

## COMPUESTOS NITROGENADOS

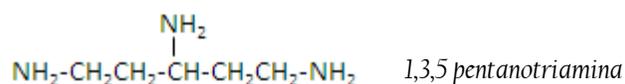
### I. GENERALIDADES

#### I.1 Nomenclatura

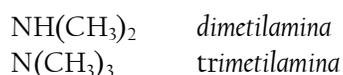
#### AMINAS

$R-NH_2$	Amina Primaria
$R_2-NH$	Amina Secundaria
$R_3-N$	Amina Terciaria

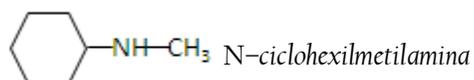
Cuando una amina primaria es el grupo principal, se nombra añadiendo el sufijo ‘- amina’ al nombre de la cadena principal RH. Una forma alternativa consiste en nombrar precediendo la palabra ‘amina’ con el nombre del radical R.



Cuando el grupo principal es una amina secundaria o terciaria simétrica, se nombra añadiendo al nombre del radical un prefijo *di-* o *tri-*, respectivamente.



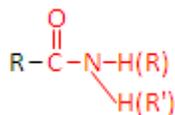
Cuando el grupo principal es una amina asimétrica, los sustituyentes del N que no pertenecen a la cadena principal, se nombran como prefijos usando -N como localizador.



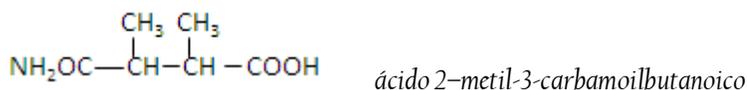
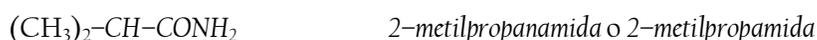
Cuando la amina no es el grupo principal, se usa el prefijo „amino–“, para indicar el grupo –NH<sub>2</sub>.



## AMIDAS



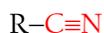
Cuando son el grupo principal, se nombran como procedentes de un ácido por sustitución del hidróxido por un grupo –NH<sub>2</sub>. Se nombran sustituyendo la terminación ‘-ico’ del ácido por ‘-amida’ y se completa el nombre con el del radical. El prefijo para nombrar el grupo –CONH<sub>2</sub> cuando es un sustituyente es *carbamoil*.



La sustitución de un hidrógeno unido al nitrógeno por un grupo R se indica mediante el prefijo correspondiente y el localizador –N–.



## NITRILOS



La terminación para nombrar un nitrilo cuando es el grupo principal es ‘-nitrilo’. Cuando se consideran los compuestos R–CN como derivados de ácidos R–COOH que tienen nombres diferentes, su nombre se puede formar a partir del nombre diferente del ácido cambiando ‘-ico’ por ‘-nitrilo’. El prefijo para nombrar el grupo –CN cuando es un sustituyente es ‘-ciano’.



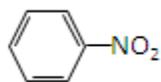
Alternativamente, puede usarse la nomenclatura radicofuncional.



## NITROCOMPUESTOS



Se nombran colocando el prefijo *-nitro* indicando la posición que ocupa dentro de la cadena principal cuando sea necesario, delante del nombre del alcano correspondiente”.



*nitrobenzeno*

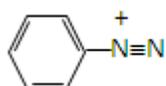


*1-nitropropano*

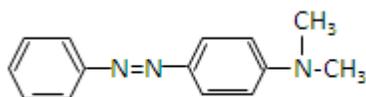
## AZOCOMPUESTOS



Los diazocompuestos se nombran empleando el prefijo ‘*-dialzo*’. Cuando se trata de compuesto azo ( $N=N$ ), se emplea el prefijo *-azo*.



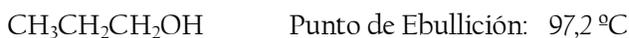
*bisulfato de bencendiazonio o bisulfato de diazobenceno*



*p-(dimetilamino)azobenceno*

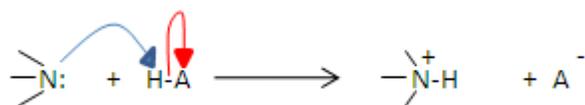
### 1.2 Propiedades de Aminas

Como derivados del amoníaco, las moléculas de aminas también tienen constitución polar; lo mismo que el amoníaco, tienen también la tendencia a formar puentes de hidrógeno que, sin embargo, son bastante más débiles que los del agua o de los alcoholes. Como consecuencia, los puntos de ebullición de las aminas son siempre algo superiores a los de los hidrocarburos con el mismo número de átomos de carbono, pero inferiores a los de los alcoholes correspondientes.



La química de las aminas está dominada por el par de electrones no enlazado en el nitrógeno, lo que convierte a las aminas en básicas y nucleofílicas; reaccionan con ácido para formar sales ácido/ base, y con electrófilos en muchas reacciones polares.

Las aminas son bases mucho más fuertes que los alcoholes y los éteres. Cuando una amina se disuelve en agua, se establece un equilibrio en que el agua actúa como un ácido y transfiere un protón a la amina. De la misma manera en que la fuerza ácida de un ácido carboxílico puede medirse mediante  $K_a$ , constante de acidez, la fuerza básica de una amina puede medirse al definir  $K_b$ , constante de basicidad análoga. A mayor valor de  $K_b$  y menor valor de  $pK_b$ , más favorable será el equilibrio con transferencia de protón y más fuerte es la base.



En la práctica, una forma conveniente de medir la basicidad de una amina ( $RNH_2$ ) es analizar la acidez del ion amonio correspondiente ( $RNH_3^+$ ). Mientras más ácido sea el ion amonio, el protón es sostenido menos firmemente y más débil será la base correspondiente; esto es, una base más débil tiene un ion amonio con un  $pK_a$  menor, y una base más fuerte tiene un ion amonio con un  $pK_a$  mayor. Así:



Base más débil → Menor  $pK_a$  para el ion amonio  
 Base más fuerte → Mayor  $pK_a$  para el ion amonio

A continuación se presentan algunos valores característicos de la basicidad de distintos compuestos nitrogenados.

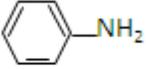
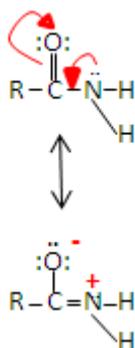
Compuesto	Nombre	$pK_a$ ion amonio
$CH_3NH_2$	Metilamina	10,64
$CH_3CH_2NH_2$	Etilamina	10,75
	Pirrolidina	11,27
	Anilina	4,62
	Piridina	5,25

Tabla 1: Constante de acidez de distintas Aminas.

Se observa que las aminas más sencillas son similares en su fuerza básica; sin embargo, las *arilaminas* son considerablemente menos básicas que las alquilaminas. Esto se debe a que los electrones libres del nitrógeno no se encuentran siempre disponibles para ser cedidos, sino que existen **estructuras resonantes** en que los electrones del nitrógeno se encuentran ocupados formando un doble enlace con la cadena aromática.

En contraste con las aminas, las *amidas* ( $\text{RCONH}_2$ ) son no básicas. Las amidas no experimentan una protonación sustancial por ácidos acuosos y son nucleófilos pobres. La razón principal para esta diferencia en la basicidad entre aminas y amidas es que una amida se estabiliza por la deslocalización del par de electrones no enlazado del nitrógeno a través del traslape orbital con el grupo carbonilo. En términos de resonancia, las amidas son más estables y menos reactivas que las aminas debido a que son híbridos de dos formas resonantes. La estabilización por resonancia de las amidas se pierde cuando se protona el átomo de nitrógeno, por lo que se desfavorece la protonación.



## 2. PREPARACIÓN DE AMINAS

El siguiente cuadro resume presenta las principales formas de obtención de aminas:

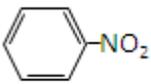
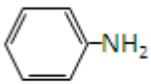
Método de Síntesis	Reactivos				Amina(s)
A partir de alcoholes	ROH + NH <sub>3</sub>	$\xrightarrow[\Delta, \text{presión}]{\text{catalizador}}$			RNH <sub>2</sub> + R <sub>2</sub> NH + R <sub>3</sub> N
Alquilación con haluros de alquilo	NH <sub>3</sub> + R-X	$\xrightarrow{S_{N2}}$	R <sup>+</sup> NH <sub>3</sub> X <sup>-</sup>	$\xrightarrow{NaOH}$	RNH <sub>2</sub>
	RNH <sub>2</sub> + R-X	$\xrightarrow{S_{N2}}$	R <sub>2</sub> <sup>+</sup> NH <sub>2</sub> X <sup>-</sup>	$\xrightarrow{NaOH}$	R <sub>2</sub> NH
	R <sub>2</sub> NH + R-X	$\xrightarrow{S_{N2}}$	R <sub>3</sub> <sup>+</sup> N	$\xrightarrow{NaOH}$	R <sub>3</sub> N
	R <sub>3</sub> N + R-X	$\xrightarrow{S_{N2}}$			R <sub>4</sub> <sup>+</sup> NX <sup>-</sup>
Reducción	RCH <sub>2</sub> X	$\xrightarrow{NaCN}$	RCH <sub>2</sub> ≡CN	$\xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4 + \text{éter}}$	$\begin{array}{c} H \quad H \\   \quad   \\ RCH_2-C-NH_2 \end{array}$
	$\begin{array}{c} O \\    \\ RC-OH \end{array}$	$\xrightarrow[NH_3]{NaSOCl_2}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ RC-NH_2 \end{array}$	$\xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4 + \text{éter}}$	$\begin{array}{c} H \quad H \\   \quad   \\ R-C-NH_2 \end{array}$
		$\xrightarrow[H_2O]{Fe}$			
Aminación reductiva de aldehídos/cetonas	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-R' \end{array}$	$\xrightarrow[H_2/cat]{NH_3}$			$\begin{array}{c} H \\   \\ R-C-R' \\   \\ NH_2 \end{array}$
	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-R' \end{array}$	$\xrightarrow[H_2/cat]{R''NH_2}$			$\begin{array}{c} H \\   \\ R-C-R' \\   \\ NHR' \end{array}$
	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-R' \end{array}$	$\xrightarrow[H_2/cat]{R_2''NH_2}$			$\begin{array}{c} H \\   \\ R-C-R' \\   \\ NHR_2'' \end{array}$

Tabla 2: Métodos de Preparación de Aminas.

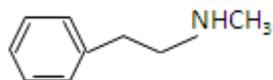
Se observa que la síntesis a partir de alcoholes entrega como productos una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias; algo similar ocurre al emplear haluros de alquilo, ya que la amina primaria que se forma en la primera reacción puede, a su vez, reaccionar con los HX del medio de reacción, generando una amina secundaria y ésta, a su vez, puede formar una amina terciaria<sup>1</sup>. Para obtener mayor especificidad, se recurre entonces a la reducción de nitrilos o amidas (se obtienen aminas primarias) o compuestos nitro (para obtener fenilaminas). En el caso de la aminación reductiva de aldehídos o cetonas, tampoco es posible obtener un producto único.

<sup>1</sup> Como se vio en clase auxiliar.

---

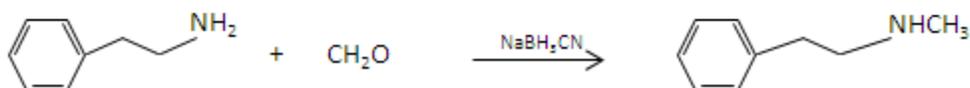
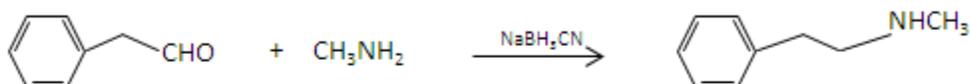
Ejemplo:

¿Cómo preparar N-metil-2-feniletilamina utilizando una reacción de aminación reductiva?



Solución:

Existen dos combinaciones que pueden conducir a este producto: fenilacetaldehído más etilamina o formaldehído más 2-feniletilamina. En general, casi siempre es mejor elegir la combinación con el componente amina más sencillo (metilamina, en este caso) y utilizar un exceso de esa amina como reactivo.



---

Ejemplo:

¿A partir de qué nitrilos/ amidas sería posible obtener las siguientes aminas?

- (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (b) Bencilamina,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (c)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$
- (d) N-etilanilina

Solución:

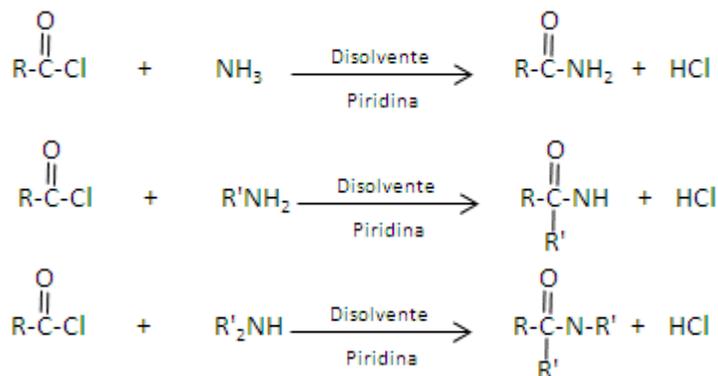
- (a) Propanonitrilo o propanamida
  - (b) Benzonitrilo o benzamida
  - (c) N-propilpropanamida
  - (d) N-fenilacetamida
-

