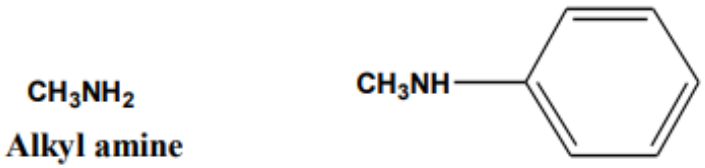
Amines الأمينات

Classification and nomenclature of amines : تصنيف وتسمية الأمينات

تصنف الأمينات على أساس أولية (primary) ، ثانوية (secondary) وثالثية (tertiary) ، وذلك تبعا لعدد المجاميع (الكيلية او اريلية) المتصلة بذرة النتروجين .



CH_3NH_2

Alkyl amine

primary

CH_3NH

Alkyl Aryl amine

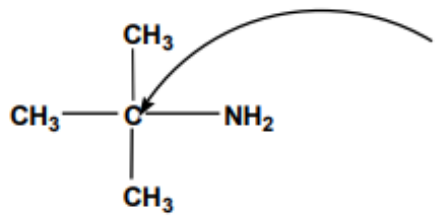
secondary

$(CH_3CH_2)_3N$

Alkyl amine

tertiary

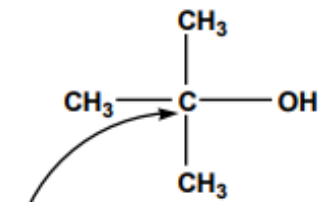
لاحظ أن التصنيف في الأمينات يختلف عن طريقة تصنيف الكحولات و هاليدات الالكيل . تعتمد الطريقة في تصنيف المركبات الأخيرة على عدد المجاميع المتصلة بذرة الكاربون الحاملة للهالوجين او مجموعة الهيدروكسيل فمثلا :



primary amine

أمين أولي

ذرة كاربون واحدة متصلة بالنتروجين



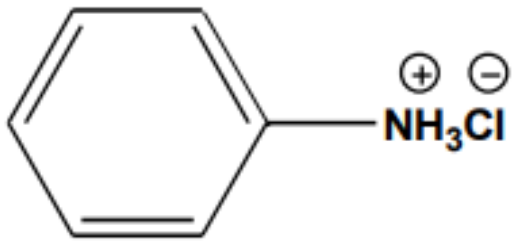
tertiary alcohol

كحول ثالثي

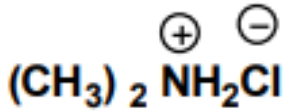
ثلاث ذرات كاربون متصلة بالكاربون

يمكن لذرة نتروجين الأمين إن ترتبط بأربع ذرات أو مجاميع وفي مثل هذه الحالة يكون النتروجين جزء من الايون الموجب . هذه المركبات الأيونية يمكن تصنيفها إلى مجموعتين :

١- إذا كانت واحدة أو أكثر من المجاميع المتصلة بالنتروجين هي ذرة هيدروجين فيدعى المركب بملح الأمين (amine salt) مثل :



ملح أمين أولي



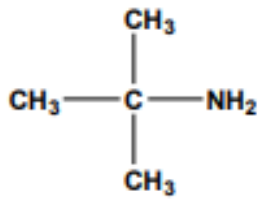
ملح أمين ثانوي

٢- أذا كانت المجاميع الأربع المتصلة بذرة النتروجين هي الكيلية او اريلية (لا يوجد هيدروجين متصل بذرة النتروجين) فالمركب يدعى بملح الامونيوم الرباعي (quaternary ammonium salt) مثل :

ملح الامونيوم الرباعي

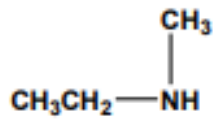
تسمية الأمينات :

تسمى الأمينات الاليفاتية البسيطة وذلك بتسمية المجموعة او المجموعات المتصلة بالنتروجين يعقبها كلمة أمين . بينما تسمى الأمينات الأكثر تعقيدا هذه المركبات التي تتصل فيها ذرة النتروجين بمجاميع الكيلية او اريلية غير متشابهة (أكثر من نوع واحد)



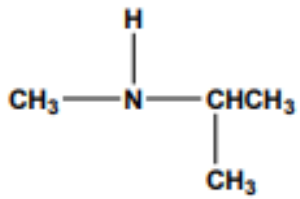
tert- Butylamine

1



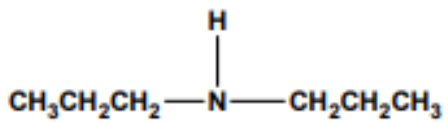
Ethylmethylamine

2

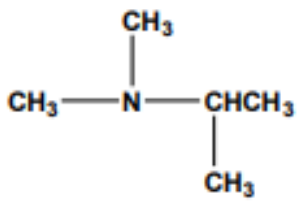


Methylisopropylamine

2

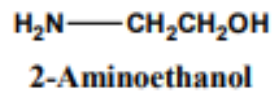


Dipropylamine



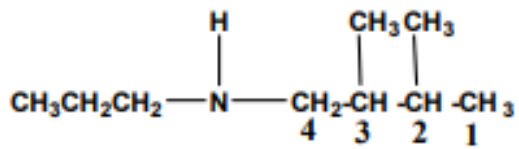
Dimethylisopropylamine

3

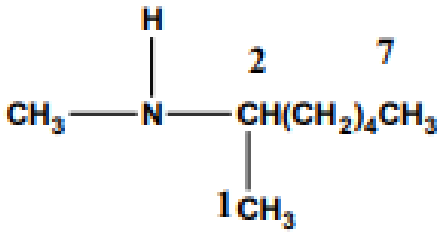


2-Aminoethanol

or Ethanolamine

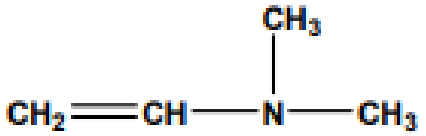


2,3-Dimethylbutylpropylamine

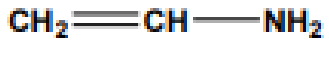


2-(N- Methylamino) heptane

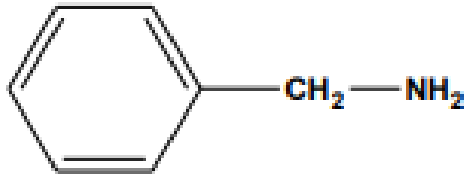
6-Amino -1-hexanol



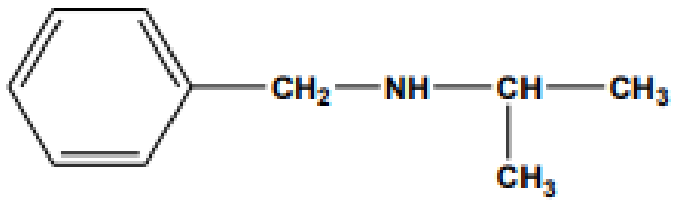
Allyldimethylamine



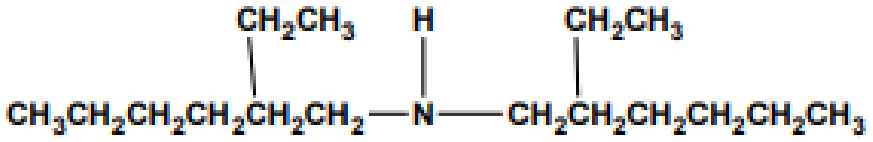
Allylamine



Benzylamine

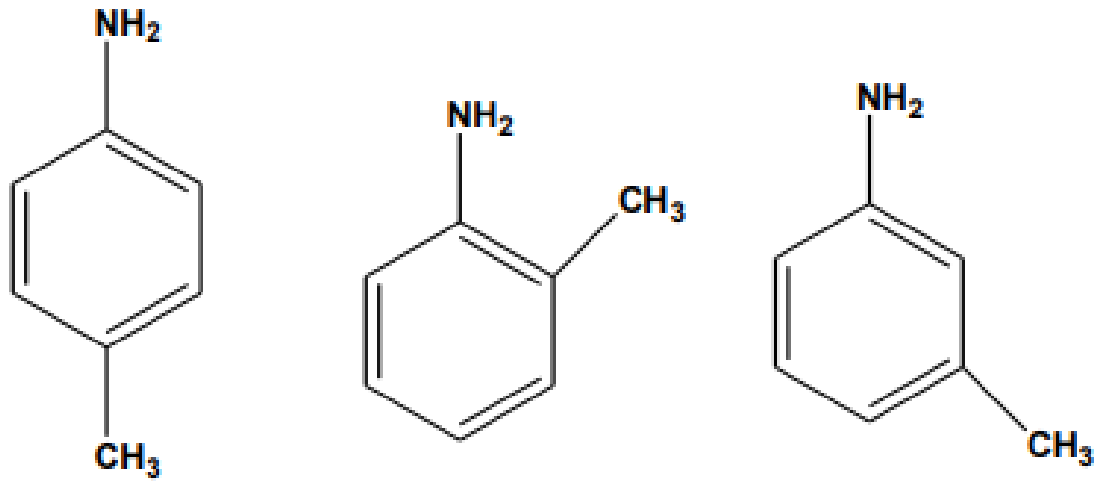


Benzylisopropylamine

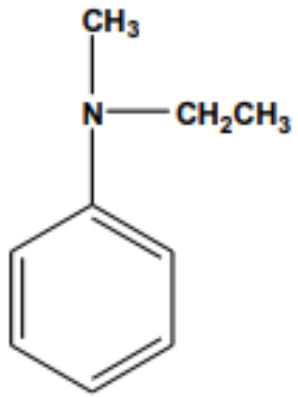


Bis(2-ethylhexyl)amine

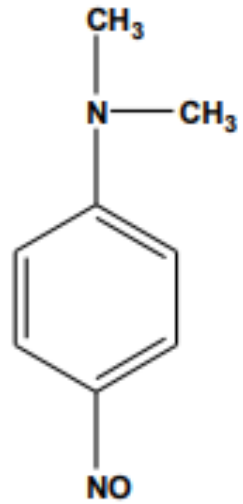
تسمى الأمينات الاروماتية تلك الأمينات التي يتصل النتروجين فيها مباشرة بحلقة اروماتية . على أنها مشتقات لأبسط الأمينات الاروماتية والذي يسمى أنيلين (aniline)،ويسمى امينوتولوين بصورة خاصة تولويدين :



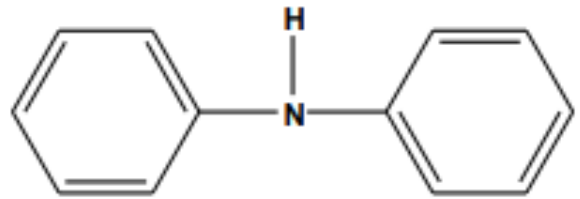
p-Toluidine o-Toluidine m-Toluidine



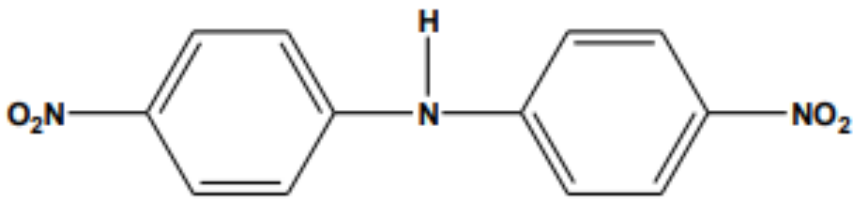
N-Ethyl-N-methylaniline



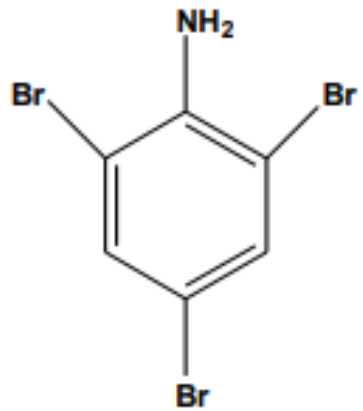
p-Nitroso-N,N-dimethylaniline



Diphenylamine



4,4-Dinitrodiphenylamine

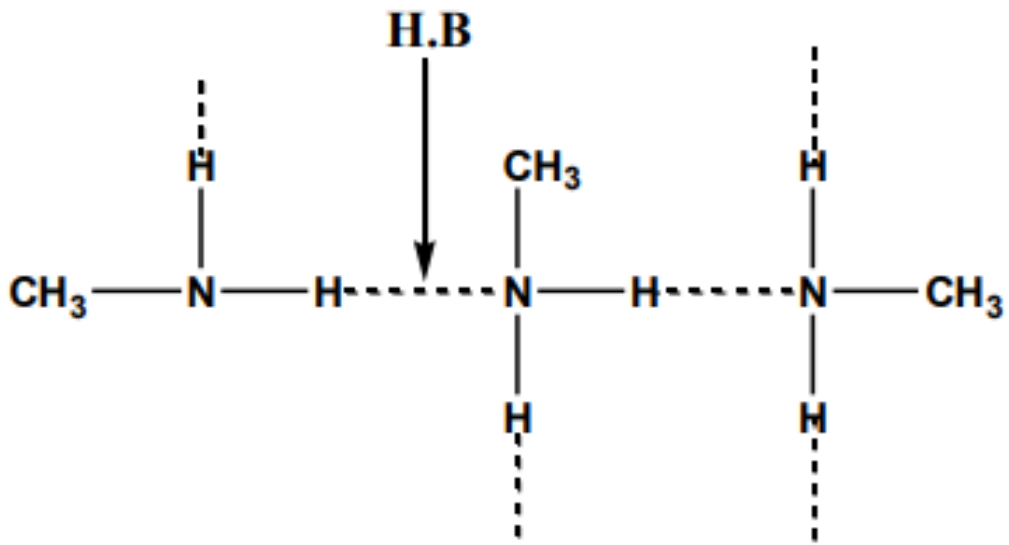


2,4,6-Tribromoaniline

الخواص الفيزيائية للامينات : Physical properties of amines

تعد الأمينات من المركبات القطبية (polar) وعلى هذا الأساس فان الأمينات عدا الثالثية يمكنها أن تكون أواصر هيدروجينية بينية (Intermolecular hydrogen bonds) وبهذا فأنها تشبه الامونيا .

