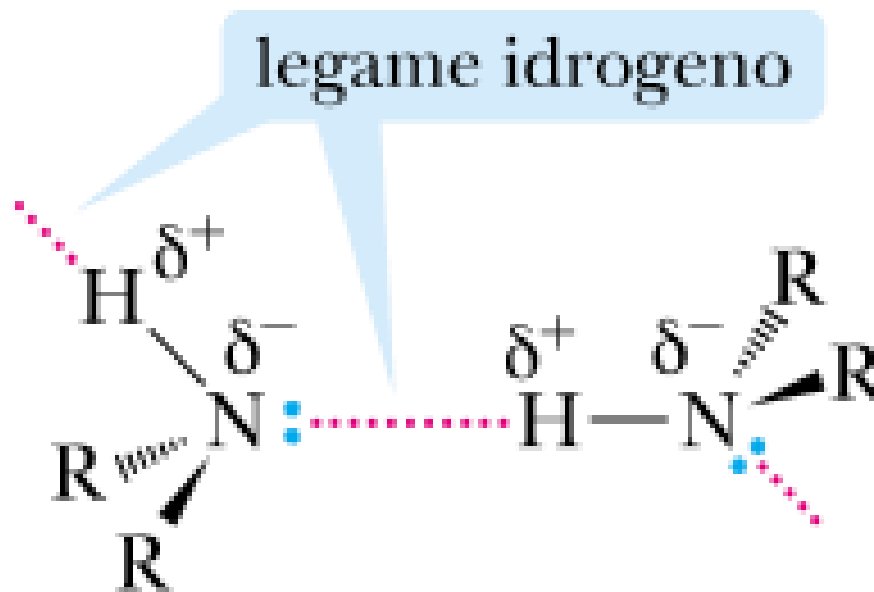


Lezione 19

Caratteristiche delle ammine

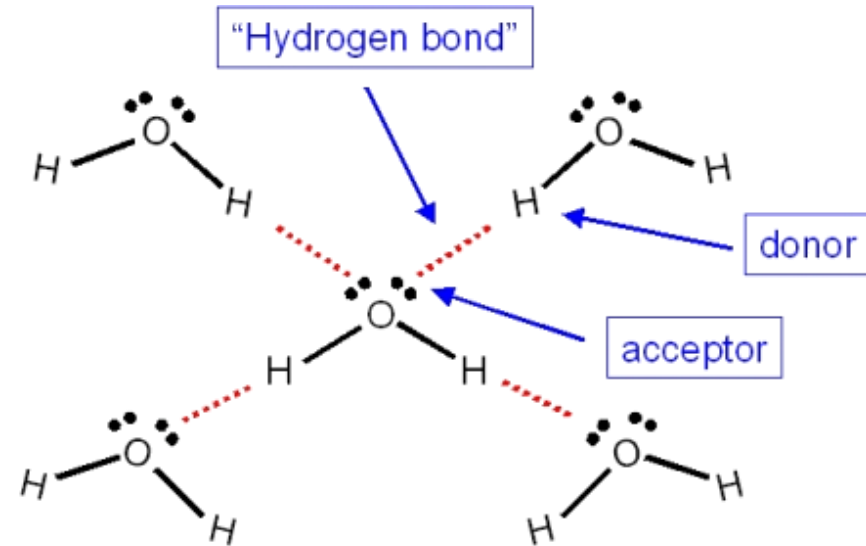
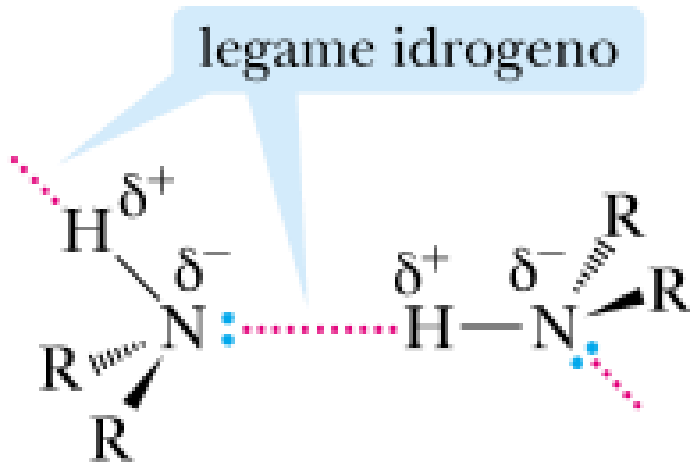
Le ammine sono composti polari

Ammine primarie e secondarie:
legami idrogeno intermolecolari



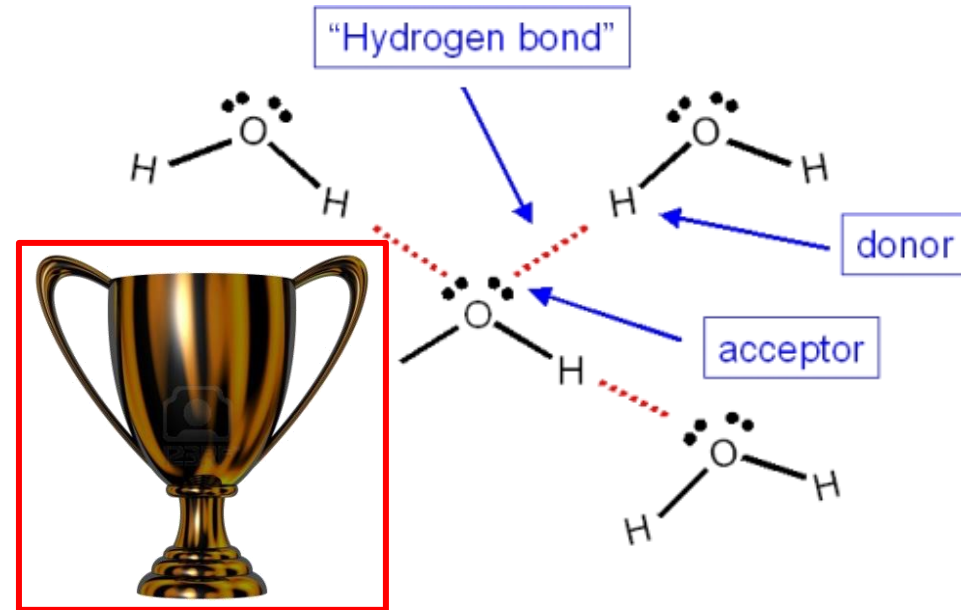
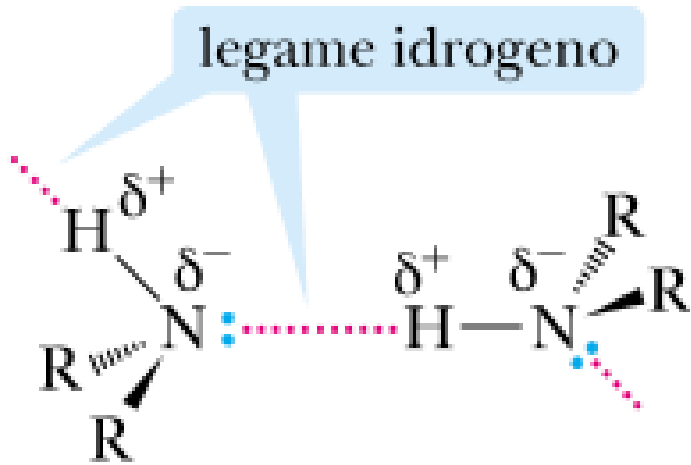
Caratteristiche delle ammine

Quale legame a idrogeno è più forte?



Caratteristiche delle ammine

Quale legame a idrogeno è più forte?



Legame idrogeno N-H- - - -N è **più debole** di O-H- - - -O

differenza di elettronegatività tra l'azoto e l'idrogeno ($3.0 - 2.1 = 0.9$) è minore di quella tra l'ossigeno e l'idrogeno ($3.5 - 2.1 = 1.4$).

Caratteristiche delle ammine

Quale legame a idrogeno è più forte?

	CH_3NH_2	CH_3OH
peso molecolare (g/mol)	31.1	32.0
punto d'ebollizione ($^{\circ}\text{C}$)	-6.3	65.0

Legame idrogeno N-H- - - -N è **più debole** di O-H- - - -O

differenza di elettronegatività tra l'azoto e l'idrogeno ($3.0 - 2.1 = 0.9$) è minore di quella tra l'ossigeno e l'idrogeno ($3.5 - 2.1 = 1.4$).

Caratteristiche delle ammine

Tutte le di ammine formano legami idrogeno con l'acqua
Buona solubilità in acqua.

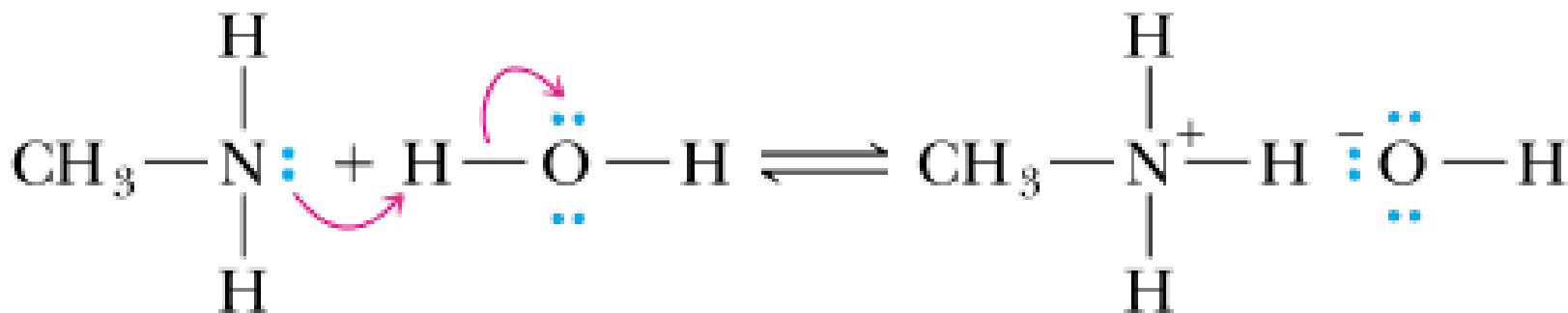
TABELLA 10.1 Proprietà fisiche di alcune ammine

Nome	Formula di struttura	p.f. (°C)	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
Ammoniaca	NH_3	-78	-33	Molto solubile
Ammine primarie				
Metilammina	CH_3NH_2	-95	-6	Molto solubile
Etilammina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	-81	17	Molto solubile
Propilammina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	-83	48	Molto solubile
Butilammina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	-49	78	Molto solubile
Benzilammina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	10	185	Molto solubile
Cicloesilammina	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	-17	135	Poco solubile
Ammine secondarie				
Dimetilammina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-93	7	Molto solubile
Dietilammina	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	-48	56	Molto solubile

proprietà acido-base delle ammine

tutte le ammine sono basi deboli e le soluzioni acquose delle ammine sono basiche.

Proprietà misurata attraverso costante di equilibrio



Metilammina

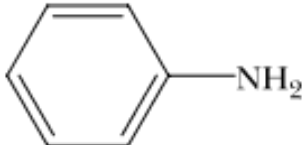
Idrossido
di metilammonio

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

proprietà acido-base delle ammine

tutte le ammine sono basi deboli e le soluzioni acquose delle ammine sono basiche.

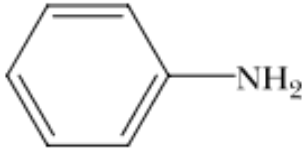
TABELLA 10.2 Forza basica (pK_b) di alcune ammine e forze acida (pK_a) dei loro acidi coniugati*

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
Trietilammina	$(CH_3CH_2)_3N$	3.25	10.75
Ammine aromatiche			
Anilina		9.37	4.63

proprietà acido-base delle ammine

tutte le ammine sono basi deboli e le soluzioni acquose delle ammine sono basiche

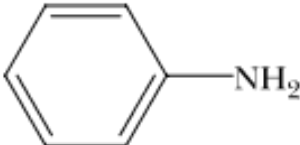
Tutte le ammine alifatiche hanno $pK_b = 3.0-4.0$
Leggermente più forti dell'ammoniaca.

TABELLA 10. Ammine e forze acida (pK_a)		pK_b	pK_a
Ammine			
Ammoniaca		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
Trietilammina	$(CH_3CH_2)_3N$	3.25	10.75
Ammine aromatiche			
Anilina		9.37	4.63

proprietà acido-base delle ammine

tutte le ammine sono basi deboli e le soluzioni acquose delle ammine sono basiche.

TABELLA 10.2 Forza basica (pK_b) di alcune ammine e forze acide (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		3.27	10.73
Dietilammina		3.02	10.98
Ammine terziarie			
Trimetilammina		4.19	9.81
Trietilammina		3.25	10.75
Ammine aromatiche			
Anilina		9.37	4.63

Le ammine aromatiche sono basi più deboli delle ammine alifatiche.

proprietà acido-base delle ammine

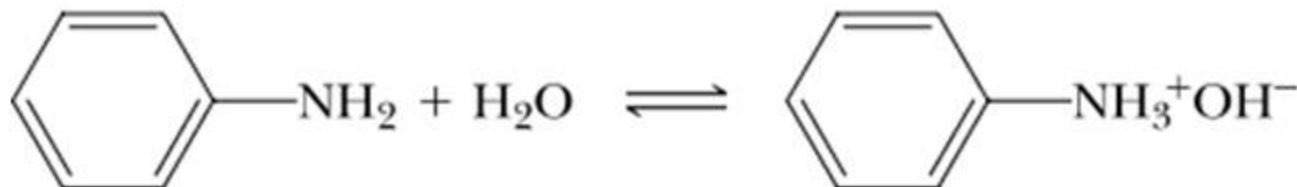
Ammine alifatiche e aromatiche hanno basicità diversa.



$$pK_b = 3.34$$
$$K_b = 4.5 \times 10^{-4}$$

Cicloesilammina

Idrossido di cicloesilammonio



$$pK_b = 9.37$$
$$K_b = 4.3 \times 10^{-10}$$

Anilina

Idrossido di anilinio

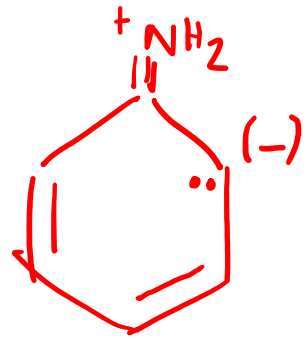
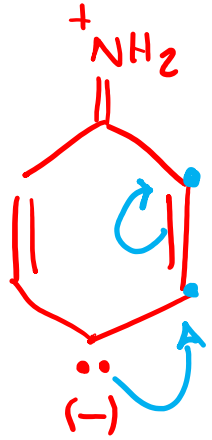
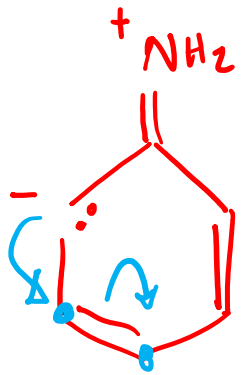
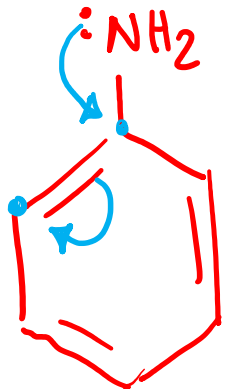
Perché?

proprietà acido-base delle ammine

Ammine alifatiche e aromatiche hanno basicità diversa.

Le ammine aromatiche sono basi più deboli di quelle alifatiche perché il doppietto elettronico dell'azoto è **POCO DISPONIBILE** alla protonazione

Il doppietto è **DELOCALIZZATO** per risonanza nel sistema π dell'anello aromatico.

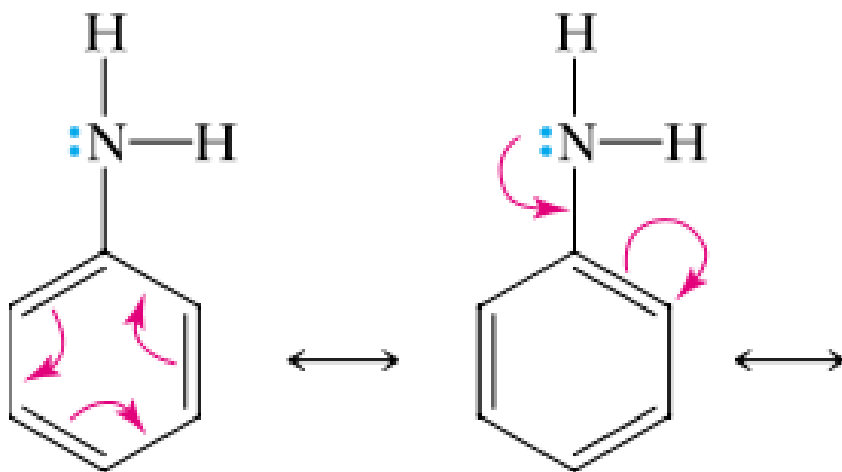


FORMA LIMITE

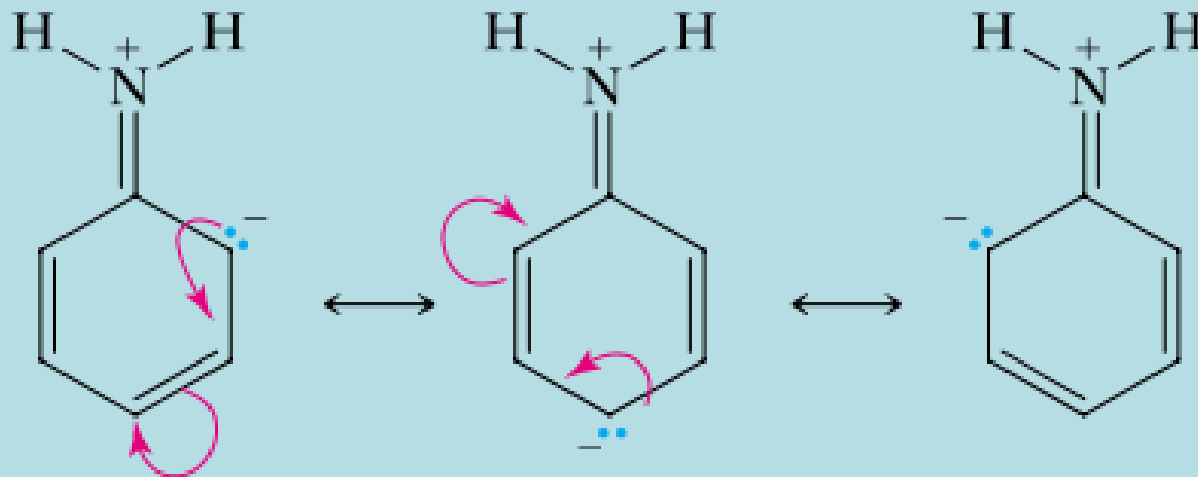


proprietà acido-base delle ammine

Ammine alifatiche e aromatiche hanno basicità diversa.



