Ministry of Higher Education and
Scientific Research
University of Maysan / College of Science
Department of Chemistry Sciences

Study of the physical and chemical properties and uses of aliphatic and aromatic compounds

Council of the College of Science at the University of Maysan, which is part of the requirements

Obtaining a bachelor's degree in the Department of Chemistry

Students

Kawthar Haider Saddam

ayat subhan karim

Supervisor

Prof. Dr. Karim Salem Abbas

١٤٤٦هـ

2024م

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ميسان / كلية العلوم

قسم علوم الكيمياء

دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية والاستخدامات للأمنيات الاليفاتية والاروماتية

مجلس كلية العلوم في جامعة ميسان وهو جزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في قسم الكيمياء

اعداد الطالبتان

كوثر حيدر صدام

آيات سبهان كريم

اشراف

الأستاذ الدكتور كريم سالم عباس

١٤٤٦هـ

٢٠٢٤م

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ وَأَن لَّيْسَ لِلْإِنسَانِ إِلَّا مَا سَعَىٰ ﴾

[النجم: 39]

الإهداء

ما الزمانُ وما المكانُ وما القديمُ وما الجديد سنكون يوماً ما نريدُ لا الرحلةُ ابتدأت ولا الدرب أنتهى وما توفيقي إلا باالله بمناسبة تخرجي من الجامعة بشهادة البكالوريوس اهدي بحث تخرجي لأبي و لأمي ولأخوتي ولأساتذتي ارفع لكم قبعات الاحترام فشكراً لمن ساندنا وشاركنا فرحة نجاحنا وتخرجنا.

الشكر والتقدير

أتوجه بالشكر وعظيم الامتنان الى(الأستاذ الدكتور كريم سالم عباس) لما بذلهُ من جهود في الإشراف والتوجيه والنصائح في اتمام هذا البحث.

كما نتقدم بالشكر الى (الدكتور عادل كريم جاسم) والست (زهراء صباح شمخي) لما ابداه من المساعدة في أنجاز الجانب العملي من حيث التحضير و التشخيص للنماذج المحضرة.

الفهرست

الفصل الأول 1
تعريف الامينات..... 2
تسميه الأمينات..... 3
تصنيف الأمينات 6
الكيمياء الفراغية للأمينات..... 7

الفصل الثاني 14
الخواص الفيزيائية 15
الخواص الكيميائية 17
تحضير الأمينات 18
تفاعلات الأمينات 21

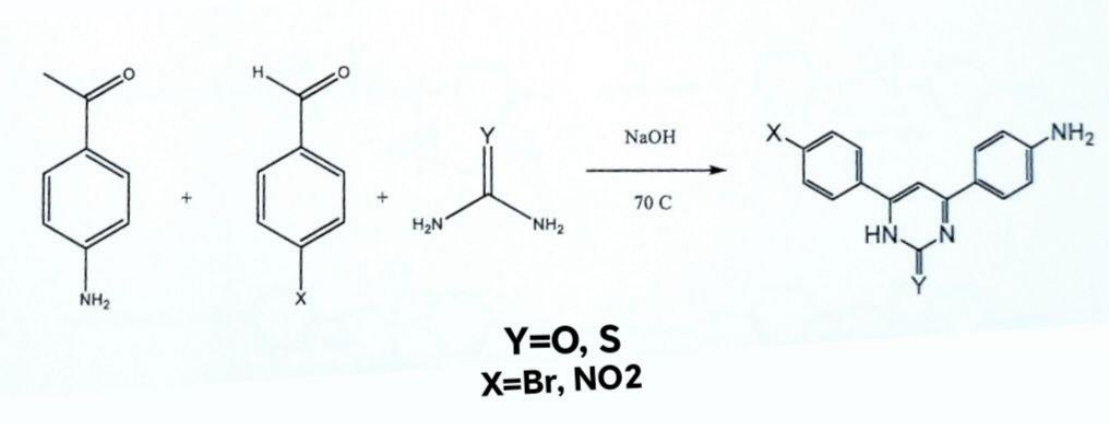
الفصل الثالث 26
استخدامات الأمينات 27
استخدام الأمينات في الطب 28
استخدام الأمينات الحلقية 28
الاستنتاج 30

الفصل الرابع الجزء العملي..... 32
المصادر 42

الخلاصة:

يتكون البحث من أربعة فصول ،يحتوي الأول منها على التعريف والتسمية والتصنيف ودراسة التركيبات والكيمياء المجسمة للأمينات.
أما الفصل الثاني فقد تضمن الخواص الفيزيائية والكيميائية للأمينات المتمثلة في قاعدية الأمينات وتفاعلاتها وطرق تحضيرها .

بينما يتعلق الفصل الثالث باستخدامات وتطبيقات الأمينات الأليفاتية والعطرية.
أما الفصل الرابع فقد تضمن الجزء العملي المتعلق بتحضير ثلاثة مركبات من مشتقات الأنيلين من تفاعل البار أمينو أسيتوفينون مع البنزالديهايد بوجود اليوريا أو الثايو يوريا في الوسط القاعدي.



