



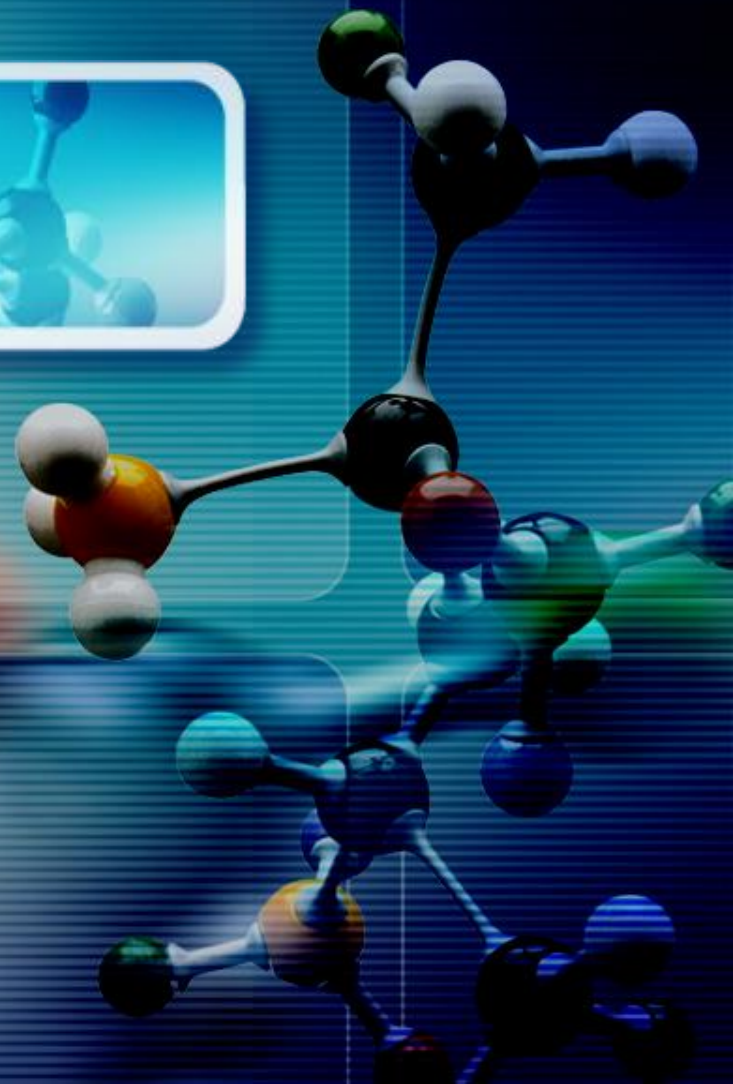
UNIVERSIDAD DE NARIÑO

PROGRAMA DE QUÍMICA

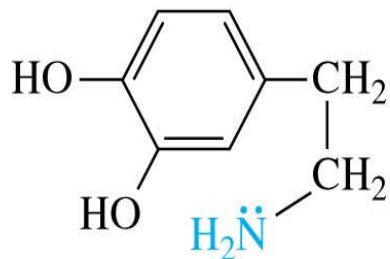
ASIGNATURA: QUÍMICA ORGÁNICA III

AMINAS

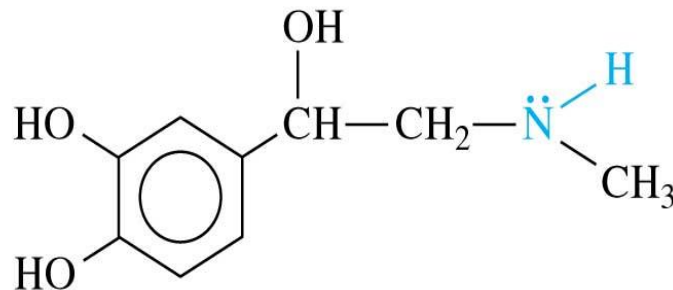
Profesor:
Henry Insuasty, Ph.D.



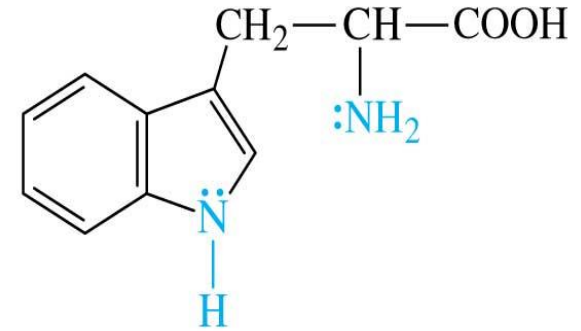
Importancia de las aminas.



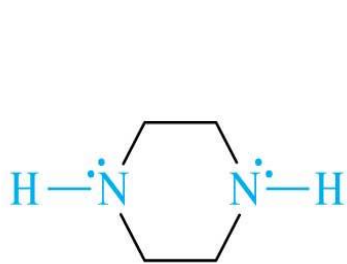
dopamina
neurotransmisor



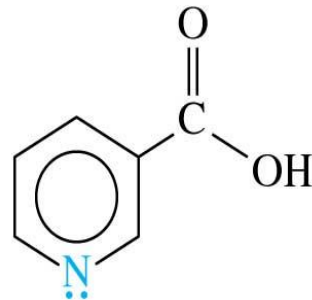
epinefrina¹
hormona adrenal



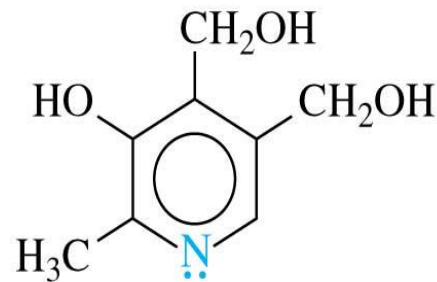
L-triptófano
aminoácido



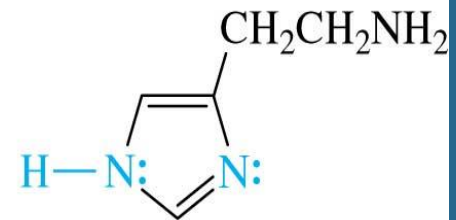
piperazina
mata los gusanos intestinales



ácido nicotínico,
niacina, una vitamina



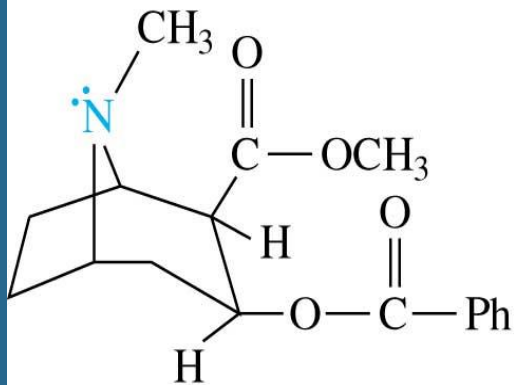
piridosina
vitamina B₆



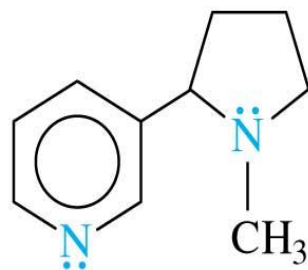
histamina
dilata los vasos sanguíneos



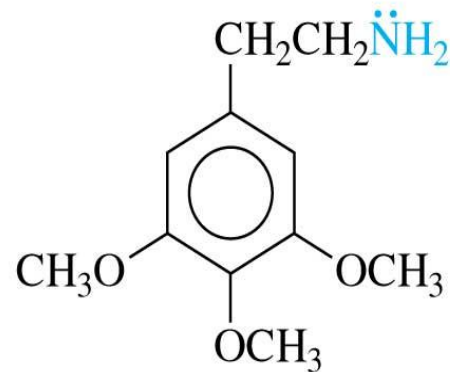
Importancia de las aminas.



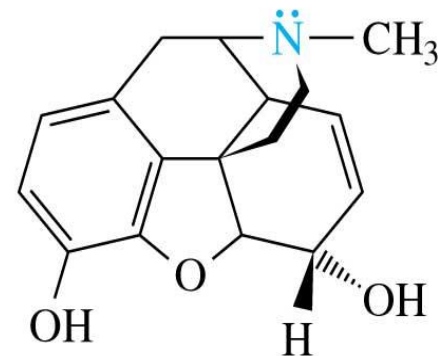
cocaína
en las hojas de coca



nicotina
en el tabaco



mescalina
en el cactus peyote

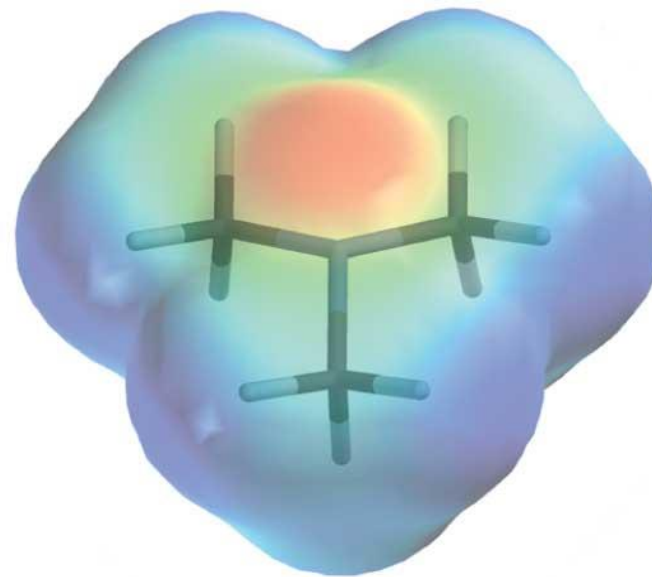
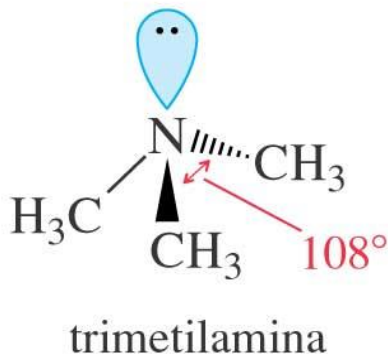
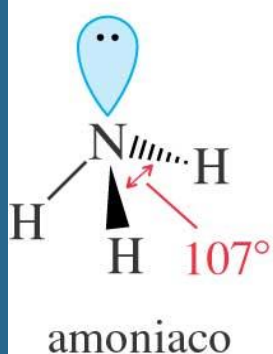


morfina
en la adormidera



Estructura de las aminas.

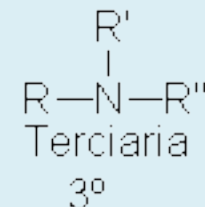
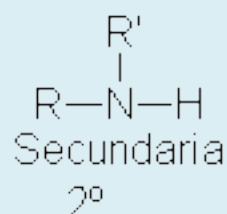
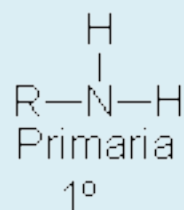
El amoniacio tiene una estructura tetraédrica algo distorsionada, con una de las posiciones del tetraedro ocupada por un par de electrones no enlazantes. Esta geometría es debida a la hibridación sp^3 del nitrógeno, de forma que el par de electrones solitario hace que el ángulo H-N-H se comprima desde $109,5^\circ$ (ángulo de la estructura tetraédrica perfecta) hasta 107° .



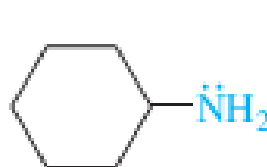
mapa de potencial electrostático
de la trimetilamina



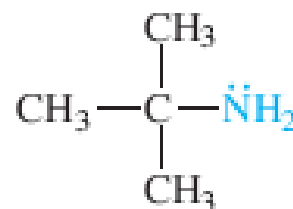
ESTRUCTURA Y NOMENCLATURA



Aminas primarias (1°)

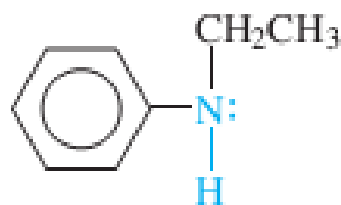


ciclohexilamina (1°)

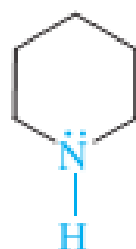


ter-butilamina (1°)

Aminas secundarias (2°)

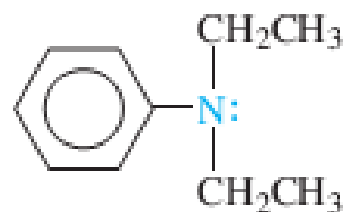


N-etilanilina (2°)

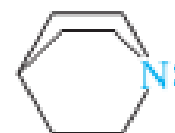


piperidina (2°)

Aminas terciarias (3°)



N,N-dietilanilina (3°)



quinuclidina (3°)

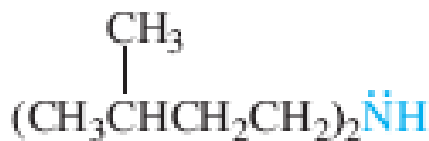


ESTRUCTURA Y NOMENCLATURA

Aminas alifáticas nombre de los sustituyentes en orden alfabético, seguido por la palabra **amina**.



etilamina



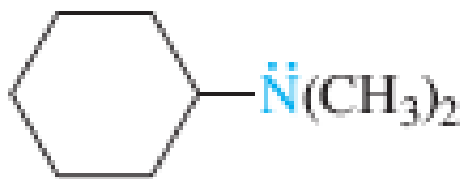
diisopentilamina



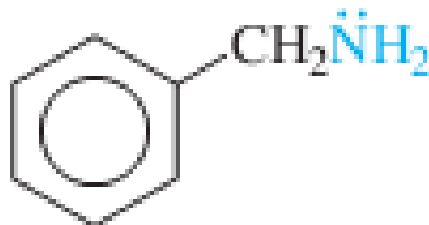
dietilmetilamina



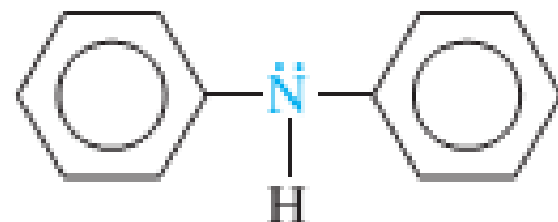
cloruro de tetrabutilamonio



ciclohexildimetilamina



bencilamina



difenilamina

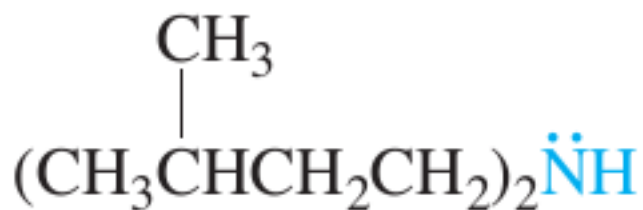


ESTRUCTURA Y NOMENCLATURA

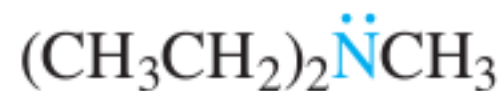
Aminas alifáticas nombre de los sustituyentes en orden alfabético, seguido por la palabra **amina**.



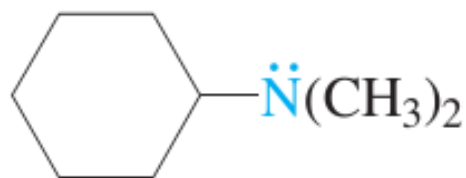
etilamina



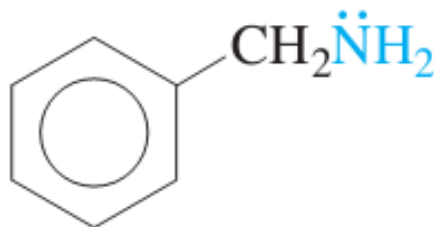
diisopentilamina



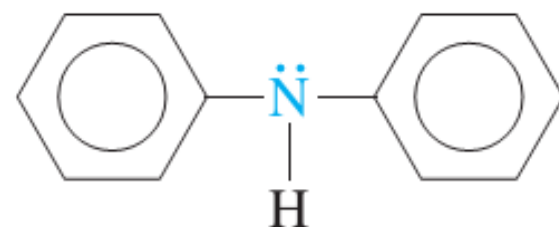
dietilmetilamina



ciclohexildimetilamina



bencilamina

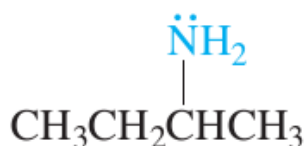


difenilamina

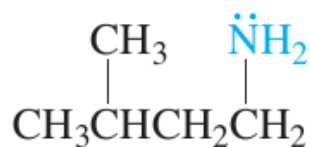


NOMENCLATURA

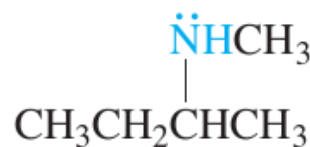
Aminas alifáticas otra alternativa es tomar la raíz del alcano de cual se deriva y cambiar la -o de la terminación ano por la palabra **amina**.



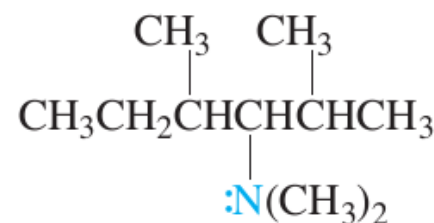
2-butanamina
butan-2-amina



3-metil-1-butanamina
3-metilbutan-1-amina

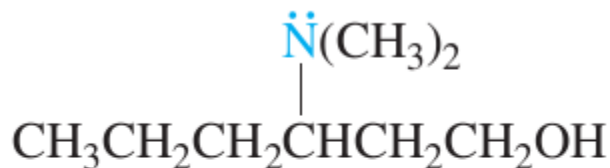


N-metil-2-butanamina
N-metilbutan-2-amina

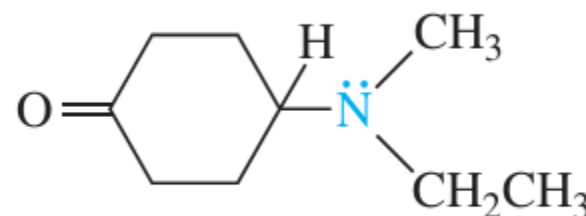


2,4,N,N-tetrametil-3-hexanamina
2,4,N,N-tetrametilhexan-3-amina

Aminas más complejas se nombran usando el prefijo **amino** (N-metilamino, N,N-dimetilamino, etc.) (Grupo **amino como sustituyente**)



3-(dimetilamino)hexan-1-ol

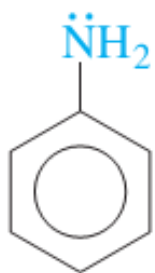


4-(etilmetilamino)ciclohexanona

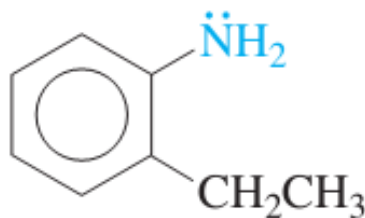


NOMENCLATURA

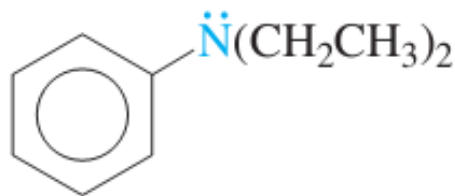
Aminas aromáticas se nombran como derivados de la anilina.



