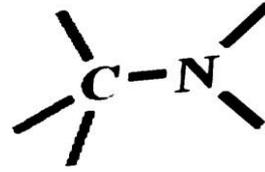
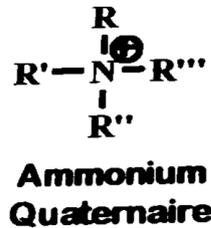
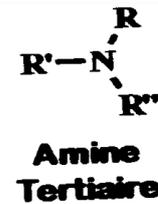
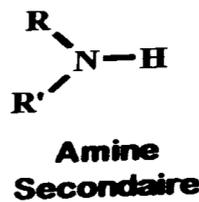
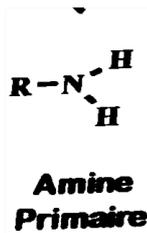


# LES AMINES

- Elles présentent une liaison C – N
- Fonction amine (N trisubstitué à C sp<sup>3</sup> et/ou H)
- Dérivé de l'ammoniac NH<sub>3</sub>.



On va distinguer les amines I° des amines II° et des amines III°.



Du point de vu biologique, ce sont une famille importante. Cette fonction est présente dans de nombreux composés naturels ayant un rôle biologique important (AA, alcaloïdes, bases azotées d'acides nucléiques)

## NOMENCLATURE :

Terminaison en « -amine » quand prioritaire, sinon « amino - »

Selon le type d'amines, une nomenclature est privilégiée.

N-éthyl signifie que l'éthyl est DIRECTEMENT relié à l'atome d'azote.

| Amine I°                                      | Alcane-amine                 | Alkylamine  |
|---|------------------------------|-------------|
| CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>               | Méthanamine                  | méthylamine |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> | Ethanamine                   | éthylamine  |
| Amines II°, III°                              | Alkylamine                   |             |
|   | N,N-diméthylamine            |             |
|   | N-éthyl-N-méthyl propylamine |             |

**REACTIVITE :**

Niveau réactivité, on a une très forte analogie avec celle des alcools (leur réactivité se ressemble).

**Cependant, l'électronégativité** de l'azote **est plus forte** que le carbone et l'hydrogène donc les liaisons **N-H** et **N-C** sont polarisés **mais moins polaire** que **O-H** et **C-O**.

Il y a la présence d'un **doublet d'électron non liant** sur N.

Comparable aux alcools mais l'azote est **moins électronégatif** que l'oxygène, il a donc **des électrons plus (+) disponibles**. Il existe un phénomène de liaison hydrogène est plus faible.

La disponibilité du doublet d'électrons de l'azote fait que la principale réactivité des amines est la basicité.

$\chi_N$  : liaisons C-N et N-H polaires

Présence d'un doublet é non liant sur N

Comparable aux alcools sauf que  $\chi_N < \chi_O$

Liaisons C-N et N-H moins polaires

- Phénomène de liaison hydrogène + faible

Doublet é de N + disponible (+ nucléophile, + basique) que l'O des alcools



Liaison C-N moins polaire que C-O des alcools (rupture + difficile)

Liaison N-H moins polaire que O-H (acide + faible)



Propriétés basiques



Propriétés nucléophiles

} communes à toutes les amines

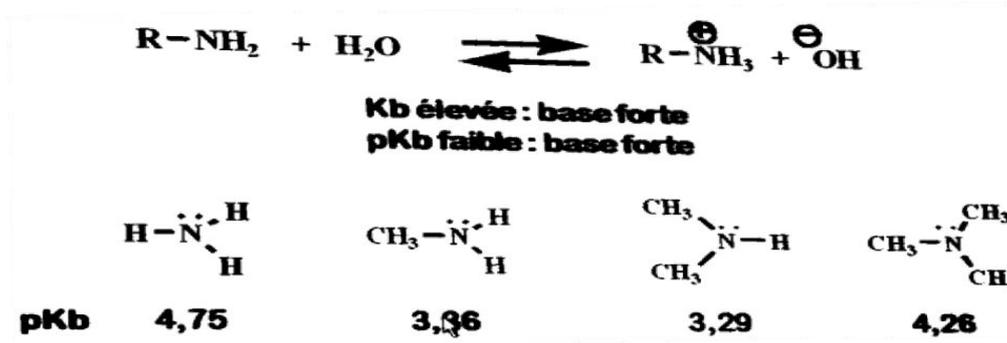


Propriétés communes aux amines I° et II°

⇒ Propriétés communes aux amines I° et II° car **liaison N-H**

## I. BASICITE DES AMINES

L'atome d'azote capte un hydrogène pour former un ion ammonium.



L'ordre de basicité est II° > I° > III° > NH<sub>3</sub>

L'azote récupère des électrons par son effet inductif -I.

On explique la basicité plus faible des amines III° par l'**encombrement stérique** (= encombrement autour du doublet donc difficulté pour capter des protons).

## II. NUCLEOPHILIE DES AMINES

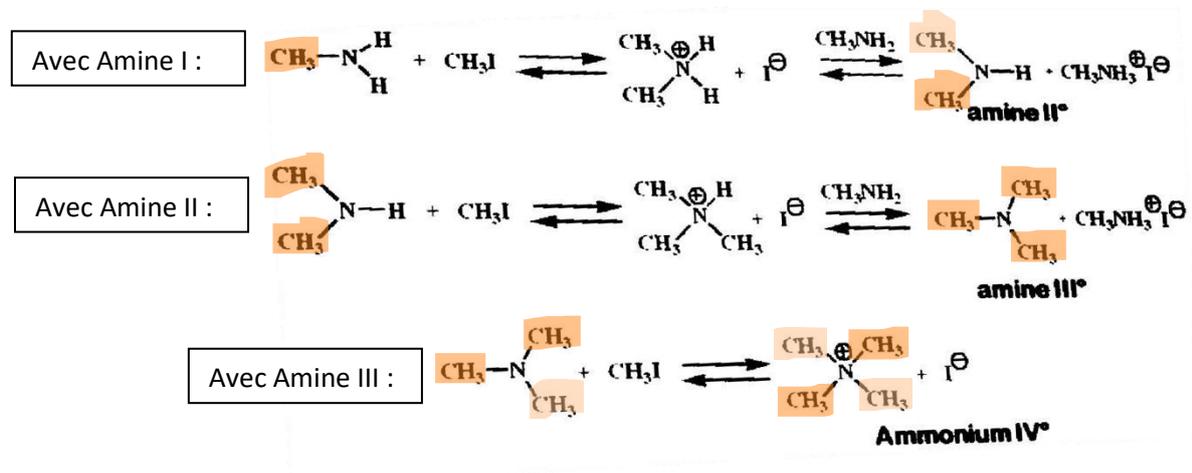
### A. Réaction d'alkylation

On fixe un groupement alkyle. On utilise alors **CH<sub>3</sub>I** qui est polaire, et donc le doublet va réagir sur le carbone qui va couper la liaison C-I et on va avoir un **ammonium II°**. Et par une réaction acido-basique on a la création d'un diméthyl-amine.

Le produit de la réaction est plus nucléophile, et va encore réagir. Et former un ammonium III° qui va former une triméthyl amine qui est III°. Elle est encore nucléophile, et va réagir une dernière fois, et donner un ammonium quaternaire.

Si on a un **excès d'amine I°**, on arrive à une **amine II°** car il n'y a plus de CH<sub>3</sub>I.

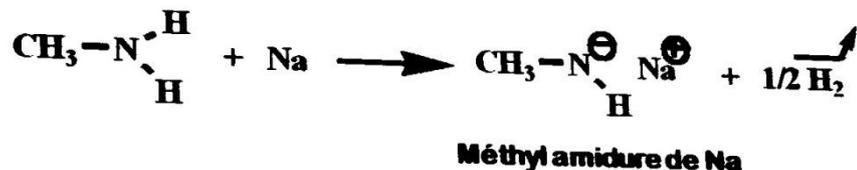
Si on a un **excès de CH<sub>3</sub>I**, on arrive à un **ammonium IV°**.



