جامعه ذي قار
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الكيمياء العضوية – المرحلة الثالثة

العام الدراسي 2023- 2024

الامينات

Amines

أ.م. د عذراء حامد مكي

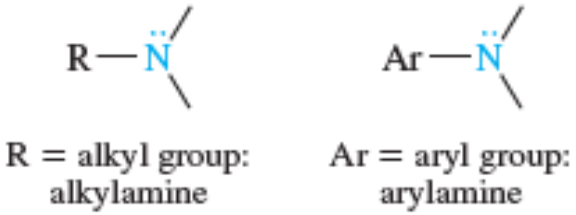
الأمينات

Amines

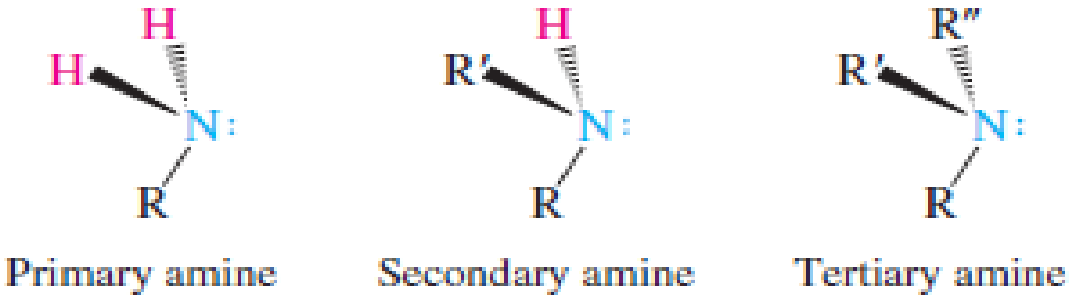
Alkyl amines : organic derivatives of ammonia. have their nitrogen attached to *sp*3-hybridized carbon.

Aryl amines : have their nitrogen attached to an *sp*2-hybridized carbon of a benzene or benzene-like ring.

مركبات عضوية مشتقة من الامونيا بإحلال مجموعة ألكيل أو أكثر محل الهيدروجين فيها. يكون فيها ذرة النتروجين مترابطة بذرة كاربون تهجينها SP^3 في الامينات الاليفاتية و SP^2 في الامينات الاروماتية

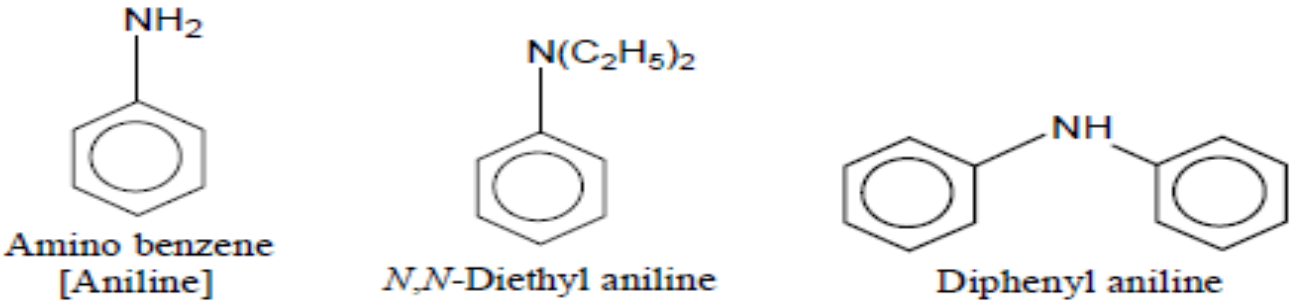


تصنف الأمينات على أساس أولية وثانوية وثالثية ، وذلك تبعا لعدد المجاميع (الكيلية أو اريلية) المتصلة لذرة النتروجين .



نلاحظ أن التصنيف في الأمينات تختلف عن طريقة تصنيف الكحولات وهاليدات الالكيل. حيث تعتمد الطريقة في تصنيف المركبات الأخيرة على عدد المجاميع المتصلة بذرة الكاربون الحاملة للهالوجين أو مجموعة الهيدرو كسيل فمثلا :

أصناف مختلفة من الأمينات وهي الأولية والثانوية والثالثية. والتي تتميز بوجود مجموعة - NH_2 أو مجموعة - NH ، وذرة النيتروجين الثالثية على التوالي .



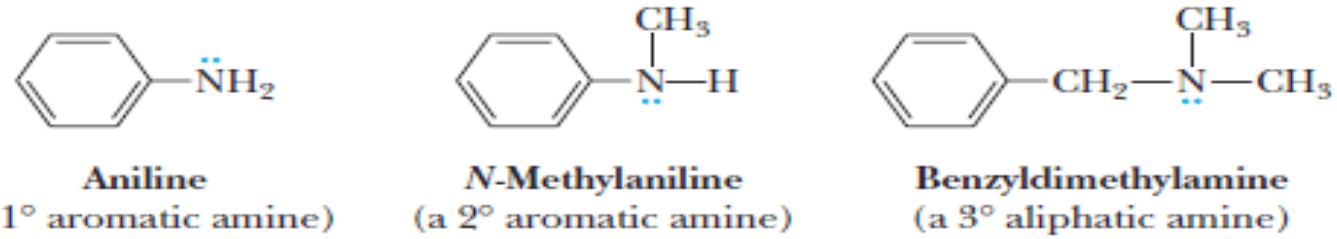
تسمية الأمينات

Nomenclature of Amines

قواعد تسمية الأمينات كما يلي:

(1) تسمى نظامياً عن طريق كتابة اسم المجموعة العضوية ثم تتبع بكلمة

amine



Aniline
(a 1° aromatic amine)

***N*-Methylaniline**
(a 2° aromatic amine)

Benzyldimethylamine
(a 3° aliphatic amine)

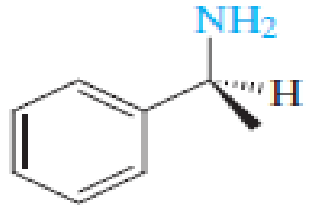
وتسمى الأمينات الأليفاتية البسيطة وذلك بتسمية المجموعة أو المجموعات المتصلة للنتروجين يعقبها كلمة أمين ، الأمينات الأكثر تعقيدا ، هذه المركبات التي فيها تتصل بذرة النتروجين مجاميع الكيلية أو أريلية غير متشابهة (أكثر من نوع واحدا) ، ذلك باختار أكبر مجموعة متصلة للنتروجين وعدها الإطار الأساسي ، بعدها تسمى المجاميع الالكيلية الأخرى على أساس N- الكيل كما يلي :

Amines are named in two main ways in the IUPAC system, either as alkylamines or as alkanamines. When primary amines are named as alkylamines, the ending -amine is added to the name of the alkyl group that bears the nitrogen. When named as alkanamines, the alkyl group is named as an alkane and the -e ending replaced by -amine.

Ethylamine
(ethanamine)

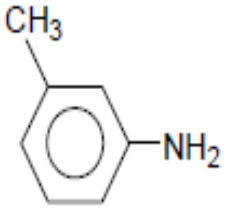
Cyclohexylamine
(cyclohexanamine)

1-Methylbutylamine
(2-pentanamine
or pentan-2-amine)

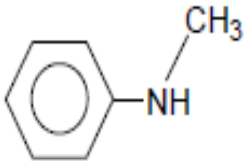


(*S*)-1-Phenylethylamine
[(*S*)-1-phenylethanamine]

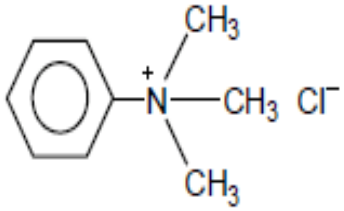
تسمى الأمينات الاروماتية - تلك الأمينات التي يتصل النتروجين فيها مباشرة بحلقة اروماتية - على أنها مشتقات لأبسط الأمينات الاروماتية والذي يسمى أنيلين . Aniline ويسمى امينو تولوين بصورة خاصة تولويدين . مثال على تسمية الأمينات الأروماتية كما يلي :



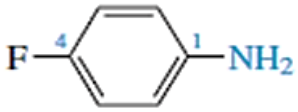
m-Toluidine



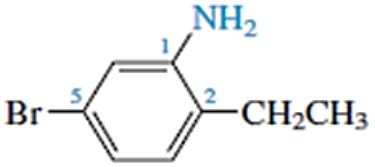
N-Methyl aniline
[*N*-Methyl benzene amine]



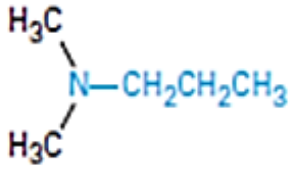
N,N,N-Trimethyl anilinium chloride



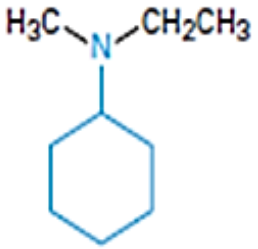
p-Fluoroaniline
or
4-Fluoroaniline



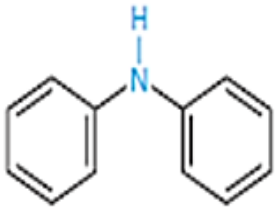
5-Bromo-2-ethylaniline



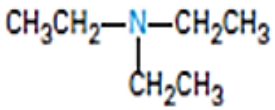
***N,N*-Dimethylpropylamine**



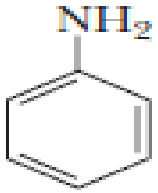
***N*-Ethyl-*N*-methylcyclohexylamine**



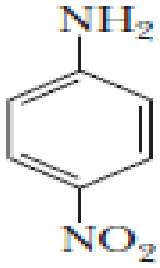
Diphenylamine



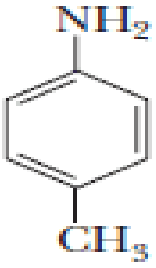
Triethylamine



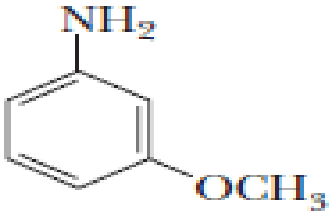
Aniline



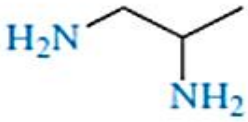
4-Nitroaniline
(*p*-Nitroaniline)



4-Methylaniline
(*p*-Toluidine)



3-Methoxyaniline
(*m*-Anisidine)

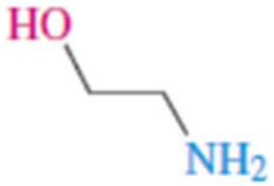


1,2-Propanediamine
or
Propane-1,2-diamine

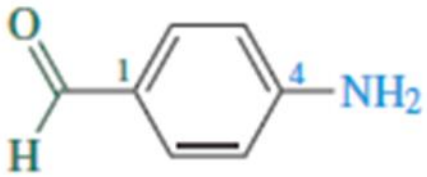
1,6-Hexanediamine
or
Hexane-1,6-diamine

1,4-Benzenediamine
or
Benzene-1,4-diamine

أما إذا وجدت مجموعة وظيفية لها تسمية تفضيلية على مجموعة الأمين في نفس المركب فأنه يستخدم المصطلح أمينو كدلالة على أنها مجموعة معوضه مثلاً



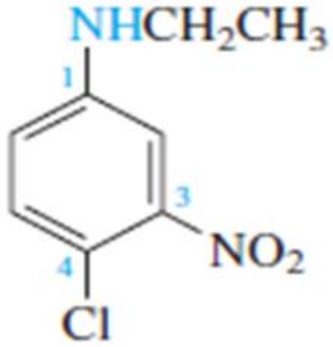
2-Aminoethanol



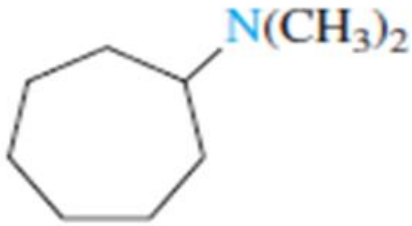
p-Aminobenzaldehyde
(4-Aminobenzenecarbaldehyde)

N-Methylethylamine

(a secondary amine)



4-Chloro-*N*-ethyl-3-nitroaniline
(a secondary amine)



N,N-Dimethylcyclo-heptylamine
(a tertiary amine)

Physical Properties .

which are more polar than alkanes but less polar than alcohols.

For similarly constituted compounds, alkylamines have boiling points higher than those of alkanes but lower than those of alcohols

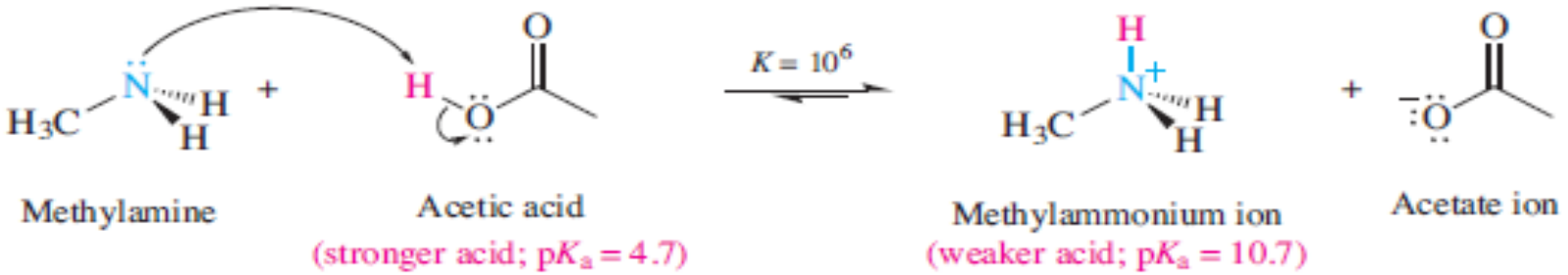
$CH_3CH_2CH_3$	$CH_3CH_2NH_2$	CH_3CH_2OH
Propane	Ethylamine	Ethanol
$\mu = 0$ D	$\mu = 1.2$ D	$\mu = 1.7$ D
bp −42°C	bp 17°C	bp 78°C

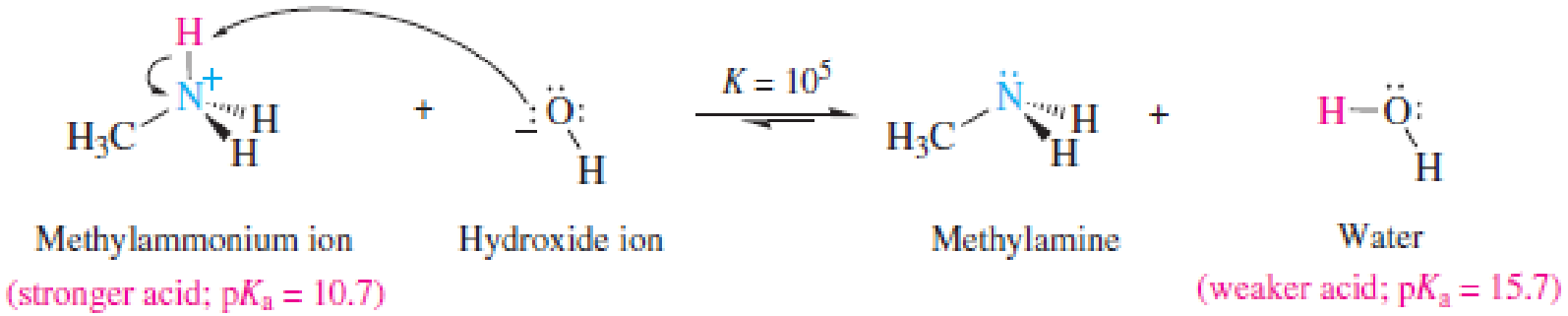
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	$CH_3CH_2NHCH_3$	$(CH_3)_3N$
Propylamine (primary amine)	*N*-Methylethylamine (secondary amine)	Trimethylamine (tertiary amine)
bp 50°C	bp 34°C	bp 3°C

The Basicity of Amines

قاعدية الأمينات

بسبب وجود زوجا من الإلكترونات غير الرابطة على ذرة النيتروجين ، فإن الأمينات تعتبر قاعدية و نيوكليوفيلية في نفس الوقت.





1. Alkylamines are slightly stronger bases than ammonia.

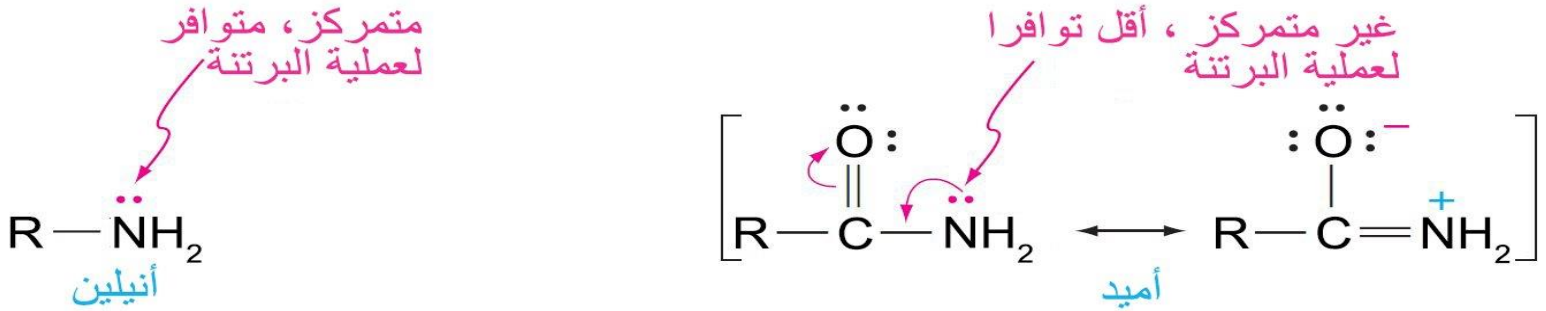
2. Alkylamines differ very little among themselves in basicity. Their basicities cover a range of less than 10 in equilibrium constant (1 p*K* unit).

3. Arylamines are about 1 million times (6 p*K* units) weaker bases than ammonia and alkylamines.

مقارنة بين قاعدية و حامضية الأمينات و الأميدات

Comparision of the Basicity and Acidity of Amines and Amides

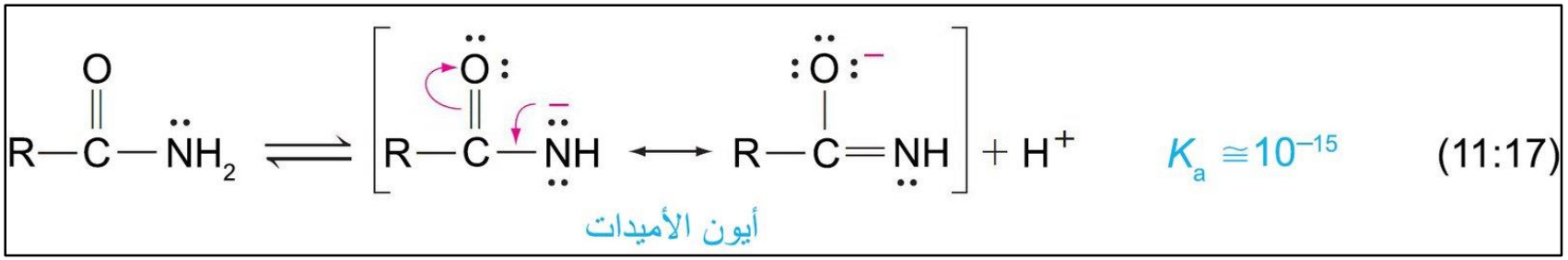
•المحاليل المائية للأمينات قاعدية بينما المحاليل المائية للأميدات في الأساسا متعادلة، لأن في الأمين يكون زوج الإلكترونات غير الرابطة على الأغلب متمركز فوق ذرة النيتروجين بينما في حالة الأميدات ينتقل زوج الإلكترونات غير الرابطة إلى ذرة الأكسجين في مجموعة الكربونيل.



•الامينات الأولية هي حموضا ضعيفة للغاية ، أضعف بكثير من الكحول. والسبب الرئيس لهذا الاختلاف هو أن كهروسالبية النيتروجين أقل بكثير من تلك للأكسجين وبالتالي لا يمكن استقرار الشحنة السالبة تقريبًا.

أما الأميدات فهي حموضا أقوى بكثير من الأمينات لأن الشحنة السالبة لأنيون الأميدات يمكن أن تتنقل عن طريق الرنين.

•يتكون أنيون الأميدات عن طريق إزالة بروتون (H^+ من نيتروجين الأميد) .



تفاعل الأمينات مع الحموض القوية؛ أملاح الأمين

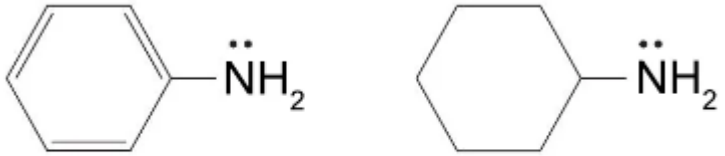
Reaction of Amines with Strong Acids; Amine salts

•تتفاعل الأمينات (ألكيلات الأمين) مع الحموض القوية و ينتج عن ذلك أملاح ألكيل الأمونيوم.

تستخدم هذا النوع من التفاعلات لفصل أو استخراج الأمينات من المواد المتعادلة أو الحامضية غير القابلة للذوبان في الماء. على سبيل المثال ، يمكن فصل خليط من الباراتوليدين و البارانيتروتوليدين ، حيث يمكن فصل الأمين عن مركب النيترو عير المختزل بواسطة المخطط التالي:

•ان المجموعات المانحة للإلكترونات تزيد من قاعدية الأمينات و المجموعات الجاذبة للإلكترونات تقلل من قاعديتها.

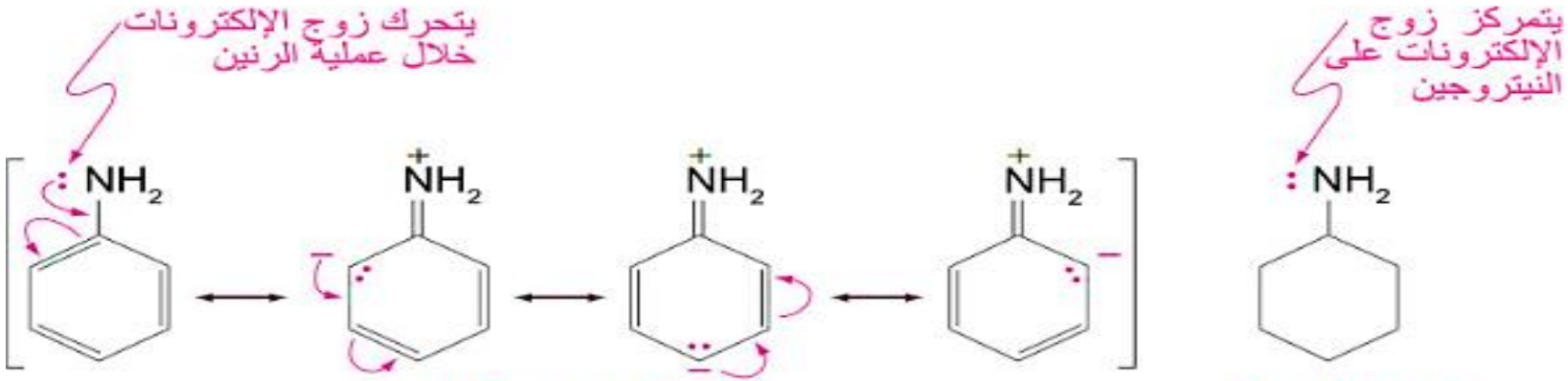
•الأمينات العطرية قواعد أضعف بكثير من الأمينات العطرية أو الأمونيا.



أنيلين
4.62

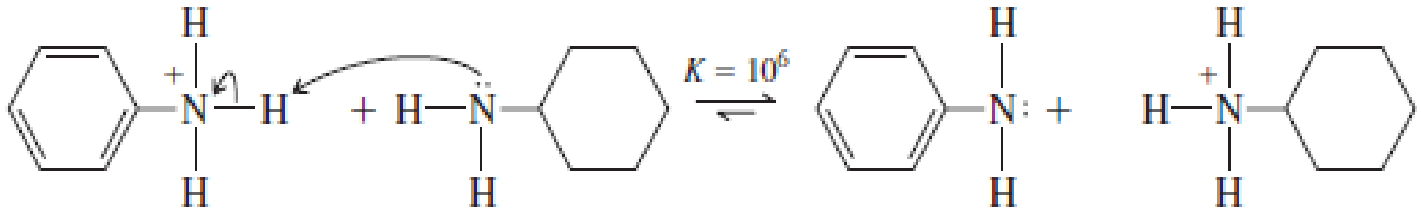
هكسيل أمين حلقي
9.8

•يرجع السبب وراء ذلك الاختلاف الهائل في القاعدية إلى التنقل الرنيني لزوج الإلكترونات غير الرابطة و الذي ممكن حدوثه في الأنيلين، و لكن ذلك الأمر لايحدث في الهكسان الحلقي (لعدم وجود روابط ثنائية في حلقة الهكسان).



تراكيب الرنين للأنيلين

هكسيل أمين حلقي



Anilinium ion (stronger acid; $pK_a = 4.6$) + Cyclohexylamine ⇌ Aniline + Cyclohexylammonium ion (weaker acid; $pK_a = 10.6$)

TABLE 24-2 Base Strength of Some *p*-Substituted Anilines

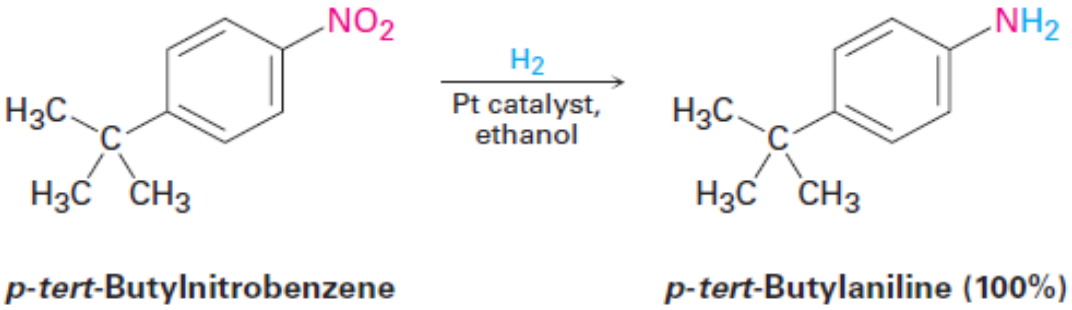
Substituent, Y	pK_a	
Stronger base		
$-NH_2$	6.15	Activating groups
$-OCH_3$	5.34	
$-CH_3$	5.08	
$-H$	4.63	
$-Cl$	3.98	Deactivating groups
$-Br$	3.86	
$-CN$	1.74	
$-NO_2$	1.00	
Weaker base		

Synthesis of Amines

تحضير الامينات

Reduction of Nitriles, Amides, and Nitro Compounds

اختزال النتريلات والامايدات ومركبات النترو



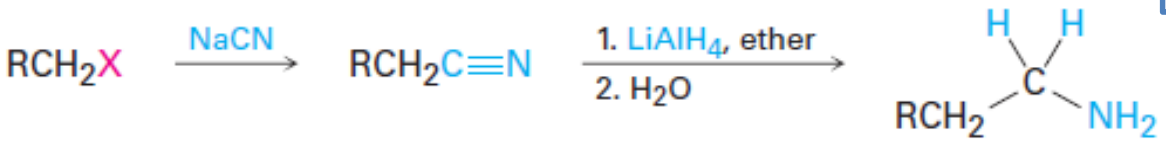
p-*tert*-Butylnitrobenzene

p-*tert*-Butylaniline (100%)

•المركبات العضوية التي توجد فيها ذرة النيتروجين بأكثر من حالة تاكسد

يمكن أن تختزل إلى أمينات بوجود عوامل اختزال مناسبة

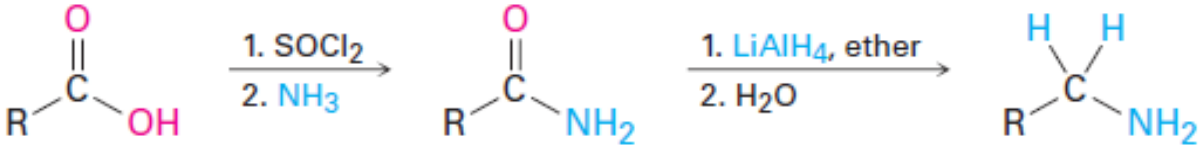
•يمكن مركبات نيترو أن تختزل إلى للأمينات الأولية العطرية المقابلة لها.



Alkyl halide

1° amine

•اختزال النيتريلات (السيانيدات) يمكن أن ينتج الأمينات الأولية

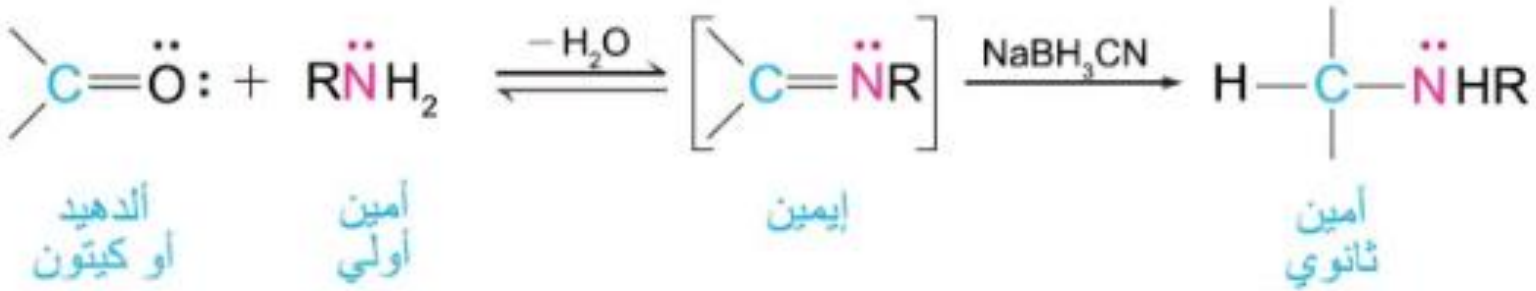


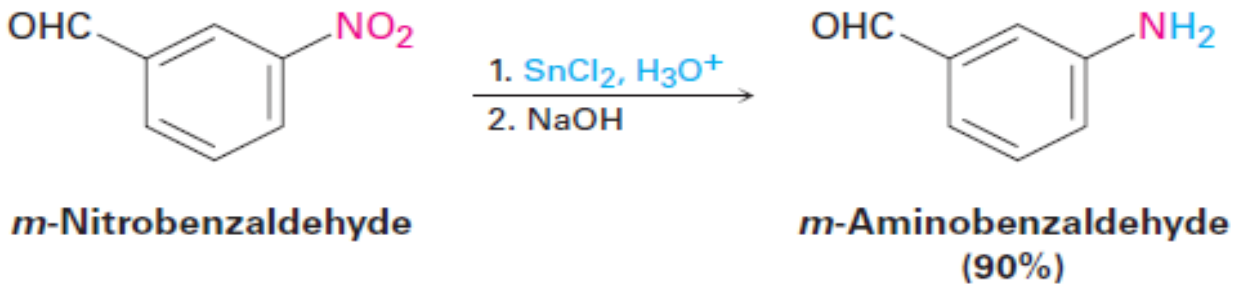
Carboxylic acid

1° amine

مكن للأميدات أن تختزل إلى أمينات عن طريق هيدريد الليثيوم الألومنيوم.

•يمكن للألدهيدات أو الكيتونات أن تخضع للأمنمة الاختزالية reductive amination عند معالجتها مع الأمونيا أو الأمينات الأولية أو الثانوية في وجود لإنتاج الأمينات الأولية أو الثانوية أو الثالثية على الترتيب.

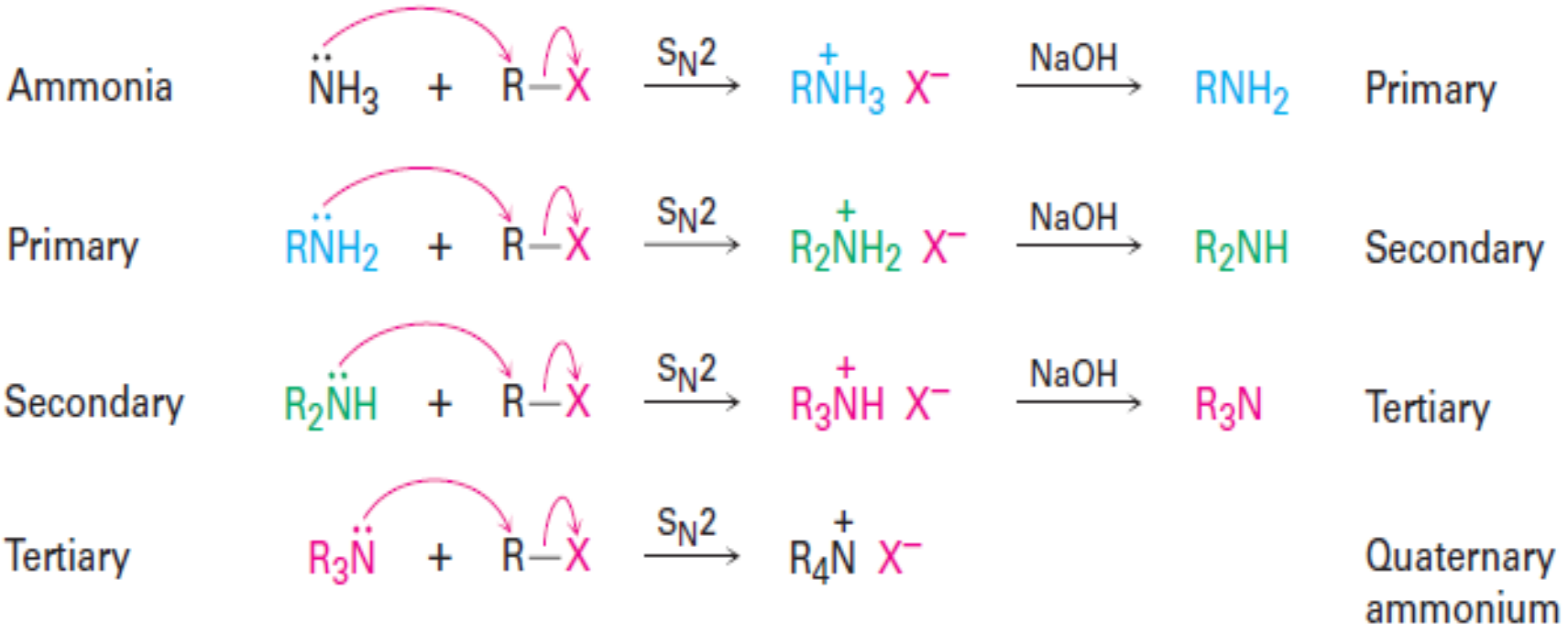




***m*-Nitrobenzaldehyde**

***m*-Aminobenzaldehyde**
(90%)

S_N2 Reactions of Alkyl Halides

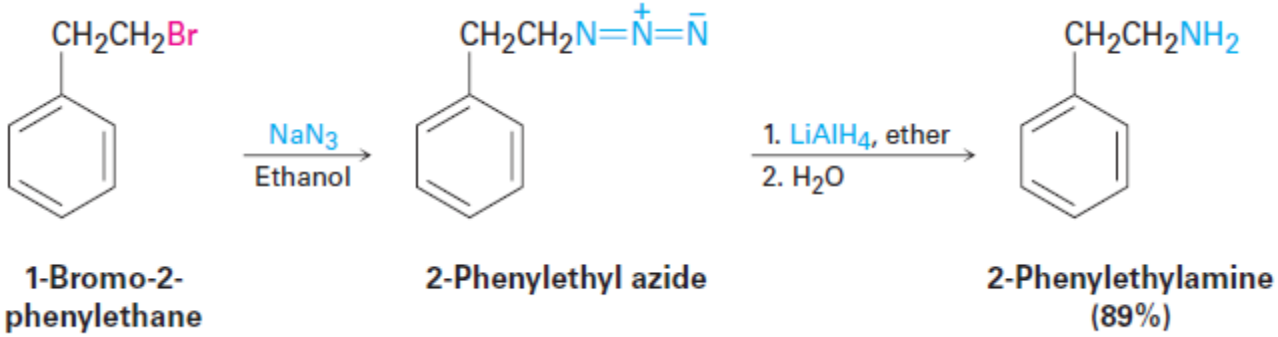


$CH_3(CH_2)_6CH_2Br$ + $:NH_3$ ⟶ $CH_3(CH_2)_6CH_2\ddot{N}H_2$ + $[CH_3(CH_2)_6CH_2]_2\ddot{N}H$

1-Bromooctane — **Octylamine (45%)** — **Dioctylamine (43%)**

+ $[CH_3(CH_2)_6CH_2]_3N:$ + $[CH_3(CH_2)_6CH_2]_4\overset{+}{N}\ \bar{B}r$

Trace — **Trace**

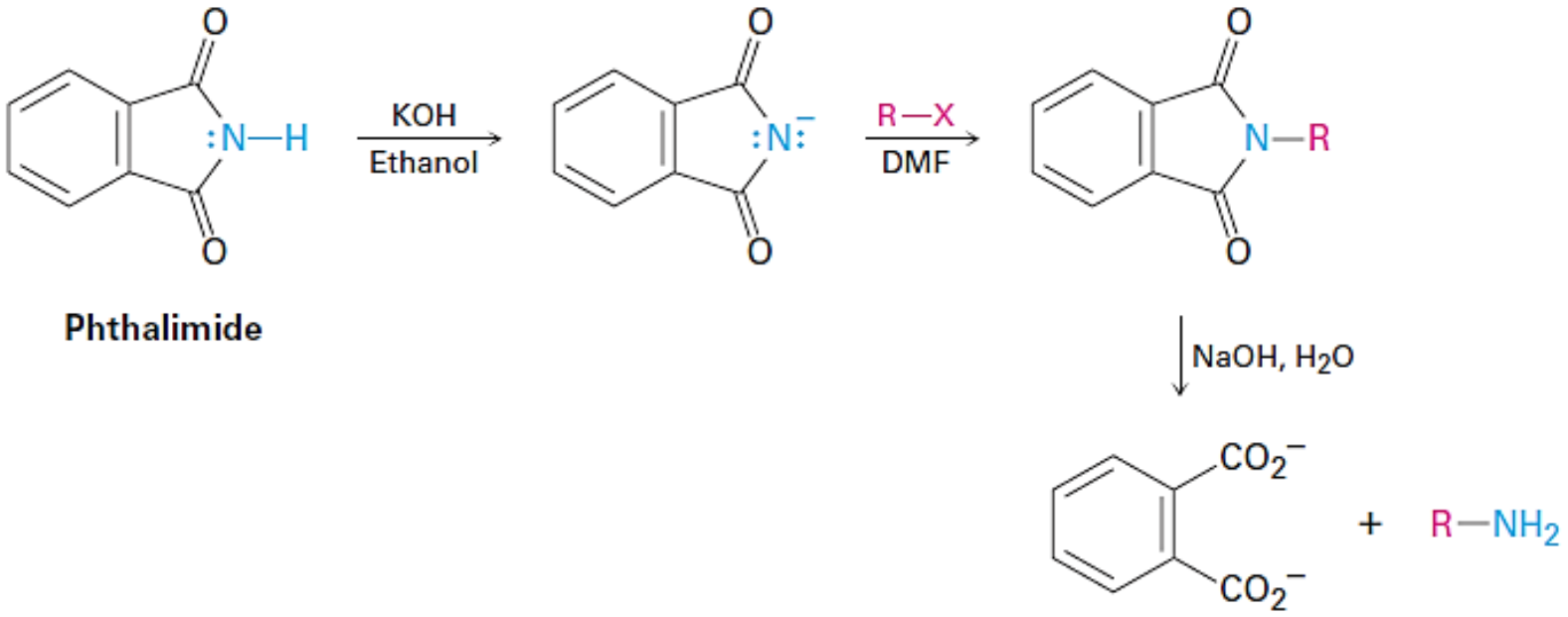


1-Bromo-2-phenylethane

2-Phenylethyl azide

2-Phenylethylamine (89%)

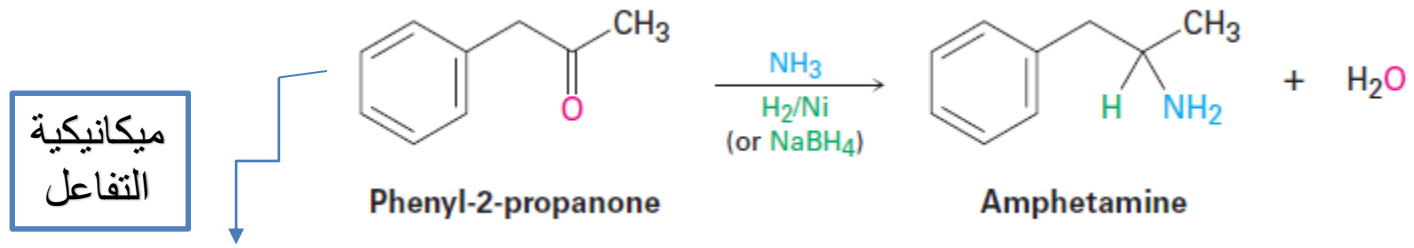
Gabriel amine synthesis



Phthalimide

Reductive Amination of Aldehydes and Ketones

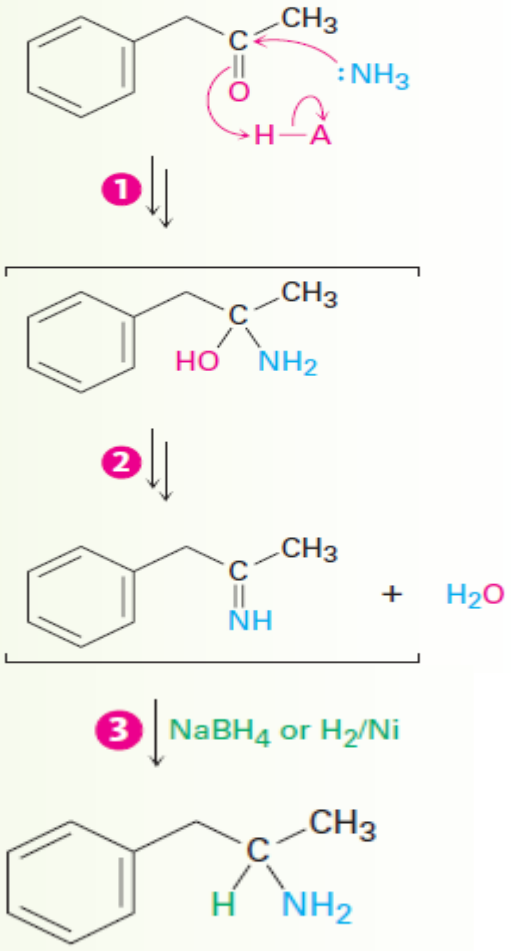
اختزال الكيتونات و الالديهايدات الى امينات

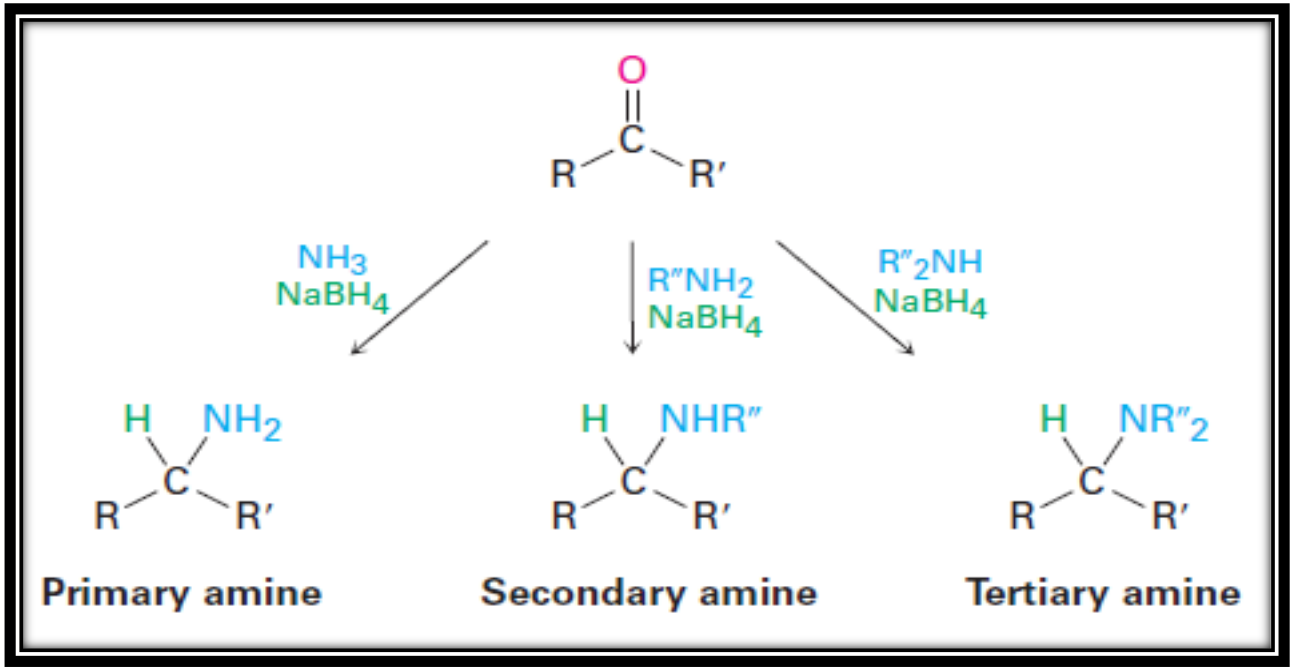


Phenyl-2-propanone

Amphetamine

ميكانيكية التفاعل

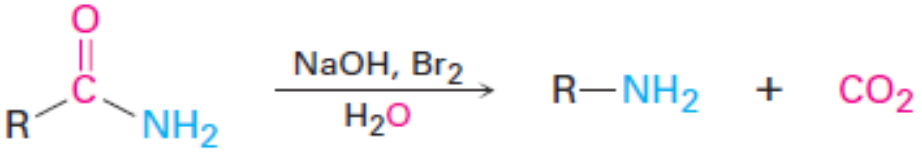




Hofmann and Curtius Rearrangements

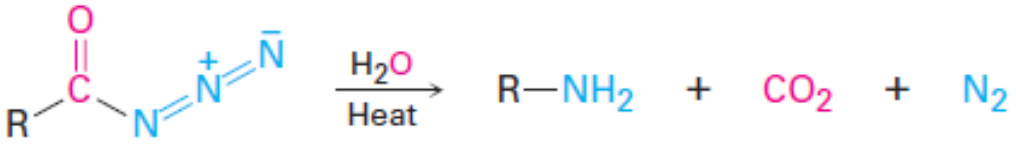
تفاعلات الامينات
تفاعل هوفمان وكورتن

Hofmann rearrangement



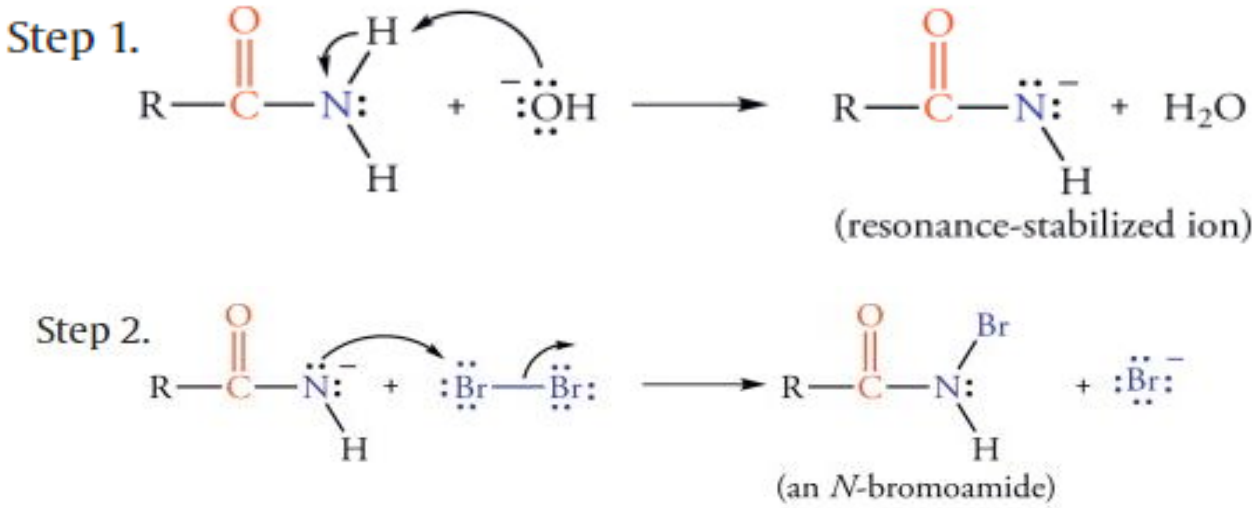
An amide

Curtius rearrangement

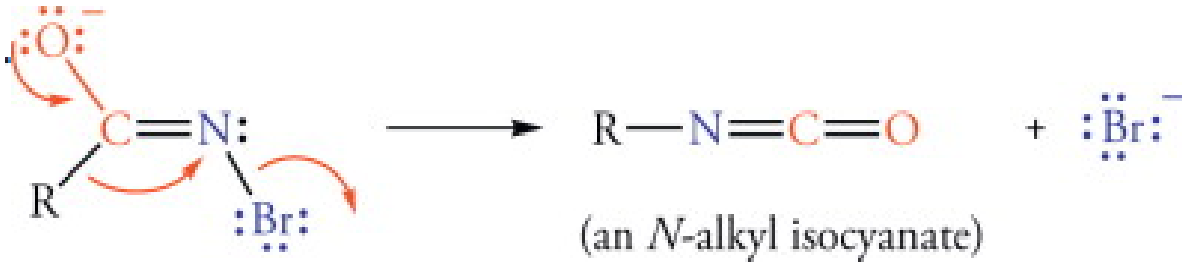


An acyl azide

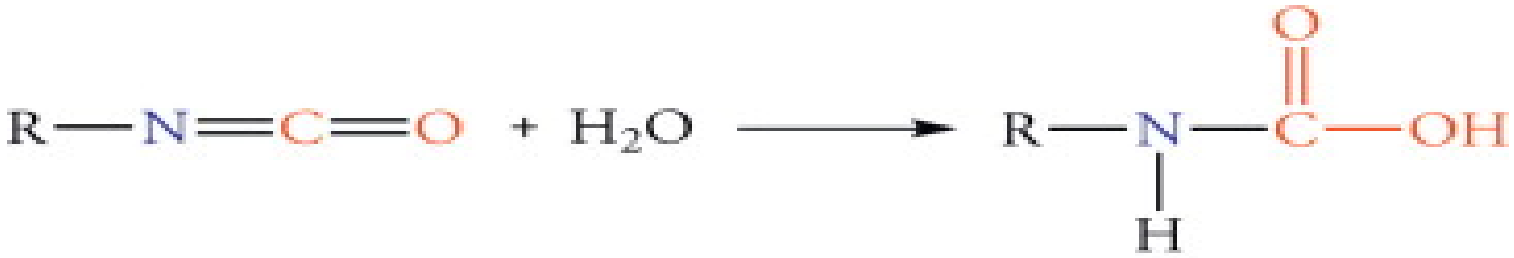
ميكانيكية تفاعل هوفمان



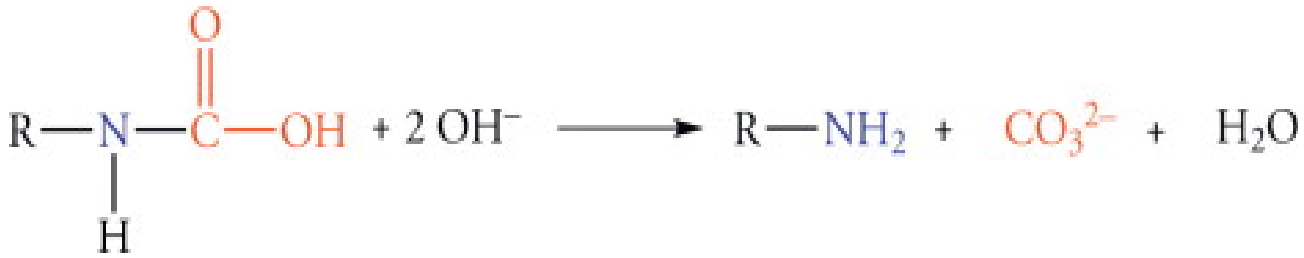
(conjugate base of an *N*-bromoamide)



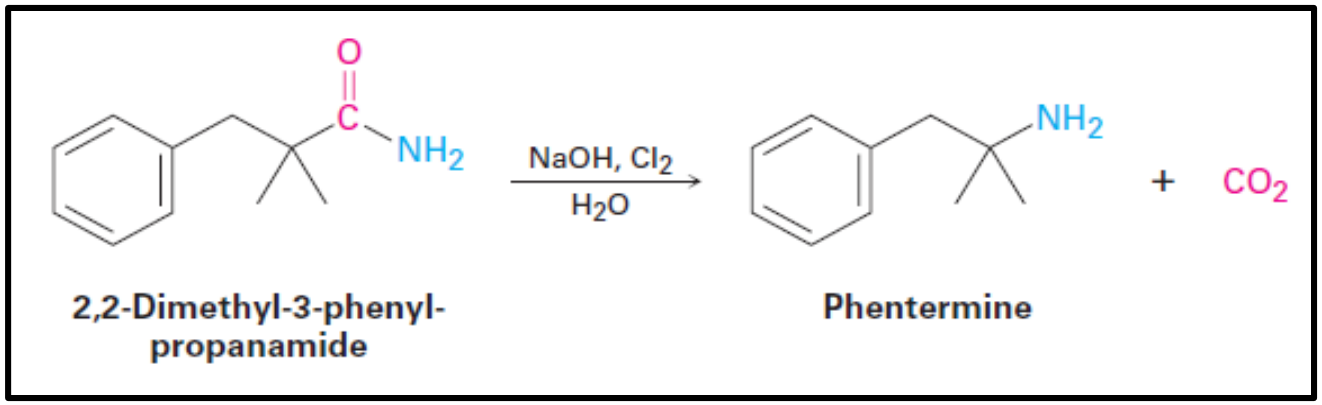
(an *N*-alkyl isocyanate)

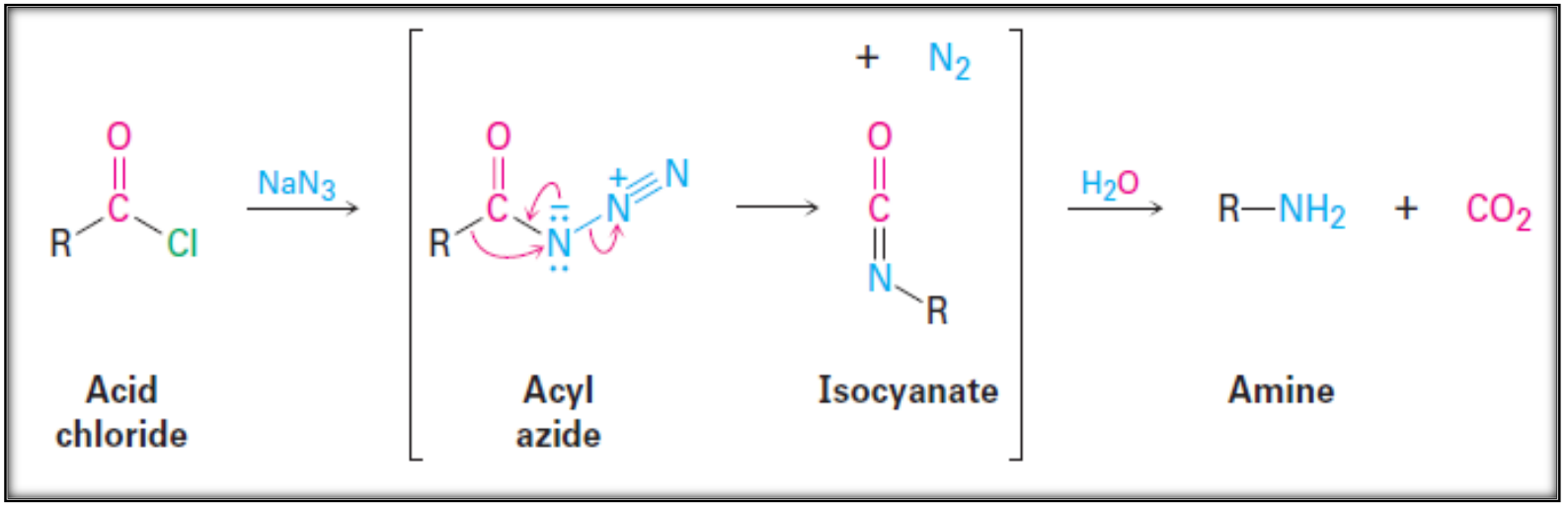


(a carbamic acid)



وضح ميكانيكية التفاعل الاتي

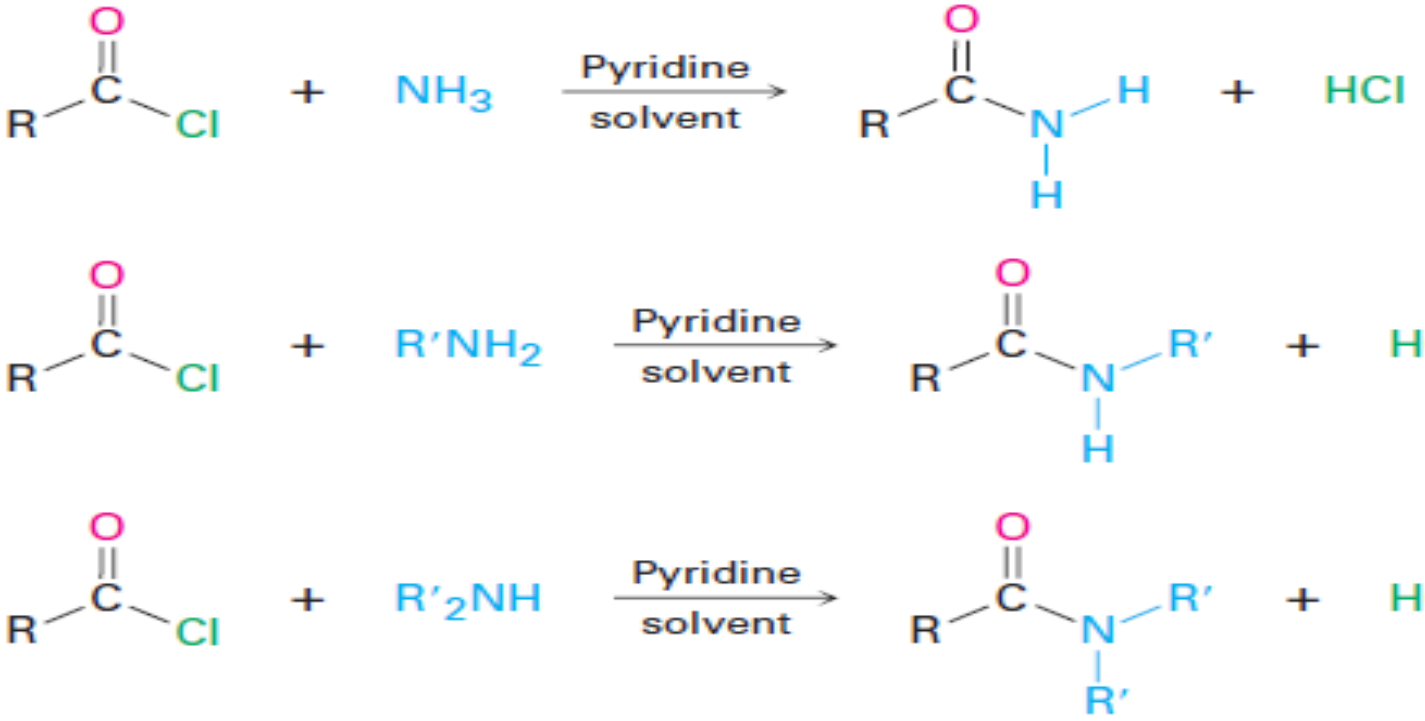


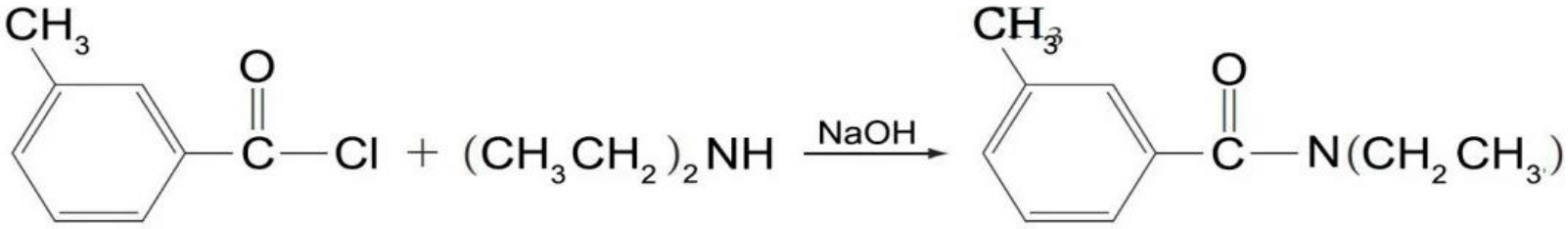


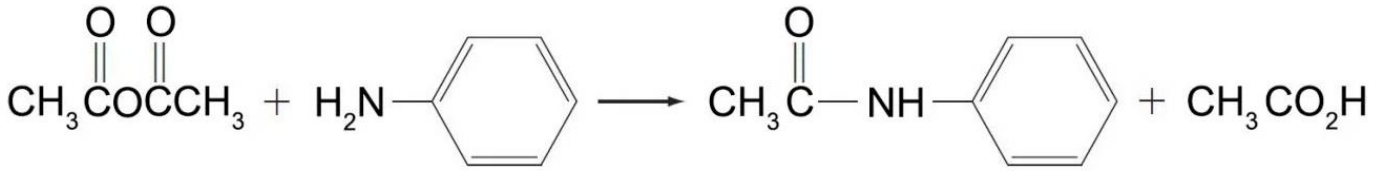
Alkylation and Acylation

تفاعل الالكلة والاسيلة للامينات

•حيث أن الأمينات تعتبر نيوكليوفيلات نيتروجينية، فإنها تتفاعل مع مجموعة الكربونيل في مشتقات الاحماض الكربوكسيلية عن طريق الاستبدال الأسيلي النيوكليوفيلي.

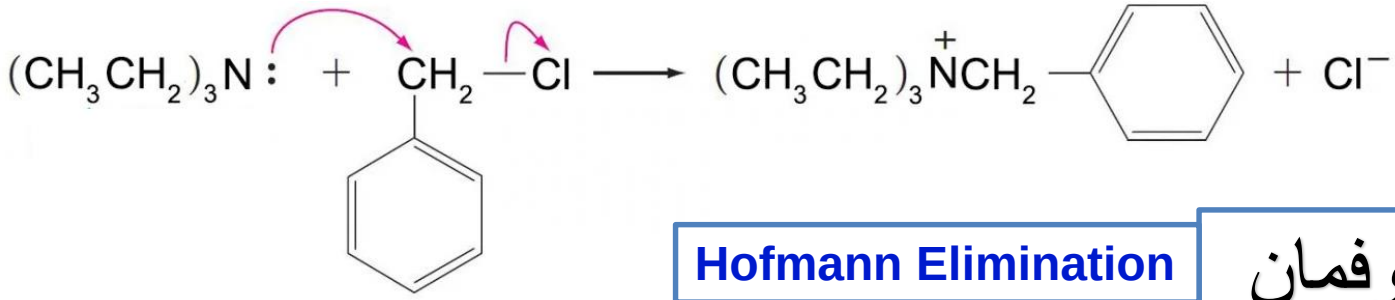




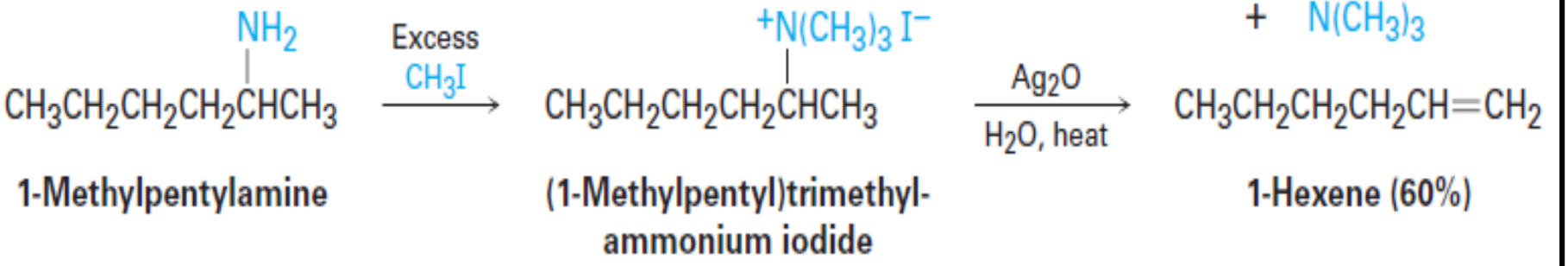


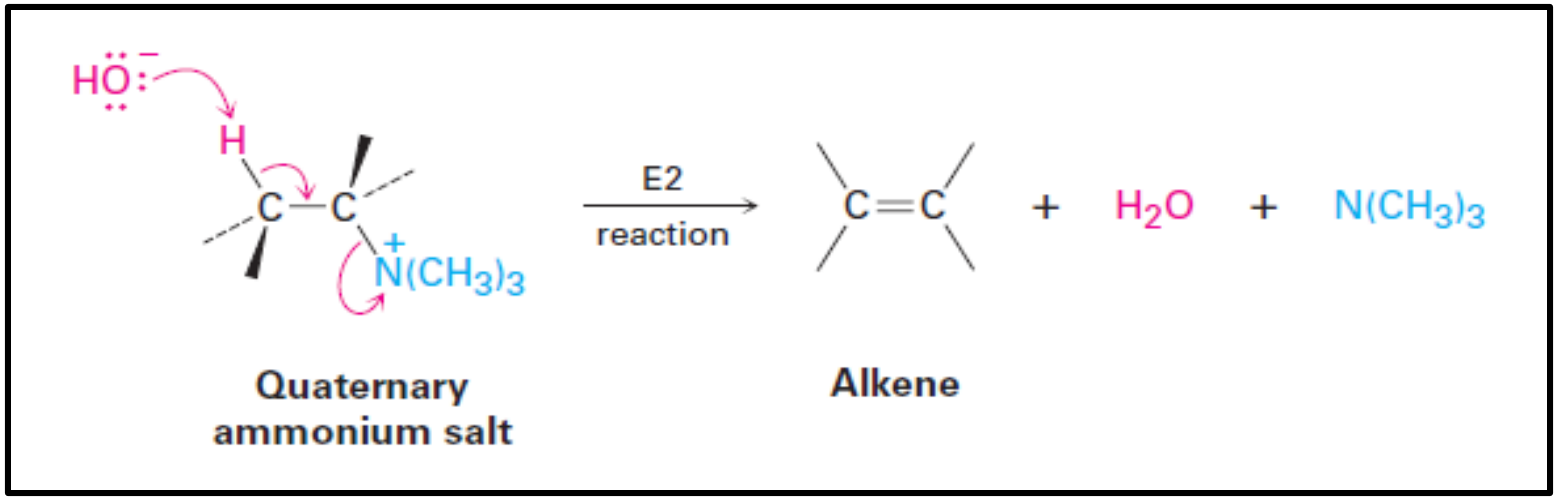
مركبات الأمونيوم الرباعية Quaternary Ammonium Compounds

- عندما تتفاعل الأمينات الثالثية مع هاليدات الألكيل الأولية أو الثانوية عن طريق ميكانيكية S_N2 فإن الناتج يكون أملاح أمونيوم رباعية بحيث تستبدل جميع ذرات الهيدروجين في أيون الأمونيوم بمجموعات عضوية.



حذف هوفمان Hofmann Elimination

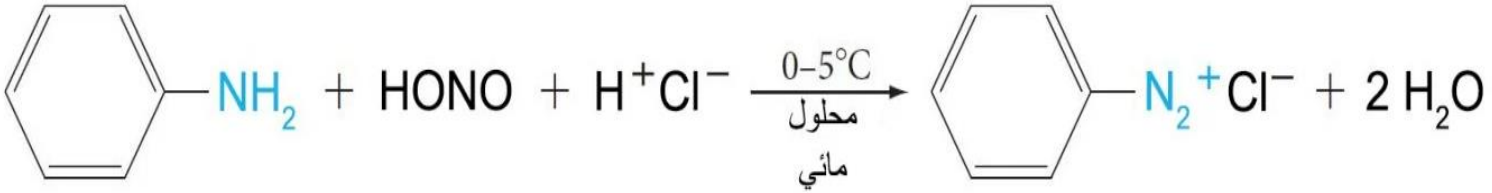




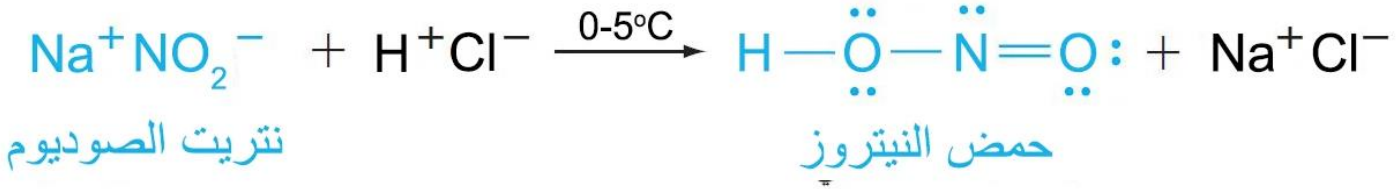
Aromatic Diazonium Compounds

مركبات الديازونيوم (ثنائية النيتروجين) العطرية

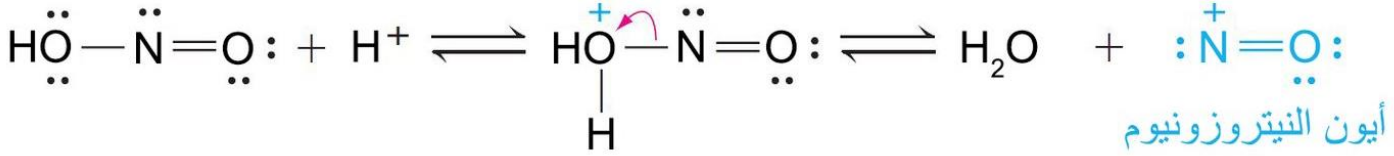
•تتفاعل الأمينات العطرية الأولية مع حامض النيتروز عند درجة حرارة صفر سيليزية و ينتج عن ذلك تكون أيونات الديازونيوم الأريلية، في عملية تعرف باسم الديزنة.



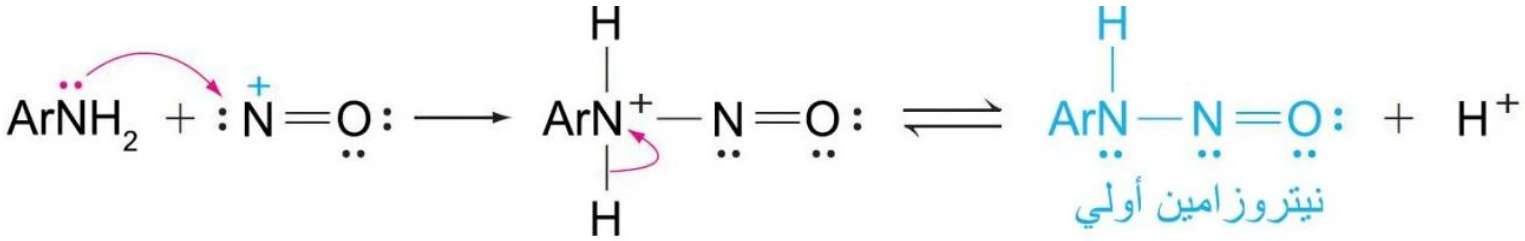
• نستطيع تحضير حمض النيتروز كلما لزمت الحاجة لأنه يتفكك بسرعة عند درجة حرارة الغرفة كما يلي:

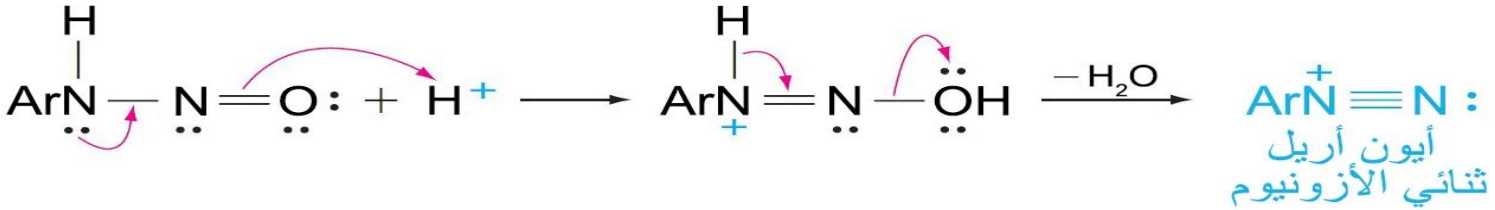


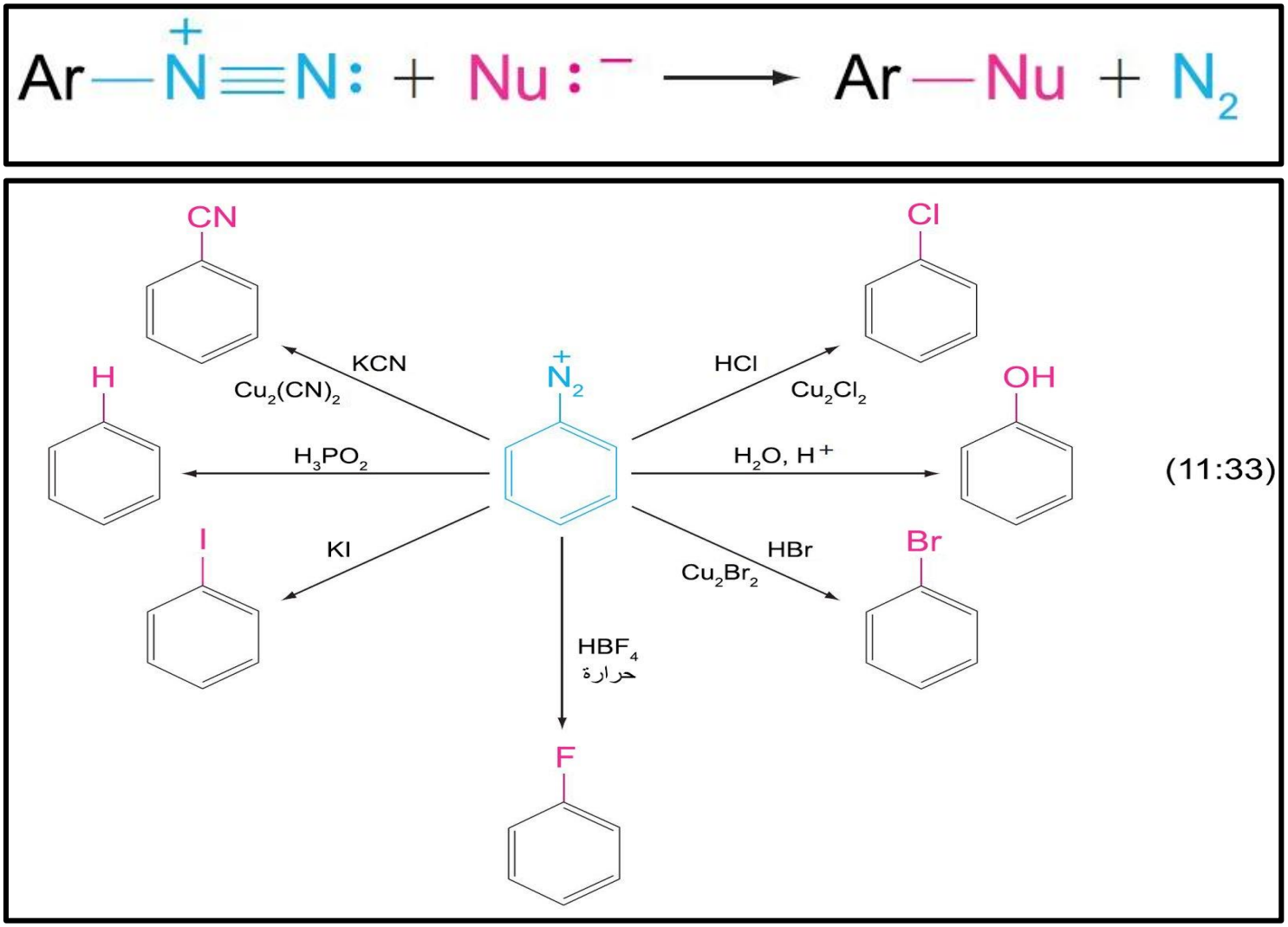
•الايون النشط في تفاعلات حمض النيتروز هي أيون النيتروزونيوم (+NO) و يمكن تحضيرها كما يلي:



•ميكانيكية تفاعل الأمينات العطرية الأولية مع حامض النيتروز كما يلي:





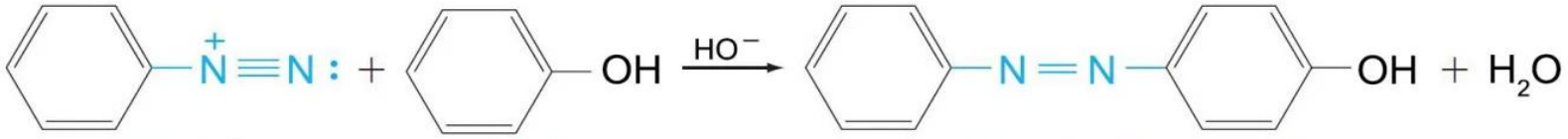


تتحويل مركبات الديازونيوم إلى كلوريدات أو بروميدات أو سيانيدات الأريل يتم من خلال استخدام أملاح النحاس I وأملاح النحاسوز) في تفاعل يعرف باسم تفاعل ساندماير . Sandmeyer reaction

Diazo Coupling; Azo Dyes

إزدواج الديازو وأصباغ الآزو

- أيونات أريل الديازونيوم هي إلكتروفيلات ضعيفة بسبب كون أن الشحنة الموجبة يمكن لها أن تنتقل من مكانها خلال الرنين.
- تفاعل أيونات أريل الديازونيوم مع الحلقات العطرية القوية النشطة (الفينولات و الأمينات العطرية) لانتاج مركبات الآزو. تحتوي مركبات الآزو على مجموعة -N=N



أيون بنزين ثنائي الأزونيوم — فينول — بارا - هيدروكسي آزو بنزين

- ان ازدواج الديازو هو تفاعل استبدال عطري إلكتروفيلي بحيث يحدث فيه تفاعل الفينولات و الأمينات العطرية مع ألكتروفيلات أرسل الديازونيوم لإنتاج مركبات الآزو .
- جميع مركبات الآزو ملوّنة ، ويستخدم الكثير منها تجاريا كأصباغ للملابس وفي التصوير الفوتوغرافي الملون (القائم على الأفلام الفوتوغرافية).

(3) الأمينات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic amines

هي الامينات التي تتضمن ذرة نيتروجين واحدة أو أكثر في حلقاتها وتسمى بأسماء شائعة

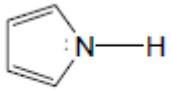
(أ) أمينات حلقية تحتوي على ذرة نيتروجين واحدة

– أمثلة على هذا التصنيف كما يلي:

Pyrrolidine **Piperidine** **Pyrrole** **Pyridine**

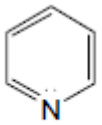
(heterocyclic aliphatic amines) (heterocyclic aromatic amines)

تسلك المركبين السابقين نفس السلوك الكيميائي للأمينات الأليفاتية وذلك لأنها ذات حلقات مشبعة ويوجد Pyrrolidine في الحمض الأميني.



Pyrrole

يوجد Pyrroleفي الكلوروفيل الموجود في النباتات الخضراء وفي الهيمين الموجود في خلايا الدم الحمراء.

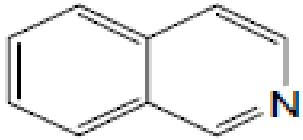


Pyridine

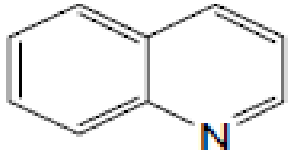
يوجد Pyridine في كثير من المنتجات الطبيعية الهامة مثل فيتامين Bوكوانزيم NAD^+

مينات أروماتية تحتوي على ذرة هيدروجين واحدة وحلقتين أروماتيتين ويوجد Indoleفي الحمض الأميني تربتوفان وبعض المركبات الطبيعية.

Indole



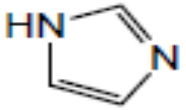
Isoquinoline
bp 243°C



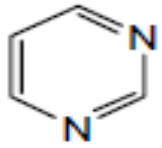
Quinoline
bp 238°C

(ب) امينات حلقية تحتوي على ذرتين نيتروجين

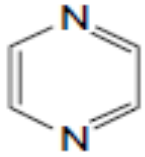
– أمثلة على هذا التصنيف كما يلي:



Imidazole
mp 90°C



Pyrimidine
mp 22°C

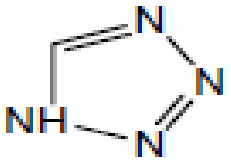


Pyrazine

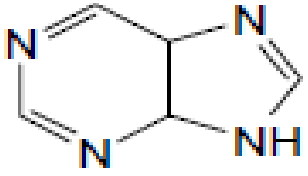
توجد حلقة Imidazoleفي الحامض الأميني هيستيدين وتوجد حلقة Pyrimidine في فيتامين B

جـ) أمينات حلقية تحتوي على أكثر من ذرتين نيتروجين

– أمثلة على هذا التصنيف كما يلي:



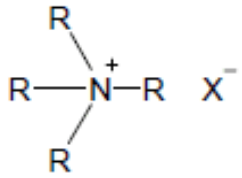
Tetrazole



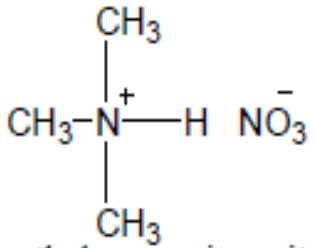
Purine

أملاح الأمونيوم الرباعية Quaternary ammonium salts

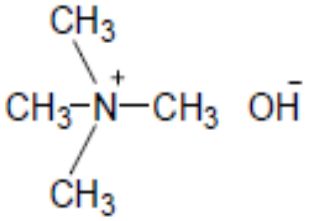
عندما ترتبط ذرة النيتروجين بأربع مجموعات فأنها لا تصنف كما سبق حيث تصبح ذرة النيتروجين تحمل شحنة موجبة وتكون ما يسمى بأملاح الأمونيوم الرباعية



عند تسمية أملاح الأمونيوم الرباعية $R_4N^+X^-$ يتم تسمية المجموعات العضوية متبوعة بكلمة ammoniumثم يسمى الأنيون السالب.

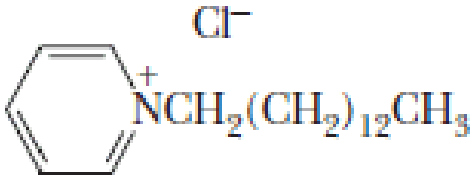


Trimethyl ammonium nitrate



Tetramethyl ammonium hydroxide

Tetramethylammonium chloride



Tetradecylpyridinium chloride (Cetylpyridinium chloride)

Benzyltrimethylammonium hydroxide

الامينات Amines :

1. كشف كلوريد الحديدك $FeCl_3$:

نأخذ كمية من الامين ونضيف لها (HCl %10) حتى تذوب المادة تماما ثم نضيف $FeCl_3$ وان لم يظهر لون نسخن حيث يتكون لون اخضر او ازرق او اخضر مزرق.

1. حامض النتروز 10% HCl + $NaNo_2$ 2%:

1- الامينات الثانوية صفراء بنية N-nitroso Amine.

2- الامينات الثالثية صلبة حمراء P-nitroso التي تتحول في وجود NaOH الى بلورات خضراء.

طريقة العمل :

كمية قليلة من الامين + 10% HCl تذاب تماما + خمس قطرات $NaNO_2$ قطرة- قطرة يحدث توازن بسيط ثم يظهر لون اصفر رائق وهو ملح الدايزونيوم (ويتم اضافة $NaNO_2$ في حمام ثلجي).

1. Br_2/H_2O:

(1 مل) من الامين + ماء البروم يختفي لون البروم ويتكون مستحلب ابيض.

1. كشف هنزبرك Hinsberg Test :

يتفاعل كلوريد البارا-تلوين سلفون مع الامينات الاولية والثانوية ليكون السلفون اميدات المعوضة على النتروجين، ان المشتقات من الامينات الاولية تذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف بينما المشتقات من الامينات الثانوية لا تذوب في هيدروكسيد الصوديوم المخفف إلا اذا كان المركب امفوتيريا في الاصل مثل الحوامض الامينية الاحادية التعويض على النتروجين بمجموعة الكيل N-monoalkyl substituted amino acid او امينو فينول.

يستخدم كلوريد البنزين سلفون عوضا عن كلوريد البارا-تلوين سلفون ولكن قابلية تفاعلة اقل.

إن المهم في هذا الكشف هو اخذ القياسات بكل دقة يضاف قطرتين من الامين السائل الى

$$RNH_2 + ArSO_2Cl \xrightarrow{OH^-} [Ar\text{-}SO_2NHR] \underset{H^+}{\overset{KOH}{\rightleftharpoons}} ArSO_2N^-RK^+$$

$$R_2NH + ArSO_2Cl \xrightarrow{OH^-} Ar\text{-}SO_2NR_2 \xrightarrow[H^+]{KOH} N.R$$

$$R_3N + ArSO_2Cl \xrightarrow{OH^-} R_3N \xrightarrow{HCl} R_3NH^+Cl^-$$