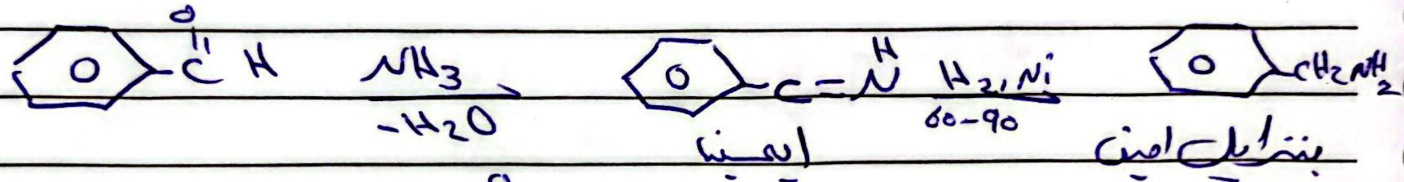
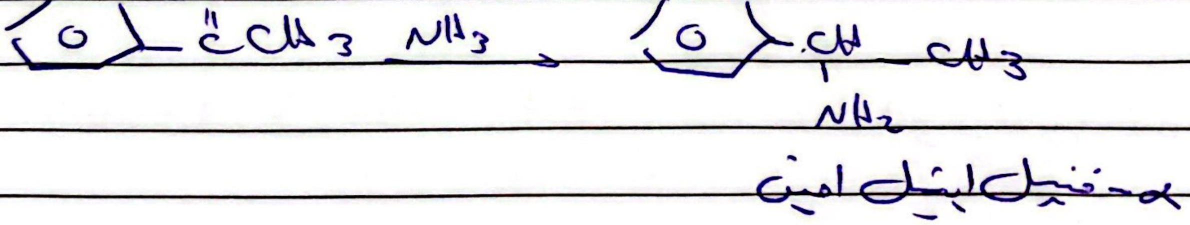
ع- الامينة الاختزالية

يمكن تحويل الالديهايدات والكيتونات الى امينات وذلك
بتفاعلها مع امونيا او امين بوجود هيدروجين او حافز ويدعى
هذا التفاعل بالامينة الاختزالية. يمكن اجراء الاختزال
باستخدام عوامل كيميائية مختزلة مثل هيدريد سيانوبورات
الصوديوم ($NaBH_3CN$)
ويبدى التفاعل عند تفاعل الامين او الامونيا مع مركب
كاربونيلي «مركب كاربونيلي» «يدعى الايمين» يحتوي على
اصرة مزدوجة C=N



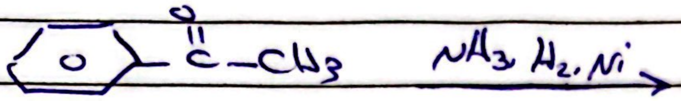
$$OHCH_2CH_2NH_2 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{-H_2O} OHCH_2CH_2N=C(CH_3)_2$$

$$\xrightarrow{H_2, Pt} OHCH_2CH_2NHCH(CH_3)CH_3$$

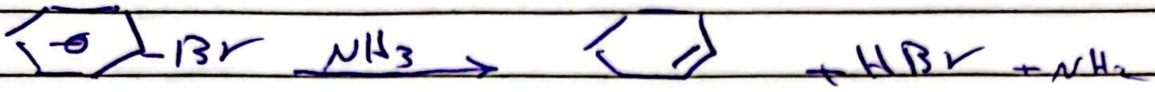


لقد استخدمت هذه الطريقة بنجاح لتحضير الامينات اولية
لتكون فيها ذرة نتروجين متصلة بذرة كاربون ثانوية
يصعب تحضير مثل هذا النوع من الامينات بطريقة
الامونة وذلك لان معاملة هاليد الالكيل الثانوي
مع الامونيا ينتج الكين وليس امينا.

Scanned with CamScanner



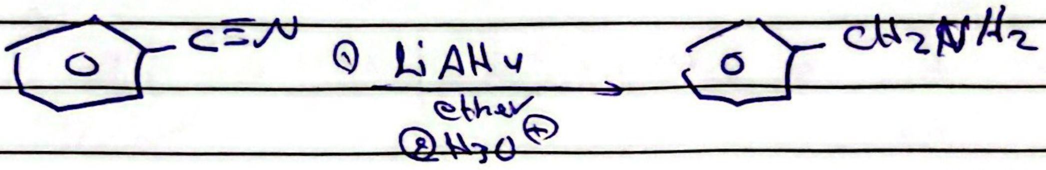
اسيتو فينون



برومو سايكلو هكسان

ⓙ اختزال النتريلات

يمكن اختزاله بواسطة هدريد الالمنيوم الليثيوم الى امينات اوليه



ⓓ اختزال الاميدات

تنتج الاميدات الامينات الاوليه عند الاختزال بهدريد الالمنيوم الليثيوم ، بينما تنتج الاميدات المستبدلة بالاميدات غير مستبدله ، الامينات الثانويه والثالثيه