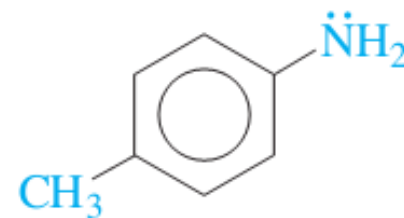
anilina



2-etilanilina u
o-etilanilina

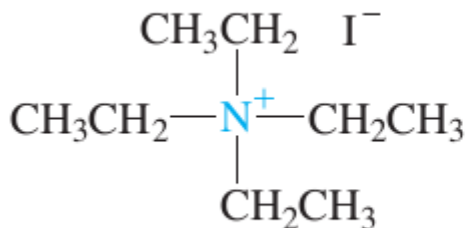


N,N-dietilanilina

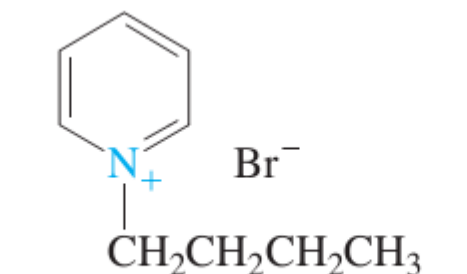


4-metilanilina u
p-toluidina

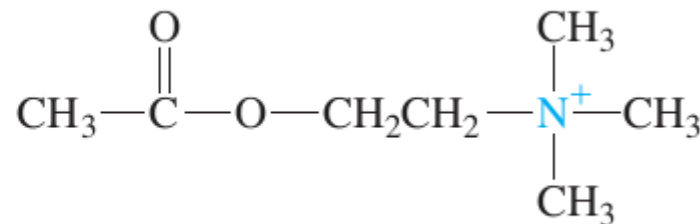
Sales de aminas



yoduro de tetraetilamonio



bromuro de *N*-butilpiridinio

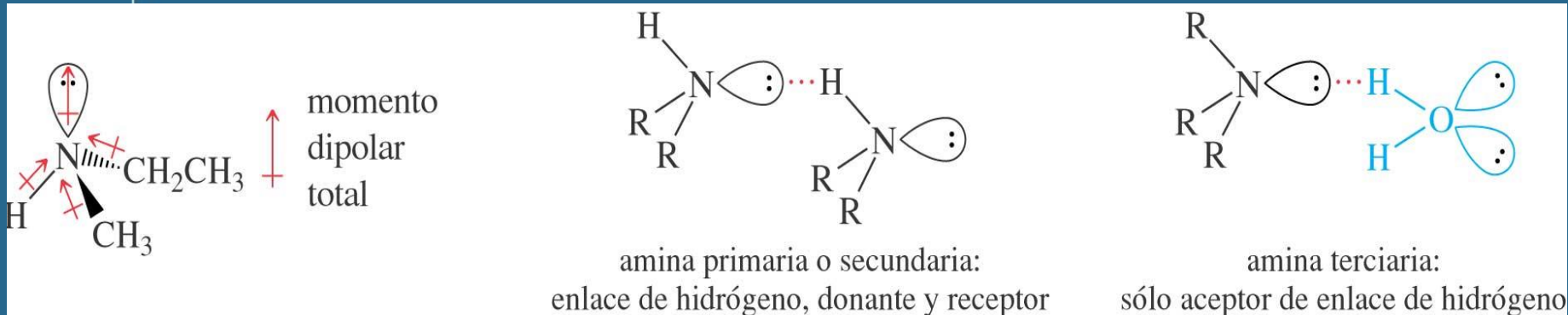


acetilcolina, un neurotransmisor



PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS AMINAS.

Las aminas son fuertemente polares debido a que el gran momento dipolar del par de electrones solitario se suma a los momentos dipolares de los enlaces C-N y H-N.



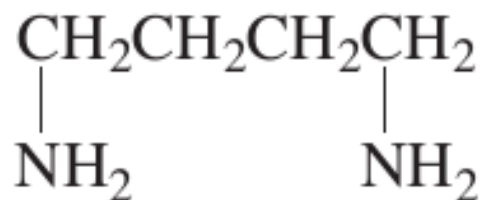
El enlace de hidrógeno N-H es más débil que el enlace de hidrógeno O-H, por tanto las aminas tienen puntos de ebullición más bajos que los alcoholes con masas moleculares similares.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS AMINAS.

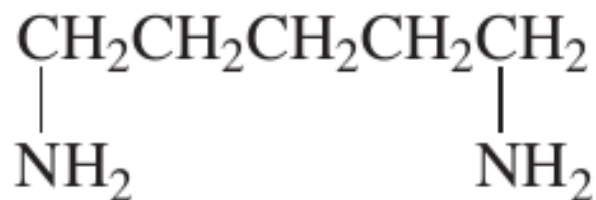
Cómo los enlaces por puente de hidrógeno afectan los puntos de ebullición

Compuesto	pe (°C)	Tipo	Masa molecular
$(\text{CH}_3)_3\text{N:}$	3	amina terciaria	59
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	8	éter	60
$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	37	amina secundaria	59
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	48	amina primaria	59
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	97	alcohol	60

Aminas tienen olor fuerte amoniacal (a pescado). Otras se nombran por su olor, por ejemplo:



putrescina
(butano-1,4-diamina)



cadaverina
(pentano-1,5-diamina)



PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS AMINAS.

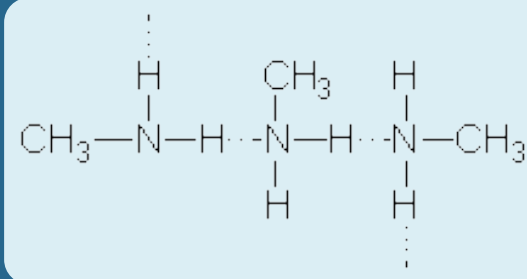
Puntos de fusión, puntos de ebullición y solubilidades en agua de algunas aminas sencillas

Nombre	Estructura	Masa molecular	pf (°C)	pe (°C)	Solubilidad en H ₂ O
<i>Aminas primarias</i>					
metilamina	CH_3NH_2	31	-93	-7	muy soluble
etilamina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	45	-81	17	∞
<i>n</i> -propilamina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	59	-83	48	∞
isopropilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	59	-101	33	∞
<i>n</i> -butilamina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	73	-50	77	∞
ciclohexilamina	<i>cyclo</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	99	-18	134	ligeramente soluble
bencilamina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	107		185	∞
anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93	-6	184	3.7%
<i>Aminas secundarias</i>					
dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	45	-96	7	muy soluble
dietilamina	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	73	-42	56	muy soluble
di- <i>n</i> -propilamina	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	101	-40	111	ligeramente soluble
diisopropilamina	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}$	101	-61	84	ligeramente soluble
<i>N</i> -metilanilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	107	-57	196	ligeramente soluble
difenilamina	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	169	54	302	insoluble
<i>Aminas terciarias</i>					
trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	59	-117	3.5	muy soluble
triethylamina	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	101	-115	90	14%
tri- <i>n</i> -propilamina	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	143	-94	156	ligeramente soluble
<i>N,N</i> -dimetanilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	121	2	194	1.4%
trifenilamina	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	251	126	225	insoluble



PROPIEDADES FÍSICAS-resumen

- Son polares y pueden formar puentes de hidrógeno (excepto las terciarias)

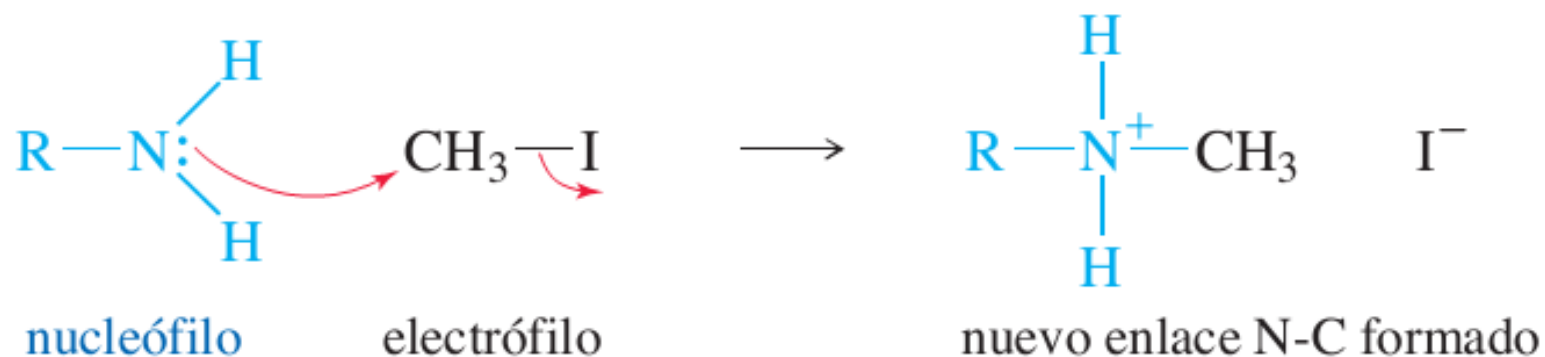


- Tienen puntos de ebullición más altos que los compuestos no polares de igual peso molecular, pero inferiores a los de los alcoholes y ácidos carboxílicos.
- Las aminas pequeñas (hasta 6C) son solubles en agua.
- Se solubilizan en compuestos como éter, alcohol, benceno, etc.
- Son tóxicas (en especial las aromáticas).

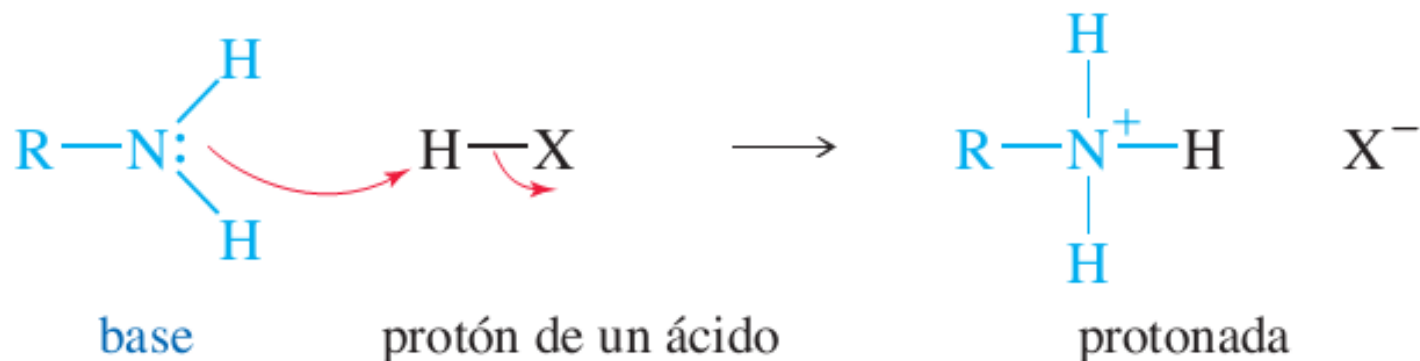


NUCLEOFILICIDAD vs BASICIDAD DE LAS AMINAS.

Reacción de una amina como nucleófilo



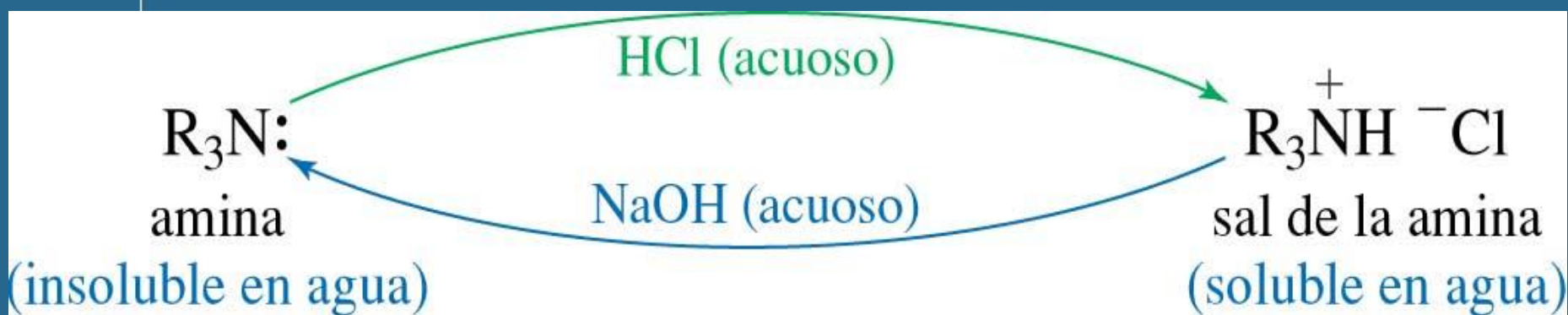
Reacción de una amina como base con un protón



BASICIDAD

Sales de las aminas (solubilidad).

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

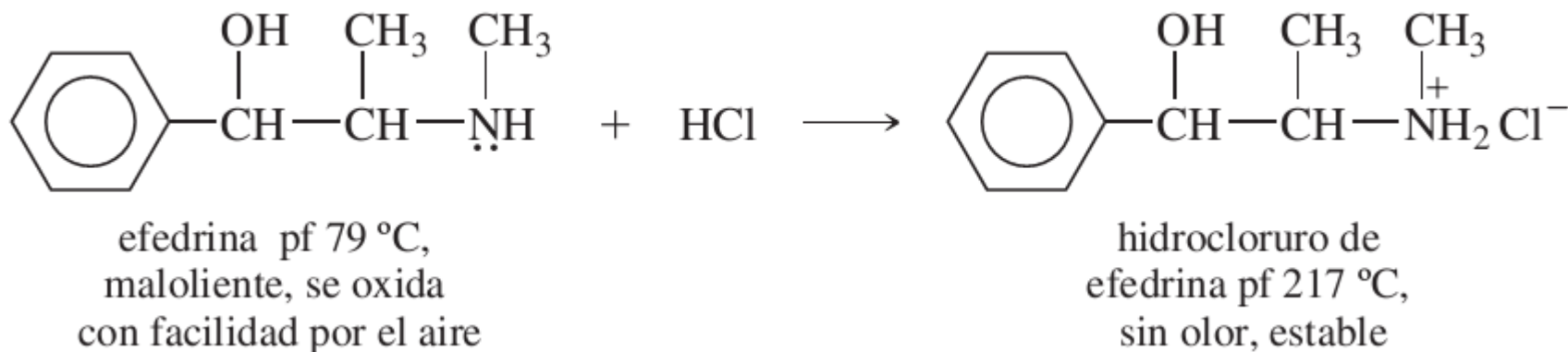
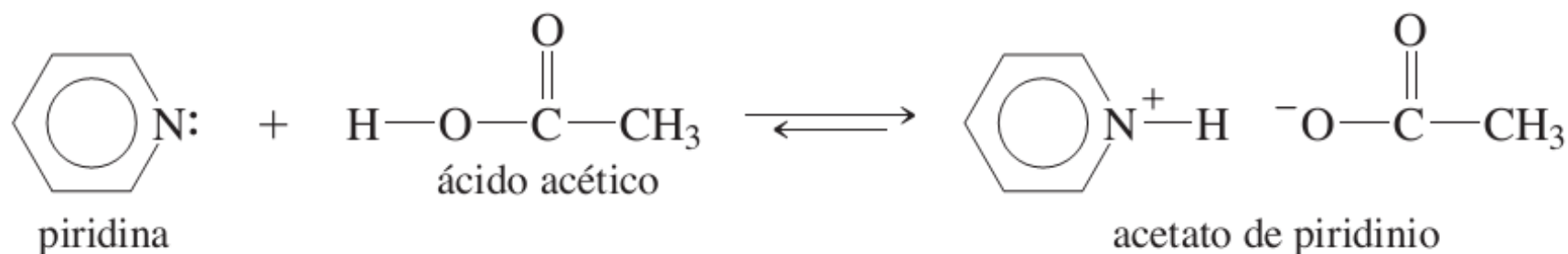


La amina regenerada o bien se separa de la solución acuosa, o se extrae con un disolvente orgánico

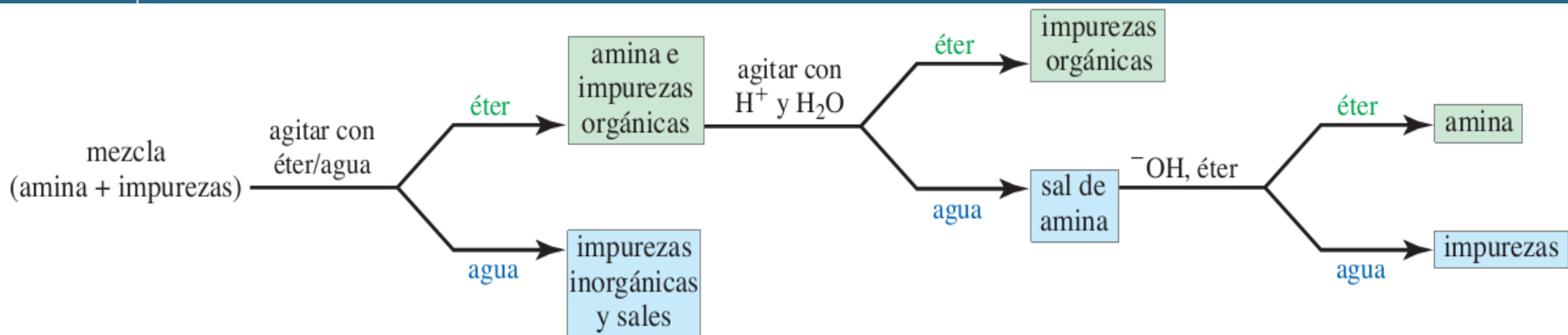
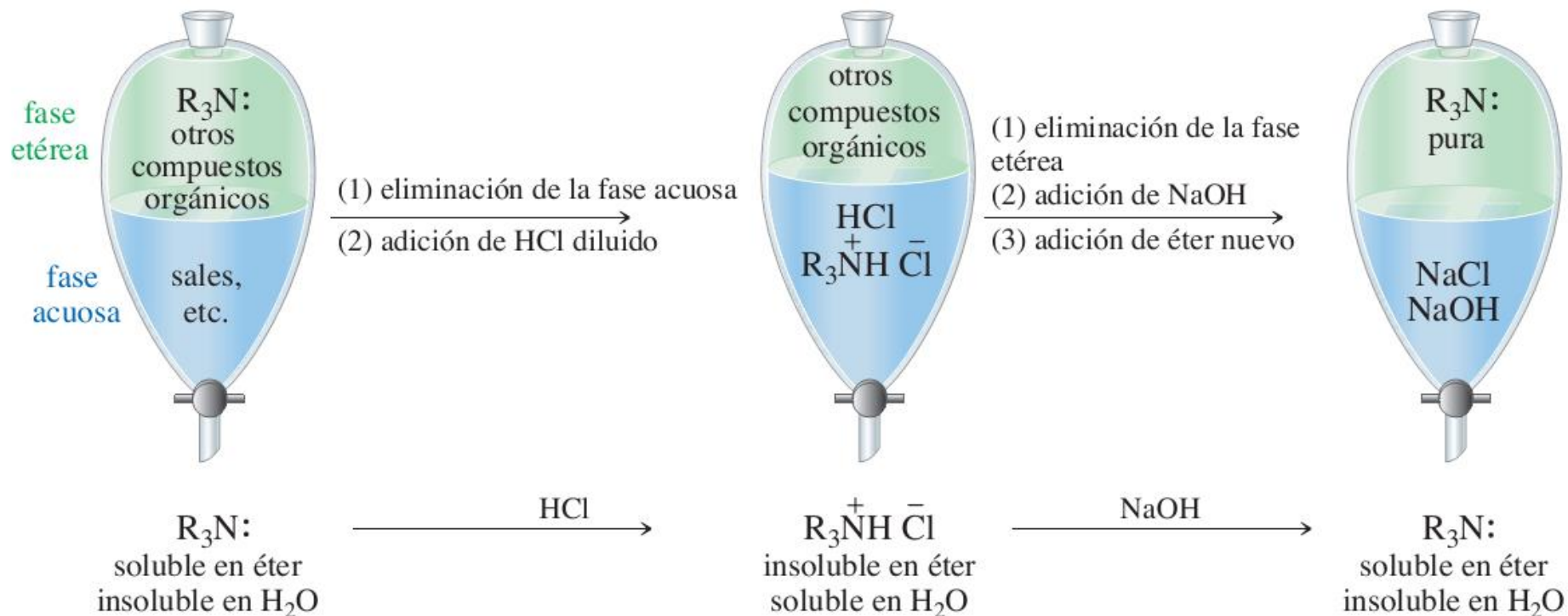


