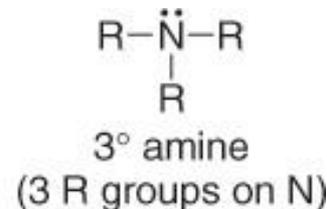
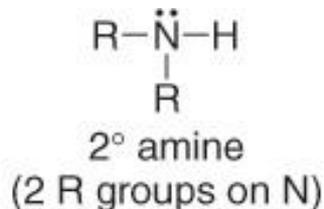
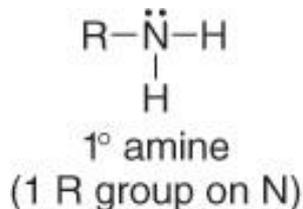


Ammine

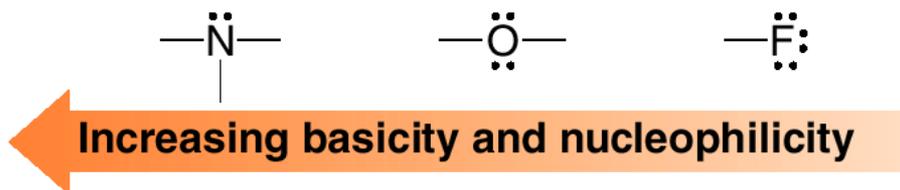
Introduzione

- Le ammine sono composti organici contenenti azoto, formate sostituendo uno o più atomi di idrogeno dell'ammoniaca (NH_3) con gruppi alchilici o arilici.
- **Le ammine sono classificate come 1°, 2°, or 3° in funzione del numero di gruppi alchilici legati all'atomo di azoto.**
- Le ammine sono basi più forti e nucleofili migliori di altri composti organici neutri.



Considerazioni generali

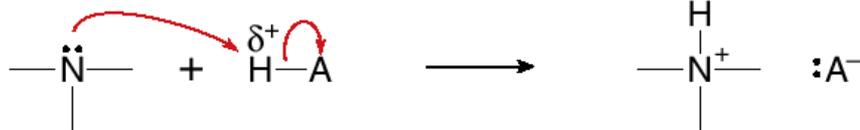
- La chimica delle ammine è caratterizzata dalla presenza di un doppietto elettronico non di legame sull'azoto.
- Solo tre elementi del secondo periodo della tavola periodica hanno coppie di elettroni non di legame nei composti organici neutri: **azoto, ossigeno e fluoro**. Poichè la basicità e la nucleofilicità diminuiscono lungo il periodo, **l'azoto è il più basico e il più nucleofilo**.



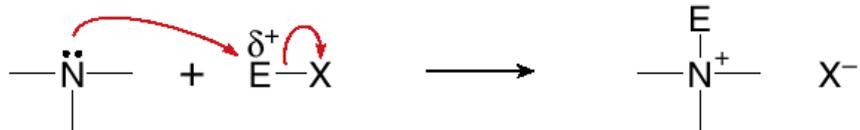
- Amines are stronger bases and nucleophiles than other neutral organic compounds.

- Come nell'ammoniaca, l'azoto dell'ammina ha un doppietto elettronico di non legame, che la rende sia una base che un nucleofilo.
- **Come risultato, le ammine reagiscono con elettrofili per formare sali di ammonio quaternari**—composti nei quali l'azoto forma quattro legami.

