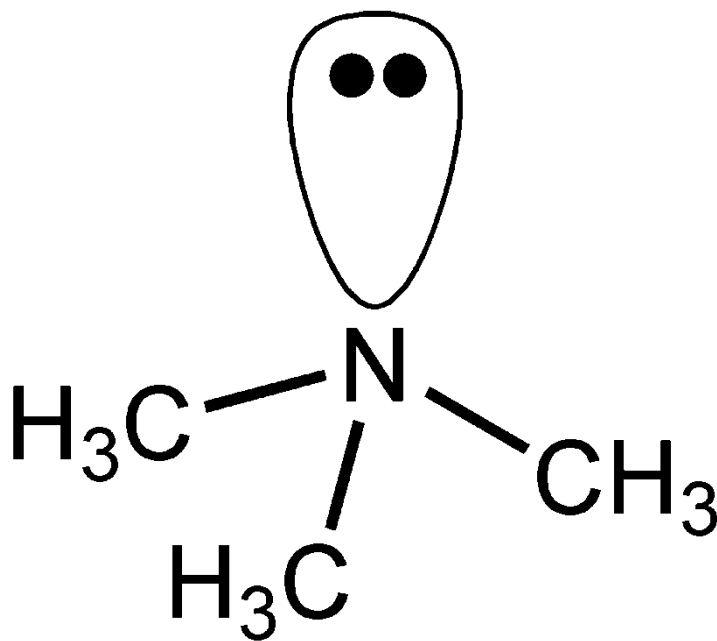


Ammine : caratteristiche strutturali

Le ammine sono composti formalmente derivanti dall'ammoniaca in cui uno o più atomi di idrogeno sono stati sostituiti da gruppi alchilici

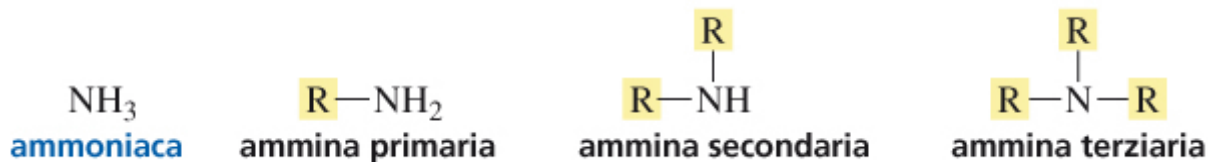
Come per l'ammonica l'azoto delle ammine è ibridato sp^3 e il doppietto risiede in un orbitale sp^3 non occupato



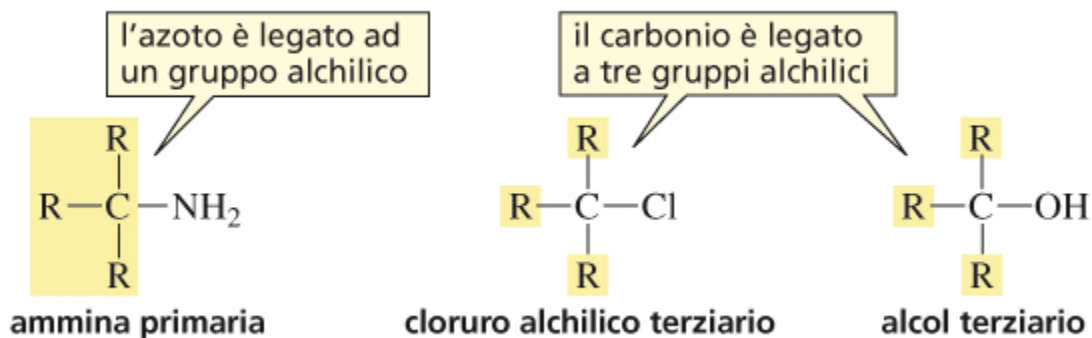
Ammine : nomenclatura

Esistono **ammine primarie, secondarie e terziarie** .