BASICIDAD

Sales de las aminas



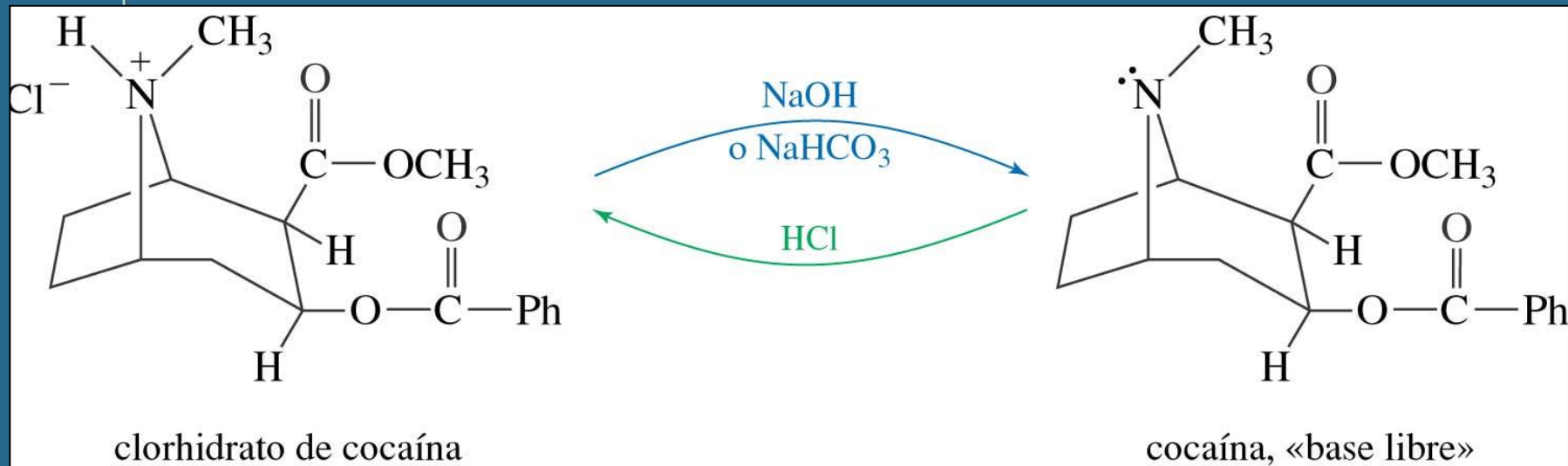
BASICIDAD Sales de las aminas (solubilidad).



BASICIDAD

Sales de las aminas

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 fumar.



La cocaína se encuentra normalmente como una sal de clorhidrato porque es sólida y se puede manejar fácilmente. Al neutralizar el clorhidrato de cocaína se convierte en una base libre que es más volátil.

Sales de las aminas-

Catalizadores de transferencia de fase

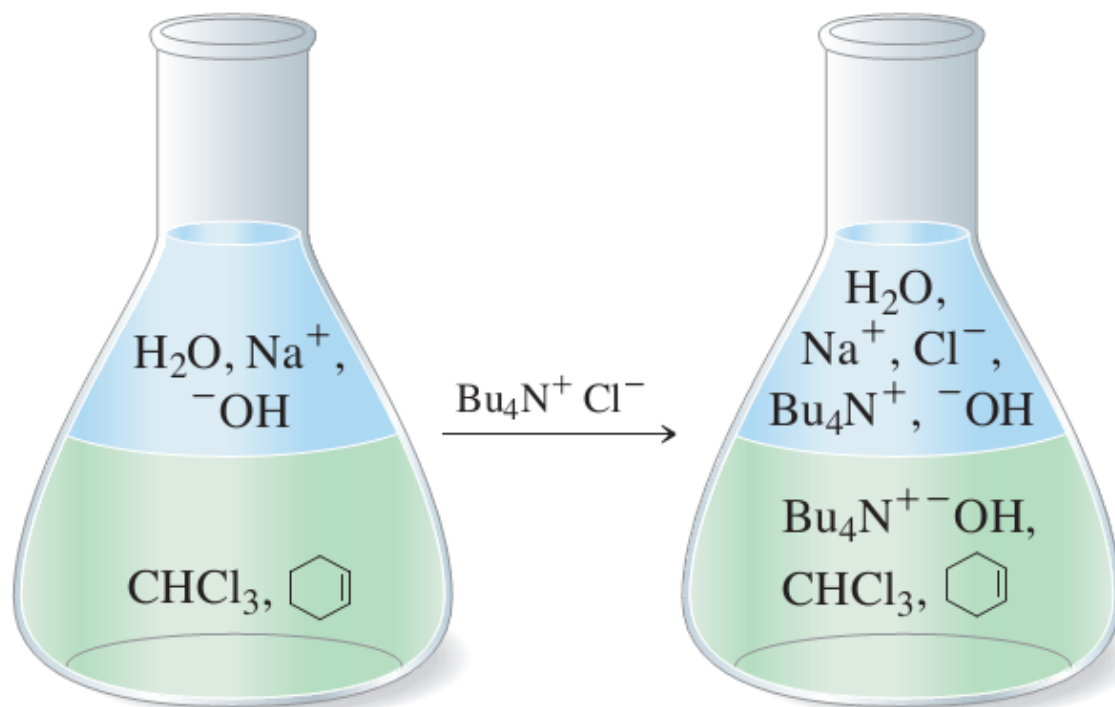
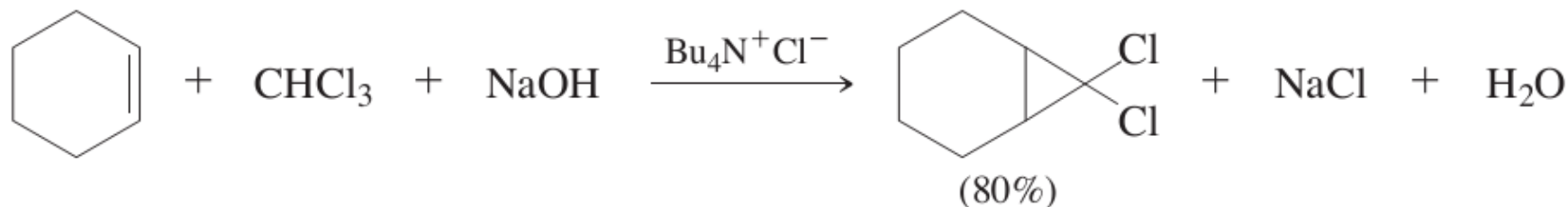
El ión amonio cuaternario forma un par iónico con el ión hidróxido, permitiendo al hidróxido pasar a la fase orgánica (una solución de ciclohexeno en cloroformo). En la fase orgánica, el ión hidróxido es más reactivo que en la fase acuosa, ya que deja de estar rodeado de las moléculas de agua que lo solvatan. El hidróxido reacciona con el cloroformo para formar diclorocarbeno, que reacciona con ciclohexano para dar lugar al producto ciclopropanado.

El ión hidróxido "se transfiere" a la fase orgánica por medio del ión amonio cuaternario, que se utiliza como un catalizador de transferencia de fase.



Sales de las aminas-

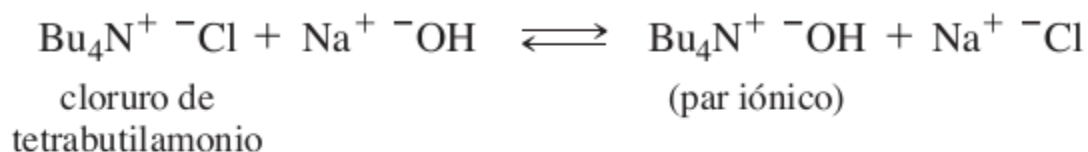
Catalizadores de transferencia de fase



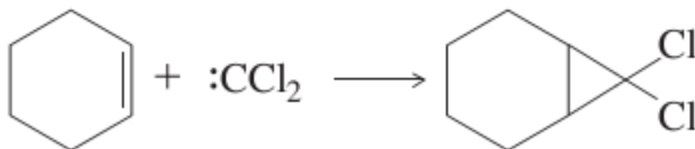
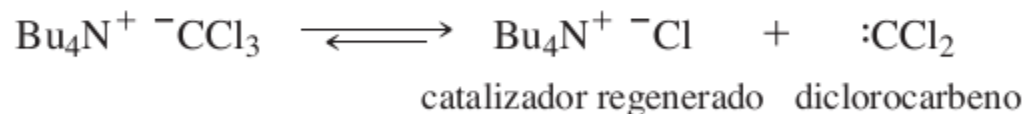
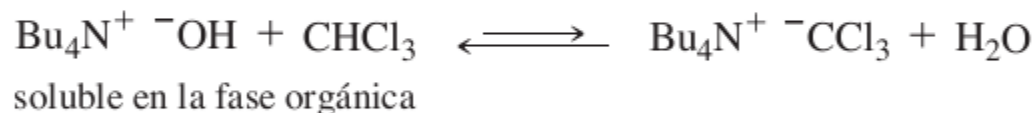
Sales de las aminas- Catalizadores de transferencia de fase

Mecanismo

1. Fase acuosa



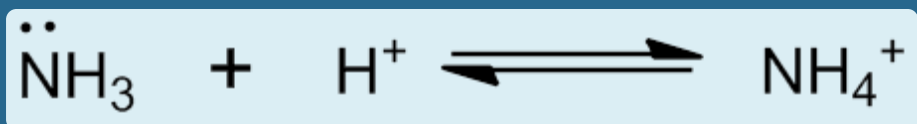
2. Fase orgánica



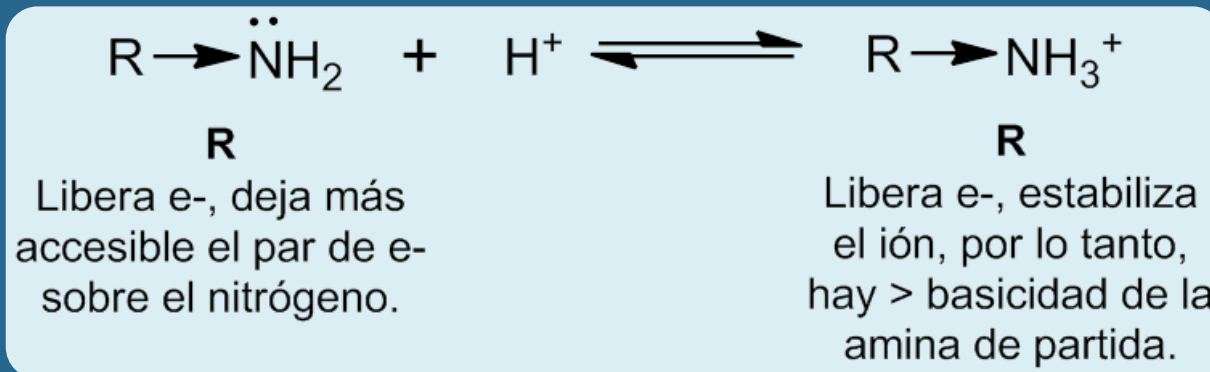
BASICIDAD DE LAS AMINAS

COMO SE EVALÚA LA BASICIDAD?. Cuanto más estables sean los iones amonio en relación con las aminas de partida, más básica es dicha amina. **A mayor K_b mayor basicidad ó a menor pK_b mayor basicidad**

- ❖ **Las aminas son más básicas que los alcoholes, éteres**, etc., porque el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno y puede acomodar la carga positiva del ión.



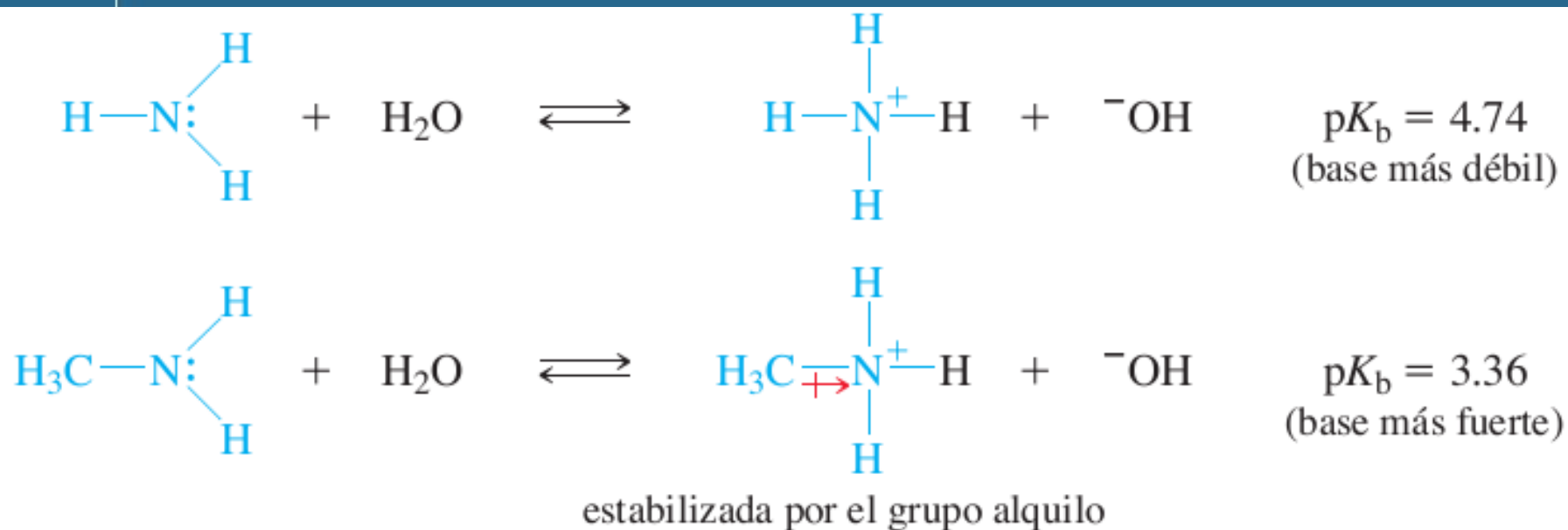
- ❖ **Aminas alifáticas son más básicas que el amoníaco**, porque el ión es estabilizado por la donación de e^- de R.



BASICIDAD DE LAS AMINAS

❖ EFECTO DE LOS GRUPOS ALQUILO.

A mayor K_b o a menor pK_b , la amina es más básica.



BASICIDAD DE LAS AMINAS

- EFECTO DE LA RESONANCIA EN AMINAS AROMÁTICAS

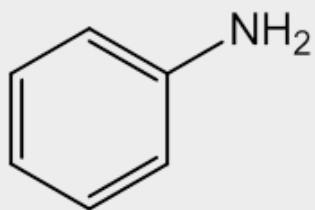
- ❖ Las aminas aromáticas son más débiles que el amoníaco.



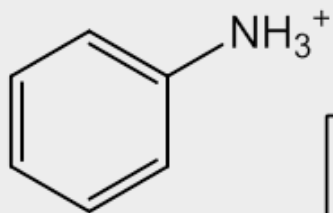
Amoníaco



Ión amonio

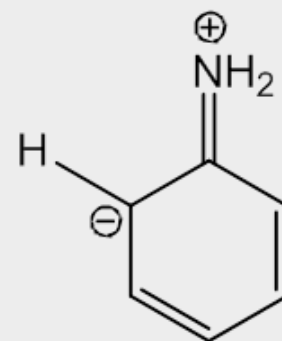
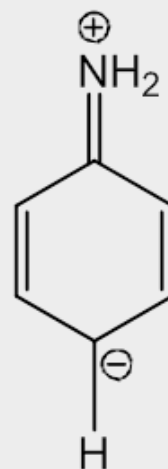
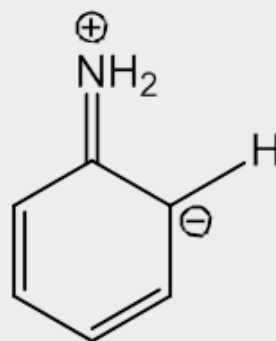


Anilina



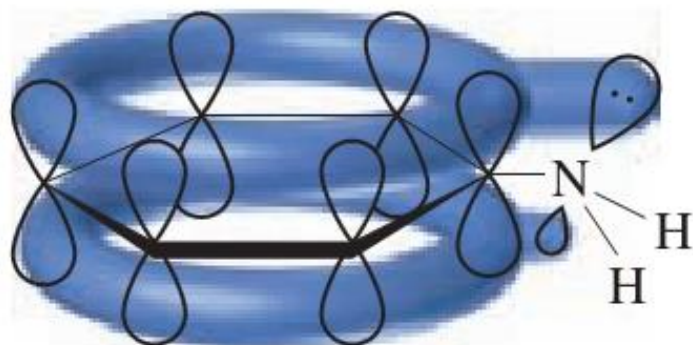
Ión anilinio

Estructuras Resonantes

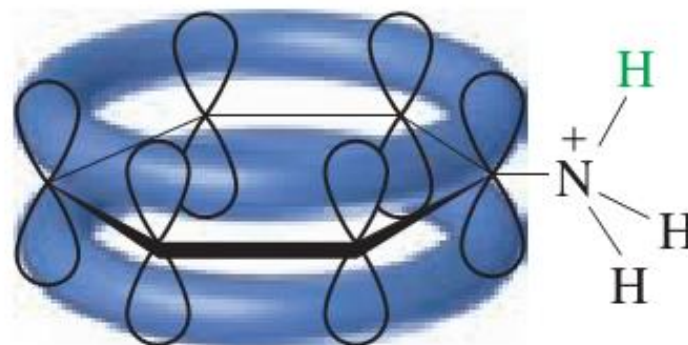
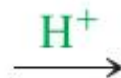


BASICIDAD DE LAS AMINAS

- **EFFECTO DE LA RESONANCIA EN AMINAS AROMÁTICAS**
- El par electrónico sobre el N entra en resonancia con el anillo aromático.



anilina
estabilizada por el traslape con el anillo

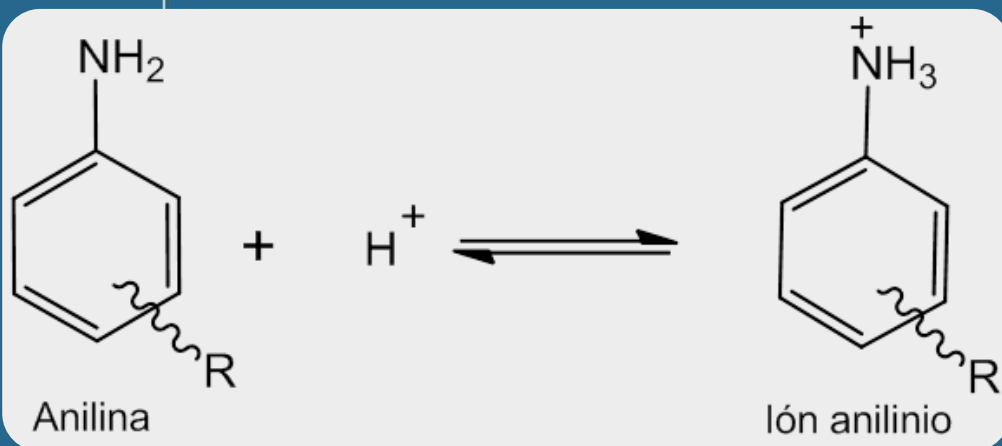


en el ion anilinio
no es posible el traslape



BASICIDAD DE LAS AMINAS

EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES SOBRE LA BASICIDAD DE AMINAS AROMÁTICAS



R	Efecto
Dona e^-	Estabiliza, aumenta la basicidad
Atrae e^-	Desestabiliza, disminuye la basicidad

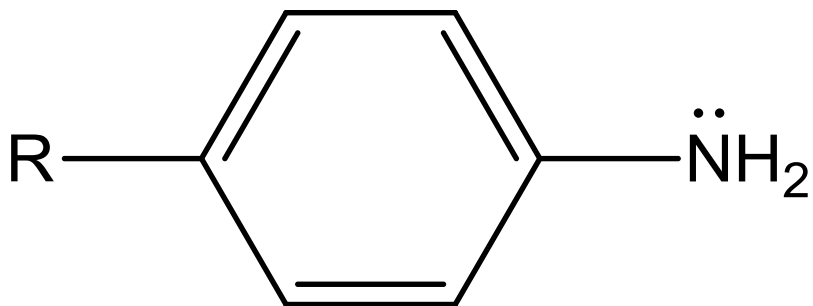
- ❖ **El Efecto Orto:** los sustituyentes en posiciones orto (incluso los donores de e^-) disminuyen la basicidad del grupo amino.



BASICIDAD DE LAS AMINAS

- EFECTO DE LA RESONANCIA EN AMINAS AROMÁTICAS
- AMINAS ALIFÁTICAS > AMONÍACO > AMINAS AROMÁTICAS

COMPARACIÓN DE ANILINAS SUSTITUIDAS



R	Kb
NH ₂	140 x 10 ⁻¹⁰
CH ₃	12 x 10 ⁻¹⁰
NO ₂	0.001 x 10 ⁻¹⁰



BASICIDAD DE LAS AMINAS

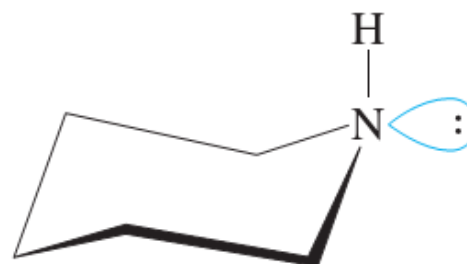
EFFECTOS DE HIBRIDACIÓN

En la piridina, los electrones no enlazados ocupan un orbital sp^2 , con carácter s más grande y los electrones se mantienen más unidos al nitrógeno que aquellos en el orbital sp^3 de una amina alifática..



piridina, $pK_b = 8.75$

con hibridación sp^2
(menos básico)



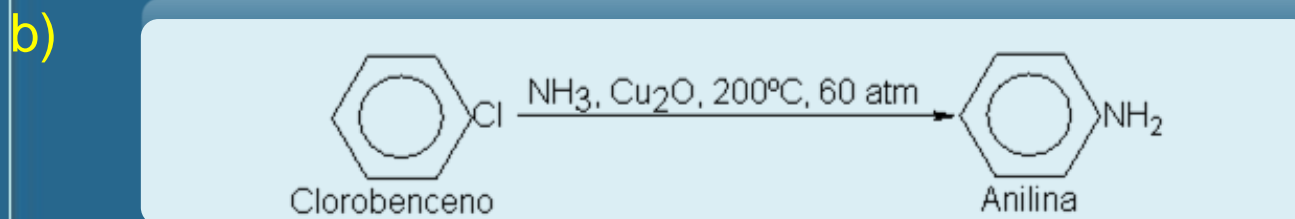
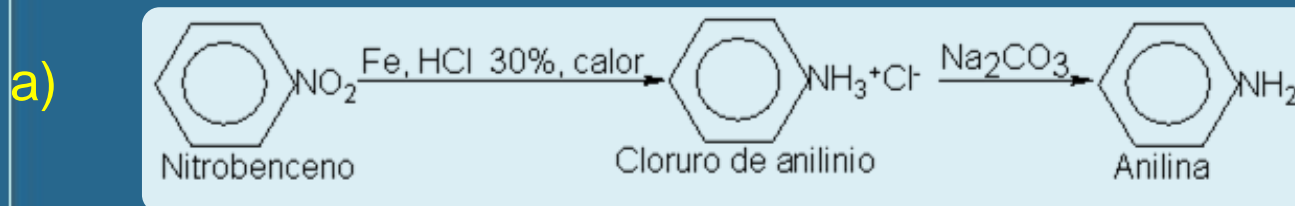
piperidina, $pK_b = 2.88$

con hibridación sp^3
(más básico)

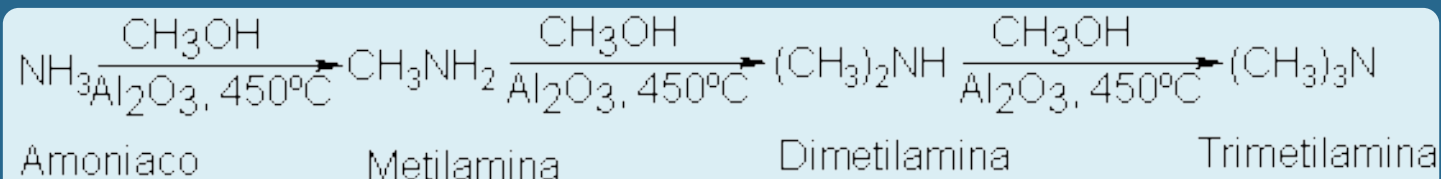


FUENTE INDUSTRIAL DE AMINAS

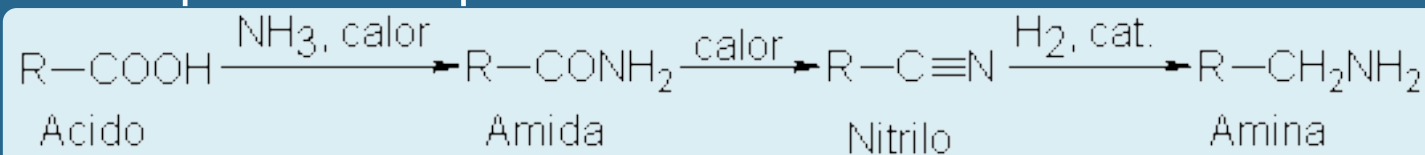
- La anilina es la amina más importante. Se obtiene así:



- La metilamina, dimetilamina y trimetilamina se obtienen a partir de MeOH y NH₃.

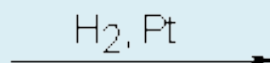
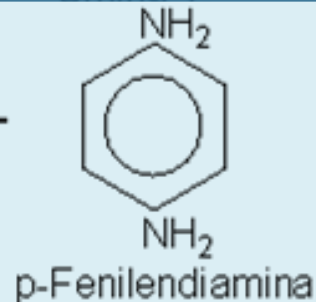
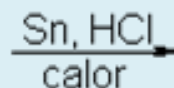
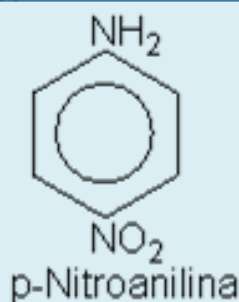
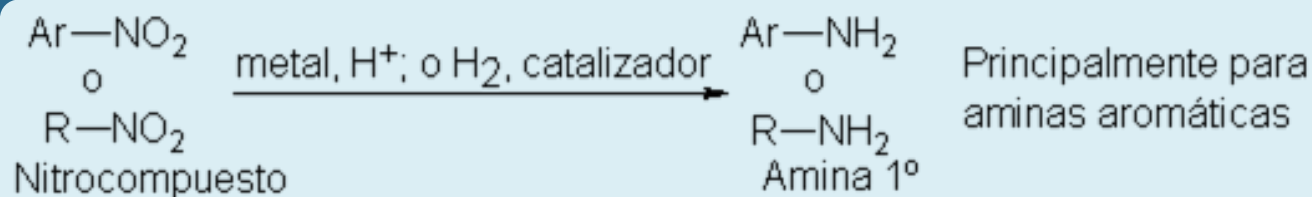


- Las aminas superiores se pueden obtener así:



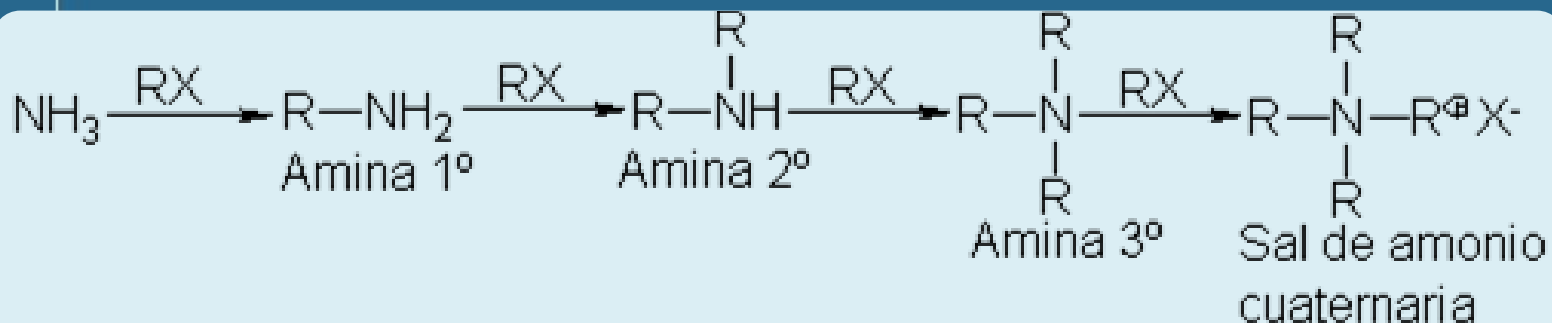
PREPARACIÓN DE AMINAS EN EL LABORATORIO

1. POR REDUCCIÓN DE NITROCOMPUESTOS...



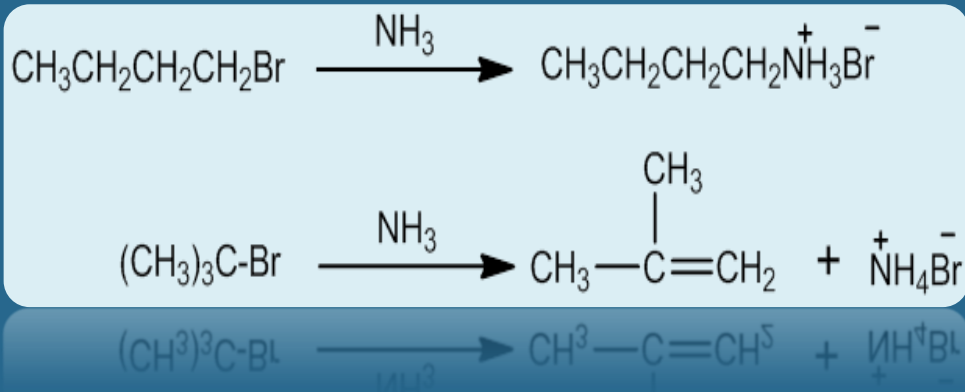
PREPARACIÓN DE AMINAS EN EL LABORATORIO

2. AMONÓLISIS DE HALOGENUROS



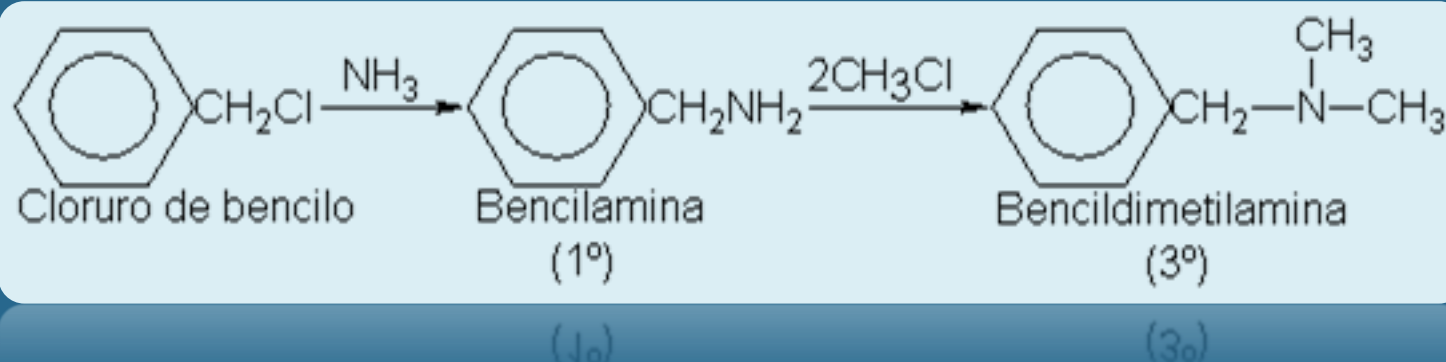
(* **RX** debe ser alquilo ó arilo con sustituyentes que atraen electrones).

- El desplazamiento del halógeno por NH_3 , genera la sal de la amina, la cual se libera por tratamiento con hidróxido.
- La amonólisis es una reacción de sustitución y se favorece con **R-X primarios** (SN_2). Cuando **RX** son terciarios predomina la reacción de eliminación.

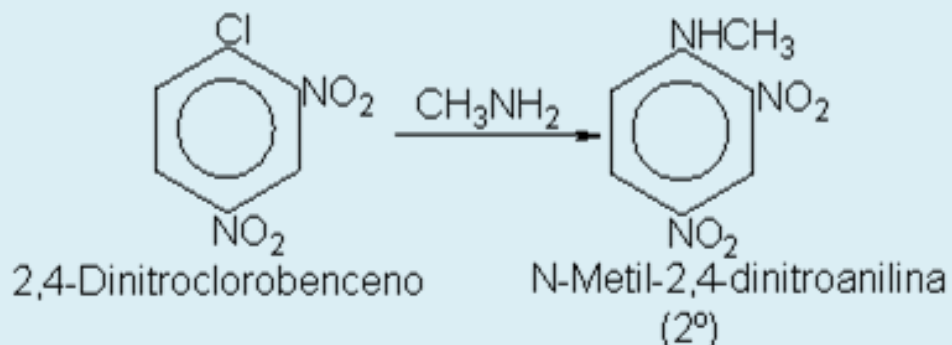


PREPARACIÓN DE AMINAS EN EL LABORATORIO

2. AMONÓLISIS DE HALOGENUROS



- Los Ar-X son poco reactivos y la amonólisis es aplicable en algunos casos.



PREPARACIÓN DE AMINAS EN EL LABORATORIO

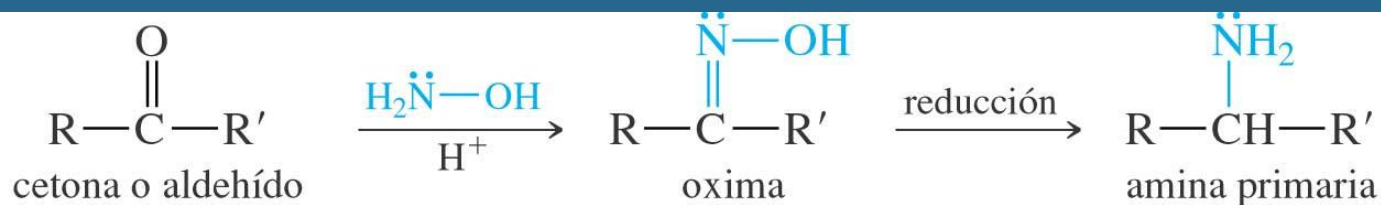
3. AMINACIÓN REDUCTIVA-Síntesis de Aminas 1as

- Las aminas primarias se obtienen a partir de la condensación de hidroxilamina (sin grupos alquilo) con una cetona o un aldehído, seguida de la reducción de la oxima. Esta es una reacción conveniente porque la mayoría de las oximas son estables, compuestos fácilmente aislables.
- LiAlH_4 o NaBH_3CN se pueden utilizar para reducir la oxima

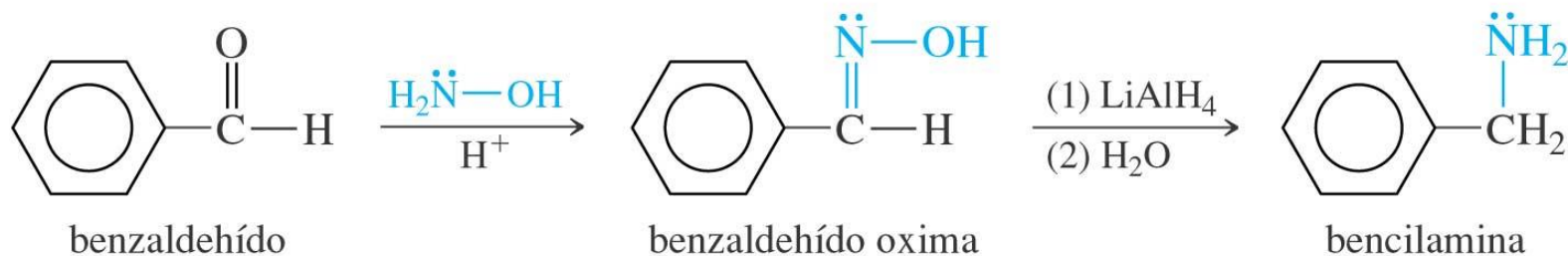
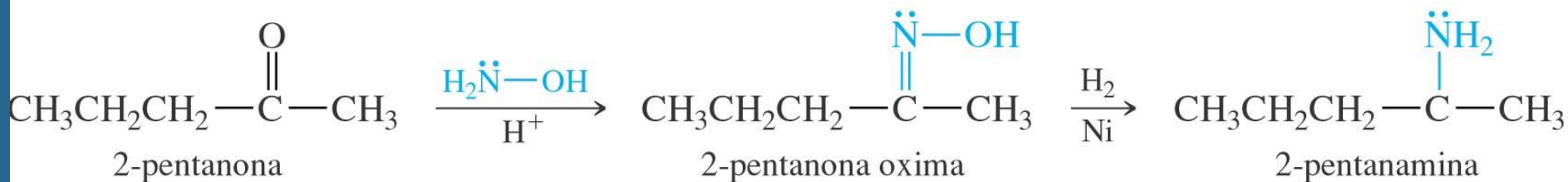


PREPARACIÓN DE AMINAS EN EL LABORATORIO

3. AMINACIÓN REDUCTIVA-Síntesis de Aminas 1as



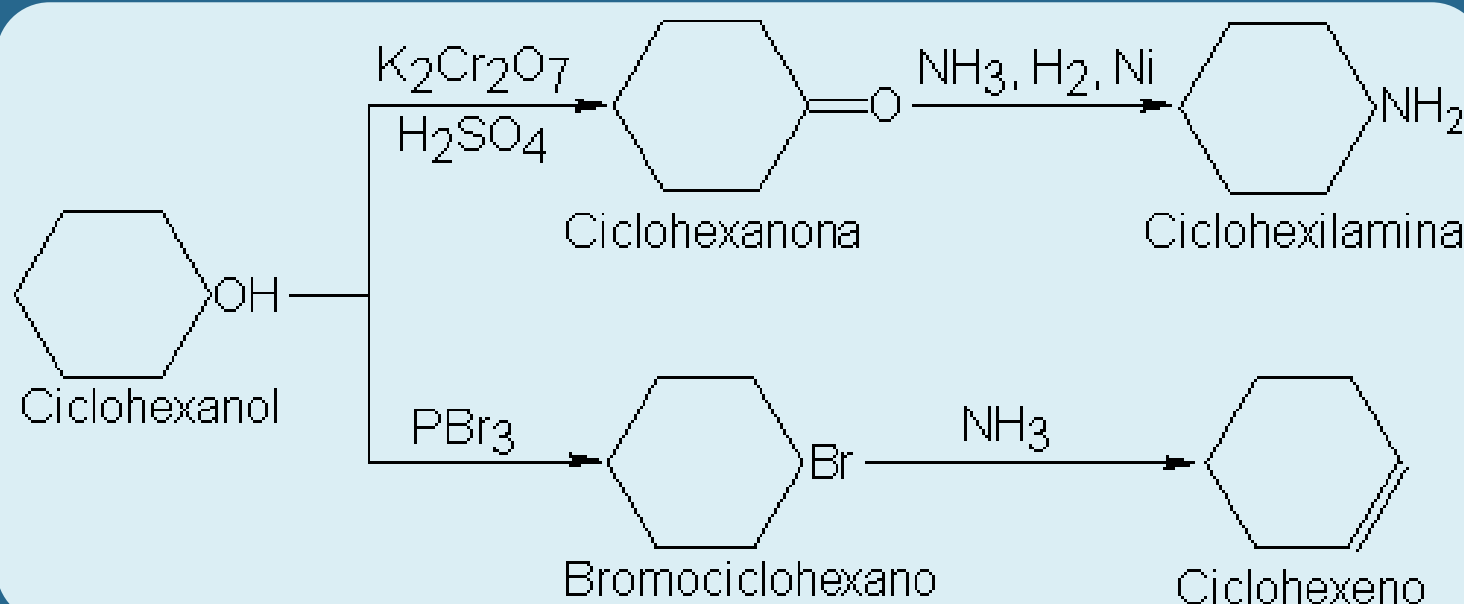
Ejemplos



PREPARACIÓN DE AMINAS EN EL LABORATORIO

3. AMINACIÓN REDUCTIVA-Síntesis de Aminas 1as

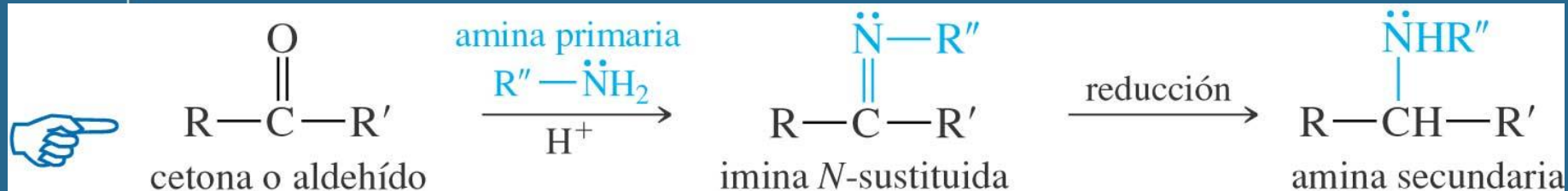
- ❖ La aminación permite obtener aminas que contienen un grupo alquilo secundario, hecho que es difícil por amonólisis.



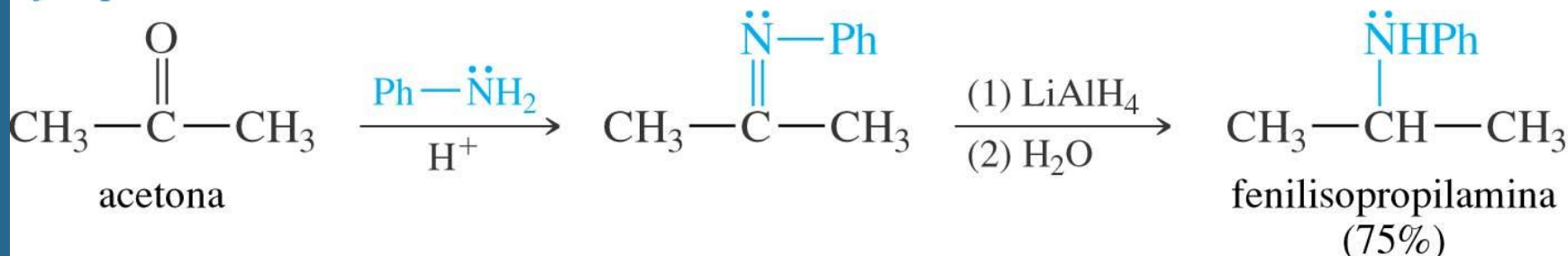
PREPARACIÓN DE AMINAS EN EL LABORATORIO

3. AMINACIÓN REDUCTIVA-Síntesis de Aminas 2as

La condensación de una cetona o un aldehído con una amina primaria da lugar a una imina *N*-sustituida (**base de Schiff**). La reducción de la imina *N*-sustituida da lugar a una amina secundaria.



Ejemplo

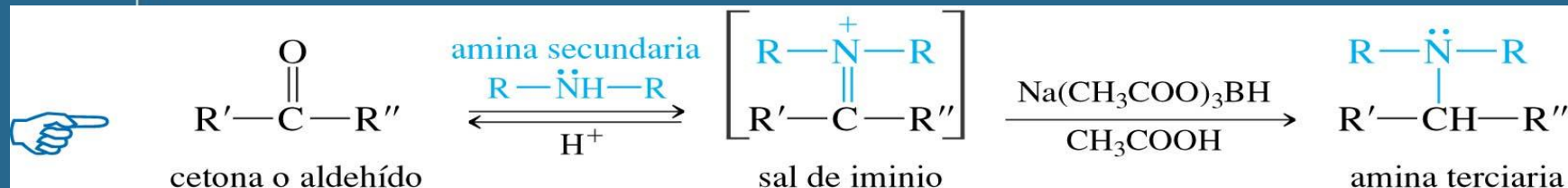


LiAlH_4 o NaBH_3CN se pueden utilizar para reducir la imina.

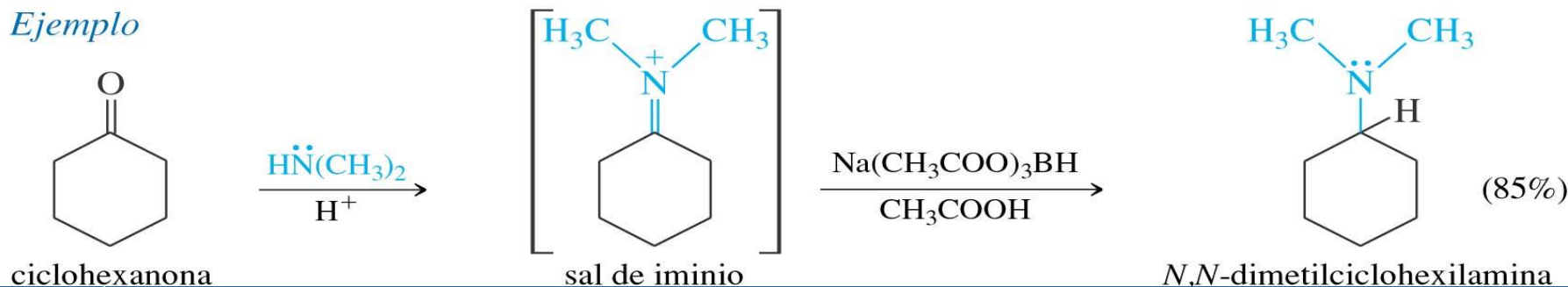
PREPARACIÓN DE AMINAS EN EL LABORATORIO

3. AMINACIÓN REDUCTIVA-Síntesis de Aminas 3as

La condensación de una cetona o un aldehído con una amina secundaria da lugar a una sal de iminio. Las sales de iminio suelen ser inestables, por lo que es difícil aislarlas. Un agente reductor en la solución reduce la sal de iminio a amina terciaria



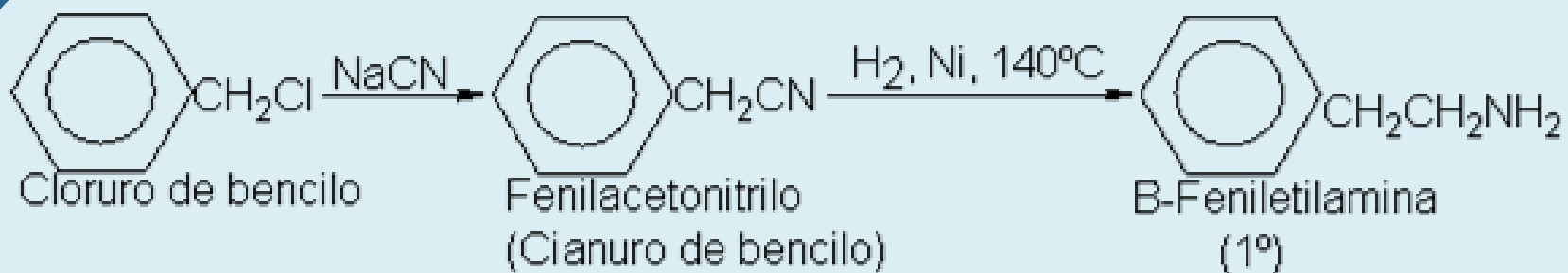
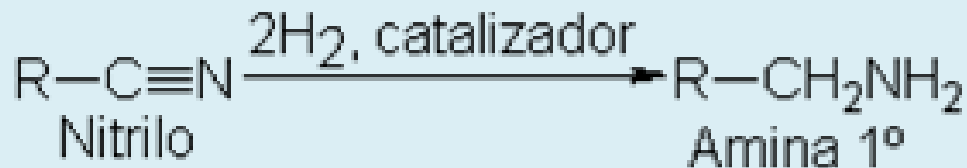
Ejemplo



La sal de iminio se encuentra en equilibrio con la cetona o el aldehído. Es mejor la utilización de NaBH_3CN porque reducirá selectivamente la sal de iminio y no el grupo carbonilo.

PREPARACIÓN DE AMINAS EN EL LABORATORIO

4. REDUCCIÓN DE NITRILOS (Ó CIANOCOMPUESTOS)

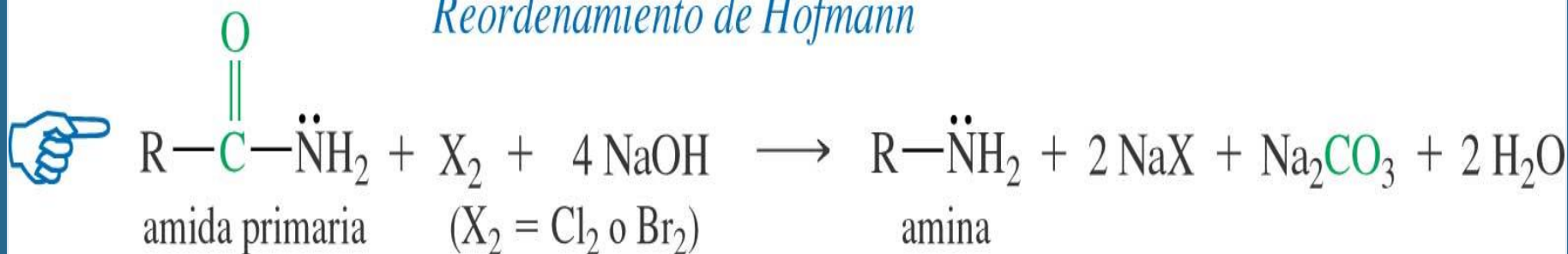


PREPARACIÓN DE AMINAS EN EL LABORATORIO

5. DEGRADACIÓN DE AMIDAS DE HOFMANN

En presencia de una base fuerte, las amidas primarias reaccionan con cloro o bromo para dar lugar a aminas, con la pérdida del átomo de carbono carbonílico. Esta reacción, denominada reordenamiento de Hofmann, se utiliza para sintetizar alquil y arilaminas primarias.

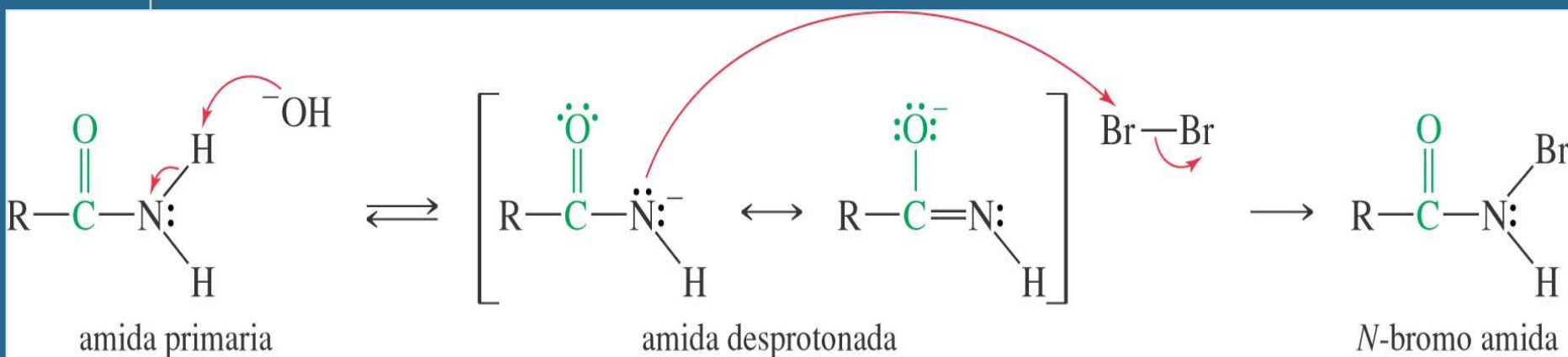
Reordenamiento de Hofmann



El **producto tendrá un carbono menos** por carbonilo que el material de partida.

MECANISMO HOFMANN-PASO 1

El primer paso consiste en la sustitución de uno de los átomos de hidrógeno del nitrógeno por un halógeno

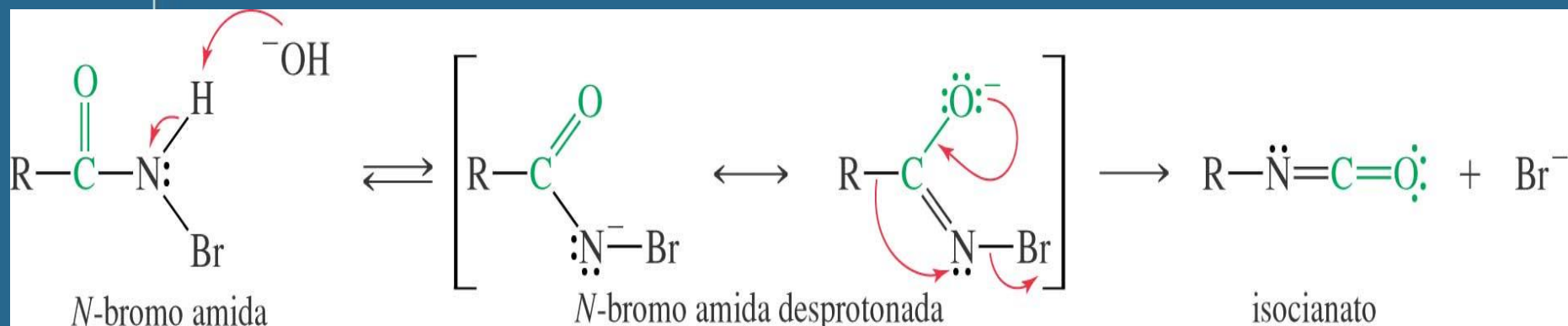


La amida desprotonada es nucleofílica y atacará a la molécula de bromo formando la *N*-bromo amida.



MECANISMO HOFMANN-PASO 2

La desprotonación de la *N*-bromo amida da lugar a otro anión estabilizado por resonancia. El átomo de bromo de la *N*-bromo amida desprotonada es un grupo saliente potencial. Sin embargo, para que el bromuro se elimine, el grupo alquilo ha de emigrar hacia el nitrógeno.

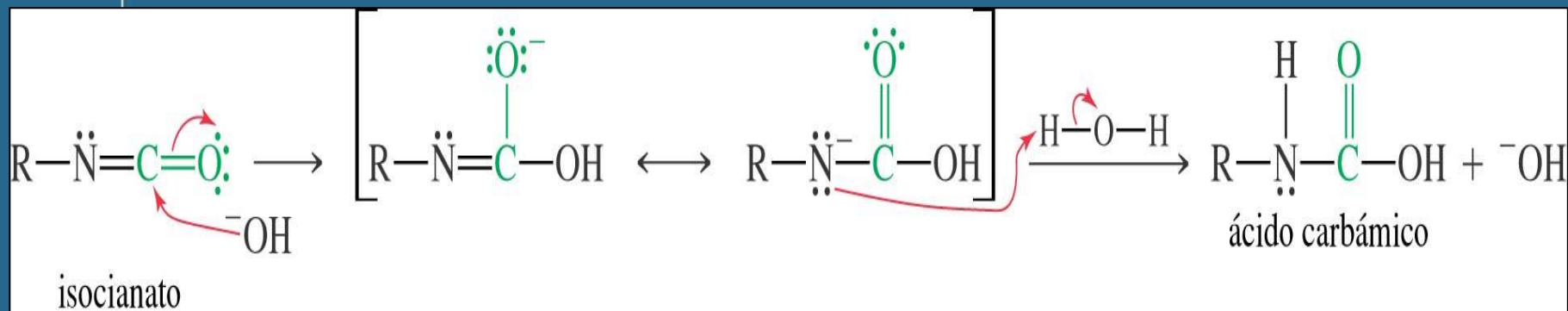


Éste es el paso del reordenamiento, dando lugar a un isocianato intermedio



MECANISMO HOFMANN-PASO 3

Los isocianatos reaccionan rápidamente con agua para dar lugar a ácidos carbámicos.

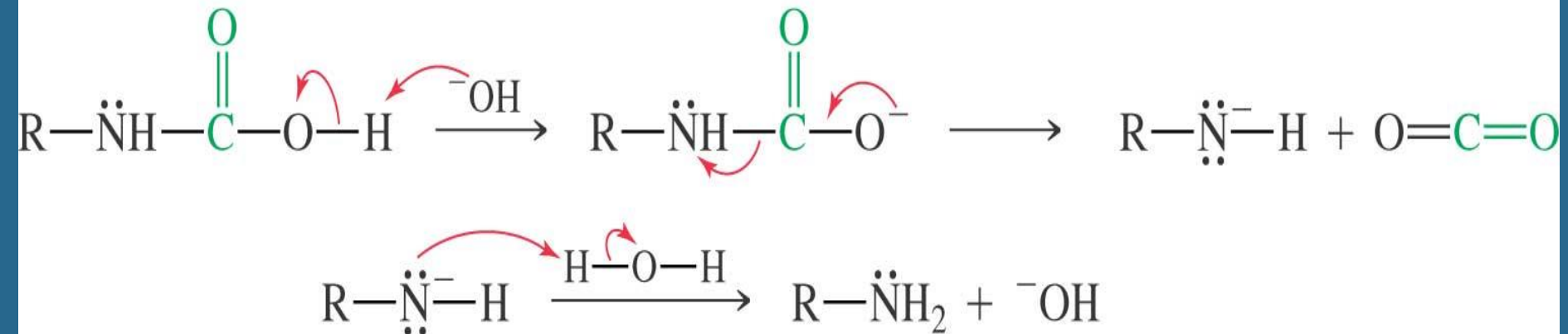


Un grupo hidroxilo del agua ataca al carbono del isocianato, y tras la protonación, produce el ácido



MECANISMO HOFMANN-PASO 4

La descarboxilación del ácido carbámico da lugar a la amina y a dióxido de carbono.



Un grupo hidroxilo desprotona al ácido carbámico, haciendo que comience una reacción de descarboxilación. La amina producida se protona por el agua.

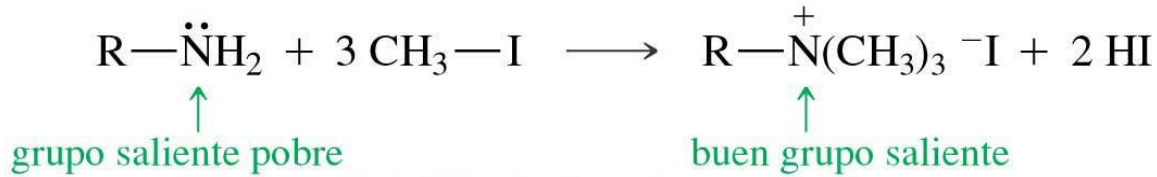


REACCIONES DE AMINAS

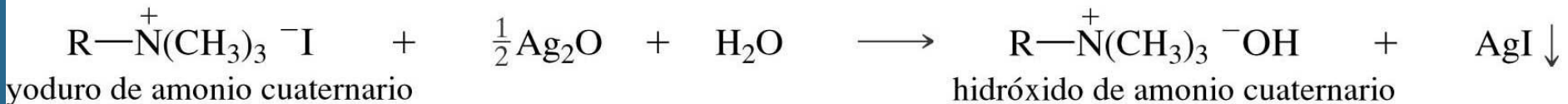
1. ALQUILACIÓN DE AMINAS Y ELIMINACIÓN DE HOFMANN

El grupo amino se puede transformar en un buen grupo saliente mediante una metilación exhaustiva, que lo transforma en una sal de amonio cuaternario, el cual puede liberarse como una amina neutra.

Metilación exhaustiva de una amina



Transformación al hidróxido de la sal



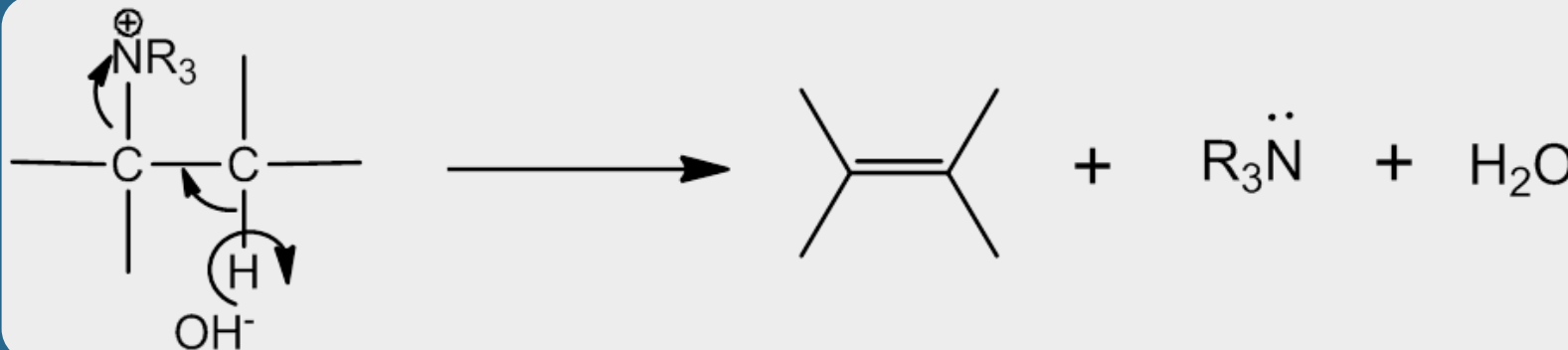
Yoduro de amonio se convierte en un **hidróxido de amonio**, el cual, por **calentamiento produce un ALQUENO, AGUA y la eliminación del grupo AMINO**. Cuando se pueden formar más de un alqueno, el **alqueno menos sustituido** será el producto principal (**producto de Hofmann**).



REACCIONES DE AMINAS

1. ELIMINACIÓN DE HOFMANN-MECANISMO GENERAL

Lo más común es que la reacción sea E2.



- ❖ La metilación de aminas con yoduro de metilo (CH₃I), se usa para establecer si una amina compleja es 1^a, 2^a ó 3^a.

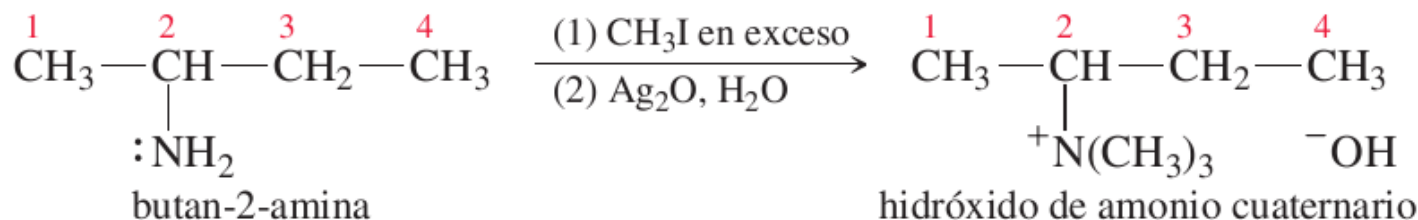
El número de grupos metilo consumidos depende del tipo de amina y se conoce como: **Metilación Exhaustiva de aminas**.



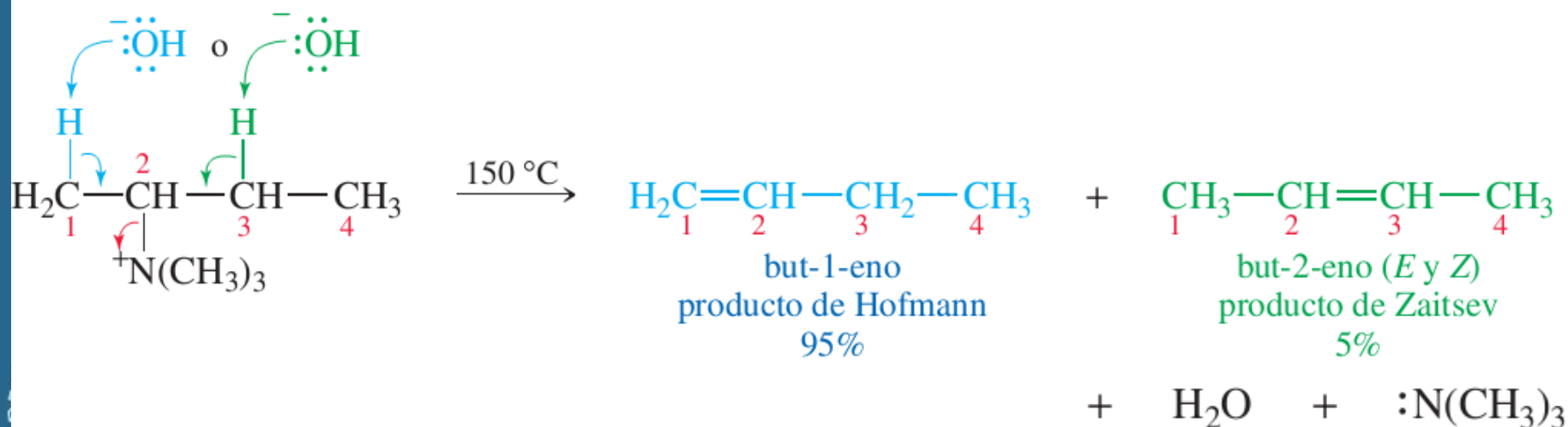
REACCIONES DE AMINAS

1. ALQUILACIÓN DE AMINAS Y ELIMINACIÓN DE HOFMANN

Metilación exhaustiva y conversión en la sal de hidróxido



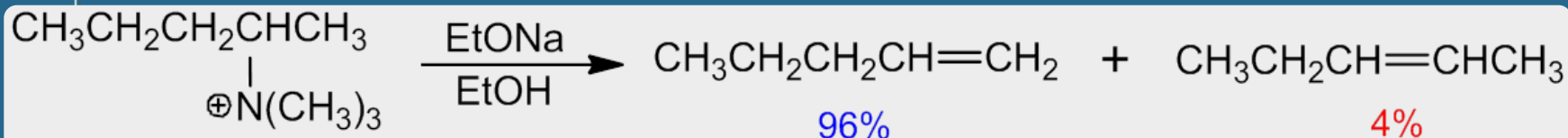
Calentamiento y eliminación de Hofmann



REACCIONES DE AMINAS

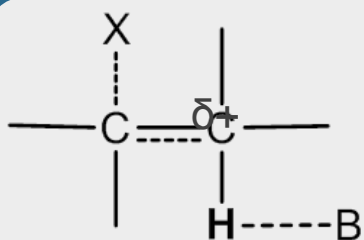
ORIENTACIÓN DE LA ELIMINACIÓN DE HOFMANN

El **producto mayoritario** es el alqueno menos sustituido.

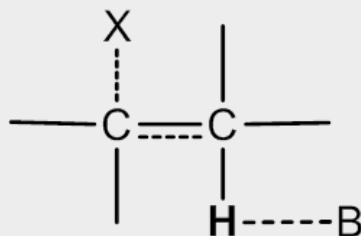


¿A QUÉ FACTORES SE DEBE ESTA ORIENTACIÓN?

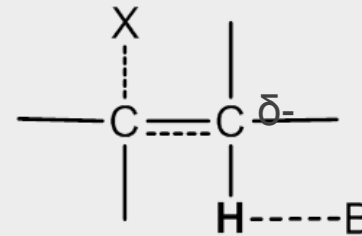
Al estado de transición variable en la reacción **E2**.



"Vía carbocatión"



"Concertado"



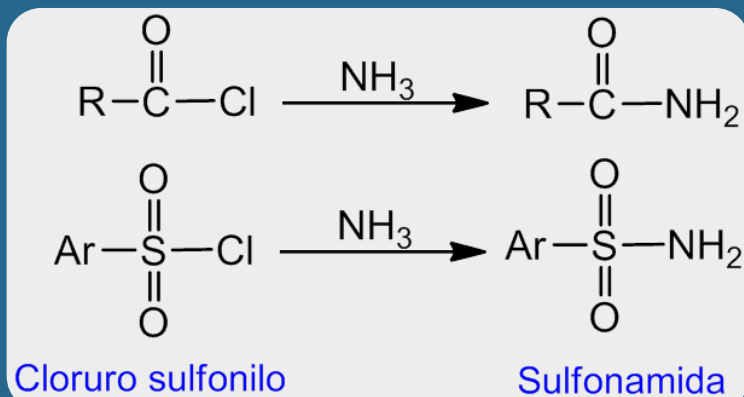
"Vía carbanión"

Cuando se usan sales de amonio 4°, el estado de transición E2 que se favorece es el estado "vía carbanión", por lo tanto, un H primario es separado preferencialmente por la base que uno secundario. (C⁻ primario, más estable que un C⁻ secundario)



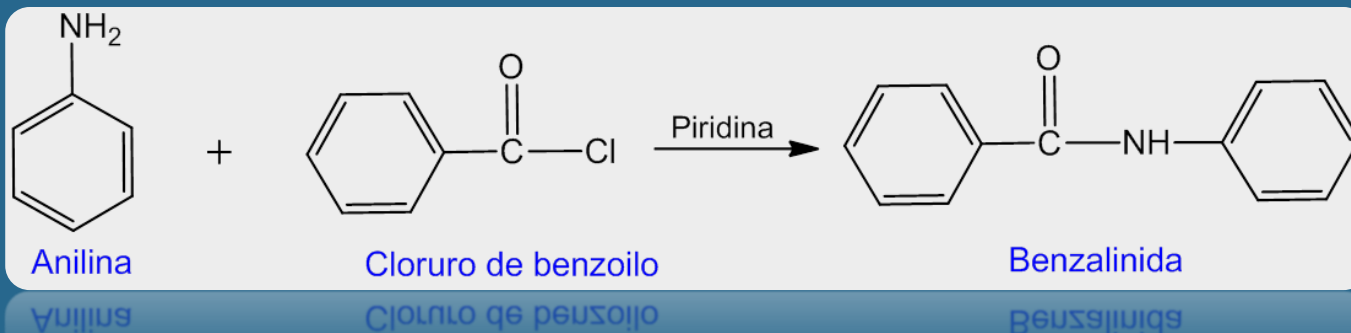
REACCIONES DE AMINAS

2. CONVERSIÓN DE AMINAS EN AMIDAS y SULFONAMIDAS



❖ Otras amidas, se preparan reemplazando el NH_3 , por una amina 1ª ó 2ª. (las 3ª no reaccionan)

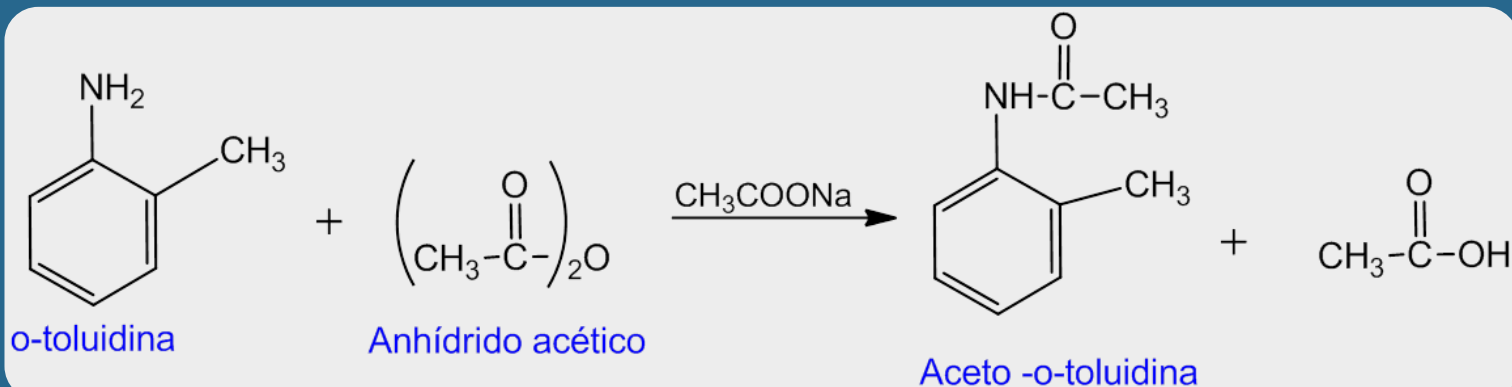
❖ Las amidas con sustituyentes aromáticos, se preparan por el método de: **SCHOTTEN-BAUMANN**. El cloruro de ácido se agrega a la amina, en presencia de NaOH ó piridina.



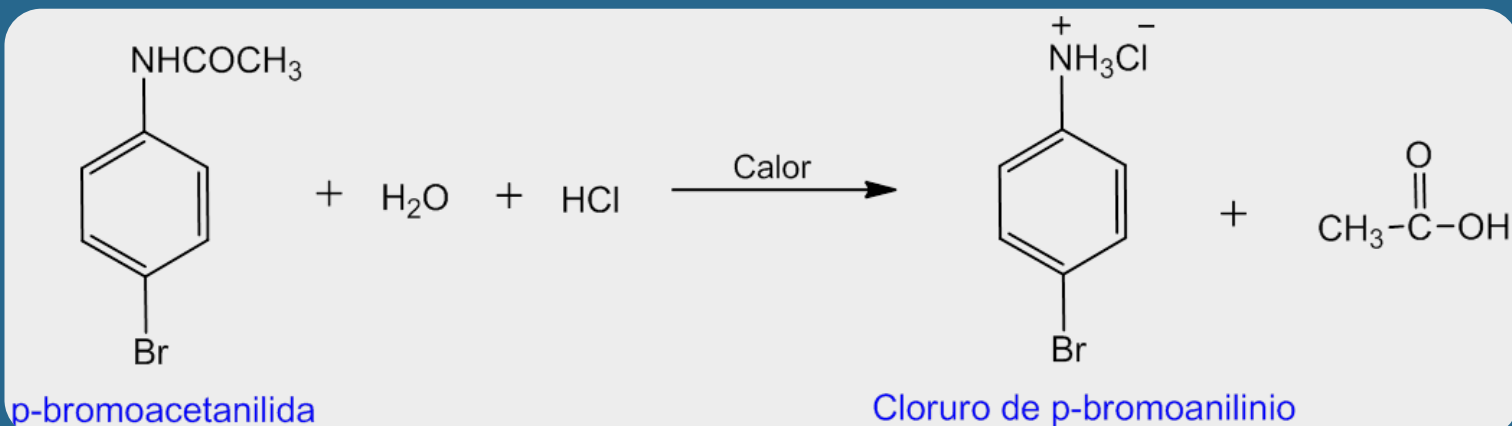
REACCIONES DE AMINAS

2. CONVERSIÓN DE AMINAS EN AMIDAS-POR ACETILACIÓN

Se hace con anhídrido acético (y con menos frecuencia, con cloruro de acetilo).

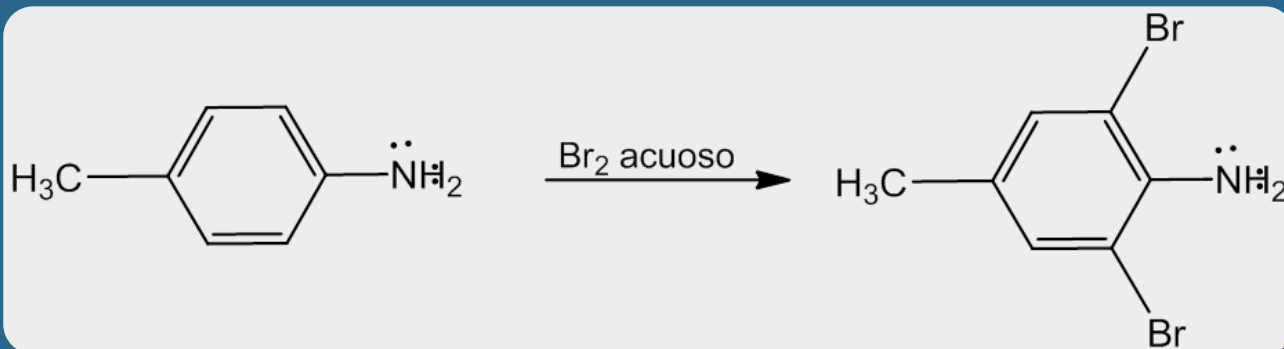


Las amidas sustituidas, se hidrolizan de la misma forma que las no sustituidas.

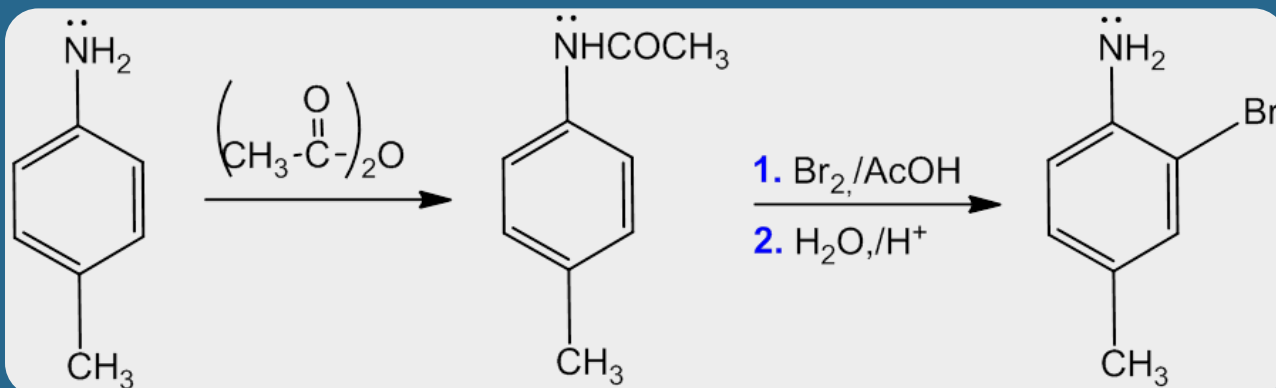


REACCIONES DE AMINAS

4. SUSTITUCIÓN ANULAR EN AMINAS AROMÁTICAS (S.E.Ar).



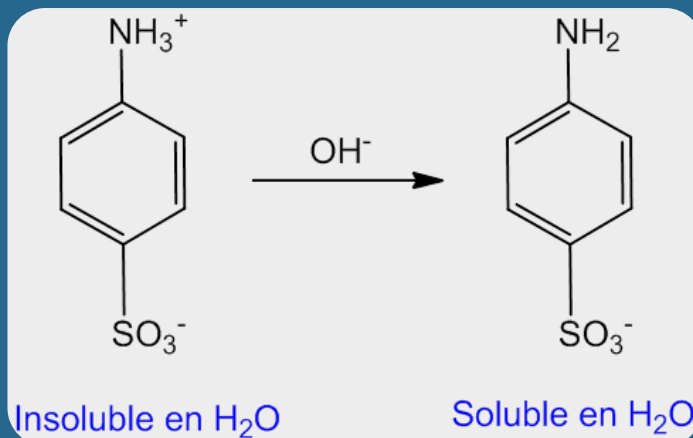
- ❖ La polisustitución se evita protegiendo el NH_2 como acetamido $-\text{NHCOCH}_3$ (Activador, director orto y para), y al final de la SEA desprotegiendo el grupo, para dar la amina libre.



REACCIONES DE AMINAS



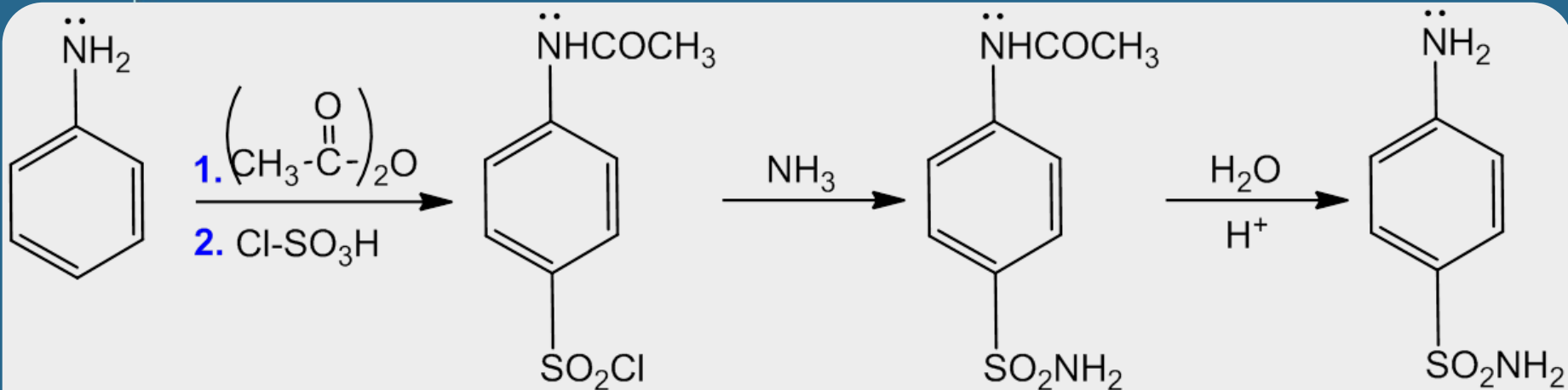
- El H prefiere unirse al NH_2 y no al SO_3 porque el NH_2 es más básico.
- El ácido sulfanílico posee en la misma molécula una carga + y otra -, este tipo de sal se llama **ión Dipolar** (ó **Zwitterión**)



REACCIONES DE AMINAS

4. SUSTITUCIÓN ANULAR EN AMINAS AROMÁTICAS-SULFONACIÓN.

LAS DROGAS SULFA (SULFANILAMIDA)



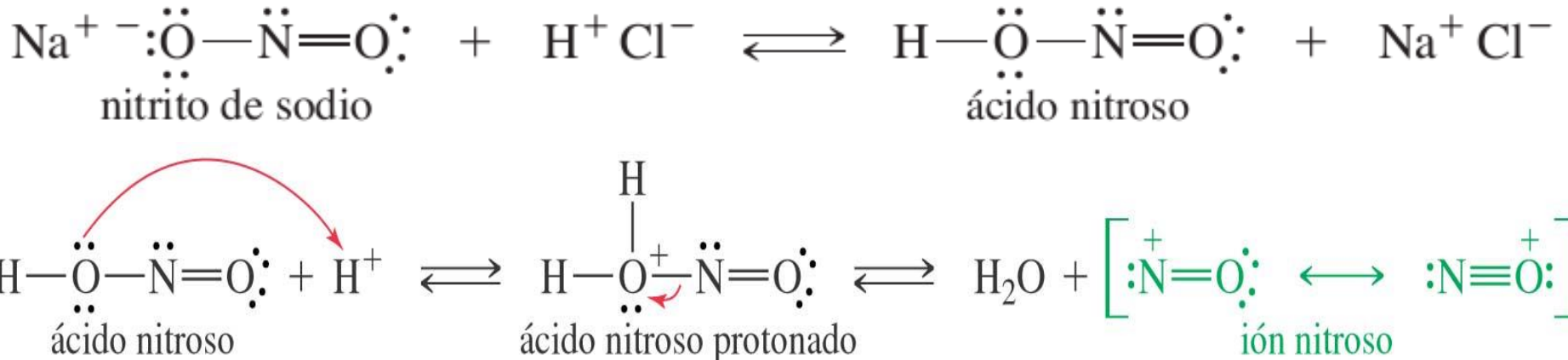
Sulfanilamida



REACCIONES DE AMINAS

5. REACCIONES DE LAS AMINAS CON ÁCIDO NITROSO.

El **ácido nitroso**, se produce ***in situ*** por reacción de un ácido mineral con nitrito sódico.



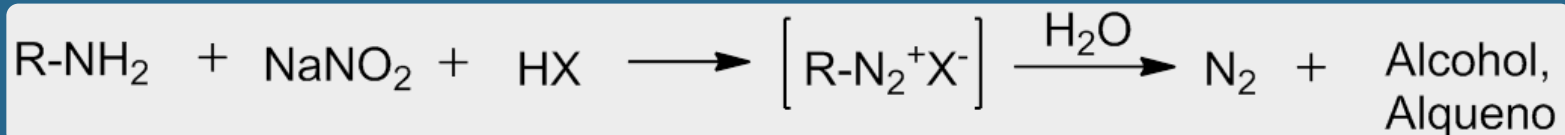
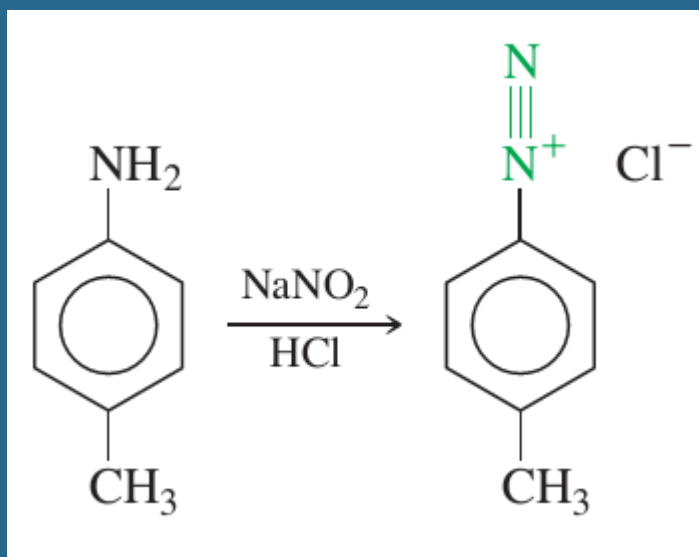
En una solución ácida, el ácido nitroso se puede protonar y perder agua para dar lugar al ión nitrosonio, $^+N = O$, el cual, se estabiliza por resonancia



REACCIONES DE AMINAS

5. REACCIONES CON ÁCIDO NITROSO. AMINAS 1as

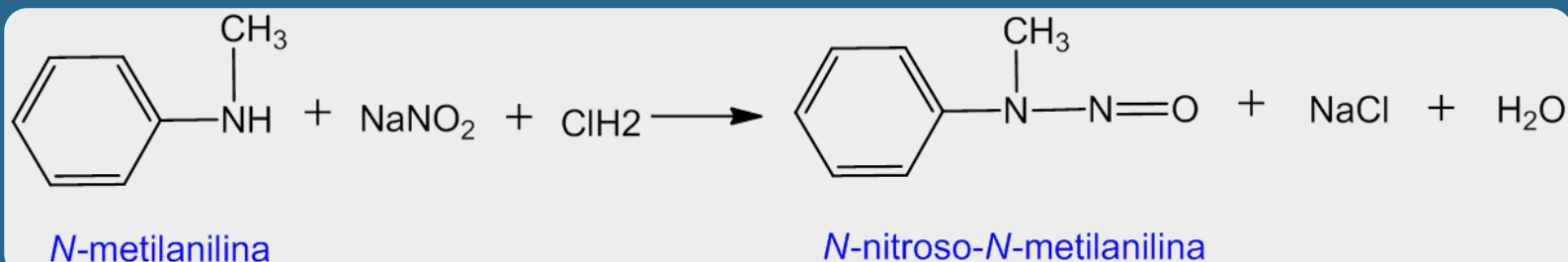
- ❖ AMINAS AROMÁTICAS *Primarias*. Producen sales de diazonio estables.
- ❖ AMINAS ALIFÁTICAS *Primarias*. Producen sales de diazonio inestables. Se descompone en productos orgánicos.



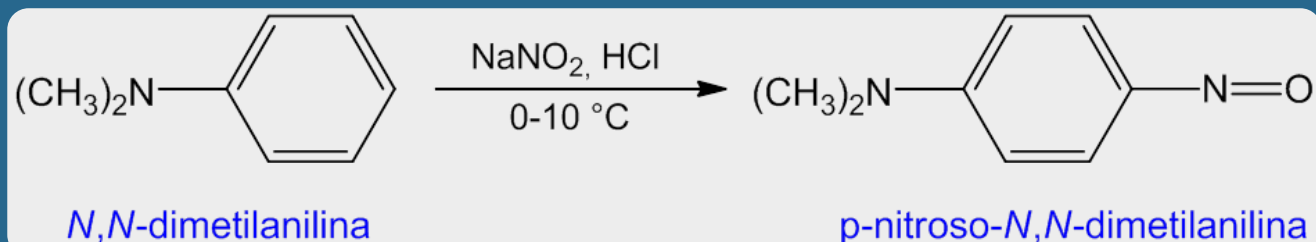
REACCIONES DE AMINAS

5. REACCIONES DE LAS AMINAS CON ÁCIDO NITROSO.

❖ **AMINAS AROMÁTICAS Y ALIFÁTICAS** *Secundarias*. dan **N-nitrosoaminas**.



❖ **AMINAS AROMÁTICAS** *Terciarias*. Sufren sustitución en el anillo aromático.



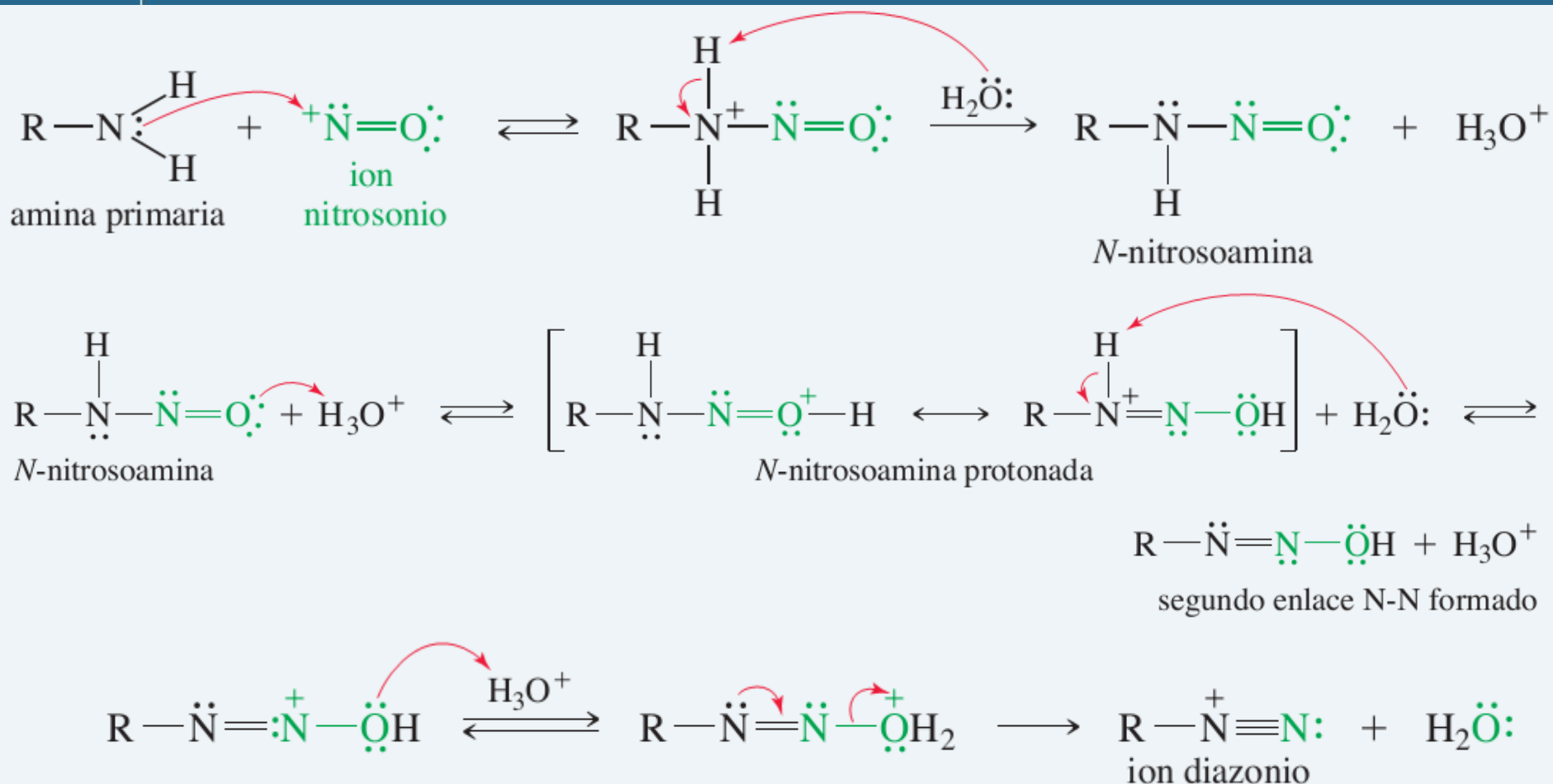
En esta reacción de sustitución electrofílica aromática, el reactivo es el ión Nitrosonio $\text{N}^+=\text{O}$ ó una especie como $\text{H}_2\text{O}-\text{N}^+=\text{O}$ ó $\text{Cl}-\text{N}^+=\text{O}$.

La nitrosación es posible en anillos aromáticos con grupos activadores como dialquilamonio ($-\text{NR}_2$) ó hidroxilo ($-\text{OH}$).



REACCIONES DE AMINAS

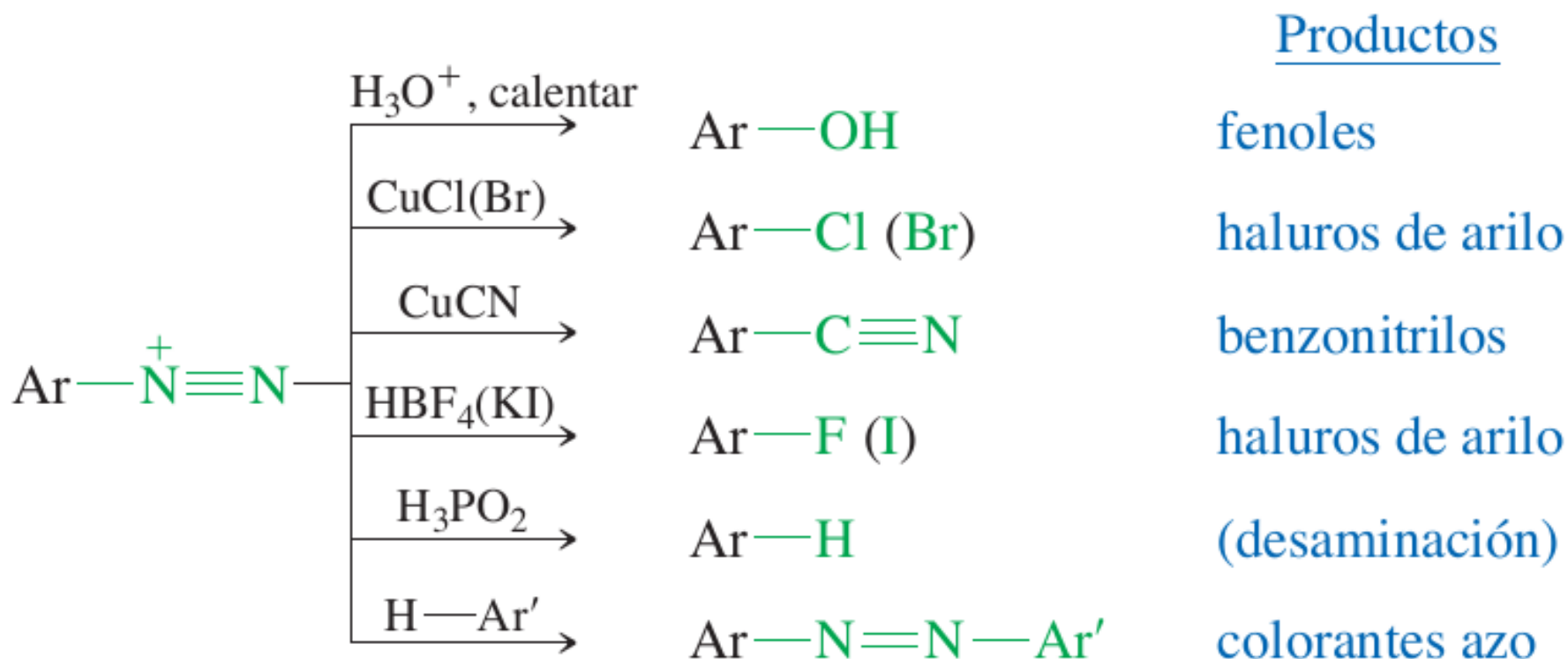
Formación de sales de Diazonio-mecanismo



REACCIONES DE AMINAS

6 Reacciones con sales de arildiazonio

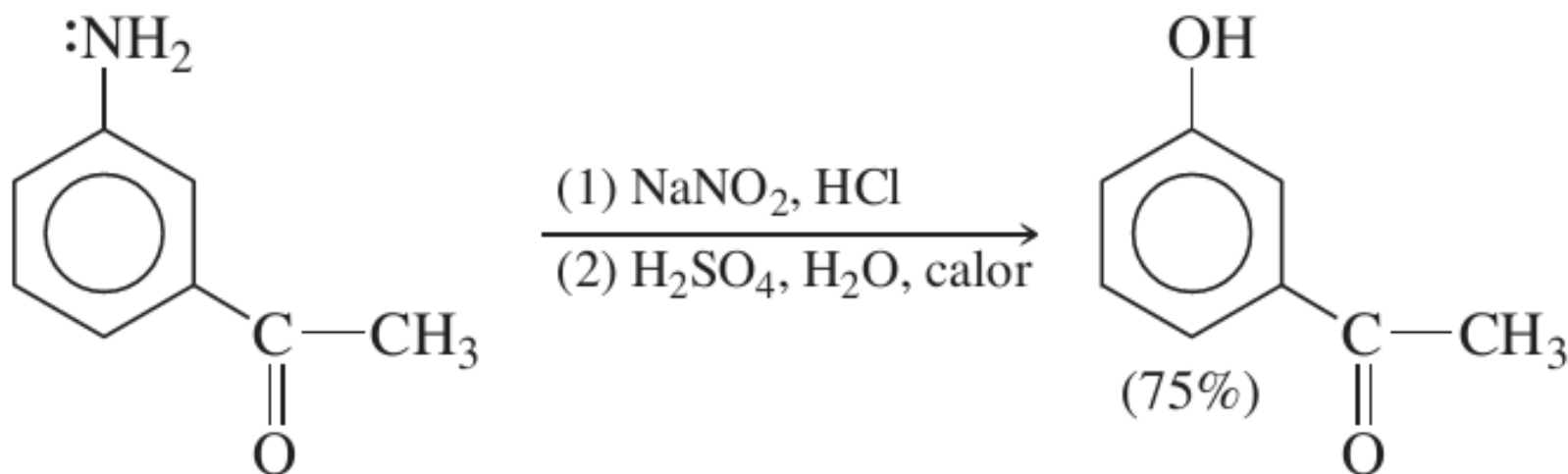
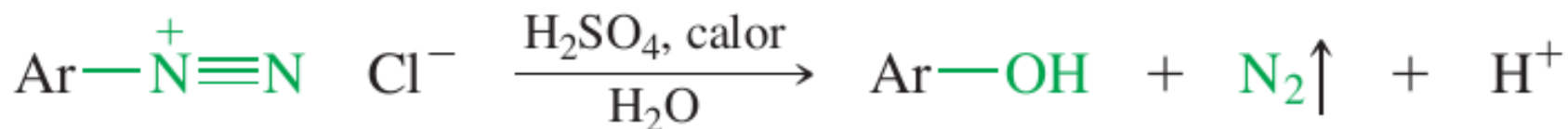
Las sales de arildiazonio son intermedio importantes en la síntesis de varios compuestos aromaticos..



REACCIONES DE AMINAS

6. Reacciones con sales de arildiazonio

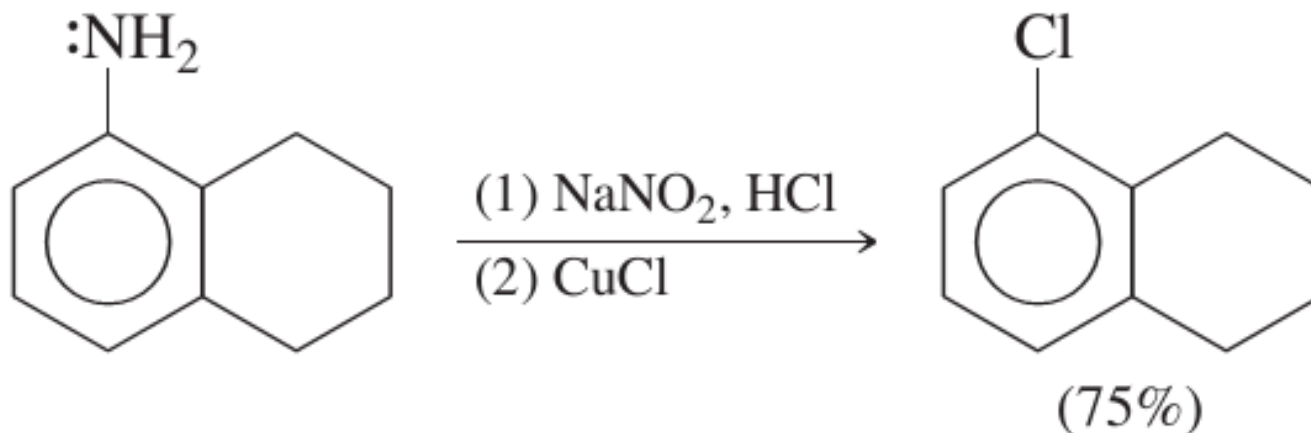
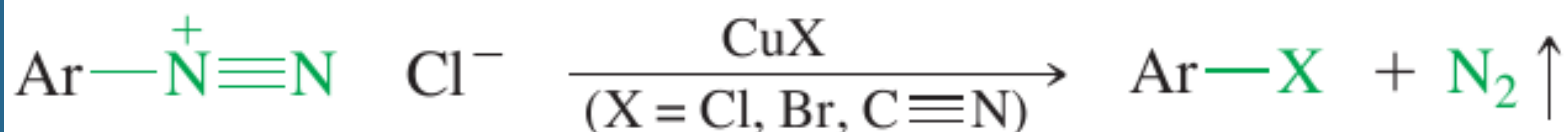
6.1 Reemplazo del grupo diazonio por el grupo OH (hidrólisis)



REACCIONES DE AMINAS

6. Reacciones con sales de arildiazonio

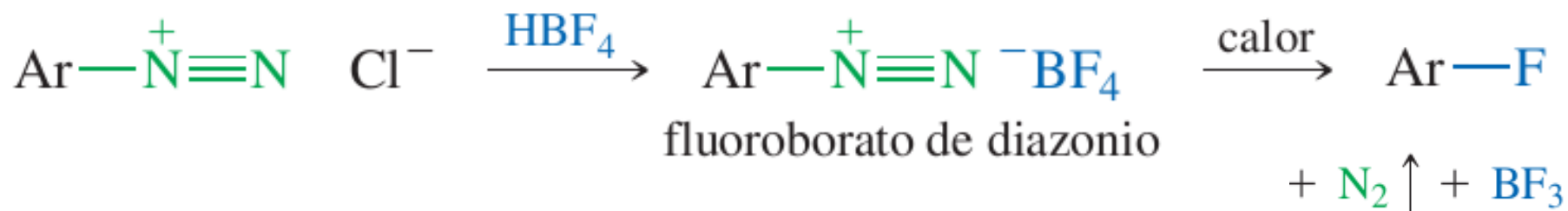
6.2 Reemplazo del grupo diazonio **por Bromo, Cloro ó el grupo Ciano**. El empleo de sales cuprosas para sustituir el grupo diazonio se conoce como la **Reacción de Sandmeyer**.



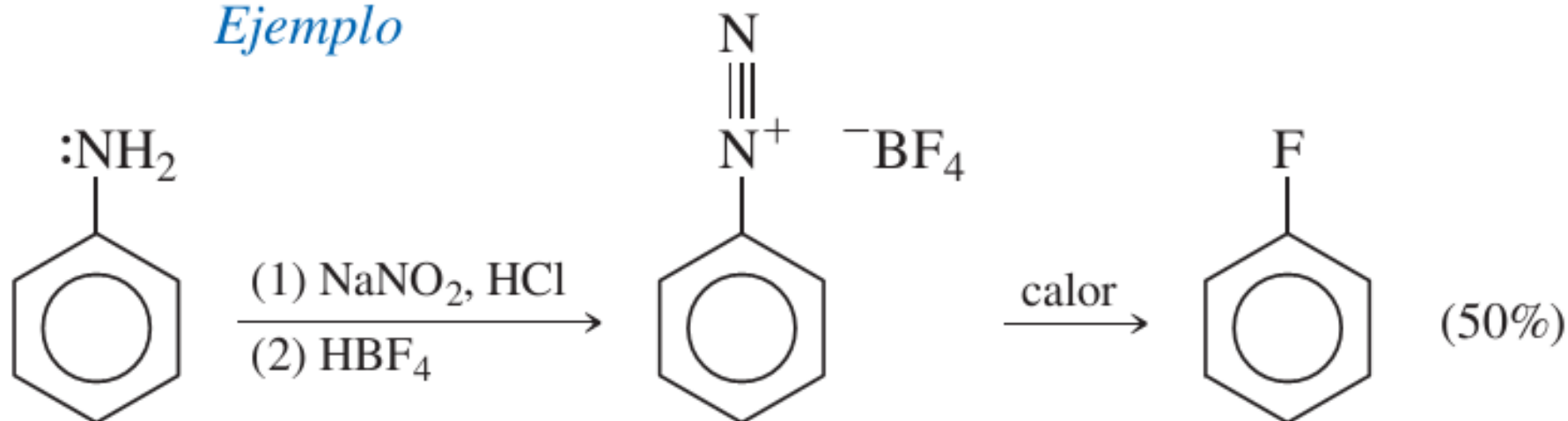
REACCIONES DE AMINAS

6. Reacciones con sales de arildiazonio

6.3 Reemplazo del grupo diazonio por **Fluor**



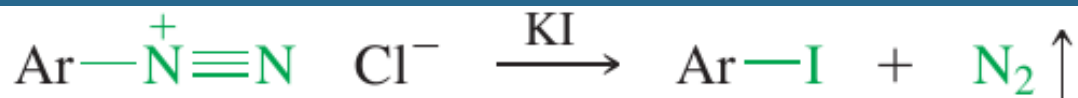
Ejemplo



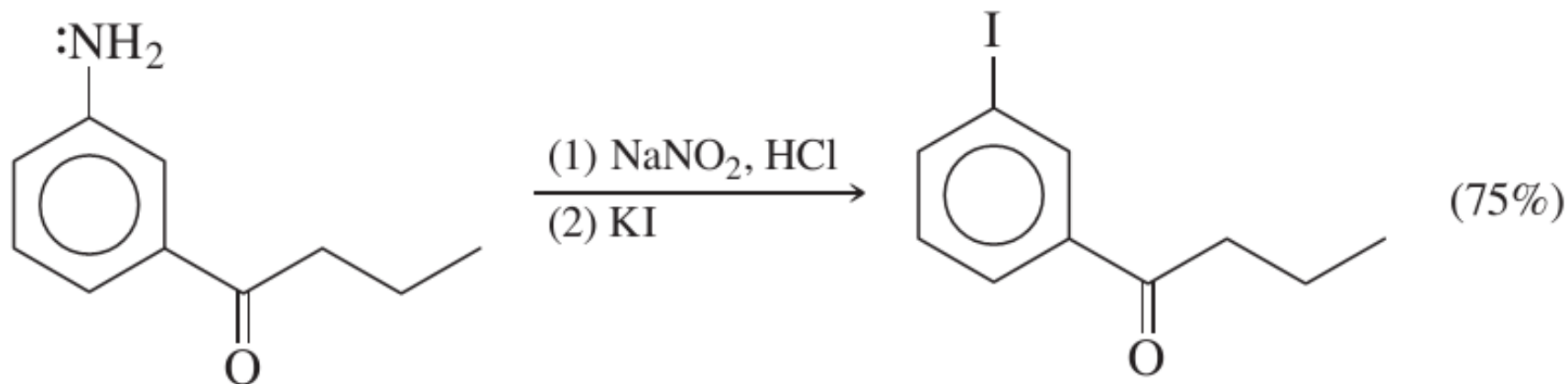
REACCIONES DE AMINAS

6. Reacciones con sales de arildiazonio

6.4 Reemplazo del grupo diazonio por **Yodo**



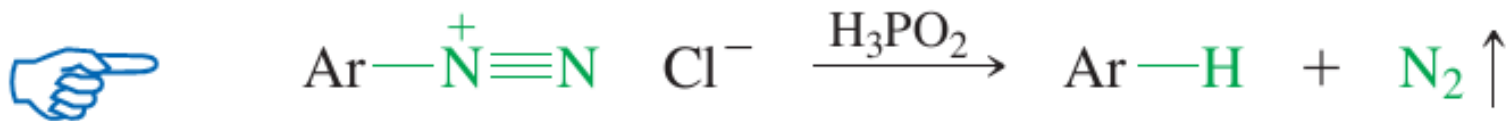
Ejemplo



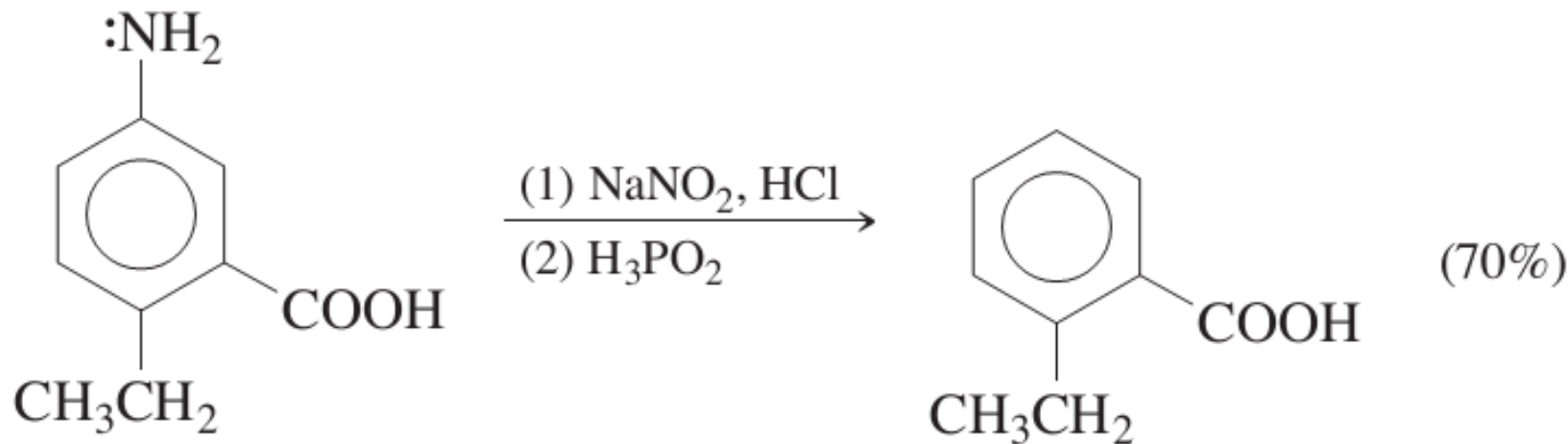
REACCIONES DE AMINAS

6. Reacciones con sales de arildiazonio

6.5 Reemplazo del grupo diazonio por **Hidrógeno**. El H_3PO_2 reduce las sales de arildiazonio, sustituyendo al grupo diazonio por un hidrógeno. Este procedimiento permite eliminar grupos $-\text{NO}_2$ y $-\text{NH}_2$ de un anillo aromático.



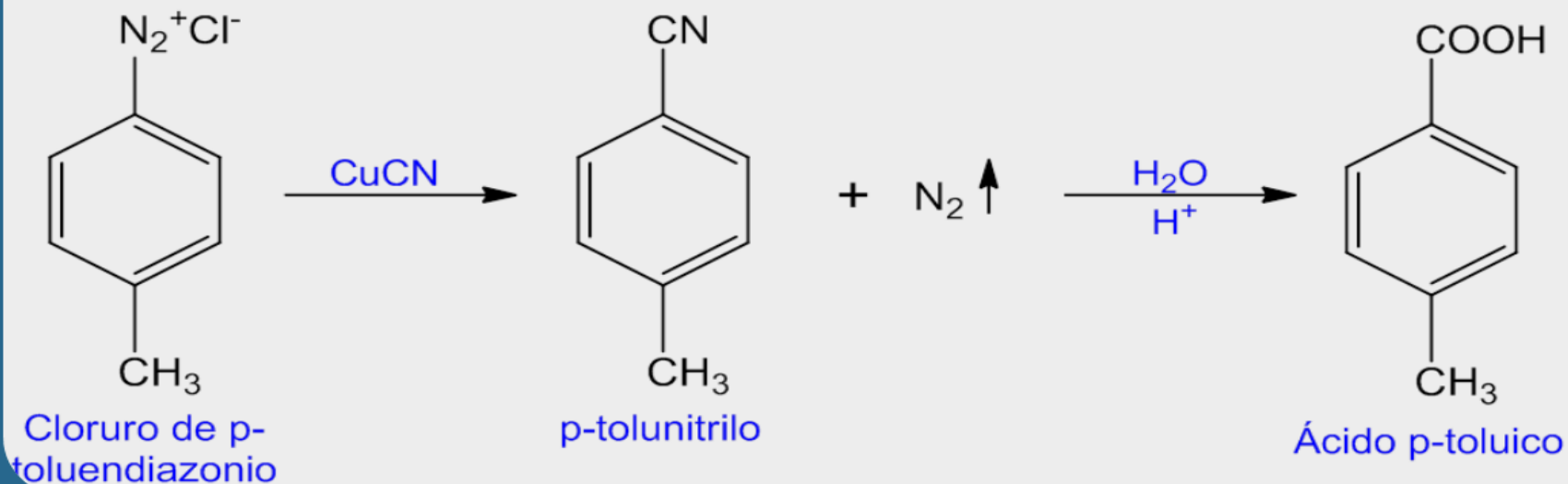
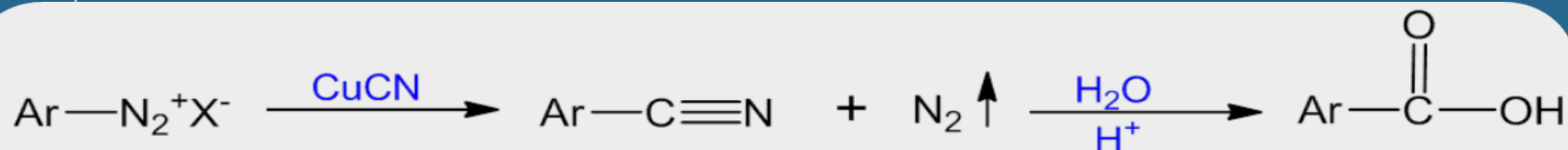
Ejemplo



REACCIONES DE AMINAS

6. Reacciones con sales de arildiazonio

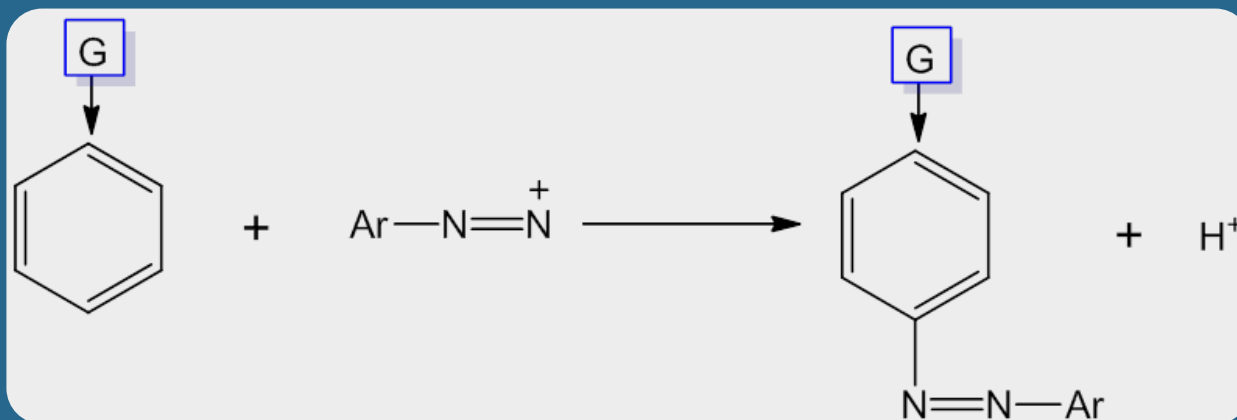
6.6 Reemplazo del grupo diazonio por el Grupo Carboxilo.



REACCIONES DE AMINAS

6. Reacciones con sales de arildiazonio

6.7 Acoplamiento de sales de diazonio por **Sustitución Electrofílica Aromática**. Obtención de colorantes.



G Debe ser un grupo electrodonante, generalmente, OH, NHR ó NH_2 .

El producto de estas reacciones **es un colorante**, usado en la industria textilera, para teñir telas.