Reaction as a base



Reaction as a nucleophile



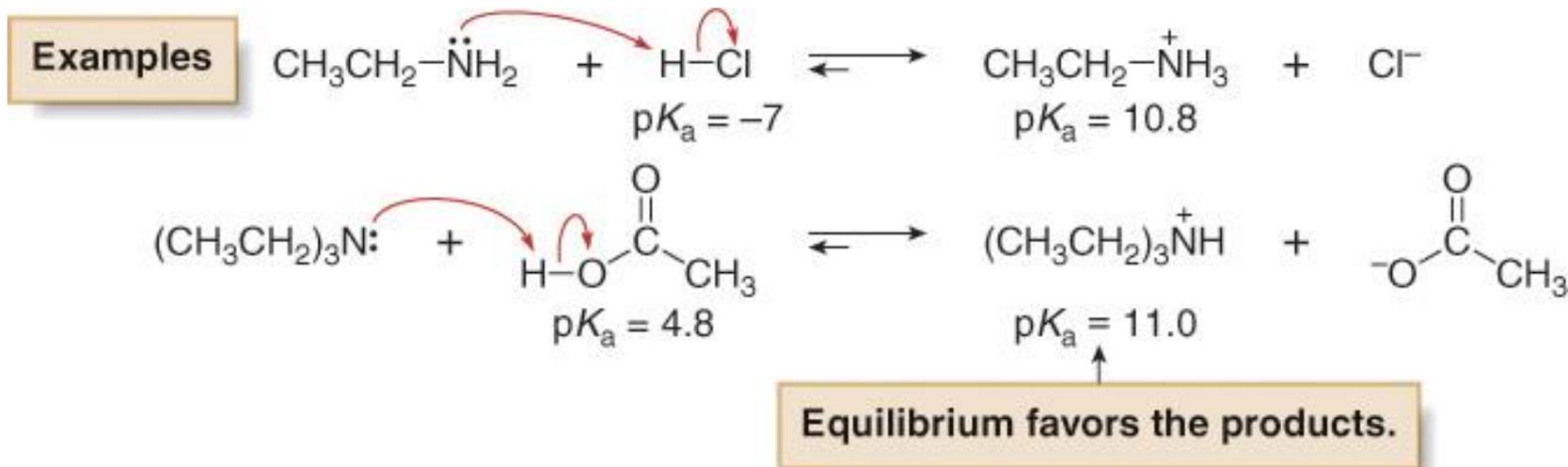
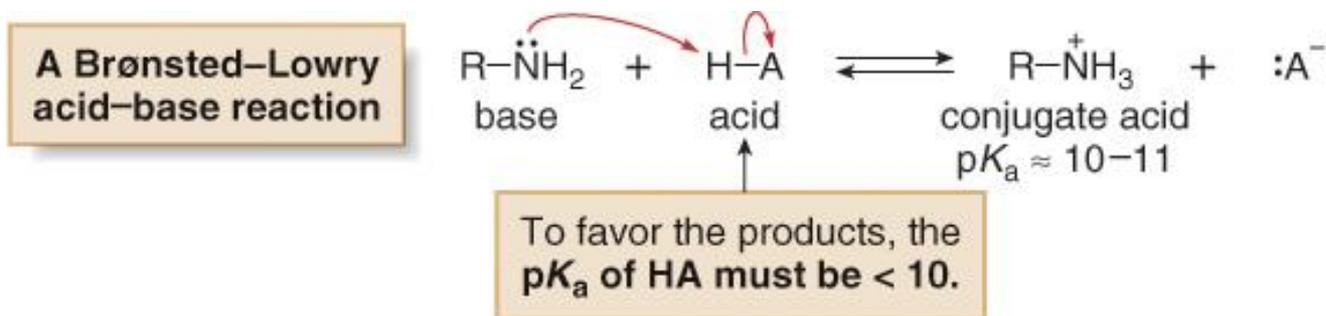
E = an electrophilic site

quaternary ammonium salt

- The chemistry of amines is dominated by the nonbonded electron pair on the nitrogen atom.

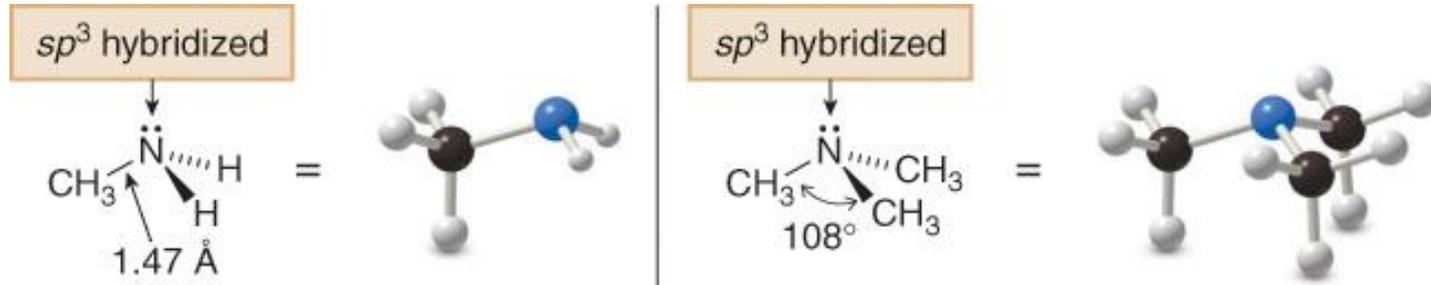
Ammine che reagiscono come basi

- Ricordare che le ammine reagiscono come basi con molti composti organici ed acidi inorganici.