La classificazione si basa sul numero di gruppi alchilici legati all'azoto

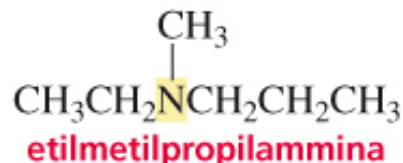
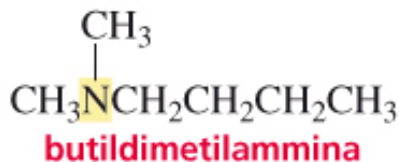
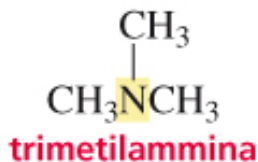


Confronto con alcoli e alogenuri alchilici in cui si guarda il numero di gruppi alchilici legati al carbonio che porta il gruppo OH o l'alogenuro

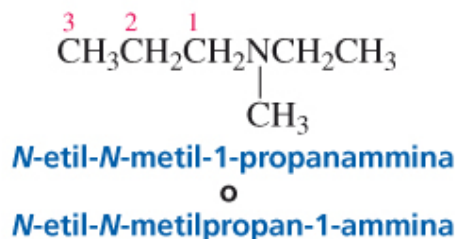
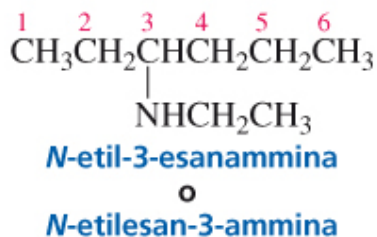
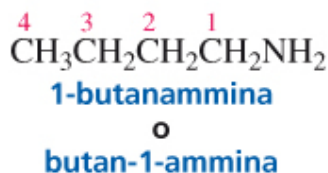


Ammine : nomenclatura

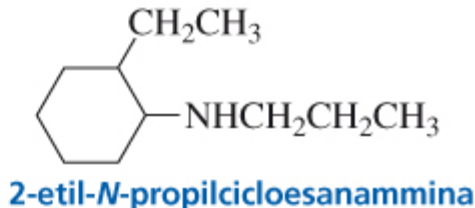
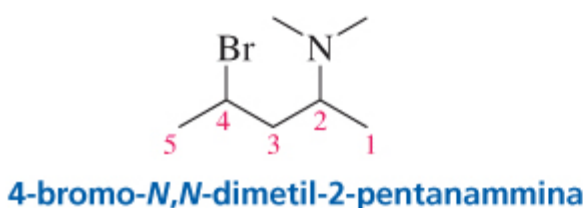
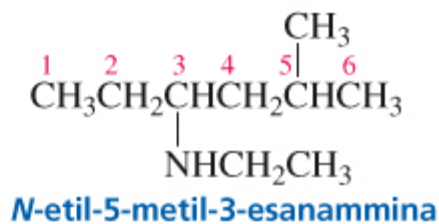
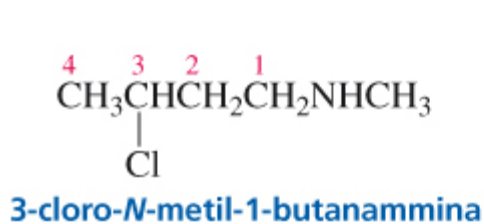
Il **nome d'uso** prevede di nominare i gruppi alchilici legati all'azoto in ordine alfabetico seguito da ammina in una sola parola



Nel **sistema IUPAC** la desinenza «o» dell'alcane è sostituita dal suffisso «ammina». Il carbonio a cui è legato l'azoto si indica con un numero



I sostituenti sono disposti in ordine alfabetico e nominati in ordine alfabetico, ma preceduti da un N ad indicare che sono legati all'azoto.



Ammine : nomenclatura

Ammine cicliche sature

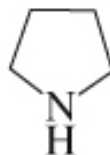
Nel sistema IUPAC possono essere denominate come un cicloalcano usando il prefisso aza per indicare la presenza dell'azoto. Sono però accettati anche i nomi d'uso.



