

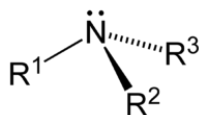
Les Amines :

I°) Présentation générale des amines :

Très présentes dans la nature et dans notre organisme, cette fonction -NH₂ dérive de l'ammoniac et possède un doublet non liant porté par l'azote.

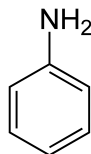
On distingue deux types d'amines :

⇒ **Amines aliphatiques ou Alkylamines :** amines reliées à un ou plusieurs groupement alkyls.



Attention : Ce type d'amine n'est jamais chirale due à des propriétés propres à l'azote.

⇒ **Amines aromatiques :** amines contenues dans un cycle.



Attention : Suivant les cycles (comme le benzène), le doublet non liant de la fonction peut alors être impliqué dans des mésoméries, ce, expliquant la différence de propriétés avec les alkylamines !

II°) Réactivité des amines :

La différence d'électronégativité existant entre le N et le C va conférer à la fonction ses différentes propriétés :

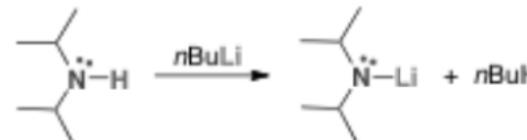
- **Acide :** du fait de l'hydrogène δ+

- **Basique et nucléophile :** du fait du doublet non liant de l'azote

a) Caractère acide :

Le caractère acide est très peu présent du fait du PKA très élevé de l'amine (30-35).

Acides faibles, elles ne peuvent être déprotonées que par des bases très fortes (les organolithiens par exemple), aboutissant ainsi à leurs bases conjuguées très puissantes : les amidures !



Rappel acido-basicité : une réaction acido-basique ne se produit que si $PKA_{base} > PKA_{alcool}$ et est totale quand $\Delta PKA \geq 4$.

b) Caractère basique :

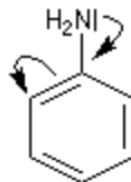
La basicité est fonction de la disponibilité et de la densité du DNL de la fonction. Effectivement, plus ce dernier est disponible et enrichie en électrons, et plus il pourra aller capter un proton facilement.

On sait que l'électronégativité joue un rôle sur cette propriété. Effectivement, plus la différence d'électronégativité est importante, moins le DNL est disponible ! Or cette différence est plus marquée entre le O et le C des alcools qu'entre le N et le C des amines, rendant ses dernières plus basiques.

La basicité dépend également des effets électroniques inductifs et mésomères :

-Effets inductifs : Les effets inductifs donneurs enrichissent le doublet non liant en électrons. Plus l'azote est substitué, plus il y a d'effets inductifs donneurs augmentant ainsi le PKA, donc la basicité !

-Effets mésomères : Les effets mésomères, en revanche, tendent à diminuer la disponibilité de ce doublet, car il est ainsi délocalisé sur la structure, donc moins disponible pour capter des protons !

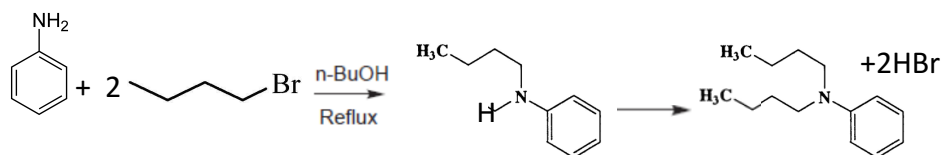


c) Caractère nucléophile :

Les amines sont naturellement nucléophiles. Ce caractère leur est conféré par le DNL qui peut ainsi attaquer un centre électrophile.

Les alcools, eux, nécessitent d'abord d'être transformés en alcoolate (O^-) avant de pouvoir être considéré comme nucléophile.

Synthèse d'Hoffman : substitution nucléophile des amines sur des dérivés halogénés.



La synthèse d'Hoffmann est en réalité une di-alkylation. Dans un premier temps, le DNL de l'azote attaque notre premier dérivé Halogéné.

Puis, due à l'ajout d'un substituant alkyl augmentant la disponibilité du doublet non liant, ce dernier aura tendance à de nouveau attaquer un dérivé halogéné afin d'aboutir à notre molécule finale.

d) Caractère électrophile :

Les ions amidures (NH_2^-) comme alcoolates (OH^-) sont de très bon nucléophiles mais de très mauvais groupement partant.

En revanche, les ammoniums (RNH_3^+) comme les oxonium (ROH_2^+) sont de très bons électrophiles, car déficitaires en électrons. Ils peuvent donc se faire attaquer par un nucléophile et sont prédisposés à partir très facilement.

Suite à un mécanisme $\text{S}_\text{N}2$, l'obtention d'alcool à partir d'amine quaternaire est également possible :