### 3. REACCIONES CARACTERÍSTICAS DE ÁMINAS

#### 3.1 Alquilación con haluros de alquilo

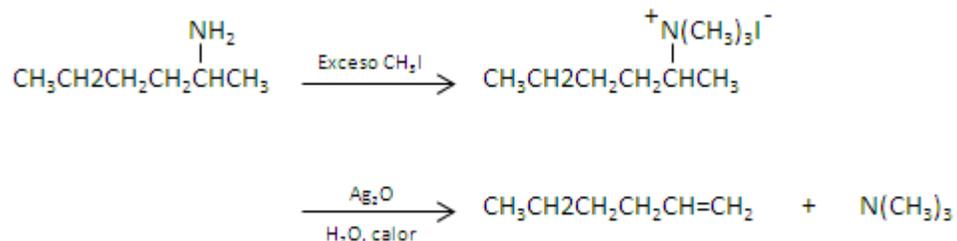
Como se presentó en la sección, anterior, las aminas primarias, secundarias y terciarias pueden alquilarse por reacción con un halogenuro de alquilo (ver Tabla 1). Las alquilaciones de aminas primarias y secundarias son difíciles de controlar y normalmente entregan una mezcla de productos, mientras que las aminas terciarias se alquilan limpiamente para dar sales de amonio cuaternarias.

Las aminas primarias y secundarias (pero no las terciarias) también pueden acilarse por reacción de sustitución nucleofílica en el grupo acilo con un cloruro de ácido o un anhídrido de ácido para producir una amida.



#### 3.2 Eliminación de Hoffmann

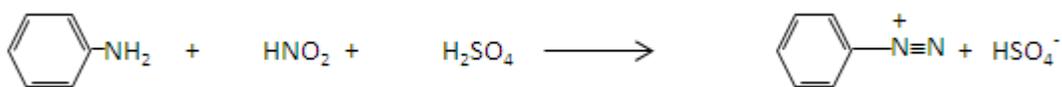
Al igual que los alcoholes, las aminas pueden convertirse en alquenos por medio de reacción de eliminación; sin embargo, debido a que el ion amiduro,  $\text{NH}_2^-$  es un mal grupo saliente, primero debe convertirse en un buen grupo saliente. En la reacción de eliminación de Hoffmann, se metila una amina por reacción con exceso de yodometano para producir una sal cuaternaria de amonio, la cual experimenta una eliminación para dar un alqueno al calentarse con una base.



Una característica interesante de esta reacción es que el producto que predomina es el alqueno menos sustituido.

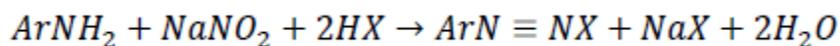
### 3.3 Diazoación

Las arilaminas primarias reaccionan con ácido nitroso,  $\text{HNO}_2$ , para producir sales de arenodiazonio estables,  $\text{Ar-N}^+\equiv\text{N}X^-$ , un proceso denominado reacción de diazoación.



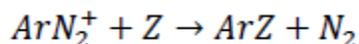
## 4. SALES DE DIAZONIO

Las sales de diazonio son un grupo de estructura general  $\text{RN}_2X$ , en donde R es un radical orgánico y X es comúnmente un haluro. Se preparan a partir de una amina aromática primaria disuelta o suspendida en un ácido mineral acuoso y frío y de nitrato de sodio.



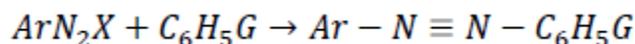
Las reacciones de las sales de diazonio se dividen en dos grupos:

**De reemplazo:** en las que se pierde el nitrógeno en forma  $\text{N}_2$ , quedando en su lugar en el anillo otro átomo o grupo.



Donde Z puede ser: Cl, Br, CN, OH, F y I.

**De copulación:** El nitrógeno queda retenido.



---

**Ejemplo:**

