

AMMINE

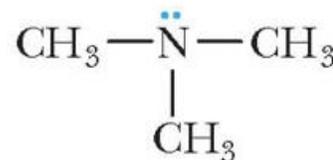
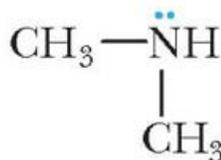
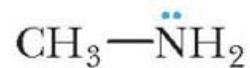
Argomenti trattati:

Ammine alifatiche e aromatiche. Basicità delle ammine. Effetto induttivo e di risonanza sulla basicità delle ammine aromatiche.

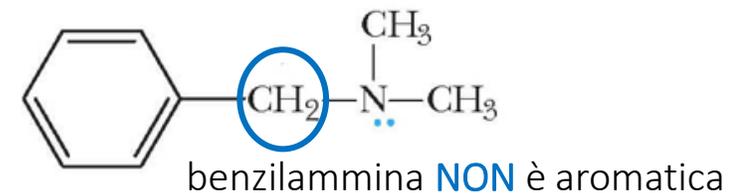
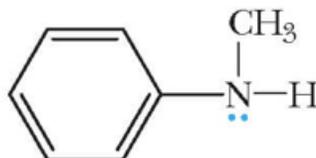
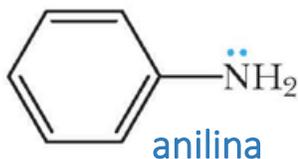
Bruice: cap. 9 (paragrafo 10)

AMMINE: sono derivati dell'ammoniaca in cui uno o più H sono sostituiti da gruppi alchilici o arilici

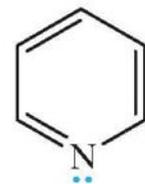
alifatiche



aromatiche

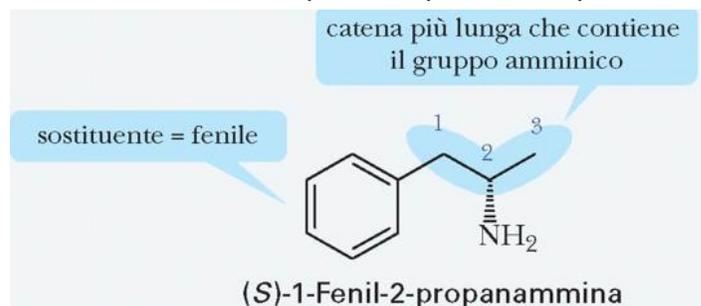


eterocicliche

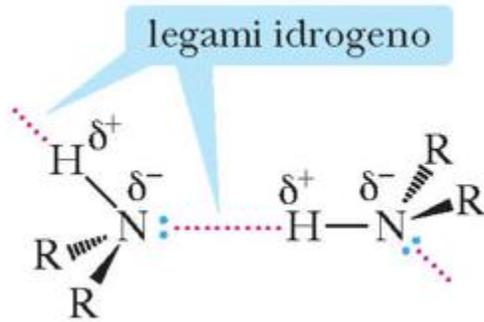


La **nomenclatura IUPAC** segue le stesse regole viste per gli alcoli, il suffisso *-o* dell'alcano viene sostituito da *-ammina*.

Rimane il **nome comune** di **anilina** per la più semplice ammina aromatica.



Proprietà delle ammine



Legame idrogeno N-H --- N **più debole** del legame O-H --- O per la minore differenza di elettronegatività

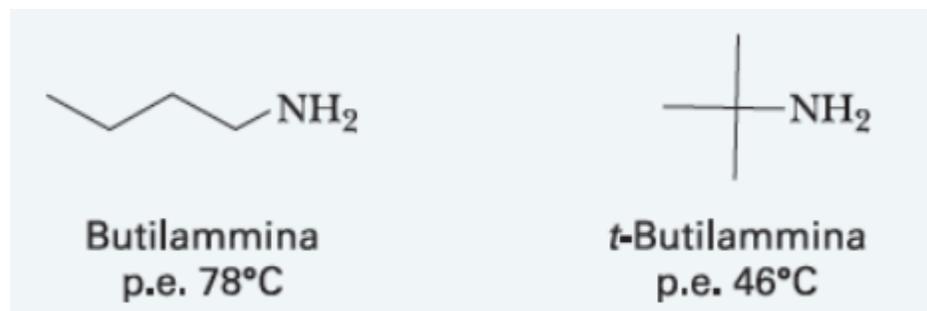
	CH ₃ NH ₂	CH ₃ OH
peso molecolare (g/mol)	31.1	32.0
punto di ebollizione (°C)	-6.3	65.0

