

# UNIDAD 7

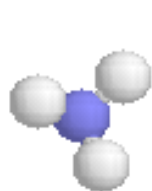
## COMPUESTOS NITROGENADOS

# AMINAS

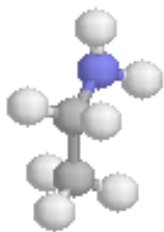
Pueden entenderse como derivados del amoníaco

## Clasificación

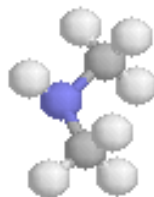
Se clasifican según el número de radicales alquilo o arilo unidos al átomo de nitrógeno.



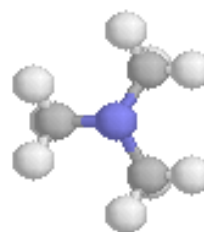
amoníaco



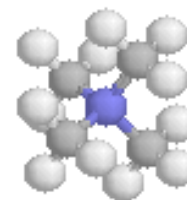
amina primaria



amina secundaria



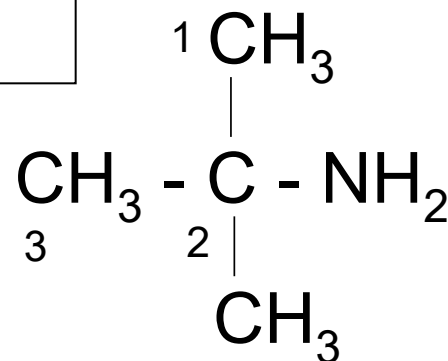
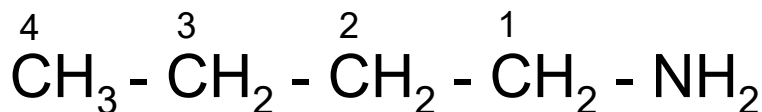
amina terciaria



amonio cuaternario

Origen	Familia	1°	2°	3°	4°
NH <sub>3</sub>	<b>Aminas</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>

# Nomenclatura



IUPAC

1- Aminobutano

2-amino-2-metilpropano

Chemical Abstract

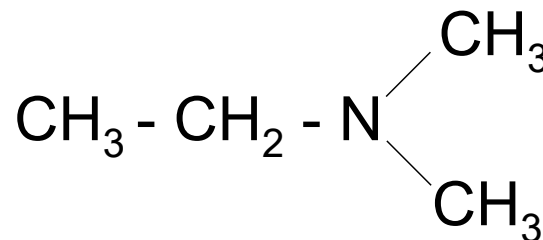
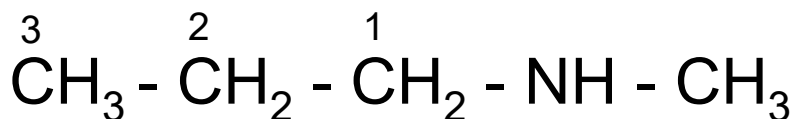
1-Butanamina

2-metil-2-propanamina

Común

n-butilamina

ter-butilamina



1-(metilamino)propano

(dimetilamino)etano

N-metil-1-propanamina

N,N-dimetiletanamina

metilpropilamina

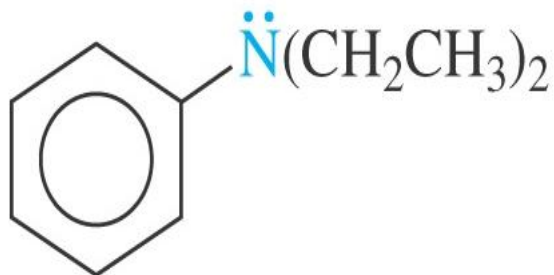
etildimetilamina

# Aminas aromáticas

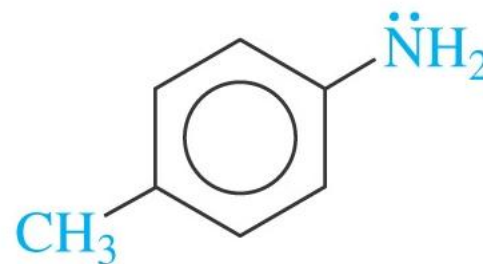
Se nombran como derivados de la anilina



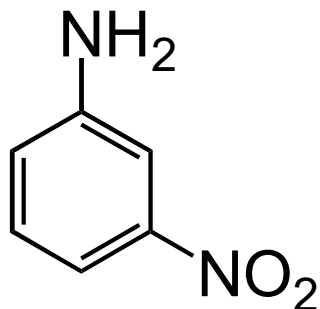
Anilina o  
Bencenamina



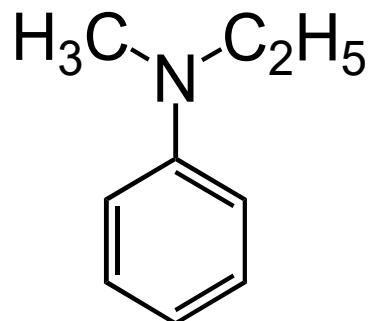
N,N-dietilanilina



4-metilanilina o p-  
toluidina



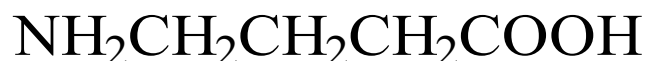
m-nitroanilina  
3-nitrobencenamina



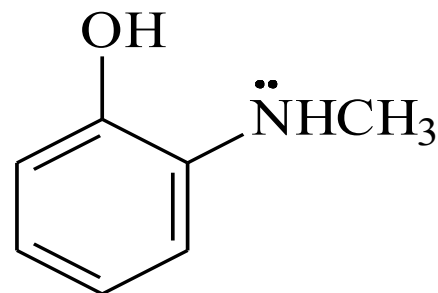
N-etil-N-metilanilina  
N-etil-N-metilbencenamina

## Aminas como sustituyentes

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



Ácido  $\gamma$ -aminobutírico o  
Ácido 4-aminobutanoico



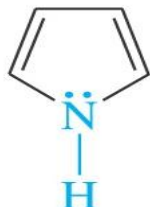
2-(metilamino)fenol

## Aminas heterocíclicas

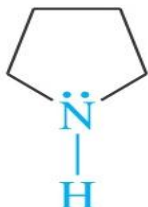
- ✓ Al nitrógeno se le asigna la posición número 1



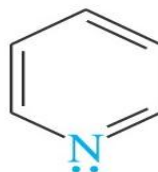
aziridina



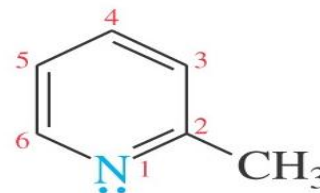
pirrol



pirrolidina



piridina



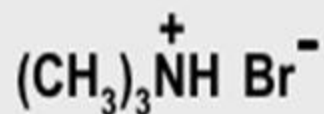
2-metilpiridina

# SALES DE AMONIO

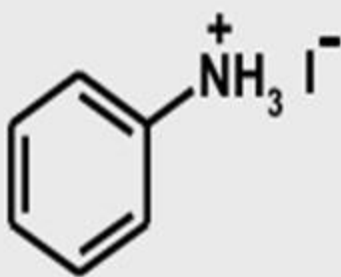


Sufijo catión  $\longrightarrow$  -ina (amina)  
-a  $\longrightarrow$  -onio  
-io

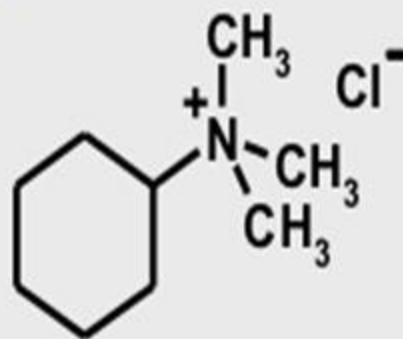
Nombre Anión + de + Nombre Catión



Bromuro de  
trimetilamonio



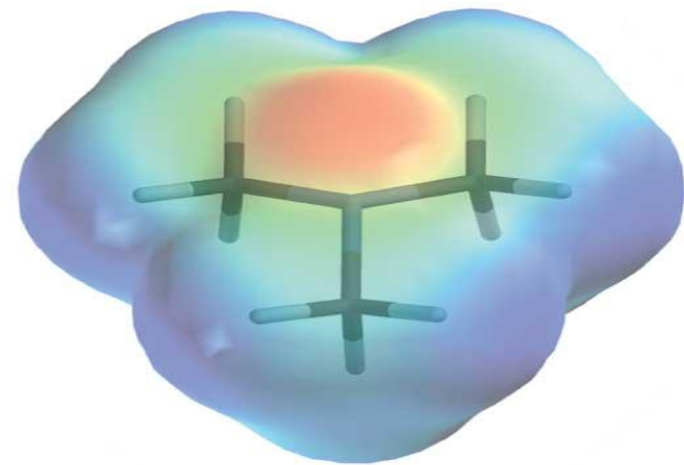
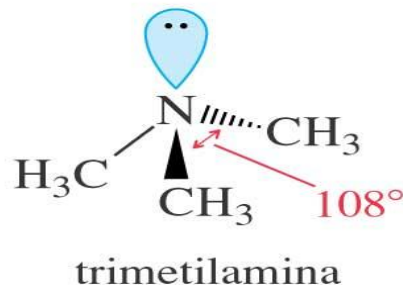
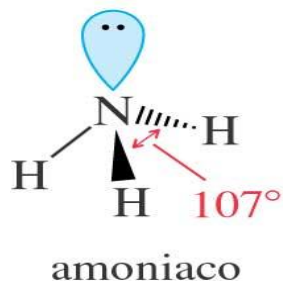
Yoduro de anilinio



