

الباب التاسع :

الأمينات

تسمية الأمينات

المميزات العامة للأمينات

القوي القاعدية للأمينات

تحضير الأمينات

(أ) ألكلة النشادر والأمينات

(ب) اختزال مركبات أخرى محتوية على النتروجين

(ج) الأمينات من الأميدات (تعدل هوفمان)

تفاعلات الأمينات

تكوين ملح

الألكلة مركبات أمونيوم رباعية

أسيله تكوين اميدات

التفاعل مع حمض نتروز

استبدال أروماتي

المركبات ثنائية الأمين

الأمينات غير متجانسة الحلقة

مركبات الديازونيوم الأروماتية

التسمية والخواص

فقدان النتروجين وإحلال مجموعة الديازونيوم

الاختزال : الاحتفاظ بالنتروجين

تفاعلات الازدواج

الآراينات

الأسئلة

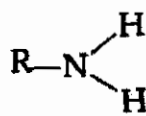
الباب التاسع :

الأمينات

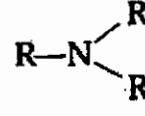
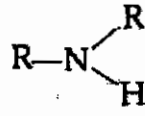
نعلم أن عنصر النتروجين يوجد في مجموعات عديدة من المركبات العضوية . وقد سبق مناقشة بعضها وتتضمن مركبات النترو والنتريلات والأميدات بالإضافة إلي بعض مشتقات النتروجين للألدهيدات والكي-tonات . وسوف نتناول في هذا الباب مجموعات أخرى من المركبات المحتوية علي النتروجين مع تركيز الاهتمام بالأمينات ، المشتقات العضوية للنشادر .

تسمية الأمينات :

تقسم الأمينات إلى أولية وثانوية وثلاثية علي أساس ما إذا كانت ذرة واحدة أو ذرتين أو ثلاث ذرات من هيدروجين النشادر قد تم استبدالها بمجموعات عضوية (R) .



أمين أولي



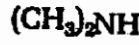
أمين ثلثي

والمجموعات R يمكن أن تكون اليقاتية أو اروماتية كما أنه في حالة الأمينات الثانوية أو الأمينات الثلاثية فان هذه المجموعات يمكن أن تكون متطابقة أو مخالفة لبعضها البعض . علاوة علي أن المجموعات R يمكن أن تتصل لتكوين حلقة .

والأمينات البسيطة تسمى بأسماء المجموعات الالكيلية ملحوقة بكلمة أمين ، كما يلي :



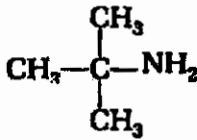
مثيل أمين
(أولي)



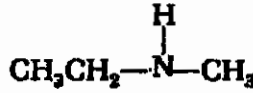
ثنائي مثيل أمين
(ثانوي)



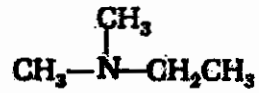
ثلاثي مثيل أمين
(ثالثي)



بيوتيل ثنائي أمين
(أولي)



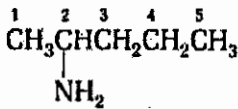
مثيل اثيل أمين
(ثانوي)



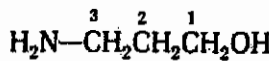
ثنائي مثيل اثيل أمين
(ثالثي)

وفي الحالات الأكثر تعقيداً ، تسمى مجموعة الأمين كمجموعة مستبدلة علي السلسلة ،

كما في



2 - أمينوبنتان



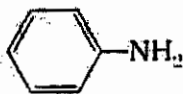
3 - أمينو 1- بروبانول



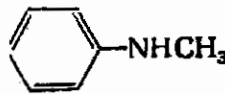
1 . 4 - ثنائي أمينو بيوتان

والأمينات الاروماتية غالباً ما تسمى كمشتقات للأنيولين ، أهم الأمينات من الناحية

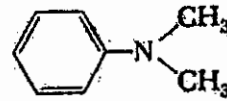
التجارية .



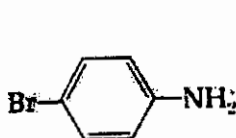
أنيلين
(أولي)



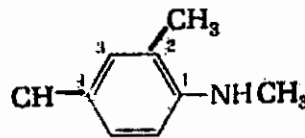
ن- مثيل - أنيلين
(ثانوي)



ن. ن- ثنائي - مثيل - أنيلين
(ثالثي)

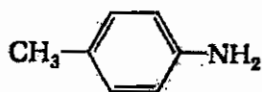


بارا برومو أنيلين
(أولي)

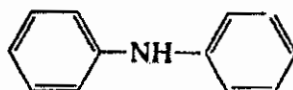


ن. مثيل 2،4- ثنائي مثيل أنيلين
(ثانوي)

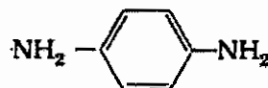
وأحياناً يستعمل الحرف ن للدلالة علي أن المجموعة متصلة بالنتروجين . كما أن أسماء خاصة تستعمل في بعض الأحيان فمثلاً مركبات أمينو- تولوين تسمي تولويدين وكذلك المقاطع فينيل أو فينيلين فهي شائعة .



بدرا - تولويدين



ثلاثي فينيل أمين



بدرا - فينيلين ثلاثي أمين

المميزات العامة للأمينات :

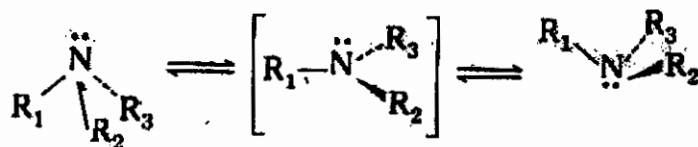
الأمينات الأليفاتية البسيطة تشبه النشادر . الأفراد الدنيا من سلسلة الأمينات الأليفاتية عبارة عن غازات تذوب بسهولة في الماء لتعطي محاليل قاعدية . والأمينات الطيارة لها رائحة تشبه النشادر إلا أنها أقل نفاذاً وقريبة الشبه برائحة السمك . والجدول التالي يبين بعض خواص الأمينات .

ويمكن للأمينات أن تكون روابط هيدروجينية بين جزيئاتها إلا إن الرابطة الهيدروجينية $N - H \dots N$ ليست في نفس قوة الرابطة الهيدروجينية $O - H \dots O$ وذلك لأن السالبة الكهربية للنتروجين أقل من الأكسجين، ويمكننا أن نلاحظ مثلاً درجات غليان CH_3NH_2 (-6.5°) و CH_3OH (5°) .

والأمينات بأنواعها الثلاثة تكون روابط هيدروجينية مع الماء ($N \dots H - O$) ولهذا السبب فان غالبية الأمينات الواردة في الجدول التالي تذوب في الماء . الروابط الهيدروجينية المتضمنة نتروجين ذات أهمية خاصة في تحديد تركيب الأنزيمات والبروتينات والأحماض النووية .

وبالرغم من أنه لا توجد سوي ثلاث مجموعات متصلة بالنتروجين ، إلا إن الدراسات الطيفية أوضحت أن الزوايا بين الروابط في الأمينات والنشادر أقرب إلي زوايا الهرم الرباعي المتوقعة من ارتباط SP^3 منها إلي القيمة 90° المتوقعة من روابط p نقية أو إلي القيمة 120° إذا ما كانت الأمينات مستوية .

ووجد أنه عند درجات الحرارة الاعتيادية فان غالبية الأمينات تتحول فيما بينها من احدي الصيغ الهرمية إلى صورته في المرآة عدة مرات في الثانية كما هو موضح .

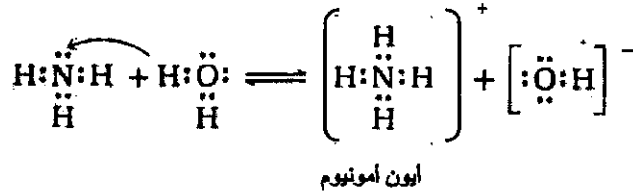


بعض خواص الأمينات

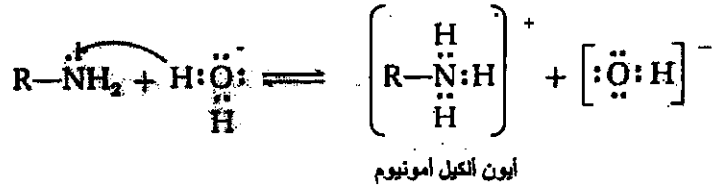
ثابت التفكك K_b	درجة الغليان	الصيغة	الاسم
2.0×10^{-5}	33.4-	NH_3	نشادر
44×10^{-5}	6.5-	CH_3NH_2	مثيل أمين
51×10^{-5}	7.4	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	ثنائي مثيل أمين
5.9×10^{-5}	3.5	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	ثلاثي مثيل أمين
47×10^{-5}	16.6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	اثيل أمين
38×10^{-5}	48.7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	ء - بروبييل أمين
40×10^{-5}	77.8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	ء - بيوتيل أمين
4.2×10^{-10}	184	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	أنيلين
7.1×10^{-10}	195.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	مثيل أنيلين
11×10^{-10}	193.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	ثنائي مثيل انيلين
8.5×10^{-5}	116.5	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	اثيلين ثنائي أمين
85×10^{-5}	204.5	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	هكسامثيلين ثنائي أمين
23×10^{-10}	115.3	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	بيريدين

القوى القاعدية للأمينات :

يعتبر زوج الإلكترونات غير المشارك على ذرة النتروجين في النشادر وفي الأمينات مسؤولاً عن خواصها القاعدية . ونجد أن جزيء النشادر المتعادل يمكنه مشاركة هذه الألكترونات مع بروتون لتكوين أيون أمونيوم موجب .



وبالمثل فإن جميع فصائل الأمينات تتفاعل انعكاسياً مع الماء لتكوين أيونات أمونيوم مستبدلة .

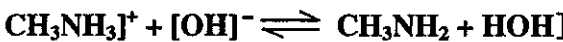


والمحاليل المائية للنشادر والأمينات لها خواص قاعدية نظراً لتكوين أيون هيدروكسيد كنتيجة للاتزان الموضح في المعادلات السابقة وقيمة ثابت الاتزان لهذه المعادلات ، ويسمى ثابت التفكك K_b يعتبر مقياساً لقاعدية الأمين .

و ثابت التفكك K_b للنشادر يعبر عنه بثابت الاتزان في المعادلة السابقة

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 2 \times 10^{-5}$$

ويمكن التعبير بنفس الطريقة بالنسبة لباقي الأمينات . فمثلاً ثابت التفكك لمثيل أمين

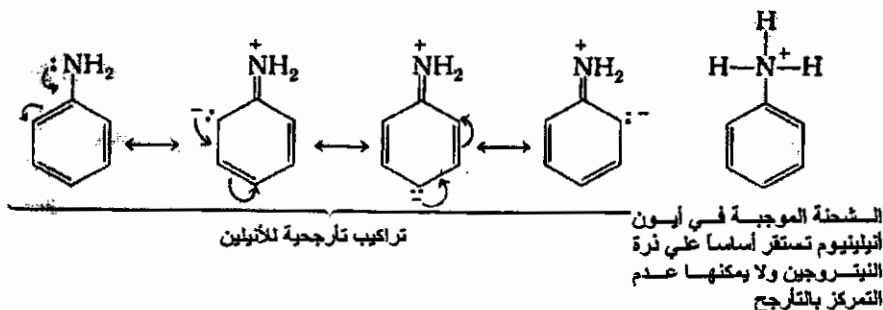


$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 4.4 \times 10^{-4}$$

كلما زادت قيمة K_b (أي كلما قلت قيمة الأس السالب) كلما ازداد تركيز أيون الهيدروكسيد وكلما زادت قوة القاعدة .