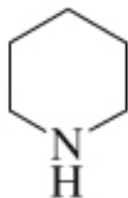
azaciclopropano
aziridina



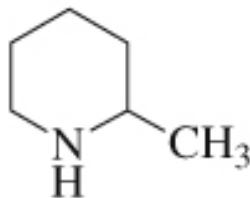
azaciclobutano
azetidina



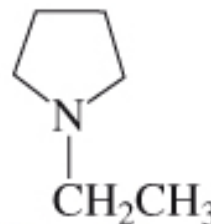
azaciclopentano
pirrolidina



azacicloesano
piperidina



2-metilazacicloesano
2-metilpiperidina



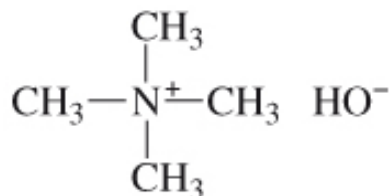
N-etilazaciclopentano
N-etilpirrolidina

Le ammine possono formare **sistemi eterociclici** ovvero cicli in cui uno o più atomi non sono carbonio ma *altri* atomi (eteroatomi)

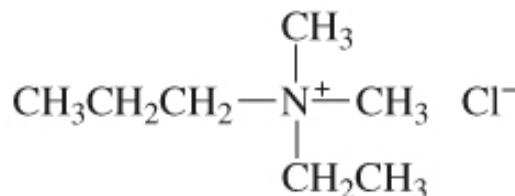
Gli anelli eterociclici sono numerati in modo da *assegnare all'eteroatomo il numero più basso possibile*

Sali di ammonio quaternari

I composti azotati con quattro gruppi alchilici legati all'azoto (che quindi acquista una carica formale positiva) sono detti **sali di ammonio quaternari**



idrossido di tetrametilammonio

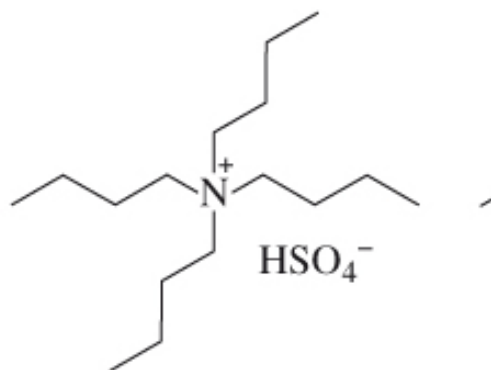


cloruro di etildimetilpropilammonio

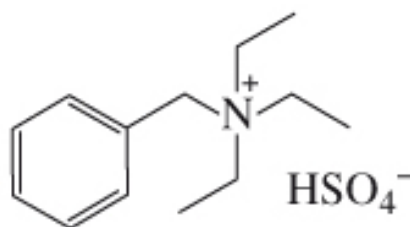
Si utilizza la nomenclatura dei sali. Il nome del catione si ottiene denominando i gruppi alchilici legati all'azoto in ordine alfabetico seguito dalla parola ammonio

Impiego

Catalizzatori a trasferimento di fase

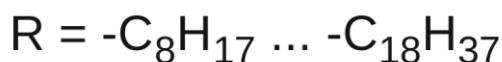
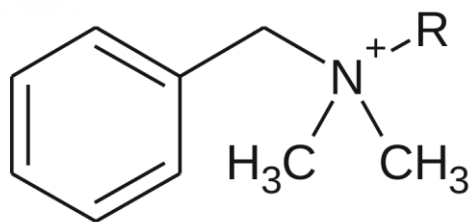


solfoato acido di tetrabutilammonio



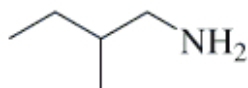
solfoato acido di benziltriethylammonio

Battericida

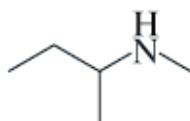


Ammine : proprietà

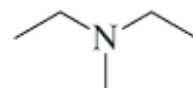
I punti di ebollizione sono relativamente elevati perché le ammine possono formare **legami ad idrogeno**. Sono comunque più bassi di quelli degli alcoli corrispondenti perché l'N è meno elettronegativo dell'O e quindi forma legami ad idrogeno più deboli



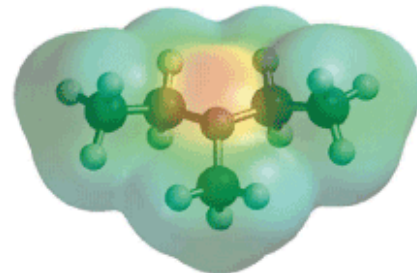
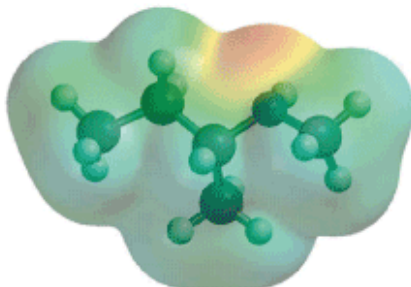
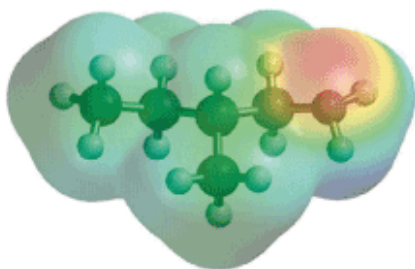
ammina primaria
p.e. = 97 °C



ammina secondaria
p.e. = 84 °C



ammina terziaria
p.e. = 65 °C

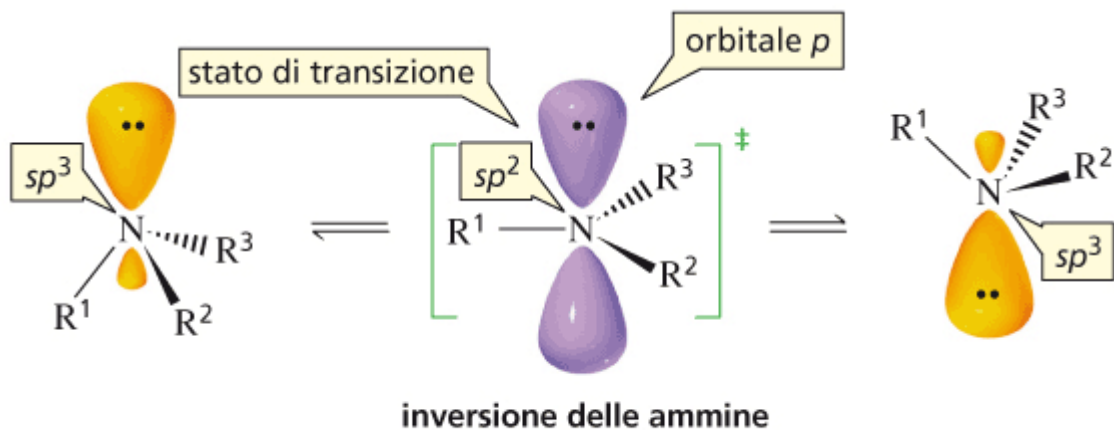
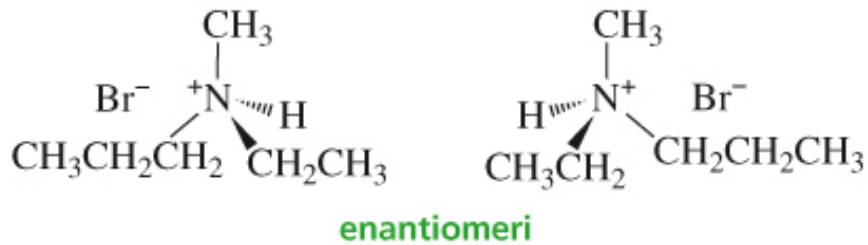


Poiché le ammine primarie hanno due legami NH i legami ad idrogeno sono più importanti che nella ammine secondarie, mentre le ammine terziarie non possono formare legami ad idrogeno

Solubilità : le ammine primarie a basso peso molecolare sono solubili in acqua perché formano legami ad idrogeno, risultano più solubili di ammine secondarie e terziarie a parità di peso molecolare .

Ammine : l'azoto come centro di asimmetria

Se all'azoto di un sale di ammonio quaternario sono legati quattro gruppi diversi questo diventa un **centro asimmetrico**



Inversione delle ammine

Nel caso delle ammine uno dei gruppi è il doppietto elettronico. Gli enantiomeri non possono essere separati perché si interconvertono rapidamente a temperatura ambiente. Il processo è anche descritto come **inversione ad ombrello**

Ammine : reattività

Le ammine sono caratterizzate da una spiccata basicità e nucleofilia

un'ammina è una base



un'ammina è un nucleofilo



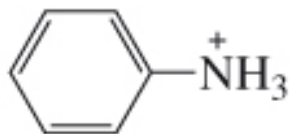
Le ammine come basi

Le ammine sono tra le più comuni basi organiche

Se consideriamo i sali di ammonio ...



