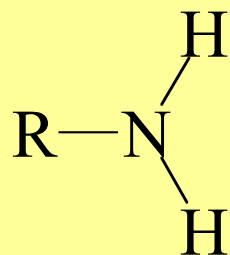


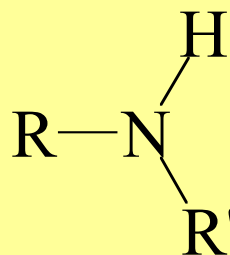
AMMINE

Si chiamano primarie le ammine che hanno un solo gruppo alchilico o aromatico legato all'azoto.

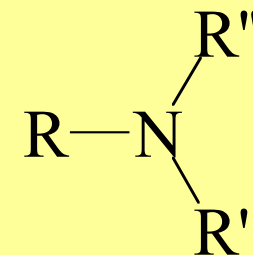
Sono secondarie e terziarie le ammine al cui atomo di azoto sono legate, rispettivamente, due e tre gruppi aromatici o alifatici o aliciclici



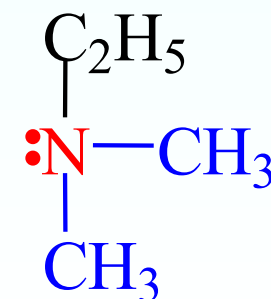
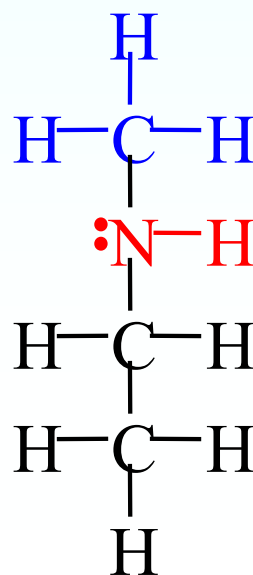
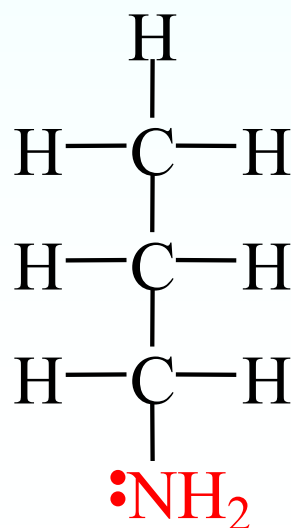
ammina primaria



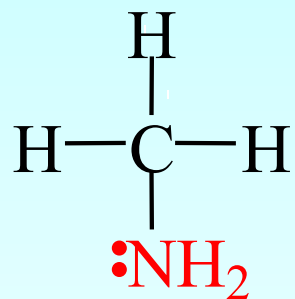
ammina secondaria



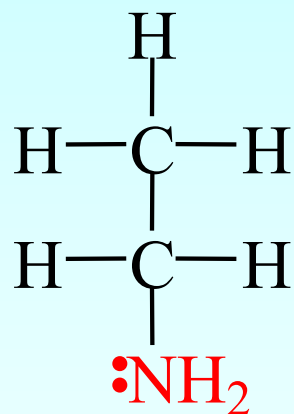
ammina terziaria



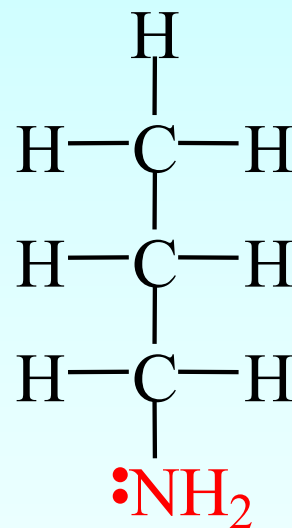
Ammine alifatiche



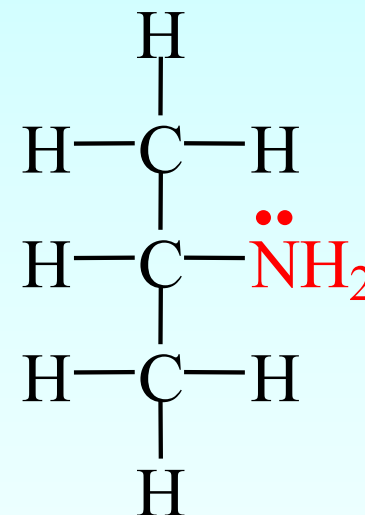
metanammina
amminometano
metilammina



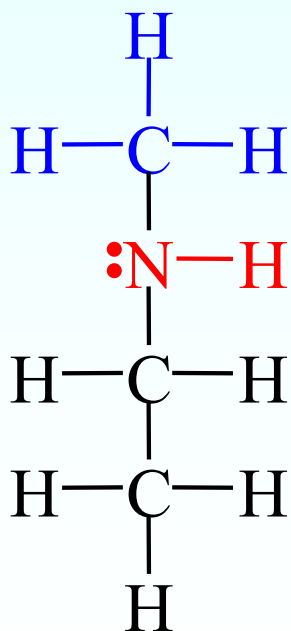
etanammina
amminoetano
etilammina



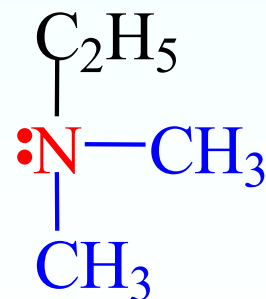
1-propanammina
1-amminopropano
1-propilammina



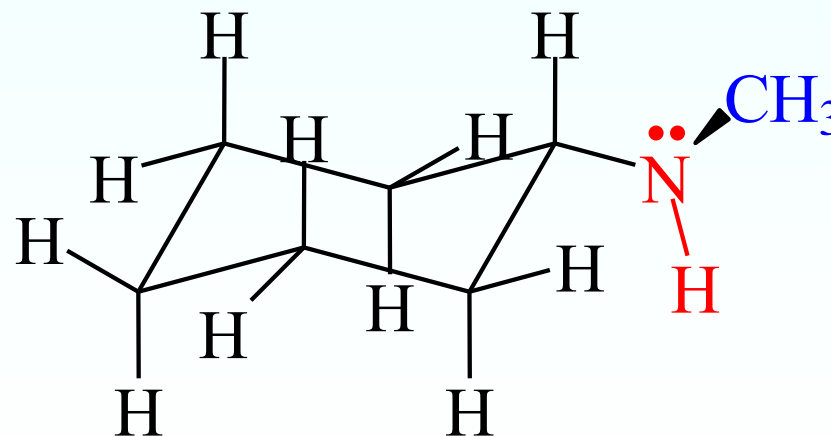
2-propanammina
2-amminopropano
2-propilammina



N-metil-etanammina
N-metil-amminoetano
metil etil ammina

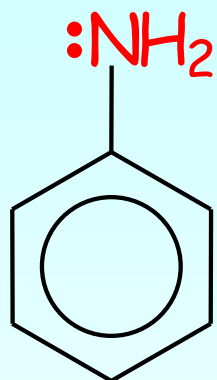


N,N-dimetil-etanammina
N,N-dimetil-amminoetano
dimetil etil ammina

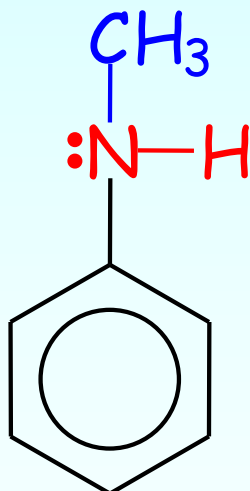


N-metil-cicloesanammina
N-metil-amminocicloesano
dimetil cicloesil ammina

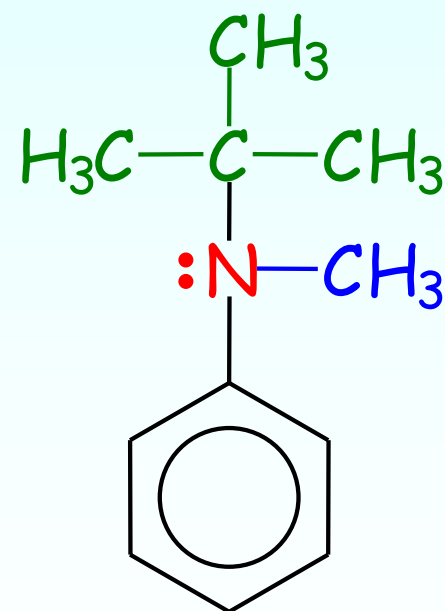
Ammine aromatiche



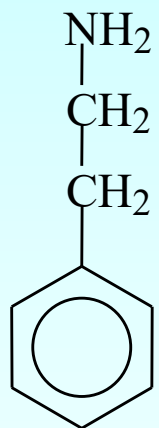
benzenammina
amminobenzene
fenilammina
anilina



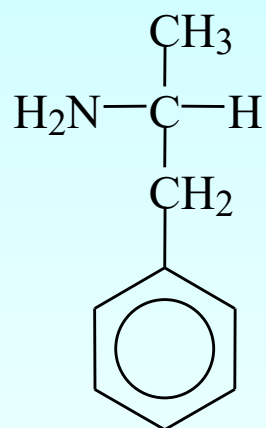
N-metilbenzenammina
N-metil-amminobenzene
metilfenilammina
N-metil-anilina



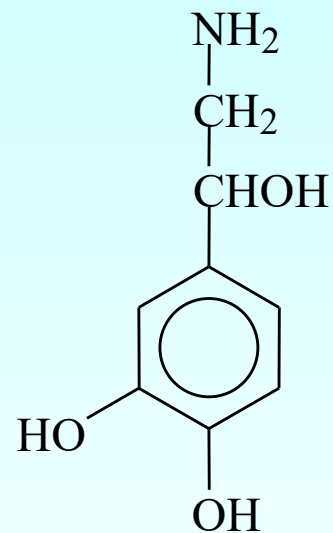
N-metil-N-2(2-metilpropil)benzenammina
N-metil-N-tert-butil-amminobenzene
metil-tert-butil-fenilammina
N-metil-N-isopropil-anilina



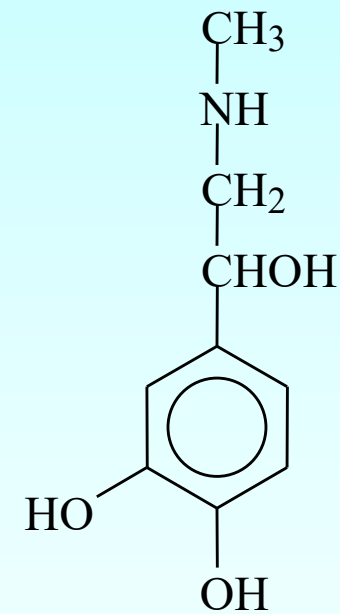
2-feniletanamina



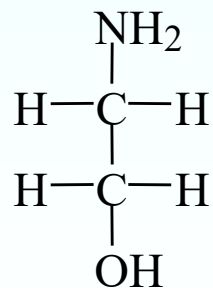
1-fenil-2-propanamina
(*anfetamina*)



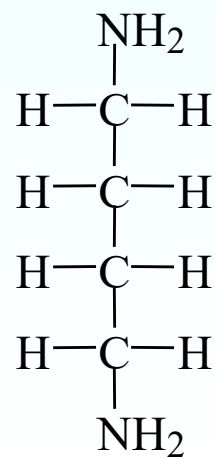
nor-adrenalina



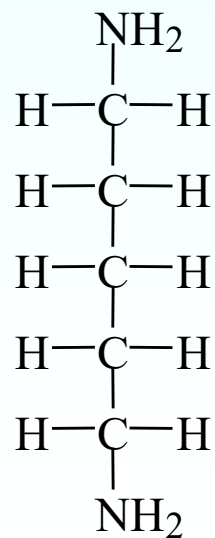
adrenalina



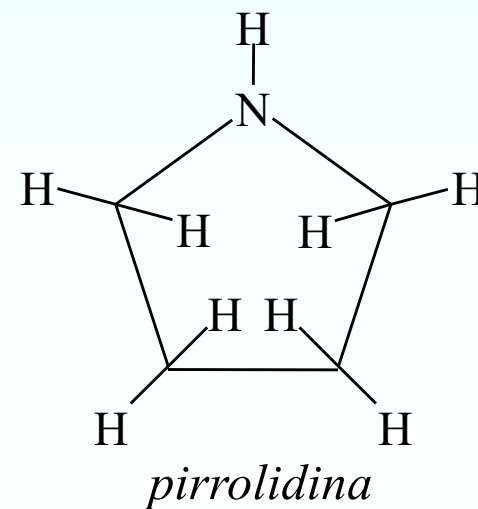
2-amminoetanolo
(*etanolamina*)



1,4-butandiammina
(*putrescina*)



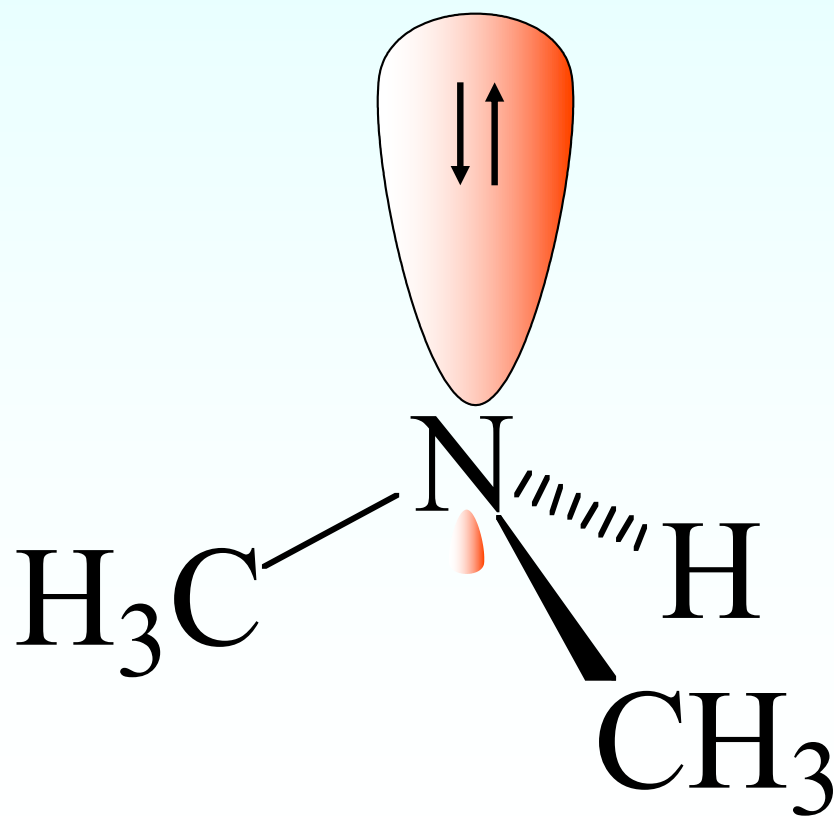
1,5-pentandiammina
(*cadaverina*)



pirrolidina

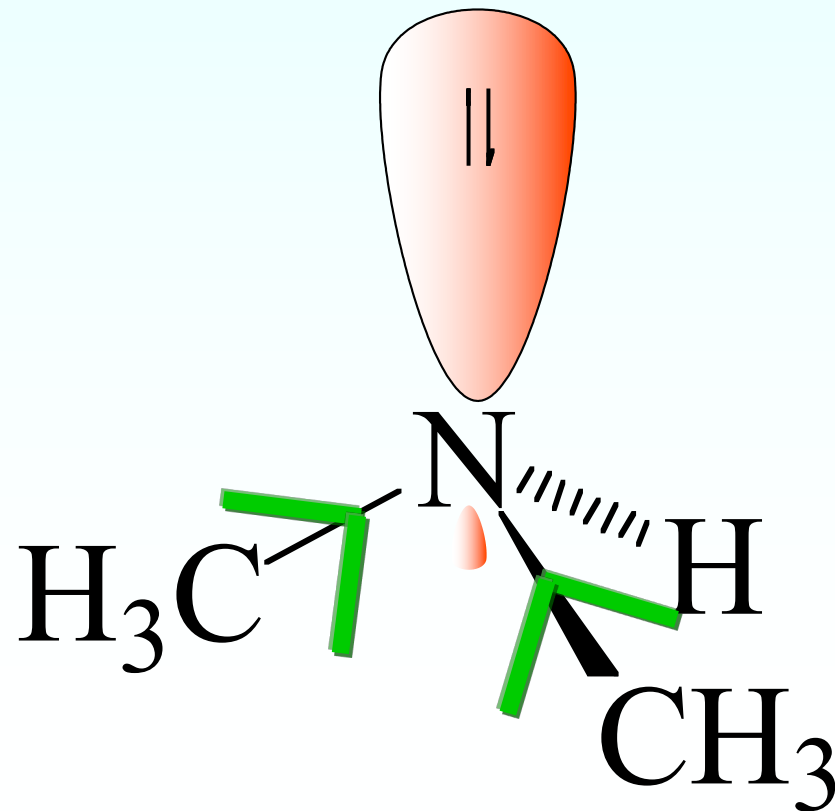
Come nell' ammoniaca, gli orbitali di valenza dell' azoto delle ammine sono ibridati sp^3 .

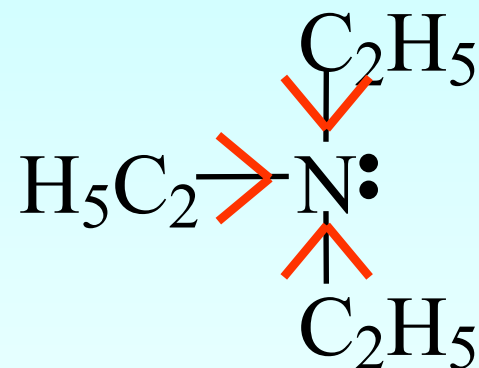
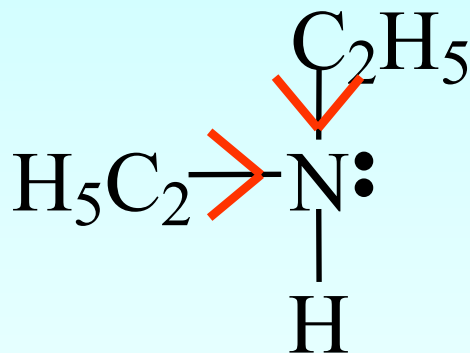
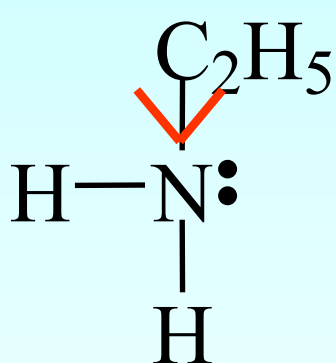
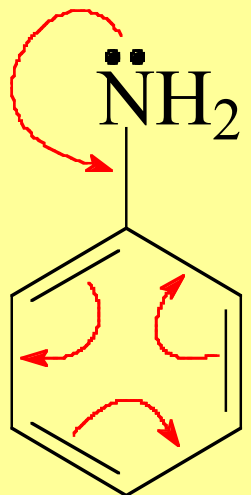
Tre degli orbitali ibridati sono impegnati in legami con gruppi alchilici o aromatici mentre **il quarto è un orbitale atomico.**



Nelle ammine gli orbitali dell' azoto sono ibridati sp^3 .
Il lone pair in **uno dei quattro orbitali** conferisce
carattere basico alle ammine.