TABELLA 10.1 Proprietà fisiche di alcune ammine

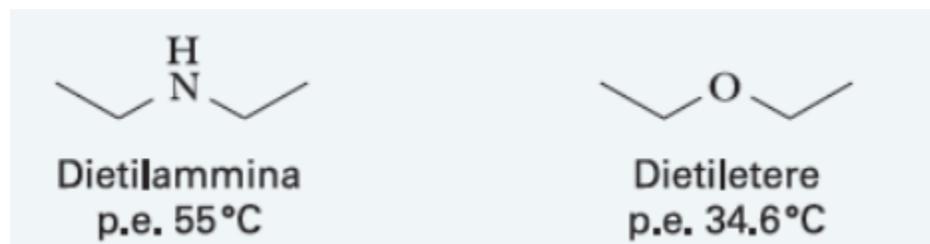
Nome	Formula di struttura	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)	Solubilità in acqua
Ammoniaca	NH ₃	-78	-33	Molto solubile
Ammine primarie				
metilammina	CH ₃ NH ₂	-95	-6	Molto solubile
etilammina	CH ₃ CH ₂ NH ₂	-81	17	Molto solubile
propilammina	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-83	48	Molto solubile
butilammina	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	-49	78	Molto solubile
benzilammina	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	10	185	Molto solubile
cicloesilammina	C ₆ H ₁₁ NH ₂	-17	135	Poco solubile
Ammine secondarie				
dimetilammina	(CH ₃) ₂ NH	-93	7	Molto solubile
dietilammina	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	-48	56	Molto solubile
Ammine terziarie				
trimetilammina	(CH ₃) ₃ N	-117	3	Molto solubile
trietilammina	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	-114	89	Poco solubile
Ammine aromatiche				
anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	-6	184	Poco solubile
Ammine eterocicliche aromatiche				
piridina	C ₅ H ₅ N	-42	116	Molto solubile

Tutte le ammine formano **legami a idrogeno con l'acqua**, questo le rende più **SOLUBILI in ACQUA** degli idrocarburi di peso molecolare confrontabile

Come si spiega la differenza di punto di ebollizione di butilammina e t-butilammina?



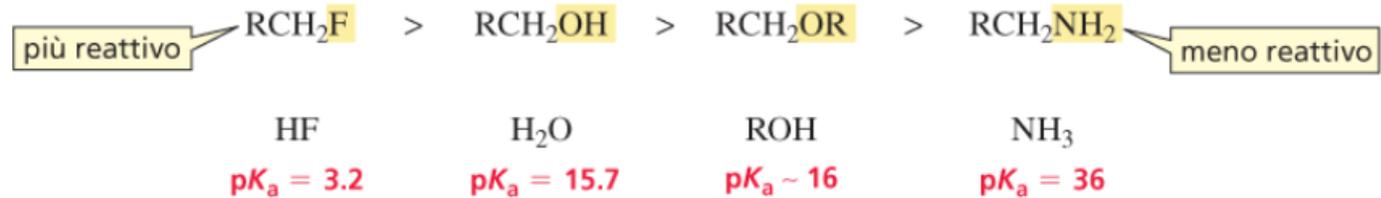
Come si spiega la differenza di punto di ebollizione tra dietilammina e dietilere?



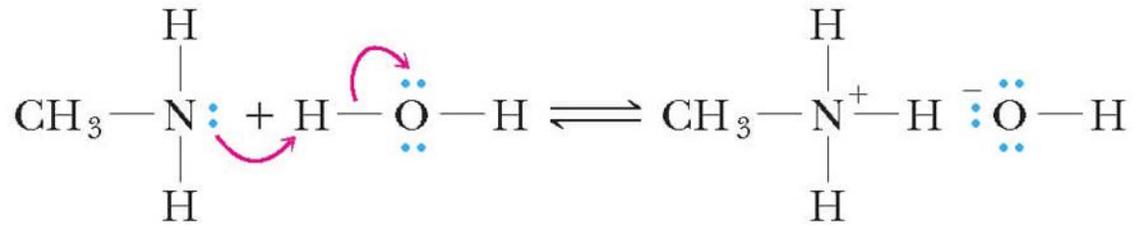
Reattività delle ammine

le ammine non subiscono reazioni di sostituzione nucleofila e eliminazione (NH_2^- è un pessimo gruppo uscente), agiscono però da nucleofili

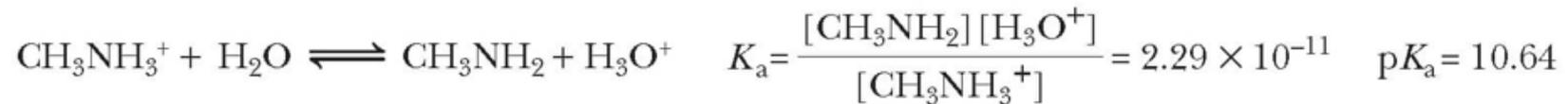
reattività relative



Proprietà acido-base delle ammine



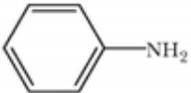
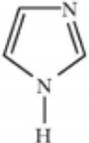
$$K_b = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 4.37 \times 10^{-4} \quad \text{p}K_b = 3.36$$



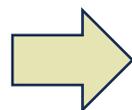
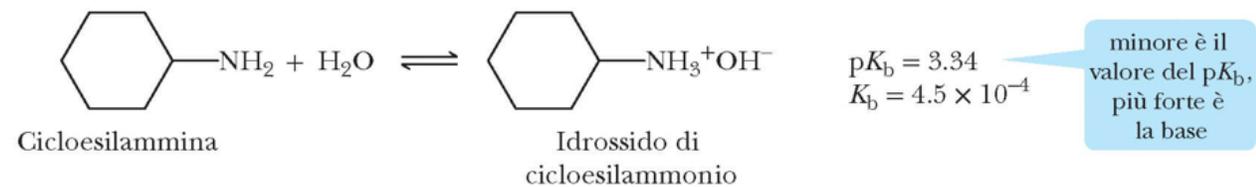
$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14.00$$

La basicità dipende dalla **disponibilità del doppietto sull'azoto**, ma anche dalla **capacità di solvatazione in acqua** degli ioni che si formano (gli ioni ammonio di ammine 3° non sono ben solvatati per l'ingombro sterico)

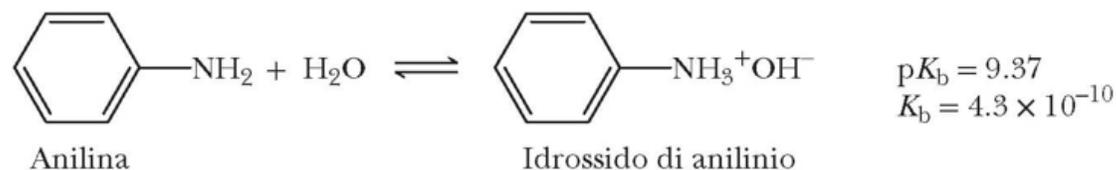
TABELLA 10.2 Forza basica (pK_b) di alcune ammine e forza acida (pK_a) dei loro acidi coniugati*

Ammine	Struttura	pK_b	pK_a
Ammoniaca	NH_3	4.74	9.26
Ammine primarie			
metilammina	CH_3NH_2	3.36	10.64
etilammina	$CH_3CH_2NH_2$	3.19	10.81
cicloesilammina	$C_6H_{11}NH_2$	3.34	10.66
Ammine secondarie			
dimetilammina	$(CH_3)_2NH$	3.27	10.73
dietilammina	$(CH_3CH_2)_2NH$	3.02	10.98
Ammine terziarie			
trimetilammina	$(CH_3)_3N$	4.19	9.81
triethylammina	$(CH_3CH_2)_3N$	3.25	10.75
Ammine aromatiche			
anilina		9.37	4.63
4-metilnilina (<i>p</i> -toluidina)		8.92	5.08
4-cloroanilina		9.85	4.15
4-nitroanilina		13.0	1.0
Ammine aromatiche eterocicliche			
piridina		8.75	5.25
imidazolo		7.05	6.95

