

# Química Orgânica Aplicada a Biologia

## Aula 12

---

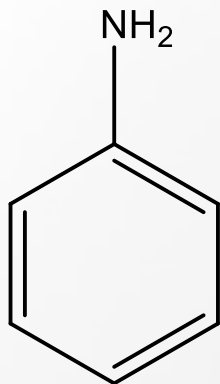
### Estudo das aminas

# 1. Introdução

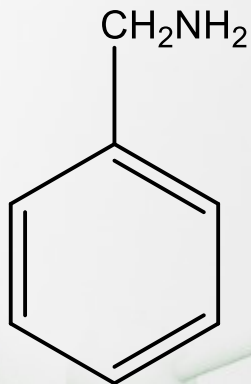
- As aminas são compostos que possuem pelo menos um nitrogênio orgânico em sua estrutura;
- Este nitrogênio pode estar ligado a um, dois, ou três grupos alquila ou arila;
- Em função do número de grupos alquila ligados ao nitrogênio, a amina é classificada em **primária**, **secundária** e **terciária**;
- 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

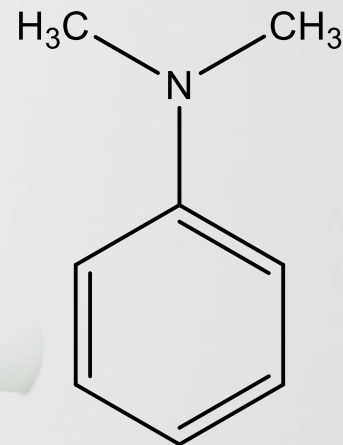
- Exemplos:



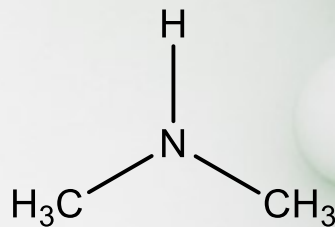
**Anilina**  
(Amina primária aromática)



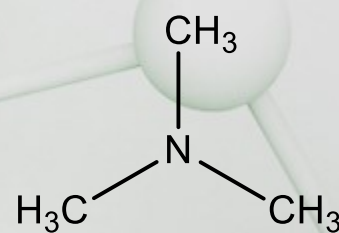
**Benzilamina**  
(Amina primária alifática)



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



**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;

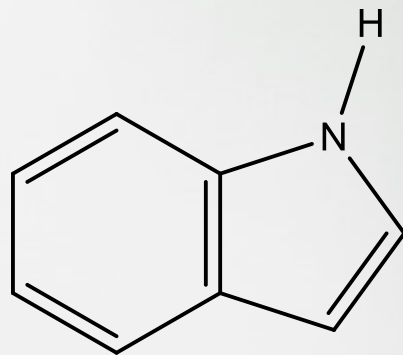


**Putrescina**

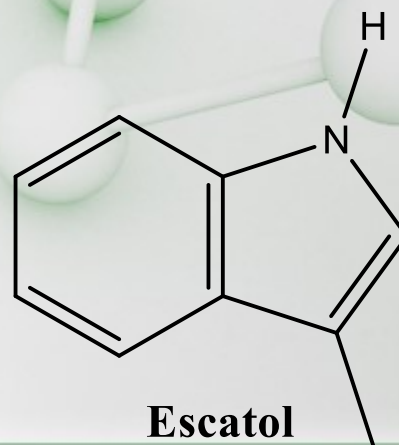


**Cadaverina**

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



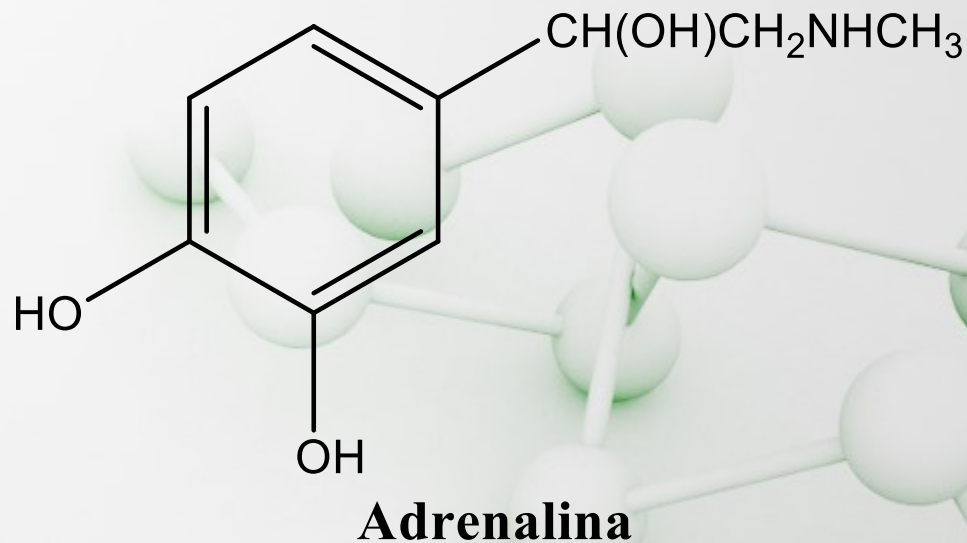
**Indol**



**Escatol**

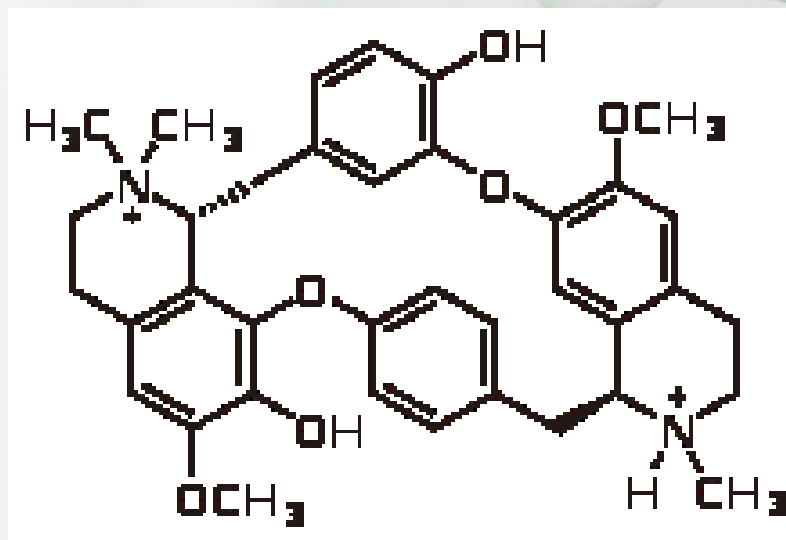
# 1. Introdução

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



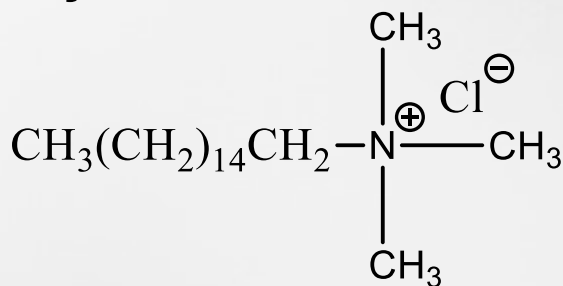
# 1. Introdução

- Os sais de amônio também têm ocorrência natural. Uma delas é o **cloreto de D-tubocurarina**, principal componente do extrato da planta *Chondodendron tomentosum*;
- 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 animais de grande porte;

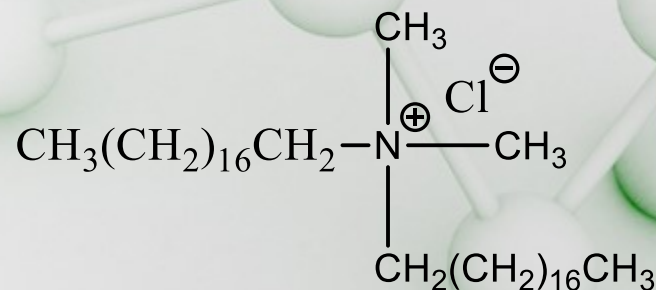


# 1. Introdução

- 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

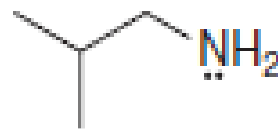
- Aminas primárias:



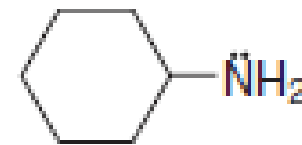
**Metilamina**  
(metanamina)



**Etilamina**  
(etanamina)

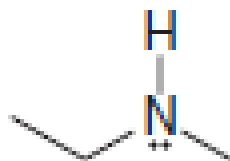


**Isobutilamina**  
(2-Metil-1-propanamina)

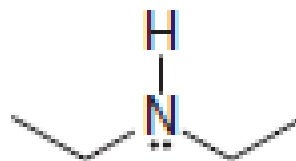


**Ciclohexilamina**  
(Ciclohexanamina)

- Aminas secundárias:

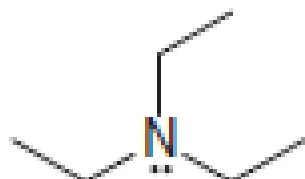


**Etilmetilamina**  
(*N*-metiletanamina)



**Dietilamina**  
(*N*-etiletanamina)

- Aminas terciárias:



**Trietilamina**  
(*N,N*-dietiletanamina)

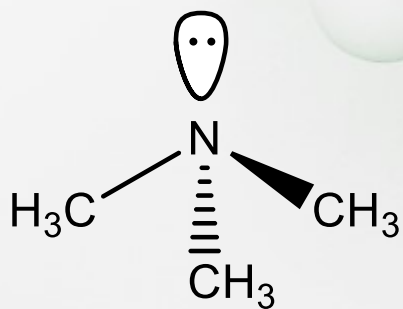


**Etilmetilpropilamina**  
(*N*-etil-*N*-metil-1-propanamina)

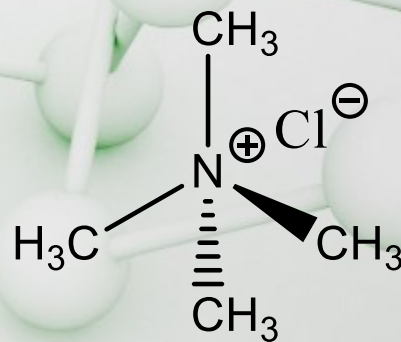


### 3. Estrutura e Propriedades

- O nitrogênio das aminas apresenta hibridação  $sp^3$ , 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:



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

$$K_b =$$

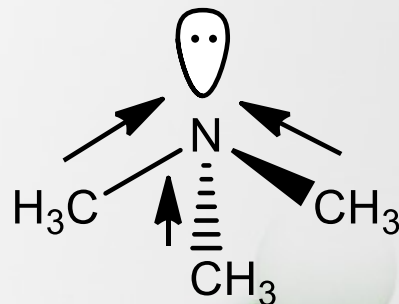
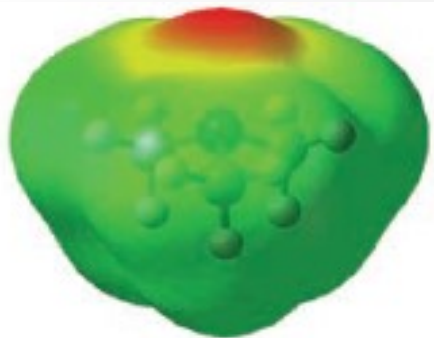
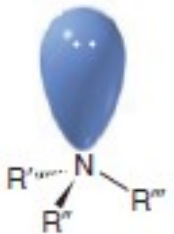
- A constante  $K_b$  é uma medida da força de uma base, de modo que, **quando maior for o seu valor**, maior é a tendência da base em **aceitar um próton da água**;

## 3.1. Basicidade

- As aminas são mais básicas do que a amônia ( $\text{NH}_3$ ) ( $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ );
- 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 (**umentam 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 **umentam 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:

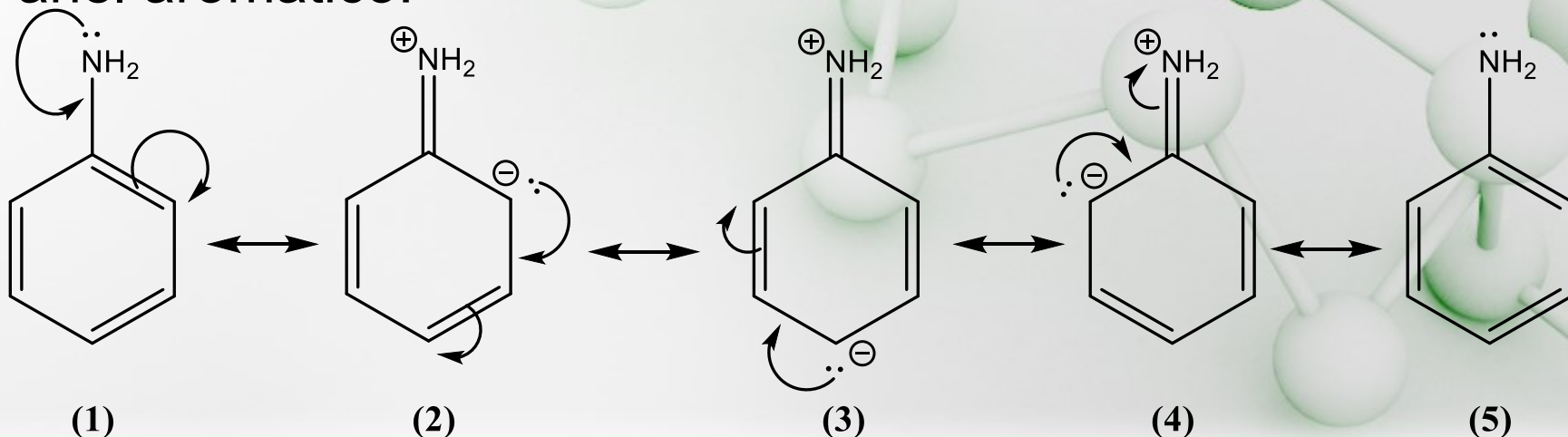


**Trimetilamina**

### Valores de $K_b$ :

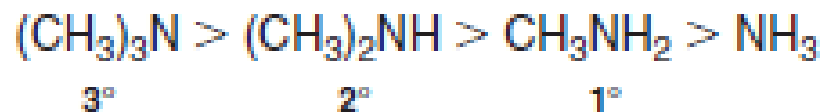
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$K_b = 6,2 \times 10^{-5}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$K_b = 5,2 \times 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$K_b = 4,4 \times 10^{-4}$
$\text{PhNH}_2$	$K_b = 3,8 \times 10^{-10}$

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

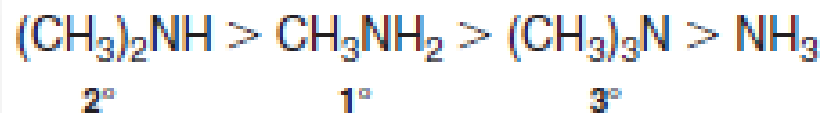


## 3.1. Basicidade

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



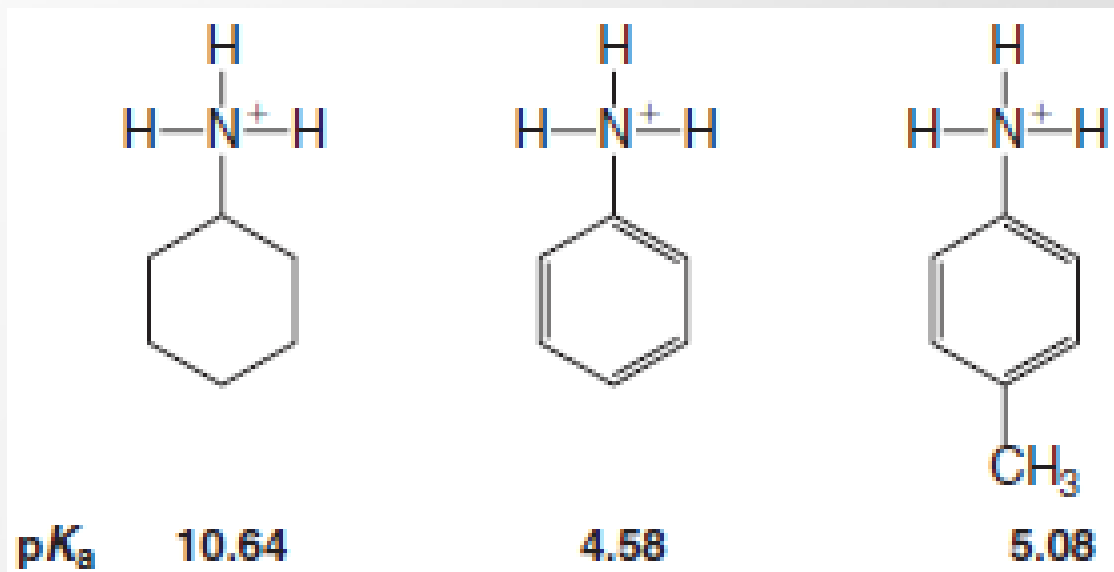
- Em solução aquosa a ordem de basicidade observada não é a mesma:



- 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 <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub> (aminium ion)
<b>Primary Amines</b>					
Methylamine	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-94	-6	Very soluble	10.64
Ethylamine	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-81	17	Very soluble	10.75
Isopropylamine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>	-101	33	Very soluble	10.73
Cyclohexylamine	Cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	-18	134	Slightly soluble	10.64
Benzylamine	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	10	185	Slightly soluble	9.30
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	-6	184	3.7	4.58
4-Methylaniline	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	44	200	Slightly soluble	5.08
4-Nitroaniline	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	148	332	Insoluble	1.00
<b>Secondary Amines</b>					
Dimethylamine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-92	7	Very soluble	10.72
Diethylamine	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	-48	56	Very soluble	10.98
Diphenylamine	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	53	302	Insoluble	0.80
<b>Tertiary Amines</b>					
Trimethylamine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-117	2.9	Very soluble	9.70
Triethylamine	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	-115	90	14	10.76
N,N-Dimethylaniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	194	Slightly soluble	5.06

## 4. Reações

### • 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:

