

الأمينات ومشتقاتها

Amines and Amine Derivatives

تعرف الأمينات على أنها مجموعة من مركبات النيتروجين العضوية والتي تعتبر مشتقة من الأمونيا باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة عضوية أو أكثر .

التسمية

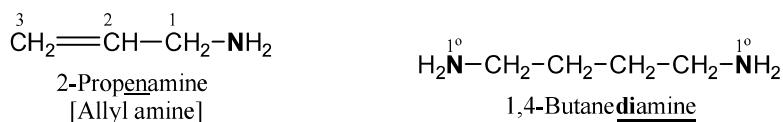
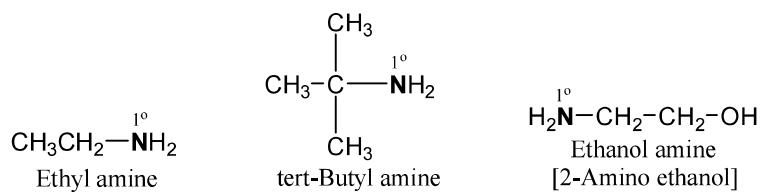
تسمى نظامياً عن طريق كتابة اسم المجموعة العضوية ثم تتبع بكلمة amine ، وفي حالة وجودمجموعات عضوية مختلفة يتم كتابة أسماء هذه المجموعات مع مراعاة الترتيب الأبجدي ثم تتابع بكلمة amine ، وإذا كانت المجموعات العضوية المستبدلة متشابهة تستخدم البادئة التي تدل على عددها tri , di ,

في المركبات التي بها مجموعة أمين ومجموعات وظيفية أخرى يتم تسمية مجموعة الأمين كمجموعة مستبدلة amino

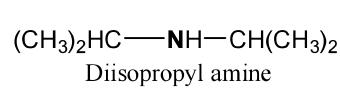
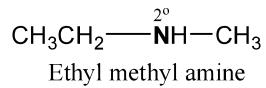
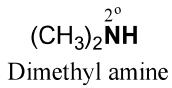
التصنيف

1 - **تصنيف يعتمد على عدد ذرات الهيدروجين المستبدلة من الأمونيا وينقسم إلى :-**

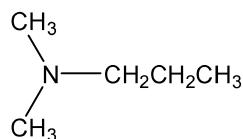
أمينات أولية R-NH₂ : وهي الأمينات التي تستبدل فيها ذرة هيدروجين واحدة فقط بمجموعة عضوية .
أمثلة :



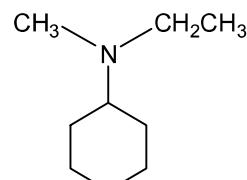
أمينات ثانوية $R_2\text{NH}$: هي الأمينات التي تنتج من استبدال ذرتين هيدروجين بمجموعتين عضويتين .
أمثلة :



أمينات ثالثية $R_3\text{N}$: وهي الأمينات التي تنتج من استبدال جميع ذرات الهيدروجين من على الأمونيا .
أمثلة



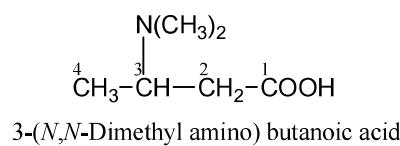
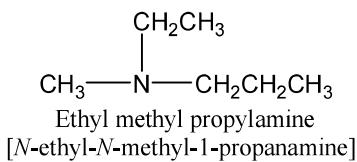
N,N -Dimethyl propyl amine



N -Ethyl- N -methyl cyclohexane amine

ملاحظة

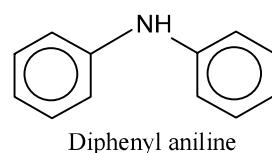
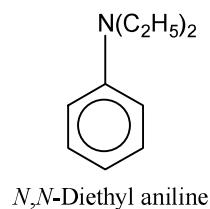
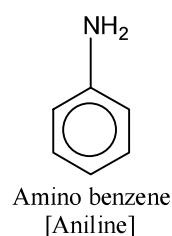
يعطى الاسم الأساسي للمجموعة العضوية التي تحتوي على أكبر عدد من ذرات الكربون وتكون المجموعات الأخرى مستبدلة على ذرة النيتروجين .



2 - تصنيف يعتمد على نوع المجموعة العضوية وينقسم إلى :-

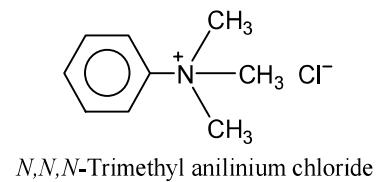
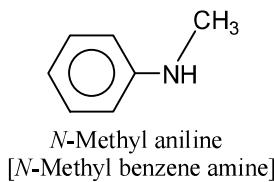
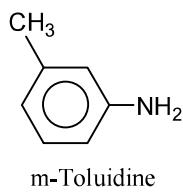
أمينات أليفاتية : تكون المجموعة أو المجموعات العضوية عبارة عن مجموعة ألكيل .

أمينات أروماتية : هي الأمينات التي تحتوي على مجموعة أريل واحدة على الأقل .



ملاحظة

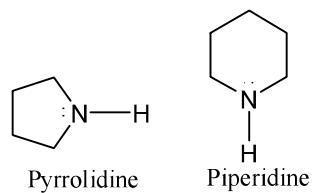
عند تسمية الأمينات الأروماتية تسمى كمشتقات لأبسط أمين أروماتي وهو *Aniline*



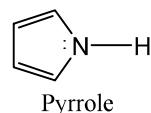
3 - الأمينات الحلقة غير المتجانسة Heterocyclic amines : هي أمينات حلقة تتضمن ذرة نيتروجين واحدة أو أكثر في حلقاتها وتسمى بأسماء شائعة .

أ- بعض الأمينات الحلقة التي تحتوي على ذرة نيتروجين واحدة :

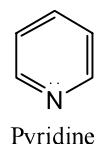
تسلك نفس السلوك الكيميائي للأمينات الأليفاتية وذلك لأنها ذات حلقات مشبعة ، ويوجد **Pyrrolidine** في الحمض الأميني **Pyrrole** وفي بعض القلوبيات .



يوجد في الكلورفيل الموجود في النباتات الخضراء وفي البيهقين الموجود في خلايا الدم الحمراء .



يوجد **Pyridine** في كثير من المنتجات الطبيعية الهامة مثل فيتامين **B** وكوإنزيم **NAD⁺**



أمينات أروماتية تحتوي على ذرة نيتروجين واحدة وحلقتين أروماتيتين ويوجد **Indole** في الحمض الأميني تربوفان وبعض المركبات الطبيعية .



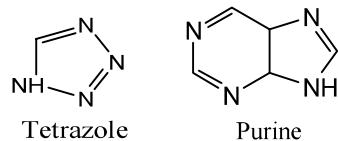
بـ- بعض الأمينات التي تحتوي على ذرتين نيتروجين :

توجد حلقة **Imidazole** في الحمض الأميني هي ستيدين وتوجد حلقة **B Pyrimidine** في فيتامين



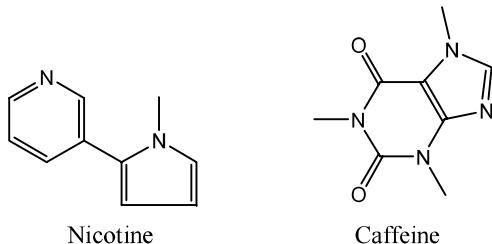
تـ- بعض الأمينات التي تحتوي على أكثر من ذرتين نيتروجين :

تكون حلقات **Purine** ، **Pyrimidine** الإطار الرئيسي للقواعد الموجودة في الأحماض النووية .

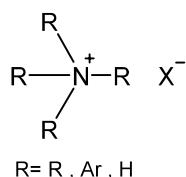


ملاحظة

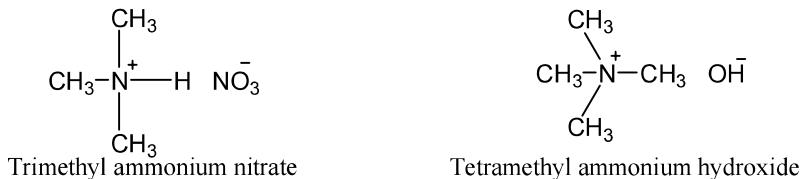
■ تتوارد الأمينات الحلقيّة على شكل وحدات أساسية في أشباه القلوبيات *Alkaloids* وهي مركبات معقدة التركيب مثل : *Nicotine* , *Caffeine* التي تتوارد عادة في بعض النباتات ويعتقد بأنها جزء من نظام الحماية ضد الحشرات .



أملال الأمونيوم الرباعية Quaternary ammonium salts : عندما ترتبط ذرة النيتروجين بأربع مجموعات فإنها لا تصنف كما سبق حيث تصبح ذرة النيتروجين تحمل شحنة موجبة وتكون ما يسمى بأملال الأمونيوم الرباعية .

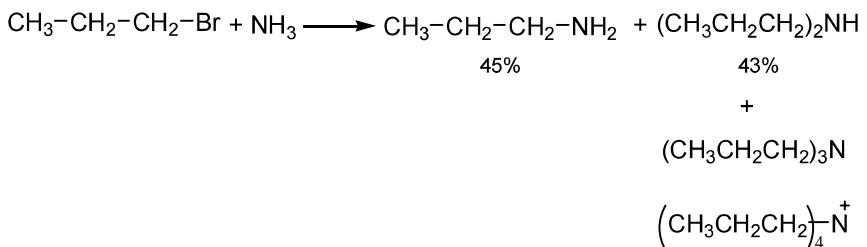


عند تسمية أملاح الأمونيوم الرباعية $R_4N^+X^-$ يتم تسمية المجموعات العضوية متبوعة بكلمة **ammonium** ثم يسمى الأنيون السالب . **أمثلة**

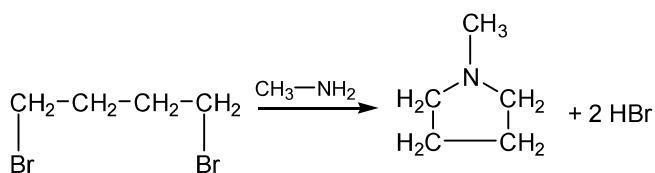


تحضير الأمينات

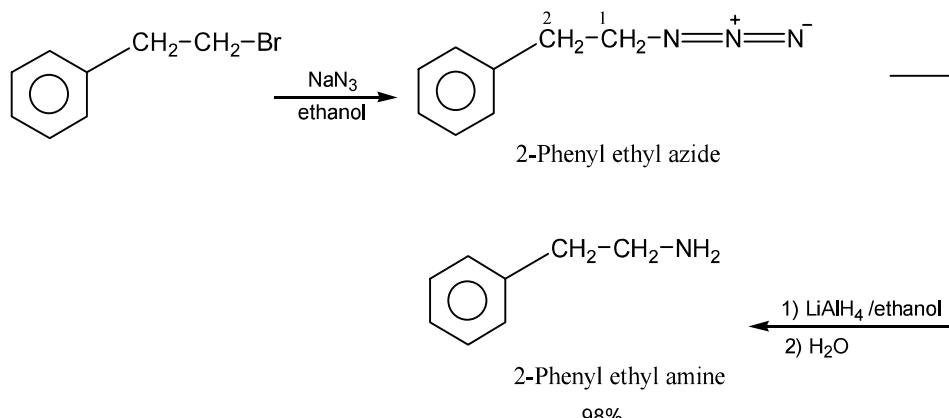
1 - تفاعل هاليد الألكيل مع الأمونيا : عند تفاعل هاليد الألكيل مع الأمونيا ومعالجة الأملاح الناتجة بقاعدة تنتج أمينات ، ولكنها طريقة غير مجدية بسبب الألكلة المتعددة ويمكن استخدام وفرة من الأمونيا للحد من الألكلة المتعددة .



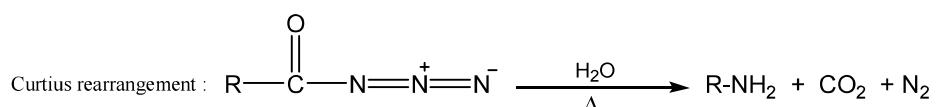
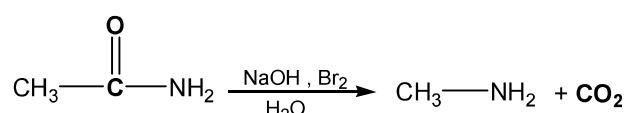
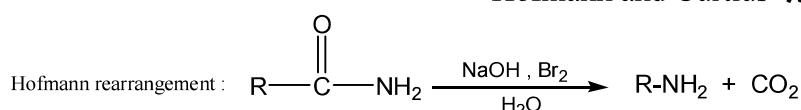
عند تفاعل dihaloalkane مع أمين أولي تنتج مركبات حلقية وخاصة التي تنتج عنها حلقات خماسية أو سداسية .



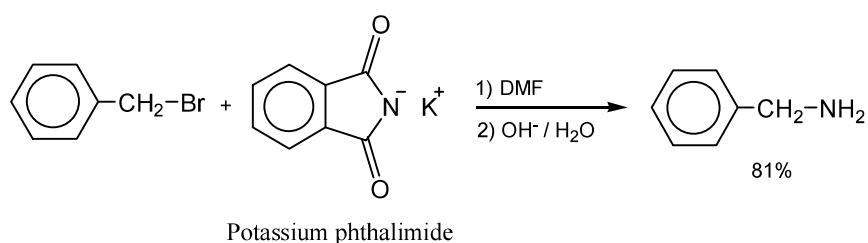
2 - التصنيع بالأزيد Azide synthesis : يستخدم azide ion N_3^- مع هاليد أولي أو ثانوي ثم يهدرج الناتج ، ويجب الحذر الشديد عند التعامل مع الكيل أزيد لأنها مادة شديدة الانفجار .



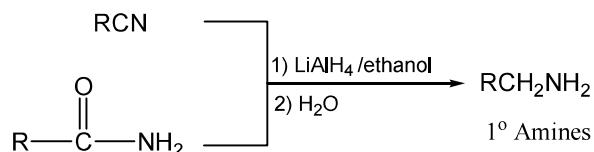
Hofmann and Curtius 3 - إعادة ترتيب



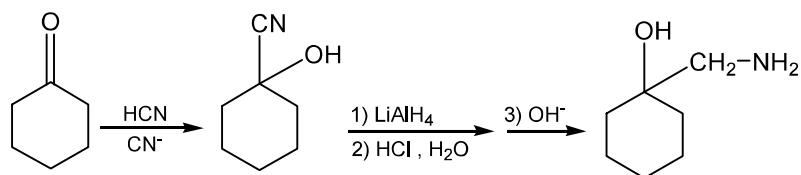
4 - الأكلة باستخدام الفثاليميد Phthalimide alkylation : تعرف هذه الطريقة لتحضير الأمينات باسم Gabriel amine synthesis وتستخدم لتحضير الأمينات الأولية .



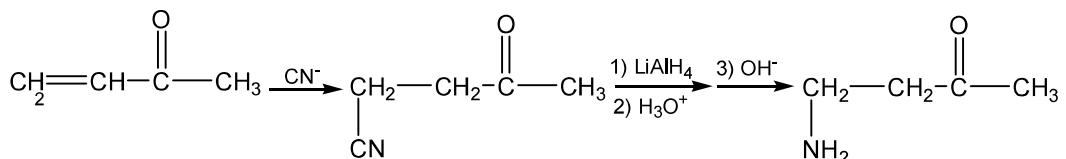
5 - اختزال النيتريلات والأميدات Reduction of Nitriles and Amides



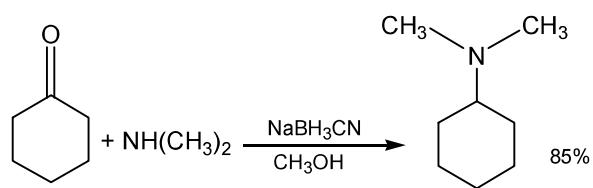
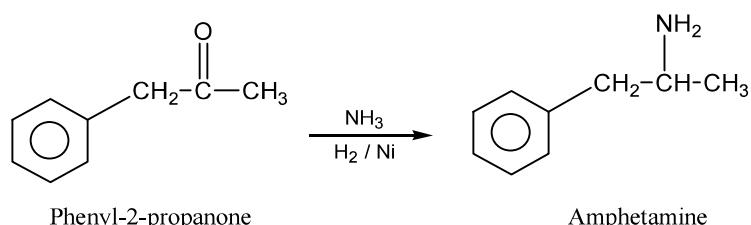
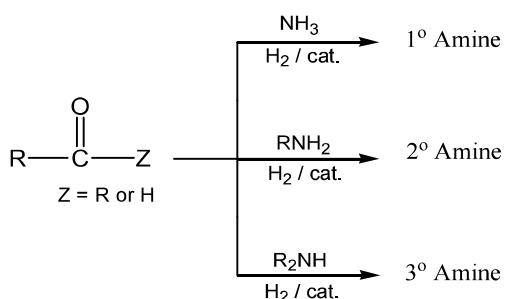
تستخدم النيتريلات لإضافة ذرة كربون واحدة حيث يمكن أن تنتج أمينات أولية مع LAH أو باتحادها مع الهيدروجين في وجود حفاز معدني .



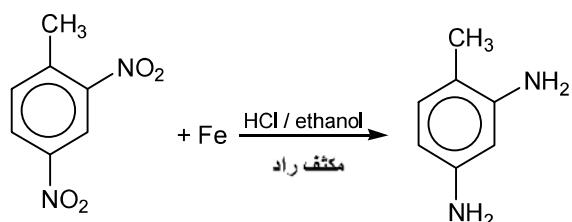
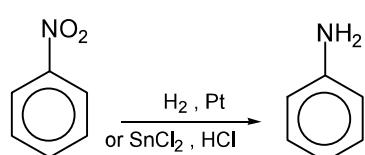
إضافة Michaeli : وهي عبارة عن إضافة السيانو إلى مركبات الكربونيل غير المشبعة من نوع α , β فتنتج cyanohydrins الذي يمكن أن تخزل فيه مجموعة النيتريل باستخدام LAH فت تكون الأمينات التالية كما يلي :- β -Hydroxy , α -Hydroxy amine



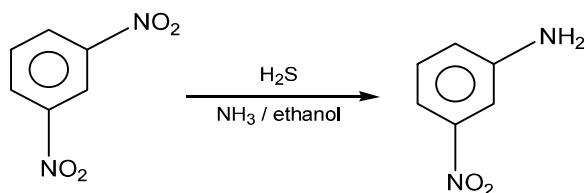
6 - من الألدهيدات والكيتونات : يتم ذلك عن طريق إضافة الأمونيا لمجموعة الكربونيل فتنتج مركبات تسمى Imines ثم يدرج هذا الناتج فنحصل على الأمينات حيث يعرف هذا التفاعل بالأمينة الاختزالية Reductive amination كما يلي :-



7 - اختزال مركبات النيترو Reduction of Nitro compounds



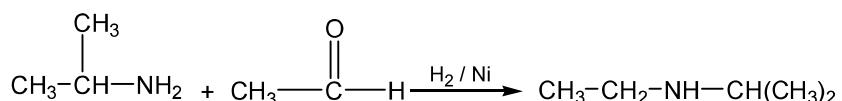
ويمكن التحكم في اختراع مجموعة نيترو واحدة فقط وذلك باستخدام كمية محددة من كبريتيد الهيدروجين في محلول الأمونيا المائي أو الكحولي .



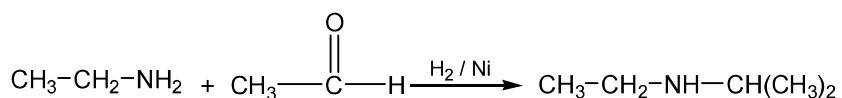
1-7 وضع كيف يمكن الحصول على الأمينات التالية من الألدهيد مناسب مرة ومن كيتون مرة أخرى ؟

a) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--NH--CH(CH}_3)_2$, b) *N*-Methyl cyclopentyl amine

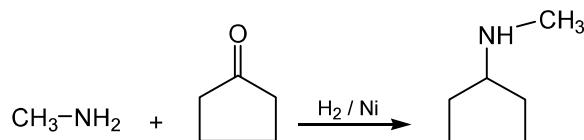
a) From aldehyde :



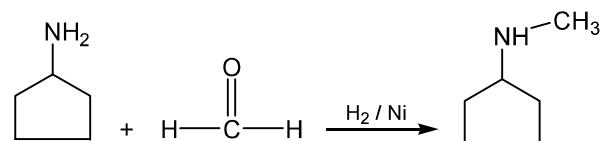
From ketone :



b) From ketone



From aldehyde



7-2 ما هي المركبات التي يمكن أن تستخدم لتحضير الأمينات التالية عن طريق إعادة ترتيب هوفمان وكيرتس؟

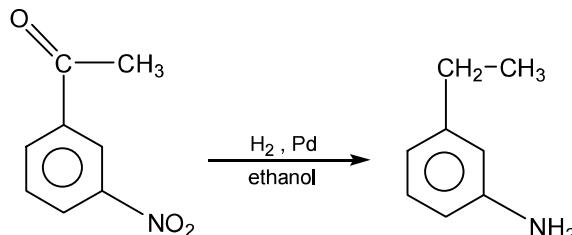


- a) 4,4-Dimethyl pentanamide or 4,4-Dimethyl pentanoyl azide
 b) p-Methyl benzamide or p-Methyl benzoyl azide

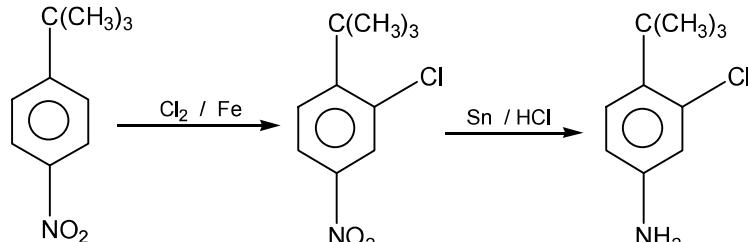
3-7 كيف تجري التحويلات الآتية؟

- 1) m-Nitro acetophenone m-Ethyl aniline
- 2) p-Nitro-tert-butyl benzene 3-Chloro-4-tert-butyl aniline
- 3) Benzyl chloride \rightarrow (2-Phenyl ethyl) amine

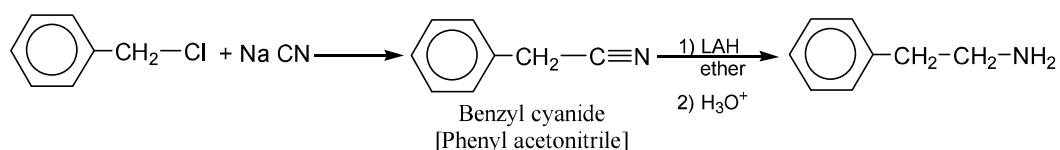
1)



2)



3)



الخواص الفيزيائية Physical properties

1 - درجة الغليان : للأمينات درجات غليان أعلى من درجات غليان الألكانات والإثيرات المقابلة لها في الوزن الجزيئي وذلك بسبب مقدرة الأمينات الأولية والثانوية على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها بالإضافة إلى قطبية جزيئاتها .

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CH}_3$
boiling point : 77.8°C	56.3°C	37.5°C	27.8°C
dipole moment : 1.4 D	1.2-1.3 D	0.6 D	0 D

————— تناقص الرابط الهيدروجيني والقطبية ————— →

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
boiling point : 56.3°C	37.5°C	36°C
dipole moment : 1.2-1.3 D	1.18 D	0 D

وللأمينات درجات غليان أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي وذلك بسبب مقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية أقوى من التي تكونها الأمينات لأن الكحولات أكثر حموضة من الأمينات .

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
boiling point : 117.3°C	77.8°C
dipole moment : 1.63 D	1.40 D

2 - الذوبانية : تذوب الأمينات منخفضة الوزن الجزيئي بسهولة في الماء وتقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي .

الخواص الكيميائية Chemical properties

أولاً / القاعدة Basicity

إن زوج الإلكترونات غير الرابط على ذرة النيتروجين هو المتحكم في معظم الخواص الكيميائية للأمينات لأنها يعمل كقاعدة ونيوكلوفيل ، وتعتبر قاعدة الأمينات أعلى بكثير من قاعدة الكحولات والإثرات والماء ويستخدم ثابت تأين القاعدة كمقاييس للقاعدية basicity constant K_b فعند ذوبان الأمين في الماء يحدث الانزلاق التالي :-

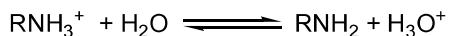


$$K_b = \frac{[\text{R-NH}_3^+] [\text{OH}^-]}{[\text{R-NH}_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

كلما زادت قيمة K_b (فلت قيمة pK_b) زادت قابلية الارتباط بالبروتون وبالتالي تزيد القاعدية .

في حالة عدم معرفة قيم K_b أو pK_b يمكن استنتاجها من حمضية ammonium ion RNH_3^+ كما يلي :-



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

$$K_a \cdot K_b = \left[\frac{[\text{R-NH}_2] [\text{H}_3\text{O}^+]}{\cancel{[\text{R-NH}_3^+]}} \right] \left[\frac{\cancel{[\text{R-NH}_3^+]}}{\cancel{[\text{R-NH}_2]}} [\text{OH}^-] \right]$$

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

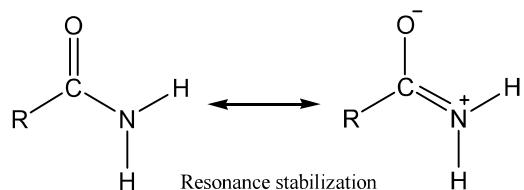
$$pK_a + pK_b = 14 \quad , \quad \left\{ \begin{array}{l} K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad , \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} \end{array} \right\}$$

من المعادلات السابقة نستنتج أن :

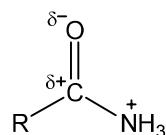
- i. عندما تكون قيمة K_a كبيرة تكون حمضية أيون الأمونيوم عالية .
- ii. عندما تكون قيمة K_a صغيرة (pK_a كبيرة) تكون القاعدية عالية .

تختلف قاعدية الأمينات باختلاف المجموعات المرتبطة بذرة النيتروجين فنجد أن الأمينات الأليفاتية أكثر قاعدية من الأمونيا والأمينات الأروماتية أقل قاعدية من الأمونيا والسبب في ذلك هو أن مجموعة الألกيل الدافعة للإلكترونات تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة النيتروجين فتزيد من قدرتها على الارتباط بالبروتون .

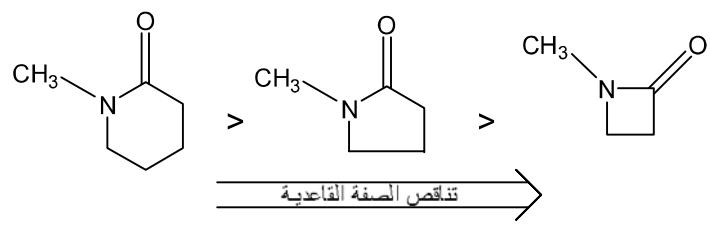
عند مقارنة قاعدية الأمينات مع قاعدية الأميدات نجد أن للأمينات قاعدية أعلى من قاعدية الأميدات وذلك بسبب توزيع الشحنة السالبة الناتج عن الرنين في جزئي الأميد .



وعند ارتباط الأميد بالبروتون لا يصبح لجزئي استقرار رنيني وبالتالي يكون أقل استقراراً بسبب عدم توزيع الشحنة الموجبة .



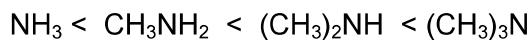
في اللاكتامات كلما صغر حجم الحلقة كلما قلت القاعدية وذلك بسبب تأثير يعرف بتأثير الإجهاد الداخلي ويكتب مختصراً Internal strain I-strain حيث يؤدي صغر حجم الحلقة إلى نقص الزوايا الداخلية الذي يسبب تناقض صفة S للذرات المكونة للحلقة وبالتالي تقل كهروسائليتها .



أما بالنسبة لذرة كربون مجموعة الكربونيل فهي تحتوي على صفة S أعلى (S^{24}) وبالتالي تكون أقل كهروسالبية ولهذا فإن مجموعة الكربونيل في المركبات الحلقة الصغيرة تكون أقل قاعدية .

١ - قاعدية الأمينات الأليفاتية :-

أ-. تكون قاعدية Methyl amines في الطور الغازي متزايدة بانظام كما يلي :-

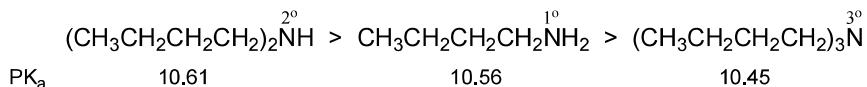
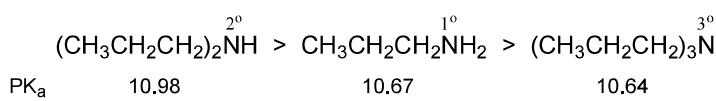
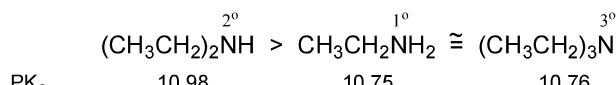
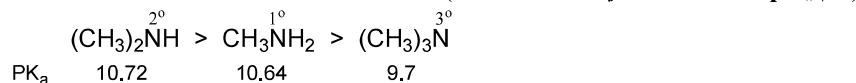


ب-. تختلف قاعدية الأمينات في المحاليل المائية عن الطور الغازي حيث نجد أن للأمينات الثانوية قاعدية أعلى من الأمينات الأولية والتي بدورها تكون أعلى من قاعدية الأمونيا وذلك لأنها تعتمد على الكثافة الإلكترونية على ذرة النيتروجين .

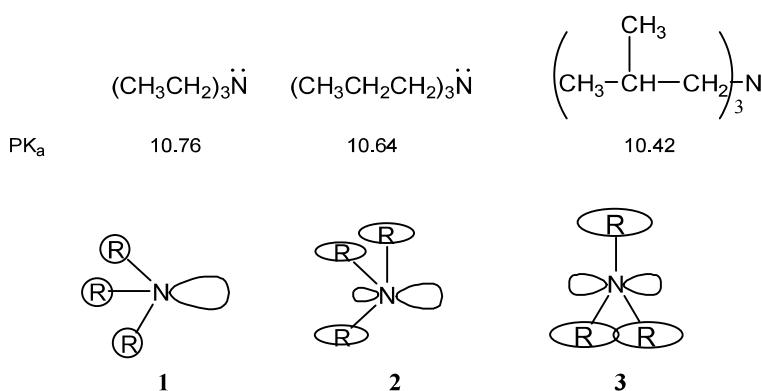
ت-. في المحاليل المائية تكون قاعدية ثلاثي الأكيل أمين أضعف أو مساوية للأمين الأولي وذلك لأنها لا تعتمد على الكثافة الإلكترونية على ذرة النيتروجين بل تعتمد على تأثير المحلول حيث تمثل المجموعات البديلة لاحتلال أحجام أكبر بسبب دورانها العشوائي فتؤثر الإعاقبة المحسّنة التي تسببها على ثبات ناتج الإضافة بين الحمض والقاعدة وهذا التأثير يعرف بالإجهاد الأمامي Front

ويكتب مختصرا strain

(قيمة pK_a الموضحة أدناه هي للحمض المرافق)



ث-. نقل قاعدية الأمينات بزيادة حجممجموعات الألكيل وذلك بسبب تأثير الإجهاد الخلقي Back-strain و يكتب مختصرا B-strain فعندما تكون مجموعات الألكيل على ذرة النيتروجين كبيرة جداً في الحجم فإنها تعمل على اتساع زاوية الأمين مسبباً بذلك زيادة استعمال صفة فلك S في هذه الروابط وزيادة صفة فلك p لزوج الإلكترونات غير الرابط .



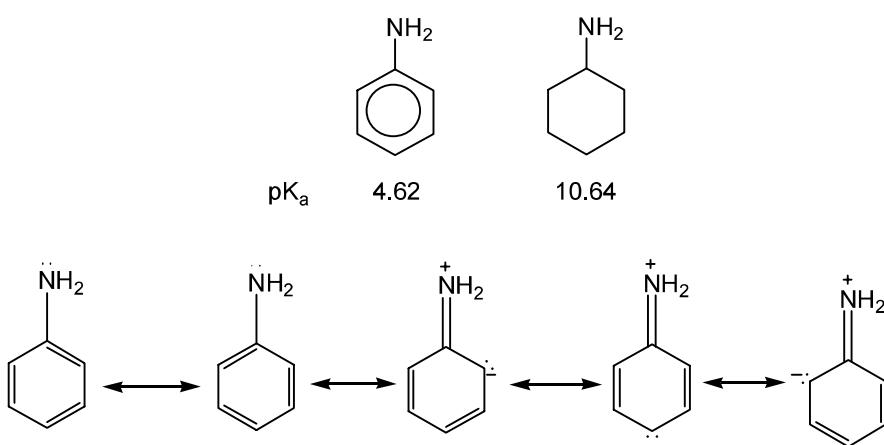
الإجهاد الخلفي في الأمينات ثلاثية الألكيل :-

.i. عندما تكون مجموعات الألكيل صغيرة الحجم لا يكون هناك إجهاد خلفي وتكون القاعدية عالية (شكل رقم 1)

.ii. (في الشكل رقم 2) مجموعات الألكيل متوسطة الحجم وإجهاد خلفي متوسط .

.iii. عندما تصل مجموعات الألكيل كبيرة الحجم إلى الحد الأعلى من الحجم يجعل ذرة النيتروجين تأخذ الوضع المستوي وتصبح ذات تهجين $p+sp^2$ وتسبب في ضعف القاعدية .

2 قاعدة الأمينات الأروماتية : إن قاعدة الأمينات الأروماتية أقل بكثير من قاعدة الأمينات الأليفاتية حيث يتضح ذلك من خلال مقارنة cyclohexyl amine مع aniline في جزئها إلى عدم تمركز زوج الإلكترونات على ذرة النيتروجين فقل قدرة ارتباطه بالبروتون فقل القاعدة .

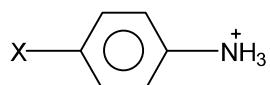


تزداد قاعدية Aniline بوجود المجموعات الدافعة للإلكترونات وتقل بوجود المجموعات الساحبة للإلكترونات .
أمثلة

pK _a	2.62	3.32	3.81	4.62	4.85

قيمة pK_a للحمض المرافق

الجدول التالي يوضح بعض قيم pK_a لأيونات Anilinium



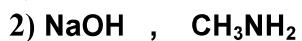
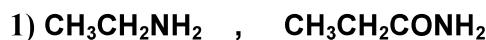
X	-NH ₂	-OCH ₃	-CH ₃	-H	-Cl	-Br	-CN	-NO ₂
pK _a	6.15	5.34	5.07	4.62	3.81	3.86	1.74	1.0

3 - قاعدة الأمينات الحلقة غير المتجانسة

تزداد كهروسالبية ذرة النيتروجين بزيادة صفة فلک S في التهجين وكلما زادت كهروسالبية ذرة النيتروجين كلما قلت فاعليتها وذلك بسبب المشاركة بزوج الإلكترونات غير الرابط وبالتالي تقل القاعدة .

pK _a	11.30	5.25	, pK _a 11.27 ≈ Zero

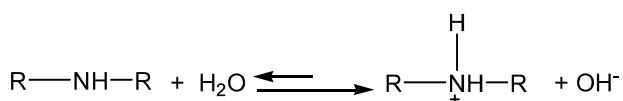
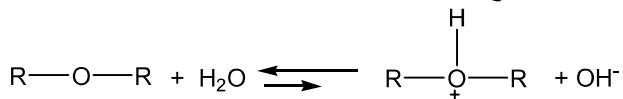
7- أي مركب في الأزواج التالية له قاعدة أعلى ؟



1) CH₃CH₂NH₂ , 2) NaOH , 3) CH₃NHCH₃

5-7 كيف تفسر أن للأمينات قاعدية أعلى من الإيثرات رغم أن الكهروسالبية للأكسجين أعلى من النيتروجين ؟

يفسر ذلك على أساس الكاتيون الناتج حيث تحمل ذرة النيتروجين الشحنة الموجبة أكثر من ذرة الأكسجين .



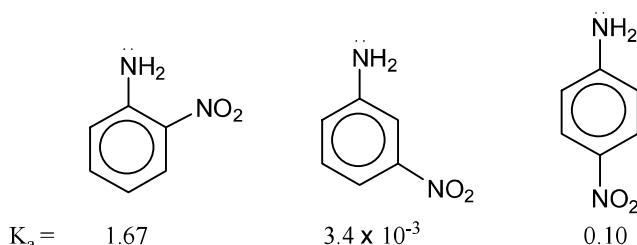
6-7 إذا كانت قيمة pK_b لـ **Benzyl ammonium** هي 9.33 فكم تكون قيمة pK_b للمركب **Benzyl amine** ؟

$$pK_a + pK_b = 14 \quad pK_b = 14 - pK_a = 14 - 9.33 = 4.67$$

7-7 أي من الجزيئين التاليين أعلى قاعدية ولماذا NF_3 ، NH_3 ؟

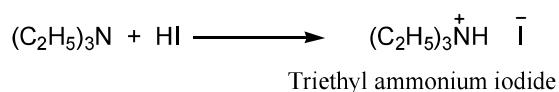
NH_3 هو الجزيء الأعلى قاعدية لأن ذرة النيتروجين تحمل شحنة سالبة جزئياً ، أما ذرة النيتروجين في NF_3 على العكس من ذلك بسبب الكهروسالبية العالية لذرة الفلور .

8-7 كيف تفسر قاعدية متشكلات **Nitroaniline** من خلال قيمة K_a التالية ؟

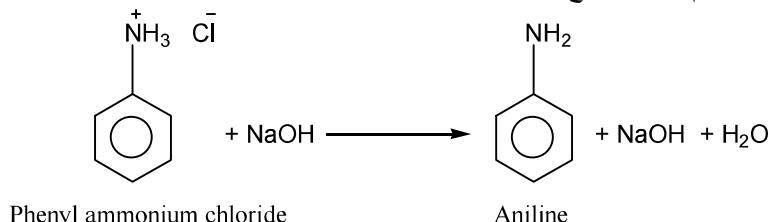


متشكل ميتا > متشكل بارا > متشكل أورثو وذلك لعدم تأثير مجموعة النيترو في موقع ميتا على الأزواج الإلكترونية بسبب عدم وجود شحنة سالبة في الموقع ميتا (انظر الرنين ص²⁸⁸)

تفاعل تكوين الأملاح Salt formation : تفاعل الأمينات مع الأحماض وتكون أملاح الأمونيوم الرباعية.



تفاعل أملاح الأمونيوم الرباعية مع القواعد فتحرر الأمينات من أملاحها لأنها أقل قاعدية.

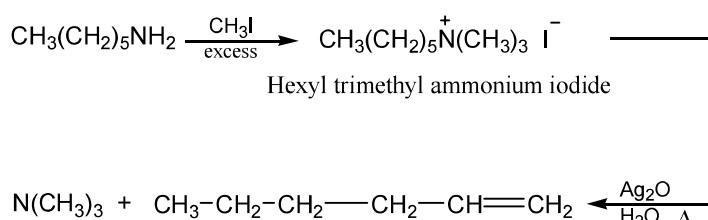


ملاحظة

- جميع الأمينات التي لا تذوب في الماء تذوب في المحاليل المائية لـ H_2SO_4 , HI , HBr , HCl لأنها تكون أملاح أمونيوم تذوب في الماء.

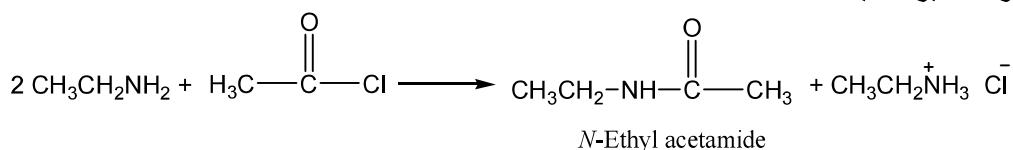
- الأميدات التي لا تذوب في الماء لا تذوب في المحاليل المائية لهذه الأحماض لأنها قواعد ضعيفة مقارنة بالأمينات.

- عند معالجة ملح الأمونيوم الرباعي بأكسيد الفضة المائي Ag_2O مع التسخين يتكون أمين ثالثي وألكين كما يلي :-

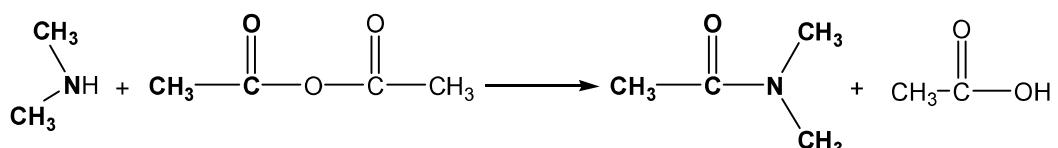


يكون ناتج الحذف الرئيسي في هذا التفاعل هو الألكين الأقل استبدالاً لأن الحذف من على الأهداف المشحونة يتبع قاعدة هوفمان (ص ٩٧).

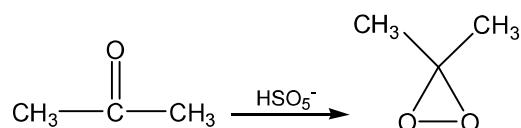
التفاعل مع كلوريدات الأحماض : يتم فيه إحلال مجموعة Acyl محل هيدروجين الأمين (أسيلة الأمين) وهو تحضير للأميدات .



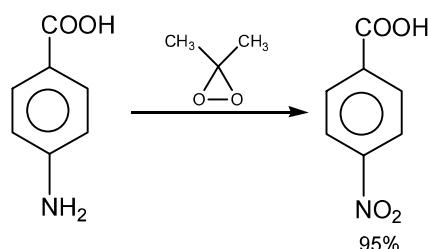
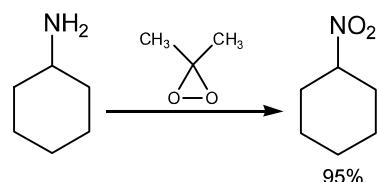
التفاعل مع الأتهيدrid : هو تفاعل لتحضير كل من الأميدات والأحماض الكربوكسيلية .



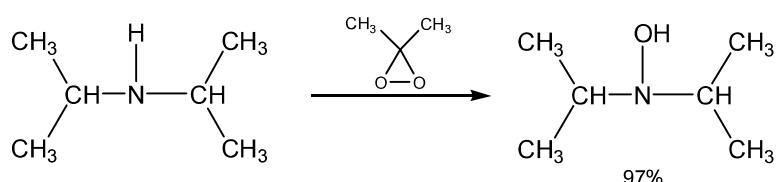
تفاعل الأكسدة : يستخدم المركب dimethyl dioxirane في أكسدة الأمينات والذي يحضر عن طريق أكسدة الأسيتون كما يلي :-



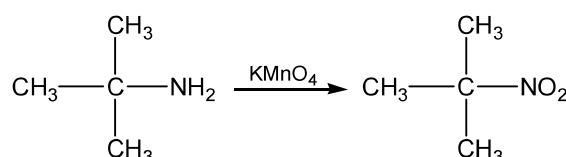
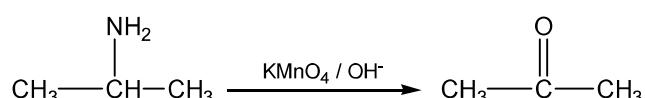
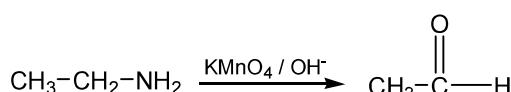
حيث يتفاعل مع الأمينات الأولية والأروماتية ويحولها إلى مجموعة نيترو .



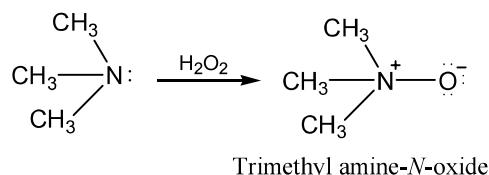
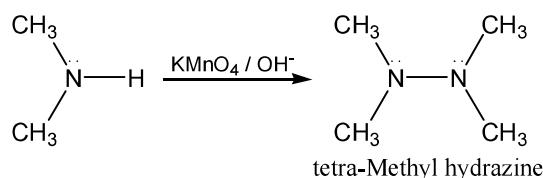
ويتفاعل مع الأمينات الثانوية ويتحولها إلى مجموعة hydroxyl amine كما يلي :-



عند أكسدة الأمينات باستخدام برمجفات البوتاسيوم فأن الأمينات الأولية تتأكسد إلى الألدهيدات أو كيتونات أو تتأكسد مجموعة الأمين إلى مجموعة نيترو وذلك على حسب المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الأمين والتفاعلات التالية توضح ذلك :-

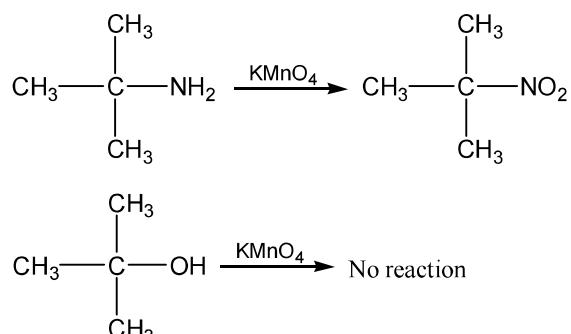


كما تتأكسد الأمينات الثانوية إلى tert-alkyl hydrazine بينما تفاعل الأمينات الثالثية ببطء ويمكن تحويلها إلى amine oxides باستخدام H_2O_2 كما يتضح من المعادلات الآتية :-

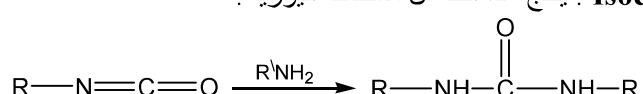


7-9 كيف تميز بين المركبين التاليين بتفاعل كيميائي ؟

tert-Butyl alcohol , **tert-Butyl amine**

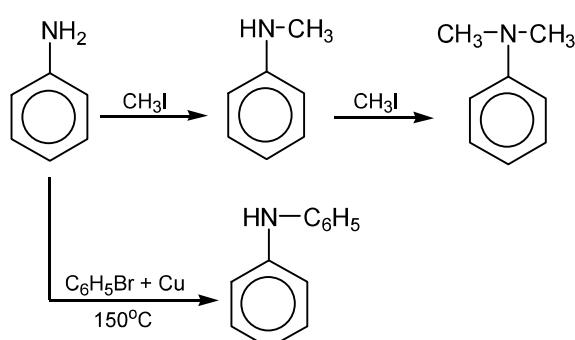


التفاعل مع **Isocyanate** : ينتج هذا التفاعل مشتقات اليوريا .

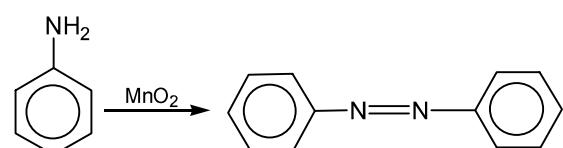


تفاعلات الأنيلين

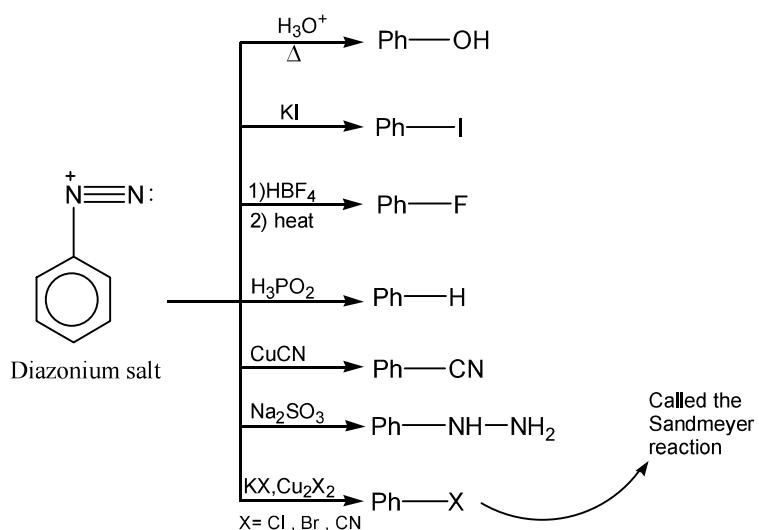
يتفاعل الأنيلين مع **هاليد الألكيل** وينتج أمينات ثانوية وثالثية كما يلي :-



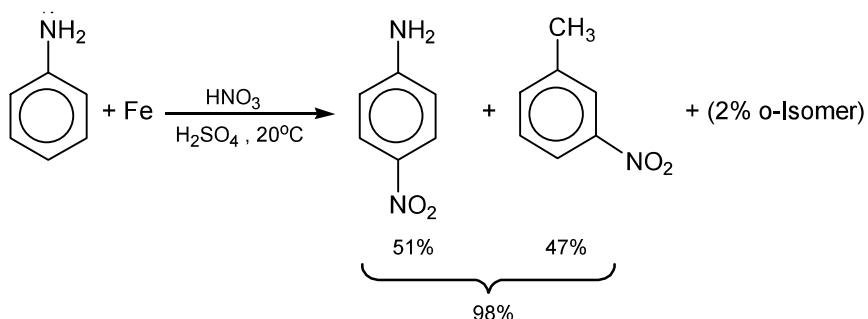
يتفاعل الأنيلين مع **ثاني أكسيد المنجنيز** MnO_2 ويتحول إلى **Azobenzene** كما يلي :-



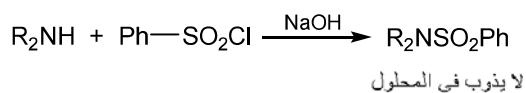
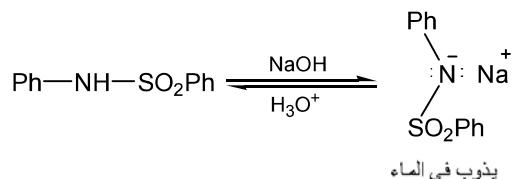
كما يتفاعل مع الأنهيدريدات وينتج أميدات التي يمكن تحويلها إلى أمينات عن طريق إماهتها في وسط قاعدي ومن التفاعلات الهامة للأنيلين هو تفاعل تكوين الديازونيوم Diazotization الذي يمكن أن تحول إلى عديد من المشتقات الأروماتية كما يلي :-



نيترة الأنيلين (تفاعل إحلال إلكتروفيلي) : عند استخدام حمض لويس قوي ومركز لنيترة الأنيلين فإن مجموعة الأمين يحدث لها عملية برتنة وبذلك يفقد النيتروجين زوج الإلكترونات غير الرابط ويكون ملح الأمونيوم (-NH_3^+) فيصبح التوجيه (ص¹³⁸) كما يلي :-

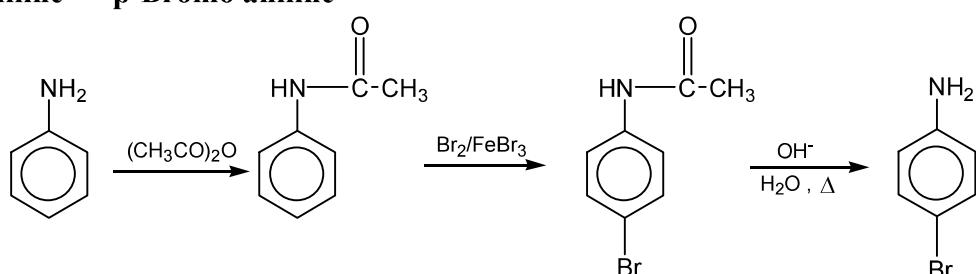


اختبار هينزبرغ Hinsberg's test : هو عبارة عن اختبار يستخدم للتمييز بين أنواع الأمينات حيث تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع (-SO₂Cl) sulfonyl chloride ويكون sulfonamides مستبدلة على النيتروجين وعند معالجتها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم يذوب الأميد الأولي مكوناً ملح صوديوم أما الأميد الثاني فلا يذوب ويكون راسب في المحلول، بينما لا تتفاعل الأمينات الثالثية لعدم وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة النيتروجين .

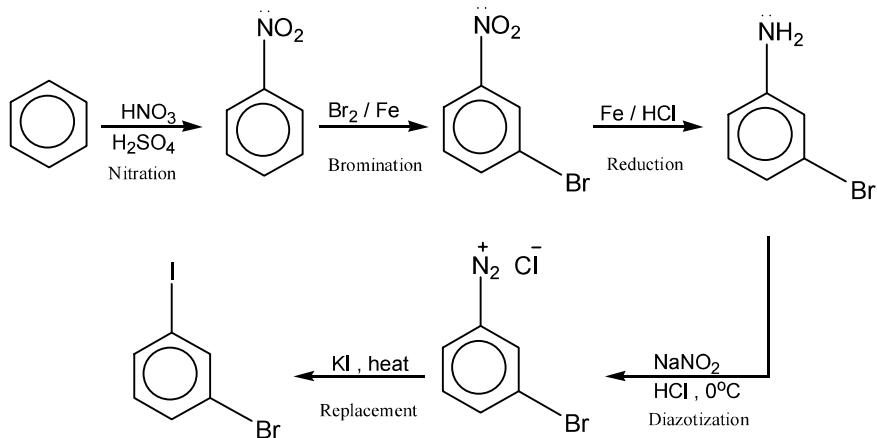


10-7 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

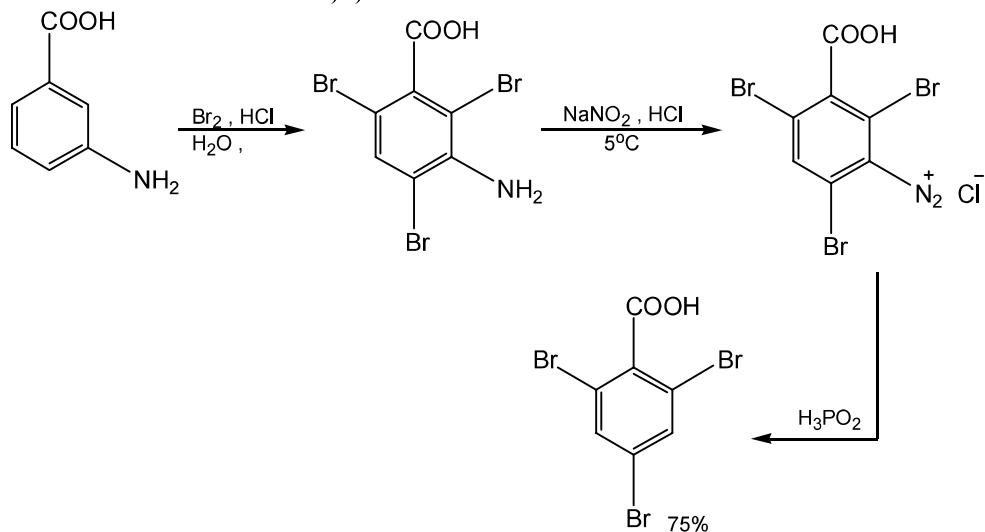
Aniline \rightarrow p-Bromo aniline



Benzene \rightarrow m-Bromo iodo benzene



m-Aminobenzoic acid \rightarrow 2,4,6-Tribromo benzoic acid

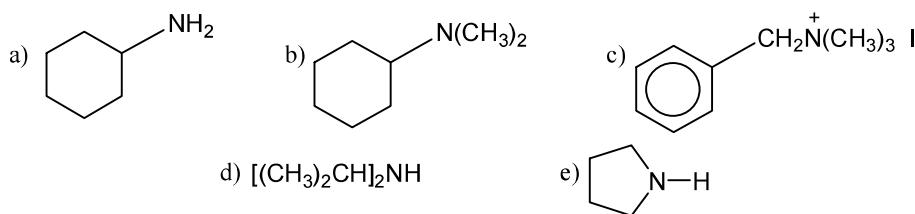


أسئلة

11-7 ما هو التركيب البنائي للمركبات الآتية؟

- a) Triethyl amine , b) Triallyl amine , c) N-Methyl aniline
- d) N-Ethyl pyrrol , e) N-Isopropyl-N-methyl cyclohexyl amine
- f) 4,4-Dimethyl cyclohexanamine
- g) 1,5-Pantanedi amine
- h) N-Ethyl-N¹-methyl-1,3-propanediamine

12-7 صنف مركبات النيتروجين التالية؟

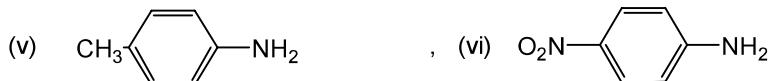


13-7 أي مركب في الأزواج التالية أعلى قاعدية؟

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$
- b) NaOH , CH_3NH_2
- c) CH_3NHCH_3 , CH_3OCH_3

14-7 رتب المركبات التالية على حسب الزيادة في القاعدة؟

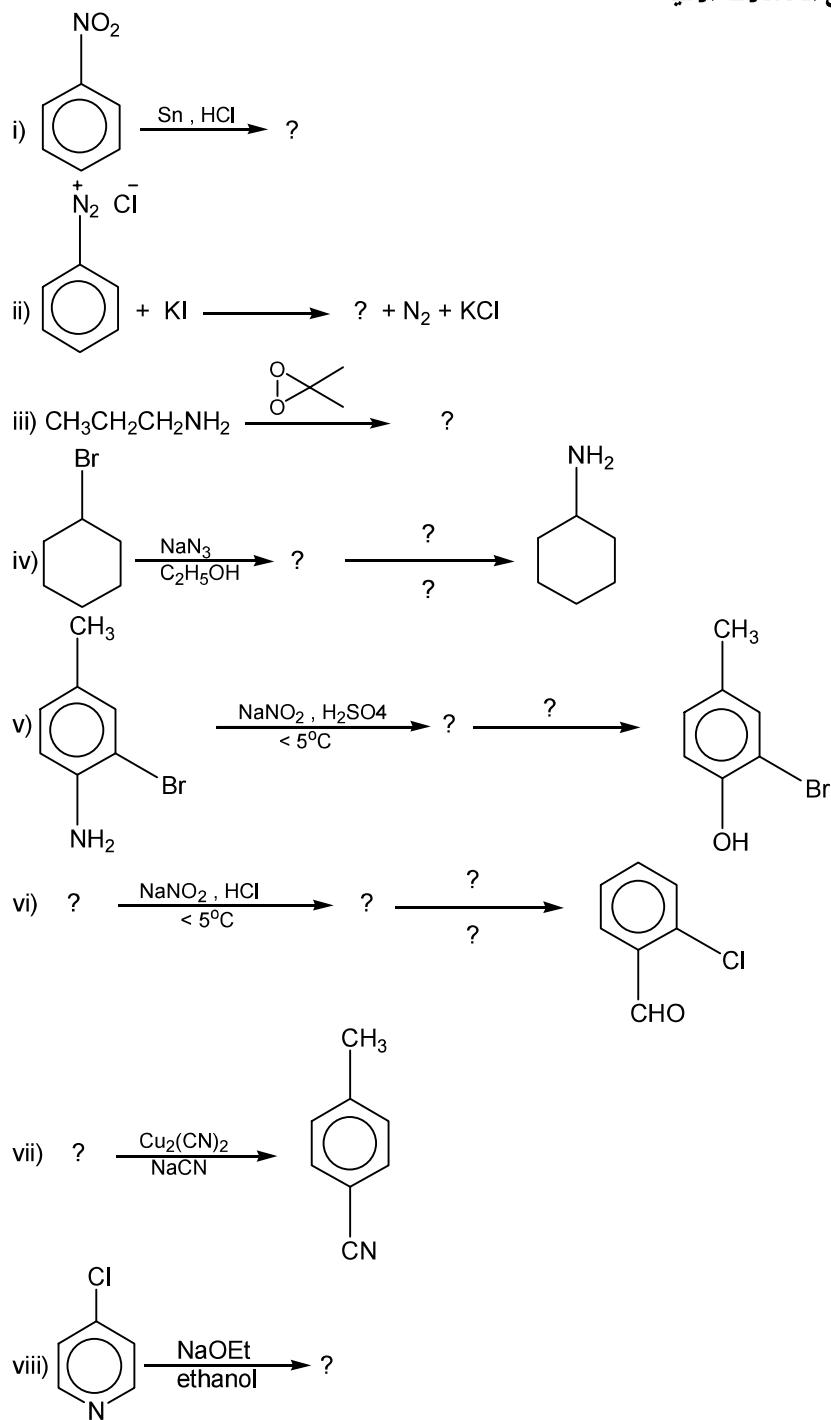
- (i) NH_3 , (ii) $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$, (iii) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, (iv) CH_3CONH_2



15-7 كيف تجري التحويلات التالية؟

- i) m-Nitro aniline \rightarrow m-Nitrophenol
- ii) Nitrobenzene \rightarrow Benzene
- iii) m-Aminobenzoic acid \rightarrow 2,4,6-Tribromo benzoic acid
- iv) 2-Methoxy aniline \rightarrow 1-Bromo-2-methoxy benzene
- v) p-Methyl aniline \rightarrow Chloro toluene

7-16 أكمل النواص في المعادلات الآتية ؟



المراجع References

الكيمياء العضوية الحديثة . د عادل جرار ، الطبعة الأولى (2002) / دار أؤيا للطباعة والنشر والتوزيع - طرابلس - الجماهيرية العظمى .

الكيمياء العامة . فريديريك لونجو . مترجم . منشورات الأردن . (1981) / مجمع اللغة العربي الأردني .

Organic Chemistry / G. Patrick . (Second edition) , 2004 , BIOS Scientific , UK .

Organic Chemistry / G. Marc Loudon . (Fourth edition) , 2002 , Oxford University Press , Inc . USA

Stereochemistry / David G. Morris , 2001, Royal Society of Chemistry , UK .

Organic Chemistry / Philip S. Bailey , Christina A. Bailey . (Sixth edition) , 2000, Prentice-Hall , Inc . New Jersey .

Organic Chemistry / Graham Solomons , Craig Fryhle . (Seventh edition) , 2000, John Wiley & Sons .

Organic Chemistry / Thomas N. Sorrell , 1999, University Science Books .

Foundations of Organic Chemistry / Michael Hornby , Josephine Peach , 1997, Oxford University Press , Inc . New York .

Textbook of Practical Organic Chemistry / Vogel's. (Fifth edition) , 1996, Longman , Edinburgh Gate , UK .

Organic Chemistry / John McMurry . (Fourth edition) , 1996, T I P , Inc .USA

Organic Chemistry / Morrison , Boyd . (Fifth edition) , 1987, Allyn and Bacon , Inc .

Introduction to Organic Chemistry / Douglas Applequist , Charles Depuy , Kenneth L. Rinehart , (Third edition) , 1982 , John Wiley & Sons , Inc .

Organic Chemistry " A Short Course " / Harold Hart , Robert D. Schuetz .
(Fifth edition) , 1978 , Houghton Mifflin Company . USA .

Organic Chemistry / Douglas C. Neckers , Michael P. Doyle , 1977 , John Wiley & Sons , Inc . USA .

Solution Manual /Douglas C. Neckers , Michael P. Doyle , Erich C, 1977 , John Wiley & Sons , Inc .

Fundamental Principal Lecturer in Organic Chemistry / I. Finar, Sixth edition ,1976, Longman , London .

Organic Chemistry / G. A. Taylor , 1975, Longman Group Limited , London .

Essential of Organic and Biochemistry / Donald J. Burton , Joseph I. Routh . 1974, W. B. Saunders Company . Toronto , Canada .

Inorganic Chemistry , Principles of Structure and Reactivity / James HuHeey , Ellen A. Keiter , Richard L. Keiter . (Fourth edition) , 1993, Harper Collins .

General Chemistry / James E. Brady . (Fifth edition) , 1990, John Wiley & Sons , Inc . Canada .

Chemical Principles / William L. Masterton , Emil J. Slowinski , Conrad L. Staitski . (fifth edition) , 1981, Holt-Saunders Japan , LTD .

General Chemistry / Luder , Zuffanti , Shepard , Vernon . (Third edition) , 1966, W. B. Saunders Company . London W. C. I

Biochemical Calculations / Irwin H. Segel . (Second Edition) , 1975