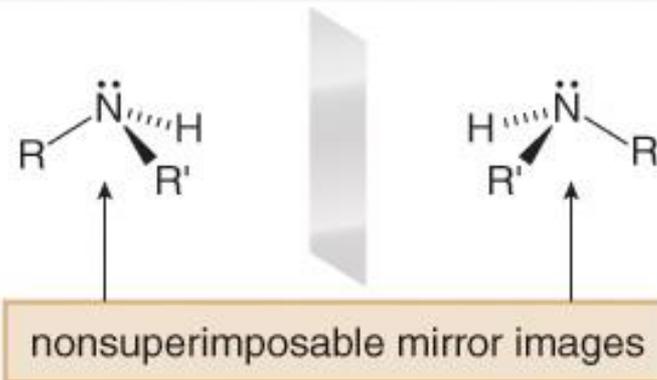
Struttura e legami

- L'atomo di azoto di un'ammina è ibridato sp^3 con struttura piramidale trigonale, con angoli di legame approssimativamente di 109.5° .

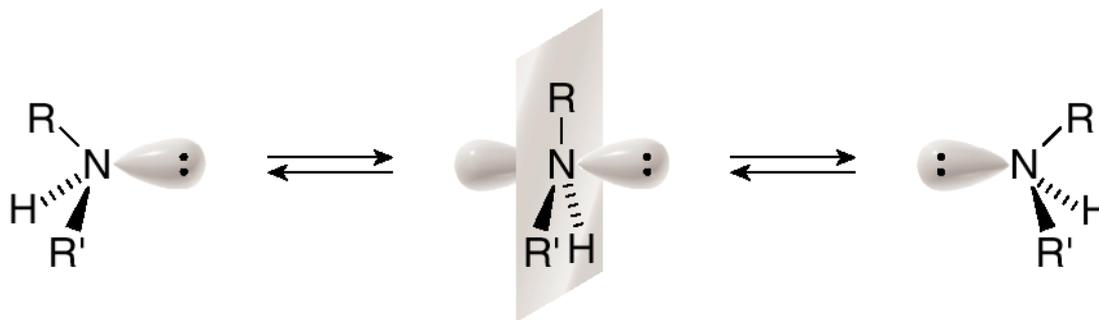


- Dal momento che l'azoto di un'ammina ha attorno quattro gruppi differenti, è tecnicamente un centro stereogenico.

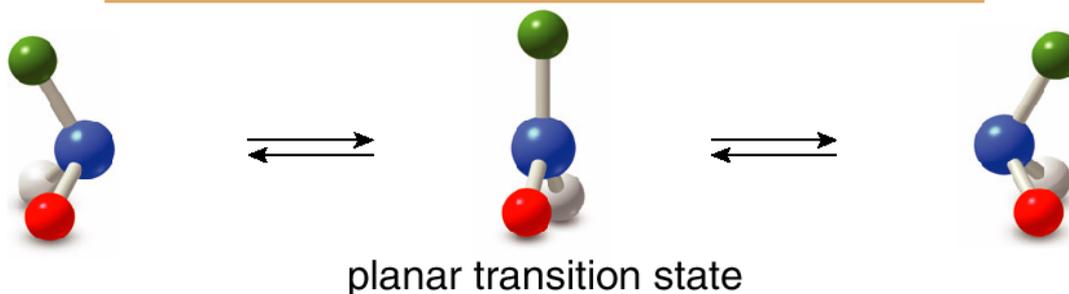
An amine with four different groups around N



- **Comunque, la chiralità dell'azoto amminico può essere ignorata perchè i due enantiomeri interconvertono velocemente passando attraverso uno stato di transizione trigonale planare (achirale).**



The two mirror images are interconverted.



- **D'altra parte, la chiralità di un sale di ammonio quaternario con quattro gruppi differenti non può essere ignorata.** Poiché non ci sono doppietti elettronici di non legame sull'atomo di azoto, l'interconversione non può avere luogo, e l'atomo N si comporta come un atomo di carbonio legato a quattro gruppi diversi.