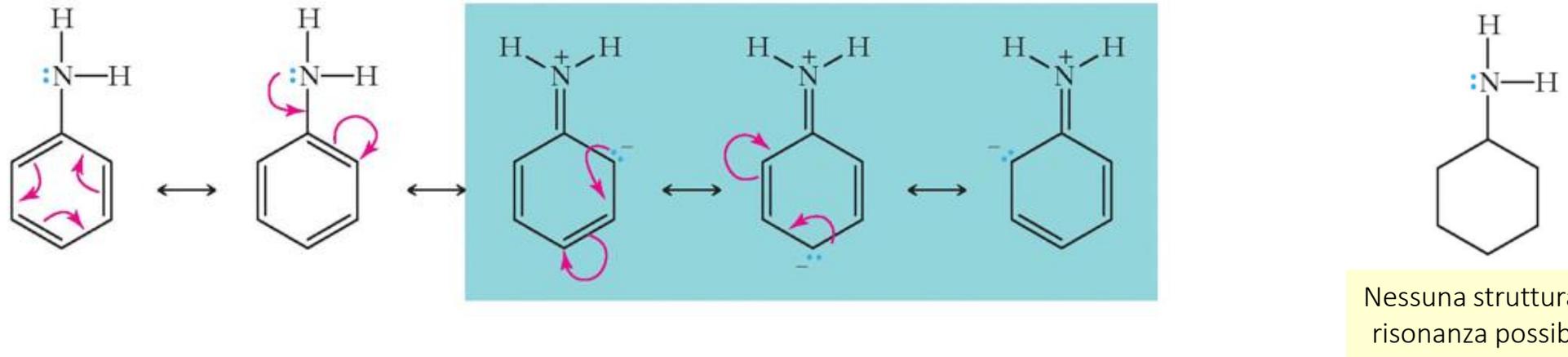
* Per ciascuna ammina, $pK_a + pK_b = 14.00$



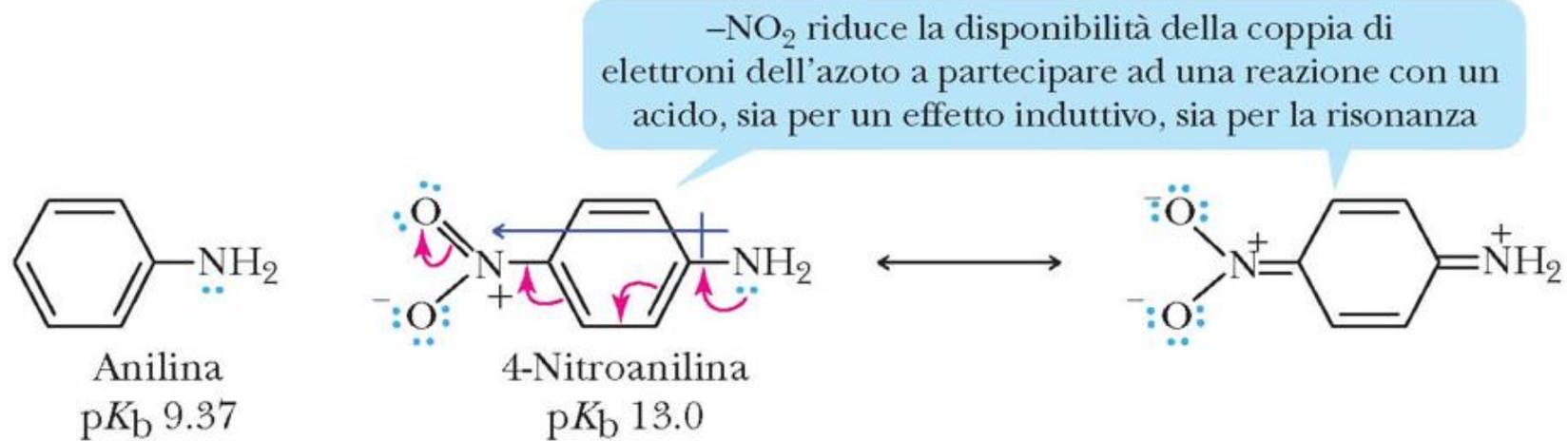
- ✓ tutte le ammine alifatiche hanno più o meno la stessa forza come basi ($pK_b=3-4$) e sono un po' più basiche dell'ammoniaca
- ✓ Le ammine aromatiche ($pK_b \approx 9$) e eterocicliche sono basi più deboli delle ammine alifatiche
- ✓ Gruppi elettron-attrattori riducono la basicità delle ammine aromatiche