ميزت مشتقات الأنيلين الثلاثة بالتقنيات الفيزيائية مثل T. L. C، نقاط الانصهار واللون.

الفصل الأول

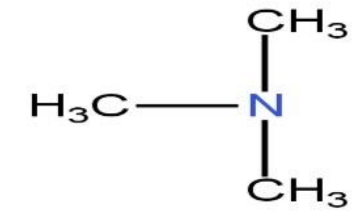
Chapter one

المقدمة

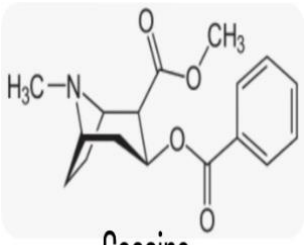
(1-1)تعريف الامينات: [1] Definition of amine

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.

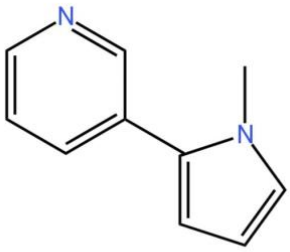
توجد الأمينات على نطاق واسع في جميع الكائنات الحية على سبيل المثال يوجد ثلاثي مثيل الامين Trimethylamine في الانسجة الحيوانية وهو المسؤول جزئياً عن الرائحة المميزة للأسماك، وأيضا تدخل في تركيب النيكوتين الموجود في التبغ والكوكايين يعتبر أشد المنشطات الطبيعية ويستخلص من أوراق نبات الكوكة الذي ينمو في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



trimethylamine



Cocaine

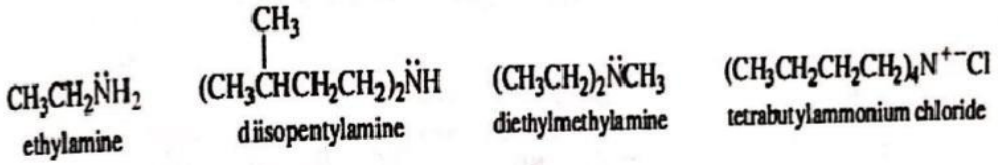


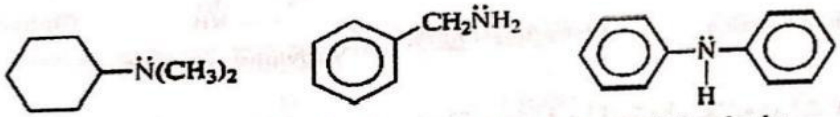
Nicotine

(2- 1) تسمية الأمينات Amine nomenclature

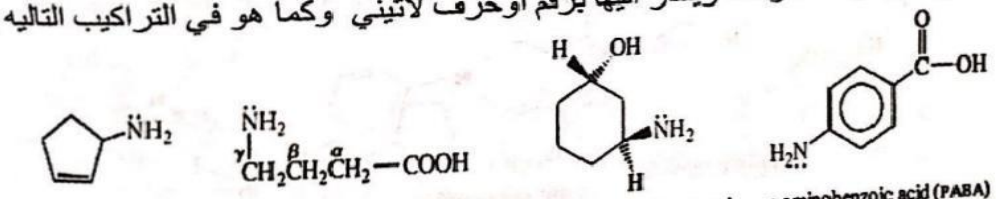
1 _التسمية الشائعة للأمينات[٢] Common nomenclature foramines

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 مبين في المركبات التالية:

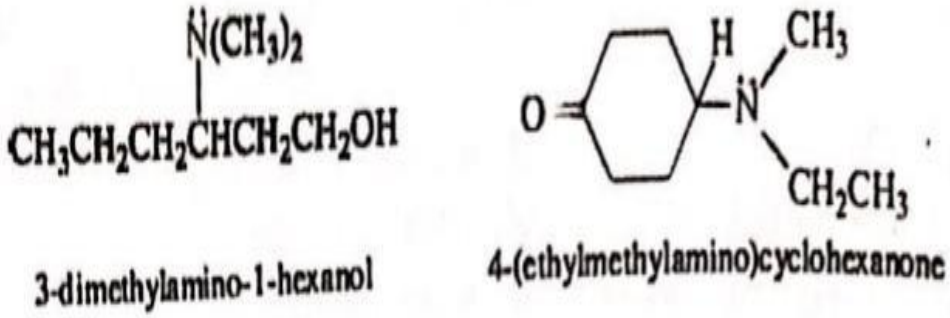


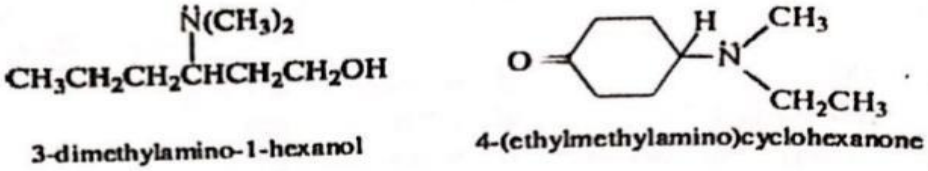


وفي الامينات المحتويه على مجاميع اخرى اوالحلقيه تسمى مجموعه ($-NH_2$) بمجموعه الامينو أي تسمى كمجموعه معوضه ويشار اليها برقم اوحرف لاتيني وكما هو في التراكيب التاليه :