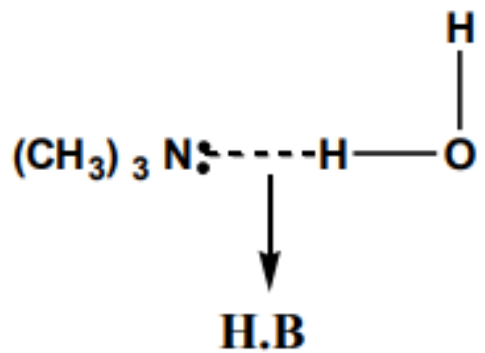
لقد وجد أن الآصرة الهيدروجينية (N----HN) هي اضعف من الآصرة الهيدروجينية مع الأوكسجين (O----HO) وذلك بسبب كون ذرة النتروجين اقل سالبيه من الأوكسجين ولهذا فان أصرة (N——H) هي اقل قطبية . ينعكس عن هذه الآصرة الهيدروجينية الضعيفة بين جزئيات الأمين ارتفاع نسبي في درجات غليان الأمينات



لما كانت الأمينات الثالثية لا تحتوي على أصرة (N——H) فأنها سوف لا تستطيع أن تكون أواصر هيدروجينية بينية في حالتها السائلة النقية . وعلى هذا الأساس فان الأمينات الثالثية تمتلك درجات غليان اقل من مثيلاتها الأولية والثانوية . وأنها مقاربة لدرجات غليان الالكينات ذات الأوزان الجزيئية المقاربة لها مثلا :

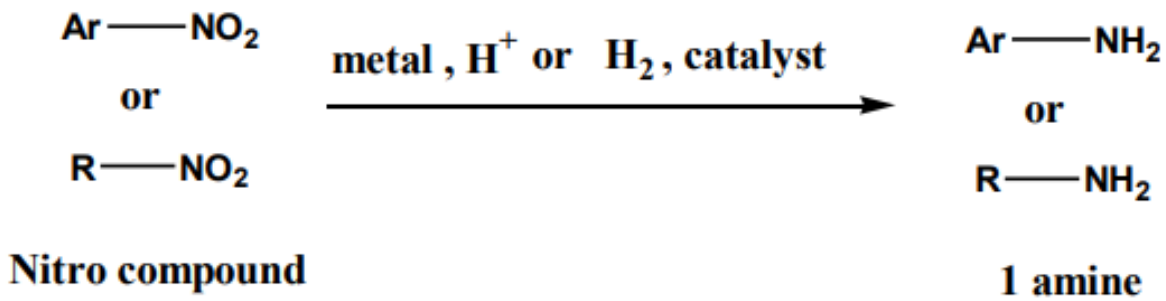
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	$(CH_3)_3CH$	$(CH_3)_3N$
48 C	- 10 C	3 C
يمكنه تكوين أواصر هيدروجينية		لا يمكنه تكوين أواصر هيدروجينية

تذوب جميع الأمينات ذات الأوزان الجزيئية القليلة في الماء ويعود ذلك إلى قدرتها على تكوين أواصر هيدروجينية مع الماء . يمكن للأمينات الأولية والثانوية والثالثية إن تكون مثل هذه الأواصر مع الماء وذلك لاحتوائها على زوج من الالكترونات غير المشتركة الذي يستخدم في تكوين الآصرة الهيدروجينية مع الماء .



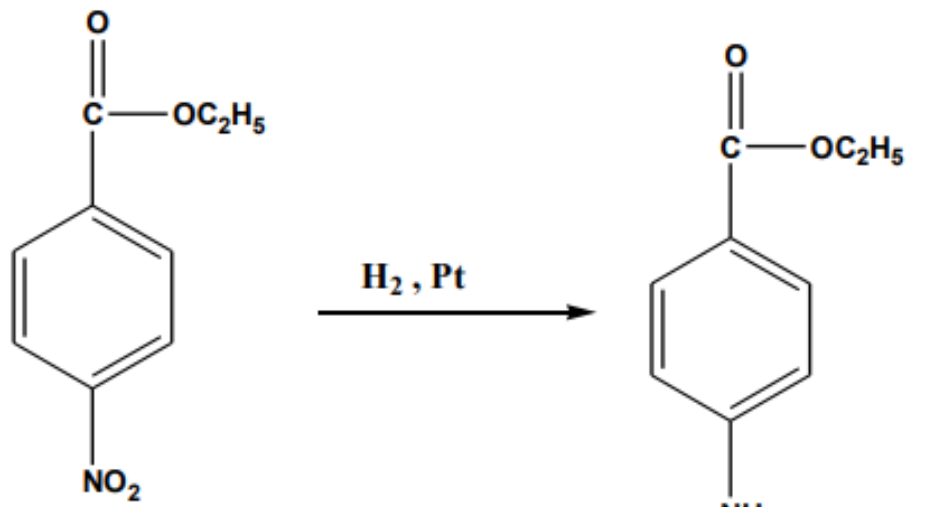
Preparation of amines : تحضير الأمينات

١- اختزال مركبات النايترو : Reduction of nitro compounds

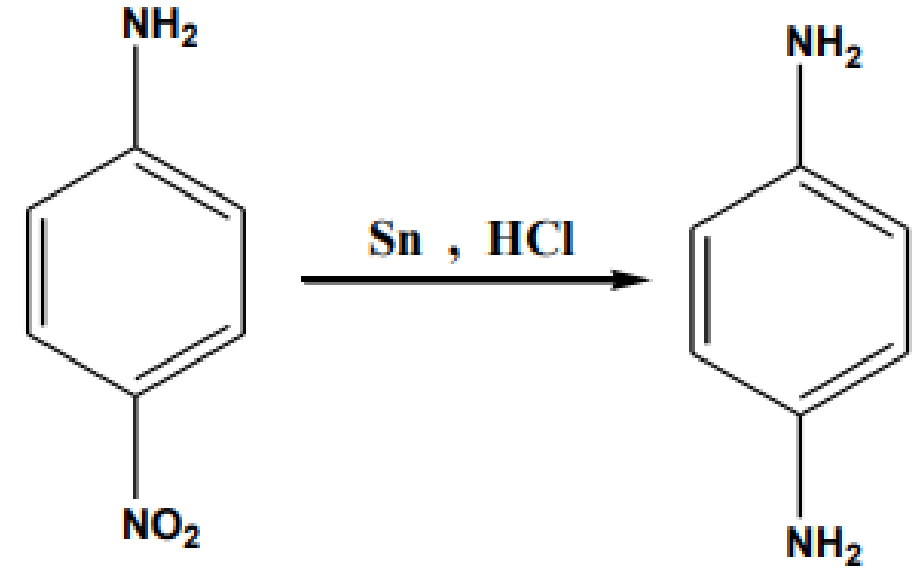


Nitro compound **1 amine**

Example:



Ethyl p-nitrobenzoate **Ethyl p-aminobenzoate**



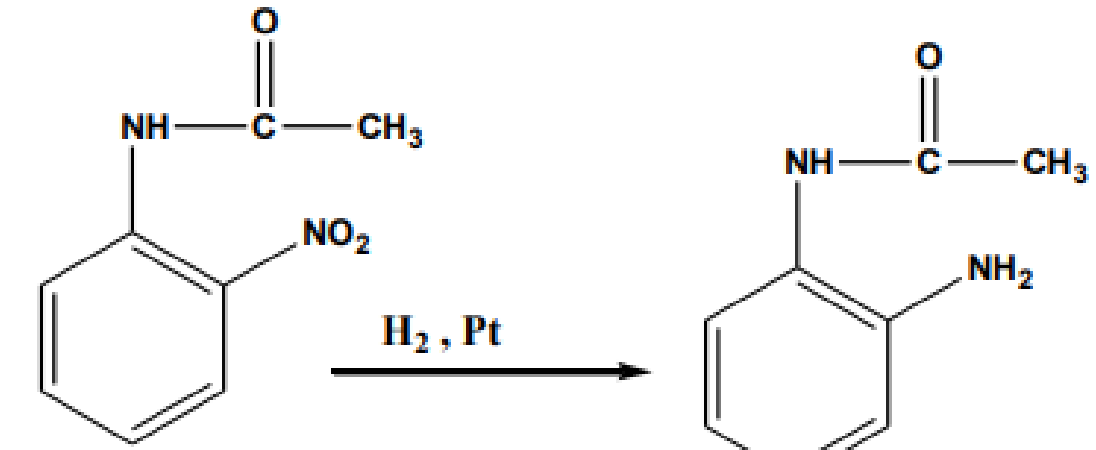
p-Nitroaniline

p-Phenylenediamine

$CH_3CH_2CH_2NO_2$ —(Fe , HCl)→ $CH_3CH_2CH_2NH_2$

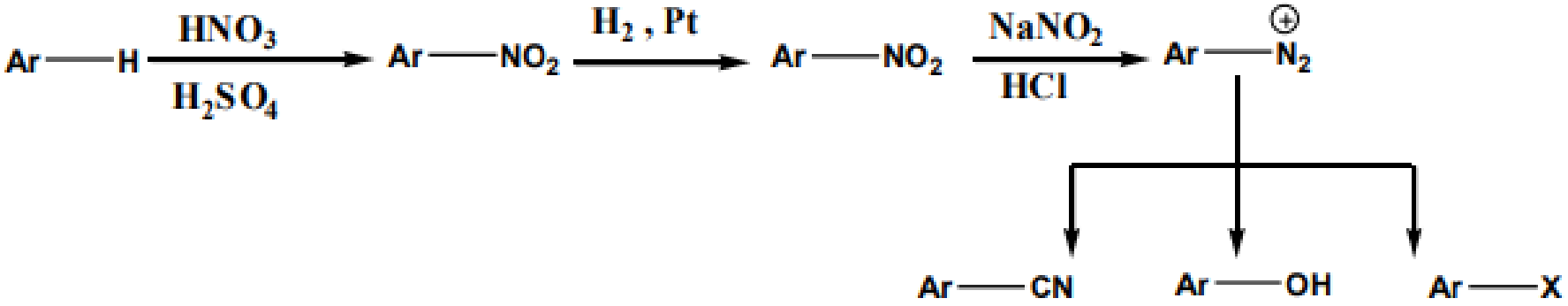
1-Nitropropane

n-Propylamine



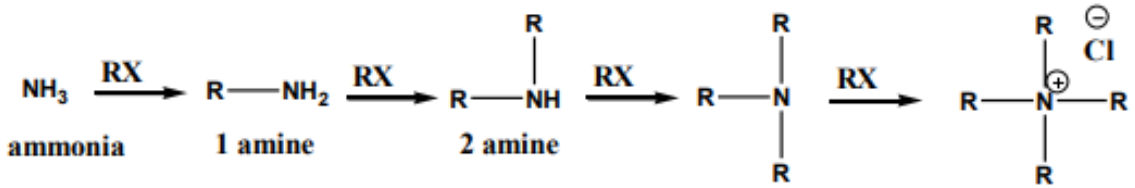
o-Nitroacetanilide

o-Aminoacetanilide

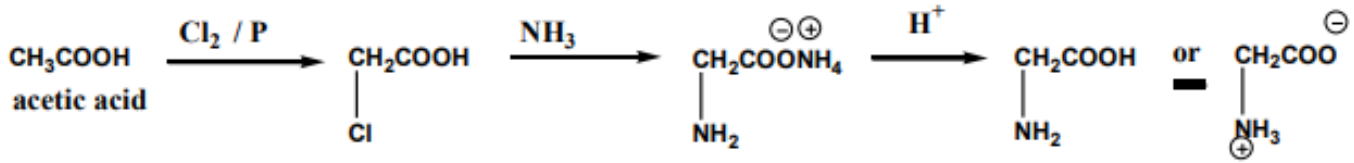


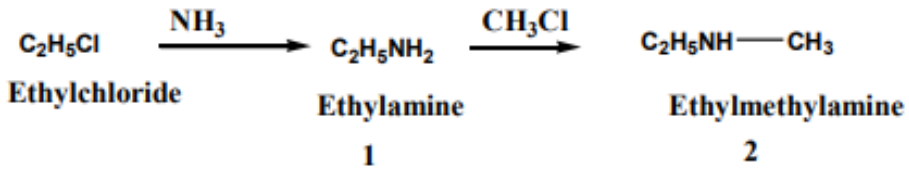
٢ـ تفاعل هاليدات الالكيل مع الامونيا أو الأمينات :

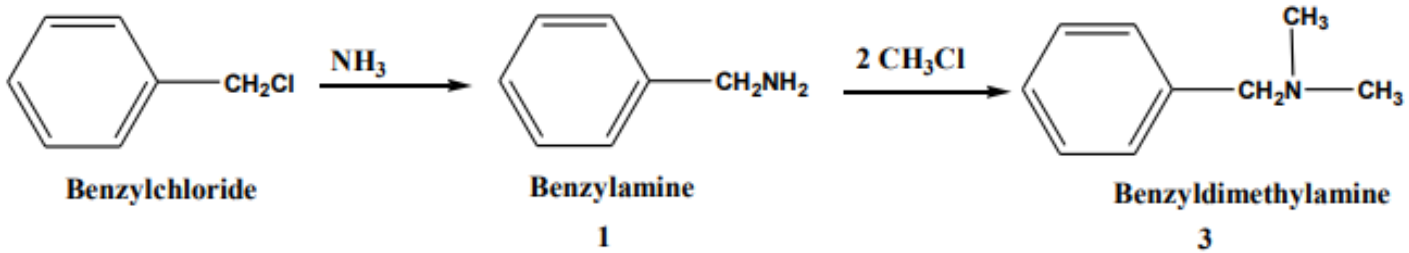
Reaction of halides with ammonia or amines:

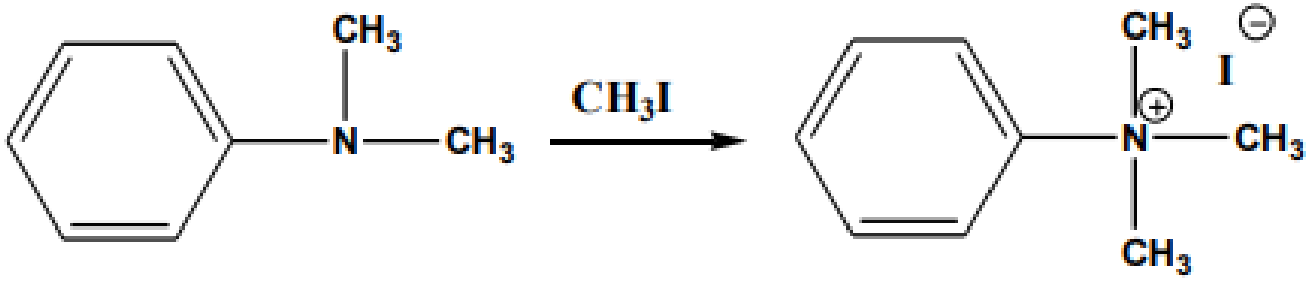


examples:





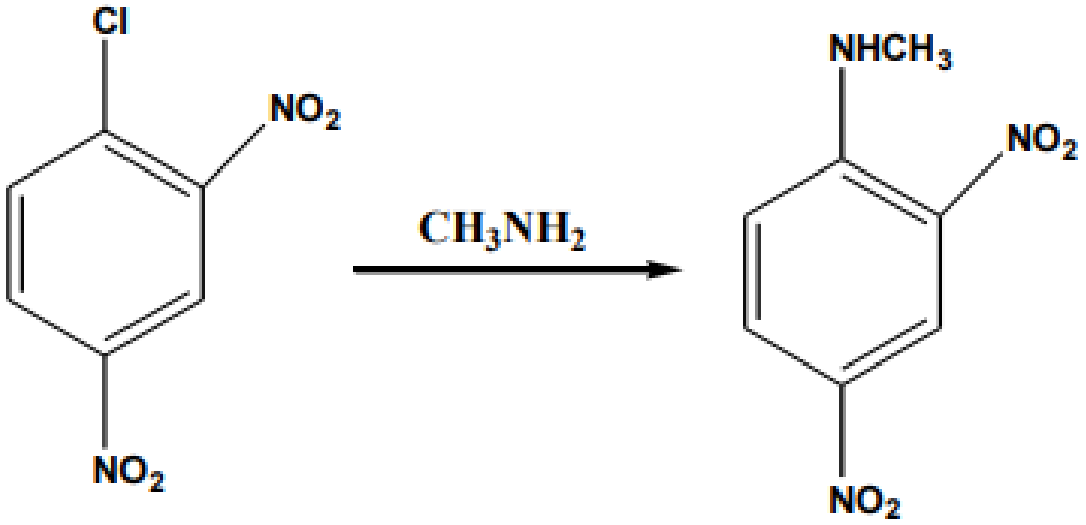




N,N-Dimethylaniline

Phenyltrimethylammoniumiodide

4

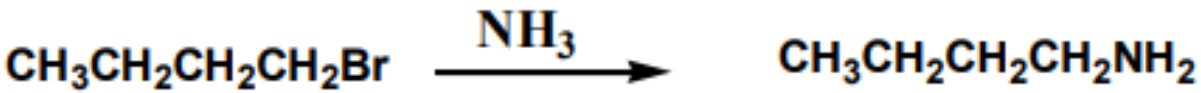


2,4-Dinitrochlorobenzene

N-Methyl-2,4-dinitroaniline

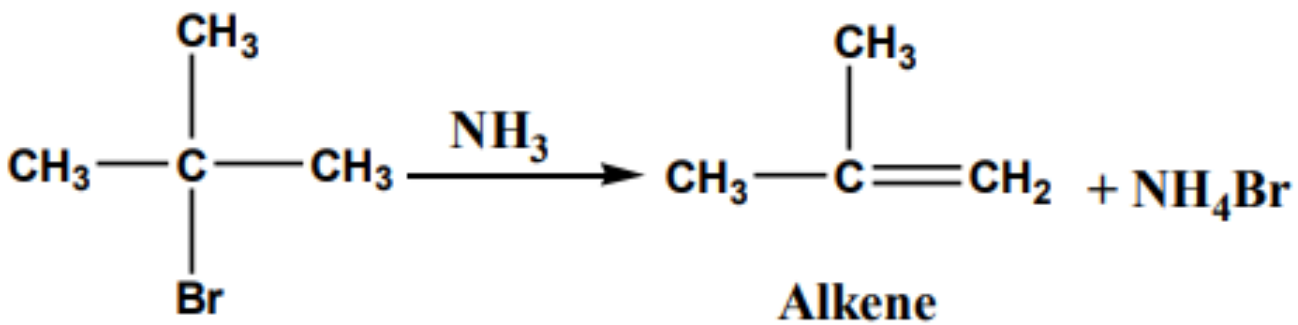
ملاحظة مهمة : هاليد الالكيل الأولي يكون مفضلا جدا في تفاعلات التعويض بمجموعة أمين بينما هاليد الالكيل الثالثي يكون غير مفضلا في مثل هذا النوع من التفاعلات وبذلك سوف يعاني تفاعلات حذف :

تفاعل تعويض

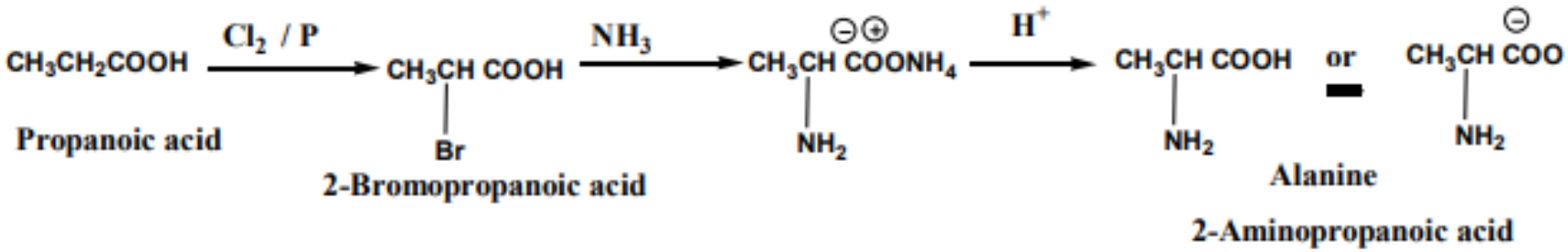


1 Alkyl halide **1 Amine**

تفاعل حذف



3 Alkyl halide **Alkene**

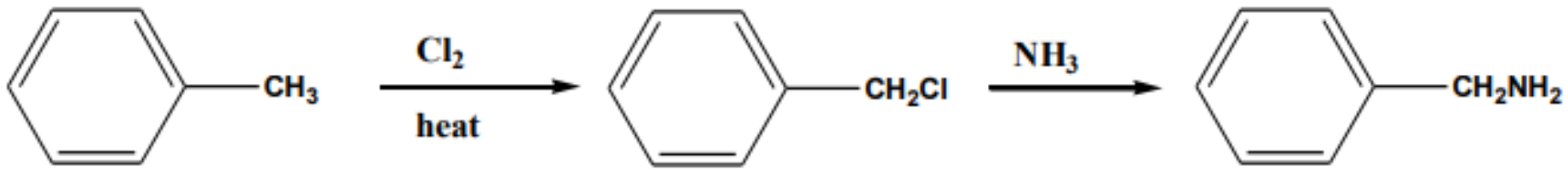


Propanoic acid

2-Bromopropanoic acid

Alanine

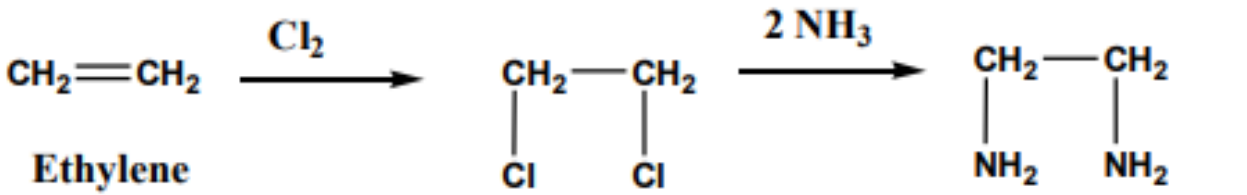
2-Aminopropanoic acid



Toluene

Benzylchloride

Benzylamine

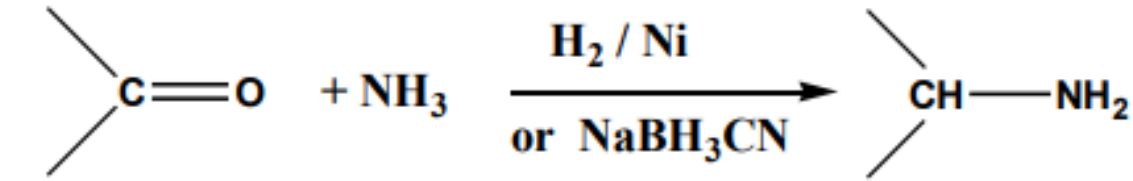


Ethylene

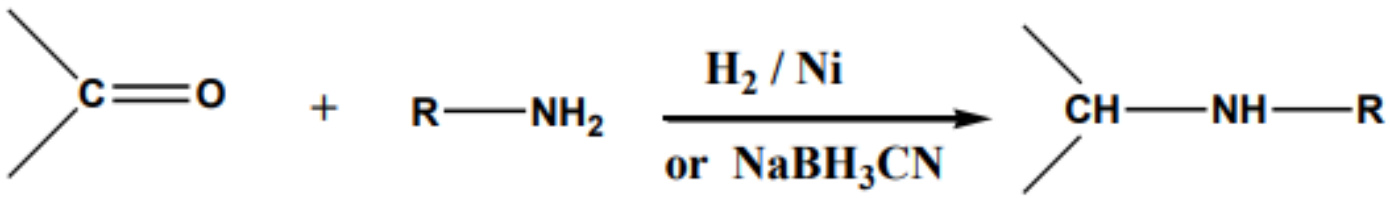
1,2- Dichloroethane

Ethylenediamine

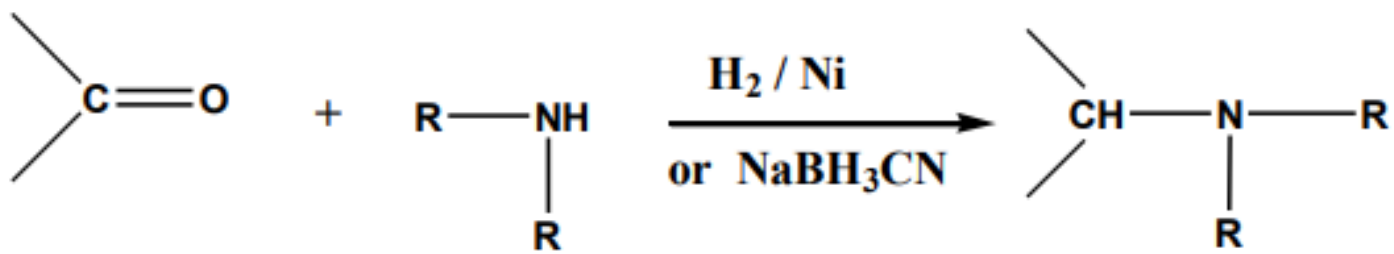
٣- الأمينة الاختزالية : Reductive amination



1 amine

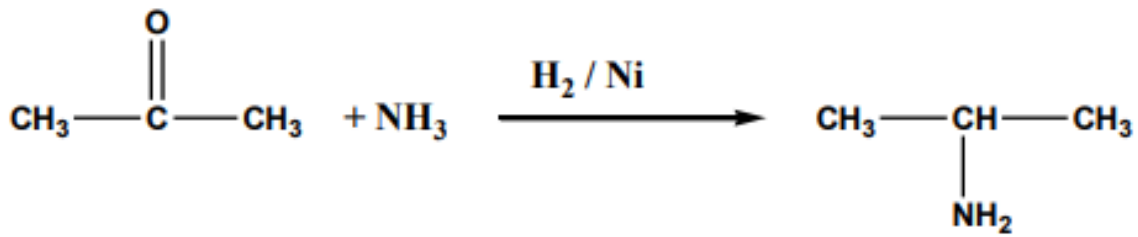


2 Amine

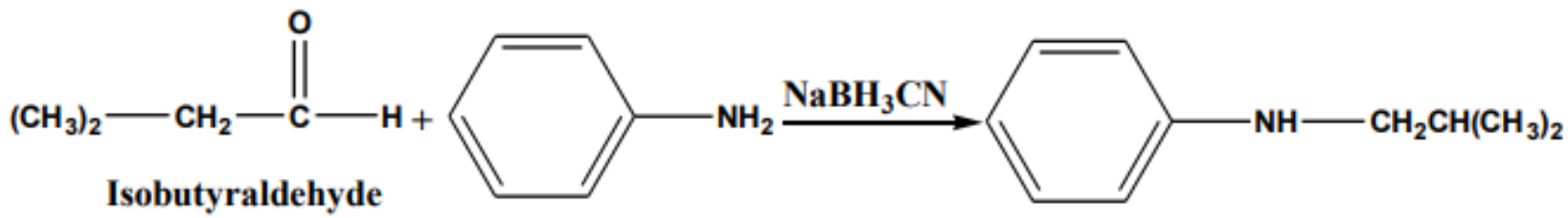


3 Amine

example:

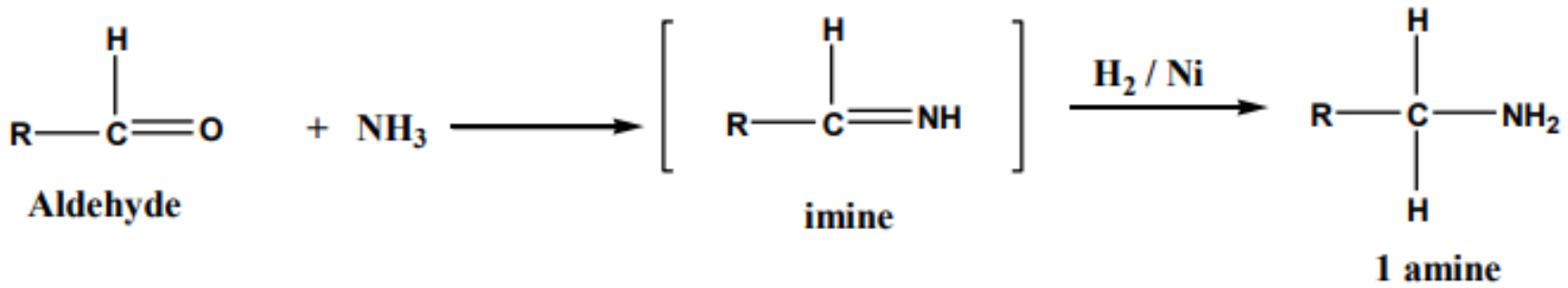


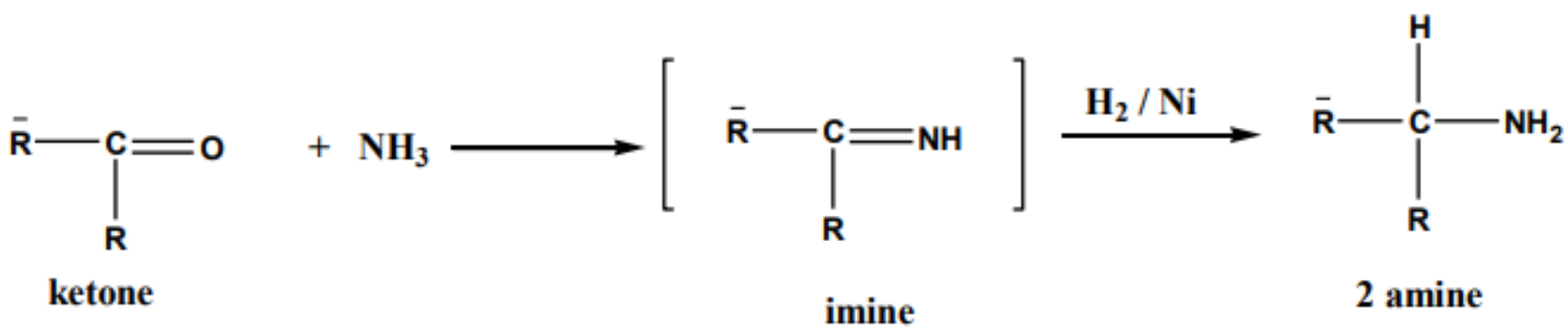
Acetone **Isopropylamine**

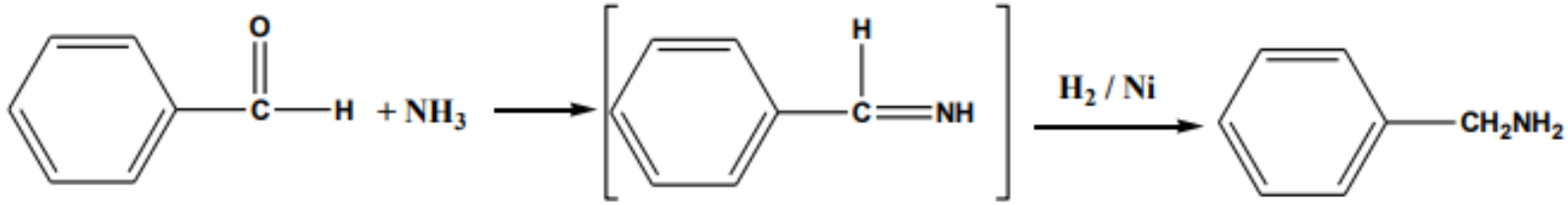


Isobutyraldehyde **Aniline** **N- Isobutylaniline**

ميكانيكية التفاعل :





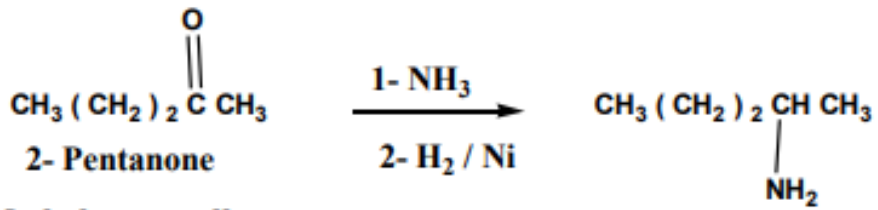


Benzaldehyde **imine** **Benzylamine**

$CH_3(CH_2)_5CHO$ —(1- NH_3; 2- H_2 / Ni)→ $CH_3(CH_2)_5CH_2NH_2$

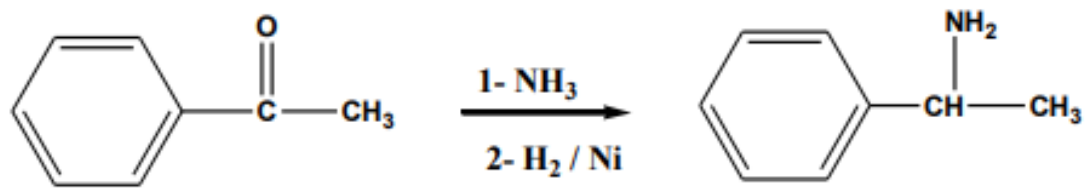
Heptaaldehyde **n-Heptylamine**

or heptanal **or 1- Aminoheptane**



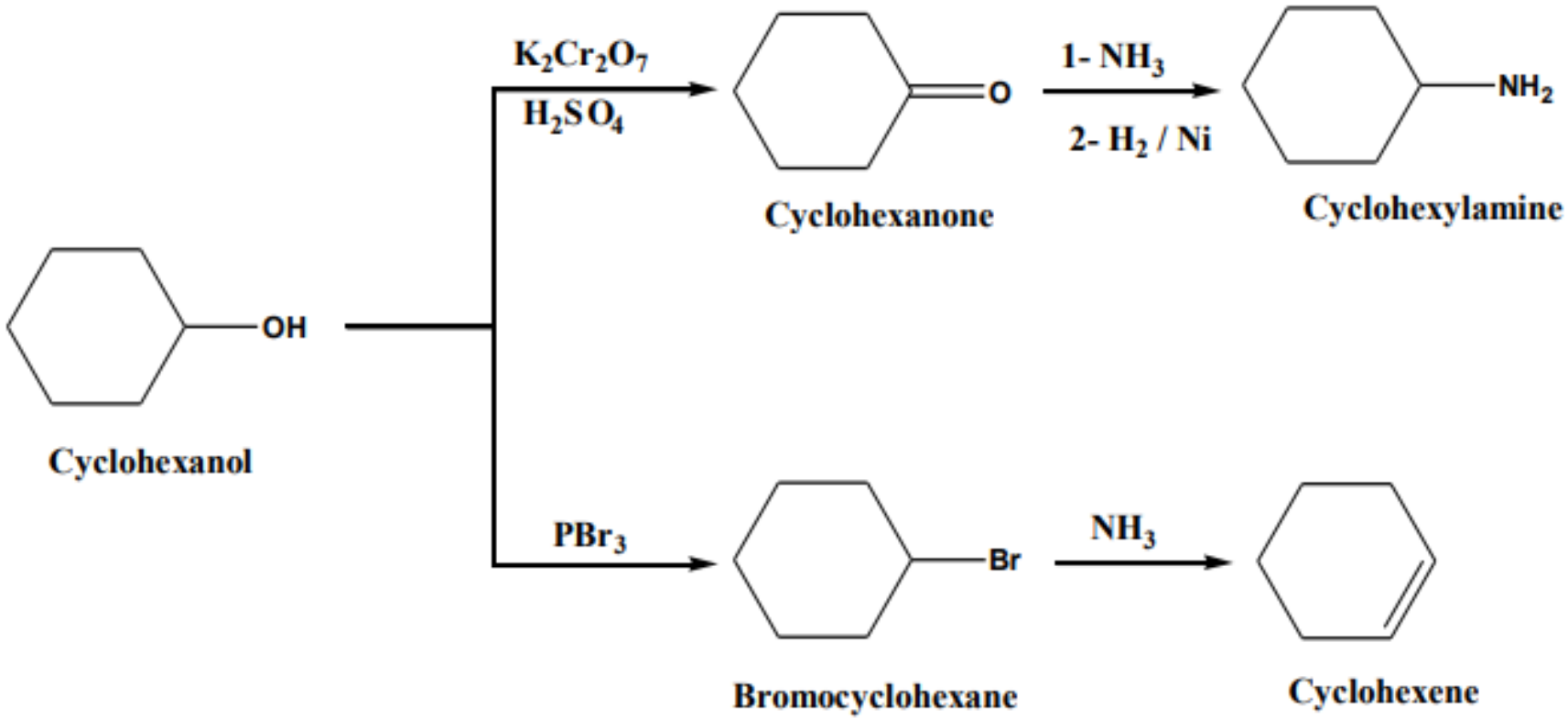
2- Pentanone **2- Aminopentane**

or Methyl n-propylketone



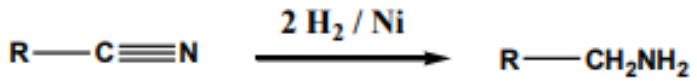
Acetophenone **- Phenylethylamine**

or Methylphenylketon



هاليدات الالكيل الثانوية تفضل تفاعلات
الحذف على تفاعلات التعويض

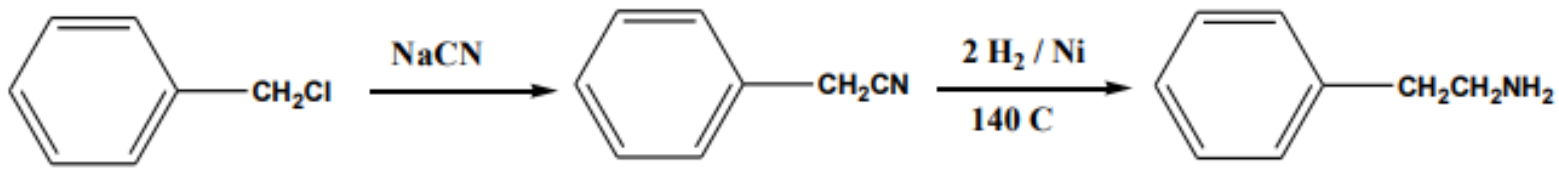
٤- اختزال النتريلات : Reductive of nitriles



Nitrile

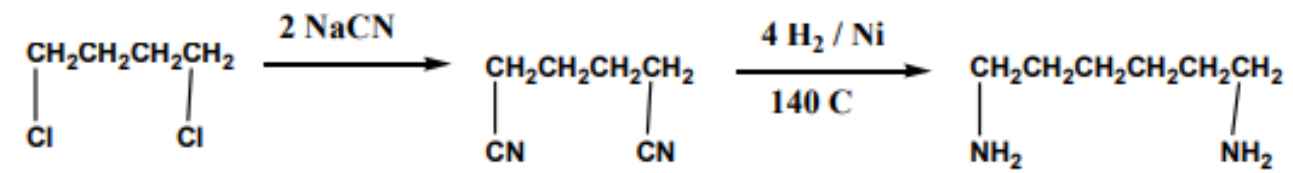
1 Amine

example:



Phenylacetonitrile
or Benzyl cyanide

2- Phenylethylamine
or - Phenylethylamine



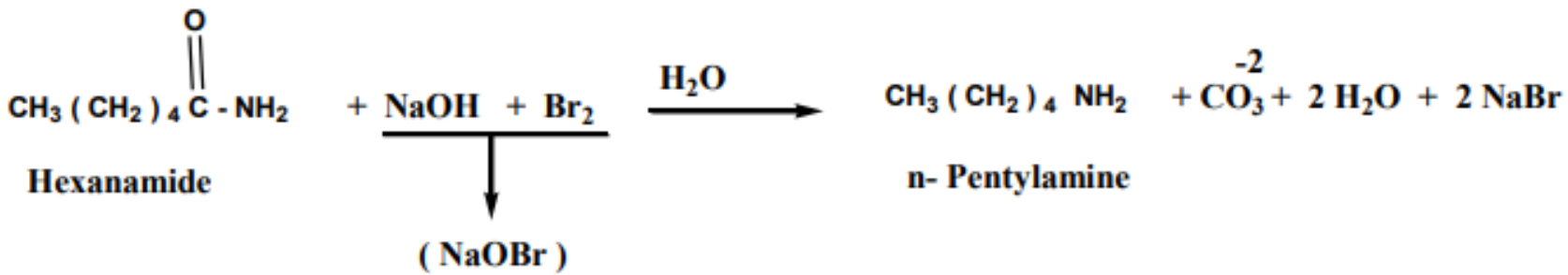
1,4-Dichlorobutane

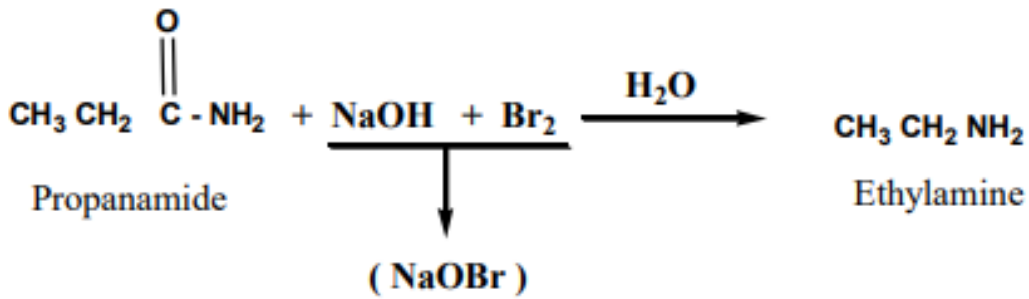
Adiponitrile

Hexamethylenediamine
or 1,6- Diaminohexane

٥ـ أعادة ترتب هوفمان : Hofman rearrangement

لقد وجد بأنة عند معاملة أي امايد (amide) غير معوض ($RCONH_2$) مع محلول البروم القاعدي ، فان الامايد سيعاني من ترتب لينتج الأمين المناظر . يدعى هذا النوع من الترتب بترتب هوفمان :

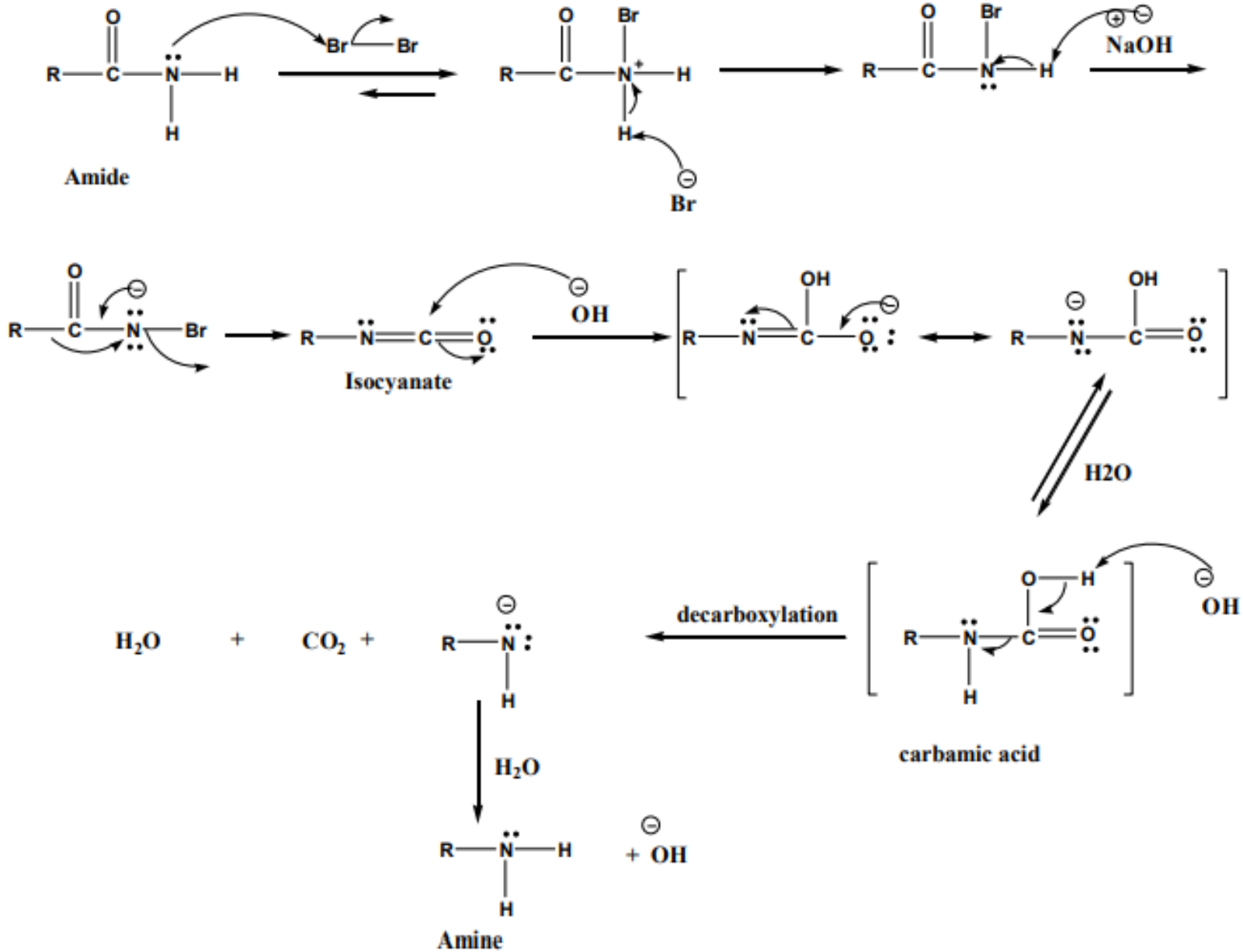




لاحظ أن مجموعة الكاربونيل تفقد على شكل CO_3^{-2} ، وهذا يعني أن ترتب هوفمان يستخدم لتحضير أمين يحتوي على ذرة كاربون اقل من الامايد المبتدأ بة .

يعد ترتب هوفمان احد الأمثلة الأساسية على هجرة مجموعة الالكيل أو الاريل من ذرة الكاربون إلى النتروجين .

ميكانيكية التفاعل العامة :



Reaction of amines : تفاعلات الأمينات

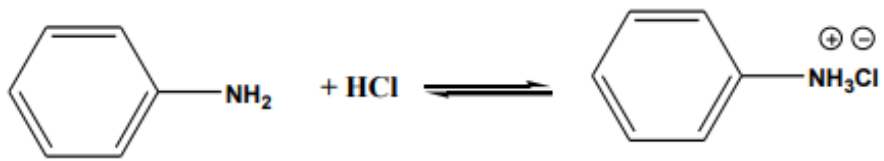
١- القاعدية . تكوين الأملاح : Basicity . salt formation

$$RNH_2 + H^+ \rightleftharpoons RNH_3^+$$

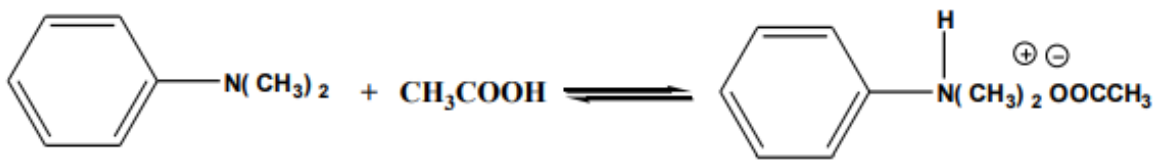
$$R_2NH + H^+ \rightleftharpoons R_2NH_2^+$$

$$R_3N + H^+ \rightleftharpoons R_3NH^+$$

Examples:



Aniline **Anilinium chloride**



N,N- Dimethylaniline **N,N-Dimethylanilinium acetate**

Dimethylamine **Dimethylammonium nitrate**

الأمينات الاليفاتية هي أكثر قاعدية من الامونيا . وهذا يعود إلى أن مجاميع الالكيل المتصلة بالنتروجين سوف تزيد من استقرارية الايون الموجب من خلال دفعها للالكترونات وبذلك تعمل على نشر الشحنة الموجبة الموجودة على النتروجين مقارنة مع الامونيا (غير المعوضة)

	NH_3	$CH_3—NH_2$	$CH_3—NH—CH_3$
K_b	1.8×10^{-5}	4.5×10^{-4}	5.4×10^{-4}

القاعدية تزداد بهذا الاتجاه

$$R—NH_2 + H^+ \longrightarrow R—\overset{\oplus}{N}H_3\ \overset{\ominus}{Cl}$$

هنا تعمل مجموعة الالكيل على زيادة الكثافة الالكترونية وبذلك تجعل زوج الالكترونات أكثر توافرا لاستقبال البروتون

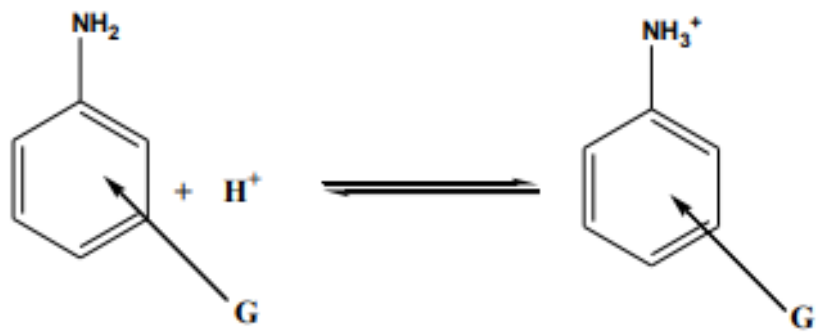
هنا تعمل مجموعة الالكيل على زيادة نشر الشحنة من خلال دفعها للالكترونات

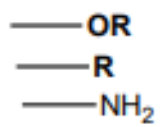
أما أذا عدنا إلى ثلاثي مثيل أمين (Trimethylamine) ($(CH_3)_3N$) فإننا سوف نجد قاعديتة اقل من قاعدية ثنائي مثيل أمين (Dimethylamine) ($(CH_3)_2NH$) ؟ إن العامل المسبب في تقليل قاعدية (Trimethylamine) (مع العلم أنة يحتوي على ثلاث مجاميع الكيلية) هو أن الجزيئة أكثر إعاقة فراغية (ذات حجم كبير) وان الايون الموجب الذي سيتكون (ولو أنة أكثر استقرارا من خلال نشر الشحنة) سوف تقل استقراريتة بسبب صعوبة تذويبه (إحاطة جزيئاته بجزيئات الماء).

تأثير المعوضات في قاعدية الأمينات الاروماتية :

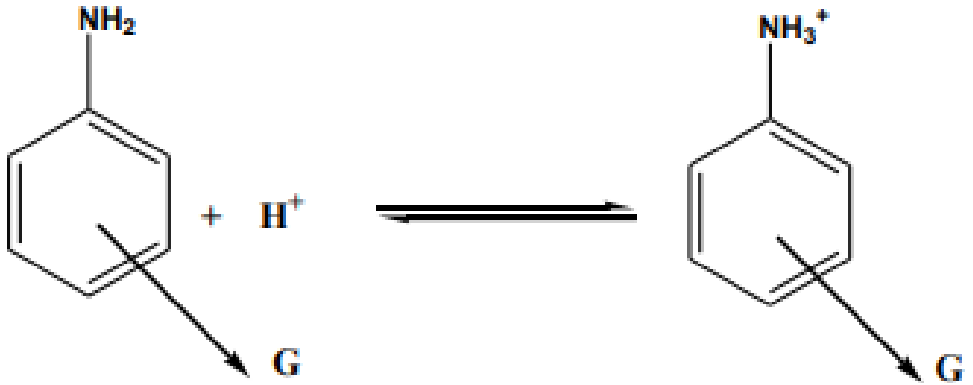
المجاميع الدافعة للالكترونات مثل methyl (CH_3-) و Methoxy(CH_3O-) و amino (NH_2) تعمل على زيادة قاعدية الانلين المعوض مقارنة مع الانلين . بينما تؤدي المجاميع الساحبة للالكترونات مثل مجموعة NO_2– إلى تقليل قاعدية الانلين المعوض مقارنة مع الانلين .

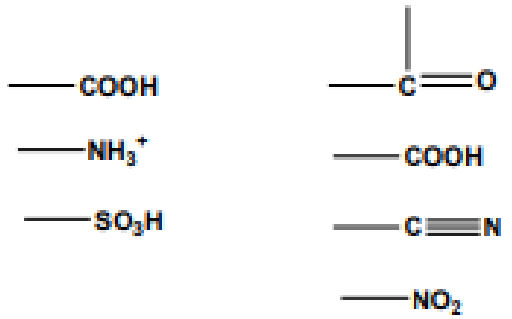
من الممكن وببساطة تفسير هذه الظواهر ونقول ان المجاميع الدافعة للالكترونات ستعمل من ناحية الطاقة على زيادة وجود الالكترونات على النتروجين ومن ناحية أخرى ستعمل على نشر الشحنة الموجبة المتكونة على النتروجين . وبذلك تزيد من استقرا رايتها .
بينما على العكس ستعمل المجاميع الساحبة للالكترونات على تقليل وجود الالكترونات(من خلال ظاهرة الرنين) وعدم نشر الشحنة الموجبة المتكونة على النتروجين في ايون الانيلينوم .





G = مجموعة دافعة للالكترونات ستزيد استقرارية الايون الموجب وبذلك ستزيد القاعدية

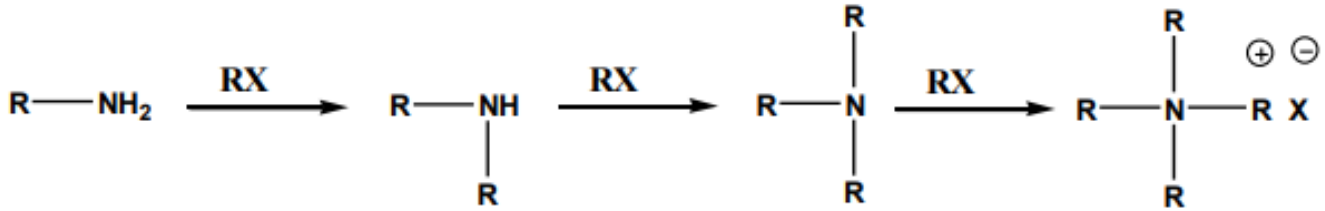


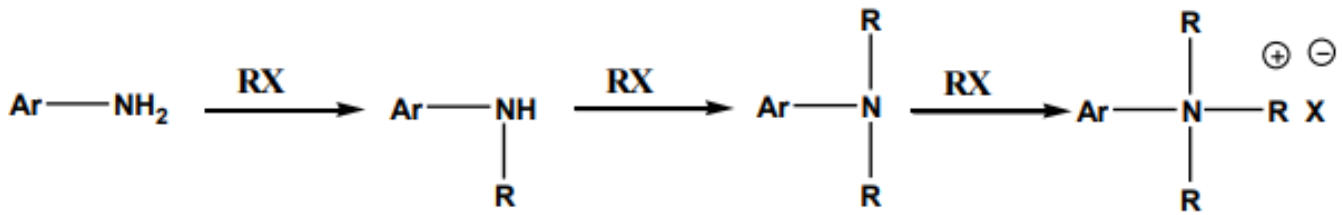


G = مجموعة ساحبة للالكترونات تقلل استقرارية
الايون الموجب وبذلك تقل القاعدية

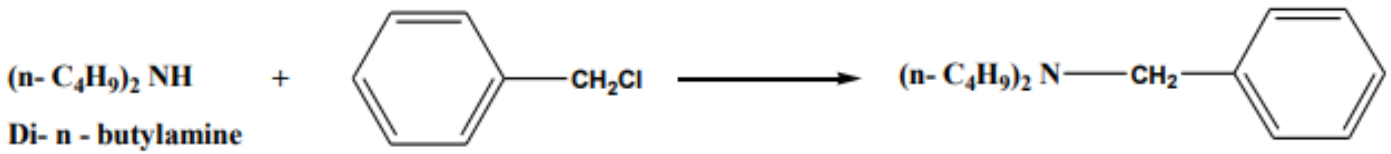
بصورة عامة يمكن القول أن المجاميع المنشطة للحلقة البنزينية تجاه التفاعلات الالكتروفيلية ستزيد القاعدية وتقلل الحامضية . بينما المجاميع المبطئة للحلقة البنزينية تجاه التفاعلات ستقلل القاعدية وتزيد الحامضية .

٢- الالكلة : Alkylation

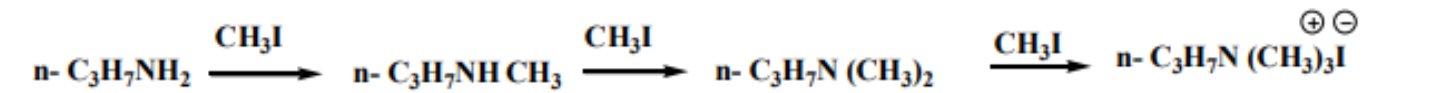




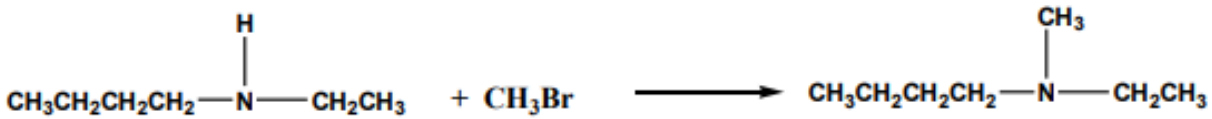
example :



Benzyldi(n-butyl)amine

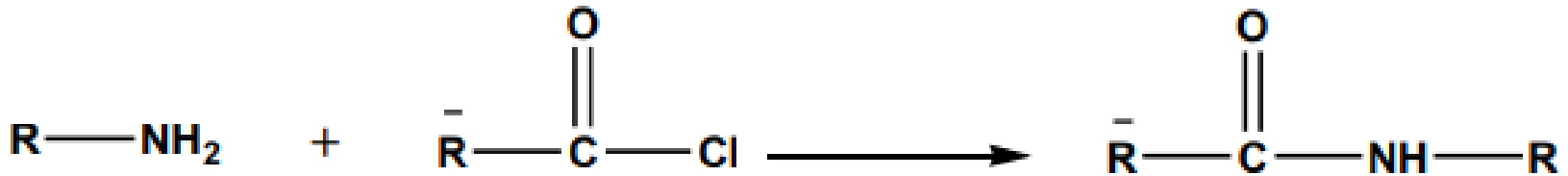


n- Propylamine — **Methyl- n- propylamine** — **Dimethyl-n-propylamine** — **Trimethyl-n-propylammonium iodide**

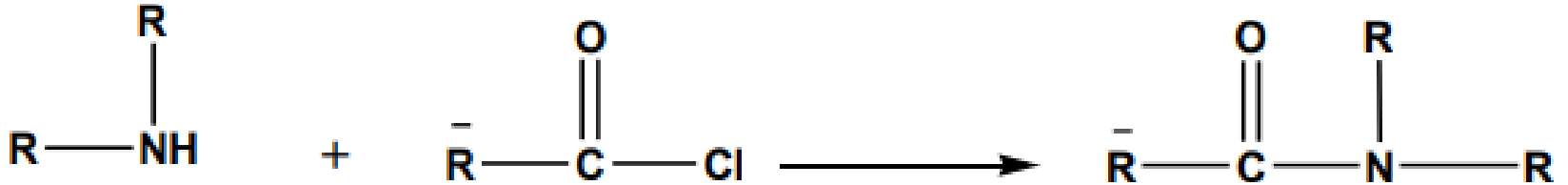


n-Butylethylamine — **Methylbromide** — **n-Butylethylmethylamine**

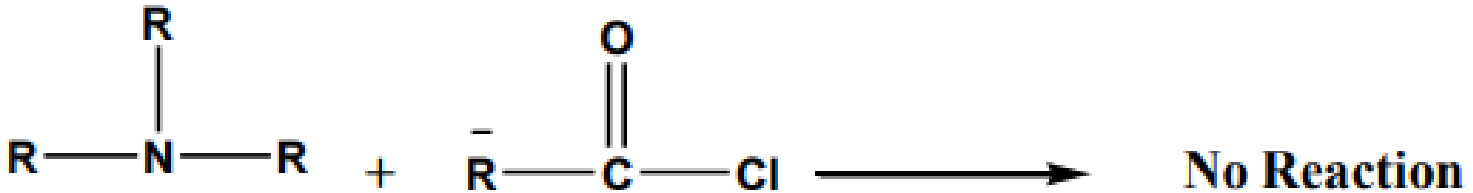
٣- التحول إلى الاميدات : Conversion into amides



Primary amine Acid chloride N- substituted amide

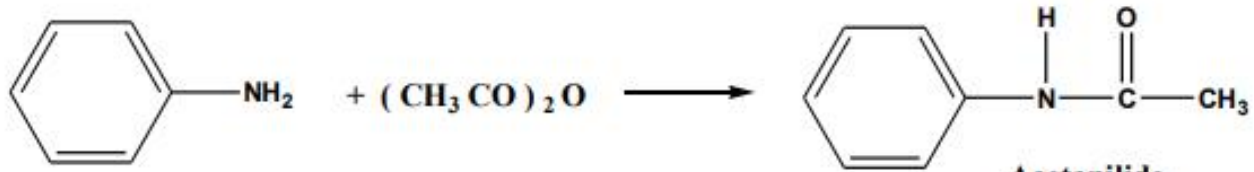


secondary amine Acid chloride N,N- disubstituted amide



Tertiary amine Acid chloride No Reaction

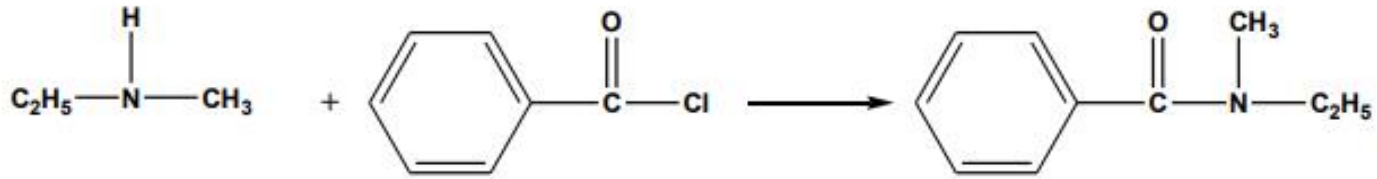
examples:



Aniline + $(CH_3CO)_2O$ → Acetanilide or N- Phenylacetamide

Aniline

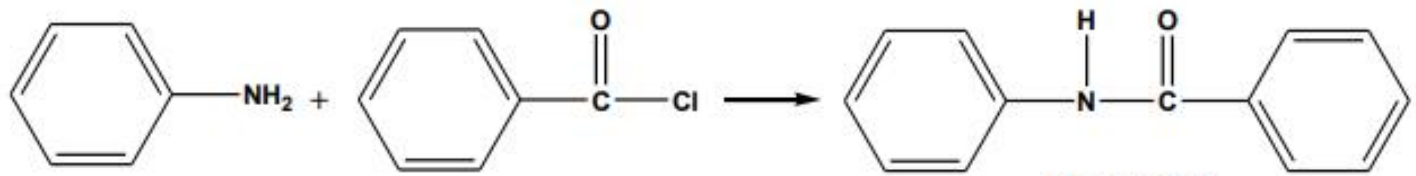
Acetic anhydride



Ethylmethylamine + Benzoylchloride → N-Ethyl-N-methylbenzamide

Ethylmethylamine

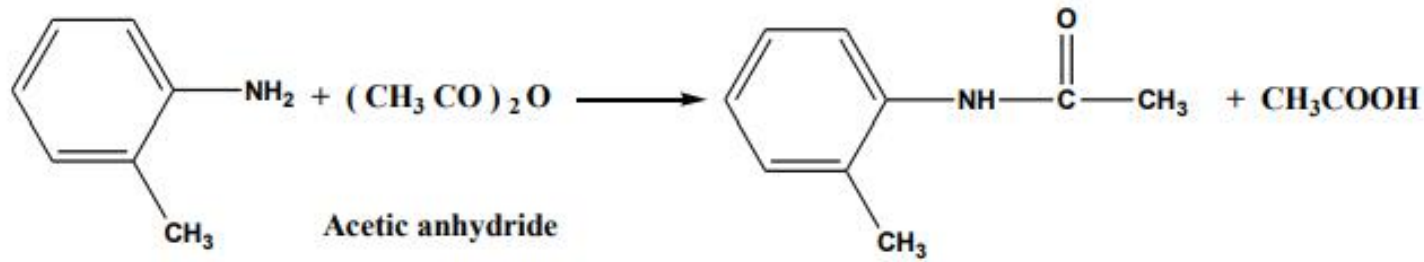
Benzoylchloride



Aniline + Benzoylchloride → Benzanilide or N- Phenylbenzamide

Aniline

Benzoylchloride



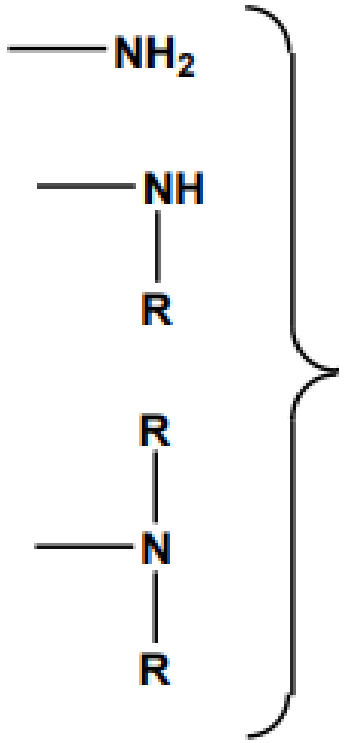
o-Toluidine + $(CH_3CO)_2O$ → Aceto-o-toluidine + CH_3COOH

Acetic anhydride

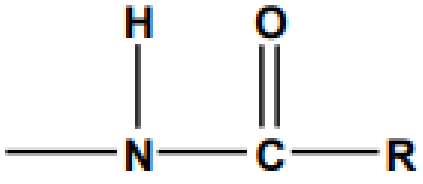
o-Toluidine

Aceto-o-toluidine

٤- التعويض على الحلقة الاروماتية : Ring substitution

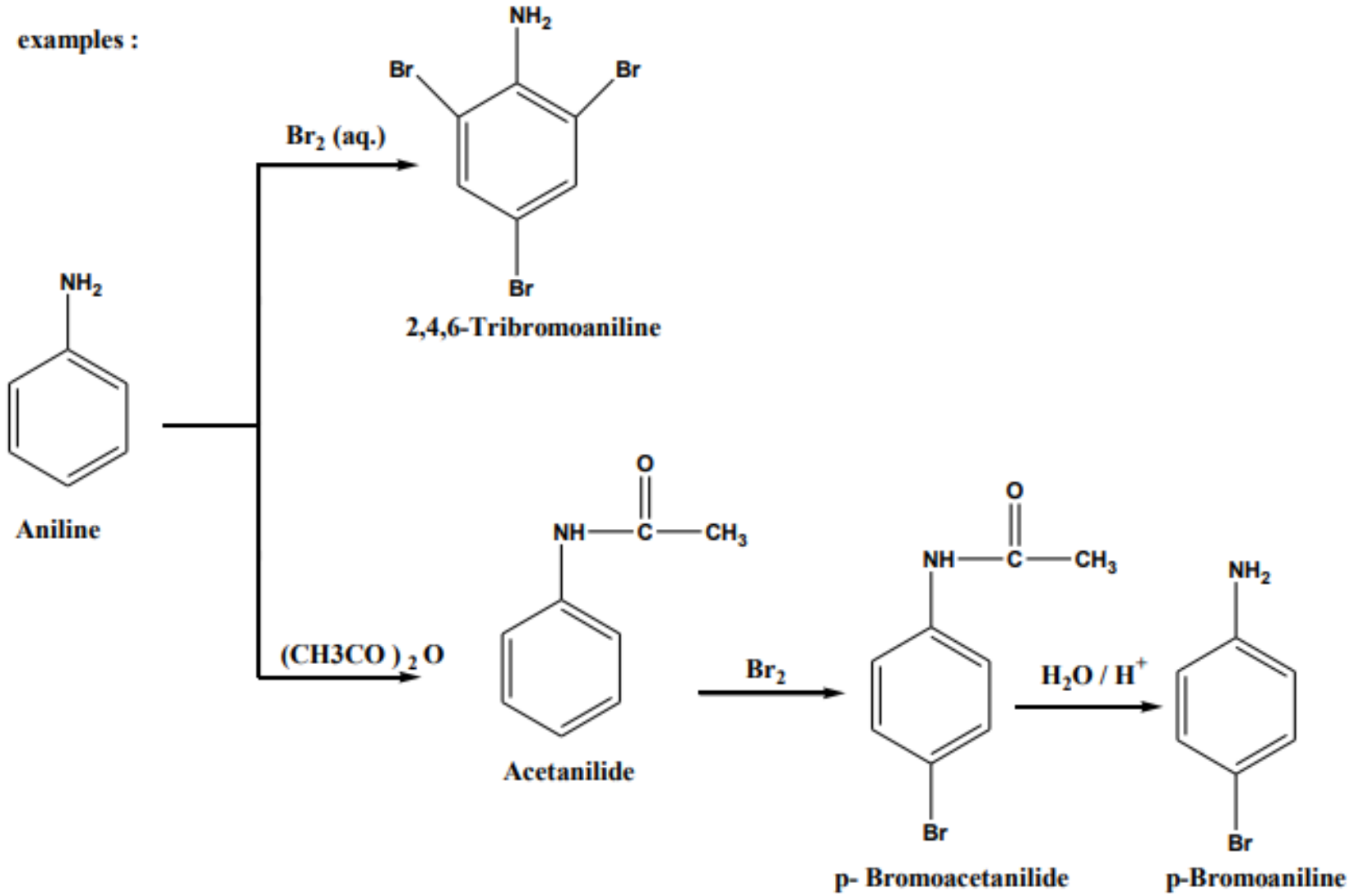


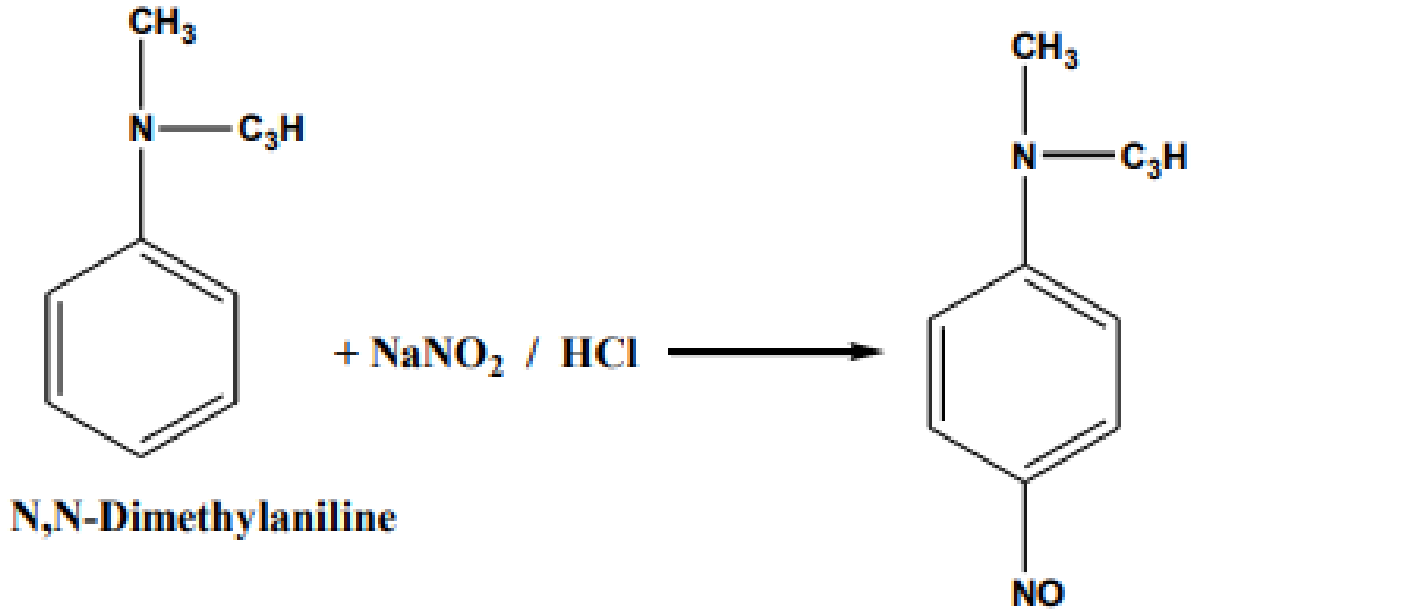
مجاميع منشطة قوية توجه نحو الاورثو والبارا في تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتي



مجموعة منشطة لكنها اقل من $-NH_2$

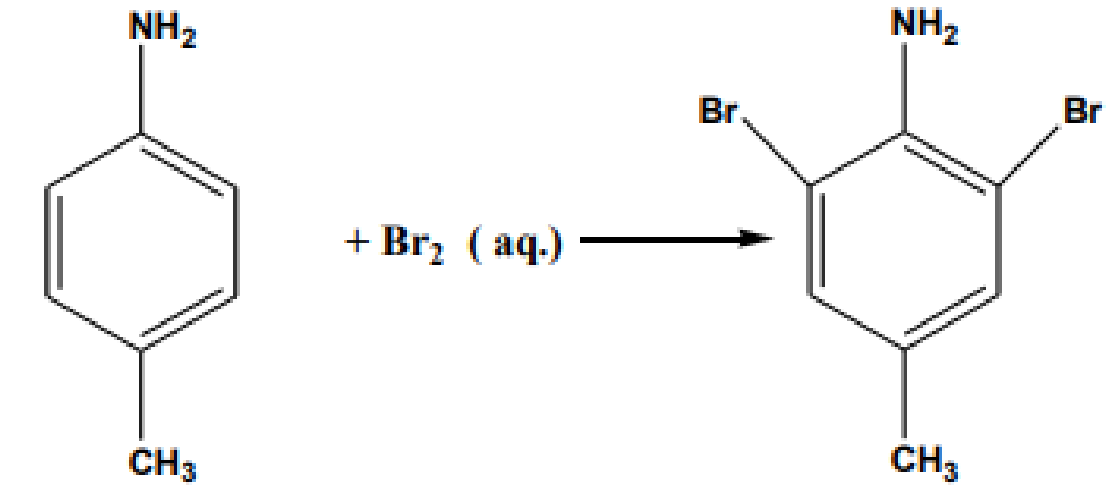
examples :


NH2
Br
Br
Br
Br2 (aq.)
2,4,6-Tribromoaniline
NH2
Aniline
(CH3CO)2 O
O
NH
C
CH3
Acetanilide
Br2
O
NH
C
CH3
Br
p- Bromoacetanilide
H2O / H+
NH2
Br
p-Bromoaniline



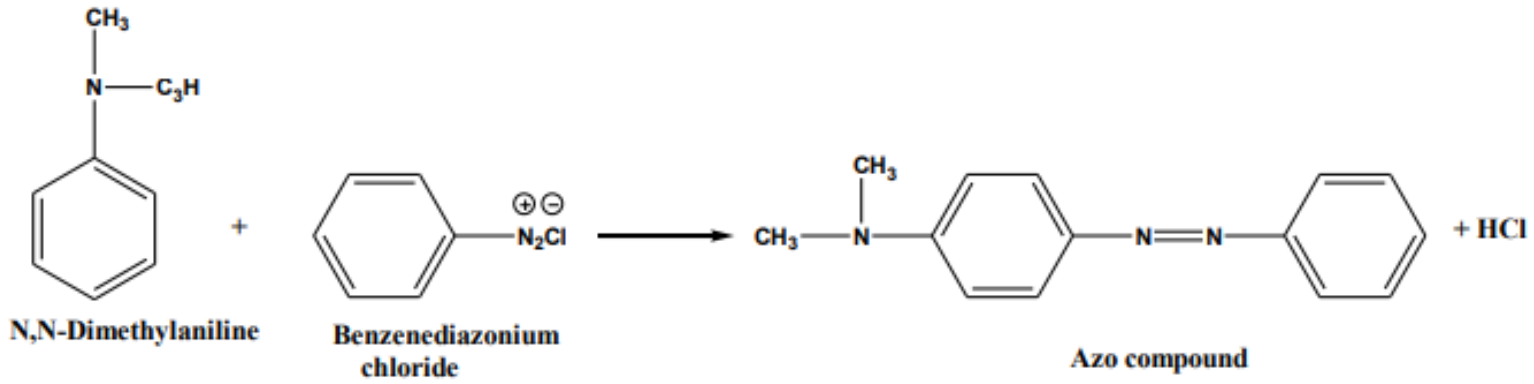
N,N-Dimethylaniline

p-Nitroso-N,N-Dimethylaniline



p-Toluidine

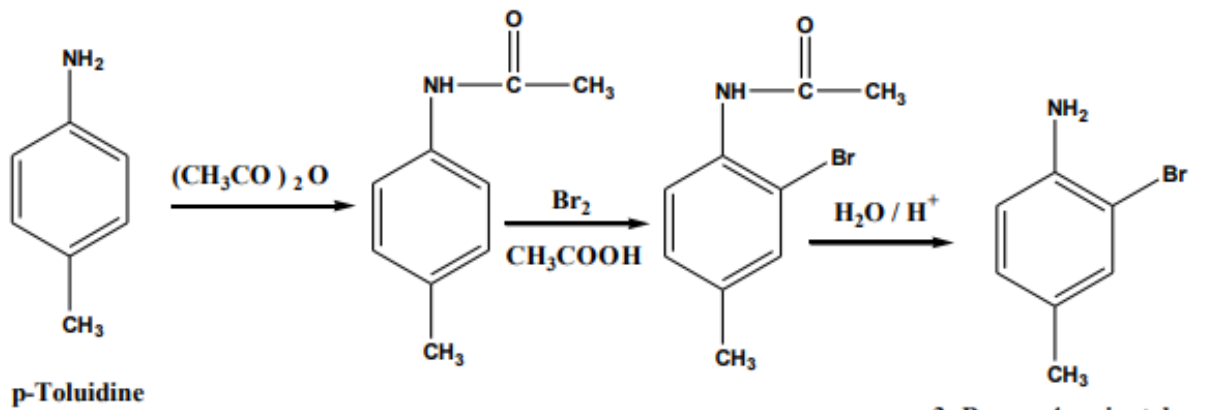
3,5-Dibromo-4-aminotoluene



N,N-Dimethylaniline

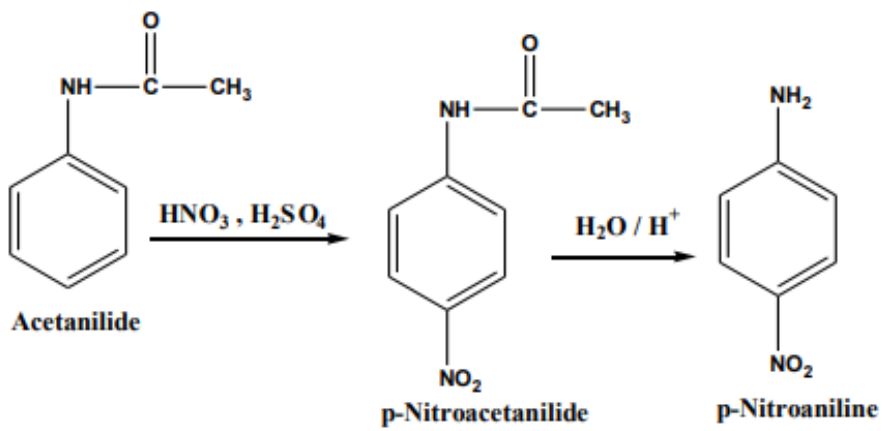
Benzenediazonium chloride

Azo compound



p-Toluidine

3- Bromo-4-aminotoluene

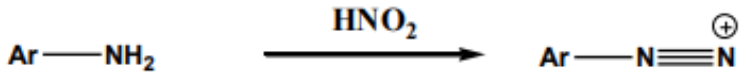


Acetanilide

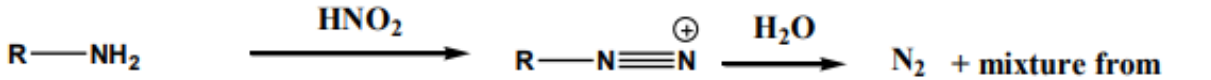
p-Nitroacetanilide

p-Nitroaniline

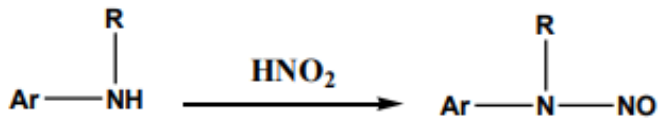
٥- التفاعل مع حامض النتروز: (HNO_2) Reaction with nitrous acid



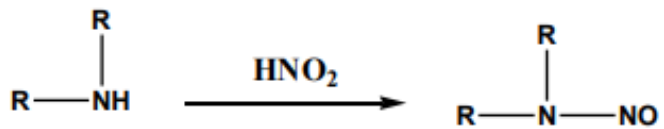
Primary aromatic amine — Diazonium salt



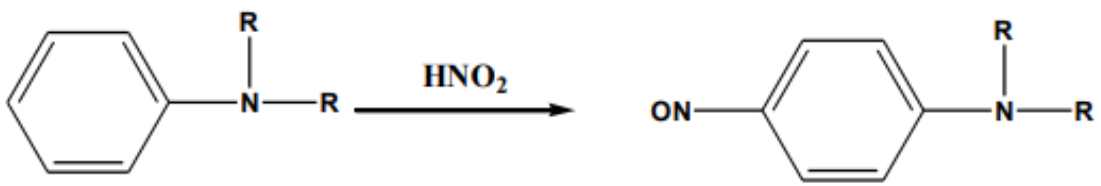
Primary aliphatic amine — Diazonium salt (Un stable)



secondary aromatic amine — N- Nitrosoamine

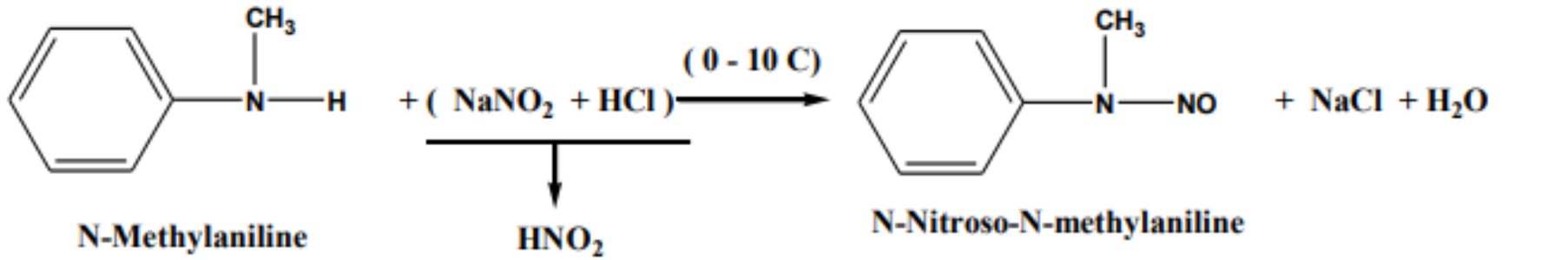


secondary aliphatic amine — N- Nitrosoamine

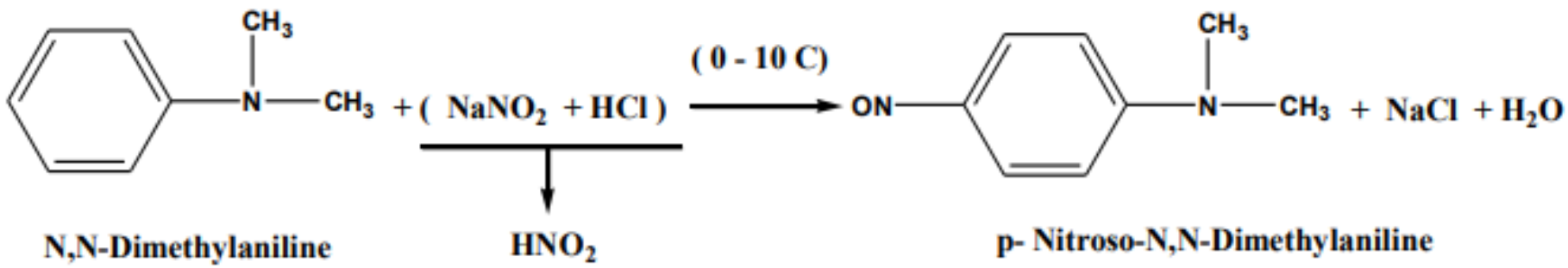


tertiary aromatic amine — p-Nitroso compound

Example :



N-Methylaniline **N-Nitroso-N-methylaniline**

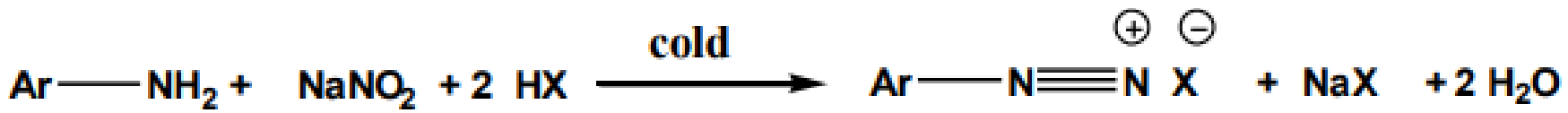


N,N-Dimethylaniline **p- Nitroso-N,N-Dimethylaniline**

Diazonium salts , Preparation and Reaction : أملاح الدايازونيوم ، تحضيرها وتفاعلاتها

تحضيرها:

(أمين اروماتي أولي + نتريت الصوديوم + حامض)



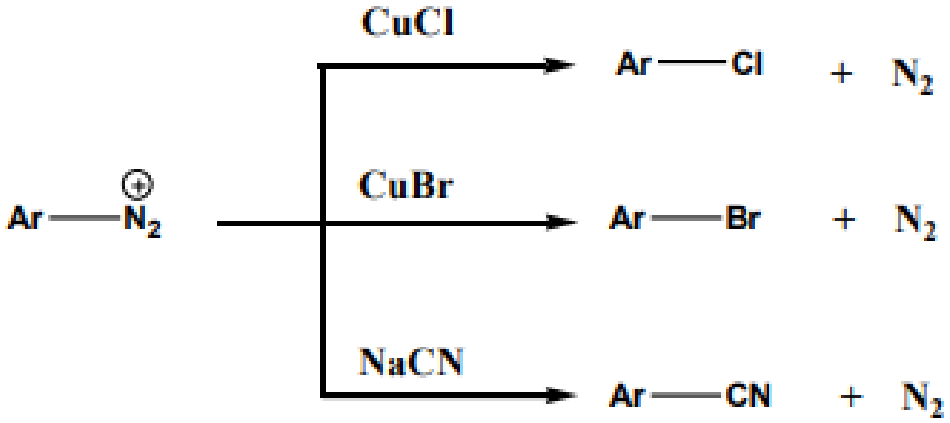
(1) aromatic amine

Diazonium salt

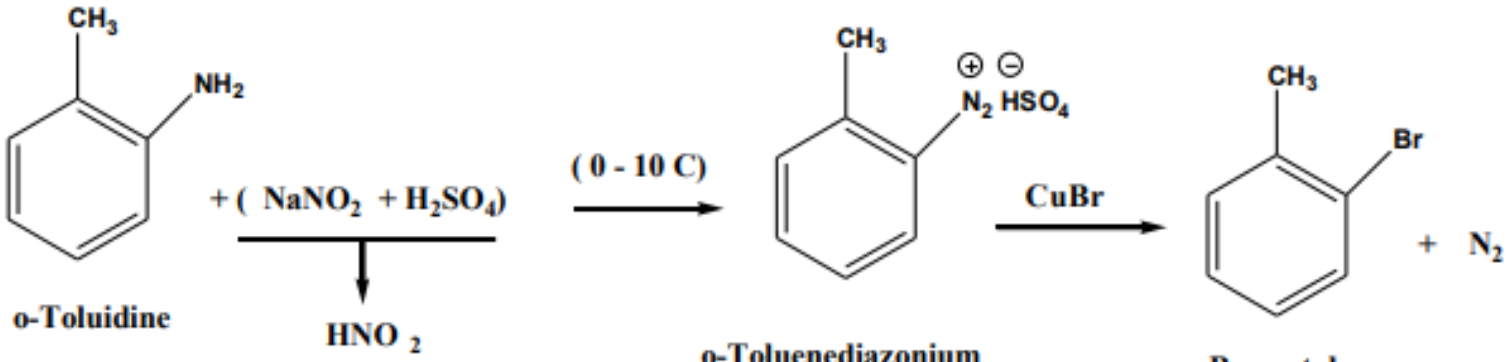
تفاعلاتها :

١ـ استبدال النتروجين : Replacement of nitrogen

a- الاستبدال ب Cl , Br , CN (تفاعل ساندماير) : Replacement by - Cl, - Br , and CN.
(Sandmeyer reaction)



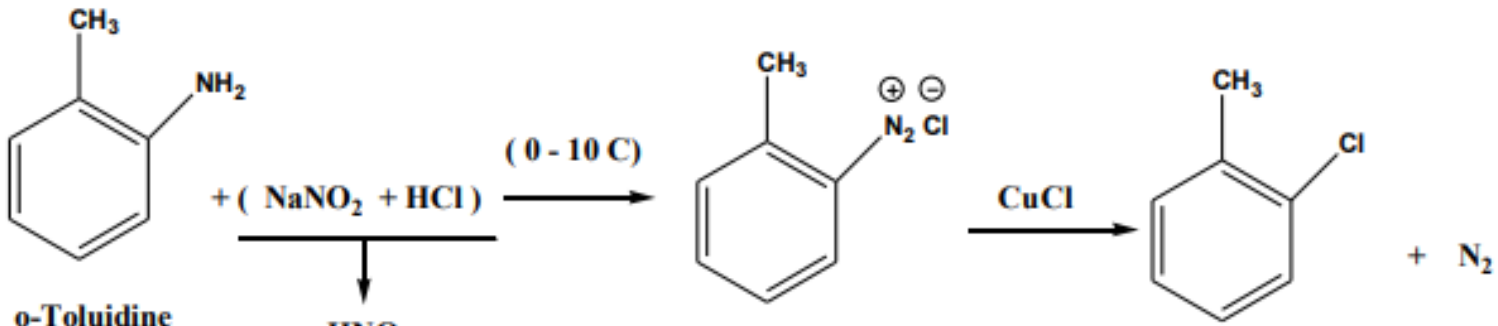
examples:



o-Toluidine

o-Toluenediazonium sulphate

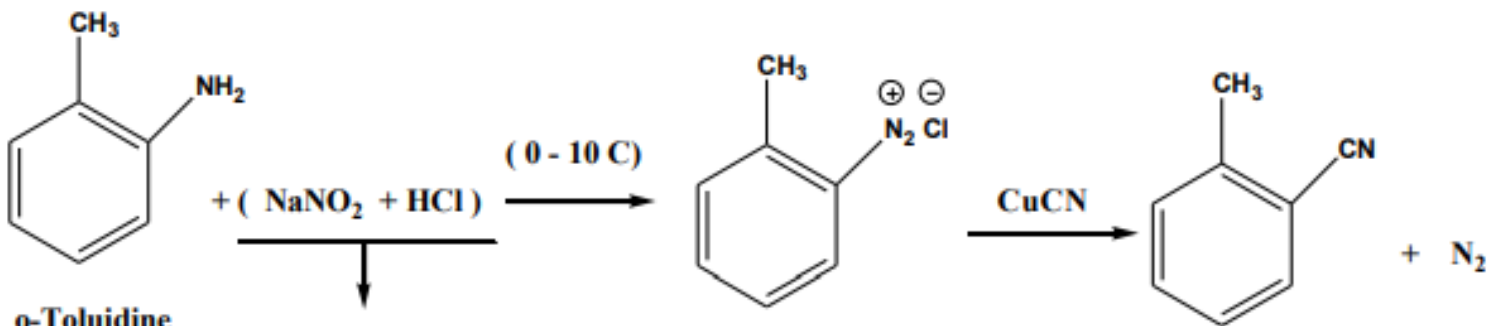
o-Bromotoluene



o-Toluidine

o-Toluenediazonium chloride

o-Chlorotoluene



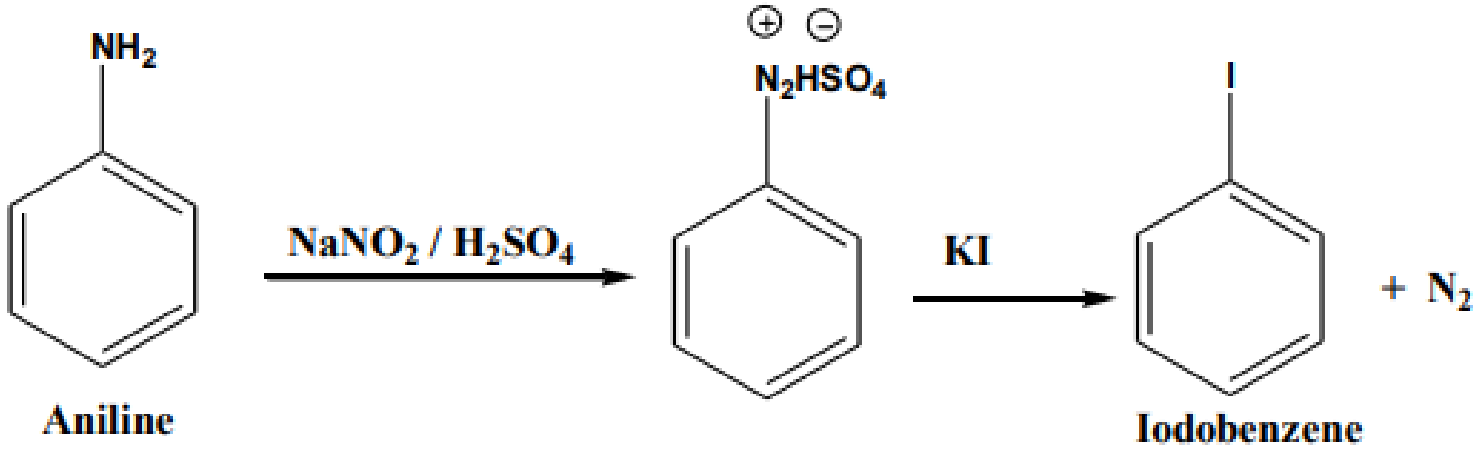
o-Toluidine

o-Toluenediazonium chloride

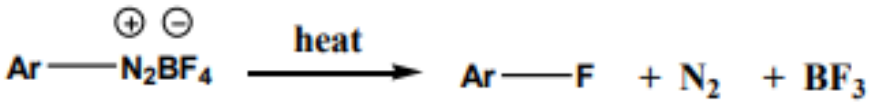
o-Tolunitrile

b- الاستبدال باليود : Replacement by -I

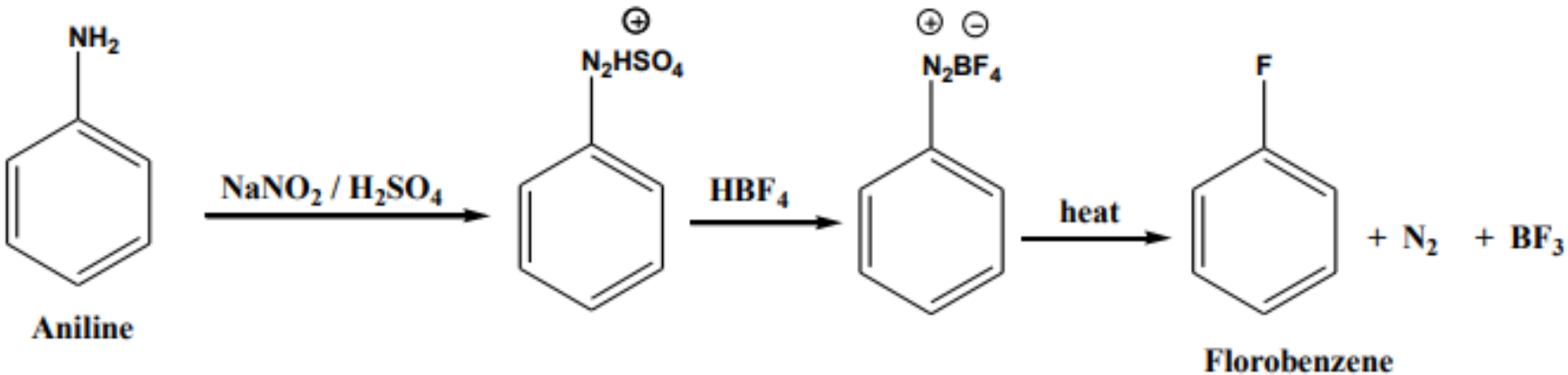
Example:



C- الاستبدال بالفلور : Replacement by – F



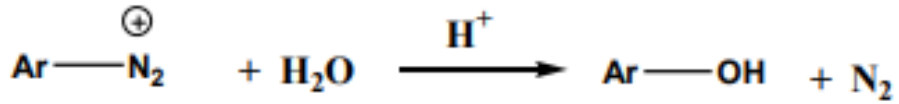
Example:



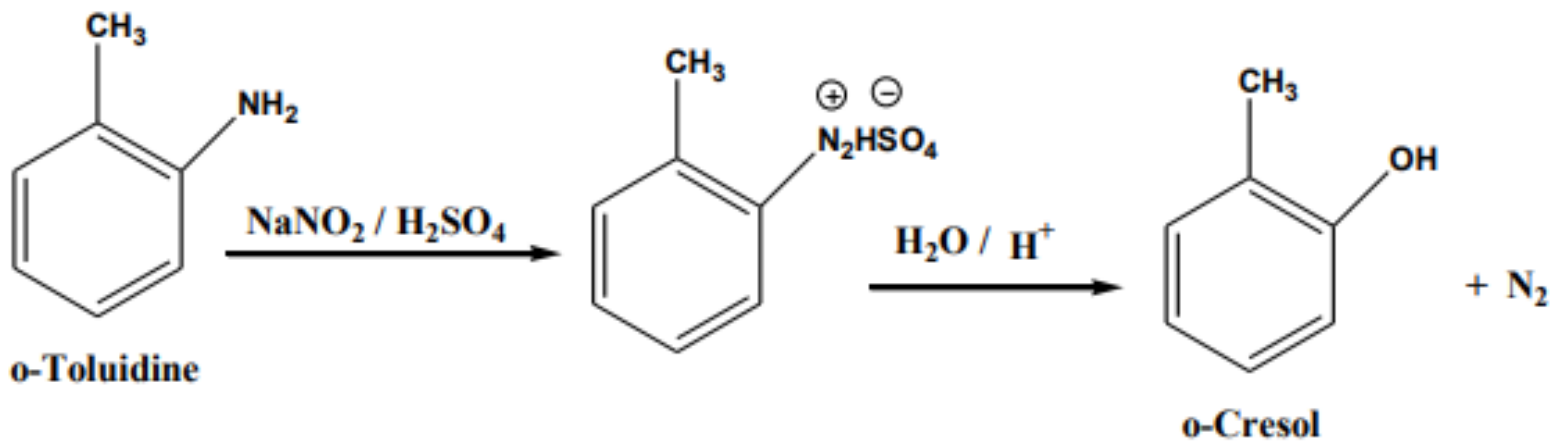
Aniline

Florobenzene

D – الاستبدال بمجموعة الهيدروكسيل : Replacement by – OH



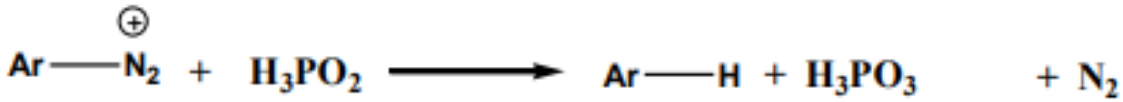
Example:



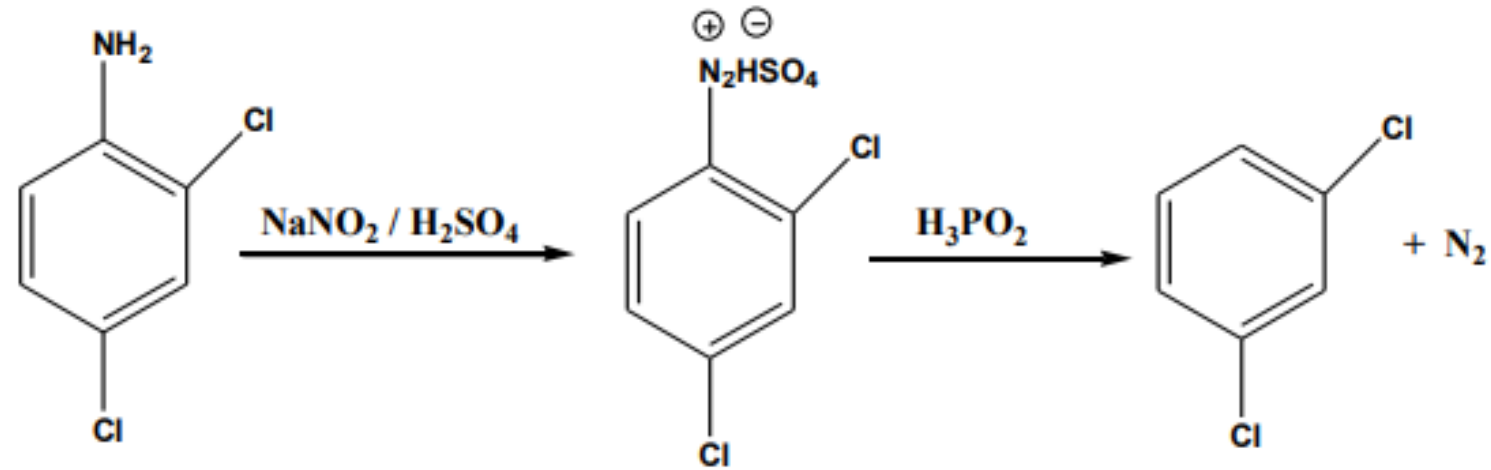
o-Toluidine

o-Cresol

e- الاستبدال بالهيدروجين : Replacement by – H



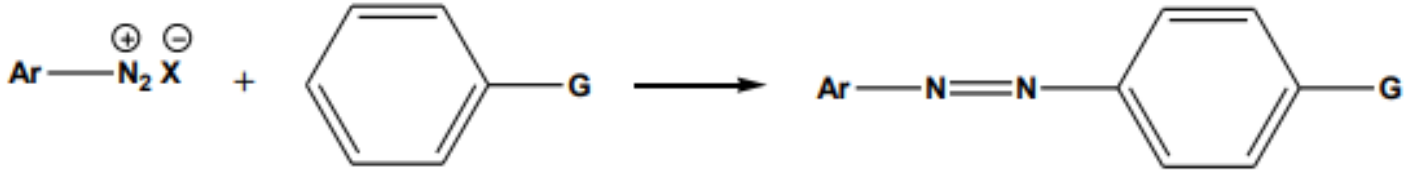
Example:



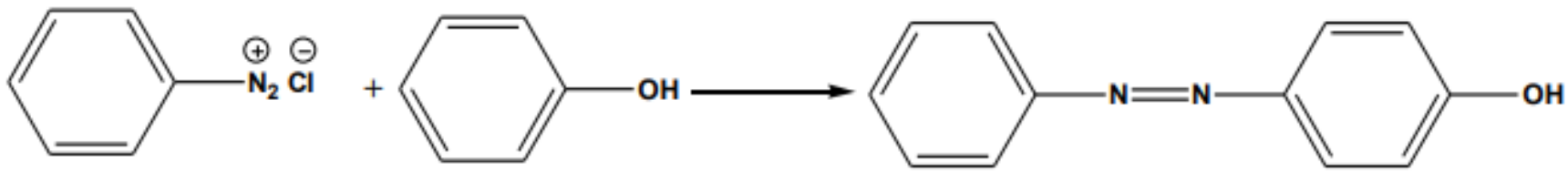
2,4-Dichloroaniline

m-Dichlorobenzene

٢- الازدواج : Coupling



example:



Benzenediazonium chloride

Phenol

p-Hydroxyazobenzene

G= يجب أن تكون مجموعة دافعة قوية مثل $-NH_2$, $-NHR$,$-NR_2$, $-OH$