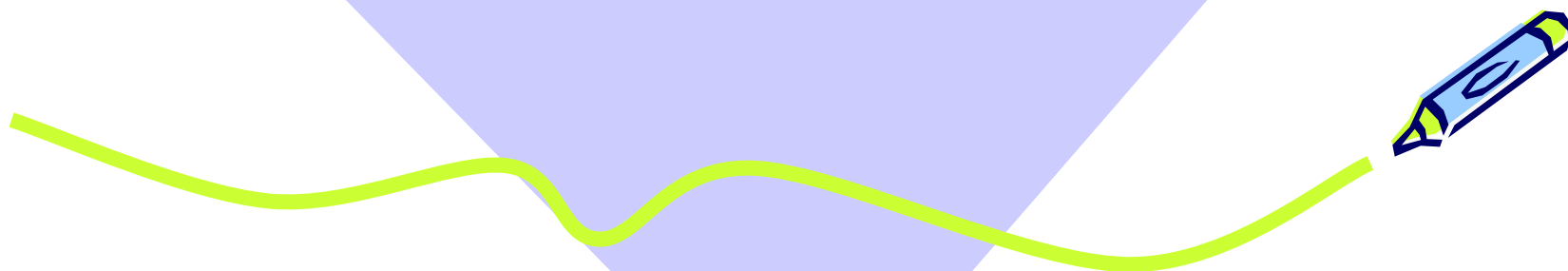
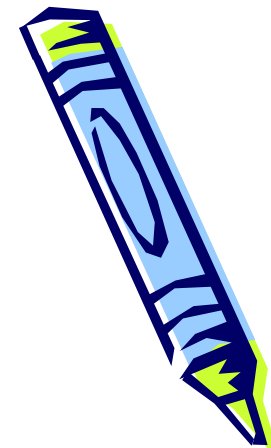


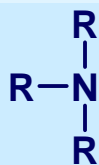
AMMINE



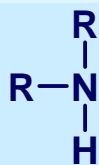
Ammine



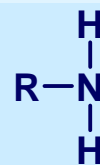
- Le ammine possono essere considerate dei derivati dell'ammoniaca in cui uno o più atomi di idrogeno sono stati sostituiti con gruppi alchilici o arilici.
- Il simbolo generale per una ammina è NR_3 dove R possono essere gruppi alchilici o arilici o atomi di idrogeno
- Per le ammine si usa la denominazione primaria, secondaria e terziaria a seconda del numero di gruppi alchilici legati all'azoto.
- L'azoto può legare fino a quattro gruppi alchilici, formando uno ione ammonio quaternario positivo.



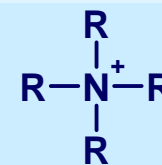
ammina terziaria



ammina secondaria



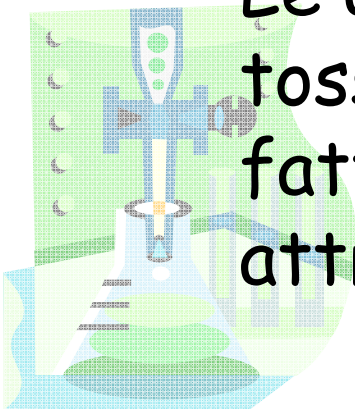
ammina primaria



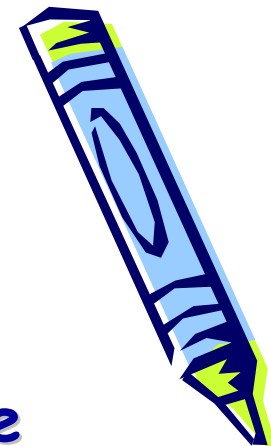
sale di ammonio quaternario

Usi

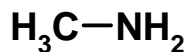
- Le ammine volatili hanno odori caratteristici e spesso sgradevoli.
- La metilammina ricorda l'ammoniaca; la trimetilammina e la piperidina hanno odori penetranti che ricordano quello di alcuni pesci conservati.
- Le ammine aromatiche come l'anilina sono tossiche e la loro pericolosità deriva dal fatto che possono essere assorbite attraverso la cute.



