Química Orgânica Aplicada a Engenharia Geológica

Aula 12

Estudo das aminas

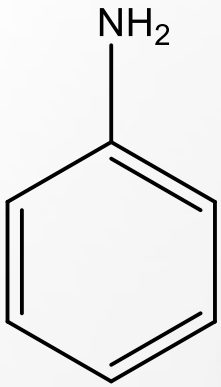
Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel

1. Introdução

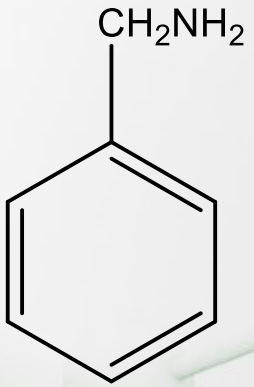
- As aminas são compostos que possuem pelo menos um nitrogênio orgânico em sua estrutura;
- Este nitrogênio pode estar ligado a um, dois, ou três grupos alquila ou arila;
- Em função do número de grupos alquila ligados ao nitrogênio, a amina é classificada em ***primária***, ***secundária*** e ***terciária***;
- Existem casos em que o nitrogênio está ligado a quatro grupos, e neste caso o nitrogênio é carregado positivamente e é denominado sal de amônio ou amina quaternária;
- Em função da natureza do grupo, a amina pode ser classificada em ***alifática***, quando todos os grupos ligados ao nitrogênio forem ***alquilas***, e ***aromática*** quando pelo menos um dos grupos for ***arila***;

1. Introdução

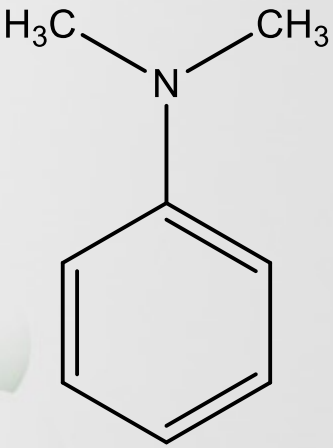
- Exemplos:



Anilina (Amina primária aromática)



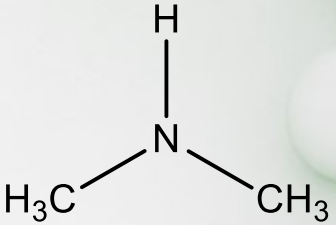
Benzilamina (Amina primária alifática)



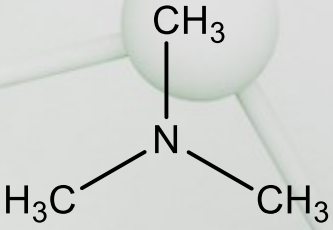
***N,N*-Dimetilanilina (Amina terciária aromática)**

CH_3NH_2

Metilamina (Amina primária alifática)



Dimetilamina (Amina secundária alifática)



Trimetilamina (Amina terciária alifática)

1. Introdução

- Várias aminas são produzidas por plantas e animais e apresentam as mais diversas propriedades fisiológicas;
- A ***putrescina*** e a ***cadaverina*** são produzidas pela decomposição de proteínas;

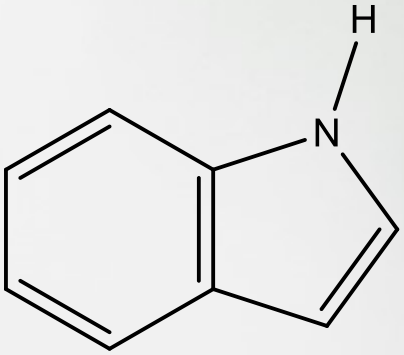
$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$

Putrescina

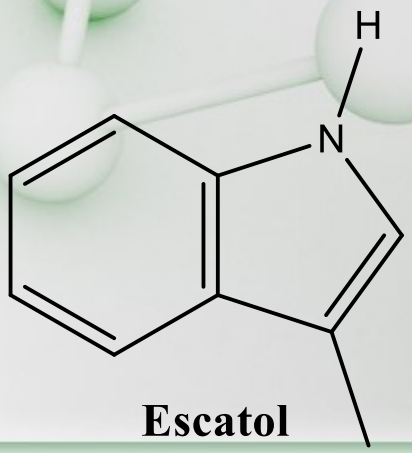
$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$

