الأمينات ومشتقاتها

Amines and Amine Derivatives

تعرف الأمينات على أنها مجموعة من مركبات النيتروجين العضوية والتي تعتبر مشتقة من الأمونيا باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة عضوية أو أكثر .

التسمية

تسمى نظامياً عن طريق كتابة اسم المجموعة العضوية ثم تتبع بكلمة amine ، وفي حالة وجود مجموعات عضوية مختلفة يتم كتابة أسماء هذه المجموعات مع مراعاة الترتيب الأبجدي ثم تتبع بكلمة amine ، وإذا كانت المجموعات العضوية المستبدلة متشابهة تستخدم البادئة التي تدل على عددها di , tri

في المركبات التي بها مجموعة أمين ومجموعات وظيفية أخرى يتم تسمية مجموعة الأمين كمجموعة مستبدلة amino

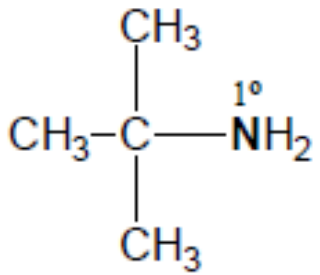
التصنيف

1 ـ تصنيف يعتمد على عدد ذرات الهيدروجين المستبدلة من الأمونيا وينقسم إلى :-

أمينات أولية $R\text{-}NH_2$ Primary amines : وهي الأمينات التي تستبدل فيها ذرة هيدروجين واحدة فقط بمجموعة عضوية .

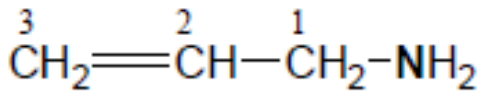
أمثلة :

Ethyl amine

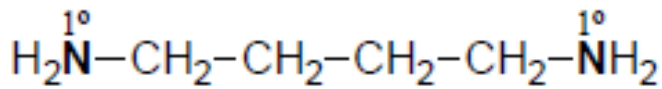


tert-Butyl amine

Ethanol amine
[2-Amino ethanol]



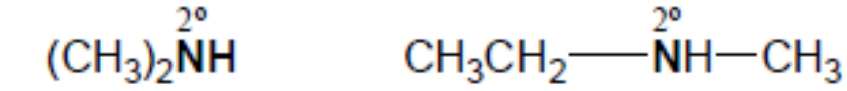
2-Propenamine
[Allyl amine]



1,4-Butanediamine

أمينات ثانوية R_2NH Secondary amines : هي الأمينات التي تنتج من استبدال ذرتين هيدروجين بمجموعتين عضويتين .

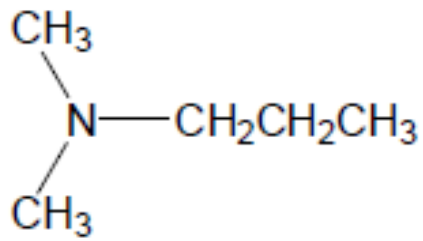
أمثلة :



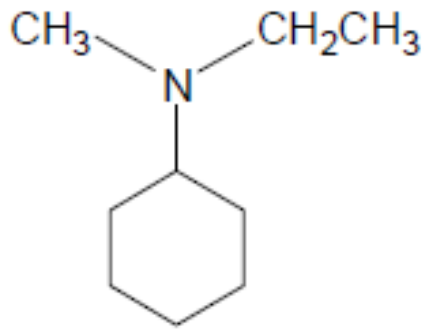
Dimethyl amine — Ethyl methyl amine — Diisopropyl amine

أمينات ثالثية R_3N Tertiary amines : وهي الأمينات التي تنتج من استبدال جميع ذرات الهيدروجين من على الأمونيا .

أمثلة



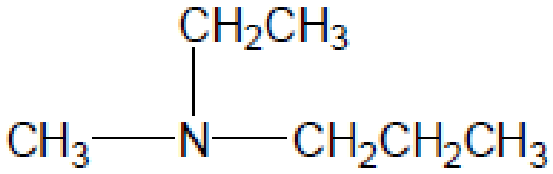
N,*N*-Dimethyl propyl amine



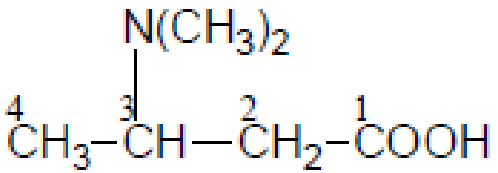
N-Ethyl-*N*-methyl cyclohexane amine

ملاحظة

- *يعطى الاسم الأساسي للمجموعة العضوية التي تحتوي على أكبر عدد من ذرات الكربون وتكون المجموعات الأخرى مستبدلة على ذرة النيتروجين .*



Ethyl methyl propylamine
[*N*-ethyl-*N*-methyl-1-propanamine]

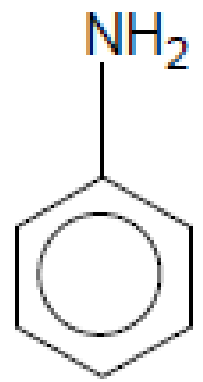


3-(*N*,*N*-Dimethyl amino) butanoic acid

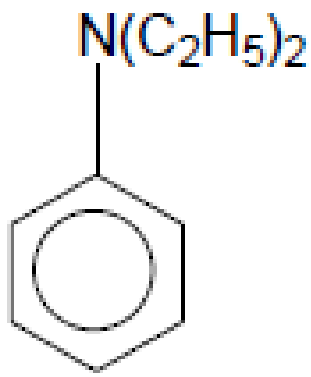
2 ـ تصنيف يعتمد على نوع المجموعة العضوية وينقسم إلى :-

أمينات أليفاتية : وتكون المجموعة أو المجموعات العضوية عبارة عن مجموعة ألكيل .

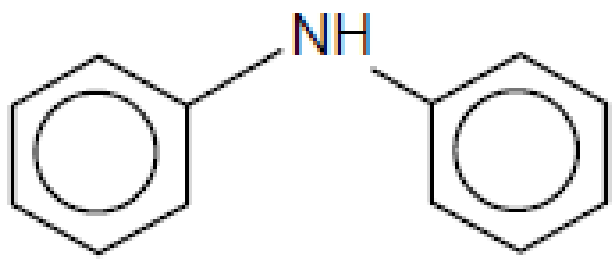
أمينات أروماتية : هي الأمينات التي تحتوي على مجموعة آريل واحدة على الأقل .



Amino benzene
[Aniline]



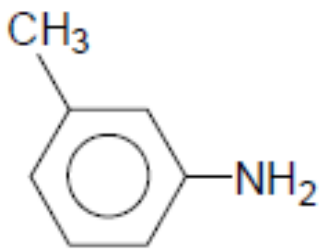
N,N-Diethyl aniline



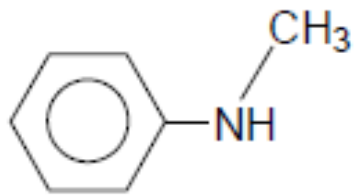
Diphenyl aniline

ملاحظة

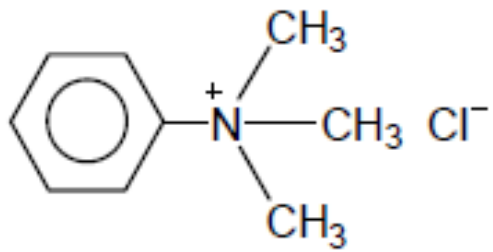
- عند تسمية الأمينات الأروماتية تسمى كمشتقات لأبسط أمين أروماتي وهو *Aniline*



m-Toluidine



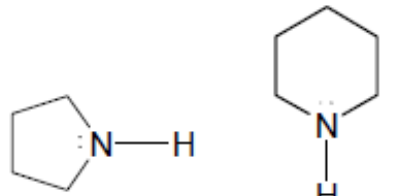
N-Methyl aniline
[*N*-Methyl benzene amine]



N,N,N-Trimethyl anilinium chloride

3 ـ الأمينات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic amines : هي أمينات حلقية تتضمن ذرة نيتروجين واحدة أو أكثر في حلقاتها وتسمى بأسماء شائعة .

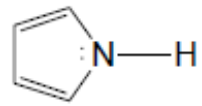
أ- بعض الأمينات الحلقية التي تحتوي على ذرة نيتروجين واحدة :



Pyrrolidine

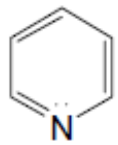
Piperidine

تسلك نفس السلوك الكيميائي للأمينات الأليفاتية وذلك لأنها ذات حلقات مشبعة ، ويوجد **Pyrrolidine** في الحمض الأميني **Pyrroline** وفي بعض القلويات .



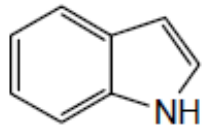
Pyrrole

يوجد في الكلورفيل الموجود في النباتات الخضراء وفي الهيمين الموجود في خلايا الدم الحمراء .

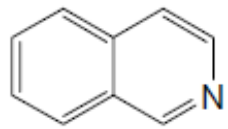


Pyridine

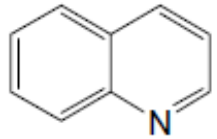
يوجد **Pyridine** في كثير من المنتجات الطبيعية الهامة مثل فيتامين **B** وكوإنزيم **NAD^+**



Indole



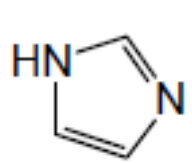
Isoquinoline
bp 243°C



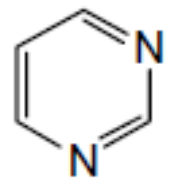
Quinoline
bp 238°C

أمينات أروماتية تحتوي على ذرة نيتروجين واحدة وحلقتين أروماتيتين ويوجد **Indole** في الحمض الأميني تربتوفان وبعض المركبات الطبيعية .

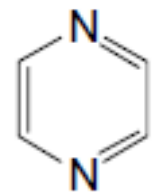
ب- بعض الأمينات التي تحتوي على ذرتين نيتروجين :



Imidazole
mp 90°C



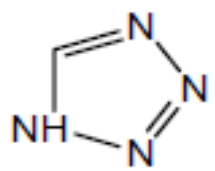
Pyrimidine
mp 22°C



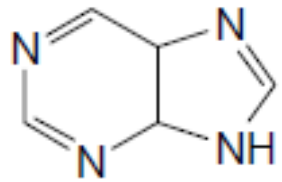
Pyrazine

توجد حلقة **Imidazole** في الحمض الأميني هيستيدين وتوجد حلقة **Pyrimidine** في فيتامين **B**

ت- بعض الأمينات التي تحتوي على أكثر من ذرتين نيتروجين :



Tetrazole

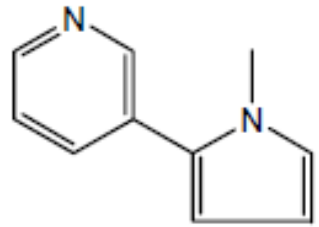


Purine

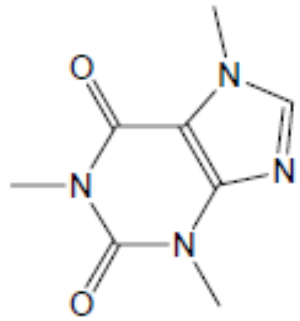
تكون حلقات **Pyrimidine , Purine** الإطار الرئيسي للقواعد الموجودة في الأحماض النووية .

ملاحظة

- *تتواجد الأمينات الحلقية على شكل وحدات أساسية في أشباه القلويات Alkaloids وهي مركبات معقدة التركيب مثل : Nicotine , Caffeine التي تتواجد عادة في بعض النباتات ويعتقد بأنها جزء من نظام الحماية ضد الحشرات .*

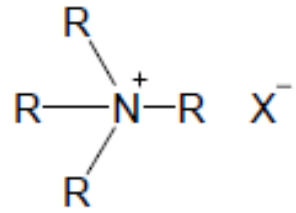


Nicotine



Caffeine

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 .



R= R , Ar , H

الخواص الكيميائية Chemical properties

أولاً / القاعدية Basicity

إن زوج الإلكترونات غير الرابط على ذرة النيتروجين هو المتحكم في معظم الخواص الكيميائية للأمينات لأنه يعمل كقاعدة ونيوكلوفيل ، وتعتبر قاعدية الأمينات أعلى بكثير من قاعدية الكحولات والإيثرات والماء ويستخدم ثابت تأين القاعدة كمقياس للقاعدية basicity constant K_b فعند ذوبان الأمين في الماء يحدث الاتزان التالي :-

$$R\text{-}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}NH_3^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[R\text{-}NH_3^+]\,[OH^-]}{[R\text{-}NH_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

كلما زادت قيمة K_b (قلت قيمة pK_b) زادت قابلية الارتباط بالبروتون وبالتالي تزيد القاعدية .

في حالة عدم معرفة قيم K_b أو pK_b يمكن استنتاجها من حمضية ammonium ion RNH_3^+ كما يلي :-

$$RNH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons RNH_2 + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[R\text{-}NH_2]\,[H_3O^+]}{[R\text{-}NH_3^+]}$$

$$K_a.K_b = \left[\frac{[R\text{-}NH_2]\,[H_3O^+]}{[R\text{-}NH_3^+]}\right]\left[\frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}\right]$$

$$K_a.K_b = [H_3O^+]\,[OH^-] = K_w = 1x10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = 14 \quad , \quad \left\{ K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad , \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} \right\}$$

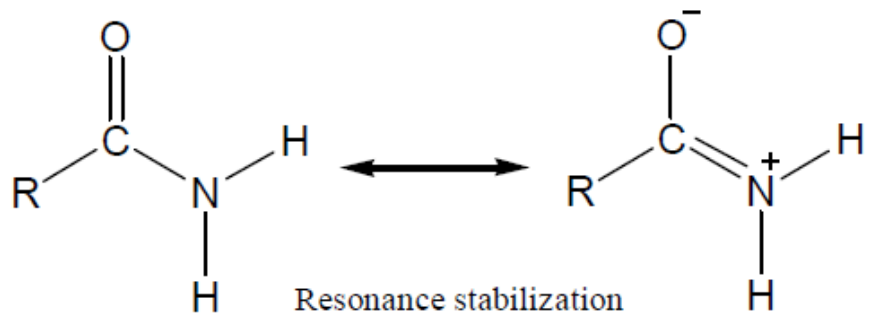
من المعادلات السابقة نستنتج أن :

i. عندما تكون قيمة K_a كبيرة تكون حمضية أيون الأمونيوم عالية .

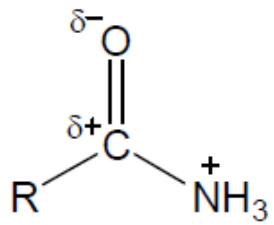
ii. عندما تكون قيمة K_a صغيرة (pK_a كبيرة) تكون القاعدية عالية .

تختلف قاعدية الأمينات باختلاف المجموعات المرتبطة بذرة النيتروجين فنجد أن الأمينات الأليفاتية أكثر قاعدية من الأمونيا والأمينات الأروماتية أقل قاعدية من الأمونيا والسبب في ذلك هو أن مجموعة الألكيل الدافعة للإلكترونات تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة النيتروجين فتزيد من قدرتها على الارتباط بالبروتون .

عند مقارنة قاعدية الأمينات مع قاعدية الأميدات نجد أن للأمينات قاعدية أعلى من قاعدية الأميدات وذلك بسبب توزيع الشحنة السالبة الناتج عن الرنين في جزئ الأميد .



وعند ارتباط الأميد بالبروتون لا يصبح للجزئ استقرار رنيني وبالتالي يكون أقل استقراراً بسبب عدم توزيع الشحنة الموجبة .



قاعدية الأمينات الأروماتية : إن قاعدية الأمينات الأروماتية أقل بكثير من قاعدية الأمينات الأليفاتية حيث يتضح ذلك من خلال مقارنة aniline مع cyclohexyl amine يسبب الرنين في جزئ Aniline إلى عدم تمركز زوج الإلكترونات على ذرة النيتروجين فتقل قدرة ارتباطه بالبروتون فتقل القاعدية .