Nomenclatura

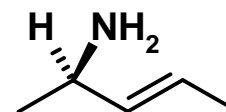
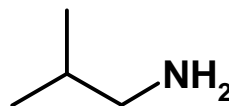


- Le ammine alifatiche sono dette **alcan-ammine**
- La posizione del gruppo funzionale viene indicata numerando la catena alchilica.
- Per le ammine secondarie e terziarie come catena principale viene scelta quella più grande.
- Gli altri gruppi vengono identificati come sostituenti sulla posizione N-

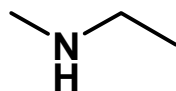


metanamina
(metilamina)

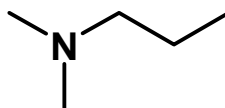
2-metil-1-propanamina



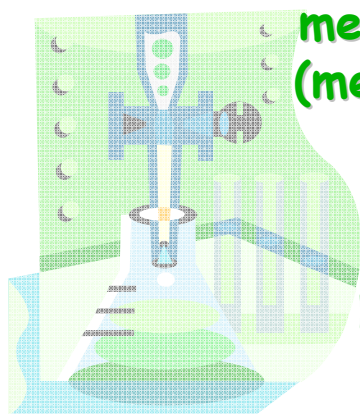
(R)-trans-3-penten-2-ammina



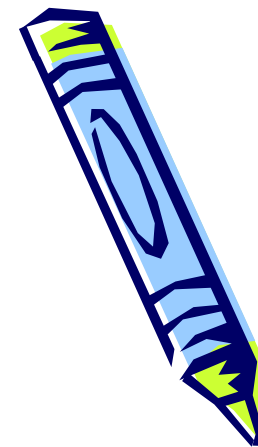
N-metil-etanamina



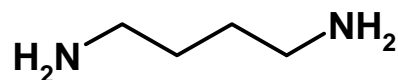
N,N-dimetil-
propanamina



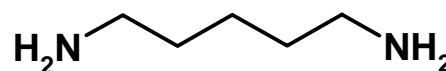
Nomenclatura



- Le sostanze che contengono due funzioni amminiche vengono dette diammine



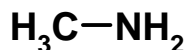
1,4-butandiammina
Putrescina



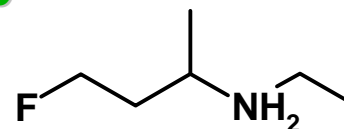
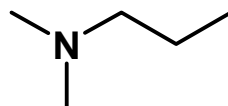
1,5-pentandiammina
Cadaverina

- Un modo alternativo di nominare le ammine è di considerare il gruppo funzionale ammino come sostituyente di una catena alchilica.

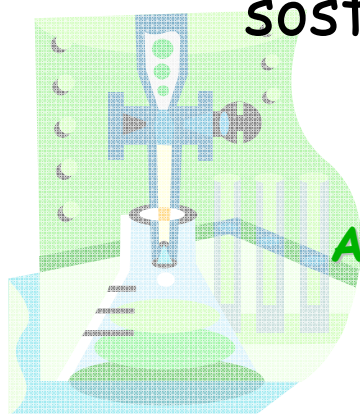
N,N-dimetilamminopropano

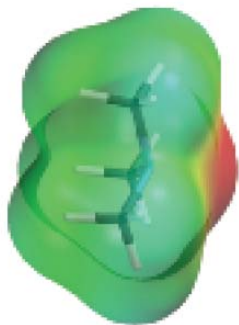


Amminometano

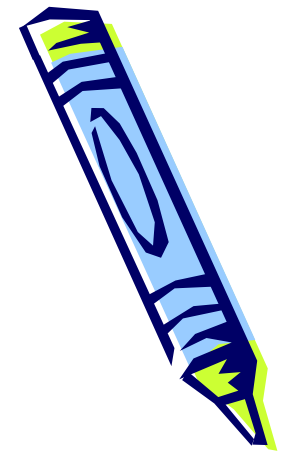


3-(N-etilammino)-1-fluorobutano





Proprietà fisiche



- Le ammine sono composti polari e sia le ammine primarie che quelle secondarie formano legami a idrogeno intermolecolari.
- Il legame a idrogeno N-H-----N è più debole di quello O-H-----O perché la differenza di elettronegatività tra l'azoto e l'idrogeno è minore di quella tra l'ossigeno e l'idrogeno
- Come conseguenza i loro punti di ebollizione e la loro solubilità in acqua sono minori dei corrispondenti alcoli.
- Le ammine più piccole sono solubili in acqua. Esse diventano sempre meno solubili man mano che aumenta la parte idrocarburica della molecola.

Proprietà fisiche di alcune ammine

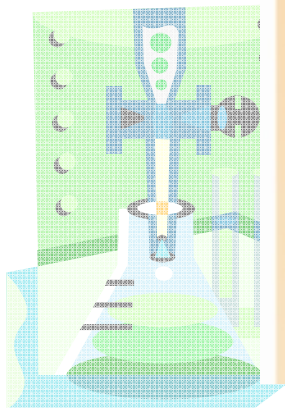
Nome	Formula di struttura	p.f. (°C)	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
Ammoniaca	NH ₃	-78	-33	molto solubile
Ammine primarie				
metilammina	CH ₃ NH ₂	-95	-6	molto solubile
etilammina	CH ₃ CH ₂ NH ₂	-81	17	molto solubile
propilammina	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-83	48	molto solubile
butilammina	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	-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

Basicità



- Come l'ammoniaca tutte le ammine sono basi deboli e le loro soluzioni acquose sono basiche.
- Tutte le ammine alifatiche hanno circa la stessa basicità e sono basi poco più forti dell'ammoniaca

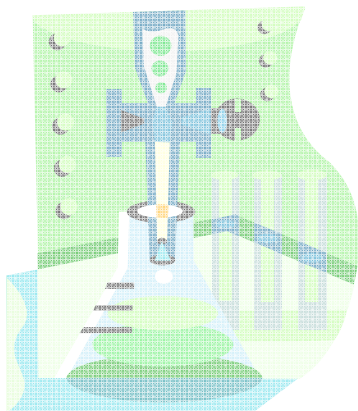
Ammina	Struttura	pK_b	pK_a
Ammoniaca	NH_3	4.74	9.26
Ammine primarie			
metilammina	CH_3NH_2	3.36	10.64
etilammina	$CH_3CH_2NH_2$	3.19	10.81
cicloesilammina	$C_6H_{11}NH_2$	3.34	10.66
Ammine secondarie			
dimetilammina	$(CH_3)_2NH$	3.27	10.73
dietilammina	$(CH_3CH_2)_2NH$	3.02	10.98
Ammine terziarie			
trimetilammina	$(CH_3)_3N$	4.19	9.81
triethylammina	$(CH_3CH_2)_3N$	3.25	10.75

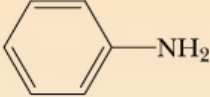
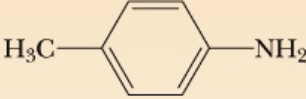
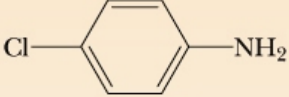
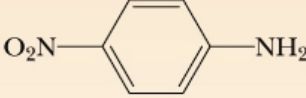


Basicità

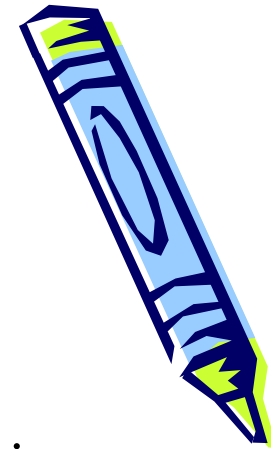


- L'anilina e le ammine aromatiche in generale sono molto meno basiche delle ammine alifatiche perché il doppietto elettronico è meno disponibile essendo delocalizzato sull'anello aromatico
- Sostituenti elettron-attrattori diminuiscono ulteriormente la basicità riducendo la disponibilità elettronica, mentre sostituenti elettron-donatori avranno effetto opposto

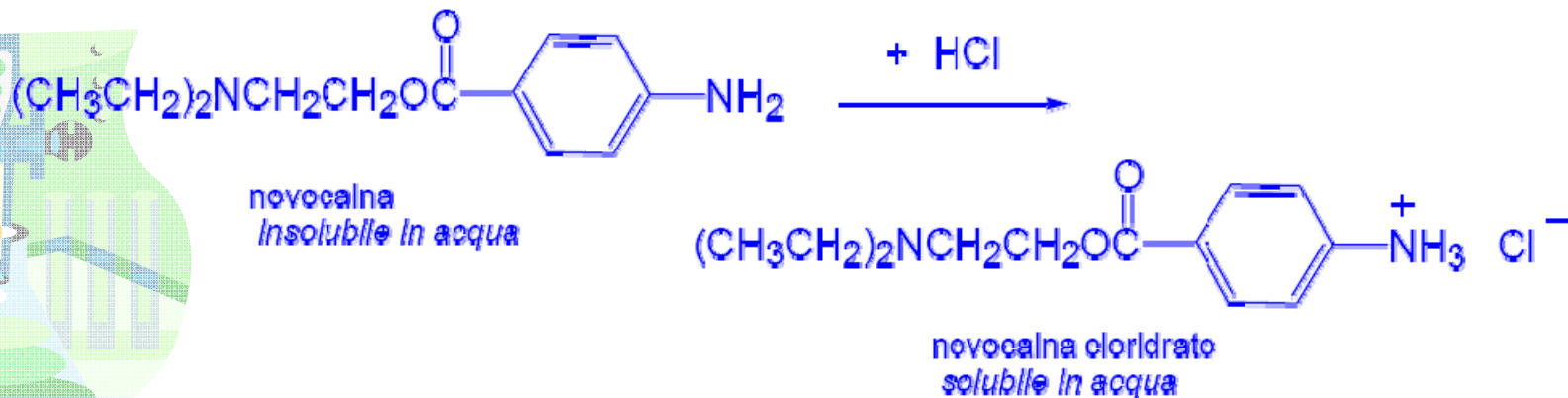
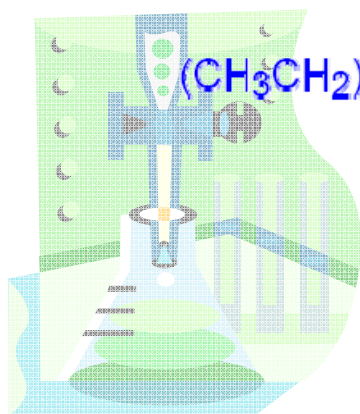


Ammina	Struttura	pK_b	pK_a
Ammine aromatiche			
anilina		9.37	4.63
4-metilanilina		8.92	5.08
4-cloroanilina		9.85	4.15
4-nitroanilina		13.0	1.0

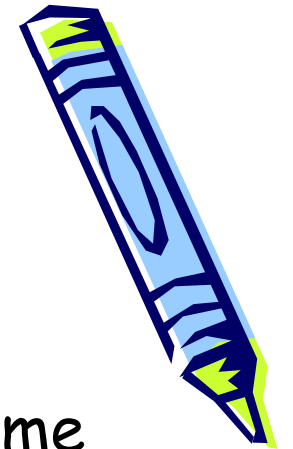
Basicità



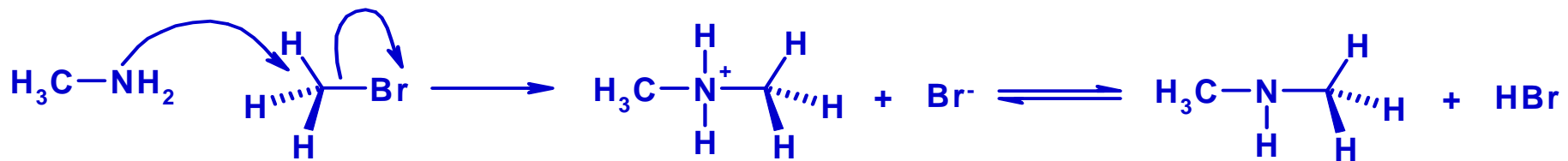
- Le ammine solubili o insolubili in acqua reagiscono quantitativamente con acidi forti formando sali solubili in acqua.
- Per la sua capacità di dare sali, una ammina insolubile in acqua può solubilizzarsi in presenza di acidi diluiti. Composti che contengono gruppi amminici possono così essere separati da materiale insolubile nell'acqua e negli acidi.
 - Gli alcaloidi si estraggono dalle foglie o dalla corteccia con acido diluito.
 - Molti farmaci vengono spesso somministrati sotto forma di sali, per la loro maggiore solubilità in acqua.



Nucleofilicità



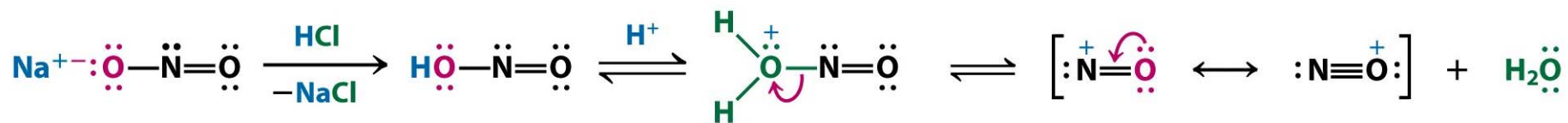
- Essendo basiche le ammine possono reagire come nucleofili nei confronti di substrati elettrofili (ad esempio nelle sostituzioni nucleofile alchiliche o aciliche o nelle addizioni nucleofile)
- La reazione di sostituzione nucleofila su alogenuri alchilici porta alla formazione di ammine più sostituite.
- La reazione porta di solito a polialchilazione



Reazione con acido nitroso



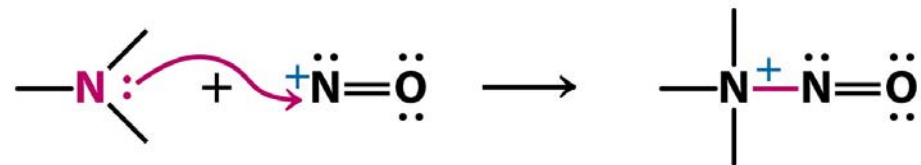
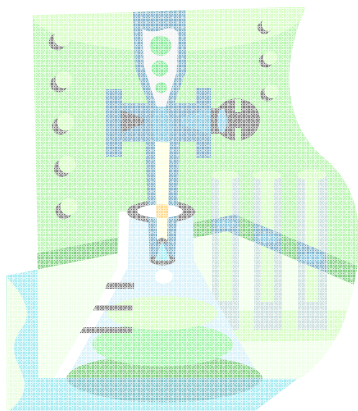
- Le ammine reagiscono con acido nitroso prodotto da nitrito di sodio in ambiente acido.
- La specie reattiva è lo ione nitrosonio che si produce per protonazione dell'acido nitroso.



Sodium nitrite

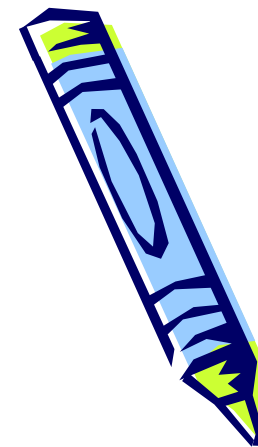
Nitrous acid

Nitrosyl cation

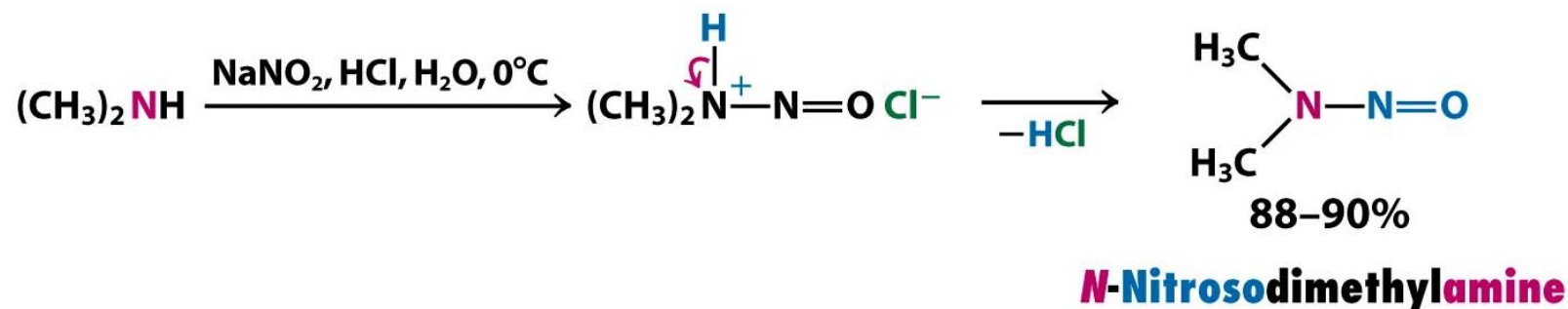


N-Nitrosammonium salt

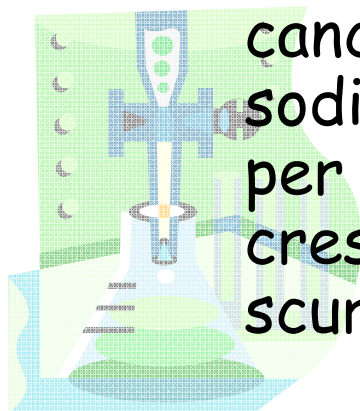
Ammine secondarie



- Le **ammine secondarie** sia alifatiche che aromatiche reagiscono con acido nitroso per dare le N-nitrosammine.

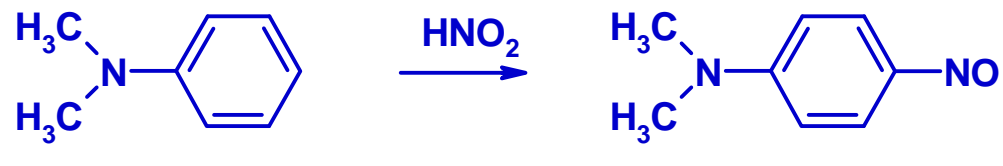
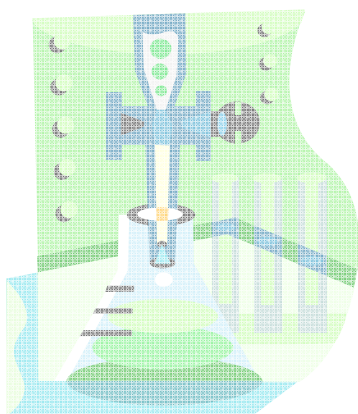
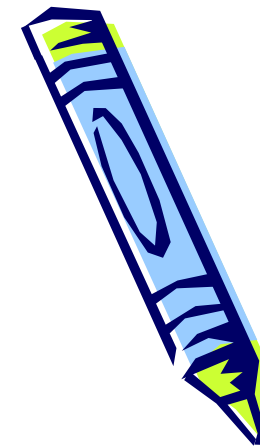


- Le N-nitrosoammine sono potenti agenti cancerogeni e si possono formare dal nitrito di sodio usato come additivo nelle carni conservate per ritardarne il deterioramento, inibire la crescita del *Clostridium botulinum*, e prevenire lo scurimento.

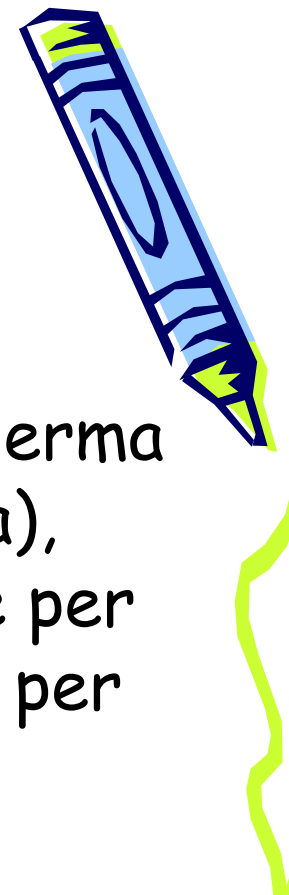


Ammine terziarie

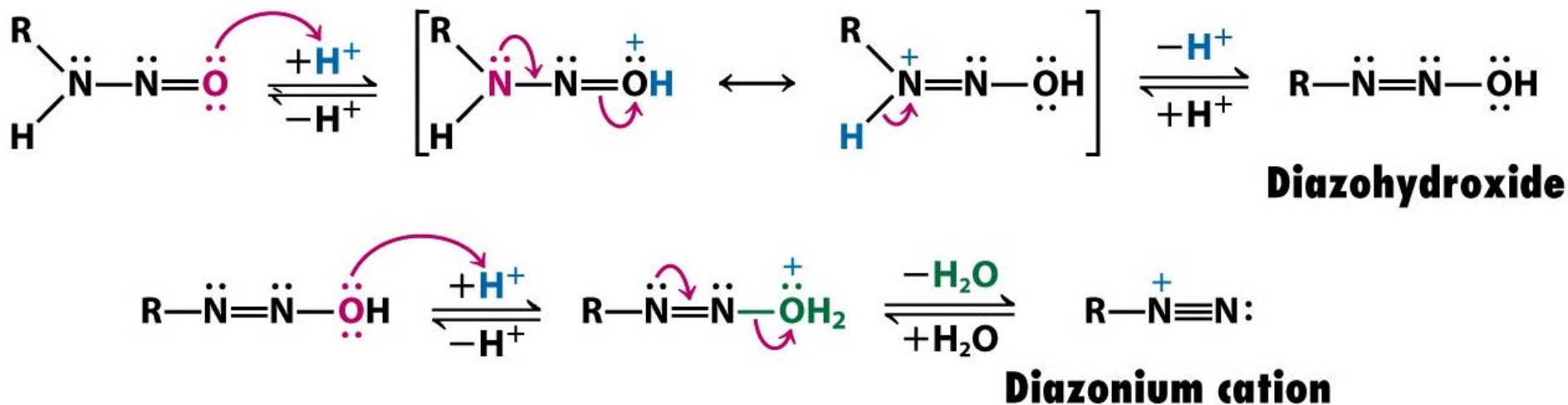
- Le **ammine terziarie alifatiche** non reagiscono con acido nitroso.
- Le **ammine terziarie aromatiche** si nitrosano rapidamente nella posizione para dell'anello aromatico (SEAr)



Ammine primarie

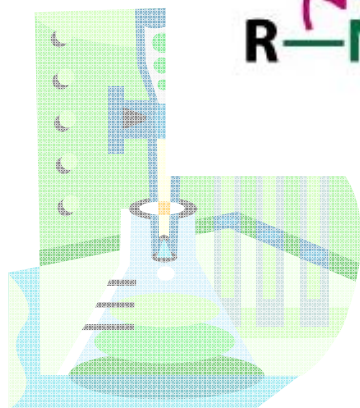
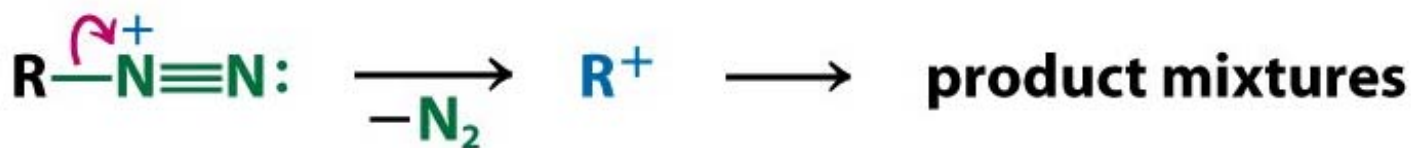


- Con le ammine primarie la reazione non si ferma al prodotto di nitrurazione (N-nitrosoammina), ma questo tautomerizza a **diazoidrossido** e per protonazione elimina una molecola di acqua per formare il **sale di diazonio**.

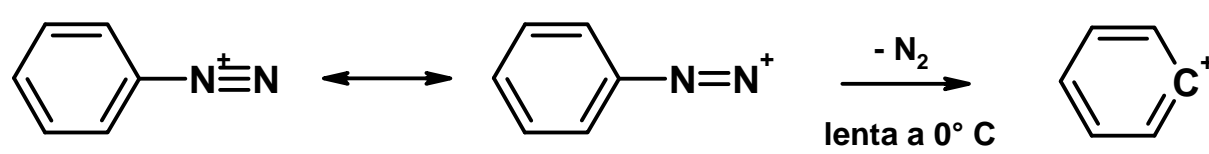


Ammine primarie

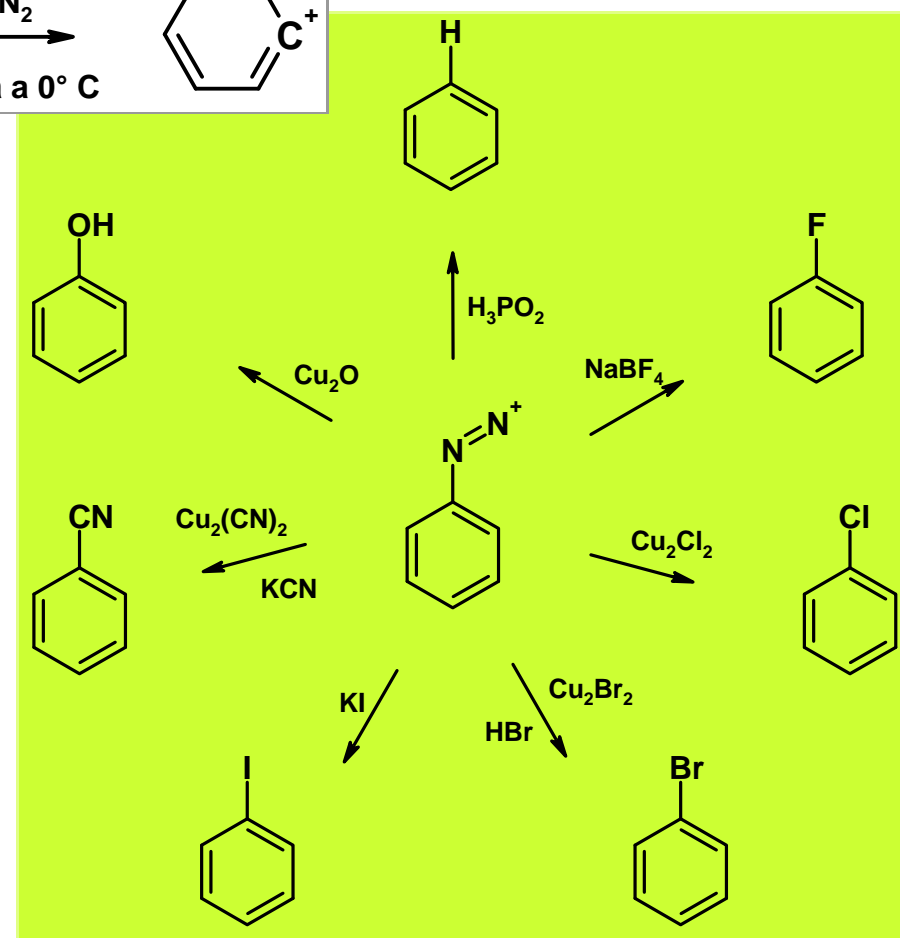
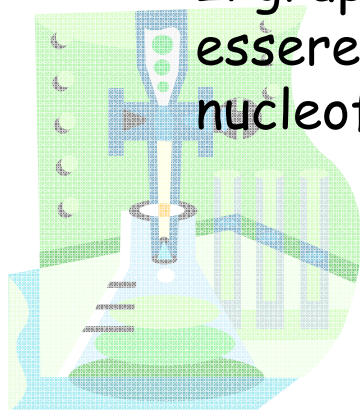
- I sali di diazonio delle ammine primarie alifatiche perdono immediatamente azoto formando un carbocatione che viene idratato ad alcol o subisce eliminazione per dare un alchene



Ammine primarie aromatiche



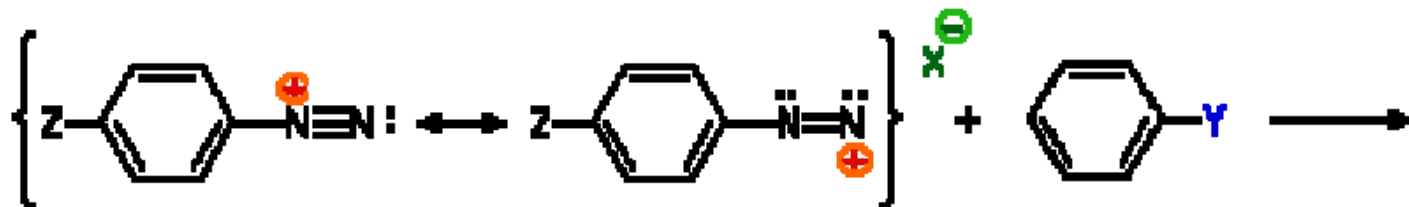
- Le ammine aromatiche primarie danno sali di diazonio stabili a bassa temperatura (stabilizzati per risonanza)
- Il gruppo diazonio può essere sostituito da un nucleofilo



Diazocopulazione

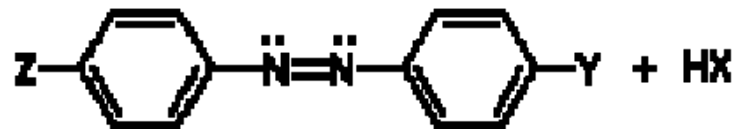


- Lo ione diazonio può reagire come elettrofilo nei confronti di anelli aromatici attivati come i fenoli e le aniline.
- I prodotti che si ottengono sono azocomposti fortemente colorati che spesso sono utilizzati come coloranti.

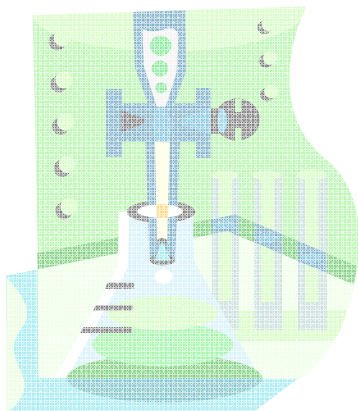


electrophilicity increases as
electron withdrawing groups
are on the benzene ring

activation (nucleophilicity)
increases in the order:
 $\text{Y} = \text{O}^- > \text{NR}_2 > \text{NRH} > \text{OR}$



an azo compound
(brightly colored)



Coloranti azoici