effetto di risonanza



effetto di gruppi elettron-attrattori

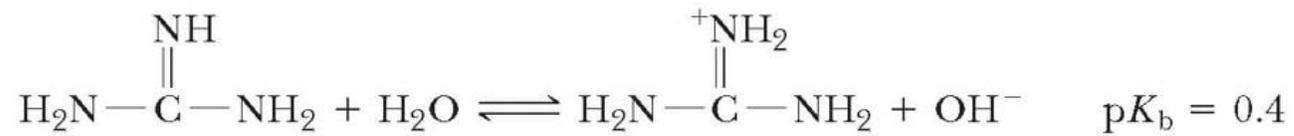


Effetti induttivi e di risonanza sulla basicità delle ammine

Effetti induttivi

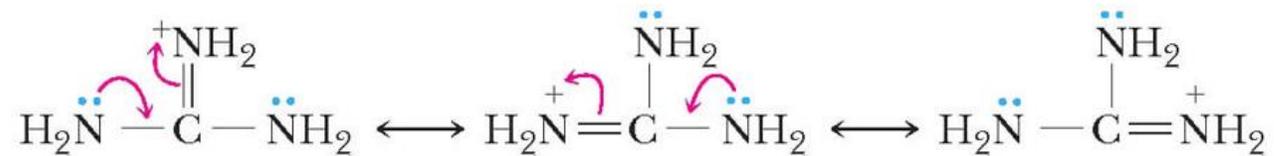


Effetti di risonanza



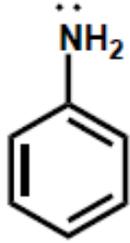
Guanidina

Ione guanidinio

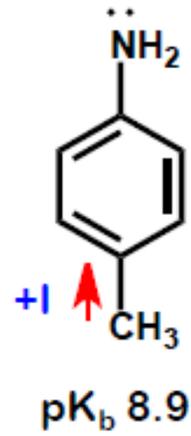
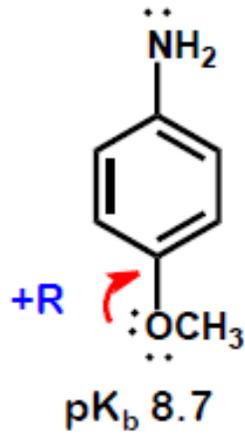


Tre strutture limite equivalenti

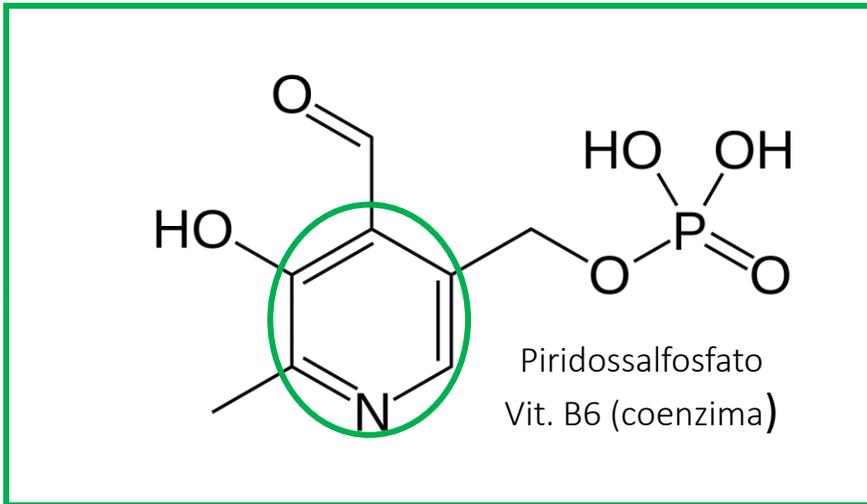
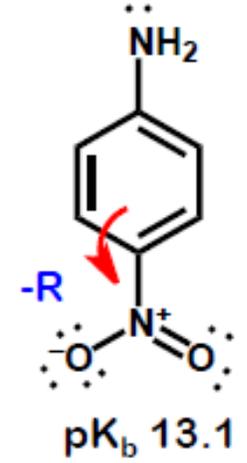
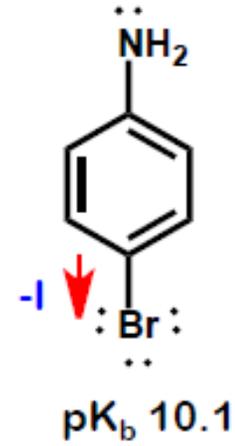
ANILINA
pK_b 9.4