Cadaverina

- O ***indol*** e o ***escatol*** também são produzidos pela decomposição de proteínas e são responsáveis pelo odor das fezes;



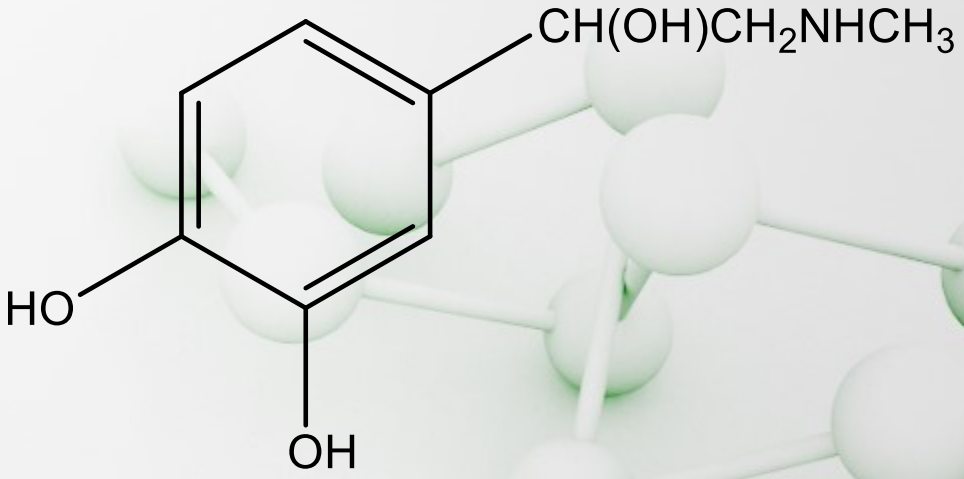
Indol



Escatol

1. Introdução

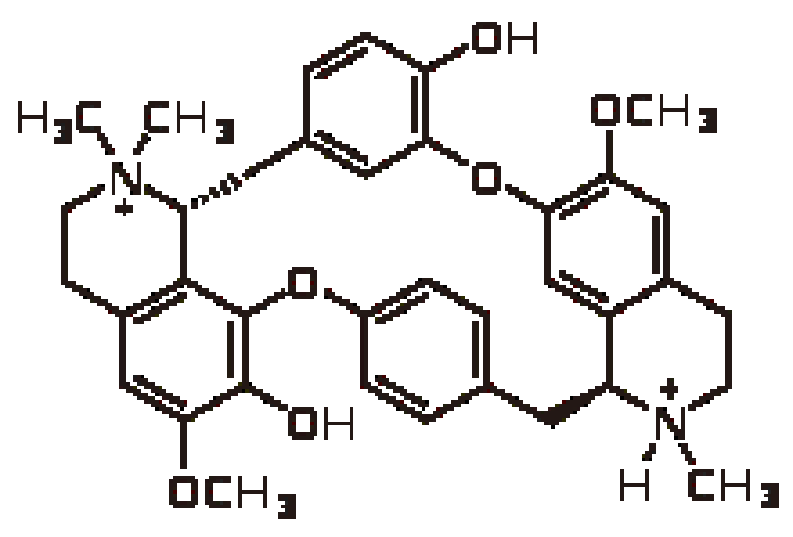
- A ***adrenalina*** é liberada pelas glândulas suprarrenais em situações de medo intenso ou excitação;



Adrenalina

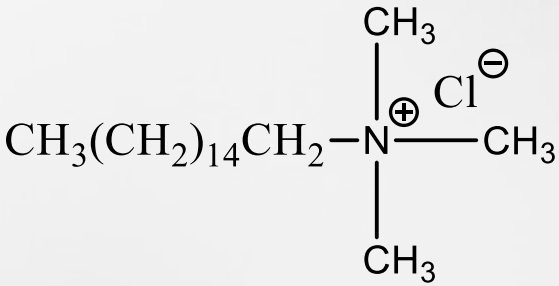
1. Introdução

- Os sais de amônio também têm ocorrência natural. Uma delas é o ***cloreto de D-tubocurarina***, principal componente do extrato da planta *Chondodendron tementosum*;
- Este extrato é utilizado pelos índios para o envenenamento de fechas para caçadas, uma vez que ele é capaz de produzir um quadro de paralisia progressiva, mesmo em animas de grande porte;

