

# الباب التاسع

## القواعد العضوية

### ORGANIC BASES

---

- ١ - مقدمة .
- ٢ - الشكل الهندسى لذرة النيتروجين .
- ٣ - الامينات الاليفاتية .
- ٤ - طرق تحضير الامينات .
- ٥ - تفاعلات الامينات .
- ٦ - أكسدة الامينات .
- ٧ - التمييز بين الامينات الأولية والثانوية والثالثية .
- ٨ - مركبات رباعية الامونيوم .



## الباب التاسع القواعد العضوية

١ - مقدمة :

هناك نوعان هامين من المركبات العضوية القاعدية : الامينات، إيدروكسيدات  
وباعية الامونيوم . والعلاقة بينهما كالعلاقة التي بين الامونيا وإيدروكسيد  
الامونيوم .

الامينات يمكن اعتبارها أمونيا استبدلت فيها ذرة إيدروجين أو أكثر  
بمجموعة « الكيل » ، أو « أريل » ، متعادلة . وتنقسم الامينات إلى ثلاثة أنواع  
من حيث عدد المجاميع المرتبطة بذرة النيتروجين وذلك بصرف النظر عن  
تركيب هذه المجاميع ، وهذه الأنواع هي :

أمينات أولية مثل  $RNH_2$  أمينات ثانوية مثل  $R_2NH$  أمينات ثالثية مثل  
 $R_3N$  .

ولايم أن تكون مجموعة الالكيل أولية أو ثانوية أو ثالثية . ولكن المهم هو  
عدد ذرات الإيدروجين المستبدلة في الامونيا .

وكما يوجد أيون الامونيوم الموجب الذي يتكون من الامونيا يوجد كذلك  
أيون « رباعى الامونيوم quaternary ammonium » الموجب الذي يتكون  
بإستبدال ذرات الإيدروجين الأربعة في أيون الامونيوم بمجاميع عضوية أربعة ،  
ونتيجة لإستبدال ذرات الإيدروجين في إيدروكسيد الامونيوم على هذا النحو  
يتكون إيدروكسيد رباعى الامونيوم  $R_4N^+ OH^-$

## ٢ - الشكل الهندسي لذرة النيتروجين :

يحتوى الغلاف الإلكتروني الثاني من ذرة النيتروجين ( وهو غلاف التكافؤ ) على ثلاث مسارات  $d$  ، في كل منها إلكترون واحد ويمكنها أن تكون ثلاث روابط تعاونية ، الزوايا بين اتجاهاتها  $90^\circ$  وذلك لان مسارات  $d$  ، الثلاثة محاورها الطويلة عمودية على بعضها . هذا إلى جانب مسار  $s$  ، الذي يمتلىء بزوج من الإلكترونات ملك ذرة النيتروجين بمفردها ،

ولما كان حجم ذرة النيتروجين صغيرا فان المجاميع أو الذرات الثلاث المرتبطة معا تتناثر فيما بينها . وتفرج تبعا لذلك الزوايا بين الروابط إلى أكثر من  $90^\circ$  . ففي الامونيا مثلا الزوايا بين اتجاهات الروابط التعاونية كل منها تساوى  $109^\circ$  وهي أكبر من ذلك قليلا في  $d$  ثالث ميثايل الامين ، ، ولكنهما في معظم الحالات تقرب من  $109^\circ - 128^\circ$  وهي المميزة للزوايا بين اتجاهات روابط المزج بين مسارات  $s$  ، ،  $d$  ، الاربعة في أى ذرة من الذرات .

ومن هنا يبدو أن اتجاهات الروابط الثلاثة في ذرة النيتروجين الثلاثية قريبة مثلا من اتجاهات روابط الكربون الاربعة . غير أن الرابطة الرابعة في حالة النيتروجين في الامونيا ومشتقاتها لا تكون إلا إذا اشترك زوج الإلكترونات الخاص بذرة النيتروجين والموجود في مسار  $2s$  ، في رابطة عمولة من جانب واحد .

فإذا اشترك هذا الزوج من الإلكترونات في عمل روابط تعاونية يتكون أربعة روابط من روابط المزج  $sp^3$  ، كما في حالة الكربون وتكون هذه الروابط الاربعة موجهة إلى القمم الاربعة لهرم رباعي منتظم .

ولذا فإن اتجاهات الروابط التعاوية الأربعة في هذه الحالة تشابه تماما اتجاهات روابط الكربون  $sp^3$ ، الأربعة .

