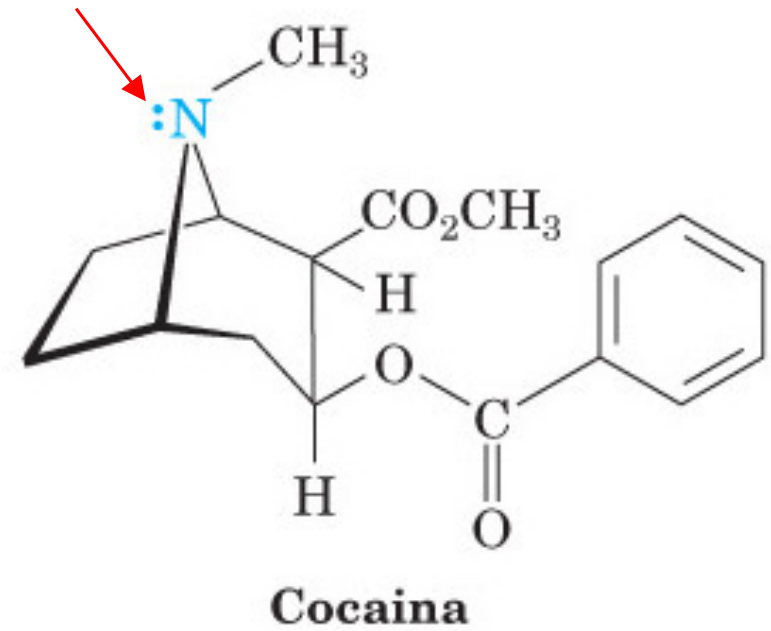
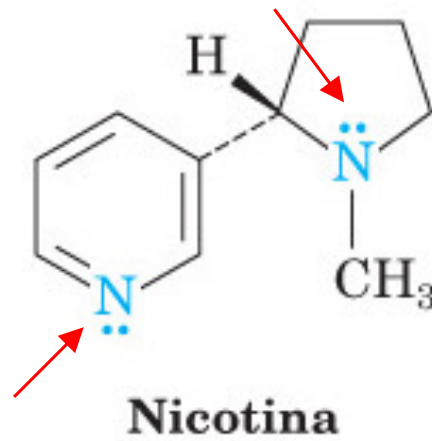
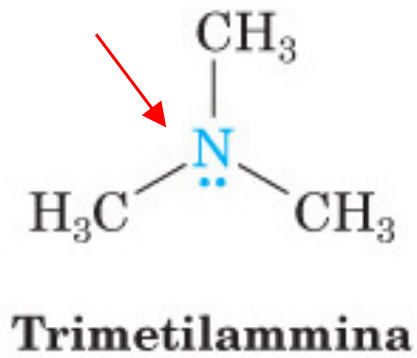
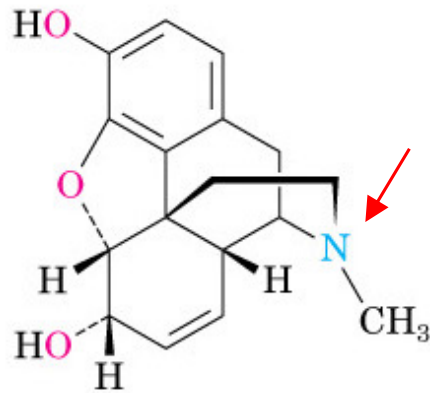


Ammine

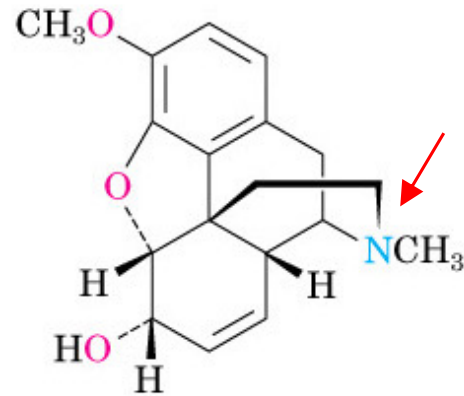
Esempi di ammine



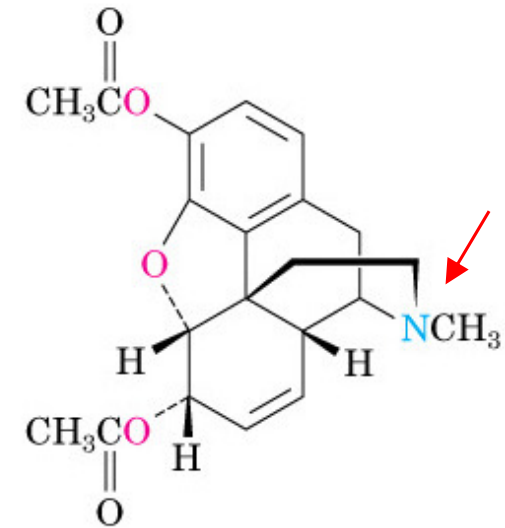
Alcaloidi



Morfina



Codeina

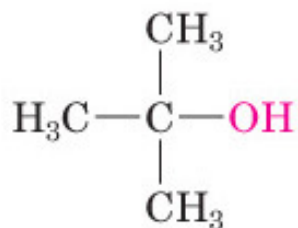


Eroina



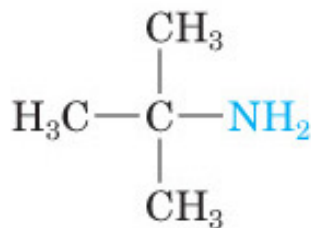
L'alcaloide morfina si isola dal papavero dell'oppio, *Papaver somniferum*.

