

Química Orgânica Ambiental

Aula 13

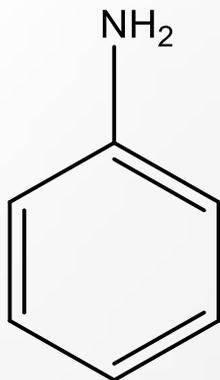
Estudo das aminas

1. Introdução

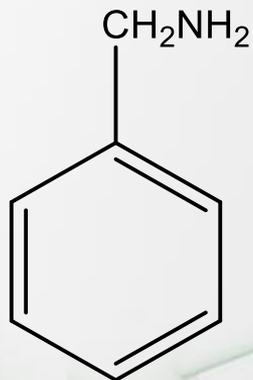
- As aminas são compostos que possuem pelo menos um nitrogênio orgânico em sua estrutura;
- Este nitrogênio pode estar ligado a um, dois, ou três grupos alquila ou arila;
- Em função do número de grupos alquila ligados ao nitrogênio, a amina é classificada em **primária**, **secundária** e **terciária**;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

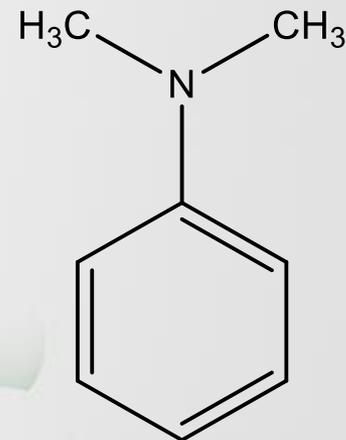
- Exemplos:



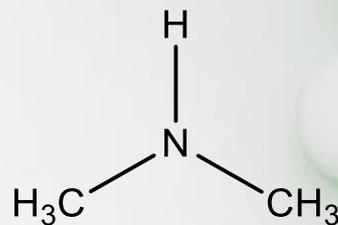
Anilina
(Amina primária aromática)



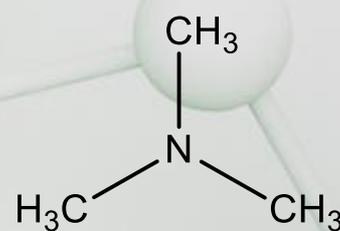
Benzilamina
(Amina primária alifática)



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;

