger les protons**.

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

**NH<sub>3</sub> / NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pKa = 9,25**  
**Me<sub>3</sub>N / Me<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> pKa = 9,80**  
**Et<sub>3</sub>N / Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> 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<sub>3</sub>N, Et<sub>3</sub>N...), peuvent jouer le rôle de **base** : ils viennent capturer les protons des acides halogénés pour former des **ammoniums quaternaires conjugués**



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

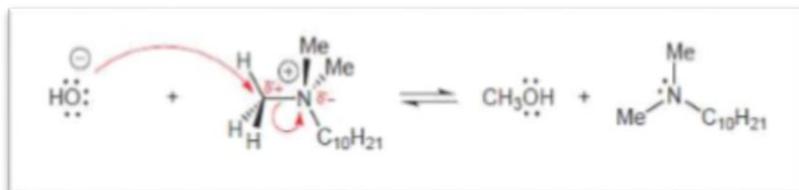
- **Attaque d'un dérivé halogéné**
- Formation d'un **ammonium quaternaire protonné**



→ **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 **SN2**
  - ☞ 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*