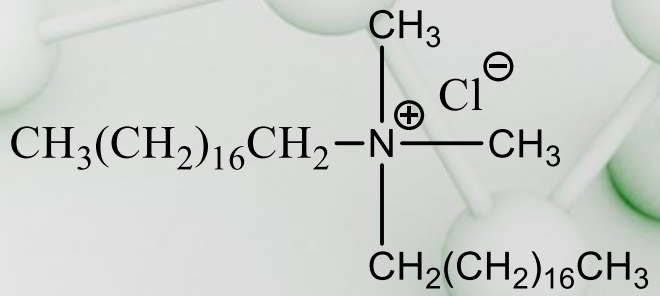


1. Introdução

- Os sais de amônio quaternários, por exemplo, o ***cloreto de hexadeciltrimetilamônio***, também são utilizados como ***surfactantes catiônicos*** em formulações de sabões, detergentes, xampus, etc;
- Estes sais são bons detergentes e também possuem ação ***germicida***, por isso são utilizados em associação com outros ***surfactantes não-iônicos***, na formulação de detergentes para a indústria de alimentos;
- Os sais de amônio com duas cadeias longas e duas menores (***cloreto de dioctadecilmetilamônio***), são utilizados nas formulações de amaciantes de roupas;



Cloreto de hexadeciltrimetilamônio



Cloreto de dioctadeciltrimetilamônio

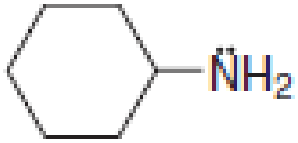
2. Nomenclatura

- Aminas primárias:

Metilamina (metanamina)

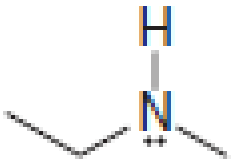
Etilamina (etanamina)

Isobutilamina (2-Metil-1-propanamina)

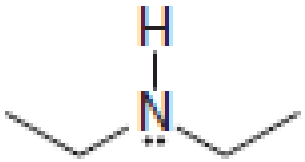


Ciclohexilamina (Ciclohexanamina)

- Aminas secundárias:

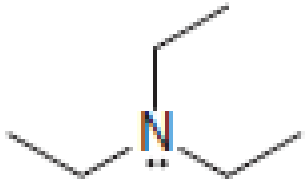


Etilmetilamina (*N*-metiletanamina)

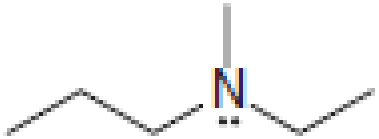


Dietilamina (*N*-etiletanamina)

- Aminas terciárias:



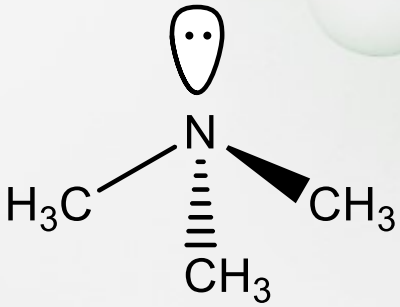
Trietilamina (*N,N*-dietiletanamina)



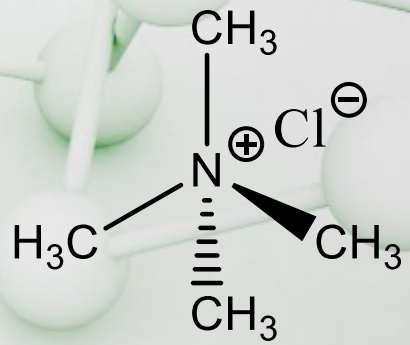
Etilmetilpropilamina (*N*-etil-*N*-metil-1-propanamina)

3. Estrutura e Propriedades

- O nitrogênio das aminas apresenta hibridação ***sp³***, de modo que os grupos ligados a ele ocupam três dos vértices de ***um tetraedro***;
- O ***quatro vértice*** é ocupado pelo ***par de elétrons não ligante*** ou por ***um quarto grupo*** no caso de ***sais de amônio quaternário***:



Trimetilamina



Cloreto de trimetilamônio

3.1. Basicidade

- A basicidade de um composto pode ser determinada considerando-se o equilíbrio:

$$\ddot{B} + H_2O_{(excesso)} \rightleftharpoons \overset{\oplus}{B}H + \overset{\ominus}{O}H$$

- A constante de equilíbrio desta equação, considerando a água como uma constante é:

$$K_b = \frac{[\overset{\oplus}{B}H][\overset{\ominus}{O}H]}{[\ddot{B}]}$$

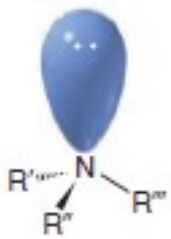
- A constante K_b é uma medida da força de uma base, de modo que, ***quando maior for o seu valor***, maior é a tendência da base em ***aceitar um próton da água***;

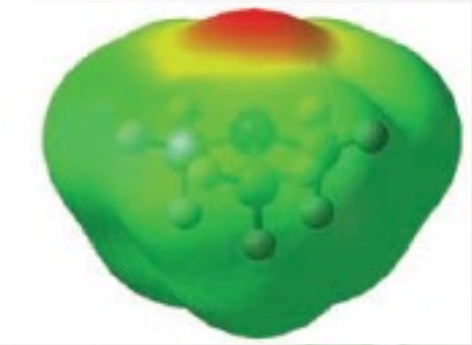
3.1. Basicidade

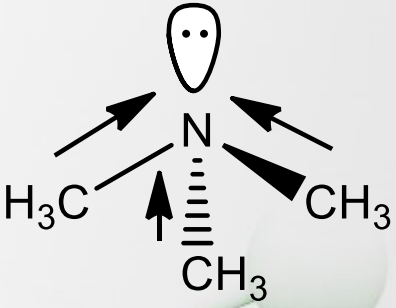
- As aminas são mais básicas do que a amônia (NH_3) (K_b = 1,8 x 10^{-5});
- Esta característica é explicada pela presença do(s) ***grupo(s) alquila(s) ligado(s) ao nitrogênio***, uma vez que estes grupos exercem ***um efeito indutivo*** sobre o nitrogênio (***aumentam a densidade eletrônica***);
- Quando os ***grupos ligados ao nitrogênio forem aromáticos***, ***a basicidade diminui***, pois o par de elétrons não ligante do nitrogênio está envolvido em ***ressonância com o anel aromático***;
- Por outro lado, a presença de grupos que ***aumentam a densidade eletrônica do anel aromático aumentam a basicidade da amina***, em comparação com a anilina, enquanto grupos que ***diminuem a densidade eletrônica do anel também vão diminuir a basicidade da amina***;

3.1. Basicidade

- Efeito dos grupos alquila sobre a densidade eletrônica do átomo de nitrogênio:





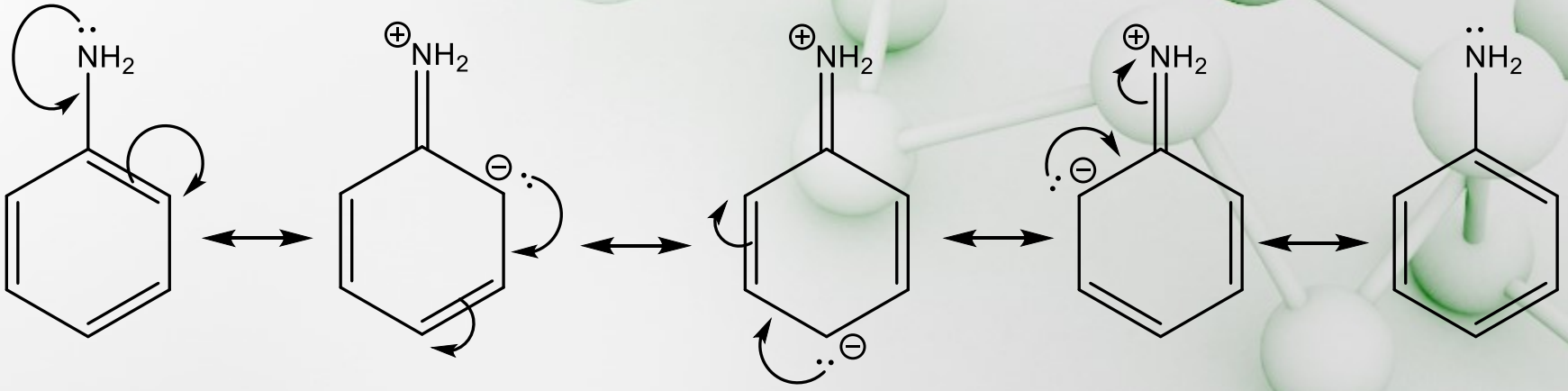


Trimetilamina

Valores de K_b:

$(CH_3)_3N$	$K_b = 6{,}2 \times 10^{-5}$
$(CH_3)_2NH$	$K_b = 5{,}2 \times 10^{-4}$
CH_3NH_2	$K_b = 4{,}4 \times 10^{-4}$
$PhNH_2$	$K_b = 3{,}8 \times 10^{-10}$

- Conjugação do par de elétrons não ligante do nitrogênio no anel aromático:



(1) **(2)** **(3)** **(4)** **(5)**

3.1. Basicidade

- Em fase gasosa observa-se a seguinte ordem de basicidade:

$$\underset{3^\circ}{(CH_3)_3N} > \underset{2^\circ}{(CH_3)_2NH} > \underset{1^\circ}{CH_3NH_2} > NH_3$$

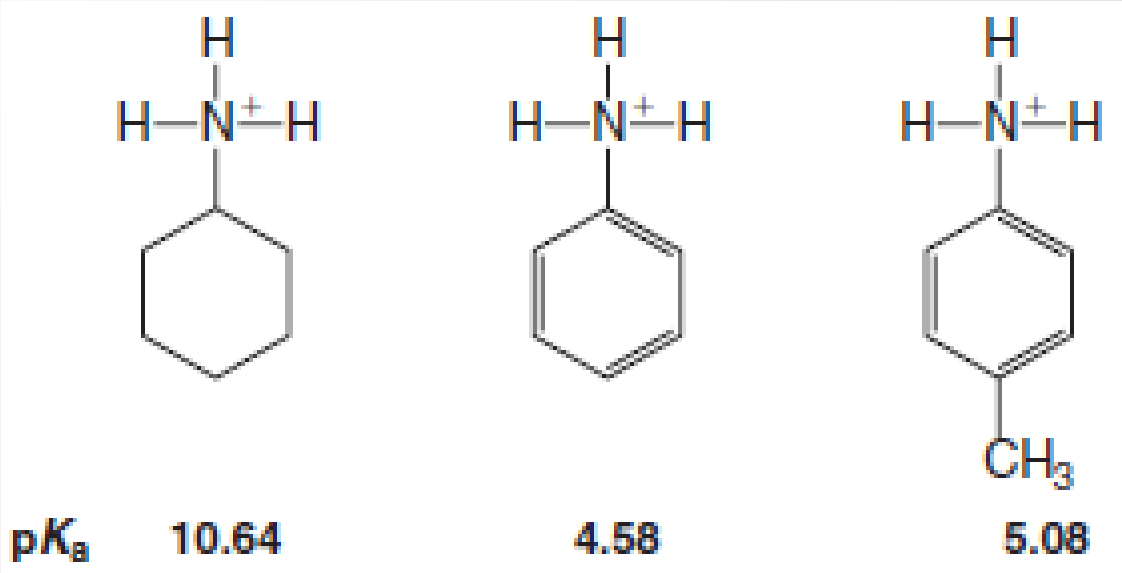
- Em solução aquosa a ordem de basicidade observada não é a mesma:

$$\underset{2^\circ}{(CH_3)_2NH} > \underset{1^\circ}{CH_3NH_2} > \underset{3^\circ}{(CH_3)_3N} > NH_3$$

- ***Justificativa:*** a solvatação através de ligação de hidrogênio é muito mais efetiva quando os íons amônio são formados por aminas primárias e secundárias do que aminas terciárias. Este último só tem um hidrogênio para formar ligação de hidrogênio com uma molécula de água, enquanto os íons amônio de aminas secundárias e primárias têm dois e três hidrogênios para formar ligações de hidrogênio, respectivamente.