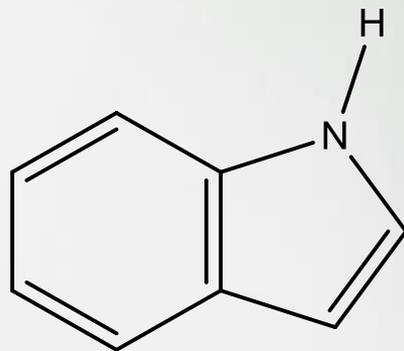


Putrescina

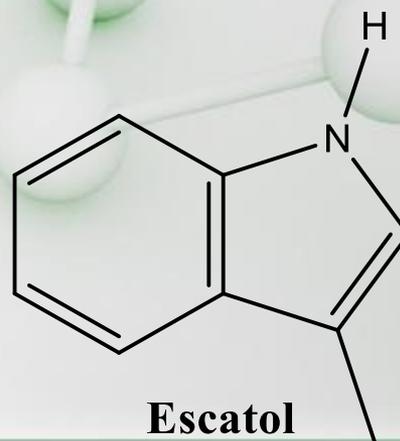


Cadaverina

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



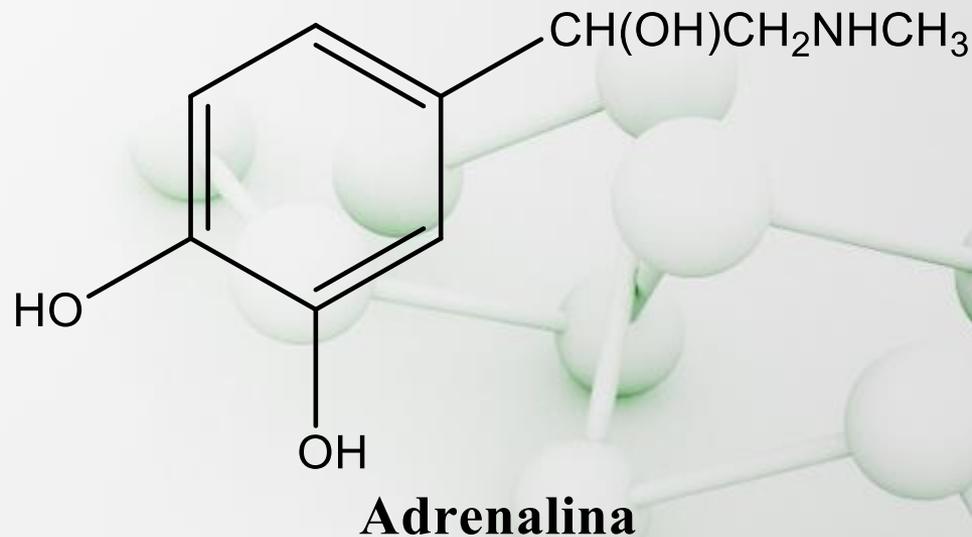
Indol



Escatol

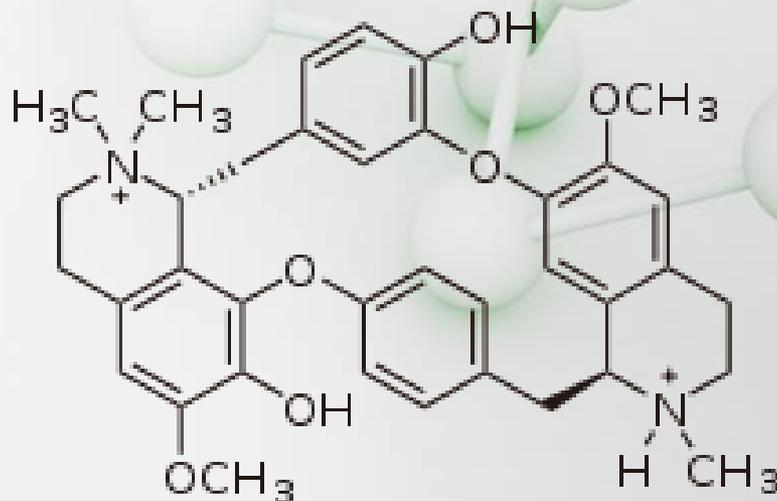
1. Introdução

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



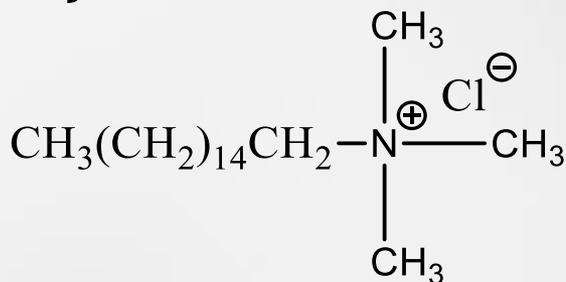
1. Introdução

- 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;

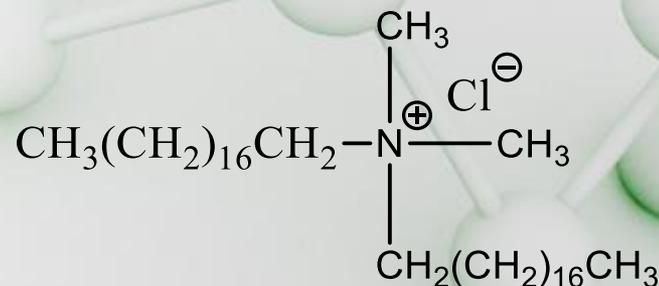


1. Introdução

- 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 dioctadeciltrimetilamônio**), são utilizados nas formulações de amaciantes de roupas;



Cloreto de hexadeciltrimetilamônio



Cloreto de dioctadeciltrimetilamônio

2. Nomenclatura

- Aminas primárias:



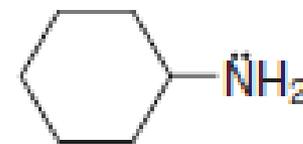
Metilamina
(metanamina)



Etilamina
(etanamina)

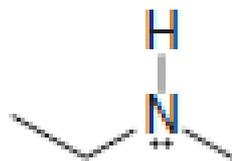


Isobutilamina
(2-Metil-1-propanamina)

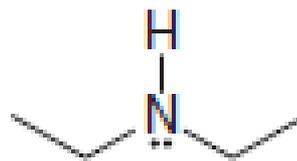


Ciclohexilamina
(Ciclohexanamina)

- Aminas secundárias:

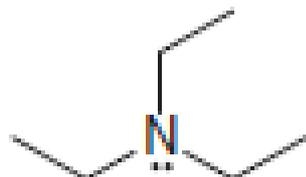


Etilmetilamina
(*N*-metiletanamina)



Dietilamina
(*N*-etiletanamina)

- Aminas terciárias:



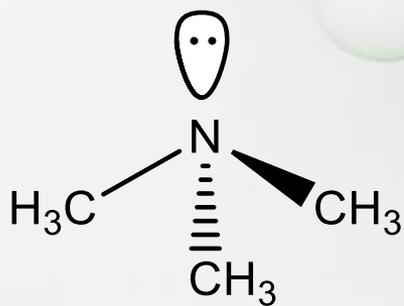
Trietilamina
(*N,N*-dietiletanamina)



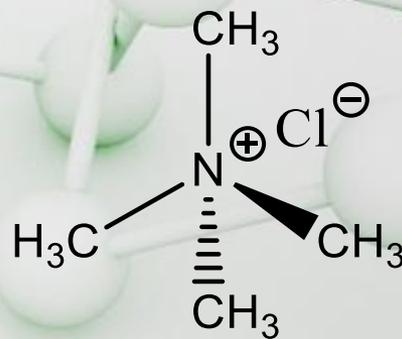
Etilmetilpropilamina
(*N*-etil-*N*-metil-1-propanamina)

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:

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

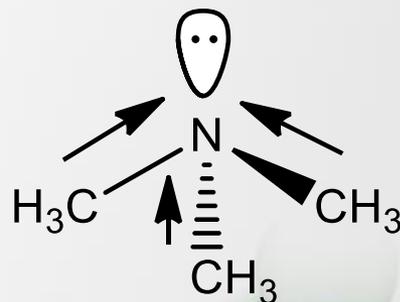
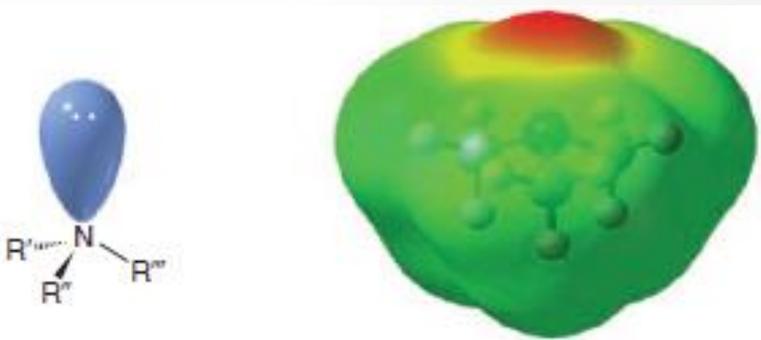
- A constante K_b é uma medida da força de uma base, de modo que, **quando maior for o seu valor**, maior é a tendência da base em **aceitar um próton da água**;

3.1. Basicidade

- As aminas são mais básicas do que a amônia (NH_3) ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$);
- 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 (**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 :

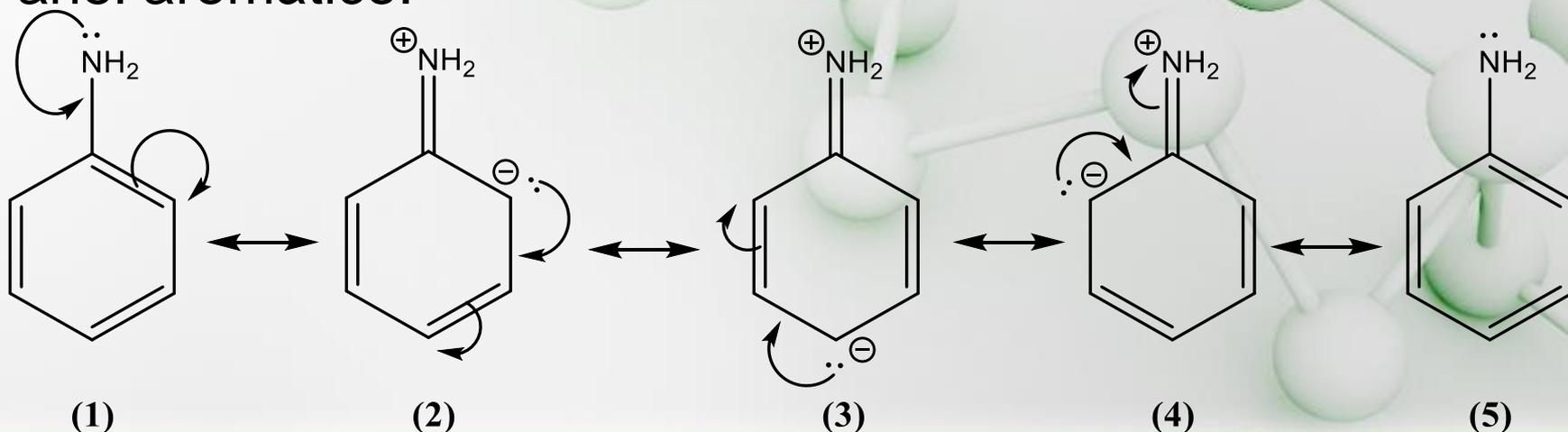
$$(\text{CH}_3)_3\text{N} \quad K_b = 6,2 \times 10^{-5}$$

$$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \quad K_b = 5,2 \times 10^{-4}$$

$$\text{CH}_3\text{NH}_2 \quad K_b = 4,4 \times 10^{-4}$$

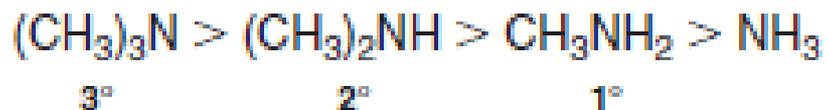
$$\text{PhNH}_2 \quad K_b = 3,8 \times 10^{-10}$$

- 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:



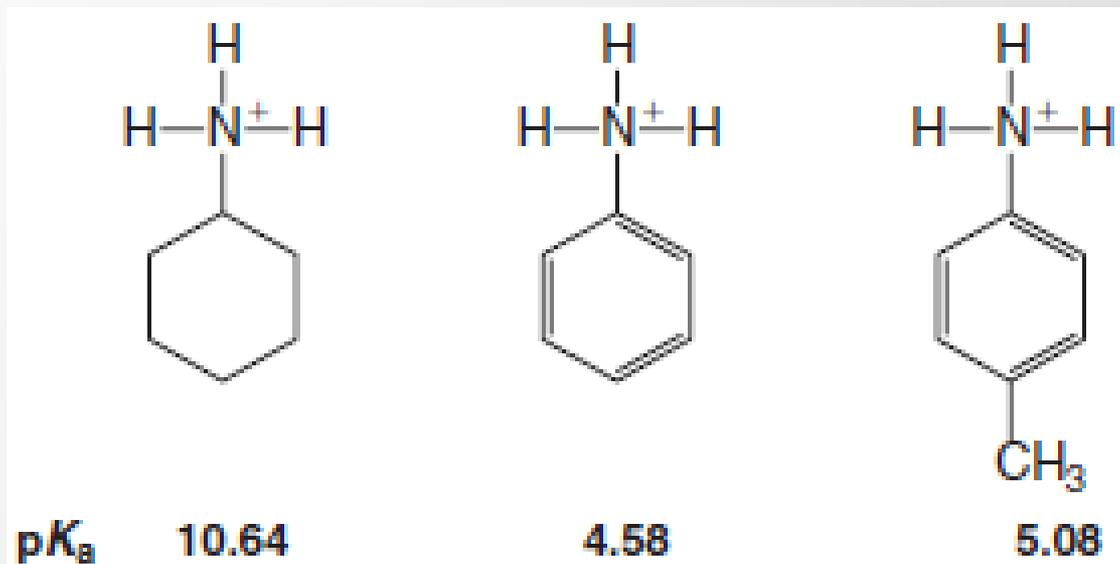
- Em solução aquosa a ordem de basicidade observada não é a mesma:



- 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:

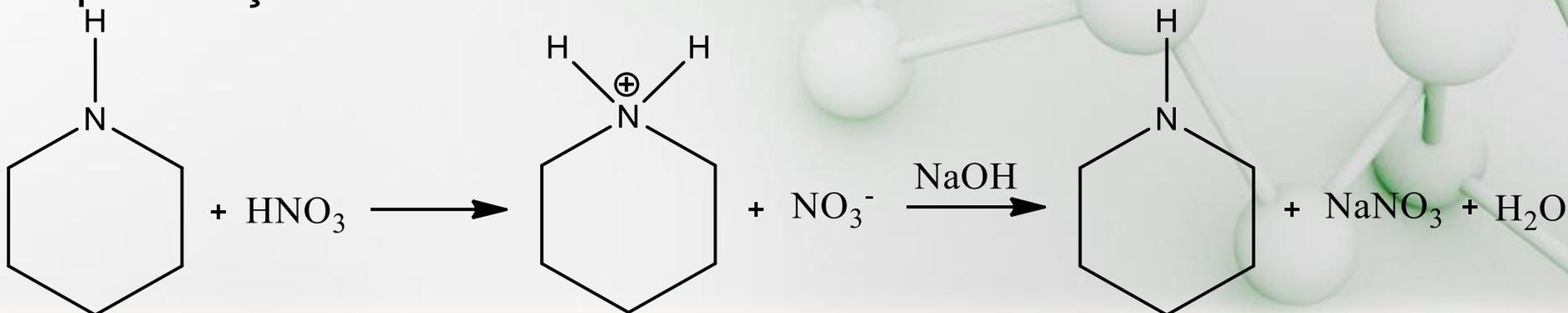
TABLE 20.1 Physical Properties of Amines

Name	Structure	mp (°C)	bp (°C)	Water Solubility (25°C) (g 100 mL ⁻¹)	pK _a (aminium ion)
Primary Amines					
Methylamine	CH ₃ NH ₂	-94	-6	Very soluble	10.64
Ethylamine	CH ₃ CH ₂ NH ₂	-81	17	Very soluble	10.75
Isopropylamine	(CH ₃) ₂ CHNH ₂	-101	33	Very soluble	10.73
Cyclohexylamine	Cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	-18	134	Slightly soluble	10.64
Benzylamine	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	10	185	Slightly soluble	9.30
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	-6	184	3.7	4.58
4-Methylaniline	4-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	44	200	Slightly soluble	5.08
4-Nitroaniline	4-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	148	332	Insoluble	1.00
Secondary Amines					
Dimethylamine	(CH ₃) ₂ NH	-92	7	Very soluble	10.72
Diethylamine	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	-48	56	Very soluble	10.98
Diphenylamine	(C ₆ H ₅) ₂ NH	53	302	Insoluble	0.80
Tertiary Amines					
Trimethylamine	(CH ₃) ₃ N	-117	2.9	Very soluble	9.70
Triethylamine	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	-115	90	14	10.76
N,N-Dimethylaniline	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	3	194	Slightly soluble	5.06

4. Reações

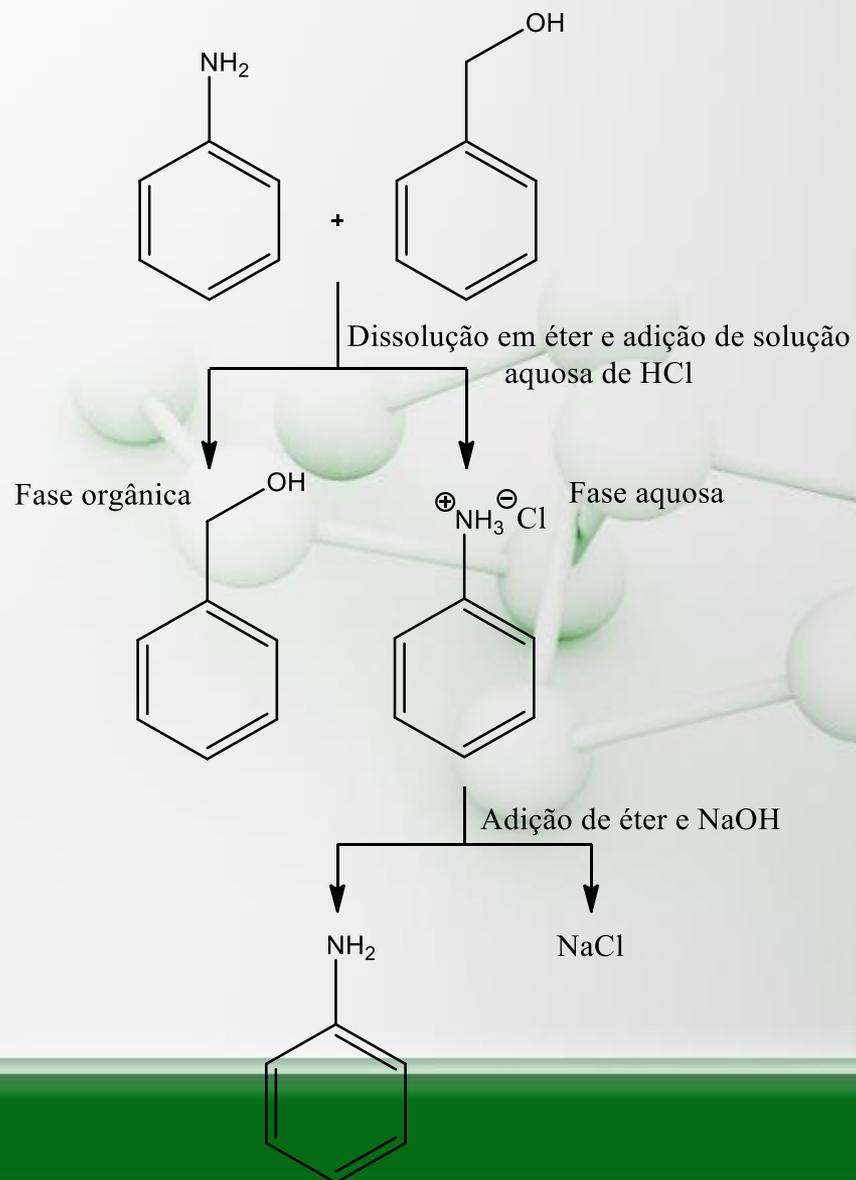
• 4.1. Reações ácido-base:

- 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:



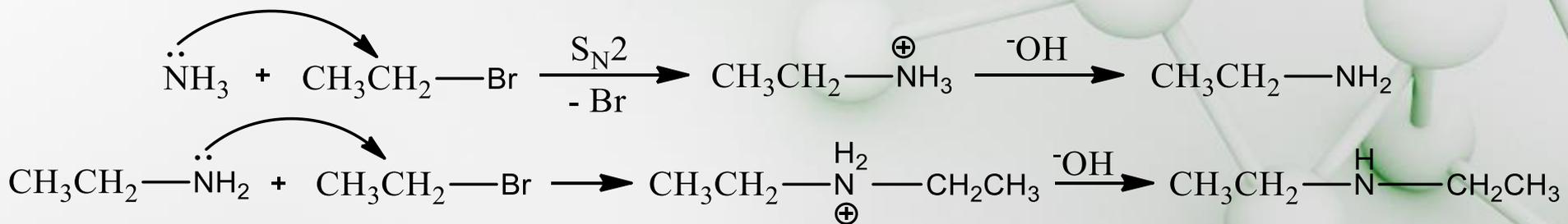
4. Reações

- Exemplo: separação de uma mistura de anilina e álcool benzílico;



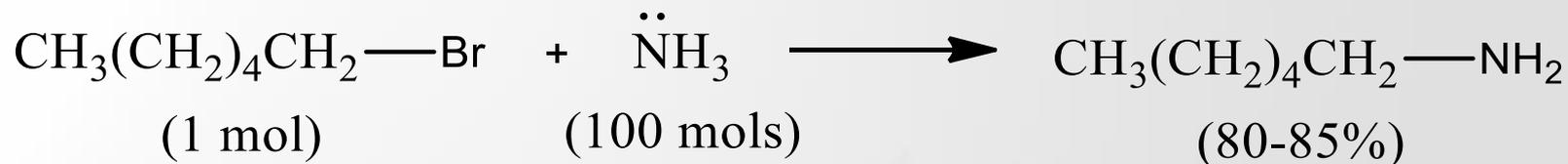
4.2. Reações de substituição nucleofílica

- As propriedades químicas das aminas e da amônia são devidas, principalmente, **ao par de elétrons não ligante do átomo de nitrogênio**;
- Os haletos podem reagir com amônia (NH₃), e através de uma reação de substituição nucleofílica formar aminas;
- Entretanto, esta reação apresenta limitações sintéticas, pois amina formada pode continuar reagindo com o haleto de alquila, e como consequência ocorre a formação de mistura de produtos.

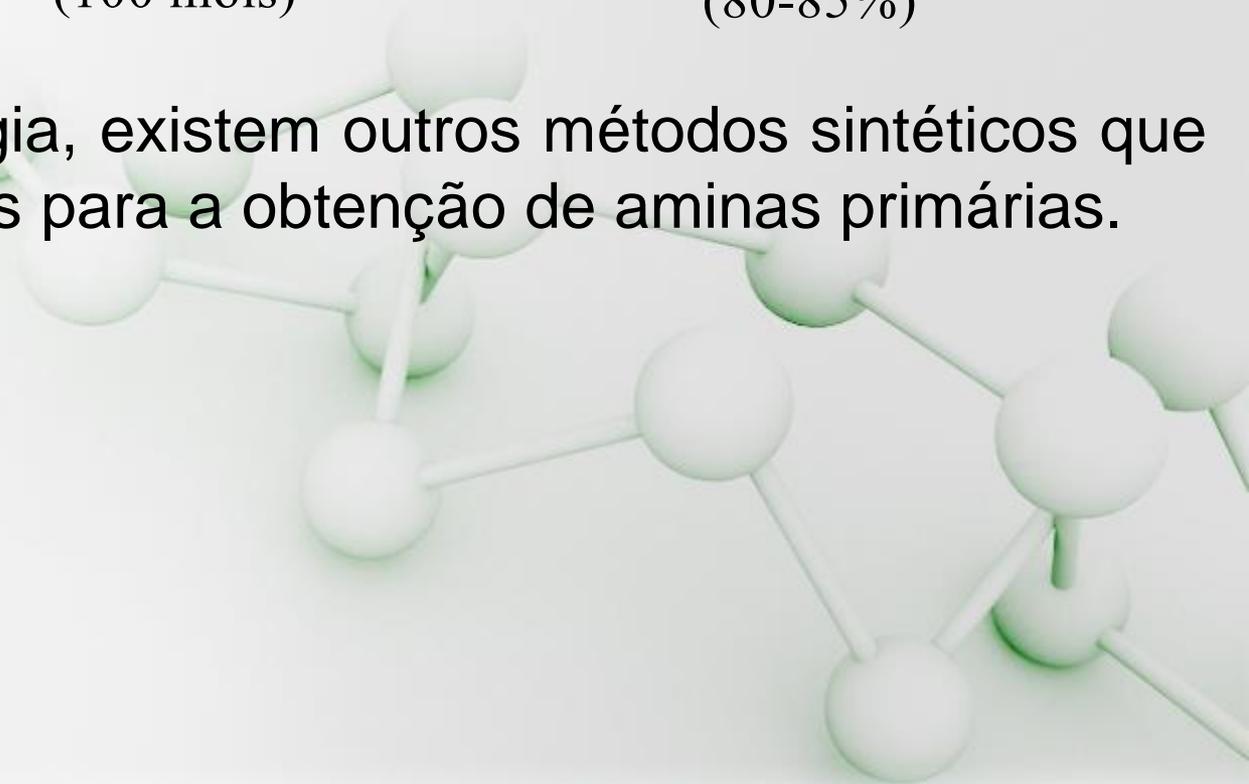


4.2. Reações de substituição nucleofílica

- As múltiplas alquilações podem ser minimizadas utilizando-se um grande excesso de amônia:

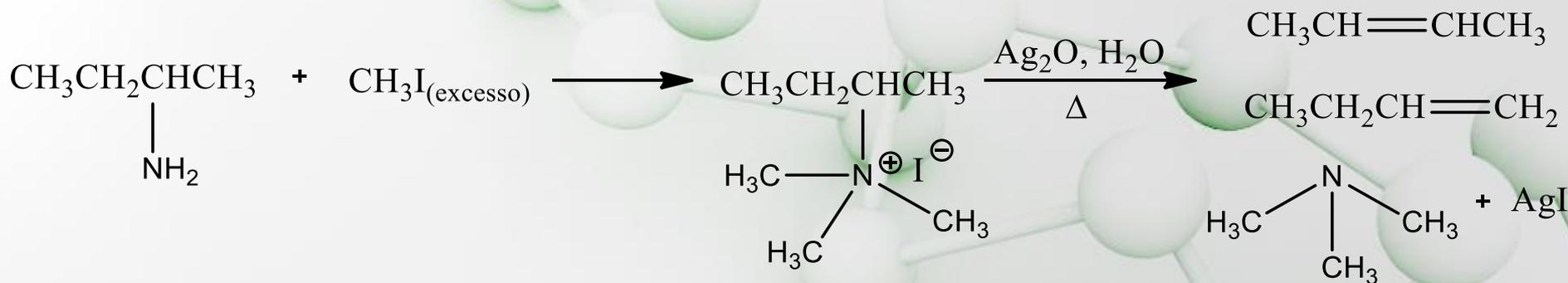


- Além desta estratégia, existem outros métodos sintéticos que podem ser utilizados para a obtenção de aminas primárias.



4.3. Reações de eliminação do grupo amino

- Os sais de amônio produzidos pela alquilação exaustiva do grupo amino quando tratadas com óxido de prata (Ag_2O), decompõe-se, produzindo uma amina terciária e alceno;
- Este processo é conhecido como degradação de Hofmann e é uma reação de eliminação que ocorre por um mecanismo bimolecular:



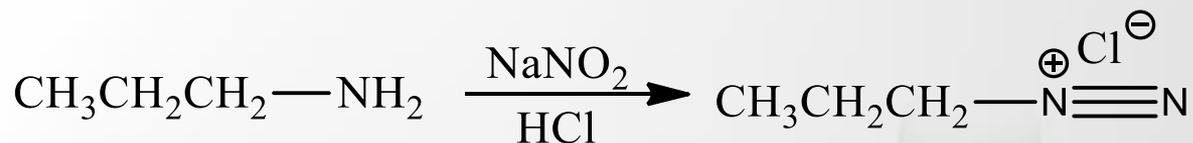
- Cabe ressaltar que esta reação normalmente leva a formação do alceno menos substituído.

4.4. Reações com o ácido nitroso

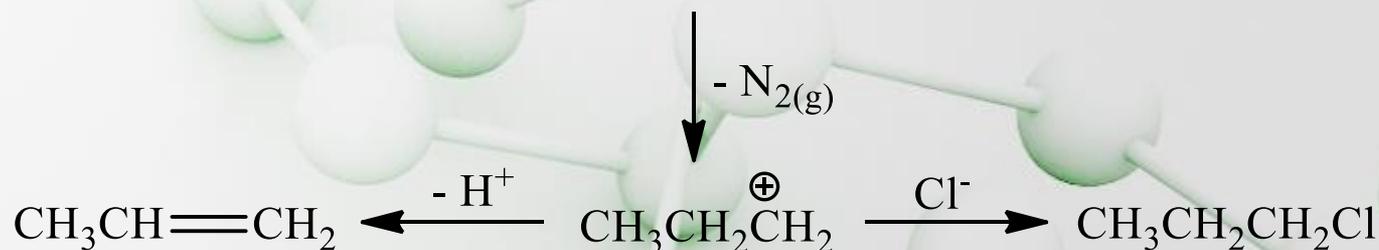
- As aminas primárias e secundárias reagem com o ácido nitroso (HNO_2), resultando em produtos distintos, os quais dependem da natureza da amina.
- **4.4.1. Aminas primárias:**
- As aminas primárias reagem com o ácido nitroso, formando sais de diazônio;
- Estes sais são instáveis e se decompõem rapidamente, liberando nitrogênio concomitantemente a um carbocátion;
- O carbocátion formado pode perder um próton, formando um alceno, ou pode reagir com nucleófilos presentes no meio reacional, formando os respectivos produtos;

4.4. Reações com o ácido nitroso

- Os carbocátions ainda podem sofrer rearranjo antes de prosseguir a reação:

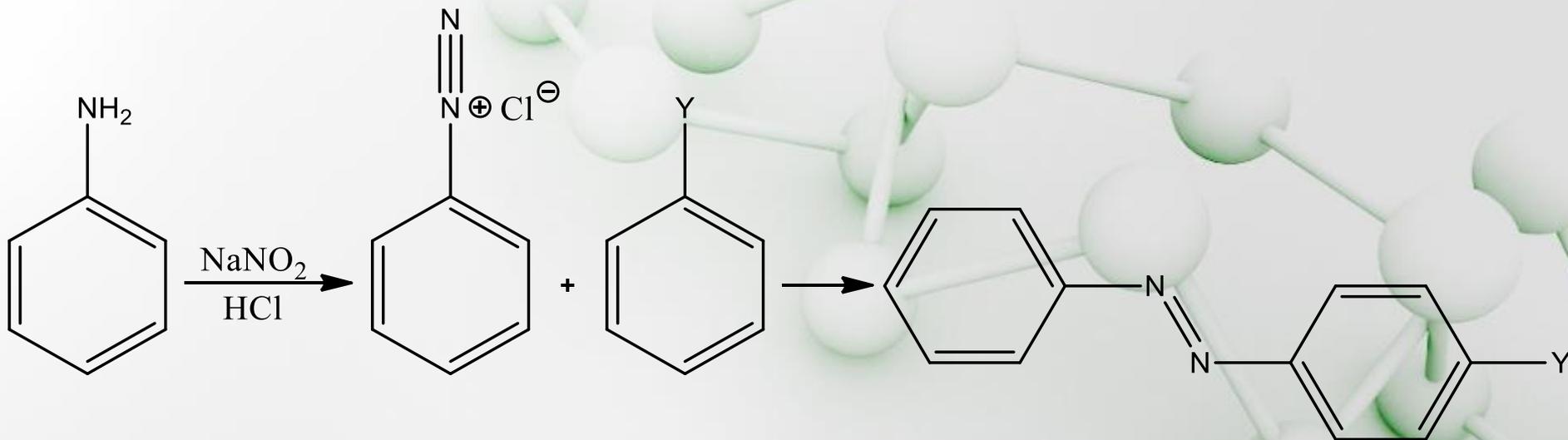


Sal de diazônio



4.4.2. Reações com o ácido nitroso

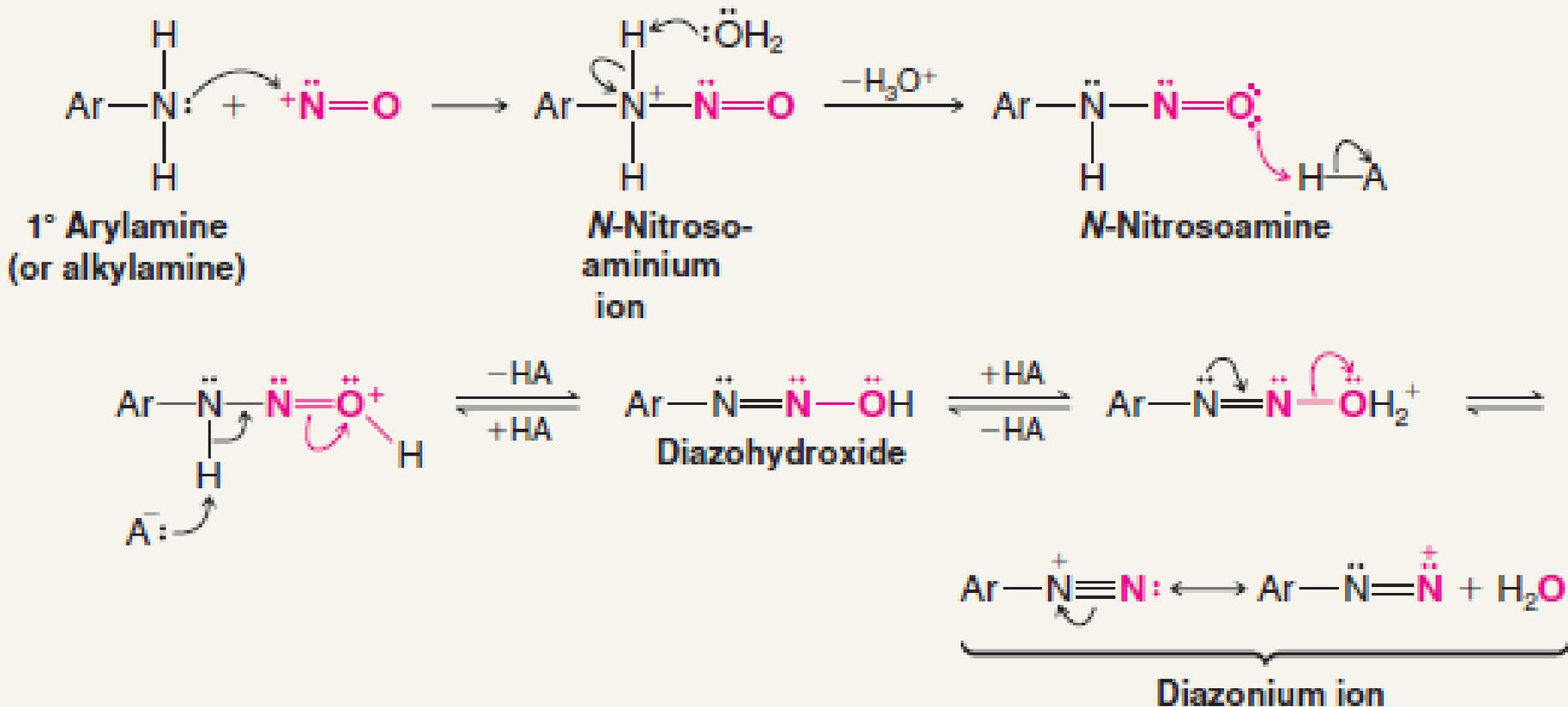
- Os sais de diazônio aromáticos podem reagir com compostos aromáticos ativados (reações de substituição aromática nucleofílica), formando azocompostos;
- Os azocompostos normalmente são coloridos e constituem uma parte importante da indústria de corantes e alguns são utilizados em alimentos;