Sost. Elettron-donatori

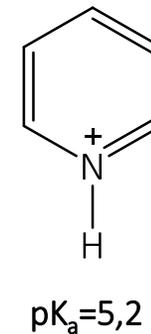
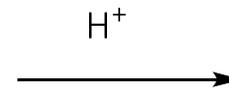
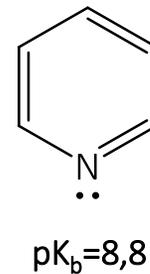


Sost. Elettron-attrattori

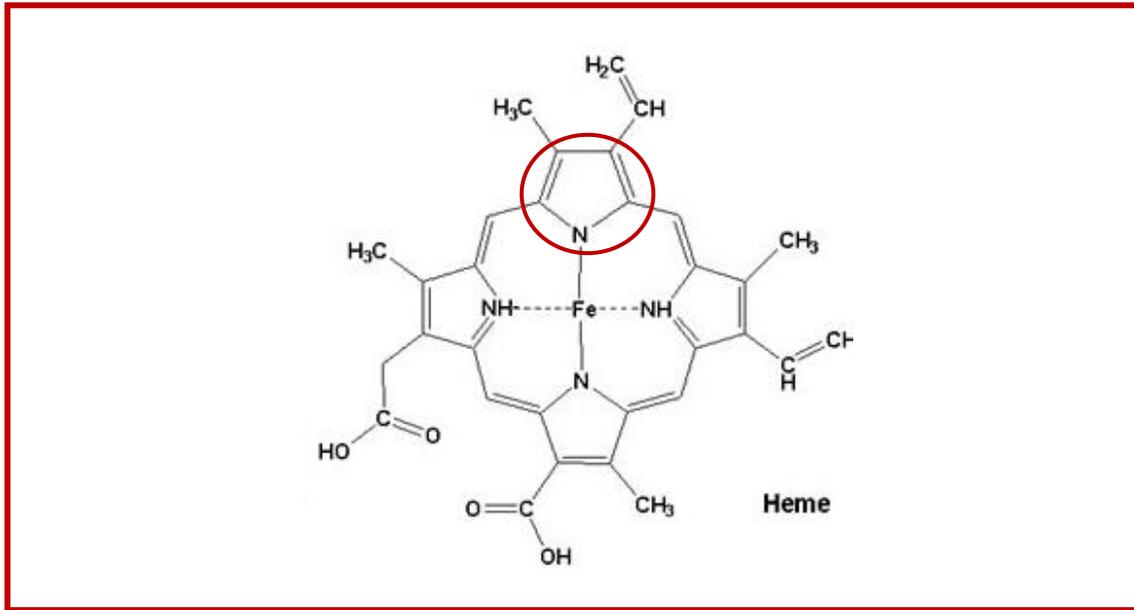


PIRIDINA

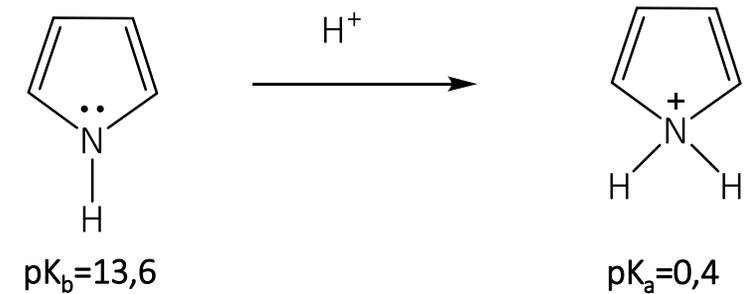
- ✓ composto eterociclico aromatico
- ✓ tutti i C e anche N sono ibridati sp²
- ✓ la coppia solitaria dell'azoto è in un orbitale sp²
- ✓ lo ione piridinio CONSERVA aromaticità



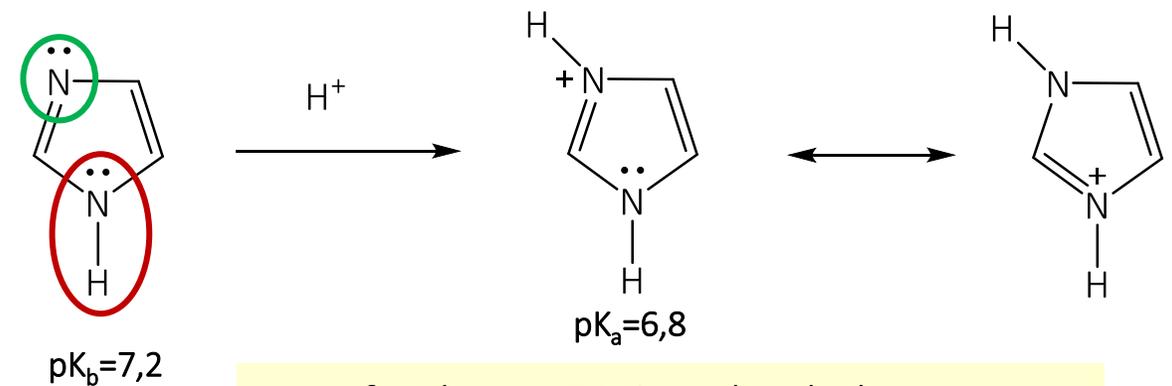
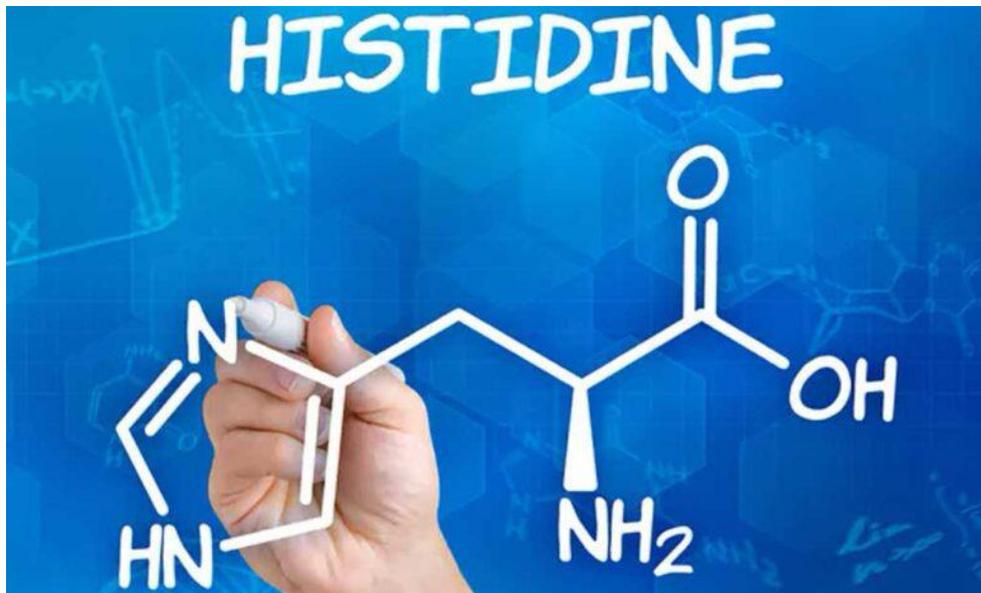
PIRROLO



