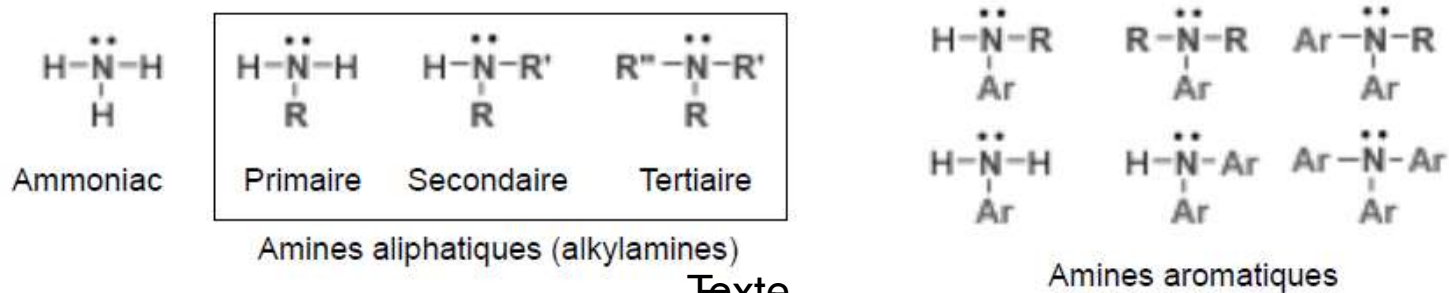


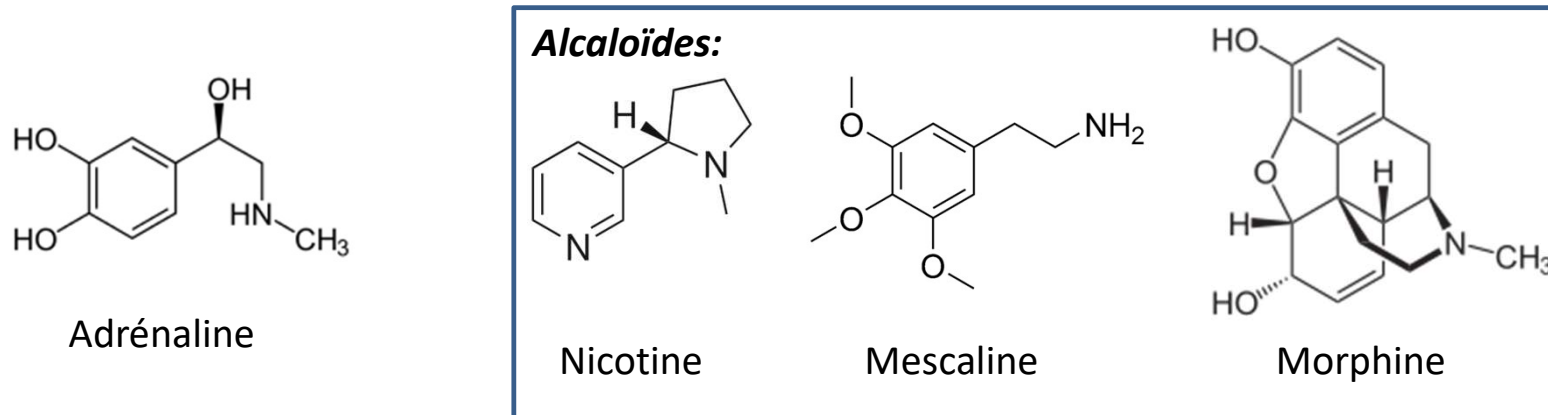
Les amines

Les amines peuvent être formellement considérées comme des dérivés de l'ammoniac dans lequel un, deux ou trois atomes d'hydrogène auraient été remplacés par des groupements alkyls.

différentes classes d'amines:



Les amines sont abondamment représentées dans la nature.

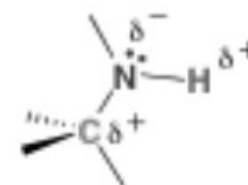


N'apprenez pas les structure par coeur, c'est à titre indicatif

Les amines

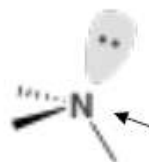
Réactivité: Caractéristiques générales

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



Liaison polarisée

Structure:



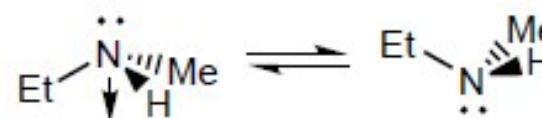
Tétraédrique
 sp^3

Energies de liaison:

C-O 360 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

N-H 391 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

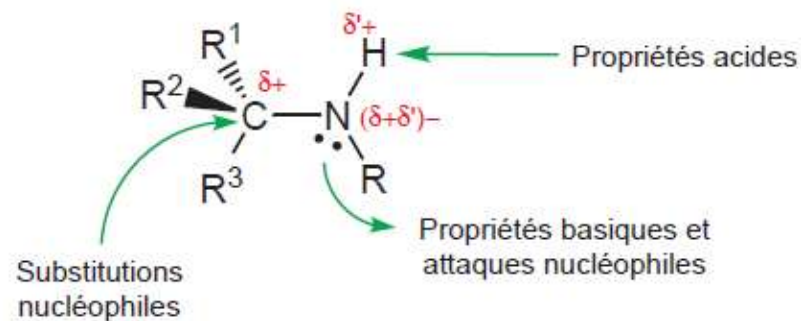
C-N 308 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



Interconversion rapide

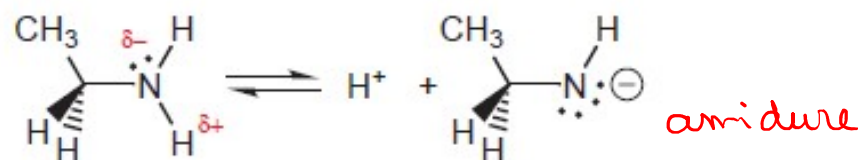
DBL qui
« bouge »
rapidement
+++

Réactivité:



Les amines : caractère acide

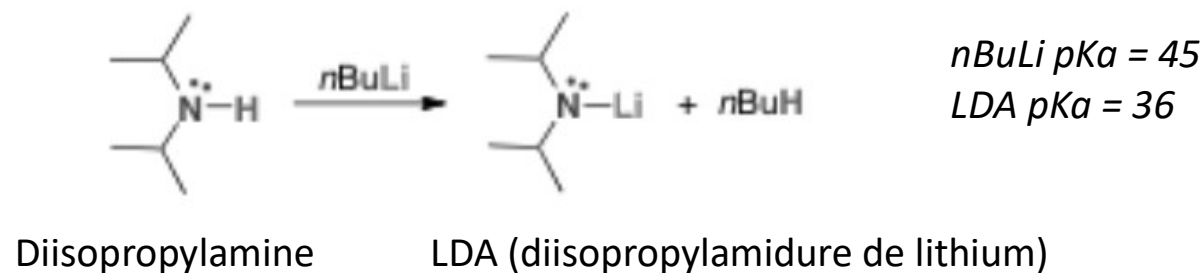
La polarisation de la liaison N–H prédispose la liaison à une rupture hétérolytique en solvant polaire. Cette caractéristique est à l'origine des propriétés acides des amines primaires et secondaires.



L'acidité des amines est très faible: pKa 35–38 (16–18 pour les alcools)

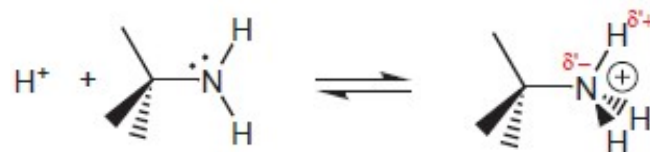
↳ **Les amidures (bases conjuguées des amines) sont des bases très fortes.**

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

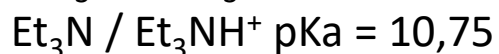
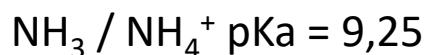


Les amines : caractère basique

Liée à l'existence d'un doublet non liant sur l'atome d'azote. Du fait de l'électronégativité plus faible de l'azote, les amines sont des bases plus fortes que les alcools (le doublet non liant est plus disponible).

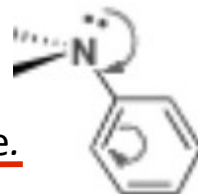


Le pK_a des **alkylammoniums** (acides conjugués des amines) est d'environ **10–11** (–2 pour les oxoniums).



Les amines **aromatiques** sont beaucoup moins basiques: **pKa 3–5**

Le doublet de l'azote est moins disponible.

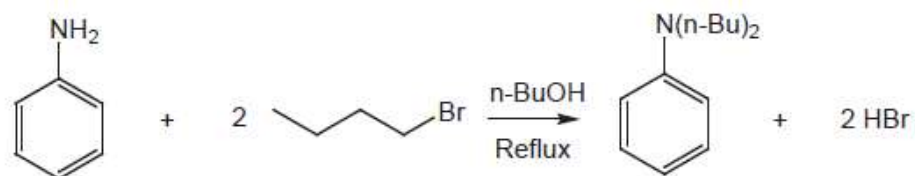


Les amines : nucléophilie

Liée aussi à l'existence du doublet non liant sur l'atome d'azote.