Cloruro de ciclohexil  
trimetil amonio

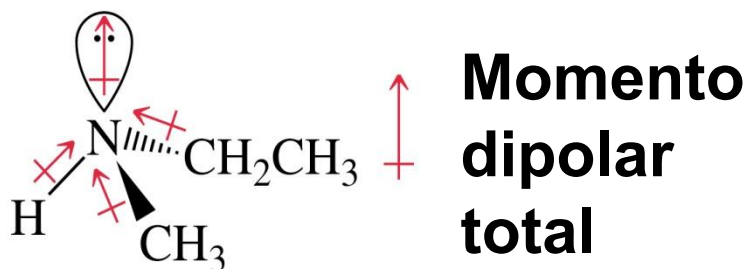
# Estructura de aminas

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



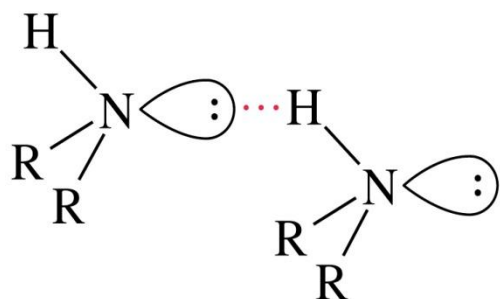
mapa de potencial electrostático de la trimetilamina

# Propiedades físicas

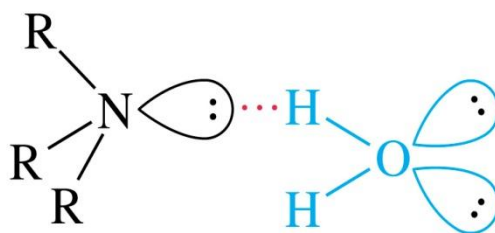


**Son polares**

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



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



**Amina 3°: sólo aceptor  
de enlace de hidrógeno**

## Implicaciones:

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



# Tablas comparativas de los puntos de ebullición

Compuesto	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
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	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ Amina 1°	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ Amina 2°	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ Amina 1°	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ Amina 3°
Masa Molar	58	60	59	59	58	60	59	59
PE °C	-0.5°	97°	48°	37°	-12°	82°	34°	3°

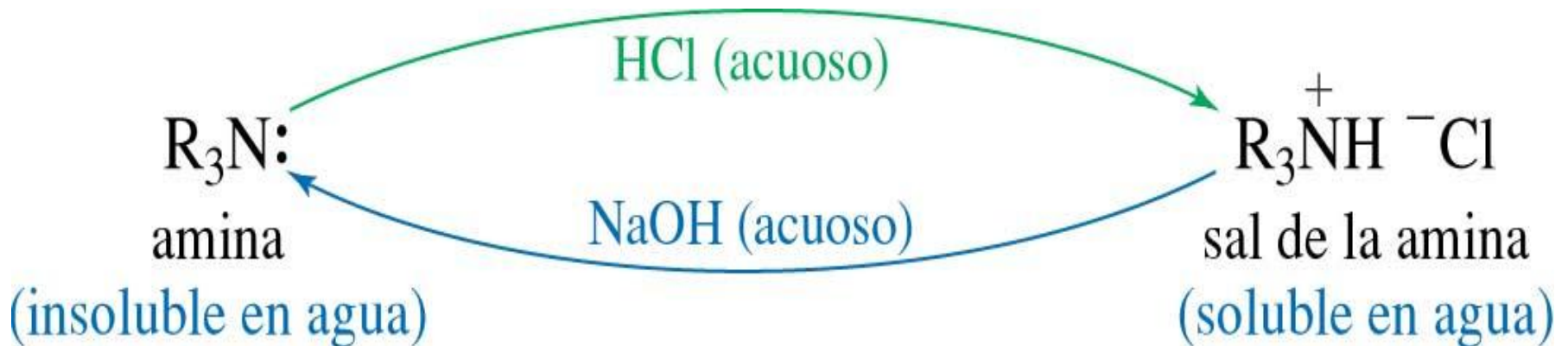
✓ Al pasar de aminas 1ª a 2ª y a 3ª hay una disminución en los puntos de ebullición debido a que se pueden formar menos puentes de hidrógeno.

✓ 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

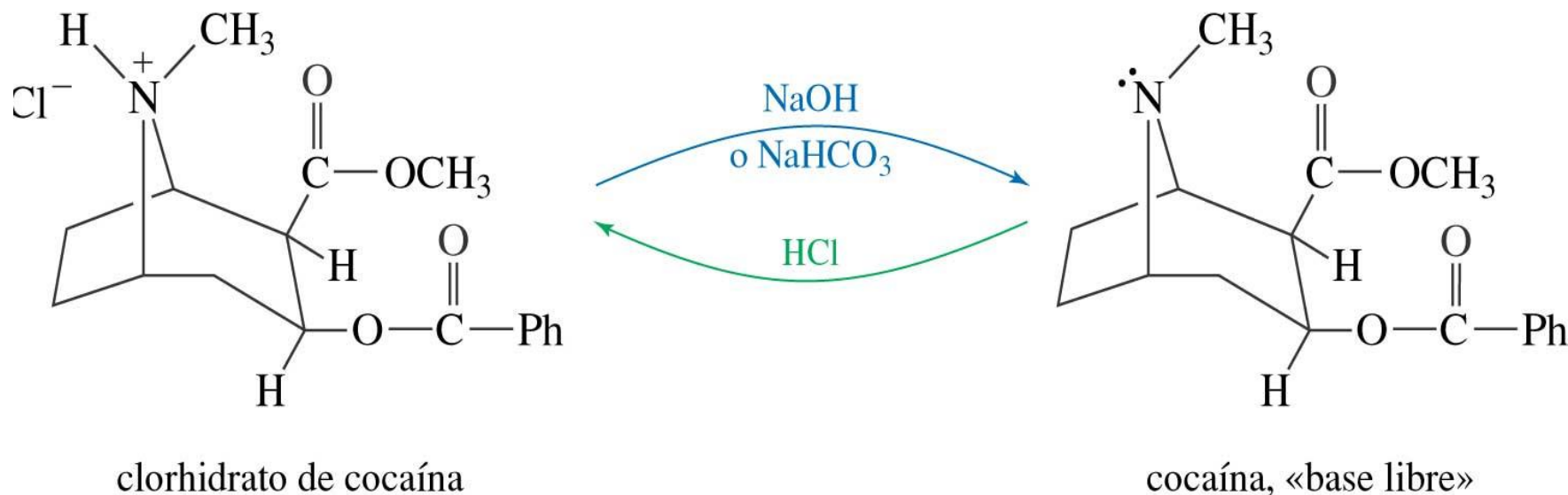
- ✓ La mayoría de las aminas, que contienen más de seis átomos de carbono, son relativamente insolubles en agua.
- ✓ En presencia de ácido diluido (en disolución acuosa), estas aminas forman las sales de amonio correspondientes, por lo que se disuelven en agua.
- ✓ Cuando la solución se transforma en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



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

# Cocaína

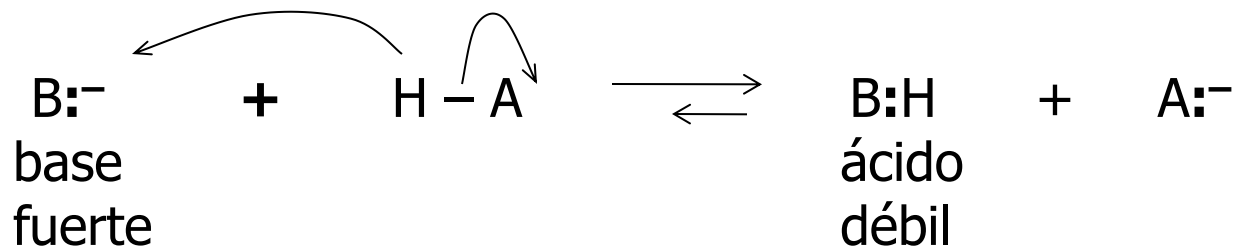
- ✓ La cocaína generalmente se consume en forma de clorhidrato.
- ✓ Cuando el clorhidrato de cocaína se trata con hidróxido de sodio y se extrae con éter se vuelve a transformar en la base volátil, utilizada para inhalar.



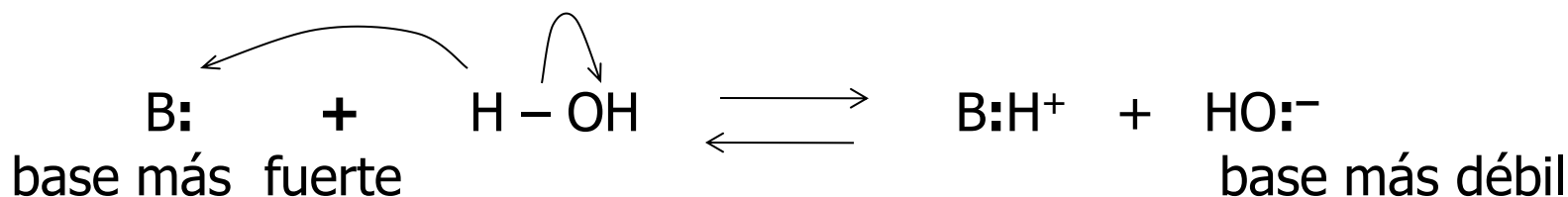
- ✓ La cocaína se encuentra normalmente como una sal de clorhidrato porque es sólida, se puede manejar fácilmente, es más estable y tiene olor más suave, para que pueda pasar más desapercibida en los controles legales.
- ✓ “Crak de cocaína”: mezcla de la pasta de clorhidrato de cocaína con  $\text{NaHCO}_3$  y dejarla secar en forma de piezas sólidas o *rocks*

# BASICIDAD DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

- Se demuestra por su reacción frente a ácidos

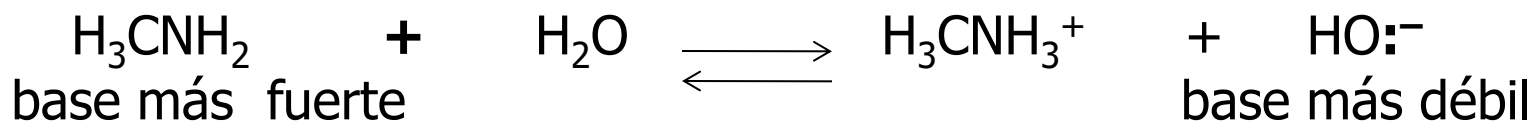


- La fuerza de una base se puede determinar mediante el equilibrio:



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

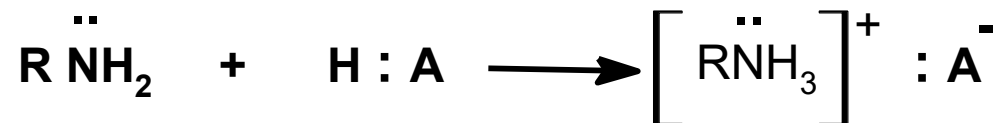
- Por ejemplo:



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

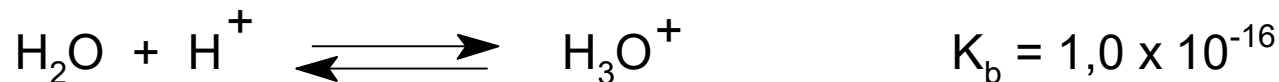
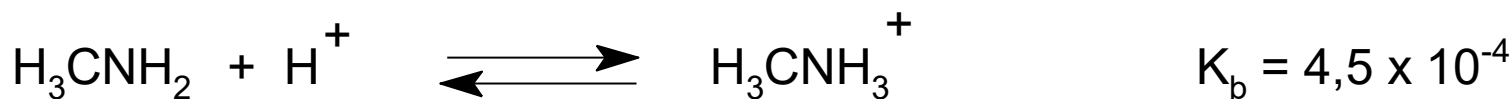
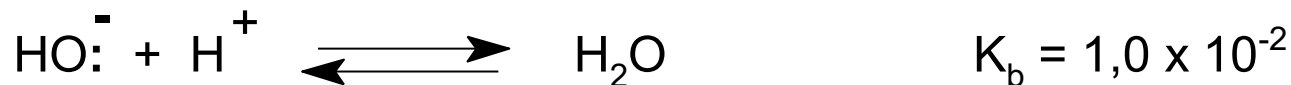
# BASICIDAD DE AMINAS

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:

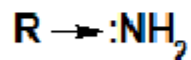
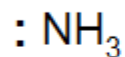


**Basicidad decreciente:  $\text{HO}^- > \text{RNH}_2 > \text{H}_2\text{O}$**

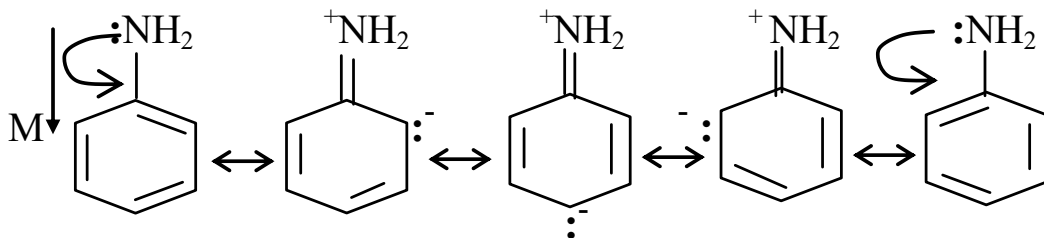
## Análisis de estructuras de aminas Aminas alifáticas, aromáticas y amoníaco

- 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



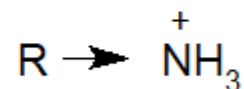
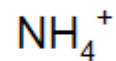
electrones más disponibles  
por efecto inductivo



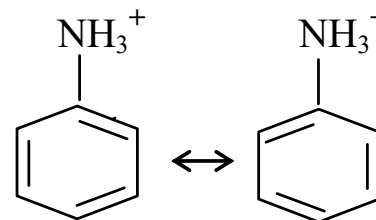
electrones menos disponibles  
por efecto *mesómero*

(cinco formas contribuyentes)

Catión formado



R dispersa la carga  
estabilizando el catión

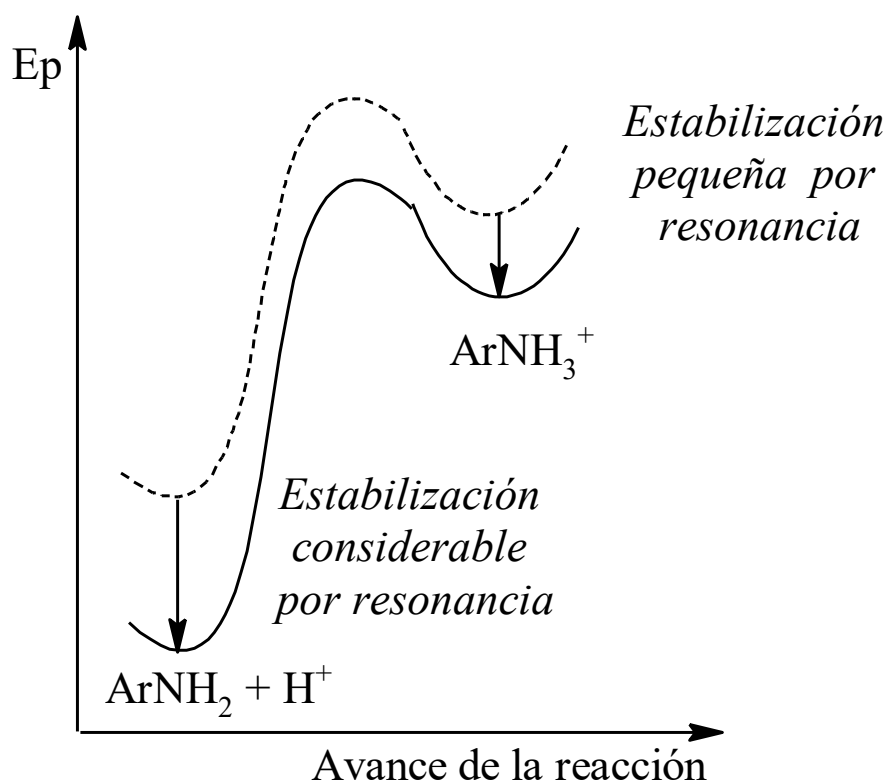
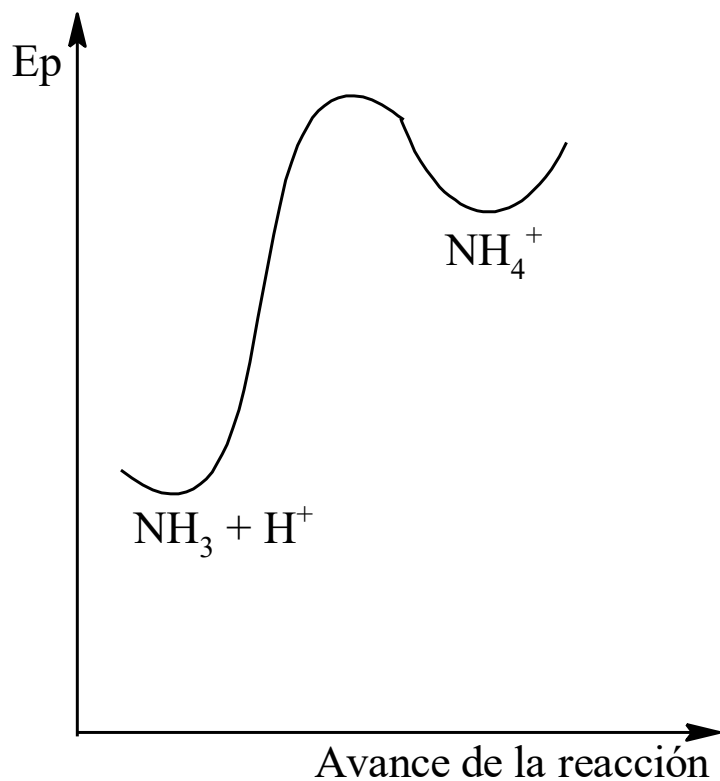


ión menos estabilizado por  
resonancia que la amina

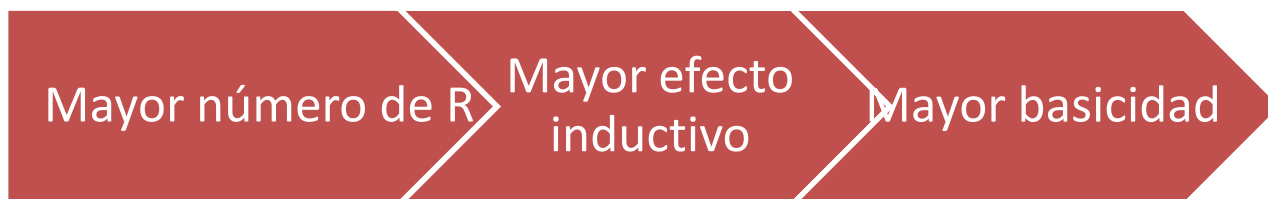
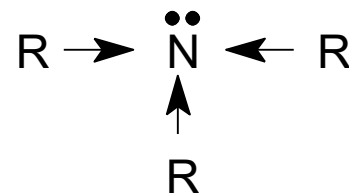
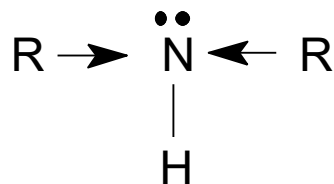
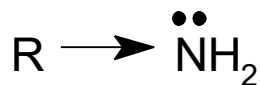
(sólo dos formas contribuyentes)

**Basicidad decreciente: aminas alifáticas > amoníaco > aminas aromáticas**

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

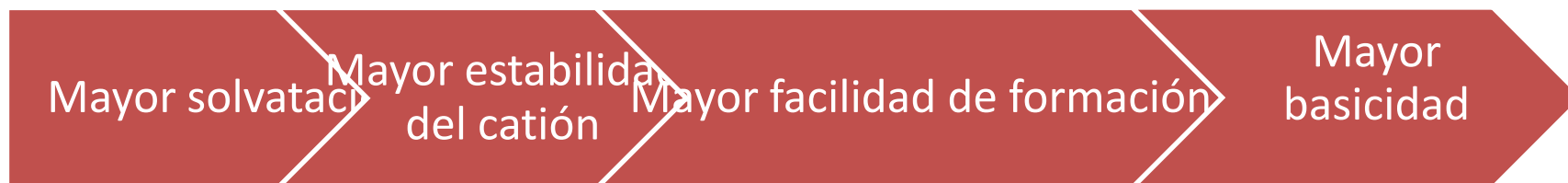


## Análisis de Estructuras de aminas primarias, secundarias y terciarias



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

- Si también se considera la solvatación del catión:



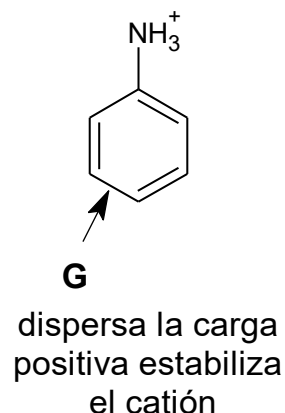
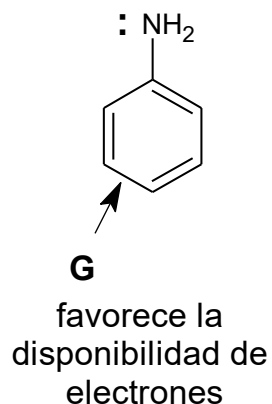
En aminas terciarias ***el factor estérico generado por los grupos R, dificulta la solvatación del ión***, por lo que la basicidad de estas aminas es menor que la de las secundarias, y en algunos casos, menor que la de las primarias.

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

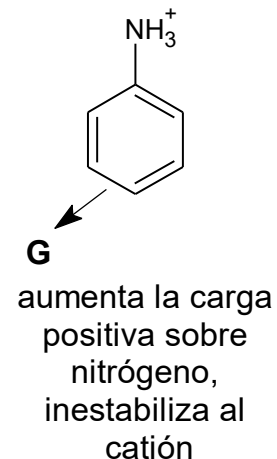
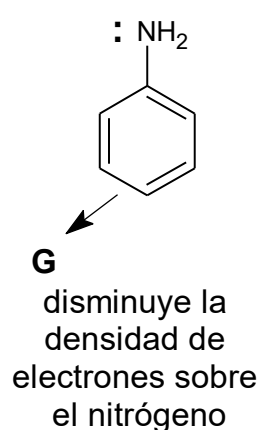


# Efecto de los sustituyentes sobre la basicidad

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



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



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

- Se ha observado lo siguiente:

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

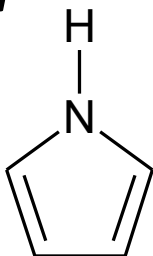
Los sustituyentes aceptores de electrones, lo hacen con más fuerza cuando están en posición *orto*.

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 (+).

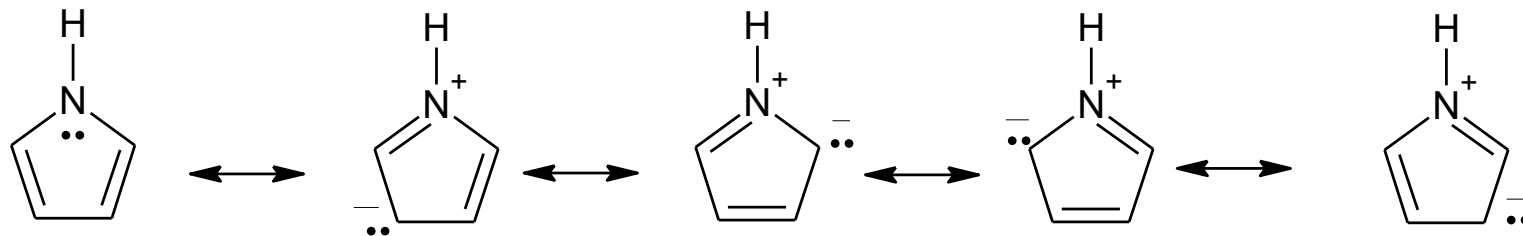
<i>Compuesto</i>	$K_b$
<i>p</i> -toluidina	$12 \cdot 10^{-10}$
<i>m</i> -toluidina	$5 \cdot 10^{-10}$
<i>anilina</i>	$4,2 \cdot 10^{-10}$
<i>o</i> -toluidina	$2,6 \cdot 10^{-10}$
<i>m</i> -nitroanilina	$0,029 \cdot 10^{-10}$
<i>p</i> -nitroanilina	$1 \cdot 10^{-12}$
<i>o</i> -nitroanilina	$6 \cdot 10^{-15}$

# Bases heterocíclicas

## Pirrol

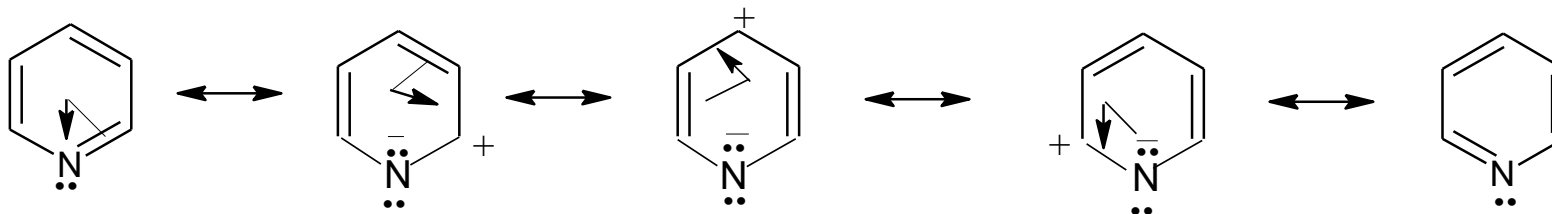
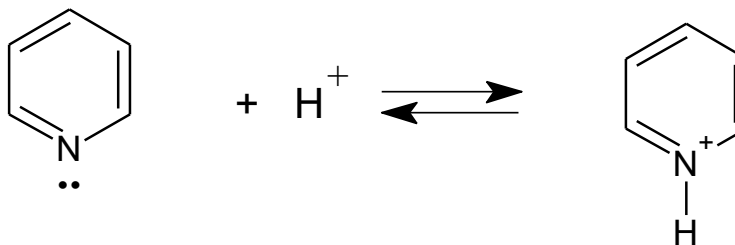


- Es una base muy débil comparada con la mayoría de las aminas.  $K_b = 2,5 \cdot 10^{-14}$
- El par de electrones del nitrógeno está comprometido en la nube pi, por lo que no puede ser compartido con  $H^+$ .



## 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.

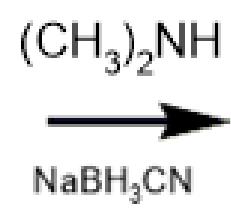
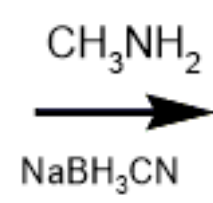
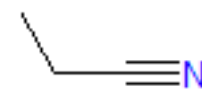
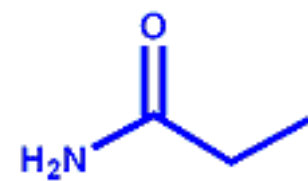
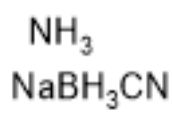
## ***Resumiendo:***

### **Basicidad decreciente:**

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

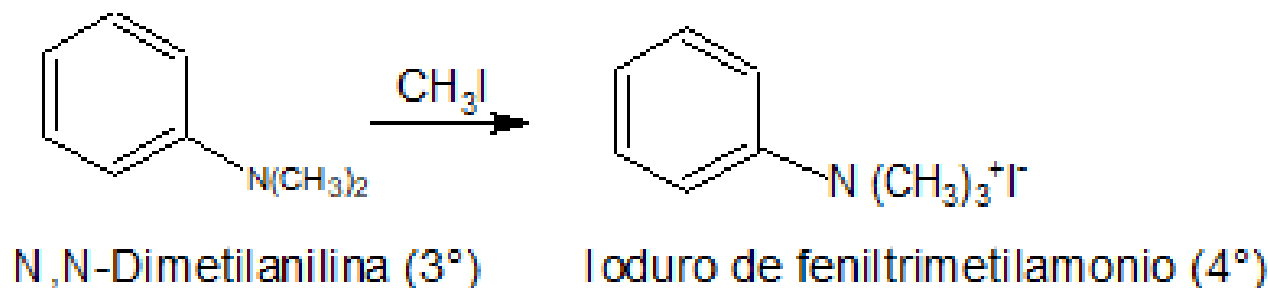
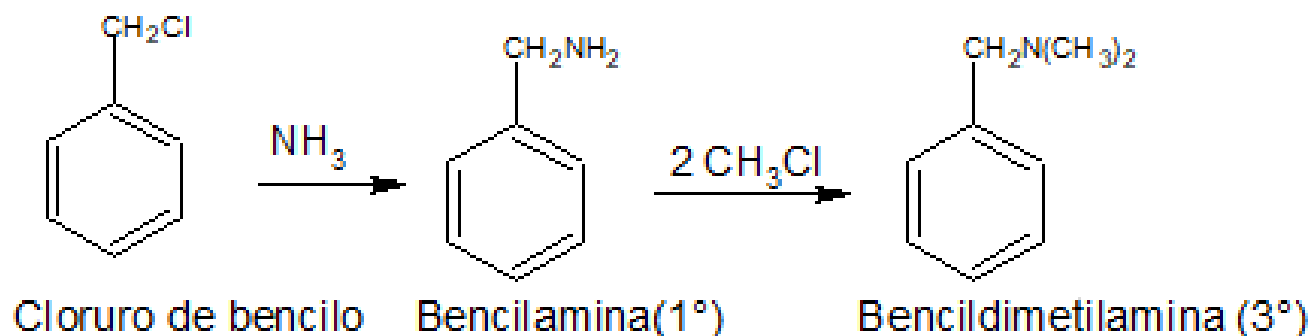
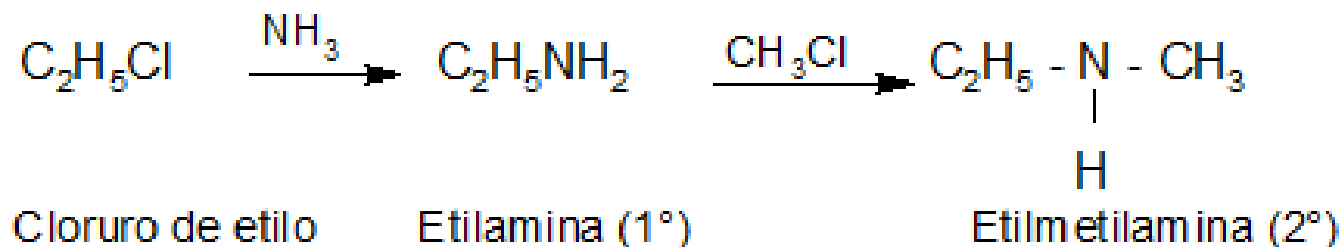
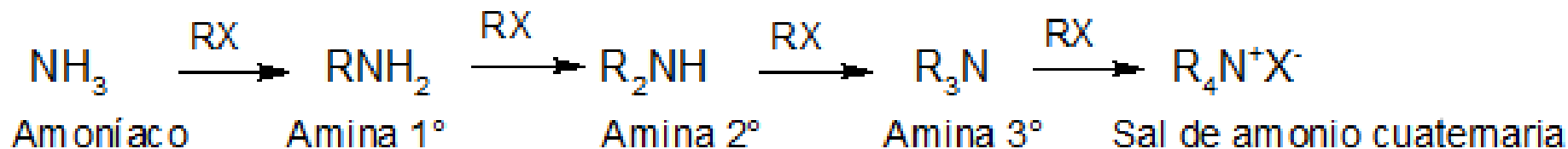
# BASICIDAD

<i>Compuesto</i>	<i>K<sub>b</sub></i>
<i>RNH<sub>2</sub>; R<sub>2</sub>NH; R<sub>3</sub>N</i>	$10^{-3}$ a $10^{-4}$
<i>NH<sub>3</sub></i>	$10^{-5}$
<i>piridina</i>	$2,3 \cdot 10^{-9}$
<i>ArNH<sub>2</sub></i>	$4,2 \cdot 10^{-10}$
<i>pirrol</i>	$2,5 \cdot 10^{-14}$
<i>H<sub>2</sub>O</i>	$1,0 \cdot 10^{-16}$
<i>ROH</i>	$1,0 \cdot 10^{-16}$

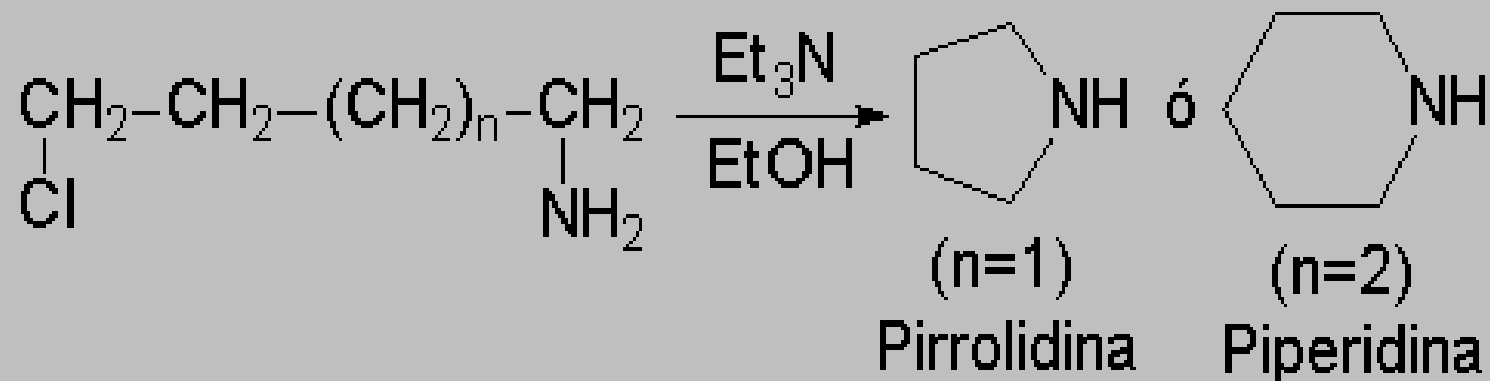
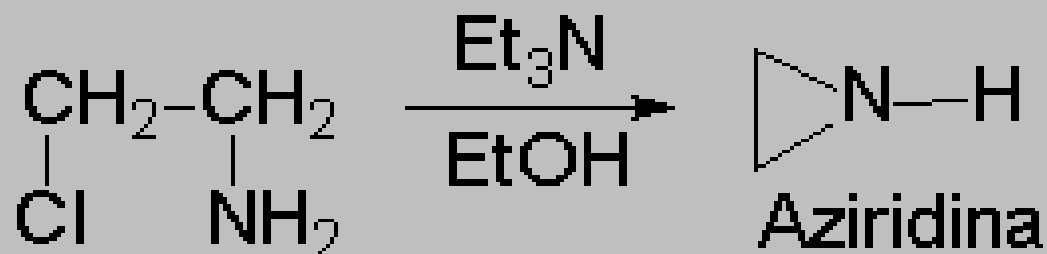
CCC=O

# REACCIÓN DE HALOGENUROS CON AMONÍACO O AMINAS

## (AMONÓLISIS DE HALOGENUROS)

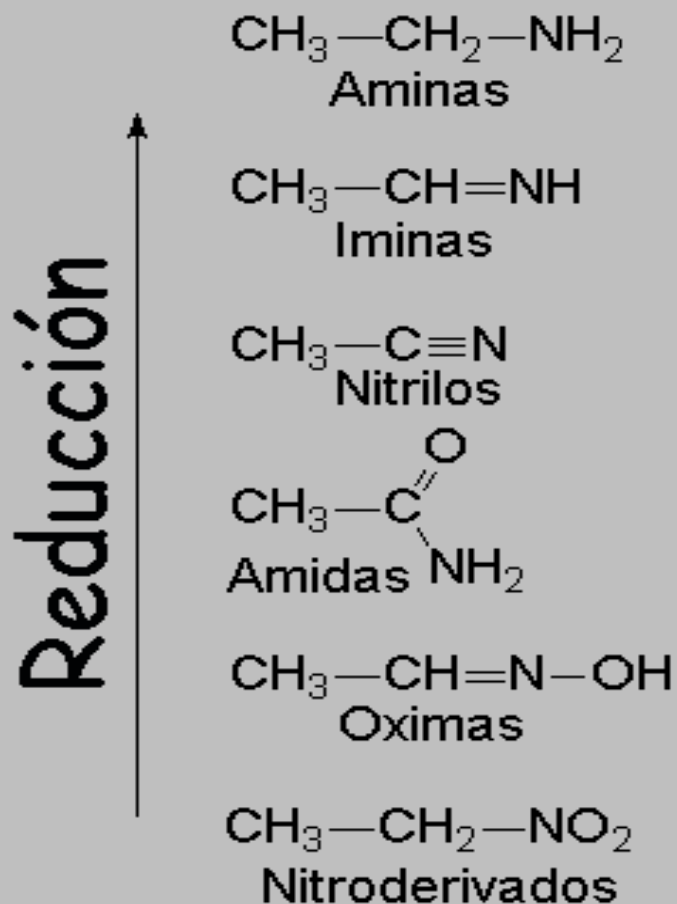


- ✓ La reacción puede tener lugar intramolecularmente.



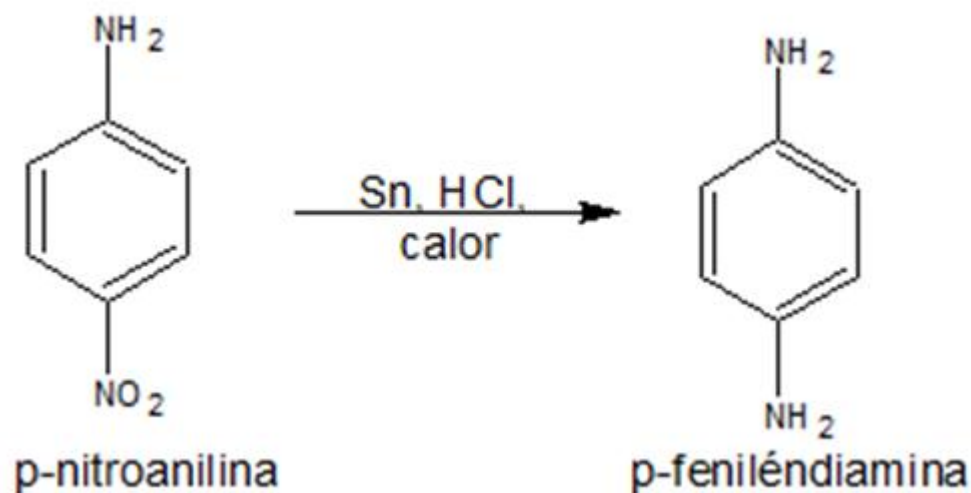
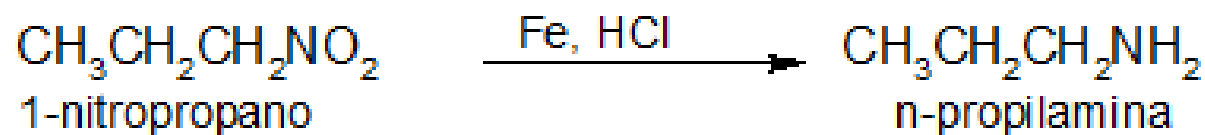
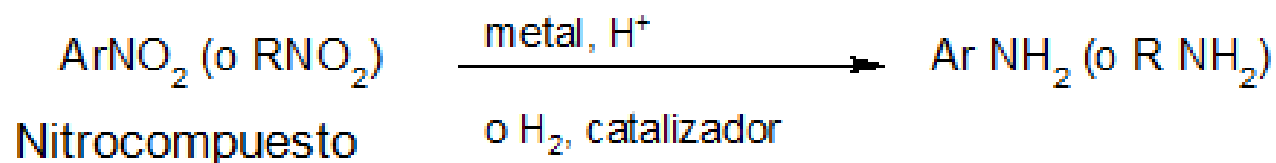


# Reducción

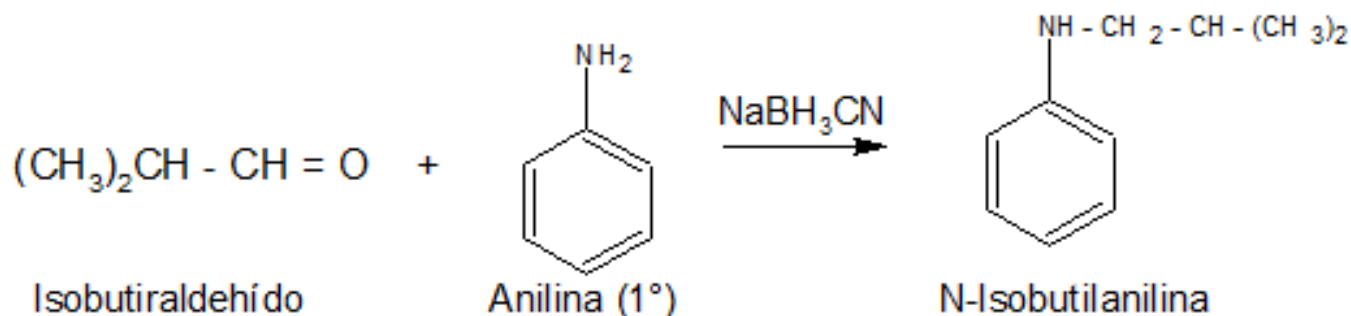
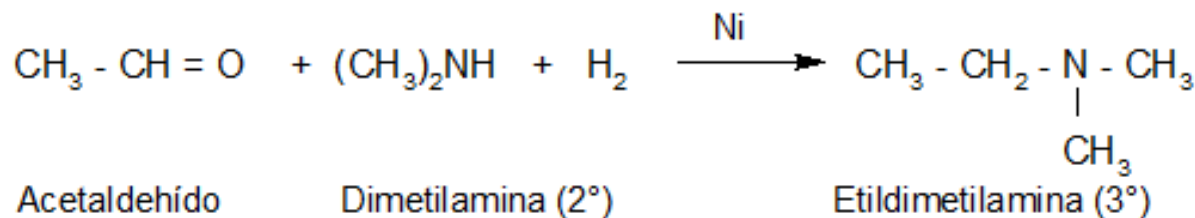
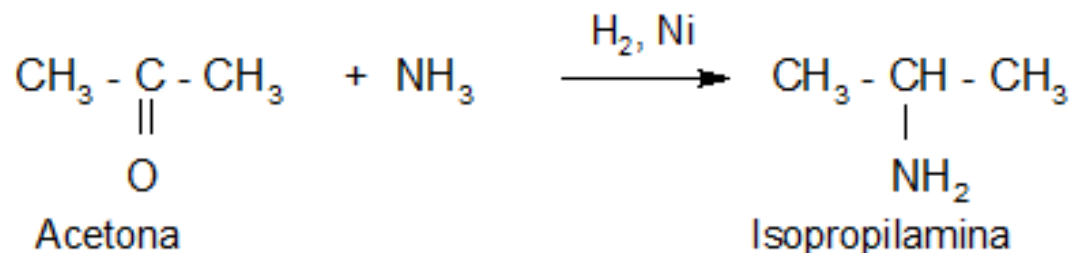
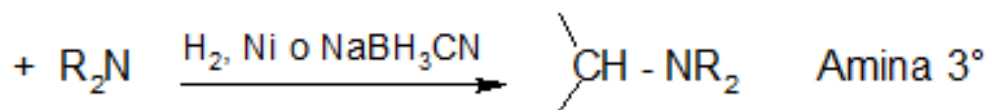
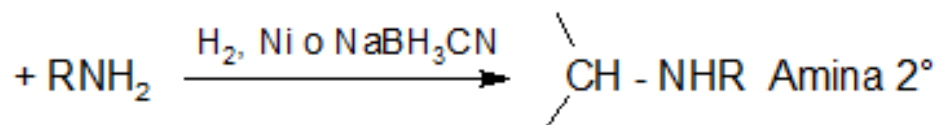
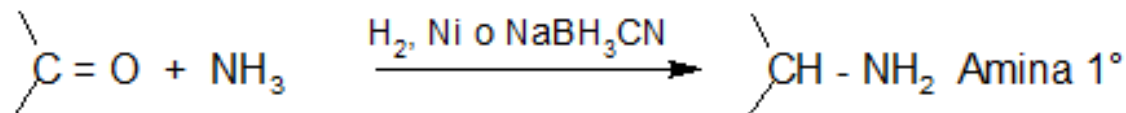


**El nitrógeno de las aminas está en un estado de oxidación muy bajo. Por tanto, las aminas pueden obtenerse por reducción de otras funciones nitrogenadas más oxidadas**

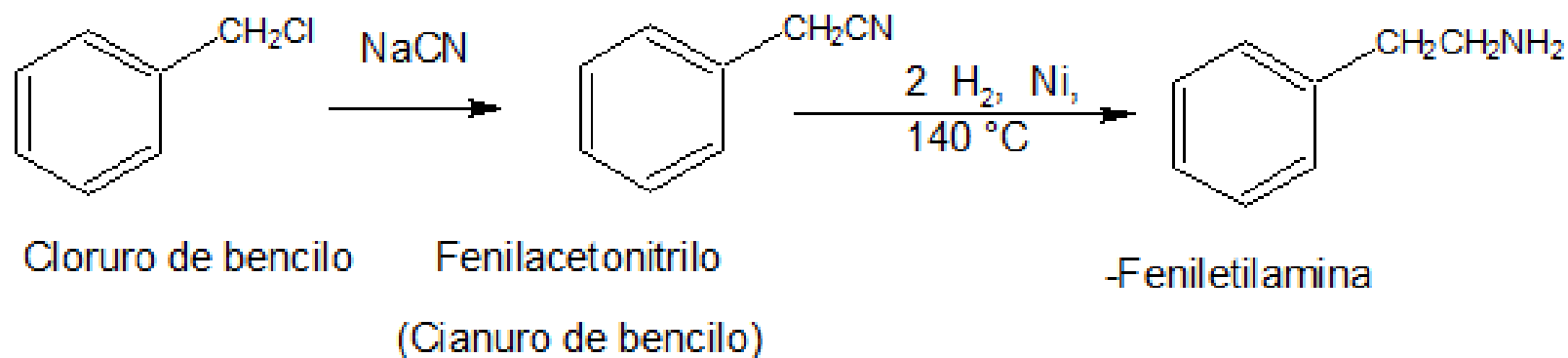
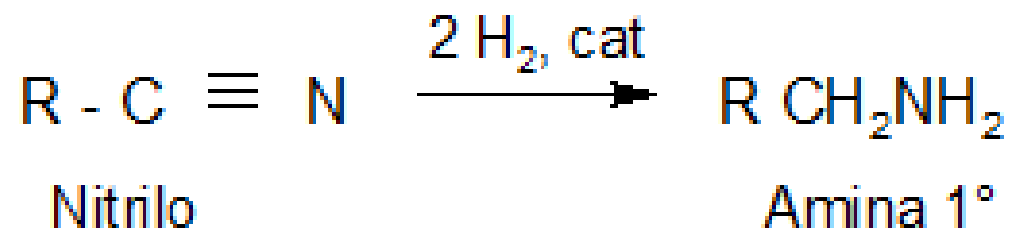
## REDUCCIÓN DE NITROCOMPUESTOS



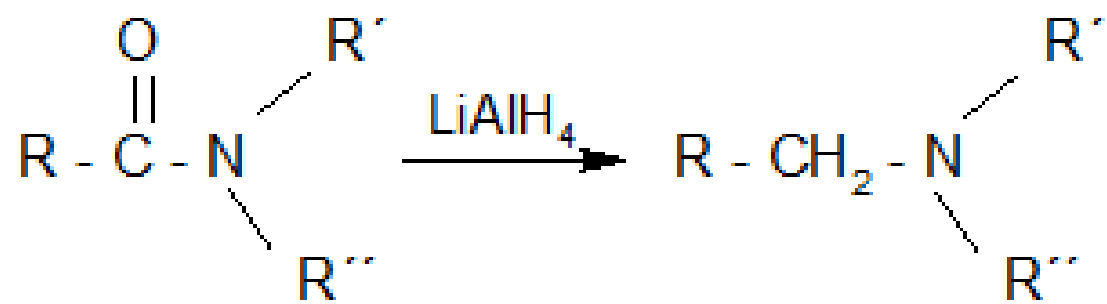
## AMINACIÓN REDUCTIVA



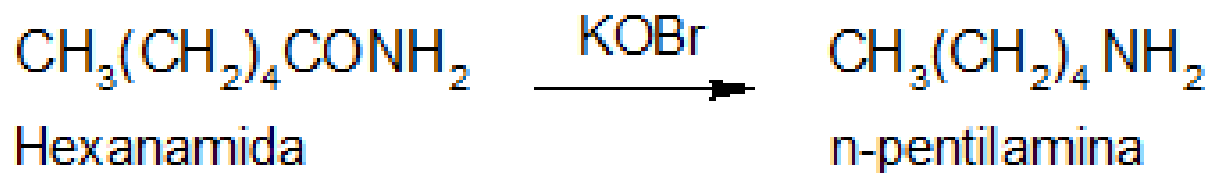
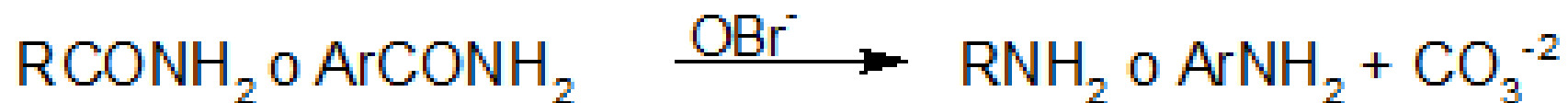
## REDUCCIÓN DE NITRILOS



## REDUCCIÓN DE AMIDAS

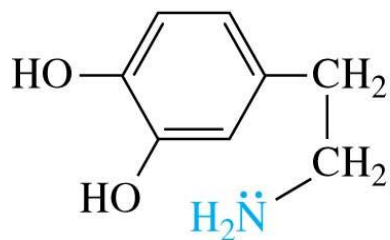


## DEGRADACIÓN DE AMIDAS SEGÚN HOFMANN

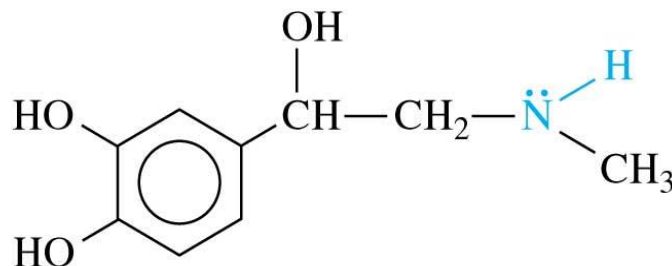


# ➤ Algunas aminas biológicamente activas

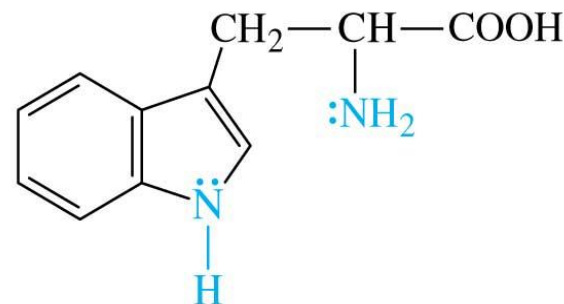
- Neurotransmisores: dopamina
- Biorreguladores: epinefrina
- Vitaminas: niacina (B3), piridosina (B6)
- Alcaloides: nicotina, morfina, cocaína
- Aminoácidos



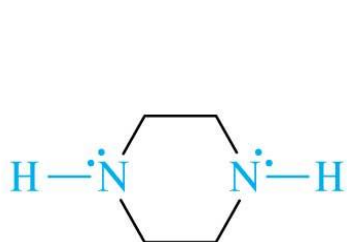
dopamina  
neurotransmisor



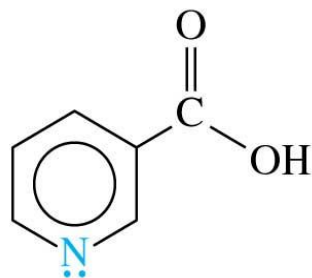
epinefrina  
hormona adrenal



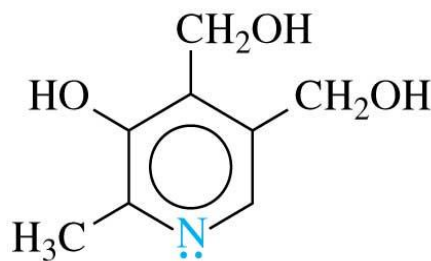
L-triptófano  
aminoácido



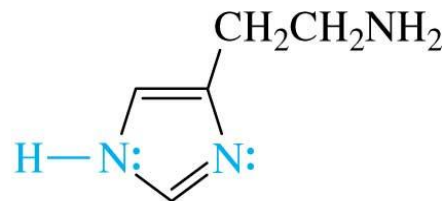
piperazina  
mata los gusanos intestinales



ácido nicotínico,  
niacina, una vitamina



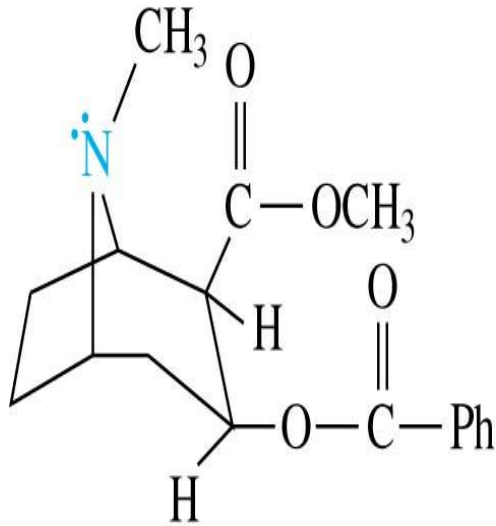
piridosina  
vitamina B<sub>6</sub>



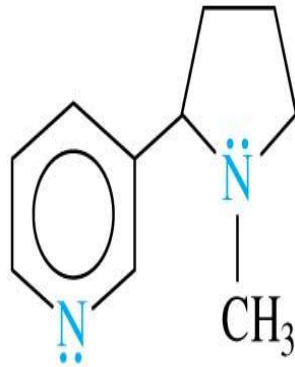
histamina  
dilata los vasos sanguíneos

## ➤ ***Muchas drogas de adicción son alcaloide***

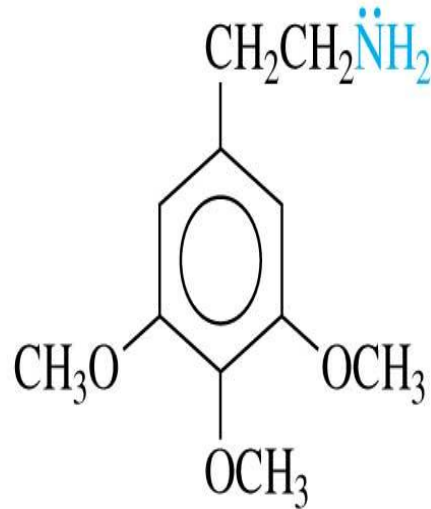
Este término significa "semejante a un álcali" por ser compuestos nitrogenados básicos derivados de plantas y con marcada acción fisiológica.



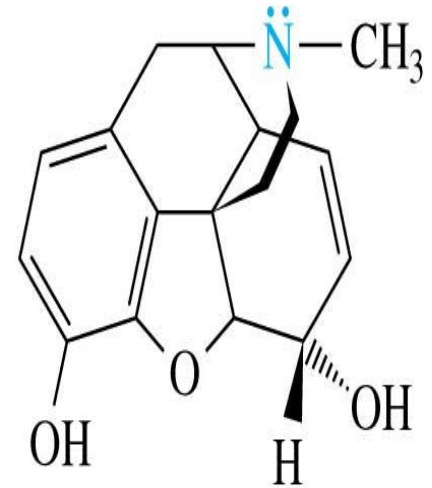
cocaína  
en las hojas de coca



nicotina  
en el tabaco

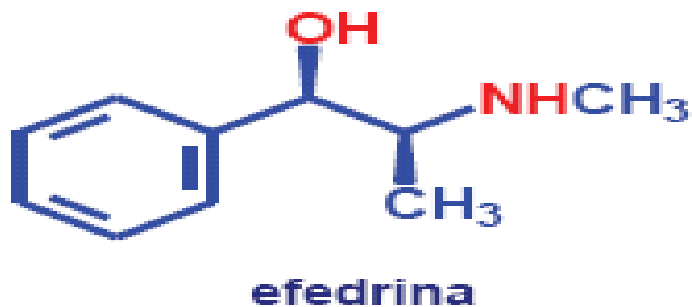


mescalina  
en el cactus peyote

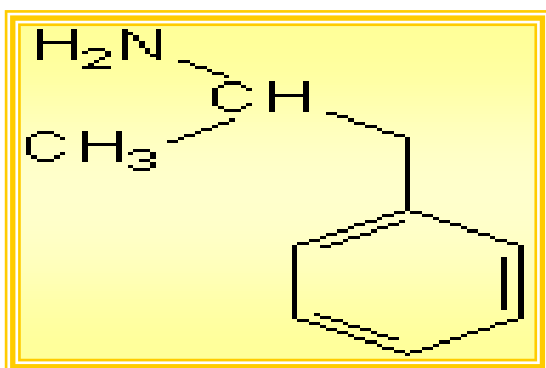


morfina  
en la adormidera



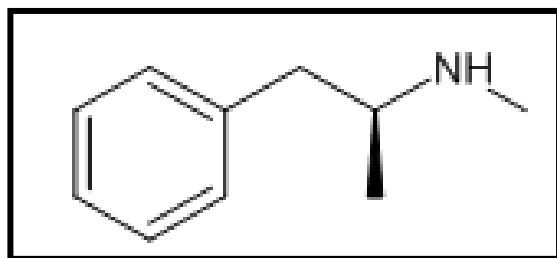


- La **efedrina** es la amina de origen vegetal precursora de la anfetamina



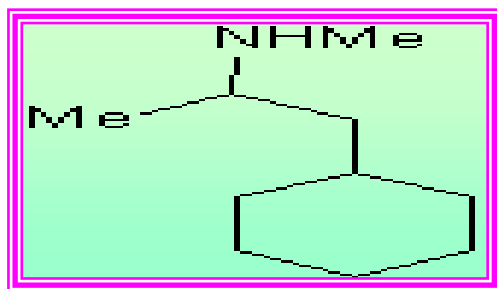
- **Anfetamina** estimulante, producto de síntesis

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



### **Metanfetamina**

estimulante poderoso y sumamente adictivo que afecta el sistema nervioso central

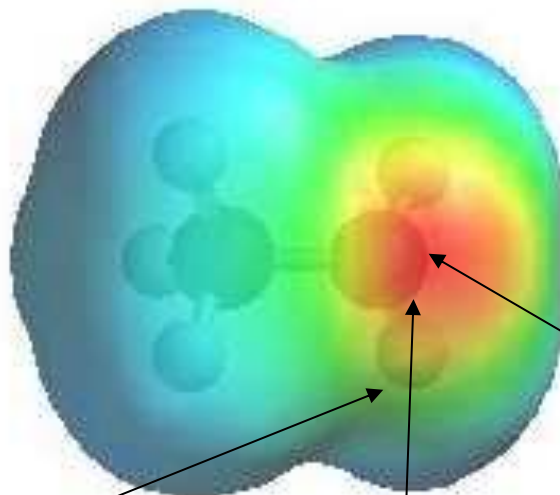


- **Bencedrex**

Anticongestivo nasal

## REACCIONES DE LAS AMINAS

### DENSIDADES ELECTRÓNICAS EN LA METILAMINA

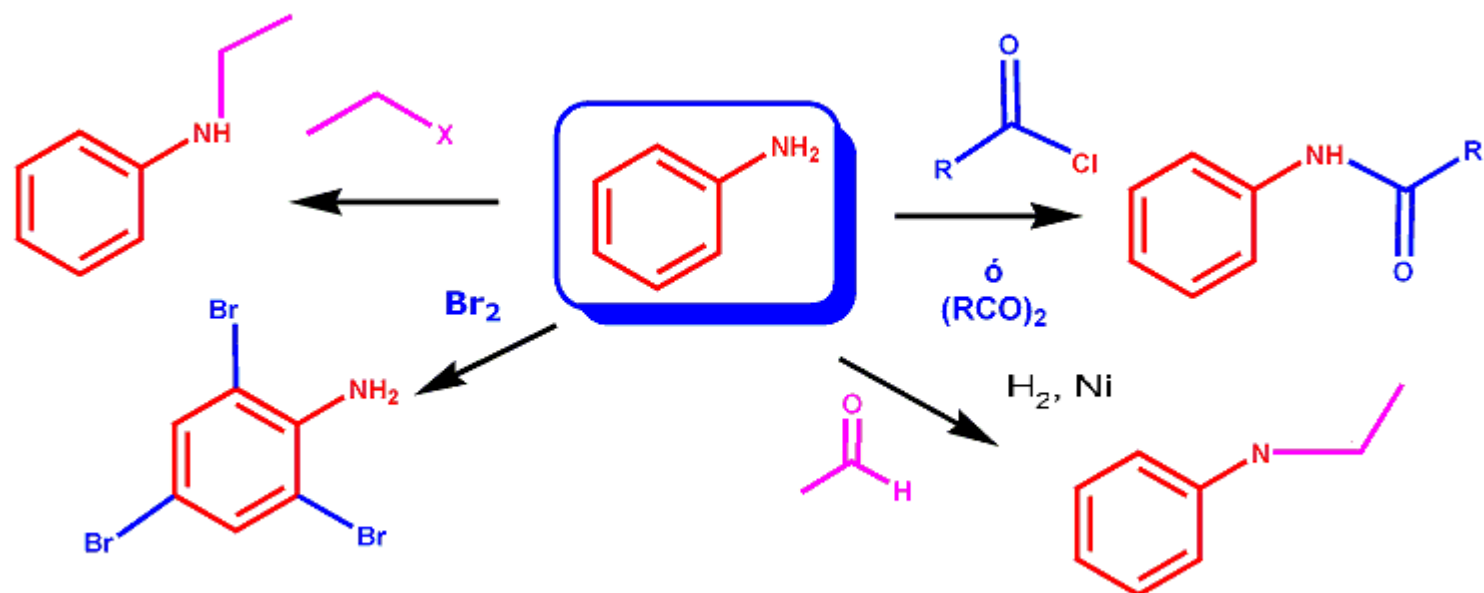
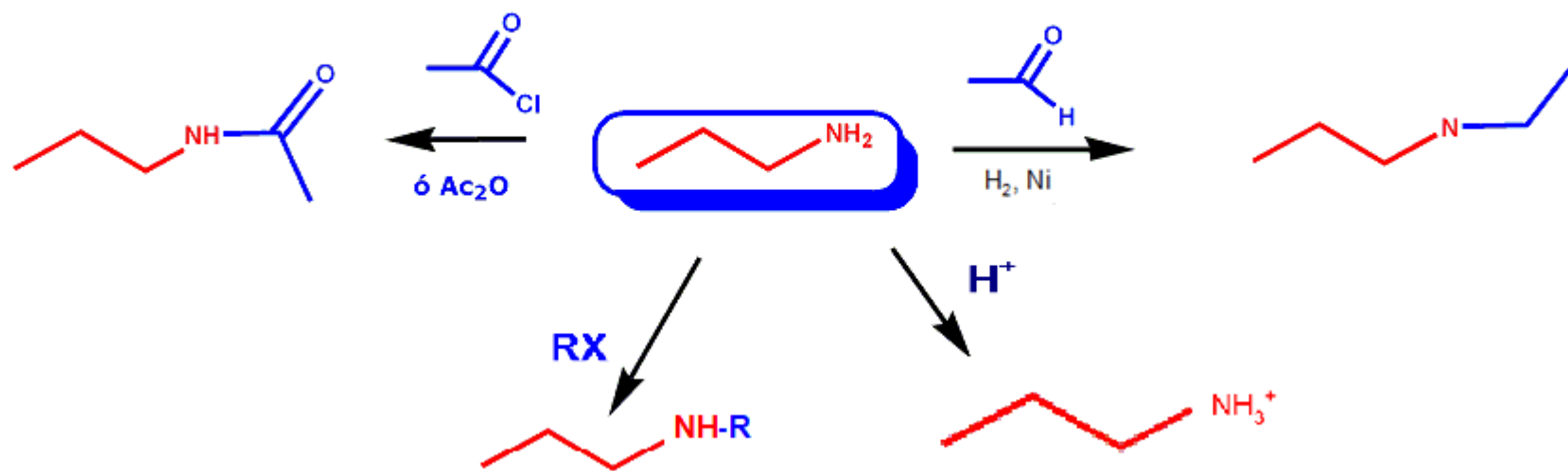


Los H del grupo amino tienen baja densidad electrónica

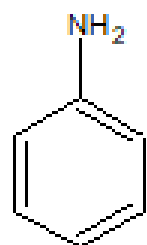
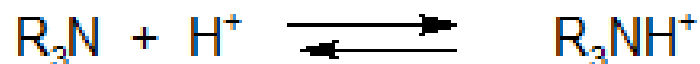
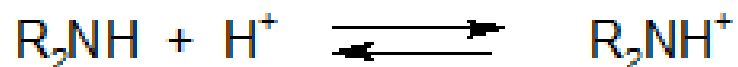
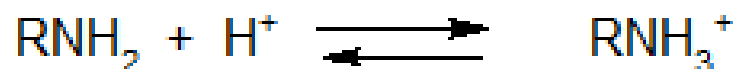
El N de la amina es una base Lewis

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

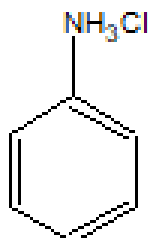
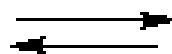


## BASICIDAD. FORMACIÓN DE SALES

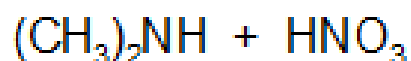


Anilina

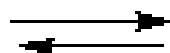
+ HCl



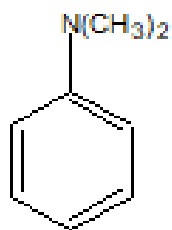
Cloruro de anilinio  
(Clorhidrato de anilina)



Dimetilamina

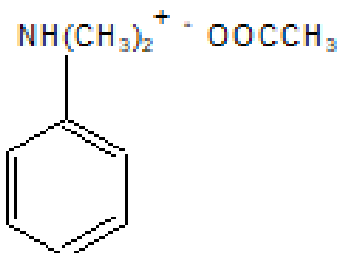
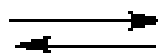


Nitrato de dimetilam onio



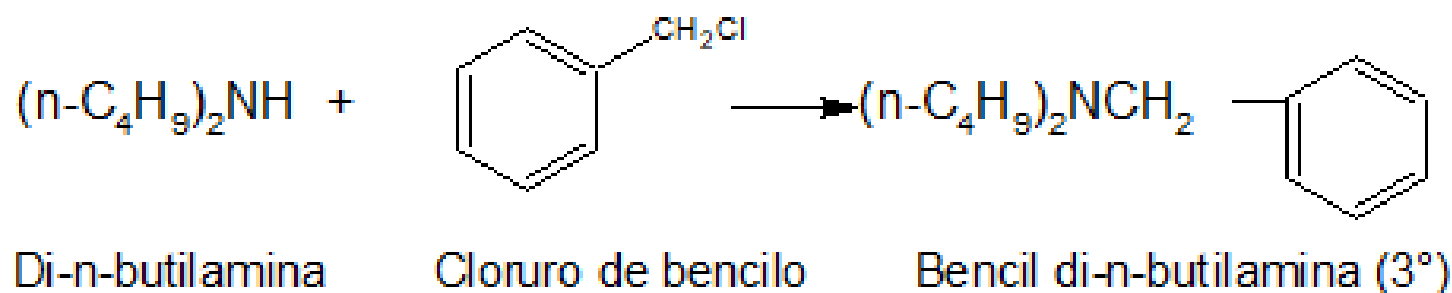
N,N-dimetilanilina

+ CH<sub>3</sub>COOH

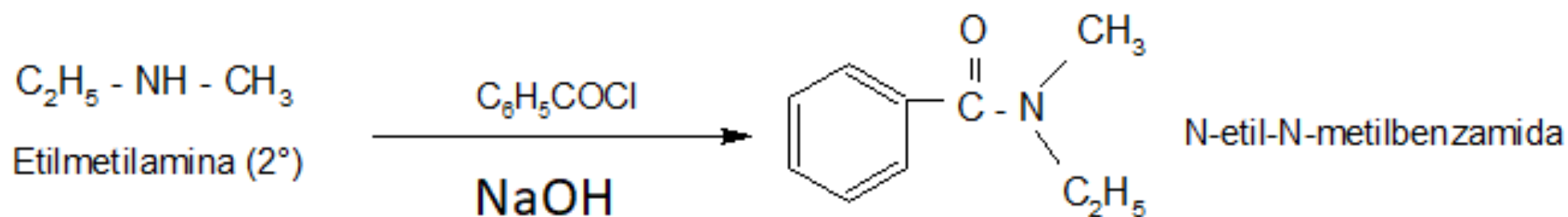
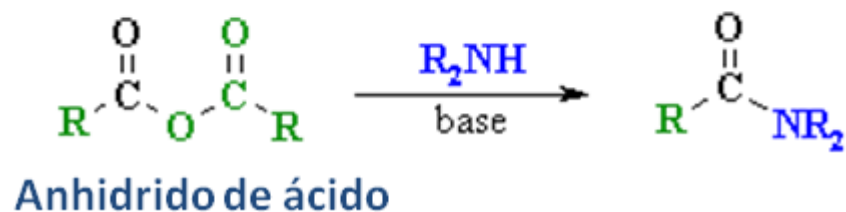
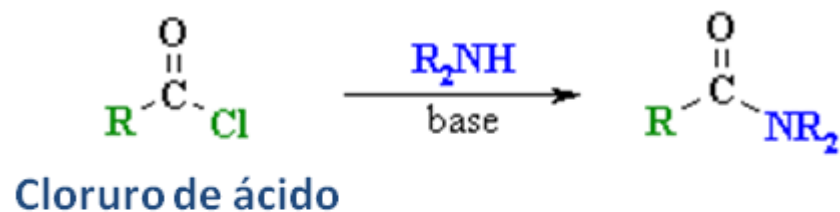


Acetato de N,N-dimetilanilinio

## ALQUILACIÓN



## CONVERSIÓN EN AMIDAS



# CONVERSIÓN ANULAR EN AMINAS AROMÁTICAS

- $\text{NH}_2$
  - $\text{NHR}$
  - $\text{NR}_2$
- Activan poderosamente y dirigen a orto-para en la sustitución electrofílica aromática.
- $\text{NHCOR}$ : Activador menos poderoso que  $-\text{NH}_2$ .