3.1. Basicidade

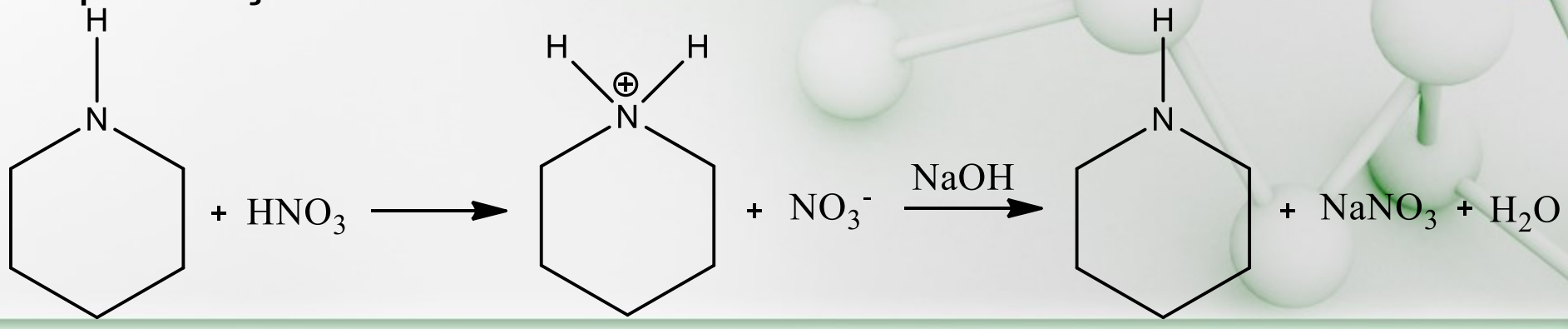
- Aminas aromáticas são bases muito mais fracas do que alquilaminas:



3.2. Propriedades Físicas

- As aminas são mais polares do que os alcanos de massa molar semelhante, porém são menos polares do que os alcoóis (lig. de H mais fracas nas aminas do que nos alcoóis);
- Estas diferenças podem ser observadas verificando-se as temperaturas de ebulição das substâncias na tabela a seguir:

TABLE 20.1 Physical Properties of Amines

Name	Structure	mp (°C)	bp (°C)	Water Solubility (25°C) (g 100 mL^{-1})	pK_a (aminium ion)
Primary Amines					
Methylamine	CH_3NH_2	−94	−6	Very soluble	10.64
Ethylamine	$CH_3CH_2NH_2$	−81	17	Very soluble	10.75
Isopropylamine	$(CH_3)_2CHNH_2$	−101	33	Very soluble	10.73
Cyclohexylamine	Cyclo-$C_6H_{11}NH_2$	−18	134	Slightly soluble	10.64
Benzylamine	$C_6H_5CH_2NH_2$	10	185	Slightly soluble	9.30
Aniline	$C_6H_5NH_2$	−6	184	3.7	4.58
4-Methylaniline	4-$CH_3C_6H_4NH_2$	44	200	Slightly soluble	5.08
4-Nitroaniline	4-$NO_2C_6H_4NH_2$	148	332	Insoluble	1.00
Secondary Amines					
Dimethylamine	$(CH_3)_2NH$	−92	7	Very soluble	10.72
Diethylamine	$(CH_3CH_2)_2NH$	−48	56	Very soluble	10.98
Diphenylamine	$(C_6H_5)_2NH$	53	302	Insoluble	0.80
Tertiary Amines					
Trimethylamine	$(CH_3)_3N$	−117	2.9	Very soluble	9.70
Triethylamine	$(CH_3CH_2)_3N$	−115	90	14	10.76
N,N-Dimethylaniline	$C_6H_5N(CH_3)_2$	3	194	Slightly soluble	5.06

- **4.1. Reações ácido-base:**
- As aminas são suficientemente básicas para reagir com ácidos inorgânicos e orgânicos, formando sais;
- Os sais de aminas são sólidos e por serem compostos iônicos, são solúveis em água e pouco solúveis em solventes orgânicos de baixa polaridade;
- A transformação de aminas em sais e sua posterior regeneração, por meio de um tratamento básico dos sais com base forte é um procedimento muito utilizado nos processos de purificação: