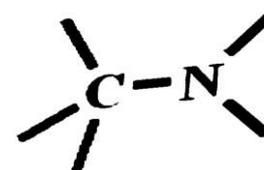
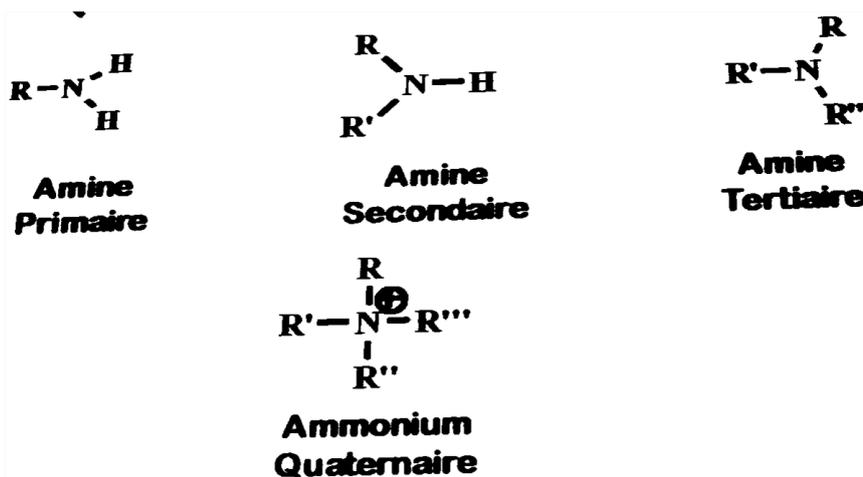


LES AMINES

- Elles présentent une liaison C – N
- Fonction amine (N trisubstitué à C sp³ et/ou H)
- Dérivé de l'ammoniac NH₃.



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 ₃ NH ₂	Méthanamine	méthylamine
C ₂ H ₅ NH ₂	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 ressemblent).

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.

χ_N : liaisons C-N et N-H polaires
Présence d'un doublet ϵ 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 ϵ de N + disponible (+ nucléophile, + basique) que l'O des alcools



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

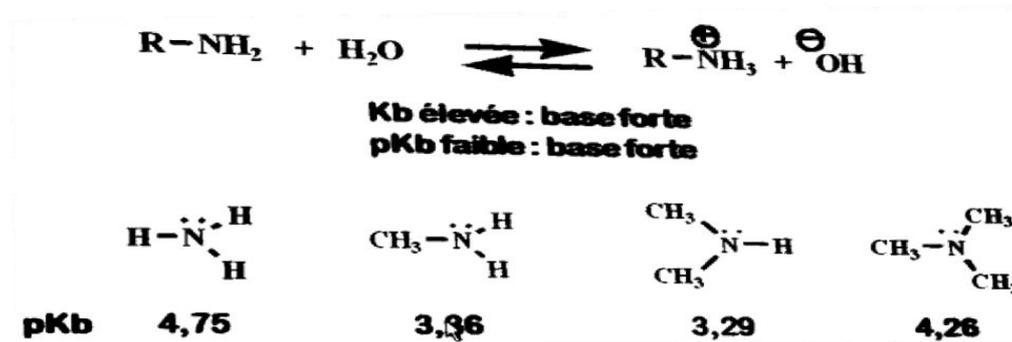
Liaison N-H moins polaire que O-H (acide + faible)

- ➔ Propriétés basiques
 - ➔ Propriétés nucléophiles
 - ➔ Propriétés communes aux amines I° et II°
- } communes à toutes les amines

⇒ 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 des méthylamines est $\text{II}^\circ > \text{I}^\circ > \text{III}^\circ > \text{NH}_3$

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

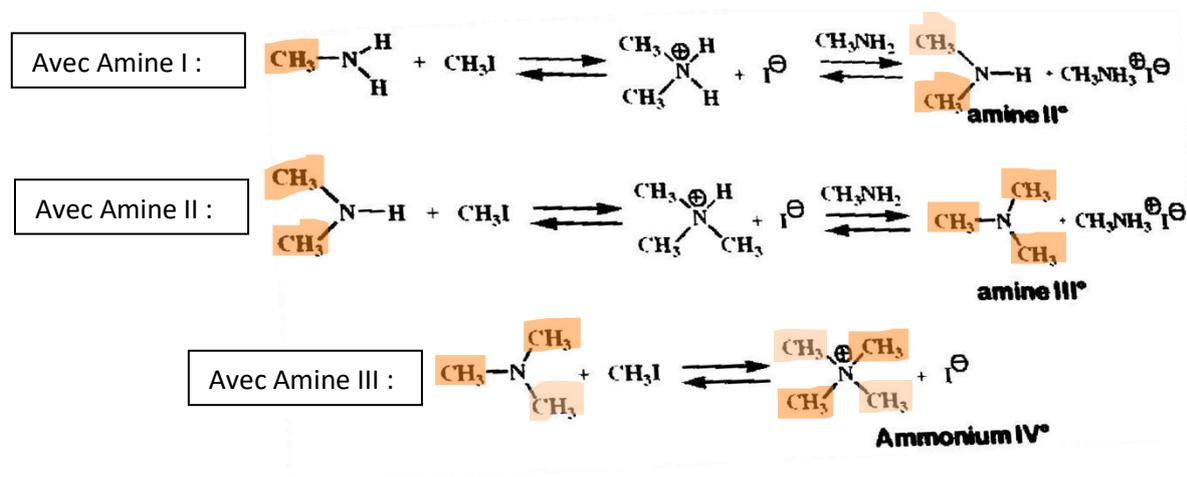
Réaction d'alkylation

On fixe un groupement alkyle. On utilise alors **CH₃I** 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^o**. 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^o** 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^o**, on arrive à une **amine II^o** car il n'y a plus de CH₃I.

Si on a un **excès de CH₃I**, on arrive à un **ammonium IV^o**.



III. PROPRIETES COMMUNES AUX AMINES I° ET II° (au moins une liaison NH)

Mobilité du ou des H fonctionnels

1. Action des métaux (le plus souvent le sodium) :



Méthyl amidure de Na

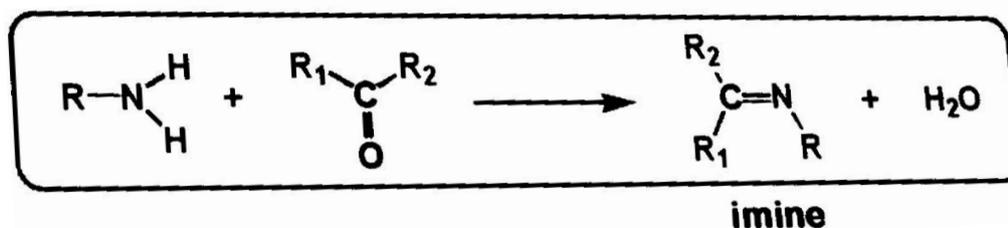
Intérêt :

NaNH_2 est une **base forte**, mais le **méthyl-amidure de sodium** est une **base encore plus forte** dû à l'effet **inductif donneur**. Cela nous permet donc d'obtenir un outil supplémentaire.

2. Réaction avec les dérivés carbonylés :

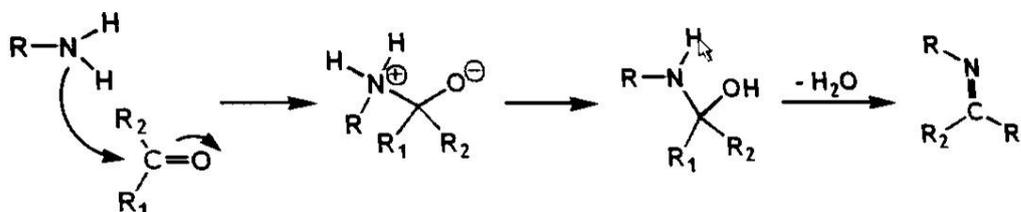
Amine I° :

Amine I° + cétone = **imine**



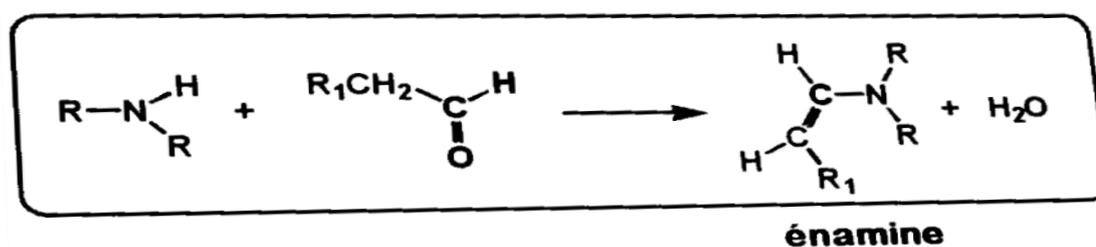
Mécanisme :

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° :

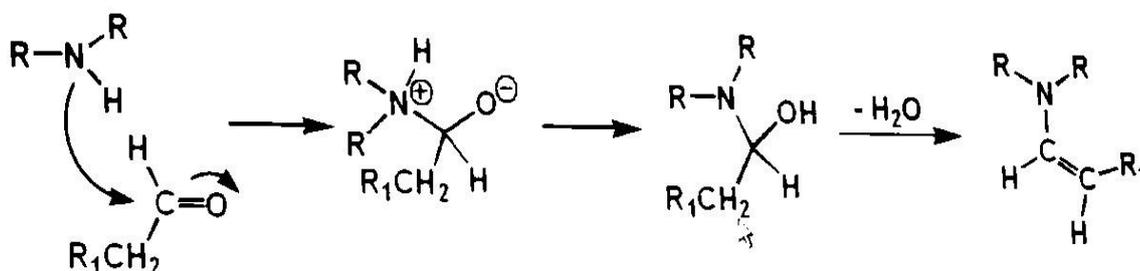
Amine II° + cétone = **énamine**



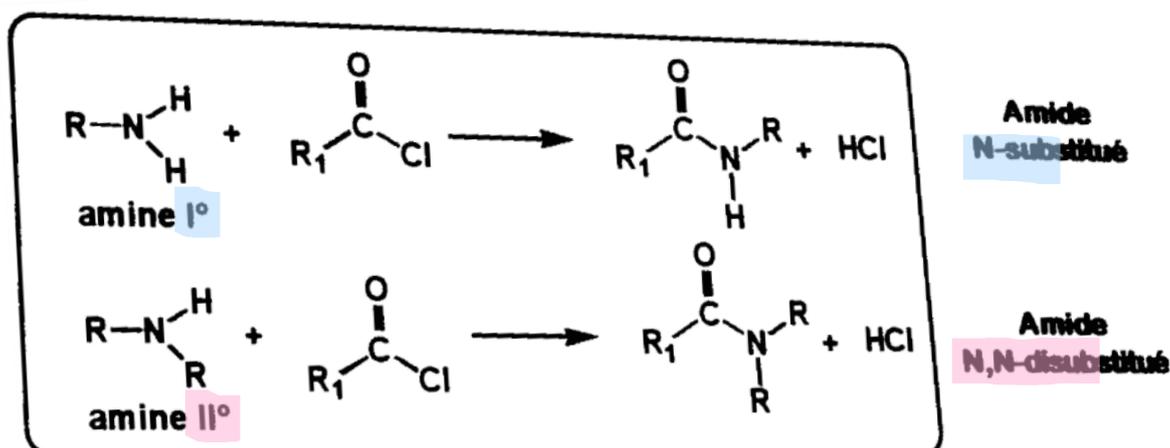
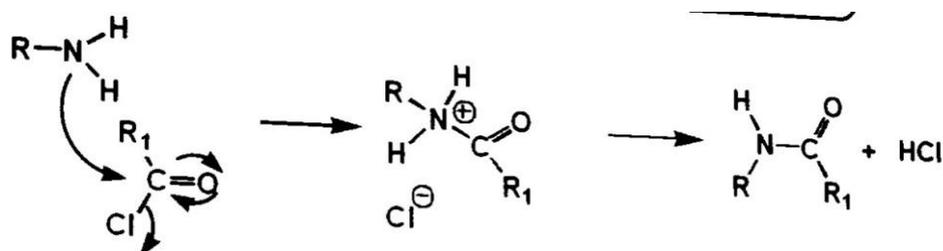
Mécanisme :

Comme tout à l'heure H part sous forme de proton se fixer sur l'oxygène. Le groupe 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 H₂O** (du fait qu'on soit parti d'une amine II° et non pas I°), l'hydrogène est pris ailleurs (sur R₁CH₂), d'où ce produit final (**énamine**) et de **l'eau**.

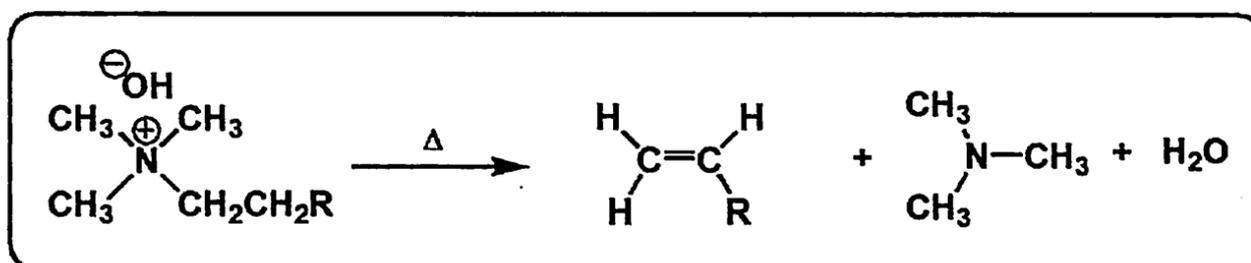
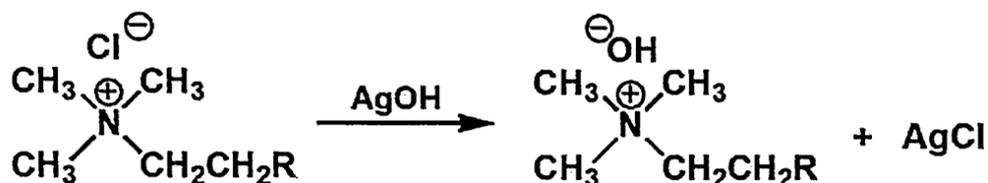


3. Réaction d'acylation : avec des chlorures d'acide (dérivés d'acides carboxyliques)

**Mécanisme :**

IV. Réaction spécifique des ammoniums IV°

Élimination de Hofmann (spécifique des hydroxydes d'ammonium) :



AgOH : Hydroxyde d'argent

Hydroxyde d'ammonium IV chauffé conduit à une élimination d'une molécule de triméthylamine et formation d'un **alcène**.

Régiosélectivité :

Dans le cas de l'**élimination de Hofmann**, on a obtention de l'**alcène le moins substitué, donc le moins stable**.

C'est dû à l'encombrement stérique de l'ammonium IV.

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