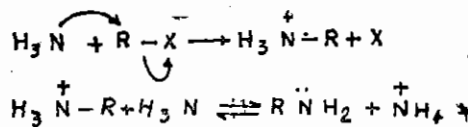
### ٣ - الأيمينات الأليفاتية :

وتسمى هذه الأيمينات بإضافة كلمة « أمين » بعد اسم أو أسماء المجاميع العضوية فيها مثل .

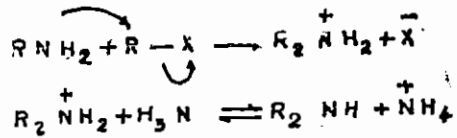
|                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| $CH_3NH_2$ methyl amine  | أمين الميثايل    |
| $C_2H_5NH_2$ ethyl amine | أيثايل أمين      |
| $(CH_3)_2N$              | ثاني ميثايل أمين |
| trimethyl amine          | ثالث ميثايل أمين |

### ٤ - طرق تحضير الأيمينات :

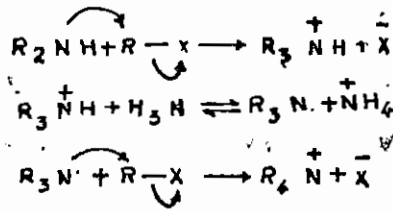
١ - إذا ما سخنت هاليدات الألكيل مع محلول أمونيومي كحسولي مركز وتحت ضغط فإنه يمكن استبدال ذرات الأيدروجين في الأمونيا بمجموعات الكيل ، على خطوات ويتكون تبعاً لذلك خليط من الأمين الأول والثانوي والثالثي إلى جانب ملح رابع الكيل الأمونيوم . ولكي يمكن الحصول على الأمين الحر free amine ، لابد من استخدام مقدارين متكافئين من الأمونيا في كل خطوة من خطوات التفاعل كالتالي :



أمين أولي



### أمين ثانوى



### أمين ثالثى

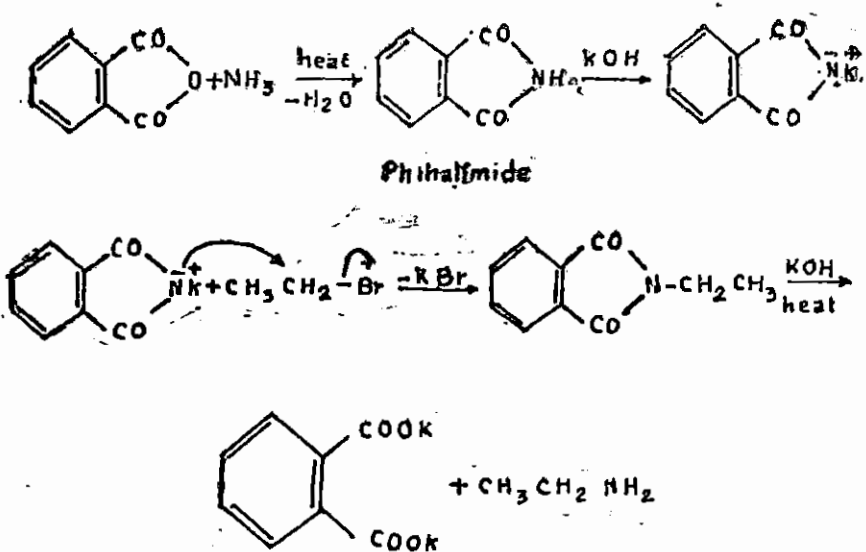
### ملح أمونيوم رباعى

يصلح مثل هذا التفاعل في تحضير «أمين أولى» ، إذا ما استخدم فائض كبير من الامونيا كما أن هذا التفاعل يمكن إيقافه عند الخطوة التي يتكون فيها الامين الثالثى .

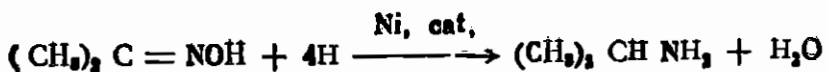
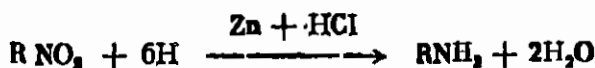
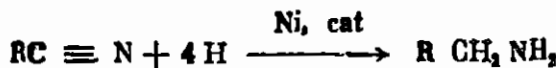
ومثل هذا التفاعل لا يصلح لتحضير الامين الثانوى . وأما أملاح رابع الكيل الامونيوم فغالبا ماتحضر بتفاعل الامينات الثالثية مع هاليدات الالكيل .

٢ - طريقة « جبريل Gabriel » ، تستخدم هذه الطريقة في تحضير الامينات الأولية النقية الحالية من أى شوائب من الامينات الأخرى وتعتمد هذه الطريقة على حموضة ذرة الإيدروجين في مركب « ثاليميد » Phthalimide وإمكان إستبدالها بسهولة بأيون بوتاسيوم نتيجة تفاعل « ثاليميد » مع إيدروكسيد البوتاسيوم . وأيون « الثاليميد » الناتج أيون سالب محب للمراكز الموجبة ولذا يتفاعل بسهولة مع هاليدات الإلكيل فتربط ذرة النيتروجين

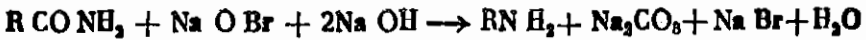
بمجموعة الكيل مكونة مركبات دن - فاليميدات ، وهذه تتحلل مائيا بسهولة بواسطة محلول قلوي ويكون نتيجة لذلك أمين أولي . وبنفس الكيفية يمكن تحضير الأحماض الأمينية .



٣ - يمكن تحضير الأمينات الأولية بأختزال النتريلات والاكسيمات ومشتقات النيترو ويتم الاختزال بواسطة الإيدروجين في وجود النيكل كعامل مساعد . كما يمكن الاختزال بواسطة إيدريد الليثيوم والالومنيوم في بيئة من الإثير :

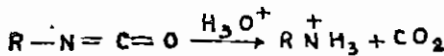
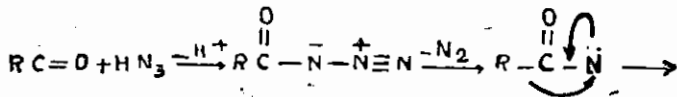
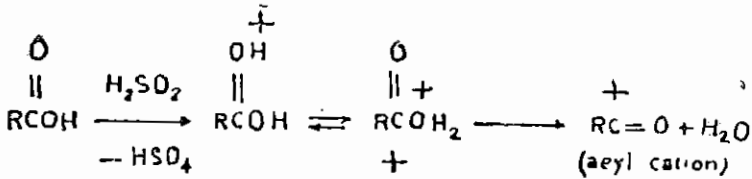


٤ - كذلك يمكن تحضير الأمينات الأولية بتفاعل هوفمان الذي سبق شرحه في تفاعلات الأميدات حيث تتفاعل الأميدات مع البروم وإيدروكسيد الصوديوم ويحدث إعادة تنظيم يترتب عليه انخفاض طول السلسلة الكربونية بمقدار ذرة كربون واحدة .



٥ - تفاعل الأحماض الكربوكسيلية - حتى تلك التي تحتوي على مجموعات عاتقة بالنسبة لتوزيعها الفراغي - مع حامض هيدرازويك  $\text{HN}_2\text{hydrazoic acid}$  وفي وجود حامض الكبريتيك المركز وينتج عن هذا التفاعل أمينات أولية .  
ويسمى هذا التفاعل بتفاعل شميد ، **Shmidt rearrangement**

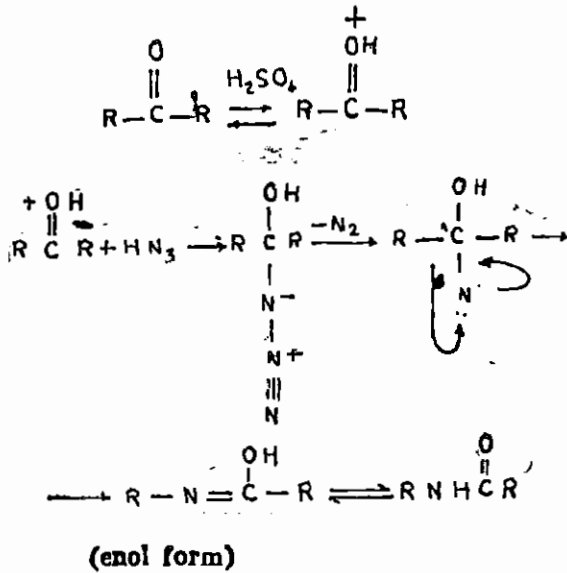
ويعتمد هذا التفاعل أساسا على تكوين أيون الأسييل الموجب وبما يساعد على تكوين هذا الأيون وجود مجموعات عضوية كبيرة مرتبطة بالمجموعة  $\text{CO}$  - في الحامض الكربوكسيلي .



isocyanate



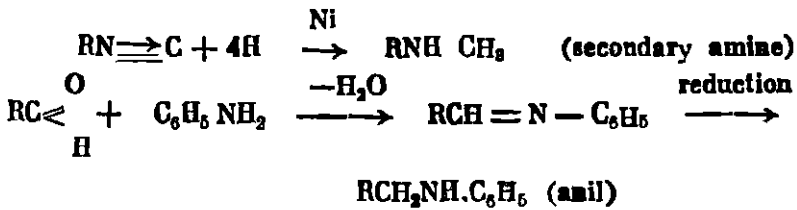
وإذا إستخدم في هذا التفاعل كيتون بدلا من الحامض الكربوكسيلي فإتينا نحصل على أميد إستبدالى .



٦ - تعتبر مشتقات النيترو للاعضاء الاولى من البارافينات - والتي يمكن الحصول عليها بنيترة البارافينات في الحالة البخارية - من المركبات عظيمة الفائدة في تخليق الكثير من المركبات العضوية التي تستعمل كمواد أولية في كثير من التفاعلات وذلك لأن هذه المشتقات تحتوي على مجموعة ميشلين نشطة يمكنها الدخول في كثير من تفاعلات الإضافة والتكثيف في وسط قلوي ، والمركبات الناتجة من هذا التكثيف يمكن اخزائها بسهولة إلى أمينات أولية .

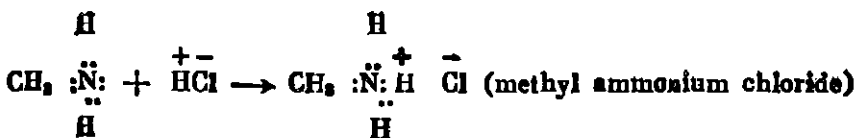


٧ - يمكن تحضير الأمينات الثانوية باخززال « الأيزوتريلات ، والانبيلات ، »

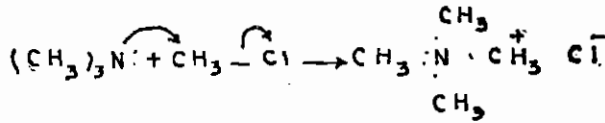


### ٥ - تفاعلات الامينات :

١ - تكوين الملح : كل أنواع الامينات سواء كانت اليفاتية أو عطرية تشبه الامونيا في أن لها خواص تمكنها من تكوين أملاح مع الاحماض بسهولة والاعضاء الأولى من الامينات الاليفاتية مركبات سائلة تتطاير بسهولة لها رائحة الامونيا النفاذة وهي أقوى في قاعديتها من الامونيا ذاتها ويمكن معايرتها بدقة بحامض باستعمال دليل ه برتقال الميثايل ، أو د البروموفينول الازرق ، . وهذه الخاصية القاعدية للامينات تتمثل في قدرتها على الارتباط ببروتون بواسطة زوج الإلكترولونات الخاص بذرة النيتروجين .



والامينات التي كانت متعادلة كهربائياً تصبح موجبة بعد ارتباطها بأيون الايدروجين الموجب ، ويسمى الايون الموجب الناتج ه الكيل امونيوم ، وليس من الضروري لتكوين هذا الايون الموجب أن تكون الذرة التي يرتبط بها النيتروجين عن طريق زوج الكترولونات الخاص به - ذرة إيدروجين فمن الممكن أن تكون جوهرًا موجبًا كما هو الحال في أملاح رابع الكيل الامونيوم .



tetramethylammonium chloride

النيتروجين في هذه الاملاح ثلاثى التكافؤ كما هو دائما أبدا في مثل هذه المركبات ، وليس خماسى التكافؤ كما تذكر بعض المراجع . والروابط الاربعة بين النيتروجين والكربون ثلاثة منها تعاونية أما الرابطة الرابعة فهى عمولة من جانب واحد وترتبط بأيون الكاربونيوم أما الكلور ففى صورة أيونية .

وتتأثر قاعدية الامينات بحسب طبيعة المجماميع الاستبدالية . فالمجموعات الجاذبة للإلكترونات سوف تقلل من تيسر زوج الكترولونات ذرة النيتروجين لتكوين رابطة عمولة من جانب واحد مع بروتون أو جوهر موجب ، وبناء على هذا تقلل مثل هذه المجماميع من قاعدية الامينات.

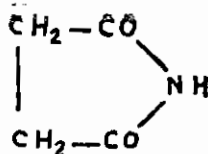
وعلى العكس من ذلك فان المجماميع الدافعة للإلكترونات تزيد من تيسر هذا الزوج من الإلكترولونات لتكوين رابطة عمولة من جانب واحد وتبعاً لهذا فان مثل هذه المجماميع تزيد من قاعدية الامينات واليك مجموعة من المركبات مرتبة ترتيباً تنازلياً حسب قوة قاعديتها .



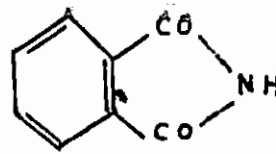
وإن مدى تأثير المجماميع الاستبدالية على القاعدية ليبدو واضحاً إذا ما أخذنا في الاعتبار المجماميع شديدة الجذب للإلكترونات مثل مجموعة الـ «الاستايل» ،  $\text{CH}_3$  ،  $\text{CO}$  هذه المجموعة حينما تحل محل ذرة إيدروجين في الماء  $\text{HOH}$  يتحول

الماء إلى حامض خليك  $\text{CH}_2\text{COOH}$  أى أن هذه المجموعة جعلت ذرة الأيدروجين الأخرى سهلة الانفصال على صورة « أيون موجب » وكذلك نجد أن استبدال ذرة إيدروجين في الأمونيا بمجموعة « أستيل » يفقد ذرة النيتروجين قدره على تكوين رابطة مولة من جانب واحد بواسطة زوج الإلكترونات الخاص بها . والمركب الناتج تبعاً لهذا يكون أقل قاعدية من الأمونيا . أما إذا استبدلت ذرة إيدروجين بمجموعة « أستيل » فإن قابلية انفصال ذرة الأيدروجين الثالثة على صورة أيون موجب تزيد ذلك لأن ارتباط ذرة النيتروجين بمجموعتين ساحبتين للإلكترونات يترقب عليه تراكم كمية من الشحن الموجبة على ذرة النيتروجين تكفى لأن تصبح ذرة النيتروجين قادرة على سحب زوج الإلكترونات المكون للرابطة بينها وبين ذرة الأيدروجين الثالثة بحيث تنفصل الأخيرة على صورة أيون موجب . وعلى ذلك فإن مثل هذه المركبات تكون حامضية . وهذا ما وجد بالفعل . فالأستاميد  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  مركب متعادل كالماء . كما أن مجموعة كيريتونية واحدة  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$  شديدة الجذب للإلكترونات تعطى أميدا حامضياً يمكن معايرته بقاعدة مثل إيدروكسيد الصوديوم وبالمثل فإن الأيميدات imides الناتجة من استبدال ذرة إيدروجين من على ذرة النيتروجين بمجموعة « أسيل » تكون مركبات حامضية يسهل استبدال ذرة الأيدروجين فيها بالصوديوم أو البوتاسيوم كما سبق أن رأينا في تفاعل « جبريل Gabriel

Synthesis.

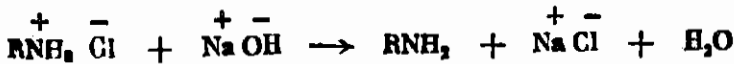


succinimide ( $K_a = 3 \times 10^{-11}$ )



phthalimide ( $K_a = 3 \times 10^{-9}$ )

وأملح الامينات مع الاحماض القلوية مثل HCl أملاح متأينة ولها صفات المركبات ذات الروابط الإلكترونية تاتيكية فلها درجات انصهار عالية ولا تتطاير وتذوب في الماء ولا تذوب في الإثير . ويمكن إسترداد الامينات من هذه الاملاح بمعاملتها بمحلول قلوي مثل « Na OH » ، على أن يكون القلوي أشد قاعدية من الامين ذاته .

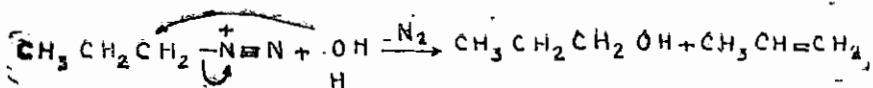
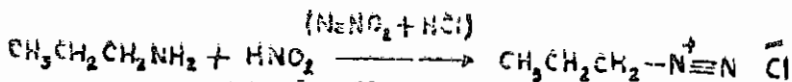


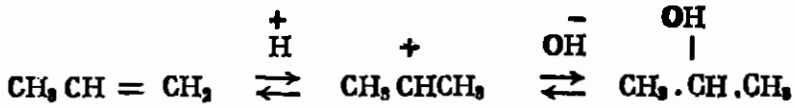
تفاعل الأمينات مع حامض النيتروز :

( أ ) كل المركبات التي تحتوي على المجموعة  $\text{NH}_2$  - ( الامينات الاولية والاميدات ) تتفاعل مع حامض النيتروز عند درجة الحرارة العادية ويتصاعد غاز النيتروجين .



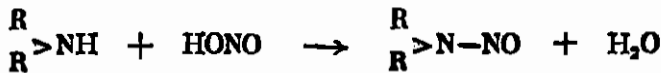
والتفاعل عبارة عن تفاعل إستبدال مصحوب بفقدان جزيء النيتروجين في الحقيقة تتفاعل الامينات الاولية مع حامض النيتروز لتتكون أملاح وثاني الأزونيوم  $\text{diazonium salts}$  ، المتأينة وفي حالة الامينات العطرية فان هذه الايونات تتمتع بنصيب كبير من الثبات إلا أنها في حالة الامينات الالفاتية فهي غير ثابتة ولا يمكن عزلها بسبب تحللها التلقائي .





كما يبدو في هذه التفاعلات فإن الناتج يحتوي على الكحولات وأوليفينات سواء حدث تغيير في تركيبها أو لم يحدث .

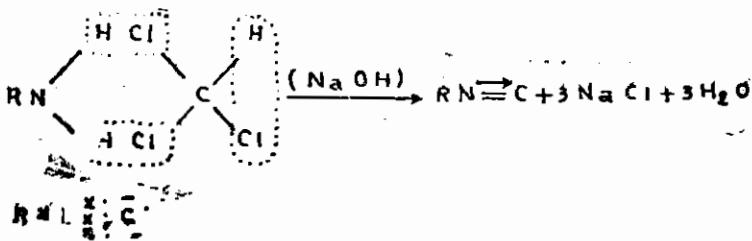
(ب) تفاعل الامينات الثانوية مع حامض النيتروز لتعطي مركبات متعادلة تسمى « نيتروز امينات Nitrosamines » ويرجع فقدان الخاصية القاعدية لهذه المركبات إلى إرتباط ذرة النيتروجين فيها بواسطة رابطة مزدوجة مع مجموعة النيتروزو، الجاذبة للإلكترونات .



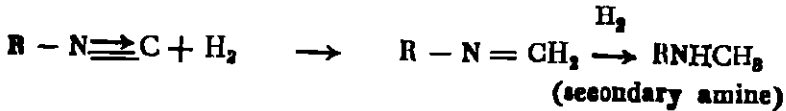
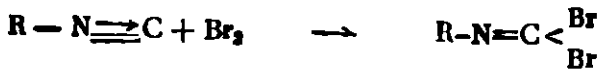
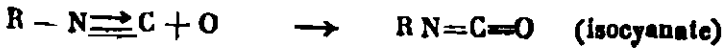
(ج) أما الامينات الثالثية فإنها لاتتفاعل مع حامض النيتروز إلا في حدود تفاعل تكوين الاملاح .

تفاعل « كريل امين » أو « إيزوسيانيد » :

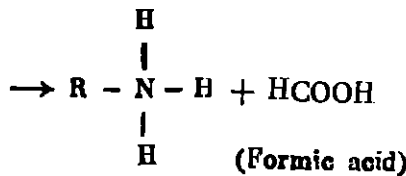
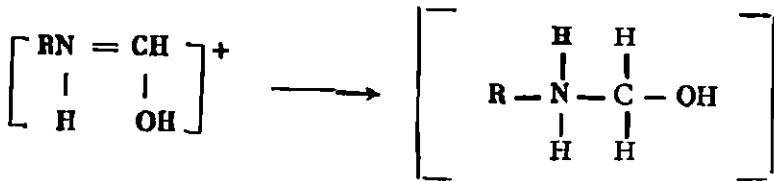
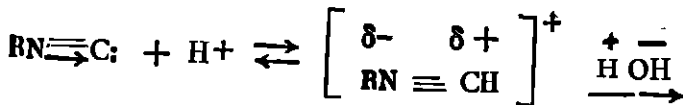
هذا التفاعل من التفاعلات التي تختص بها الامينات الأولية فقط .



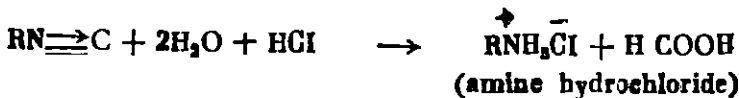
مركبات « الكريل امين » أو « الإيزوسيانيد » أو « الايزونيتريل » مركبات متعادلة لها رائحة غير محببة . وهي من الحالات النادرة التي يكون فيها الكربون الثلاثي التكافؤ وكل تفاعلات هذه المركبات تدل على درجة كبيرة من عدم التشبع على ذرة الكربون وكل الجواهر التي تتفاعل معها تبدأ بمهاجمة ذرة الكربون الثلاثية التكافؤ :



مركبات الإيزوسيانيد ثابتة في الوسط القلوي بينما تتحلل مائياً في وجود الأحماض إلى الأمينات الأولية كالآتي :



ويمكن كتابة التفاعل الكلي كالآتي :

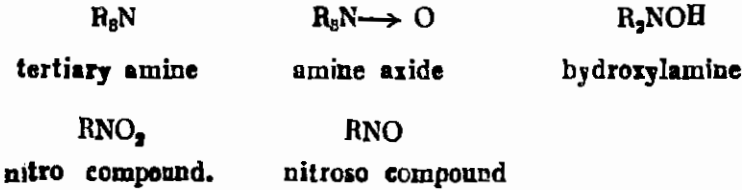


وهذا التفاعل من التفاعلات المفيدة التي تستخدم في تقصير طول السلسلة الكربونية بمقدار ذرة كربون واحدة .

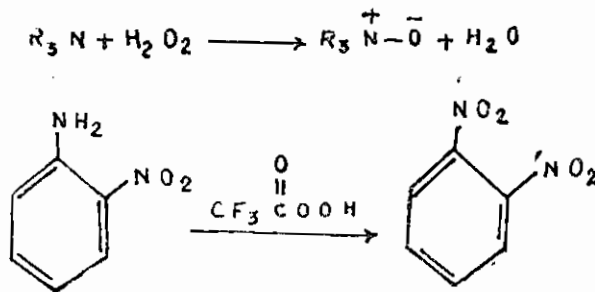
## ٦ - أكسدة الأمينات :

الأمينات عطرية كانت أو اليافانية عرضة للتأكسد إلا أن الأمينات العطرية أسهل أكسدة من الإليفاتية وتعطى مركبات معقدة .

ويمكن للجواهر المؤكسدة أن تتفاعل مع الأمينات بإضافة الأكسجين إلى ذره النيتروجين كما يبدو في حالات الأكسدة التالية :

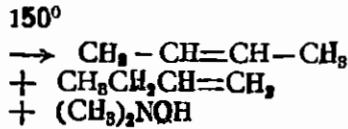
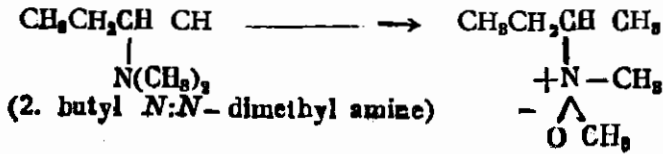


مثل هذه المركبات لا يمكن الحصول عليها بالأكسدة المباشرة لأن الأكسدة المباشرة لا تعطى سوى مواد قطراية ولكن الأمينات الثالثية تتفاعل مع الأحماض الفوقية Peracids أو فوق أكسيد الإيدروجين متأكسدة إلى مركبات بسيطة هي « أكسيد الأمين » كما أن حامض فوق ثالث فلورو الخليك إستخدم بنجاح لأكسدة بعض الأمينات الأولية إلى مركبات النيترو المقابلة .

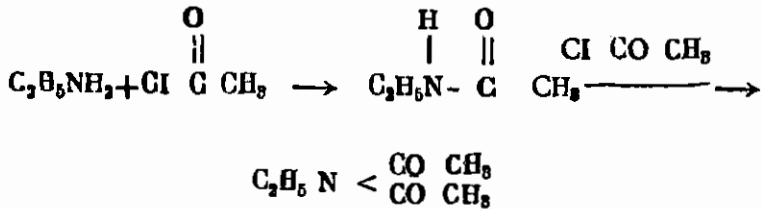


ومركبات أكسيد الأمين تتحول بسهولة إلى أوليفينات عند تسخينها :

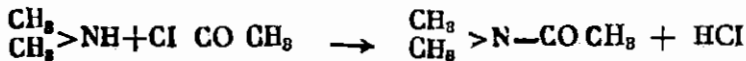




وتتفاعل الأمينات الأولية مع هاليدات الأحماض ويمكن إستبدال ذرتي الإيدروجين في الأمين بمجموعتي «أسيل» كالتالي :



أما الأمينات الثانوية فحيث أنها تحتوي على ذرة إيدروجين واحدة مرتبطة بذرة النيتروجين ولا يمكنها إلا أن تعطى مركبات ذات مجموعة إستبدالية واحدة



والأمينات الثالثية لاتتفاعل مع هاليدات الأحماض .

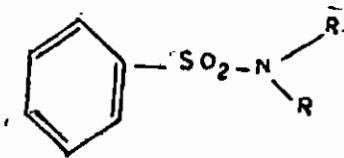
### ٧ - التمييز بين الأمينات الأولية والثانوية والثالثية :

(١) يمكن إستخدام تفاعل حامض النيتروزو في التفرقة بين أنواع الأمينات

المختلفة كما سبق .

(٢) الامينات الاولى والثانوية تتفاعل مع «بزين سلفونيل كلوريد» مكونة مركبات «كبريتون أميد» ، ويعرف هذا التفاعل بتفاعل «هنسبرج Hinsberg» ، أما الامينات الثالثية فلا تتفاعل ونواتج التفاعل هي كالتالي :

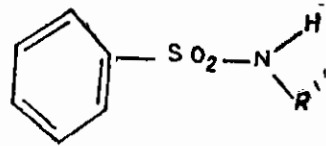
الناتج من الامين الثانوى



(مركب متعادله)

الناتج من الامين الثانوى يبقى الامين  
الثالثى بلا تفاعل  
(الامين المتبقى مركب قاعدى)

الناتج من الامين الاولى



(مركب حامضى لسهولة انفصال

الإيدروجين على صورة أيون)

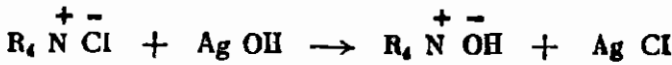
وبناء على هذا فإذا كان ناتج التفاعل حامضيا كان الامين أوليا وإذا كان الناتج متعادلا كان الامين ثانويا وإذا كان الناتج قاعديا دل ذلك على أن الامين ثالثى .

#### ٨ - مركبات رباعية الامونيوم :

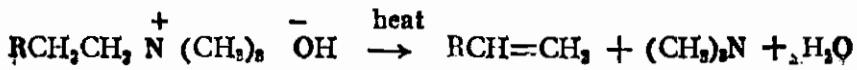
ملح رباعى الامونيوم هو ملح لحماض قوى مثل H Cl مع قاعدة قوية هي رابع الكيل أمونيوم إيدروكسيد . وهذا الإيدروكسيد يضارع في قاعديته إيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم ويشبهها في خواصها الطبيعية والكماوية .

وأملح هذا الإيدروكسيد تذوب في الماء وتأمين تأينا كليسا ولا تذوب في الإثير . وليست لها خاصية قاعدية إذا أنها لا تستطيع أن ترتبط بأيون موجب (بروتون) وتختلف هذه الأملاح عن أملاح الامينات الحرة في أنها لا تتأثر بمعالمتها بقلوى قوى كما سبق أن بينا والسبب في ذلك أن الروابط التعاونية بين

النيتروجين والمجموعات العضوية في أملاح رابع الكيل الامونيوم قوية وثابتة ولا يمكن كسرها . ويمكن الحصول على إيدروكسيد رابع الكيل الامونيوم الحر بمعاملة هذه الاملاح بإيدروكسيد الفضة .



ويتحلل إيدروكسيد رابع الكيل الامونيوم بالتسخين كالآتي :



♦ ♦ ♦