

UNIDAD 5

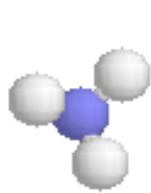
COMPUESTOS NITROGENADOS

AMINAS

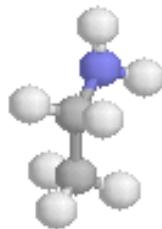
Pueden entenderse como derivados del amoníaco

Clasificación

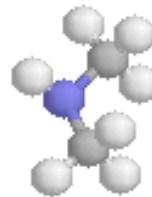
Se clasifican según el número de radicales alquilo o arilo unidos al átomo de nitrógeno.



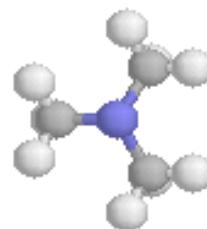
amoníaco



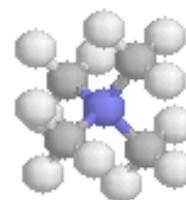
amina primaria



amina secundaria



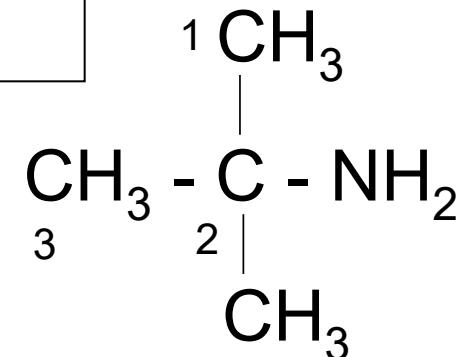
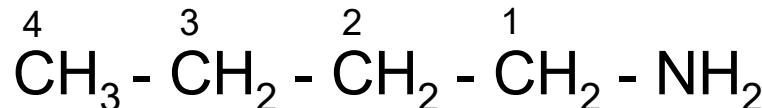
amina terciaria



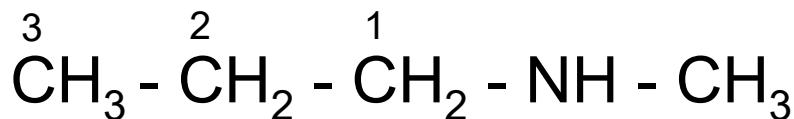
amonio cuaternario

Origen	Familia	1º	2º	3º	4º
NH_3	Aminas	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$

Nomenclatura



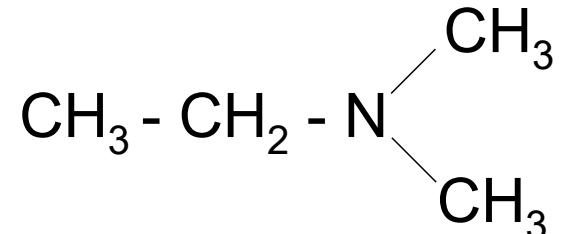
IUPAC	1- Aminobutano	2-amino-2-metilpropano
Chemical Abstract	1-Butanamina	2-metil-2-propanamina
Común	n-butilamina	ter-butilamina



1-(metilamino)propano

N-metil-1-propanamina

metilpropilamina



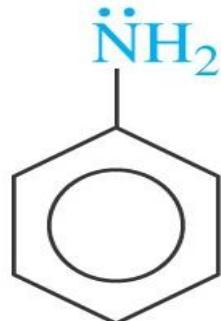
(dimetilamino)etano

N,N-dimetiletanamina

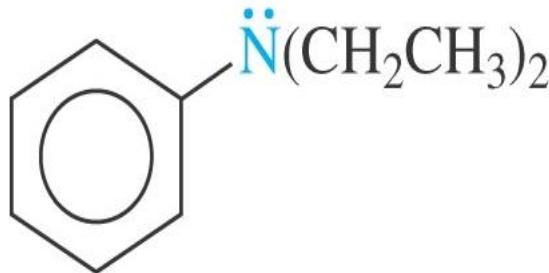
etildimetilamina

Aminas aromáticas

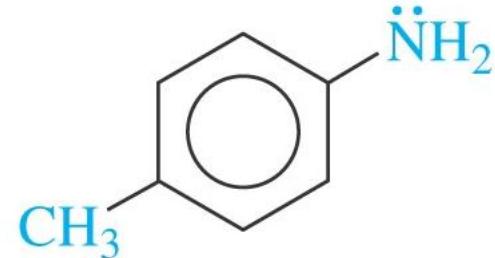
Se nombran como derivados de la anilina



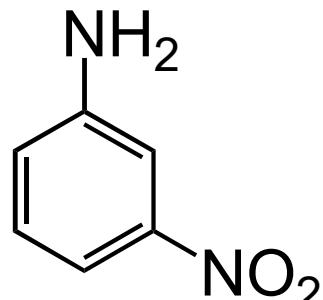
Anilina o
Bencenamina



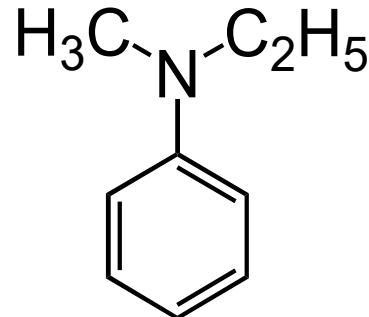
N,N-dietilanilina



4-metilanilina o *p*-toluidina



m-nitroanilina
3-nitrobencenamina



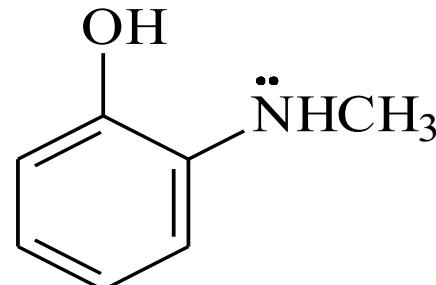
N-etil-*N*-metilanilina
N-etil-*N*-metilbencenamina

Aminas como sustituyentes

- ✓ En una molécula con un grupo funcional prioritario, la amina se nombra como un sustituyente



Ácido γ -aminobutírico o
Ácido 4-aminobutanoico



2-(metilamino)fenol

Aminas heterocíclicas

- ✓ Al nitrógeno se le asigna la posición número 1



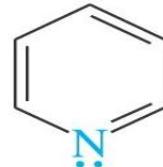
aziridina



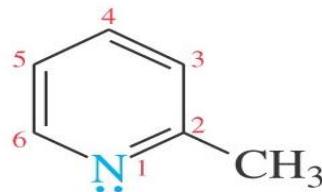
pirrol



pirrolidina



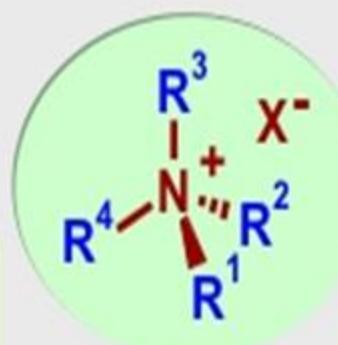
piridina



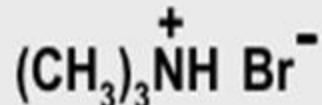
2-metilpiridina

SALES DE AMONIO

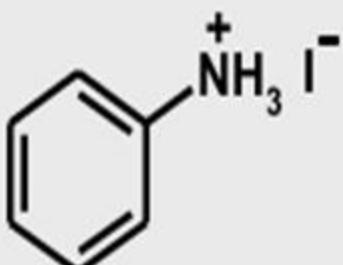
Sufijo catión \rightarrow -ina (amina) \rightarrow -onio
-a \rightarrow -io



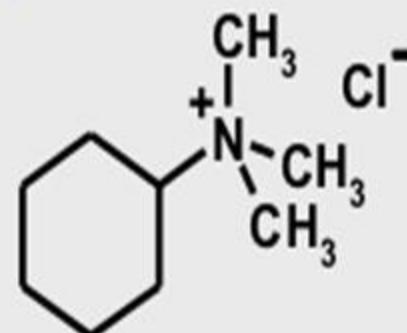
Nombre Anión + de + Nombre Catión



Bromuro de trimetilamonio



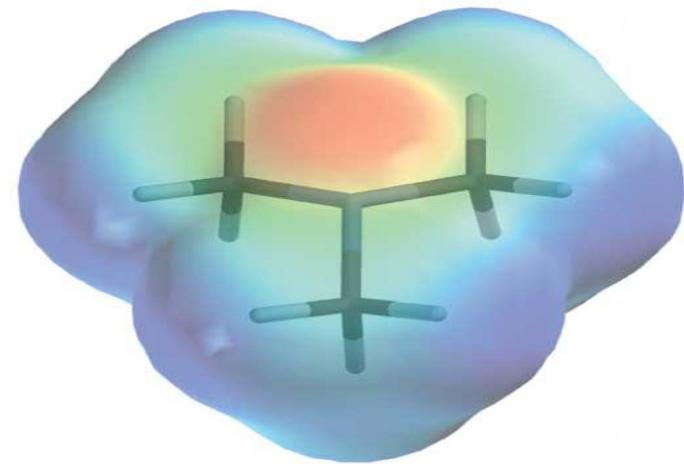
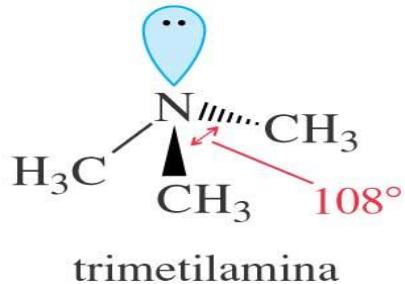
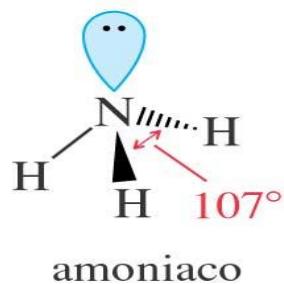
Yoduro de anilino



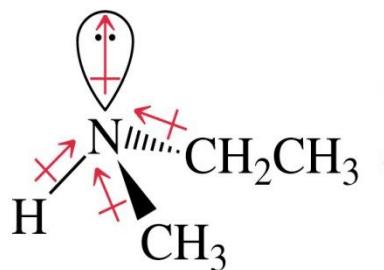
Cloruro de ciclohexil trimetil amonio

Estructura de aminas

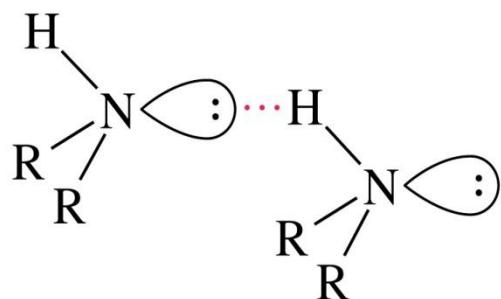
- ✓ Las aminas son piramidales y el nitrógeno posee hibridación sp^3 con un par de electrones solitarios en un orbital sp^3



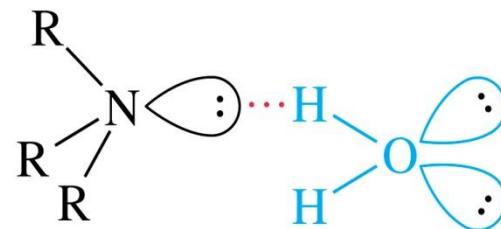
Propiedades físicas



Momento
dipolar
total



Amina 1º o 2º:
enlace de hidrógeno
donante y receptor



Amina 3º: sólo aceptor
de enlace de hidrógeno

Son polares

Forman puentes de
hidrógeno con
solventes
hidroxilados como
agua y alcohol.

Implicaciones:

- ✓ Altos puntos de fusión y ebullición comparados con los alkanos.
- ✓ Alta solubilidad en medio acuoso.