Classificazione delle ammine



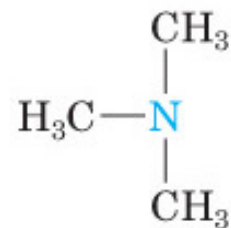
Alcol *tert*-butilico
(alcol terziario)

2-Metilpropan-2-olo



tert-Butilammina
(ammina primaria)

2-Metilpropan-2-ammina

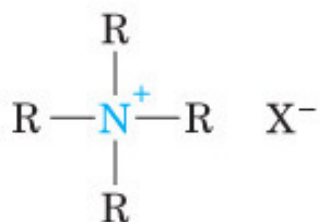


Trimetilammina
(ammina terziaria)

N,N-Dimetilmetanammina

Nomi comuni

Nomi IUPAC

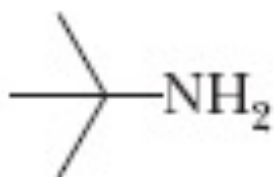


Sale di ammonio quaternario



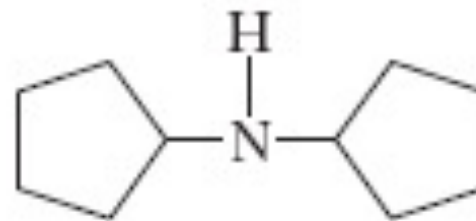
Metilammina

I



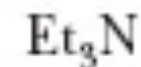
terz-Butilammina

I



Diciclopentilammina

II



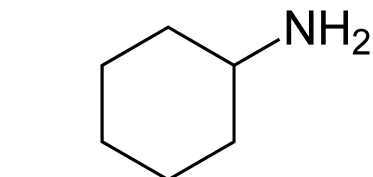
Trietilammina

III⁴

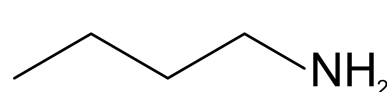
Nomi comuni

Nomenclatura IUPAC ammine alifatiche

Monosostituite: **alcanammina**

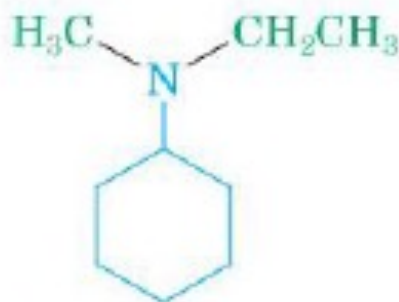


Cicloesanammina



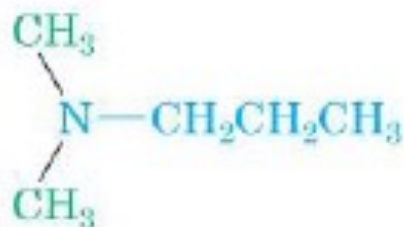
Butan-1-ammina

Ammine sostituite: **N-alchil alcanammina**



Sostituenti in ordine alfabetico!

N-Etil-N-metilcicloesanammina



N,N-Dimetilpropanammina

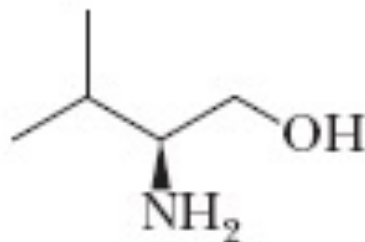
Priorità dei gruppi funzionali

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	ACIDO BUTANOICO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$	ACIDO BUTANSOLFONICO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O-CH}_3 \end{array}$	METILBUTANOATO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$	CLORURO DI BUTANOILE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$	BUTANAMMIDE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	BUTANALE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$	BUTANONITRILE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array}$	BUTANONE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1-BUTANOLO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	1-BUTANAMMINA
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	DIETIL ETERE (ETOSSIETANO)
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	2-BUTINO
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	2-BUTENE

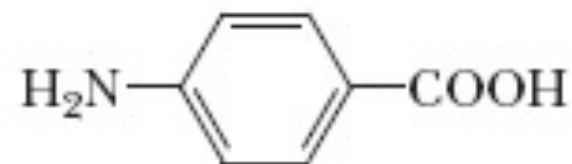
Gruppo amminico come sostituente



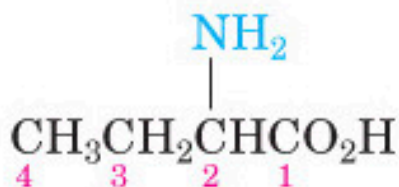
2-Amminoetanolo



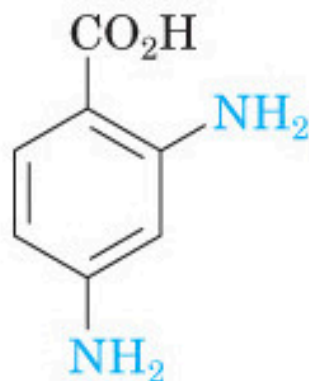
(S)-2-Ammino-3-metil-1-butanolo



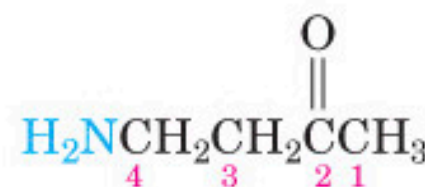
Acido 4-amminobenzoico



Acido 2-amminobutanoico



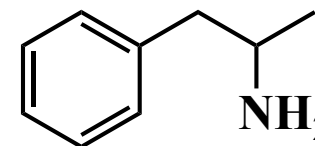
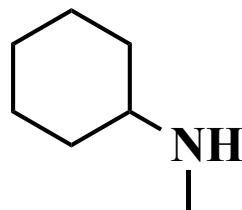
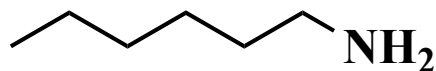
Acido 2,4-diamminobenzoico



4-Ammino-2-butanone

Esercizio

A) Assegna i nomi IUPAC a ciascuna delle seguenti strutture.



B) Assegna la struttura a ciascuno dei seguenti nomi IUPAC.

4-Nitroanilina

N-Etil-*N*-metiletanamina

Fenilmetanamina
o benzilamina

Strategia:

- 1) Individua la catena di atomi di carbonio più lunga che contenga l'ammina. Questo dà il nome alla catena principale.
- 2) Aggiungi il nome dei sostituenti.

