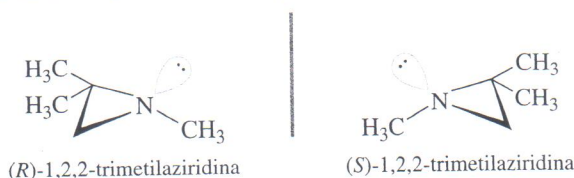
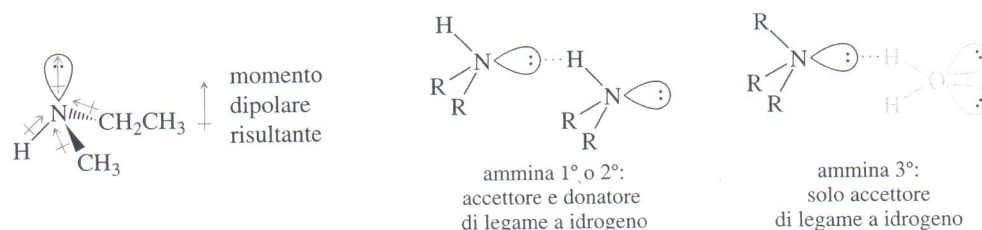


re la miscela racemica dei due enantiomeri. Le aziridine chirali (anelli a tre termini contenenti un azoto) possono essere spesso risolte nei rispettivi enantiomeri.



16-4 Proprietà Fisiche delle Ammine

Le ammine sono composti fortemente polari in quanto, ai momenti dipolari dei legami $C \leftrightarrow N$ e $H \leftrightarrow N$, si unisce un forte momento dipolare del doppietto solitario. Le ammine primarie e secondarie presentano legami $N-H$, che consentono la formazione di legami ad idrogeno. Le ammine terziarie tra di loro non possono stabilire legami ad idrogeno in quanto non presentano alcun legame $N-H$, possono invece ricevere legami a idrogeno da altre molecole che presentano legami $O-H$ o $N-H$.



Poiché l'azoto è meno elettronegativo dell'ossigeno, il legame $N-H$ è meno polare di quello $O-H$. Di conseguenza, a parità di peso molecolare, le ammine formano legami a idrogeno più deboli rispetto a quelli degli alcol. Le ammine primarie e secondarie presentano punti di ebollizione inferiori a quelli degli alcol, i quali a loro volta hanno punti di ebollizione superiori anche a quelli di eteri di simile peso molecolare. La Tabella 16-1 mostra il paragone tra i punti di ebollizione di un etere, un alcol e tre ammine, tutti con pesi molecolari simili tra loro.

Tutte le ammine, anche quelle terziarie, formano legami a idrogeno con solventi polari protici come l'acqua e gli alcol. Pertanto, le ammine sono solubili in alcol e le ammine a peso molecolare più basso (fino a quattro atomi di carbonio) sono piuttosto solubili anche in acqua. In Tabella 16-2 sono elencati i punti di fusione, i punti di ebollizione, e le solubilità in acqua delle più semplici ammine alifatiche e aromatiche.

Probabilmente la proprietà più evidente delle ammine è il loro odore caratteristico di pesce in decomposizione. Alcune diammine hanno un odore particolarmente pungente; le diammine qui di seguito riportate hanno nomi comuni che si ispirano proprio al loro caratteristico odore:

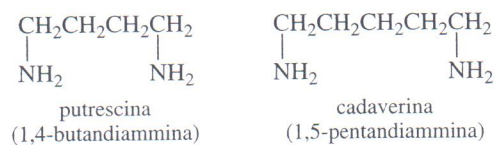


TABELLA 16-1 Influenza del Legame ad Idrogeno sul Punto di Ebollizione

Composto	pe (°C)	Tipo	Peso Molecolare
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$:	3	ammina terziaria	59
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	8	etere	60
$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	37	ammina secondaria	59
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	48	ammina primaria	59
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	97	alcol	60

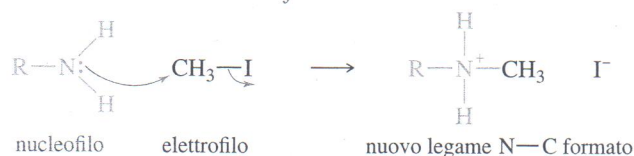
Nome	Struttura	Peso Molecolare	pf (°C)	pe (°C)	Solubilità in H ₂ O
<i>Ammine primarie</i>					
metilammina	CH ₃ NH ₂	31	-93	-7	molto solubile
etilammina	CH ₃ CH ₂ NH ₂	45	-81	17	∞
<i>n</i> -propilammina	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	59	-83	48	∞
isopropilammina	(CH ₃) ₂ CHNH ₂	59	-101	33	∞
<i>n</i> -butilammina	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	73	-50	77	∞
cicloesilammina	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ NH ₂	99	-18	134	poco solubile
benzilammina	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	107		185	∞
anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	93	-6	184	3,7%
<i>Ammine secondarie</i>					
dimetilammina	(CH ₃) ₂ NH	45	-96	7	molto solubile
dietilammina	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	73	-42	56	molto solubile
<i>n</i> -propildiammina	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NH	101	-40	111	poco solubile
diisopropilammina	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ NH	101	-61	84	poco solubile
<i>N</i> -metilanilina	C ₆ H ₅ NHCH ₃	107	-57	196	poco solubile
difenilammina	(C ₆ H ₅) ₂ NH	169	54	302	insolubile
<i>Ammine terziarie</i>					
trimetilammina	(CH ₃) ₃ N	59	-117	3,5	molto solubile
triethylammina	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	101	-115	90	14%
tri- <i>n</i> -propilammina	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₃ N	143	-94	156	poco solubile
<i>N,N</i> -dimetilanilina	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	121	2	194	1,4%
trifenilammina	(C ₆ H ₅) ₃ N	251	126	225	insolubile

16-5

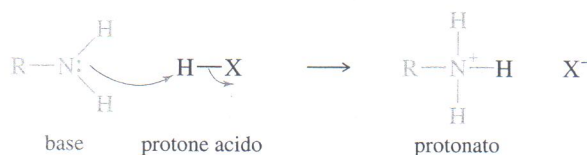
Basicità delle Ammine

Un'ammina è un nucleofilo (una base di Lewis) grazie alla sua coppia di elettroni di non legame, che possono essere donati ad un elettrofilo formando con esso un legame. Un'ammina può anche comportarsi da base di Brønsted-Lowry accettando un protone da un acido.

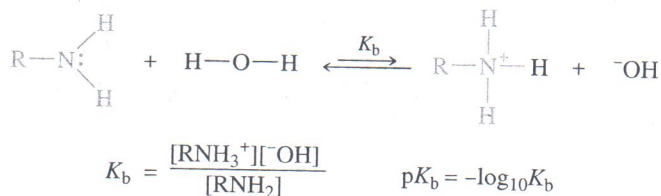
Reazione di un'ammina come nucleofilo



Reazione di un'ammina come base



Poiché le ammine sono delle basi piuttosto forti, le loro soluzioni acquose sono basiche. Un'ammina può strappare un protone dall'acqua, generando così uno ione ammonio ed uno ione idrossido. La costante di equilibrio per questa reazione è definita **costante di dissociazione basica** dell'ammina, simboleggiata da K_b .



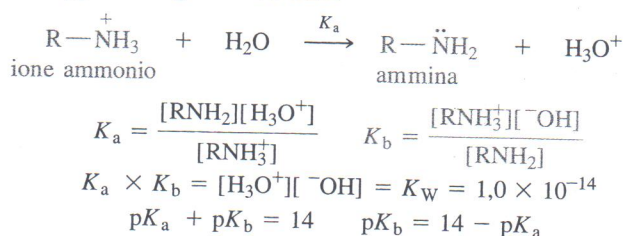
I valori di K_b per la maggior parte delle ammine sono piuttosto bassi (circa 10^{-3} , o inferiori) per cui l'equilibrio di queste dissociazioni è spostato a sinistra. Ciò nonostante, le soluzioni acquose delle ammine sono nettamente basiche, e colorano di blu la cartina al tornasole.

Poiché differiscono di parecchi ordini di grandezza, le costanti di dissociazione basica sono generalmente elencate in base ai rispettivi valori di logaritmo negativo, detti $\text{p}K_b$. Ad esempio, se un'ammina presenta $K_b = 10^{-3}$, il suo $\text{p}K_b$ sarà pari a 3.

Basi più forti presentano valori di $\text{p}K_b$ più bassi.

In Tabella 16-3 sono riportati i valori di $\text{p}K_b$ di alcune ammine più rappresentative.

In alcuni casi però, piuttosto che elencare le ammine in base ai valori di K_b o di $\text{p}K_b$, vengono utilizzati i valori di K_a o $\text{p}K_a$ dei rispettivi acidi coniugati, ovvero degli ioni ammonio. Il prodotto tra la K_a dello ione ammonio e la K_b dell'ammina conduce al prodotto ionico dell'acqua (K_w) che a temperatura ambiente è pari a 10^{-14} , e questo vale per tutte le coppie coniugate acido-base.



Tra le righe

Il $\text{p}K_a$ di RNH_3^+ è il pH in cui la metà delle molecole sono in forma protonata. A valori di pH inferiori (più acidi), l'ammina si trova per lo più in forma protonata (RNH_3^+). A valori di pH superiori (più basici), l'ammina è per lo più deprotonata.

Questa relazione consente di convertire i valori di K_a (o di $\text{p}K_a$) dello ione ammonio in quello di K_b (o $\text{p}K_b$) dell'ammina e viceversa. Inoltre questa relazione mette in evidenza che un'ammina fortemente basica presenta uno ione ammonio debolmente acido e viceversa.

16-6

Effetti sulla Basicità delle Ammine

La Figura 16-4 mostra il diagramma di energia per la reazione di un'ammina con l'acqua. A sinistra ci sono i reagenti: l'ammina libera e l'acqua. A destra si trovano i prodotti: lo ione ammonio e lo ione idrossido.

Le caratteristiche strutturali che stabilizzano lo ione ammonio (rispetto alla corrispondente ammina libera) spostano l'equilibrio della reazione verso destra, rendendo l'ammina una base più forte. Viceversa, le caratteristiche strutturali che stabilizzano l'ammina libera (rispetto al corrispondente ione ammonio) spostano l'equilibrio della reazione verso sinistra, rendendo l'ammina una base più debole.

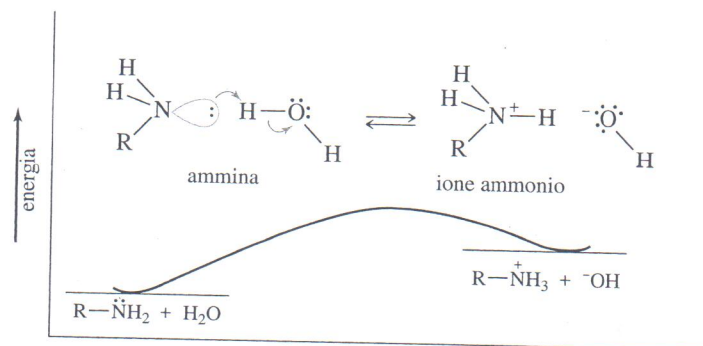


FIGURA 16-4

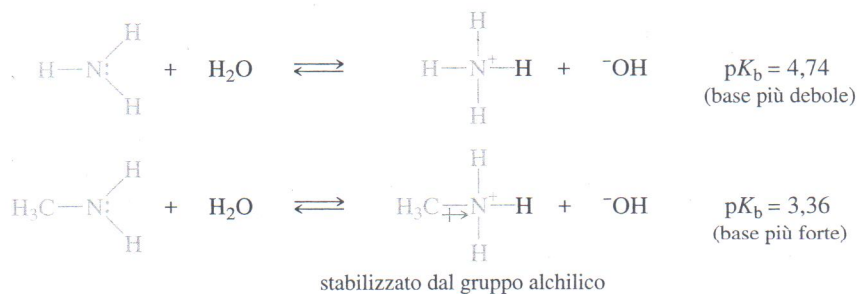
Diagramma di energia potenziale della dissociazione basica di un'ammina.

TABELLA 16-3 Basicità delle Ammine

Ammina	K_b	pK_b	pK_a di R_3NH
ammonia	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74	9,26
<i>Alchilammine primarie</i>			
metilammina	$4,3 \times 10^{-4}$	3,36	10,64
etilammina	$4,4 \times 10^{-4}$	3,36	10,64
<i>n</i> -propilammina	$4,7 \times 10^{-4}$	3,32	10,68
isopropilammina	$4,0 \times 10^{-4}$	3,40	10,60
cicloesilammina	$4,7 \times 10^{-4}$	3,33	10,67
benzilammina	$2,0 \times 10^{-5}$	4,67	9,33
<i>Ammine secondarie</i>			
dimetilammina	$5,3 \times 10^{-4}$	3,28	10,72
dietilammina	$9,8 \times 10^{-4}$	3,01	10,99
<i>n</i> -dipropilammina	$10,0 \times 10^{-4}$	3,00	11,00
<i>Ammine terziarie</i>			
trimetilammina	$5,5 \times 10^{-5}$	4,26	9,74
trietilammina	$5,7 \times 10^{-4}$	3,24	10,76
<i>n</i> -tripropilammina	$4,5 \times 10^{-4}$	3,35	10,65
<i>Arilammine</i>			
anilina	$4,0 \times 10^{-10}$	9,40	4,60
<i>N</i> -metilanilina	$6,1 \times 10^{-10}$	9,21	4,79
<i>N,N</i> -dimetilanilina	$1,2 \times 10^{-9}$	8,94	5,06
<i>p</i> -bromoanilina	7×10^{-11}	10,2	3,8
<i>p</i> -metossianilina	2×10^{-9}	8,7	5,3
<i>p</i> -nitroanilina	1×10^{-13}	13,0	1,0
<i>Ammine eterocicliche</i>			
pirrolo	1×10^{-15}	~15	~-1
pirrolidina	$1,9 \times 10^{-3}$	2,73	11,27
imidazolo	$8,9 \times 10^{-8}$	7,05	6,95
piridina	$1,8 \times 10^{-9}$	8,75	5,25
piperidina	$1,3 \times 10^{-3}$	2,88	11,12

Sostituzione con Gruppi Alchilici A titolo di esempio, si considerino le basicità relative dell'ammoniaca e della metilammina. I gruppi alchilici sono elettron-donatori per effetto induttivo nei confronti dei cationi, e la metilammina presenta un gruppo metilico che tende a stabilizzare la carica positiva sull'azoto.

Questa stabilizzazione abbassa l'energia potenziale del catione metilammonio, rendendo la metilammina una base più forte dell'ammoniaca. Generalmente le alchilammine più semplici sono basi più forti rispetto all'ammoniaca.



In base a quanto detto, ci si aspetterebbe che le ammine secondarie siano basi più forti rispetto a quelle primarie (affermazione corretta), e che le ammine terziarie siano

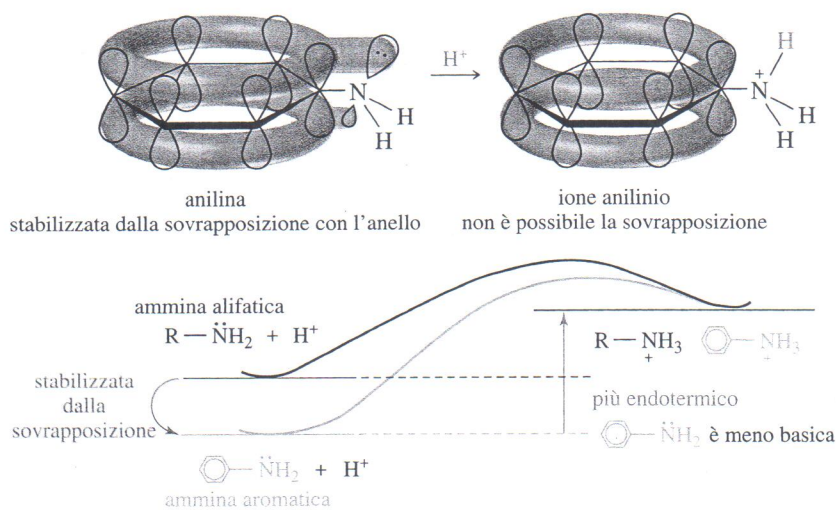


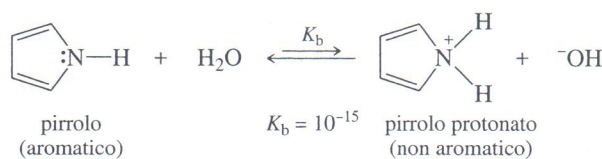
FIGURA 16-5

L'anilina è stabilizzata dalla sovrapposizione della coppia solitaria con l'anello aromatico. Questa sovrapposizione non è possibile per lo ione anilinio.

basi più forti rispetto a quelle secondarie (affermazione errata). In effetti, la situazione è più complessa a causa degli effetti di solvatazione. Poiché gli ioni ammonio sono carichi, essi vengono fortemente solvatati dall'acqua, e l'energia di solvatazione derivante contribuisce molto alla loro stabilità. I gruppi alchilici addizionali presenti nel caso di ioni ammonio di ammine secondarie e terziarie, per effetto di ingombro sterico, ostacolano l'avvicinamento delle molecole di acqua alla carica positiva, ostacolando quindi la solvatazione. L'effetto induttivo, che stabilizza la carica positiva, e l'effetto sterico, che ostacola la solvatazione, tra loro contrastanti, trovano il giusto equilibrio nel caso delle alchilammine secondarie, che infatti sono delle basi leggermente più forti rispetto sia a quelle primarie che a quelle terziarie.

Effetti di Risonanza sulla Basicità Le arilammine (aniline e derivati) sono basi molto più deboli rispetto alle ammine alifatiche semplici. (Tabella 16-3). Questa riduzione della basicità è dovuta alla delocalizzazione per risonanza degli elettroni di non legame che avviene per l'ammina libera. La Figura 16-5 mostra come la stabilizzazione del reagente (ammina libera) renda meno basica l'ammina. Nel caso dell'anilina, si verifica la sovrapposizione tra gli orbitali dell'anello aromatico con quello contenente la coppia di non legame dell'azoto; di conseguenza il doppietto elettronico dell'azoto è meno disponibile, meno reattivo, perché delocalizzato sull'anello aromatico. Questa sovrapposizione non si verifica nello ione anilinio, per cui il reagente (anilina) è più stabilizzato rispetto al prodotto. La reazione è spostata a sinistra e l'anilina è meno basica rispetto alla maggior parte delle ammine alifatiche.

Gli effetti di risonanza esercitano influenza anche sulla basicità del pirrolo. Il pirrolo è una base molto debole, con un pK_b di circa 15. Come già visto nel Capitolo 13, il pirrolo è aromatico in quanto il doppietto elettronico dell'azoto giace in un orbitale p , e contribuisce a creare il sestetto aromatico. Quando l'azoto del pirrolo si protona, il pirrolo perde l'aromaticità e dunque la sua stabilità. Di conseguenza, la protonazione dell'azoto del pirrolo è sfavorita ed il pirrolo è quindi una base debole.

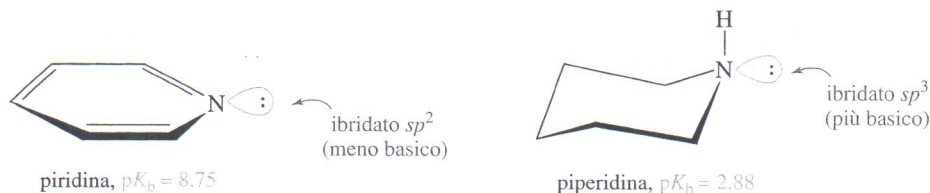


Tra le righe

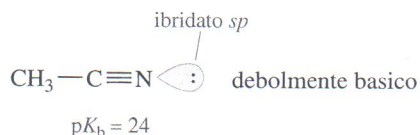
Le ammine aromatiche sono generalmente meno basiche rispetto a quelle alifatiche. Ciò è vero sia nel caso in cui l'azoto fa parte di un anello aromatico (come nella piridina, per effetto dell'ibridazione) e sia nel caso in cui l'atomo di azoto è legato ad un anello aromatico (come nell'anilina, per effetto di risonanza).

Effetto di ibridazione Dalla descrizione delle proprietà degli alchini terminali è emerso che gli elettroni in un orbitale con maggior carattere s sono più vicini al nucleo e quindi più trattenuti. Secondo questo principio si spiega perché le ammine insature sono meno basiche rispetto alle semplici ammine alifatiche. Ad esempio, nella piridina gli elettroni di non legame occupano un orbitale sp^2 , che ha maggiore carattere s rispetto all'orbitale sp^3 di un'ammina alifatica, e per questo sono maggiormente trattenuti dal nucleo. Di conseguenza gli elettroni di non legame della piridina sono meno dispo-

nibili a strappare un protone. Al contrario, la piridina è una base più forte del pirrolo in quanto essa non perde la sua aromaticità in seguito alla protonazione.



L'effetto sulla basicità dovuto al maggiore carattere s è ancora più pronunciato per i nitrili in quanto in questo caso l'azoto ha ibridazione sp . Ad esempio, l'acetonitrile è una base debole come mostrato dal suo valore di pK_b pari a 24. Infatti, per protonare l'acetonitrile è necessario un acido minerale concentrato.



PROBLEMA 16-4

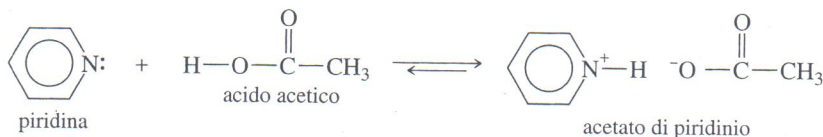
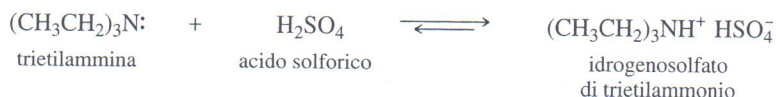
Classificare ciascun gruppo di composti in ordine di basicità crescente.

- | | |
|--|---|
| (a) NaOH, NH_3 , CH_3NH_2 , $Ph-NH_2$ | (b) Anilina, <i>p</i> -metilanilina, <i>p</i> -nitroanilina |
| (c) Anilina, pirrolo, piridina, piperidina | (d) Pirrolo, imidazolo, 3-nitropirrolo |

16-7

Sali di Ammonio

La protonazione di un'ammina genera un **sale di ammonio**. Il sale di ammonio è costituito da due tipi di ioni: il catione dell'ammina protonata (uno ione ammonio) e l'anione derivante dall'acido. I sali di ammonio semplici sono denominati come **sali di ammonio** sostituiti. Per i sali di ammine complesse si utilizzano i nomi dell'ammina e dell'acido impiegato per formare il sale.



I sali di ammonio sono solidi ionici, altofondenti e non volatili. Essi sono molto più solubili in acqua rispetto alle ammine corrispondenti, e sono solo poco solubili in solventi organici non polari.

La formazione dei sali di ammonio può essere sfruttata per isolare e caratterizzare le ammine. Molte ammine costituite da più di sei atomi di carbonio sono relativamente insolubili in acqua. In soluzione acquosa acida diluita, queste ammine tendono a formare i corrispondenti sali di ammonio, divenendo così solubili. La formazione di un sale solubile è uno dei saggi più caratteristici utilizzato per il riconoscimento del gruppo funzionale delle ammine.