ione ammonio
 $\text{pK}_a = 10.8$



ione anilinio
 $\text{pK}_a = 4.58$

Lo ione anilinio è molto più acido perché la base coniugata è molto più stabile per delocalizzazione elettronica

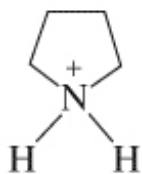
D'altra parte le ammine sono molto poco acide



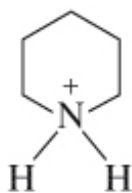
ammina
 $\text{pK}_a = 40$

Anche le ammine eterocicliche alifatiche hanno basicità comparabile alle ammine lineari

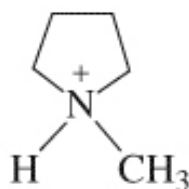
Se consideriamo i sali di ammonio ...



pirrolidina
 $\text{pK}_a = 11.27$



piperidina
 $\text{pK}_a = 11.12$

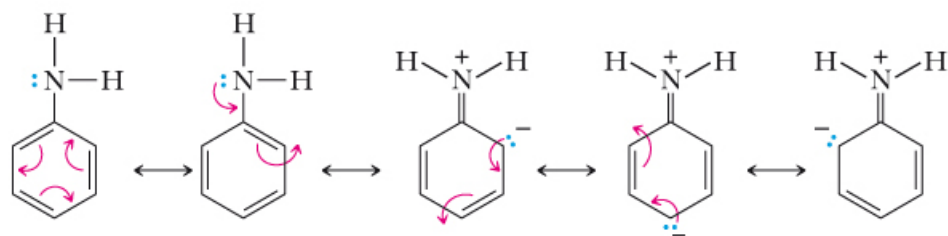


N-metilpirrolidina