Proprietà chimico fisiche delle ammine

Proprietà chimico fisiche



Dietilammina, PM = 73.1 uma
p.e. = 56.3°C



Pentano, PM = 72.1 uma
p.e. = 36.1°C

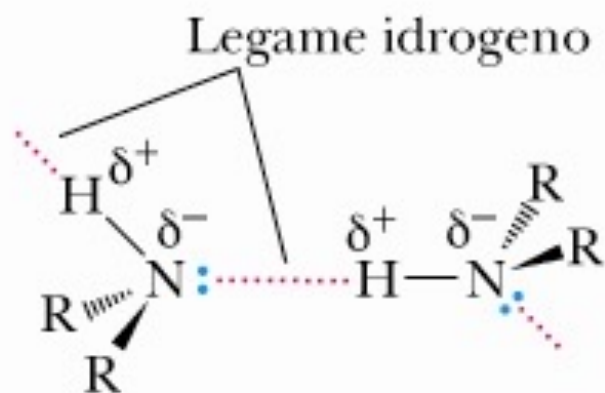


Figura 10.1

Associazione intermolecolare mediante legami idrogeno nelle ammine primarie e secondarie. L'azoto è quasi tetraedrico con l'asse del legame idrogeno lungo la quarta posizione del tetraedro.

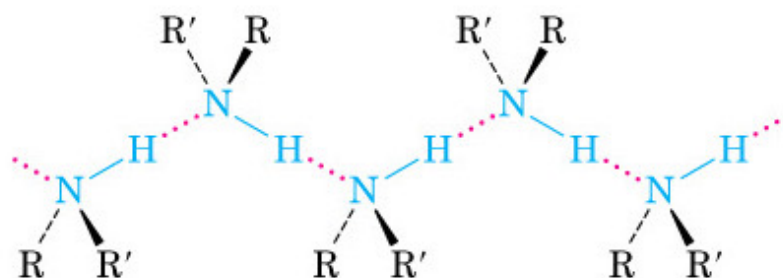
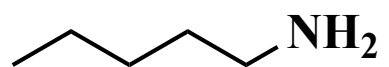


TABELLA 10.1 Proprietà fisiche di alcune ammine

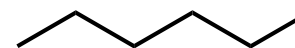
Nome	Formula di struttura	p.f. (°C)	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
Ammoniaca	NH ₃	-78	-33	molto solubile
Ammine primarie				
metilammina	CH ₃ NH ₂	-95	-6	molto solubile
etilammina	CH ₃ CH ₂ NH ₂	-81	17	molto solubile
propilammina	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-83	48	molto solubile
butilammina	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂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

Esercizio

Quale dei due composti ha il punto di ebollizione più alto e perché?



oppure

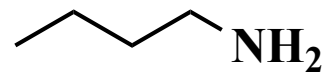


Esercizio

Quale dei due composti ha il punto di ebollizione più alto e perché?

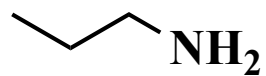


oppure

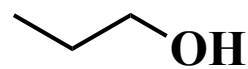


Esercizio

Quale dei due composti ha il punto di ebollizione più alto e perché?



oppure



Reattività delle ammine

Reattività delle ammine parte I: le ammine come basi



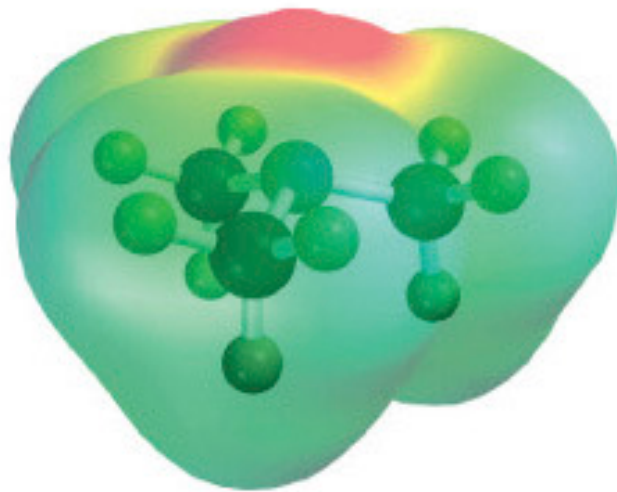
un'ammina è una base



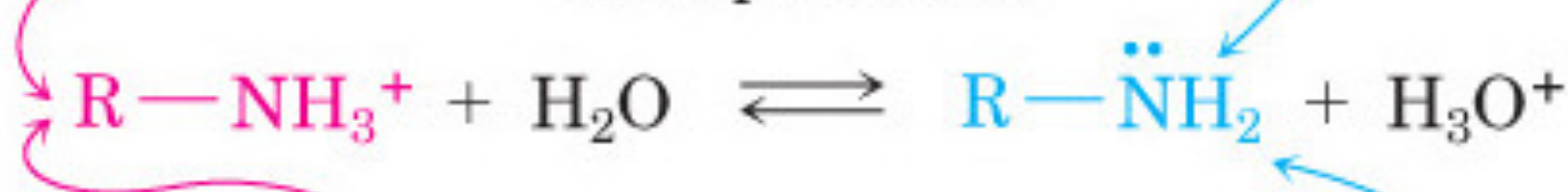
un'ammina è un nucleofilo



Le ammine come basi

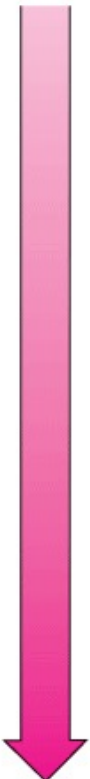
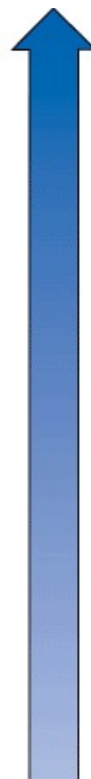


Se questo sale di ammonio ha un pK_a
più piccolo (acido più forte),
allora questa ammina è una
base più debole

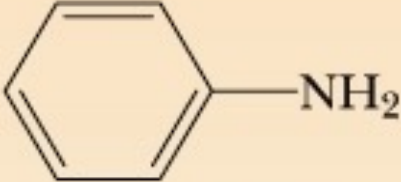


Se questo sale di ammonio ha un pK_a più
grande (acido più debole) allora
questa ammina è una base più forte

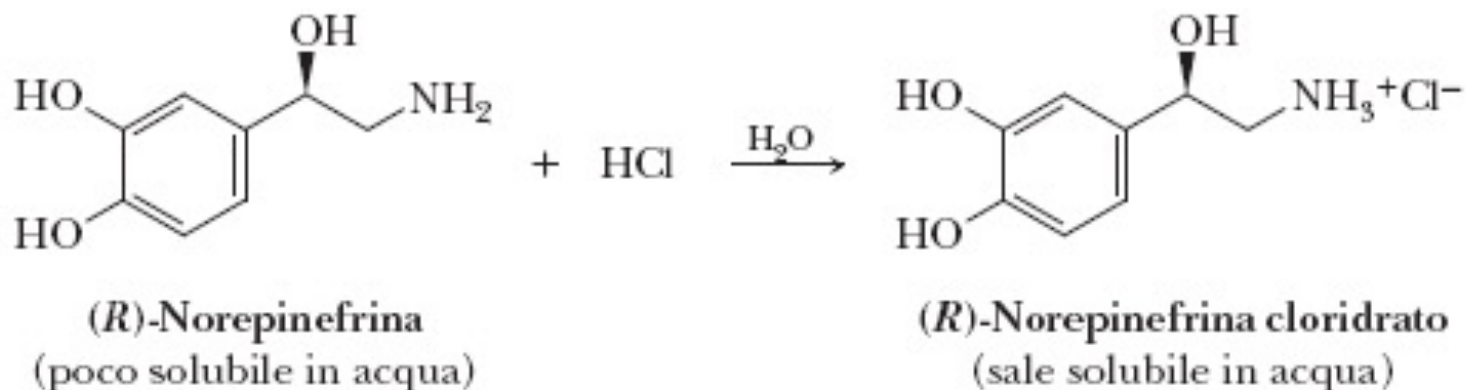
Tabella 4.1 Valori di pK_a di alcuni acidi organici ed inorganici

	Acido	Formula	pK_a	Base coniugata			
Acido più debole	Etano	CH_3CH_3	51	$CH_3CH_2^-$	Base forte		
	Etilene	$CH_2=CH_2$	44	$CH_2=CH^-$			
	Ammoniaca	NH_3	38	NH_2^-			
	Idrogeno	H_2	35	H^-			
	Acetilene	$HC\equiv CH$	25	$HC\equiv C^-$			
	Etanolo	CH_3CH_2OH	15.9	$CH_3CH_2O^-$			
	Acqua	H_2O	15.7	HO^-			
	Ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	10.64	CH_3NH_2			
	Ione bicarbonato	HCO_3^-	10.33	CO_3^{2-}			
	Fenolo	C_6H_5OH	9.95	$C_6H_5O^-$			
	Ione ammonio	NH_4^+	9.24	NH_3			
	Idrogeno solforato	H_2S	7.04	HS^-			
	Acido carbonico	H_2CO_3	6.36	HCO_3^-			
	Acido acetico	CH_3CO_2H	4.76	$CH_3CO_2^-$			
	Acido benzoico	$C_6H_5CO_2H$	4.19	$C_6H_5CO_2^-$			
	Acido fluoridrico	HF	3.2	F^-			
	Acido fosforico	H_3PO_4	2.1	$H_2PO_4^-$			
	Ione idrossonio	H_3O^+	-1.74	H_2O			
	Acido solforico	H_2SO_4	-5.2	HSO_4^-			
	Acido più forte	Acido cloridrico	HCl	-7		Cl^-	Base debole
		Acido bromidrico	HBr	-8		Br^-	
		Acido iodidrico	HI	-9		I^-	

pK_a dell'acido coniugato (pK_aH)
(*i.e.*, NH_3^+)

Ammina	Struttura	pK_a
Ammoniaca	NH_3	9.26
Ammine primarie		
metilammina	CH_3NH_2	10.64
etilammina	$CH_3CH_2NH_2$	10.81
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
triethylammina	$(CH_3CH_2)_3N$	10.75
Ammine aromatiche		
anilina		4.63 20

Salificazione delle ammine: aumento della solubilità in acqua



($pK_aH = 8.6$)

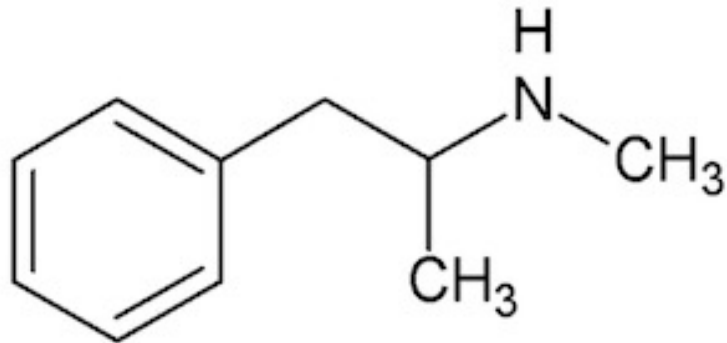
$pK_a = 8.6$

Noradrenalina/Norepinefrina:

- poco solubile in acqua a pH neutro
- buona solubilità in soluzione acida acquosa perché si forma il sale

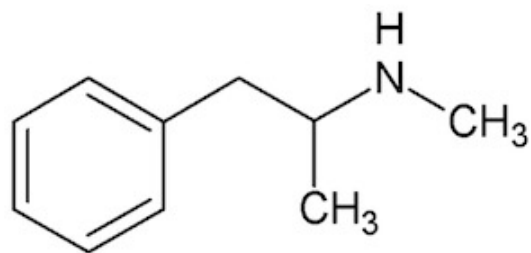
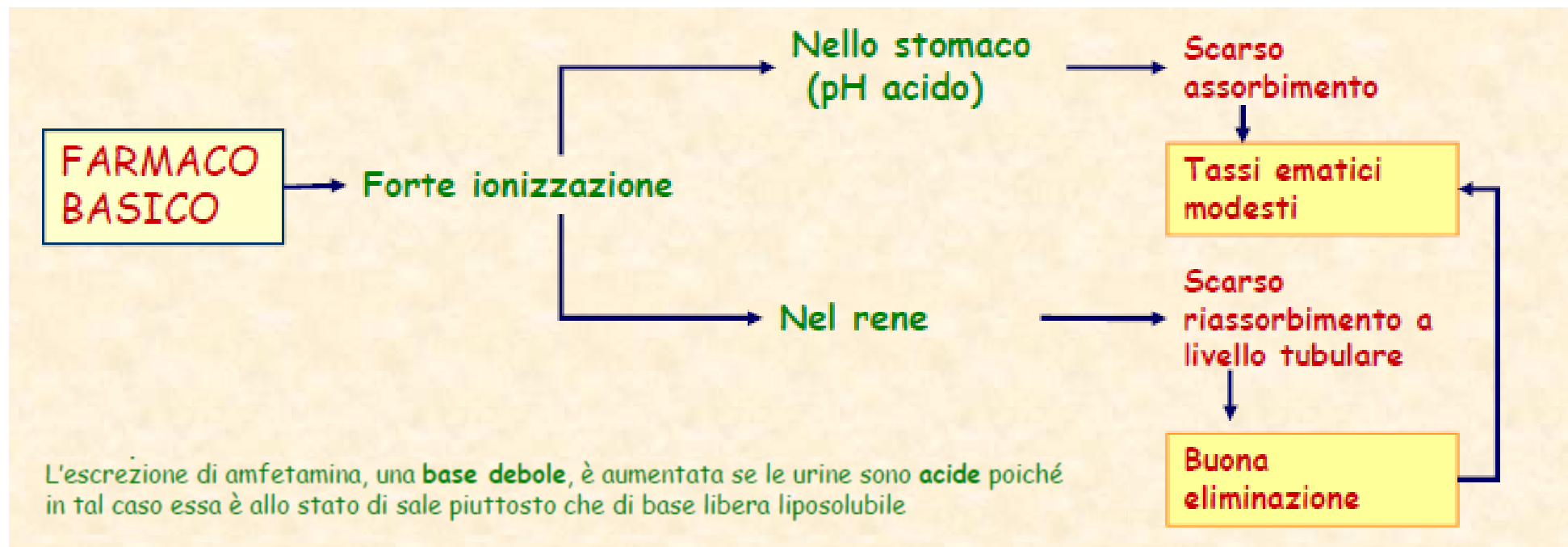
Perché è importante sapere lo stato di protonazione di un farmaco ad un pH definito?

Quale sarà la forma prevalente dell' amfetamina
nello stomaco a $\text{pH} = 2$?



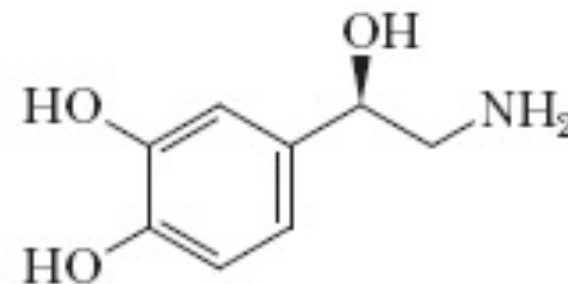
Amfetamina: $\text{p}K_a$ (acido coniugato) ≈ 10

Perché è importante sapere lo stato di protonazione di un farmaco ad un pH definito?



Amfetamina

pKa dell'ammonio (acido coniugato) = 10.1



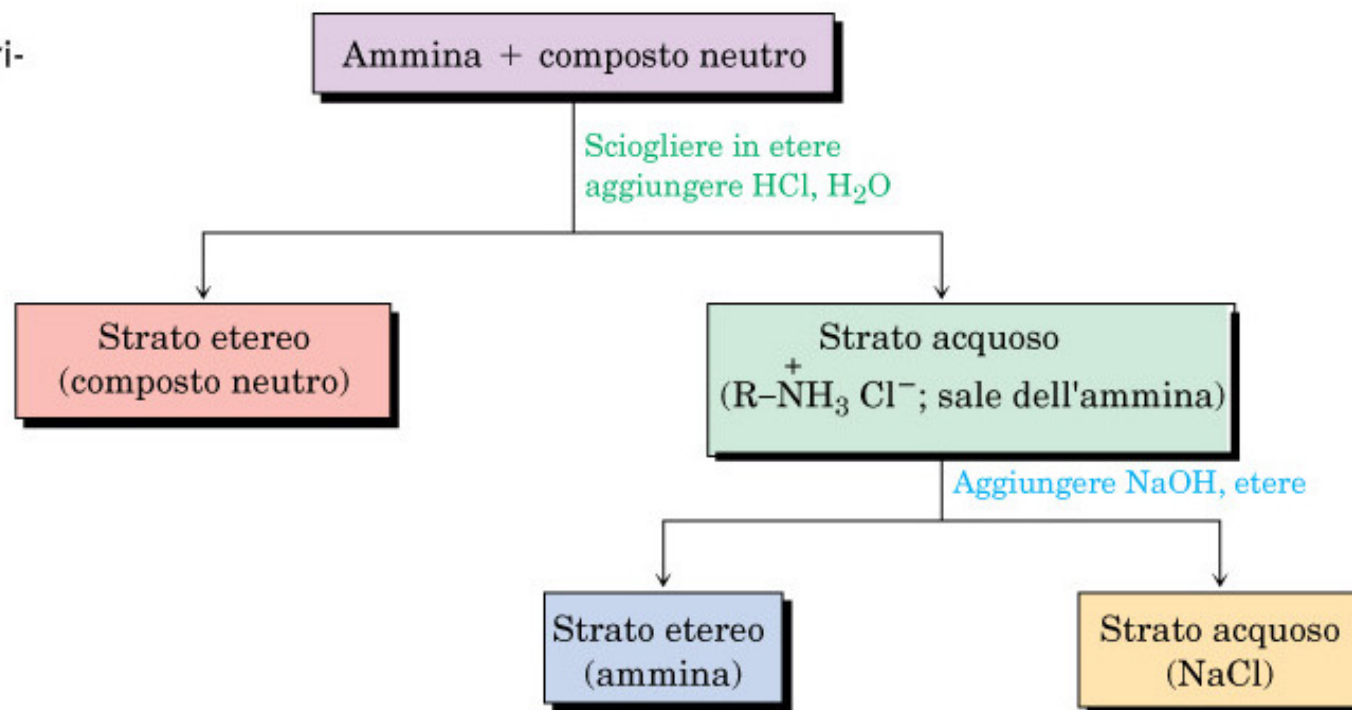
Norepinefrina

pKa dell'ammonio (acido coniugato) = 8.6

Salificazione delle ammine:

Applicazione in laboratorio per separare composti organici mediante estrazione acqua/solvente

FIGURA 24.2 Separazione e purificazione di un composto amminico da una miscela.

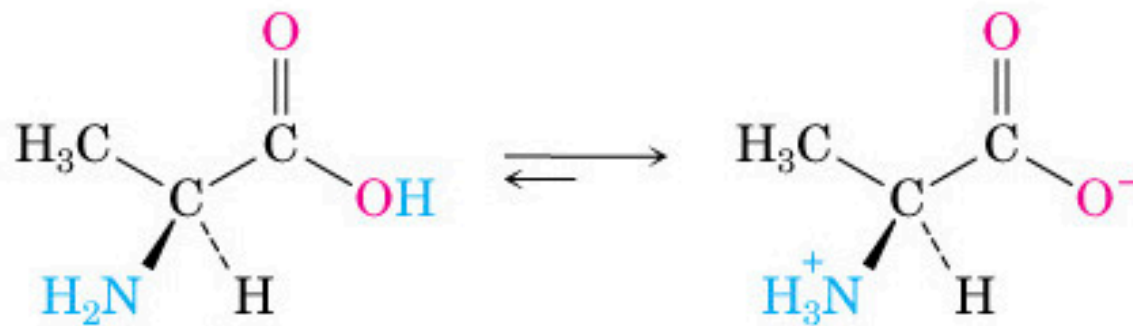


L'ammina viene trasformata in sale e diventa:

- più solubile in acqua
- meno solubile in solvente organico idrofobico

Gli amminoacidi hanno gruppi acidi e basici che formano sali interni chiamati «*zwitterioni*»

Alanina

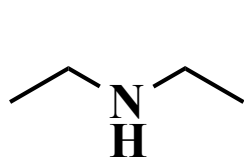


Non carico

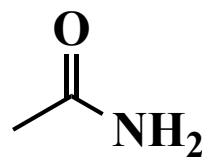
Zwitterione

Esercizio

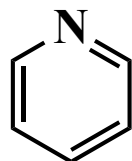
Qual'è la base più forte nelle seguenti coppie e perché?



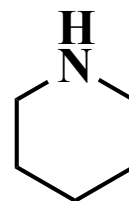
oppure



oppure



oppure



Esercizio

Lo ione 4-metilaniolinio ha una pK_a di 5.1, mentre lo ione butilammonio ha una pK_a di 10.59. Quale dei due è più basico e perché? Qual'è la pK_b dei due composti?

Esercizio

Descrivere nel dettaglio le seguenti reazioni acido-base. Le proprietà strutturali delle molecole consentono di prevedere a grandi linee da quale parte è spostato l'equilibrio. Spiegare la risposta.

a) 1-fenil-2-propanammina (anfetamina) + acido 2-idrossipropanoico (acido lattico)

b) Fenolo + piridina

Esercizio

Scrivere la forma prevalente della nicotina in una soluzione acquosa acida ($\text{pH} = 3$), neutra ($\text{pH} = 7$) e basica ($\text{pH} = 12$). Spiegare brevemente.

Esercizio

Spiegare come si possa separare il 2-metilfenolo (*o*-cresolo) dal cicloesano solubilizzati in etere etilico (entrambi i composti sono insolubili in acqua ma solubili in etere etilico).

Reattività delle ammine parte II: le ammine come nucleofili

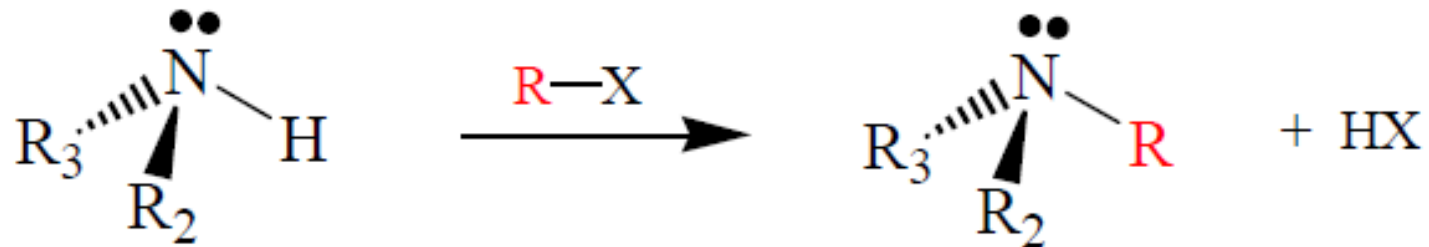
un'ammina è una base



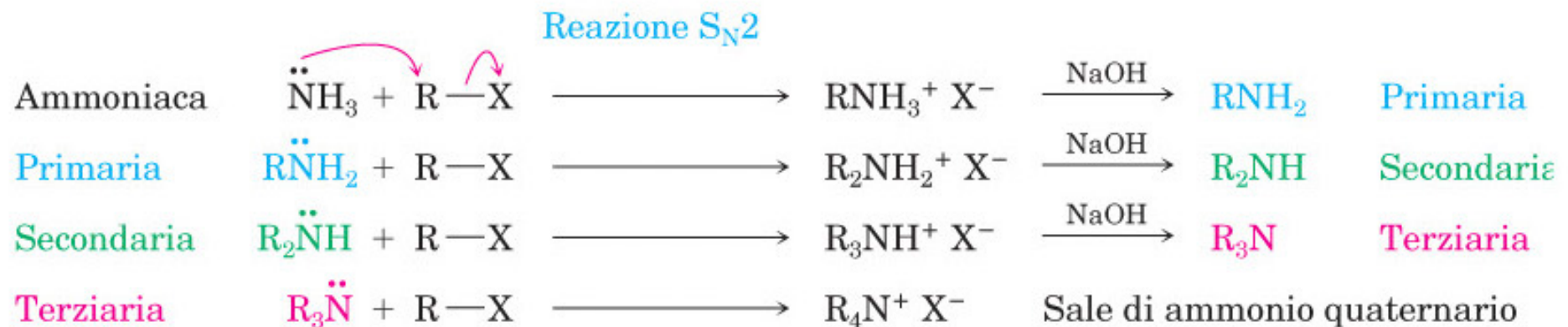
un'ammina è un nucleofilo



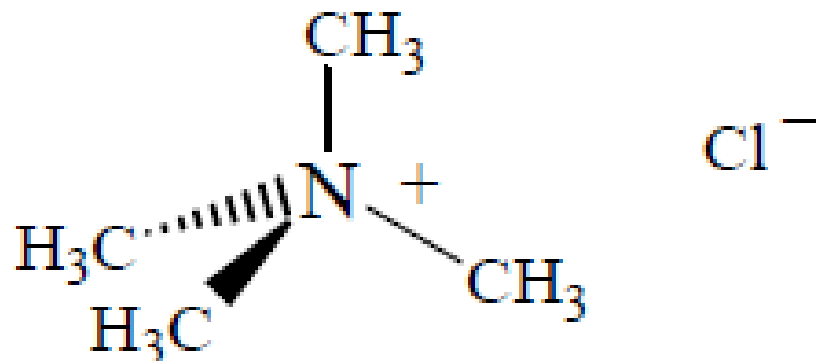
Alchilazione dell'azoto mediante S_N2



Riguarda tutte le ammine, dall'ammoniaca alle ammine terziarie

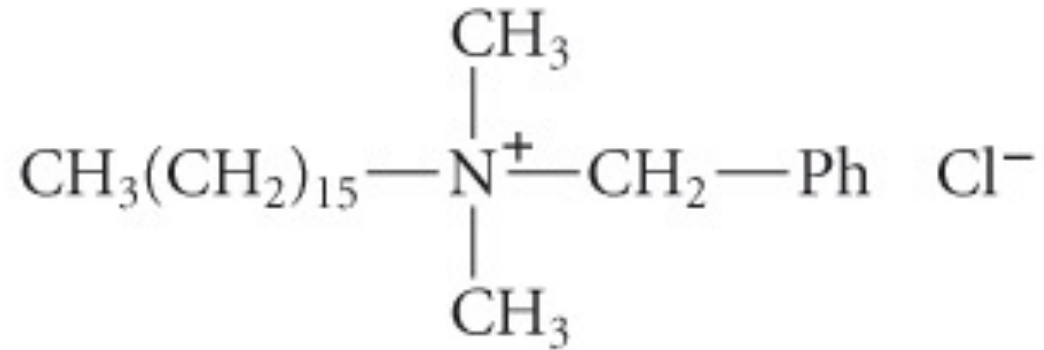


Sali di ammonio quaternario (Sali di tetra alchilammonio)



Cloruro di Tetrametilammonio
(un sale di ammonio quaternario)

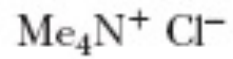
Utilizzati per le loro proprietà **tensioattive e antibatteriche**, sia in prodotti detergenti ad uso domestico e industriale, sia in prodotti disinfettanti.



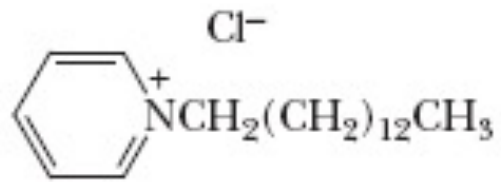
“cloruro di benzalconio”

Una delle molecole più utilizzate è il **cloruro di benzalconio** ovvero il **cloruro di alchil dimetil benzil ammonio**, nel quale due sostituenti sono due gruppi metilici, un terzo è un gruppo benzilico e il quarto è un gruppo alchilico di lunghezza variabile, in genere compresa tra 8 e 18 atomi di carbonio.

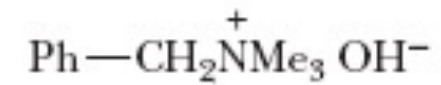
**Attività disinfettante di battericida,
germicida e fungicida.**



**Cloruro di
tetrametilammonio**



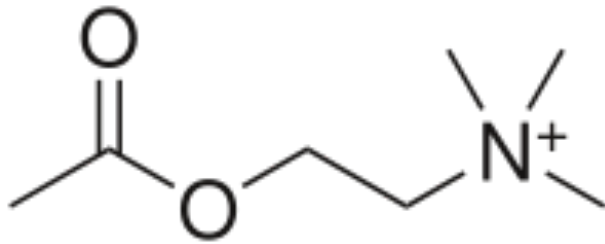
**Cloruro di tetradecilpiridinio
(Cloruro di cetilpiridinio)**



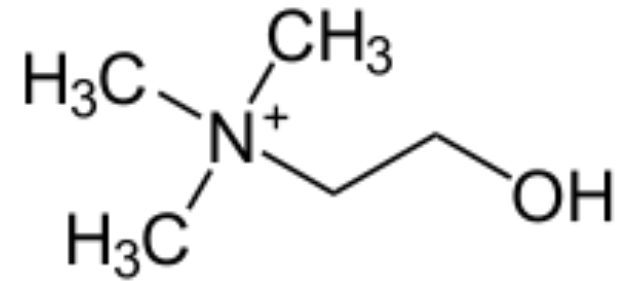
**Idrossido di
benziltrimetilammonio**



Sali di tetra alchilammonio nelle sostanze naturali



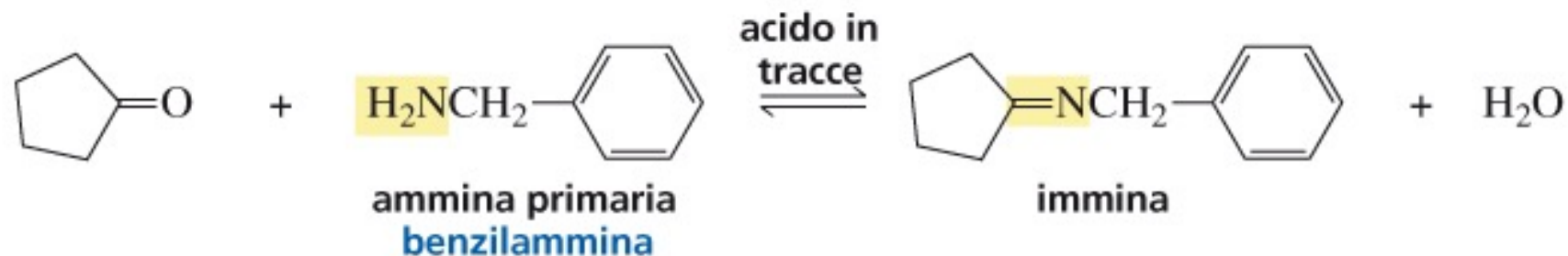
acetilcolina



colina

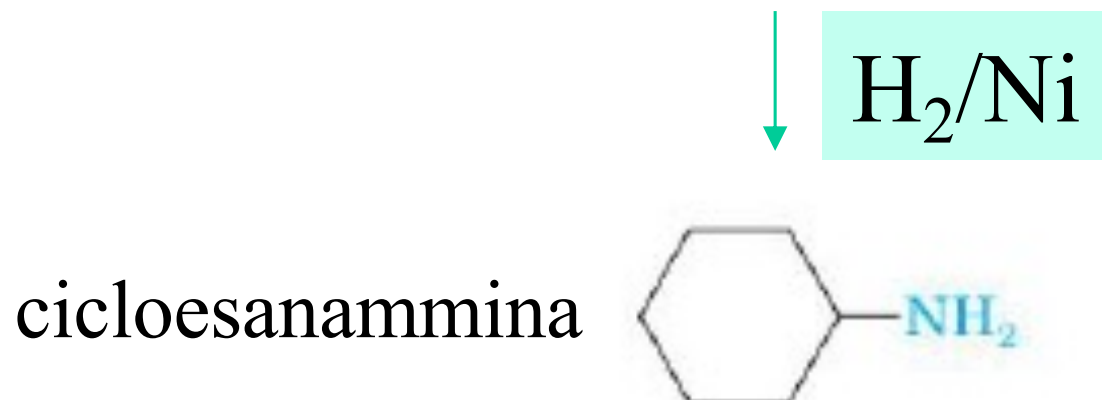
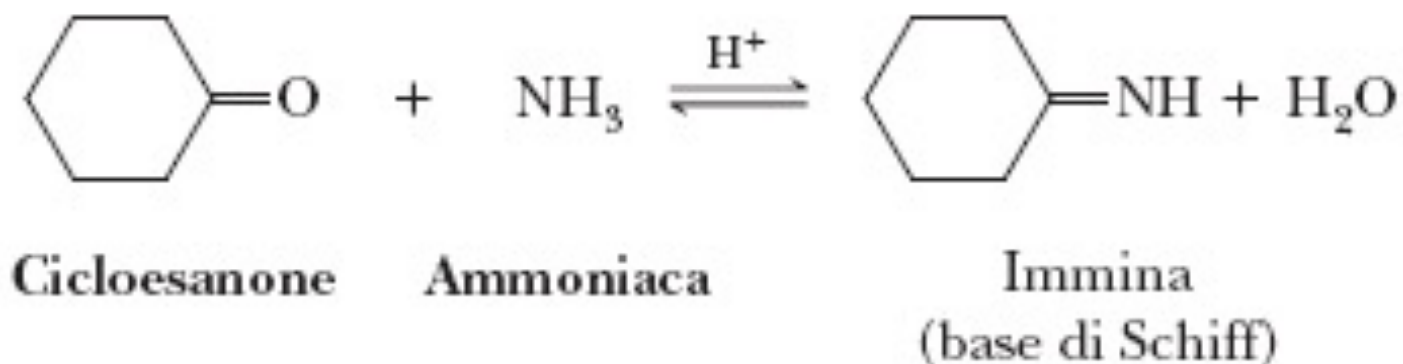
Sono responsabili della trasmissione nervosa sia a livello di sistema nervoso centrale sia di sistema nervoso periferico nell'uomo, e in molti altri organismi.

Sintesi di immine



Vedi dettagli nel capitolo
ALDEIDI E CHETONI

Sintesi di ammine a partire da immine:
il doppio legame delle immine viene ridotto in
presenza di H_2 e un catalizzatore metallico



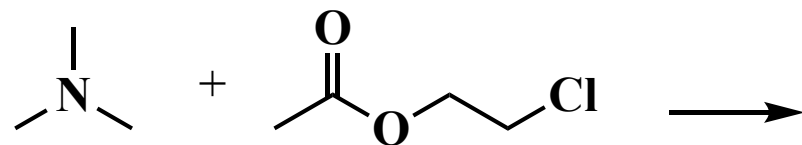
Esercizio 1

Qual'è il prodotto della seguente reazione e che tipo di reazione è?



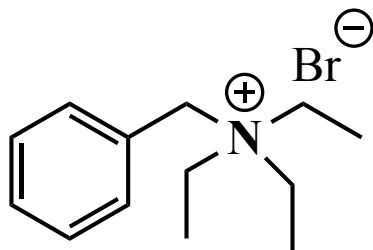
Esercizio 2

Il trattamento della trimetilammina con l'acetato di 2-cloroetile da' il neurotrasmettitore acetilcolina come sale cloridrato. Che tipo di reazione avviene?



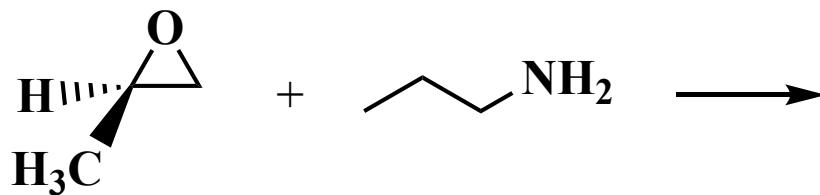
Esercizio 3

Proponi la sintesi della seguente ammina terziaria.



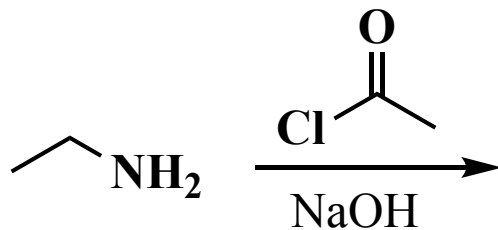
Esercizio 4

Qual'è il prodotto della seguente reazione e che tipo di reazione è? Proponi un meccanismo.



Esercizio 5

Qual'è il prodotto della seguente reazione e che tipo di reazione è? Proponi un meccanismo.



Esercizio 6

Qual'è il prodotto della seguente reazione e che tipo di reazione è? Proponi un meccanismo.