I gruppi alchilici legati all' azoto, **per effetto induttivo
positivo**, aumentano la densità di carica nell' orbitale
atomico.





Carattere nucleofilo dell' azoto amminico

La nucleofilia dell' azoto del gruppo funzionale delle ammine è influenzata dalla natura dei gruppi alchilici o aromatici legati all' azoto. Nelle ammine alifatiche, aumentando il numero dei gruppi alchilici aumenta la densità elettronica nell' orbitale atomico dell' azoto e quindi il carattere nucleofilo.

La presenza di un radicale aromatico, a causa della delocalizzazione dei due elettroni dell' azoto nell' orbitale p dell' anello, rende le ammine meno nucleofile.

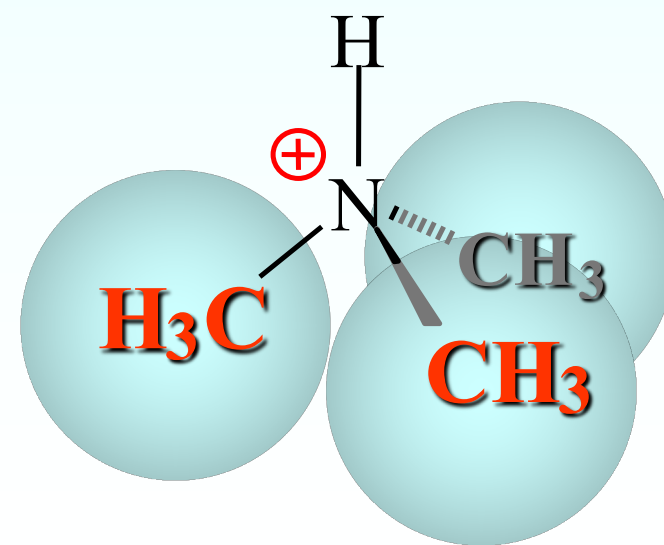
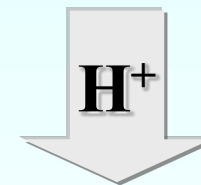
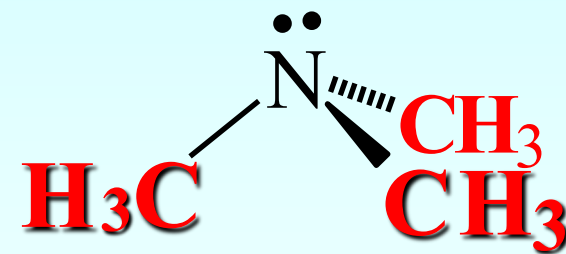
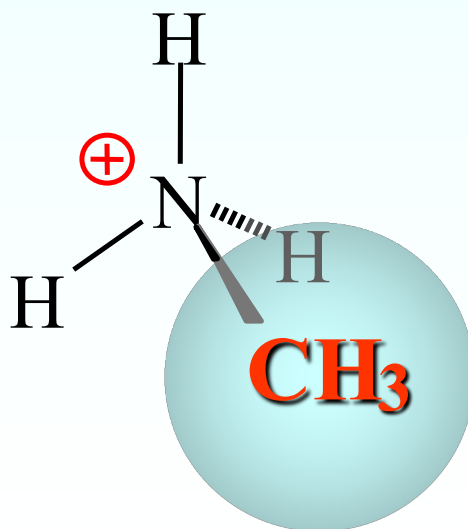
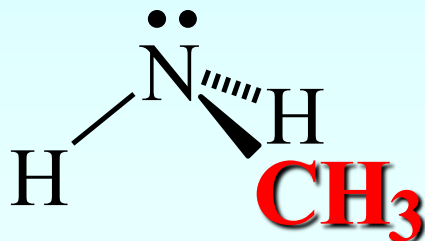
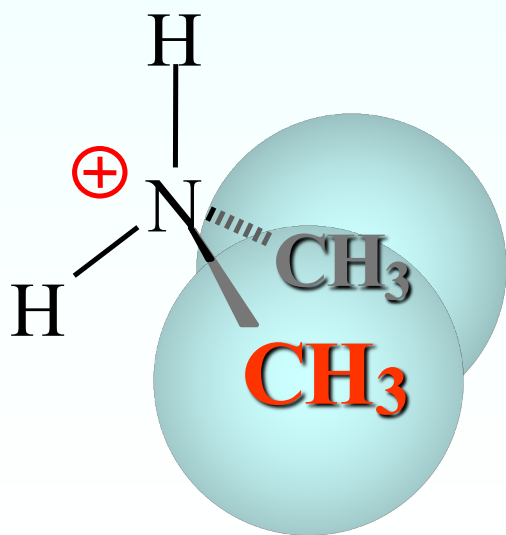
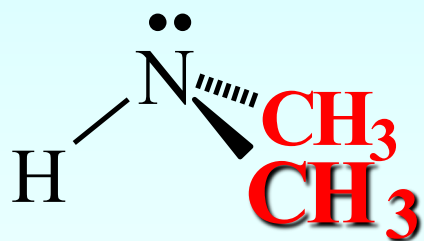
Nonostante il carattere nucleofilo delle ammine terziarie alifatiche sia maggiore di quello delle ammine alifatiche secondarie e primarie, le ammine terziarie hanno valori di K_b più bassi (sono meno basiche), a causa dell'ingombro dei tre gruppi alchilici.

La spontaneità del processo di protonazione dell'ammina da parte dell'acqua è infatti tanto maggiore quanto maggiore è la stabilità della forma protonata. La stabilità di questa forma è maggiore per le ammine che, avendo minore ingombro sterico, possono essere maggiormente solvate.

$$K_b = 6 \cdot 10^{-4}$$

$$K_b = 5 \cdot 10^{-4}$$

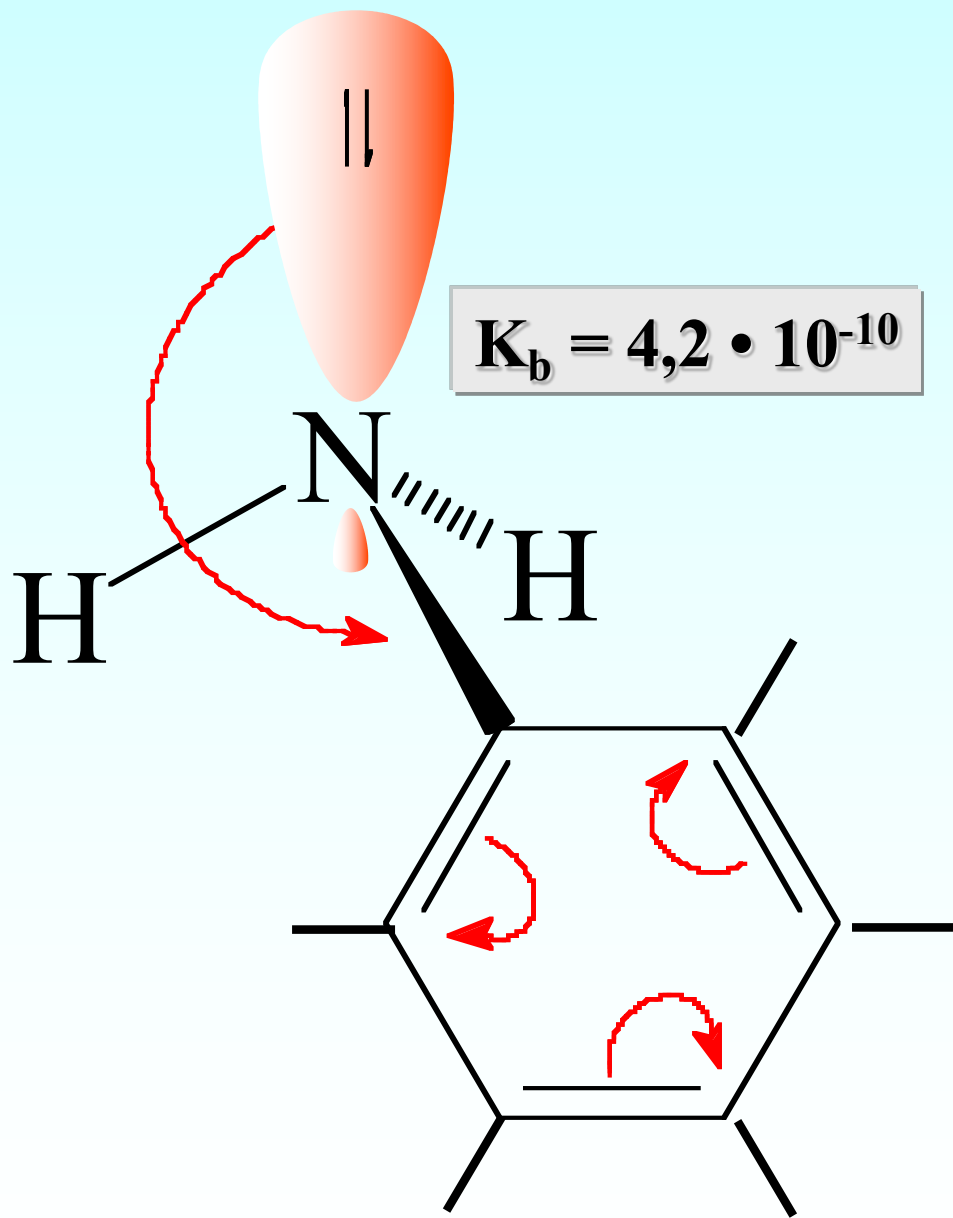
$$K_b = 6.6 \cdot 10^{-5}$$



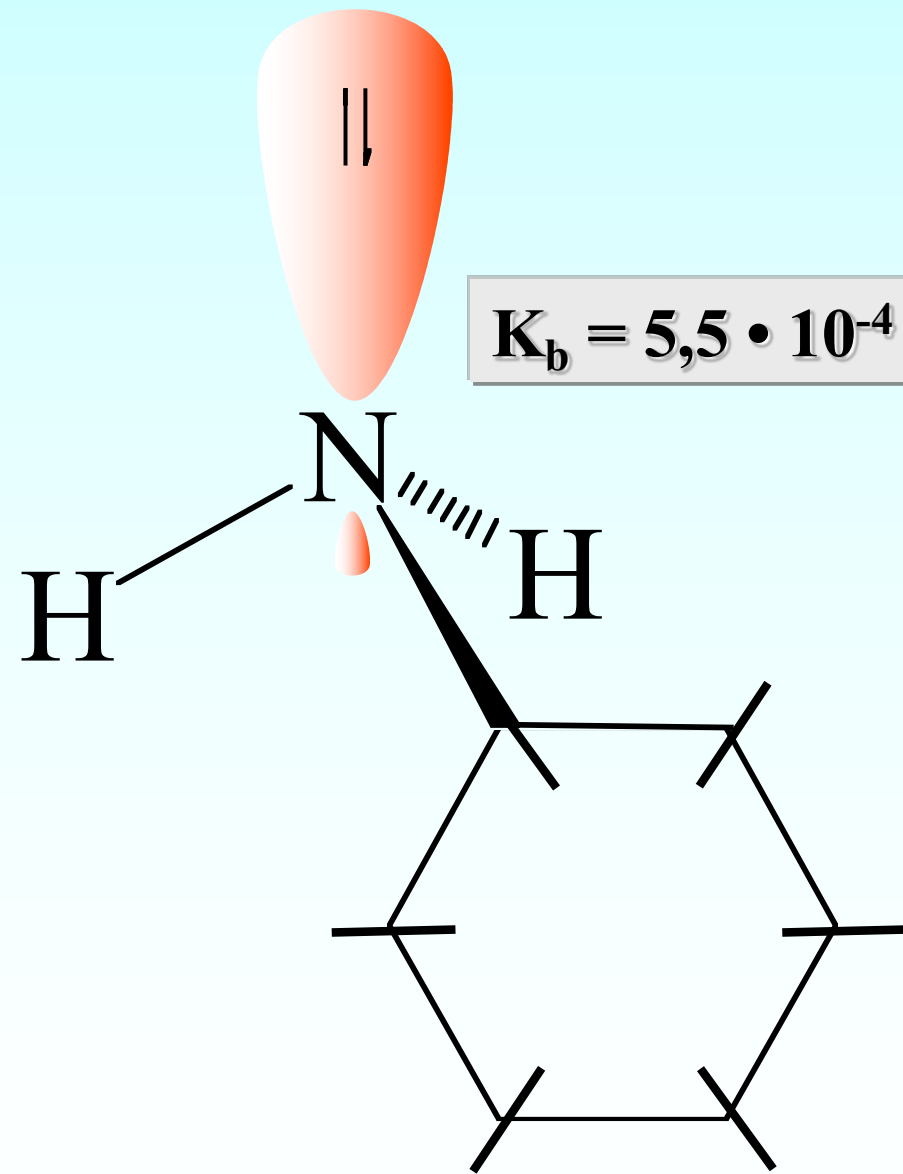
Le ammine aromatiche hanno carattere nucleofilo (e anche carattere basico) minore di quello delle ammine alifatiche e alicicliche.

La presenza del radicale aromatico comporta infatti la delocalizzazione dei due elettroni dell'azoto nell'orbitale p dell'anello.

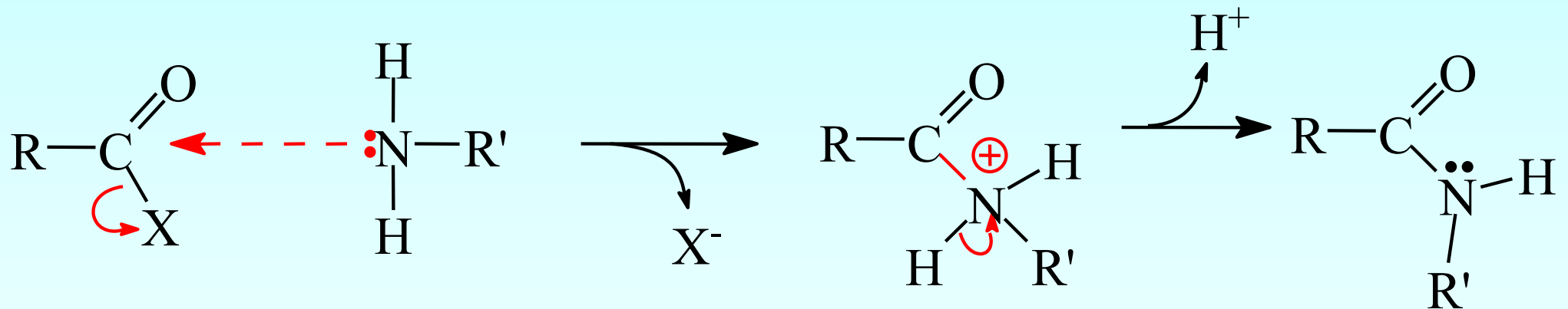
Il valore di K_b dell'amminobenzene è circa un milione di volte più piccolo di quello dell'amminocicloesano.



benzenammina



cicloesanammina



Le ammine agiscono da nucleofili nei confronti dei derivati degli acidi carbossilici (anche esteri, alogenuri acilici, anidridi).

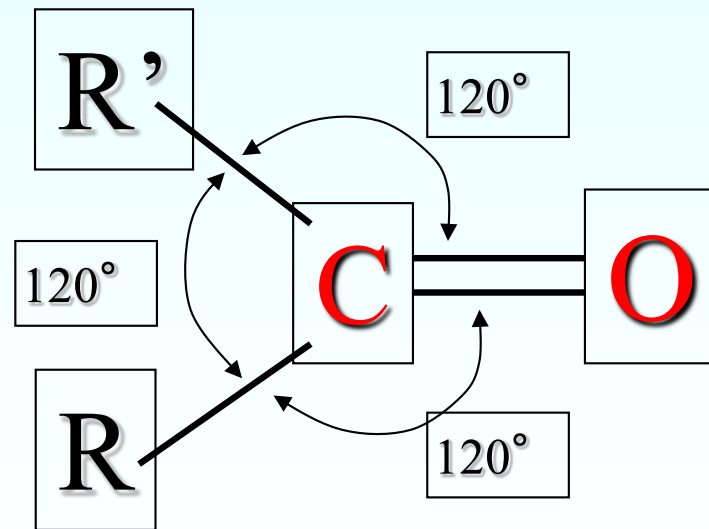
La reazione è una sostituzione nucleofila.

Se si è partiti da un alogenuro acilico e da un' ammina primaria, per allontanamento dello ione alogenuro dall' intermedio si forma un' **ammide** protonata che, per successivo allontanamento di un protone, dà luogo alla formazione di un' amide mono-alchilsostituita.

