



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ميسان
كلية العلوم - قسم الكيمياء



(دراسة خواص وتفاعلات وطرائق تحضير وتطبيقات المركبات الامينية)

بحث مقدم الى / كلية العلوم - قسم الكيمياء / جامعة ميسان
كجزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في قسم الكيمياء

من قبل

نائل ناظم فياض

احمد حسن عبد السادة

بإشراف الاستاذ الدكتور

(كريم سالم عباس)

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

((وَأَن لَّيْسَ لِلإِنسَانِ إِلَّا مَا سَعَىٰ ﴿٣٩﴾ وَأَنَّ سَعْيَهُ سَوْفَ يُرَىٰ ﴿٤٠﴾
ثُمَّ يُجْزَاهُ الْجَزَاءَ الْأَوْفَىٰ ﴿٤١﴾))

صدق الله العلي العظيم

سورة النجم (الآيات 39 - 41)

الأهداء

الحمد لله طيباً مباركاً ، نحمده شكراً وأمتناناً على من أنعم به علينا من التوفيق والسداد ، فهو المستحق للحمد في البداية والنهاية

هاهي المرحلة الرابعة تقترب من نهايتها ، بعد ستة عشر عاماً من من الجد والاجتهاد ، بذلنا خلالها كل ما في وسعنا في سبيل العلم والمعرفة ، واليوم نقف على عتبة التخرج بكل فخر ، نرى ثمار تعبنا تزهر أمام أعيننا ، ونرفع قبعاتنا أعتزازاً بهذا الانجاز العظيم .

الى العزيز الذي حملت اسمه فخراً ، يردد أسمى عالياً في عنان السماء حاملاً شرف لقلبك ، وبكل إعتزاز انا لهذا الرجل أبنة الى من كلله الله بالهبة والوقار ، الى النور الذي أضاء دربي ، الى معلمي الاول الرجل الذي سعى طوال حياته لتكون الافضل ، الى من كان مصدر الدعم والعطاء وسندي وقوتي وملاذي بعد الله الى أبي الغالي

أهدي تخرجي وحصاد ما زرعتة سنين طويلة في سبيل العلم الى اليد الخفيفة التي زالت عني طريق الاشواك وغرست فيا حب العلم والتعلم الى أمي الحبيبة

الى مصدر قوتي الداعمين والساندين الى خيرة ايامي وصفوتها الى ضلعي الثابت و أمان ايامي

الى اخواني الغالين وخواتي الغاليات

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتد لولا أن هدانا الله ، والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى اله و أصحابه الطاهرين ،

لا يسعني وأنا انهي هذا الجهد العلمي إلا أن أتقدم بفائق الشكر والتقدير والامتنان الى كل من مد لي يد العون

و ساعدني في أنجاز هذا البحث ، وأخص منهم بالذكر المشرف الاستاذ الدكتور

(كريم سالم عباس)

الذي أشرف بعناية فائقة على البحث ، و لما بذلته بإخلاص من الصبر وجهد ، وما قدمته من توجيهات سديدة لاجراج البحث بالمستوى المطلوب ، جزاه الله عنه خير جزاء وحفظه الله من كل مكروه .

و شكر خاص الى رئيس القسم وتدريسي القسم

جدول المحتويات

الصفحة	الموضوع
6	الفصل الأول المقدمة
7	1-1 تعريف الامينات
7	1-2 تسمية الامينات
11	1-3 تصنيف الامينات
15	1-4 الامينات الحلقية الغير متجانسة
17	1-5 الكيمياء الفراغية للامينات
19	الفصل الثاني الخواص الفيزيائية والكيميائية للامينات
20	2-1 الخواص الفيزيائية
22	2-2 الخواص الكيميائية
25	2-3 تحضير الامينات
28	2-4 تفاعلات الامينات
41	الفصل الثالث تطبيقات الامينات
42	3-1 استخدامات الامينات
43	3-2 استخدام الامينات في الطب
44	3-3 استخدام الامينات الحلقية
45	المصادر

الفصل الاول

المقدمة

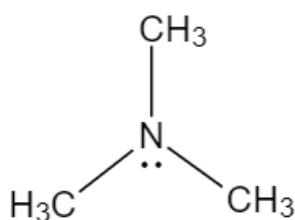
The Introduction

1- المقدمة

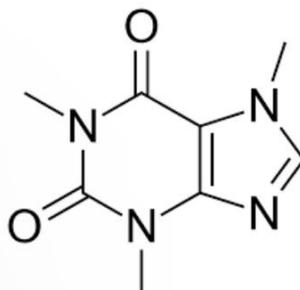
Definition of amine [1-1] تعريف الامينات : [1]

وهي مشتقات عضوية من الأمونيا قد تكون مركبات الكيلية أو اريلية بنفس الطريقة التي تعتبر بها الكحولات والايثرات مشتقات عضوية من الماء ، تحتوي الأمينات على ذرة نيتروجين مع زوج حر من الإلكترونات مما يجعل الأمينات قاعدية ، في الواقع تعتمد معظم كيمياء الامينات على وجود هذا الزوج الحر من الالكترونات.

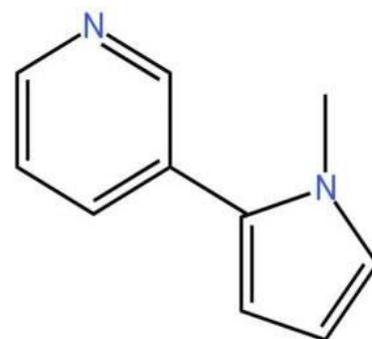
توجد الأمينات على نطاق واسع في جميع الكائنات الحية على سبيل المثال يوجد ثلاثي مثيل الامين Trimethylamine في الانسجة الحيوانية وهو المسؤول جزئياً عن الرائحة المميزة للأسماك وأيضاً تدخل في تركيب النيكوتين الموجود في التبغ والكوكايين يعتبر أشد المنشطات الطبيعية ويستخلص من أوراق نبات الكوكا الذي ينمو في أمريكا الجنوبية بالإضافة إلى ذلك فإن الأحماض الامينية هي اللبنة الأساسية التي تصنع منها الأحماض النووية .



trimethylamine



Caffeine

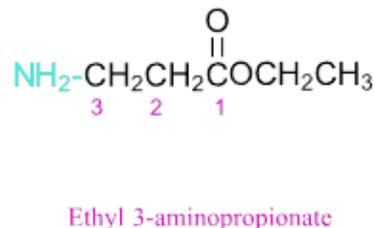
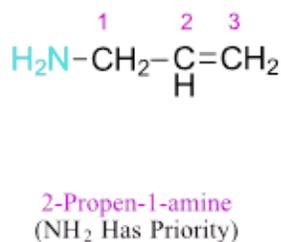
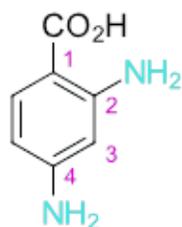
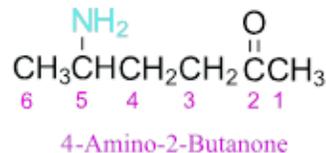
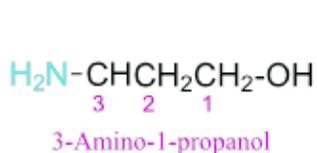


Nicotine

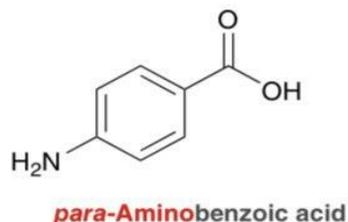
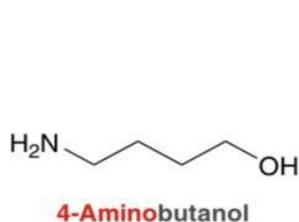
(1-2) تسمية الامينات Amine nomenclature

1 - التسمية الشائعة للأمينات : [2] Common nomenclature for amines

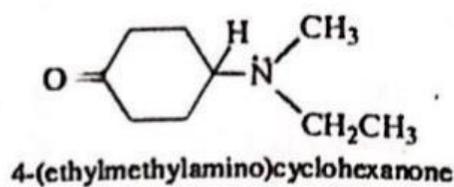
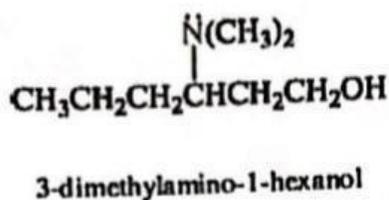
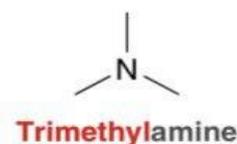
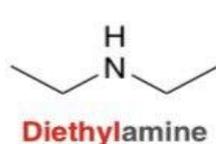
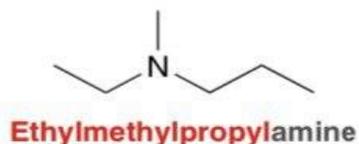
تسمى الأمينات حسب الطريقة الشائعة بذكر المجاميع الالكيل أو الاريل يعقبها كلمة امين amine وعند وجود مجموعتين متشابهة نستخدم المقطع الثنائي (di) وعند وجود ثلاثة مجاميع متشابهة نستخدم المقطع الثلاثي (tri) وكما مبيّن في المركبات التالية :



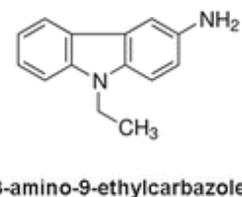
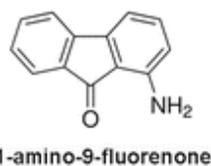
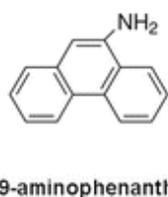
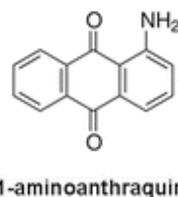
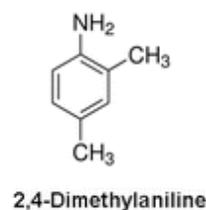
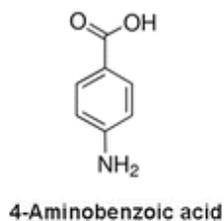
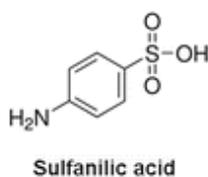
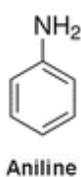
وفي الأمينات المحتوية على مجاميع اخرى او الحلقية تسمى مجموعته (-NH₂) بمجموعه الامينو أي تسمى كمجموعه معوضه ويشار اليها برقم او حرف لاتيني وكما هو في التراكييب التاليه :



اما بالنسبة للامينات الثانوية والثالثية تسمى من خلال تسمية مجاميع الالكيل والاريل المتصلة بذرة النايروجين .