### III. PROPRIETES COMMUNES AUX AMINES I° ET II°

#### A. Mobilité du ou des H fonctionnels

##### 1. Action des métaux :

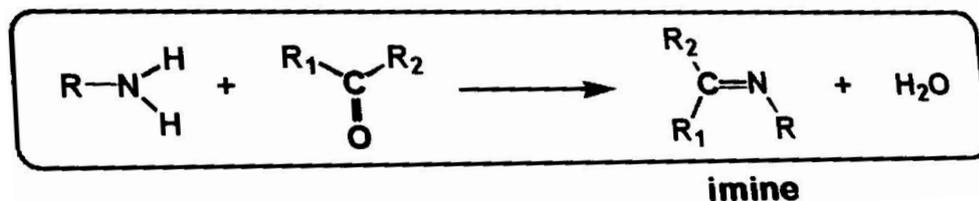


Intérêt :

$\text{NaNH}_2$  est une **base forte**, mais le méthyl-amidure de sodium est une **base encore plus forte**. Cela nous permet donc d'obtenir un outil supplémentaire.

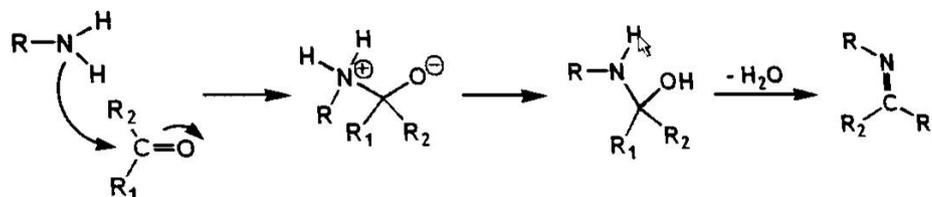
##### 2. Réaction avec les dérivés carbonylés :

Amine I° :



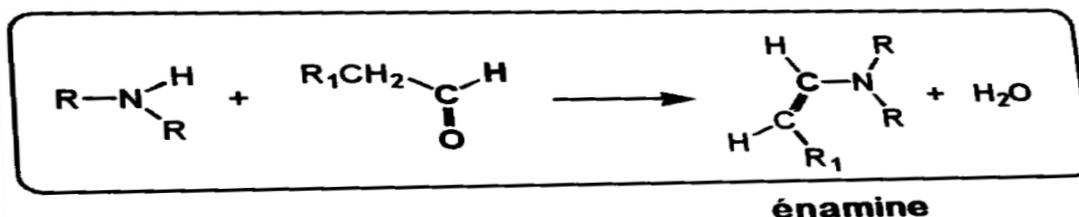
Mécanisme :

Amine I° + cétone = imine

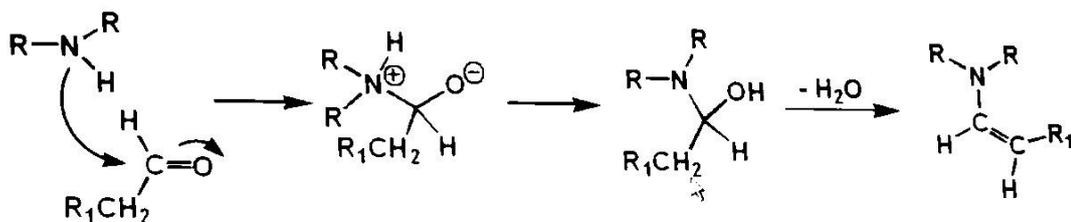


L'hydrogène part sous forme de proton (ainsi l'azote récupère son doublet). L'hydrogène vient se fixer sur l'oxygène formant la fonction OH. Cependant ce composé est instable, le groupement OH va donc se détacher, on obtient ainsi le produit final (une imine) et de l'eau.

Amine II° :