Contrairement aux alcools, il n'est pas nécessaire de passer par les bases conjuguées pour réaliser des réactions de substitution nucléophile

Réactions de substitutions nucléophiles des amines sur des dérivés halogénés (synthèse d'Hoffmann)

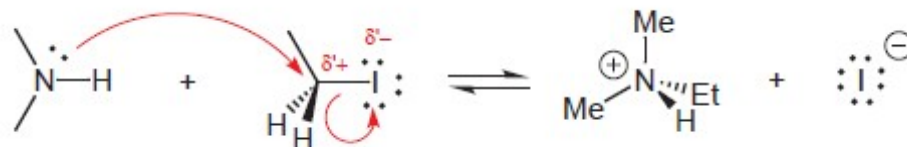


solvant ne réagit pas alors qu'il est en net excès (alcool) : amines beaucoup plus nucléophiles que les alcools.

basicité importante des amines, l'amine substituée réagit sur l'acide halohydrique formé lors de la réaction et pas de sélectivité



Mécanisme général de la synthèse de Hoffmann :

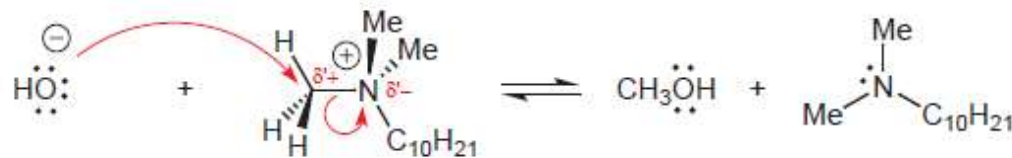


Les amines : électrophilie

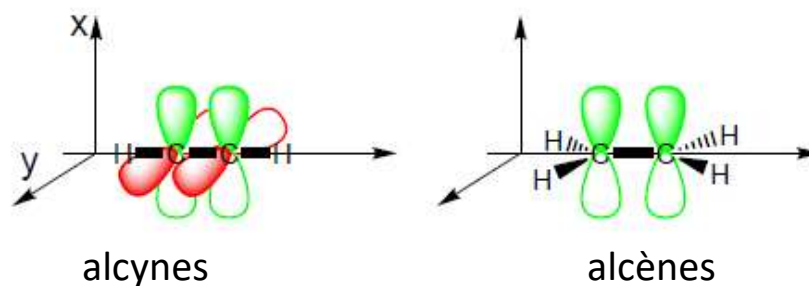
NH_2^- très mauvais groupement partant mais caractère électrophile des ions ammoniums

Analogie avec alcool protoné mais polarisation de la liaison $\text{C} - \text{N}$ *moindre que celle de la liaison $\text{C} - \text{O}$* ; les conditions opératoires devraient être ainsi plus dures pour réaliser le même type de réaction.

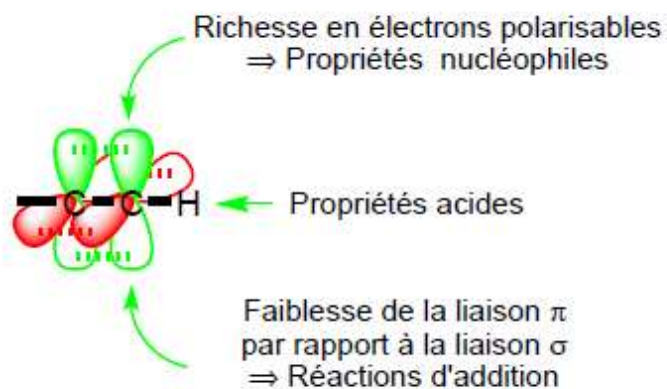
En milieu basique, les ammoniums quaternaires peuvent donner lieu à la formation d'alcools selon un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$



Les alcynes



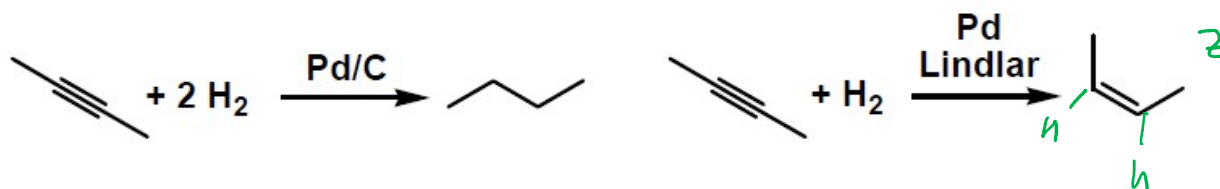
La longueur de liaison $C \equiv C$ est plus courte que $C = C$ (120 pm au lieu de 135 pm)
liaison π est plus stable dans un alcyne que dans un alcène du fait du recouvrement latéral plus important



Les alcynes

Les **alcynes** peuvent également subir **une dihydrogénation** pour conduire directement **aux alcanes en présence de catalyseur**.

Il est aussi possible de s'arrêter à l'alcène intermédiaire en utilisant un catalyseur au palladium dit « empoisonné » : Pd de Lindlar. Dans ce cas la réaction est **stéréosélective** et permet l'obtention des alcènes Z.



Bon courage les loulous, c'était la fin des notions à retenir, ce que j'ai surligné est important !!!