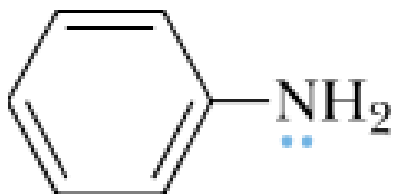
Formule di Kekulé



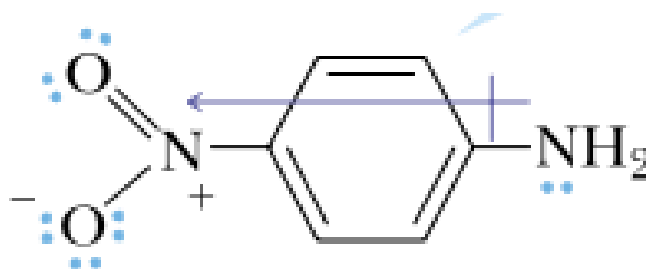
Delocalizzazione
del doppietto
nell'anello
aromatico

proprietà acido-base delle ammine

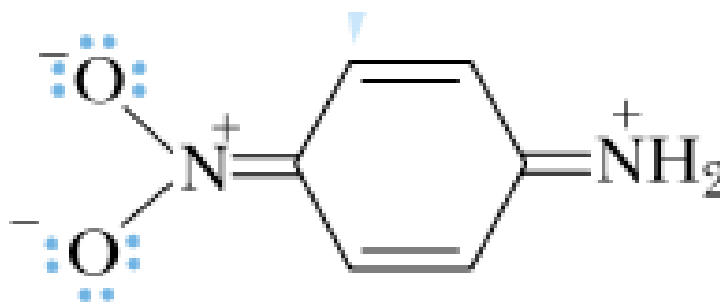
I gruppi elettron-attrattori, come gli alogeni, i nitro gruppi e i carbonili, riducono ulteriormente la basicità delle ammine aromatiche:



Anilina
 pK_b 9.37



4-Nitroanilina
 pK_b 13.0



19.1

- Aldeidi e Chetoni

19.2

- nomenclatura

19.3

- Proprietà fisiche

19.4

- Reazioni (cenni)

Aldeidi e chetoni

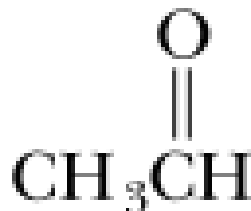
Aldeide: gruppo carbonilico legato a un atomo di idrogeno

Es. il metanale o formaldeide

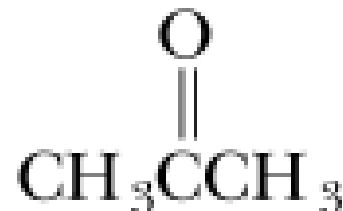
Chetone: gruppo carbonilico legato a due atomi di carbonio
propanone o acetone, il chetone più semplice



Metanale
(Formaldeide)



Etanale
(Acetaldeide)

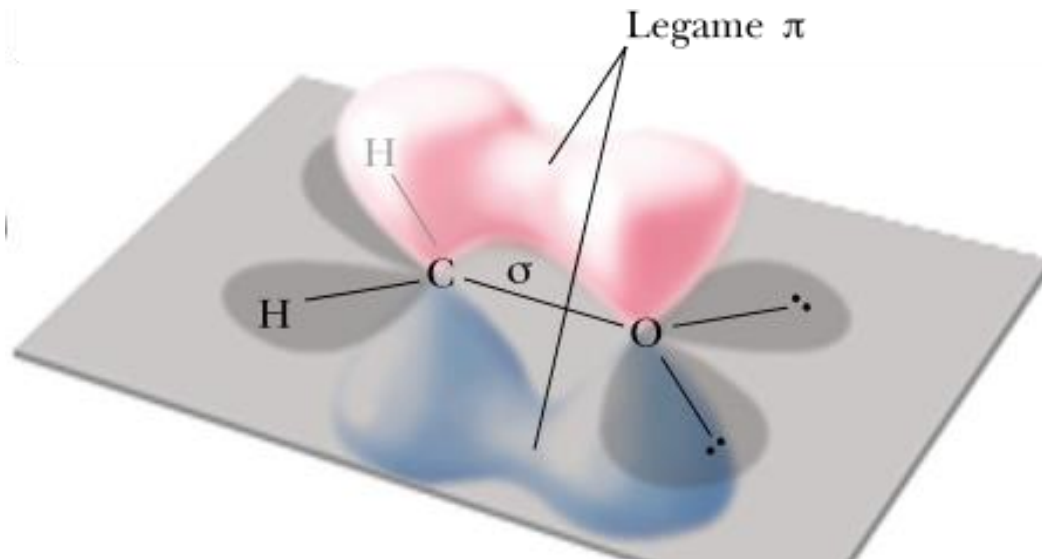
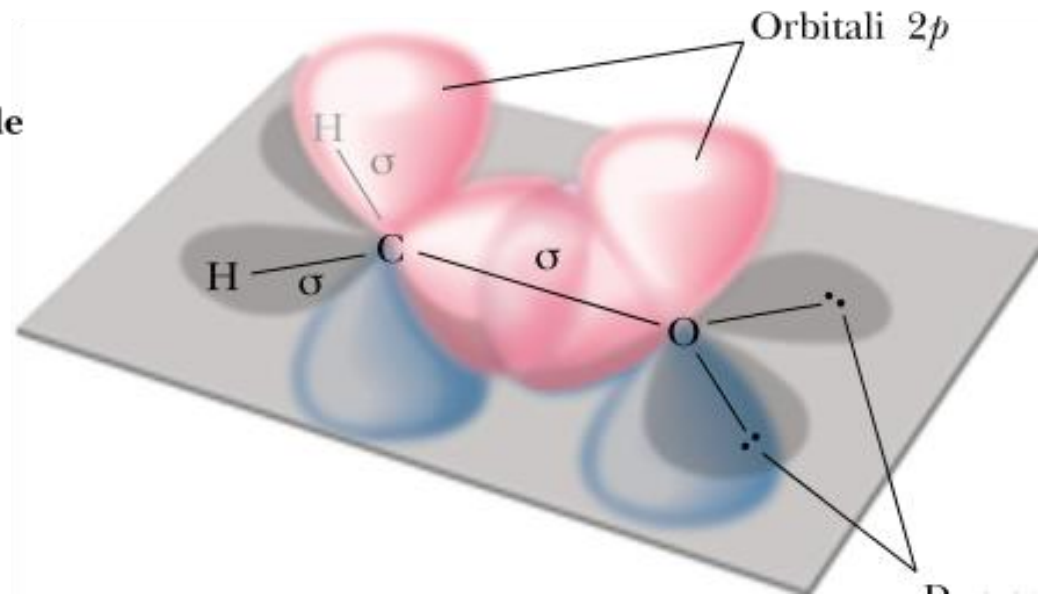
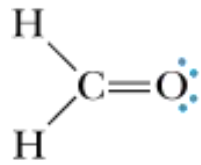


Propanone
(Acetone)

Aldeidi e chetoni

Ibridazione
degli atomi
nella
formaldeide

Formaldeide



Aldeidi e chetoni

Nomenclatura IUPAC

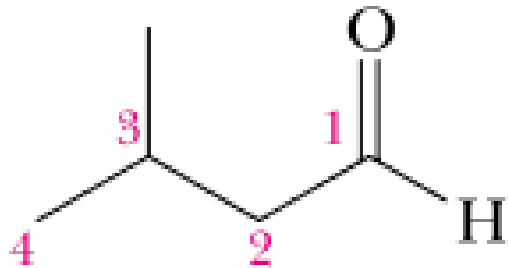
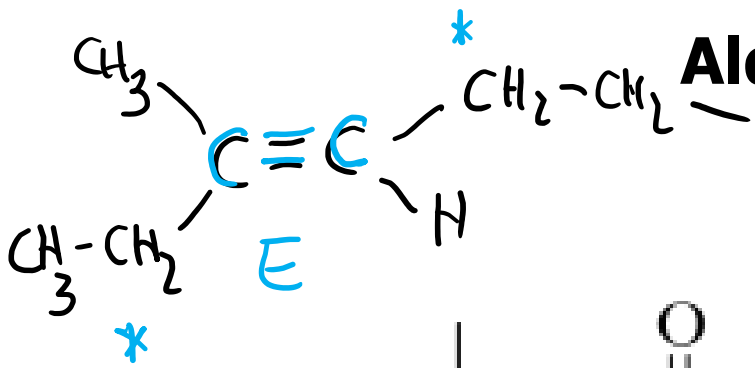
Alcano di riferimento: la catena più lunga di atomi di carbonio che contiene il gruppo aldeidico

Nominare il composto cambiando il suffisso *-o* dell'alcano in *-ale*, come per il metanale

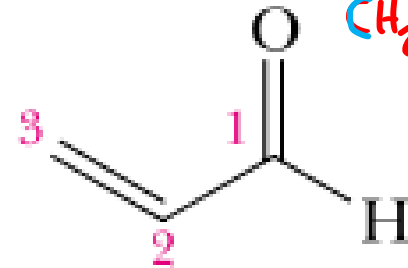
Il carbonio aldeidico è il no. 1.

Per le **aldeidi insature**, la presenza di un doppio legame carbonio-carbonio è indicata dall'infisso *-en*.

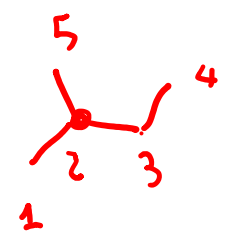
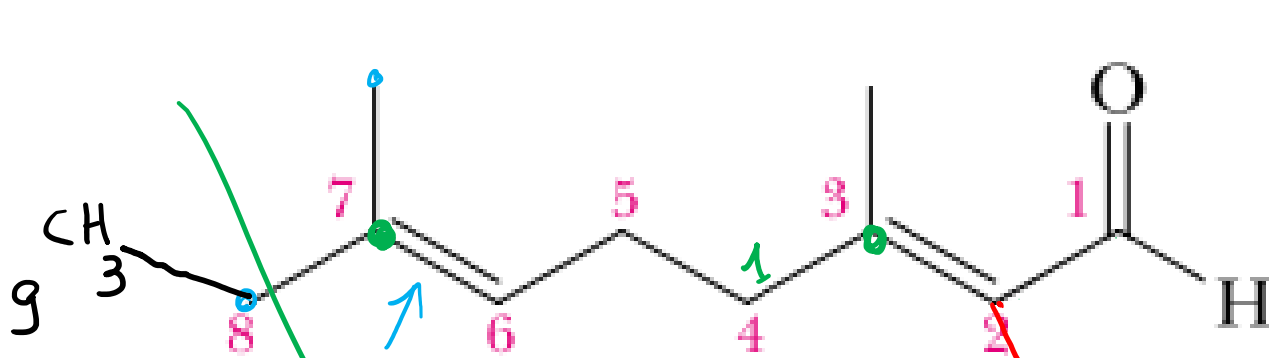
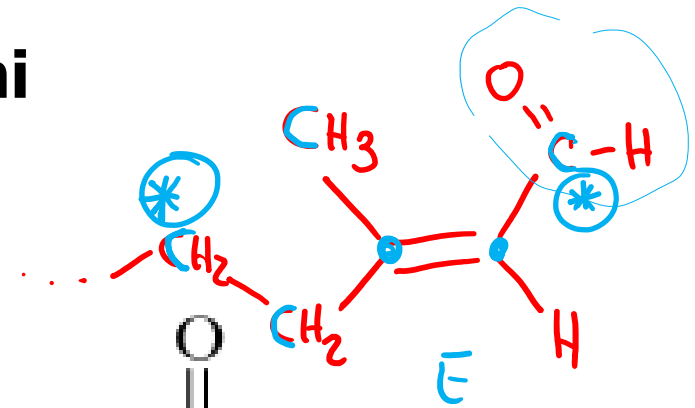
Aldeidi e chetoni



3-Metilbutanale



2-Propenale
(Acroleina)



(2E, 6E)

~~(2E)~~-3,7-Dimetil-2,6-ottadienale
(Geraniale)

NONA H

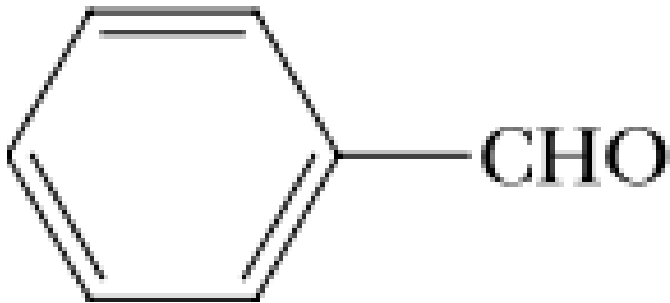
Aldeidi e chetoni

Nomi comuni

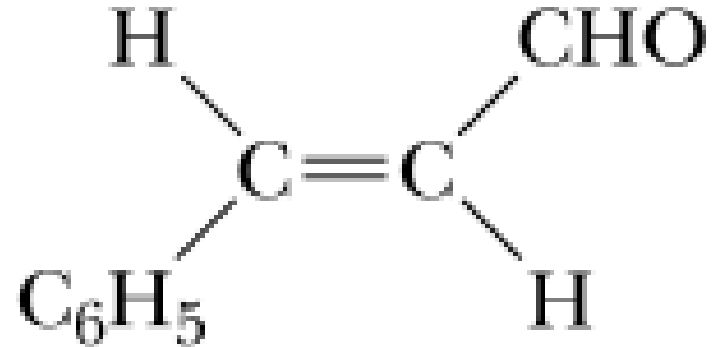
Formaldeide (metanale)

Acetaldeide (etanale)

Benzaldeide e la cinnamaldeide.



Benzaldeide



trans-3-Fenil-2-propenale
(Cinnamaldeide)

Aldeidi e chetoni

Sistema IUPAC: i **chetoni**

Scegliere come alcano di riferimento la catena più lunga contenente il gruppo carbonilico

Indicare la posizione del C=O e cambiare il suffisso del nome dell'alcano da *-o* a *-one*

Assegnare al carbonio carbonilico il numero più piccolo.

Aldeidi e chetoni

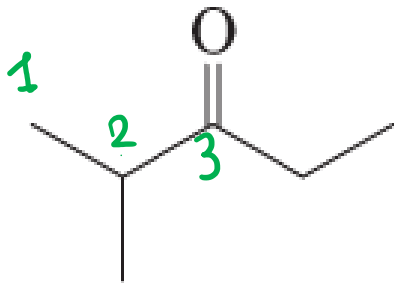
Nomi comuni dei chetoni:

Si indicano i gruppi alchilici o arilici legati al gruppo carbonilico, seguiti dalla parola *chetone*.

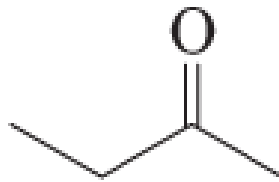
I gruppi sono di elencati in ordine di peso crescente
N.B.: per IUPAC invece in ordine alfabetico

2METIL-3-PENTANONE

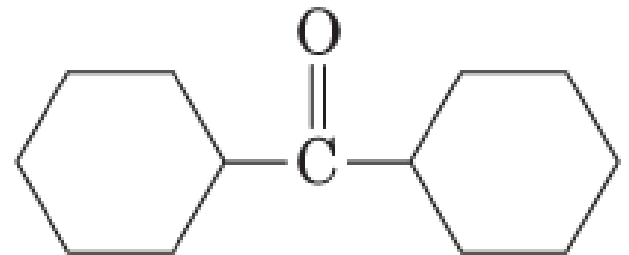
2-BUTANONE



Etil isopropil chetone

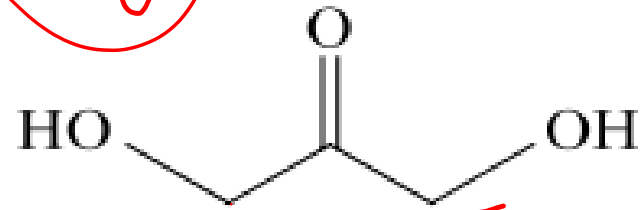
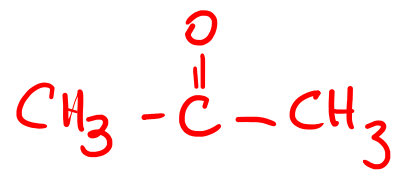
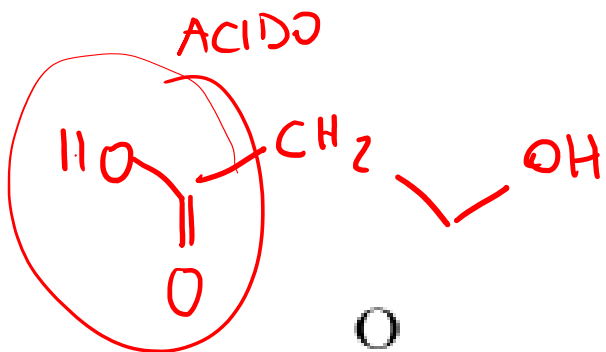


Metil etil chetone

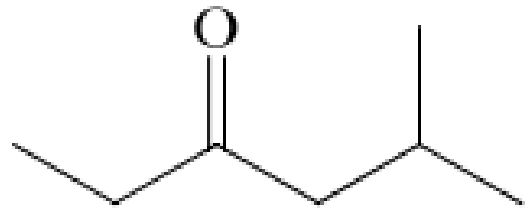


Dicicloesil chetone

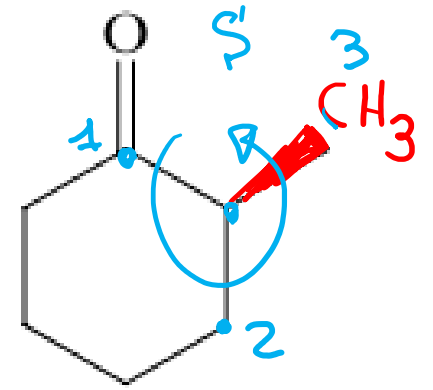
Aldeidi e chetoni



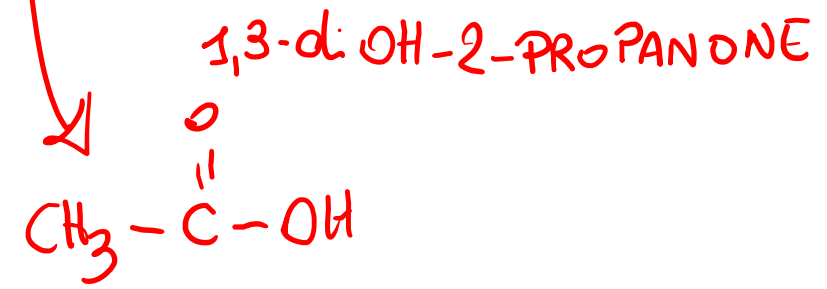
Diidrossiacetone



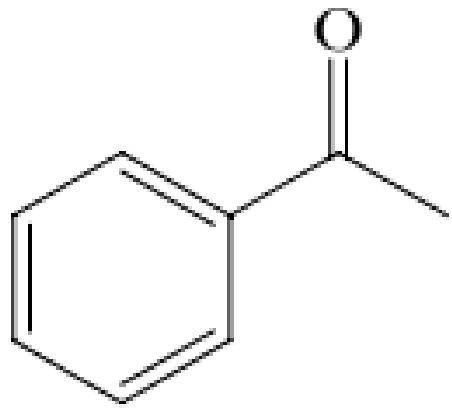
5-Metil-3-esanone



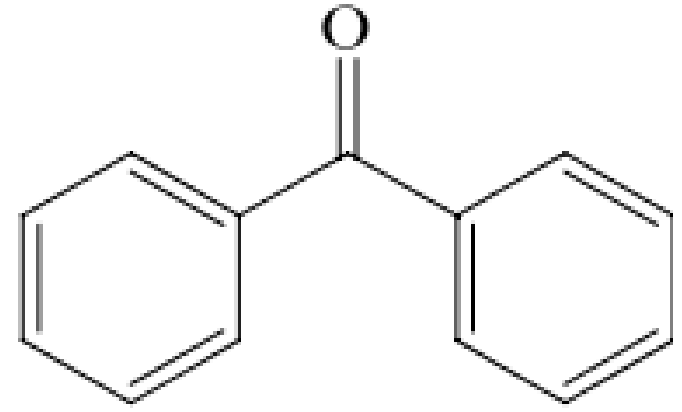
2-Metil-cicloesanone



Nomi comuni



Acetofenone

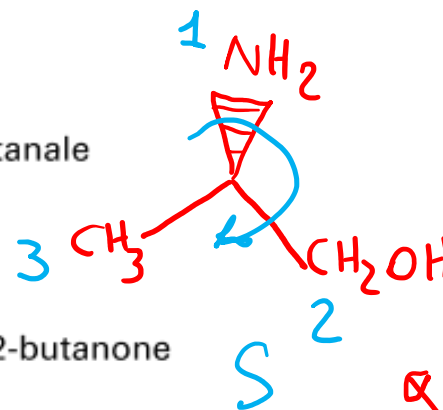
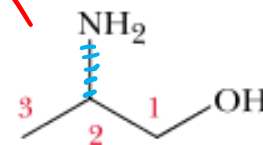
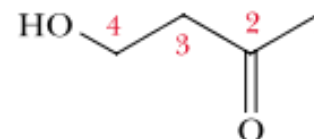
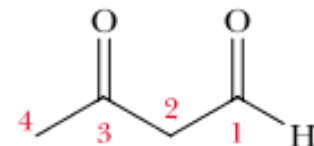
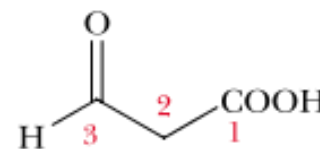


Benzofenone

Aldeidi e chetoni

Il sistema IUPAC stabilisce un **ordine di priorità dei gruppi funzionali**.

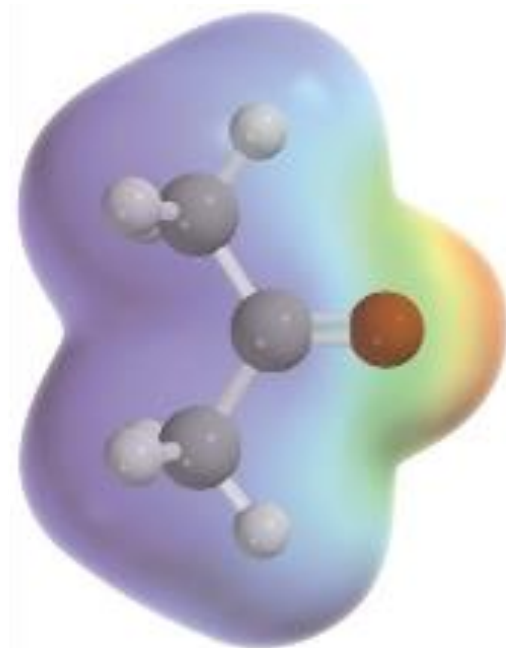
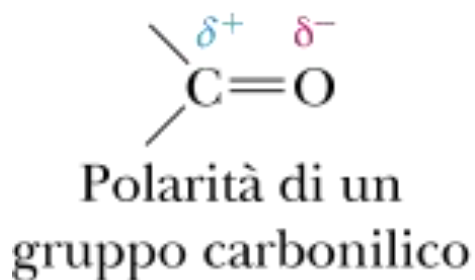
Gruppo funzionale	Suffisso	Prefisso	Esempio di quando il gruppo funzionale ha una priorità minore
Carbossile	acido -oico	—	
Aldeide	-ale	osso-	Acido 3-ossopropanoico
Chetone	-one	osso-	3-Ossobutanale
Alcol	-olo	idrossi-	4-Idrossi-2-butanone
Ammino	-ammina	ammino-	2-Ammino-1-propanolo
Solfidrilile	-tiolo	mercapto-	2-Mercaptoetanololo



Proprietà fisiche delle aldeidi e dei chetoni

Il doppio legame carbonio-ossigeno è polare

L'ossigeno ha una parziale carica negativa e il carbonio ha una parziale carica positiva:



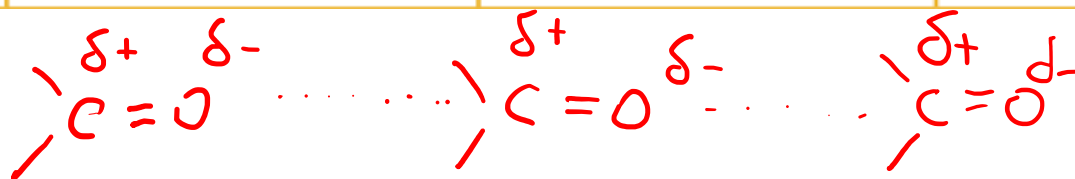
Proprietà fisiche delle aldeidi e dei chetoni

Aldeidi e i chetoni sono composti polari e allo stato liquido mostrano interazioni dipolo-dipolo.

Punti di ebollizione più alti dei composti non polari di peso omologo

TABELLA 11.2 Punti di ebollizione di sei composti di peso molecolare paragonabile

Nome	Formula di struttura	Peso molecolare	Punto di ebollizione (°C)
Etere dietilico	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	74	34
Pentano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	72	33
Butanale	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	72	76
2-Butanone	CH ₃ CH ₂ COCH ₃	72	80
1-Butanolo	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74	117
Acido propanoico	CH ₃ CH ₂ COOH	72	141



Proprietà fisiche delle aldeidi e dei chetoni

i gruppi carbonilici delle aldeidi e dei chetoni formano legami idrogeno con l'acqua

Buona solubilità.

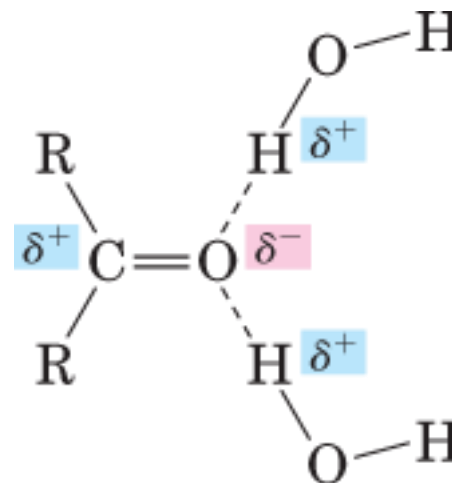
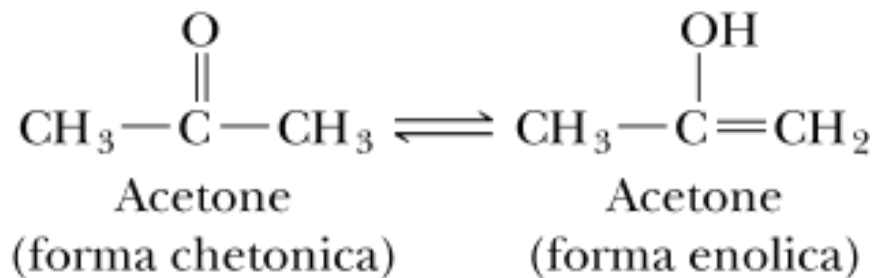
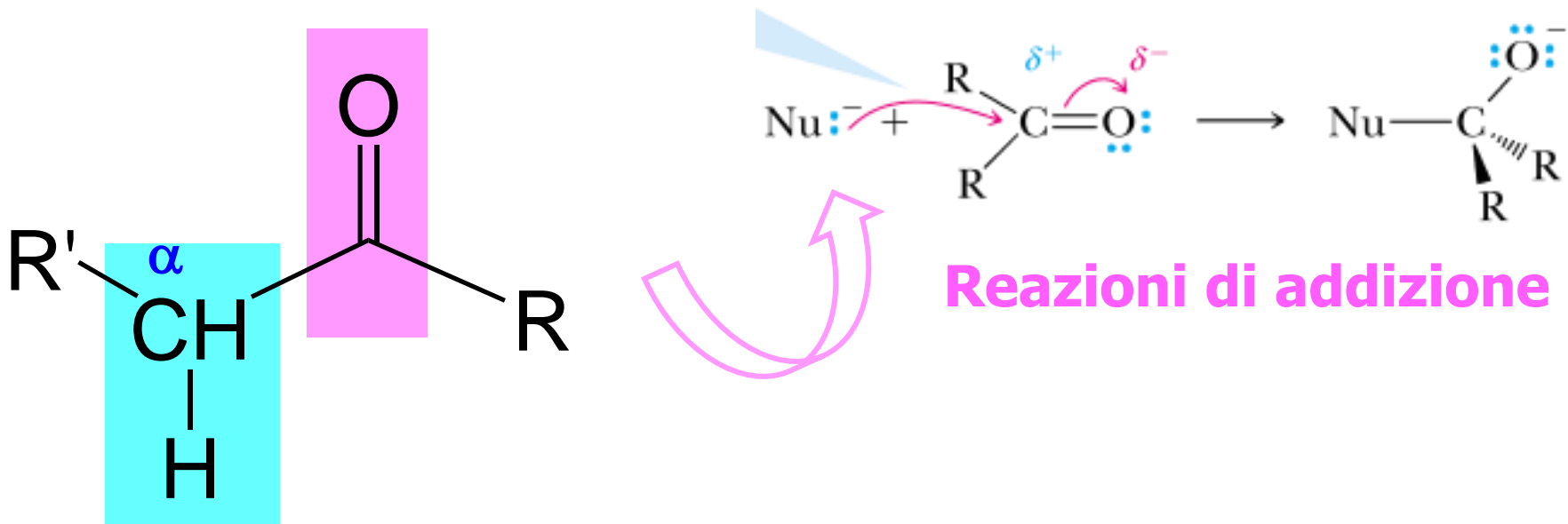


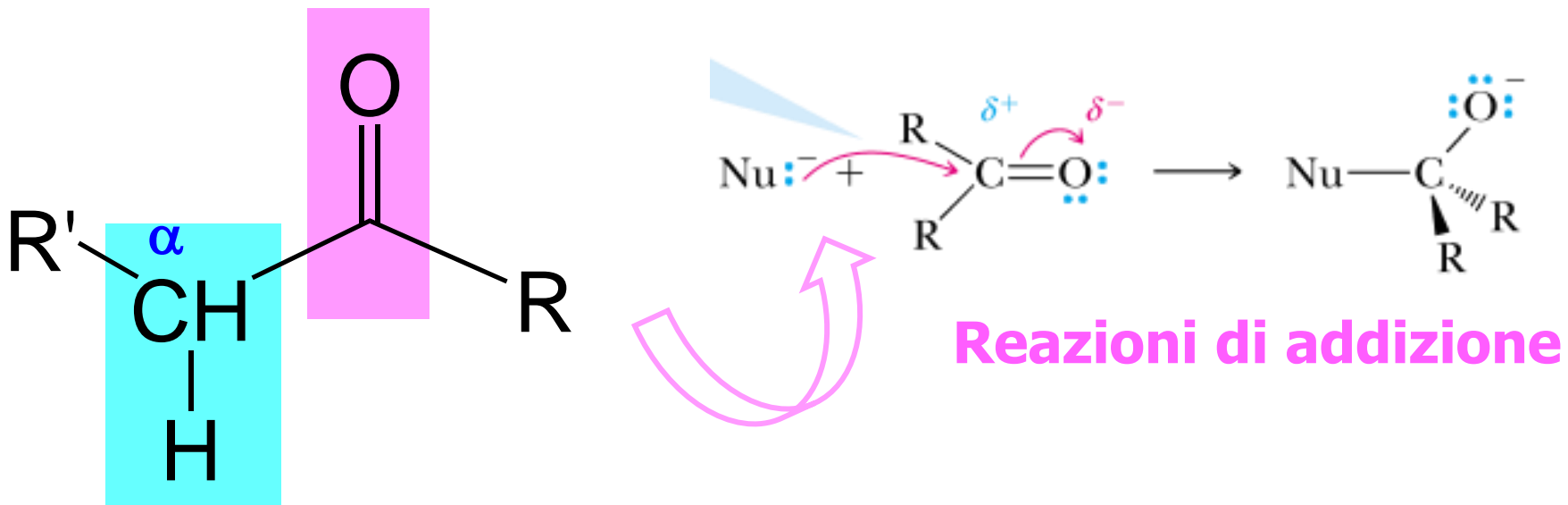
TABELLA 11.3 Proprietà fisiche di alcune aldeidi e alcuni chetoni

Nome IUPAC	Nome comune	Formula di struttura	Punto di ebollizione (°C)	Solubilità (g/100 di acqua)
Metanale	Formaldeide	HCHO	-21	Infinita
Etanale	Acetaldeide	CH ₃ CHO	20	Infinita
Propanale	Propionaldeide	CH ₃ CH ₂ CHO	49	16
Butanale	Butirraldeide	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	76	7

Punti reattivi di Aldeidi e Chetoni



Reazioni del carbonio in α



l'addizione di un nucleofilo al carbonile forma un **intermedio tetraedrico**.

I carbonili reagiscono con un vasto repertorio di nucleofili

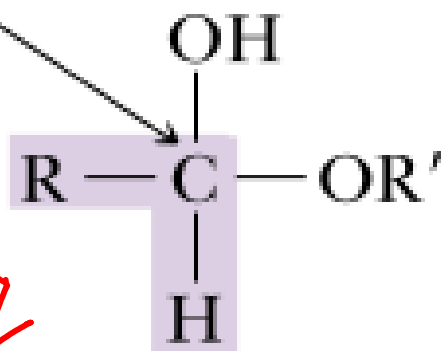
H₂O
Alcoli
 NH₃

Reazione con ALCOLI: gli emiacetali e gli acetali

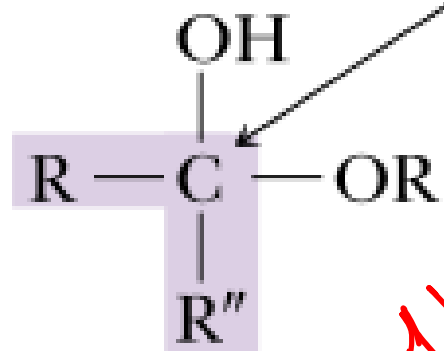
emiacetale (mezzo acetale)