والجدول السابق يبين ثوابت التفكك لعدد من الأمينات البسيطة . وعموماً فإن الأمينات الأليفاتية قواعد أقوى من النشادر ، وذلك لأن مجموعات الألكيل المانحة للإلكترونات يمكنها زيادة استقرار الشحنة الموجبة على ذرة النروجين في ايونات الامونيوم المناظرة .

وعلى العكس من هذا فإن الأمينات الأروماتية قواعد أضعف بكثير من النشادر وذلك بسبب التآرجح المحتمل في القاعدة الحرة وليس في ايون آريل أمونيوم . وهذا التآرجح يزيد من استقرار القاعدة بالنسبة لأيون آريل أمونيوم وبذا يقل تركيز الأيون عند الاتزان .

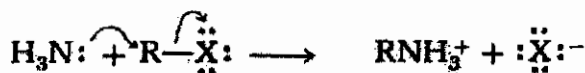


تحضير الأمينات :

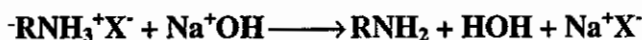
يمكن تحضير الأمينات بعدة طرق . وقد يعتمد اختيار طريقة ما على نوعية الأمين سواء أولي أو ثانوي أو ثلثي، وكذا إذا كان أليفاتي أو أروماتي. وسوف نناقش فيما يلي عدداً من الطرق العامة .

(أ) الكلة النشادر والأمينات :

تتفاعل كل من النشادر والأمينات مع هاليدات الألكيل لتكوين هاليدات ألكيل أمونيوم . والتفاعل عبارة عن إحلال نيوكليوفيلي ثنائي حزيء تفاعل S_N2 وزوج الإلكترونات غير المشارك على ذرة النروجين تحل محل أيون الهاليد في هاليدات الألكيل .

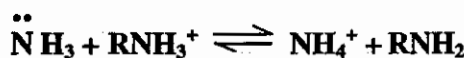


ويتحرر الأمين عند معاملة الكيل أمونيوم الناتج بقاعدة كما يلي :

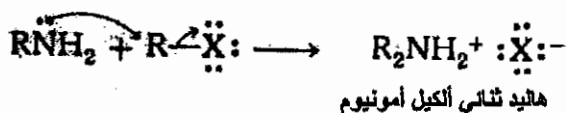


وكما هو الحال مع باقي تفاعلات إحلال $\text{S}_{\text{N}}2$ فإن التفاعل يكون أفضل عندما تكون R مجموعة الكيل أولية . إلا إنه لسوء الحظ لا يقف التفاعل إلى حد إحلال مجموعة الكيل واحدة محل إحدى ذرات الهيدروجين في النشادر أو الأمين .

وذلك لأن أيون الكيل أمونيوم يكون في حالة اتزان مع النشادر الموجودة كمادة متفاعلة في وسط التفاعل .

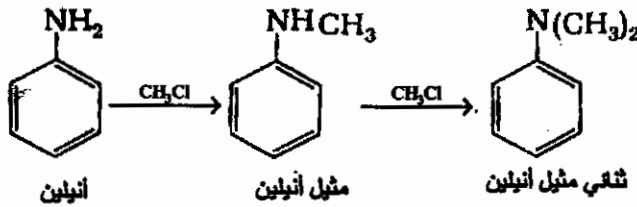


ونظراً لأن كل من النشادر والكيل أمين لها قوى قاعدية مقارنة فإنه يمكن للأمين أن يعود ثانية كنيوكليوفيل مؤدياً إلى ايون ثنائي الكيل أمونيوم وفي النهاية إلى أمين ثانوي R_2NH . وهذا يمكنه أن يتفاعل بطريقة مشابهة مؤدياً إلى أمين ثلثي R_3N .



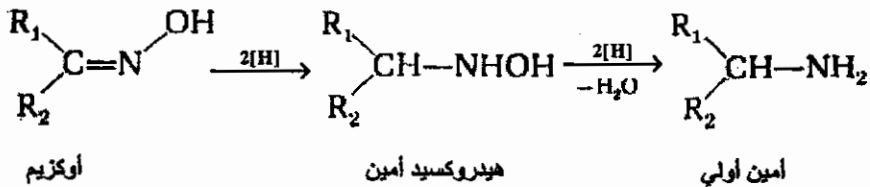
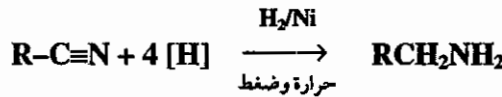
لذا عند السماح للنشادر وكلوريد أثيل بالتفاعل نحصل على خليط من أثيل أمين وثنائي أثيل أمين وثلثي أثيل أمين . ويمكن فصل هذا الخليط بالتقطير التجزيئي المتقن . وهذه الأمينات الثلاثة تنتج تجارياً بهذه الطريقة .

وطبعاً ليس من الضروري البدء بالنشادر . مثل أنيلين وثنائي مثيل أنيلين ، وهما مواد أولية هامة في تصنيع بعض الصبغات ، يمكن الحصول عليها بألكلة (ميثلة) الأنيلين .

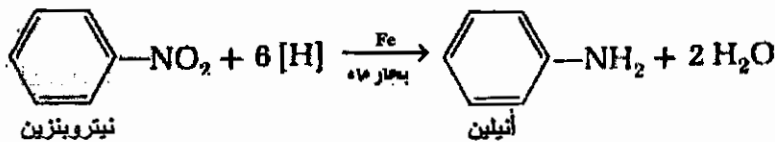


(ب) اختزال مركبات أخرى محتوية على النتروجين :

وهناك مجموعات عديدة من المركبات المحتوية على نتروجين غير مشبع تعطي أمينات عند اختزالها ، أما بواسطة الهيدروجين في وجود معدن كعامل محفز أو باستخدام عوامل كيميائية مختزلة . والنتريلات والأوكزيات يمكن اختزالها إلى أمينات أولية .



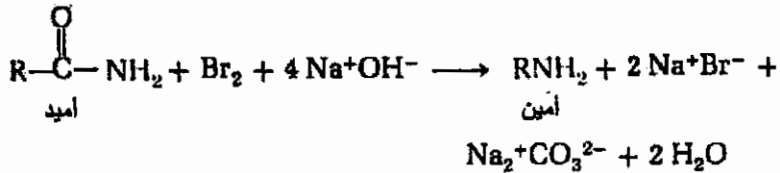
ومركبات النيترو أيضاً تعطي أمينات أولية . وهذه الطريقة لها أهمية خاصة في الأمينات الاروماتية . يصنع الانيلين تجارياً باختزال نيتروبنزين بواسطة الحديد والبخار .



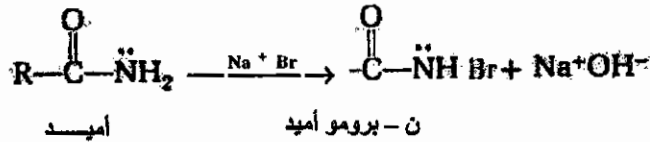
وفي العمل يمكن استبدال البخار بحمض الهيدروكلوريك كمصدر للهيدروجين . ويمكن استخدام معادن أكثر نشاطاً مثل القصدير والخاصين ، إلا أنها أكثر تكلفة .

(ج) الأمينات من الأميدات (تعديل هوفمان)

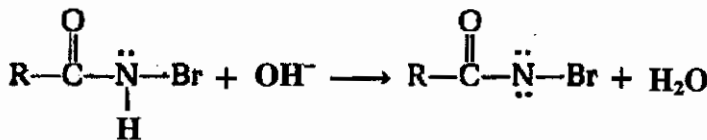
اكتشف هوفمان أن الأميدات ($RCONH_2$) عند معاملتها بالبروم في محلول قلوي تعطي حصيلة جيدة من الأمينات الأولية (RNH_2). ويمكن تمثيل التفاعل كما يلي :



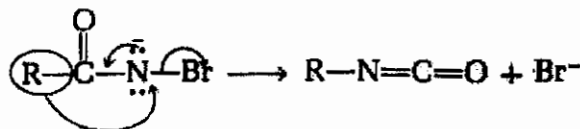
وعند النظرة الأولى يبدو أن مجموعة CO قد انتزعت بطريقة سريعة من الأמיד . إلا أنه من المعروف أن التفاعل يسير بخطوات مقنعة . والخطوة الأولى تتضمن تفاعل البروم مع الأמיד على ذرة النتروجين في وجود عامل محفز قلوي .



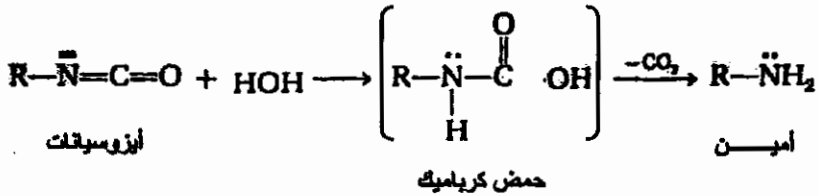
وبسبب تأثير البروم الساحب للالكترونات فإن N-برومو أميد يتصرف كحمض أقوى من الأמיד غير المستبدل ولذا في وجود قاعدة يتأين إلى ملح .



والخطوة التي تلي ذلك هي مفتاح كل التابع . حيث نجد أن الأنيون الحاوي على بروم يفقد أيون بروميد وفي نفس الوقت يحدث تعديل بانتقال المجموعة R من الكربون إلى النتروجين وتنتج أيزوسيانات .



وواضح من أن المجموعة (R) متصلة بذرة كربون في المادة المتفاعلة إلا أنها متصلة بذرة نتروجين في الناتج والمعادلة تفسر كيفية حدوث الانتقال . حيث تتضمن المرحلة النهائية التحلل المائي للأيزوسيانات إلى أمين .



وقد تم تحقيق خطوات هذه الميكانيكية تجريبياً فقد أمكن فصل ن - برومو - أميد ووجد أنه يكون الملح الذي يتعدل إلى ايزوسيانات بالتسخين . ففي بعض الحالات يمكن إيقاف تعادل هوفمان عند مرحلة الأيزوسيانات .

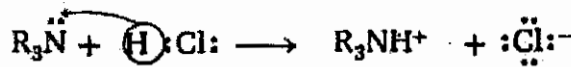
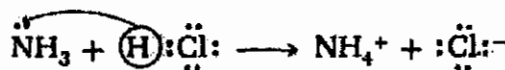
وفي تجارب مستقلة أمكن إثبات أن الأيزوسيانات تتحلل مائياً بسهولة إلى أمينات . ويمكن استخدام تعادل هوفمان لإنقاص طول السلسلة الكربونية بمقدار ذرة كربون واحدة حيث أن الأمين الناتج ينقص ذرة كربون عن الأميد المستخدم .

تفاعلات الأمينات :

يرجع نشاط الأمينات إلى زوج الإلكترونات غير المشاركة الموجودة على ذرة النتروجين وإليها تعزى الخاصية القاعدية والسلوك النيوكليوفيلي للأمينات .

تكوين ملح :

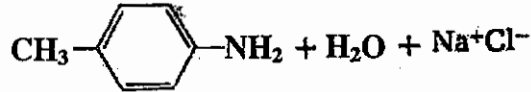
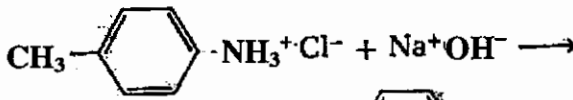
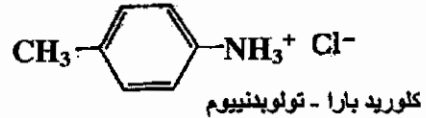
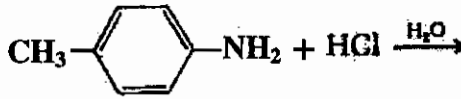
الأمينات تشبه النشادر وتتفاعل مع الأحماض لتكوين املاح كما في المعادلة التالية تبين هذا التفاعل بالنسبة لأمين ثلاثي :



أيون ثلاثي الكيل
أمونيوم

ويمكن استخدام هذا التفاعل لفصل الأمينات من المركبات المتعادلة أو الحامضية .
محلول المواد في مذيب عضوي أثير مثلاً يجري استخلاصه بحمض مخفف فتفاعل الأمينات
مع الحمض مكونة أملاحاً تذوب في الطبقة المائية .