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2 \xrightarrow[\text{② } H_3O^{+}]{\text{① } LiAlH_4 \text{ ether}} CH_3CH_2CH_2NH_2$$

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH-CH_3 \xrightarrow[\text{② } H_3O^{+}]{\text{① } LiAlH_4 \text{ ether}} CH_3CH_2CH_2NHCH_3$$

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{N}}}-CH_3 \xrightarrow[\text{② } H_3O^{+}]{\text{① } LiAlH_4 \text{ ether}} CH_3CH_2CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{N}}-CH_3$$

② ترتيب الامايدات «ترتيب هوفمان»:

تفاعل الاميد غير معوض مع محلول البروم القاعدي فان الاميد يعاني من ترتيب لينتج الامين المناظر يدعى هذا النوع بترتيب هوفمان

$$CH_3(CH_2)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2 + 4OH^- + Br_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3(CH_2)_4NH_2 + CO_3 + 2H_2O + 2Br$$

هكسانامید

لاحظ مجموعة الكاربونيل تفقد على شكل CO_3 كاربونات، وهذا يعني ان ترتيب هوفمان يستخدم لتحضير امين يحتوي على ذرة كاربون اقل من الاميد الذي ابتدأ به.

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}\ddot{N}H_2 + \bar{O}H \xrightleftharpoons{-H_2O} [R\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{\ominus}{N}H] \xrightarrow{Br_2} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHBr + Br^-$$

برومة الاميد عند ذرة النتروجين بعد ذلك خطوة منفصلة تفقد جزيئة برومو اميد بروتون من ذرة النتروجين لتكوين ايون غير مستقر.

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}\ddot{N}HBr + \bar{O}H \rightleftharpoons [R\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{\ominus}{\ddot{N}}Br] + H_2O$$

ايون غير مستقر

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{\ominus}{\ddot{N}}-Br \longrightarrow R-N=C=O + Br^-$$

ايزوسيانيت

$$RN=C=O \xrightarrow[H_2O]{^-OH} [RNH\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^{\ominus}] \xrightarrow[H_2O]{\bar{O}H} RNH_2 + CO_3^-$$

امين اولي

ميكانيكية مكررة في المحاضرة السابقة.

Scanned with CamScanner

قاعدية الامينات

تتمكن الامونيا والامينات من منح زوج الكتروني الموجود في المدار غير مرتبط بذرة النتروجين الى ذرة او ايون او جزيئة فقيرا نقص في الالكترونات وذلك يعد الامين قاعدة ضعيفة في المحلول المائي حيث يكتسب بروتوناً من جزيئة الماء في تفاعل حامض قاعدة.

$$(CH_3)_3\ddot{N} + H-\ddot{O}H \rightleftharpoons (CH_3)_3\overset{\oplus}{N}H + \overset{\ominus}{O}H$$

كلما زادت القاعدية زادت قاعدية الامين

والامينات الاروماتية تتفاوت القاعدية اضعف من الامونيا والامينات الاليفاتية.

الامينات الاليفاتية

مثيل امين	زيادة ↑	$٤,٥ \times ١٠^{-٤}$
ثنائي مثيل امين	زيادة في القاعدية زادت قاعدية الامينات	$٥,٤ \times ١٠^{-٤}$
ثلاثيا مثيل امين		$٠,٦ \times ١٠^{-٤}$
الانيلين	اقل قاعدية	$٤,٢ \times ١٠^{-١٠}$
مثيل انيلين		$١,٧ \times ١٠^{-٧}$
ثنائي فنيل امين		[illegible] $\times ١٠^{-١٠}$

الامينات الاروماتية للانيلينات المعوضة

بارا امينو	↓ اضعف	$١٤,١ \times ١٠^{-١٠}$
ميتا امينو		$١,٠ \times ١٠^{-١٠}$
اورثو امينو		$٢,٠ \times ١٠^{-١٠}$

قاعدية الامينات وهو مقارنة استقرارية الامينات وايوناتها الموجبة الناتجة من اكتساب بروتون.

- اذا كان الامين هو الاكثر استقرارية بنسبة الى الايون المتكون منه فانه يكون اقل قاعدية "قليل القاعدية".
- اما اذا كان الايون موجب اكثر استقرارا" نسبة الى الامين فانه الامين سيكون عالي القاعدية

الامين الحر مستقرا" يكون اقل قاعدية

$$R_3N: + H_2O \rightleftharpoons R_3N\overset{+}{H} + \overset{-}{O}H$$

اذا كان الايون مستقرا" فيكون قاعدية قوية

فانه يمكن القول ان الامينات الاليفاتية اكثر قاعدية من الامونيا ويعود الى مجاميع الالكيل المتصلة النتروجين يزيد من استقرارية الايون الموجب.