 $\text{pK}_a = 10.32$

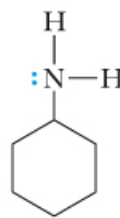


chinuclidina
 $\text{pK}_a = 11.38$

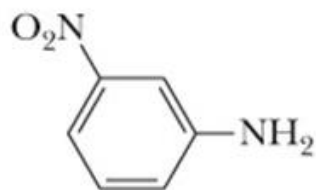
Le ammine aromatiche



Delocalizzazione del doppietto dell'azoto sul sistema π dell'anello aromatico



Le alchilammine non possono dare risonanza

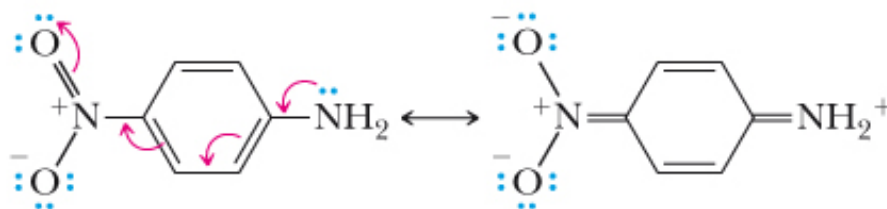


3-Nitroanilina
 pK_a 2.47



4-Nitroanilina
 pK_a 1.0

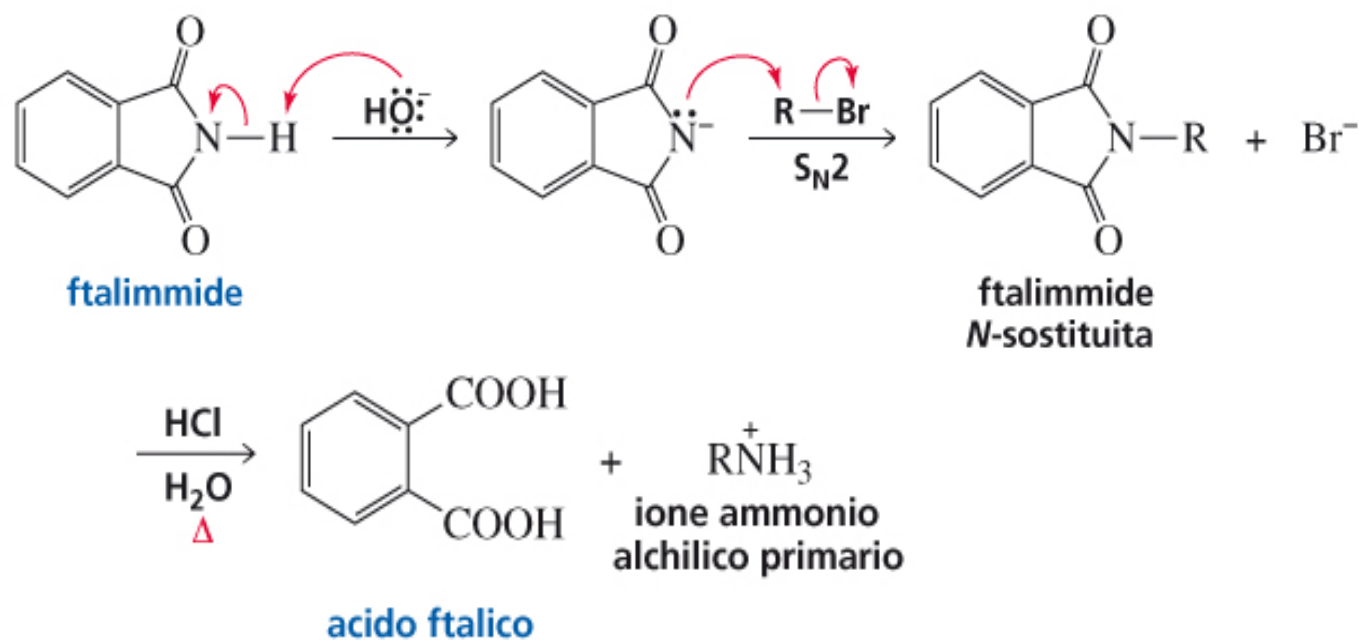
Meno basica



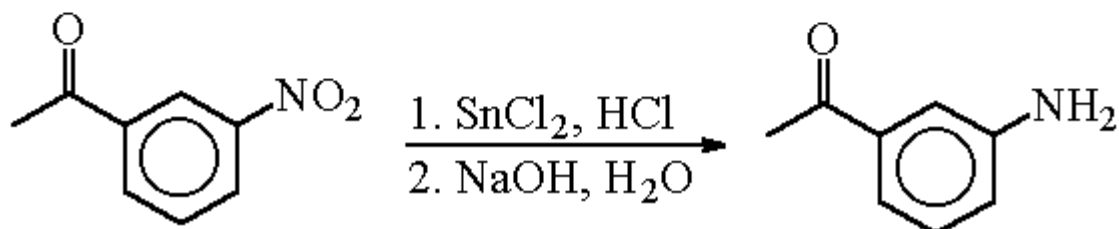
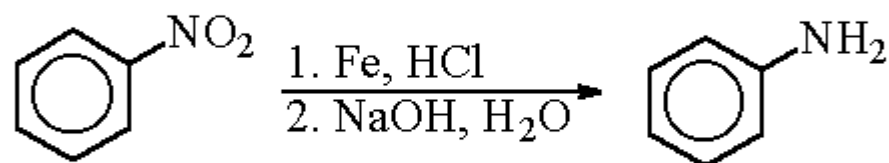
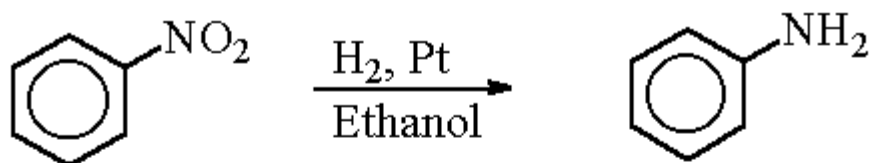
delocalizzazione del doppietto dell'azoto sui due atomi di ossigeno del gruppo nitro

Ammine : metodi di sintesi

Sintesi di Gabriel ammine primarie



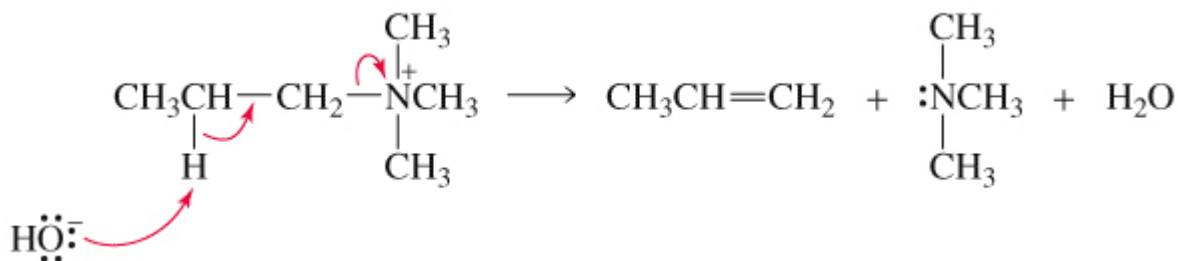
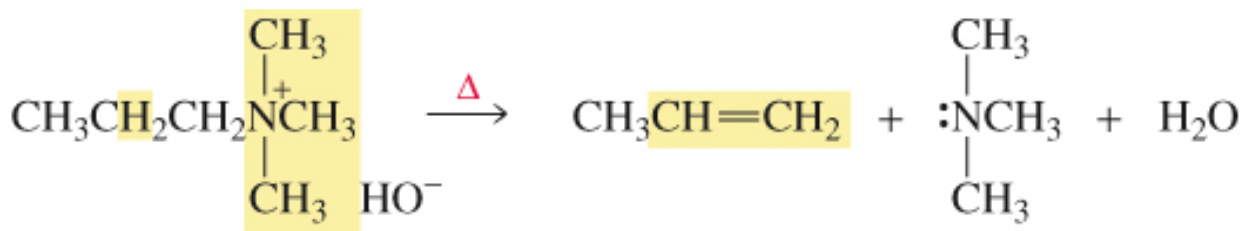
Riduzione di nitrocomposti



Sali di ammonio quaternari: eliminazione di Hoffman

La reazione di uno ione ammonio quaternario con lo ione idrossido è detta **eliminazione di Hofmann**.

E' richiesto calore per eliminare l'ammina terziaria che rappresenta un gruppo uscente relativamente debole.

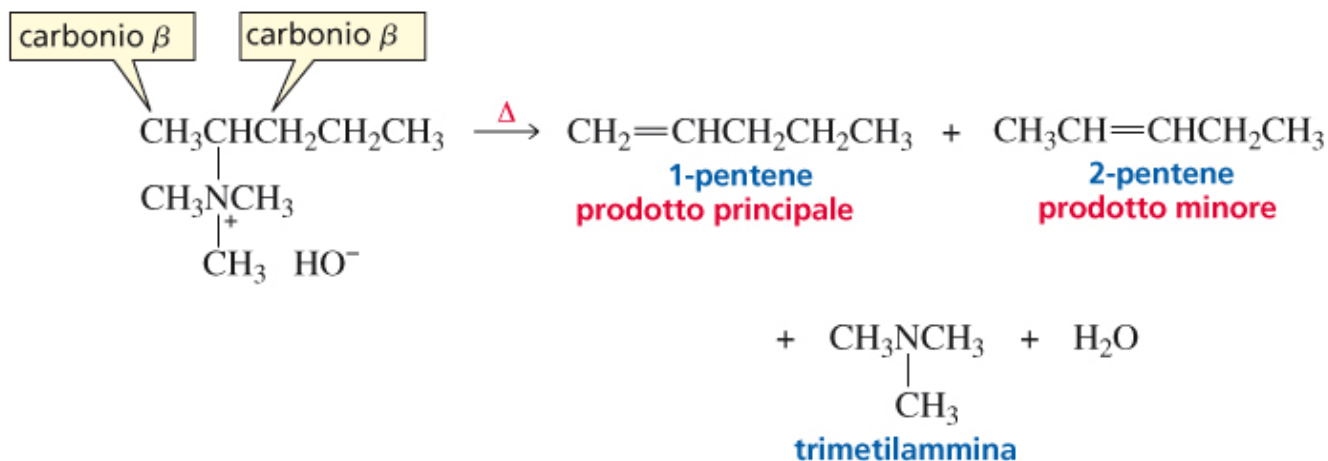


La reazione procede con un meccanismo di tipo E2, concertato in un solo stadio

Sali di ammonio quaternari: eliminazione di Hoffman

Regiochimica dell'eliminazione

Se ci sono più posizioni β allora l'alchene che si forma come prodotto principale è quello derivante dall'eliminazione del protone dal carbonio che porta il maggior numero di idrogeni ovvero si forma l'alchene meno sostituito



Eliminazione anti-Zaitsev