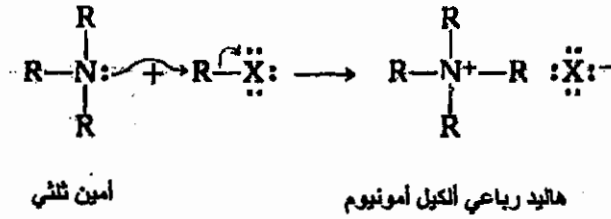
وبعد فصل الطبقتين ، تضاف قاعدة إلى الطبقة المائية حيث يتحرر الأمين الحر . وهذا
موضح بالنسبة لبارا - تولويدين . ويمكن استخلاص الأمينات الموجودة في النباتات مثل
نيكوتين أو سترينين بهذه الطريقة .



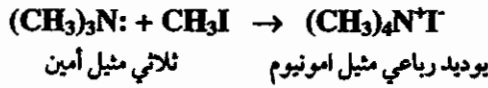
الألكلة : مركبات أمونيوم رباعية

يمكن استبدال ذرة أو ذرتين أو ثلاث ذرات هيدروجين في النشادر بمجموعات ألكيل
في التفاعل وهو عبارة عن إحلال نيوكليوفيلي ($\text{S}_{\text{N}}2$) لأيون الهاليد (X) في هاليد ألكيل R-X
يبدأ بواسطة زوج الإلكترونات غير المشارك علي النتروجين . والأمينات الثلاثية بالرغم
أن ليس بها ذرات هيدروجين يمكن أن تستبدل بمجموعات الكيل . إلا أن بها زوجاً من
الإلكترونات غير المشارك ولذا من المتوقع أن تحل محل X في R-X .

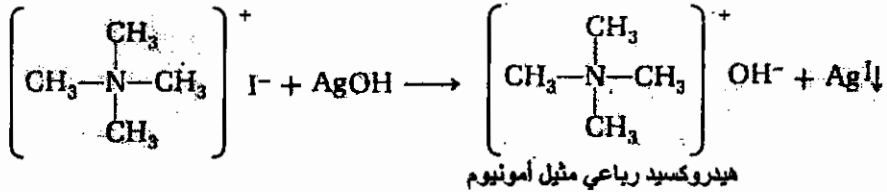
وفي الحقيقة تتفاعل الأمينات الثلاثية مع هاليدات الألكيل لتكوين نواتج استبدلت فيها
جميع ذرات الهيدروجين لأيون الامونيوم بمجموعات عضوية وهذه المركبات تسمى
مركبات أمونيوم رباعية .



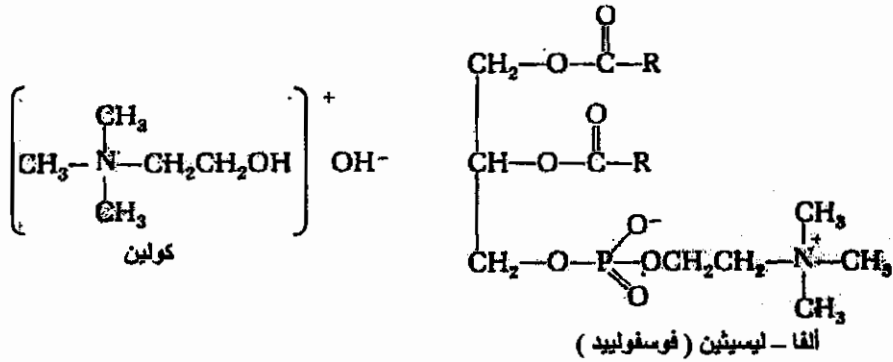
وكمثال نوعي ، ثلاثي مثيل أمين يتفاعل كميأ مع يوديد مثيل ليعطي الملح يوديد رباعي مثيل أمونيوم .



وأملح الأمونيوم الرباعية التي بها احدي مجموعات الالكيل الأربعة تحتوي علي سلسلة كربونية طويلة تستخدم كمنظفات ومضادات للجراثيم والأملاح الرباعية يمكن تحويلها إلي قواعد رباعية بمعاملة محاليلها المائية بهيدروكسيد الفضة . يتم التخلص من راسب هاليد الفضة بالترشيح وبتبخير الراشح تبقى القاعدة الرباعية علي شكل بلورات بيضاء متميعة . وهذه المواد قواعد قوية تشبه هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم .

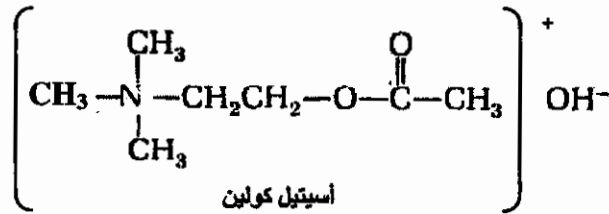


وهناك عديد من مركبات الأمونيوم الرباعية لها نشاط فسيولوجي . مثل كولين أو هيدروكسيد ثلاثي مثيل بيتا - هيدروكسي اثيل أمونيوم يوجد متحداً مع فوسفوليبيدات التي تدخل في تركيب أنسجة المخ والنخاع الشوكي وهي تسمى مركبات ليسيثين .



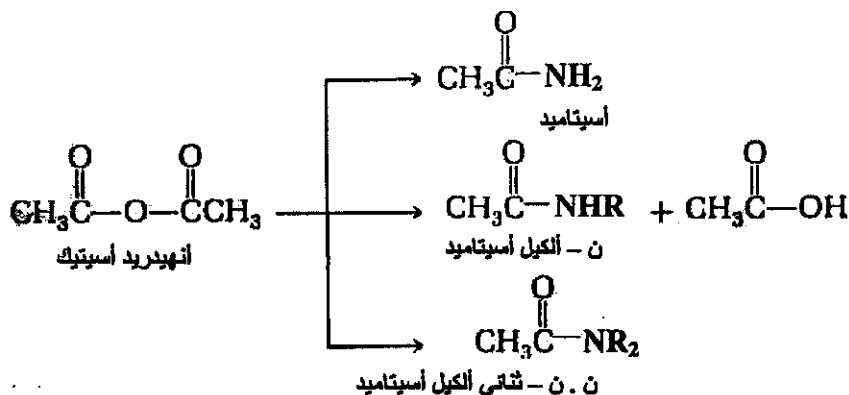
كما أنه يدخل في عمليات نقل الدهون وفي التمثيل الغذائي للكربوهيدرات والبروتين .
ومنه يتكون أسيتيل كولين الذي يدخل في انتقال دفعات العصب إلى خلايا جانجليون وأيضاً
في دفعات العصب الحركية إلى العضلات الإرادية مؤدياً إلى انقباض العضلة .

كما يرجع التأثير المسبب للشلل المؤقت لغاز الأعصاب ، الذي استحدث في الحرب العالمية
الثانية ، إلى إتلاف لابنزيم كولينستراز المسؤول عن تحلل أسيتيل كولين مائياً إلى كولين .

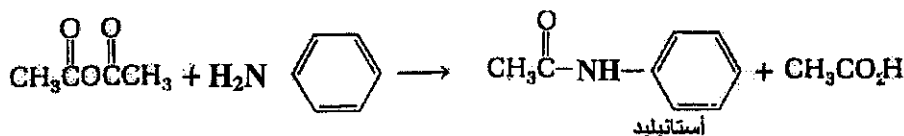


الأسيلة : تكوين اميدات (acylation) :

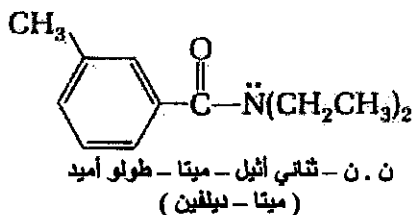
الأمينات الأولية والثانوية تتفاعل مع الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها بطريقة مماثلة
لتفاعلها مع النشادر وتنتج اميدات بها علي التوالي مجموعة أو مجموعتان الكيل متصلة بذرة
النتروجين والمعادلة التالية تبين مقارنة بين تفاعلات انهيديد اسيتيك مع النشادر وأمين أولي
وأمين ثانوي .



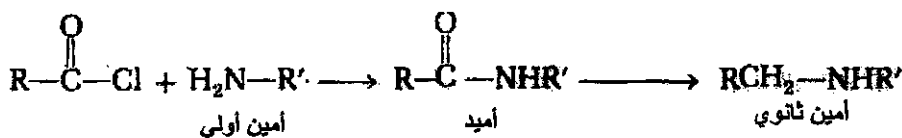
- والنتيجة في كل حالة هي استبدال ذرة هيدروجين من تروجين الأمين بمجموعة أسيل .
 وحيث إن الأمينات الثلاثية ليس بها ذرة هيدروجين مماثلة ولذا لا يمكن تحويلها إلى أميدات .
 أستيتانيليد ، الاميد المشتق من أستلة أنيلين ، يستخدم في الطب كمادة خافضة للحرارة .



وكذلك ن ، ن-ثنائي إيثيل - ميتا - طولو أميد ، المادة الفعالة في طاردات الحشرات ،
 هو أميد لأمين ثانوي .

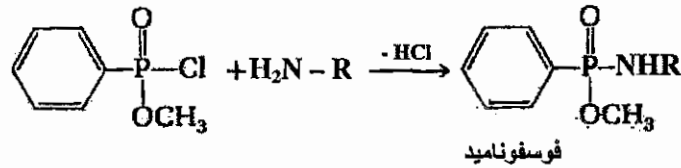
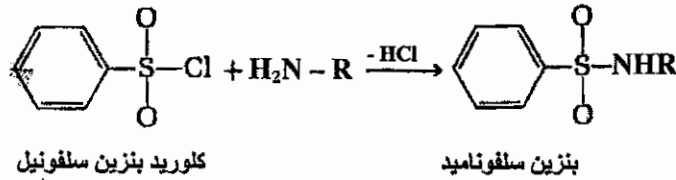


حيث انه يمكن اختزال الاميدات إلى أمينات بواسطة هيدريد ليشيوم ألومونيوم لذا
 يمكن استخدامها لتحويل أمين أولي إلى ثانوي .

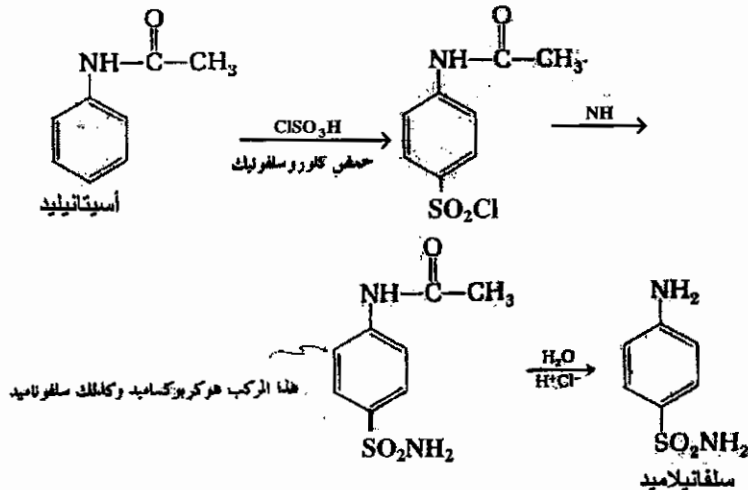


ويمكن تكرار هذا التابع لتحويل أمين ثانوي الي أمين ثلاثي . ولهذه الطريقة أهمية خاصة في تخليق الأمينات لاسيما التي بها مجموعتان أو ثلاث مجموعات R مختلفة متصلة بذرة النروجين .

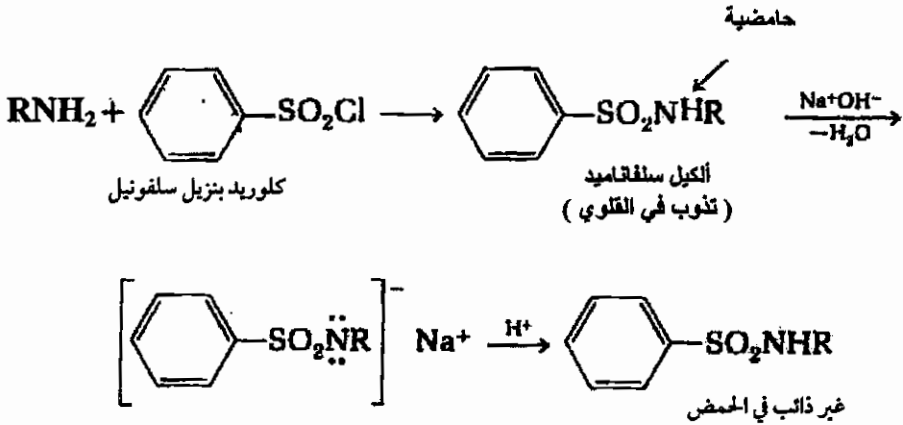
ونجد أنه بالإضافة الي إن الأمينات الأولية والثانوية تكون كربوكساميدات فإنها أيضا تكون اميدات مع مشتقات أنواع أخرى من الأحماض فمثلاً تتفاعل كلوريدات فوسفونيك لتكون سلفوناميدات أو فوسفوناميدات علي التوالي .



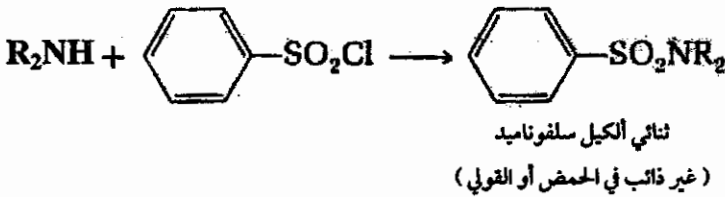
ووجد أن سلفانيلاميد ، أولي عقاقير السلفا ، يمكن تحضيرها من أسيتانيليد بتسلسل من الخطوات والتي تتضمن السلفنة ، التحلل النشادري لكلوريد حمض السلفونيك والتحلل المائي المحدد لمجموعة كربوكساميد .



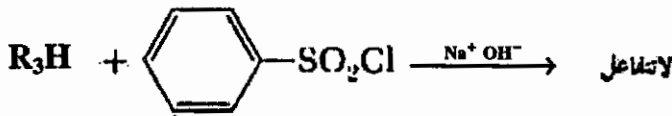
واختبار هاينزبرج (Hinsberg) يستخدم للتمييز بين الأنواع الثلاثة للأمينات ويعتمد علي تفاعلها مع كلوريد بنزين سلفونيل . حيث نجد أن الأمينات الأولية تعطي سلفوناميد يحتوي ذرة هيدروجين حامضية متصلة بذرة النتروجين ولذا تذوب في القلوي .



بينما الأمينات الثانوية تعطي أيضاً سلفوناميد إلا أنه لا يحتوي علي ذرة هيدروجين حامضية ولا تذوب في القلوي .



ولكن الأمينات الثالثية ليس بها ذرة هيدروجين علي النتروجين ولذا لا تتفاعل مع الكاشف .

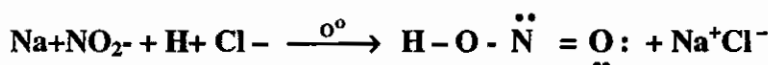


ومن الوجهة العملية ، يرجح الأمين المراد اختباره مع كلوريد بنزين سلفونيل والقلوي . في حالة الأمينات الأولية ينتج محلول رائق وعند تحميض المحلول يترسب الكيل سلفوناميد .

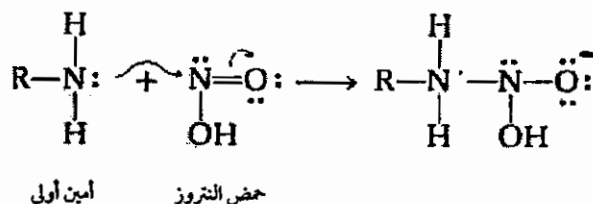
وفي حالة الأمينات الثانوية ينتج ثنائي الكيل سلفوناميد غير ذائب ويتأثر عند إضافة حمض . أما في حالة الأمينات الثالثية فإنها قد تعطي أيضاً مركباً غير ذائب إلا إنه يذوب بالتحميص .

التفاعل مع حمض نتروز:

التفاعل مع حمض نتروز يقدم اختباراً للتمييز بين الأنواع الثلاث من الأمينات الأليفاتية . حمض النتروز ، ثابت فقط في المحاليل عند درجات الحرارة المنخفضة ولذا يحضر طبقاً للحاجة بتفاعل نترت الصوديوم مع حمض قوي .



الأمينات الأولية الأليفاتية تتفاعل وينطلق غاز النتروجين . تتكون الرابطة نتروجين نتروجين ، الموجودة في غاز النتروجين المتصاعد ، أولاً بواسطة إضافة نيوكليوفيلية للأمين على الرابطة المزدوجة بين النتروجين والأكسجين لأنها شديدة الشبه بإضافة النيوكليوفيلات إلى الروابط المزدوجة بين الكربون والأكسجين .



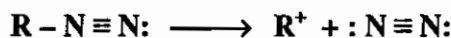
ويلى ذلك الاتحاد مع بروتون يتبعه انتزاع جزيئي ماء ليؤدي إلى تكوين أيون الكيل

ديازونيوم



أيون الكيل ديازونيوم

هذه الأيونات غير ثابتة تفقد نتروجين ويتولد أيون كربونيوم .

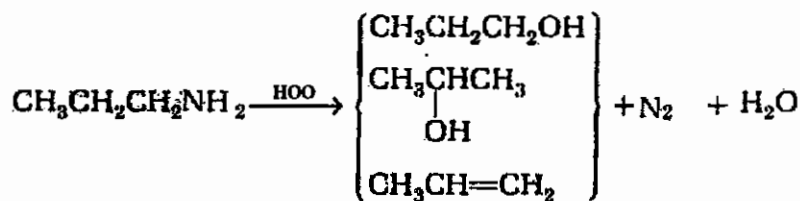


نيروجين أيون كربونيوم

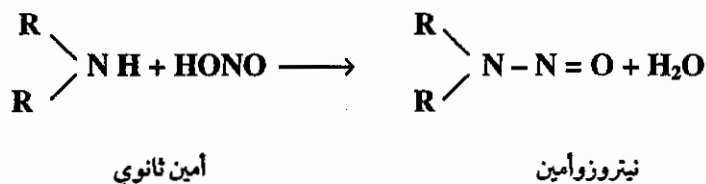
والنتاج العضوي يشتق من أيون الكربونيوم هذه . فإذا كان المذيب المستخدم في التفاعل هو الماء فسوف يتكون كحول .



كما يمكن لأيون الكربونيوم أن تتعدل أو تفقد بروتون لتكوين الكين . ويعتمد المصير النهائي لهذه الأيون على تركيبها وعلى ظروف التفاعل . فمثلاً إذا كان الأمين هو د-بوريل أمين فإن النواتج العضوية سوف تحتوي على 1- بروبانول ، 2- بروبانول والبروين . $\xrightarrow{HO-O}$



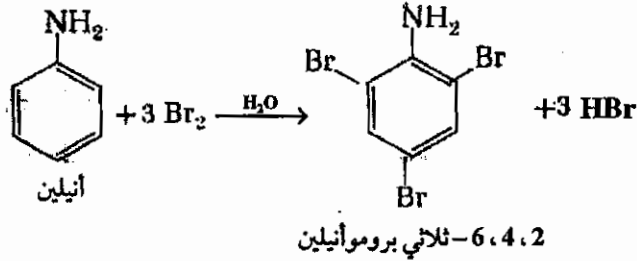
في حالة الأمينات الثانوية تتكون نيتروزوأمينات ، تنفصل من المحلول المائي كطبقة زيتية صفراء .



أما الأمينات الثلاثية فتذوب في المحلول المائي للحمض بدون تصاعد غاز النتروجين ، تعطي عادة نواتج معقدة . ولذا فإن تصاعد غاز أو تكوين طبقة زيتية صفراء أو المحلول نفسه يمكن أن تؤخذ للدلالة على نوع الأمين تحت الاختبار .

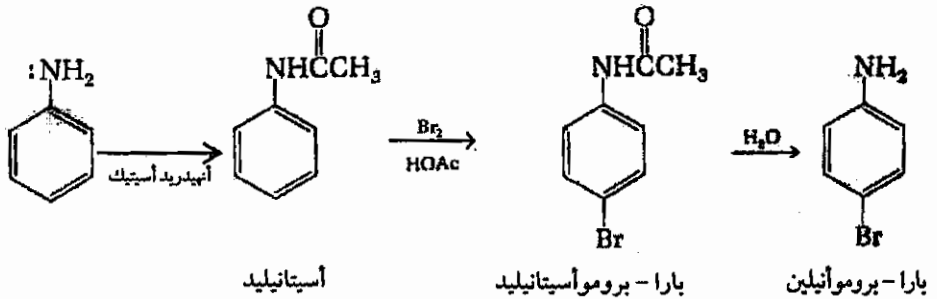
استبدال أروماتي :

الأمينات الأروماتية مثل الفينولات تتفاعل بشدة مع الالكتروفيلات . لأن مجموعة الأمين هي مجموعة منشطة للحلقة ولها تأثير توجيهي إلى مواقع أورثو وبارا كنتيجة للتركيب التآرجحية التي تزيد الكثافة الالكترونية على هذه المواقع ولذا يمكن تحضير 2 ، 4 ، 6- ثلاثي برومو أنيلين ببساطة عند درج الأنيلين مع ماء البروم .

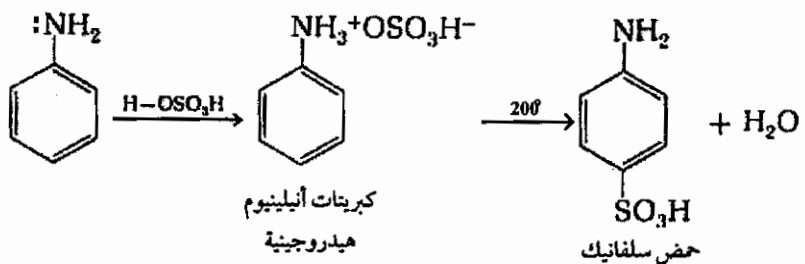


ويمكن تخفيف نشاط مجموعة الأمين وذلك بأسيلتها . مجموعة اسيتاميد و (-CH₃CONH) هي أيضاً منشطة للحلقة ولها تأثير توجيهي لمواقع أورثو وبارا ولكن لدرجة اقل من مجموعة الأمين .

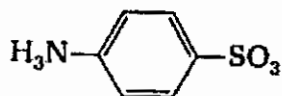
وهذا يرجع إلى تراجع الأميد المنافس الذي يقلل من انتفاع الحلقة الاروماتية بزوج الالكترونات غير المشارك على ذرة النتروجين . فمثلاً يمكن تحضير بارا - بروموانيلين طبقاً للتتابع في المعادلة التالية :



وأحياناً تتعقد الاستبدالات الالكتروفيلية في مركبات الأنيلين بسبب كون الكواشف المستخدمة أحماضاً قوية وتكون أملاحاً مع مجموعة الأمين . فمثلاً عند سلفنة الأنيلين يتكون أولاً ملح كبريتات أنيلينيوم هيدروجينية . إذا سخن الملح إلى 200° تحدث السلفنة وتعطي حمض سلفانيليك .



وفي الحقيقة يحتوي سلفانيليك على كل من المجموعتين الفعاليتين - مجموعة سلفونيك (SO_3H) الحمضية ومجموعة (NH_2) القاعدية . لذا يتصل البورتون بنتروجين مجموعة أمينو ولا يتصل بأكسجين مجموعة حمض السلفونيك وذلك لأن الأولى أكثر قاعدية .

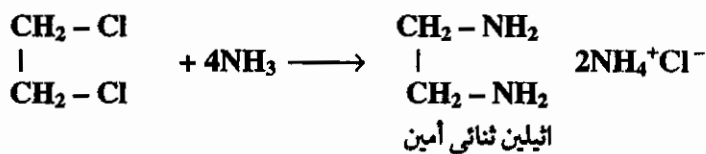


تركيب ثنائي القطبية لحمض سلفانيك

وهذا يؤدي إلى جزء ثنائي القطبية أو إلى تركيب ملح داخلي . التراكيب ثنائية القطبية مهمة في جميع الجزئيات التي تحتوي على مجاميع حامضية ومجاميع قاعدية فعالة كما في الأحماض الأمينية والبيتيدات والبروتينات .

المركبات ثنائية الأمين

أثيلين ثنائي أمين (إثيلين داي أمين) هو أبسط ثنائي أمين اليقاتي ويمكن تحضيره بتفاعل النشادر مع ثنائي كلوريد إثيلين .



وهو سائل قاعدي يذوب في الماء ويكون أملاحاً مع الأحماض ذات السلاسل الطويلة وهذه الأملاح عوامل استحلاب نافعة . بيوتريسين (1،4- بيوتان ثنائي أمين) وكادافرين (1،5 بيوتان ثنائي أمين) اثنان من مركبات ثنائي الأمين وهما ذات رائحة قذرة وتتكون عند تعفن اللحم .

وبالرغم من أنها ليسا ذات سمية عالية إلا أن بيوتريسين وكادافرين ينتميان إلى مجموعة من المركبات تسمى بتومانات ، وهي مركبات نتروجينية تتكون من تحلل البروتينات بواسطة البكتيريا .

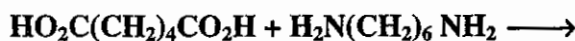


بيوتريسين



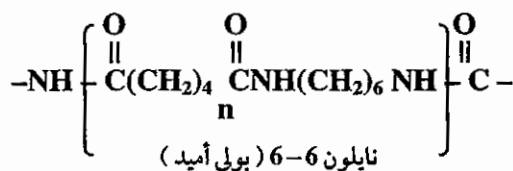
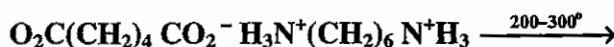
كادافرين

وسداسي مثيلين داي أمين (6،1) هكسان ثنائي أمين) ، احدي المادتين الاوليتين في تصنيع النايلون ، ويحضر بكميات كبيرة لهذا الغرض . أما المادة الأولية الأخرى فهي حمض أدبيك . وهو حمض ثنائي الكربوكسيل ذو سلسلة مستقيمة من ست ذرات من الكربون عند تفاعل سداسي مثيلين داي امين وحمض أدبيك يتكون ملح عديد يسمى ملح النايلون . ويتسخن هذا الملح يتحول الي عديد الاميد .

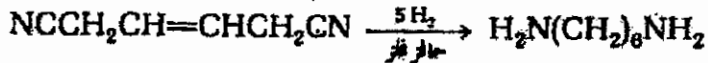
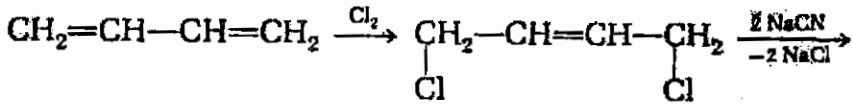


حمض أدبيك

سداسي مثيلين داي أمين



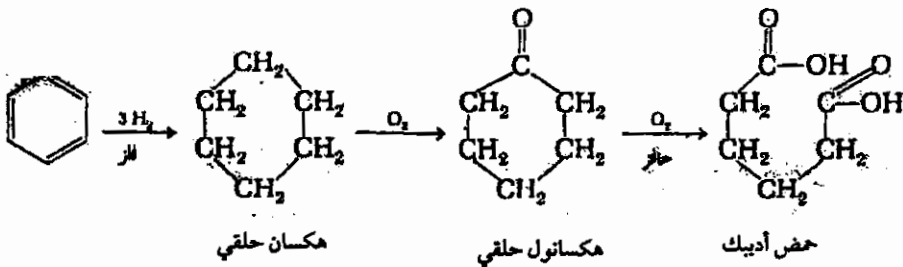
والبولي اميد الناتج ذو وزن جزيئي يتراوح بين 10000 الي 25000 وينصهر عند 260-270° . ويمكن سحب المادة المنصهرة الي خيوط التي يمكن شدها مرة أخرى عندما تبرد الي درجة حرارة الغرفة الي أربعة أمثال طولها الاصيل . وهذه العملية تعرف بالسحب البارد . تنسق جزيئات البوليمر بحيث يتوازي محورها الطولي مع محور الألياف الارتباط المتقاطع الناجم عن الروابط الهيدروجينية (N-H...O) بين ذرات النتروجين والأكسجين الموجودة علي مسافات منتظمة من السلاسل المتجاورة ، يعمل علي تقوية الألياف . هذا النوع من النايلون يعرف بنايلون 6-6 نظراً لان كلا من ثنائي الأمين والحمض ثنائي الكربوكسيل يحتوي علي ست ذرات كربون ويمكن تحضير المواد الاولية لنايلون 6-6 بعدة طرق . فمثلاً يمكن الحصول علي سداسي مثيلين داي أمين من بيوتاديين في ثلاث خطوات .



سداسي مثيلين ثنائي أمين

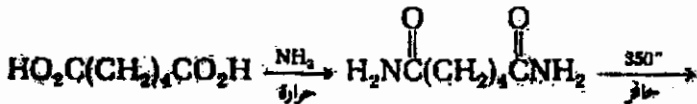
الخطوة الأخيرة تتضمن ليس فقط اختزال الرابطة المزدوجة كربون - كربون ولكن

ايضاً اختزال الرابطين $\text{C} \equiv \text{N}$ ويمكن تحضير حمض أدبيك من البنزين .



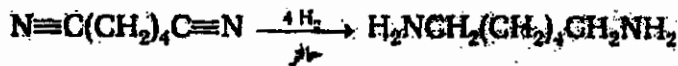
كما يمكن الحصول علي سداسي مثيلين داي أمين من حمض أدبيك من خلال الأמיד أو

النتريل :



حمض أدبيك

أدياميد



أديونتريل

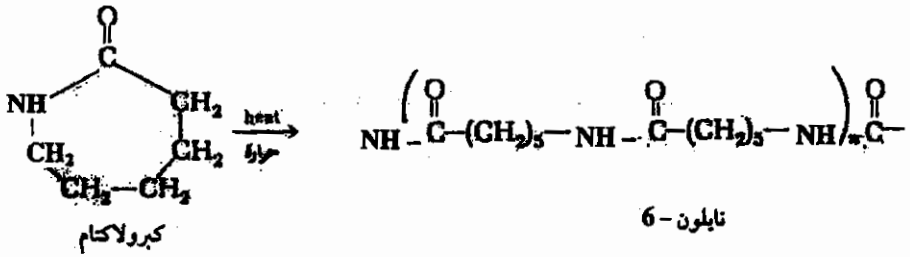
سداسي مثيلين ثنائي أمين

وليس من الضروري وجود ثنائي أمين وحمض ثنائي الكربوكسيل لانتاج بولي اميد . أي

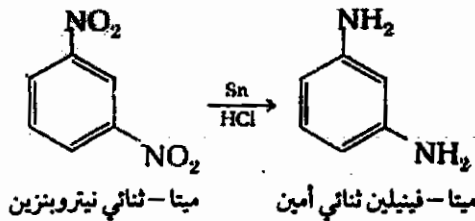
جزيء به مجموعة امين عند أحد طرفيه ومجموعة كربوكسيل عند الطرف الآخر يمكن أن

يتفاعل مع نفسه بالطريقة الصحيحة وينتج بولي اميد . كربولاكتام ، الأמיד الحلقي لحمض

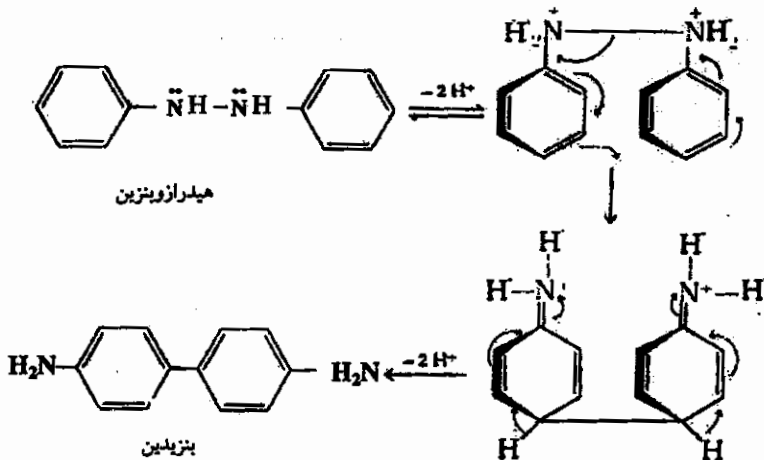
6-امينو - كبرويك ، يعطي بولي اميد يسمى نايلون -6



النايلونات تستخدم لتصنيع المنسوجات والأقمشة والسجاد والحبال والخراطيم وخلافه
مركبات ثنائي الأمين الأروماتية غالباً تحضر باختزال مركبات النيترو .



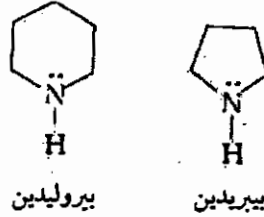
بنزيدين ، ثنائي أمين أروماتي يستخدم في تصنيع أصباغ مباشرة للقطن ويحضر بمعاملة
هيدرازوبنزين بحمض وفيها يلي ميكانيكية محتملة لهذا التعديل غير الاعتيادي :



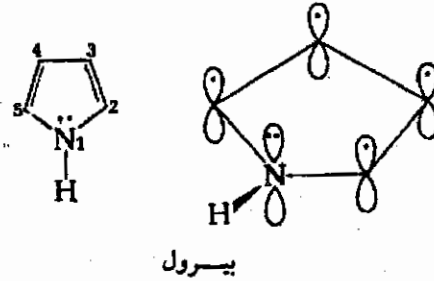
والمادة الاولية ، هيدرازوبنزين يتم تحضيرها بواسطة الخارصين في وجود قلوي .

الأمينات غير متجانسة الحلقة :

الأمينات غير متجانسة الحلقة تحتوي علي ذرة نتروجين واحدة علي الأقل في حلقاتها وهي عادة تعرف بأسماء شائعة وإذا كانت الحلقة مشبعة ، كما في بيروليدين أو بيريدين ، فان المركبات تسلك السلوك الكيميائي للأمينات الثانوية النمطية .



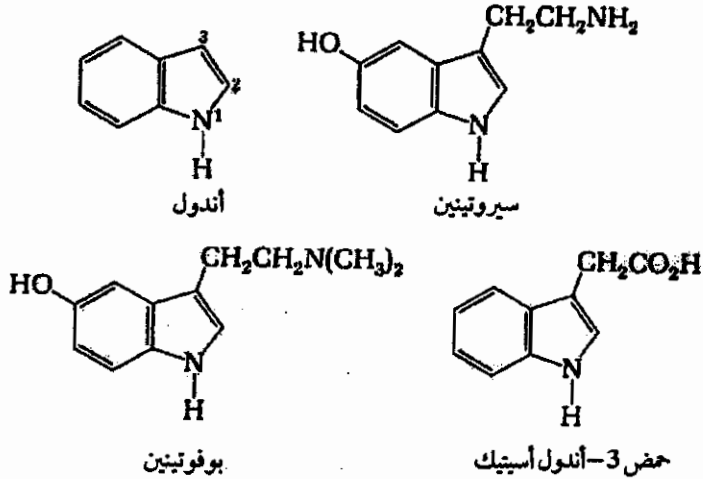
والمتمثلات غير المشبعة أكثر أهمية لأنها شائعة لحد ما في المنتجات الطبيعية كما أن لها خواص أروماتية خاصة وفي حالة البيرول يتحد زوج الألكترونات غير المشارك علي ذرة النتروجين والكترونات باي π الأربعة من الرابطين المزدوجتين لتكوين نظام أروماتي مستوي من ست الكترونات باي π شبيه بها في البنزين



ونظراً لأن زوج الالكترونات غير المشارك علي النتروجين هي جزءاً من نظام أروماتي فإنه يصبح غير متوفر للبروتون كأزواج الالكترونات في غالبية الأمينات . ولهذا فان بيرول قاعدة ضعيفة جداً إذا ما قورن بالأمين الثانوي المشابهة له بيروليدين وفي الحقيقة فان بيرول حمض ضعيف أقوى من الكحولات ولكن أضعف من الفينولات .

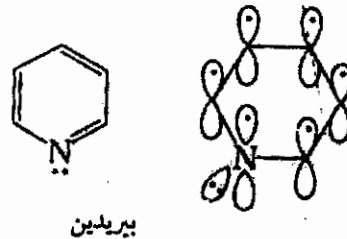
وتوجد حلقة البيرول في مادتين طبيعتين ملونتين هامتين هما الكلوروفيل في النباتات الخضراء والهيمين في خلايا الدم الحمراء . وتوجد حلقة بيروليدين في حمضين أمينين هما برونين وهيدروكسي برونين .

بالإضافة الي وجودها في بعض القلويدات مثل نيكوتين وكوكايين وأترويين مشتق بنزو للبيرول المسمي اندول بالإضافة الي 3 مثيل اندول (سكاتول) يتكون أثناء تعفن البروتين . وهما يساهمان في رائحة البراز .

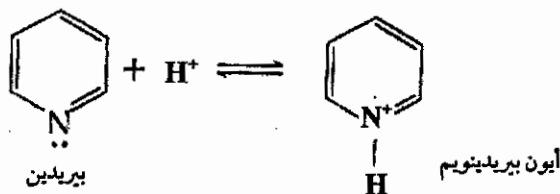


وتوجد حلقة اندول في واحد من الأحماض الامينية الشائعة وهوتر بتوفان وفي منتجات طبيعية أخرى سيروتونين وهو قابض للأوعية الدموية) وبوفوتينين وهو مسبب للهلوسة ، وحمض 3- اندول اسيتيك وهو هرمون نمو النبات .

ويبريدين هو المتماثل غير متجانس الحلقة للبنزين مع استبدال أحدي مجموعات CH بذرة نتروجين .

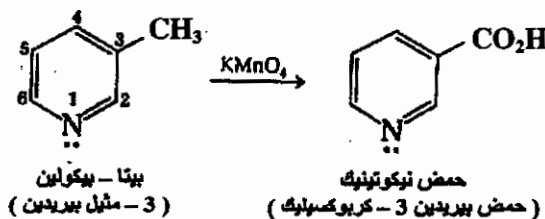


تتكون الكترولونات باي الستة للنظام الأروماتي من مدارات P الستة ، واحد من كل ذرة في الحلقة . وعلي عكس البيروول فان زوج الالكترولونات غير المشارك علي النتروجين في بيريدن ليس جزءاً من النظام الأروماتي ولذا فهو متوفر لاستقبال بروتون .

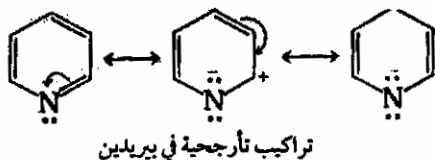
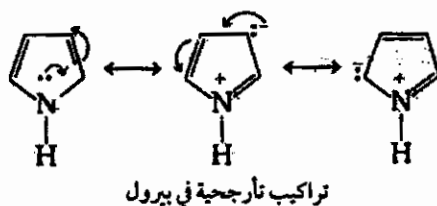


وبالرغم من أن البيريدين قاعدة إلا أنه أقل قاعدية من غالبية الأمينات الالفاتية الثلثية المدار الذي يشغله زوج الإلكترونات غير المشارك به نسبة أكبر من الخاصية S حيث Sp^2 بدلاً من Sp^3 ، وهذا يؤدي إلى الاحتفاظ بالإلكترونات أقرب إلى ذرة النتروجين.

وكما في حالة البنزين فإن البيريدين يقاوم الأكسدة بالبرمنجنات بينما تتأكسد المجاميع الألكيلية الجانبية إلى مجاميع كربوكسيل.

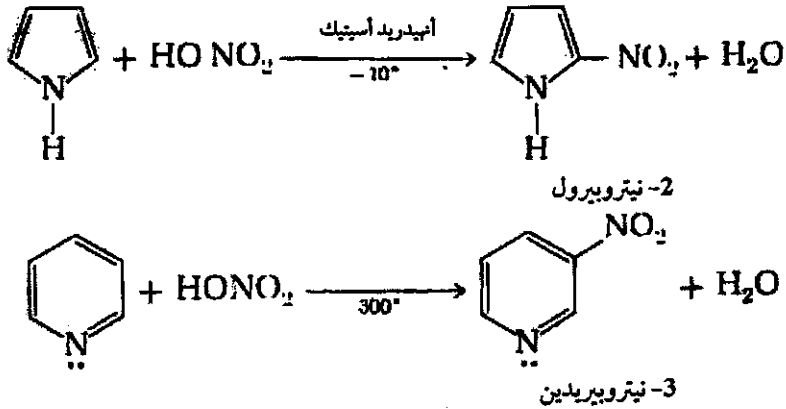


هناك خلاف واضح في سلوك كل من البيرول والبيريدين تجاه الاستبدال الالكتروفيلي الأروماتي، فالبيرول أكثر نشاطاً من البيريدين. ويمكن تفهم السبب في ذلك بالنظر إلى التراكيب التارجحية المحتملة في كل حالة:

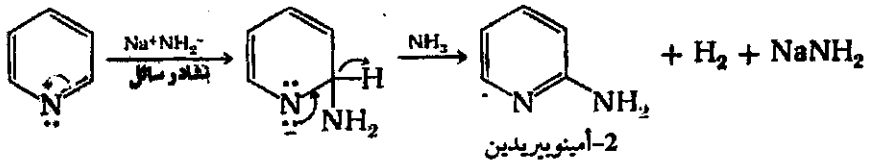


وفي البيرول نجد أن ذرة النتروجين تغذي الحلقة بالالكترونات مما يزيد نشاطها تجاه الالكترونوفيلات بينما في البيريدين فان ذرة النتروجين تسحب الالكترونات من الحلقة فيقل نشاطها تجاه الالكترونوفيلات .

ويحدث الاستبدال الالكتروفيلي في البيرول بسهولة وعادة يتم في موقع -2 . إما بالنسبة للبيريدين فيتم الاستبدال تحت ظروف قاسية فقط وعادة في موقع -3 .



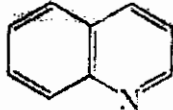
وعلي عكس سلوكه تجاه الالكترونوفيلات فان البيريدين يسهل مهاجمته بالنيوكليوفيلات فمثلاً مع اميد الصوديوم في النشادر السائل 2- أمينو - بيريدين كما بالمعادلة التالية .



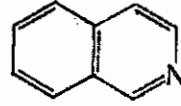
ونجد أن الخطوة الأولى تشبه الإضافة النيوكليوفيلية إلى الرابطة المزدوجة كربون - أكسجين إلا أن التفاعل يكتمل بفقدان أيون هيدريد واسترجاع الحلقة الاروماتية . يتفاعل أيون الهيدريد مع النشادر ويتحرر الهيدروجين مع إعادة تكون أميد الصوديوم .

توجد حلقة البيريدين في كثير من المنتجات الطبيعية الهامة مثل نيكوتين ، فيتامين ب ، وكوازيم NAD وهو نيكوتيناميد أدينين داي نيوكليوتيد، وهو أحد العوامل البيولوجية

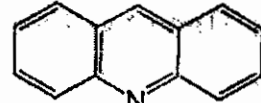
المؤكسدة الهامة . كما ان مشتقات بنزو للبيريدين وهي كينولين وأيزو-كينولين وأكريدين فقد تم فصلها من قطران الفحم . وتوجد هذه الحلقات في عديد من القلويدات مثل كينين وبابا فرين .



كينولين



أيزو كينولين

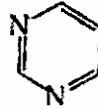


أكريدين

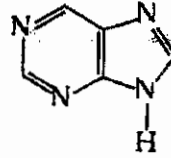
وهناك أمينات غير متجانسة الحلقة بحلقاتها أكثر من ذرة نتروجين . والعديد من هذه الحلقات توجد في الطبيعة ، وعلي سبيل المثال حلقات أميدازول وبيريميدين وبيورين .



أميدازول



بيريميدين



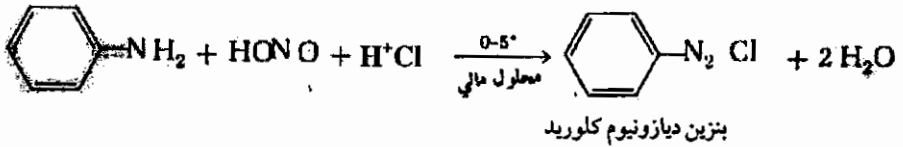
بيورين

والحمض الاميني هيسيتيدين يحتوي علي حلقة اميدازول ، كما وأنها كثيراً ما تلعب دوراً في المواقع النشطة في الأنزيمات . وتوجد حلقة البيريميدين في ثيامين فيتامين ب1 ، وتكون حلقة البيورين أجزاءً من جزيئات بعض القلويدات مثل كافين كما ان حلقات بيريميدين وبيورين تكون الإطار الرئيس للقواعد الموجودة في الأحماض النووية .

مركبات الديازونيوم الأروماتية :

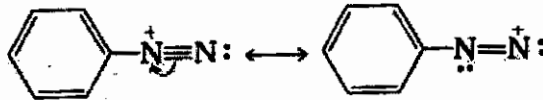
نتناول في هذا القسم مجموعة من المركبات يمكن تحضيرها بسهولة من الامينات الاروماتية الاولى وهي مفيدة جداً في تحضير المركبات العضوية الاخرى وتتفاعل الامينات الاروماتية الاولى مع حمض النتروز البارد وتتكون املاح ديازونيوم . هذه العملية تسمى دستزة .

فمثلاً يتفاعل الانيلين مع حمض النتروز وحمض الهيدروكلوريك عند درجة صفر مئوي لينتج محلول بنزين ديازونيوم كلوريد .

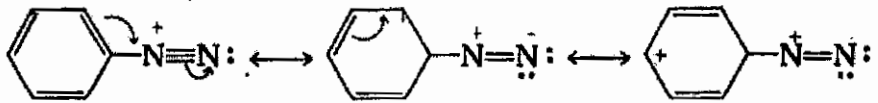


والميكانيكية التي تتكون بها ايون الديازونيوم تشبه ما سبق شرحه ولكن علي عكس أيونات ألكيل ديازونيوم التي عادة تتفكك تلقائياً حتي عند درجات الحرارة المنخفضة جداً فان أيونات ديازونيوم الأروماتية ثابتة الي حد ما عند درجات الحرارة المنخفضة أي أقل من 10° ويمكن استخدامها في التخليق بمفاعلتها مع كواشف أخرى .

التراكيب الرئيسية المشاركة في المهجين التآرجحى لأيونات الديازونيوم هي :



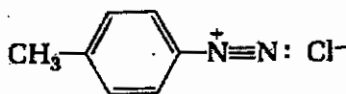
تتوزع الشحنة الموجبة علي ذرتي النتروجين . كما ان الشحنة يمكن ان تنتقل الي الحلقة الاروماتية من خلال تراكيب مثل :



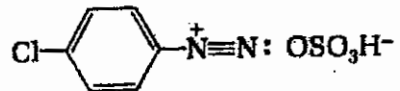
وهذه التراكيب تساعد في تفهم لماذا أيونات الديازونيوم الاروماتية أكثر استقراراً من أيونات ألكيل ديازونيوم ، حيث مثل هذا الانتقال للشحنة غير ممكن ، كما أنها مفيدة أيضاً في تفسير تفاعلات مركبات الديازونيوم .

التسمية والخواص :

عند تسمية مركبات الديازونيوم ، يكون الاسم الخاص بالمركب الاروماتي المشتقة منه يتقدم كلمة ديازونيوم وهذه يتبعه اسم الايون كما في الأمثلة التالية .

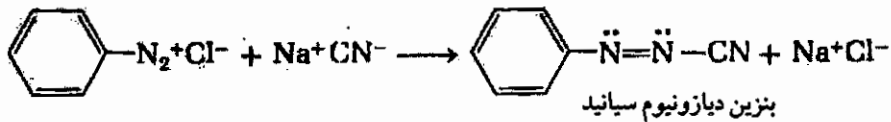


بارا-تولويدين ديازونيوم كلوريد



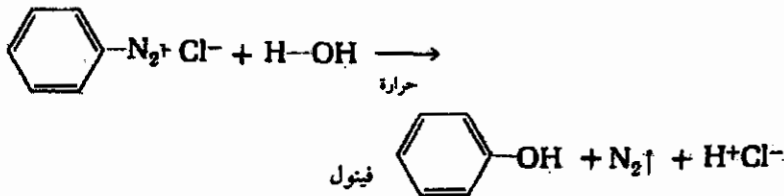
بارا-كلوروبنزين ديازونيوم كبريتات هيدروجينية

وهذه الأملاح أيونية تذوب في الماء وهي ثابتة في المحاليل الحامضية . إلا ان الاملاح الصلبة تنفجر عند تسخينها أو تعرضها لأي صدمة ميكانيكية . وهناك بعض الايونات ، مثل أيون السيانيد تكون مركبات تساهمية مع أيونات الديازونيوم . بنزين ديازونيوم سيانيد مثلاً ليس الكتروليت وهي تذوب في المذيبات العضوية .

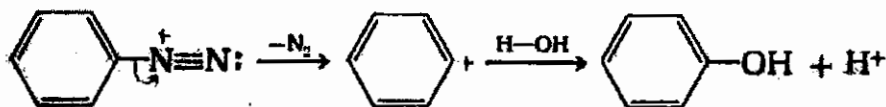


فقدان النتروجين واحلال مجموعة الديازونيوم :

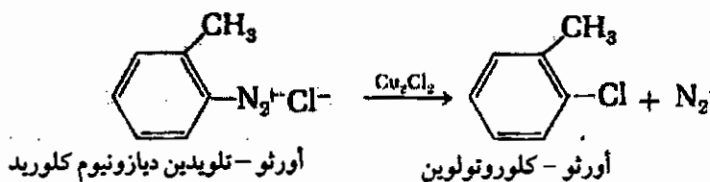
الاستقرار الكبير الذي يتمتع به جزيء النتروجين يلعب دوراً في سهولة إحلاله في مركبات الديازونيوم . عند تسخين محلول مائي لأيون ديازونيوم يتصاعد النتروجين ويتكون فينول .



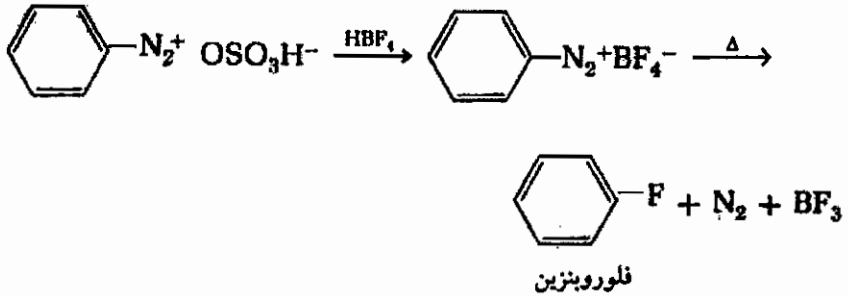
هذا التفاعل مماثل لتفاعل الأمينات الأولية مع حمض النتروز ويمكن أن يتم بميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$.



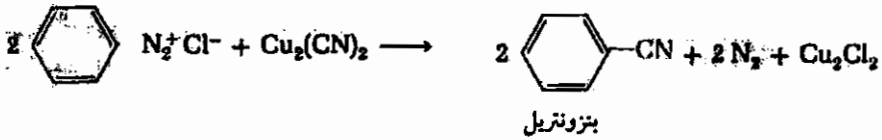
ويمكن إحلال مجموعة الديازونيوم بأي من الهالوجينات . التسخين مع كلوريد أو بروميد نحاسوز ينتج هاليدات أريل ويسمي تفاعل ساندمير .



ويتكون يوديد آريل إذا سخن محلول مائي لديازونيوم كبريتات مع يوديد بوتاسيوم . أما الفلوريدات فتحضر بإضافة محلول ملح الديازونيوم الي حمض فلوروبوريك . يجفف ملح رباعي فلوريدات المترسب ويسخن ليعطي فلوريد آريل ويسمي تفاعل شيان .

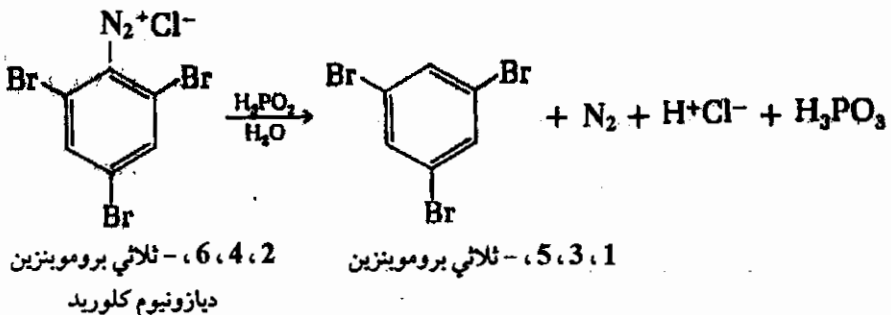


وإذا استخدمت سيانيد نحاسوز بدلاً من هاليد نحاسوز في تفاعل ساندمير يكون الناتج هو سيانيد آريل .



ونظراً لسهولة التحلل المائي للنتريلات الي أحماض فانه بواسطة هذا التفاعل يمكن تحويل أمين أروماتي أولي الي حمض أروماتي .

وفي النهاية هناك بعض العوامل المختزلة تمكن من استبدال مجموعة الديازونيوم بذرة هيدروجين . ومن اكثر هذه العوامل فعالية ، حمض هيوفوسفوز H_3PO_2 وهذا التفاعل مفيد في الحصول علي مركبات أروماتية مستبدلة قد يكون من الصعب الحصول عليها بالطرق المباشرة . فمثلاً :

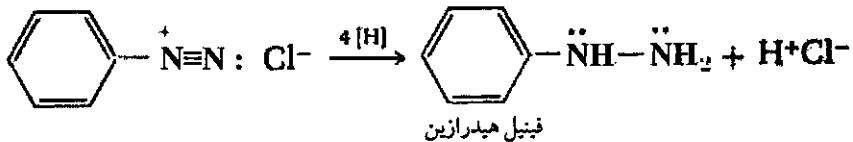


ومن السهل الحصول علي 6،4،2- ثلاثي برومو - أنيلين وعند دستزته وما يتبعها من حذف مجموعة الأمين نحصل علي ناتج به ذرات البروم في مواقع ميتا بينما التفاعل مع البروم المباشر للبنزين كانت ذرات البروم الي مواقع أورثو بارا .

والخلاصة ان مجموعة الأمين في الامينات الأروماتية الاولية يمكن استبدالها من خلال مركبات الديازونيوم بمجموعات هيدروكسيل ، سيانو ، هالوجين ، كربوكسيل أو بهيدروجين .

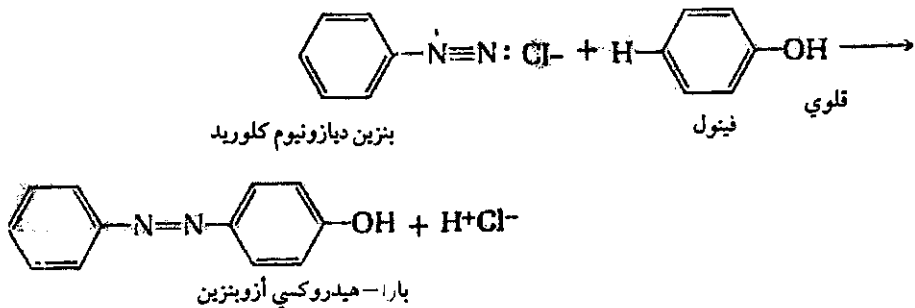
الاختزال : الاحتفاظ بالنتروجين :

بعض العوامل المختزلة مثل كلوريد القصديروز في حمض هيدروكلوريك تحول أيونات آريل ديازونيوم الي آريل هيدرازينات



تفاعلات الازدواج :

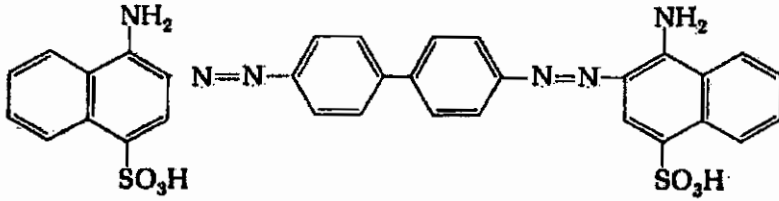
أيون الديازونيوم وهو الكتروليفيل ضعيف يمكنه مهاجمة الحلقات الأروماتية المنشطة . عند إضافة الفينولات أو الأمينات الأروماتية الي محلول متعادل أو قلوي من أملاح الديازونيوم يحدث تفاعل ازدواج مع الاحتفاظ بالنتروجين وفيما يلي معادلة الازدواج مع الفينول .



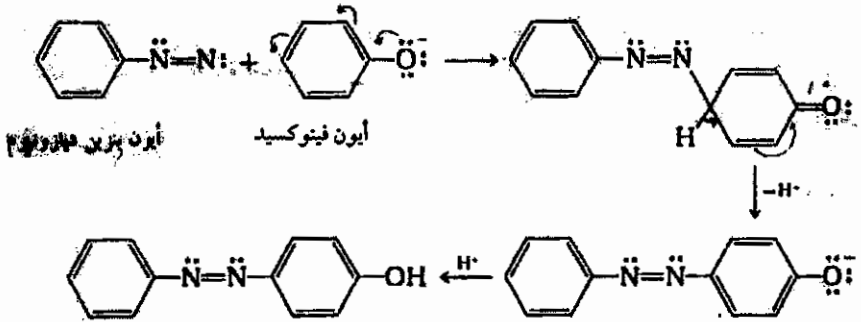
والنواتج هي مركبات آزوهي تحتوي علي مجموعة أزو -N = N- ومركبات الأزو

ملونة والكثير منها يمكن استخدامه كأصباغ لاسيا إذا كانت تحتوي علي مجموعات فعالة تساعد في تثبيتها علي الألياف .

وأحمر كونجو مثلاً عبارة عن صبغة أزوو يمكن تحضيرها بدسترة بنزيدين ثم الازدواج مع حمض 1- أمينو نفتالين 4- سلفونيك . وهذه الصبغة تستخدم كصبغة مباشرة للقطن .



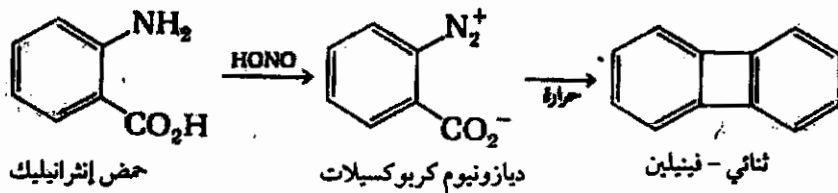
وميكانيكية الازدواج هي في الأساس نفس الميكانيكية لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي الأروماتي يمكن تبسيطها الي المراحل التالية ، مبتدئين بالتركيب التآرجحي الذي تكون فيه الشحنة الموجبة بعيدة عن الحلقة الأروماتية مع ملاحظة ان الفينول يتحول الي أيون فينو كسيد في المحاليل القلوية .



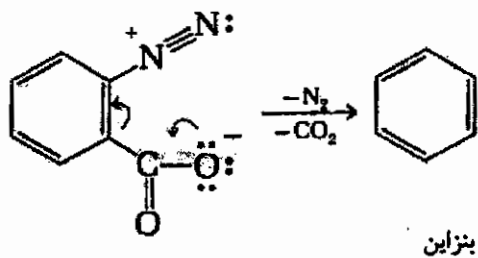
ونظراً لأن المركب الأروماتي الذي يحدث به الهجوم الالكتروفيلي يجب أن يحتوي علي مجموعات منشطة فانه غالباً ما يحتوي علي مجموعات ذات تأثير توجيهي الي مواقع أورثو بارا (غالباً OH أو NH₂ إلا إذا كان هذا الموقع مشغولاً بمجموعة أخرى ، في هذه الحالة يحدث الازدواج في موقع أورثو .

الآليات :

بعض المجموعات عندما تكون أورثو بالنسبة لمجموعة الديازونيوم يمكن ان تفقد مصحوبة في الوقت نفسه بفقدان النتروجين . فمثلاً ملح الديازونيوم لحمض اورثو -أمينو - بنزويك عند تسخينه يعطي ثنائي فينيلين بالاضافة الي النواتج الأخرى .



ومن المعتقد أن هذه العملية تتم من خلال وسيط يسمى بنزين . وهو علي درجة متناهية من النشاط ويتكون من فقدان كلاً من النتروجين وثاني أكسيد الكربون من كربوكسيلات ديازونيوم .



الأسئلة

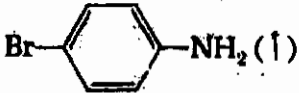
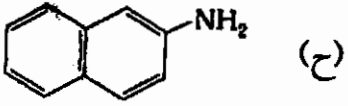
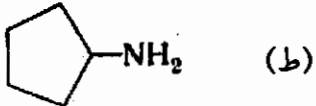
1- اذكر مثلاً لكل مما يأتي :

- (أ) أمين أولي
(ب) أمين ثانوي حلقي
(ج) أمين أروماتي ثلثي
(د) ملح أمونيوم رباعي
- (هـ) ملح أريل ديازونيوم
(و) أمين غير متجانس الحلقة
(ز) مركب آزو
(ح) نيتروزو أمين

2- اكتب الصيغ التركيبية لكل من المركبات التالية :

- (أ) ميتا - كلورو أنيلين
(ب) بيوتيل أمين ثانوي
(ج) 2- أمينو هكسان
(د) ثنائي - ميثيل - بروبييل أمين
(هـ) بنزيل أمين
- (و) 2،1-ثنائي أمينو بروبان
(ز) ن،ن-ثنائي أمينو هكسان حلقي
(ح) بروبيد رباعي اثيل أمونيوم
(ط) ثلاثي فينيل أمين
(ي) أورثو - فينيلين ثنائي أمين

3- اكتب اسماً صحيحاً لكل من المركبات التالية :

- (أ)  (أ)
(ب) $(\text{CH}_3)_2\text{CHNHCH}_3$
(ج) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHNHCH}_3$
(د) $\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$
- (و) $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
(ز) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2+\text{OSO}_3\text{H}^-$
(ح)  (ح)
(ط)  (ط)
(ي) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
(هـ) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

4- اكتب الصيغ التركيبية والأسماء وصنف إلى أولي وثنانوي وثلاثي كل من :

(أ) الامينات الازوميرية الثمانية ذات الصيغة $C_4H_{11}N$.

(ب) الامينات الخمسة ذات الصيغة C_7H_9N والتي يحتوي كل منها على حلقة بنزين .

5- اشرح لماذا ؟

(أ) هكسيل أمين قاعدة أقوى بكثير من أنيلين

(ب) بارا- نيترو أنيلين قاعدة أضعف بكثير من أنيلين

6- من المعروف أن ثنائي مثيل له درجة غليان اعلي من ثلاثي مثيل أمين بالرغم أن الأخير له وزن جزئي أعلي . أشرح هذه الحقيقة .

7- مبتدئ بالبنزين أو التولوين أو أي كحول ذي أربع ذرات كربون أو أقل ومستخدماً أيضاً

من الكواشف غير العضوية الضرورية ، وضح خطوات تخليق كل من :

(أ) د - بيوتيل أمين (ب) بارا - تولويدين

(ج) 1- أمينو بتان (د) ن- اثيل انيلين

(هـ) حمض ميتا - أمينو بنزويك (و) ثلاثي - د - بيوتيل أمين

(ز) 1،4- ثنائي أمينو بيوتان (ح) اثيل - د - بروبييل أمين

8- بين كيف يمكن إجراء كل من التحويلات التالية :

(أ) د - بيوتيراميد إلى ء - بروبييل أمين

(ب) د - بيوتير الدهيد إلى 1 - أمينو بيوتان

(ج) بروميد بنزيل إلى 2- فينيل اثيل أمين

(د) نيتروبنزين إلى ميتا - كلورو أنيلين

(هـ) 3- بتانول إلى 3- أمينو بتان

9- اكتب معادلات لتفاعل الانيلين مع كل من الكواشف التالية :

(أ) حمض هيدروكلوريك (ب) كلوريد أسيتيل

(ج) انهيديد أسيتيك (د) أكسيد اثيلين

(هـ) كلوريد بنزين سلفونيل وقاعدة

(و) نترت صوديوم وحمض كبريتيك مخفف عند درجة صفر

(ز) زيادة من يوديد مثل (ح) ماء بروم (محلول بروم في الماء)

10- اكتب بالتفصيل ميكانيكية تفاعل إثيل أمين مع انهيديد أسيتيك اشرح لماذا يمكن

تكوين مركب ثنائي أسيتيل $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ حتي في وجود زيادة من انهيديد أسيتيك .

11- اقترح طريقة لتخليق :

(أ) كولين من ثلاثي مثيل أمين

(ب) ن ، ن - ثنائي اثيل -ميتا - تولوبدين من حمض ميتا - تولويك

12- ايزو- بروبييل أمين ، مثل أثيل أمين وثلاثي مثيل أمين هم ايزوميرات . بين بالمعادلات

كيف يمكن التمييز بينهم بمفاعلتهم مع :

(أ) حمض نيتروز (ب) كلوريد بنزين سلفونيل

13- (أ) بين كيف أن كلا من المادتين الأوليتين لنايلون 6-6 يمكن تخليقها من

1،4-ثنائي كلوروبيوتان

(ب) مبتدأ بالفينول ، كالمادة العضوية الوحيدة ، وأي كواشف غير عضوية ضرورية

اكتب معادلات لتوضيح طريقة تحضير النايلون.

14- اكتب الصيغ التركيبية لكل من المركبات التالية :

(أ) 2- مثيل بيروليدين (ب) كلورو بييريدين

(ج) 2،4،6- ثلاثي مثيل بييريدين (د) 5- هيدروكسي اندول

(هـ) كينولين (و) 2- امينو اميدازول

15- يتفاعل بيروكسيد بيروكسيد مع الالكتروليتات لا سيما في محلول قلوي . فمثلاً مع اليود في وجود قاعدة ينتج 2،3،4،5،- رباعي يودو-بيروكسيد مباشرة (يشبه كثير تفاعل انيلين أو فينول مع ماء البروم) مستخدماً مبدأ التآرجح اقترح تفسيراً لهذه الملاحظات .

16- اكتب معادلات لتفاعل كبريتات بارا- تولوين ديازونيوم هيدروجينية مع كل مما يأتي:

(أ) سيانيد نحاسوز (هـ) كلوريد نحاسوز

(ب) الماء مع التسخين (و) حمض فلوريك مع التسخين

(ج) ن، ن-ثنائي مثيل انيلين ، قاعدة (ز) أورثو-كيزول، قلوي

(د) يوديد بوتاسيوم

(ح) حمض هيبو فوسفوروز في D_2O

17- اشرح اختبار كيميائي بسيط للتمييز بين الأزواج التالية من المركبات . اذكر بالضبط ماذا

سوف تفعله وما تشاهده ؟

(أ) ن- مثيل انيلين وبارا- تولويدين

(ب) انيلين واسيتانيليد

(ج) مثيل - د- بروبييل أمين وثنائي مثيل اثيل أمين

(د) د- بروبييل أمين وثنائي مثيل اثيل أمين

18- اكتب معادلات توضح كيف يمكن إجراء التحويلات التالية :

(أ) انيلين إلي بارا-كلوروانيلين

(ب) اورثو-تولويدين إلي حمض اورثو-تولويك

(ج) اورثو-تولويدين إلي حمض اورثو- بروموتزويك

(د) 1- بيوتين إلي بيوتيل أمين ثانوي (هـ) بنزين إلي فلورو بنزين

(و) حمض ايزو-بيوتيريك إلي ايزو-بروبييل أمين .

19- مادة متعادلة (أ) $C_{14}H_{12}NOCl$ ، بعد غليانها مع حمض الهيدروكلوريك أعطت ناتجين ،
 (ب) $(C_7H_5O_2Cl)$ و (ج) $(C_7H_{10}NCl)$. المركب (ب) عند معالجته بثالث كلوريد
 الفوسفور ثم النشادر أعطي (د) (C_7H_6NOCl) الذي أعطي (هـ) ثم التسخين أعطي
 بارا- كلورو فينول .

مركب (ج) كان ذائباً في الماء ، وعند جعل المحلول قلويًا أمكن فصل مركب (و) (C_7H_9N)
 مركب (و) يعطي زيتاً أصفر مع حمض نيتروزوسلفوناميد غير ذائب مع كلوريد بنزين
 سلفونيل استنتج الصيغ التركيبية لمركبات (أ-و) واكتب معادلات لكل التفاعلات
 المذكورة .