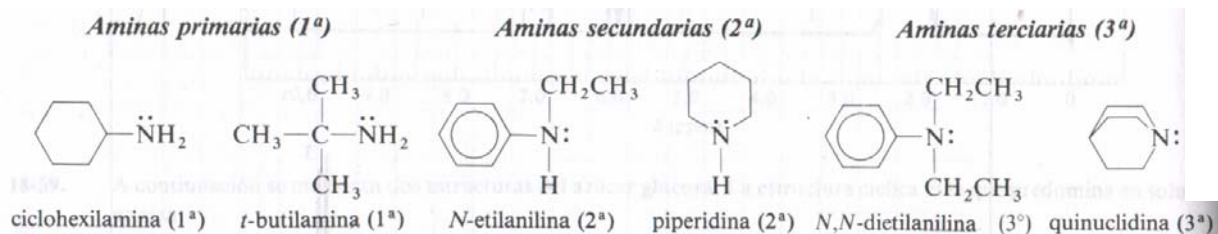


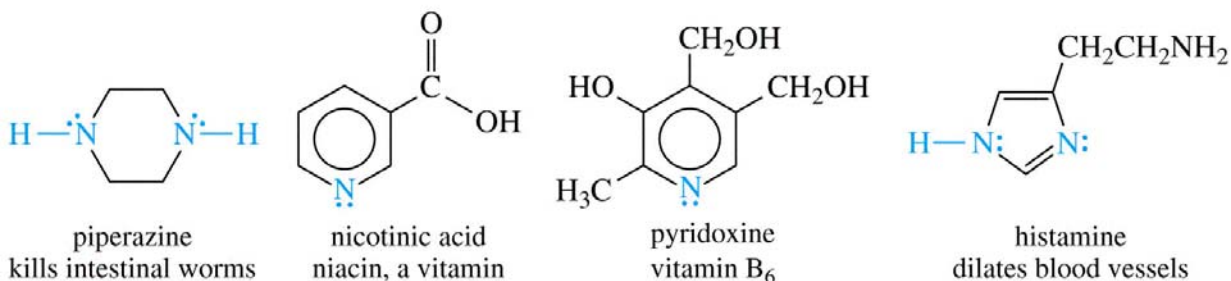
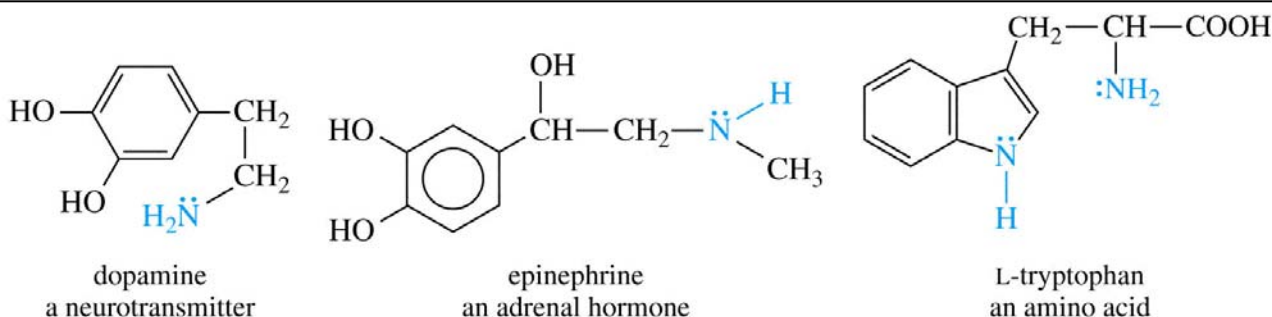
COMPUESTOS NITROGENADOS, AMINAS.-

- LAS AMINAS SON DERIVADOS DEL AMONIACO EN DONDE UNO O MÁS GRUPOS ALQUILO O ARILO ESTÁN UNIDOS AL ÁTOMO DE NITRÓGENO.
- LAS AMINAS SE CLASIFICAN DE ACUERDO CON EL NÚMERO DE GRUPOS ALQUILOS O ARILOS ENLAZADOS AL NITRÓGENO.
- SI HAY SÓLO UNO, SE TRATA DE UNA AMINA PRIMARIA (1ª). SI HAY DOS GRUPOS, LA AMINA ES SECUNDARIA (2ª). SI HAY TRES, LA AMINA ES TERCIARIA (3ª).



- EN LA FIGURA DADA A CONTINUACIÓN SE DAN EJEMPLOS DE AMINAS BIOLÓGICAMENTE ACTIVAS.
- LAS AMINAS ACTUA EN LOS SERES VIVOS COMO BIORREGULADORES, NEUROTRANSMISORES, EN MECANISMO DE DEFENSA Y MUCHAS FUNCIONES MÁS.
- DEBIDO A SU ALTO GRADO DE ACTIVIDAD BIOLÓGICA, MUCHAS AMINAS SE EMPLEAN COMO DROGAS Y MEDICINAS.

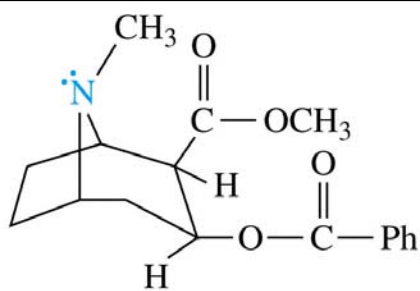
➔ **Palabras Claves:** AMINA, ACTIVIDAD BIOLÓGICA.



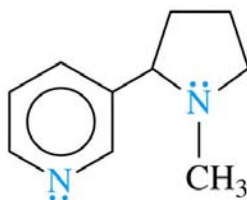
ALCALOIDES.-

- LOS ALCALOIDES SON GRUPOS IMPORTANTES DE AMINAS BIOLÓGICAMENTE ACTIVAS, QUE SON PRODUCIDAS POR CIERTAS PLANTA PARA PROTEGERSE DE INSECTOS Y OTROS DEPREDADORES.
- EN LA FIGURA DADA A CONTINUACIÓN SE DAN EJEMPLOS DE ALCALOIDES REPRESENTATIVOS.
- AUNQUE EN MEDICINA SE USAN ALGUNOS ALCALOIDES (ANALGÉSICOS), TODOS SON TÓXICOS.
- MUCHAS DROGAS DE ADICCIÓN SON ALCALOIDES.

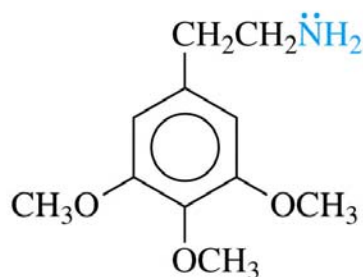
➔ Palabras Claves: ALCALOIDES.



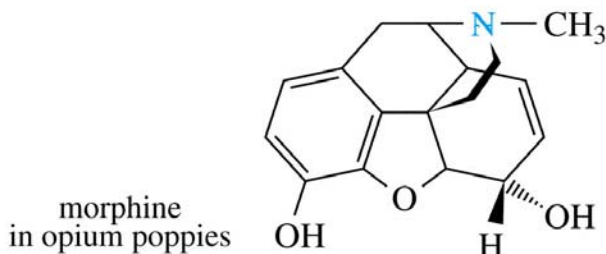
cocaine
in coca leaves



nicotine
in tobacco



mescaline
in peyote cactus

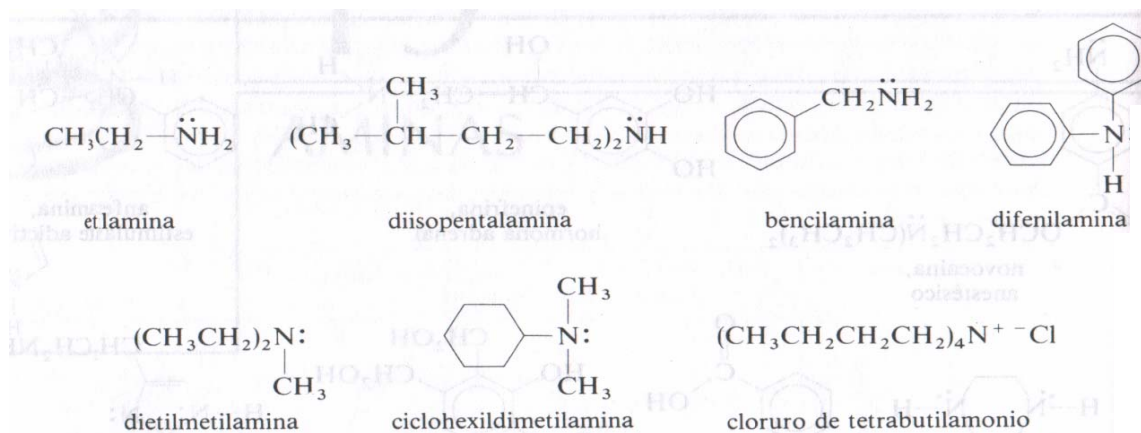


morphine
in opium poppies

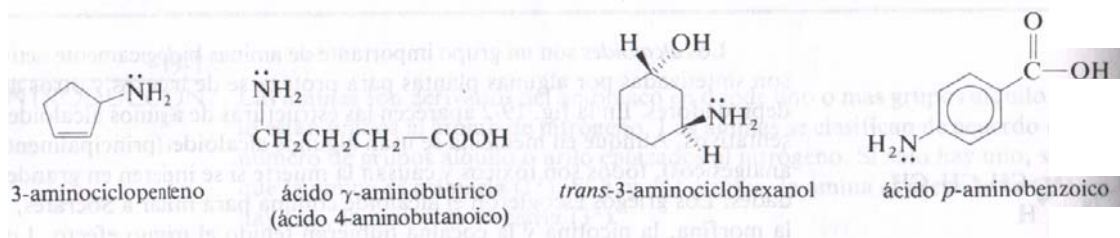
NOMENCLATURA.-

NOMBRES COMUNES

- EN LOS NOMBRES DE LAS AMINAS SE MENCIONAN PRIMERO LOS GRUPOS ALQUILO UNIDOS AL NITRÓGENO SEGUIDOS DEL SUFIJO AMINA.
- SE EMPLEA LOS PREFIJOS DI, TRI Y TETRA PARA DESCRIBIR A DOS, TRES O CUATRO SUSTITUYENTES IDÉNTICOS.

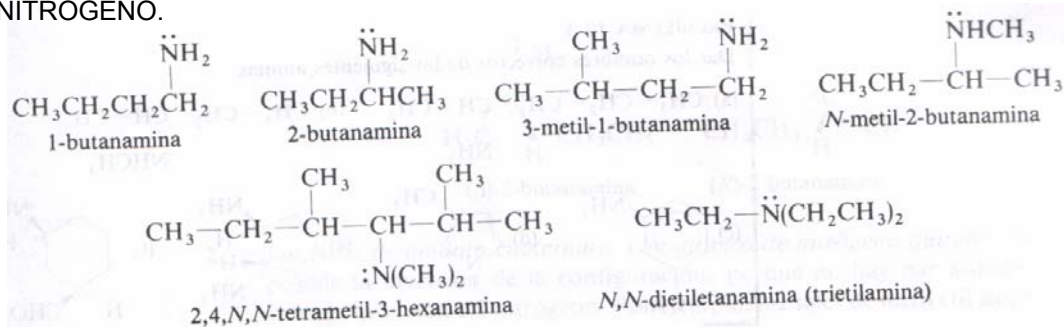


- EN LOS CASO DE AMINA DE ESTRUCTURAS MÁS COMPLEJAS AL GRUPO $-\text{NH}_2$ SE PUEDE LLAMAR GRUPO AMINO.
- EL GRUPO AMINO SE NOMBRA COMO CUALQUIER OTRO SUSTITUYENTE, CON UN NÚMERO U OTRO SIMBOLO QUE INDIQUE SU POSICIÓN EN EL ANILLO O CADENA DE CARBONOS.