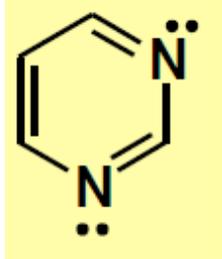
- ✓ composto eterociclico aromatico
- ✓ 3 coppie di elettroni π (2 doppi legami C-C, coppia solitaria N)
- ✓ la coppia solitaria dell'azoto è in un orbitale p
- ✓ lo ione pirrolidinio PERDE aromaticità



IMIDAZOLO



a pH fisiologico 50% imidazolo è protonato



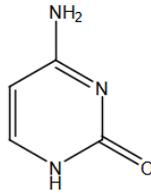
PIRIMIDINA pK_b 13

Composti aromatici

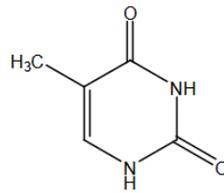


PURINA pK_b 11.5

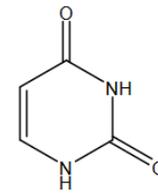
PIRIMIDINE



citosina (C)

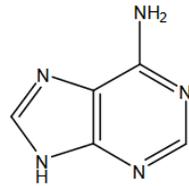


timina (T)

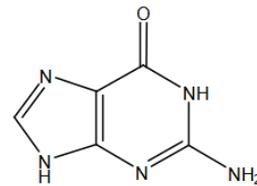


uracile (U)

PURINE



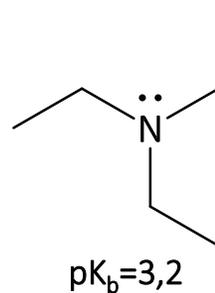
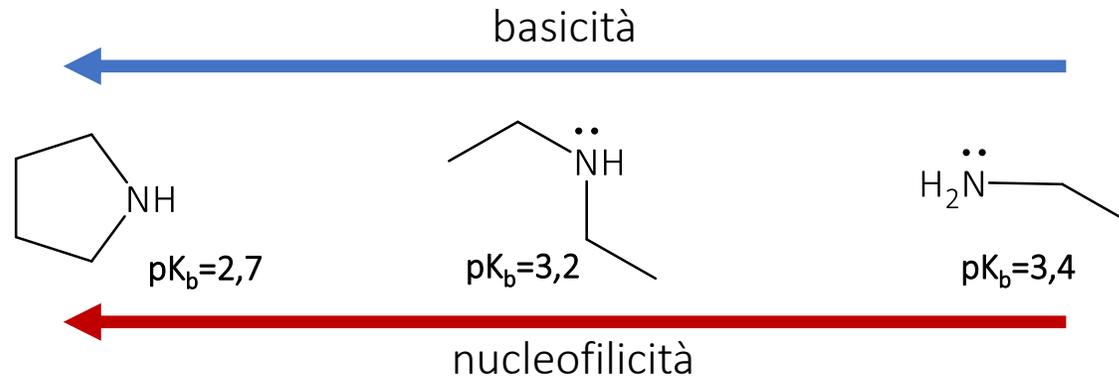
adenina (A)



guanina (G)

Ammine come nucleofili

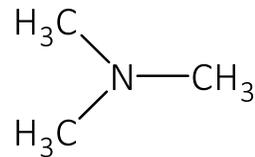
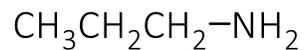
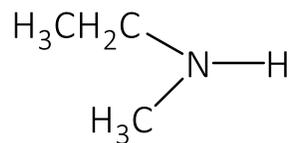
Le ammine sono moderatamente nucleofile a causa del doppietto non condiviso dell'azoto, quindi possono dare reazioni di sostituzione nucleofila



Ammine terziarie sono basiche ma MOLTO POCO NUCLEOFILIE a causa dell'INGOMBRO STERICO

Esempi

Ordina le seguenti ammine in ordine di punto di ebollizione crescente:



Disegna la formula di struttura per le seguenti ammine:

- a) Acido 4-amminobutanoico
- b) benzilammina
- c) *t*-butilammina
- d) N-etilcicloesanimina

Tra le seguenti coppie di composti scegli la base più forte:

