Reaction of amines : تفاعلات الأمينات

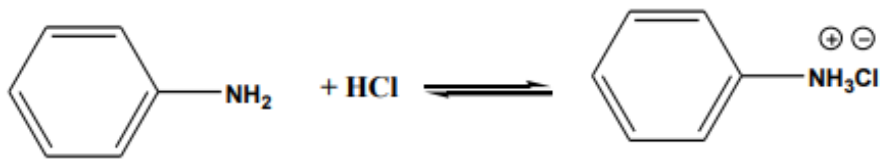
١- القاعدية . تكوين الأملاح : Basicity . salt formation

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

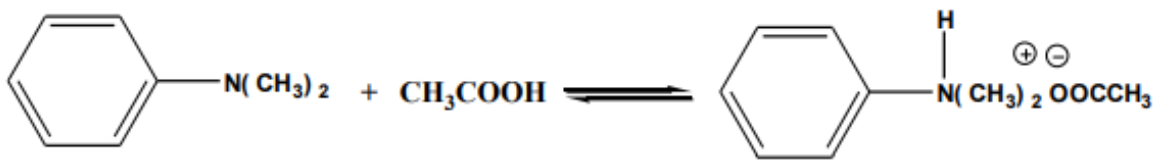
$$R_2NH + H^+ \rightleftharpoons R_2NH_2^+$$

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

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

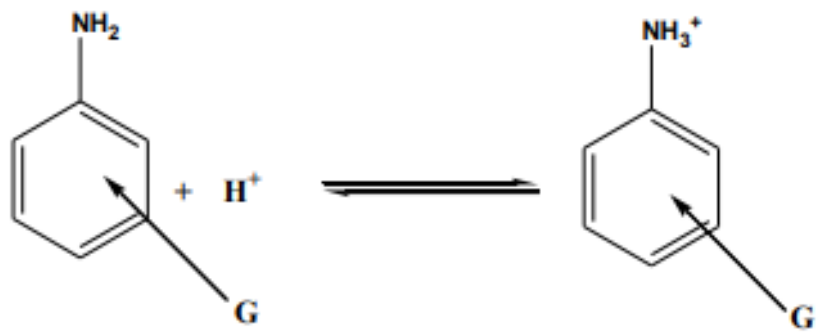
هنا تعمل مجموعة الالكيل على زيادة نشر الشحنة من خلال دفعها للالكترونات

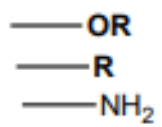
أما أذا عدنا إلى ثلاثي مثيل أمين (Trimethylamine) ($(CH_3)_3N$) فإننا سوف نجد قاعديتة اقل من قاعدية ثنائي مثيل أمين (Dimethylamine) ($(CH_3)_2NH$) ؟ إن العامل المسبب في تقليل قاعدية (Trimethylamine) (مع العلم أنة يحتوي على ثلاث مجاميع الكيلية) هو أن الجزيئة أكثر إعاقة فراغية (ذات حجم كبير) وان الايون 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 :

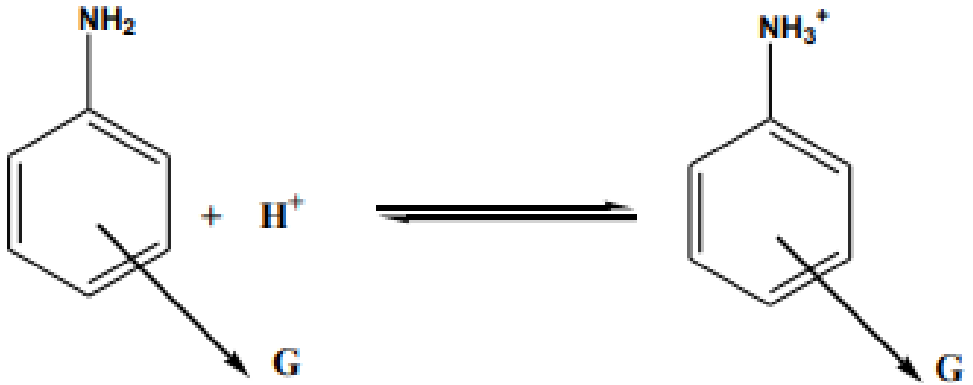
المجاميع الدافعة للالكترونات مثل methyl (CH_3-) و Methoxy(CH_3O-) و amino (NH_2) تعمل على زيادة قاعدية الانلين المعوض مقارنة مع الانلين . بينما تؤدي المجاميع الساحبة للالكترونات مثل مجموعة NO_2– إلى تقليل قاعدية الانلين المعوض مقارنة مع الانلين .

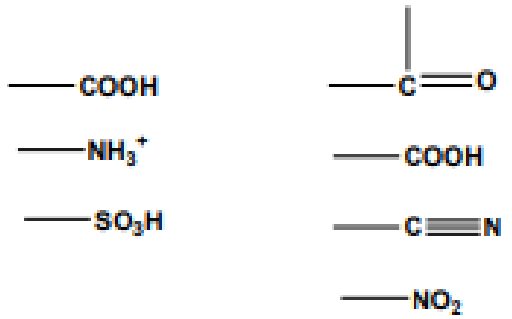
من الممكن وببساطة تفسير هذه الظواهر ونقول ان المجاميع الدافعة للالكترونات ستعمل من ناحية الطاقة على زيادة وجود الالكترونات على النتروجين ومن ناحية أخرى ستعمل على نشر الشحنة الموجبة المتكونة على النتروجين . وبذلك تزيد من استقرا رايتها .
بينما على العكس ستعمل المجاميع الساحبة للالكترونات على تقليل وجود 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