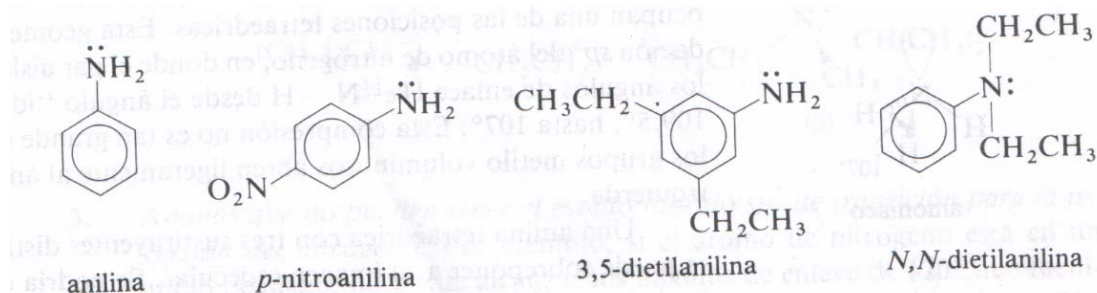


NOMBRES IUPAC

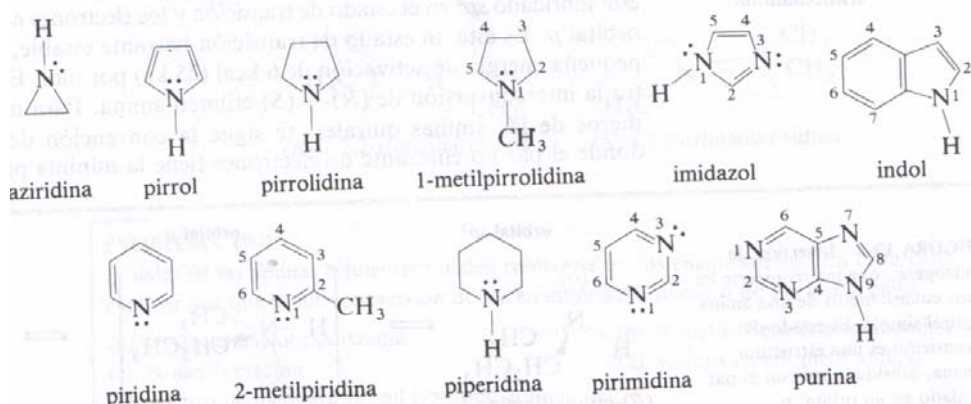
- LA NOMENCLATURA IUPAC PARA LAS AMINAS ES SEMEJANTE A LA DE LOS ALCOHOLES.
- EL NOMBRE DE LA RAÍZ LO DETERMINA LA CADENA CONTINUA MÁS LARGA DE ÁTOMOS DE CARBONO.
- LA TERMINACIÓN -O DEL NOMBRE DEL ALCANO SE CAMBIA POR -AMINA Y SE EMPLEA UN NÚMERO PARA INDICAR LA POSICIÓN DEL GRUPO AMINO EN LA CADENA.
- A LOS SUSTITUYENTES A LO LARGO DE LA CADENA DE CARBONOS SE LE ASIGNAN NÚMEROS PARA ESPECIFICAR SUS UBICACIONES Y SE USA EL PREFIJO *N*- PARA CADA SUSTITUYENTE EN EL ÁTOMO DE NITRÓGENO.



- A LAS AMINAS AROMÁTICAS Y HETEROCÍCLICAS SE LES CONOCE POR LO GENERAL POR SUS NOMBRES HISTÓRICOS. POR EJEMPLO A LA FENILAMINA SE LE LLAMA ANILINA.



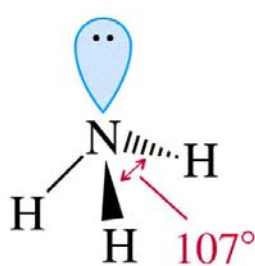
- A CONTINUACIÓN SE MUESTRAN LOS NOMBRES Y ESTRUCTURAS DE ALGUNOS HETEROCÍCLICOS COMUNES CON NITRÓGENO Y SUS DERIVADOS. POR LO GENERAL SE ASIGNA LA POSICIÓN 1 AL HETEROÁTOMO.



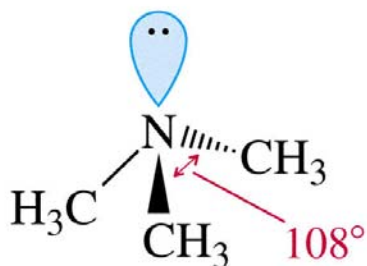
ESTRUCTURA DE LAS AMINAS.-

- EL AMONIACO TIENE FORMA TETRAÉDRICA LIGERAMENTE DISTORSIONADA, EN LA QUE EL PAR AISLADO DE ELECTRONES NO ENLAZANTES OCUPAN UNA DE LAS POSICIONES TETRAÉDRICA.
- ESTA GEOMETRIA SE EXPLICA EN BASE A LA HIBRIDIZACIÓN SP³ DEL ÁTOMO DE NITRÓGENO, EN DONDE EL PAR AISLADO COMPRIME LOS ÁNGULOS DE ENLACE H-N-H DESDE EL ÁNGULO IDEAL DEL ENLACE SP³ QUE ES 109,5°, HASTA 107°.
- ESTA COMPRESIÓN NO ES TAN GRANDE EN LA TRIMETILAMINA, DONDE LOS GRUPOS METILO VOLUMINOSOS ABREN LIGERAMENTE AL ÁNGULO COMO SE MUESTRA AL COMPARAR LA ESTRUCTURA DEL AMONIACO CON LA DE LA TRIMETIL AMINA.

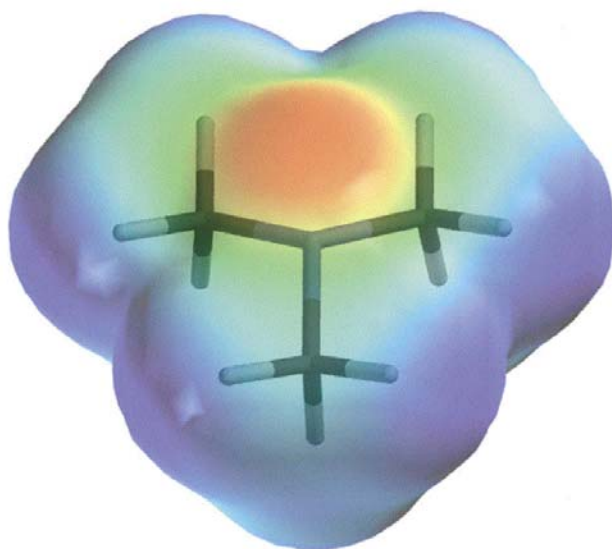
➔ Palabras Claves: AMONIACO, DISTORSIÓN, TETRAHEDRAL, TRIMETILAMINA.



ammonia



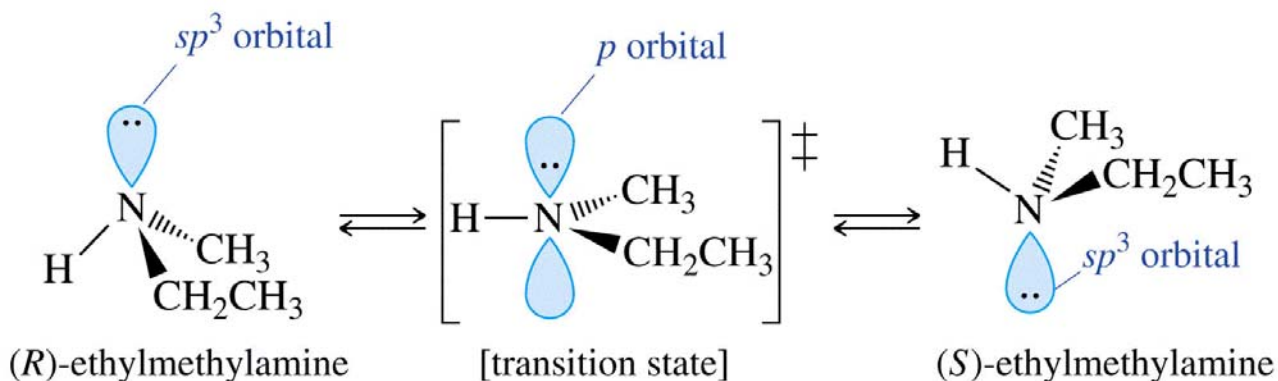
trimethylamine



electrostatic potential map of trimethylamine

INTERCONVERSION DE AMINAS QUIRALES.-

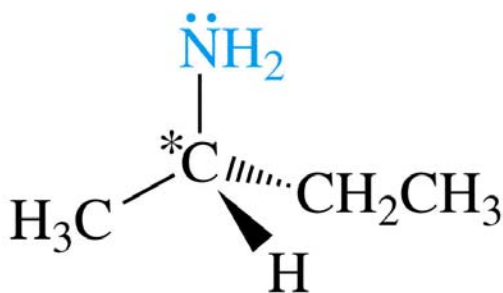
- UNA AMINA TETRAÉDRICA CON TRES SUSTITUYENTES DISTINTOS Y UN PAR AISLADO NO SE PUEDE SOBREPONER A SU IMAGEN ESPECULAR.
 - SE PODRÍA ESPERAR RESOLVER ESA AMINA EN DOS ENANTIÓMEROS.
 - SIN EMBARGO EN LA MAYOR PARTE DE LOS CASOS NO ES POSIBLE LA RESOLUCIÓN POR LOS DOS ENANTIÓMEROS SE INTERCONVIERTEN ENTRE SI MUY RÁPIDAMENTE.
 - LA INTERCONVERSIÓN SE LLEVA A CABO POR INVERSIÓN DEL NITRÓGENO EN LA CUAL EL PAR AISLADO SE MUEVE DE UNA CARA DE LA MOLÉCULA A LA OTRA.
 - EL ESTADO DE TRANSICIÓN ES PLANAR, DONDE EL NITRÓGENO ESTÁ HIBRIDIZADO SP² Y LOS ELECTRONES NO ENLAZANTES OCUPAN UN ORBITAL P.
- ➔ **Palabras Claves: INVERSIÓN, ENANTIÓMEROS, INTERCONVERSIÓN.**



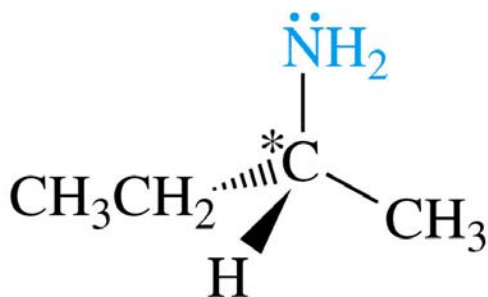
- AUNQUE LA MAYOR PARTE DE LAS AMINAS SENCILLAS NO SE PUEDEN RESOLVER EN SUS ENANTIÓMEROS SI SE PUEDEN RESOLVER ALGUNOS TIPOS DE AMINAS QUIRALES:
 - AMINAS CUYA QUIRALIDAD SE ORIGINA EN LA PRESENCIA DE ÁTOMOS DE CARBONO QUIRALES.
 - LAS SALES DE AMONIO CUATERNARIO CON ÁTOMOS DE NITRÓGENO QUIRALES.
 - AMINAS QUE NO PUEDEN TENER EL ESTADO HÍBRIDO SP² DE TRANSICIÓN PARA LA INVERSIÓN DEL NITRÓGENO.

AMINAS CON CARBONES QUIRALES.-

- LAS AMINAS CUYA QUIRALIDAD SE ORIGINA EN LA PRESENCIA DE ÁTOMOS DE CARBONOS QUIRALES.
 - LA INVERSIÓN DEL NITRÓGENO NO ES IMPORTANTE DEBIDO A QUE NO AFECTA EL CARBONO QUIRAL.
- ➔ Palabras Claves: CARBONO QUIRAL.



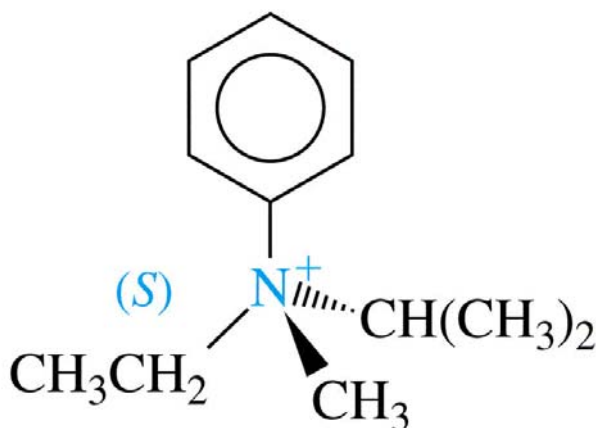
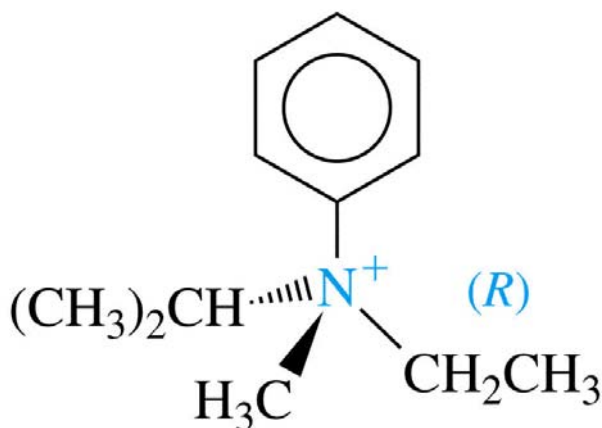
(S)-2-butanamine



(R)-2-butanamine

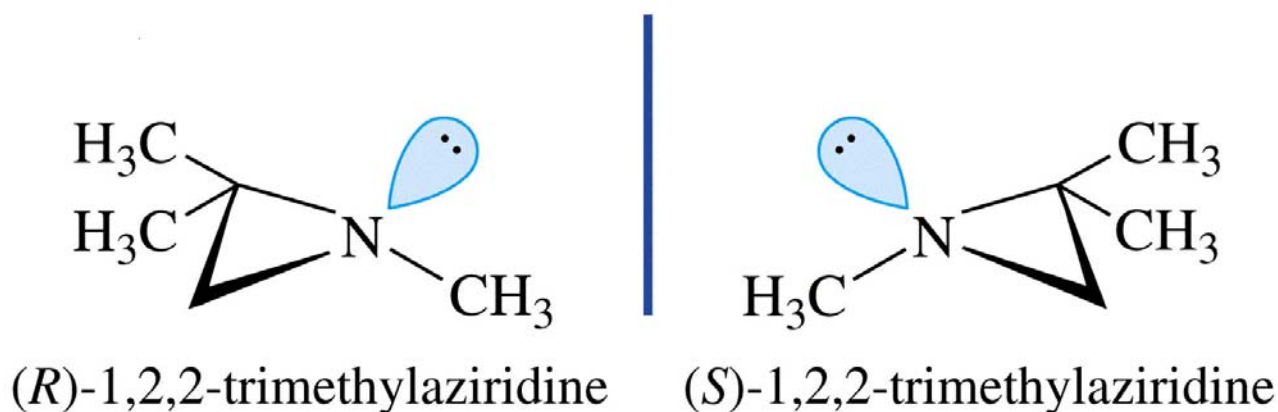
SALES DE AMONIO CUATERNARIOS CON ÁTOMOS DE NITRÓGENO QUIRALES.-

- LA INVERSIÓN DE CONFIGURACIÓN NO ES POSIBLE DEBIDO A QUE NO HAY PAR DE ELECTRONES SOLITARIOS QUE SUFRAN LA INVERSIÓN DEL NITRÓGENO.
 - EL NITRÓGENO DEBE TENER 4 GRUPOS DIFERENTES ALREDEDOR DE ESTE ÁTOMO PARA SER QUIRAL.
- ➔ Palabras Claves: SALES DE AMONIO CUATERNARIAS, NITRÓGENO QUIRAL.



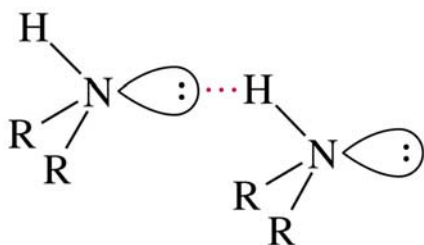
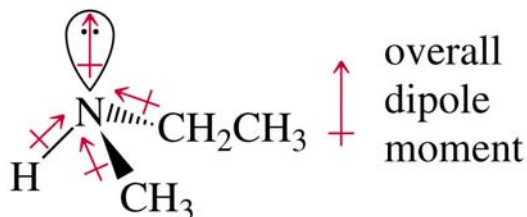
AMINAS QUE NO PUEDEN TENER EL ESTADO DE TRANSICIÓN HIBRIDIZADO SP² PARA LA INVERSIÓN.-

- POR EJEMPLO, SI EL ÁTOMO DE NITRÓGENO ESTÁ EN UN ANILLO PEQUEÑO, NO PUEDE ALCANZAR LOS ÁNGULOS DE ENLACE DE 120° QUE FACILITAN LA INVERSIÓN.
 - UN COMPUESTO DE ESTE TIPO TIENE ENRGÍAS DE ACTIVACIÓN MAYOR PARA LA INVERSIÓN Y SE PUEDEN RESOLVER SUS ENANTIÓMEROS.
 - POR EJEMPLO, LAS AZIRIDINAS QUIRALES SE PUEDEN RESOLVER EN SUS ENANTIÓMEROS.
- Palabras Claves: INVERSIÓN, ESTADO DE TRANSICIÓN, QUIRAL.

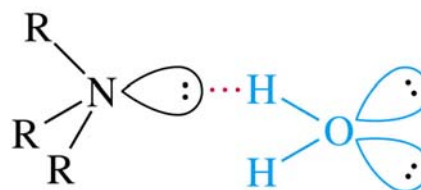


PROPIEDADES FISICAS DE LAS AMINAS.-

- LA AMINAS SON COMPUESTOS MUY POLARES DEBIDO AL MOMENTO DIPOLAR DEL PAR AISLADO DE ELECTRONES SE SUMA A LOS MOMENTOS DIPOLARES DE LOS ENLACE C-N Y H-N. QUE LES PERMITEN FORMAR PUENTES DE HIDRÓGENO.
 - EL ENLACE DE HIDRÓGENO N-H ES MÁS DÉBIL QUE EL ENLACE DE HIDRÓGENO O-H, POR LO TANTO LAS AMINAS TENDRÁ MENORES PUNTOS DE EBULLICIÓN QUE LOS ALCOHOLES DE PESO MOLECULAR SIMILAR.
 - LAS AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS TIENEN ENLACES N-H QUE LES PERMITEN FORMAR PUENTES DE HIDRÓGENOS.
 - LAS AMINAS TERCIARIAS PURAS, COMO NO TIENEN ENLACES N-H NO PUEDEN ACEPTAR PUENTES DE HIDRÓGENOS CON MOLÉCULAS QUE TENGAN ENLACES O-H ó N-H.
 - LAS AMINAS TERCIARIAS SIN PUENTES DE HIDRÓGENO, TIENEN PUNTOS DE EBULLICIÓN MÁS BAJOS QUE LAS AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS DE PESOS MOLECULARES SEMEJANTES.
- ➔ **Palabras Claves: ENLACE DE HIDRÓGENO, MOMENTO DIPOLAR.**



1° or 2° amine:
hydrogen bond donor
and acceptor



3° amine:
hydrogen bond
acceptor only

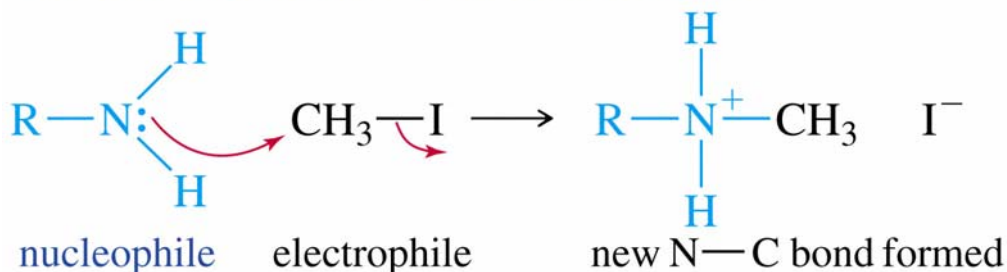
Comparación de los puntos de ebullición de un éter, un alcohol y aminas con pesos moleculares semejantes

Compuesto	Tipo	Peso molecular	P. eb. (°C)
(CH ₃) ₃ N:	amina terciaria	59	3
CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₃	éter	60	8
CH ₃ -NH-CH ₂ -CH ₃	amina secundaria	59	37
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -NH ₂	amina primaria	59	48
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -OH	alcohol	60	97

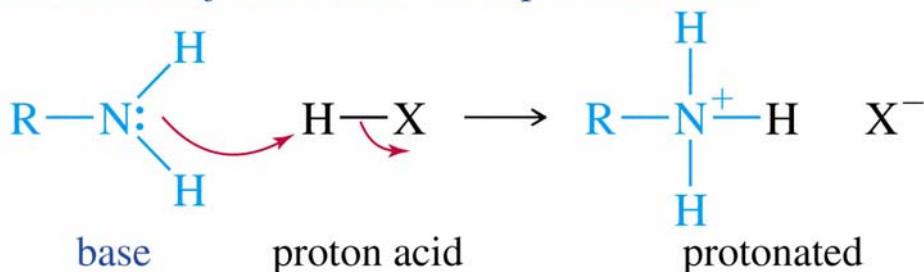
REACTIVIDAD DE LAS AMINAS.-

- UNA AMINA ES UN NUCLEÓFILO (UNA BASE LEWIS) DEBIDO A QUE SU PAR DE ELECTRONES AISLADOS NO ENLAZANTES PUEDE ATACAR A UN ELECTRÓFILO.
 - UNA AMINA TAMBIÉN PUEDE ACTUAR COMO UNA BASE BRONSTED-LOWRY PUES PUEDE ACEPTAR UN PROTÓN DE UN ÁCIDO.
 - CUANDO UNA AMINA ACTUA COMO UN NUCLEÓFILO, SE FORMA UN ENLACE N-C.
 - CUANDO ACTUA COMO BASE, SE FORMA UN ENLACE N-H.
- ➔ **Palabras Claves: NUCLEÓFILO, ELECTRÓFILO, BASE LEWIS.**

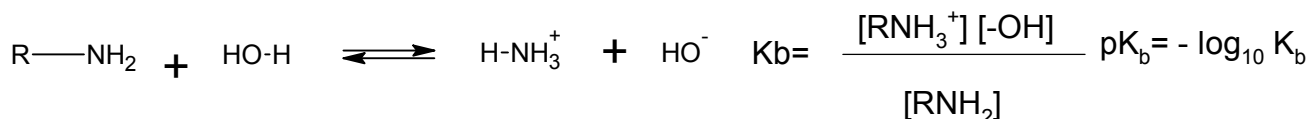
Reaction of an amine as a nucleophile



Reaction of an amine as a proton base



- COMO LAS AMINAS SON BASES FUERTES, SUS SOLUCIONES ACUOSAS SON BÁSICAS.
- UNA AMINA PUEDE SUSTRAR UN PROTÓN DEL AGUA, PRODUCIENDO UN IÓN AMONIO Y UN IÓN HIDROXILO.



VALORES DE pK_b PARA AMINAS REPRESENTATIVAS*

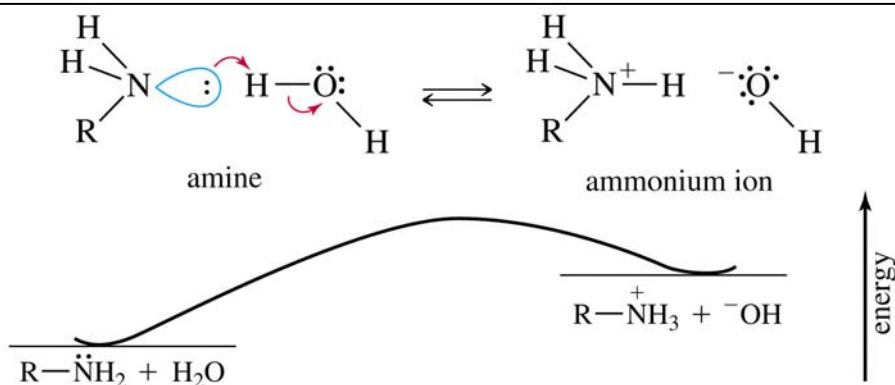
Amina	K_b	pK_b	pK_a de R_3NH^+	Amina	K_b	pK_b	pK_a de R_3NH^+
amoniaco	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74	9,26				
	<i>Alquilaminas primarias</i>				<i>Ariaminas</i>		
metilamina	$4,3 \times 10^{-4}$	3,36	10,64	anilina	$4,0 \times 10^{-10}$	9,40	4,60
etilamina	$4,4 \times 10^{-4}$	3,36	10,64	N-metilamina	$6,1 \times 10^{-10}$	9,21	4,79
n-propilamina	$4,7 \times 10^{-4}$	3,32	10,68	N,N-dimetilamina	$11,6 \times 10^{-10}$	8,94	5,06
isopropilamina	$4,0 \times 10^{-4}$	3,40	10,60	p-toluidina	$1,2 \times 10^{-9}$	8,92	5,08
n-butilamina	$4,8 \times 10^{-4}$	3,32	10,68	p-fluoroanilina	$4,4 \times 10^{-10}$	9,36	4,64
ciclohexilamina	$4,7 \times 10^{-4}$	3,33	10,67	p-cloroanilina	1×10^{-10}	10,00	4,00
bencilamina	$2,0 \times 10^{-5}$	4,67	9,33	p-bromoanilina	7×10^{-11}	10,15	3,85
	<i>Aminas secundarias</i>				<i>Aminas heterocíclicas</i>		
dimetilamina	$5,3 \times 10^{-4}$	3,28	10,72	pirrol	1×10^{-15}	~15	~1
diethylamina	$9,8 \times 10^{-4}$	3,01	10,99	pirrolidina	$1,9 \times 10^{-3}$	2,73	11,27
di-n-propilamina	$10,0 \times 10^{-4}$	3,00	11,00	imidazol	$8,9 \times 10^{-8}$	7,05	6,95
	<i>Aminas terciarias</i>						
trimetilamina	$5,5 \times 10^{-5}$	4,26	9,74	piridina	$1,8 \times 10^{-9}$	8,75	5,25
triethylamina	$5,7 \times 10^{-4}$	3,24	10,76	piperidina	$1,3 \times 10^{-3}$	2,88	11,12
tri-n-propilamina	$4,3 \times 10^{-4}$	3,35	10,65				

* Las bases más fuertes tienen menores valores de pK_b .

COMPUESTOS NITROGENADOS, AMINAS, CONTINUACIÓN.-

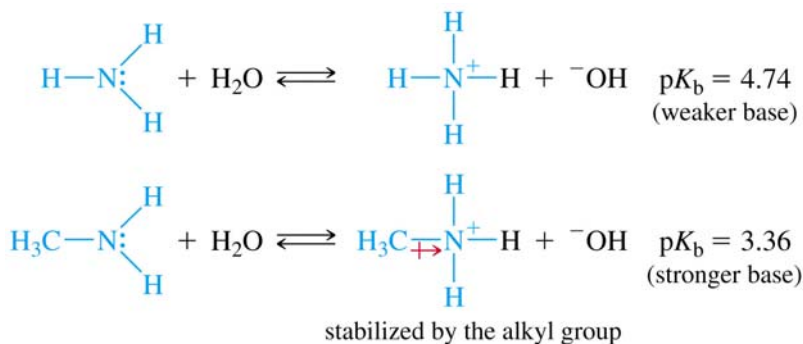
DIAGRAMA DE ENERGÍA POTENCIAL DE LA DISOCIACIÓN BÁSICA DE UNA AMINA

- EN LA FIGURA DADA A CONTINUACIÓN SE MUESTRA EL DIAGRAMA DE ENERGÍA POTENCIAL DE LA REACCIÓN DE DISOCIACIÓN BÁSICA DE UNA AMINA EN AGUA.
 - LOS GRUPOS ALQUÍLICOS ESTABILIZAN EL IÓN AMONIO, HACIENDO LA AMINA UNA BASE MÁS FUERTE.
 - AMINAS PRIMARIAS, SECUNDARIAS Y TERCIARIAS SIN EMBARGO MUESTRA BASICIDADES SIMILARES DEBIDO AL EFECTO DE LA SOLVATACIÓN.
- ➔ **Palabras Claves: IÓN AMONIO, EFECTO DE LA SOLVATACIÓN.**



SUSTITUCIÓN POR GRUPOS ALQUILO.

- LOS GRUPOS ALQUILO SON DONADORES DE ELECTRONES HACIA LOS CATIONES Y LA METILAMINA TIENE UN GRUPO METILO PARA AYUDAR A ESTABILIZAR LA CARGA POSITIVA EN EL NITRÓGENO.
- ESTA ESTABILIZACIÓN BAJA LA ENERGÍA POTENCIAL DEL CATION METILAMONIO, HACIENDO A LA METILAMINA UNA BASE MÁS FUERTE QUE EL AMONIO.



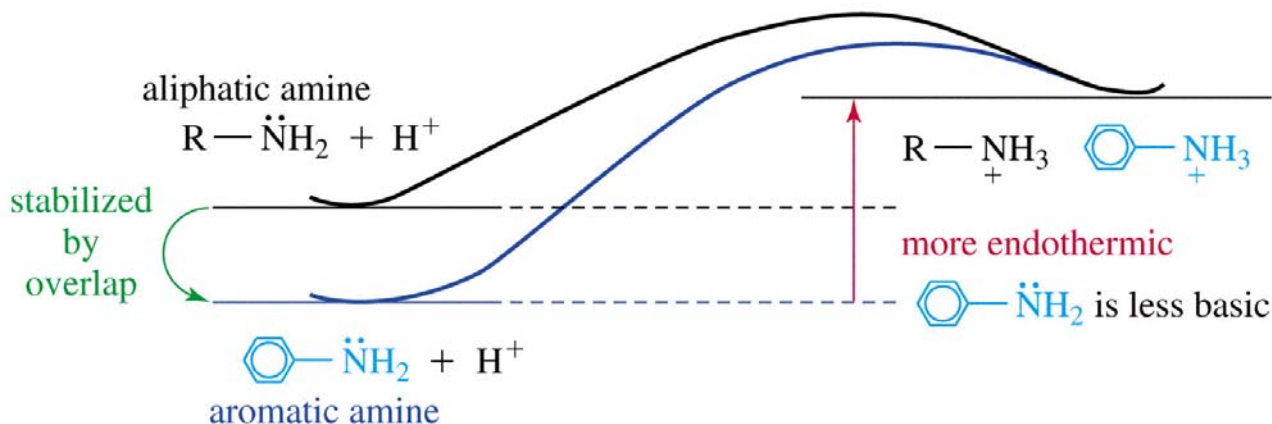
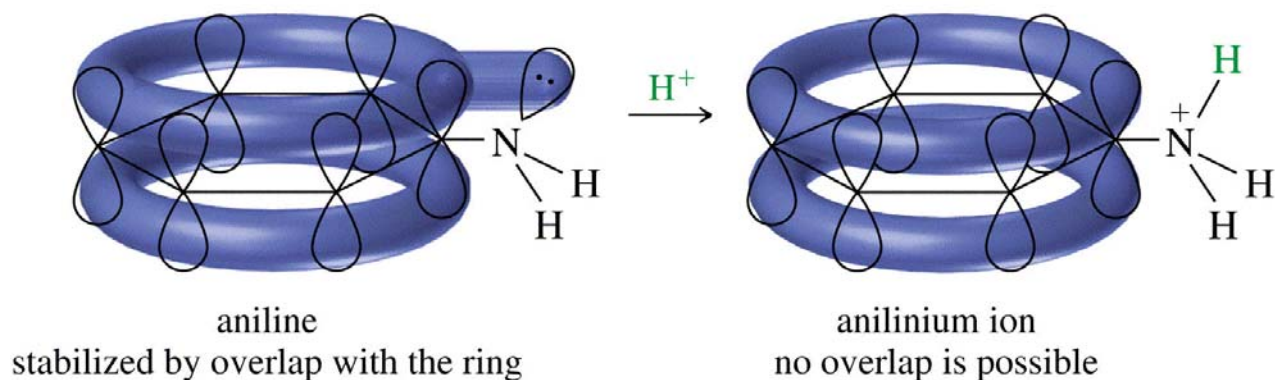
- LAS ALQUILAMINAS SIMPLES SON BASES MÁS FUERTES QUE EL AMONIO. SE PUEDE ESPERAR QUE LAS AMINAS SECUNDARIAS SEAN BASES MÁS FUERTES QUE LAS PRIMARIAS Y QUE LAS TERCIARIAS A SU VEZ SEAN LAS BASES MÁS FUERTES. LA SITUACIÓN REAL ES MÁS COMPLEJA DEBIDO A LA SOLVATACIÓN.

● LAS AMINAS AROMÁTICAS (LA ANILINA Y SUS DERIVADOS) SON BASES MUCHOS MÁS DÉBILES QUE LAS AMINAS ALIFÁTICAS SENCILLAS.

ESTABILIZACIÓN DE LA ANILINA.

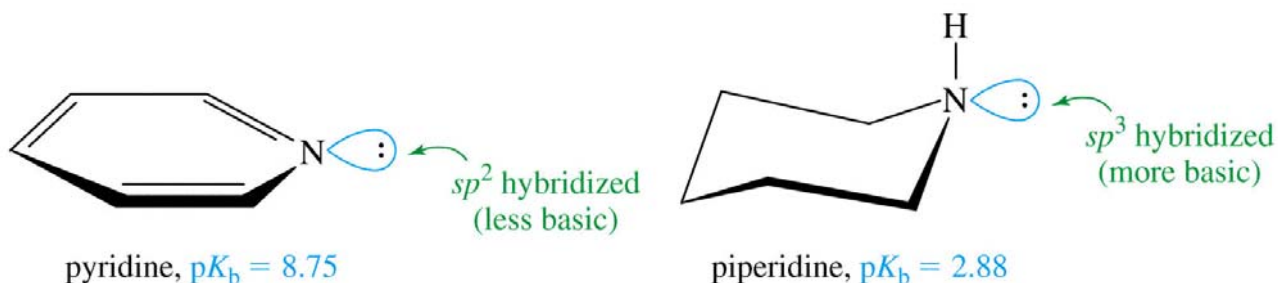
- LA ANILINA ESTA ESTABILIZADA POR EL SOBRELAPAMIENTO DEL PAR DE ELECTRONES CON EL ANILLO AROMÁTICO.
- ESTE SOBRELAPAMIENTO NO ES POSIBLE EN EL IÓN ANILINIO.
- EL NITRÓGENO DE LA ANILINA TIENE LOS ELECTRONES NO ENLAZANTES PARALELOS A LOS ORBITALES P DEL ANILLO QUE FAVORECE EL SOBRELAPAMIENTO.
- EL IÓN ANILINIO NO TIENE ESTA ESTABILIZACIÓN ASÍ QUE SU FORMACIÓN NO ESTA FAVORECIDA.

➔ Palabras Claves: ANILINA, SOBRELAPAMIENTO, IÓN ANILINIO.



EFFECTOS DE LA HIBRIDIZACIÓN.

- EN LA PIRIDINA LOS ELECTRONES NO-ENLAZANTES OCUPAN UN ORBITAL sp^2 , CON MAYOR CARÁCTER S Y MENOS DISPONIBLES QUE AQUELLOS EN UN ORBITAL sp^3 DE UNA AMINA ALIFÁTICA.
 - LOS ELECTRONES NO ENLAZANTES DE LA PIRIDINA SON MENOS DISPONIBLES PARA FORMAR UN ENLACE CON UN PROTÓN.
 - LA PIRIDINA ES MENOS BÁSICA QUE LAS AMINAS ALIFÁTICAS, PERO ES MÁS BÁSICA QUE EL PIRROL DEBIDO A QUE LA PIRIDINA NO PIERDE SU AROMATICIDAD CON LA PROTONACIÓN.
- ➔ **Palabras Claves:** PIRIDINA, AMINAS ALIFÁTICAS, PIRROL.

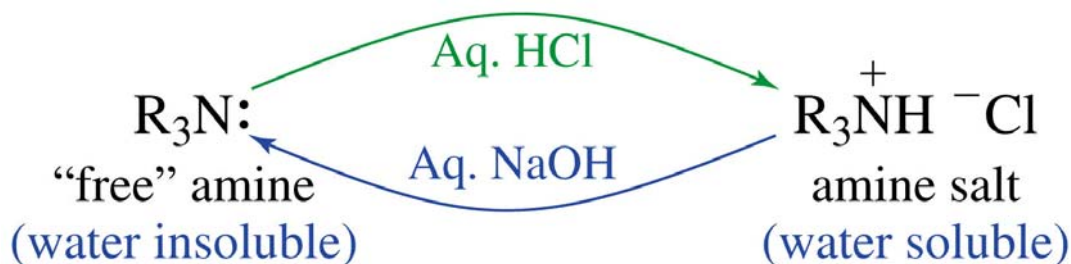


● EL EFECTO DEL MAYOR CARÁCTER S SOBRE LA BASICIDAD ES AÚN MÁS PRONUNCIADO EN LOS NITRÍLOS, CON HIBRIDACIÓN sp .

● POR EJEMPLO, EL ACETONITRILO TIENE UN pK_b DE 24.

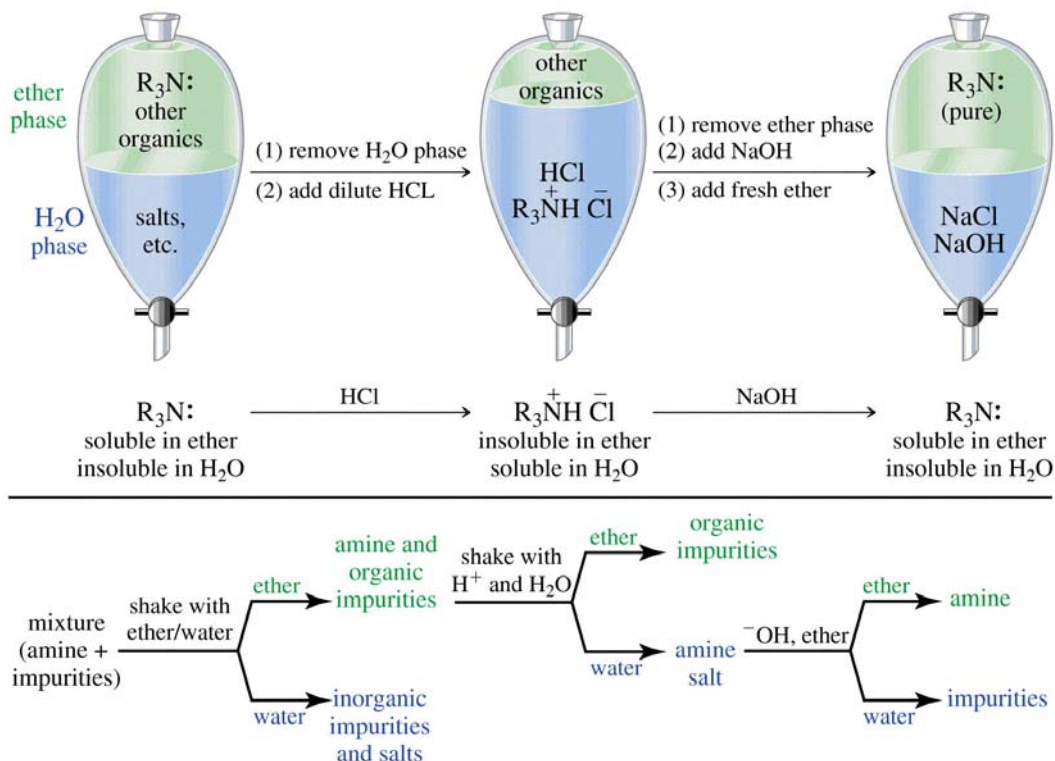
SOLUBILIDAD DE LAS AMINAS

- MUCHAS DE LAS AMINAS QUE TIENEN MÁS DE SEIS CARBONOS SON RELATIVAMENTE INSOLUBLE EN AGUA.
- EN ÁCIDO ACUOSO DISLUIDO, LAS AMINAS FORMAN LA SAL DE AMONIO CORRESPONDIENTE Y POR LO TANTO SE DISUELVEN EN ESTAS CONDICIONES.



- CUANDO LA SOLUCIÓN SE HACE ALCALINA, LA AMINA LIBRE SE REGENERA.
- LA FORMACIÓN DE UNA SAL SOLUBLE ES UNA CARACTERÍSTICA USADA COMO PRUEBA DE LA EXISTENCIA DE UN GRUPO FUNCIONAL AMINO EN UN COMPUESTO.
- SE PUEDE PURIFICAR UNA AMINA MEDIANTE PRECIPITACIÓN COMO SAL DE AMONIO O POR EXTRACCIÓN CON UN SOLVENTE ORGÁNICO.

➔ **Palabras Claves:** ALCALINO, AMINA LIBRE, PRECIPITACIÓN, EXTRACCIÓN, SAL DE AMONIO.



SÍNTESIS DE AMINAS

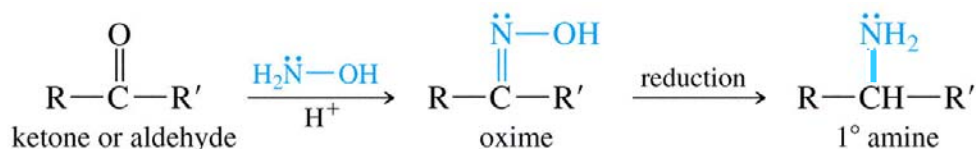
AMINACIÓN REDUCTIVA

- EL MÉTODO MÁS GENERAL DE SÍNTESIS DE AMINAS.
- IMPLICA LA REDUCCIÓN DE LA IMINA U OXIMA DE UNA CETONA O ALDEHIDO.
- EL PRODUCTO PUEDE SER UNA AMINA PRIMARIA, SECUNDARIA O TERCIARIA DEPENDIENDO DE SI LA AMINA QUE SE UTILIZO COMO MATERIA PRIMA TENIA CERO, UNO O DOS GRUPOS ALQUILOS.

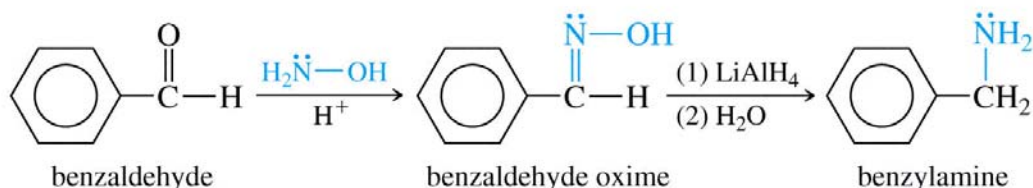
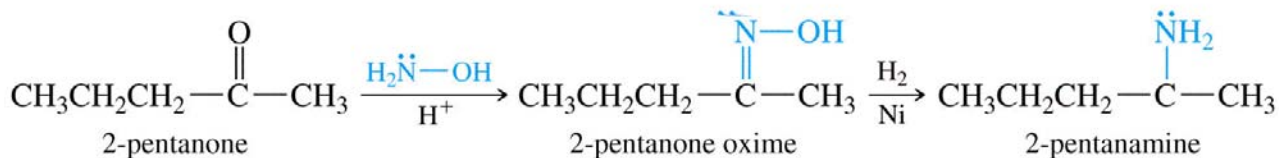
SÍNTESIS DE AMINAS PRIMARIAS POR AMINACIÓN REDUCTIVA

- AMINAS PRIMARIA PUEDE SER EL RESULTADO DE LA CONDENSACIÓN DE LA HIDROXILAMINA (CERO GRUPOS ALQUILOS) CON UNA CETONA O ALDEHIDO SEGUIDO POR LA REDUCCIÓN DE LA OXIMA.
- ESTA ES UNA REACCIÓN MUY CONVENIENTE DEBIDO A LA MAYORÍA DE LAS OXIMAS SON ESTABLES, FACILES DE AISLAR.
- SE PUEDE USAR LiAlH_4 O HIDROGENACIÓN CATALÍTICA O CON ZINC Y HCl PARA REDUCIR LA OXIMA.

➔ **Palabras Claves: HIDROXILAMINA, OXIMA**

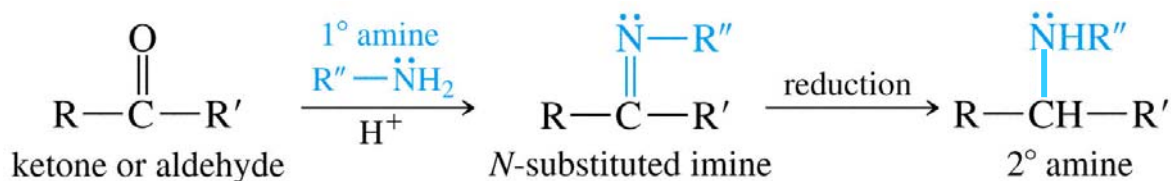


Examples

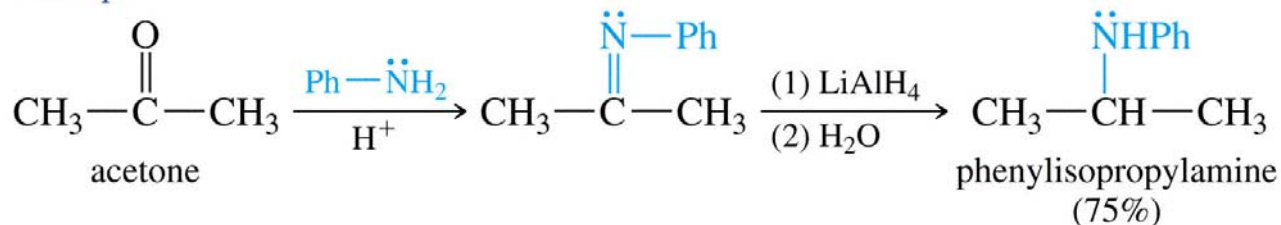


SINTESIS DE AMINAS SECUNDARIAS POR AMINACIÓN REDUCTIVA

- CONDENSACIÓN DE UNA CETONA O UN ALDEHIDO CON UNA AMINA PRIMARIA FORMA UNA IMINA N-SUSTITUIDA (UNA BASE SCHIFF).
- REDUCCIÓN DE LA IMINA N-SUSTITUIDA DA UNA AMINA SECUNDARIA.
- SE PUEDE USAR LiAlH_4 PARA REDUCIR LA IMINA.
- **PALABRAS CLAVES: IMINA.**

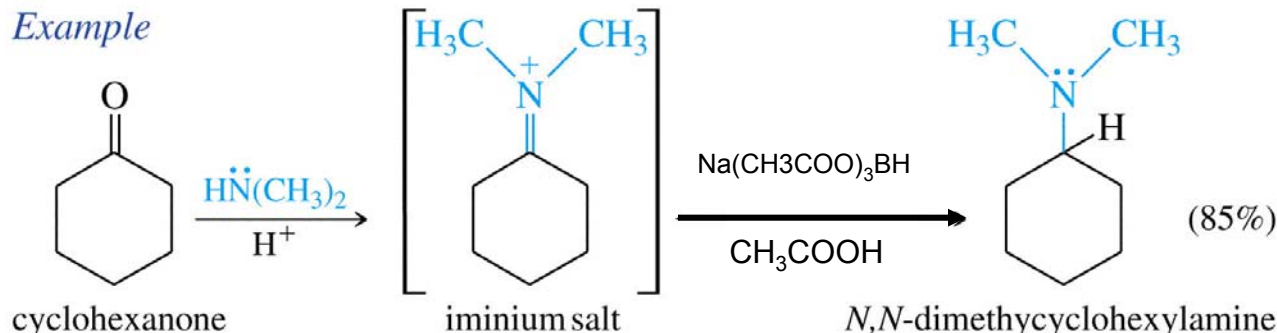


Example



SINTESIS DE AMINAS TERCIARIAS POR AMINACIÓN REDUCTIVA

- CONDENSACIÓN DE UNA CETONA O UN ALDEHIDO CON UNA AMINA SECUNDARIA DA UNA SAL DE IMINIO.
 - LAS SALES DE IMINIO SON FRECUENTEMENTE INESTABLES, POR LO QUE RARA VEZ SE AISLAN.
 - LA PRESENCIA DE UN AGENTE REDUCTOR EN LA MEZCLA DE REACCIÓN REDUCE LA SAL DE IMINIO A AMINA TERCIARIA PERO NO TIENE QUE REDUCIR LA CETONA O EL ALDEHIDO.
 - LA SAL DE IMINIO ESTA EN EQUILIBRIO CON LA CETONA O EL ALDEHIDO.
 - USO DE NaBH_3CN (CIANOBOROHIDRURO DE SODIO) ES EL MEJOR AGENTE REDUCTOR EN EL PRESENTE CASO DEBIDO A QUE ES SELECTIVO REDUCIENDO LA SAL DE IMINIO Y NO EL GRUPO CARBONILO.
 - MEJOR DE TRIACETOXIBOROHIDRURO DE SODIO, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{BH}$, YA QUE NO REDUCE EL GRUPO CARBONÍLO.
- ➔ **PALABRAS CLAVES: SAL DE IMINIO.**



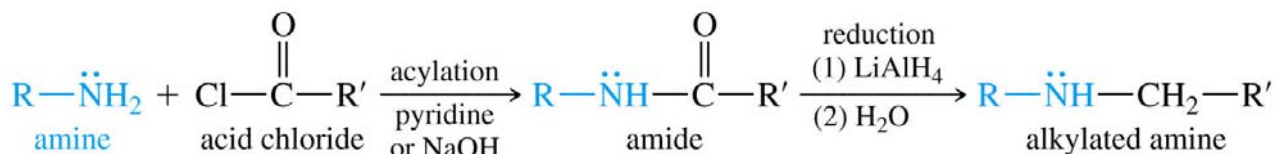
SÍNTESIS DE AMINAS, CONTINUACIÓN.

● LA SEGUNDA SINTESIS GENERAL DE LAS AMINAS ES POR ACILACIÓN-REDUCCIÓN.

SINTESIS DE AMINAS POR ACILACIÓN-REDUCCIÓN

- DE FORMA PARECIDA A COMO LA AMINACIÓN REDUCTIVA, LA ACILACIÓN-REDUCCIÓN AÑADE GRUPOS AL ÁTOMO DE NITRÓGENO DE LA AMINA MATERIAL DE PARTIDA.
- LA ACILACIÓN DE LA AMINA MATERIAL DE PARTIDA POR UN CLORURO DE ÁCIDO DA UNA AMIDA SIN TENDENCIA A CONTINUAR ACILÁNDOSE (SOBRE-ACILACIÓN).
- REDUCCIÓN DE LA AMIDA CON LiAlH_4 DA LA AMINA CORRESPONDIENTE.
- DEPENDIENDO DE LA AMINA USADA COMO MATERIAL DE PARTIDA SE PUEDE OBTENER COMO PRODUCTO UNA AMINA PRIMARIA, SECUNDARIA O TERCIARIA.
- EL USO DE AMONIACO DARA UNA AMINA PRIMARIA DESPUÉS DE LA ACILACIÓN-REDUCCIÓN.
- LA REACCIÓN DE UNA AMINA PRIMARIA PRODUCIRÁ UNA AMINA SECUNDARIA Y REACCIÓN DE UNA AMINA SECUNDARIA DARÁ COMO PRODUCTO UNA AMINA TERCIARIA DESPUÉS DE LA ACILACIÓN-REDUCCIÓN

➔ **Palabras Claves: AMINACIÓN, SOBRE-ACILACIÓN.**

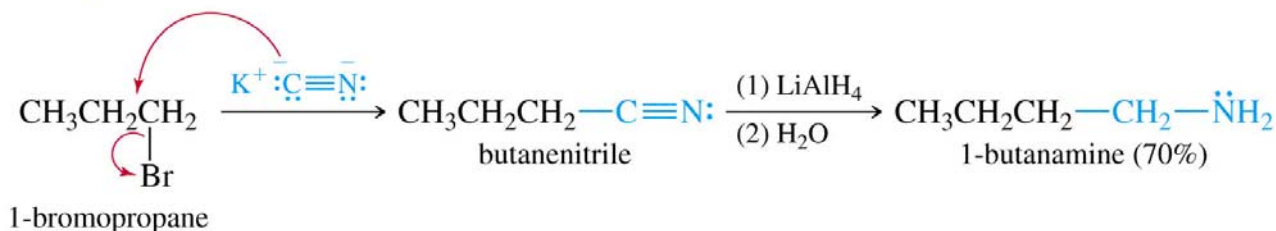
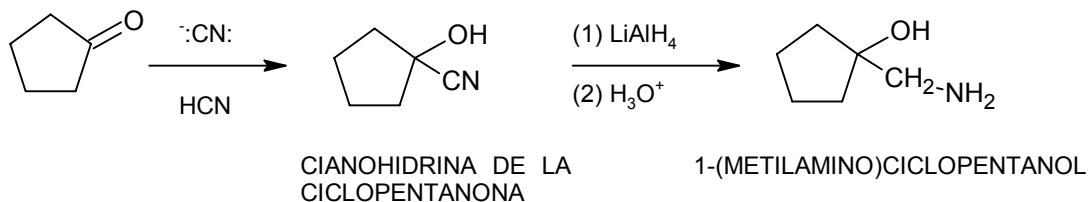


- ESTAS REACCIONES SON GENERALES AUNQUE TIENEN UNA RESTRICCIÓN EL GRUPO ALQUILO QUE SE AÑADE SIEMPRE ES PRIMARIO, PORQUE EL CARBONO UNIDO AL NITRÓGENO SE DERIVA DEL GRUPO CARBONILO DE LA AMIDA QUE SE REDUCE A GRUPO METILENO ($-\text{CH}_2-$).

SÍNTESIS DE AMINAS, CONTINUACIÓN.**SINTESIS DE AMINAS: REDUCCION DE NITRILOS.**

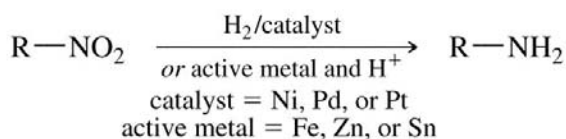
- EL IÓN CIANURO ES UN BUEN NUCLEÓFILO S_N2 , Y PODRÁ DESPLAZAR COMO GRUPOS SALIENTES LOS HALUROS O TOSILATOS DE LOS CORRESPONDIENTES ALQUILOS PRIMARIOS O SECUNDARIOS.
- EL PRODUCTO ES UN NITRILO, EL CUAL NO TIENE TENDENCIA A SEGUIR REACCIONANDO.
- LOS NITRILO SE PUEDEN REDUCIR A AMINAS PRIMARIAS MEDIANTE $LiAlH_4$ O HIDROGENACIÓN CATALÍTICA.
- ATAQUE DE IÓN CIANURO SOBRE UN COMPUESTO CARBONILO SEGUIDO POR REDUCCIÓN CONSTITUYE UN MÉTODO CONVENIENTE PARA SINTETIZAR β -HIDROXIAMINAS

➔ **Palabras Claves:** IÓN CIANURO, NITRILO.

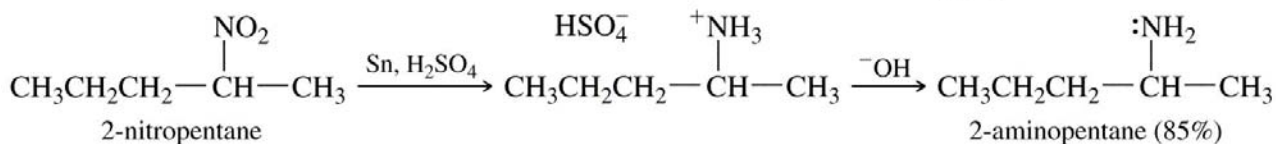
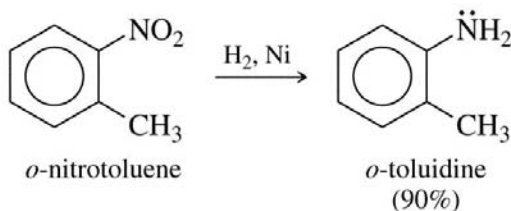
*Example*● EJEMPLO: SINTESIS DE β -HIDROXIAMINAS

SINTESIS DE AMINAS: POR REDUCCION DE NITROCOMPUESTOS.

- TANTO LOS NITROCOMPUESTOS ALIFÁTICOS COMO AROMÁTICOS PUEDEN SER FACILMENTE REDUCIDOS A GRUPOS AMINOS.
 - LOS MÉTODOS MÁS COMUNES SON HIDROGENACIÓN CATALÍTICA Y REDUCCIÓN ÁCIDA POR UN METAL ACTIVO.
 - ESTA REDUCCIÓN SE EMPLEA PRINCIPALMENTE EN LA SÍNTESIS DE ANILINAS SUSTITUIDAS.
- ➔ **Palabras Claves: NITROCOMPUESTOS, METAL ACTIVO.**



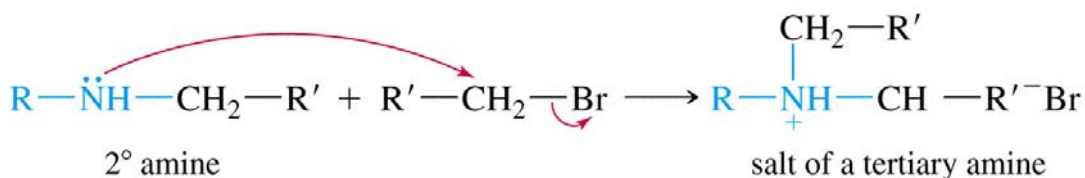
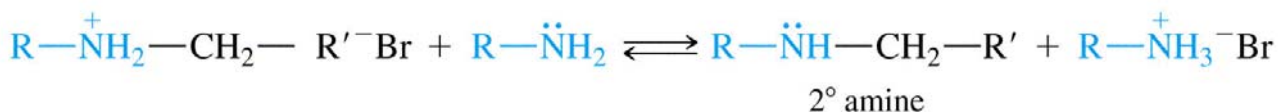
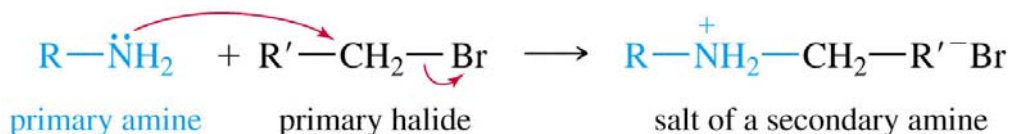
Examples



REACCIONES Y MECANISMOS DE LAS AMINAS.-

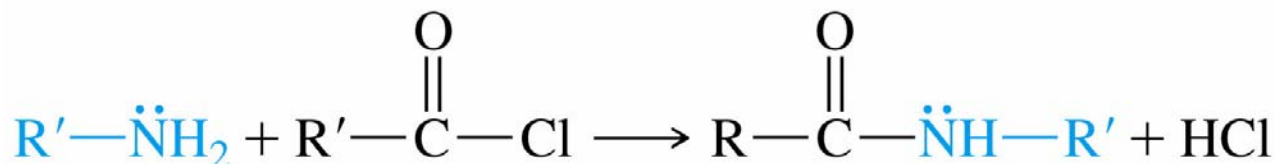
ALQUILACIÓN DE AMINAS POR HALUROS DE ALQUILOS.

- LAS AMINAS REACCIONAN CON HALUROS DE ALQUILOS PRIMARIOS PARA DAR HALUROS DE ALQUIL AMONIO.
- LA POLIALQUILACIÓN ES UN PROBLEMA CUANDO LA ALQUILACIÓN DE AMINAS SE HACE POR ESTE MÉTODO.
- ➔ PALABRAS CLAVES: HALURO DE AMONIO, POLIALQUILACIÓN.



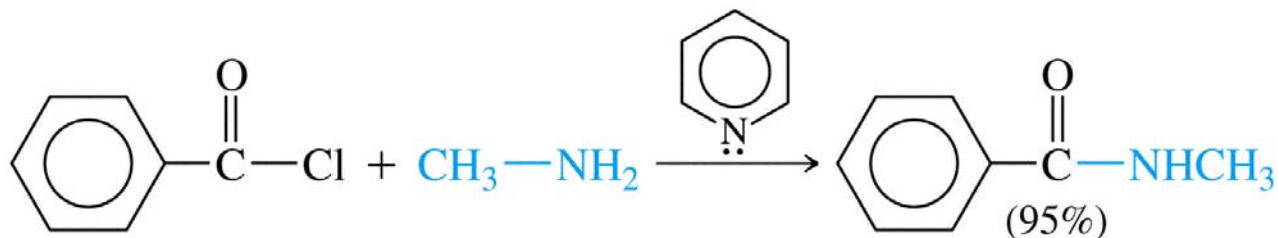
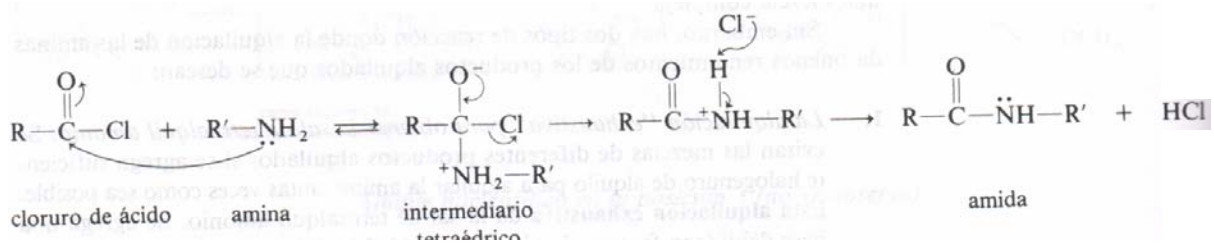
ACILACIÓN PARA FORMAR AMIDAS.-

- LAS AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS REACCIONAN CON HALUROS ÁCIDOS PARA FORMAR AMIDAS.
- EL NITRÓGENO DE LA AMINA ATACA EL CARBONO CARBONILO Y DESPLAZA AL CLORURO.
- ➔ **PALABRAS CLAVES: HALURO ÁCIDO, ACILACIÓN, AMIDA.**



MECANISMO DE ACILACIÓN DE AMINAS.-

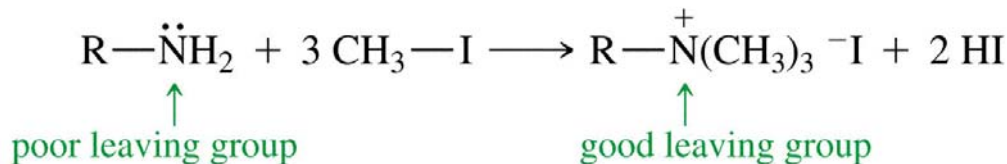
- EL CLORURO DE ÁCIDO ES MÁS REACTIVO QUE UNA CETONA O ALDEHIDO DEBIDO A QUE EL ÁTOMO DE CLORO (DADA SU MAYOR ELECTRONEGATIVIDAD) QUITA DENSIDAD ELECTRÓNICA DE CARBONO CARBONILO DEL CLORURO ÁCIDO HACIENDOLO MÁS ELECTRÓFILO.
- EL NITRÓGENO DE LA AMINA ATACA EL CARBONO CARBONILO FORMANDO UN INTERMEDIARIO TETRAHEDRAL.
- EL DESPLAZAMIENTO DEL CLORO Y DESPROTONACIÓN DA LADO AMIDA COMO PRODUCTO FINAL.
- ➔ **PALABRAS CLAVES: CLORURO ÁCIDO, INTERMEDIARIO TETRAHEDRAL, AMIDA.**



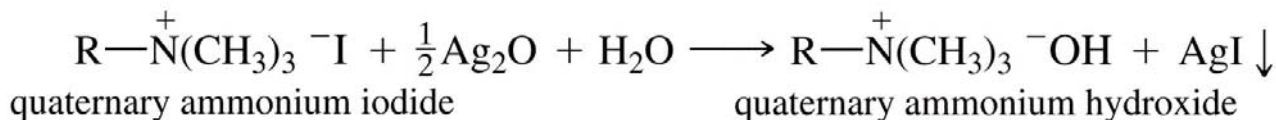
LAS AMINAS COMO GRUPO SALIENTE: ELIMINACIÓN DE HOFMANN.

- UN GRUPO AMINO PUEDE SER CONVERTIDO EN UN BUEN GRUPO SALIENTE POR ELIMINACIÓN EXHAUTIVA: CONVERSIÓN A UNA SAL CUATERNARIA DE AMONIO QUE PUEDA ELIMINARSE COMO AMINA.
 - LA METILACIÓN EXHAUTIVA ES USUALMENTE REALIZADA CON IODURO DE METILO.
 - DESPUÉS DE LA METILACIÓN EXHAUTIVA, LA SAL DE AMONIO ES TRATADA CON OXIDO DE PLATA Y AGUA PARA CONVERTIRLA AL HIDROXIDO.
 - MEDIANTE CALENTAMIENTO LA ELIMINACIÓN SE LLEVA A CABO PRODUCCIENDO UN ALQUENO.
 - CUANDO PUEDE FORMARSE MÁS DE UN ALQUENO, EL MENOS SUSTITUIDO SERÁ EL PRODUCTO MAYORITARIO (PRODUCTO DE HOFMANN).
- ➔ **PALABRAS CLAVES: ELIMINACIÓN EXHAUTIVA, OXIDO DE PLATA, PRODUCTO DE HOFMANN.**

Exhaustive methylation of an amine



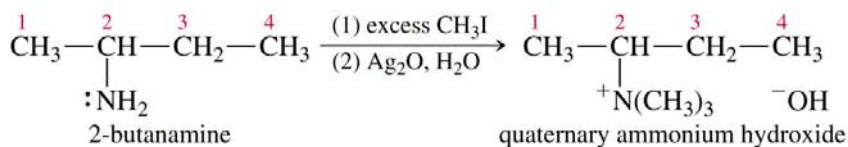
Conversion to the hydroxide salt



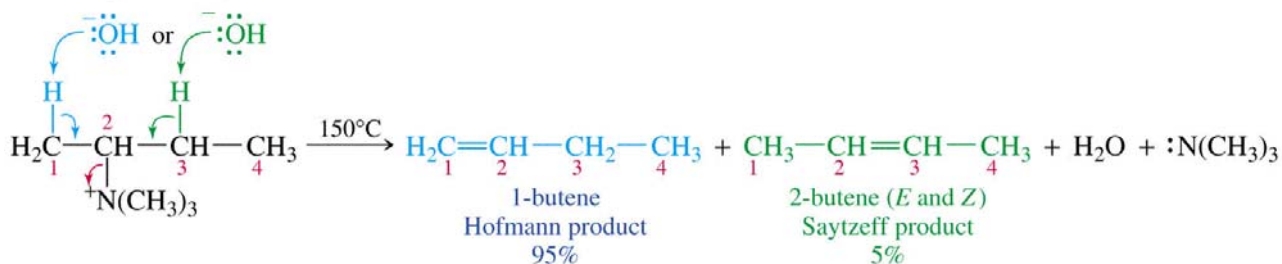
PRODUCTO HOFMANN.

- EN LA ELIMINACIÓN HOFFMANN, SIN EMBARGO EL PRODUCTO ES COMUNMENTE EL ALQUENO MENOS SUSTITUIDO.
- MUY FRECUENTEMENTE UNA ELIMINACIÓN DA EL PRODUCTO SAYTZEFF (EL ALQUENO MÁS SUSTITUIDO) O EL PRODUCTO HOFMANN (EL ALQUENO MENOS SUSTITUIDO).
- EN LA ELIMINACIÓN HOFMANN, EL IÓN HIDROXIDO SUSTRAE UN PROTON DEL CARBONO MENOS SUSTITUIDO.
- EL PRODUCTO ES EL ALQUENO MENOS SUSTITUIDO.
- ➔ **PALABRAS CLAVES: ELIMINACIÓN DE HOFMANN, PRODUCTO SAYTZEFF.**

Exhaustive methylation and conversion to the hydroxide salt



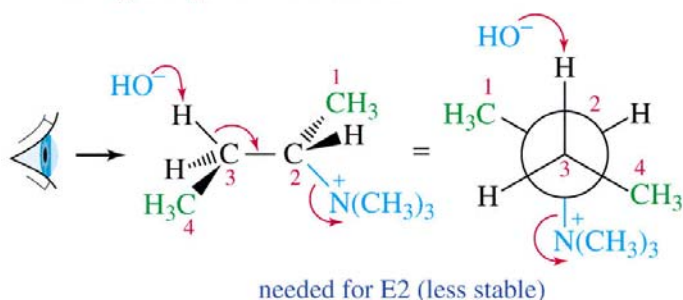
Heating and Hofmann elimination



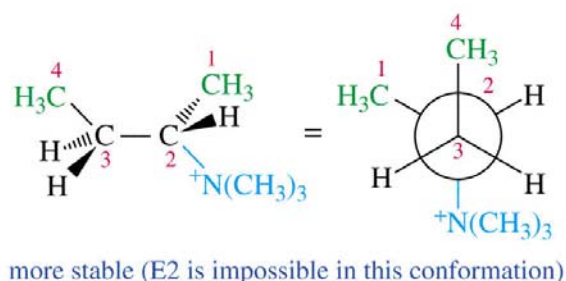
ELIMINACION HOFMANN DE LA 2-BUTANAMINA .

- EN LA FIGURA DADA SE MUESTRA LA ELIMINACIÓN HOFMANN DE LA 2-BUTANAMINA.
- EL CONFORMACIÓN MÁS ESTABLE HECHA A LO LARGO DEL ENLACE C2-C3 NO TIENE PROTÓN EN EL C-3 EN UNA RELACIÓN ANTI AL GRUPO SALIENTE.
- A LO LARGO DEL ENLACE C1-C2 SIN EMBARGO CUALQUIER CONFIGURACIÓN OBLICUA TIENE UNA RELACIÓN ANTI ENTRE EL PROTÓN Y EL GRUPO SALIENTE.
- **PALABRAS CLAVES:** ELIMINACIÓN DE HOFMANN, CONFORMACIÓN OBLICUA.

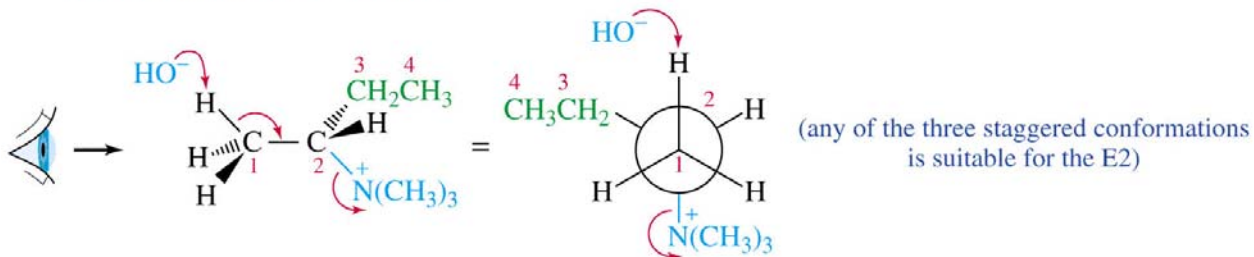
Looking along the C2—C3 bond



The most stable C2—C3 conformation

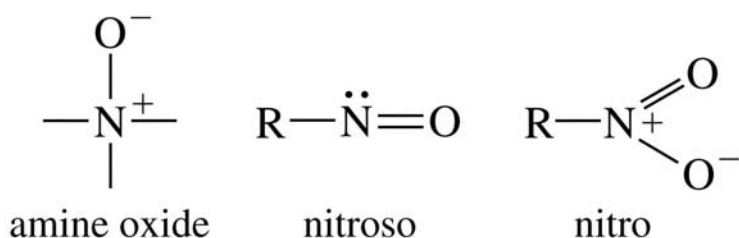
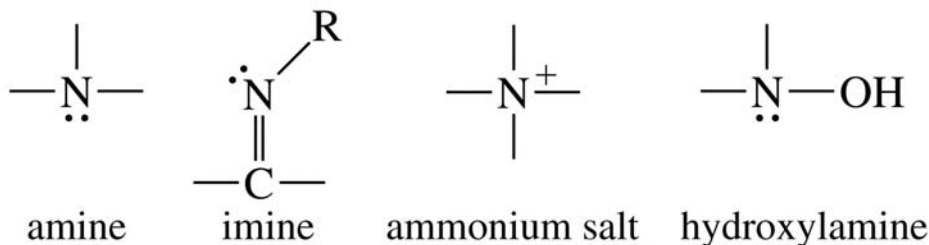


Looking along the C1—C2 bond



PRODUCTOS DE OXIDACIÓN DE UNA AMINA.-

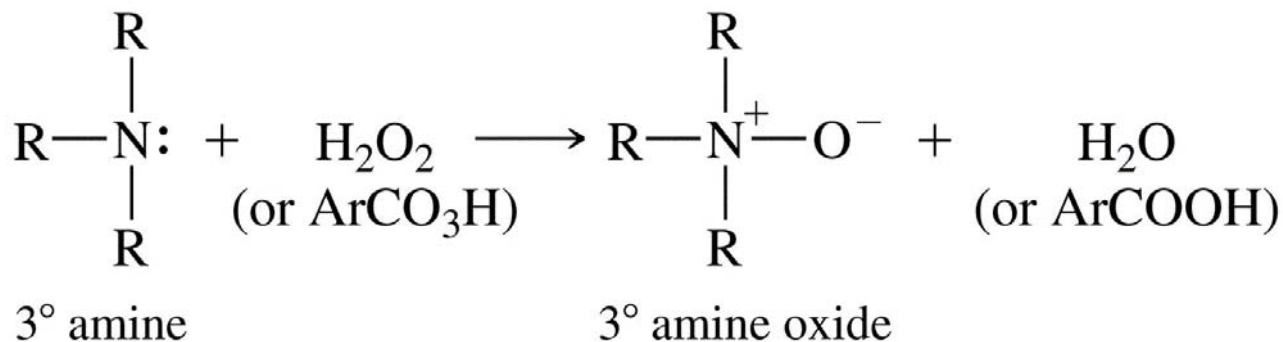
●ALGUNOS ESTADOS DE OXIDACIÓN DE AMINAS Y SUS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN



- LAS AMINAS PUEDE OXIDARSE FÁCILMENTE CON PEROXIDO DE HIDRÓGENO O MCPBA(ÁCIDO m-CLOROPEROXIBENZOICO).
- LAS AMINAS PUEDE TAMBIÉN OXIDARSE CON AIRE.
- ➔ **PALABRAS CLAVES: AMINA, IMINA, SAL DE AMONIO, HIDROXILAMINA, OXIDO DE AMINA, COMPUESTO NITRO.**

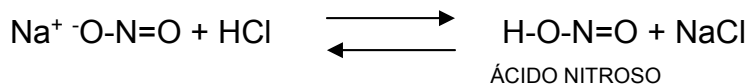
PREPARACIÓN DE OXIDOS DE AMINA.-

- LAS AMINAS TERCIARIAS PUEDE OXIDARSE A OXIDOS DE AMINAS USUALMENTE EN BUEN RENDIMIENTO.
- TANTO H₂O₂ O MCPBA PUEDE USARSE PARA ESTA OXIDACIÓN.
- LOS OXIDOS DE AMINA TIENE UNA CARGA POSITIVA SOBRE EL NITRÓGENO.
- ➔ **PALABRAS CLAVES: OXIDO DE AMINA, MCPBA.**

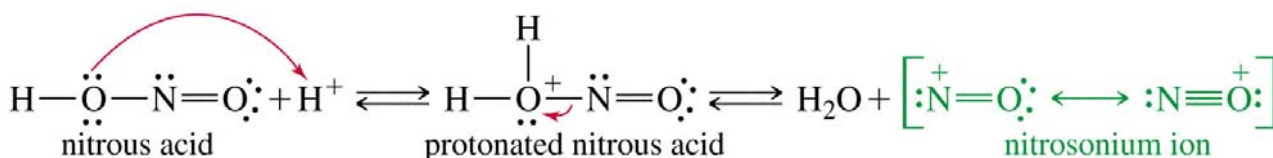


REACCIÓN DE LA AMINAS CON ÁCIDO NITROSO.-

- LAS REACCIONES DE AMINAS CON ÁCIDO NITROSO (H-O-N=O) SON ESPECIALMENTE ÚTILES.
- DADO QUE EL ÁCIDO NITROSO ES INESTABLE, SE GENERA IN SITU MEDIANTE NITRITO DE SODIO (NaNO₂) CON ÁCIDO CLORHÍDRICO DILUIDO Y EN FRÍO.



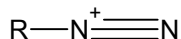
- EN SOLUCIÓN ÁCIDA, EL ÁCIDO NITROSO PUEDE PROTONARSE Y PERDER AGUA PARA DAR EL IÓN NITROSONIO, N=O⁺.
- EL IÓN NITROSONIO PARECE SER EL INTERMEDIARIO REACTIVO EN MUCHAS REACCIONES DE AMINAS CON ÁCIDO NITROSO.
- EL ION NITROSONIO ESTA ESTABILIZADO POR DOS ESTRUCTURAS DE RESONANCIA EN LAS CUALES LA CARGA POSITIVA ESTA COMPARTIDA POR AMBOS, NITRÓGENO Y OXIGENO.
- PALABRAS CLAVES: ÁCIDO NITROSO, ON NITROSONIO, OXIDO DE AMINA.



- CADA UNA DE LAS TRES CLASES DE AMINAS REACCIONA CON EL ION NITROSONIO DE UNA MANERA ESPECIAL

REACCION DE EL ION NITROSONIO CON AMINA PRIMARIAS: FORMACIÓN DE SALES DE DIAZONIO

➤LAS AMINAS PRIMARIAS REACCIONAN CON ÁCIDO NITROSO VIA EL ION NITROSONIO PARA DAR CATIONES DE DIAZONIO,

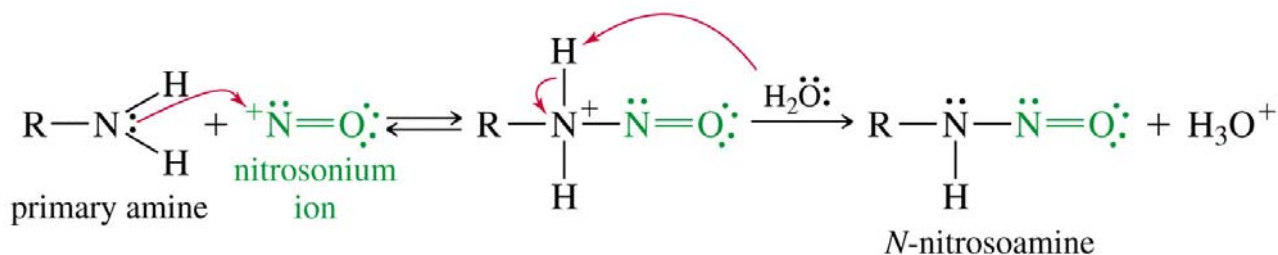


➤A ESTE PROCEDIMIENTO SE LE LLAMA DIAZOACIÓN (Wade) O DIAZOTACIÓN (MARCANO-CORTEZ) DE LA AMINA.

➤LA AMINA ATACAN AL ION NITROSONIO Y FORMAN UNA N-NITROSOAMINA.

➤TRANSFERENCIA DE UN PROTÓN, SEGUIDO POR LA PROTONACIÓN Y PERDIDA DE AGUA DA EL CATION DIAZONIO.

➔PALABRAS CLAVES: ION NITROSONIO, CATION DIAZONIO, DIAZOACIÓN, N-NITROSOAMINA.

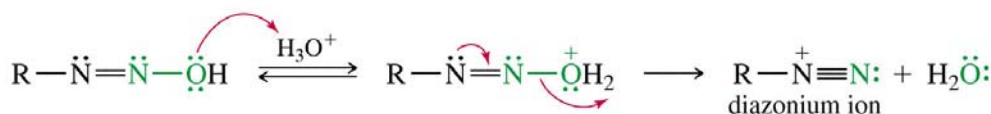
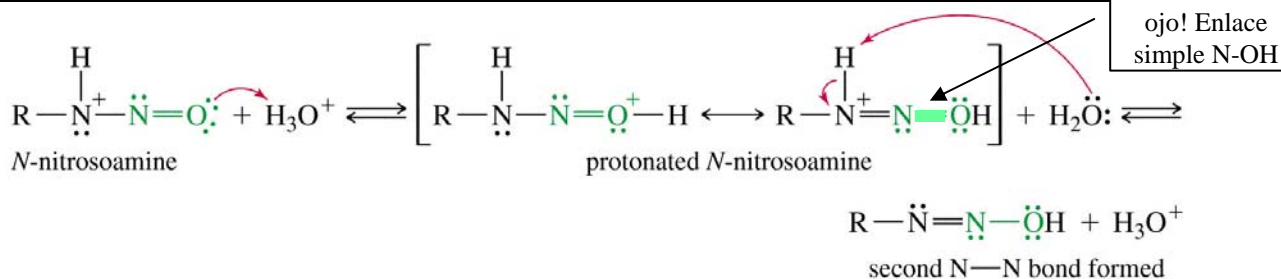


➤UN PROTÓN SE TRANSFIERE (TAUTOMERISMO) DESDE EL NITRÓGENO AL OXIGENO FORMANDO UN GRUPO HIDROXILO Y UN SEGUNDO ENLACE N-N.

➤LA PROTONACIÓN DEL GRUPO HIDROXILO, SEGUIDO POR PERDIDA DE AGUA DA EL CATION DIAZONIO.

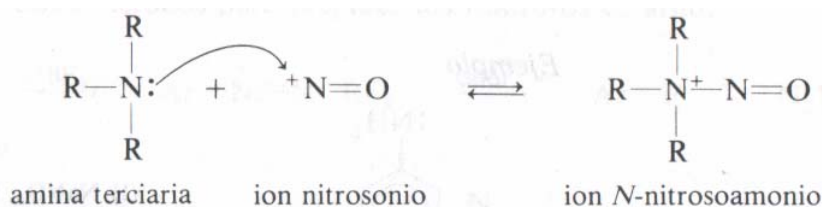
➤LA TRANSFERENCIA DEL PROTÓN SEGUIDO POR LA PROTONACIÓN Y PERDIDA DE AGUA DA EL CATION DIAZONIO.

➔PALABRAS CLAVES: ION NITROSONIO, CATION DIAZONIO, DIAZOACIÓN O DIAZOTACIÓN, N-NITROSOAMINA.



REACCIÓN DE EL ION NITROSONIO CON AMINAS TERCIARIAS.

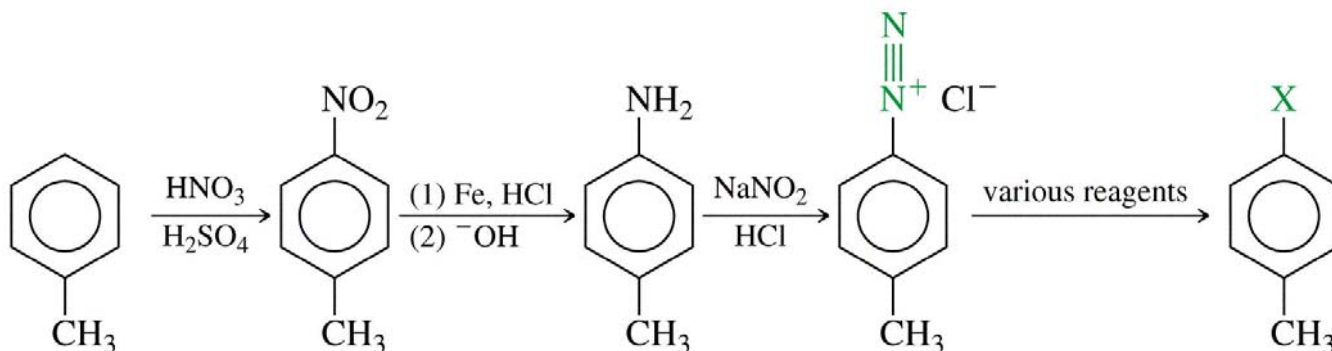
- LAS AMINAS TERCIARIAS REACCIONAN CON EL ION NITROSONIO FORMANDO SALES DE N-NITROSOAMONIO.
- COMO NO HAY PROTÓN N-H ÁCIDO EN LA SAL DE N-NITROSOAMONIO TERCIARIO, ES IMPOSIBLE LA PERDIDA DE UN PROTÓN PARA DAR LA N-NITROSOAMINA.
- SIMPLEMENTE SE PRESENTA UN EQUILIBRIO ENTRE LA AMINA Y LA SAL DE N-NITROSOAMONIO.



LA REACCIÓN MÁS ÚTIL DE LAS AMINAS CON ÁCIDO NITROSO ES LA REACCIÓN DE LAS ARILAMINAS PARA FORMAR SALES DE ARILDIAZONIO.

REACCIONES DE SALES ARILDIAZONIOS.

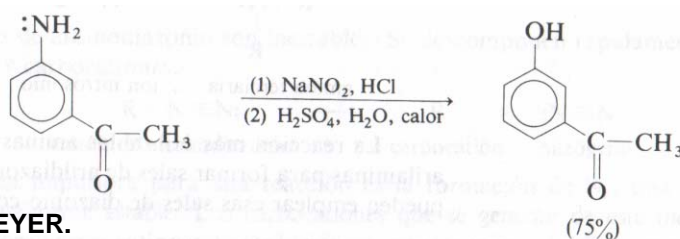
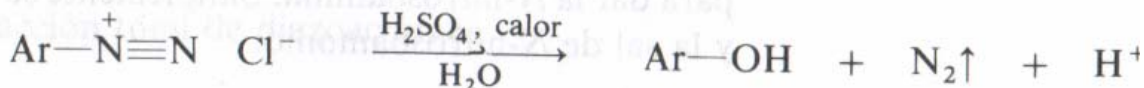
- LAS SALES ARILDIAZONIO SE FORMAN POR DIAZOTACIÓN DE UNA AMINA AROMÁTICA PRIMARIA.
 - LAS AMINAS PRIMARIAS SE OBTIENEN COMÚNMENTE POR NITRACIÓN DE UN ANILLO AROMÁTICO, SEGUIDO POR REDUCCIÓN DEL NITRO A GRUPO AMINO.
 - CON LA DIAZOTACIÓN SE TIENE UN PROCEDIMIENTO GENERAL PARA CONVERTIR UNA POSICIÓN AROMÁTICA ACTIVADA EN UNA AMPLIA VARIEDAD DE GRUPOS FUNCIONALES.
 - UNA VEZ FORMADO EL ION DIAZONIO PUEDE SER FÁCILMENTE REPLAZADO POR OTROS GRUPOS FUNCIONALES.
- PALABRAS CLAVES: SALES ARILDIAZONIO, ION DIAZONIO.



(X=H, OH, CN, HALÓGENOS)

REEMPLAZO DEL GRUPO DIAZONIO POR HIDRÓXIDO: HIDRÓLISIS

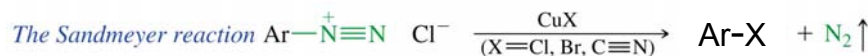
- LA HIDRÓLISIS SE EFECTÚA CUANDO UNA SOLUCIÓN DE SAL DE ARILDIAZONIO SE ACIDIFICA (GENERALMENTE CON H_2SO_4) Y SE CALIENTA.
- EL GRUPO HIDROXILO DEL AGUA REEMPLAZA AL N_2 , FORMANDO UN FENOL.
- ES UNA SINTESIS CONVENIENTE DE FENOLES EN EL LABORATORIO PORQUE NO NECESITA DE SUSTITUYENTES QUE ATRAIGAN ELECTRONES O DEL USO DE BASES Y NUCLEÓFILOS POTENTE COMO EN LA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA..



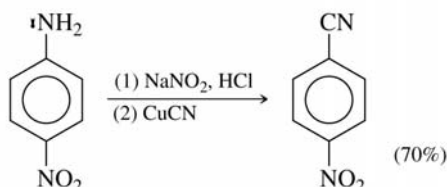
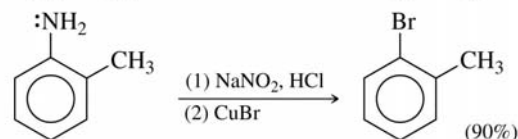
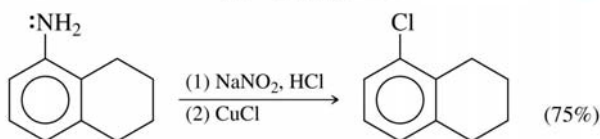
REACCIÓN DE SANDMEYER.

- LAS SALES DE COBRE(I) (SALES CUPROSAS) TIENEN ESPECIAL AFINIDAD POR LAS SALES DE DIAZONIO.
- CLORURO CUPROSO, BROMURO CUPROSO Y CIANURO CUPROSO REACCIONAN CON SALES DE ARILDIAZONIOS PARA DAR CLORURO, BROMURO O CIANURO DE ARILICO RESPECTIVAMENTE.
- LA REACCIÓN DE SANDMEYER (USANDO CIANURO CUPROSO) ES UNA VIA EXCELENTE DE UNIR UN ATÓMO DE CARBONO A UN ANILLO AROMÁTICO.

➔ PALABRAS CLAVES: SALES CUPROSAS, REACCIÓN DE SANDMEYER, SALES DE DIAZONIO.

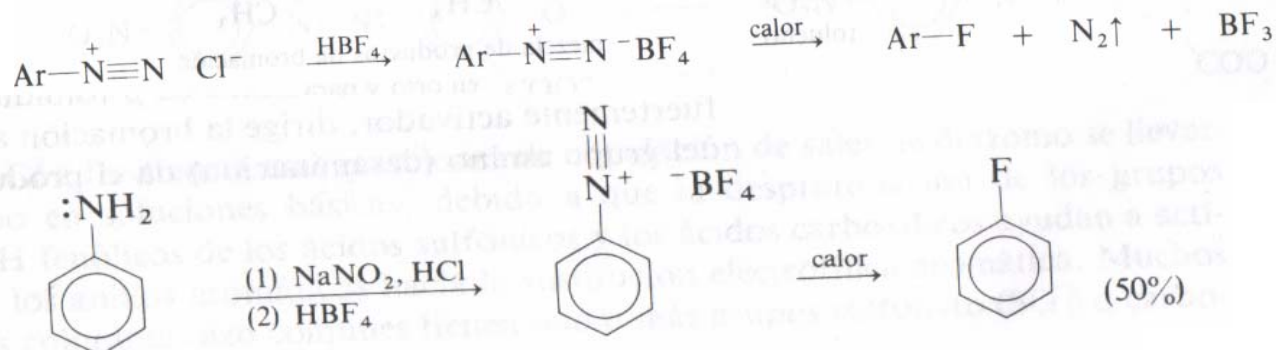


Examples

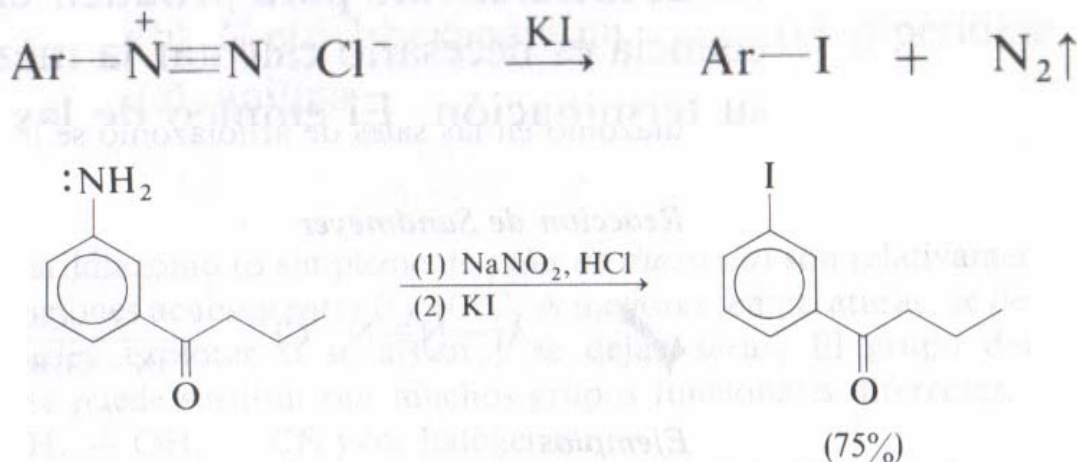


REEMPLAZO DEL GRUPO DIAZONIO POR FLUORURO Y IODURO

- CUANDO SE TRATA UNA SOLUCIÓN DE SAL DE DIAZONIO CON ÁCIDO FLUOROBÓRICO (HBF_4), LA SAL DE FLUROBORATO DE DIAZONIO PRECIPITA DE LA SOLUCIÓN.
- SI ESTA SAL PRECIPITADA SE FILTRA Y CALIENTA, SE DESCOMPONE PARA DAR EL FLUORURO DE ARILO.



- LOS IODUROS DE ARILO SE PREPARAN APARTIR DE LAS SALES DE ARILDIAZONIO TRATANDOLAS CON IODURO DE POTASIO.
- ES UNO DE LOS MEJORES MÉTODOS PARA LA SINTESIS DE LOS DERIVADOS DE IODOBENCENO.



REACCIONES DE COPULACIÓN, SALES DE DIAZONIO COMO ELECTRÓFILOS .

- LOS IONES DE ARENODIAZONIO ACTUAN COMO ELECTRÓFILOS DÉBILES EN SUSTTITUCIONES ELECTROFÍLICAS AROMÁTICAS.
 - EL PRODUCTO TIENE LA ESTRUCTURA Ar-N=N-Ar', CONTENIENDO LA UNIÓN AZO, -N=N-.
 - POR ESTA RAZÓN LOS PRODUCTOS SE LLAMAN COMPUESTOS AZO Y LA REACCIÓN COPULACIÓN DIAZO O DIAZO ACOPLAMIENTO.
 - LA REACCIÓN NECESITA UN ANILLO FUERTEMENTE ACTIVADO PARA REACCIONAR CON LAS SALES DE ARENODIAZONIOS.
- ➔ **PALABRAS CLAVES: UNIÓN AZO, ACOPLAMIENTO DIAZO.**



Example