NH_3 CH_3NH_2 $CH_3CH_2NHCH_3$

$\longrightarrow$

القاعدية تزداد بهذا الاتجاه

$$R \rightarrow NH_2 + H^+ \longrightarrow R \rightarrow \overset{+}{N}H_3 \; \overset{-}{Cl}$$

تعمل هنا مجموعة الالكيل على زيادة الكثافة الالكترونية وبذلك تجعل زوج الالكترونات اكثر تحررا" لاستقبال البروتون

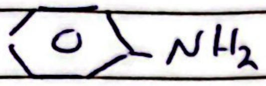
تعمل مجموعة الالكيل على زيادة نشر الشحنة من خلال دفعها الالكترونات

اما الثلاثي مثل امين فنجد انه اقل قاعدية من ثنائي مثل امين مع العلم انه يحتوي على ثلاث مجاميع الكيلية اكثر ايضا ذات حجم كبير ستقل استقراريته بسبب صعوبة تذريبه

الموضوع :

التاريخ / / ٢٠٢

سبب كون الامينات اقل قاعدية من الامونيا.

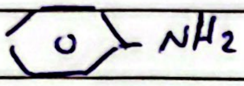


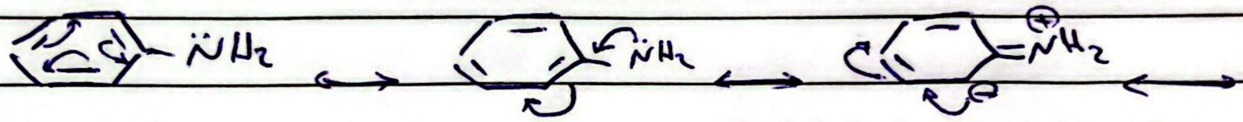
NH_3

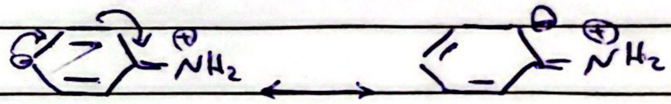
اكثر قاعدية واقل استقرارا"

اقل قاعدية اكثر استقرارا"
بسبب الرنين

اكتب التراكيب الرنينية للانيلين







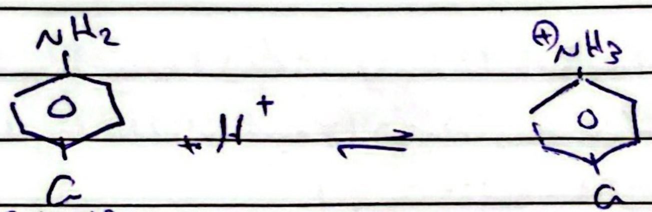
تراكيب كيكولية تدعى هيدريشال

كلما زاد الرنين الذي يدخل فيه الزوج الالكتروني للنتروجين كلما تقل القاعدية

تأثير المعوضات في قاعدية الامينات الاروماتية.

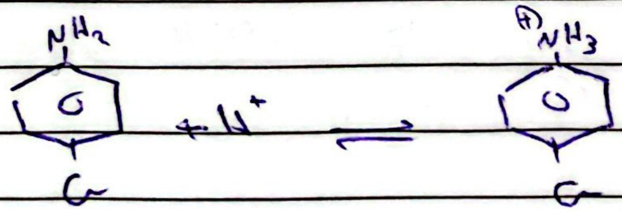
المجاميع الدافعة للالكترونات مثل مجاميع الاثيل والميثوكسي و الامينو فقد زادت قاعدية الانيلين المعوض مقارنة مع الانيلين. بينما المجاميع الساحبة مثل مجاميع NO_2 الى تقليل القاعدية الانيلين المعوض مقارنة مع الانيلين.

- ان المجاميع الدافعة للالكترونات تعمل على زيادة وجود الالكترونات على النتروجين ومن ناحية اخرى زيادة نشر الشحنة الموجبة على النتروجين وتزيد من الاستقرارية. بينما المجاميع الساحبة على العكس تقليل وجود الالكترونات من خلال (الرنين) وعدم نشر الشحنة الموجبة في ايون الانيليوم.



مجاميع الدافعة

NH_2
OCH_3 - مجاميع دافعة
CH_3



مجاميع ساحبة

NH_3
NO_2
SO_3
$COOH$
X

ان المجاميع المنشطة للحلقة البنزينية تجاه تفاعل الالكتروفيلي تزيد من القاعدية وتقلل من الحامضية. بينما المثبطة للحلقة البنزينية تجاه نفس التفاعل تزيد تقلل من القاعدية وتزيد من الحامضية.

الدافعة ← تزيد من القاعدية اما اذا اتصلت بموقع اورثو تقليل القاعدية مقارنة مع الموقع ميتا والبارا يدعى هذا بتأثير موقع اورثو.