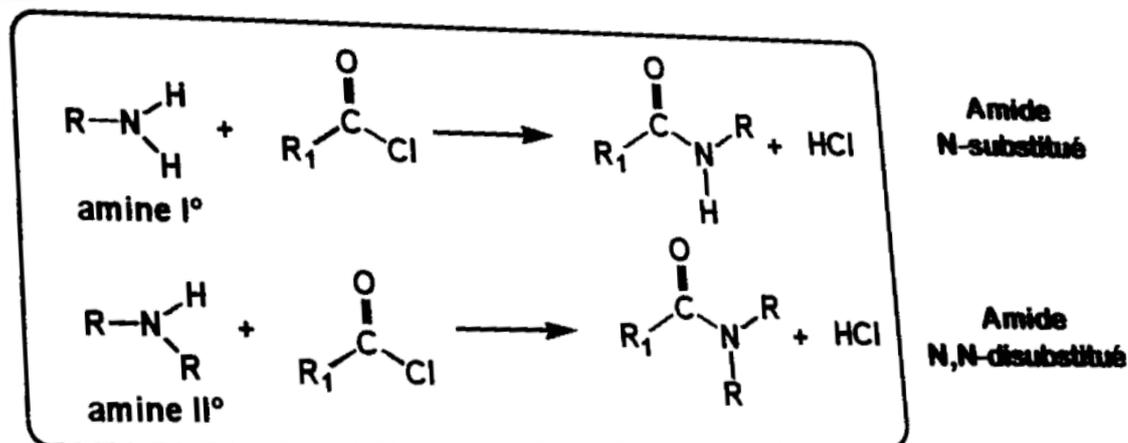


Mécanisme :

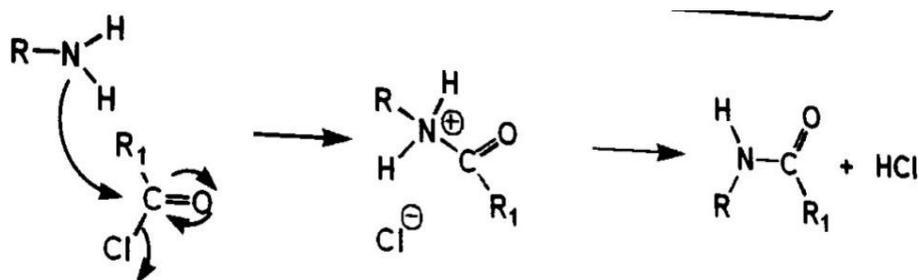


Comme tout à l'heure H part sous forme de proton se fixer sur l'oxygène. Le groupement OH, tirailé par 2 atomes plus électronégatifs qui tirent ses électrons il se détache. Cependant ici comme il n'y a plus d'hydrogène pour enlever H<sub>2</sub>O (du fait qu'on soit parti d'une amine II° et non pas I°), l'hydrogène est pris ailleurs (sur R<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>), d'où ce produit final (énamine).

### 3. Réaction d'acylation :

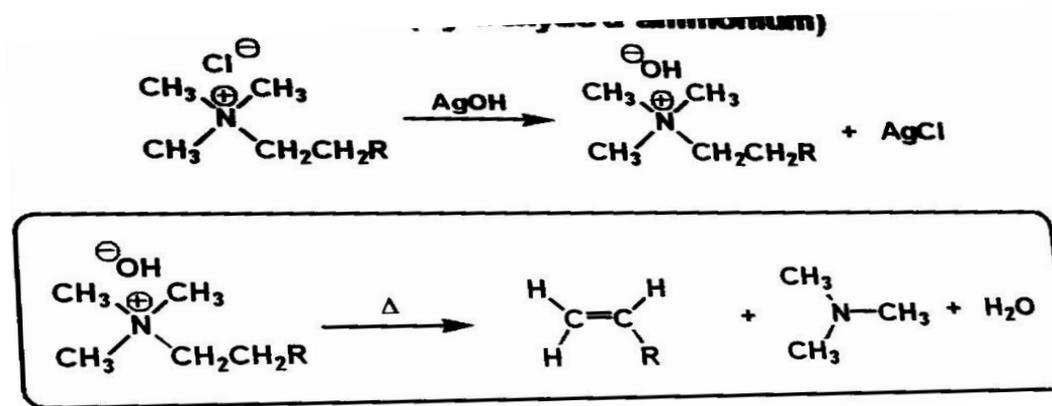


Mécanisme :



## IV. Réaction spécifique des ammoniums IV°

### A. Elimination de Hofmann (spécifique des hydroxydes d'ammonium) :



#### Régiosélectivité :

Dans le cas de l'élimination de **Hofmann**, on a obtention de l'alcène le moins substitué. C'est dû à l'encombrement stérique.

*Seul cas où on n'applique pas la règle de Zaytsev.*