Carbonio con funzione alcolica e eterea

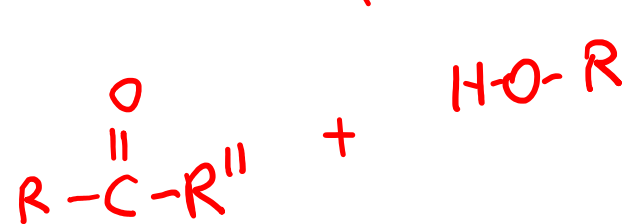
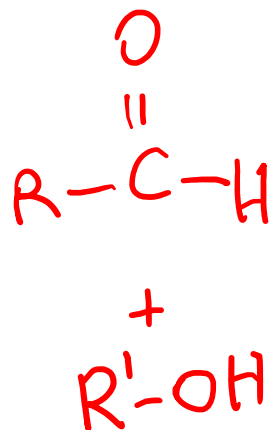
da un'aldeide



da un chetone

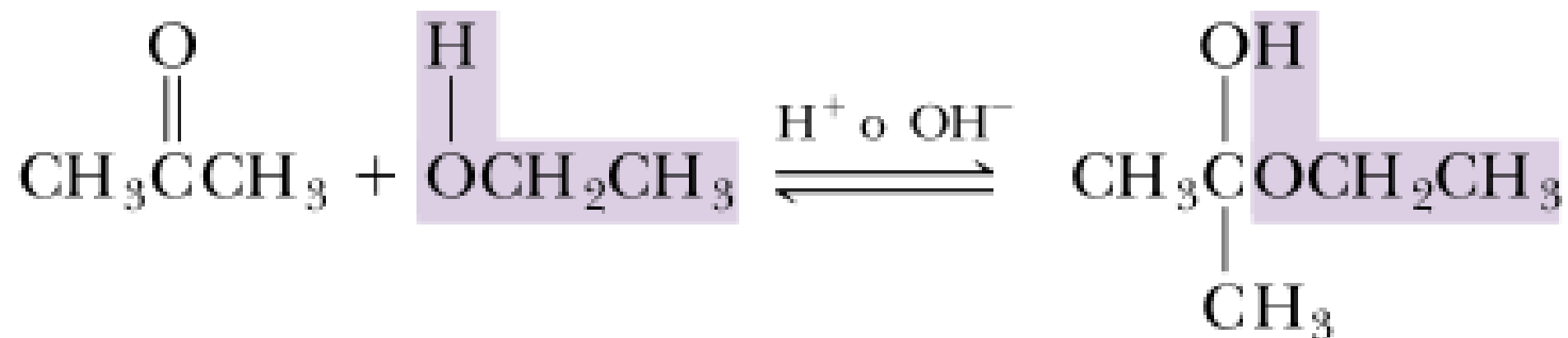


Emiacetali



Reazione tra un'aldeide (o un chetone) e un alcol

reazione **catalizzata** sia da acidi che da basi

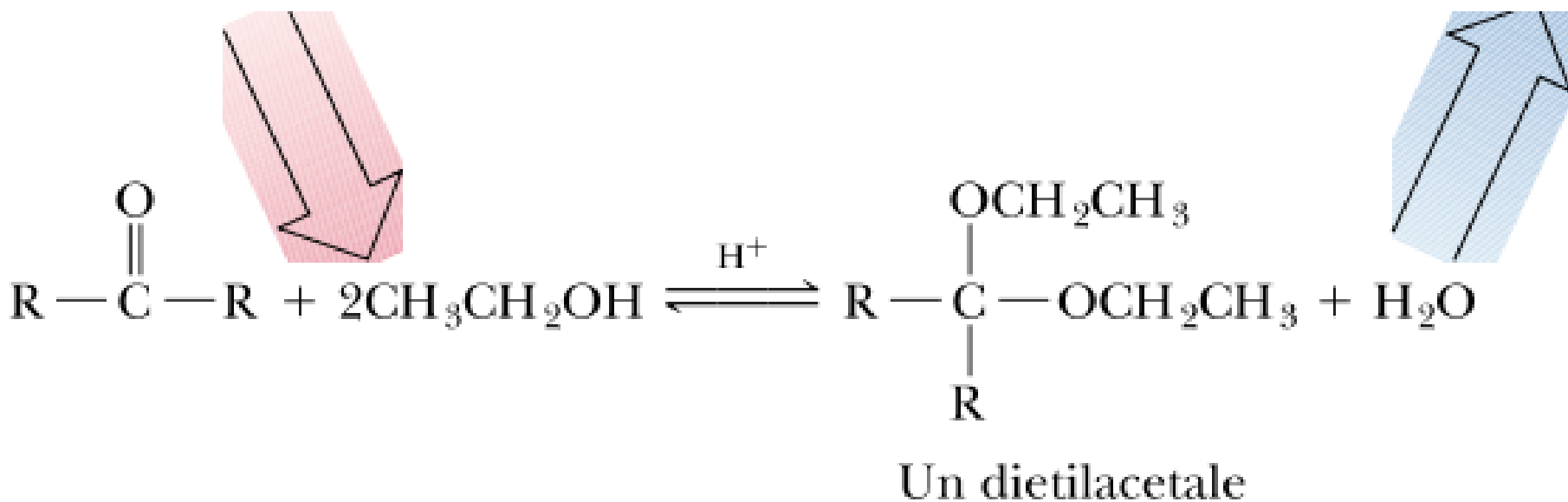


Un emiacetale

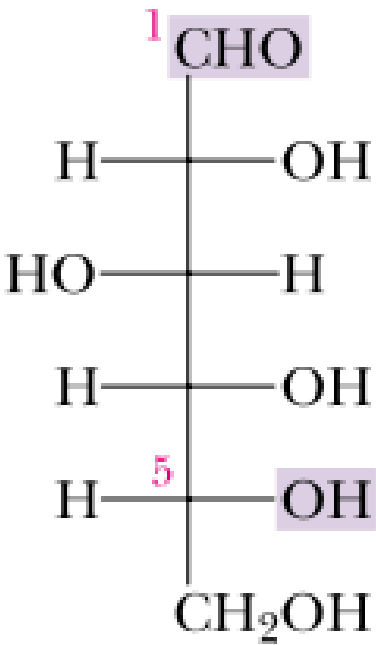
Formazione di un ACETALE

Gli **emiacetali** reagiscono con gli alcoli per formare gli **acetali** e una molecola di acqua.

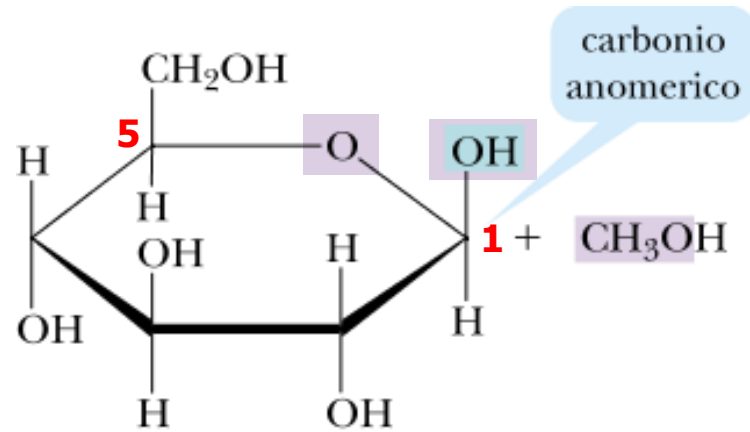
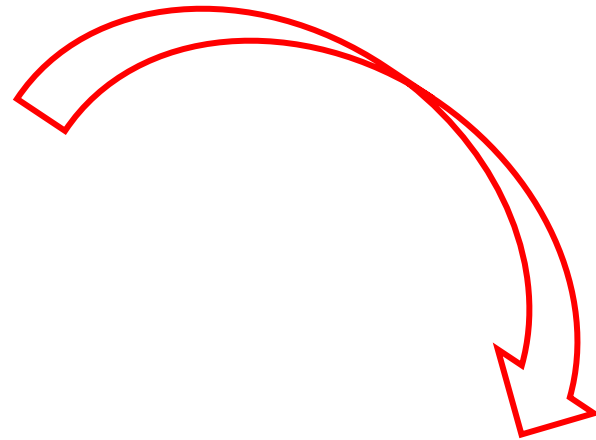
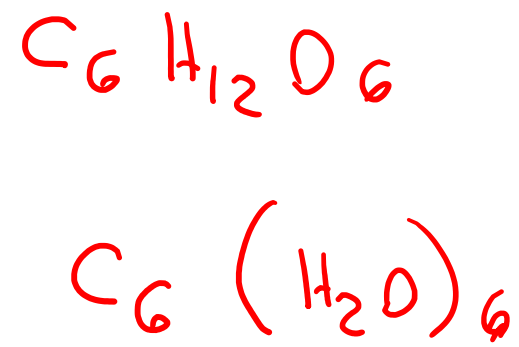
Reazione **SOLO acido-catalizzata**:



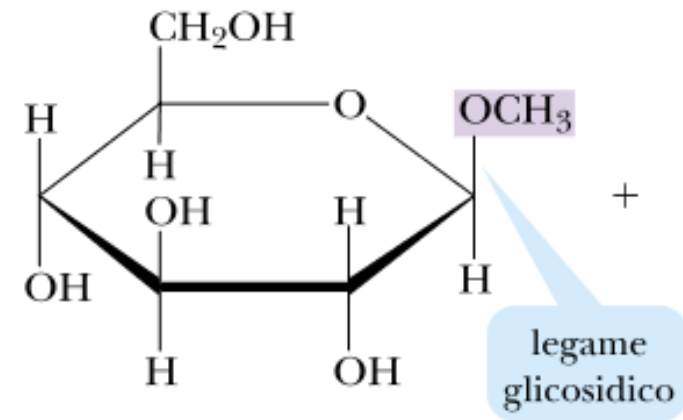
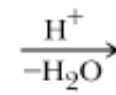
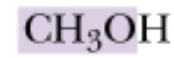
Emiacetali e acetali più diffusi in natura



D-Glucosio



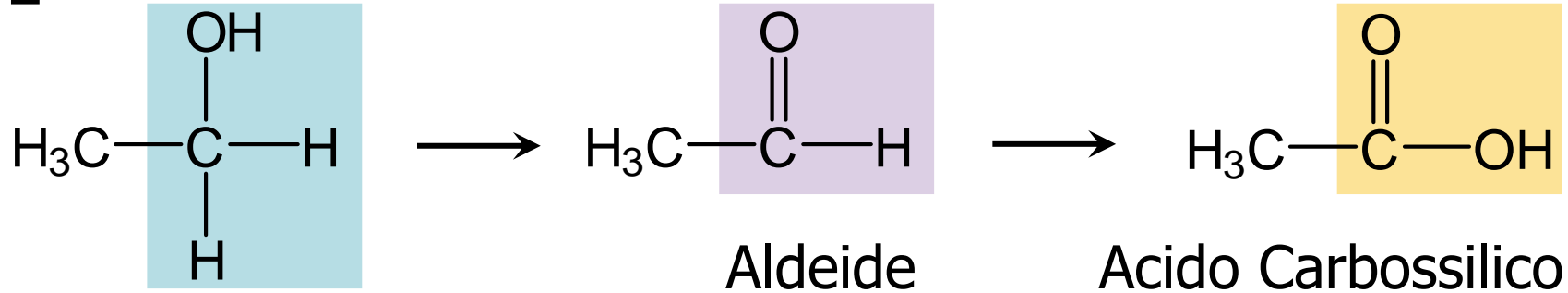
β-D-Glucopiranosio
(β-D-Glucosio)



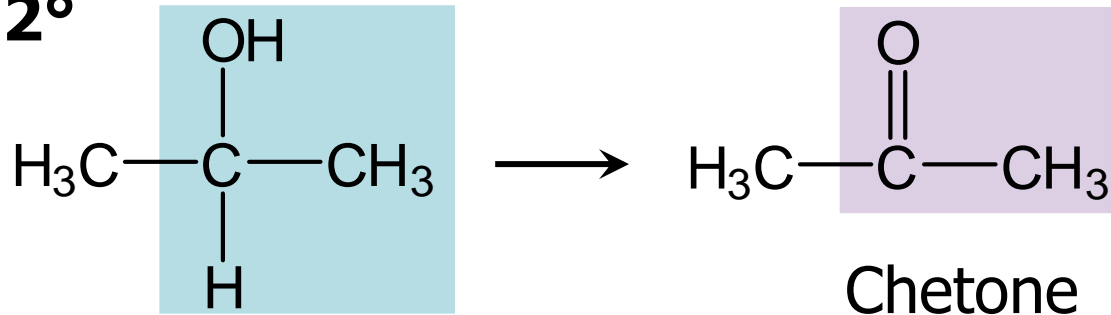
Metil β-D-glucopiranoside 19
(Metil β-D-glucoside)

Ossidazione di alcoli primari, secondari e terziari

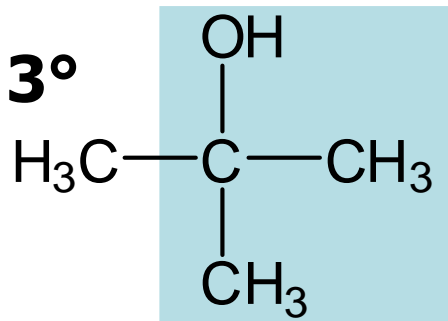
Alcol 1°



Alcol 2°



Alcol 3°

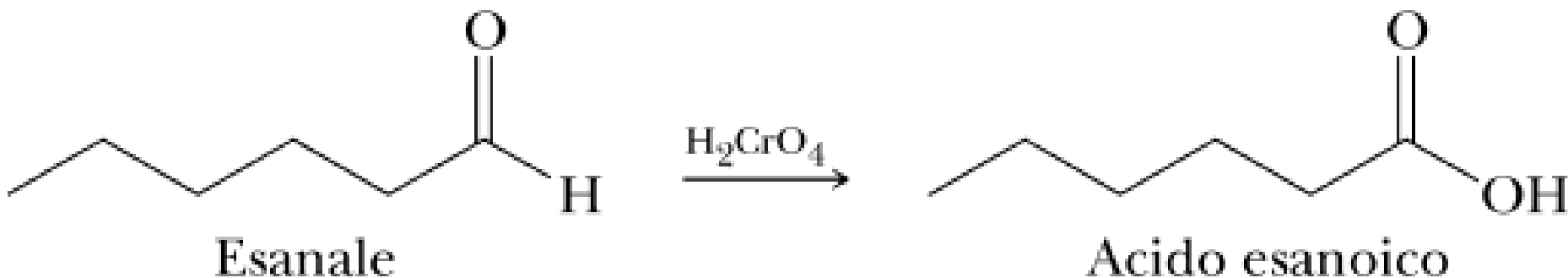


Ossidazione delle aldeidi ad acidi carbossilici

Le aldeidi sono ossidate ad acidi carbossilici da molti reattivi ossidanti

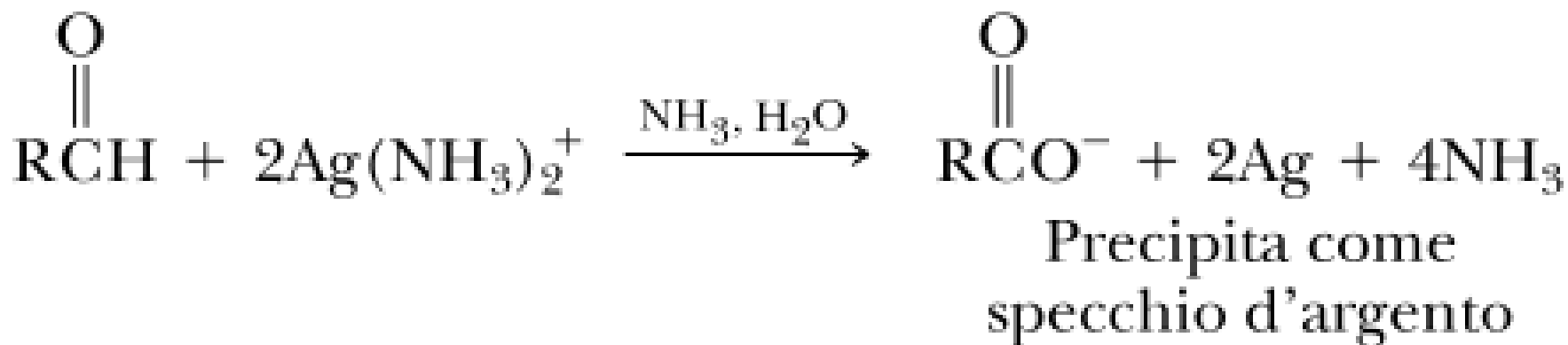
Più impiegati:

- **acido cromico** (o il dicromato di K – test alcolemico)
- Nitrato di argento ammoniacale.
- ossigeno molecolare



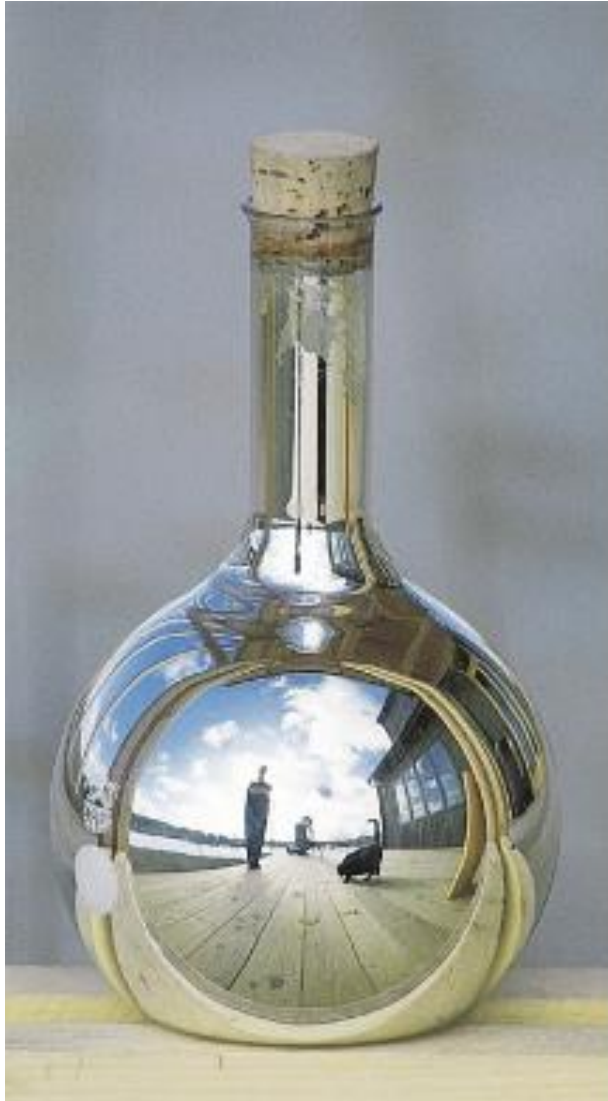
Ossidazione delle aldeidi ad acidi carbossilici

- Nitrato di argento ammoniacale.



Ossidazione delle aldeidi ad acidi carbossilici

- Nitrato di argento ammoniacale.



Charles D. Winters

Reazione poco usata per l'alto costo dell' Argento.

Reazione ancora usata per argentare gli specchi.

Argento usato con formaldeide o glucosio.