Il gruppo carbonilico

Nel doppio legame tra C ed O troviamo un legame sigma (σ) ed uno pi greco (π)

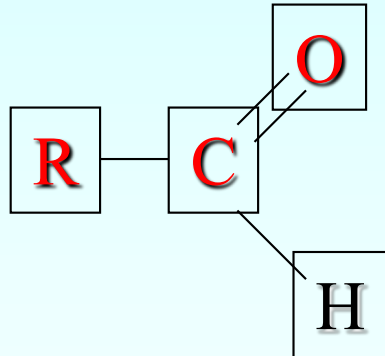
Carbonio ed Ossigeno hanno ibridizzazione sp^2 ed il gruppo carbonilico è planare con angoli di 120°



R e R' possono essere due differenti gruppi e danno origine a vari gruppi funzionali contenenti il gruppo carbonilico

Composti contenenti il carbonile

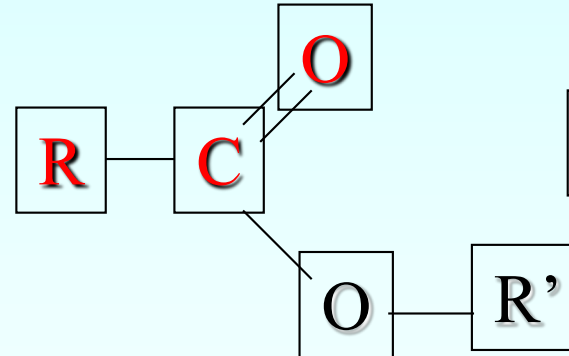
formula



famiglia

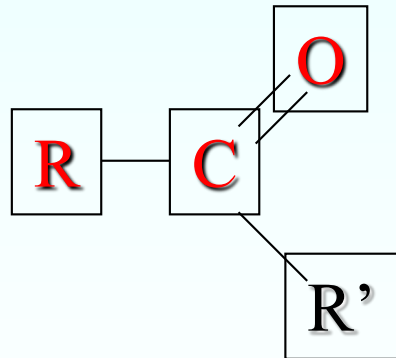
Aldeide

formula

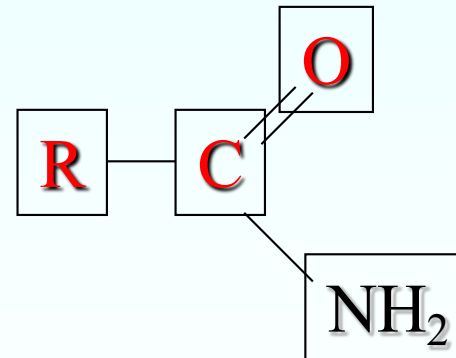


famiglia

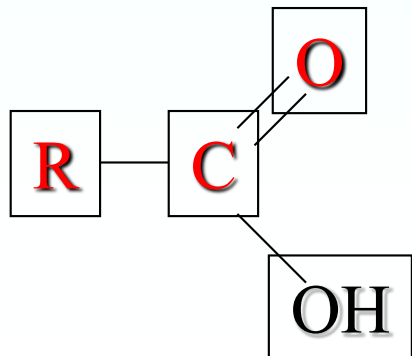
Estere



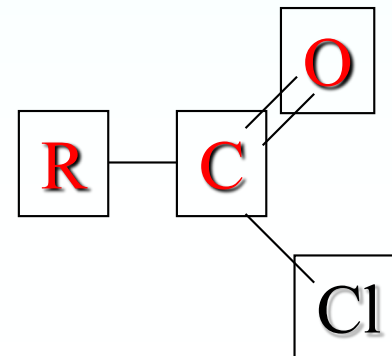
Chetone



Amide



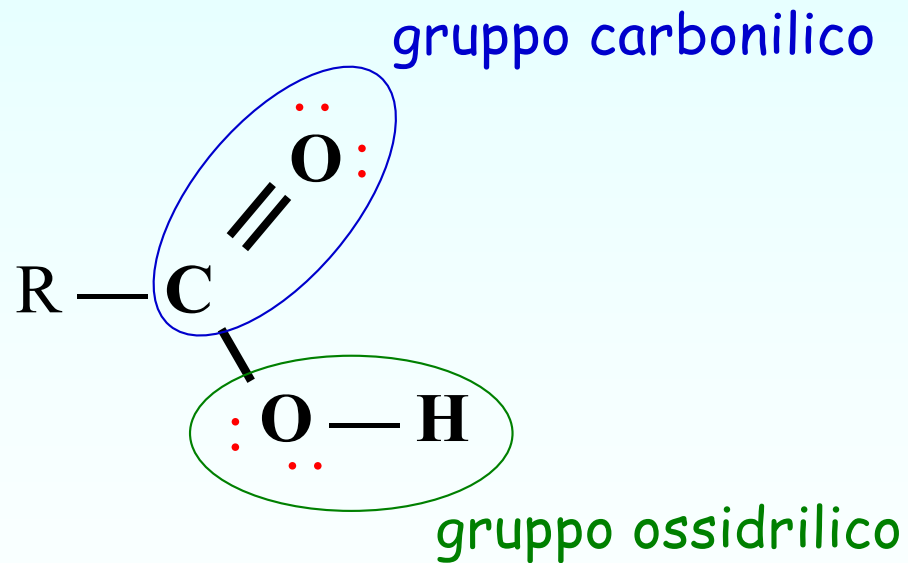
Acido
Carbossilico



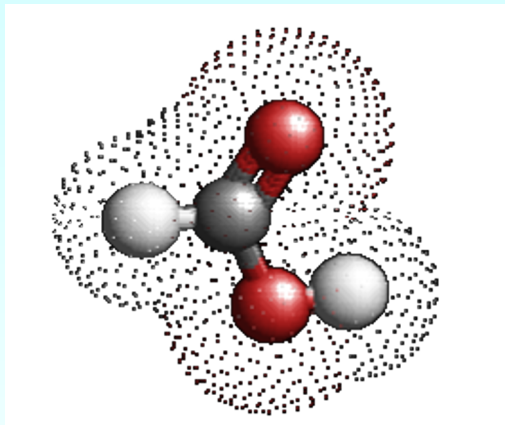
Cloruro Acilico

ACIDI CARBOSSILICI

Struttura di Lewis



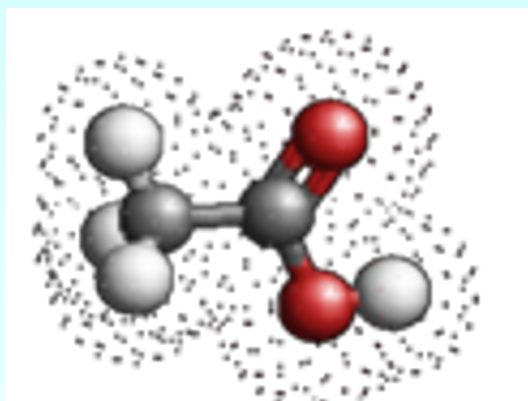
suffisso: -oico



H-COOH

Acido metanoico

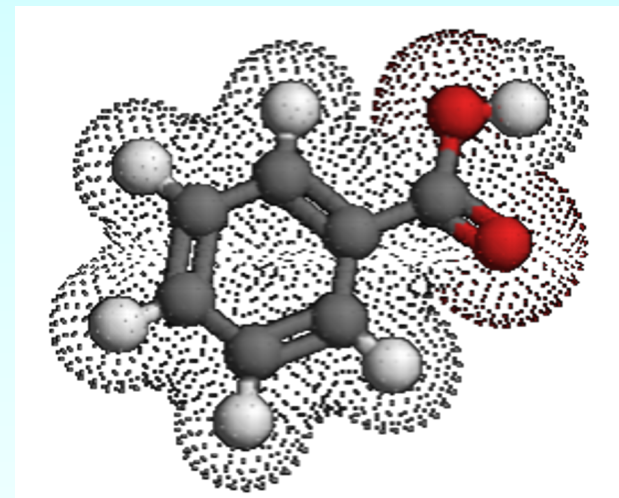
Acido formico



CH₃-COOH

Acido etanoico

Acido acetico

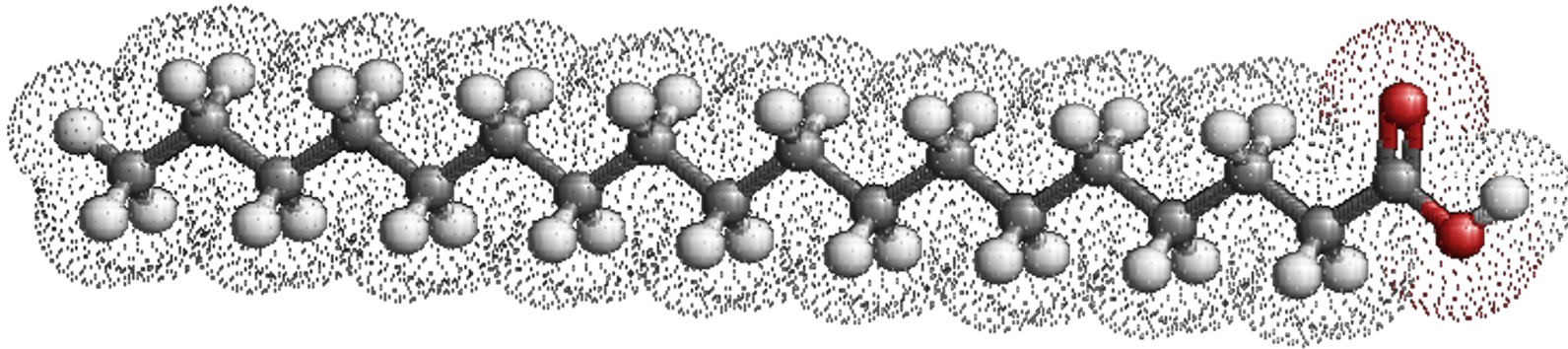


C₆H₅-COOH

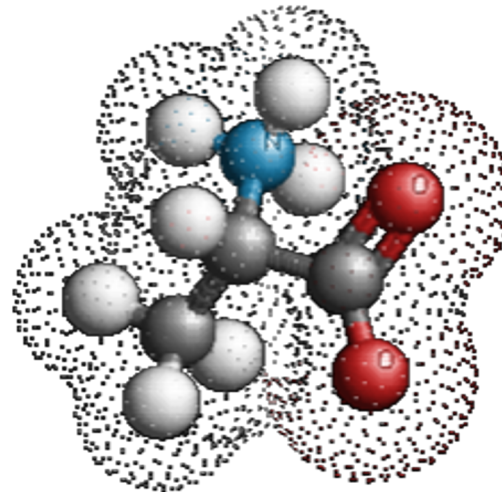
Acido benzoico

I gruppi carbossilici sono presenti (e caratterizzano le proprietà chimiche) di molte ed importanti bio-molecole

Es.: acido palmitico (acido grasso)

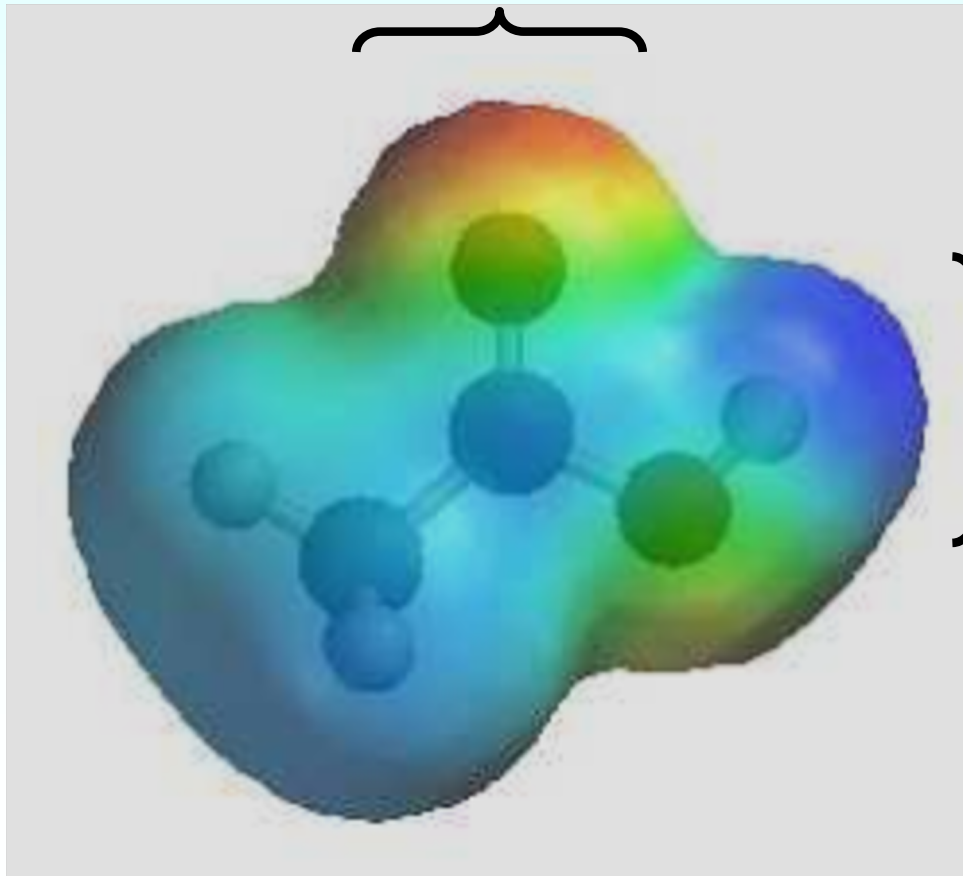


Es.: alanina (amminoacido)

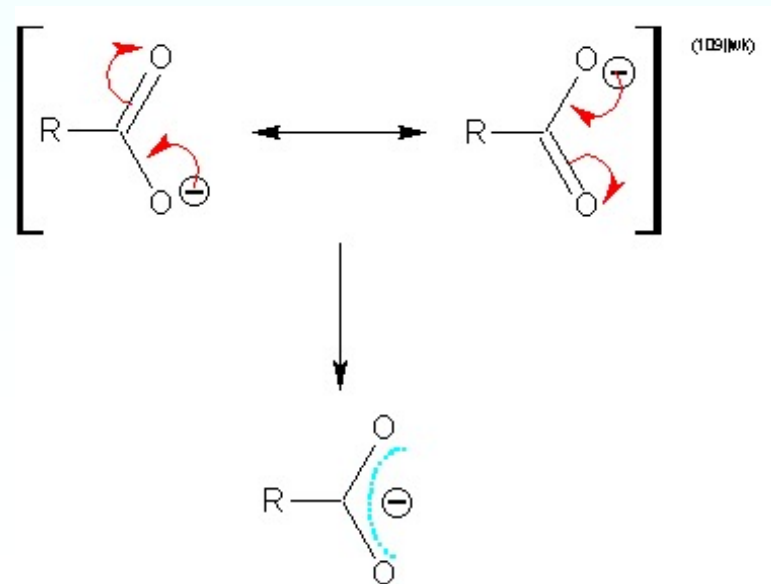
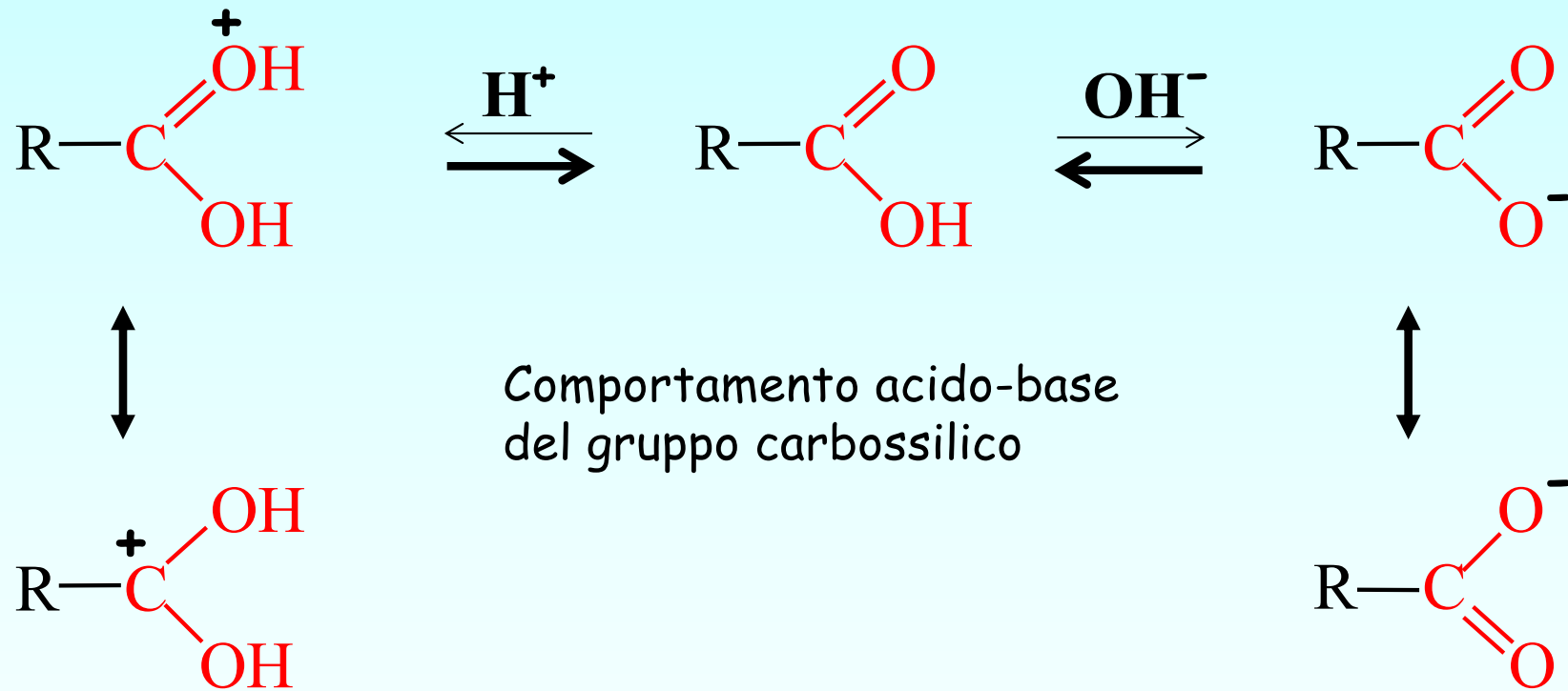