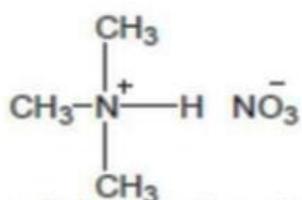


اما تسميه الامينات الاروماتية في الاغلب تسمى كمشتقات للانيلين وكما مبين في المركبات التالية :

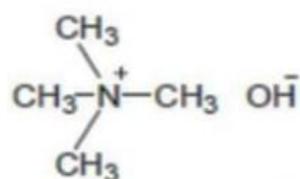


واخيرا تسمى الحلقات الغير متجانسه والتي تحتوي على ذره نايروجين واحده او اكثر وايضا التي تتكون من حلقة واحده او حلقتين بتسميات خاصه حسب الانظمة الحلقية الغير متجانسه وكما هو في الامثلة التالية :

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



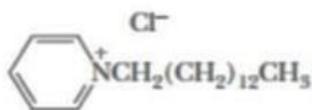
Trimethyl ammonium nitrate



Tetramethyl ammonium hydroxide



Tetramethylammonium
chloride



Tetradecylpyridinium chloride
(Cetylpyridinium chloride)



Benzyltrimethylammonium
hydroxide

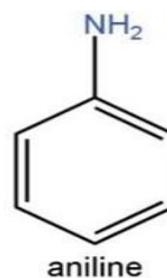
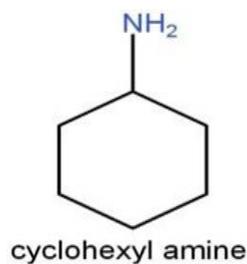
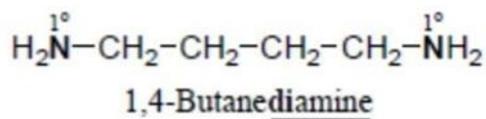
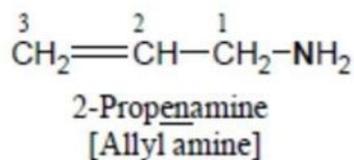
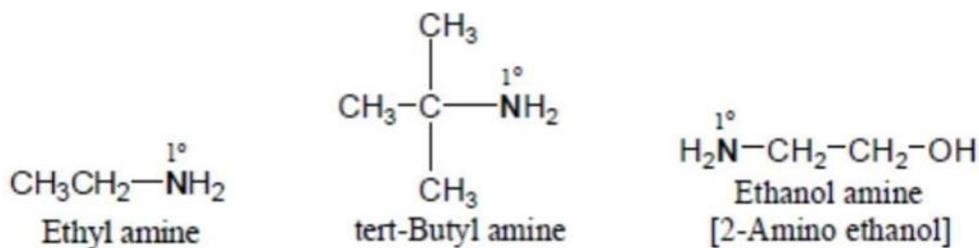
Classification of amines [4] : تصنيف الامينات (1-3)

A - اعتمادا على عدد ذرات الهيدروجين المستبدلة :

1 - امينات اولية : Primary Amines

وهي الامينات التي تستبدل فيها ذرة الهيدروجين واحدة بمجموعة عضوية والصيغة العامة

: (R-NH₂)



Secondary amines

2 – الامينات الثانوية :

وهي الأمينات التي تستبدل فيها ذرتي هيدروجين بمجموعتين عضويتين الصيغة العامة (R₂-NH) :



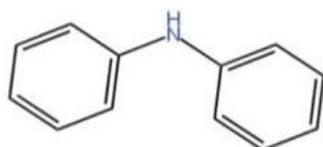
Dimethyl Amine



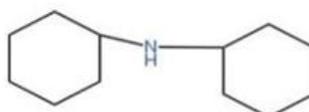
Ethyl Methyl Amine



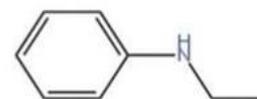
Diisopropyl Amine



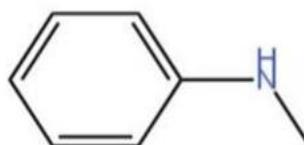
diphenylamine



dicyclohexyl amine



ethylphenylamine

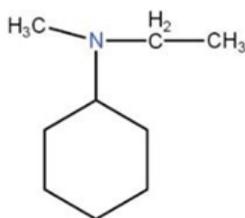


N-methyl aniline

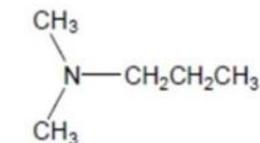
Tertiary Amines

3 – الامينات الثالثية :

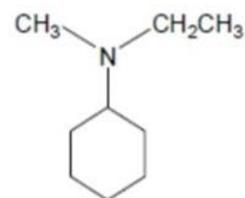
وهي الأمينات التي تستبدل فيها جميع ذرات هيدروجين الأمونيا الثلاث والصيغة العامة (R₃N) :



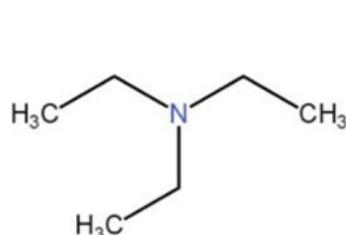
N-ethyl-N-methyl cyclohexyl amine



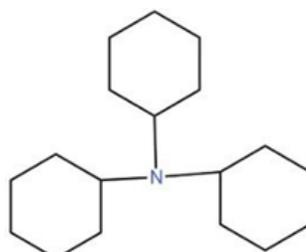
N,N-Dimethyl propyl amine



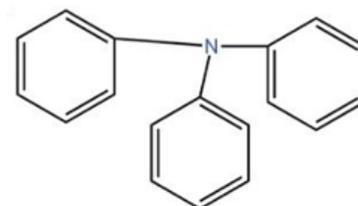
N-Ethyl-N-methyl cyclohexane amine



Triethylamine



tri cyclohexyl amine

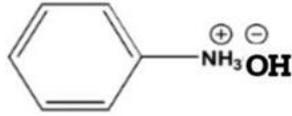


triphenyl amine

4 - املاح الامونيوم الرباعية : Quaternary ammonium salts

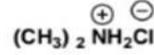
يمكن لذرة النتروجين ان ترتبط بأربع مجاميع عضوية وفي مثل هذه الحالة تكون حاملة للشحنة الموجبة مع طرف الشحنة السالبة (هالوجين او هيدروكسيد) هذه المركبات الايونية يمكن تصنيفها الي مجموعتين :

A - اذا كانت واحده أو اكثر من المجاميع المتصلة بالنتروجين هي ذرة هيدروجين فيدعى بملح الامين (Amine salt) مثل :



anilinum hydroxid

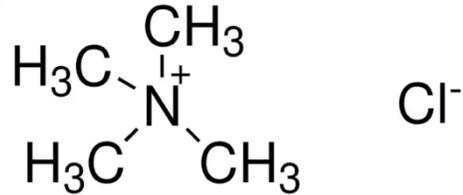
1°



dimethylamine chloide

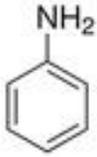
2°

B - اذا كانت المجاميع الأربعة المتصلة بذرة النتروجين هي الكيلية أو اريلية (لا يوجد هناك هيدروجين متصل بذرة النتروجين) فالمركبات تدعى بملح الامونيوم الرباعية :

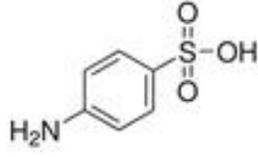


Aromatic amines : -2 الأمينات الاروماتية :

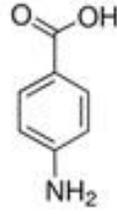
حيث تكون المجموعة او المجموعات المعوضة عبارة عن اريل واحد أو اكثر :



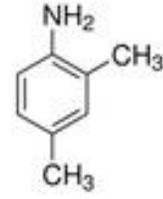
Aniline



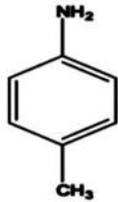
Sulfanilic acid



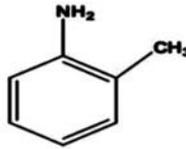
4-Aminobenzoic acid



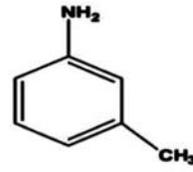
2,4-Dimethylaniline



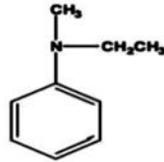
p-Toluidine



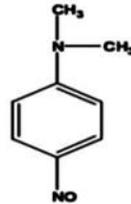
o-Toluidine



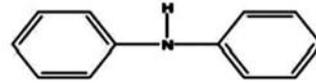
m-Toluidine



N-Ethyl-N-methylaniline



p-Nitroso-N,N-dimethylaniline



Diphenylamine

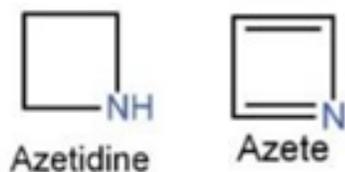
Heterocyclic amines : (1-4) الامينات الحلقية الغير متجانسة :

A - الامينات الحلقية التي تتضمن ذرة نيتروجين واحدة في حلقاتها وقد تكون مشبعة او غير مشبعة وتسمى بأسمائها الشائعة .

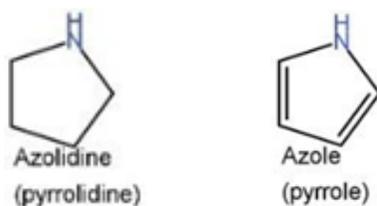
1- الامينات ذات الحلقة الثلاثية :



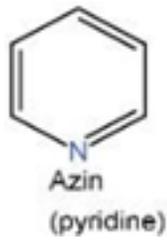
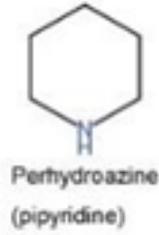
2 - الامينات ذات الحلقة الرباعية :



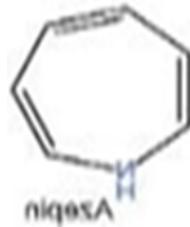
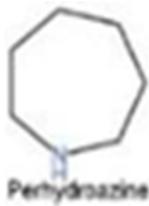
3 - الامينات ذات الحلقة الخماسية :



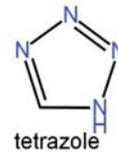
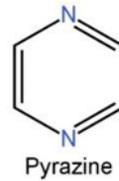
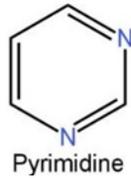
4- الامينات ذات الحلقة السداسية :



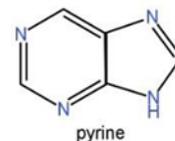
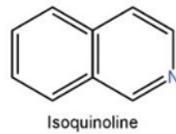
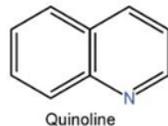
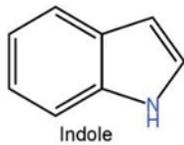
5 - الأمينات ذات الحلقة السباعية :



B- الأمينات الحلقية التي تحتوي على ذرتي نيتروجين أو أكثر:



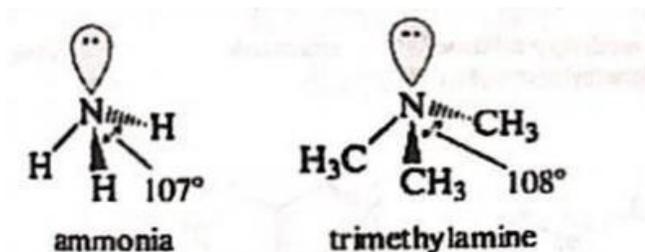
c - الأمينات متعددة الحلقات وتحتوي ذرة نيتروجين واحدة أو أكثر :



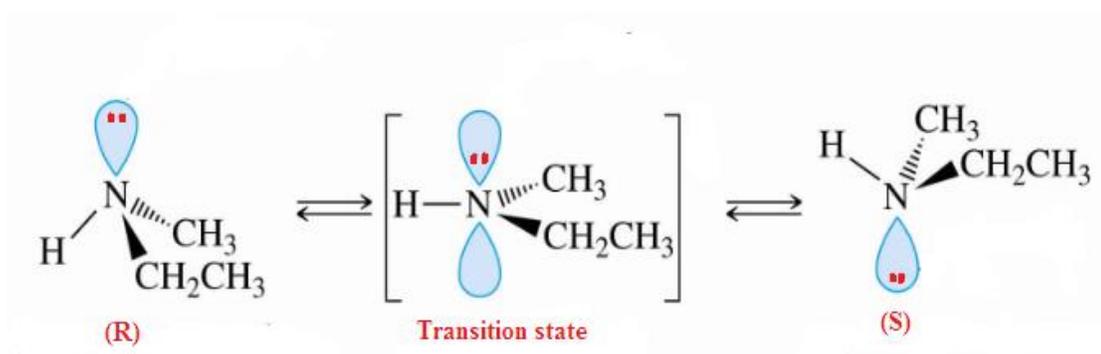
(1-5) الكيمياء الفراغية للأمينات : [5,6]

Structure and stereo chemistry of amine

الأمينات جزيئات لها الشكل الهندسي رباعي السطوح tetrahedral حيث تتكون من أربعة أوربيتالات مهجنة من نوع sp^3 ثلاث أوربيتالات تحتوي على الإلكترون و أوربيتال رابع يضم المزدوج الإلكتروني حيث تكون قيم الزوايا في الأمونيا 107° بسبب تأثير حجم أوربيتال الذي يضم المزدوج الإلكتروني وتصبح الزاوية في الأمينات 108° وكما في الأشكال التالية :

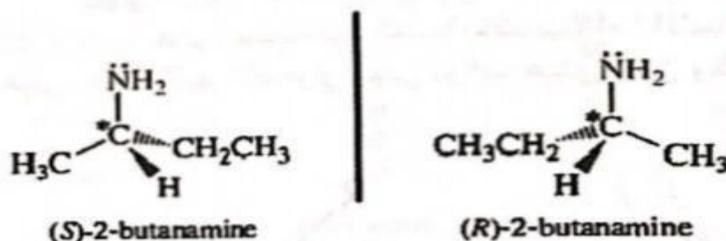


الأمينات الرباعية السطوح لها شكلين مختلفين في الترتيب الفراغي هما R S لا يمكن فصلهما لأنهما يتكونان بسرعة عالية جداً ونتاجان من انقلاب ذرة النتروجين Nitrogen inversion في اتجاه احد وجوه الجزيئية وكما موضح بالمخطط التالي:

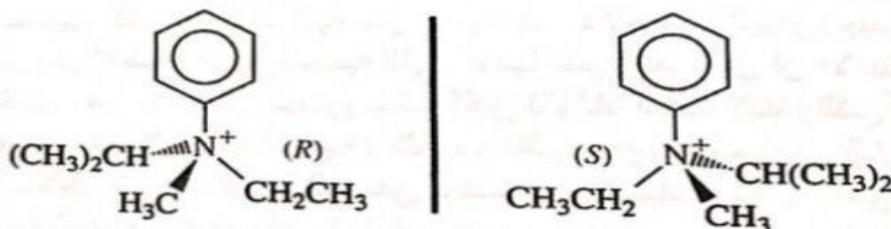


يؤدي الانقلاب في ذرة النيتروجين للايزومير R الى تكوين حالة انتقالية تكون فيها الجزيئة بتهجين من نوع SP^2 ويشغل المزدوج الإلكتروني أوروبتال P بحيث تحتاج الحالة الانتقالية المستقرة الى طاقة تنشيط تقترب من (25 KJ/mole) وكما موضح في الانقلاب الداخلي للترتيب الفراغي R و S لجزيئة اثيل مثيل امين methyl ethyl amine في المخطط السابق الانقلاب الداخلي للايزومير R و S في الشكل السابق قام العالم كوهان انكلود برلوك Cahn_Inglod prelog الذي استعمل لأول مرة مع المزدوج الإلكتروني المحمول على ذرة النيتروجين وبالرغم من قلة الأمينات التي يمكن فصل الايزومرات ولكن يمكن فصل الأمينات الكيرالية كما في الأمثلة التالية :

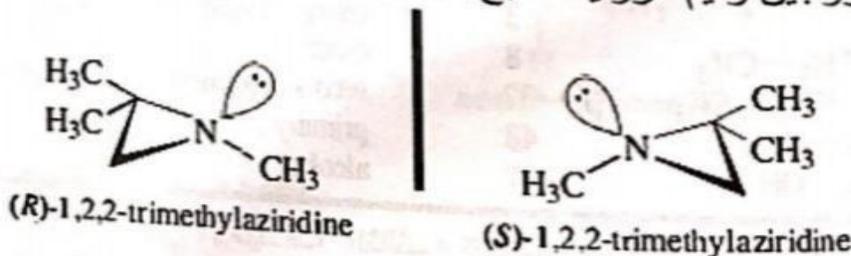
(١) الامينات التي تحتوي على ذره كاربون كيراليه كما في المركب ٢-بيوتان امين والذي يمكن فصل الايزوميرين عن بعضهما البعض لانهما يحتويان على ذره كاربون كيراليه تحمل مجموعته الامين



(٢) املاح الامونيوم الرباعيه التي تحتوي على ذره نيتروجين غير كيراليه لا يحدث الانقلاب في هذا النوع من المركبات لان ذره النايتروجين في هذه الاملاح لا تحتوي على مزدوج الكتروني على سبيل المثال ملح المثيل الاثيل الايزوبريل انيلينيوم يمكن فصله ايزوميرين



(٣) الامينات الحلقية الاليفاتيه لا يحدث انقلاب في هذا النوع من المركبات لان ذره النايتروجين تعاني توتر زاوي بحيث لا يمكن الوصول الى التهجين من نوع SP^2 لكي يحصل انقلاب في ذره النيتروجين وقيم الزوايا تصبح 120^0 وكما واضح في التراكيب الفراغيه التاليه :



الفصل الثاني

الخواص الفيزيائية والكيميائية للأمينات

Physical and chemical properties of amines

Physical properties

(2-1) الخواص الفيزيائية : [7]

تعد الأمينات مركبات قطبية وذلك بسبب كهروسالبية ذرة النتروجين، وعلى غرار الأمونيا تُكون الأمينات الأولية والثانوية روابط هيدروجينية بإستثناء الأمينات الثالثية (لعدم وجود ذرة هيدروجين) طالما ان الأمينات مركبات قطبية وترتبط بأواصر هيدروجينية لذا تكون درجة غليانها أعلى من درجة غليان الالكانات والايثرات التي تقابلها بالوزن الجزيئي.

	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_3$
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

تتأقصر الرابطة الهيدروجينية 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 حمضية 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

الجدول رقم (1.2) يبين أهم الخواص الفيزيائية للأمينات :

Name	Structural Formula	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Solubility in Water
Ammonia	NH ₃	-78	-33	very soluble
Primary Amines				
methylamine	CH ₃ NH ₂	-95	-6	very soluble
ethylamine	CH ₃ CH ₂ NH ₂	-81	17	very soluble
propylamine	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-83	48	very soluble
butylamine	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	-49	78	very soluble
benzylamine	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	10	185	very soluble
cyclohexylamine	C ₆ H ₁₁ NH ₂	-17	135	slightly soluble
Secondary Amines				
dimethylamine	(CH ₃) ₂ NH	-93	7	very soluble
diethylamine	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	-48	56	very soluble
Tertiary Amines				
trimethylamine	(CH ₃) ₃ N	-117	3	very soluble
triethylamine	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	-114	89	slightly soluble
Aromatic Amines				
aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	-6	184	slightly soluble
Heterocyclic Aromatic Amines				
pyridine	C ₅ H ₅ N	-42	116	very soluble

Chemical properties

(2-2) الخواص الكيميائية :

(2.2.1) القاعدية : [8] Basicity.

إن زوج الإلكترونات غير الرابط على ذرة النيتروجين هو المتحكم في معظم الخواص الكيميائية للأمينات لأنه يعمل كقاعدة ونيوكلو فيل ، وتعتبر قاعدية الأمينات أعلى بكثير من قاعدية الكحولات والإثيرات والماء ويستخدم ثابت تأين القاعدة كمقياس للقاعدية K_b basicity constant فعند ذوبان الأمين في الماء يحدث الاتزان التالي :-



$$K_b = \frac{[R-NH_3^+][OH^-]}{[R-NH_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

كلما زادت قيمة K_b (قلت 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 :-



$$K_a = \frac{[R-NH_2][H_3O^+]}{[R-NH_3^+]}$$

$$K_a \cdot K_b = \left[\frac{[R-NH_2][H_3O^+]}{[R-NH_3^+]} \right] \left[\frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]} \right]$$

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

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

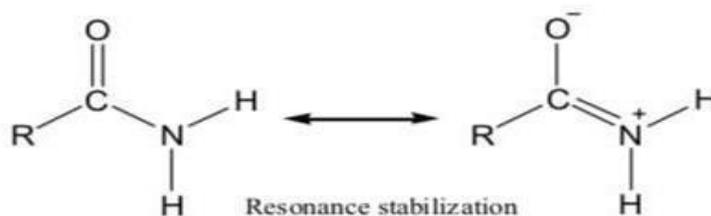
من المعادلات السابقة نستنتج أن :

i. عندما تكون قيمة k_a كبيرة تكون حمضية أيون الأمونيوم عالية .

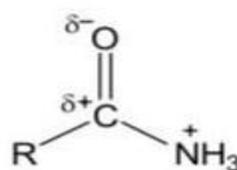
ii. عندما تكون قيمة k_a صغيرة (pK_a كبيرة) تكون القاعدية عالية .

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 الألكيل الدافعة للإلكترونات تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة النيتروجين فتزيد من قدرتها على الارتباط بالبروتون .

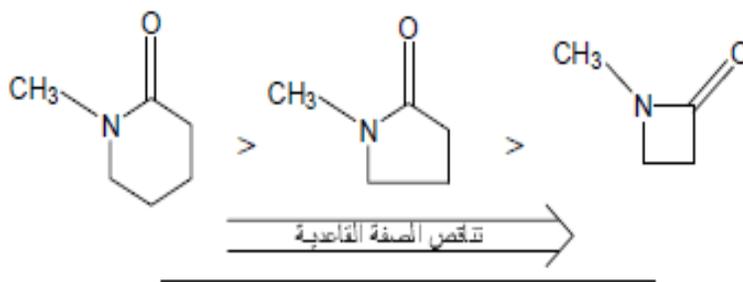
عند مقارنة قاعدية الأمينات مع قاعدية الأميدات نجد أن للأمينات قاعدية أعلى من قاعدية الأميدات وذلك بسبب توزيع الشحنة السالبة الناتج عن الرنين في جزئ الأميد.



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

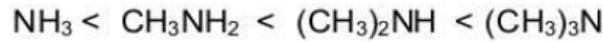


في اللاكتامات كلما صغر حجم الحلقة كلما قلت القاعدية وذلك بسبب تأثير يعرف بتأثير الإجهاد الداخلي Internal strain ويكتب مختصراً I-strain حيث يؤدي صغر حجم الحلقة إلى نقص الزوايا الداخلية الذي يسبب تناقص صفة و للذرات المكونة للحلقة وبالتالي تقل كهروساليبيتها .



1 - قاعدية الأمينات الأليفاتية :-

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

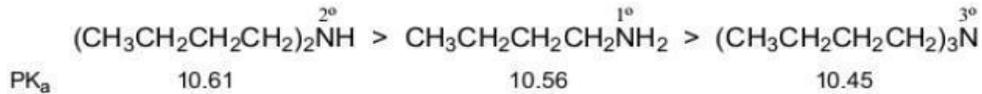
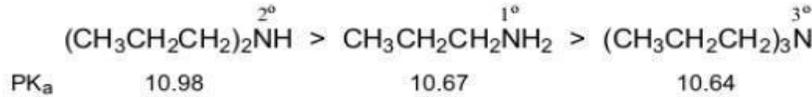
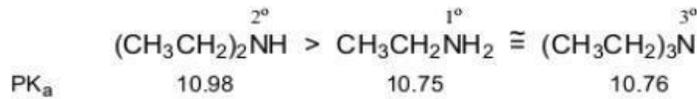
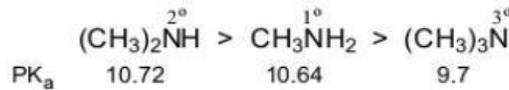


ب- تختلف قاعدية الأمينات في المحاليل المائية عن الطور الغازي حيث نجد أن للأمينات الثانوية قاعدية أعلى من الأمينات الأولية والتي بدورها تكون أعلى من قاعدية الأمونيا وذلك لأنها تعتمد على الكثافة الإلكترونية على ذرة النيتروجين .

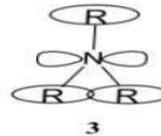
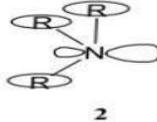
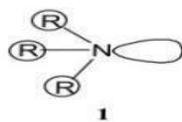
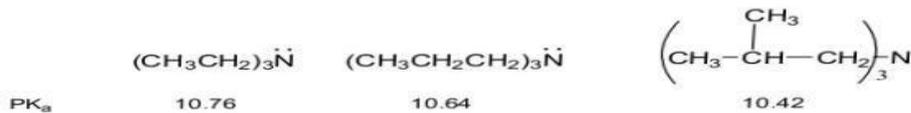
ت- في المحاليل المائية تكون قاعدية ثلاثي الألكيل أمين أضعف أو مساوية للأمين الأولي وذلك لأنها لا تعتمد على الكثافة الإلكترونية على ذرة النيتروجين بل تعتمد على تأثير المحلول حيث تميل المجموعات البديلة لاحتلال أحجام أكبر بسبب دورانها العشوائي فتؤثر الإعاقة الجسدية التي تسببها على ثبات ناتج الإضافة بين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

strain ويكتب مختصراً F-strain

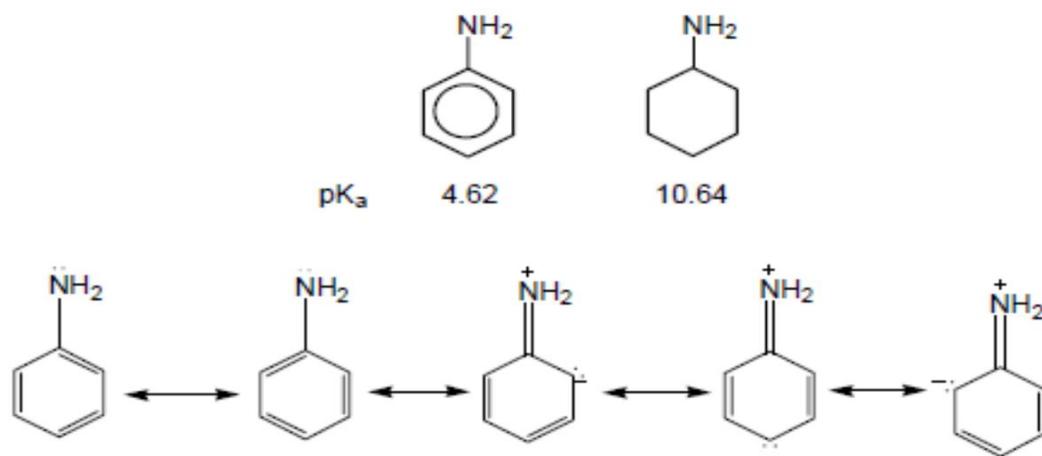
(قيم pK_a الموضحة أدناه هي للحمض المرافق)



ث- تقل قاعدية الأمينات بزيادة حجم مجموعات الألكيل وذلك بسبب تأثير يعرف بتأثير الإجهاد الخلفي Back-strain و يكتب مختصراً B-strain فعندما تكون مجموعات الألكيل على ذرة النيتروجين كبيرة جداً في الحجم فأنها تعمل على اتساع زاوية الأمين مسببة بذلك زيادة استعمال صفة فلك s في هذه الروابط وزيادة صفة فلك p لزوج الإلكترونات غير الرابط .

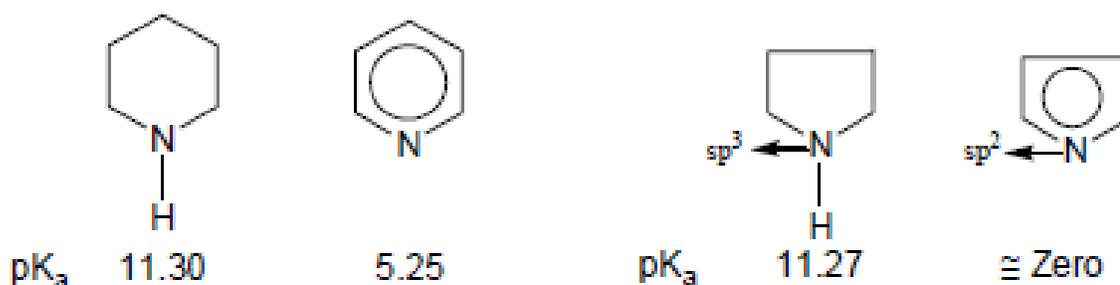


2- قاعدية الأمينات الأروماتية : إن قاعدية الأمينات الأروماتية أقل بكثير من قاعدية الأمينات الأليفاتية حيث يتضح ذلك من خلال مقارنة Aniline مع cyclohexyl amine بسبب الرنين في جزئ Aniline الى عدم تمركز زوج الإلكترونات على ذرة النيتروجين فتقل قدرة ارتباطه بالبروتون فتقل القاعدية.



3 - قاعدية الأمينات الحلقية غير المتجانسة :

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



preparation of amines : تحضير الأمينات (2-2-2)

هناك عدة طرق لتحضير الأمينات منها :

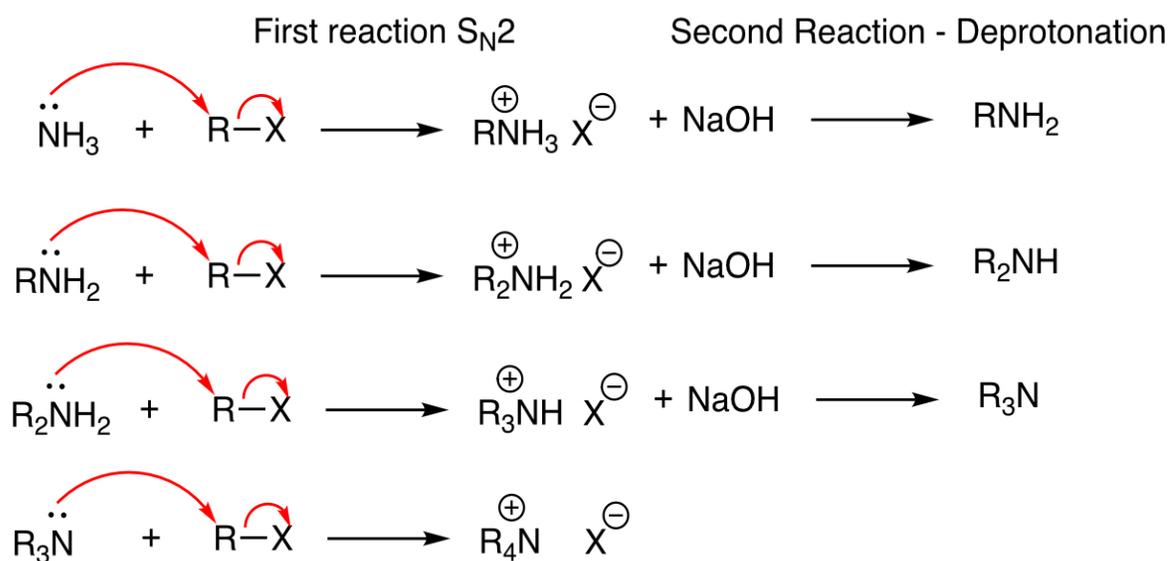
substitution Reactions

1- تفاعلات التعويض [9]

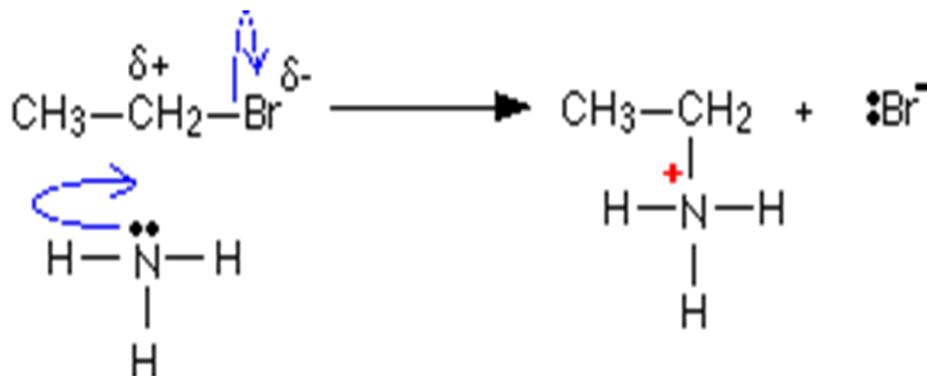
By Alkyl Halids

A - باستخدام هاليدات الألكيل

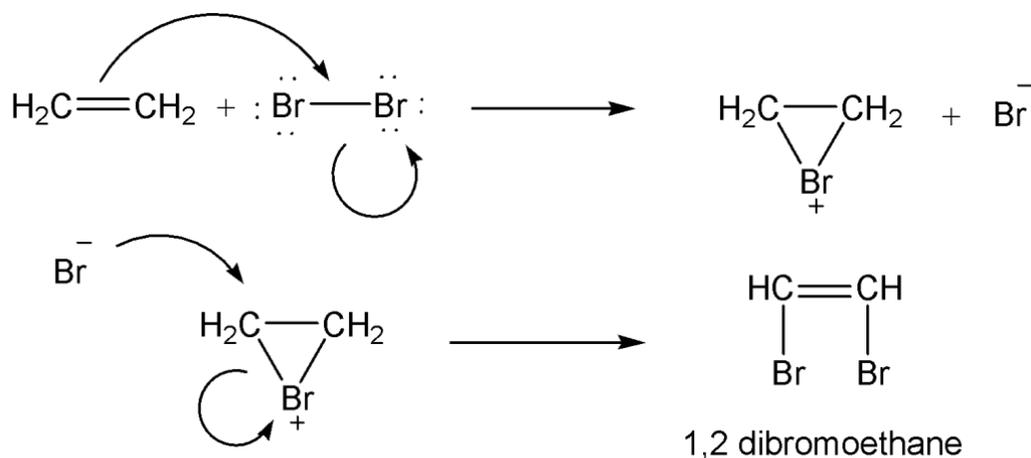
تخضع هاليدات الألكيل الى التعويض النيوكليوفيلي بواسطة الأمونيا منتجة أملاح الكيل الامونيوم، وعند اضافة قاعدة سوف تنتج الأمينات



ولكنها طريقة غير مجدية بسبب الأكلة المتعددة ويمكن استخدام وفرة من الأمونيا للتحضير المتعددة

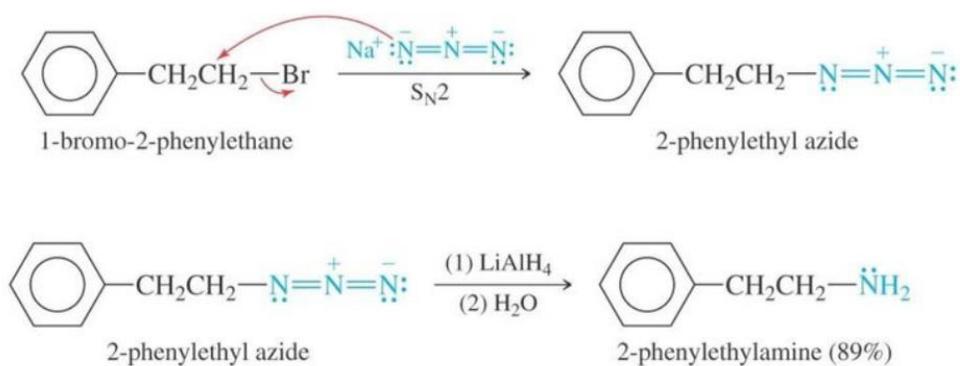


عند تفاعل dihaloalkane مع أمين أولي تنتج مركبات حلقيّة وخاصة التي تنتج عنها حلقات خماسية أو سداسية



B- استخدام ايون الازايد : By Azide Ions

يستخدم N_3^- Azide ion - مع هاليد أولي أو ثانوي ثم يهدرج RN_3 alkylazide الناتج ويجب الحذر الشديد عند التعامل مع ألكيل أزيد لأنها مادة شديدة الانفجار .



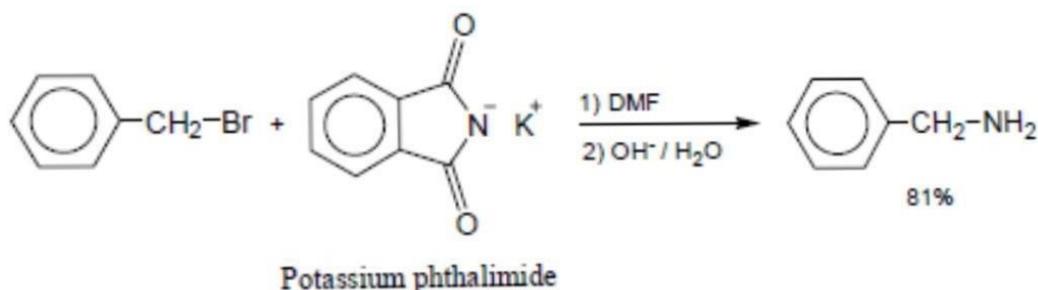
Gabriel Synthesis

C- تخليق غابرييل :

تعرف هذه الطريقة لتحضير الأمينات باسم Gabriel amine Synthesis وتستخدم لتحضير الأمينات الأولية.

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 فثاليميد جابرييل لتحضيرها.

يتضمن التفاعل أكثر من خطوة: الخطوة الأولى هي تفاعل أنيون الفثاليميد كنيوكليوفيل مع هاليد الألكيل (أولي طبعاً) بتفاعل تعويضي نيوكليوفيلي من نوع SN2 يعقبها بخطوة منفصلة تحلل الفثاليميد المعوض باستخدام قاعدة والتي ينتج عنها الأمين الأولي :



Reduction Reactions

2- تفاعلات الاختزال : [3]

Reduction of nitro compounds

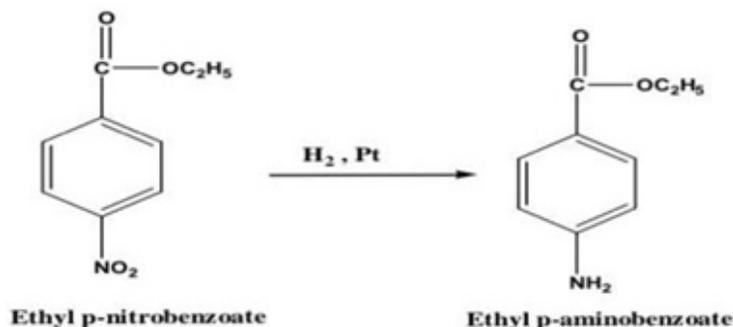
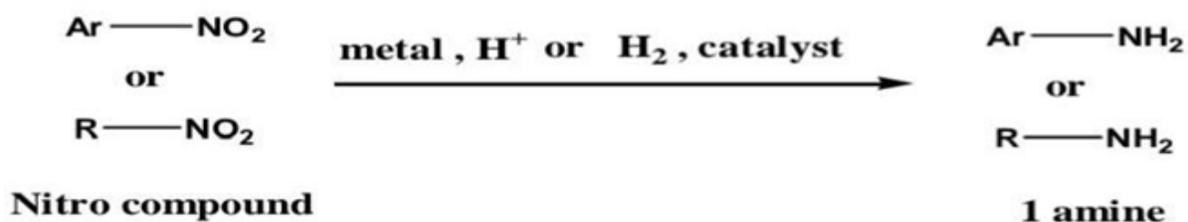
A- اختزال مركبات النايتر

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.

بالذات يمكن عدها من أمثل الطرق لتحضير الأمينات الاروماتية الأولية ، ومن الممكن إجراء عملية الاختزال بوحدة من الطرق التالية:

أولاً/ الاختزال المحفز وذلك باستخدام هيدروجين وحافز:

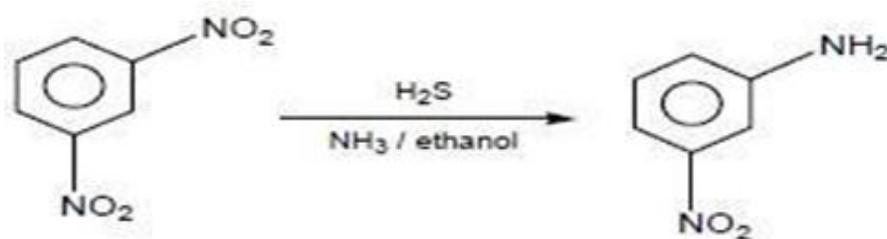
تجرى هذه العملية عادة وبسهولة بإمرار غاز الهيدروجين على المحلول الكحولي المحرك لمركب النايتر بوجود غبار النيكل أو البلاتيوم أو البلاتين ، كما في المعادلة التالية :



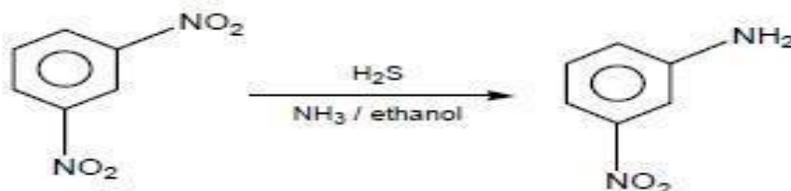
من المشاكل التي تعاني منها هذه الطريقة في التطبيق هي عدم إمكانية استخدامها في حالة كون مركب النايترى المراد اختزاله يحتوي على مجموعة قابلة للاختزال بالعامل المستخدم مثل رابطة كربون - كربون المزدوجة .

ثانياً / الاختزال باستخدام العوامل الكيميائية:

تجري هذه الطريقة غالباً بإضافة حامض الهيدروكلوريك المخفف على خليط لمركب النايترى مع حبيبات فلز وغالباً يستخدم الحديد أو القصدير لهذا الغرض.

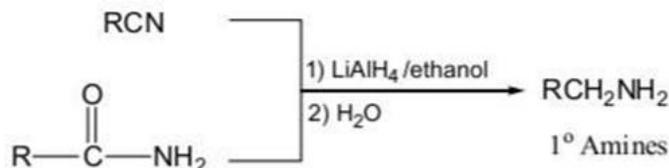


يمكن التحكم في اختزال مجموعة نايترى واحدة فقط وذلك باستخدام كمية محدودة من كبريتيد الهيدروجين في محلول الأمونيا المائي أو الكحولي .

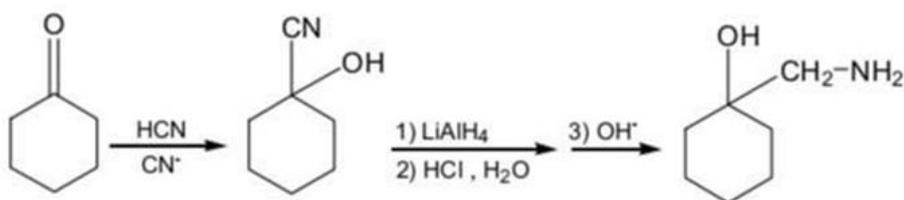


B- اختزال النتريلات و الاميدات : Reduction of Nitriles and Amides

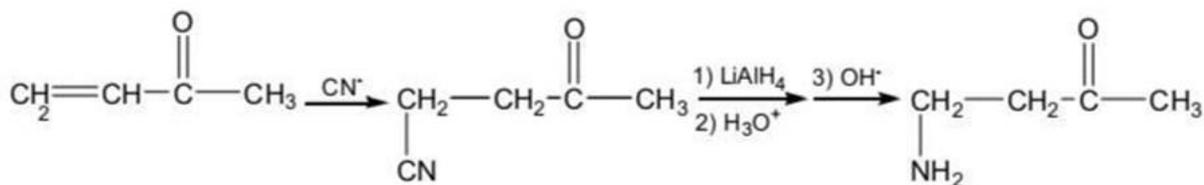
تأثر اختزال النتريلات بفعل الهدرجة الحفزية بوجود فلز الصوديوم في الايثانول او بواسطة هدر يد الليثيوم الومنيوم في الماء منتج امينات اولية :



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



إضافة Michael : وهي عبارة عن إضافة السيانو إلى مركبات الكربونيل غير المشبعة من نوع α , β فينتج cyanohydrins الذي يمكن أن تختزل فيه مجموعة النتريل باستخدام LAH فتتكون الأمينات التالية β -Hydroxy , α -Hydroxy amine كما يلي :-

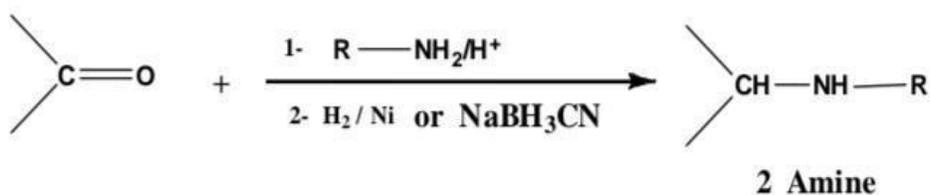
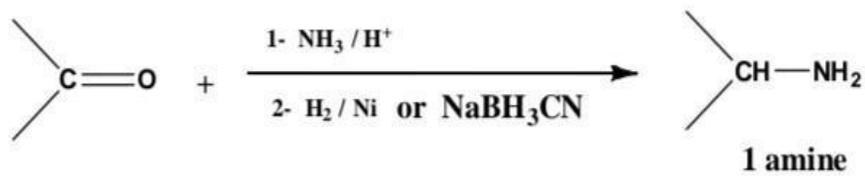


C - اختزال مركبات الكربونيل الامين :

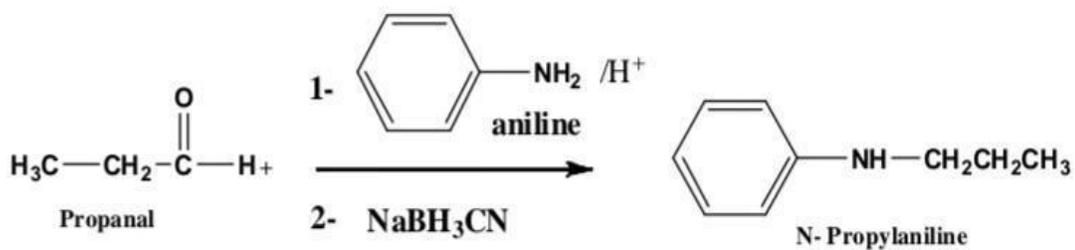
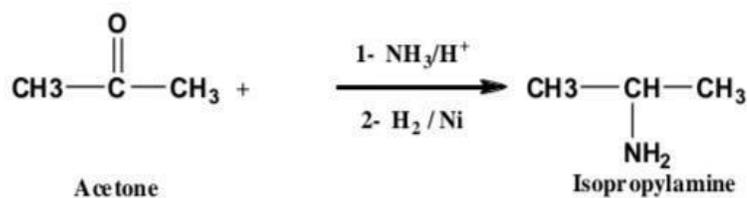
Reduction of carbonyl amine Compounds

تتكاثف الالديهيدات و الكيتونات مع الامونيا الامينات الاولى لتنتج قواعد شيف

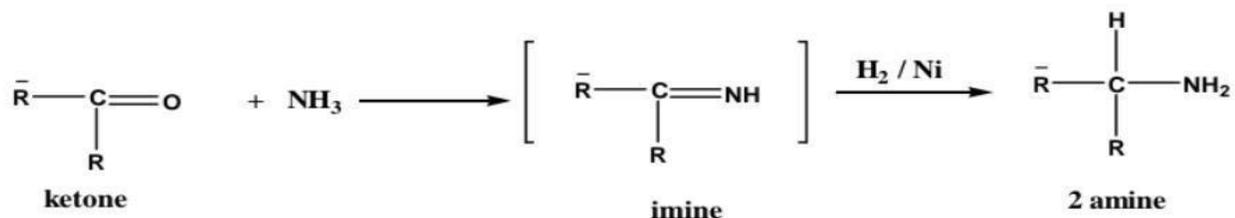
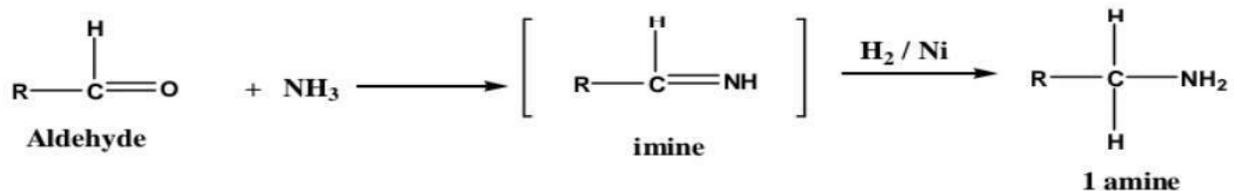
: Schiff bases



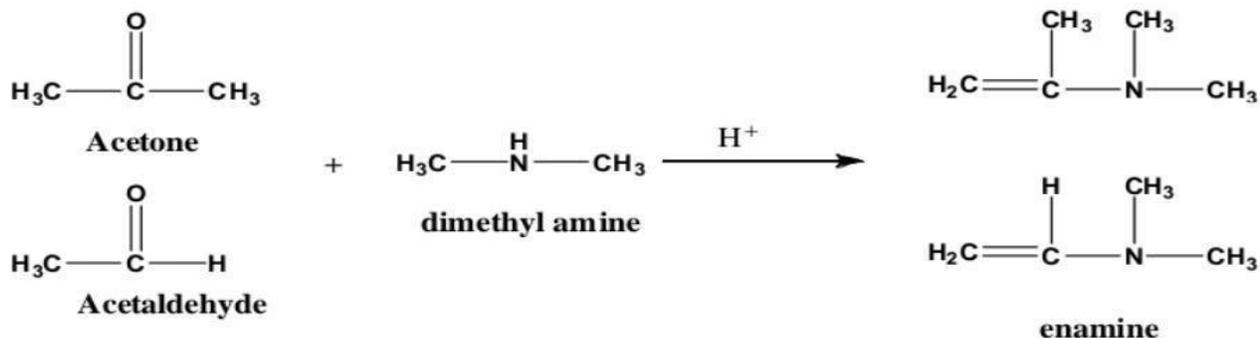
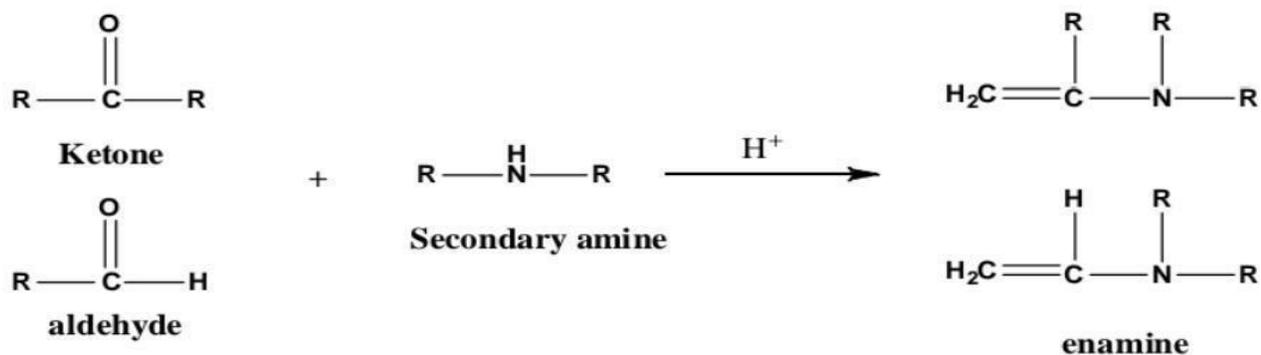
example:



خطوات التفاعل :

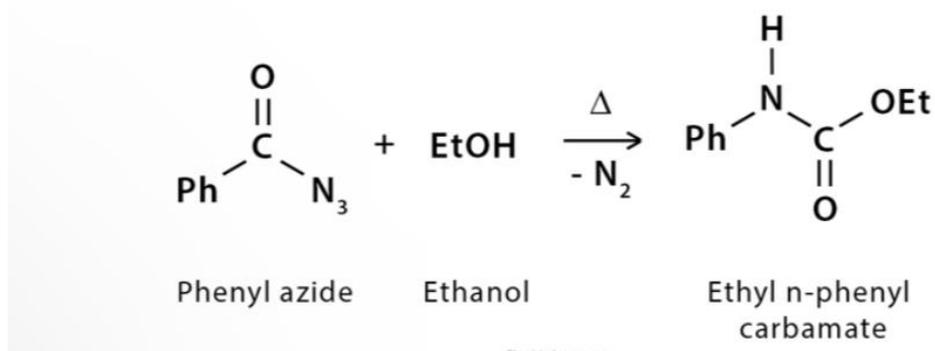


- تكوين الاينامين (enamine) -

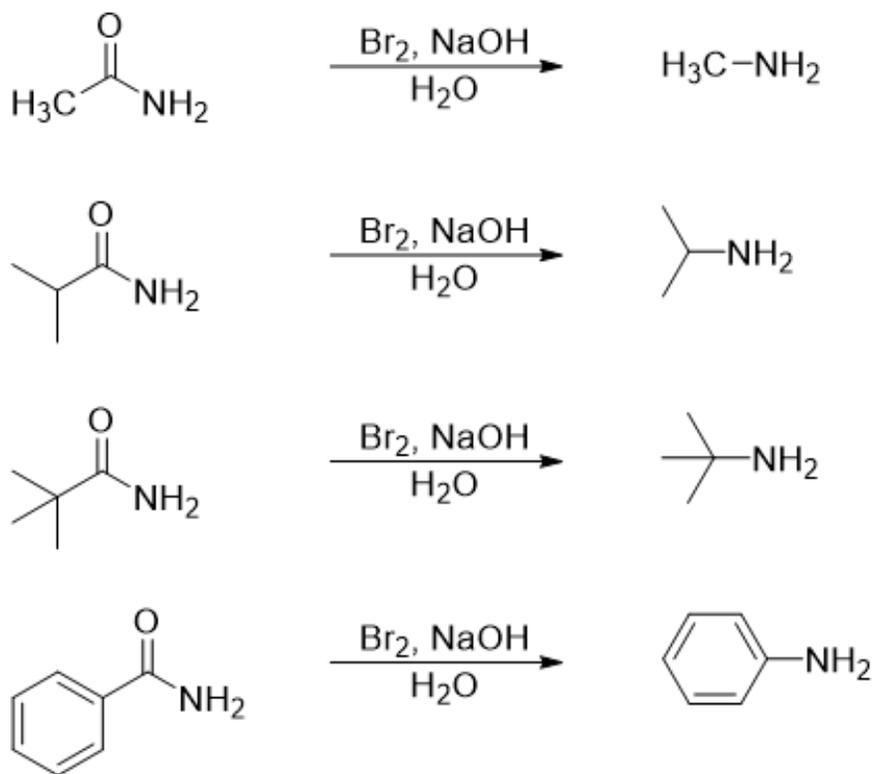


3- تفاعلات اعادة الترتيب [10] : Rearrangement reactions

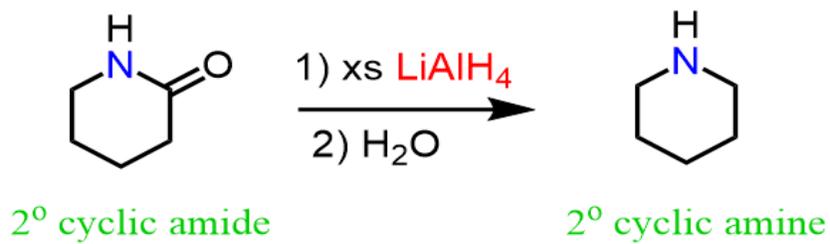
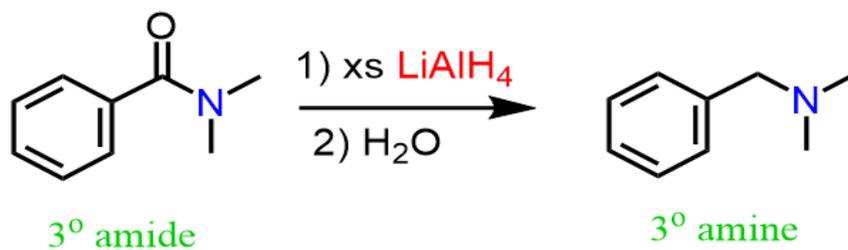
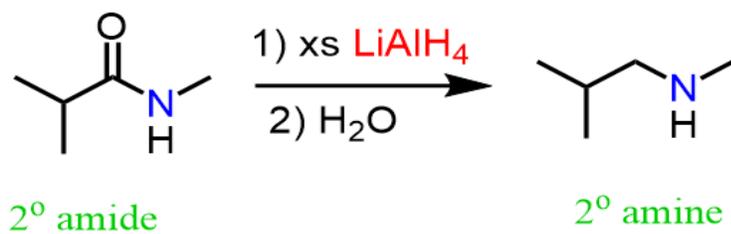
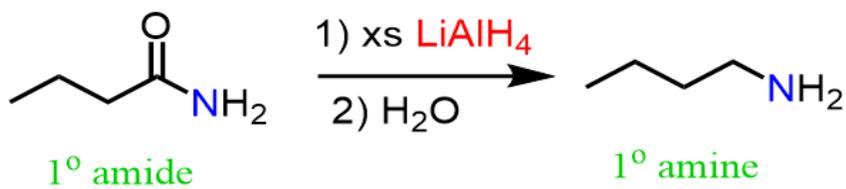
- اعادة ترتيب هوفمان وكيرتس Rearrangement of Curtius



- اعادة ترتيب هوفمان Rearrangement of Hofmann

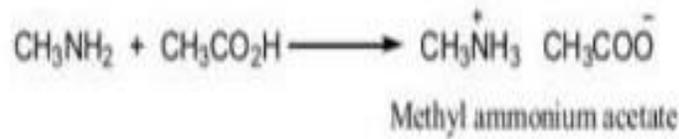
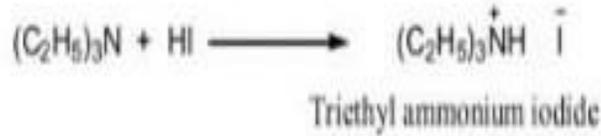


Reduction of Amides to Amines

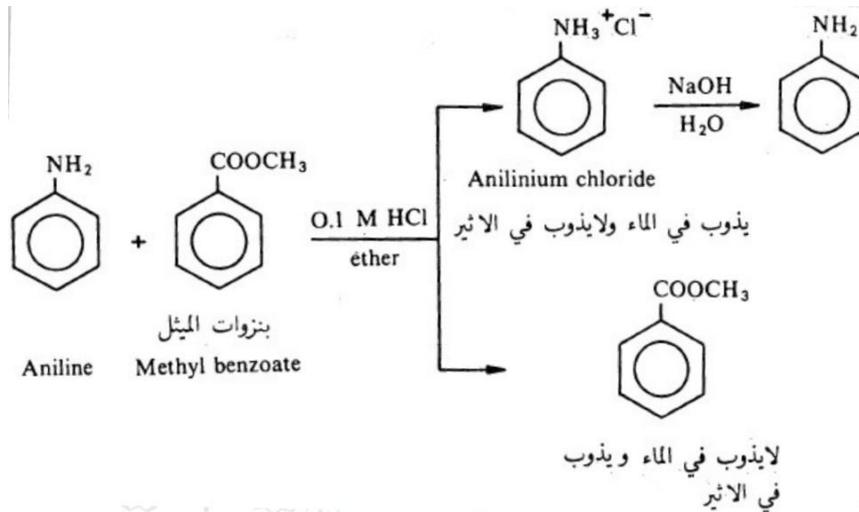


Amines Reaction [11] : تفاعلات الأمينات (2-4)

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



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

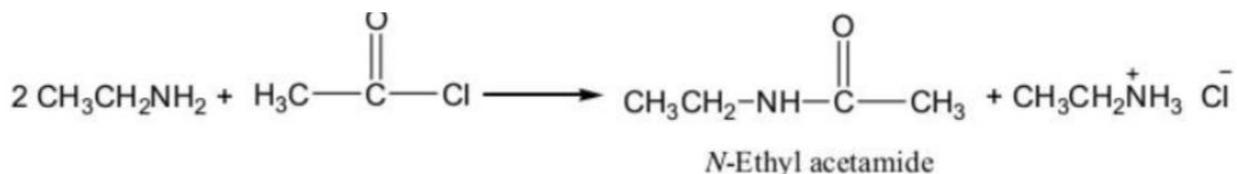


- جميع الأمينات التي لا تذوب في الماء تذوب في المحاليل المائية لـ (H₂SO₄, HI, HBr, HCl) لأنها تكون أملاح أمونيوم تذوب في الماء .

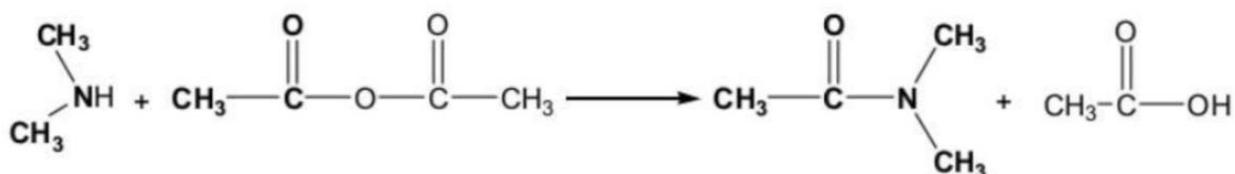
- الأمينات التي لا تذوب في الماء لا تذوب في المحاليل المائية لهذه الأحماض لأنها قواعد ضعيفة مقارنة بالأمينات .

- عند معالجة ملح الأمونيوم الرباعي بأكسيد الفضة المائي Ago مع التسخين يتكون أمين ثالثي والكين

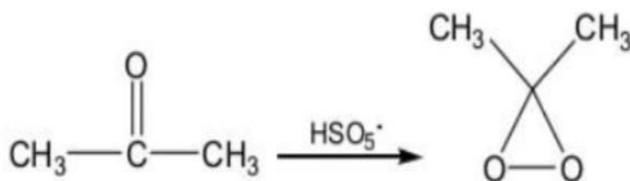
B- التفاعل مع كلوريدات الأحماض : يتم فيه إحلال مجموعة Acyl محل هيدروجين الأمين (أسيلة الأمين) وهو تحضير للأميدات



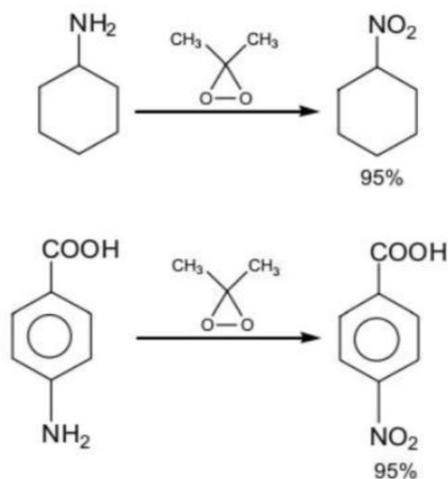
C-التفاعل مع الأنهيدريد : هو تفاعل لتحضير كل من الأميدات والأحماض الكربوكسيلية .



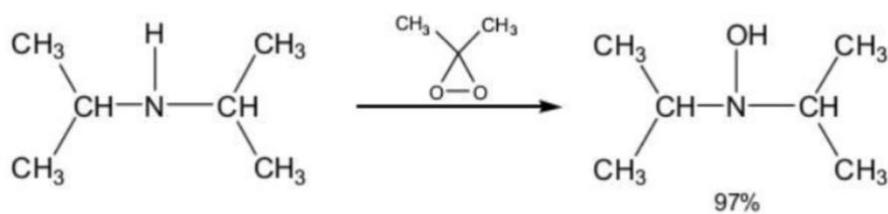
D - تفاعل الأكسدة : ان مركب dimethyl dioxirane الذي يحضر من اكسدة الاسيتون وفق المعادلة :



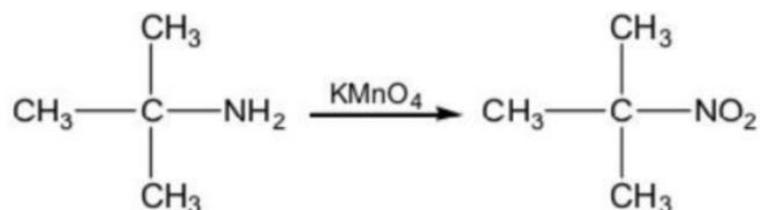
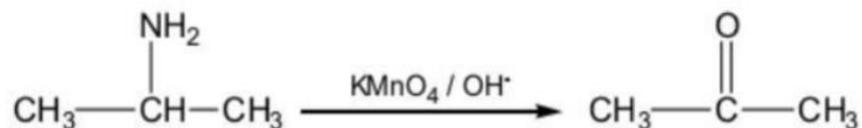
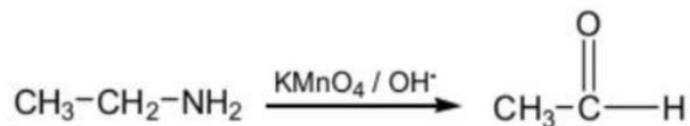
حيث يتفاعل المركب dimethyl dioxirane مع الأمينات الأولية والأروماتية ويحولها إلى مجموعة نيترو .



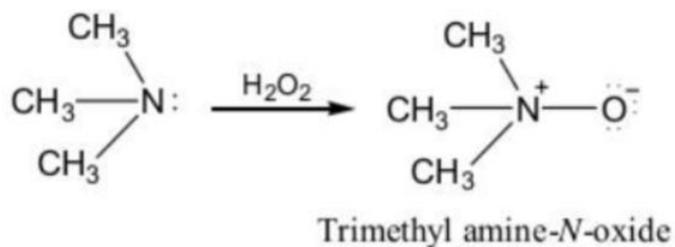
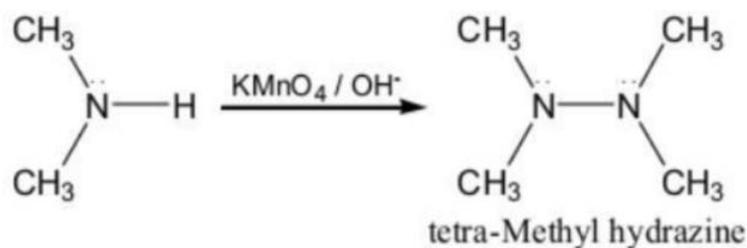
ويتفاعل مع الأمينات الثانوية ويحولها إلى مجموعة hydroxyl amine كما يلي :-



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

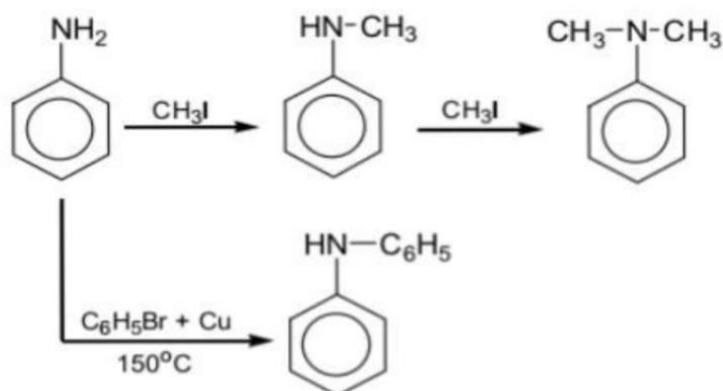


كما تتأكسد الأمينات الثانوية إلى tert-alkyl لمشتقات hydrazine بينما تتفاعل الأمينات الثالثية ببطء ويمكن تحويلها إلى amine oxides باستخدام H_2O_2 كما يتضح من المعادلات الآتية :-

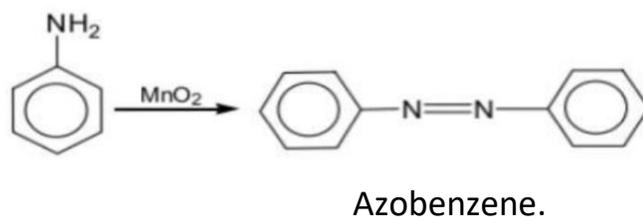


E- تفاعلات الأنيلين

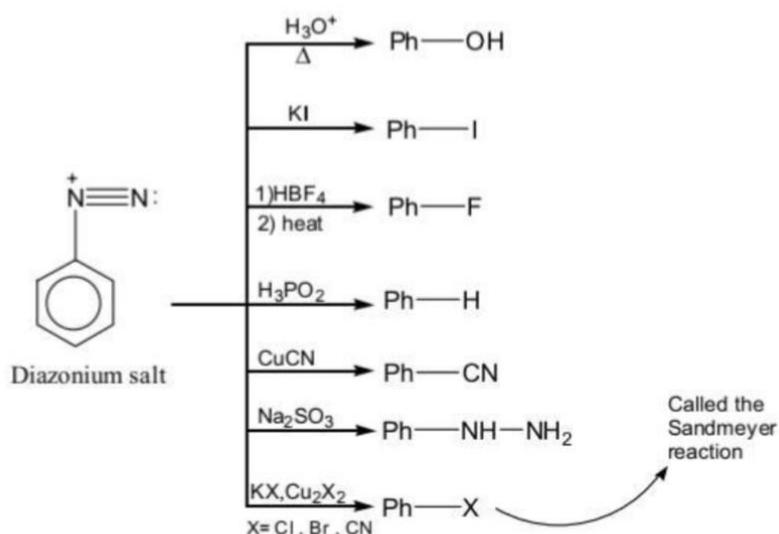
يتفاعل الأنيلين مع هاليد الألكيل وينتج أمينات ثانوية وثالثية كما يلي :-



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

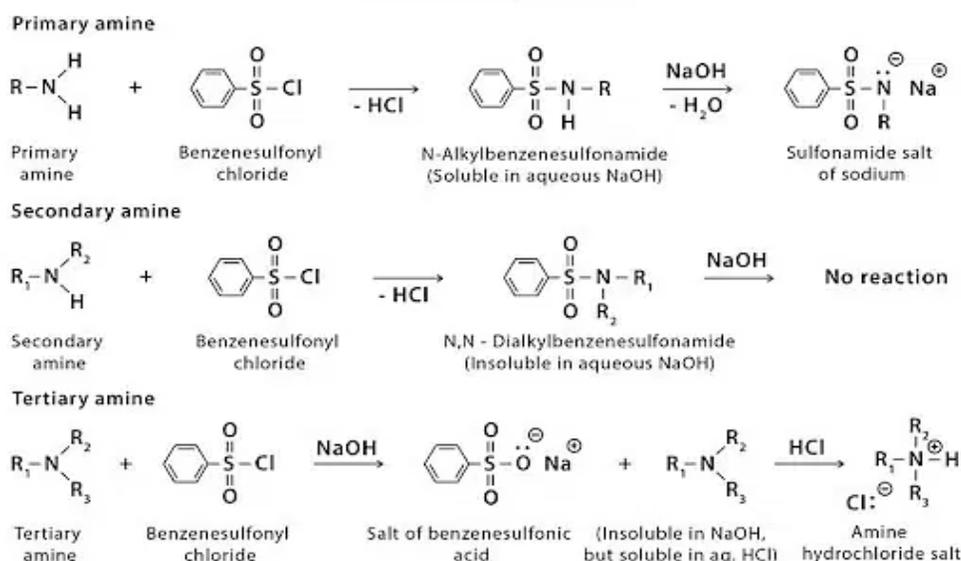


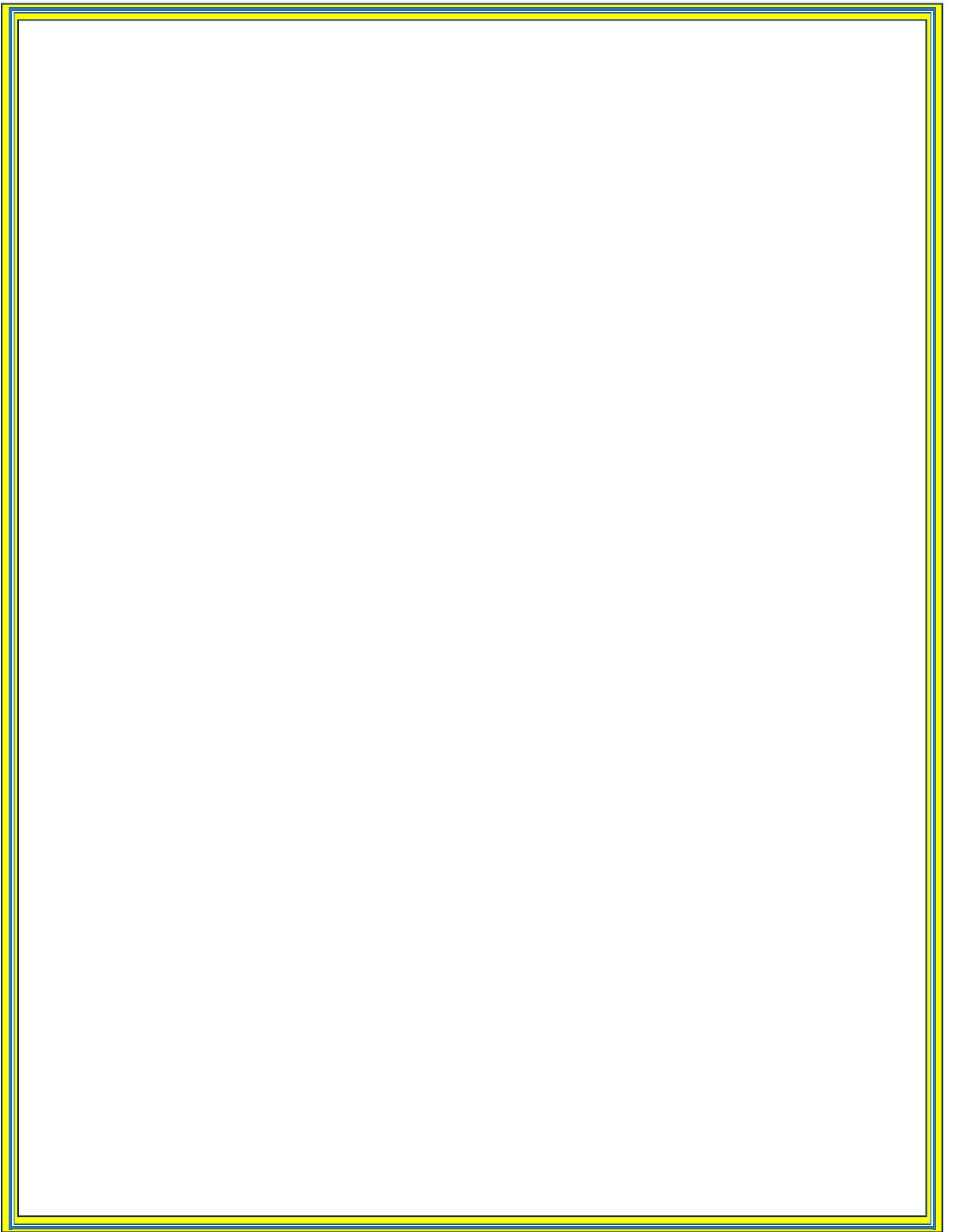
كما يتفاعل مع الأنهيدريدات وينتج أميدات التي يمكن تحويلها إلى أمينات عن طريق إماهتها في وسط قاعدي ومن التفاعلات الهامة للأنيلين هو تفاعل تكوين الديازونيوم Diazotization الذي يمكن أن تحول إلى عديد من المشتقات الأروماتية كما يلي :-



F- اختبار هينز برغ Hinsberg's test : هو عبارة عن اختبار يستخدم للتمييز بين أنواع الأمينات حيث تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع **benzene sulfonyl chloride** ويتكون **sulfonamides** مستبدلة على النيتروجين وعند معالجتها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم يذوب الأמיד الأولي مكوناً ملح صوديوم أما الأמיד الثانوي فلا يذوب ويتكون راسب في المحلول، بينما لا تتفاعل الأمينات الثالثية لعدم ذرة النيتروجين مرتبطة بذرة نتروجين .

Hinsberg Test





الفصل الثالث

تطبيقات الامينات

Applications of Amines

Uses of Amines

(3-1) استخدامات الامينات : [12]

الأمينات مشتقة من الأمونيا، وتستخدم في الكثير من الصناعات الحيوية الطبية الزراعية والكيميائية منها:

_ صناعة الألوان أو الأصباغ الداكنة.

_ يدخل في صناعة المبيدات الحشرية.

_ يدخل في صناعة البلاستيك.

_ يدخل في صناعة المطاط.

_ يدخل في إنتاج الأدوية كالمسكنات.

تعد الامينات من المسببات الرئيسية في التسمم الغذائي ولكن بشكل عام فإن الامينات توجد في الأطعمة سواء طازجة أو مجمدة إلا أن زيادة نسبتها تتسبب في حالات التسمم الغذائي إذ أن ذلك يؤثر على وجود تعفن في الأغذية، ويعد الهيستامين من أشهر مركبات الامينات التي تتسبب في التسمم الغذائي، كما أن الأمينات تؤثر على مدى فاعلية الأدوية، وللحفاظ على الأطعمة من تأثيرات المركبات الأمينية، فانت بحاجة إلى ظروف تخزينية جيدة مثل التجميد الذي لا يسمح بتكون تلك المركبات من الأساس حيث أنه كلما قلت درجة الحرارة قل تكون المركبات الامينية بمختلف أنواعها.

1 الأمينات الأليفاتية : [13]

توجد في الصناعات الكيميائية والادوية والمطاط والبلاستيك ومواد الصبغ والمنسوجات ومستحضرات التجميل والصناعات المعدنية وتستخدم هذا المواد الكيميائية كمواد وسيطة ومذيبات ومسرعات ومحفزات ومستحلبات ، وسوائل القطع الاصطناعية ، ومثبطات التآكل ، وعوامل التعويم.

_ الأمينات الأروماتية : هي مركبات عضوية تحتوي على العنصر النيتروجين مرتبطا بحلقة

أروماتية (حلقة بنزين بمفردها أو مع عدة حلقات أخرى)

تستخدم الأمينات الأروماتية في الكيمياء العضوية بشكل واسع في العديد من التطبيقات المختلفة ،

1- النسب الحامضية : تستخدم في تعيين نسب الحموضة الحقيقية لمجموعة من المركبات العضوية

2 المواد المضافة الكيميائية : تستخدم في تصنيع المواد المضافة الكيميائية ،مثل أصباغ الازو والفينيل.

3- الصبغ : تستخدم في تحضير الصبغ الازو والفينيل.

4- المطهرات : تستخدم في صنع بعض المطهرات والمواد الكيميائية الأخرى المضادة للميكروبات.

5-الكيمياء الصيدلانية : تستخدم في الكيمياء الصيدلانية في تصنيع بعض الأدوية والتحليل الطبية.

6-البوليمرات : تستخدم في صنع البوليمرات ،مثل النايلون والذي يجد استخداما وَّاسعا في

التطبيقات الصناعية المختلفة.

7-الأصباغ والمواد الكيميائية الصناعية : تستخدم في صنع العديد من المواد الكيميائية الأخرى المختلفة ومنها الأصباغ والأحماض الكربوكسيلية.

(3-2) استخدام الامينات في الطب : [14] The use of amines in medicine

كانت مثبطات الأكسيداز أحادي الأمين أول نوع تم تطويره من مضادات الاكتئاب وهي فعالة لكن تم استبدالها عموما بمضادات اكتئاب تسبب آثارا جانبية أقل.

عادةً يتطلب استخدام مثبطات الأكسيداز أحادي الأمين (MAOI) قيودًا على النظام الغذائي وتجنب بعض الأدوية الأخرى لأن مثبطات الأكسيداز أحادي الأمين يمكن أن تسبب ارتفاعًا خطيرًا في ضغط الدم عند تناولها مع بعض الأطعمة أو الأدوية. على الرغم من آثارها الجانبية، تبقى هذه الأدوية خيارًا جيدًا لبعض الأشخاص. في بعض الحالات يمكنها تخفيف الاكتئاب عند فشل العلاجات الأخرى.

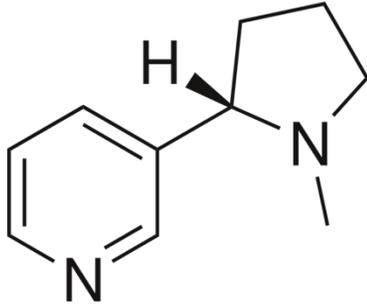
- استخدم الأمينات في الطب الجنائي :

يتم ربط الأمينات أو الأحماض الأمينية بالبروتينات حيث تعتمد استخدامات الأمينات في الطب الجنائي أو الطب الشرعي على فهم كيفية عمل البروتينات وتفاعل الأمينات مع تقدم العمر وتحديد أي الأمينات يجب استخدامها وكيفية استخراجها من البروتينات حيث تكشف عن سن المتوفى أو الضحية وتحديد تاريخ وفاتهم.

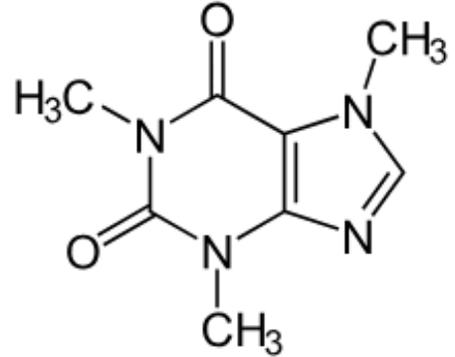
ليس هذا فقط بل يتمدد استخدام الأمينات ليشمل تضخيم آثار الحمض النووي وكتابته وفحص المخدرات وتحديد ما إذا كانت الضحية الأنثى حاملًا وتحديد ما إذا كانت ضحية القتل تعاني من أي أمراض ما زالت الأبحاث حول استخدامات الأمينات في الطب الجنائي مستمرة ولا يزال علماء الكيمياء الجنائية يوجهون جهودهم نحو التقنيات البيولوجية للكشف عن الجرائم وحلها بدقة متناهية.

Uses of cyclic amines [15] : استخدامات الامينات الحلقية : (3-3)

تتواجد الأمينات الحلقية على شكل وحدات اساسية في أشباه القلويات Alkaloids وهي مركبات معقدة التركيب مثل Nicotine،Caffeine تتواجد في بعض النباتات ويعتقد أنها جزء من نظام الحماية ضد الحشرات.



Nicotine



Caffeine.

توجد حلقات البرمدين Pyridin , Purin في الإطار الرئيسي للقواعد الموجودة في الأحماض النووية كما توجد حلقة Indazole في الحامض الاميني الهيستيدين توجد حلقة Pyridine في فيتامين B Pyridine يوجد في الكثير من المنتجات الطبيعية الهامة مثل فيتامين B و DNA يوجد Indole في الحامض الاميني التربتوفان والكثير منالمنتجات الطبيعية.

لأمينات الحلقية الطبيعية السامة الأمينات بتراكوتوكسين و بتراكوتوكسين A التي ينتجها الضفدع المرقت السام تعتبر سامة والسبب هو تعمل على موت الخلايا العصبية وذلك لأنها تكتسب في المحاليل المائية بروتونات وتكون أيونات موجبة الشحنة شبيهة بأيونات الصوديوم وتجبر قنوات الصوديوم لكي تبقى مفتوحة وتغمر أيونات الصوديوم الخلية العصبية ويؤد ذلك إلى استمرار نقل الإشارات العصبية دون انقطاع مما يؤد إلى موت الخلية بسرعة.

المصادر

- 1-أقبال صادق الشيباني و فاضل سليمان أحمد كمونة^{dd} مقدمة مكثفة في الكيمياء العضوية - جامعة البصرة (الطبعة الأولى،1985)
- 2- وليد محمد السعيطي و وائل غالب محمد ((أسس الكيمياء العضوية))، ليبيا-بنغازي (دار الكتب الوطنية 2008)
- 3-صلاح يحيياوي (الكيمياء العضوية الحلقية) ، منشورات جامعة دمشق،(1975)
- 4- Boca Raton, A Guide to IUPAC Nomenclature of organic Compounds , (CRC press 1993)
- 5-Nomenclature of organic Chemistry, Sections A, B, C, D, E, F and H" International Union of pure and Applied Chemistry, Pergamon press, Oxford, 1979.
- 6- Streitwieser, A.Jr And Heathcock, C.(Introduction to Organic Chemistry) Macmillan Publishing Co.Inc, U.S.A (2004)
- 7- Wingrove, A.S and Caret, R.L.. (Organic Chemistry)" Harper and Row, U.S.A (2005)
- 8- Brown, W.H. Willard (Introduction of Organic Chemistry)" Grant Press, U.S.A(2006)
- 9- Zimmerman, H. and Zimmerman, I.(Elements of Organic Chemistry) Morrison, R.T and Boyd, R.V. Allyn and Bacon Inc.(2007)
- 10- Benziges Bruce and Glenco Inc U.S.A. 10_ " Organic Chemistry " U.S.A.(2008)
- 11- G. Patrick (Organic Chemistry) (Second edition), , BIOS Scientific, UK(2004)
- 12- id. Loc. Gov Information about forensic chemistry on the website "" Archived year 2019_12_13
- 13- Information about forensic chemistry on the website Babelnet. Org" Archived year (2019)-12_13

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

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

Summary

The research consists of three chapters, the first of which contains, definition , classification , nomenclature and stereochemistry of amines .

The second chapter includes the physical and chemical properties of amines . The chemical properties includes the reactions and preparative methods of amines .

The third chapter contains the applications and uses of aliphatic and aromatic amines in medical, industrial, agricultural and pharmaceutical fields .



Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Maysan



Science of College - Department of Chemistry

(Study of the properties , Reactions , Preparation methods
and Applications of Amino Compounds)

student

Ahmed Hassan AbdalSada

Nael Nadhim Fayyad

Under supervision

Prof . Dr . Kareem Salim Abbas

AD 2025

AH 1446