

Ammine

- **Derivati formali dell'ammoniaca per sostituzione di uno, due o tre atomi di H con radicali alchilici o arilici**

$R - NH_2$
primaria

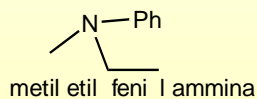
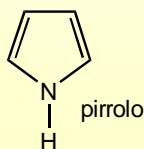
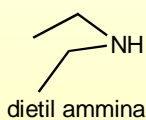
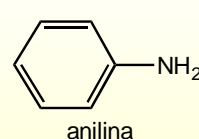
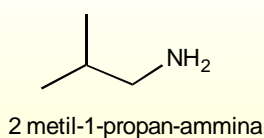
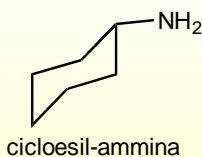
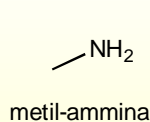
$R_2 NH$
secondaria

$R_3 N :$
terziaria

Nomenclatura :

I nomi sistematici si ottengono aggiungendo il suffisso - *ammina*

Al nome dell'idrocarburo corrispondente

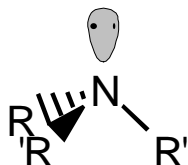


Proprietà Fisiche :

- Carattere moderatamente polare
- Legame ponte idrogeno
- P. E superiori agli alcani di peso uguale, salvo le ammine terziarie
- Una certa solubilità in acqua (basso P.M)

Struttura delle ammine :

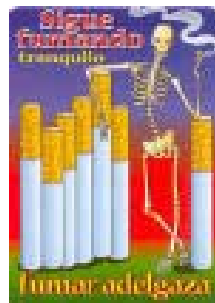
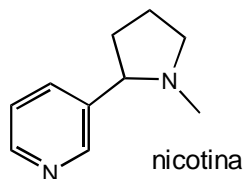
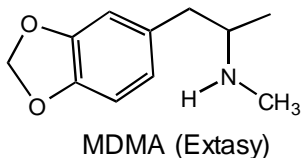
- Geometria tetraedrica
- Ibridizzazione Sp_3



In vetrina :

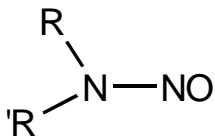
- **Sostanze d'abuso : extasy, nicotina**

definita droga ricreazionale sarebbe meglio parlarne approfonditamente

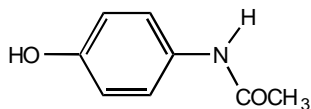


- **N-nitroso ammine :**

sono prodotti cancerogeni , possono formarsi per reazione di un ammina con acido nitroso (va ricordato che il NaONO è aggiunto alle carni per preservare il colore rosa)

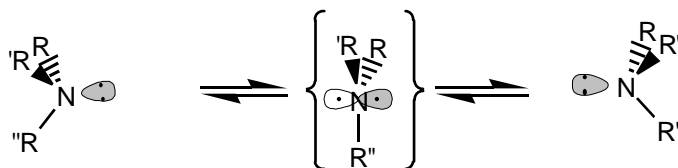


- **Acetaminofen: in alternativa all'aspirina che provoca ulcerazioni**

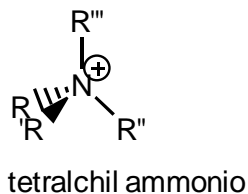
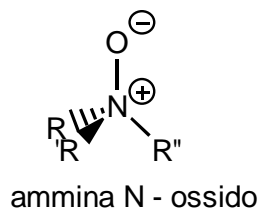


Stereochimica delle ammine :

In linea di principio, con tre gruppi diversi, un'ammina dovrebbe presentare l'*enantiomeria*



- A temperatura ambiente è più rapida l'inversione "ad ombrello".
- Se invece la coppia di e^- non condivisa è impegnata in un legame σ abbiamo derivati **Chirali**



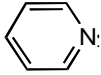
Ovvero esisteranno nelle due strutture, una l'immagine speculare non sovrapponibile dell'altra.

Basicità delle ammine :

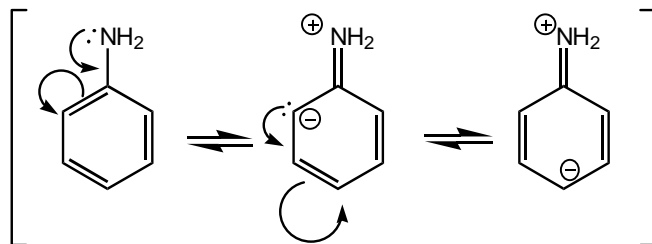


Considerazioni

- Aumento con l'aumentare dei gruppi alchilici
- Diminuzione se l' N è coniugato
- Diminuzione passando da Sp_3 a Sp (aumento dell'elettronegatività)

ammina	Kb
$: NH_3$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
$R - \dot{N}H_2$	$5 \cdot 10^{-4}$
$R_3N :$	$6 \cdot 10^{-5}$
$Ph - \ddot{N}H_2$	$4 \cdot 10^{-10}$
	$1 \cdot 10^{-9}$
$R - C \equiv N :$	$1 \cdot 10^{-24}$

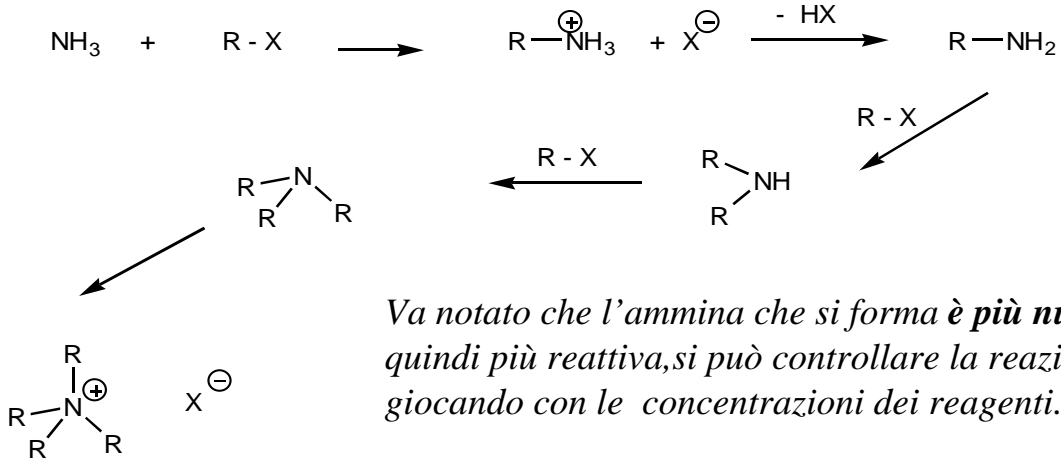
Quando è possibile la coniugazione, come nel caso dell'anilina, il doppietto elettronico risulta essere meno disponibile, quindi l'azoto risulta essere meno basico.



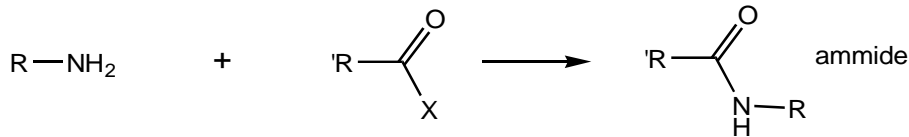
Reazioni :

Ovviamente le ammine esprimono il loro carattere Nucleofilo, si parla di :

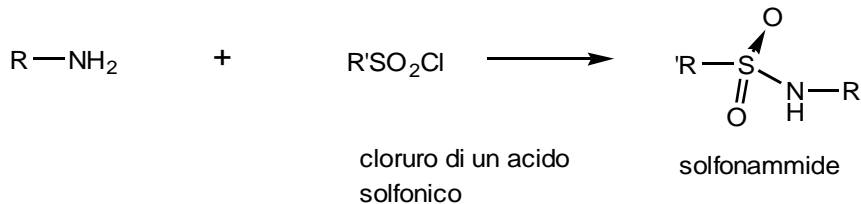
• *N - Alchilazione* la reazione con alogenuri alchilici



• *N - Acilazione* la reazione con alogenuri degli acidi

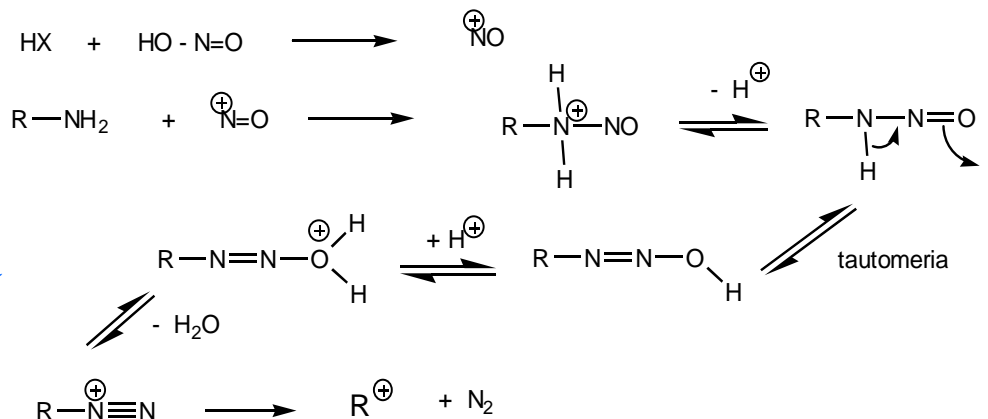


X = alogeni, OCOR'(anidridi)



Questa reazione la vedremo in dettaglio nel capitolo degli acidi e loro derivati.

• *N - nitrosazione*



↳ Ammina primaria

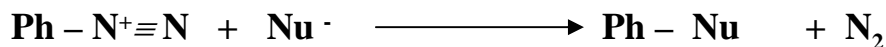
Il carbocatione darà le sue tipiche reazioni: addizione, trasposizione, eliminazione.

↳ Ammina secondaria $R_2N - NO$

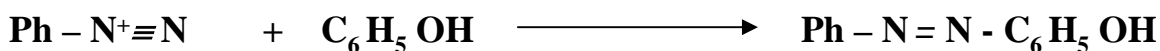
↳ Ammina terziaria $\longrightarrow \times$

I sali di diazonio di ammine alifatiche sono molto instabili quindi di poca utilità

I sali di ammine aromatiche, $Ph - N^+ \equiv N$, con l'eliminazione di azoto permettono la introduzione di nucleofili sul sistema aromatico.

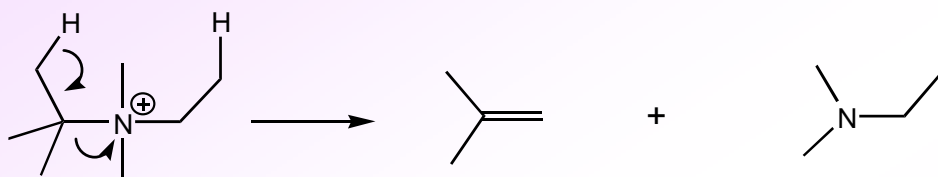


Questi sali di diazonio sono dei buoni elettrofili in Sostituzioni elettrofile aromatiche.



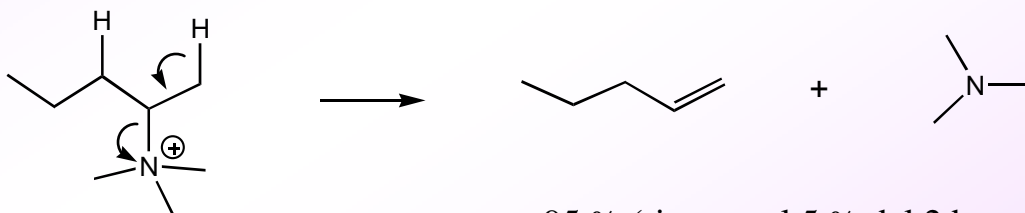
Con questa metodologia sono stati sintetizzati molti coloranti sintetici, coloranti in quanto essendo dei sistemi molto coniugati assorbono nel visibile.

Eliminazione di Hoffmann: l' N^+ come gruppo uscente



92 % (solo il 7 % di $CH_2 = CH_2$)

Viene eliminato il gruppo più ingombrante



95 % (rispetto al 5 % del 2 butene)

Si forma l'alchene meno sostituito, a differenza dell'eliminazione negli alogenuri alchilici che danno l'alchene più stabile.