Tablas comparativas de los puntos de ebullición

Compuesto	CH ₃ CH ₃	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ NH ₂
Masa Molar	30	32	31	44	46	45
PE °C	-88.6°	65°	-6.0°	-42°	78.5°	16.6°

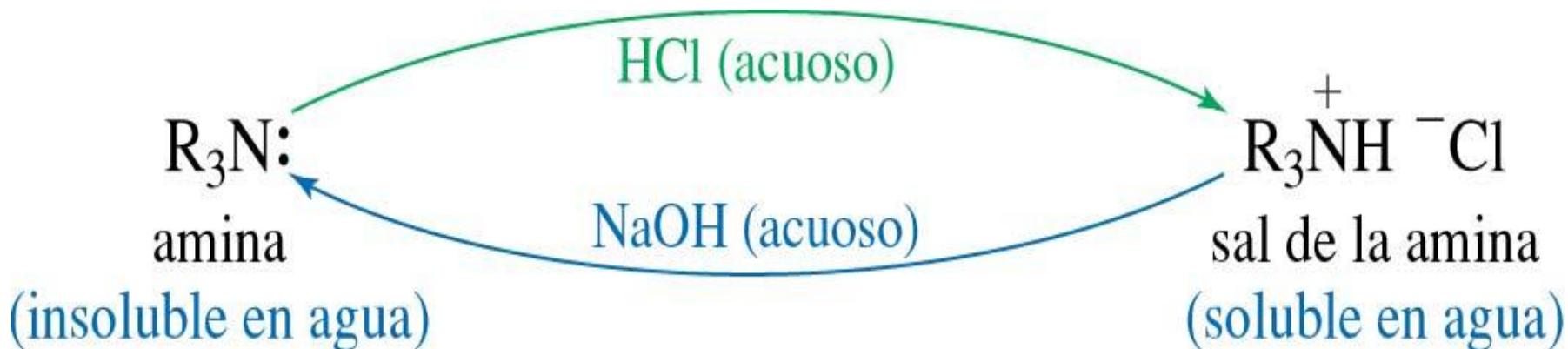
✓ Los puentes de hidrógeno de OH son más fuertes que los de NH.

Compuesto	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂ Amina 1°	CH ₃ CH ₂ NHCH ₃ Amina 2°	(CH ₃) ₃ CH	(CH ₃) ₂ CHOH	(CH ₃) ₂ CHNH ₂ Amina 1°	(CH ₃) ₃ N Amina 3°
Masa Molar	58	60	59	59	58	60	59	59
PE °C	-0.5°	97°	48°	37°	-12°	82°	34°	3°

- ✓ Al pasar de aminas 1^a a 2^a y a 3^a hay una disminución en los puntos de ebullición debido a que se pueden formar menos puentes de hidrógeno.
- ✓ Un grupo amino puede solubilizar en agua hasta 6 átomos de carbono.
- ✓ La propiedad más característica de las aminas es su olor a pescado.

Solubilidad de las aminas

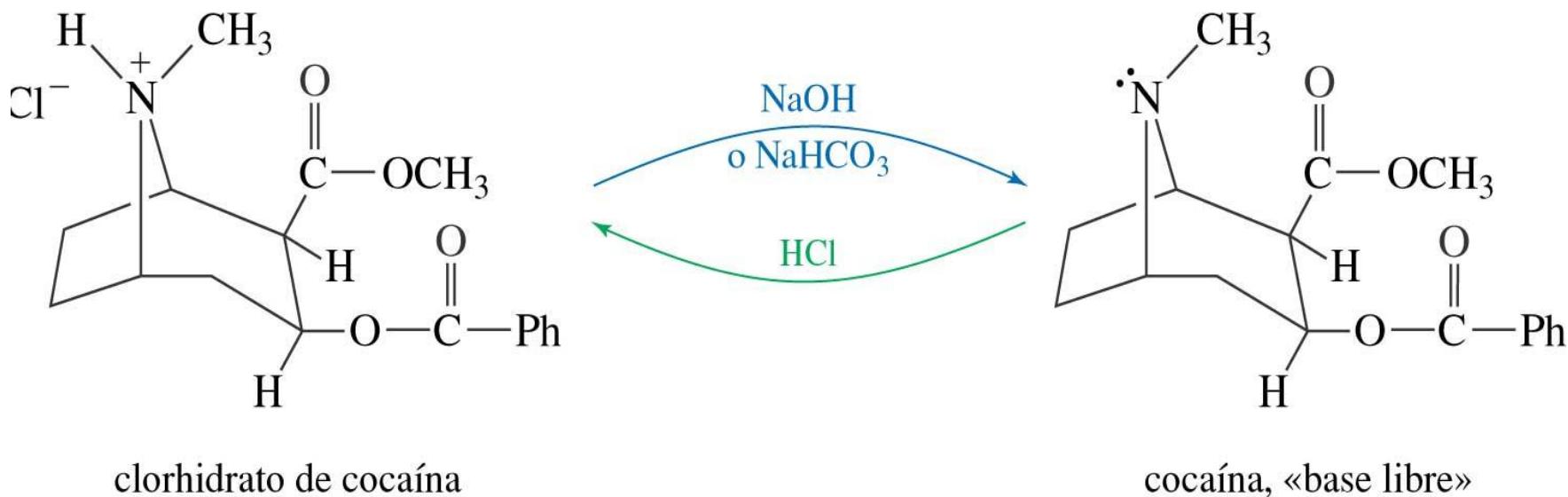
- ✓ La mayoría de las aminas, que contienen más de seis átomos de carbono, son relativamente insolubles en agua.
- ✓ En presencia de ácido diluido (en disolución acuosa), estas aminas forman las sales de amonio correspondientes, por lo que se disuelven en agua.
- ✓ Cuando la solución se transforma en alcalina, se regenera la amina.



- ✓ La amina regenerada o bien se separa de la solución acuosa, o se extrae con un disolvente orgánico.

Cocaína

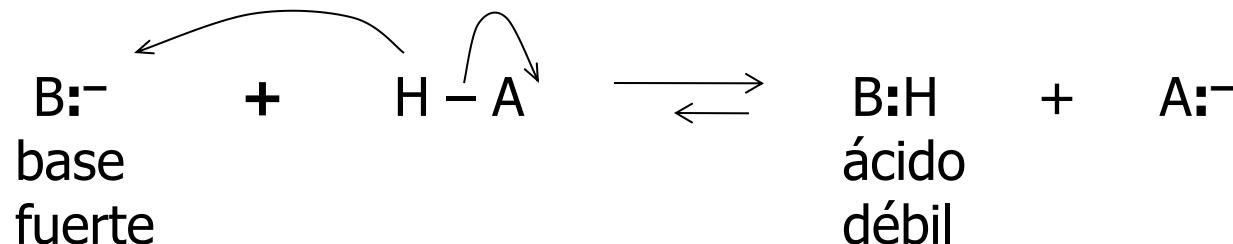
- ✓ La cocaína generalmente se consume en forma de clorhidrato.
- ✓ Cuando el clorhidrato de cocaína se trata con hidróxido de sodio y se extrae con éter se vuelve a transformar en la base volátil, utilizada para inhalar.



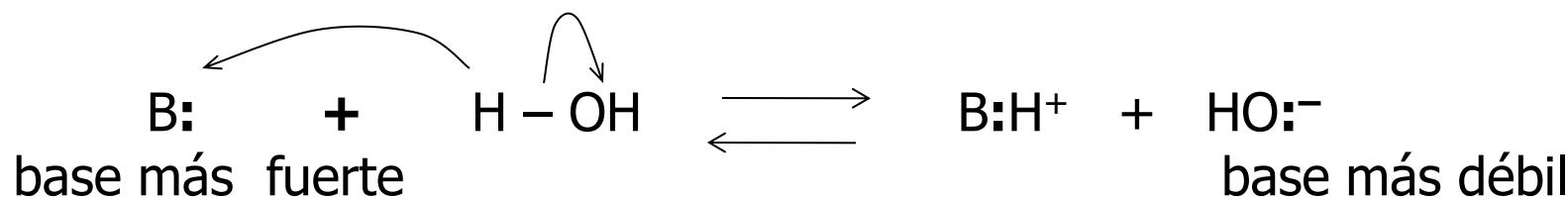
- ✓ La cocaína se encuentra normalmente como una sal de clorhidrato porque es sólida, se puede manejar fácilmente, es más estable y tiene olor más suave, para que pueda pasar más desapercibida en los controles legales.
- ✓ “Crak de cocaína”: mezcla de la pasta de clorhidrato de cocaína con NaHCO_3 y dejarla secar en forma de piezas sólidas o *rocks*

BASICIDAD DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

- Se demuestra por su reacción frente a ácidos

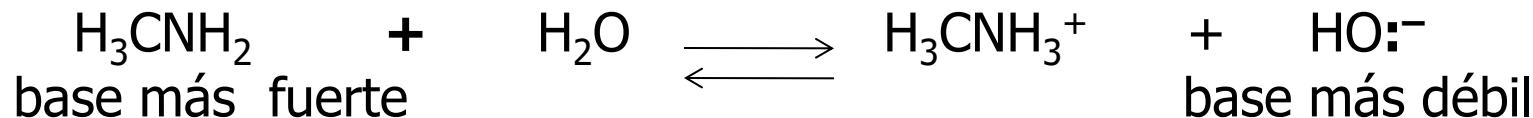


- La fuerza de una base se puede determinar mediante el equilibrio:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}:]}$$

- Por ejemplo:



$$K_b = \frac{[\text{H}_3\text{CNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_3\text{CNH}_2]} = 4,5 \cdot 10^{-4}$$

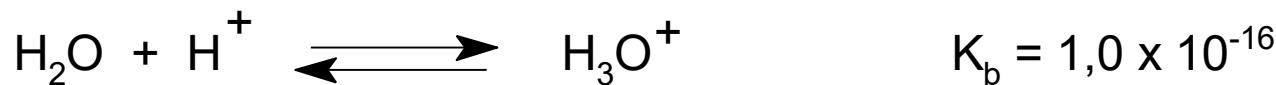
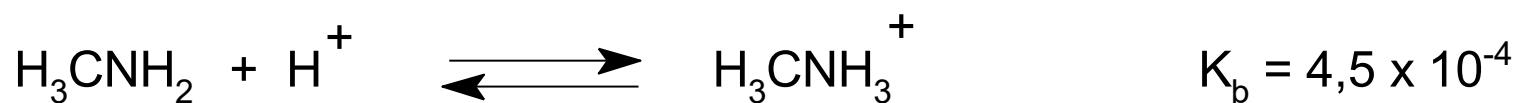
BASICIDAD DE AMINAS

Reaccionan con ácidos minerales convirtiéndolos en sales:



La basicidad depende de la posibilidad de acomodar una carga positiva.

La fuerza como base de resultados experimentales resulta:

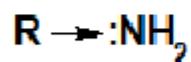
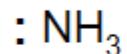


Basicidad decreciente: $\text{HO}^- > \text{RNH}_2 > \text{H}_2\text{O}$

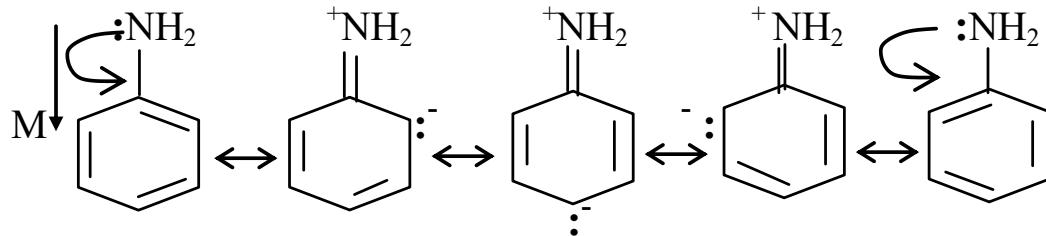
Análisis de estructuras de aminas Aminas alifáticas, aromáticas y amoníaco

- Se debe comparar la estabilidad de las aminas, con la de sus iones; mientras más estables sean estos en relación con las aminas de las que derivan, más básicas son aquellas.

Estado base



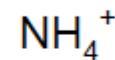
electrones más disponibles
por efecto inductivo



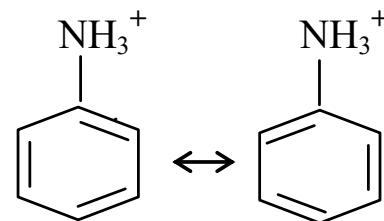
electrones menos disponibles
por efecto *mesómero*

(cinco formas contribuyentes)

Catión formado



R dispersa la carga
estabilizando el catión

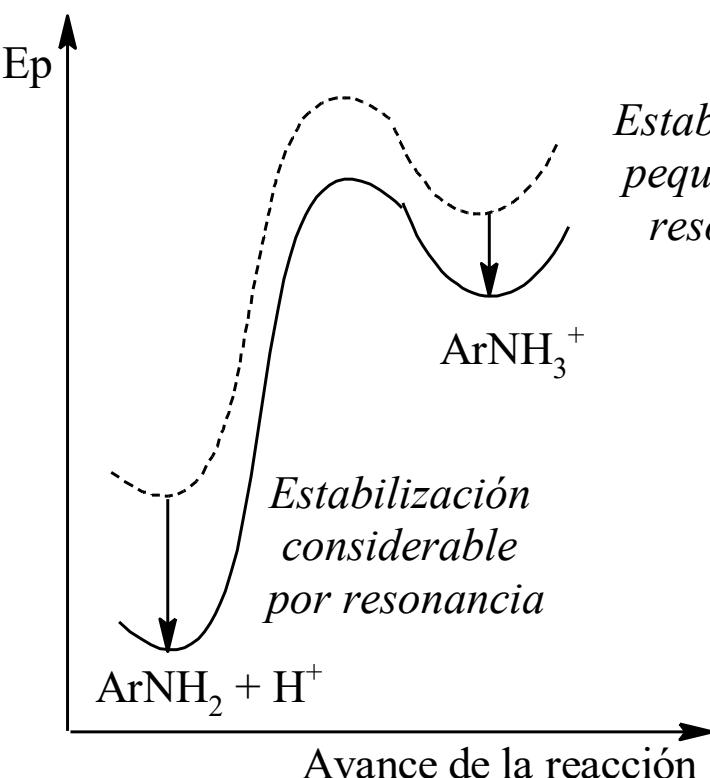
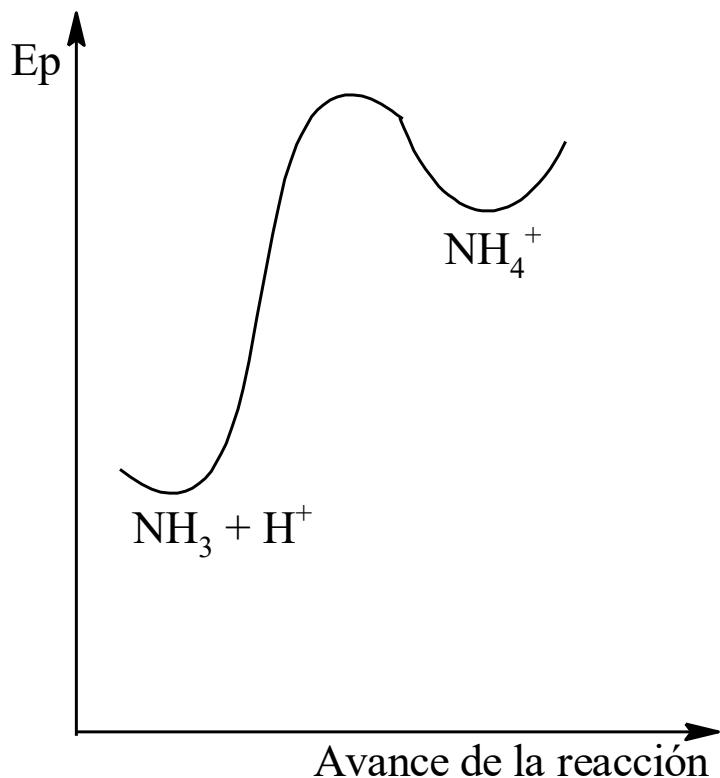


ión menos estabilizado por
resonancia que la amina

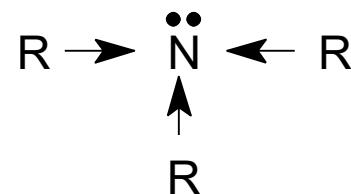
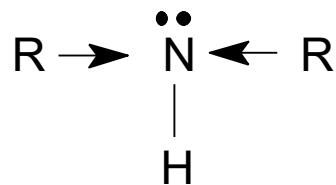
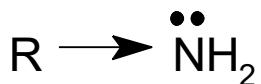
(sólo dos formas contribuyentes)

Basicidad decreciente: aminas alifáticas > amoníaco > aminas aromáticas

La estabilización por resonancia es mayor para anilina que para su catión.



Análisis de Estructuras de aminas primarias, secundarias y terciarias



Mayor número de
R

Mayor
efecto
inductivo

Mayor
basicidad

Basicidad decreciente: aminas 3 ° > aminas 2 ° > aminas 1 °

- Si también se considera la solvatación del catión:

Mayor
solvatación

Mayor
estabilidad
del catión

Mayor facilidad de
formación

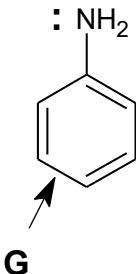
Mayor
basicidad

En aminas terciarias ***el factor estérico generado por los grupos R, dificulta la solvatación del ión***, por lo que la basicidad de estas aminas es menor que la de las secundarias, y en algunos casos, menor que la de las primarias.

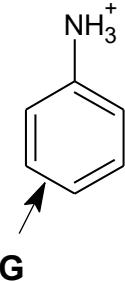
Basicidad decreciente: aminas 2 ° > aminas 3 ° > aminas 1 °

Efecto de los sustituyentes sobre la basicidad

- Sustituyentes **dadores de electrones** **aumentan** la basicidad

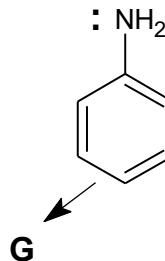


favorece la disponibilidad de electrones

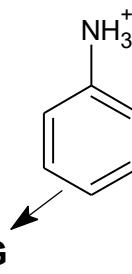


dispersa la carga positiva estabiliza el catión

- Sustituyentes **aceptores de electrones** **disminuyen** la basicidad



disminuye la densidad de electrones sobre el nitrógeno



aumenta la carga positiva sobre nitrógeno, inestabiliza al catión

- El efecto de los sustituyentes es más efectivo cuando están en posiciones **ortho** y **para** respecto al grupo **amino**.

- Se ha observado lo siguiente:

Los sustituyentes dadores de electrones disminuyen la basicidad cuando están en posición *orto*.

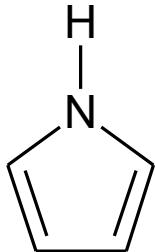
Los sustituyentes aceptores de electrones, lo hacen con más fuerza cuando están en posición *orto*.

A este efecto de los sustituyentes en *orto* se lo denomina **efecto orto**. Probablemente, se deba al efecto estérico en *orto*, que perjudica la solvatación del ión (+).

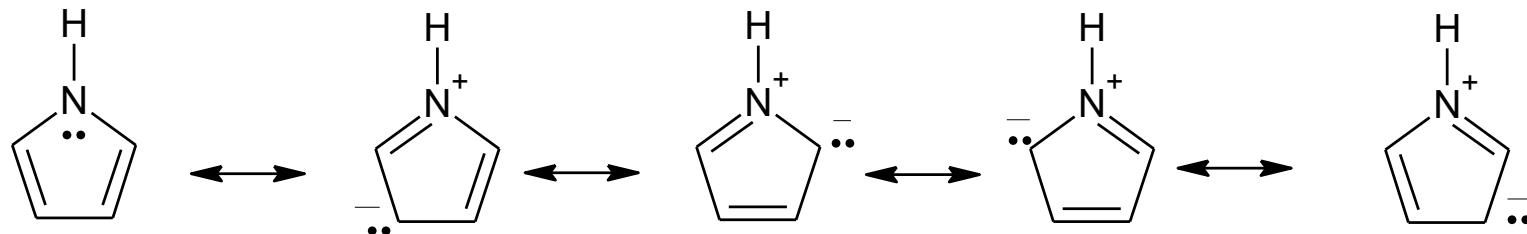
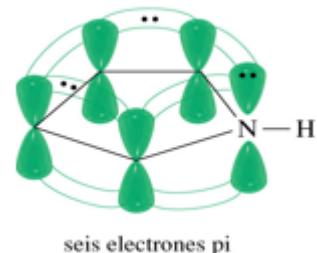
<i>Compuesto</i>	K_b
<i>p-toluidina</i>	$12 \cdot 10^{-10}$
<i>m-toluidina</i>	$5 \cdot 10^{-10}$
<i>anilina</i>	$4,2 \cdot 10^{-10}$
<i>o-toluidina</i>	$2,6 \cdot 10^{-10}$
<i>m-nitroanilina</i>	$0,029 \cdot 10^{-10}$
<i>p-nitroanilina</i>	$1 \cdot 10^{-12}$
<i>o-nitroanilina</i>	$6 \cdot 10^{-15}$

Bases heterocíclicas

Pirrol

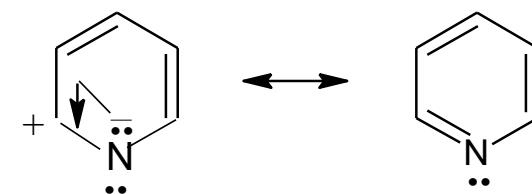
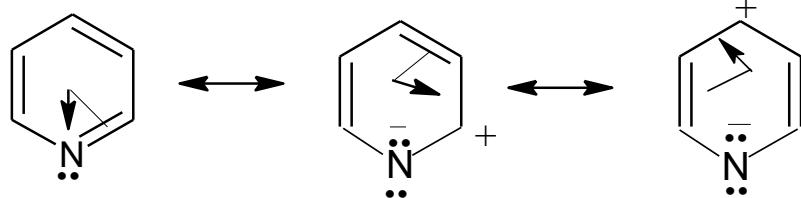
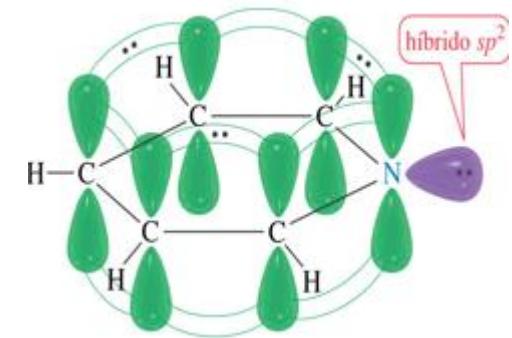
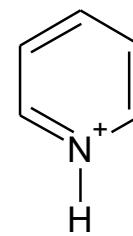
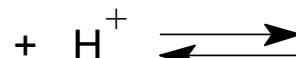
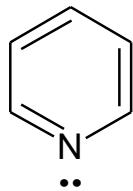


- Es una base muy débil comparada con la mayoría de las aminas. $K_b = 2,5 \cdot 10^{-14}$
- El par de electrones del nitrógeno está comprometido en la nube pi, por lo que no puede ser compartido con H^+ .



Piridina

- Es una base más fuerte que el pirrol. $K_b = 2,3 \cdot 10^{-9}$



Piridina

- La piridina tiene un par de electrones en un orbital sp^2 que puede compartir con H^+ mientras que el pirrol sólo puede aceptar un ácido a expensas del carácter aromático del anillo.
- Es menos básica que las aminas alifáticas, ya que en estas el par de electrones responsable de la basicidad ocupa un orbital sp^3 , con mayor carácter p que s . El par de electrones está más disponible para la reacción con un ácido.
- En la piridina el par de electrones responsable de la basicidad se encuentra en un orbital sp^2 y es retenido con más fuerza debido a su menor carácter p y mayor s que está más cerca del núcleo.

Resumiendo:

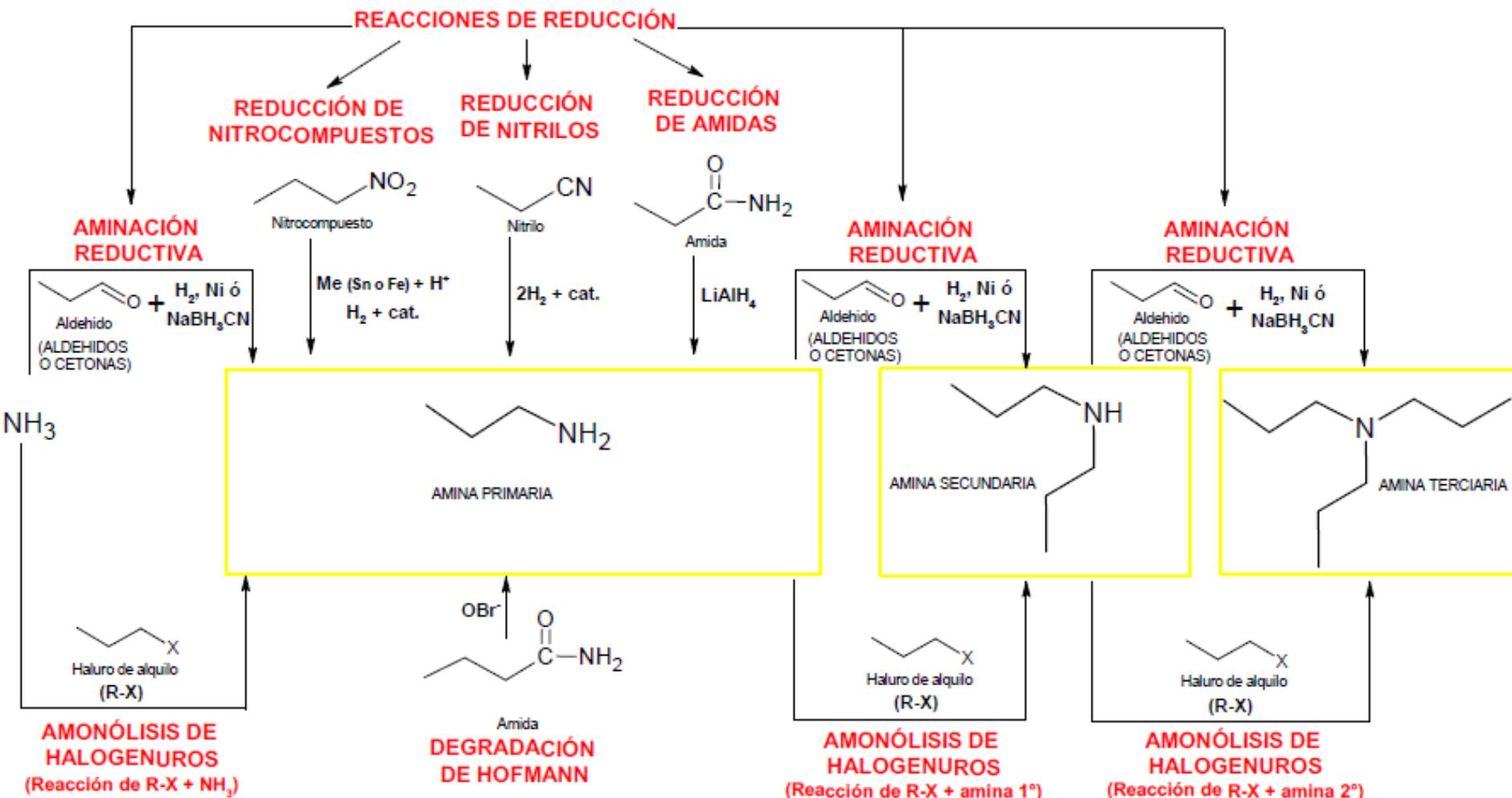
Basicidad decreciente:

Aminas alifáticas > amoníaco > piridina > aminas aromáticas > pirrol > alcoholes > agua

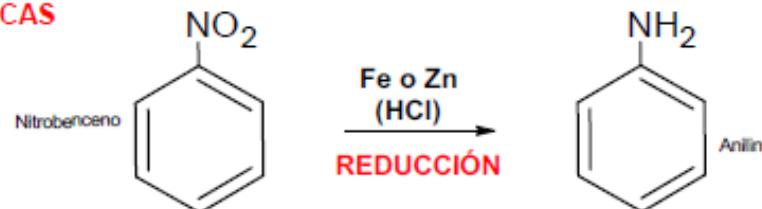
BASICIDAD

<i>Compuesto</i>	K_b
$RNH_2; R_2NH; R_3N$	$10^{-3} \text{ a } 10^{-4}$
NH_3	10^{-5}
<i>piridina</i>	$2,3 \cdot 10^{-9}$
$ArNH_2$	$4,2 \cdot 10^{-10}$
<i>pirrol</i>	$2,5 \cdot 10^{-14}$
H_2O	$1,0 \cdot 10^{-16}$
ROH	$1,0 \cdot 10^{-16}$

PREPARACIÓN DE AMINAS

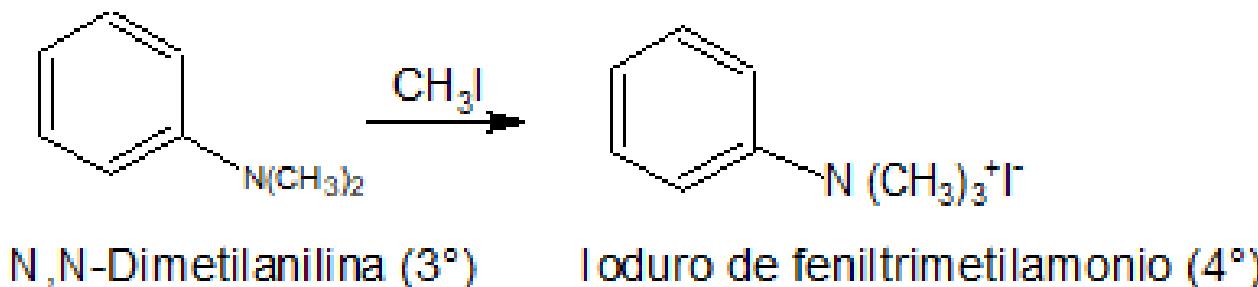
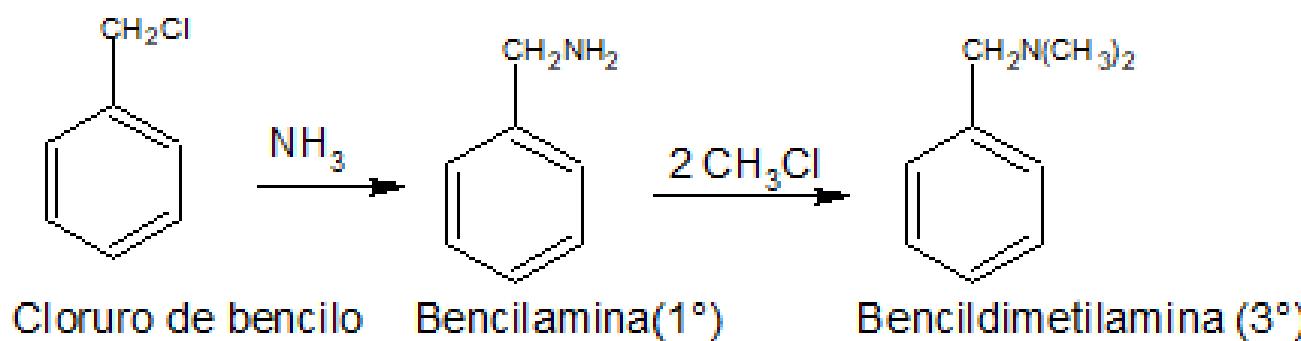
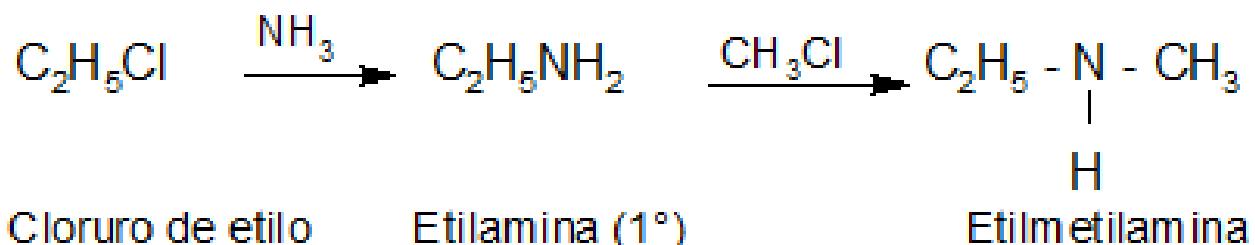
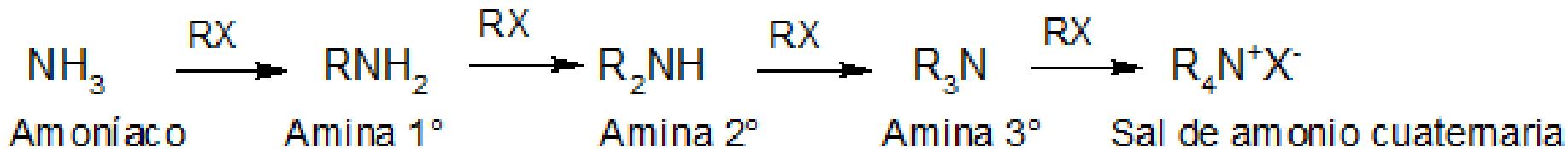


PREPARACIÓN DE AMINAS: AROMÁTICAS

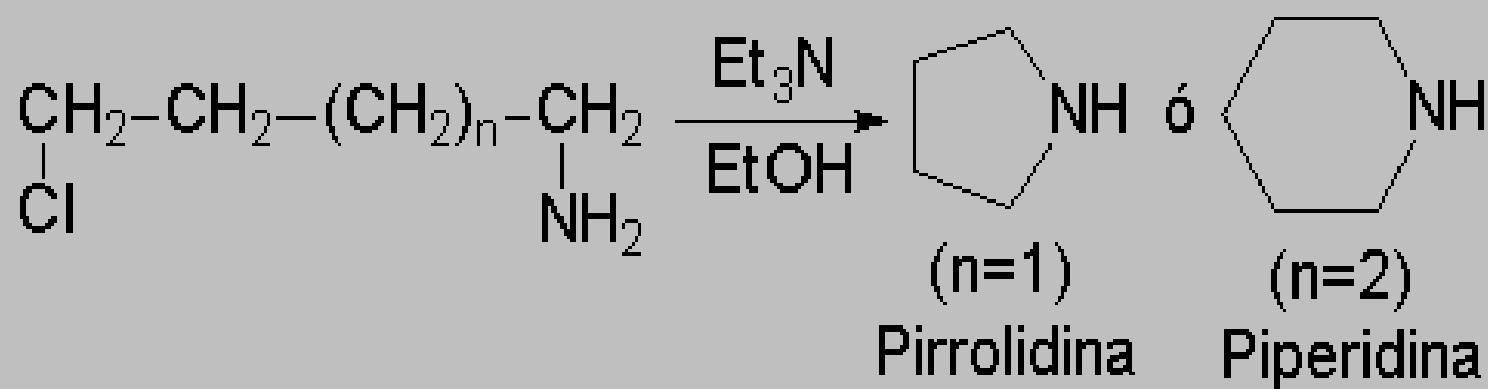
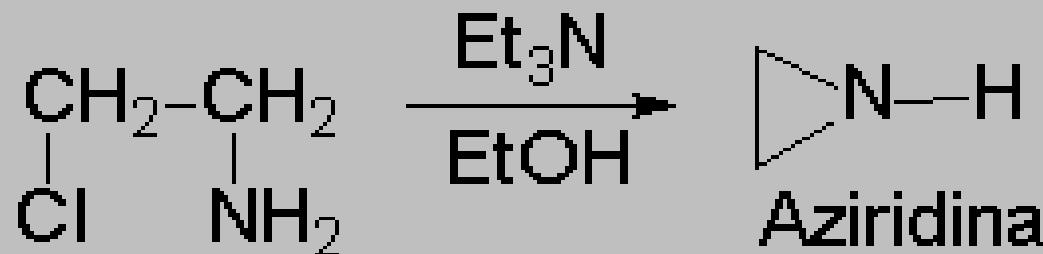


REACCIÓN DE HALOGENUROS CON AMONÍACO O AMINAS

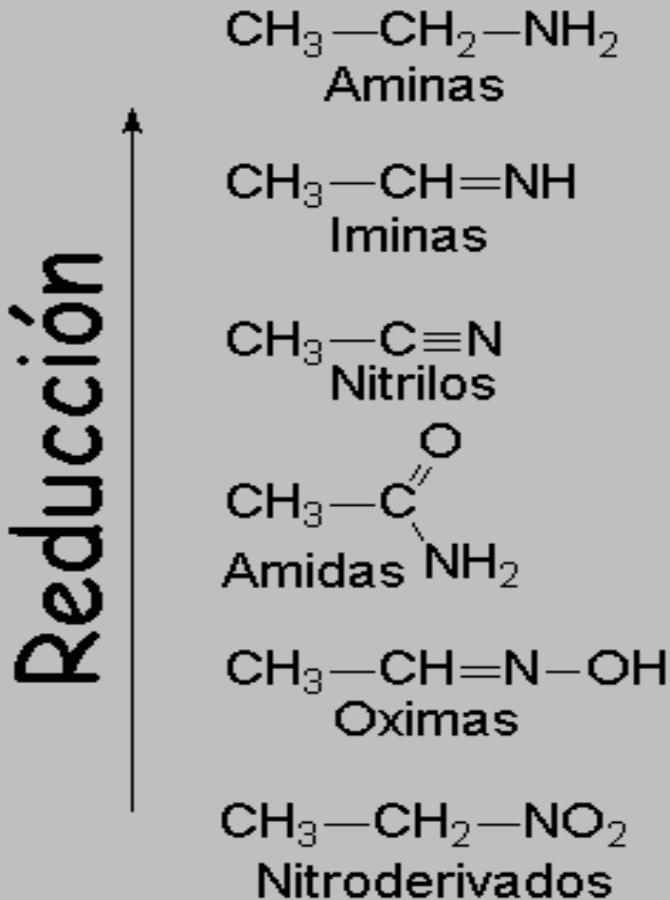
(AMONÓLISIS DE HALOGENUROS)



✓ La reacción puede tener lugar intramolecularmente.

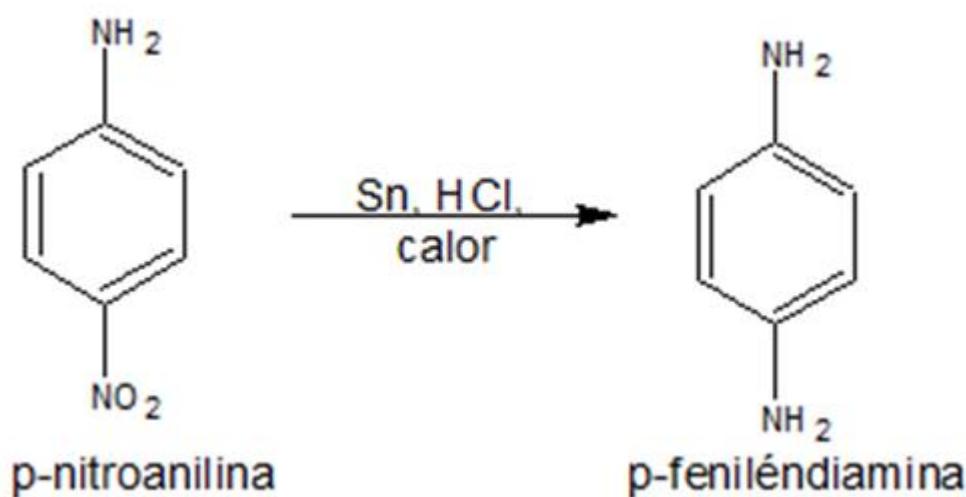
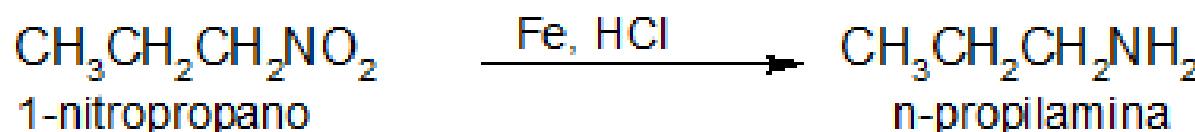
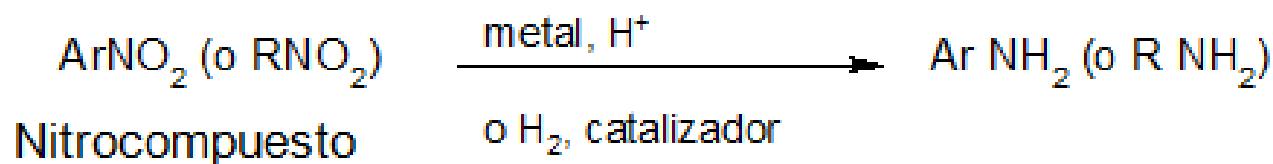


Reducción

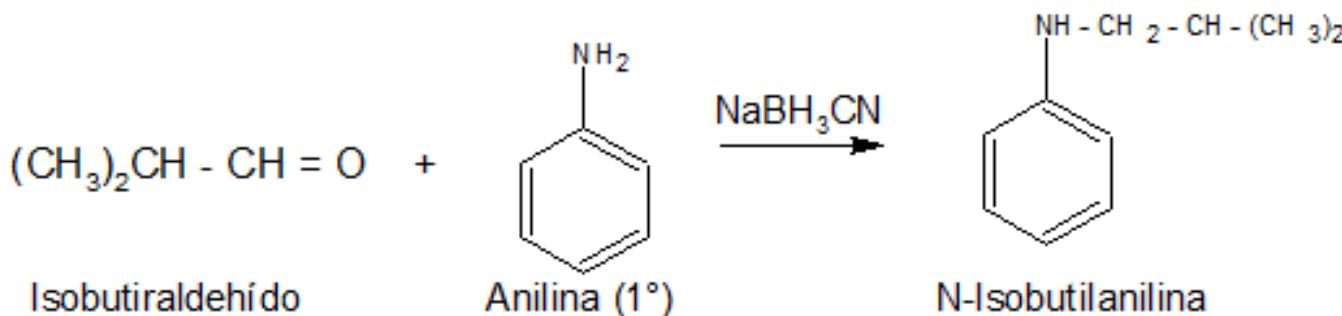
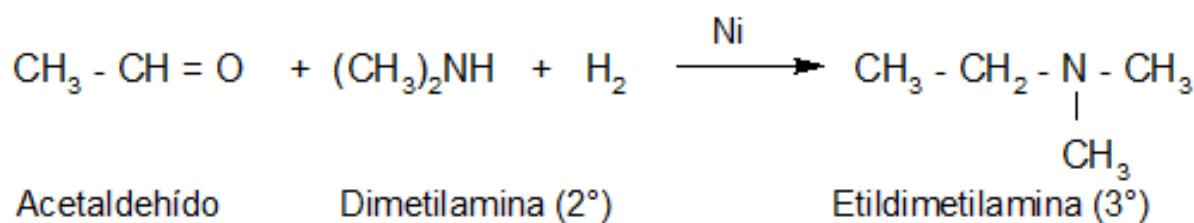
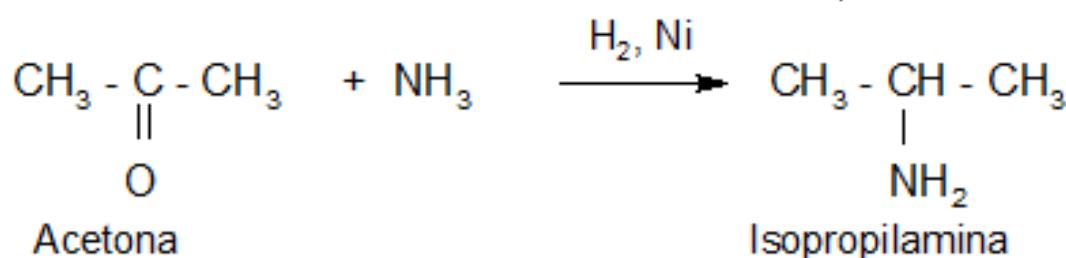
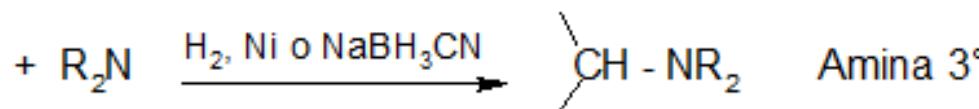
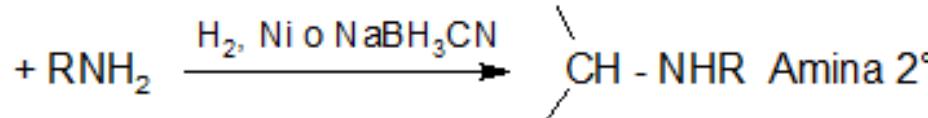
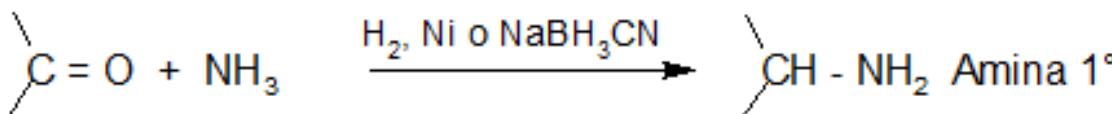


El nitrógeno de las aminas está en un estado de oxidación muy bajo. Por tanto, las aminas pueden obtenerse por reducción de otras funciones nitrogenadas más oxidadas

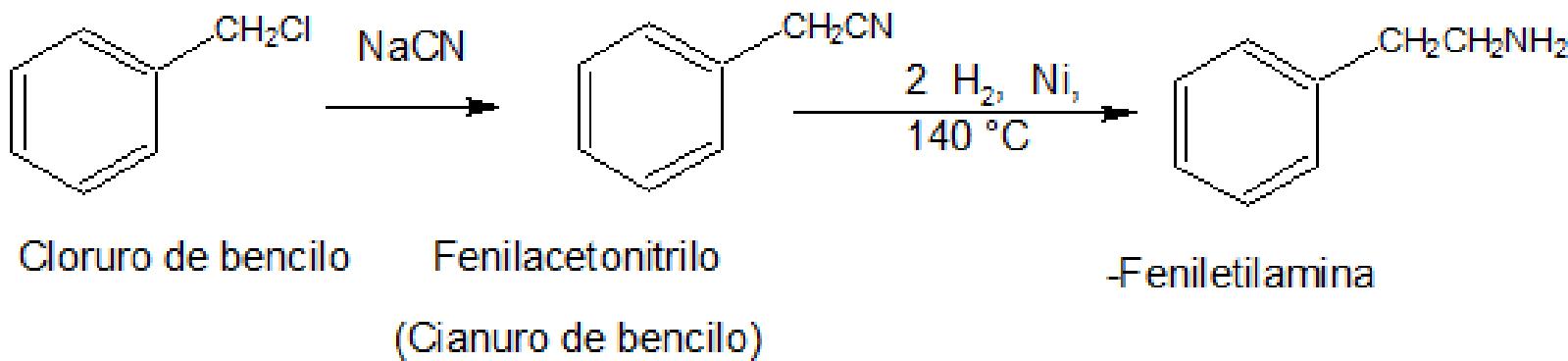
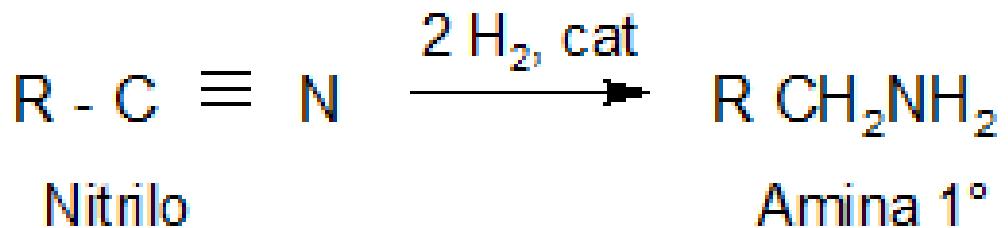
REDUCCIÓN DE NITROCOMPUESTOS



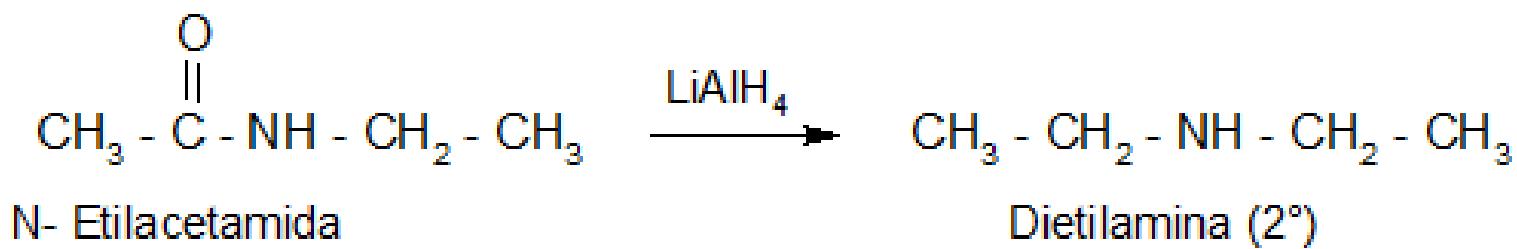
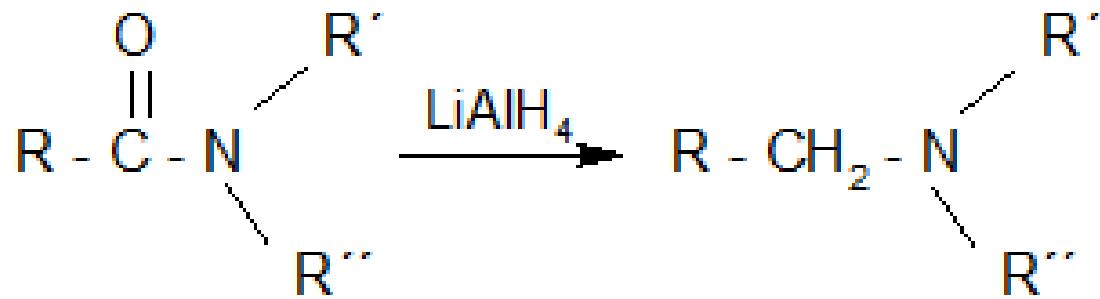
AMINACIÓN REDUCTIVA



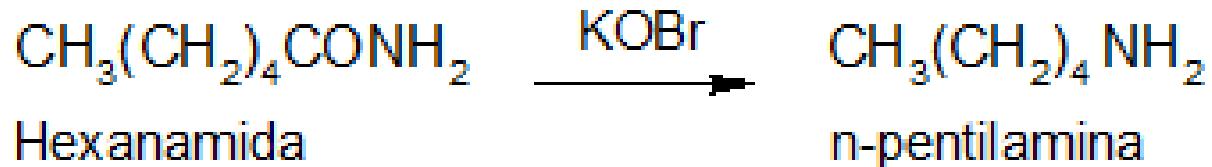
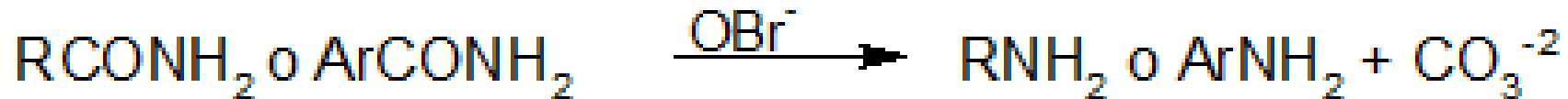
REDUCCIÓN DE NITRILOS



REDUCCIÓN DE AMIDAS

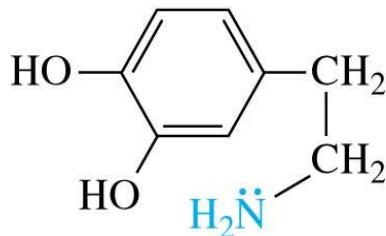


DEGRADACIÓN DE AMIDAS SEGÚN HOFMANN

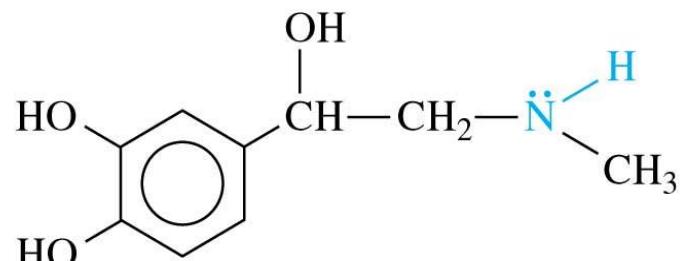


➤ Algunas aminas biológicamente activas

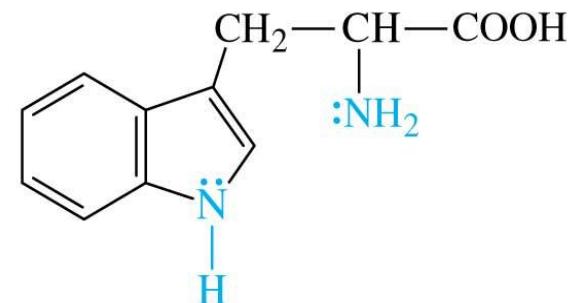
- Neurotransmisores: dopamina
- Biorreguladores: epinefrina
- Vitaminas: niacina (B3), piridósina (B6)
- Alcaloides: nicotina, morfina, cocaína
- Aminoácidos



dopamina
neurotransmisor



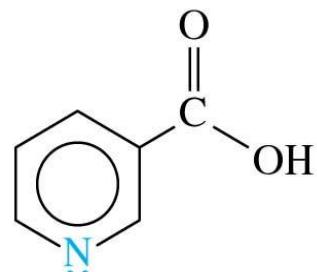
epinefrina
hormona adrenal



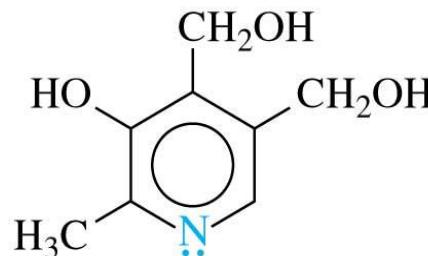
L-triptófano
aminoácido



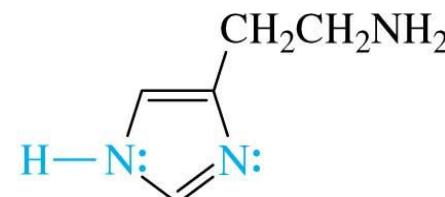
piperazina
mata los gusanos intestinales



ácido nicotínico,
niacina, una vitamina



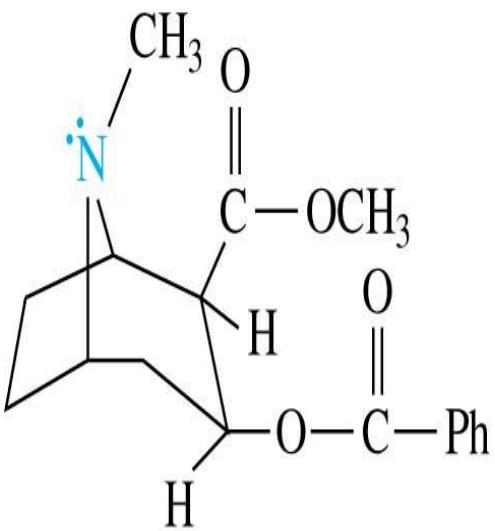
piridósina
vitamina B₆



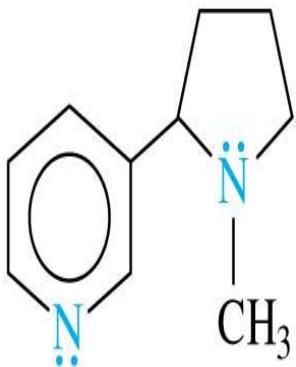
histamina
dilata los vasos sanguíneos

➤ **Muchas drogas de adicción son alcaloide**

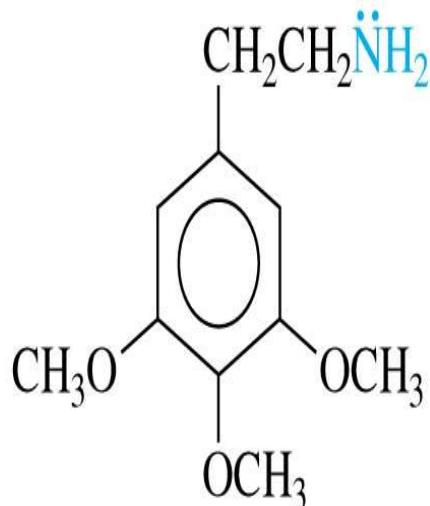
Este término significa "semejante a un álcali" por ser compuestos nitrogenados básicos derivados de plantas y con marcada acción fisiológica.



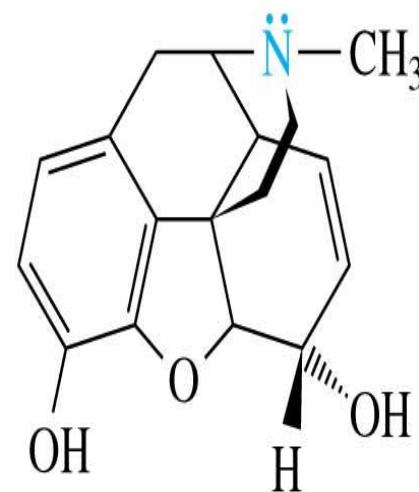
cocaína
en las hojas de coca



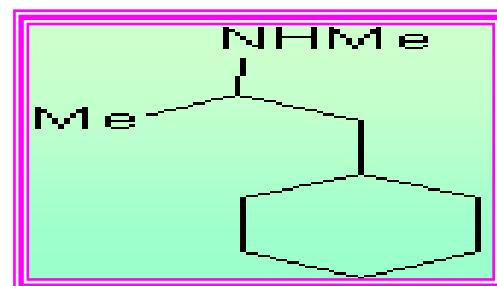
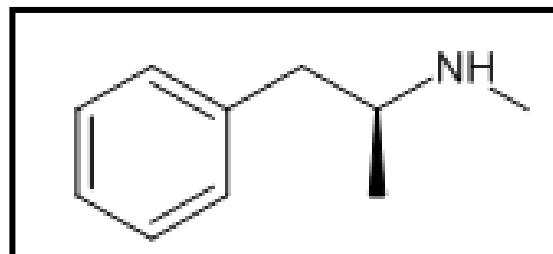
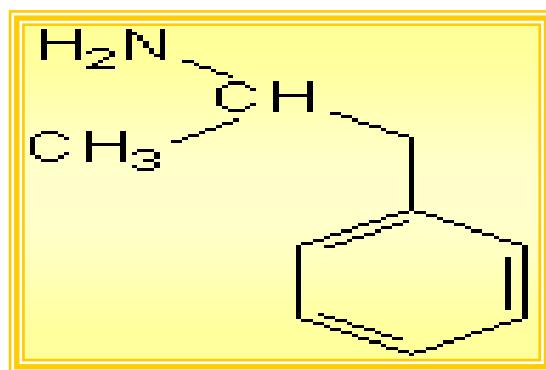
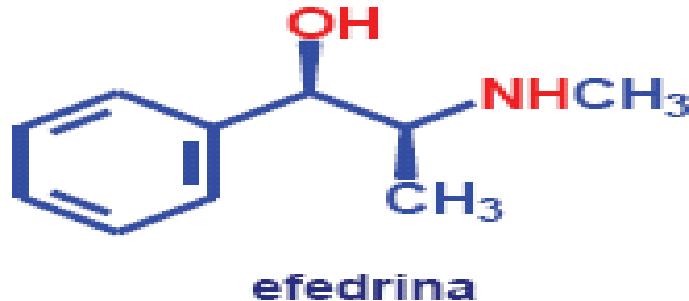
nicotina
en el tabaco



mescalina
en el cactus peyote



morfina
en la adormidera



- La **efedrina** es la amina de origen vegetal precursora de la anfetamina

- **Anfetamina** estimulante, producto de síntesis

Las “**Anfetaminas**” constituyen una familia farmacológica de síntesis con estructura relacionada a la molécula de anfetamina ((\pm)-1-fenilpropan-2-amina)

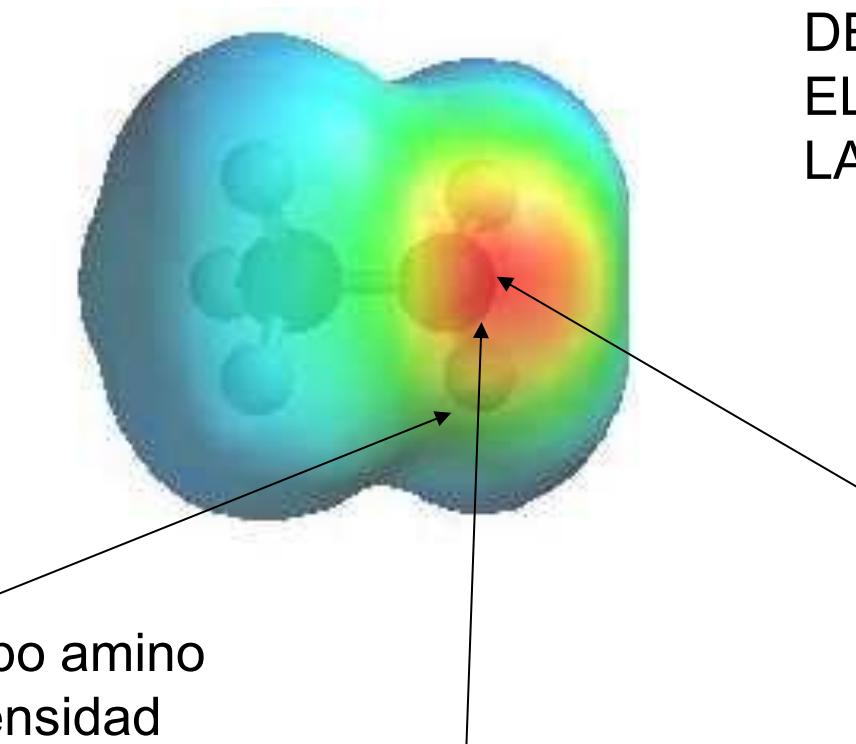
Metanfetamina

estimulante poderoso y sumamente adictivo que afecta el sistema nervioso central

- **Bencedrex**

Anticongestivo nasal

REACCIONES DE LAS AMINAS



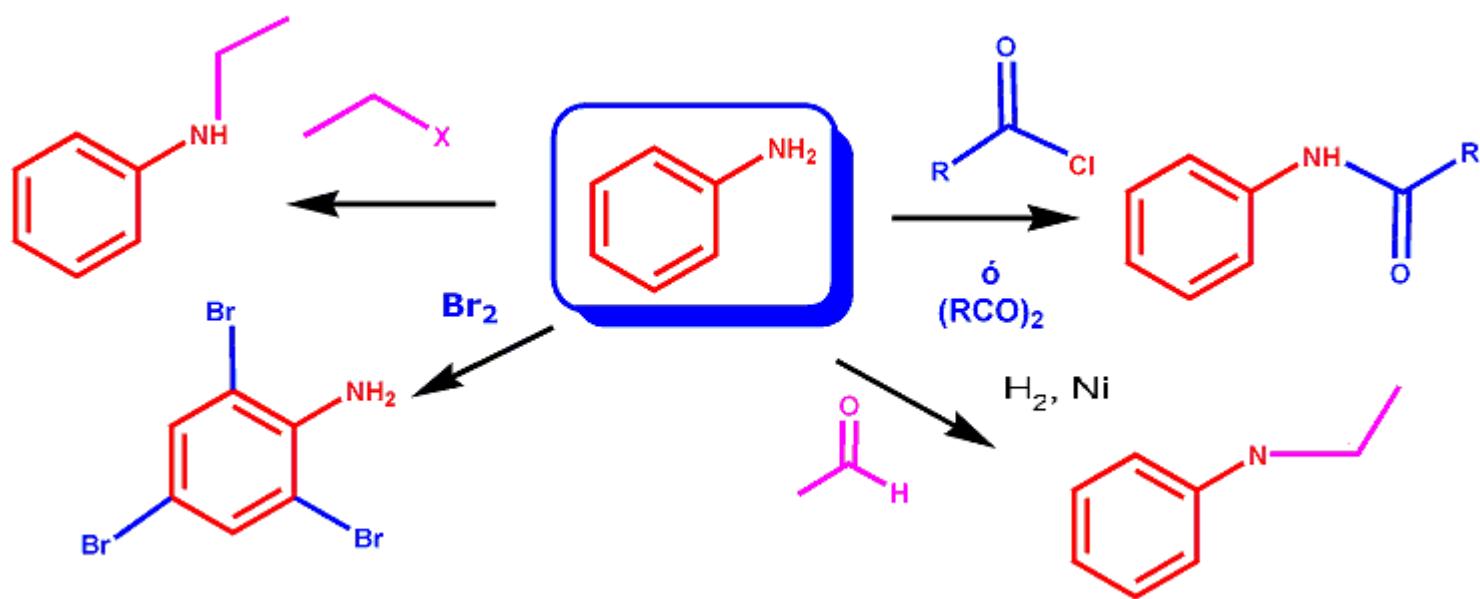
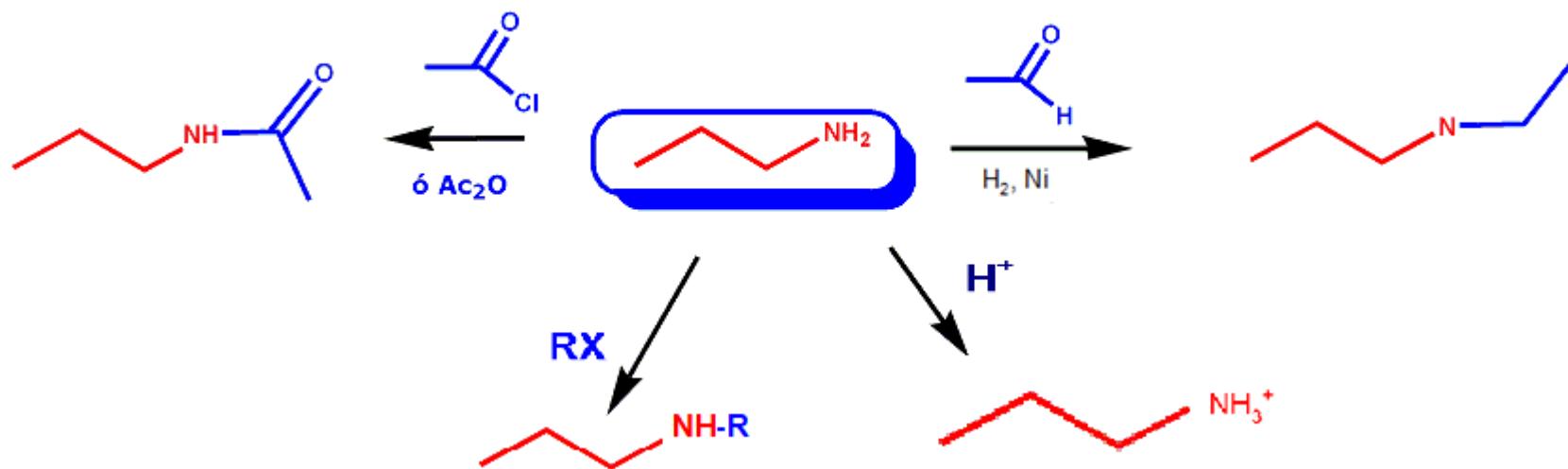
DENSIDADES ELECTRÓNICAS EN LA METILAMINA

Los H del grupo amino tienen baja densidad electrónica

El N de la amina es una base Lewis

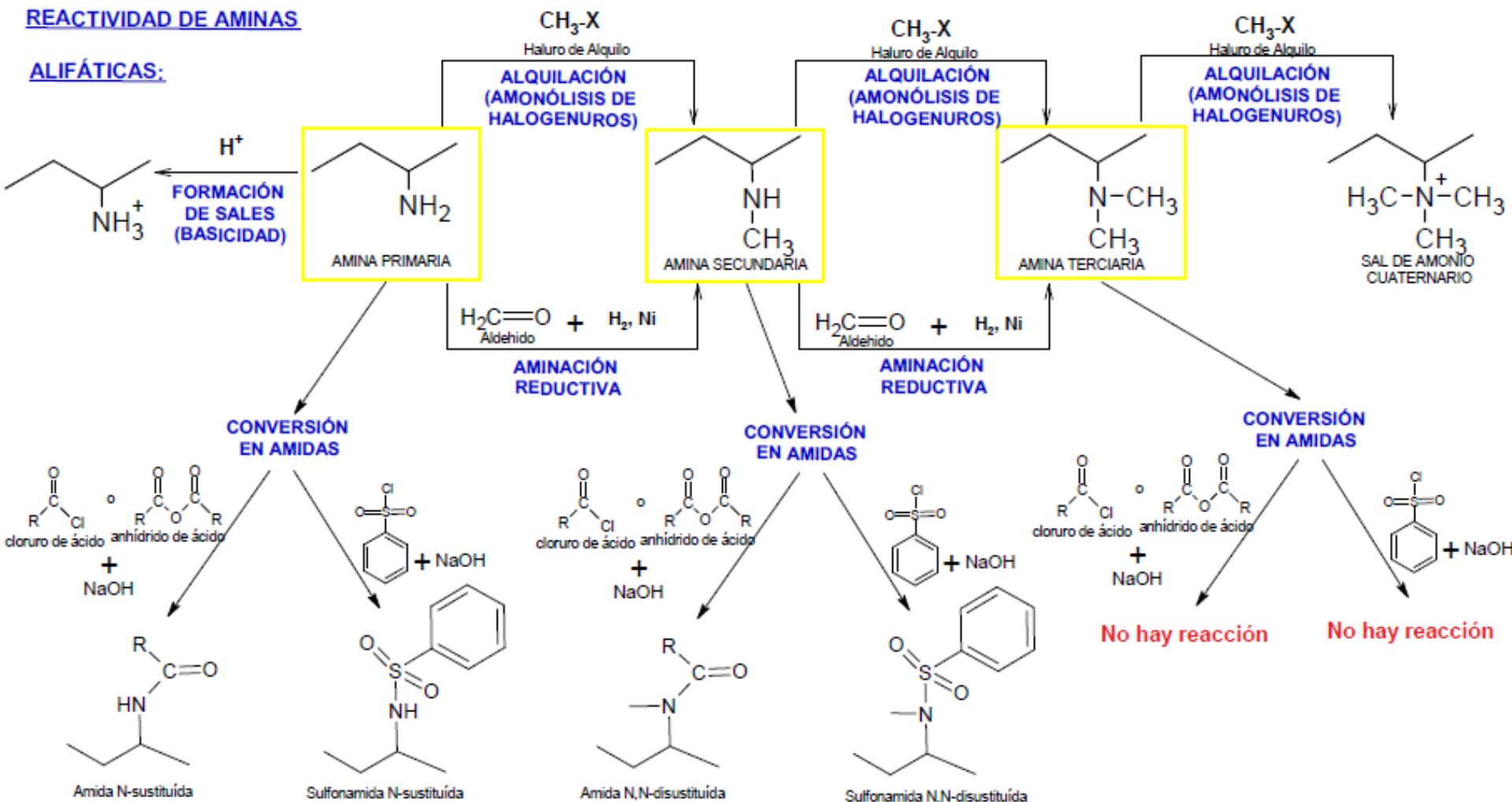
El N de la amina es una zona de alta densidad electrónica debido a su par de electrones no compartidos

Las aminas pueden reaccionar como bases o nucleófilos



REACTIVIDAD DE AMINAS

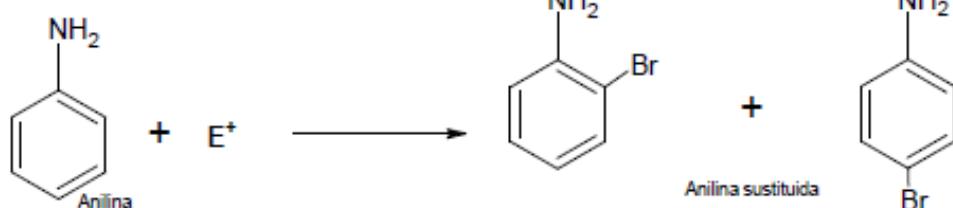
ALIFÁTICAS:



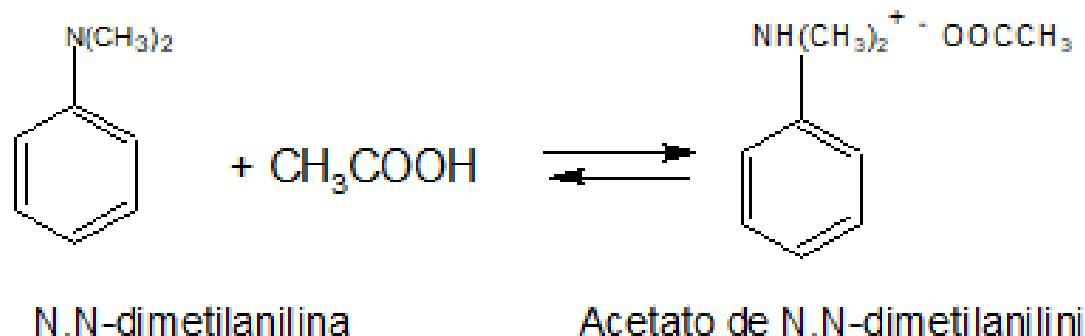
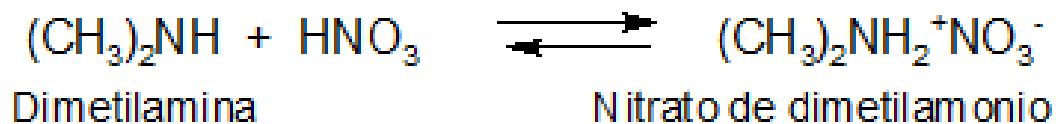
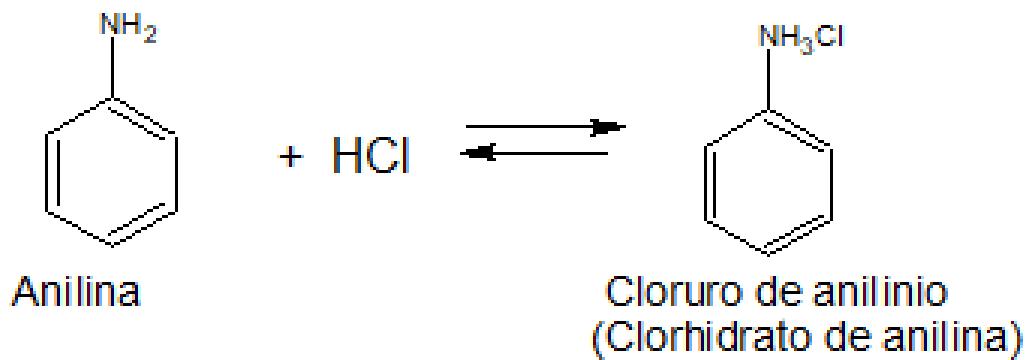
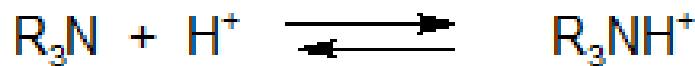
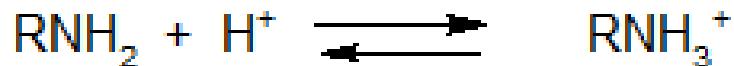
AROMÁTICAS:

* Grupo amino: Idem reacciones aminas alifáticas

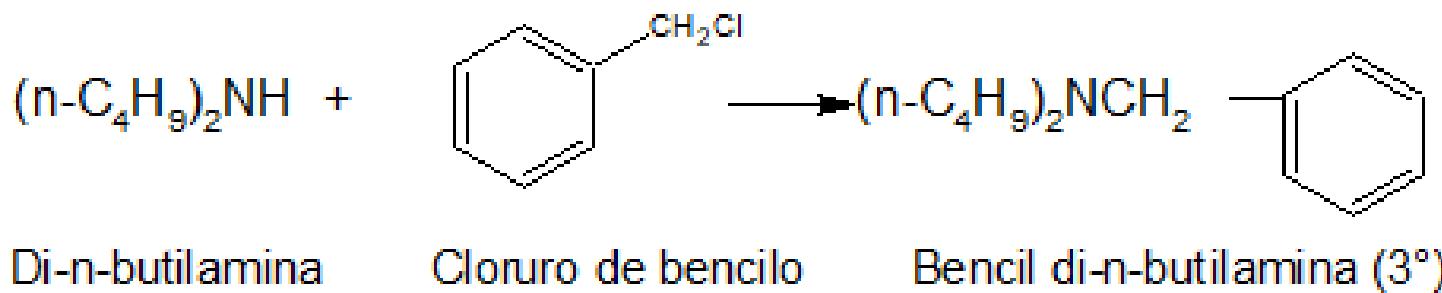
* Anillo bencénico: SEAr



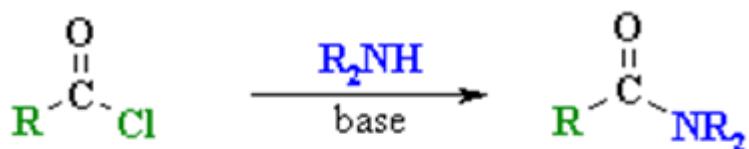
BASICIDAD. FORMACIÓN DE SALES



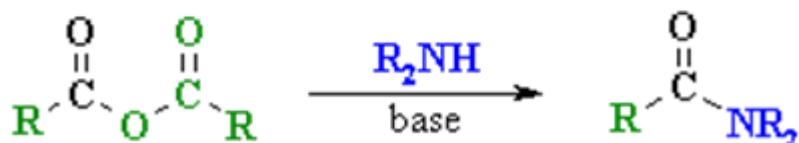
ALQUILACIÓN



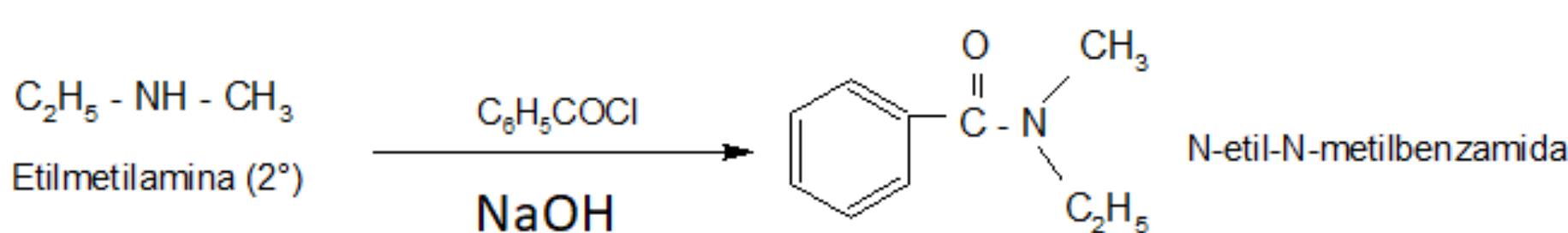
CONVERSIÓN EN AMIDAS



Cloruro de ácido

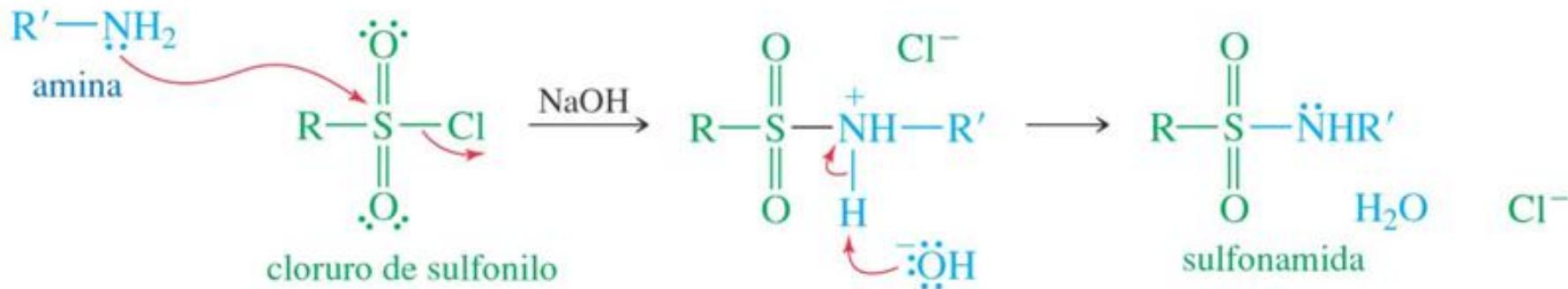


Anhidrido de ácido

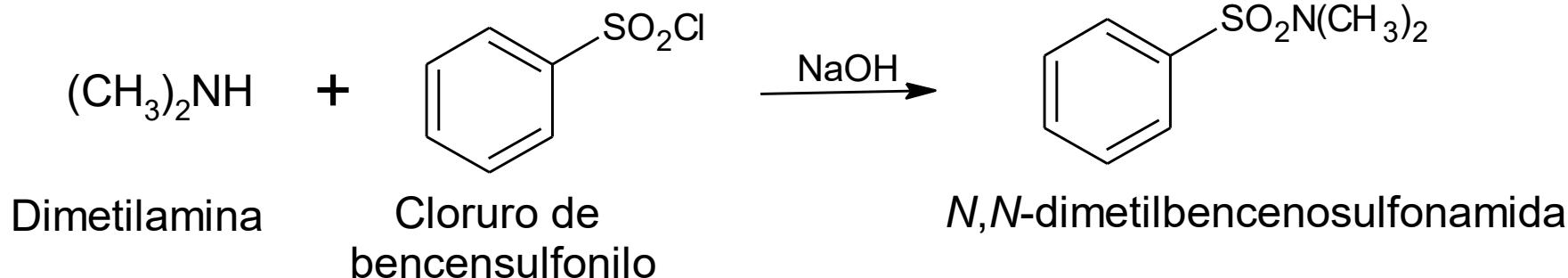


Síntesis de sulfonamidas

Una amina primaria o secundaria ataca a un cloruro de sulfonilo y desplaza al ión cloruro para dar lugar a una amida. Las amidas de los ácidos sulfónicos se denominan sulfonamidas.



Las sulfas son una clase de sulfonamidas utilizadas como agentes antibacterianos.



CONVERSIÓN ANULAR EN AMINAS AROMÁTICAS

- NH₂
 - NHR
 - NR₂
 -
 - NHCOR: Activador menos poderoso que - NH₂
- Activan poderosamente y dirigen a orto-para en la sustitución electrofílica aromática.