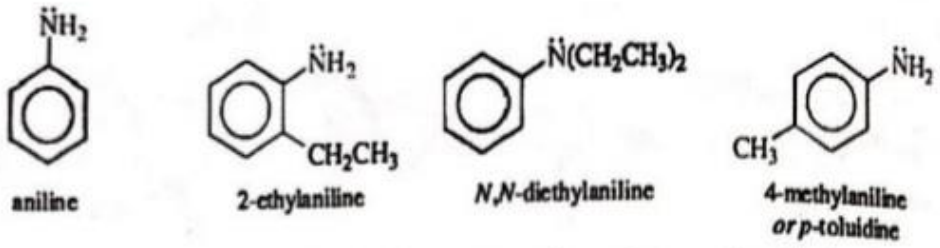


كذلك يمكن تسميه الامينات وذلك بتسميه مجاميع الالكيل والاريل المتصله بذره النايتروجين كامينات ثانويه او ثالثيه وكما موضح بالمركبات التاليه :



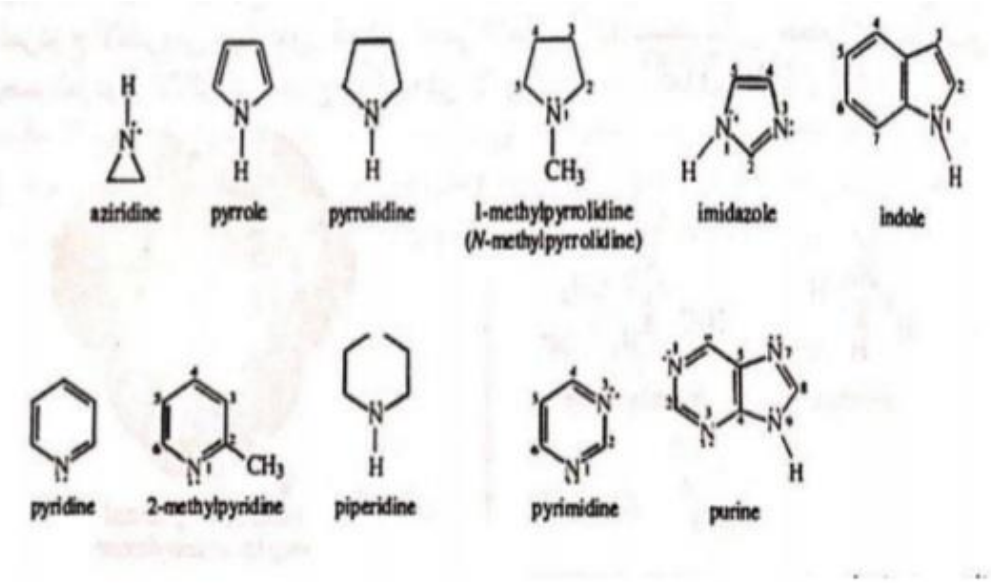


اما تسميه الامينات الاروماتية في الاغلب تسمى كمشتقات للانيلين وكما مبين في المركبات التالية :



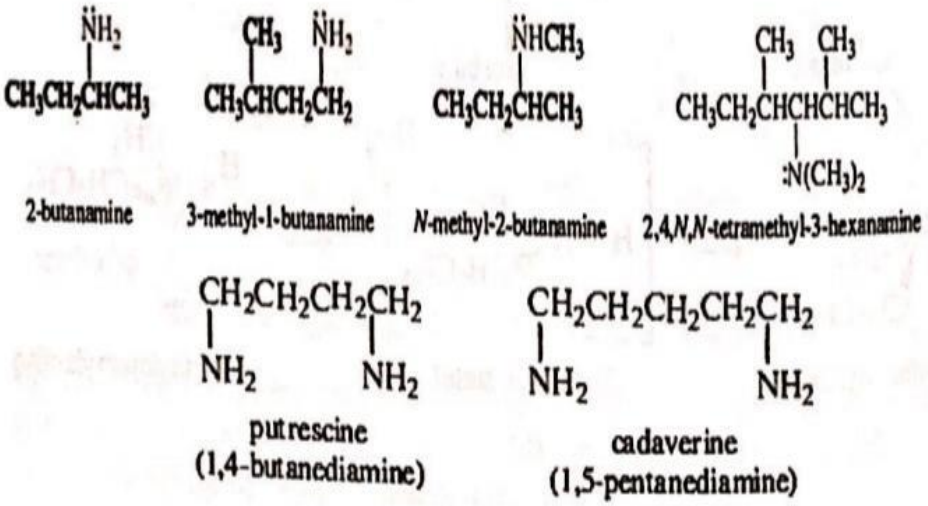
واخيرا تسمى الحلقات الغير متجانسه والتي تحتوي على ذره نايتروجين واحده او اكثروايضا التي تتكون من حلقه واحده او حلقتين بتسميات خاصه حسب الانظمه الحلقيه الغير متجانسه

