

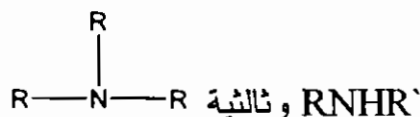
الباب العاشر الأمينات

obeikandi.com

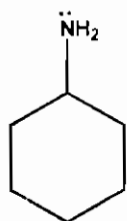
الباب العاشر

الامينات Amines

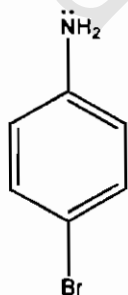
الامينات هي مشتقات للامونيا حلت محل ذرة هيدروجين واحدة بمجموعة الكيل أو أريل (مجموعة اروماتية) أو اكثر وتصنف الامينات حسب عدد المجاميع المعوضة على النتروجين الى امينا اولية RNH_2 وثانوية



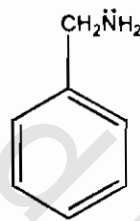
وفيما يلي بعض الامثلة لأنواع الامينات الثلاثة :



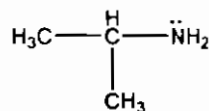
سايكلو هكسين
امين



باراجرومو
انيلين

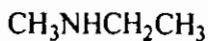
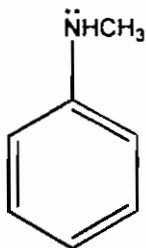


بنزيل امين

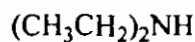


3-مثيل بروبان
امين

(امينات أولية)

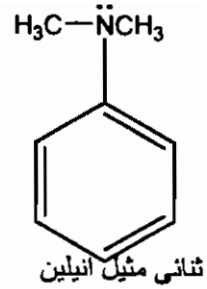
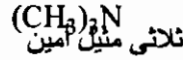
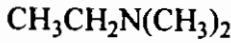


مثيل انيل امين



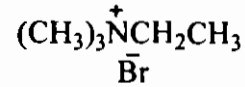
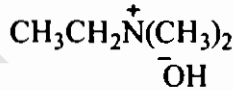
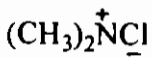
ثنائي انيل امين

امينات ثانوية



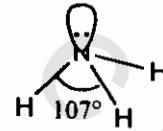
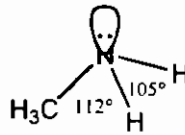
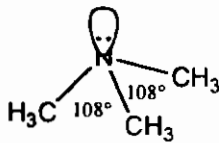
أمينات ثالثة

بالإضافة إلى الأمينات توجد مركبات عضوية مشابهة لأملح الامونيوم اللاعضوية تسمى بالمركبات الامونيوم الرباعية حيث عوضت ذرات الهيدروجين الأربعة في شق الامونيوم بأربع مجاميع الكيل :



تركيب جزيئة الامين

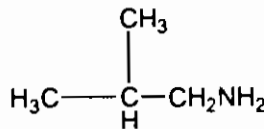
لقد تطرقنا إلى الشكل الهرمي لجزيئة الامونيا عند دراستنا للمدارات الجزيئية في مركبات الكربون والأوكسجين والنتروجين .
وللأمينات تركيب مشابهة لتركيب الامونيا وتختلف فقط بصورة طفيفة في قيم زوايا الروابط .



التسمية :

في التسميات الشائعة تسمى الأمينات الأولية بـ الكيلات الأمين (alkylamines) .

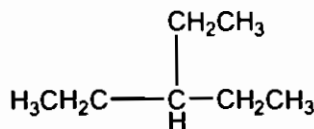
وعند تطبيق قواعد (IUPAC) في تسمية الأمينات نختار أطول سلسلة كربون مستمرة تحتوى على مجموعة الامين . وتسمى الامينات كمشتق الهيدروكربون المقابل . أما مجموعة الأمين (NH₂) فتسمى أمينو (amino) فى بداية الاسم أو أمين (amine) اذا كان ينتهى بها الاسم



3-مئيل بيوتان امين

3-مئيل أمينوبيوتان

ومعظم الامينات الثانوية والثالثية تسمى بنفس الطريقة العامة . فأسمائها الشائعة تعرف بأسماء المجاميع العضوية المرتبطة بمجموعة الامين فإذا كانت متشابهة فيوضع ثنائى (أو ثانى) - أو ثلاثى (أو ثالث) امام المجموعة المكررة . وعند اتباع قواعد (IUPAC) تستعمل N- للدلالة على موقع المجاميع المرتبطة بالنتروجين .



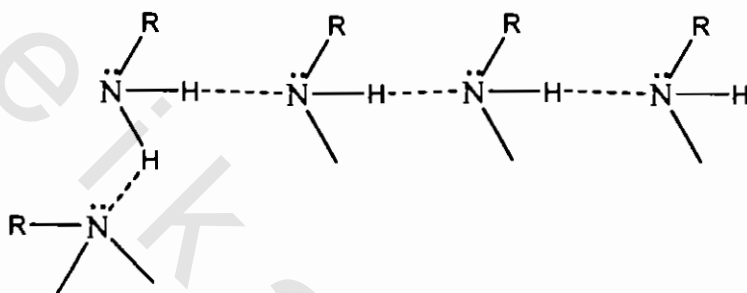
N-مئيل -3-اثيرل امينوبيوتان

الخواص الفيزيائية :

تظهر الأمينات مثل الكحولات (خاصة الامينات ذات الوزن الجزيئى المنخفض) خاصية الترابط الهيدروجينى ولكن قوة الروابذ الهيدروجينية (N- H.... N) تكون أقل من الروابذ الهيدروجينية فى مركبات الأوكسجين (O-

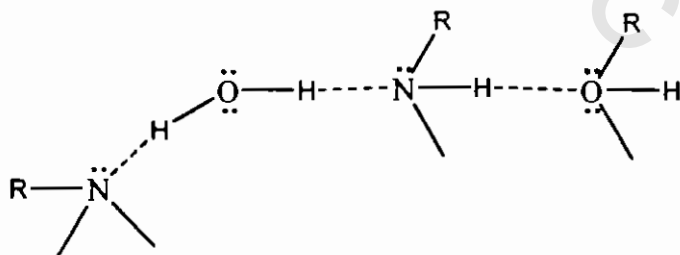
(H...O) والسبب يعود الى اختلاف السالبة الكهربائية بين الاوكسجين الاعلى سالبية كهربائية من النتروجين .

ان الامينات الاولية والثانوية تكون روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها (روابط هيدروجينية بينية) ويتوقع ان تكون درجات غليانها اعلى من الهيدروكربونات المماثلة في وزنها الجزيئي ولكن اقل من الكحولات ذات الوزن الجزيئي المشابه)

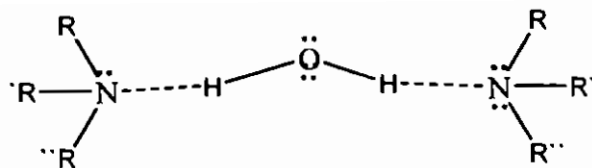


الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الأمين

أما الامينات الثالثية فليس لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها . ونتيجة لذلك فإن الامينات الثالثية تغلي في درجات حرارة أقل من الامينات الاولية أو الثانوية التي لها نفس الازان الجزيئية تقريبا . والامينات ذات الازان الجزيئية المنخفضة تذوب بصورة جيدة في الماء بسبب قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء .

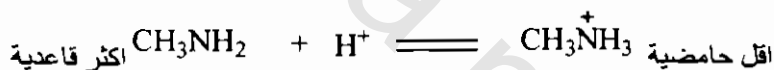
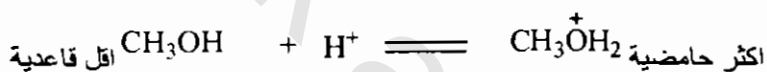


في الامينات الاولية والثانوية

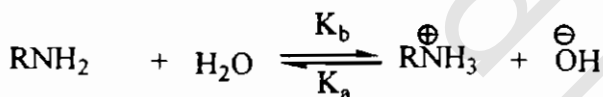


فى الامينات الثالثية

ويوضح الجدول التالى الخواص الفيزيائية لبعض الامينات وتساكك الامينات كقواعد لويس لوجود المزدوج الالكترونى غير المشترك على النتروجين (مثل جميع الذرات التى تحتوى على مزدوج الكترونى غير رابط). إن النتروجين أقل سالبية كهربائية من الاوكسجين لذلك فإن للأمينات قابلية اكبر من الكحولات لتقبل البروتون



فعند اذابة مركب امينى فى الماء نحصل على الاتزان التالى



ويعبر عن ثابت القاعدية K_b

$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

فكلما كانت قيمة K_b اكبر كانت قابلية الامين على تقبل البروتون اكبر [القاعدية تكون اعلى لأن تركيز ايونات OH^- يكون اعلى]. والاتزان العكسى يمثل تفكك ايون الامونيوم الى الامين والماء (أى ثابت الحموضة) ويعبر عنه ب :

$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]}$$

الخواص الفيزيائية للامينات

درجة الغليان	درجة الانصهار	الوزن الجزيئي	الامينات
6.3-	94-	31	CH ₃ NH ₂
16.6	81-	45	CH ₃ CH ₂ NH ₂
47.7	8.3-	59	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂
32	9.5-	59	(CH ₃) ₂ CHNH ₂
77.8	49-	73	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
44.4	68-	73	(CH ₃) ₃ CNH ₂
104	55-	87	CH ₃ (CH ₂) ₄ NH ₂
130	19-	101	CH ₃ (CH ₂) ₅ NH ₂
157	18-	115	CH ₃ (CH ₂) ₆ NH ₂
180	صفر	129	CH ₃ (CH ₂) ₇ NH ₂
202	1-	143	CH ₃ (CH ₂) ₈ NH ₂
221	17	157	CH ₃ (CH ₂) ₉ NH ₂
7.4	93-	45	(CH ₃) ₂ NH
56.3	48-	73	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH
159	60-	101	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NH
2.9	117-	159	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ NH
155	94-	59	(CH ₃) ₃ N
213		101	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH
		143	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₃ N
		185	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ N

والاتزان فى المعادلة السابقة ينزاح الى اليمين أو الى اليسار
حسب قيم K_b , K_a وترابطهما العلاقة التالية :

$$K_b K_a = 10^{-14}$$

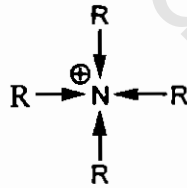
$$pK_a + pK_b = 14$$

هذه العلاقة تشبه العلاقة التى تعبر عن التفكك الذاتى للماء

$$K_w = 10^{-14}$$

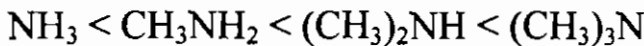
$$pK_a + pK_b = 14$$

فعند مقارنة ثابت القاعدية (K_b) للامينات نجد ان الامينات الاولية
تكون اكثر قاعدية من الامونيا وتزداد القاعدية بزيادة عدد مجاميع الالكيل
المرتبطة بالنتروجين . ويمكن تفسير هذه الظاهرة بدفع مجموعة الالكيل
للالكترونات نحو ذرة النتروجين (تأثير الحث) . ويبدو هذا التأثير واضحاً فى
ثبات أيونات الأمونيوم الرباعى (يطلق هذا التعبير لأيون الامونيوم المرتبط
بأربعة مجاميع من الالكيل) حيث يستقر الايون الموجب بانتشار الشحنة
الموجبة نتيجة دفع الالكترونات نحوها من قبل مجاميع الالكيل :



[مجاميع الالكيل تثبت الايون لنشرها على مساحة اكبر]

وتظهر دراسة قاعدية الامينات فى الحالة الغازية انها تزداد مع زيادة
عدد مجاميع الالكيل .



والجدول التالي يحتوى على ثوابت القاعدية لبعض الامينات
وثوابت الحامضية لأيونات الامونيوم المقابلة :

قاعدية بعض الامينات

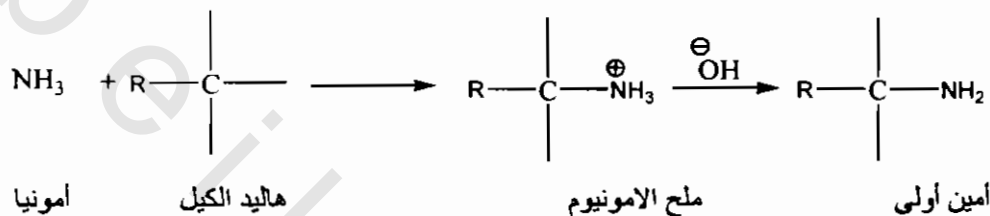
pK _a	ايون الامونيوم	pK _b	الامين
9.24	NH ₄ ⁺	4.76	NH ₃
10.62	CH ₃ N ₃ ⁺	3.38	CH ₃ NH ₂
10.68	CH ₃ CH ₂ N ⁺ H ₃	3.36	CH ₃ CH ₂ NH ₂
10.73	(CH ₃) ₃ CN ⁺ H ₃	3.32	(CH ₃) ₃ CNH ₂
10.94	(CH ₃ CH ₂) ₂ N ⁺ H ₂	3.06	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH
9.79	(CH ₃) ₃ N ⁺ H	4.21	(CH ₃) ₃ N
10.75	(CH ₃ CH ₂) ₃ N ⁺ H	3.25	(CH ₃ CH ₂) ₃ N

لكن ترتيب الامينات السابق لا ينطبق على المحاليل المائية لهذه
الامينات . ففي المحاليل تتكون ايونات الامونيوم للامينات الاولى والثانوية
ثابتة بسبب ذوبانيتها الاعلى من الايونات المتكونة من الامينات الثالثية . لذلك
تكون الامينات الثالثية اقل قاعدية من الامينات الثانوية المقابلة في المحاليل
المائية . ان جزيئات الامينات الاولى والثانوية تتكثف بسهولة مع جزيئات
الماء عن طريق الروابط الهيدروجينية .

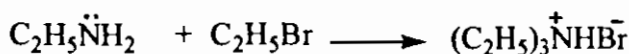
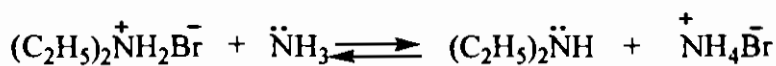
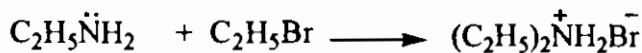
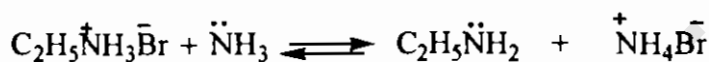
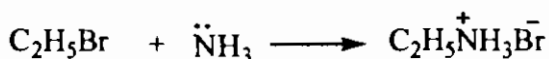
تحضير الامينات

أ- الكلة الامونيا أو الامينات الأخرى

تتكون املاح الامينات الاولية من تفاعل هاليدات الالكيل مع الامونيا عن طريق تفاعلات التعويض الباعثة عن النواة . ومعاملة ملح الامونيوم الناتج مع قاعدة تحصل على الامين الاولي كما يلي :

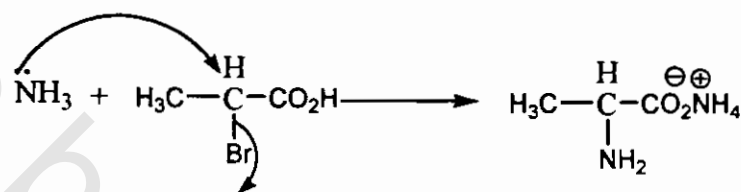


وبسبب قاعدية الامونيا أو الامينات الناتجة (أقوى قواعد لسويس من الكحولات المقابلة) فإنها تتفاعل بشدة مع الهاليدات ويتكرر التفاعل بين الامين الناتج والهاليد ويكون منافساً للامونيا لأن الامين هذا يكون أكثر قاعدية من الامونيا . ان تكرار الالكلة يقلل من اهمية هذا التفاعل في تطبيقه لتحضير الامينات بشكل عام .



وباستمرار التفاعل يتم تعويض جميع ذرات هيدروجين الامونيا حيث يتكون اخيراً الامين الثالثي ومن ثم الملح الرباعي .

ويمكن إيقاف التفاعل عند مرحلة تكوين الأمين الأولى وذلك باستعمال كميات فائضة من الأمونيا. وكما يلاحظ ذلك مثلا في تحضير حامض α -أمينو أستيك - الحامض الأميني المعروف بالآلانين (alanine)



كميات زائدة (70 ضعف)

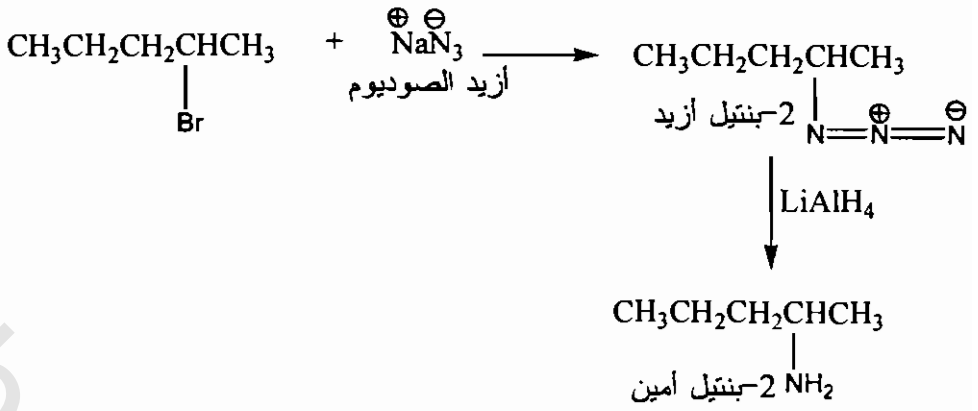
ملح الأمونيوم للآلانين

ب- تفاعلات الأختزال

تحتوى عدة مجاميع فعالة على النتروجين (مثل مجموعة الأزيد N_3^- - (azide) ومجموعة النترو NO_2^- (nitro) والسيانيد (cyanide) CN والاوكزيم ((oxime) =NOH). وبواسطة تفاعلات التعويض الباعثة عن النواة SN_2 يمكن ادخال هذه المجاميع العضوية (مع الهاليدات مثلا). ويتم الحصول على مجموعة الأمين وذلك باختزال هذه المجاميع أما بكواشف مختزلة مثل هيدريد الألمنيوم الليثيوم (LiAlH_4) أو بالهدرجة المحفزة .

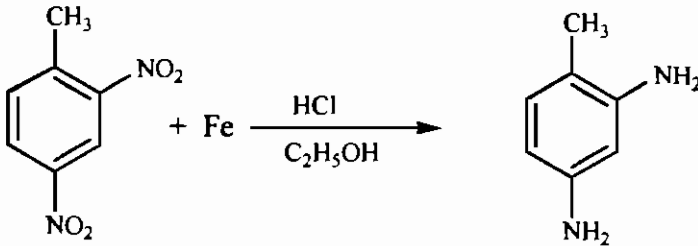
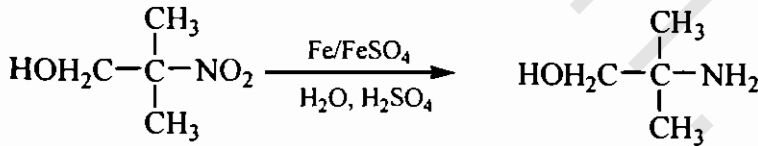
1- اختزال أزيدات الألكيل

تتفاعل هاليدات الألكيل مع أيون الأزيد N_3^- عن طريق التعويض الباعث عن النواة SN_2 نحصل على أزيدات الألكيل . ويمكن اختزال مجموعة الأزيد بوحدة من عدة طرق معروفة إلا ان استعمال هيدريد الألمنيوم الليثيوم أو الهدرجة المحفزة هي من الطرق المريحة للحصول على مجموعة الأمين .



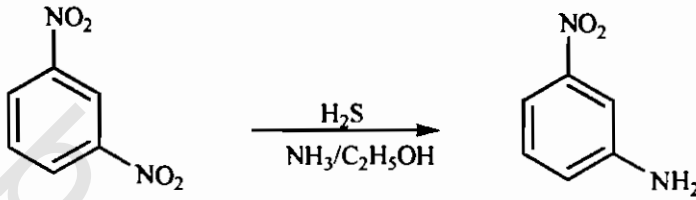
2- اختزال مركبات النترو

يمكن الاستفادة من هذه الطريقة في تحضير الامينات الاروماتية حيث يمكن الحصول على مركبات النترو الاروماتية بسهولة بواسطة تفاعل النيترة وبسبب صعوبة الحصول على مركبات النترو الالفاتية عن طريق تعويض الباحث عن النواة فإن هذه الطريقة تصبح أقل فائدة في تحضير الامينات الالفاتية . ويتم اختزال مجموعة النيترو بواسطة مزيج من برادة الحديد وكبريتات الحديدوز في محلول حامضى أو الحديد فقط كما يلي :



وتستعمل بعض الكواشف المختزلة مجموعة نترو واحدة في المركبات ثنائية النترو بصورة انتقائية . ويستعمل لهذا الغرض كبريتيد الهيدروجين في

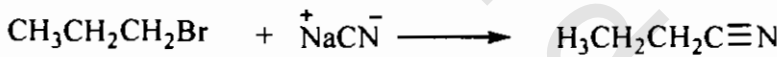
محلول الامونيا المائى أو الكحولى . ويجب قياس كميات الكبريتيد بدقة وحذر لأن استعمال فائض من الكبريتيد قد يؤدي الى اختزال مجموعة النترو الأخرى .



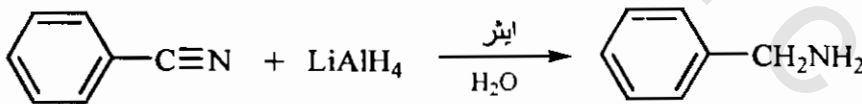
بالإضافة الى الحديد يمكن أيضا استعمال المحاليل الحامضية لفلزى الزنك والقصدير أو املاحهما مثل كلوريد القصدير $SbCl_2$.

3- اختزال مركبات النتريلك (nitriles)

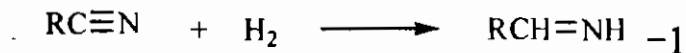
يمكن الحصول على مركبات النتريل بواسطة استبدال مجموعة الهاليد بمجموعة سيانيد (نتريلك) فى هاليدات الالكيل .



ويتم اختزال النتريلات بواسطة الهدرجة المحفزة أو بواسطة هيدريد الالمنيوم الليثيوم .

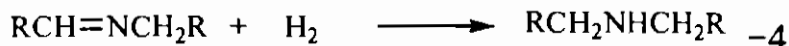
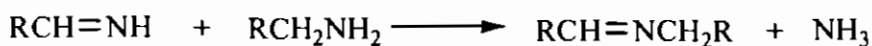


عن اتباع طريقة الهدرجة المحفزة قد تتكون نسبة من الامين الثانوى كناتج عرضى وذلك لان جزءاً من جزيئات الايمينات (imines) - الناتج الوسطى - تتفاعل مع الامين الاولى المتكون فى الخطوة الاولى .

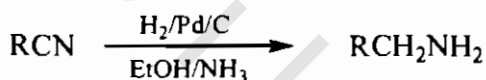




3- جزءا من جزيئات الامين تتفاعل مع الامينات الاولى الناتجة

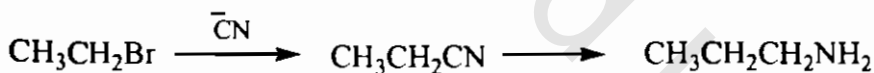


ويمكن التغلب على هذا التفاعل الجانبي وذلك باستعمال كميات كبيرة من الامونيا عند القيام بعملية الهدرجة حيث يدفع الاتزان في المعادلة (3) الى اليسار



امين اولى فقط

ويجب الانتباه عند استعمال مركبات السيانيد الى ان مجموعة السيانيد تحتوى على النتروجين بالاضافة الى الكربون وان هدرجة المجموعة سوف يؤدى الى زيادة عدد ذرات الكربون فى سلسلة الامين

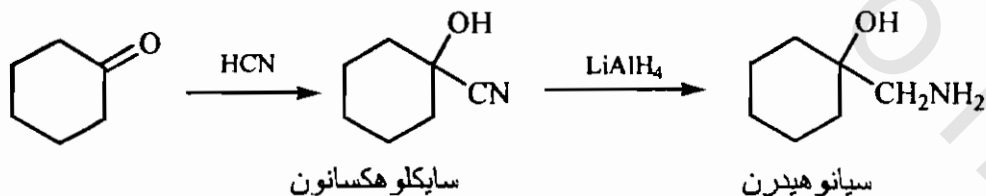


يحتوى على ذرتين كربون

يحتوى على 3 ذرات كربون

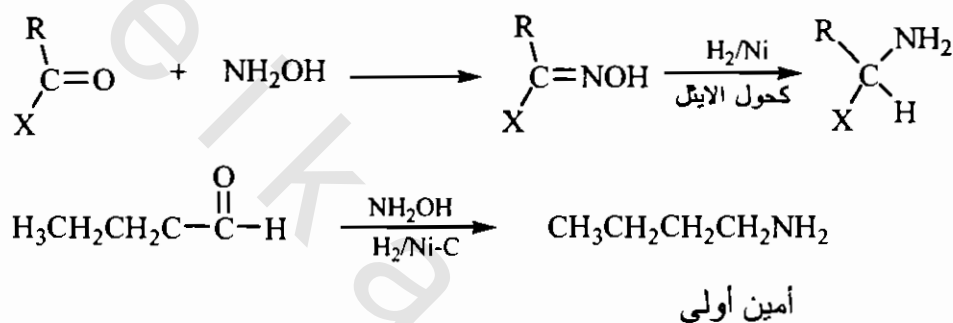
ويمكن ايضاً اختزال مجموعة السيانيد فى مركبات السيانوهيدرين

(cyanohydrin)



4- اختزال الاوكزيمات (oximes)

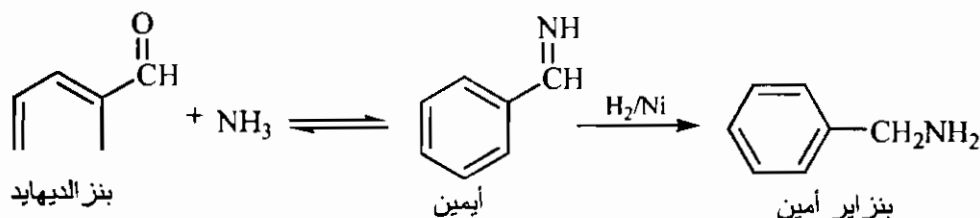
لقد تعرفنا على تحضير الاوكزيمات عند دراستنا لتفاعلات الالديهيدات والكي-tonات مع مشتقات الامونيا ومنها المركب : هيدروكسيل امين . وتختزل الاوكزيمات بواسطة هيدريد الالمنيوم الليثيوم أو بواسطة الهيدروجين الى الامينات الاولى . وتعتبر هذه الطريقة من الطرق المهمة لسهولة تحويل الكي-tonات والالديهيدات الى اوكزيم .



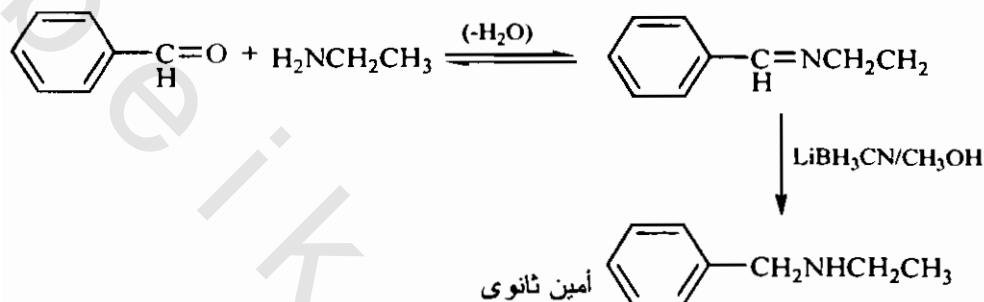
ومن المواد المختزلة الاخرى المستعملة في اختزال مجموعة الاوكزيم هي الصوديوم المملغم (amalgum sodium) أو فلز الصوديوم في كحول الايثيل .

5- اختزال الامينات (imines)

عند تكاثف الالديهيدات او الكي-tonات مع الامونيا او الامينات الاولى (مشتقات الامونيا) تتكون مركبات تسمى بالامينات . ويطلق عليها قواعد شيف (Schiff bases) ونحصل على الامينات عند اختزال هذه القواعد بواسطة الكواشف السابقة الذكر .

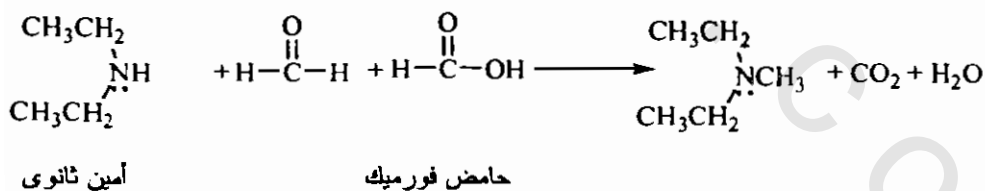


ونحصل على نفس النواتج من معاملة مزيج من مركب الكاربونيل والامونيا مع الهيدروجين بوجود عامل محفز مثل فلز النيكل (Ni) . ان هذه الطريقة المباشرة تسمى بالاختزال الامينى (Reductive amination) وهنا ايضا قد يحدث تفاعل عرضى بين المركب الامينى الناتج ومركب الكاربونيل - ليتكون ايمين ومن ثم هدرجة هذا الايمين ينتج أمين ثانوى .



ويمكن بنفس الاسلوب الذى تمكنا من التغلب على التفاعل الجانبي فى الكلة الامونيا ايقاف هذا التفاعل باستعمال زيادة من الامونيا .

وبناءً على هذا التفاعل تحضر امينات ثلثية تكون فيها على الاقل احدى مجاميع الالكيل - مجموعة مثيل . ويستعمل حامض الفورميك كعامل مختزل حيث يتأكسد الى ثانى اكسيد الكربون .

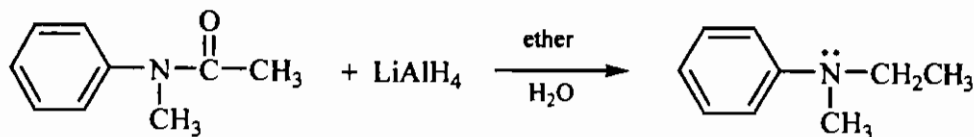


6- اختزال الاميدات amides

يمكن الحصول على الامينات وذلك باختزال الاميدات المقابلة وتتم عمليات الاختزال اما بالهدرجة أو باستعمال هيدريد الالمنيوم الليثيوم



مثال

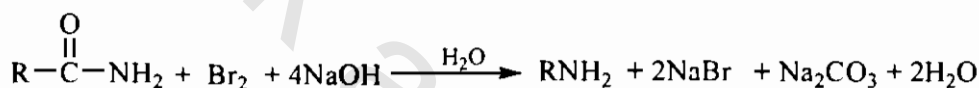


أمين ثالثي

ج- تحضير الامينات بواسطة تفاعلات الخفض لهوفمان

Hoffmann-degradation

تتفاعل الاميدات غير المعوضة على النتروجين مع محلول البروم أو الكلور في هيدروكسيد الصوديوم وتتكون أمينات أولية من خلال تفاعل يعرف بتفاعل الخفض لهوفمان



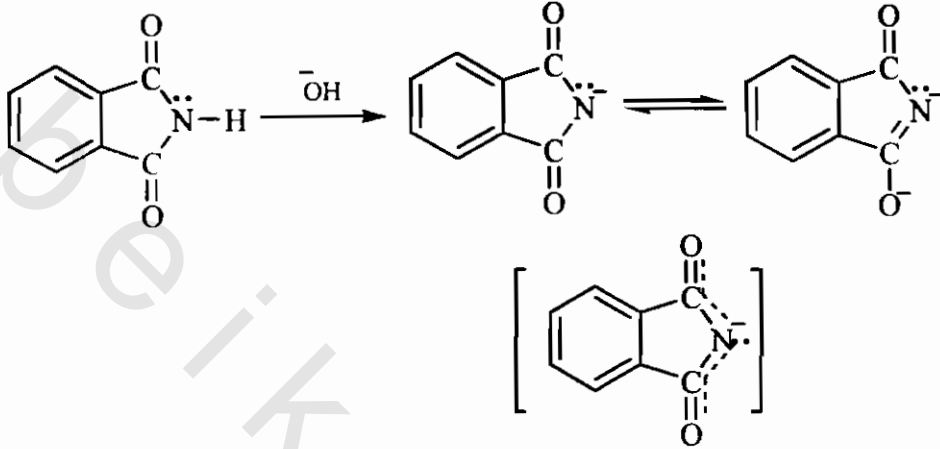
وتظهر لنا من المعادلة أعلاه بوضوح أن مجموعة كربونيل الاميد قد لفظت (بشكل كربونات CO_3^-) وان مجموعة الالكيل اصبحت مرتبطة مباشرة بمجموعة الامين (أى نتروجين المجموعة). إن الأمينات المحضرة بهذه الطريقة لا تكون مشوبة بالامينات الثانوية أو الثالثية كما في تفاعل الالكلة أو الاختزال الاميني .

د- تحضير الامينات الأولية بواسطة تفاعل تحضير جابر ائيل

(Gabriel synthesis)

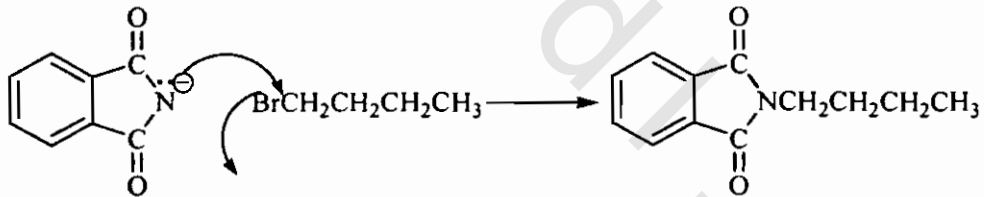
تحضر الامينات الأولية النقية بطريقة تدعى بتحضير جابر ائيل ويستعمل لهذا الغرض فثال أميد البوتاسيوم (potassium phthalamide).

إن الفحص الدقيق لتركيب الجزيئة هذه يوضح لنا ان للمركب
خاصية حامضية وذلك لأن الشحنة السالبة المجنية بعد لفظ البروتون تكون
لاموقعية أى أن الأيون السالب الناتج مثبت بالرزوناس



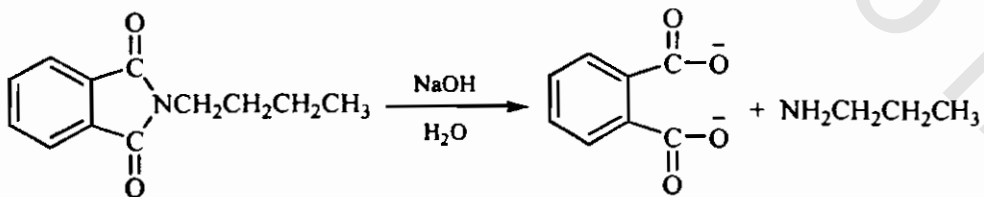
تركيب الرزوناس

ویدخل ايون فثال اميد القاعدى فى تفاعلات التعويض الباعثة عن
النواة مع الهاليدات الاولية .



ويؤدى التحلل المائى للناتج أعلاه الى تكوين الامين الاولى وحامض

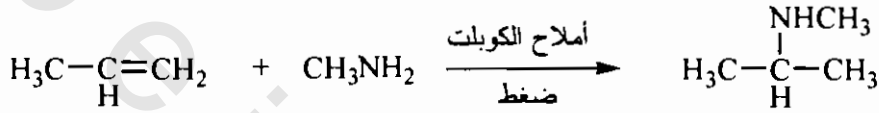
الفثاليك .



ولتفاعل جابرائيل تطبيقات مهمة في تحضير الاحماض الامينية والبيبتيدات.

هـ- اضافة الامونيا والامينات الى الالكينات

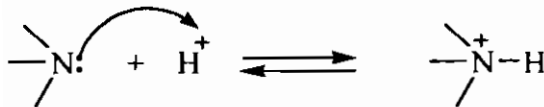
عند مزج الالكينات مع الامونيا أو الامينات الأولية أو الثانوية تحت ضغط عالي بوجود محفز مثل املاح الكوبلت ، نحصل على الامينات الأولية أو الثانوية او الثالثية :



تفاعلات الامينات

إن تفاعلات الامينات هذه والتي تعتبر الاساس لكيمياء الامينات ترجع الى قابلية نتروجين مجموعة الامين الى مشاركته لمزدوجة الالكترونات غير المشترك :

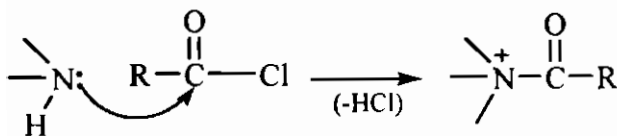
1- يسلك هنا كقاعدة



2- يسلك هنا ككاشف باحث عن النواة في تفاعلات الالكلة

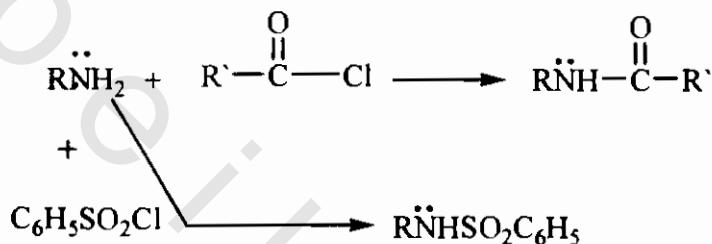


3- يسلك هنا كاشف باحث عن النواة في تفاعلات الايسلة

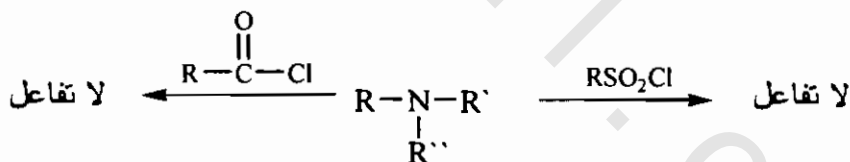


أ- تحويل الامينات الى الاميدات

ان الامونيا تتفاعل مع هاليدات احماض الكربوكسليك والسلفونيك وتتكون الاميدات مع خلال احلال الامين محل الكلوريد (Cl) وبنفس الطريقة تتكون اميدات معوضة من تفاعل الامينات الاولية والثانوية مع كلوريدات الحامض .



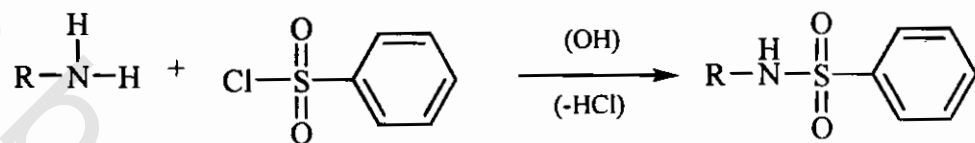
وأما الامينات الثالثية وعلى الرغم من قاعديتها فلا يمكنها ان تتفاعل لعدم استطاعتها فقد بروتون بعد ارتباطها بكاربون مجموعة كاربونيل الاسيل أو بكبريت مجموعة السلفونيك (SO_2^-). ويبدو هنا ان قاعدية المركب فقط لا يكفي وحدها لحدوث التفاعل ولكن يجب ان يمتلك ذرة هيدروجين مرتبطة بالنترجين ايضا.



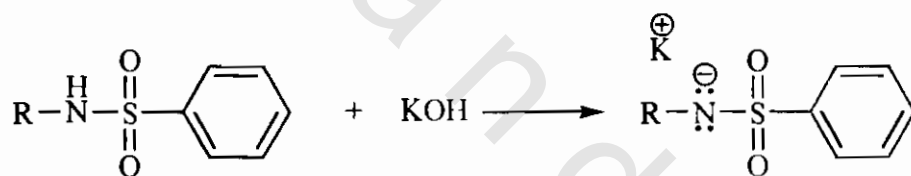
ويستعمل تفاعل الامينات مع كلوريد السلفونيك في تكوين السلفوناميد ككشف كيميائي للتمييز بين الانواع الثلاثة للامينات ويسمى هذا بكشف هنزبرك (Hinsberg test) ويتم الكشف في خطوتين :

ففي الخطوة الأولى يمزج الامين مع كلوريد البنزين سلفونيل (benzenesulfonyl chloride) وبوجود من هيدروكسيد البوتاسيوم ومن ثم وبعد اكتمال التفاعل يحمض المزيج بحامض الهيدروكلوريك . ولكل من

الامين الاولى والثانوى والثالثى تفاعل خاص به وقبل توضيح خطوات التفاعل لكل نوع من الامينات لنتفحص تركيب السلفوناميد الناتج من تفاعل امين اولى مع كلوريد البنزين سلفونيل .



إن ذرة الهيدروجين على نتروجين السلفوناميد الناتج لها صفة حامضية ويتأين السلفوناميد فى محيط قاعدى بسهولة ويستطيع ان يدخل فى تفاعلات حامض - قاعدة مع الهيدروكسيد الفاض مكوناً ملح ذائب فى المحيط المائى القاعدى .

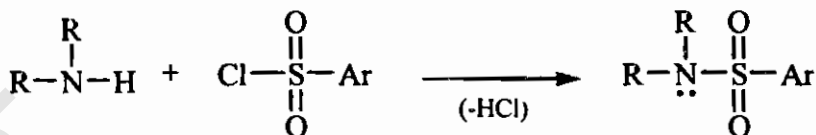


ملح البوتاسيوم ذائب فى الماء

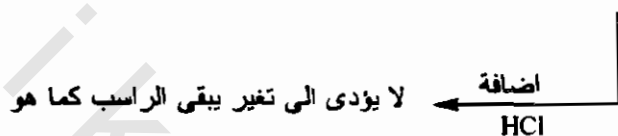
ان سبب حامضية الهيدروجين هنا يعود الى تأثير مجموعة SO₂ الساحبة للإلكترونات القوية - ان ذرتى أوكسجين مجموعة SO₂ على سالبية كهربائية من نتروجين السلفوناميد ، لذلك فإن الكترونى الترابط للرابطة (H-N) تكون أقرب الى النتروجين لان اتجاه الاستقطاب يكون باتجاه ذرتى الأوكسجين مما يجعل ارتباط ذرة الهيدروجين بالنتروجين ضعيفاً وتتأين بصورة تامة فى المحيط القاعدى ويتحول السلفوناميد الى ملح ذائب فى الماء .

وتتفاعل الامينات الثانوية مع كلوريد البنزيل سلفونيل فى محيط قاعدى (هيدروكسيد البوتاسيوم) مكوناً سلفوناميد N-C-N ثنائى التعويض غير الذائب (تكون راسب فى الخطوة الأولى من الكثف) ان السلفوناميد ثنائى

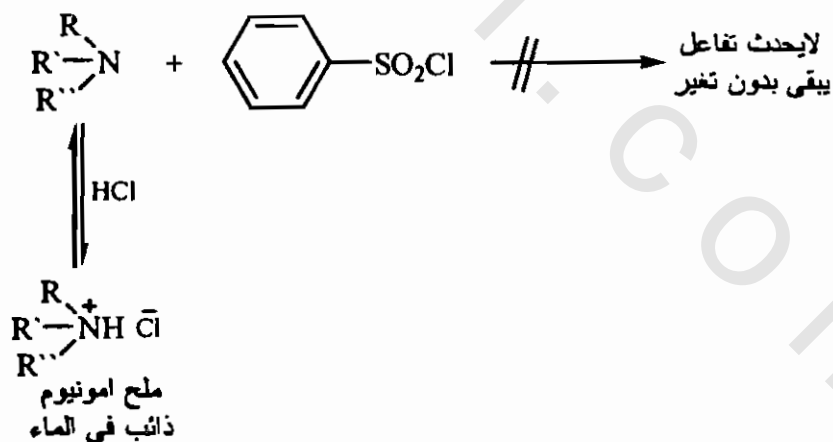
التعويض الناتج لا يذوب في محلول KOH المائي لانه لا يحتوى على ذرة هيدروجين حامضية وتحميض المحلول لا يؤدي الى أى تغيير (الخطوة الثانية من الكشف) حيث يبقى السلفوناميد كما هو



سلفوناميد ثنائي التعويض لا يحتوى على هيدروجين حامض لا يتفاعل مع القاعدة راسب غير ذائب



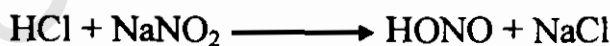
أما الأمين الثالثي فله قابلية ذوبان ضعيفة في الماء (لا يذوب بالماء لعدم استطاعة الامينات الثالثية على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء). وعند مزجه مع كلوريد البنزين سلفونيل وهيدروكسيد البوتاسيوم لا يحدث أى تغيير أى لا يتفاعل . اما اذا حمض المحلول بحامض الهيدروكلوريك فيذوب الأمين الثالثي لتحوله الى ملح الامونيوم .



ب - تفاعلات الامينات مع حامض النتروز (Nitrous acid HNO₂)

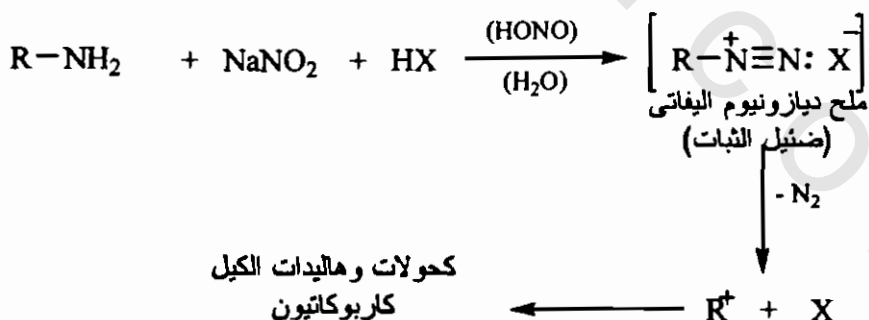
1- تفاعل الامينات الاليفاتية

ان حامض النتروز ضعيف وغير مستقر ويحضر عادة بصورة أنية في مزيج التفاعل وذلك بمعاملة نترت الصوديوم (NaNO₂) مع حامض قوى .



ويتفاعل حامض النتروز مع الامينات الاليفاتية والاروماتية وبطريقة مختلفة . ويمكن الاعتماد على هذا التفاعل في التميز بين الامينات الاولى والثانوية والثالثية .

تتفاعل الامينات الاولى والاليفاتية مع حامض النتروز وتتكون أملاح الرايزونيوم الاليفاتية . وبما أن هذه الاملاح غير مستقرة حتى في الدرجات الحرارة المنخفضة فأنها تتجزأ بصورة تلقائية بفقدانها جزيئة نتروجين وتكون مزيجاً من الالكين والكحول والهاليد عبر تفاعل ايون الكربوكاثيون الناتج الوسطى من مختلف الايونات السالبة :



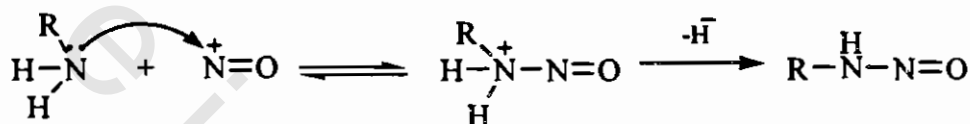
وتتبع ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :



1- تفاعل حامض النتروز الضعيف مع بروتون .



2- لفظ جزيئة ماء وتكوين ايون نتروزونيوم (Nitrosonium)



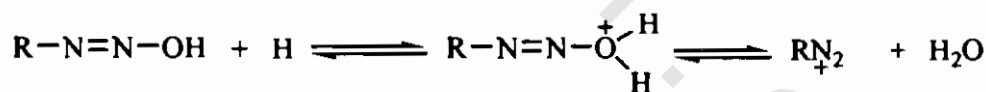
نتروزامين

3- يتفاعل الامين القاعدي مع ايون النتروزونيوم (كاشف باحث عن

النواة) ليعطى مشتق النتروز للأمين الاولى .



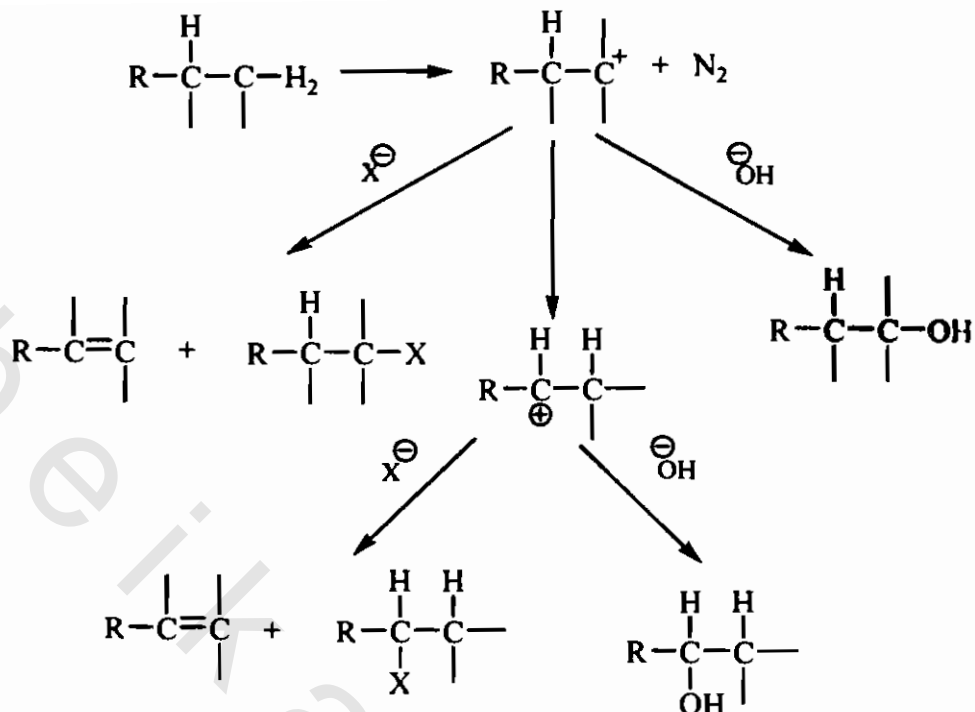
4- توتومرة الجزيئة الى مشتق دايزو



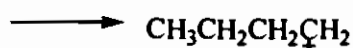
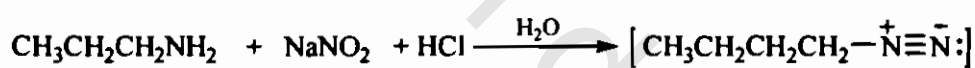
5- بروتنة (Protonation) الناتج من الخطوة ، يؤدي الى تكون

ايون الكيل دايزونيوم . ومن ثم يعاني الايون الموجب التفاعلات

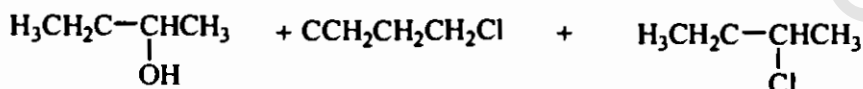
التالية



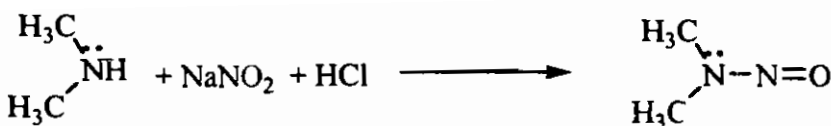
مثال



من وترانس

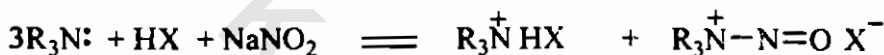


أما تفاعل الامينات الثانوية مع حامض النتروز فينتج N-نيتروزامين (N-nitrosamine) حيث تفصل بشكل سائل أصفر من مزيج التفاعل لا يذوب في حامض HCl .



وتشبه خطوات ميكانيكية التفاعل الاولى نفس الخطوات 1 ، 2 ، 3 لتفاعل الامينات الاولى مع حامض النتروز . ولا تحدث بعد ذلك توتومرة لان نتروجين مجموعة الامين في النتروزامين لا يحتوى على ذرة هيدروجين لذلك يتوقف التفاعل عند مرحلة تكوين النتروزامين .

أن الامينات الثالثية الالفاتية لا تتفاعل مع حامض النتروز ولكن قد تتفاعل تحت ظروف معينة ويكون الناتج ملح الامونيوم والنتروزونيوم

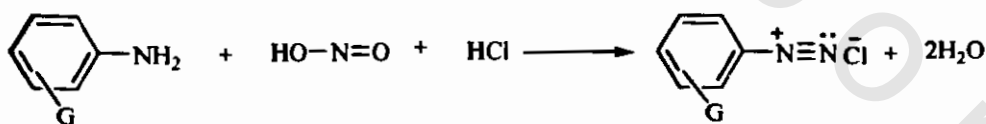


ملح الامونيوم

ملح النتروزونيوم

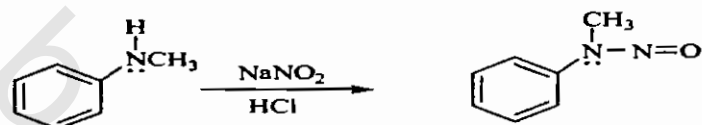
2- تفاعل الامينات الاروماتية

تكون الامينات الاولى الاروماتية بعكس الالفاتية املاح دايزونيوم مستقرة في محاليل مائية وفي درجة صفر -5م . وتعتبر هذه الاملاح مفيدة جدا في تحضير مشتقات المركبات الاروماتية وذلك لسهولة تعويض مجموعة الدايزونيوم بمجاميع فعالة مختلفة تتضمن الهاليدات (F, Br, I, Cl) والنايتريل أو السيانيد (CN) والهيدروكسيل (OH) والهيدروجين (H).



أن G تمثل مجموعة معوضة على حلقة البنزين وارتباطها بهذه الطريقة بالحلقة يدل على احتمال وجود هذه المجموعة في أى من المواقع المتوقعة على حلقة البنزين : أرثو ، بارا أو ميتا .

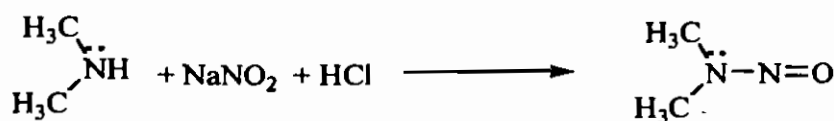
أما الامينات الاروماتية الثانوية فأنها عند تفاعلها مع حامض النتروز تنتج مركبات N-نتروز أمين تماماً مثل الامينات الاليفاتية الثانوية حيث تنفصل من مزيج التفاعل بشكل سائل زيتي أصفر لا يذوب في حامض HCl.



N-نتروزو-N-مethyl أنيلين

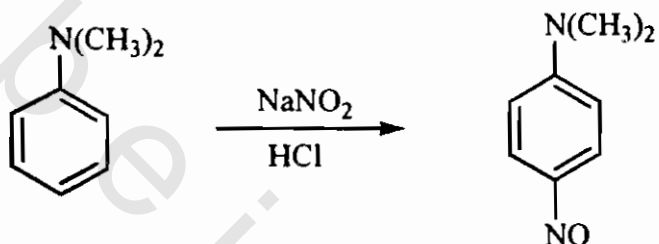
لقد ثبت ان لمركبات N-نتروزو أمين علاقة ببعض أمراض السرطان وتعتبر من المواد المولدة للسرطان الفعالة . ويتوقع وجود مثل هذه المركبات في اللحوم المعاملة مع نترات الصوديوم حيث يضاف الى اللحوم المحفوظة المعلبة مثل لحم البقر والمحفوظة مثل السجق والبسطرة) لمنع نمو البكتريا . وكذلك للمحافظة على اللون الطبيعي الاحمر من التحول الى اللون البنى . ويؤدى تأثير الحرارة أو وجود الأحماض الى تفاعل نترات الصوديوم مع مجاميع الامين الموجودة في بروتينات اللحوم منتجة بذلك مركبات N-نتروزو أمين .

لقد تحقق ايضا فى الاونة الاخيرة من وجود مركبات N-نتروزو أمين فى دخان السجائر. وقد أوضحت الدراسات فى هذا المجال ان الكمية المستنشقة من N-نتروزو ثنائي ميثيل أمين من قبل مدخن لعبة سجائر واحدة (عشرون سيجارة) يعادل 0.8 مايكرو جرام ويمكن توضيح تكون هذا المركب بالمعادلة التالية :



N-نتروزو ميثيل أمين

تتفاعل الامينات الثالثية مع حامض النتروز لتكون مركبات C-نتروز الاروماتية ويحدث ذلك من خلال تفاعل التعويض لموقع البارامن الحلقة الاروماتية وهي مركبات تذوب في حامض HCl معطية لونا برتقالى ولكنها عند اضافة القاعدة يتحول لونها الى اخضر .



براختروز N-N ثنائى مثيل انلين

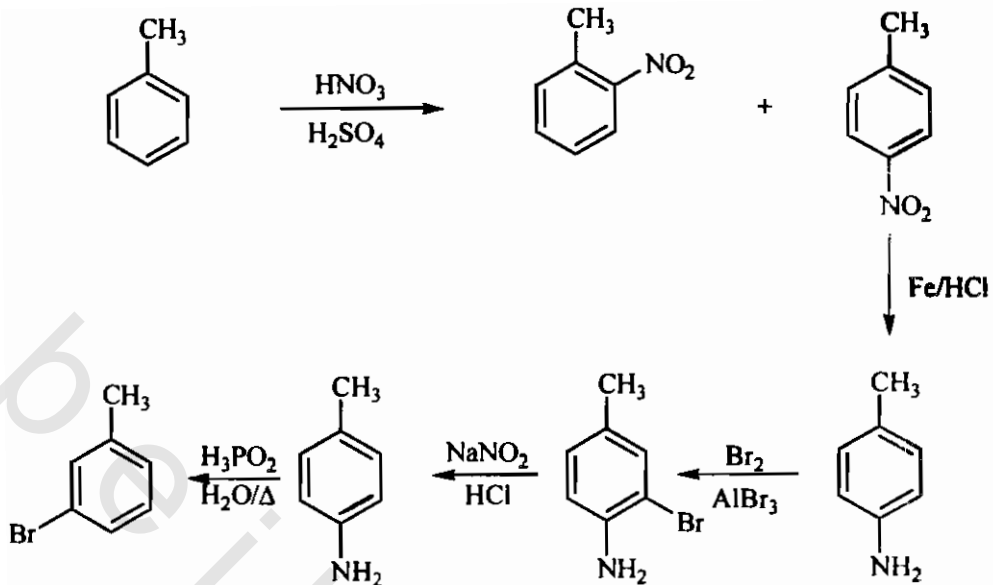
ج- تفاعلات التعويض لاملاح الدينرونيوم

ان املاح الدايزونيوم الاروماتية تعتبر نواتج وسيطة مهمة لتحضير مركبات اروماتية مختلفة وتستخدم املاح الدينرونيوم فى تحضير العديد من المركبات مثل البنزين - الفينول - هاليدات البنزين والنيتروبنزين ومركبات اخرى عديدة .

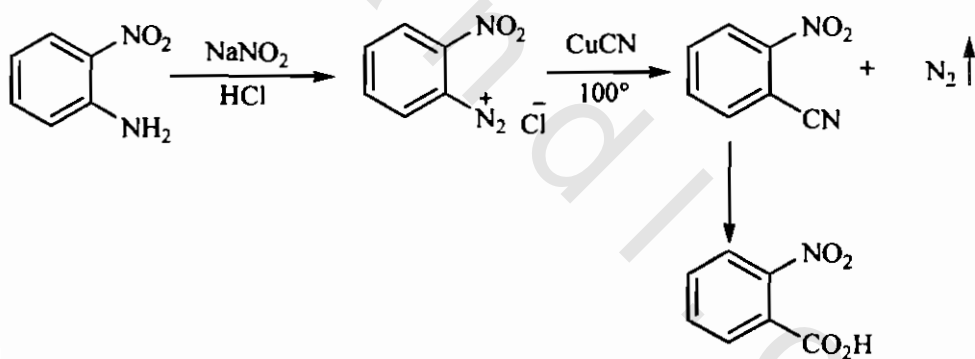
1- تفاعل ساندمير (Sandmyer) احلال Br او Cl او سانيد محل

مجموعة الدايزونيوم

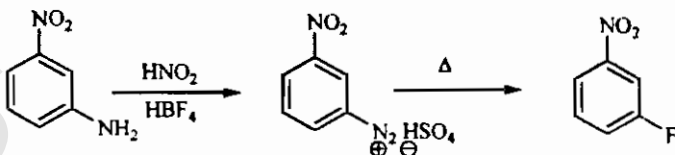
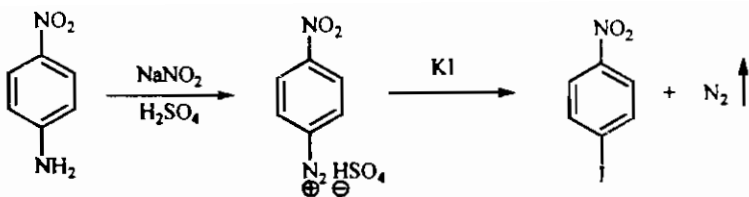
يمكن احلال الكلور او البروم او السيانيد (CN-) محل مجموعة الدايزونيوم مع كلوريد او سيانيد النحاسوز وتسمى هذه التفاعلات نسبة الى العالم ساندمير . لناخذ مثالا يظهر لنا اهمية هذه التفاعلات . ان محاولة الحصول على ميثا بروموتولوين (7) عن طريق التفاعل الباحث عن الالكترونات المباشر تكون مستحيلة . لأن كلتا المجموعتين المثل والبروميد موجّهتان نحو البارام والارثو . ويمكن الاستفادة فى مثل هذه الحالات من املاح الدايزونيوم - تفاعل ساندمير للحصول على ميثا بروموتولوين .



وتطبيق اخر لتفاعل ساندماير هو تحضير الاحماض الكربوكسيلية الاروماتية

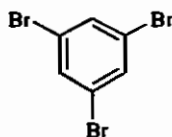


ويستعمل في احلال اليود محل مجموعة الدايزونيوم يوديد البوتاسيوم. أما في حالة احلال الفلور فيستعمل حامض فلوروبوريك (HBF_4) في تحضير الدايزونيوم اولا و ثم يسخن الملح حيث يتحلل بالحرارة الى مشتق الفلور .

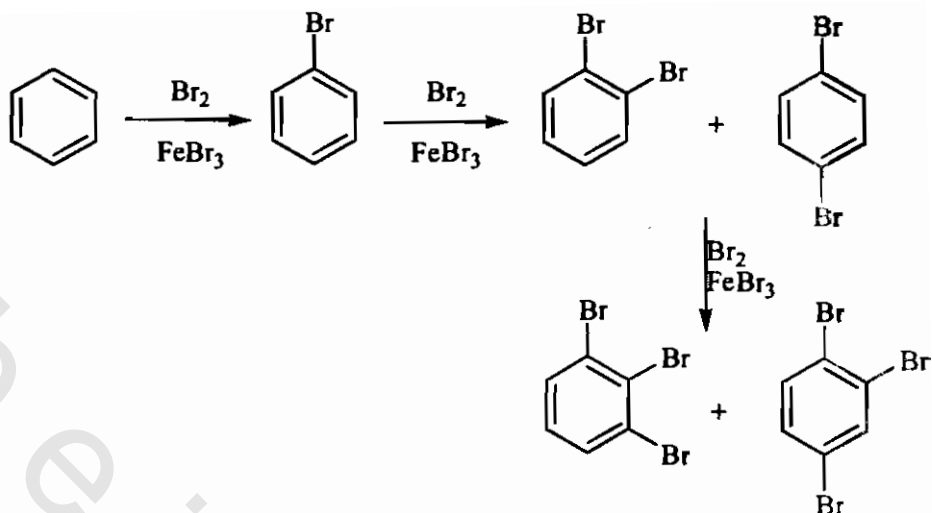


احلال ذرة هيدروجين - لفظ مجموعة الامين

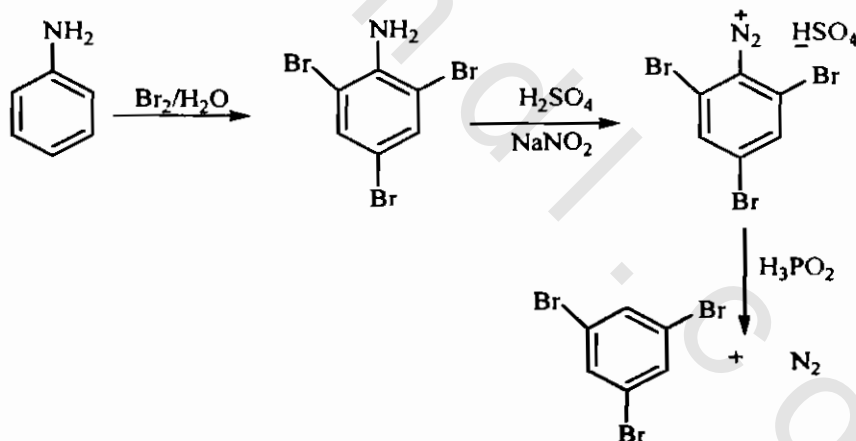
تستعمل غالباً مجموعة الامين لزيادة فعالية جزيئة مركب اروماتى فى الموقع المراد حدوث التفاعل فيه . وبعد الاستفادة من مجموعة الامين لهذا الغرض يمكن ازلتها عن طريق تفاعل الديازوتية (diazitation) اولا ومن ثم يعامل ملح الدايزونيوم الناتج مع محلول مائى لحامض هاييوسفوروز (H_2PO_2) . ويوضح المثال التالى كيفية الاستفادة من هذا التفاعل فى تحضير مشتقات اروماتية صعبة التحضير بطرق اخرى كما فى تحضير 5،3،1-ثلاثى بروموبنزين .



ان الهلجنة المباشرة بالبروم للبنزين لا تؤدى الى المركب المطلوب . وكما نعلم ان لمجموعة البروم موجهة نحو البار- الارثو لذلك فان الناتجين الرئيسين لتفاعل الهلجنة المتعاقبة هما (11) و (12) وان اياً من هذين المركبين لا يطابق (15) .

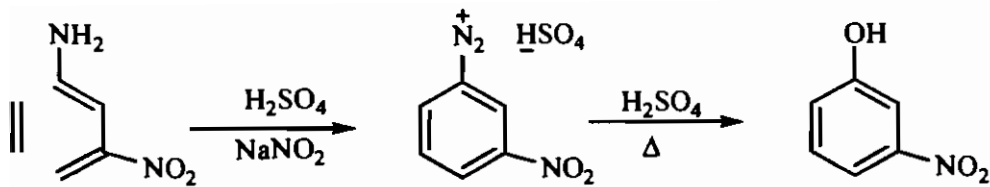


الا اننا لو بدأنا من الانلين حيث مجموعة الامين موجهة نحو الارثو -
البارا وفي نفس الوقت أنها مجموعة تزيد فعالية الحلقة يمكن عند ذلك
الحصول على (15) حسب خطوات التفاعل التالية



3- احلال (تعويض) مجموعة هيدروكسيل (OH)

تعويض مجموعة الدايزونيوم بمجموعة (OH) بمجرد التسخين بالماء
المحمض . وتعد هذه الطريقة من الطرق السهلة والمهمة في تحضير
الفينولات المعوضة وهي طريقة بسيطة التطبيق وسهلة



ويستعمل حامض الكبريتيك لتحضير ملح الدايزونيوم لان ايون

HSO_4^- منافس باحث عن النواة ضعيف للماء في تفاعلات التعويض .

4- احلال مجموعة NO_2 (نترو)

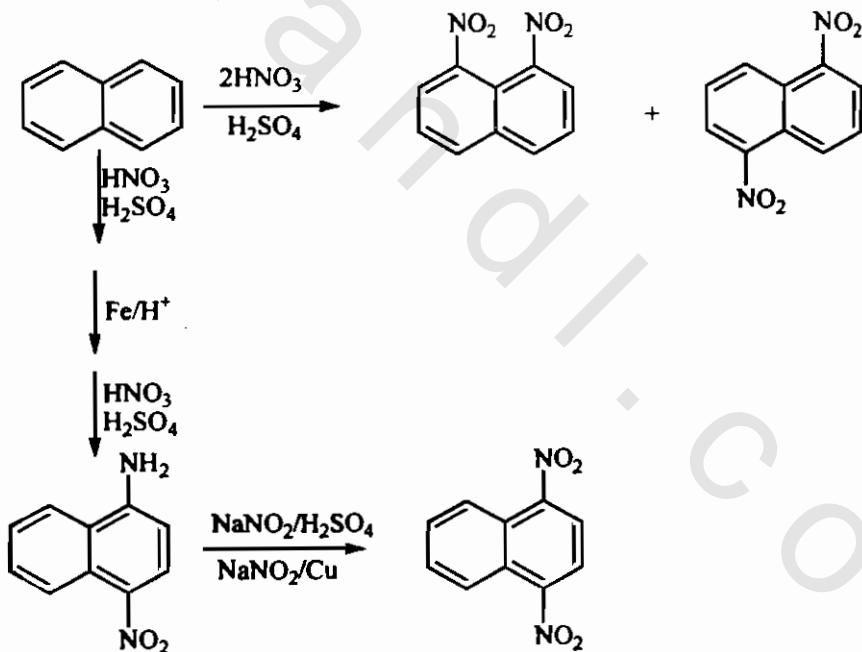
من الناحية التطبيقية نجد ان التفاعلات الانتقائية في احيان عديدة اكثر

عملية اتباع تفاعلات التعويض المباشرة . ويلاحظ من التفاعل انهاء ان تفاعل

النيترة المباشرة للنفتالين لا يؤدي الى (16) (المسار - أ) ولكن تفاعلات

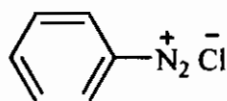
التدرج الانتقائية (المسار - ب) تؤدي الى (16) دون تكون اية مركبات

عرضية



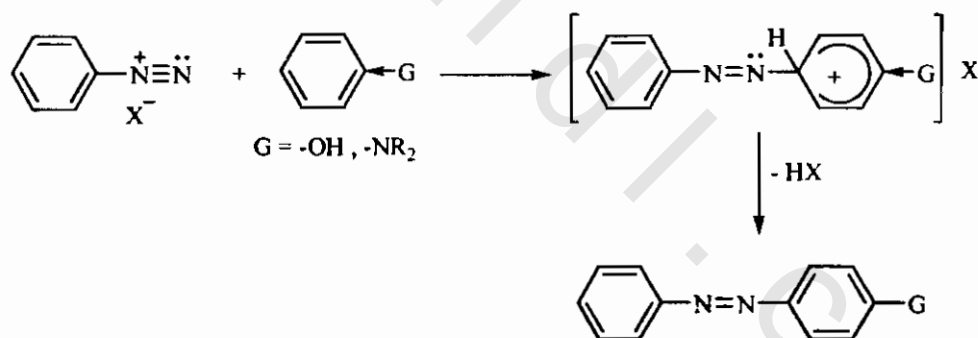
5- تفاعلات الازدواج (coupling) لاملاح الدايزونيوم

لنلقى نظرة على تركيب ملح الدايزونيوم حيث يتكون من ايون سالب
(في هذا المثال الكلوريد لاننا استعملنا HCl لتحضير الملح) وايون
الدايزونيوم الموجب



وتعتبر ايونات الدايزونيوم من الايونات الباحثة عن الالكترونات
الضعيفة لكنها تتفاعل مع المركبات الاروماتية الحاوية على مجموعة واهبة
للاكترونات قوية مثل الهيدوكسيل أو ثنائي الكيل امين ($\text{R}_2\text{N}-$)

وتنتج مركبات الازو (azo-compounds) ويسمى تفاعل التعويض
الباحث عن الالكترونات في هذه الحالة يتفاعل ازدواج الازو (azo-
coupling).

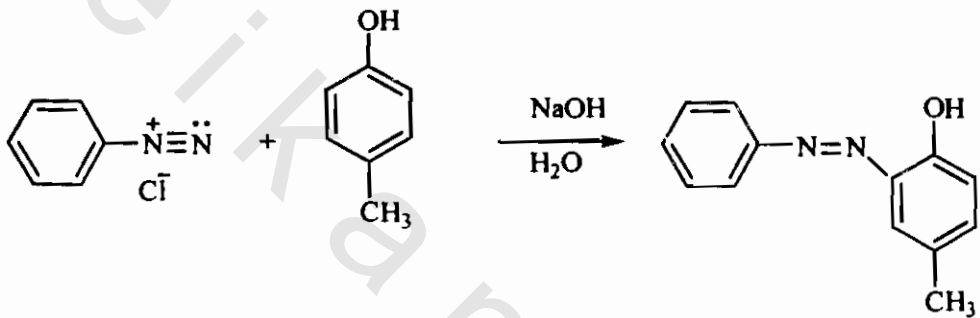


وتؤثر طبيعة المحاليل التي تتم فيها تفاعلات الازدواج على سير
التفاعل . ان المحلول القاعدي الضعيف يؤدي مثلاً الى ان تصبح الفينولات
بشكل ايون الفينوكسيد . ويساعد هذا التأين الى زيادة سرعة التفاعل لكن
المحلول القاعدي القوي يؤدي الى معادلة ايونات القاعدة السالبة (الهيدروكسيد
مثلاً) لايونات الدايزونيوم السالبة ($\text{ArN}=\text{N}-\text{OH}^-$) بدلاً من تفاعلها مع

الفينولات . أما الامينات فانها تتفاعل مع ملح الدايزونيوم فى محيط حامضى ضعيف (pH 5 -7) ولكنها فى المحيط الحامضى القوى تتحول الى املاح الامونيوم مما يضعف تفاعلها مع ملح الدايزونيوم .

ويتم تفاعل الازدواج فى الموقع بارا من الجزيئة فيما لو كان خالياً أى لا يحتوى على مجموعة معوضة .

وفى حالة احتواء الموقع بارا على مجموعة معوضة فإن تفاعل الازدواج يتم فى الموقع أورثو .



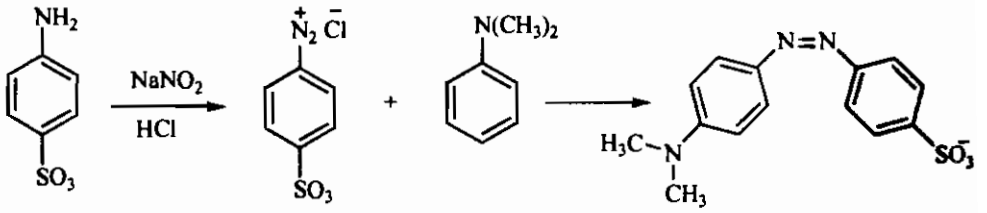
الموقع بارا محتل

يحدث التفاعل فى الموقع

أورثو للمجموعة الفعالة (OH)

وتكمن الاهمية التجارية لهذا التفاعل فى امكانية تحضير الاصباغ والمواد الملونة الاخرى . ومعظم الاصباغ المحضرة تحتوى على مجاميع تساعد على اذابتها فى الماء (-SO₃Na) ويساعد ايضاً على ارتباطها بالمجاميع القطبية على سطح الالياف النسيجية .

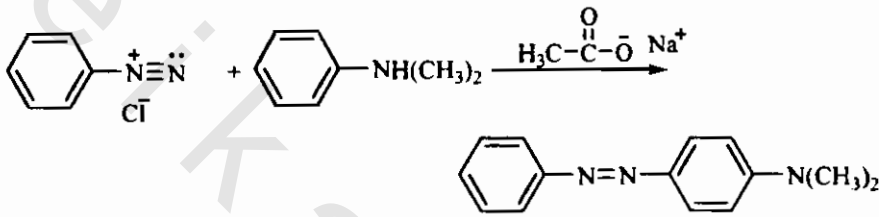
والكثير من مركبات الازو تستعمل كدلائل فى تفاعلات التعادل ومن هذه المركبات المثل البرتقالى (methyl orange) .



المثيل البرتقالي

وتستعمل بعض هذه الاصباغ في الصناعات الغذائية ومن هذه

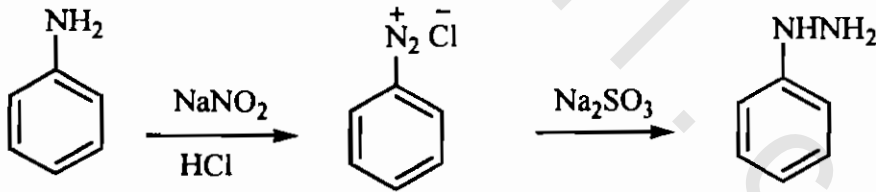
الاصباغ "صفار الزبدة" (Butter yellow).



6- اختزال مجموعة الدايزونيوم

يمكن اختزال الدايزونيوم بواسطة كبريتيت الصوديوم الى الهيدرازين

الاروماتي بمنتوج عال

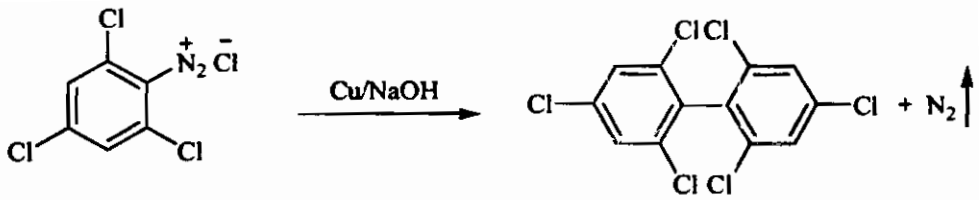


فنيل هيدرازين

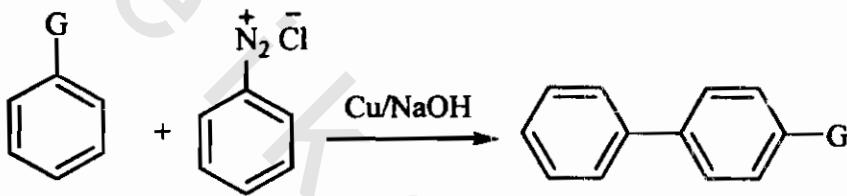
7- احلال مجموعة فنيل او اريل

تتكون مركبات ثنائية الفنيل (biphenyl) المتناظرة من تسخين ملح

الدايزونيوم مع مسحوق النحاس



وعند تسخين مركب بنزين معوض مع ملح الدايزونيوم وبوجود النحاس في محلول قاعدي نحصل على مركبات ثنائية الفئيل معوضة في موقع البارام مع لفظ جزيئة نيتروجين .

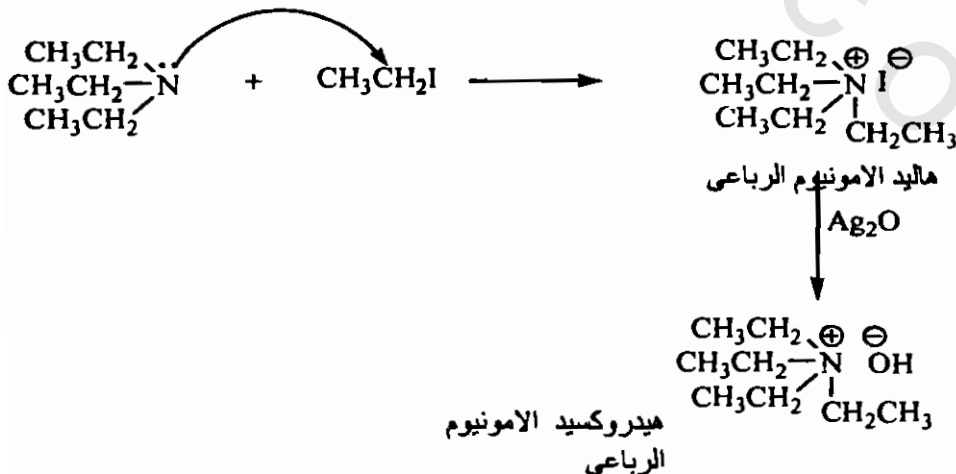


مركبات ثنائي الفئيل غير

متناظرة (G = مجموعة معوضة)

تجزأ هيدروكسيدات الامونيوم الرباعي (حذف - هوفمان)

عند معاملة الامينات الثالثية مع هاليد الكيل نحصل على هاليد الامونيوم الرباعي المقابل . ويمكن تحويل هذه الاملاح الى هيدروكسيداتها بواسطة اوكسيد الفضة الرطب .



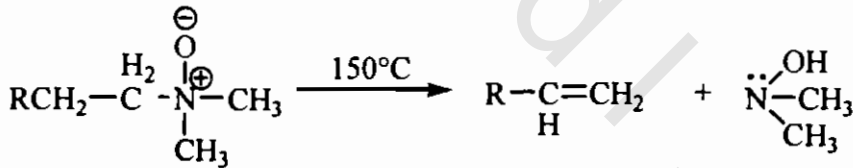
ان تسخين هيدروكسيد الامونيوم الرباعي يؤدي الى تكون الاوليفين والامين الثالثي ويسمى هذا التفاعل ب حذف هوفمان (Hoffmann elimination) . ويتم التفاعل عن طريق مهاجمة أيون الهيدروكسيد للهيدروجين بيتا (β) بالنسبة للنتروجين .



ويتضح من المعادلة اعلاه ان وجود ذرة هيدروجين β ضرورية لحدوث تفاعل الحذف - β .

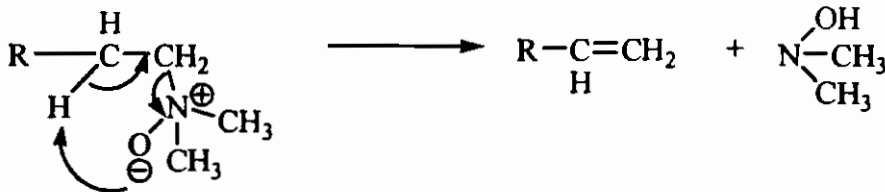
تفاعل حذف كوب Coupe elimination

تدخل اوكاسيد الامينات الثالثية تفاعلات الحذف حيث يكون الناتج - الكين وثنائي الكيل هيدروكسيل امين ويسمى هذا التفاعل ب حذف - كوب .

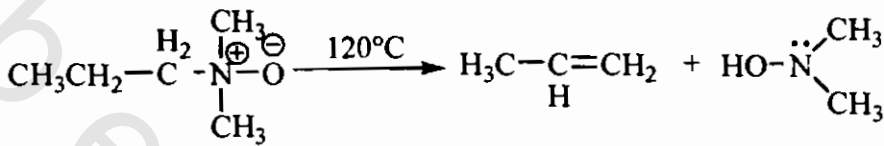
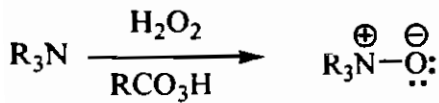


مثيل هيدروكسيل امين

ويتم تفاعل حذف - كوب خلال حالة وسطية حلقية وذلك يكون حذف ال H, $(\text{CH}_3)_2\text{NO}$ من نفس الجانب (الحذف سين) .

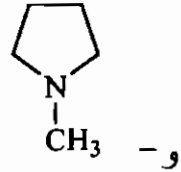
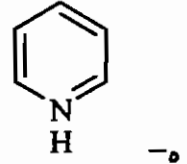
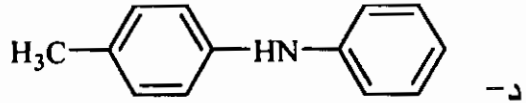
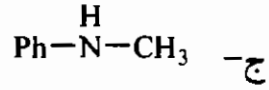
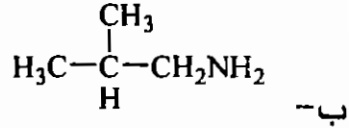
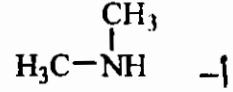


ويمكن الحصول على اكاسيد الامينات الثالثية بسهولة وذلك
 بواسطة معاملتها مع بروكسيد الهيدروجين أو أحماض البيروكسي



الأسئلة

1- صنف الأمينات التالية الى اولى وثانوية وثالثية



2- اشرح طريقة توضيح بها فصل سايكلوهكسيل أمين عن سايكلوهكسان

مستعملا حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم وايثر .

3- يغلى ايثيل امين فى درجة حرارة أعلى من ثنائى مثيل امين وكذلك

فإن بيوتيل أمين يغلى فى درجة حرارة اعلى من ثنائى مثيل امين ،

علل ذلك .

4- اكتب معادلات التحول الكيميائية التالية :

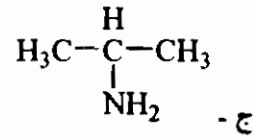
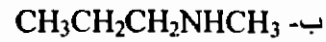
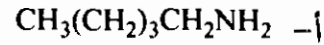
أ- ميثان الى مثيل أمين

ب- بنزين الى انلين

ج- مثيل أمين الى ثلاثى مثيل أمين

د- ميثان الى بروميد الامونيوم رباعى المثل

5- حضر الامينات التالية عن طريق الاختزال الامينى



6- وضح كيف يمكنك استعمال تفاعل الاختزال والتعويض فى التوصل

الى النواتج المبينة آزاء المواد الأولية التالية :

أ- حامض البنزويك (N-بنزيل-N-اثيرل أمين)

ب- 1-بروموبنتان (هكسيل أمين)

ج- 2-بيوتان (مثيل بروبييل أمين)

د- حامض البروبيوتيك (ثلاثى بروبييل أمين)

7- اكتب معادلات توضح فهيا كيف يمكنك فصل مزيج من مثيل امين

وثنائى مثيل امين وثلاثى مثيل امين بواسطة تفاعل هنزبرنج

8- كيف يمكنك تحويل 4،6،2-ثلاثى برومو انيلين الى كل من المركبات

التالية

أ- 1،3،5- ثلاثى برومو بنزين

ب- 4،6،2-ثلاثى برومو فينول

ج- 2،6،4-ثلاثى برومو فلورو بنزين

د- 2،6،4-ثلاثى برومو كلوروبنزين

ه- 2،6،4-ثلاثى برومو حامض البنزويك

و- 2،6،4-ثلاثى برومو * بنزين

9- اكتب كشفا كيميائيا بسيطا يمكن بواسطته التميز بين كل من

أ- بنزين امين وبنزاميد

ب- بريدين والبنزين

ج- ثلاثى اثيل امين وثنائى اثيل امين

د- كلوريد ثلاثى بروبيلا الامونيوم وكلوريد رباعى بروبيلا الامونيوم

ه- سايكلوهكسيل امين واثيلين

و- سايكلوهكسيل امين وبريدين

10- يمكن تحضير الصيغة بارا - زد (para-Z) من بارا نيترو انيلين و

نافثول اكتب معادلات التحضير هذه