- Quando $\text{Y} = \text{NH}_2$ o composto é carcinogênico!!

4.4.2. Reações com o ácido nitroso

- Mecanismo de diazotização:



4.4.3. Aminas terciárias

- As aminas terciárias normalmente dissolvem em ácido nitroso, levando a formação de sais de amônio:



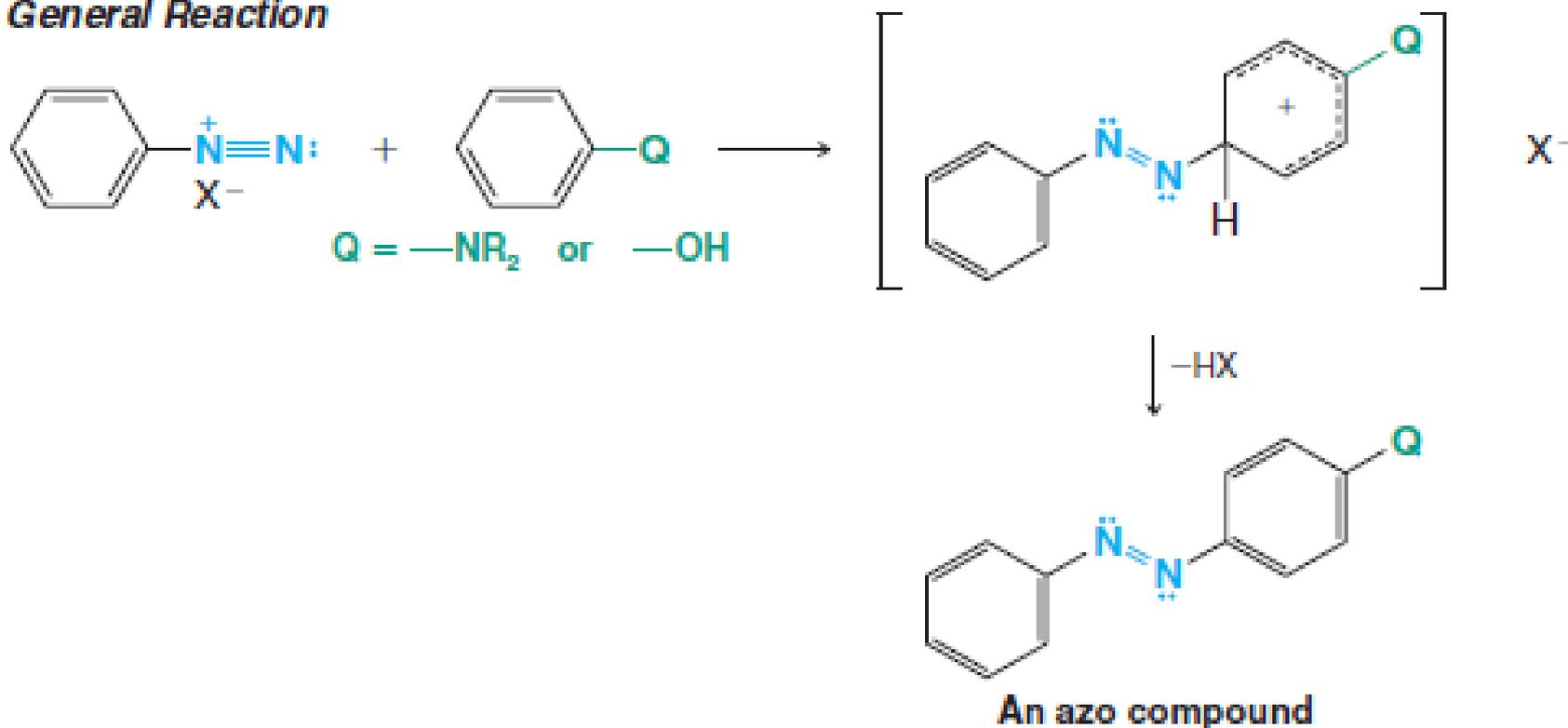
- *N*-Nitrosaminas: são carcinogênicos poderosos, os quais temem porque estão presentes em muitos alimentos, especialmente em carnes cozidas que tenham sido tratadas com nitrito de sódio. O último inibe o crescimento do *Clostridium botulinum*. Ele também mantém a carne com aspecto vermelho (nova).



4.5. Reações de acoplamento

- Reação geral:

General Reaction



4.5. Reações de acoplamento

- Exemplos específicos:

Specific Examples

