

الباب الثاني عشر الأمينات

obeikandi.com

الباب الثاني عشر

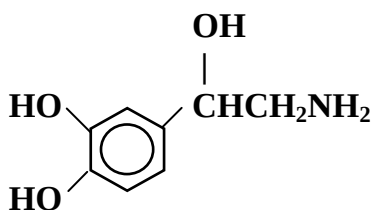
الأمينات

إن أكثر ثلاثة عناصر شائعة في الأنظمة الحية هي الكربون ، الهيدروجين والأكسجين ، أما العنصر الرابع الذي يلي هذه العناصر في أهميته فهو النتروجين . حيث يدخل النتروجين في تركيب البروتينات والأحماض النووية وكذلك في العديد من المركبات التي توجد طبيعياً وفي كلا المصدرين الحيواني أو النباتي .

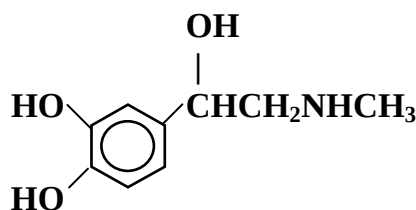
ولقد سبق لنا أن تعرفنا على بعض المركبات الحاوية على عنصر النتروجين ، فالأميدات والنتريلات وكذلك نواتج تفاعل المركبات الكربونيلية مع الأمونيا ومشتقاتها كلها تحتوي على النتروجين .

وسوف نتطرق هنا وبشيء من التفصيل إلى مركبات الأمينات والتي هي مركبات عضوية تحتوي على ذرة نتروجين ثلاثية التكافؤ مرتبطة بذرة أو أكثر من ذرات الكربون : RNH_2 ، R_2NH أو R_3N .

وتنتشر الأمينات وبصورة شائعة في النباتات والحيوانات وأن العديد من هذه الأمينات له فعالية فسيولوجية . كمثال فأن اثنين من المحفزات الطبيعية الجسمية ، والتي يكونها الجسم ، للنظام العصبي السمباثيتي هما نوربينفرين وإيبيفرين (نور أدرينالين ، أدرينالين) ، كليهما من مركبات بيتا - فينيل إيثيل أمين ، إيثيل أمين .



نوربينيفرين (نور ادرينالين)



ايبينيفرين (ادرينالين)

وهناك بعض الأمينات الأخرى التي لها تأثير فسيولوجي أيضاً مثل النيكوتين والمورفين وغيرها وسوف يتم التطرق إلى مثل هذه المركبات فيما بعد .

تصنيف وتسمية الأمينات :

تصنف الأمينات على أساس أولية وثانوية وثالثية ، وذلك تبعاً لعدد المجاميع (الكيلية أو اريلية) المتصلة لذرة النتروجين .



الكيل أمين
أولي

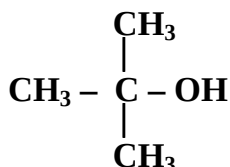


الكيل أريل أمين
ثانوي

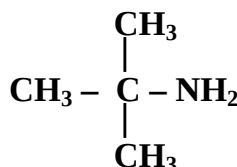


الكيل أمين
ثالثي

ونلاحظ أن التصنيف في الأمينات يختلف عن طريقة تصنيف الكحولات وهاليدات الالكيل . حيث تعتمد الطريقة في تصنيف المركبات الأخيرة على عدد المجاميع المتصلة بذرة الكربون الحاملة للهالوجين أو مجموعة الهيدروكسيل فمثلاً :



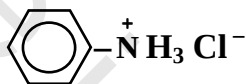
كحول ثالثي بيوتيل
كحول ثالثي



ثالثي بيوتيل أمين
أمين أولي

ويمكن لذرة نتروجين الأمين أن ترتبط بأربع ذرات أو مجاميع وفي مثل هذه الحالات يكون النتروجين جزء من الأيون الموجب . هذه المركبات الأيونية يمكن تصنيفها إلى مجموعتين :

أ- إذا كانت واحدة أو أكثر من المجاميع المتصلة للنتروجين هي ذرة هيدروجين فيسمى المركب بملح الأمين (Amine Salt) مثل :



كلوريد الاثيلينيوم

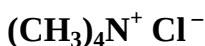
ملح لأمين أولي



كلوريد ثنائي ميثيل أمونيوم

ملح لأمين ثانوي

ب- أما إذا كانت جميع المجاميع الأربع المتصلة لذرة النتروجين هي الكيلية أو أريلية (لا يوجد هيدروجين متصل لذرة النتروجين) فالمركب يسمى بملح الأمونيوم الرباعي (Quaternary Ammonium Salt) مثل .

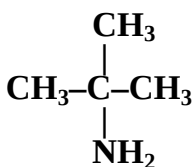


كلوريد رباعي ميثيل الأمونيوم

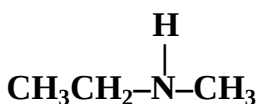


كلوريد اسيتيل كولين

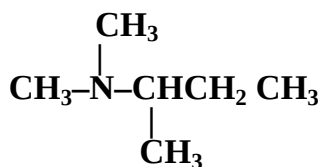
وتسمى الأمينات الأليفاتية البسيطة وذلك بتسمية المجموعة أو المجموعات المتصلة للنتروجين يعقبها كلمة أمين ، بينما تسمى الأمينات الأكثر تعقيداً ، هذه المركبات التي فيها تتصل بذرة النتروجين مجاميع الكيلية أو أريلية غير متشابهة (أكثر من نوع واحداً) ، وذلك باختيار أكبر مجموعة متصلة للنتروجين وعدّها الإطار الأساسي ، بعدها تسمى المجاميع الألكيلية الأخرى على أساس N - الكيل كما يلي :



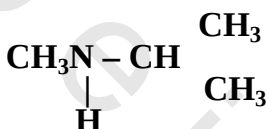
ثالثي بيوتيل أمين



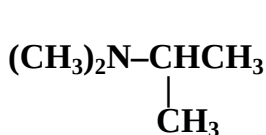
ميثيل إيثيل أمين



ثنائي ميثيل ثانوي بيوتيل أمين



ميثيل إيزوبروبيل أمين



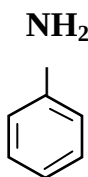
ثنائي ميثيل إيزوبروبيل أمين



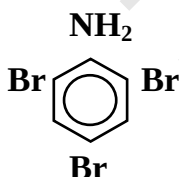
2- أمينو إيثانول

N,N- ثنائي ميثيل -2- بروبييل أمين
N- ميثيل -2- بروبييل أمين
- أمين

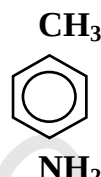
وتسمى الأمينات الاروماتية - تلك الأمينات التي يتصل النتروجين فيها مباشرة بحلقة اروماتية - على أنها مشتقات لأبسط الأمينات الأروماتية والذي يسمى أنيلين (Aniline) . ويسمى امينو تولوين بصورة خاصة تولويدين . مثال على تسمية الأمينات الأروماتية كما يلي :



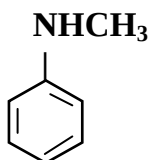
أنيلين



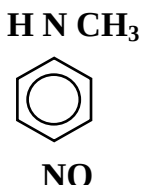
2 ، 4 ، 6- ثلاثي برومو أنيلين



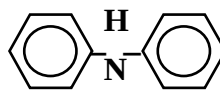
بارا - طولويدين



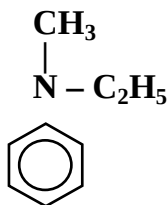
N- ميثيل أنيلين



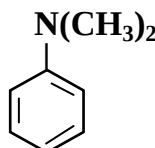
بارا - نتروزو - N- ميثيل أنيلين



ثنائي فينيل أمين

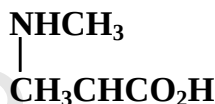


N-ميثيل -N-إيثيل - أنيلين



N,N-ثنائي ميثيل أنيلين

أما إذا وجدت مجموعة وظيفية لها تسمية تفضيلية على مجموعة الأمين في نفس المركب فإنه يستخدم المصطلح أمينو كدلالة على أنها مجموعة معوضة مثلاً :



حامض 2- (أمينو ميثيل) بروبانويك

الخواص الفيزيائية للأمينات :

تعد الأمينات من المركبات القطبية (Polar) وعلى هذا الأساس فإن الأمينات عدا الثنائية يمكنها أن تكون روابط هيدروجينية بينية (Intermolecular hydrogen bonda) وبهذا فإنها تشبه الأمونيا .

ولقد وجد أن الرابطة الهيدروجينية $\text{N} \cdots \text{HN}$ هي أضعف من الرابطة الهيدروجينية مع الأوكسجين $\text{O} \cdots \text{HO}$ وذلك بسبب كون ذرة النتروجين أقل سالبية من الأوكسجين ولهذا فإن رابطة NH هي أقل قطبية . وينعكس عن هذه الرابطة الهيدروجينية الضعيفة بين جزيئات الأمين ارتفاع نسبي في درجات غليان الأمينات .

ولقد وجد أن هذه الدرجات هي أعلى من درجات غليان المركبات التي لا يمكنها تكوين مثل هذه الروابط (مثل الألكينات والأثيرات) وأقل من درجات غليان المركبات القادرة على تكوين روابط هيدروجينية قوية (كالكحولات) والتي لها نفس الأوزان الجزيئية التقريبية .

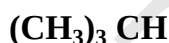
ولما كانت الأمينات الثالنية لا تحتوي على رابطة NH فأنها سوف لا تستطيع أن تكون روابط هيدروجينية بينية في حالتها السائلة النقية ، وعلى هذا الأساس فأن الأمينات الثالنية تمتلك درجات غليان أقل من مثيلاتها الأولية والثانوية .

وأنها مقاربة لدرجات غليان الألكينات ذات الأوزان الجزيئية المقاربة لها مثلاً :

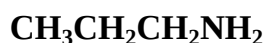


3° م

لا يمكنها تكوين روابط هيدروجينية



10° م -



درجات الغليان 48° م

يمكنه تكوين روابط هيدروجينية

وتذوب جميع الأمينات ، والتي تملك الأوزان الجزيئية القليلة في الماء ويعود ذلك إلى قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء . ويمكن للأمينات الثالنية والأولية والثانوية أن تكون مثل هذه الروابط مع الماء .

ويرجع ذلك لاحتوائها جميعاً على زوج من الإلكترونات غير المشتركة الذي يستخدم في تكوين الروابط الهيدروجينية مع الماء . ولقد وجد أن قابلية ذوبان الأمينات في الماء تقل كلما زاد عدد ذرات الكربون . كذلك فأن الأمينات تذوب في المذيبات الأقل قطبية كالأثير والكحول والبنزين .

وتتمتاز الأمينات الطيارة بأن لها روائح مزعجة مميزة فمثلاً للميثيل أمين رائحة تشبه رائحة الأمونيا ، ولثلاثي ميثيل أمين رائحة مشابهة لرائحة سمك السلمون ، بينما للبيريدين رائحة مشابهة لرائحة الأسماك الميتة والتي تعيش في المياه العذبة .

ولا تمتلك الأمينات الأريلية روائح غير مرغوب فيها مماثلة للأمينات الألكيلية ، إلا أنها جميعاً تعتبر مواد سامة ولها تأثيرات بايولوجية كونها تمتص من خلال الجلد . كما أن بعضها يعد مواد تسبب السرطان ، مثل بيتا - نفثيل أمين .

وتتسلك أملاح الأمينات وأملاح الأمونيوم الرباعية سلوكاً يشبه الأملاح غير العضوية ، فجميعها عديمة الرائحة ، ذات درجات انصهار عالية ، وتذوب في الماء .

تحضير الأمينات Preparation of Amines

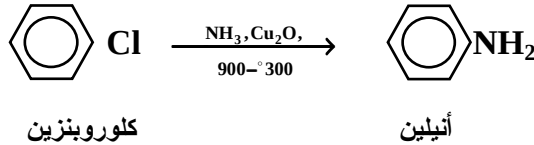
1- تحضير الأمينات صناعياً :

يحضر العديد من الأمينات المهمة والبسيطة صناعياً بطرق لا يمكن اعتمادها كطرق مختبرية ، مثال على ذلك يمكن تحضير الأنيلين بعدة طرق منها :

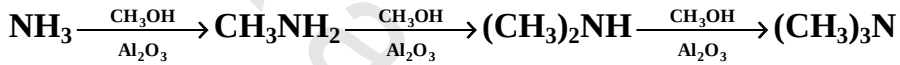
أ- اختزال نتروبنزين باستخدام الحديد وحامض الهيدروكلوريك المخفف أو باستخدام الهدرجة المحفزة كما يلي :



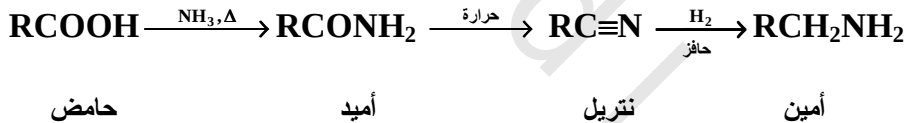
ب- من خلال معاملة كلوروبنزين مع الأمونيا عند درجات حرارة وضغط عالين وبوجود عوامل محفزة ، كما يلي :



كذلك تحضر الأمينات الأليفاتية صناعياً باستخدام الميثانول والأمونيا بوجود عامل مساعد ، فمثلاً يمكن تحضير ميثيل أمين ، ثنائي ميثيل أمين ، ثلاثي ميثيل أمين من خلال ذلك ، كما يلي :



وأخيراً فإنه يمكن تحضير الأمينات باستخدام الأحماض الكربوكسيلية كما يلي :



2- تحضير الأمينات في المعمل :

إن الأمينات تحضر في المعمل بواحدة من الطرق العامة التالية وسوف نقوم بشرح كل طريقة على انفراد .

أ- تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية بين الأمينات وهاليدات الألكيل : أمينة هاليدات الألكيل

ب- تفاعلات الاختزال : 1- اختزال مركبات النيترو .

2- الأمينة الاختزالية . 3- اختزال النتريلات .

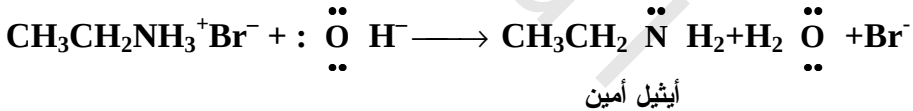
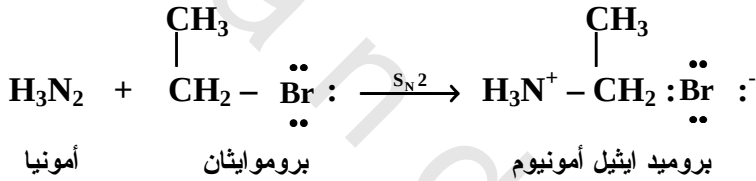
ج- ترتب الأميدات

(أ) التحضير بتفاعلات التعويض النيوكليوفيلية .

التفاعلات بين الأمونيا وهاليدات الألكيل :

نظراً لأن الأمينات وكذلك الأمونيا ومثلها الأمونيا تحمل زوجاً من الإلكترونات غير المشتركة على ذرة النتروجين فإنها يمكن أن تعمل كعوامل نيوكليوفيلية في تفاعلات التعويض لأي هاليد الكيل . وتعتبر هذه التفاعلات من التفاعلات الشبيهة لتفاعل أي نيوكليوفيل آخر مع هاليد الكيل .

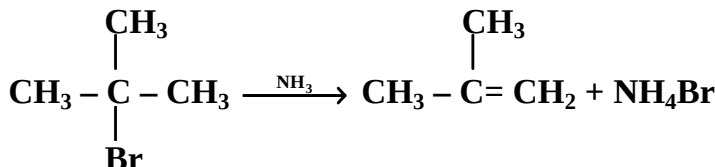
وينتج عادة من تفاعل الأمونيا أو أي أمين مع هاليد الألكيل ملح الأمين المناظر . كما يمكن الحصول على الأمين الحر من خلال معاملة ملح الأمين مع قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم وكما في المعادلة التالية :



وهذا النوع من التفاعل يسمى بأموننة الهاليدات (Amonolysis of halides) ، وإنه يعود إلى نوع التفاعلات التي أطلقنا عليها سابقاً بتفاعلات التعويض النيوكليوفيلية .

ولقد وجد أن درجة فعالية هاليدات الألكيل هي مثالية لتفاعل S_{N}^2 العام هذا يعني أن تفاعل $\text{CH}_3\text{X} \leq$ هاليدات الألكيل الأولية $\leq$ الثانوية بينما لا تعاني هاليدات الألكيل الثالثية تفاعلات تعويضية مع الأمونيا

أو الأمين لأنها سوف تعاني من تفاعل انتزاع هاليد الهيدروجين لتعطي
الالكينات كما يلي :

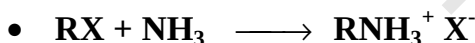


بروميد البيوتيل الثالثي

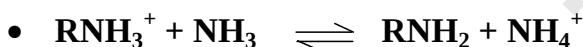
إيزوبيوتيلين

وتكمن المساوئ الرئيسية لتحضير الأمينات بهذه الطريقة في تكون
أكثر من صنف واحد من الأمين ، والسبب في تكوين ذلك هو أن ملح الأمين
الناتج يمكن أن يتبادل بروتون مع الأمونيا أو الأمين لينتج عنه تكون أكثر من
نيوكليوفيل يتنافسون للتفاعل مع هاليد الكيل .

لهذا فإنه سيتكون خليط من الأمينات الأحادية ، الثانوية ، والثالثية ،
وغالباً يتكون ملح الأمونيوم الرباعي من تفاعل الأمونيا مع هاليد الكيل كما
بالمعادلات التالية :



ملح الأمين الأولي

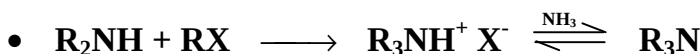


أمين أولي



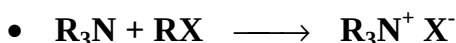
ملح الأمين الثانوي

الأمين الثانوي



ملح الأمين الثالثي

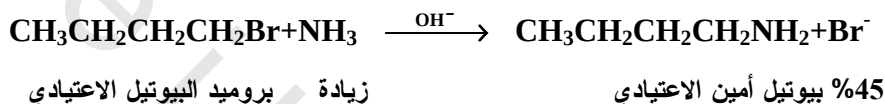
الأمين الثالثي



ملح الأمونيوم الرباعي

وعلى هذا الأساس ، فإنه للحد من تكون أكثر من ناتج ورغبة في الحصول على أمينات أولية (أو الكلة أحادية) فإنه يستحسن استخدام كميات كبيرة من الأمين أو الأمونيا نسبة إلى هاليد الالكيل .

وتحت مثل هذه الظروف سيكون هناك احتمال اكبر لاصطدام جزيئة من RX مع جزيئة من الأمين المراد الكلته . مثل المعادلة التالية :



أما إذا رغب في الحصول على ملح الأمونيوم الرباعي ، فإنه يجب استخدام زيادة من هاليد الالكيل نسبة إلى الأمونيا أو الأمين كما بالمعادلة التالية :



وفيما يلي بعض الأمثلة لتطبيق تفاعل امونية الهاليدات في تحضير الأمينات :



أما بالنسبة لهاليدات الاريل فإنه بسبب فعاليتها القليلة تجاه تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية فإنها لا تستخدم لتحضير الأمينات الاروماتية إلا إذا توفرت فيها شروط زيادة الفعالية وهي :

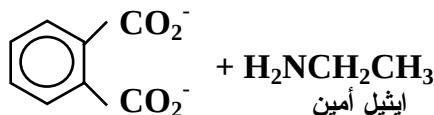
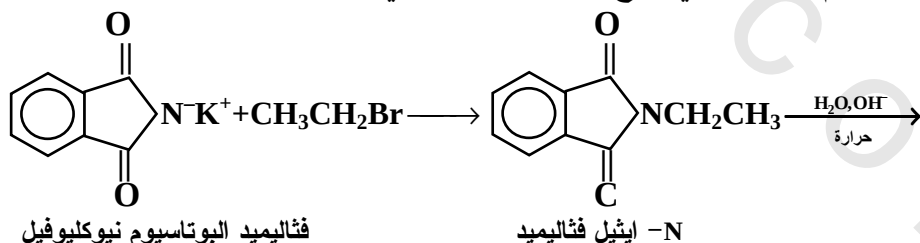
أ- وجود مجاميع NO_2 أو مجاميع ساحبة للإلكترونات لا تتأثر بظروف التفاعل وفي مواقع أورثو - بارا - بالنسبة للهاليد .

ب- استخدام ظروف قاسية لإجراء التفاعل كزيادة درجة الحرارة أو استخدام قاعدة قوية جداً كنيوكليوفيل ، وسوف نتطرق إلى هذه التفاعلات وميكانيكاتها فيما بعد .

تفاعل فتاليميد جابريل لتحضير الأمينات الأولية :

لما كان من الصعب الحصول على الأمينات الأولية وبصورة نقية غير مخلوطة مع أمينات أخرى وذلك من خلال تفاعل هاليدات الألكيل مع الأمونيا ولأهمية هذه الأمينات فإنه استخدم تفاعل فتاليميد جابريل لتحضيرها .

ويتضمن التفاعل أكثر من خطوة : الخطوة الأولى هي تفاعل أنيون الفتاليميد كنيوكليوفيل مع هاليد الألكيل (أولي طبعاً) بتفاعل تعويضي نيوكليوفيلي من نوع S_N^2 . يعقبا بخطوة منفصلة تحلل الفتاليميد المعوض باستخدام قاعدة والتي ينتج عنها الأمين الأولي :

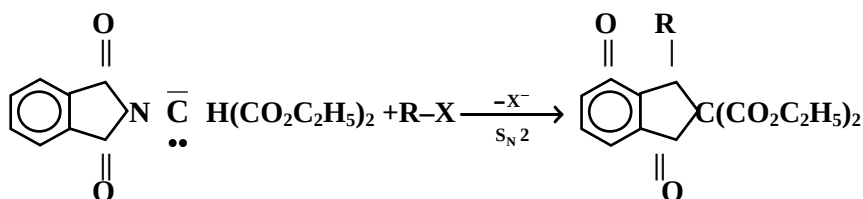
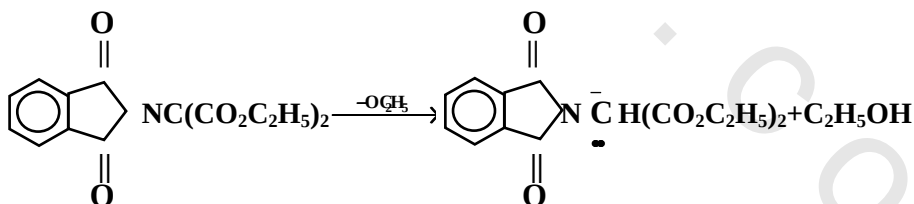
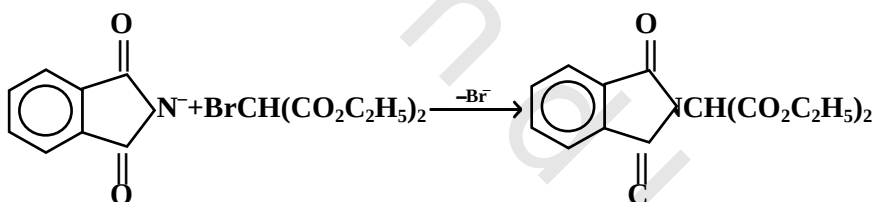


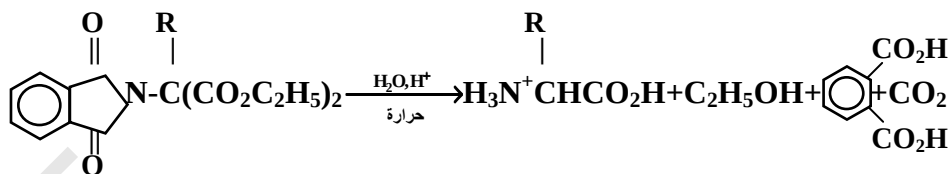
ولقد طور تفاعل فثاليميد جابريل واستغل لتحضير أحماض - ألفا - أمينو ، الوحدة البنائية للبروتينات ، يتضمن التتابع لتحضير هذه المركبات ما يلي :

أ- معاملة أنيون فثاليميد مع برومومالونات ثنائي اثيل
(BrCH[CO₂C₂H₅]₂)

ب- معاملة أيميد المالونات (Imide Malonate) مع قاعدة وذلك لغرض لفظ ذرة ألفا - هيدروجين وأخيراً

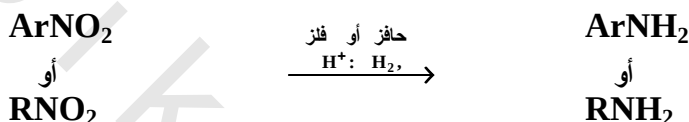
ج- معاملة الانيون الكربوني مع هاليد الالكيل والتي ستؤدي إلى الكلة استر المالونيك والتي ستحرر الحامض عند تحليلها وكما في التتابع التالي :





ب- تفاعلات الاختزال : Reduction Reactions

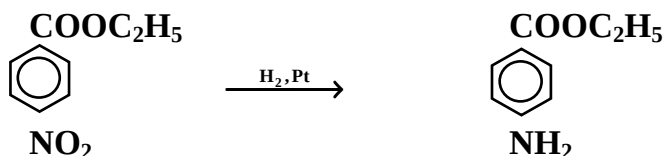
1- اختزال مركبات النيترو : Reduction of Nitro Compounds



تعتبر طريقة اختزال المركبات المحتوية على مجموعة نيترو هي من أحسن الطرق للوصول إلى الأمينات شرط عدم احتواء المركب على مجموعة وظيفية أخرى قابلة للاختزال تحت ظروف التفاعل هذه .

وبالذات يمكن عدّها من أمثل الطرق لتحضير الأمينات الأروماتية الأولية . ومن الممكن إجراء عملية الاختزال بوحدة من الطرق التالية :

أولاً : الاختزال المحفز وذلك باستخدام هيدروجين وحافز . وتجرى هذه العملية عادة وبسهولة بإمرار غاز الهيدروجين على المحلول الكحولي المحرك لمركب النيترو بوجود غبار النيكل أو البلاتينوم أو البلاتين ، كما بالمعادلة التالية :

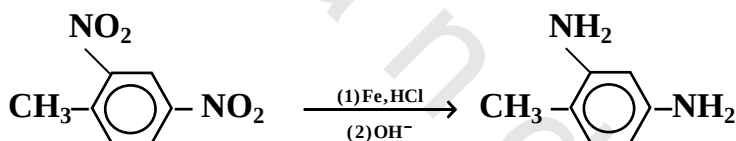


بارا - نيترو بنزوات الايثيل

بارا - أمينو بنزوات الايثيل

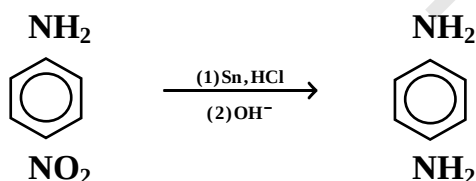
ومن المشاكل التي تعاني منها هذه الطريقة في التطبيق هي عدم إمكانية استخدامها في حالة كون مركب النيترو المراد اختزاله يحتوي على مجموعة قابلة للاختزال بالعامل المستخدم مثل رابطة كاربون - كاربون المزدوجة .

ثانياً : الاختزال باستخدام العوامل الكيميائية : تجري هذه الطريقة غالباً ، بإضافة حامض الهيدروليك المخفف على خليط لمركب النترو مع حبيبات فلز وغالباً يستخدم الحديد أو القصدير لهذا الغرض . ويمكن الحصول على الأمين المراد تحضيره في نهاية التفاعل وذلك بإضافة قاعدة بهدف تحرير الأمين وذلك لأنه سوف يكون على شكل ملح ، وفيما يلي بعض الأمثلة لهذا التفاعل :



2 ، 4 - ثنائي نترو تولوين

3 ، 4 - تولوين ثنائي الأمين



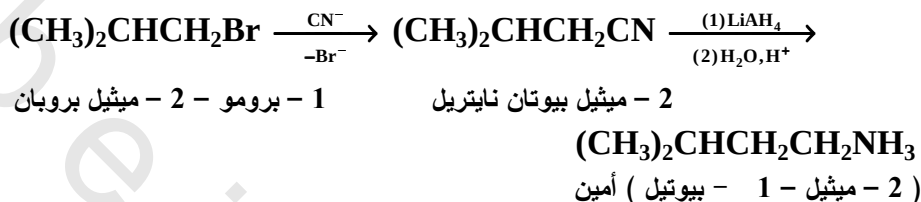
بارا - نيترو أنيلين

بارا - فينيلين ثنائي الأمين

2- اختزال النتريلات

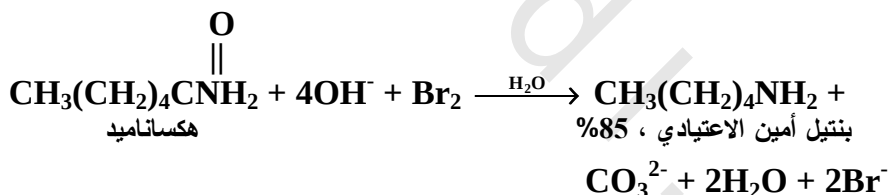
من الممكن اختزال النتريلات إما حفزياً (هيدروجين وحافز) أو باستخدام عوامل كيميائية مثل هيدريد ليثيوم ألومنيوم (LiAlH_4) ليتكون من جراء ذلك الأمينات من النوع RCH_2NH_2 بمنتجات نسبتهما 70% تقريباً .

والنتريلات وكما هو معلوم يمكن تحضيرها من هاليدات الالكيل ، وعلى هذا الأساس يمكن استخدام هذه الطريقة لزيادة سلسلة الكربون بذرة واحدة كما بالمعادلة التالية :



ترتب هوفمان :

لقد وجد بأنه عند معاملة أي أميد غير معوض ($RCONH_2$) مع محلول البروم القاعدي ، فإن الاميد سيعاني من ترتيب لينتج الأمين المناظر . ويسمى هذا النوع من الترتيب بترتيب هوفمان . كما بالمعادلة التالية :

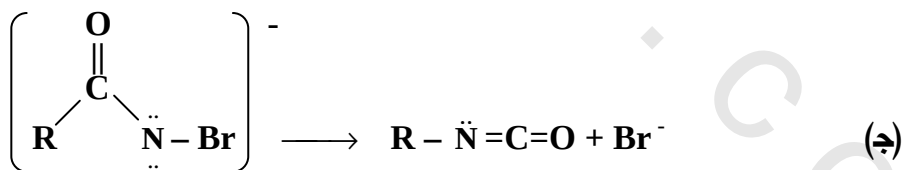
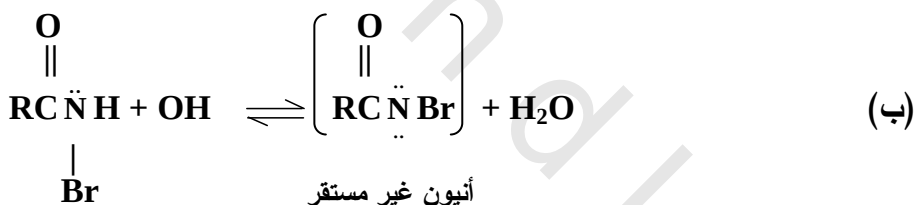
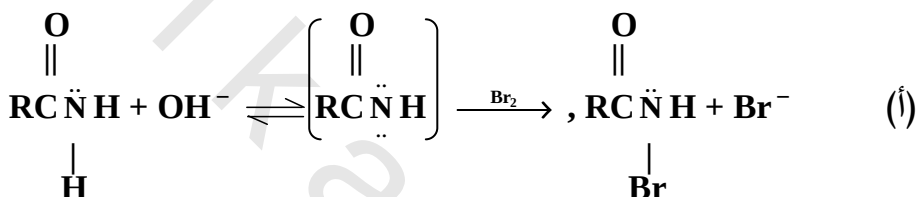


ونجد أن مجموعة الكربونيل تفقد على شكل CO_3^{2-} . وهذا يعني أن ترتيب هوفمان يستخدم لتحضير أمين يحتوي على ذرة كربون أقل من الأميد المبتدأ به .

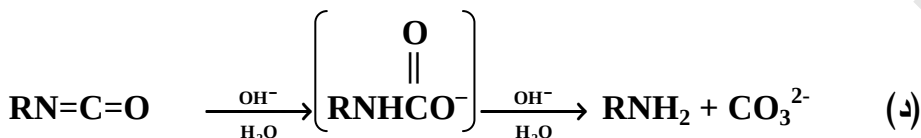
ويتبين أن التفاعل يسير بخطوات متتابعة ، تتضمن الخطوة الأولى عملية برومة الأميد عند ذرة النتروجين ، بعد ذلك وفي خطوة منفصلة تفقد جزيئة برومو أميد بروتون من ذرة النتروجين لتكوين أنيون غير مستقر .

وبعد ذلك تحدث عملية الترتب في الخطوة الثالثة والتي هي مشابهة لهجرة 1 ، 2 والتي تم التطرق اليها سابقاً ، سينتج عن عملية الترتب تكون مركب ايزوسيانيت .

وهذا النوع من المركبات يمكن أن يكون مستقراً تحت ظروف خاصة ، ولكن ليس تحت ظروف قاعدية لتكوين الأمين وأيون الكاربونات . توضح المعادلات التالية هذه الميكانيكية :



ايزوسيانيت



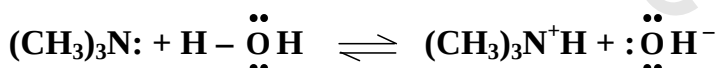
تفاعلات الأمينات :

لما كانت الأمينات ، من الأنواع الثلاثة ، تحتوي على زوج من الإلكترونات غير المشتركة ، فإنها ستشبهه بالتأكد الأمونيا في العديد من الخواص الكيميائية .

وبالذات في ميلهم جميعاً لاستغلال هذا الزوج من الإلكترونات غير المشتركة في تكوين روابط جديدة والذي سينتج عنه تفاعلات الأمينات العامة مثل : قاعدتها ، فعاليتها كنيوكليوفيلات وكذلك تأثير هذه الإلكترونات في زيادة فعالية الحلقة البنزينية التي يتصل إليها النتروجين كمجموعة معوضة .

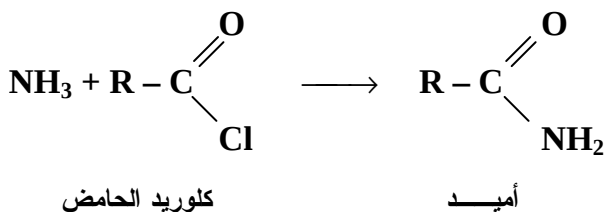
قاعدة الأمينات :

تتمكن الأمونيا والأمينات من منح زوج الإلكترونات الموجود في المدار الملئي غير المرتبط بذرة النتروجين إلى ذرة أو أيون أو جزيئة فيها نقص أو شحنة في الإلكترونات .
وبعدّ الأمين قاعدة ضعيفة في المحلول المائي حيث أنه يكتسب بروتوناً من جزيئة الماء في تفاعل حامض - قاعدة متعاكس وكما بالمعادلة التالية :

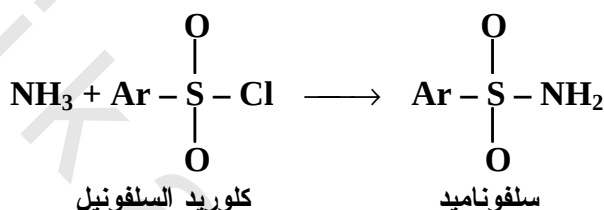


تحويل الأمينات إلى أميدات معوضة

من المعلوم أن الأمونيا يمكنها التفاعل مع كلوريدات الأحماض العضوية لتنتج الأميدات ، والأميدات كما يعرف الطالب أنها مركبات استبدلت فيها ذرة كلور كلوريد الحامض بمجموعة NH_2 - .

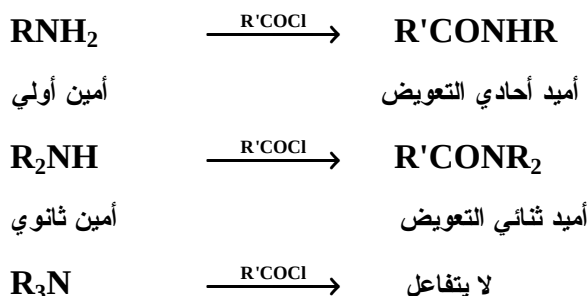


كذلك فإنه ليس من الغريب أن يتفاعل كلوريد الحامض السلفوني (كلوريد السلفونيل) مع الأمونيا لينتج سلفوناميد كما بالمعادلة التالية :

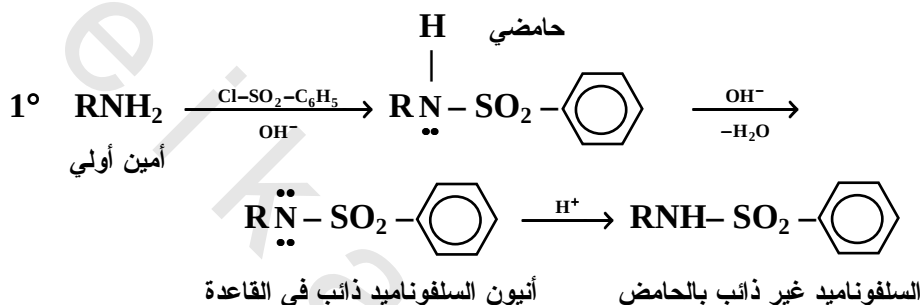


وفي هذين التفاعلين استغل نتروجين الأمونيا زوج الالكترونات غير المشتركة ليعمل كعامل نيوكليوفيلي يطرد ذرة الكلور على شكل أيون الكلوريد عند مهاجمته لذرة كاربون الكربونيل . وفي حالة التفاعل مع كلوريد الحامض أو ذرة الكبريت في جزيئة كلوريد السلفونيل .

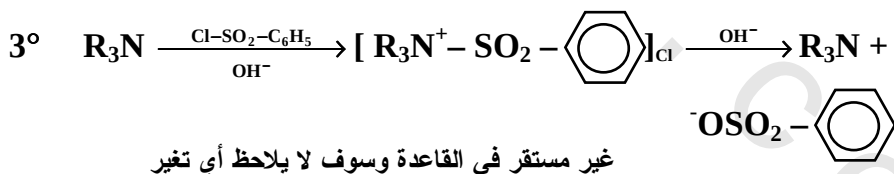
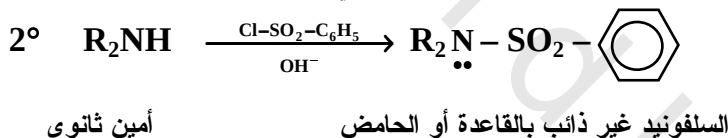
علماً أن الأمينات الثالثية هي مركبات قاعدية إلا أنها تفشل في تكوين الأميدات أو السلفوناميدات (تحت ظروف تفاعل هانزبرج والذي سنشرحه لاحقاً) وذلك بسبب عدم إمكانية فقدانها للبروتون بعد اتصالها للكربون أو الكبريت وكما في المعادلات التالية :



ويمكن استغلال تحضير السلفوناميدات للكشف عن الأمينات المستخدمة في مثل هذه التحضيرات فيما إذا كانت أولية ، ثانوية أو ثالثة معتمدة بذلك على حامضية ذرة الهيدروجين المتصلة على النتروجين في السلفوناميد . ويسمى هذا الكشف بكشف هانزنجيرج للأمينات وكما توضح المعادلات التالية :

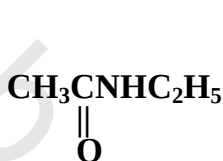


لا يوجد هيدروجين حامضي

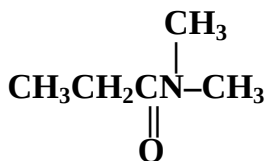


وتسمى الأميدات المعوضة على أساس أنها مشتقة من الأميدات غير المعوضة ، إلا أنه في بعض الحالات الأخرى وبالذات عندما تتضمن

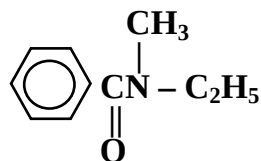
الأمينات الاروماتية فإن الأميد يسمى على أساس أنه مشتق من مجموعة الأسيل ، وكما في الأمثلة التالية :



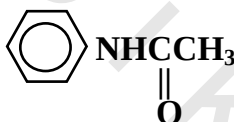
N- إيثيل اسيتاميد



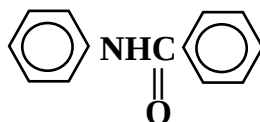
N,N- ثنائي ميثيل بروبيوناميد



N- ميثيل - N- إيثيل بنزاميد



اسيتانيليد



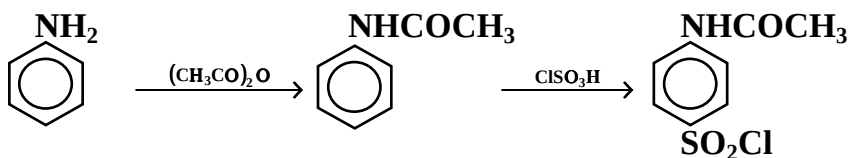
بنزاتيليد

السلفانيل أميد

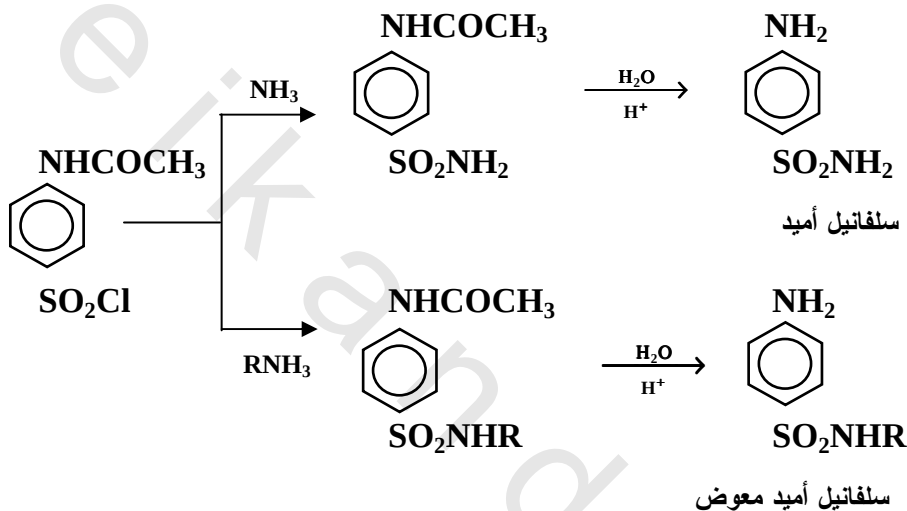
يعدّ أميد حامض السلفونيل (السلفونيل أميد) وبعض الأميدات المعوضة الأخرى من المركبات العضوية المهمة بايولوجياً وتسمى بأدوية السلفا . تحضر السلفوناميدات بتأثير كلوريد السلفونيل على الأمونيا أو الأمين .

ويسبب وجود مجموعة أمينو حرة في جزيئة حامض السلفونيك بعض المشاكل التحضيرية : فإنه مثلاً إذا رُغب في تحويل حامض السلفانيليك إلى كلوريد الحامض ، فإن مجموعة السلفونيل لأحدى الجزيئات ستهاجم مجموعة الأمين الحرة لجزيئة ثانية لتكوين ارتباط أميدي .

ولقد تم الوصول إلى حل للتغلب على هذه الصعوبة وذلك من خلال وقاية أو حماية مجموعة الأمين بأسيلتها قبل تحضير كلوريد السلفونيل . وتحضر السلفانيل أميد والمركبات ذات العلاقة بالطريقة التالية :



كلوريد - بارا - اسيتاميدو بنزين سلفونيك اسيتايليد

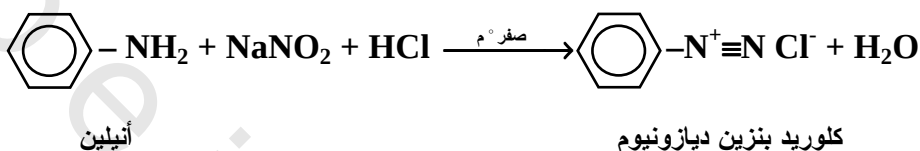


التفاعل مع حامض النتروز

لقد وجد أن الأمينات بأنواعها المختلفة (اليقاتية أو أروماتية) يمكنها التفاعل مع حامض النتروز : الذي يحضر آنياً من تفاعل حامض الهيدروكلوريك مع نترات الصوديوم . لتعطي نواتج معتمدة على نوع الأمين المتفاعل .

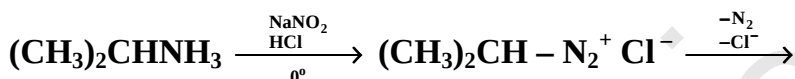
فمثلاً يتفاعل الأنيلين والأمينات الأروماتية الأخرى مع حامض النتروز البارد وفي محلول حامض الهيدروكلوريك لتكون كلوريدات أريل ديازونيوم ($\text{ArN}_2^+\text{Cl}^-$) أو أملاح الديازونيوم .

وهذه الأملاح فعالة جداً لذلك يجب إجراء التفاعل مع التبريد عند ظروف صفر° م تقريباً (أملاح الكيل ديازونيوم $\text{RN}_2^+ \text{Cl}^-$ وكما سنرى فعالة جداً بحيث أنها تكون غير مستقرة حتى في الظروف الباردة كما يلي :

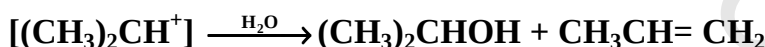


وترجع الفعالية العالية لهذه الأملاح إلى الميل العالي لطرده غاز النتروجين N_2 ، لهذا فإنه يمكن استبدال مجموعة الديتزونيوم بنوكليوفيلات مختلفة مثل I^- . كذلك فإن الأمينات الالكيلية الأولية تتفاعل مع نترات الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك لتعطي ملح الديازونيوم الالكيلي .

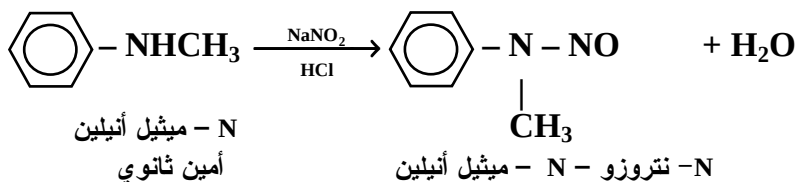
وهو كما وضحنا من قبل غير مستقر مما سيؤدي إلى تفككه إلى خليط من الكحول والالكيل الناتجين بالإضافة إلى N_2 . وتسير عملية التفكك بطريق الكاتيون الكربوني وكما يلي :



كلوريد ايزوبروبيل ديازونيوم ايزوبروبيل أمين (أمين أولي)

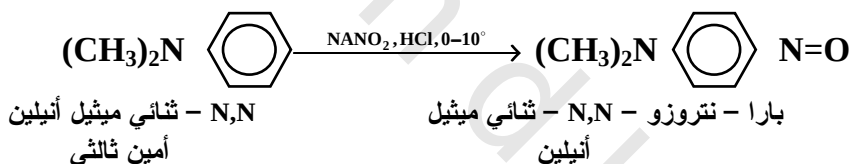


وتتفاعل الأمينات الثانوية ، اليقاتية كانت أم اروماتية مع حامض النتروز لتعطي مركبات $\text{N} = \text{N}$ - نتروزو أمينات : مركبات تحتوي على مجموعة $\text{N} = \text{N} = \text{O}$. ولقد وجد أن العديد من هذه المركبات هي مركبات مشجعة لتكوين السرطان كما يلي :



ويمكن التعرف على الأمينات من خلال تفاعلها مع حامض النتروز . فلقد وجد أنها تعاني من تفاعل اليكتروفيلي تعويضي على الحلقة لتكون مركبات نتروزو فيها اتصت مجموعة إلى الكربون وليس النتروجين .

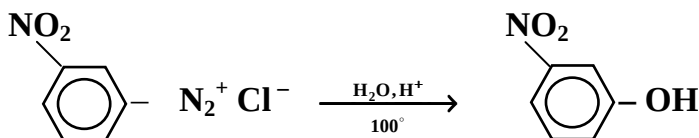
ويعزى السبب في ذلك إلى ازدياد فعالية الحلقة من خلال مجموعة -NR₂ المنشطة لمثل هذه التفاعلات كما بالمعادلة التالية :



بينما تعاني الأمينات الثالثية الألكيلية من فقدان مجموعة الكيل لتعطي مشتقات N-نتروزو للأمينات الثانوية .

الاستبدال بمجموعة -HO : تحضير الفينولات

إن إحدى الطرق المهمة لتحضير الفينولات معملياً هي من خلال تفاعل أملاح الديازونيوم مع الماء المحمض المغلي ، يحدث التفاعل وبصورة بطيئة في محاليل الديازونيوم المائية الباردة ، لهذا السبب يجب استخدام أملاح الديازونيوم وبصورة مباشرة بعد تحضيرها وذلك تجنباً لتفاعلها مع الماء ، وكما في المعادلة التالية :



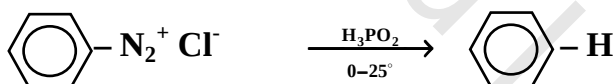
ميثا - نيترو كلوريد بنزين
ديازونيوم

ميثا - نيترو فينول

الاستبدال بهيدروجين :

يمكن استبدال مجموعة الديازونيوم بهيدروجين بعدد من العوامل المختزلة ، إلا أن العامل الأكثر استخداماً لهذا الغرض هو حامض الهايبوفوسفور H_3PO_2 ، حيث تعد هذه الطريق المثلى لحذف مجموعة NH_2 من الحلقة الاروماتية .

وتجرى العملية وبساطة بتوليد أملاح الديازونيوم بوجود حامض الهايبوفوسفور ونتيجة لذلك سيتحرر النتروجين ويتأكسد حامض الهايبوفوسفور إلى حامض الفوسفور H_3PO_2 وكما يتضح بالمعادلة التالية :



" الأسئلة "

1- أعط مثلاً لكل مما يأتي :

- أ (أمين أولي ب (أمين ثانوي حلقي
ج (ملح امونيوم رباعي د (ملح أريل ديازونيوم
هـ (أمين ثالثي اروماتي و (مركب ازو

2- وضح كلا من الحقائق المعروفة التالية :

- أ (هكسيل أمين الحلقي أكثر ذوباناً في الماء من الهكسانول الحلقي .
ب (للثلاثي ميثيل أمين درجة غليان أقل من ثنائي ميثيل أمين .
ج (إيثيل أمين له درجة غليان أعلى من ثنائي ميثيل أمين .
3- بدون الرجوع إلى الجداول الخاصة بالقاعدية رتب المركبات التالية في كل مجموعة حسب زيادة قاعديتها :

- أ (أمونيا ، أنيلين ، هكسين أمين حلقي
ب (أنيلين ، بارا - ميثوكسي أنيلين ، بارا - نترو أنيلين
ج (إيثيل أمين ، إيثانول أمين ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)
و 3- امينو - 1- بروبانول

4- وضح بالمعادلات كيف يمكنك تحضير كلا من الأمينات التالية مبتدئاً من المواد الأولية المؤشرة إزاءها :

- أ (N ، N - ثنائي إيثيل أنيلين من البنزين
ب (ميتا - كلورو أنيلين من البنزين
ج (بارا - كلورو أنيلين من البنزين
د (1- امينو بنتان من 1- برومو بنتان
هـ (حامض 2- برومو - 4- ميثيل البنزويك من البنزين

- (و 2 ، 6 ثنائي برومو ايودو بنزين من البنزين
 ز (بارا - نتروزو - N ، N- ثنائي ميثيل أنيلين من البنزين
- 5- يحضر الكولين $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ من تفاعل ثلاثي ميثيل أمين مع أوكسيد الأيثلين . وضح ما هي معادلة التفاعل وما هي الميكانيكية التي يمر من خلالها هذا التحضير .
- 6- أعط تراكيب وأسماء المركبات العضوية الناتجة من تفاعل نترات الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك مع كلاً من الأمينات التالية :
- أ (N- ميثيل أنيلين ب (N ، N- ثنائي إيثيل أنيلين
 ج (بروبييل أمين الاعتيادي د (2- امينو - 3- ميثيل بيوتان
 هـ (بنزيدين (4 ، 4- ثنائي امينو باي فينيل) و (بنزيل أمين
- 7- ما هي في رأيك النواتج المتوقعة عند معاملة 1 مول من كل من الزيلوكاين والنوفوكاين مع كل مما يلي :
- أ (1 مول من حامض الكبريتيك المخفف .
 ب (زيادة من حامض الهيدروكلوريك المخفف .
 ج (زيادة من قاعدة NaOH المخففة .
- 8- أكمل المعادلات الكيميائية التالية ، موضحاً اسم وتركيب الناتج أو النواتج العضوية :
- أ (N- ميثيل أنيلين + انهيدريد الخليك .
 ب (ثنائي إيثيل أمين + كلوريد ايزوفاليريل .
 ج (أنيلين + Br_2 (مذاب في ماء وبشكل زيادة) .
 د (بارا - تولويدين + $\text{HCl} + \text{NaNO}_2$.
 هـ (بروميد بنزيل + NaCN ثم معاملة الناتج مع هيدريد ليثيوم ألومنيوم .

9- اكتب المعادلات الكيميائية لتفاعل الملح $\text{P-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2^+\text{HSO}_4$ مع

كل من :

- أ (سيانيد النحاسوز .
- ب (الماء ثم التسخين .
- ج (يوديد البوتاسيوم .
- د (كلوريد النحاسوز .
- هـ (بارا - كريسول وقاعدة (OH) .
- و (N ، N- ثنائي إيثيل أنيلين وقاعدة .

10- اقترح مخططاً تصنياً لتحضير كل من المركبات الأروماتية مبتدأً من المركبات المؤشرة إزائها ، يمكنك استخدام أي من العوامل الاليفاتية وغير العضوية شرط أن تذكرها وظروف التفاعل عند كل خطوة من هذا التخطيط .

- أ (4 - ايودو - 3 - نيترو تولوين من التولوين .
- ب (3 ، 5- ثنائي برومو أنيلين من التولوين .
- ج (حامض 3- برومو - 4 - ميثيل البنزويك من التولوين .
- د (2 ، 4 - ثنائي أمينو فينول من البنزين .
- هـ (بارا - ميثيل بنزيل أمين من التولوين .

11- وجد أحد الكيميائيين أنه عند معاملة بيوتيل أمين الاعتيادي مع محلول مائي بارد لخليط من حامض الهيدروكلوريك و نترات الصوديوم فإنه تكون لديه ما يلي :

- 1 - كلورو بيوتان ، 2 - كلورو بيوتان ، 1 - بيوتانول ، 3 - بيوتانول ، 1 - بيوتين ، 2 - بيوتين .

وغاز النتروجين كيف يمكنك مساعدته بتعليل تكون هذه النواتج من خلال وضع الميكانيكية أو الميكانيكيات التي أدت إلى هذه النواتج .

12- كيف يمكنك باستخدام تفاعل فثاليميد جابريل أن تحضر كلاً من

المركبات التالية :

أ (فينيل الأنين $(C_6H_5CH_2CH CO_2H)$



ب (ليوسين $(CH_3)_2 CH CH_2 CH CO_2 H)$



يمكنك استخدام أي من العوامل شرط أن تذكرها وظروف التفاعل .

13- هل يمكنك تفسير السبب الذي يجعل الباييريدين أكثر قاعدية من

المورفولين