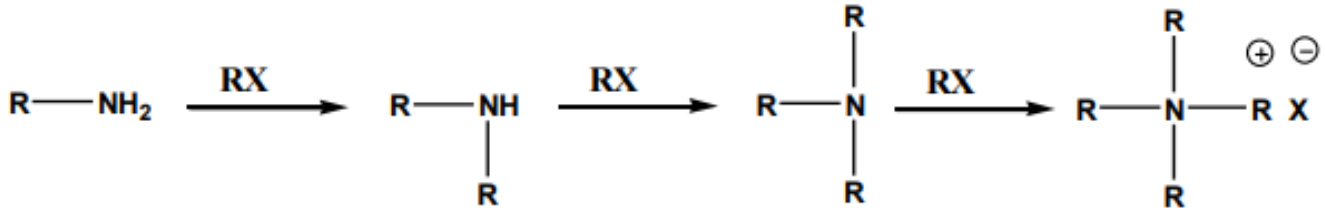


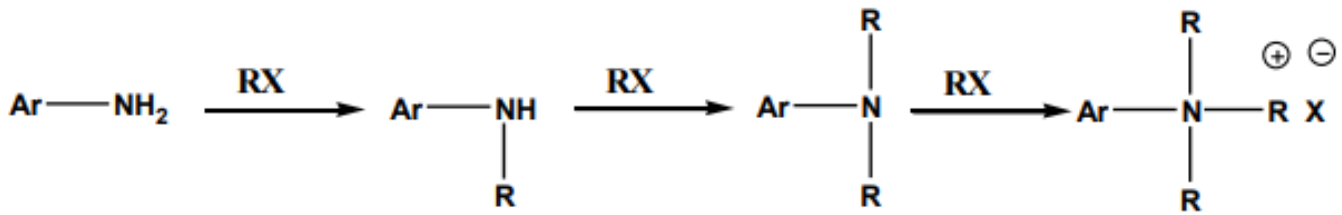


G = مجموعة ساحبة للالكترونات تقلل استقرارية
الايون الموجب وبذلك تقل القاعدية

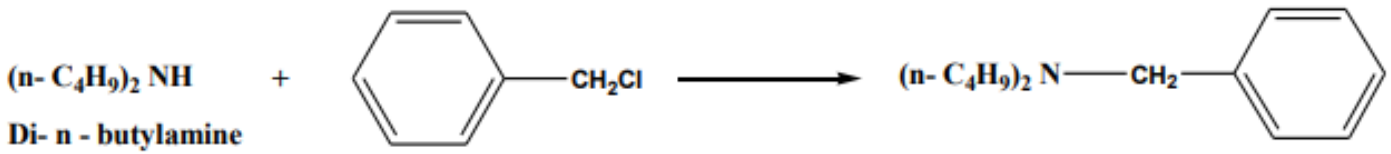
بصورة عامة يمكن القول أن المجاميع المنشطة للحلقة البنزينية تجاه التفاعلات الالكتروفيلية ستزيد القاعدية وتقلل الحامضية . بينما المجاميع المبطئة للحلقة البنزينية تجاه التفاعلات ستقلل القاعدية وتزيد الحامضية .

٢- الالكلة : Alkylation

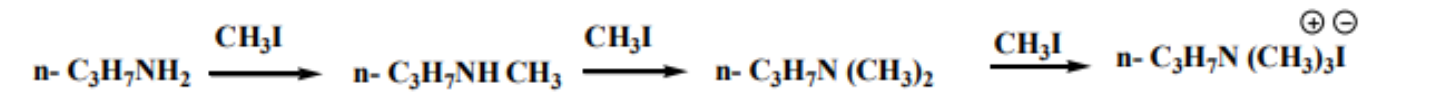




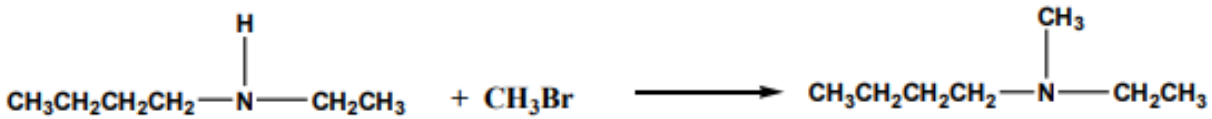
example :



Benzyldi(n-butyl)amine

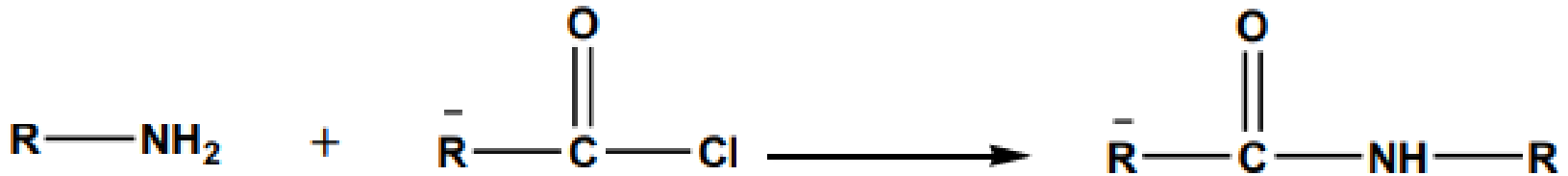


n- Propylamine — **Methyl- n- propylamine** — **Dimethyl-n-propylamine** — **Trimethyl-n-propylammonium iodide**

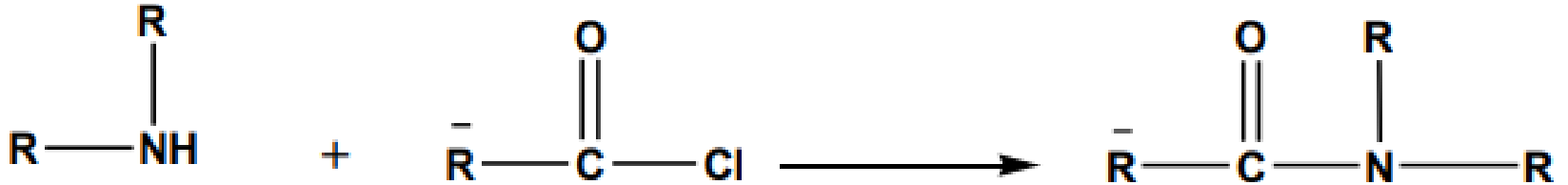


n-Butylethylamine — **Methylbromide** — **n-Butylethylmethylamine**

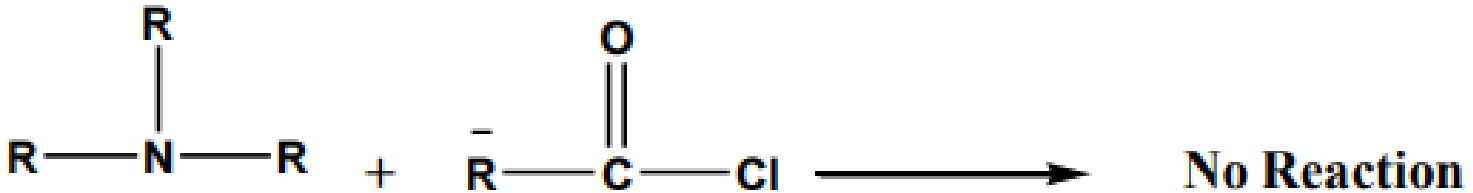
٣- التحول إلى الاميدات : Conversion into amides



Primary amine Acid chloride N- substituted amide

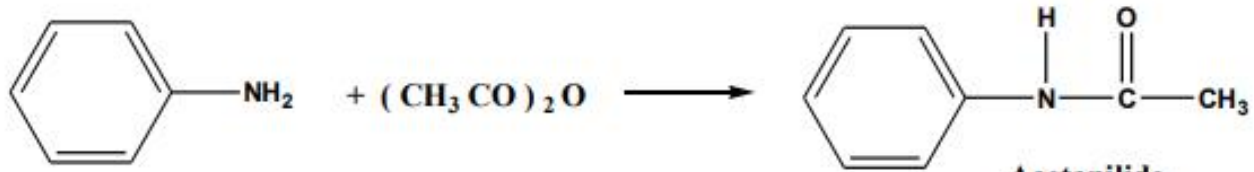


secondary amine Acid chloride N,N- disubstituted amide



Tertiary amine Acid chloride No Reaction

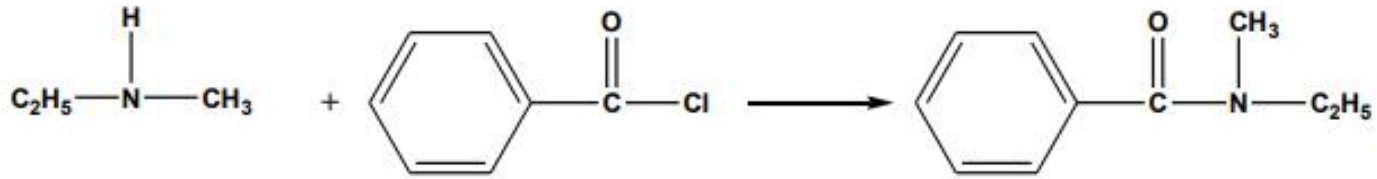
examples:



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

Aniline

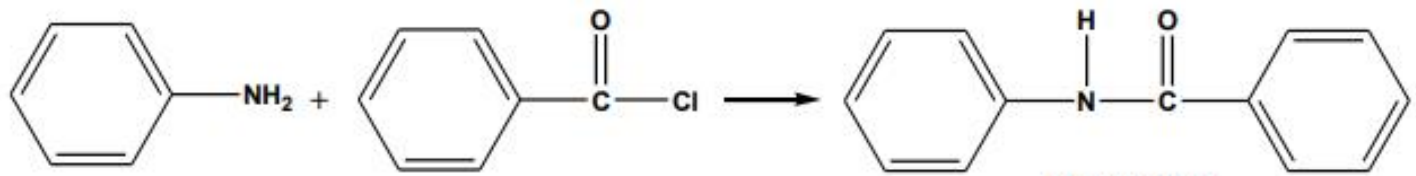
Acetic anhydride



Ethylmethylamine + Benzoylchloride → N-Ethyl-N-methylbenzamide

Ethylmethylamine

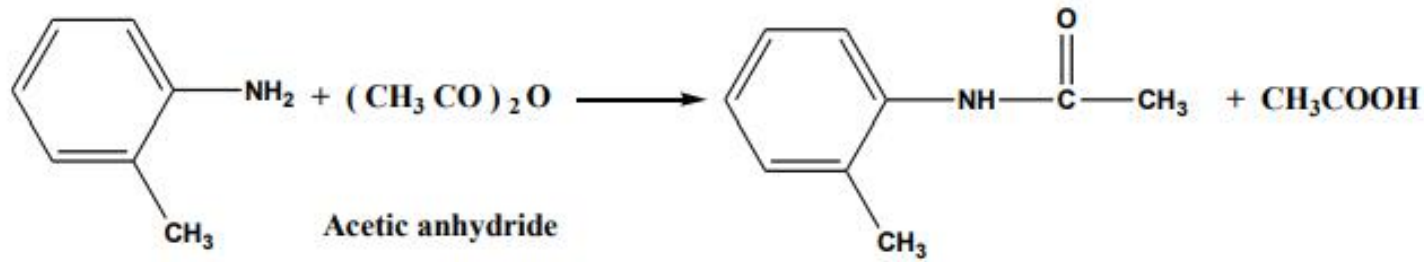
Benzoylchloride



Aniline + Benzoylchloride → Benzanilide or N- Phenylbenzamide

Aniline

Benzoylchloride



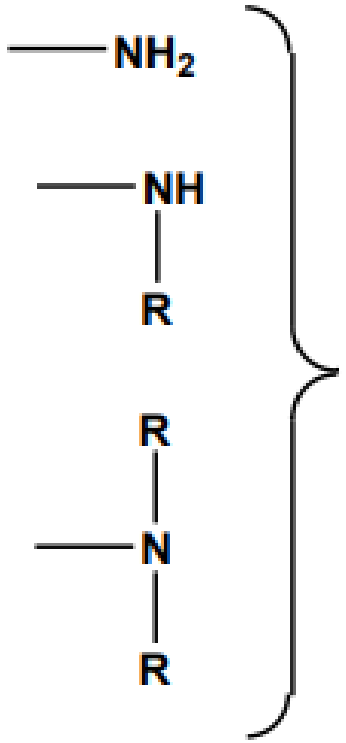
o-Toluidine + $(CH_3CO)_2O$ → Aceto-o-toluidine + CH_3COOH

Acetic anhydride

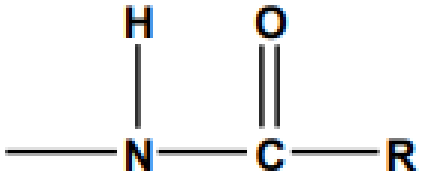
o-Toluidine

Aceto-o-toluidine

٤- التعويض على الحلقة الاروماتية : Ring substitution

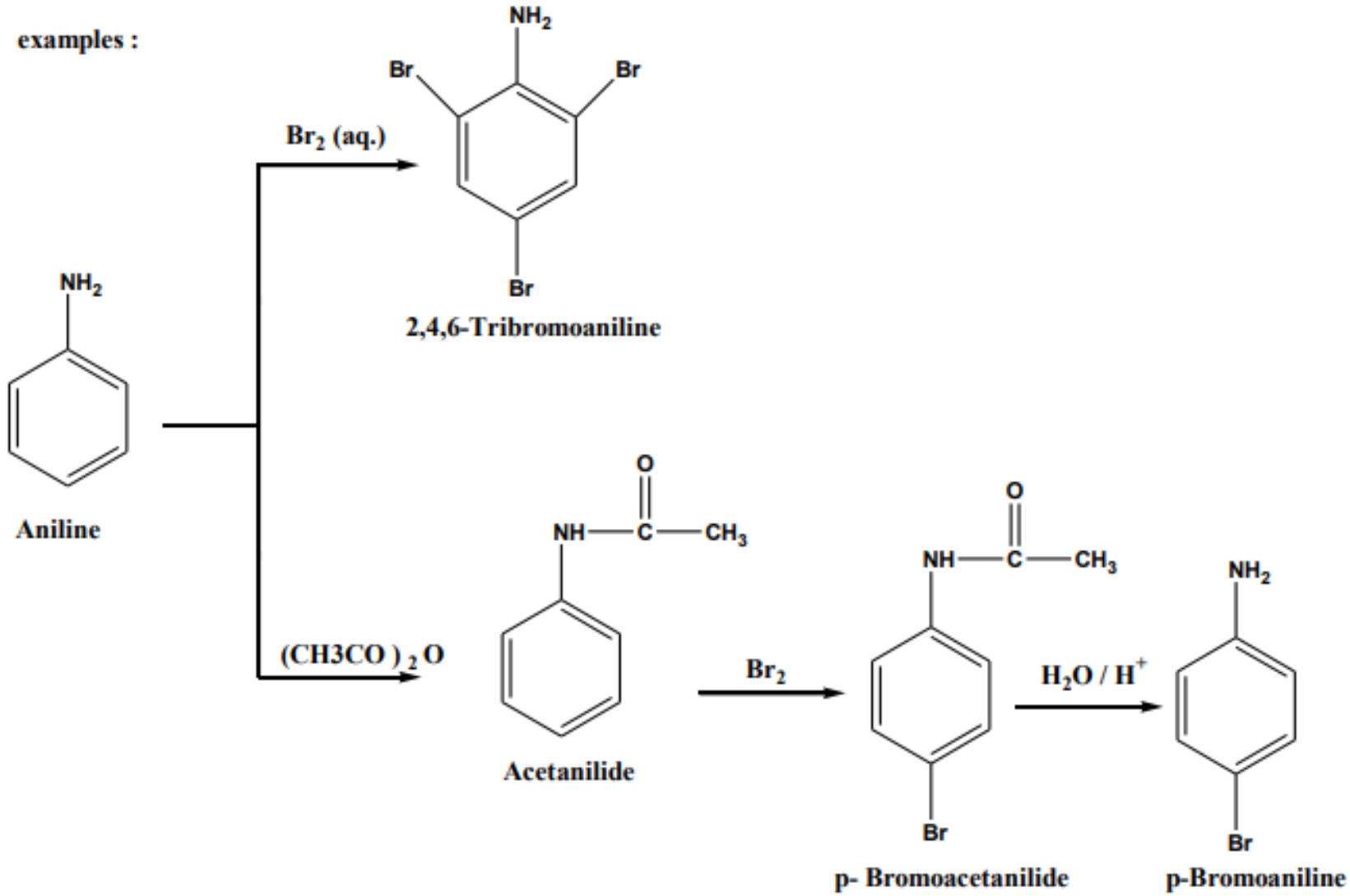


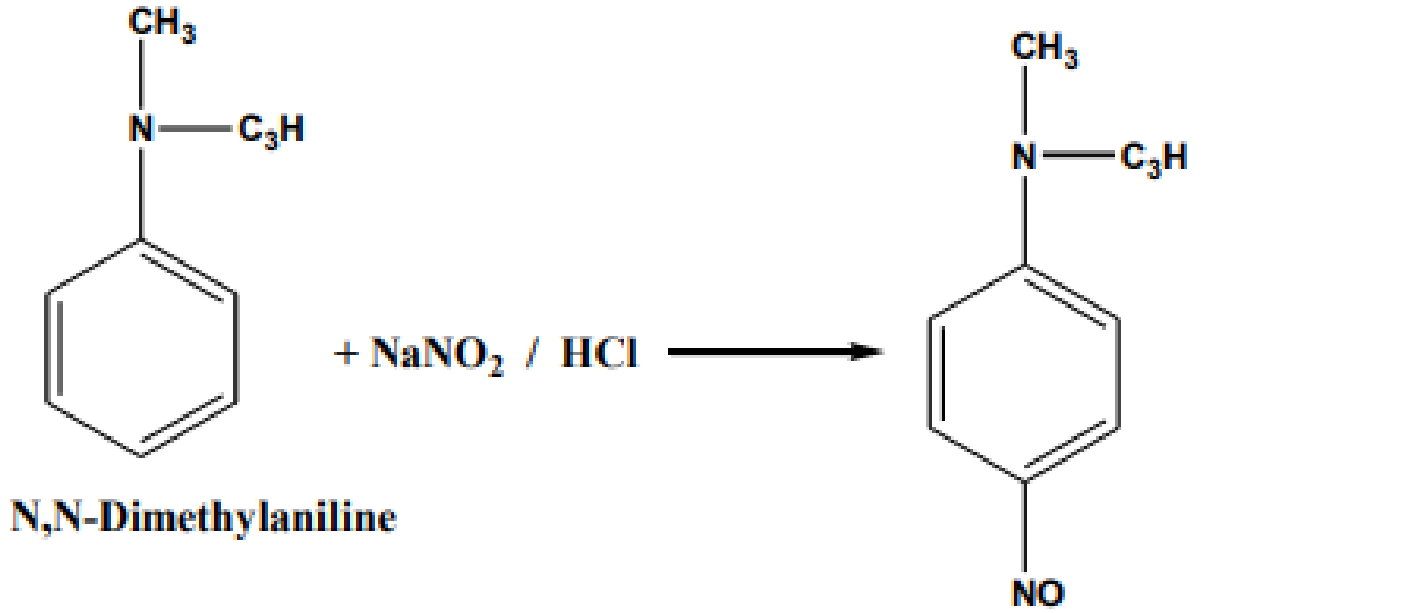
مجاميع منشطة قوية توجه نحو الاورثو والبارا في تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتي



مجموعة منشطة لكنها اقل من $-NH_2$

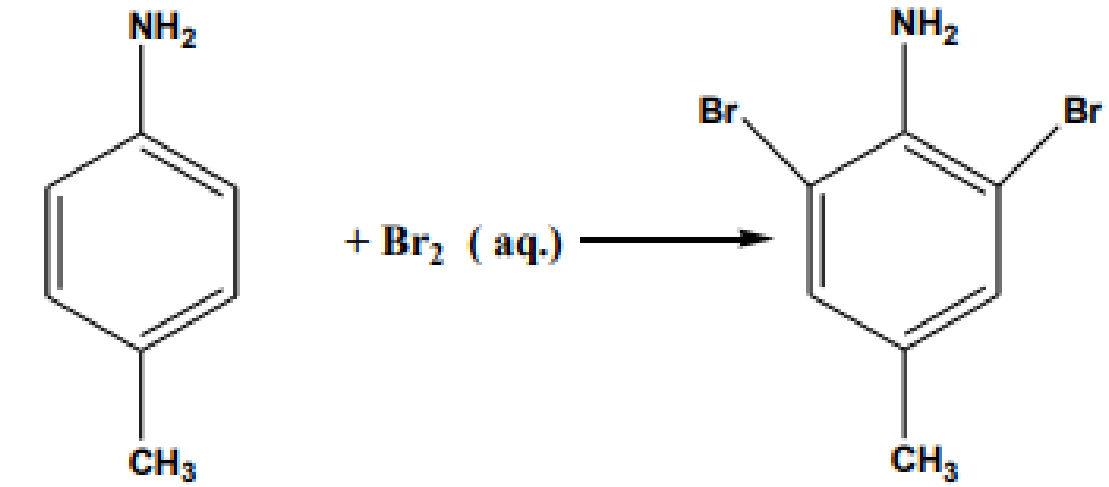
examples :


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



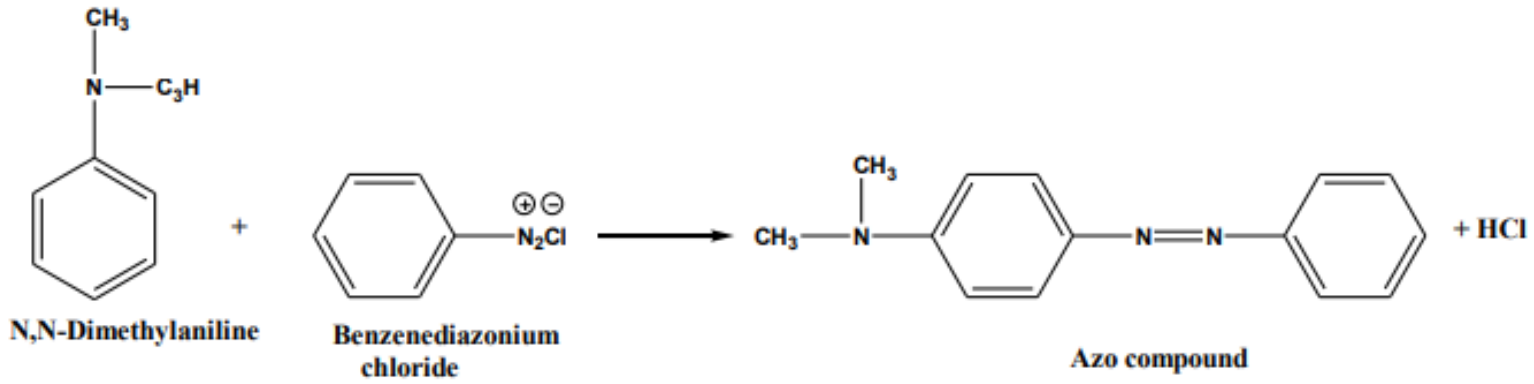
N,N-Dimethylaniline

p-Nitroso-N,N-Dimethylaniline



p-Toluidine

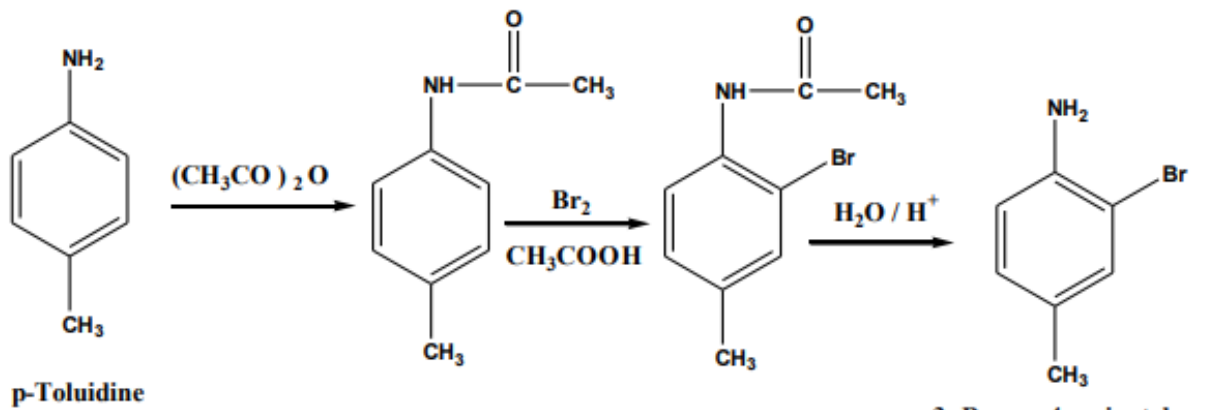
3,5-Dibromo-4-aminotoluene



N,N-Dimethylaniline

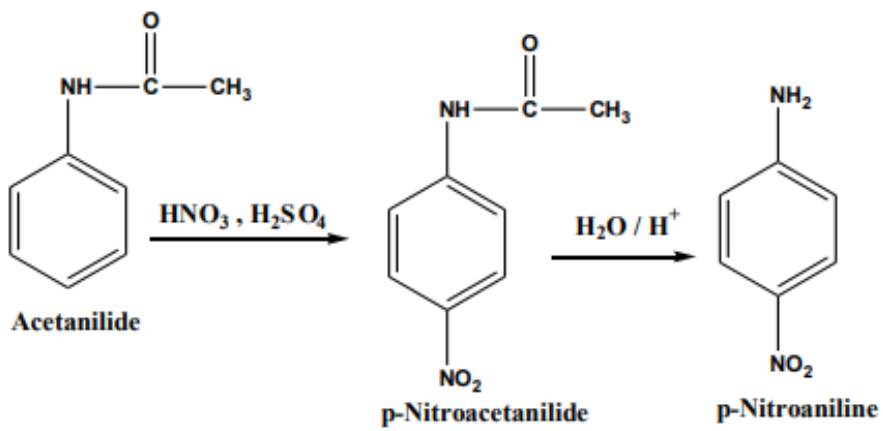
Benzenediazonium chloride

Azo compound



p-Toluidine

3- Bromo-4-aminotoluene

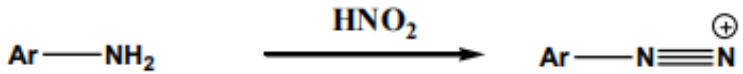


Acetanilide

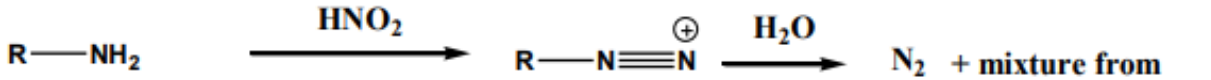
p-Nitroacetanilide

p-Nitroaniline

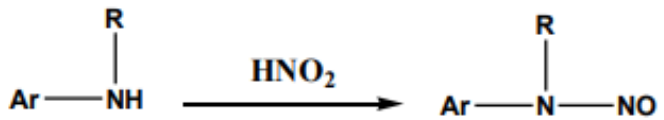
٥- التفاعل مع حامض النتروز: (HNO_2) Reaction with nitrous acid



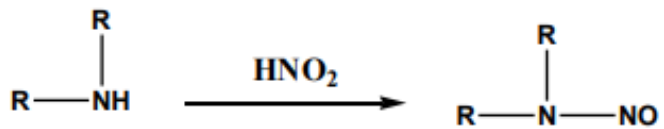
Primary aromatic amine — Diazonium salt



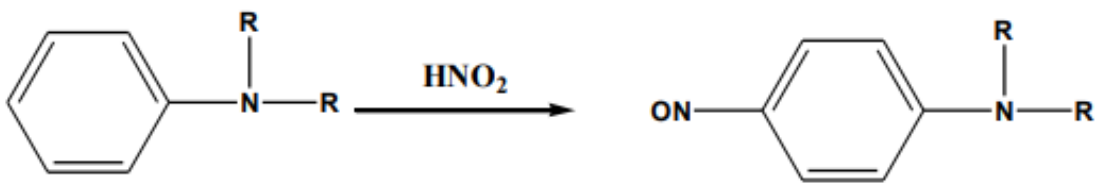
Primary aliphatic amine — Diazonium salt (Un stable)



secondary aromatic amine — N- Nitrosoamine

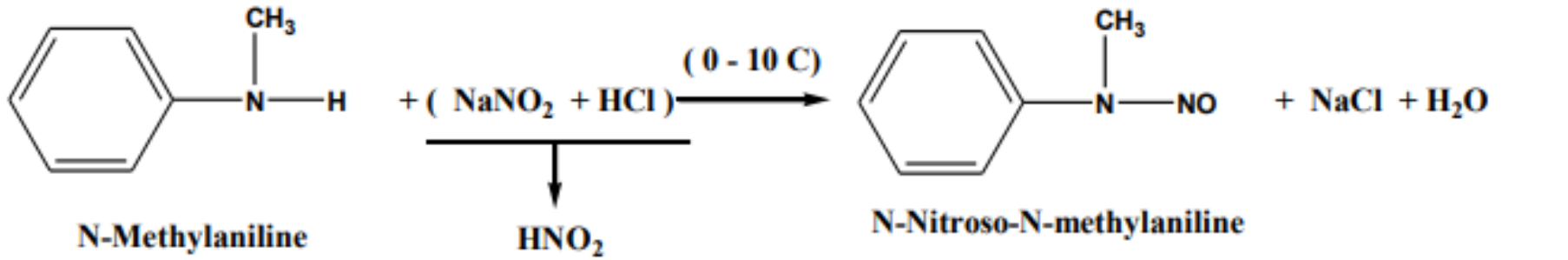


secondary aliphatic amine — N- Nitrosoamine

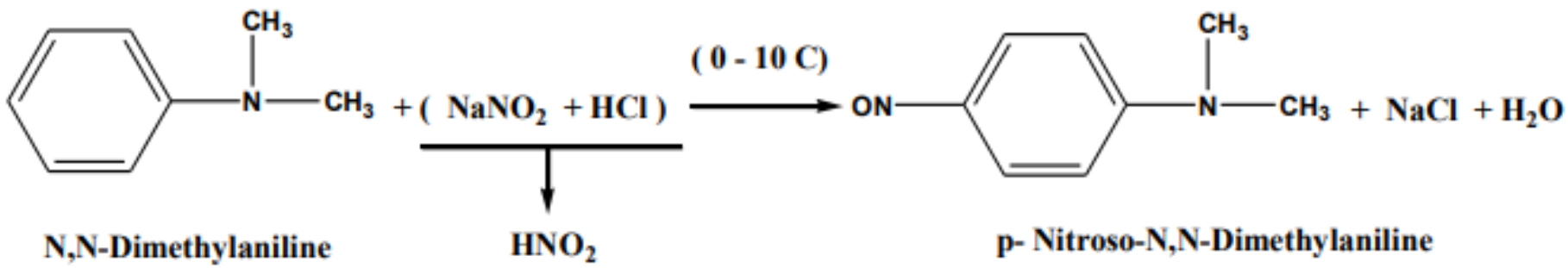


tertiary aromatic amine — p-Nitroso compound

Example :



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

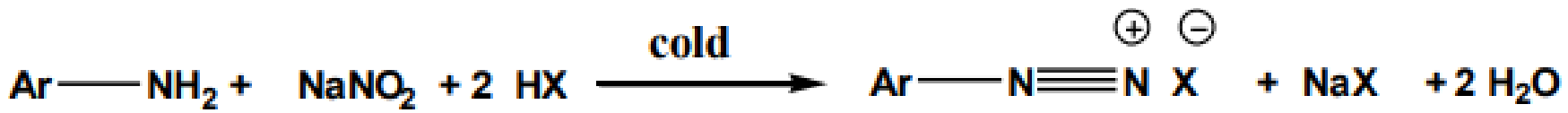


N,N-Dimethylaniline **p- Nitroso-N,N-Dimethylaniline**

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

تحضيرها:

(أمين اروماتي أولي + نتريت الصوديوم + حامض)



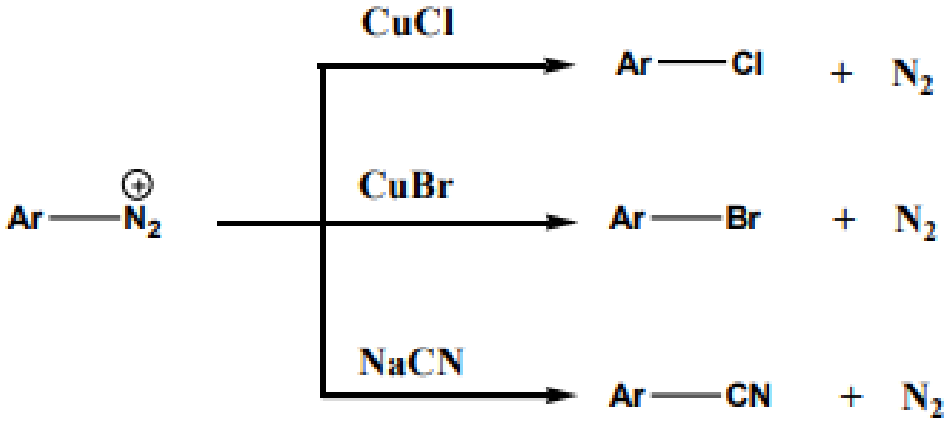
(1) aromatic amine

Diazonium salt

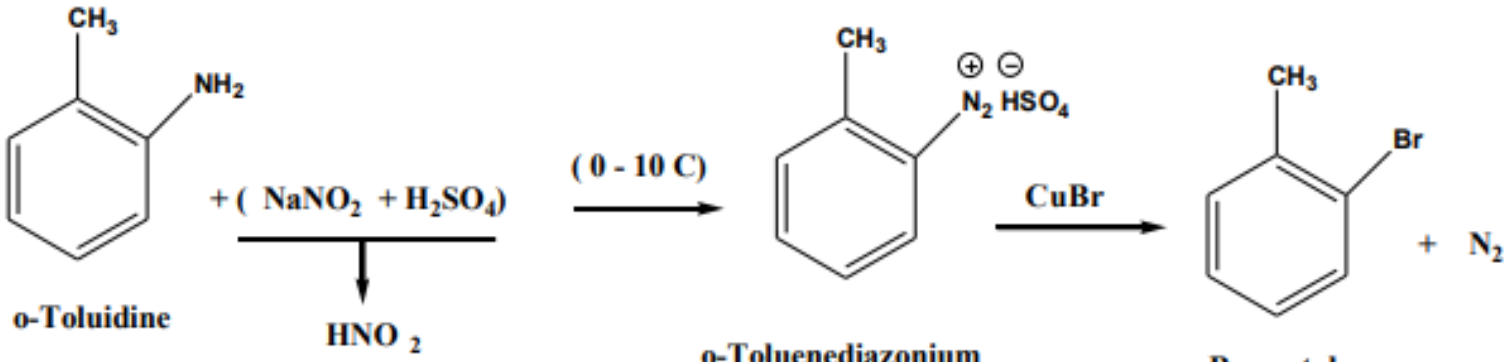
تفاعلاتها :

١ـ استبدال النتروجين : Replacement of nitrogen

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



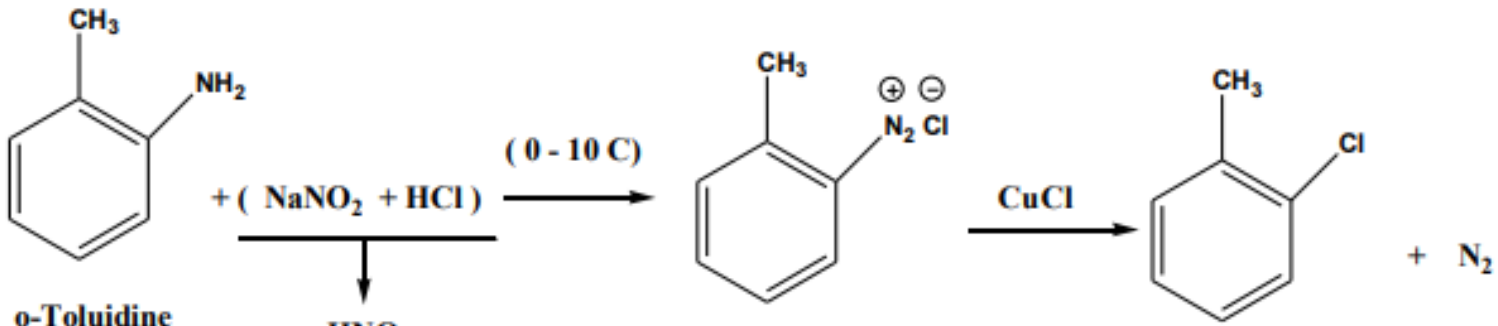
examples:



o-Toluidine

o-Toluenediazonium sulphate

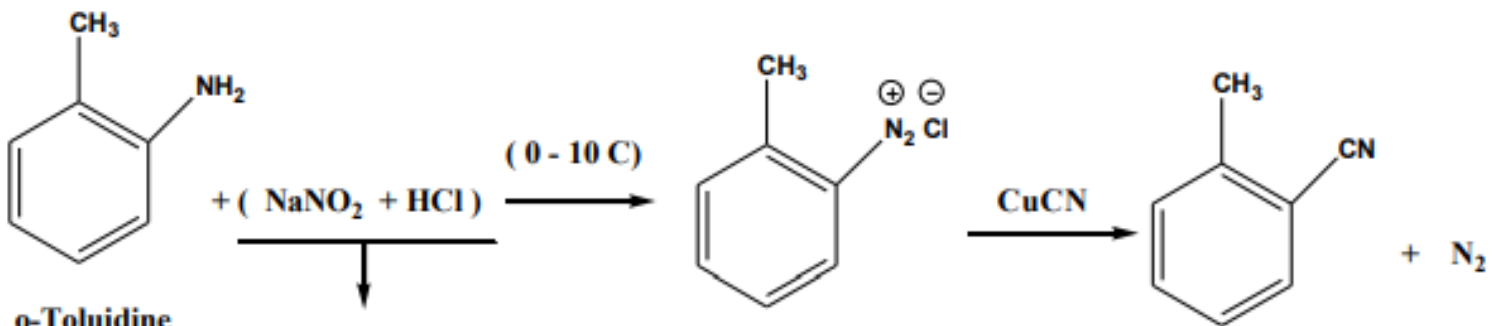
o-Bromotoluene



o-Toluidine

o-Toluenediazonium chloride

o-Chlorotoluene



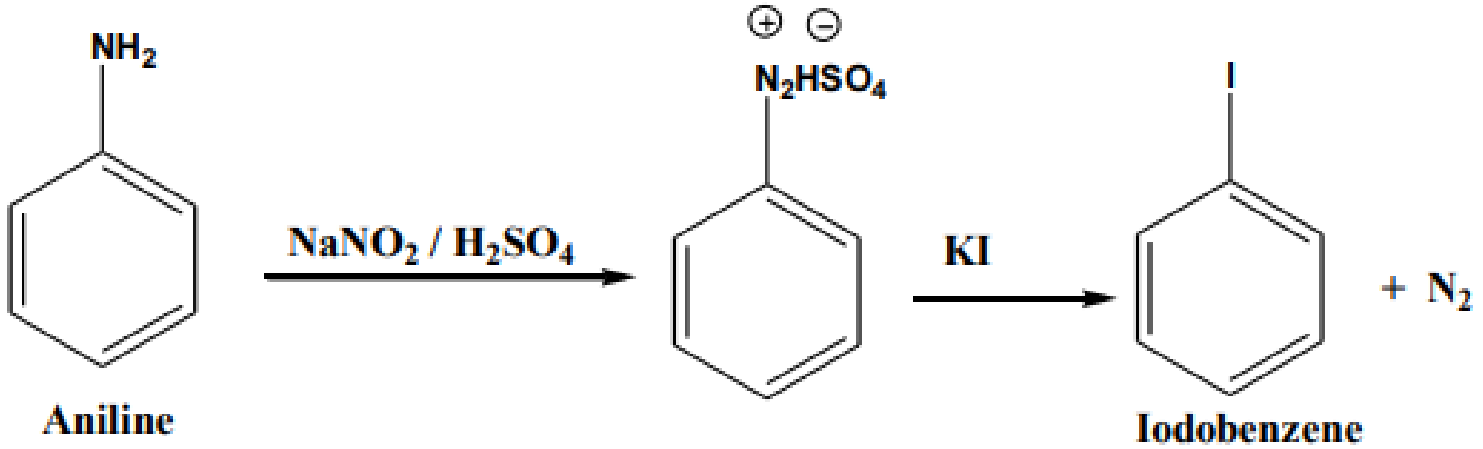
o-Toluidine

o-Toluenediazonium chloride

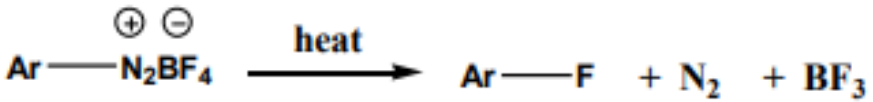
o-Tolunitrile

b- الاستبدال باليود : Replacement by -I

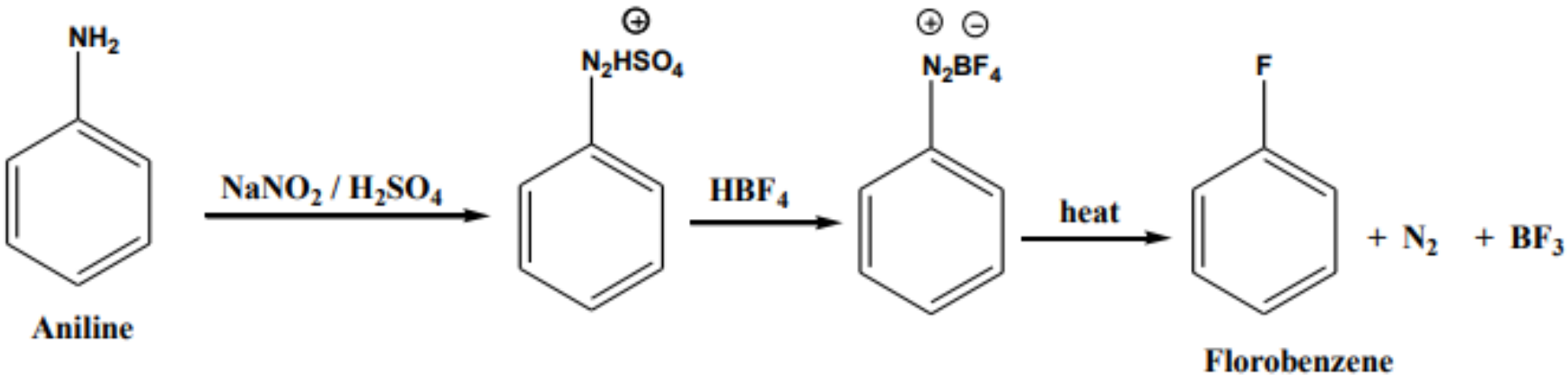
Example:



C- الاستبدال بالفلور : Replacement by – F



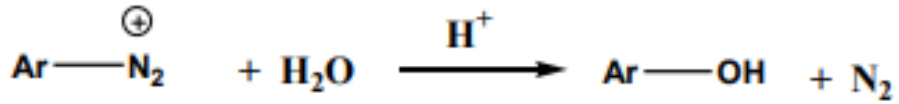
Example:



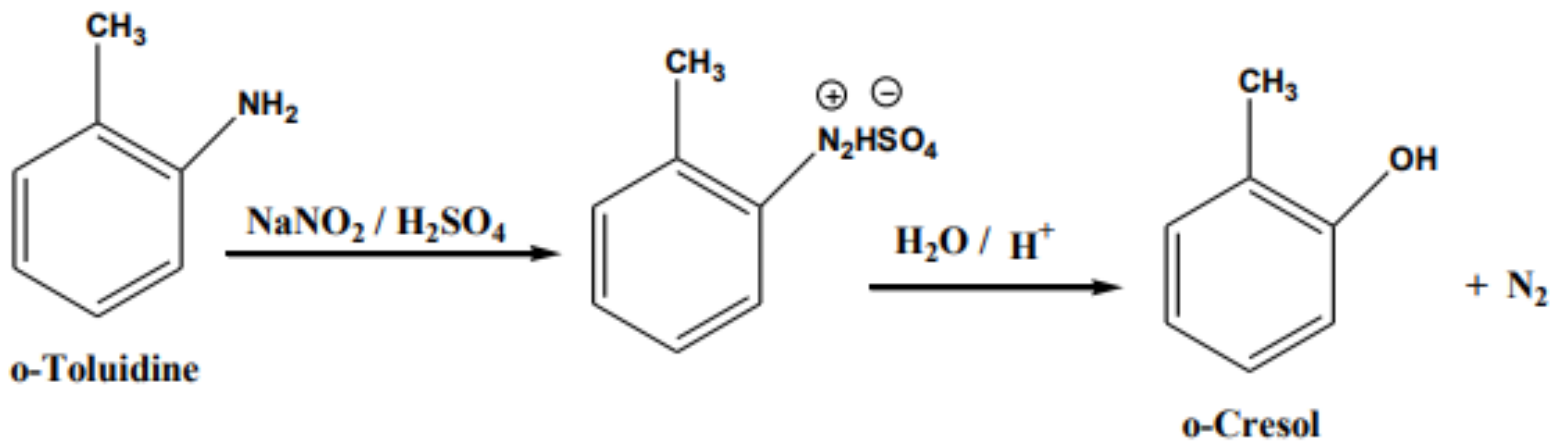
Aniline

Florobenzene

D – الاستبدال بمجموعة الهيدروكسيل : Replacement by – OH



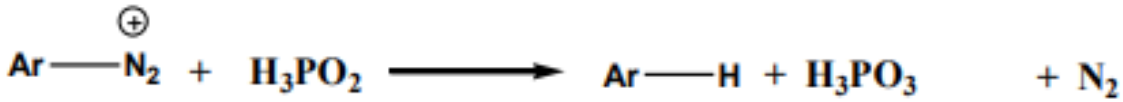
Example:



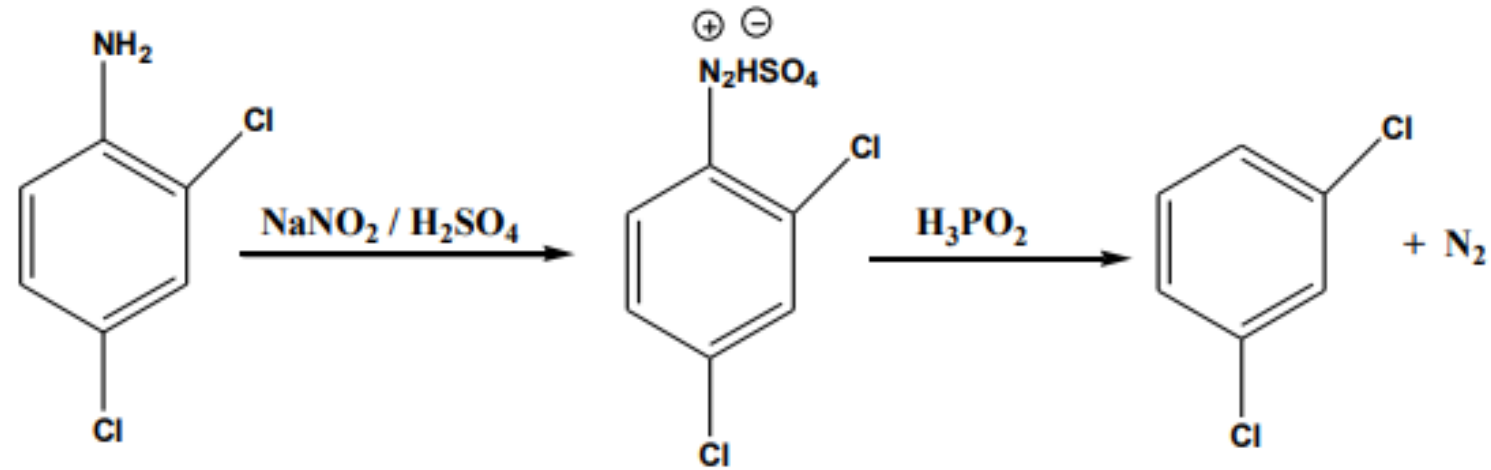
o-Toluidine

o-Cresol

e- الاستبدال بالهيدروجين : Replacement by – H



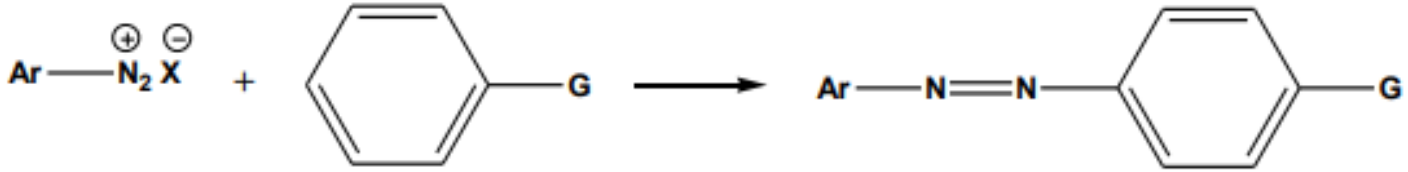
Example:



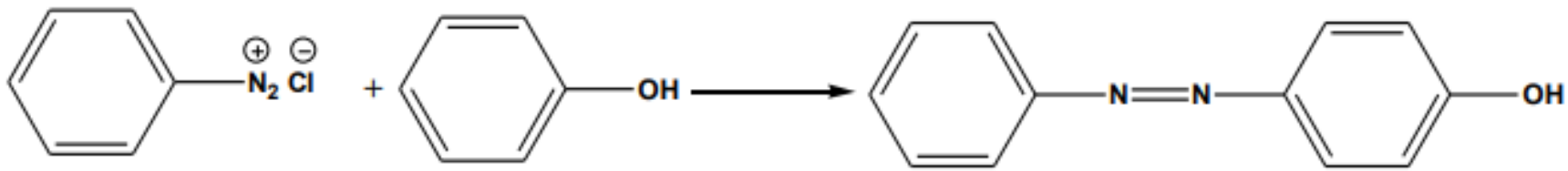
2,4-Dichloroaniline

m-Dichlorobenzene

٢- الازدواج : Coupling



example:



Benzenediazonium chloride

Phenol

p-Hydroxyazobenzene

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