Two enantiomers of a quaternary ammonium salt



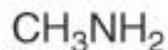
- The N atom of a quaternary ammonium salt is a stereogenic center when N is surrounded by four different groups.

Nomenclatura

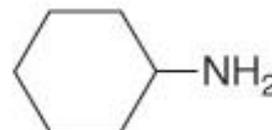
Ammine primarie

- Le ammine 1° sono chiamate usando sia i nomi sistematici sia i nomi comuni.
- **Per assegnare il nome sistematico, cercare la catena carboniosa più lunga legata all'azoto amminico, e sostituire il suffisso -o dell'alcano corrispondente con il suffisso -*ammina*. Quindi usare le normali regole della nomenclatura per numerare la catena ed introdurre i sostituenti.**
- Per assegnare il nome comune, usare il nome del gruppo alchilico legato all'atomo di azoto e aggiungere la parola ammina, formando un'unica parola.

Examples



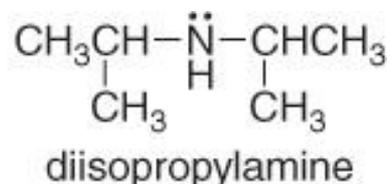
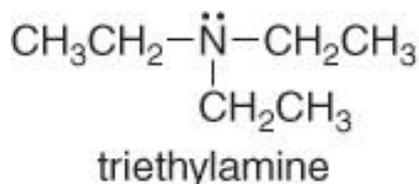
Systematic name: **methanamine**
Common name: **methylamine**



Systematic name: **cyclohexanamine**
Common name: **cyclohexylamine**

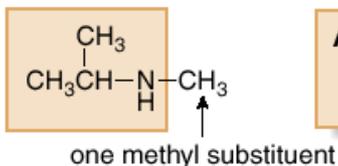
Ammine secondarie e terziarie

- Le ammine secondarie e terziarie che hanno gruppi alchilici identici vengono definite con il prefisso di- o tri- seguito dal nome dell'ammina primaria.



- Le ammine secondarie e 3° che hanno gruppi alchilici di più tipi vengono definite ammine primarie *N*-sostituite:

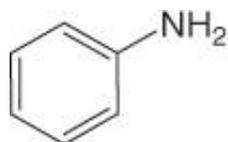
Name the other groups on the N atom as alkyl groups, alphabetize the names, and put the prefix *N*- before the name.



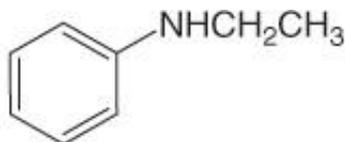
Answer: *N*-methylisopropylamine (common name)
or
N-methyl-2-propanamine (systematic name)

Ammine aromatiche

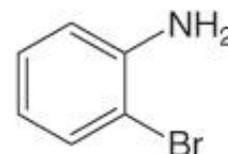
- Alle ammine aromatiche si attribuisce il nome come derivati dell'anilina.



aniline

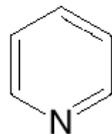


N-ethylaniline

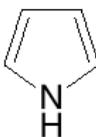


o-bromoaniline

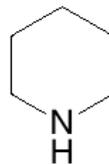
- Esistono molti eterociclici contenenti azoto, ognuno con un nome diverso. L'atomo di azoto occupa sempre la posizione "1".



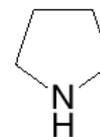
pyridine



pyrrole

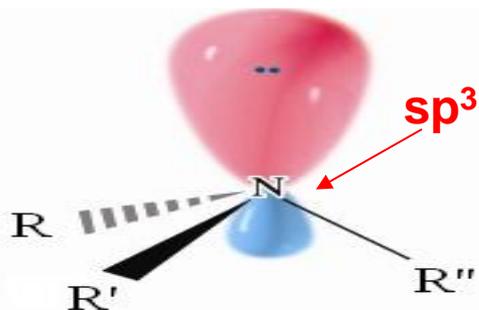


piperidine



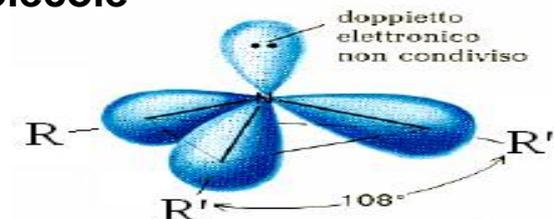
pyrrolidine

Basicità



R, R', R'' = alchile o H

Nelle ammine alifatiche lo stato di ibridazione dell'atomo di azoto è sp^3 . Il doppietto elettronico di non legame è localizzato in uno dei 4 orbitali sp^3 , ed è quello che conferisce la basicità a queste molecole



Le **ammine alifatiche** sono **basi deboli** ed in acqua reagiscono in quantità moderata protonandosi e rendendo in tal modo basica la soluzione (formazione di ioni OH^-).

$$K_b = \frac{[\text{R}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3] [\text{OH}^-]}{[\text{R}-\text{NH}_2]} \quad K_b \cong 10^{-5} \quad \text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a$$

Rispetto all'ammoniaca **le ammine alifatiche sono più basiche** a causa dell'**effetto induttivo +I** esercitato dai gruppi alchilici.

Per tale motivo le ammine secondarie **sono più basiche delle primarie**. Tuttavia le ammine terziarie **risultano leggermente meno basiche delle secondarie e a volte anche delle primarie**.

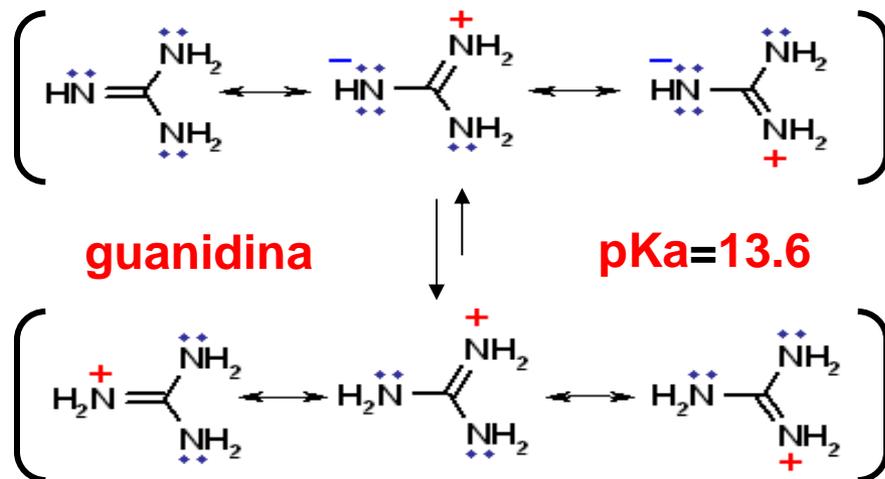
I fattori che influenzano la basicità delle ammine sono :

1) La **solvatazione**: aumentando il numero di gruppi alchilici, la solvatazione dello ione (l'ammina protonata) diminuisce (e con essa la stabilizzazione dell'acido coniugato). Questo giustifica la minore basicità evidenziata dalle ammine 3° in acqua. Tuttavia in fase gas l'ordine di basicità torna ad essere $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$.

2) L'**ibridazione dell'azoto**: un lone pair in un orbitale a più alta energia è più basico: $Nsp^3 > Nsp^2 > Nsp$

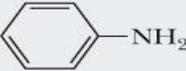
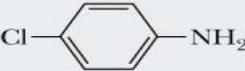
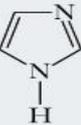
3) La **delocalizzazione del lone pair**: quando è possibile può diminuire significativamente la basicità.

4) La **delocalizzazione della carica positiva** sull'ammina protonata: quando è possibile può aumentare significativamente la basicità



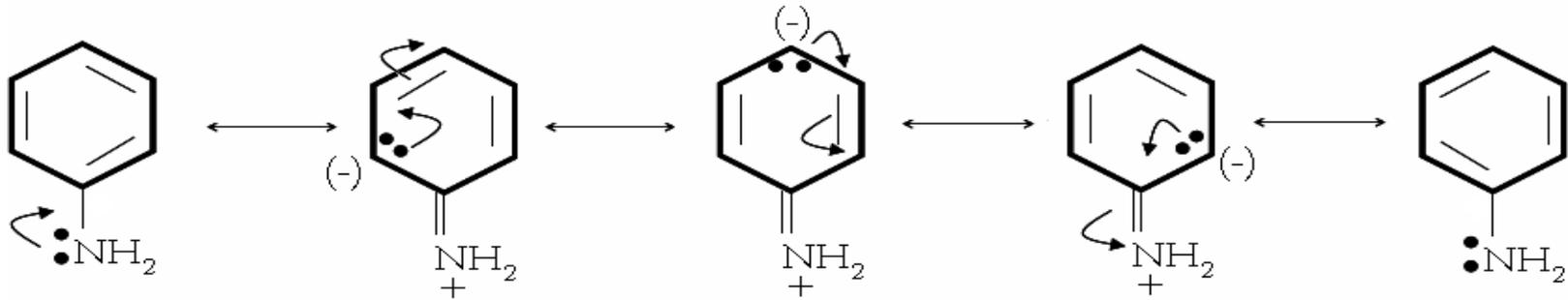
Sulla base di queste indicazioni appare chiara la notevole forza basica della guanidina. La sua forma protonata è infatti stabilizzata da ben 3 forme risonanti equivalenti

Forza acida, pK_a , degli acidi coniugati di alcune ammine

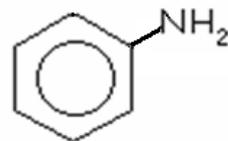
Ammine	Struttura	pK_a degli acidi coniugati
Ammoniaca	NH_3	9.26
Ammine primarie		
Metilammina	CH_3NH_2	10.64
Etilammina	$CH_3CH_2NH_2$	10.64
Cicloesilammina	$C_6H_{11}NH_2$	10.66
Ammine secondarie		
Dimetilammina	$(CH_3)_2NH$	10.73
Dietilammina	$(CH_3CH_2)_2NH$	10.98
Ammine terziarie		
Trimetilammina	$(CH_3)_3N$	9.81
Trietilammina	$(CH_3CH_2)_3N$	10.75
Ammine aromatiche		
Anilina		4.63
4-Metilanilina		5.08
4-Cloroanilina		4.15
4-Nitroanilina		1.0
Ammine aromatiche eterocicliche		
Piridina		5.25
Imidazolo		6.95

Per quanto detto in precedenza appare anche chiaro perché le **ammine aromatiche** risultino invece considerevolmente **meno basiche** delle **ammine alifatiche**.

Infatti il **doppietto dell'azoto** nelle aniline può essere **efficientemente delocalizzato** sull'anello benzenico.

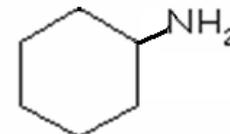


A causa di questa delocalizzazione il **doppietto** risulta sensibilmente **meno disponibile** per la formazione di un legame dativo con un protone.



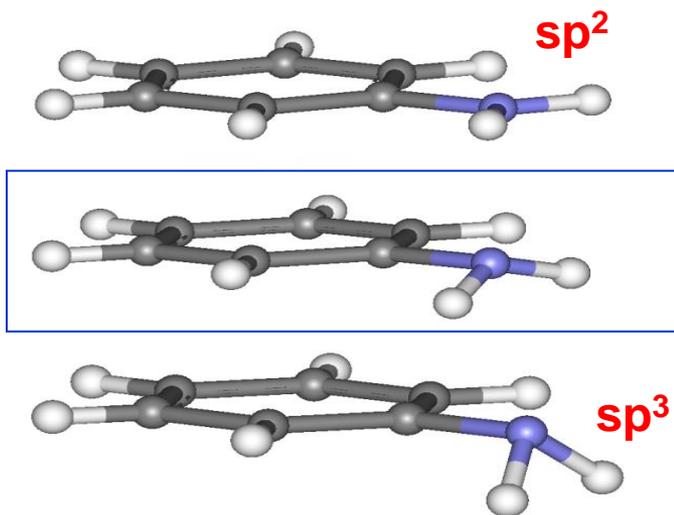
anilina

pKa = 4.6



cicloesilamina

pKa = 9.8

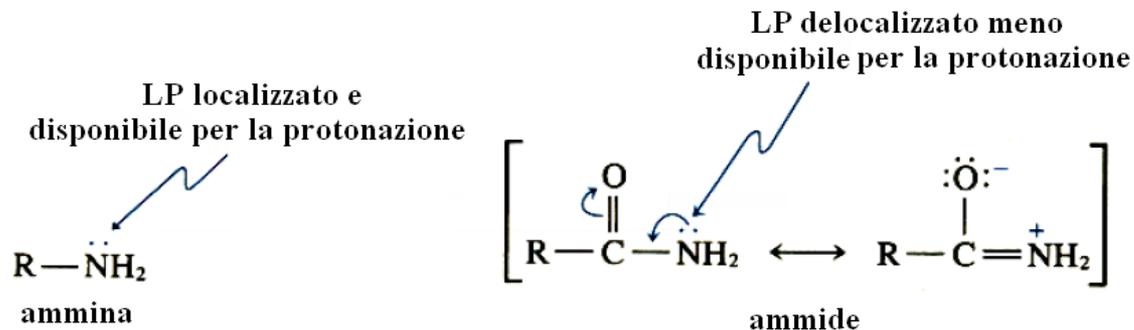


Nelle ammine aromatiche, quindi, l'atomo di azoto non ha una geometria tetraedrica classica ma piramidale schiacciata, intermedia tra quelle di un azoto ibridato sp^2 e un azoto ibridato sp^3

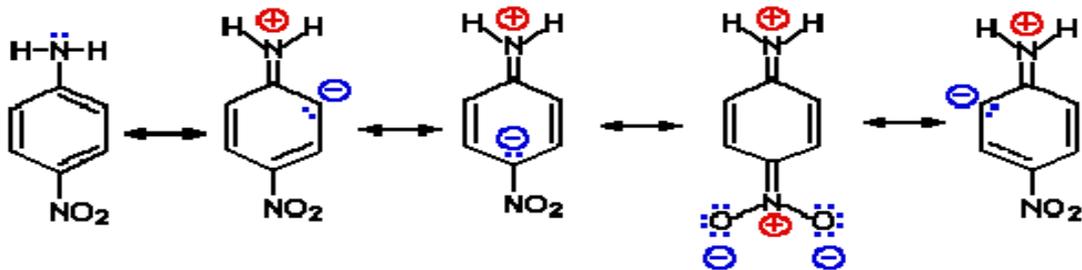
Il legame dell'azoto amminico o dell'anello aromatico di una anilina con gruppi **sostituenti** può variare fortemente la basicità della specie:

1) gruppi **elettron-donatori** aumentano la basicità

2) gruppi **elettron-attrattori** diminuiscono la basicità.

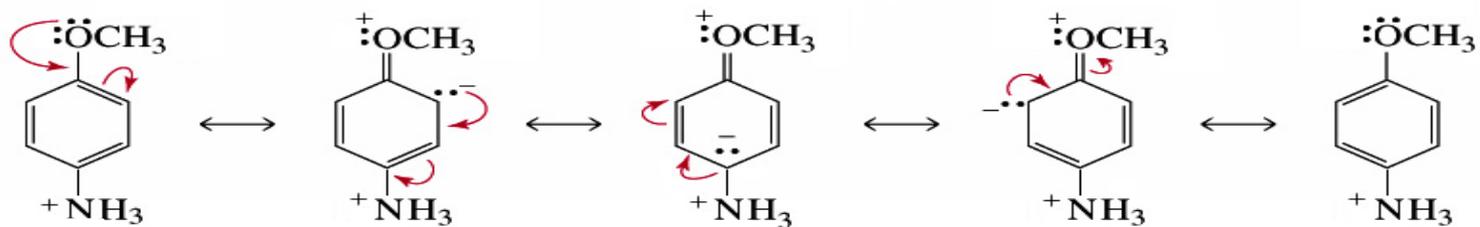
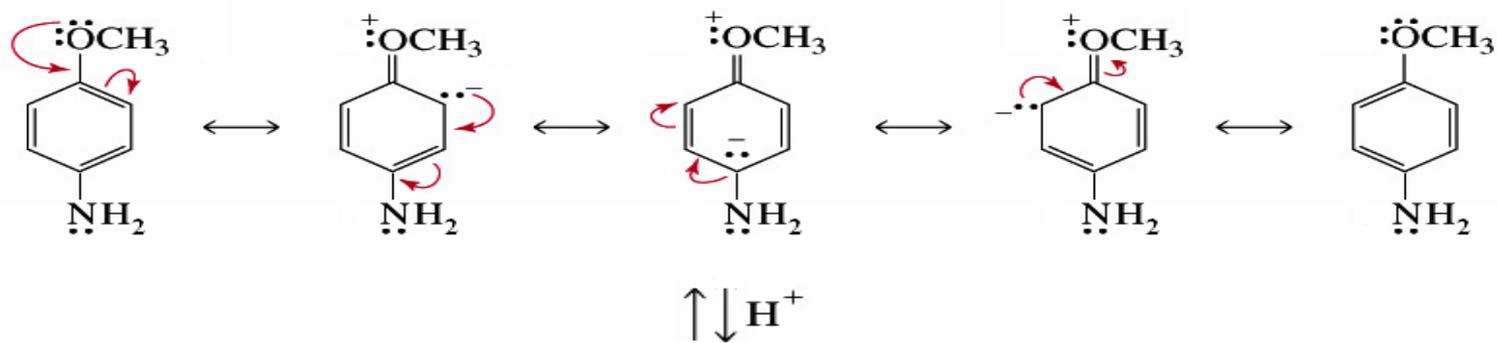


Nella **p-nitroanilina** il doppietto elettronico è molto meno disponibile alla protonazione perché ampiamente delocalizzato sul ciclo e sul gruppo nitro

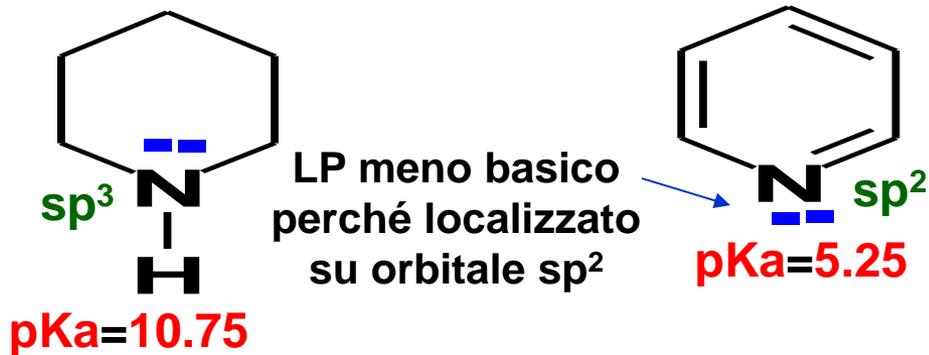


p-nitroanilina pKa=1.0

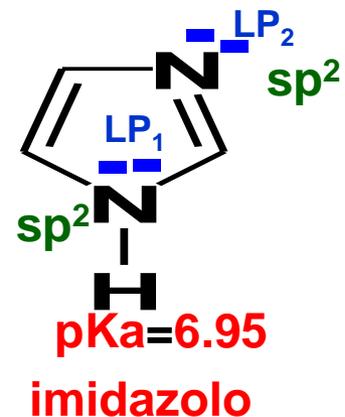
**Forma risonante fortemente
basica (perché destabilizzata)**



**Forma risonante fortemente
stabilizzata**



Nella **piridina** il **LP** non contribuisce alla aromaticità della molecola, perciò può essere impegnato nella coordinazione di un protone o di un altro acido di Lewis

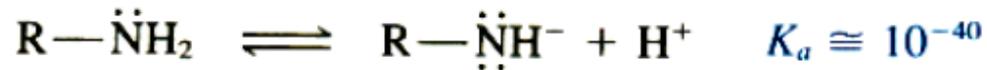


Nell'**imidazolo** LP_2 non contribuisce alla aromaticità (è in un orbitale sp^2) della molecola, mentre LP_1 si (è in un orbitale p). Perciò solo LP_2 ha basicità apprezzabile.

Acidità

Il legame N-H di una ammina è **solo moderatamente polarizzato** e la base coniugata risultante dalla deprotonazione è estremamente forte, perché instabile (la carica negativa non può essere delocalizzata sui gruppi alchilici che, anzi, come noto manifestano un effetto induttivo +I)

Pertanto le ammine sono acidi debolissimi, molto più deboli degli alcoli



L'acidità può aumentare significativamente solo nel caso in cui l'ammina venga modificata con l'inserimento di un **gruppo a forte richiamo di elettroni**, capace di delocalizzare su di sé la carica negativa della base coniugata.

Questo, ad esempio, accade nel caso delle ammidi:

ammide

