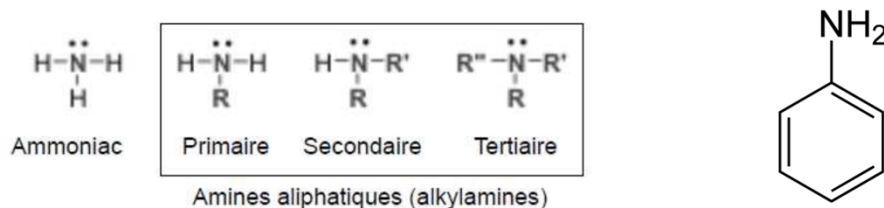


Chimie Orga - Cours 5 : Les Amines

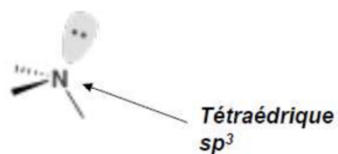
Introduction

Les amines sont **très présentes dans la nature**, elles sont des dérivés d'ammoniac auxquels on a substitué des groupements alkyles. Elles peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires.

On distingue les **amines aliphatiques** des **amines aromatiques**.



L'azote N est plus électronégatif que le carbone C, la liaison C-N est ainsi polarisée donnant ainsi de nombreuses propriétés à l'amine.

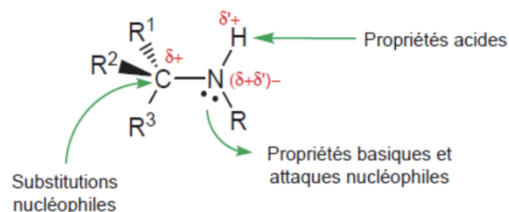


L'azote de l'amine est hybridé sp^3 et possède une **géométrie pyramidale** avec le DNL au sommet.

Les **amines** ne sont **jamais chirales**, sauf quand elles sont comprises dans un **cycle**. Remarque : Les dérivés d'ammoniums (NH_4^+) peuvent être chiraux !

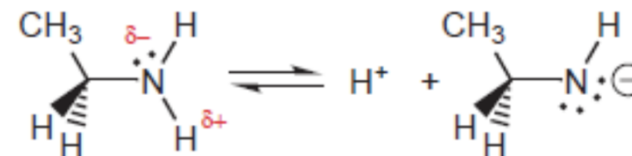
I / Réactivité

Les amines sont semblables aux alcools : elles ont des propriétés **électrophiles** (sur le C), la liaison N-H étant polarisée, elles ont des propriétés **acides** et le DNL de l'azote lui donne des propriétés **basiques** et **nucléophiles**.



A/ Propriétés acides de l'amine :

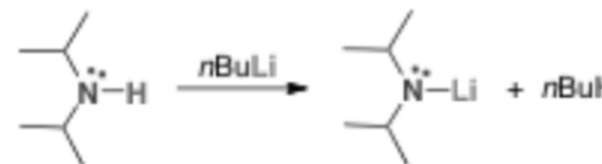
La polarisation de la **liaison N-H** prédispose l'amine à une **rupture hétérolytique** en solvant polaire. Remarque : Les amines tertiaires n'ont pas de propriétés acides car elles ne sont pas liées à un proton.



Les amines sont des **acides très faibles** : leur pKa est de **35-38** (encore plus élevé que les alcools).

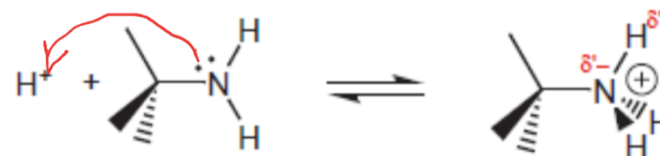
Cela signifie qu'il faudra une **base extrêmement puissante** pour arracher le H et former un **amidure** (=base conjuguée des amines, **base très forte**).

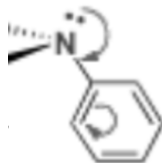
Ex : On utilise en général du **nBuLi** (du butyle-Lithium de pKa=45) qui est une base assez forte pour arracher le proton de l'amine.



B/ Propriétés basiques de l'amine :

Le **DNL** de l'azote a la possibilité de **recupérer un proton** et de former un **ammonium** (=acide conjugué de l'amine). Les amines restent quand même des bases faibles avec un pKa d'environ 9.





Les **amines aromatiques** sont **beaucoup moins basiques** ($pK_a = 3-5$) car le DNL de l'azote est peu disponible du fait de la conjugaison avec le cycle aromatique. (#Mésomérie)

Remarque : si d'un côté on a un $pK_a = 35-38$ et de l'autre un $pK_a = 9$, c'est parce qu'on ne considère pas les mêmes couples.

Pour l'amine en tant qu'acide c'est le couple NH_3/NH_2^-

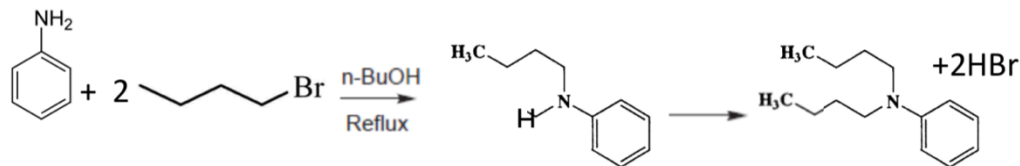
Pour l'amine en tant que base c'est le couple NH_4^+/NH_3

En général, dans les réactions acido-basiques, le prof utilisera l'amine en tant que base (on utilisera donc le $pK_a = 9$). (Si problème → go fofo)

C/ Nucléophilie des amines :

Le **DNL** de l'azote va donner le caractère **nucléophile** à l'amine. Contrairement aux alcools, où on devait passer par l'alcoolate pour devenir nucléophile, ici les amines peuvent être nucléophiles sans passer par les amidures.

Synthèse d'Hoffman : formation d'amine tertiaire à partir d'amine primaire et d'halogéno-alcanes +++



Mécanisme de SN_2 : car on prendra en général un dérivé halogéné primaire.

La synthèse se réalise en 2 étapes (2 SN successives) :

1^{ère} étape : Le DNL de **l'amine primaire** attaque un **dérivé halogéné** grâce à un mécanisme de SN , l'halogène part et on aboutit à une **amine secondaire**.

L'amine secondaire est **renforcée** par un **effet I+** du groupement alkyle rajouté, ce qui la rend **encore plus nucléophile**.

2^{ème} étape : Le DNL de **l'amine secondaire** attaque un autre halogéno-alcane grâce à un mécanisme de SN , on aboutit à une **amine tertiaire**.

La synthèse d'Hoffman est une di-alkylation d'amine primaire par mécanisme de SN .

D/ Électrophilie des amines :

Les **ions amidures** (NH_2^-) sont de **très mauvais groupements partants**. Cependant, comme pour les alcools, lorsqu'ils sont **protonés**, les amines deviennent des **ammoniums** qui sont des **groupements partants acceptables**. Ils peuvent ainsi servir de nucléofuge dans les réactions de SN !

Suite à un mécanisme de SN_2 , on peut obtenir un alcool à partir d'amine quaternaire en milieu basique (OH^-).