وكما هو في الامثله التاليه :

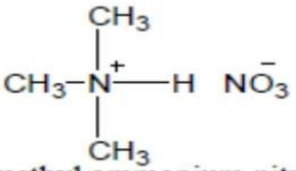


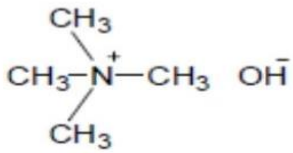
التسمية النظامية : [3،4، 5] IUPAC Names

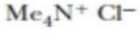
تسمى الأمينات حسب النظام العالمي للتسمية والتي تشابه تسمية الكحولات حيث يتم اختيار أطول سلسلة اليفاتية والترقيم من الطرف القريب لمجموعة الأمينو amino ويحذف حرف (e) من اسم الألكان تضاف كلمة امين (amine) وكما موضح في الأمثلة التالية :

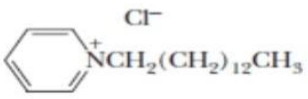


** عند تسمية أملاح الأمونيوم الرباعية $R_4N^+X^-$ يتم تسمية المجموعات العضوية متبوعة بكلمة Ammonium ثم يسمى الأنيون السالب.


Trimethyl ammonium nitrate


Tetramethyl ammonium hydroxide


Tetramethylammonium chloride


Tetradecylpyridinium chloride (Cetylpyridinium chloride)

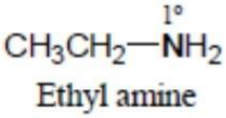
Benzyltrimethylammonium hydroxide

(٣_١) تصنيف الأمينات :[4] Classification of amines

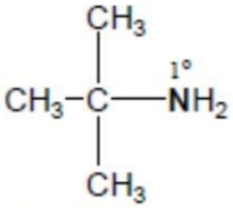
A- اعتماداً على عدد ذرات الهيدروجين المستبدلة :

1_ الأمينات الأولية :(1° amines) Primary Amines

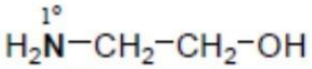
وهي الأمينات التي تستبدل فيها ذرة الهيدروجين واحدة بمجموعة عضوية والصيغة العامة: (R-NH2).



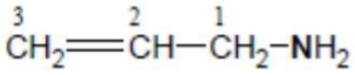
Ethyl amine



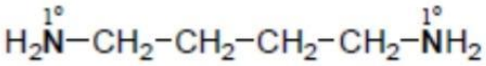
tert-Butyl amine



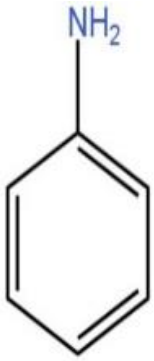
Ethanol amine
[2-Amino ethanol]



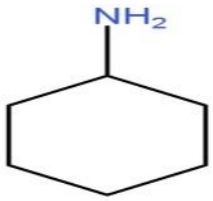
2-Propenamine
[Allyl amine]



1,4-Butanediamine



aniline



cyclohexyl amine

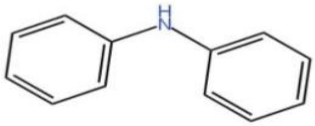
2_ الأمينات الثانوية : (2°amines) Secondary amines

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

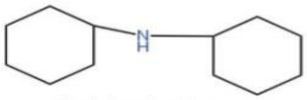
$(CH_3)_2NH$ — Dimethly Amine

$CH_3CH_2—NH—CH_3$ — Ethyl Methyl Amine

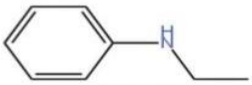
$(CH_3)_2HC—NH—CH(CH_3)_2$ — Diisoprropyl Amine



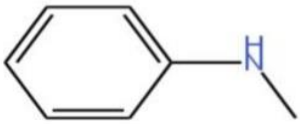
diphenylamine



dicyclohexyl amine



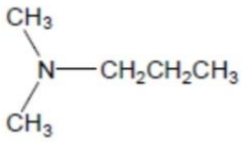
ethylphenylamine



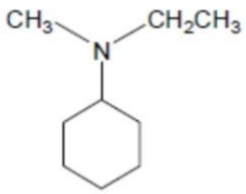
N-methyl aniline

3_ الأمينات الثالثية: (3° amines) Tertiary Amines

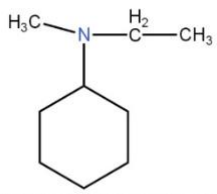
وهي الأمينات التي تستبدل فيها جميع ذرات هيدروجين الأمونيا الثلاث والصيغة العامة : (R3N).



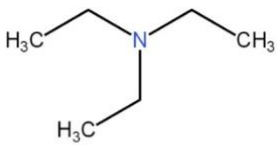
N,N-Dimethyl propyl amine



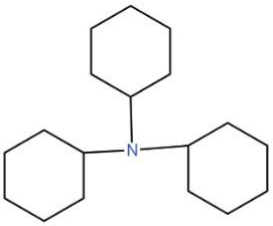
N-Ethyl-*N*-methyl cyclohexane amine



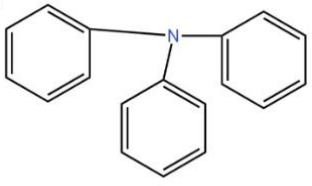
N-ethyl-N-methyl cyclohexyl amine



Triethylamine



tri cyclohexyl amine

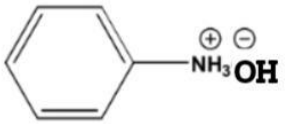


triphenyl amine

4_ أملاح الامونيوم الرباعية: Quaternary ammonium salts

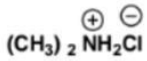
يمكن لذرة النتروجين ان ترتبط بأربع مجاميع عضوية وفي مثل هذه الحالة تكون حاملة للشحنة الموجبة مع طرف الشحنة السالبة (هالوجين او هيدروكسيد) هذه المركبات الايونية يمكن تصنيفها الي مجموعتين :

1_ اذا كانت واحده أو اكثر من المجاميع المتصلة بالنتروجين هي ذرة هيدروجين فيدعى بملح الامين (amine salt) مثل:



anilinum hydroxid

1°



dimethylamine chloide

2°

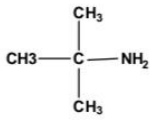
2_ اذا كانت المجاميع الأربعة المتصلة بذرة النتروجين هي الكيلية او اريلية (لا يوجد هناك هيدروجين متصل بذرة النتروجين) فالمركبات تدعى بملح الامونيوم الرباعية:

Tetramethylammonium chloride

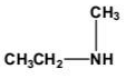
B_ اعتماداً على نوع المجموعة المعوضة:

1_ الأمينات الأليفاتية : Aliphatic amines :

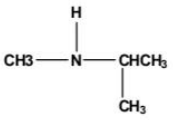
حيث تكون المجموعة او المجموعات العضوية المعوضة عبارة عن مجموعة الكيل :



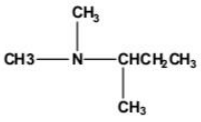
tert- Butylamine
1



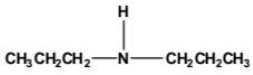
Ethylmethylamine
2



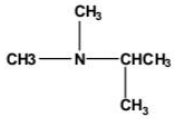
Methylisopropylamine
2



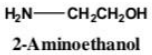
Sec-Butyldimethylamine
3



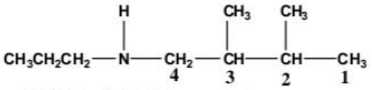
Dipropylamine



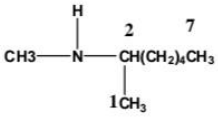
Dimethylisopropylamine
3



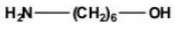
2-Aminoethanol
or Ethanolamine



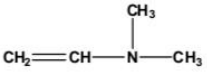
2,3-Dimethylbutylpropylamine



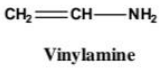
2-(N- Methylamino) heptane



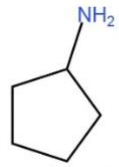
6-Amino -1-hexanol



vinyldimethylamine



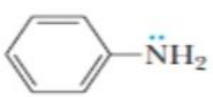
Vinylamine



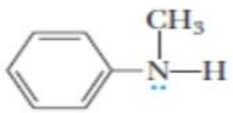
Cyclopentylamine

2_ الأمينات الاروماتية : Aromatic amines :

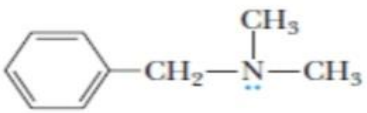
حيث تكون المجموعة او المجموعات المعوضة عبارة عن اريل واحد أو اكثر :



Aniline
(a 1° aromatic amine)



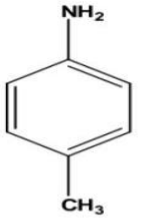
***N*-Methylaniline**
(a 2° aromatic amine)



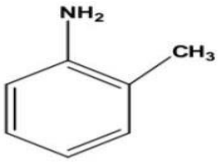
Benzyldimethylamine
(a 3° aliphatic amine)

(١-٤) الأمينات الحلقية الغير متجانسه: Heterocclic amines

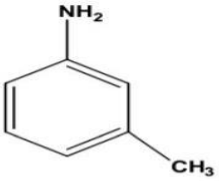
A -الأمينات الحلقية التي تتضمن ذرة نيتروجين واحدة في حلقاتها وقد تكون مشبعة او غير مشبعة وتسمى بأسماء الشائعة.



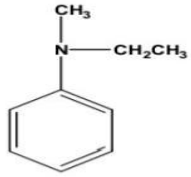
p-Toluidine



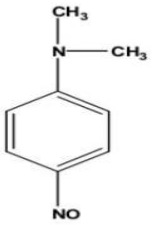
o-Toluidine



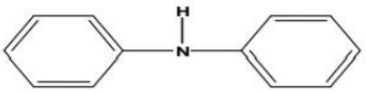
m-Toluidine



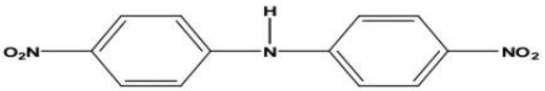
N-Ethyl-N-methylaniline



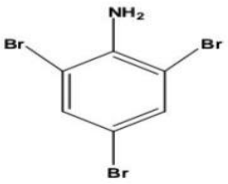
p-Nitroso-N,N-dimethylaniline



Diphenylamine



4,4-Dinitrodiphenylamine



2,4,6-Tribromoaniline

1_الأمينات ذات الحلقة الثلاثية:

Azirine

Aziridine

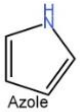
2_ الأمينات ذات الحلقة الرباعية :

Azetidine

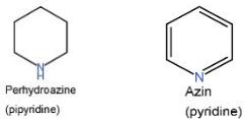
Azete

3_ الأمينات ذات الحلقة الخماسية:

Azolidine
(pyrrolidine)

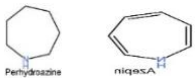


Azole
(pyrrole)

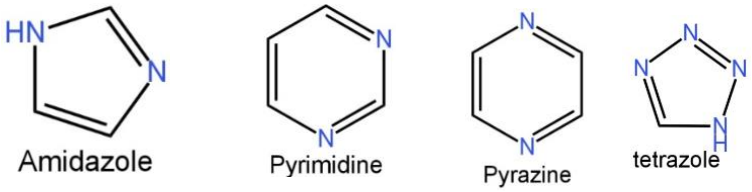


4_ الأمينات ذات الحلقة السداسية:

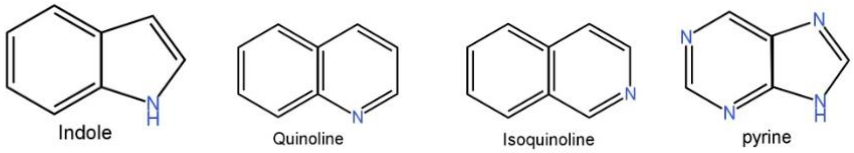
5_ الأمينات ذات الحلقة السباعية :



B_الأمينات الحلقية التي تحتوي على ذرتي نيتروجين او اكثر:



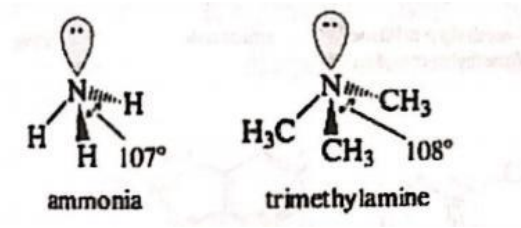
c_ الأمينات متعددة الحلقات وتحتوي ذرة نيتروجين واحدة او أكثر:



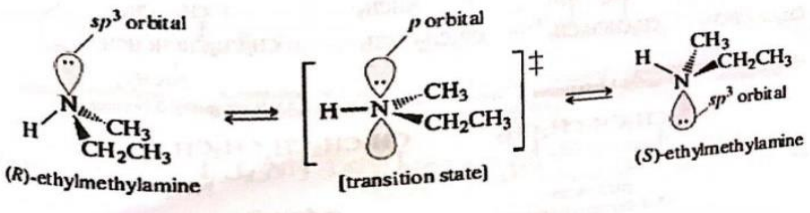
(٥-١) الكيمياء الفراغية للأمينات :[6،5]

Structure and stereo chemistry of amines:

الأمينات جزيئات لها الشكل الهندسي رباعي السطوح tetrahedral حيث تتكون من أربعة أوربيتالات مهجنة من نوع SP3 ثلاث أوربيتالات تحتوي على الالكترون 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:

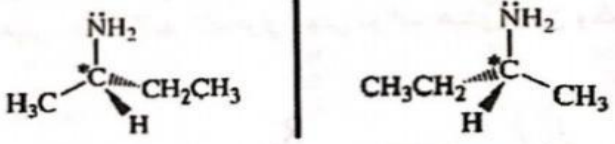


الأمينات الرباعية السطوح لها شكلين مختلفين في الترتيب الفراغي هما S, R لا يمكن فصلهما لأنهما يتكونان بسرعة عالية جداً وناتجان من انقلاب ذرة النتروجين Nitrogen inversionفي اتجاه احد وجوه الجزيئية وكما موضح بالمخطط التالي:



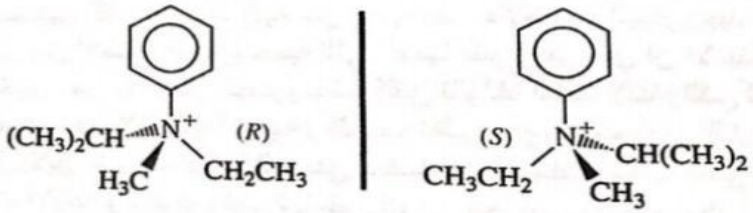
يؤدي الانقلاب في ذرة النيتروجين للايزوميرR الى تكوين حالة انتقالية تكون فيها الجزيئة بتهجين من نوع SP2 ويشغل المزدوج الإلكتروني أوربيتال P بحيث تحتاج الحالة الانتقالية المستقرة الى طاقة تنشيط تقترب من (25KJ/mole) وكما موضح في الانقلاب الداخلي للترتيب الفراغي Rو S لجزيئة اثيل مثيل امين ethyl methyl amine في المخطط السابق، الانقلاب الداخلي للايزوميرSوR في الشكل السابق قام العالم كوهان انكلود برلوك Cahn_Inglod prelog الذي استعمل لأول مرة مع المزدوج الإلكتروني المحمول ع ذرة النتروجين 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 الايزومبرين عن بعضهما البعض لانهما يحتويان على ذره كاربون كيراليه تحمل مجموعه الامين

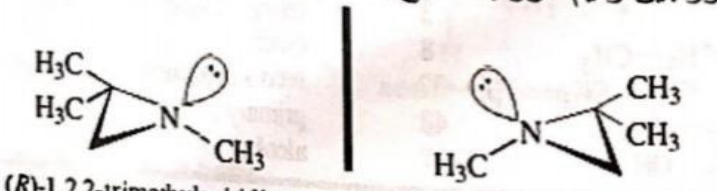


(S)-2-butanamine (R)-2-butanamine

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



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



(R)-1,2,2-trimethylaziridine (S)-1,2,2-trimethylaziridine

الفصل الثاني

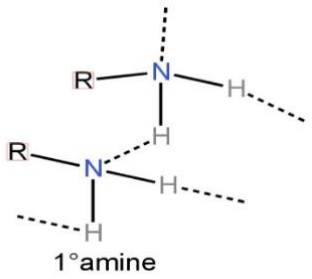
Chapter two

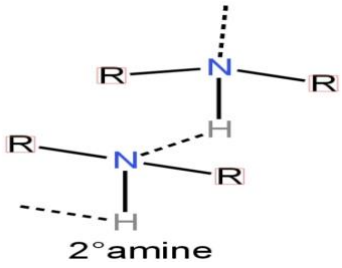
الخواص الفيزيائية والكيميائية للأمينات

Physical and chemical properties of amines

(2-1) الخواص الفيزيائية: [7] Physical properties

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.





	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	$(C_2H_5)_2NH$	$CH_3-CH_2-N(CH_3)_2$	$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{CH}}-CH_3$
boiling point :	77.8°C	56.3°C	37.5°C	27.8°C
dipole moment :	1.4 D	1.2-1.3 D	0.6 D	0 D

تناقص الربط الهيدروجيني والقطبية

	$(CH_3CH_2)_2NH$	$(CH_3CH_2)_2O$	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
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 .

	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$
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	Structurer	Molecular Weight	mp (°C)	bp (°C)	H_2O Solubility
		Primary amines			
methylamine	CH_3NH_2	31	−93	−7	very soluble
ethylamine	$CH_3CH_2NH_2$	45	−81	17	∞
n-propylamine	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	59	−83	48	∞
isopropylamine	$(CH_3)_2CHNH_2$	59	−101	33	∞
n-butylamine	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	73	−50	77	∞
isobutylamine	$(CH_3)_2CHCH_2NH_2$	73	−86	68	∞
sec-butylamine	$CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3$	73	−104	63	∞
tert-butylamine	$(CH_3)_3CNH_2$	73	−68	45	∞
cyclohexylamine	*cyclo*-$C_6H_{11}NH_2$	99		134	slightly soluble
benzylamine	$C_6H_5CH_2NH_2$	107		185	∞
allylamine	$CH_2{=}CH{-}CH_2NH_2$	57		53	very soluble
aniline	$C_6H_5NH_2$	93	−6	184	3.7%
		Secondary amines			
dimethylamine	$(CH_3)_2NH$	45	−96	7	very soluble
ethylmethylamine	$CH_3CH_2NHCH_3$	59		37	very soluble
diethylamine	$(CH_3CH_2)_2NH$	73	−42	56	very soluble
di-*n*-propylamine	$(CH_3CH_2CH_2)_2NH$	101	−40	111	slightly soluble
diisopropylamine	$[(CH_3)_2CH]_2NH$	101	−61	84	slightly soluble
di-*n*-butylamine	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2NH$	129	−59	159	slightly soluble
N-methylaniline	$C_6H_5NHCH_3$	107	−57	196	slightly soluble
diphenylamine	$(C_6H_5)_2NH$	169	54	302	insoluble
		Tertiary amines			
trimethylamine	$(CH_3)_3N$	59	−117	3.5	very soluble
triethylamine	$(CH_3CH_2)_3N$	101	−115	90	14%
tri-*n*-propylamine	$(CH_3CH_2CH_2)_3N$	143	−94	156	slightly soluble
N,N-dimethylaniline	$C_6H_5N(CH_3)_2$	121	2	194	1.4%
triphenylamine	$(C_6H_5)_3N$	251	126	225	insoluble

