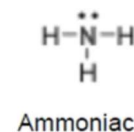


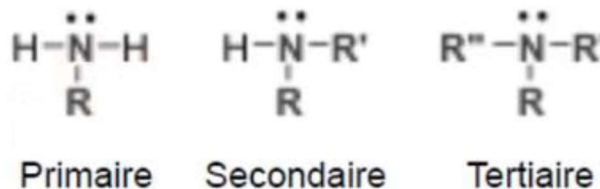
Amines

Les **amines** peuvent être formellement considérées comme des dérivés de l'ammoniac dans lequel 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène auraient été remplacés par des groupements alkyls.



On distingue différentes classes d'amines :

- Amines **primaires** : 1 seule substitution par un groupe alkyl
- Amines **secondaires** : 2 substitutions par des groupements alkyles
- Amines **tertiaires** : 3 substitutions par des groupements alkyles

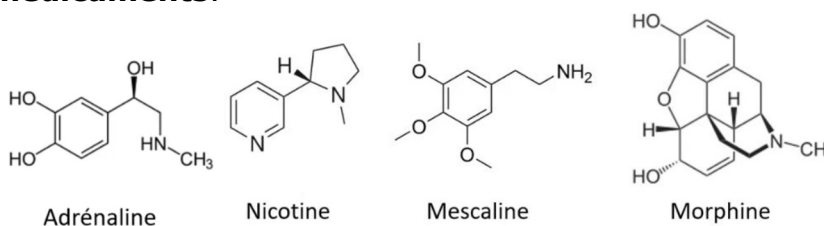


Amines aliphatiques (alkylamines)

Ce sont des amines **aliphatiques** (alkylamines) mais on peut également observer des amines **aromatiques**. Dans ce cas, le substituant n'est plus un groupement aliphatique mais un groupement aromatique (de type benzène par exemple).

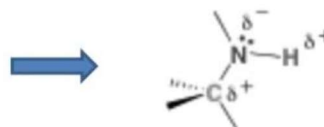
Les amines sont représentées abondamment dans la **nature**, sous forme :

- de métabolites (adrénaline)
- d'alcaloïdes (nicotine, mescaline, morphine). On les retrouve dans les **plantes** et ils peuvent servir de **médicaments**.



Présentation générale :

| Electronégativité | C | N | O | H |
|-------------------|------|------|------|-----|
| | 2,55 | 3,04 | 3,44 | 2,2 |



Si on regarde la **liaison N-C** : on a une différence d'électronégativité entre l'azote et le carbone (moins importante qu'entre un C et un O), induisant une polarisation δ^+ pour le C et δ^- pour le N.

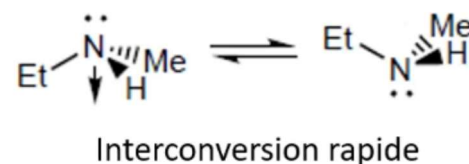
Si on regarde la **liaison N-H** : on a également une différence d'électronégativité entre le N et le H et donc on a la possibilité de former des **liaisons hydrogène**.

Structure :

Les amines sont de type **tétraédrique sp³** et le DNL occupe un des sommets de la pyramide.



La particularité des amines est que l'on n'a pas d'espèce chirale, même si les trois substituants sont différents. En effet, on a ce que l'on appelle un **phénomène d'interconversion** : un basculement des liaisons s'opère de manière naturelle à température ambiante, lorsque l'amine est libre (non incluse dans un cycle).

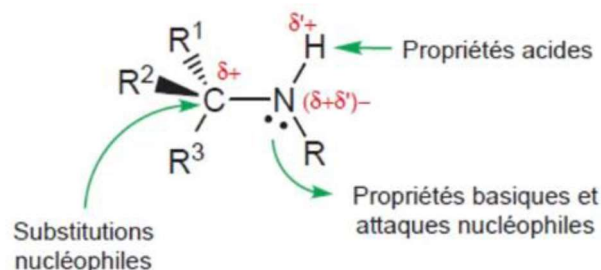


Énergies de liaison :

- ❖ C-O : 360 kJ.mol⁻¹
- ❖ C-N : 308 kJ.mol⁻¹
- ❖ N-H : 391 kJ.mol⁻¹

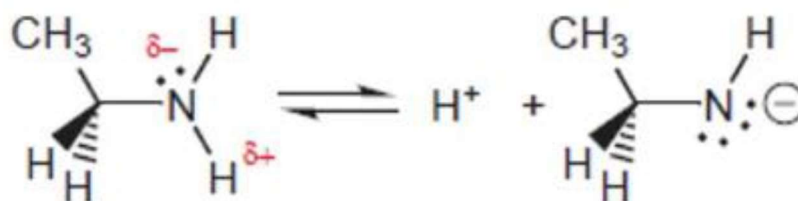
Réactivité :

- **Substitutions nucléophiles** : liées à la polarisation de la liaison C-N (carbone électrophile).
- **Réactions acido-basiques** : l'atome d'hydrogène a des propriétés acides tandis que le DNL a des propriétés basiques.
- **Attaques nucléophiles** : liées au DNL.



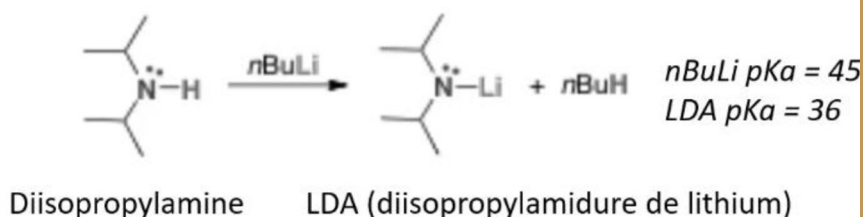
A. Acidité

La polarisation de la liaison N-H prédispose cette dernière à une rupture **hétérolytique** en solvant polaire (libération d'un proton).