Le proprietà chimiche del gruppo carbossilico possono essere dedotte dal profilo del potenziale elettrostatico

accumulo di carica negativa
O relativamente basico

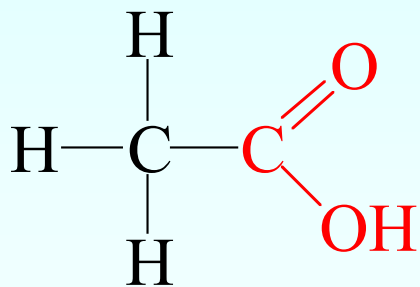


accumulo di carica positiva
H relativamente acido

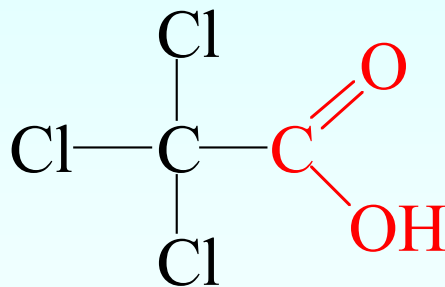


STRUTTURE IN RISONANZA
DELO IONE CARBOSSILATO
(favorisce le proprietà acide)

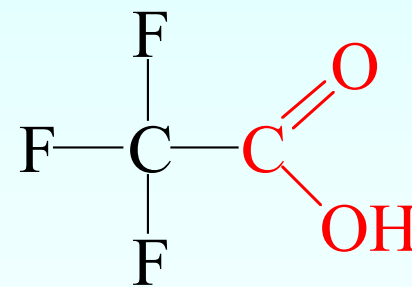
Le caratteristiche del gruppo R influenzano il comportamento acido-base del gruppo carbossilico



acido etanoico
($pK_a = 4,74$)



acido tricloroetanoico
($pK_a = 0,64$)



acido trifluoroetanoico
($pK_a = 0,23$)

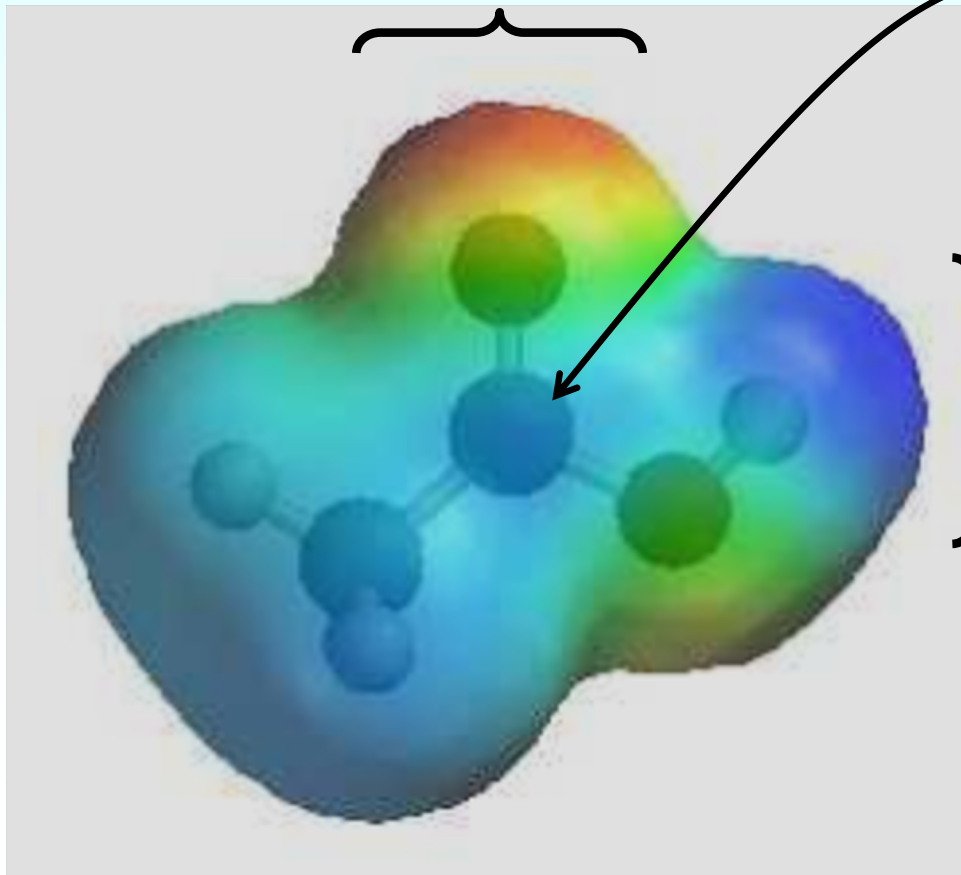
L' elevata elettronegatività del fluoro comporta polarizzazione degli orbitali molecolari del gruppo carbossilico e delocalizzazione della carica nell' anione carbossilato.

Tali effetti sono minori nell' acido tricloroacetico e non si hanno nell' acido acetico. L' acido trifluoroacetico è quindi l' acido più forte e l' acido acetico è il più debole.

Le proprietà chimiche del gruppo carbossilico possono essere dedotte dal profilo del potenziale elettrostatico

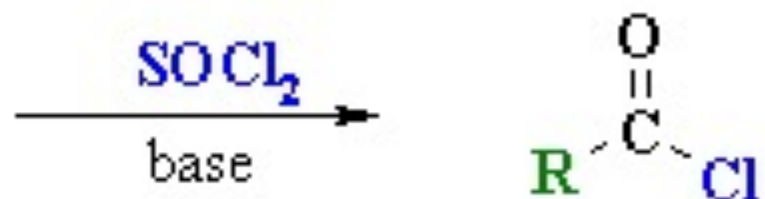
accumulo di carica negativa
O relativamente basico

Carbonio non
particolarmente elettrofilo

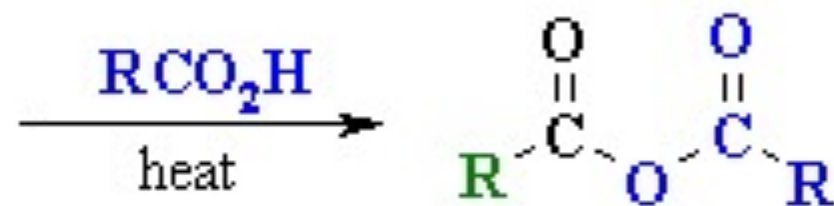


accumulo di carica positiva
H relativamente acido

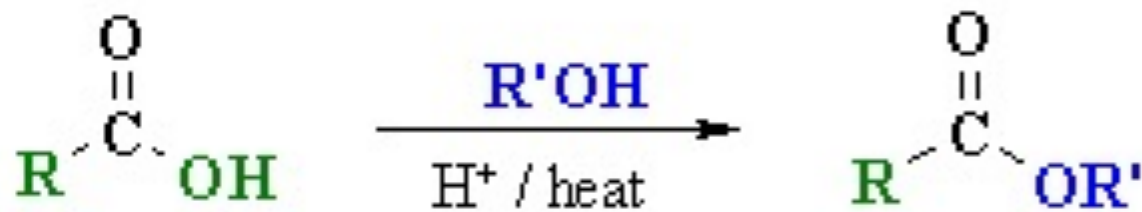
Principali reazioni di sostituzione nucleofila acilica del gruppo carbossilico



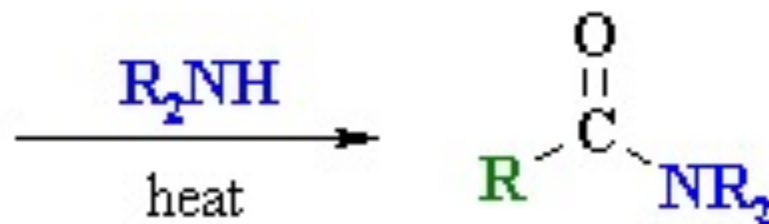
Cloruri acilici



Anidridi acide

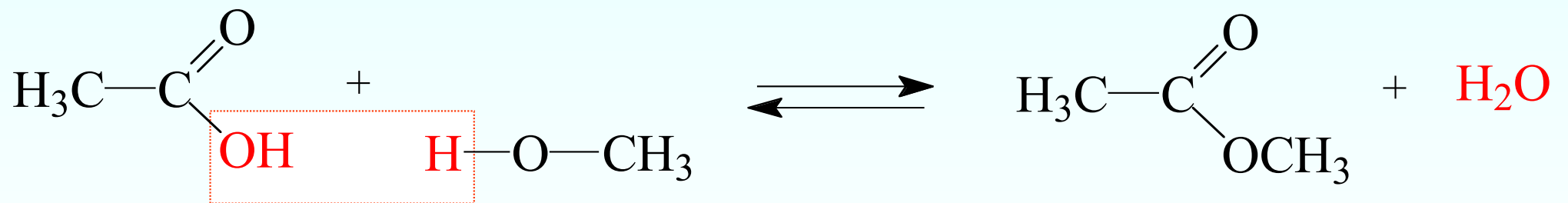


Esteri

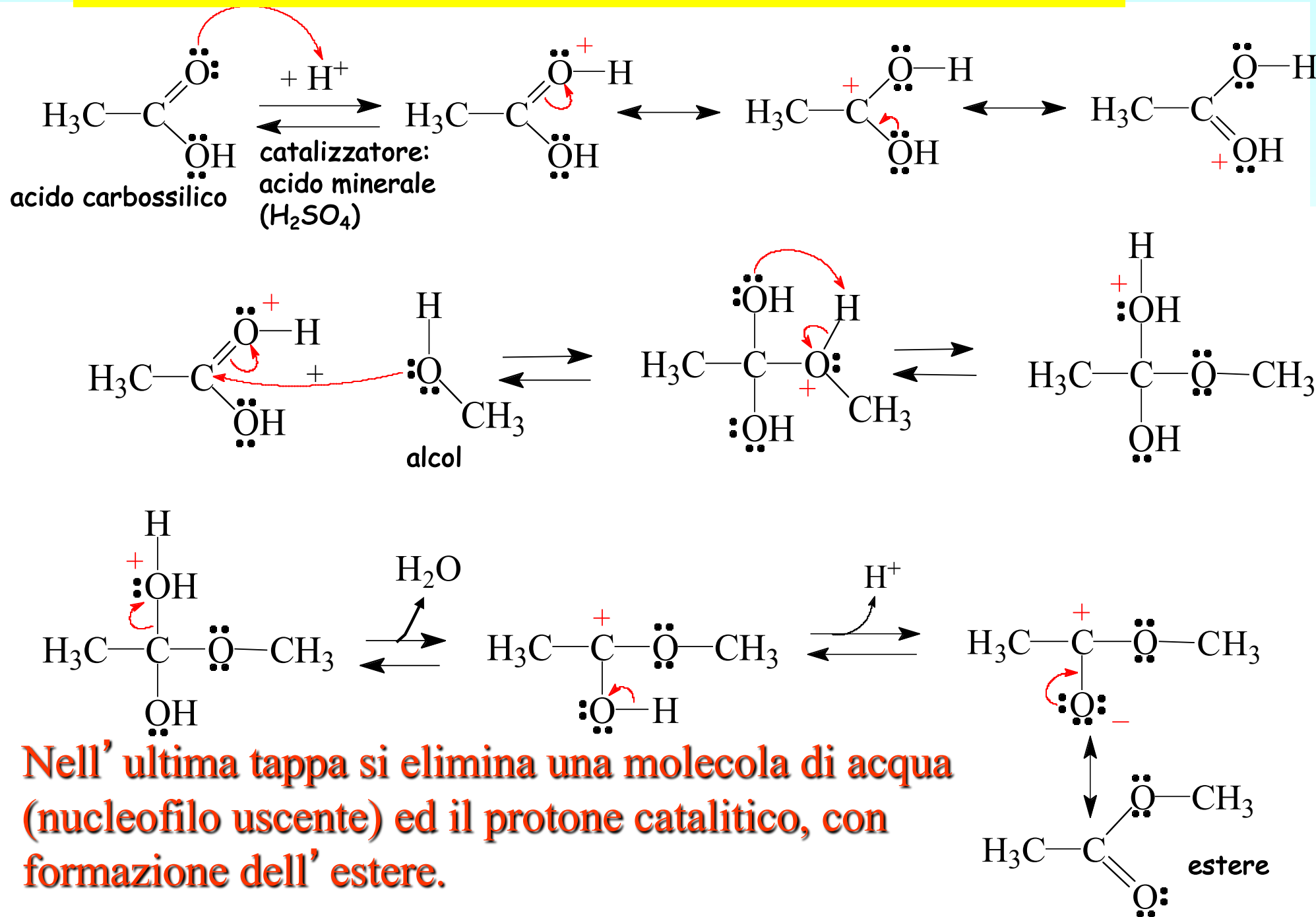


Ammidi

Per reazione di un acido carbossilico con un
alcol si ottiene un
ESTERE

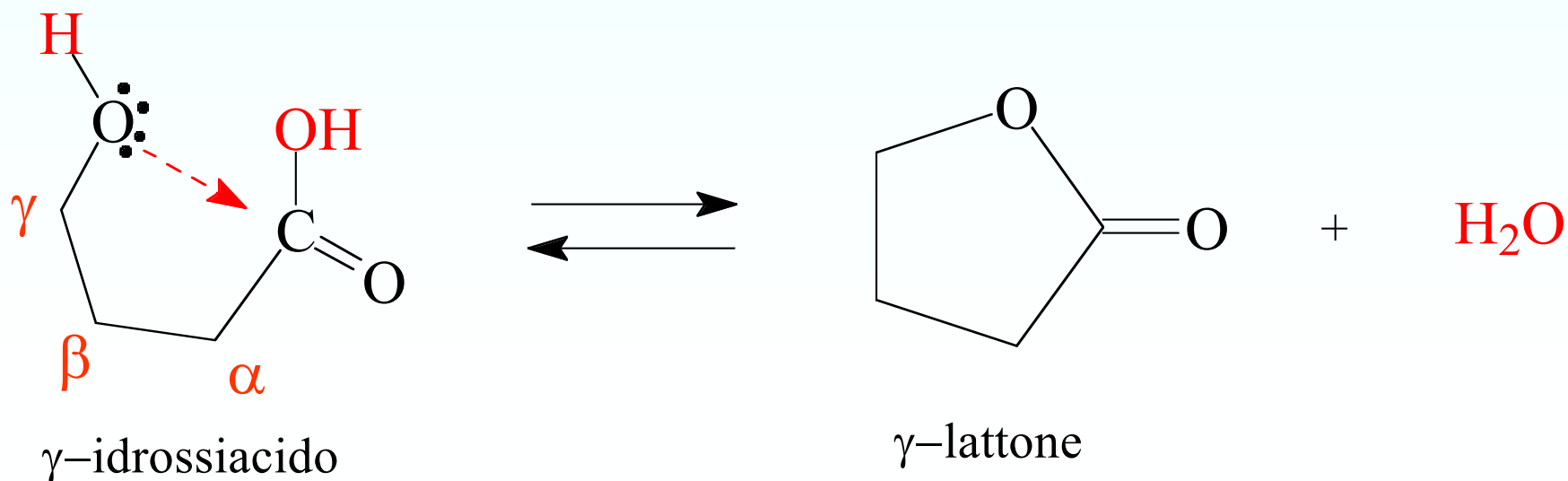
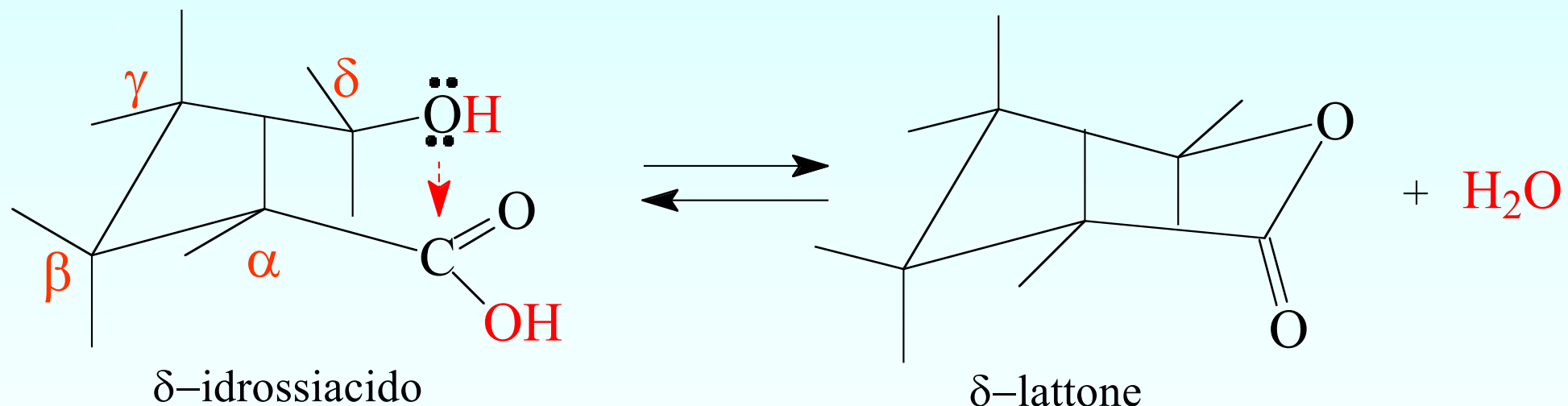


Reazione di esterificazione (condensazione con alcol)

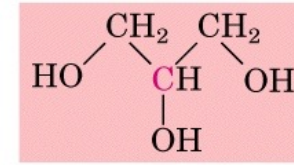


Nell' ultima tappa si elimina una molecola di acqua (nucleofilo uscente) ed il protone catalitico, con formazione dell' estere.

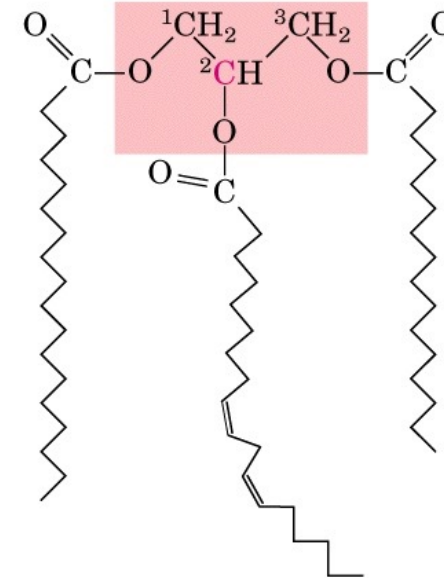
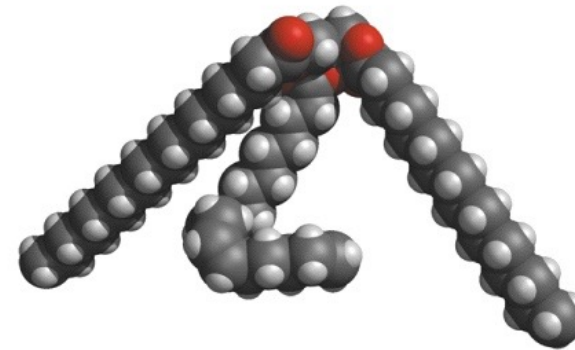
I composti ciclici che si formano per esterificazione interna dei γ - e dei δ -ossiacidi si chiamano **lattoni**



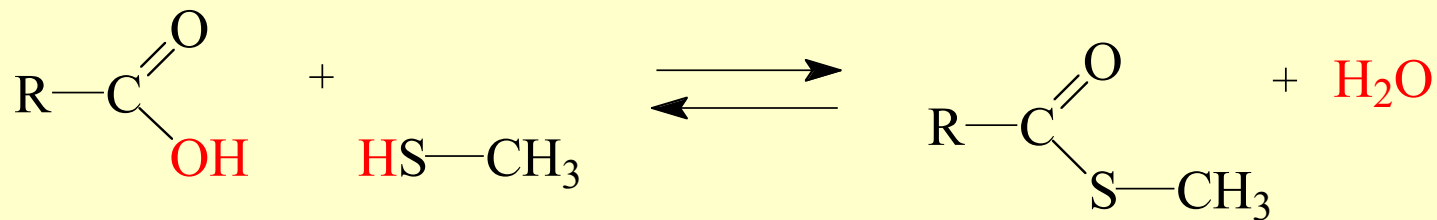
Un trigliceride, estere del glicerolo con tre acidi grassi (lipide).



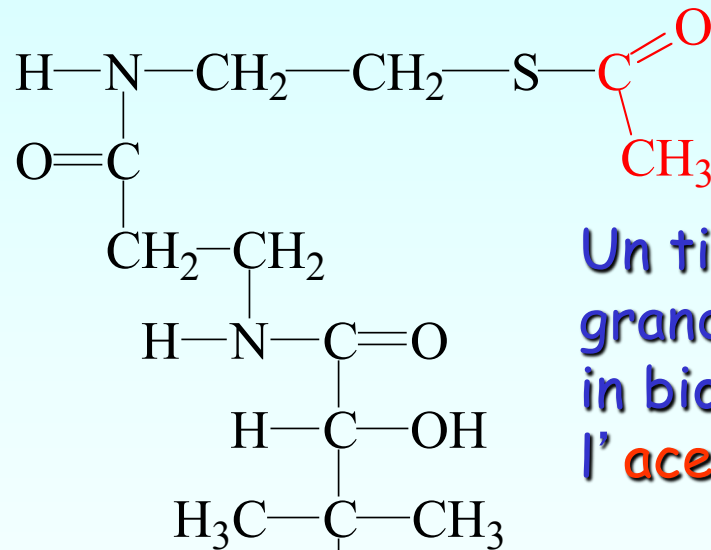
Glycerol



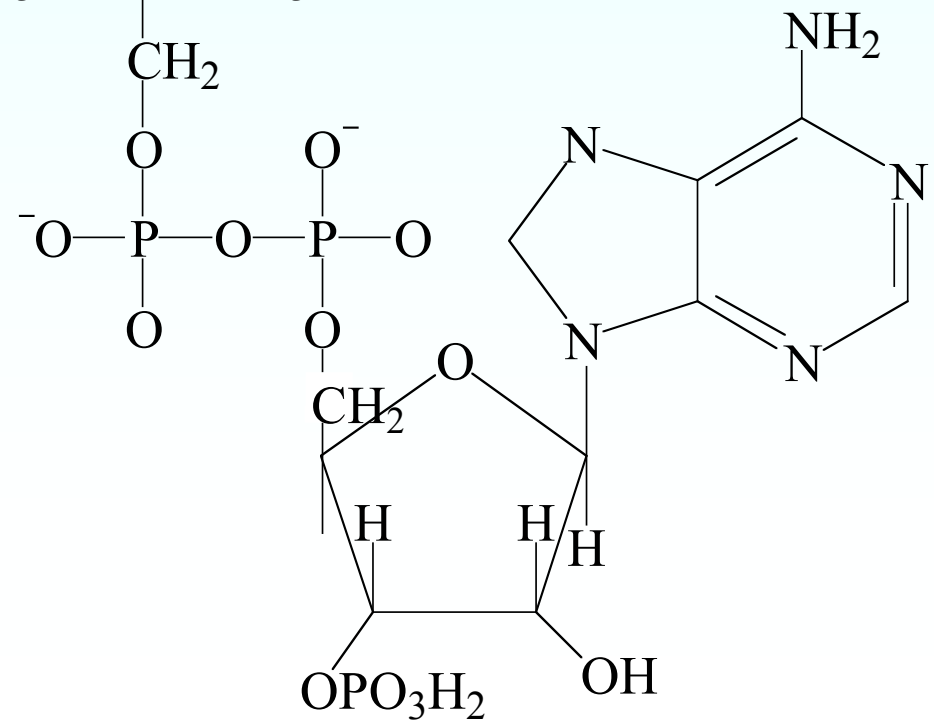
1-Stearoyl, 2-linoleoyl, 3-palmitoyl glycerol,
a mixed triacylglycerol



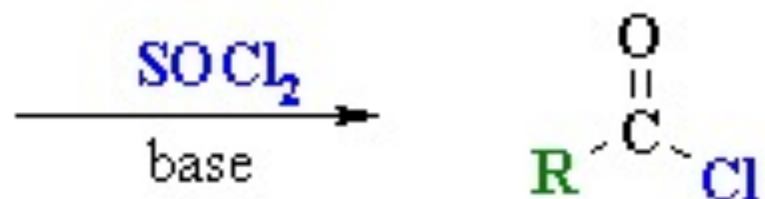
Per reazione di un acido carbossilico con un tiolo si forma un tioestere. La reazione decorre con lo stesso meccanismo della reazione di esterificazione di un acido carbossilico con un alcole.



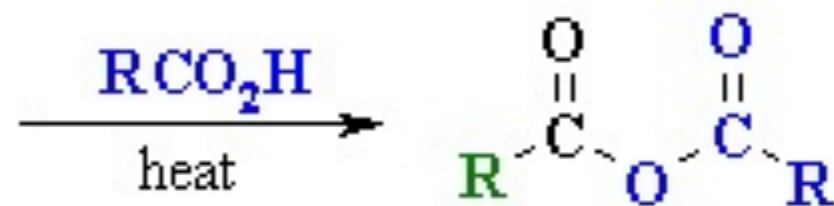
Un tioestere di grande importanza in biochimica è l'**acetil**coenzima A



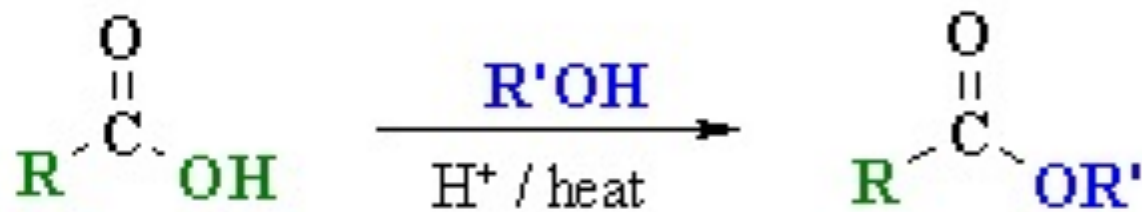
Principali reazioni di sostituzione nucleofila acilica del gruppo carbossilico



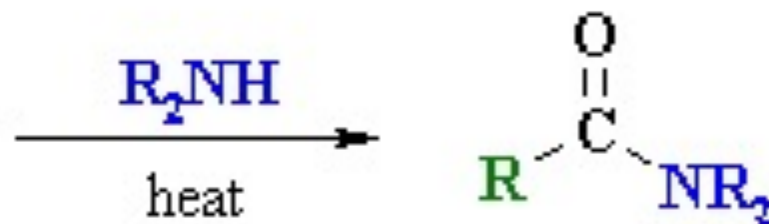
Cloruri acilici



Anidridi acide

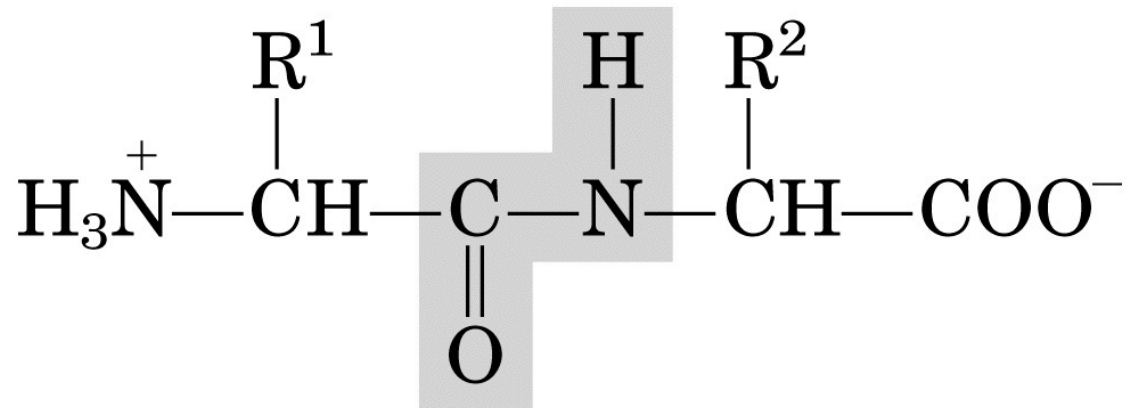
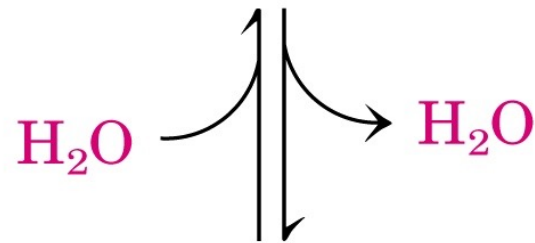
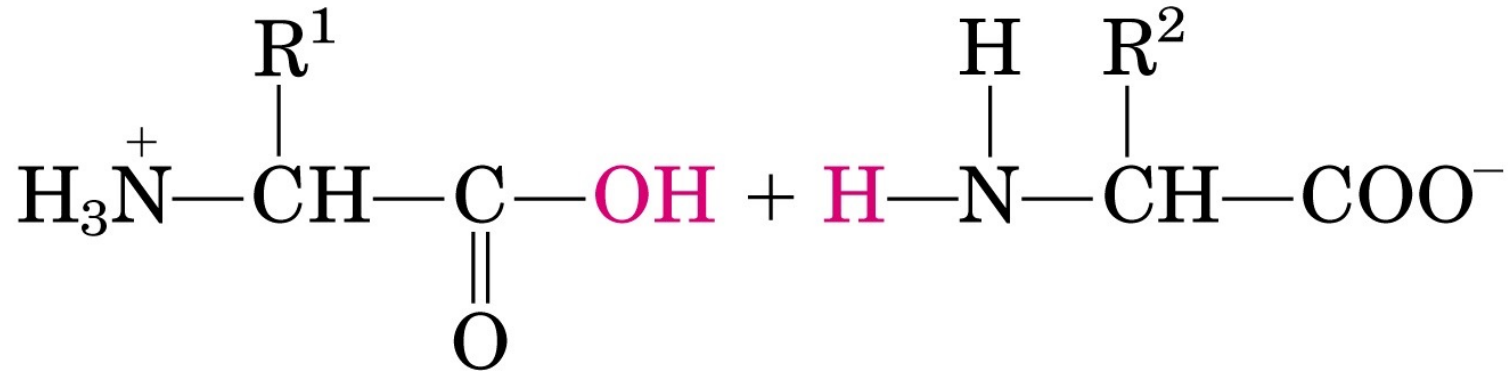


Esteri

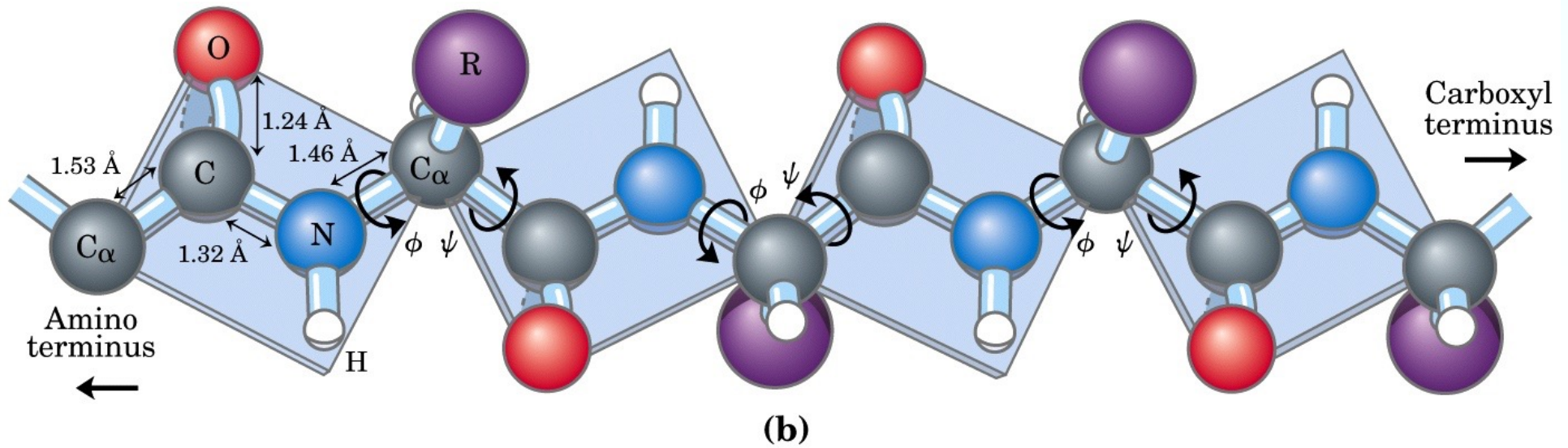
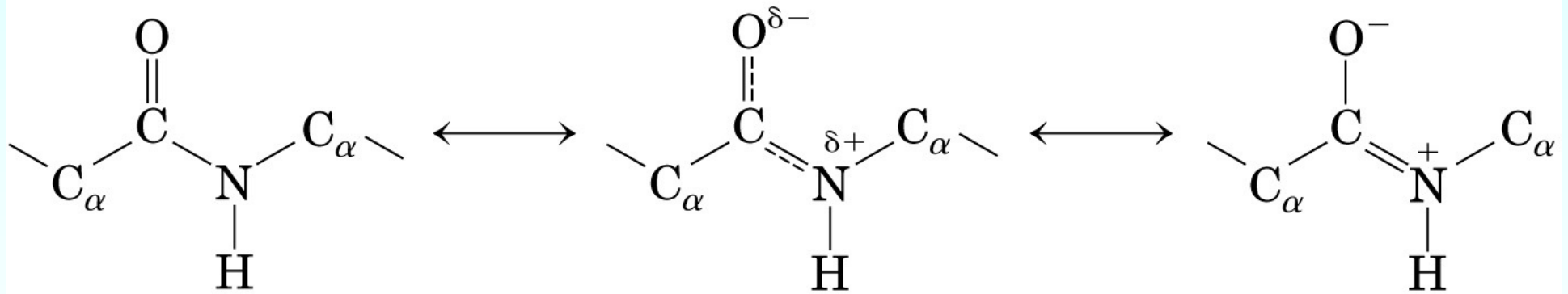


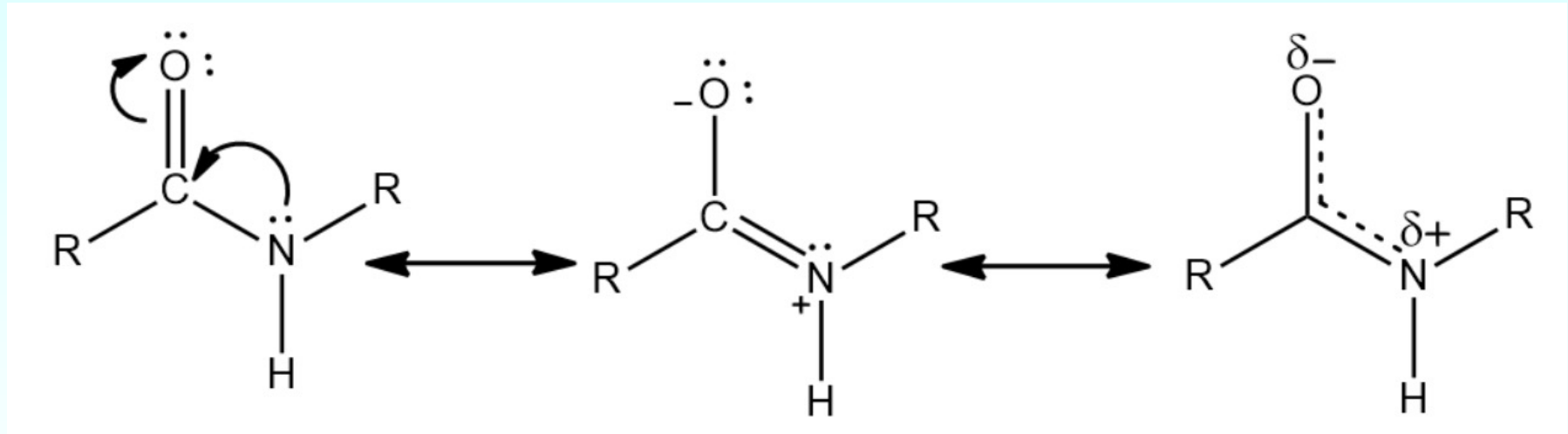
Ammidi

Reazione di condensazione con ammine: **AMMIDE**



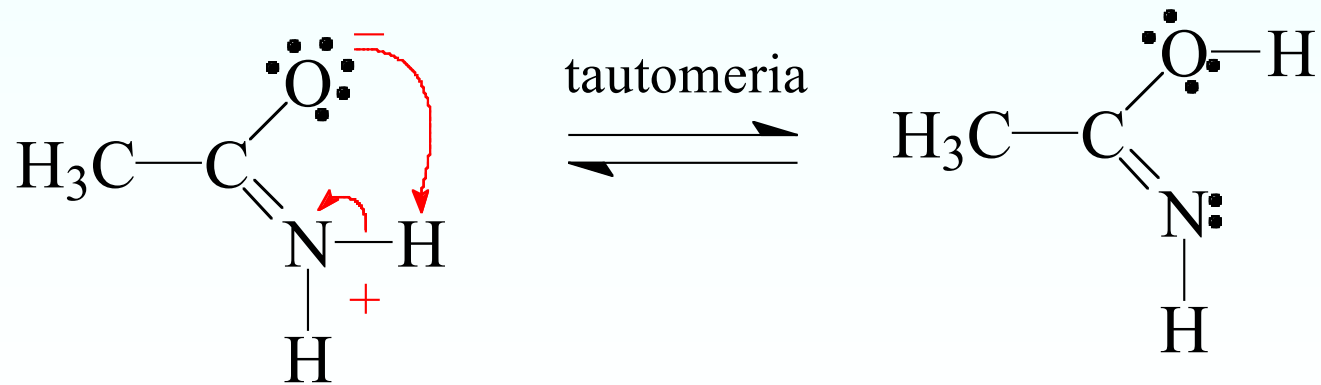
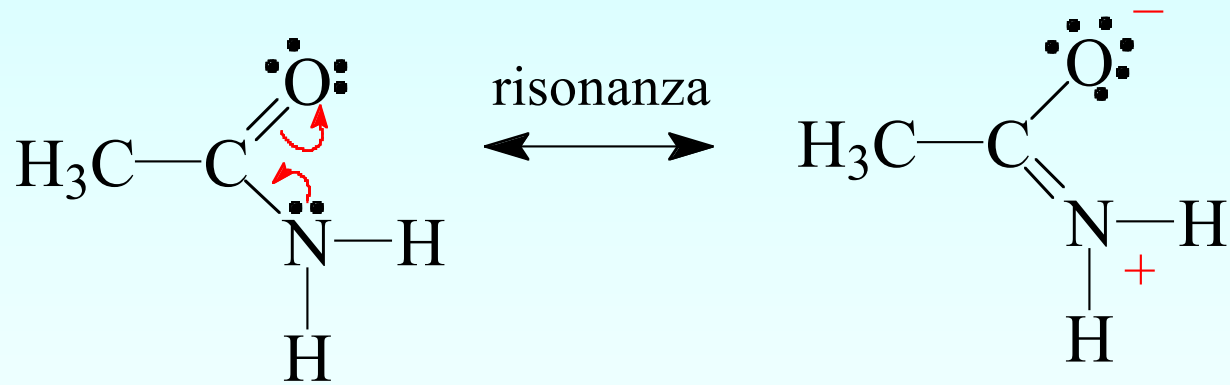
The carbonyl oxygen has a partial negative charge and the amide nitrogen a partial positive charge, setting up a small electric dipole.





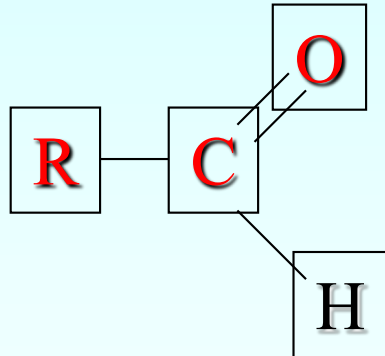
Stabilizzazione per risonanza del legame peptidico

acetammide



Composti contenenti il carbonile

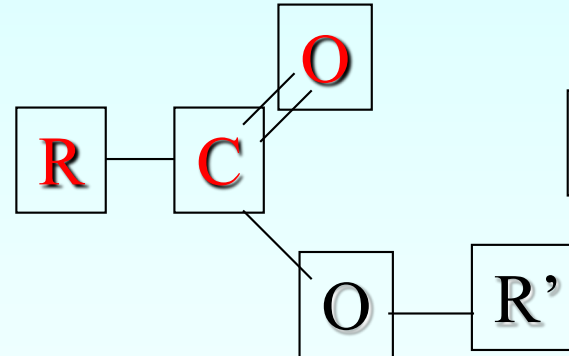
formula



famiglia

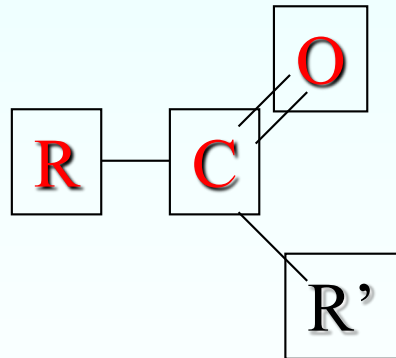
Aldeide

formula

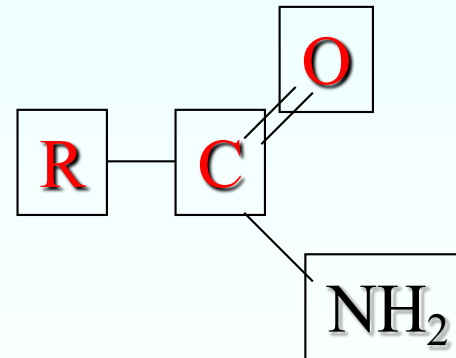


famiglia

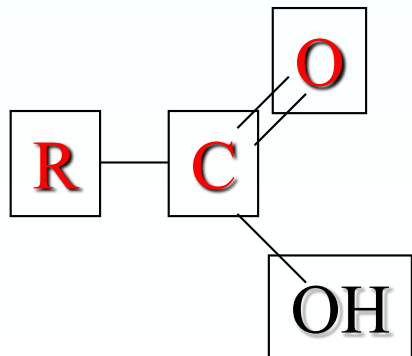
Estere



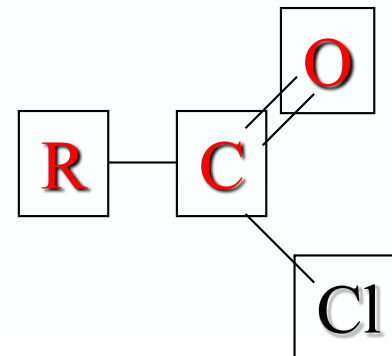
Chetone



Amide



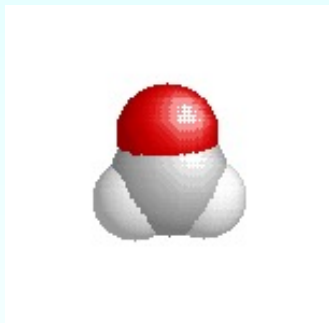
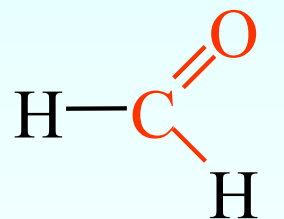
Acido
Carbossilico



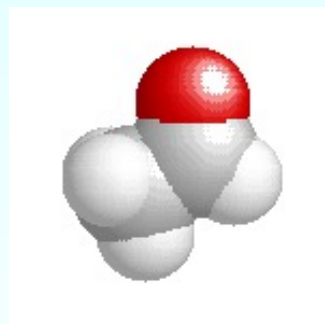
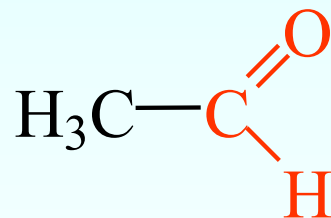
Cloruro Acilico

ALDEIDI

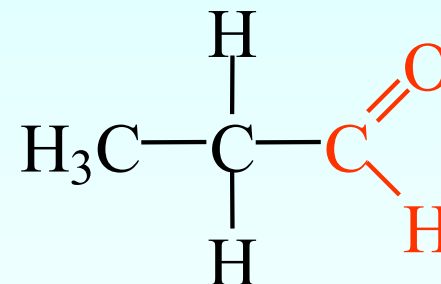
Il nome delle aldeidi si costruisce facendo seguire la desinenza **-ale** al nome dell'idrocarburo saturo ad ugual numero di atomi di carbonio.



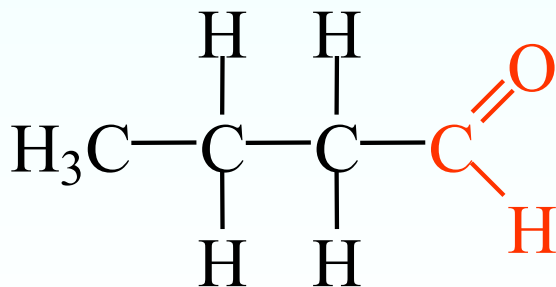
metanale
aldeide formica



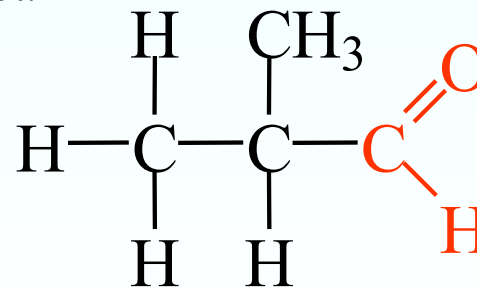
etanale
aldeide acetica



propanale
aldeide propionica



butanale
aldeide butirrica

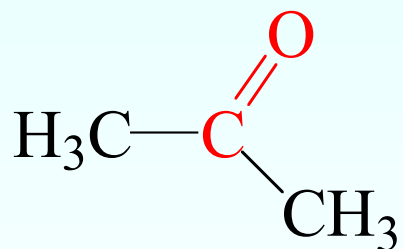


metilpropanale
aldeide metilpropionica

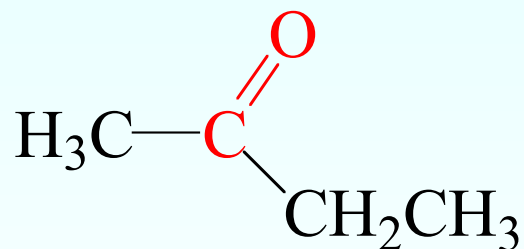
La vecchia nomenclatura (ancora in uso) è riportata *in corsivo* sotto la nomenclatura IUPAC.

CHETONI

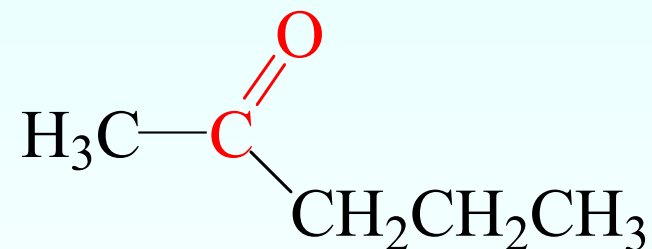
Per i **chetoni** il nome si costruisce facendo seguire la desinenza **-one** al nome dell' idrocarburo saturo ad ugual numero di atomi di carbonio.



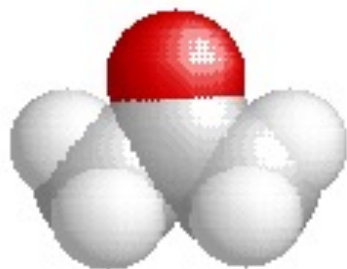
Propan**one**
(acetone)



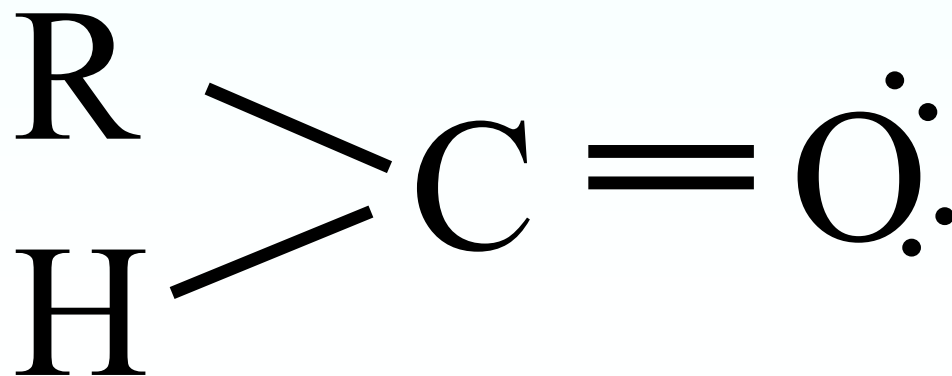
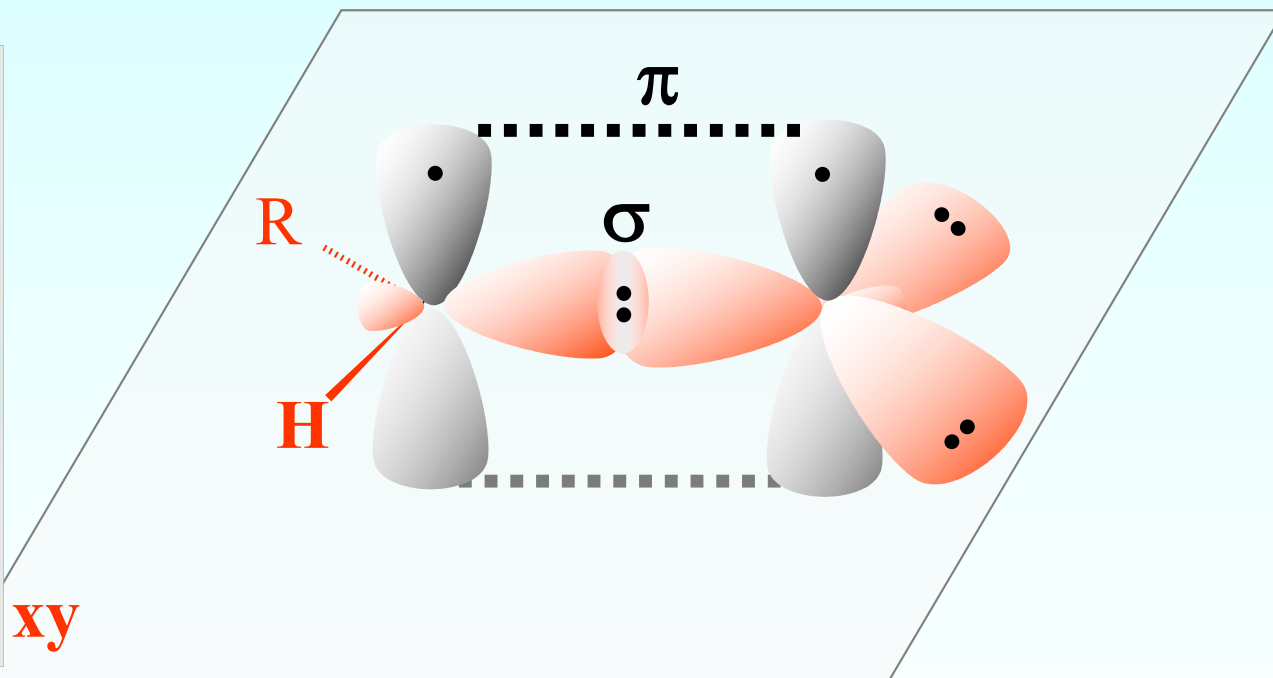
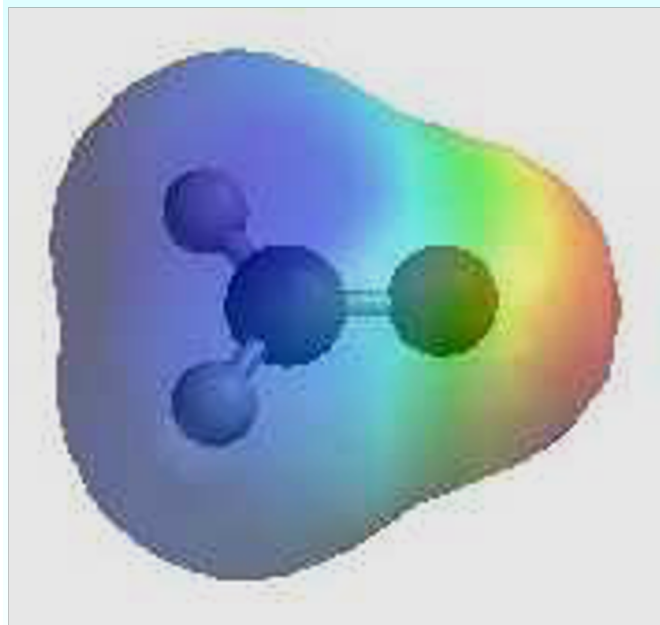
butan**one**



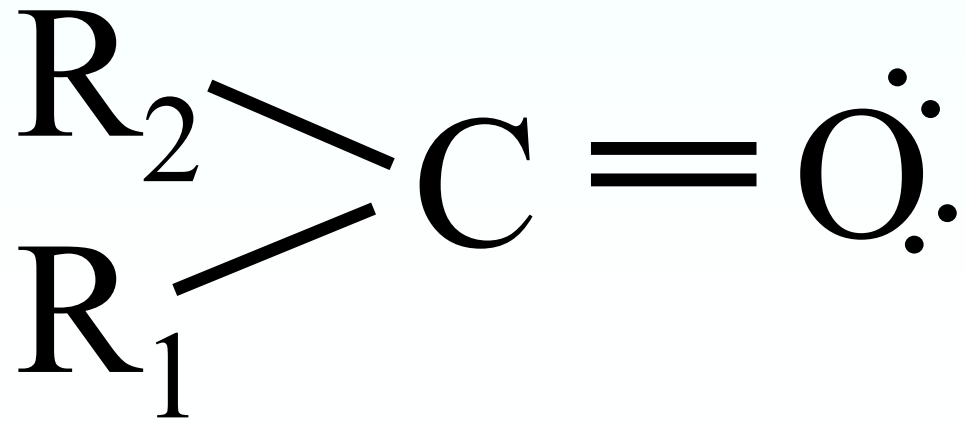
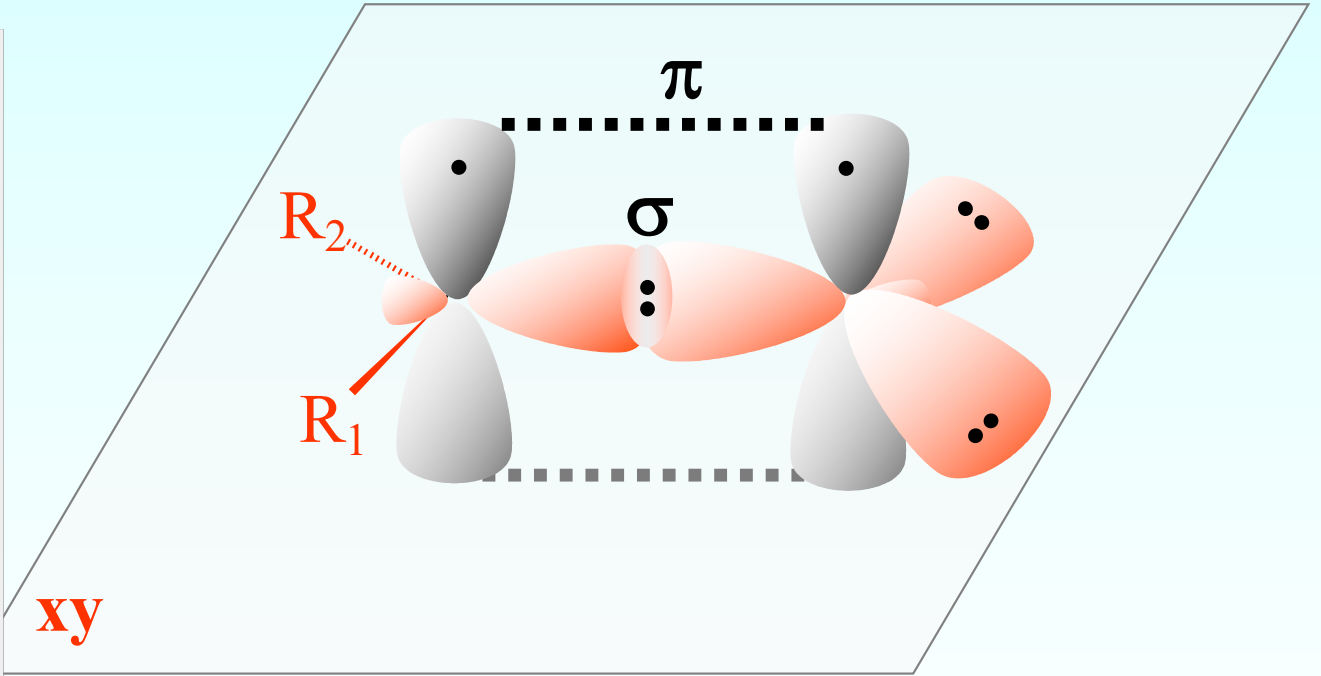
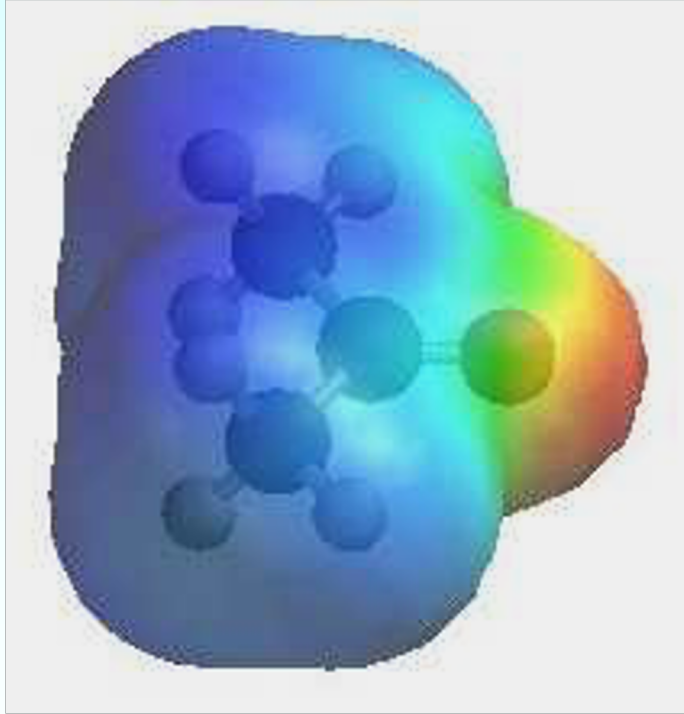
2-pentan**one**

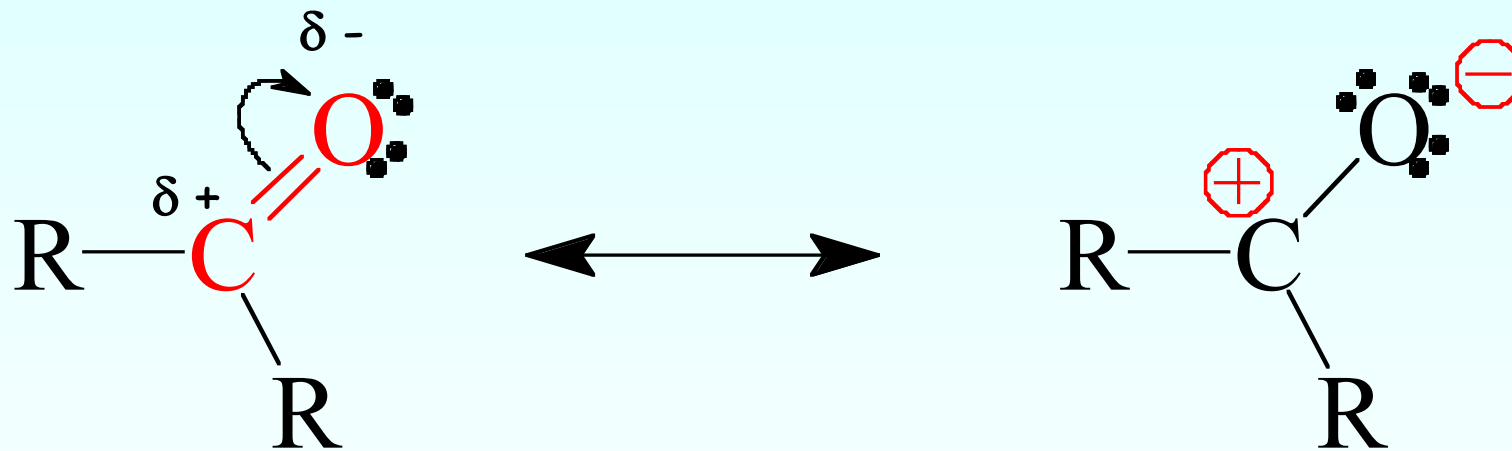


Aldeide: contiene un carbonio carbonilico >C=O



Chetone: contiene un carbonio carbonilico >C=O





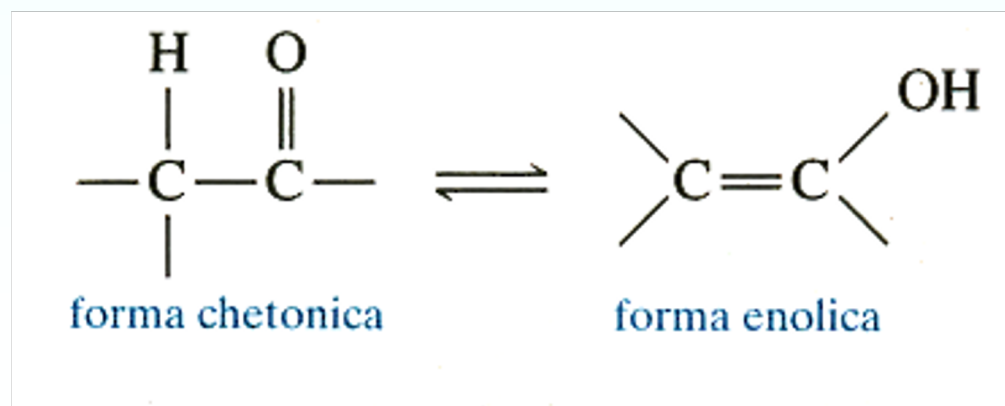
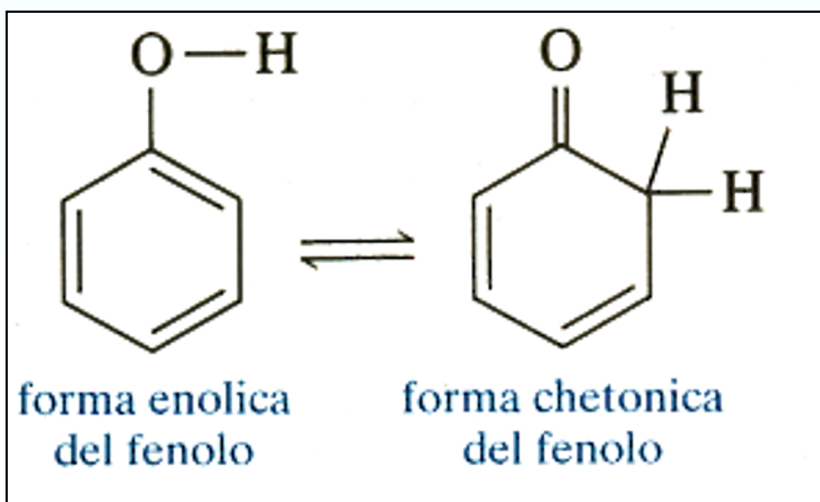
Risonanza fra due forme limite

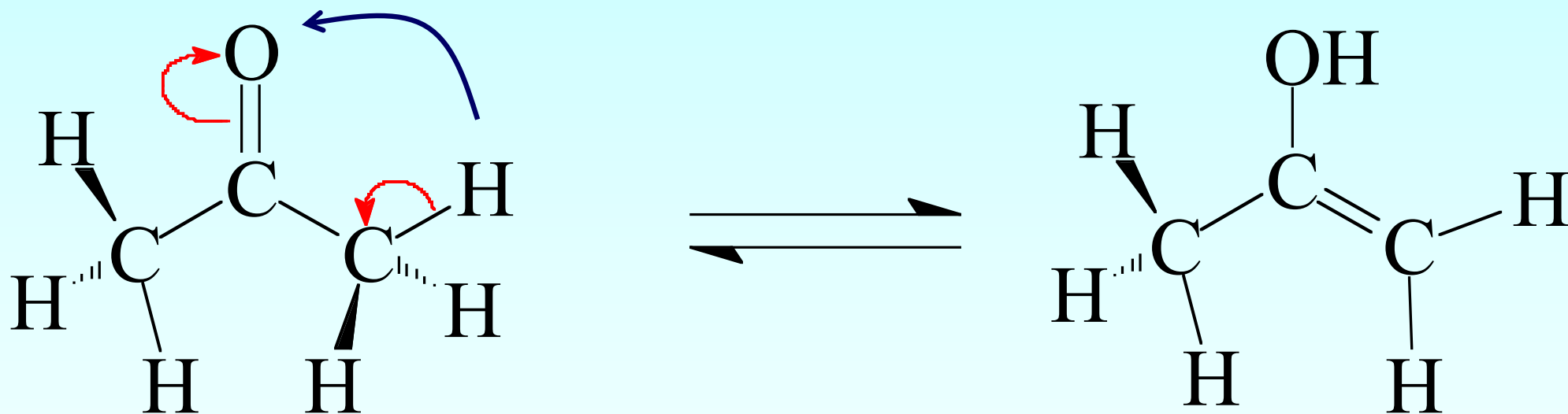
Tautomeria cheto-enolica

Aldeidi e chetoni possono esistere all'equilibrio nelle due forme chetonica ed enolica, che differiscono per la posizione di un protone e per un doppio legame.

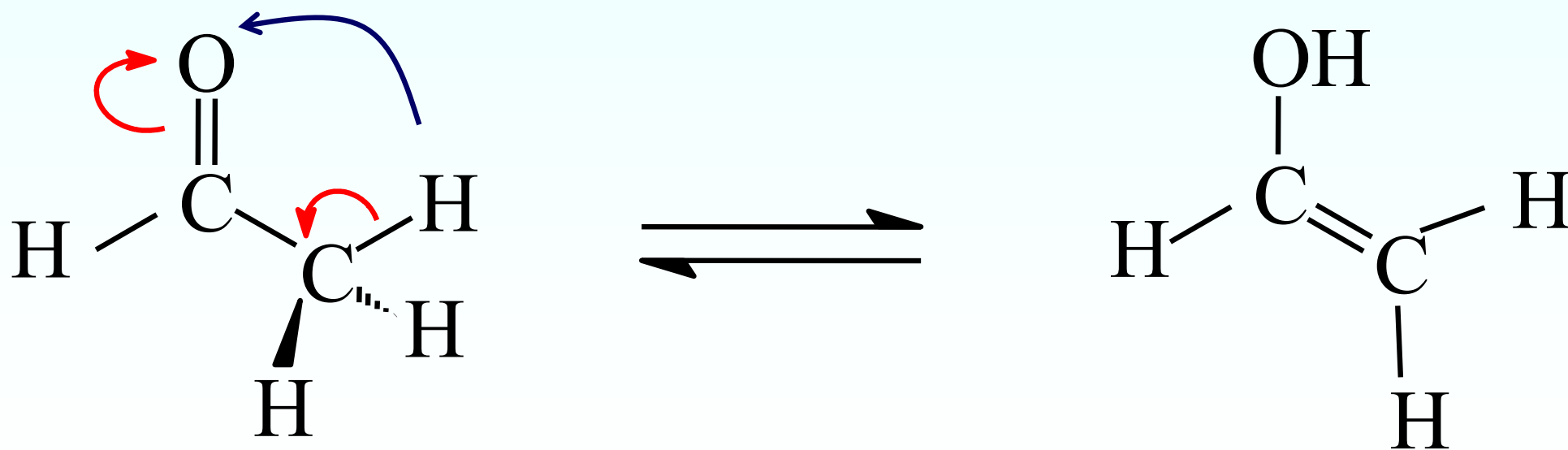
Questa isomeria si chiama **tautomeria**, le forme vengono dette tautomeri e sono due particolari isomeri di struttura che si pongono in equilibrio tra loro.

Un composto carbonilico, per poter esistere in forma enolica, deve avere un atomo di idrogeno legato all'atomo di carbonio adiacente al carbonile (carbonio α).



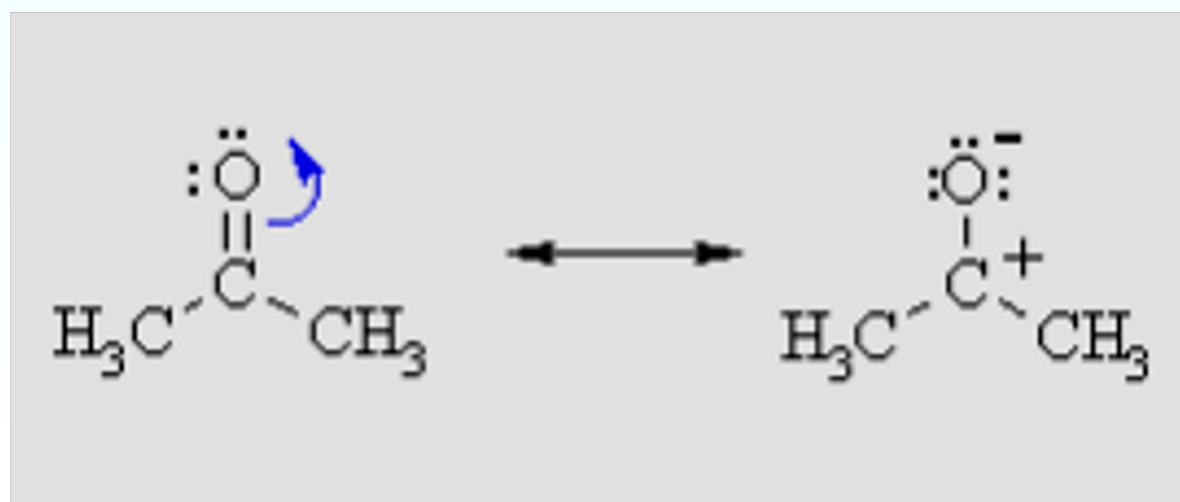
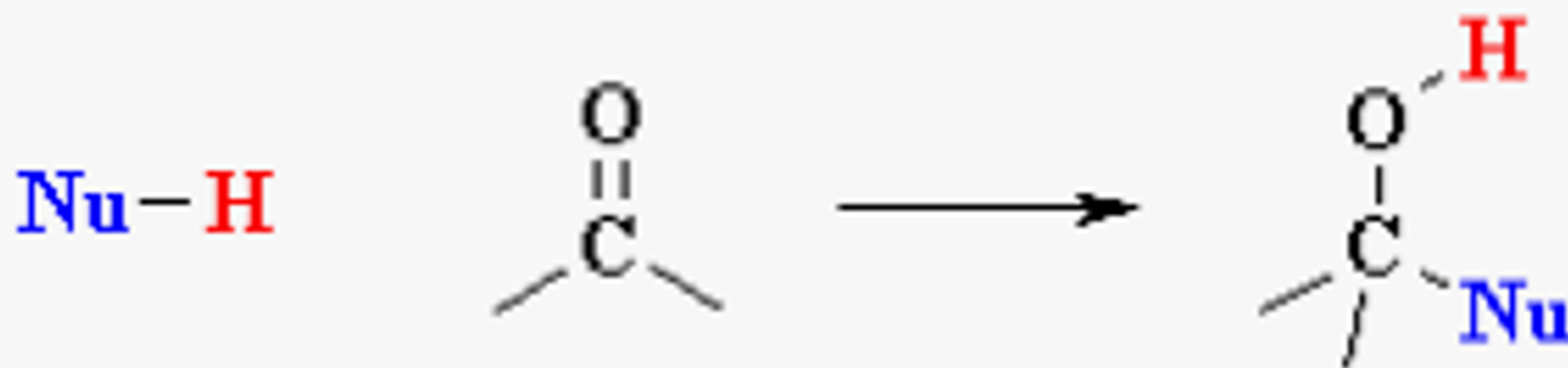


Tautomeria cheto-enolica

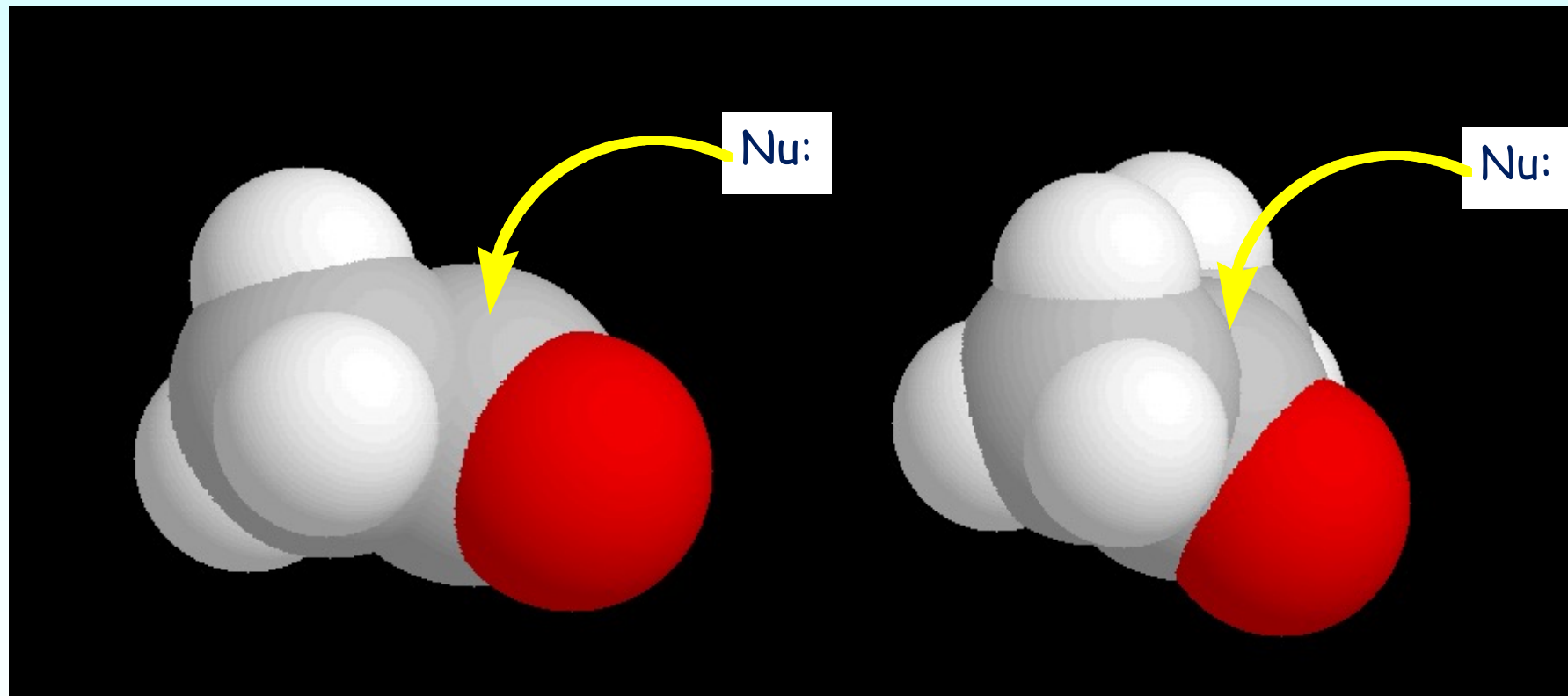


Movimento concertato di elettroni e protoni intramolecolare

Reattività del gruppo carbonilico: addizione nucleofila

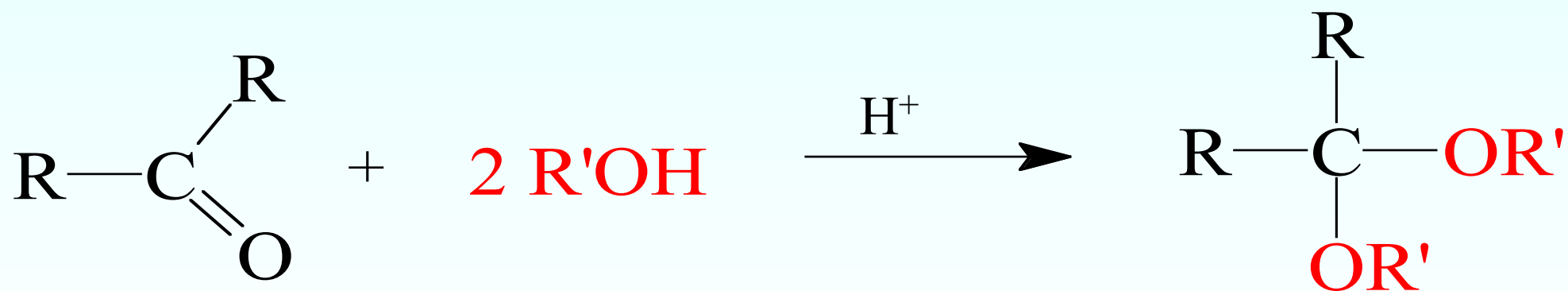
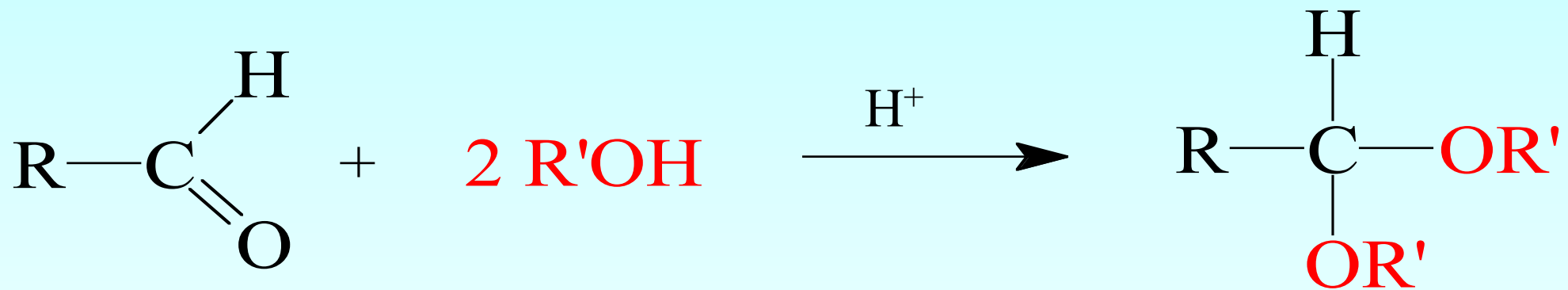


Più reattiva un aldeide o un chetone?

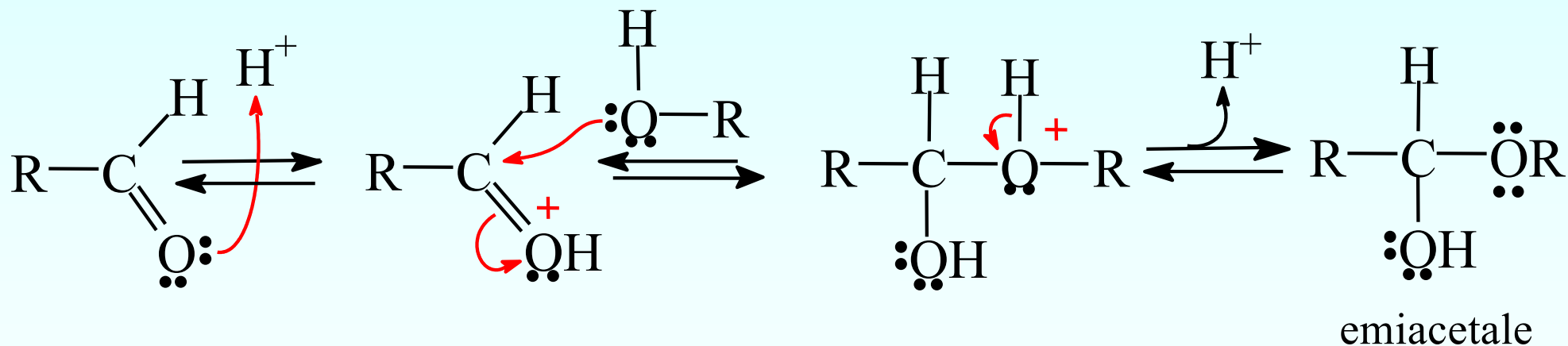


Le aldeidi sono più reattive perché nei chetoni i sostituenti alchilici sono gruppi donatori che diminuiscono la parziale carica positiva sul carbonio carbonilico.

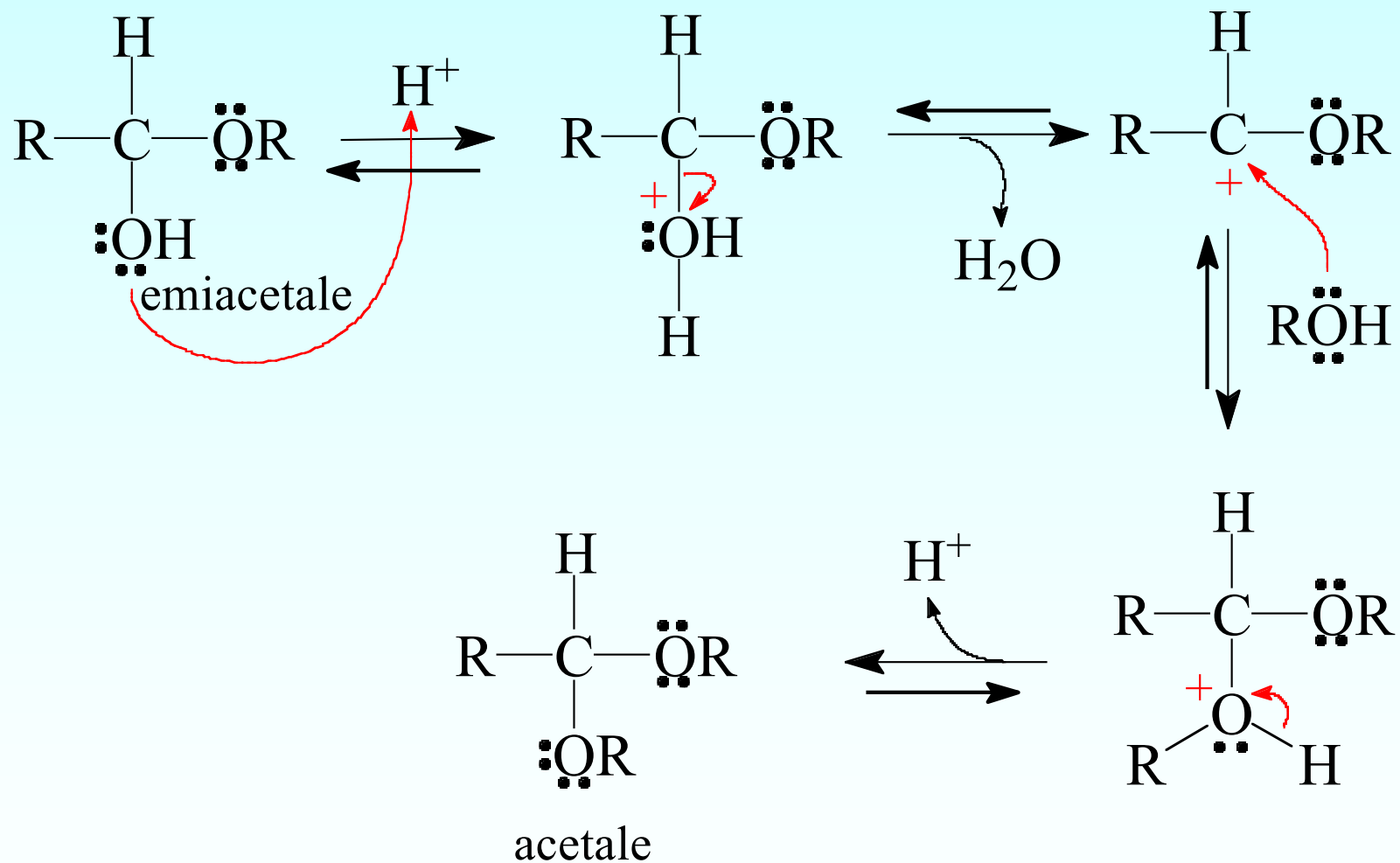
La minore reattività dei chetoni deriva anche da un maggior ingombro sterico.



La reazione dei composti carbonilici con gli alcoli, nel rapporto stechiometrico di 1:2, porta alla formazione degli acetali. Il meccanismo della reazione è il seguente :

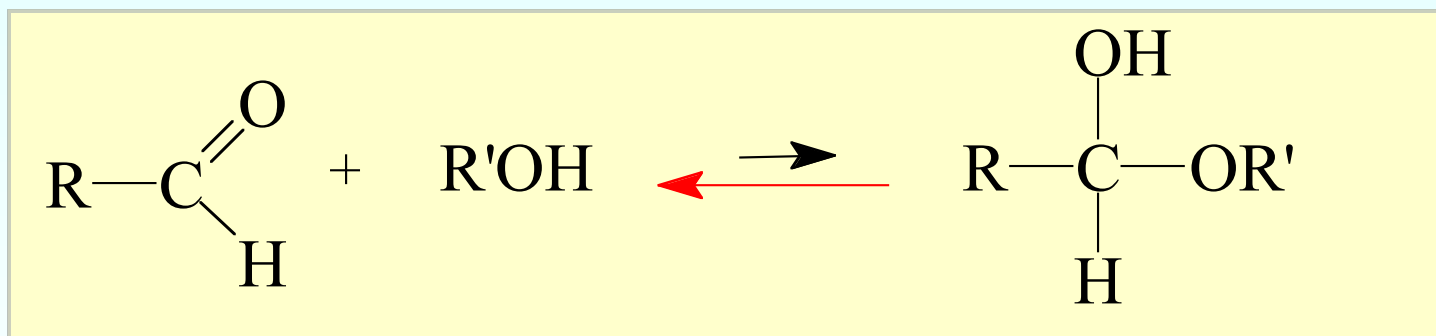


L'aggiunta nucleofila di una molecola di alcole ad un' aldeide o ad un chetone porta alla formazione di un emiacetale (o emichetale).



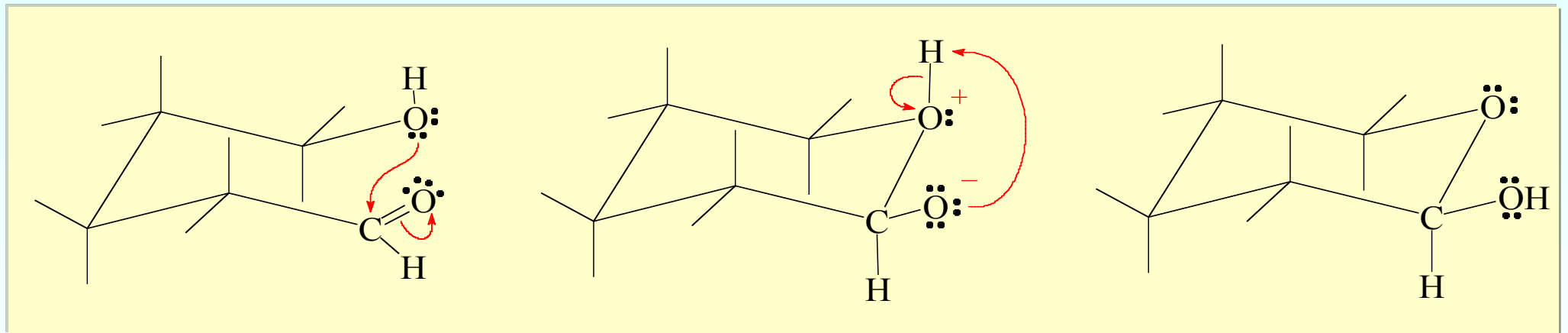
Dalla reazione dell' emiacetale con una seconda molecola di alcole si ottiene un acetale, con meccanismo di sostituzione nucleofila.

L'equilibrio della reazione di formazione dell'emiacetale è quasi completamente spostato a sinistra.

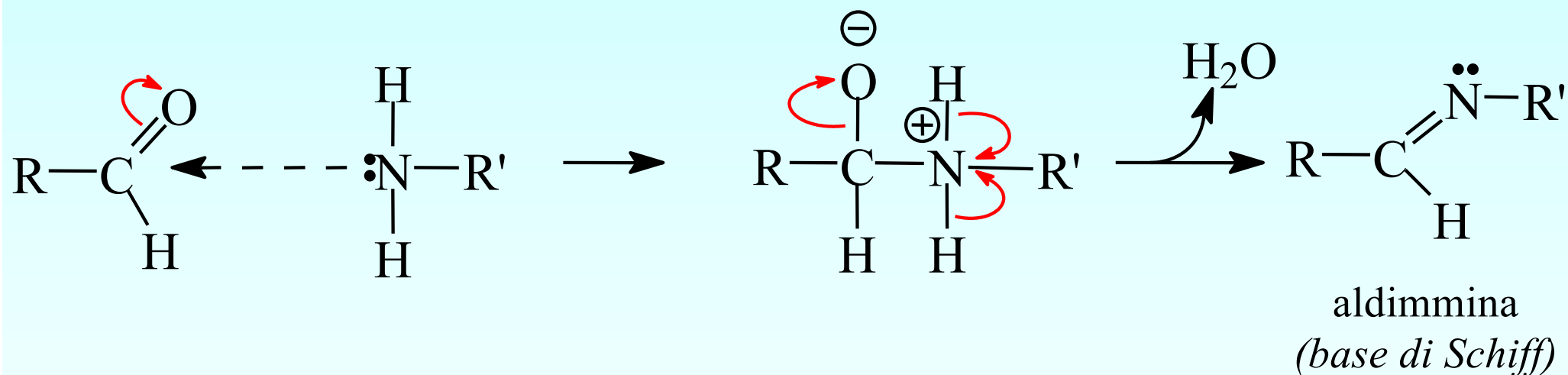


In assenza di un catalizzatore acido non si può verificare la reazione dell'emiacetale con la seconda molecola di alcole, che è una sostituzione nucleofila e quindi non si forma l'acetale.

Le γ - e le δ -ossialdeidi possono invece formare emiacetali ciclici stabili



Come osservato nei saccaridi.



Le ammine primarie agiscono da nucleofili nei confronti dei composti carbonilici.

L'allontanamento di una molecola di acqua dall'intermedio della reazione porta alla formazione di una **base di Schiff** (Gruppo $-\text{C}=\text{N}-$).

Le ammine secondarie e terziarie non possono dare questa reazione.