Les **amines** sont des acides très faibles (pKa = 35 / 38) et donc les **amidures** (bases conjuguées obtenues après relâchement d'un proton par l'amine) sont des bases très fortes.

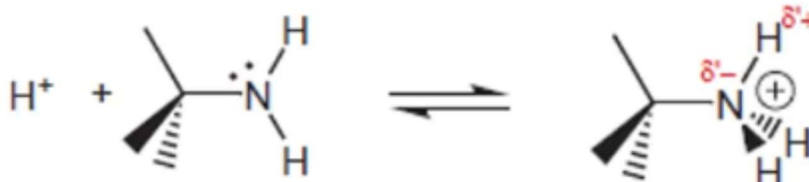
En synthèse organique, la **déprotonation quantitative** des amines n'est réalisée que par des bases très fortes comme les **organolithiens** (R-Li).



Le pKa des organolithiens est encore plus élevé que celui des bases conjuguées des amines.

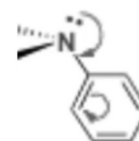
B. Basicité

Le caractère basique des amines est lié à l'existence d'un **doublet non liant** sur l'atome d'azote.



Du fait de l'électronégativité plus faible de l'azote par rapport à celle de l'oxygène, les amines sont des **bases plus fortes** que les alcools (DNL moins attiré et donc plus disponible pour capter un proton). Les **amines** sont des bases faibles (pKa = 9) et les **alkylammoniums** (acides conjugués des amines) sont des acides faibles.

Les **amines aromatiques** sont beaucoup moins basiques (pKa = 3 / 5). En effet, le doublet de l'azote, impliqué dans une délocalisation sur l'ensemble de la structure va être moins disponible pour capter un proton.

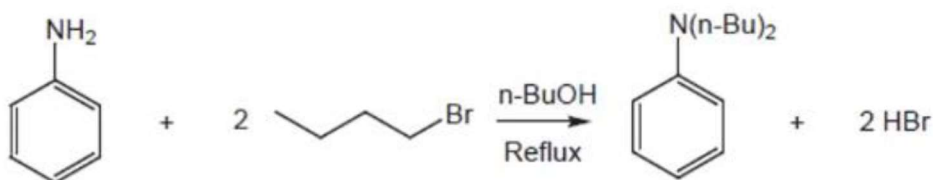


C. Nucléophilie

Le caractère nucléophile des amines est également lié à la présence du DNL sur l'atome d'azote. Contrairement aux alcools, il n'est **pas nécessaire** pour les amines de passer par les bases conjuguées pour réaliser des réactions de substitution nucléophile : on peut le faire **directement** et relativement facilement.

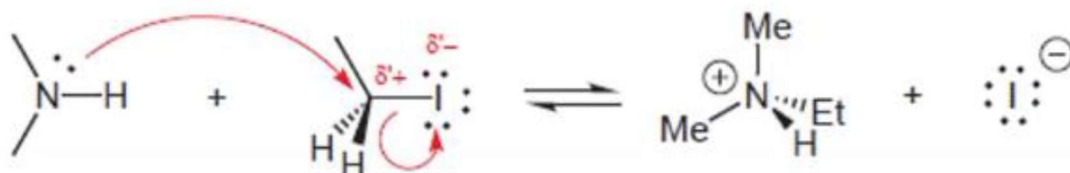
➤ Synthèse de Hoffman

C'est une réaction de substitution nucléophile d'une **amine** sur un **dérivé halogéné** pour former une **amine tertiaire**.



On utilise ici le **butanol** qui ne réagit pas même s'il est en excès. Cela indique bien que les amines sont beaucoup plus nucléophiles que les alcools.

La basicité importante des amines va permettre de piéger les acides de type H^+ .



Mécanisme :

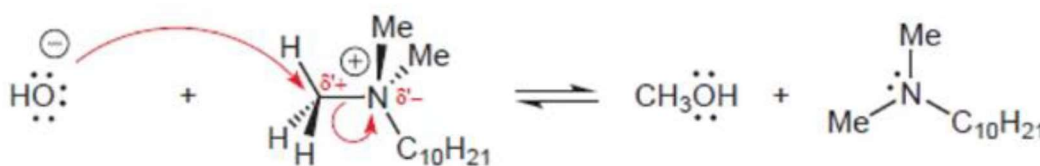
On a dans un premier temps la formation d'une amine secondaire. Le caractère **nucléophile** de cette amine secondaire est **renforcé** par le groupe alkyl rajouté, ce qui permet de former in fine une amine tertiaire.

D. Électrophilie

NH_2^- est un très mauvais groupement partant. Il faut donc le **protoner** (formation d'un ammonium) pour le transformer en bon nucléofuge. Cependant, les **conditions opératoires** sont beaucoup plus difficiles à réunir pour réaliser le même type de réaction que l'on observe avec les alcools. C'est donc quelque chose de beaucoup moins courant.

En effet, la polarisation de la liaison C-N est plus faible que celle de la liaison C-O : la charge partielle négative de l'atome d'azote est donc moins forte que celle de l'atome d'oxygène, rendant la captation d'un proton plus difficile.

En milieu basique, les **ammoniums quaternaires** peuvent donner lieu à la formation d'alcools selon un **mécanisme de type SN_2** .



Des bisous aminés