(٢_2) الخواص الكيميائية : Chemical properti

(1،2،2) القاعدية: [8] Basicity

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

$$R\text{-}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}NH_3^+ + OH^-$$

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

$$pK_b = -\log K_b$$

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 :-

$$RNH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons RNH_2 + H_3O^+$$

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

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

$$K_a.K_b = [H_3O^+]\,[OH^-] = K_w = 1\times10^{-14}$$

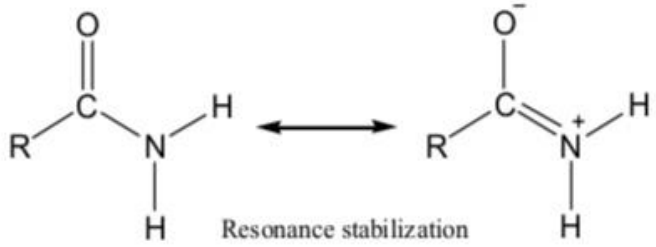
$$pK_a + pK_b = 14 \quad , \quad \left\{ K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad , \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} \right\}$$

من المعادلات السابقة نستنتج أن :

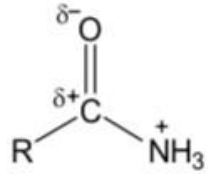
i. عندما تكون قيمة K_a كبيرة تكون حمضية أيون الأمونيوم عالية .
ii. عندما تكون قيمة K_a صغيرة (pK_a كبيرة) تكون القاعدية عالية .

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 .

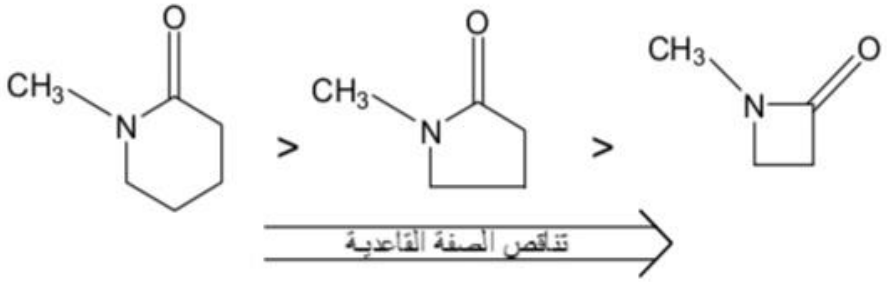
عند مقارنة قاعدية الأمينات مع قاعدية الأميدات نجد أن للأمينات قاعدية أعلى من قاعدية الأميدات وذلك بسبب توزيع الشحنة السالبة الناتج عن الرنين في جزئ الأميد .



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



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



1 ـ قاعدية الأمينات الأليفاتية :-

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

$$NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$$

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 ألكيل 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 المجسامية 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)

$$(CH_3)_2\overset{2^o}{N}H > CH_3\overset{1^o}{N}H_2 > (CH_3)_3\overset{3^o}{N}$$

PK_a 10.72 10.64 9.7

$$(CH_3CH_2)_2\overset{2^o}{N}H > CH_3CH_2\overset{1^o}{N}H_2 \cong (CH_3CH_2)_3\overset{3^o}{N}$$

PK_a 10.98 10.75 10.76

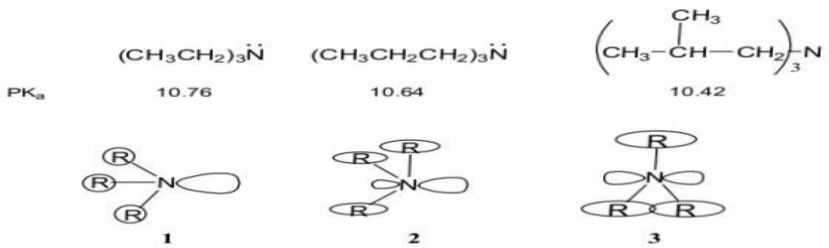
$$(CH_3CH_2CH_2)_2\overset{2^o}{N}H > CH_3CH_2CH_2\overset{1^o}{N}H_2 > (CH_3CH_2CH_2)_3\overset{3^o}{N}$$

PK_a 10.98 10.67 10.64

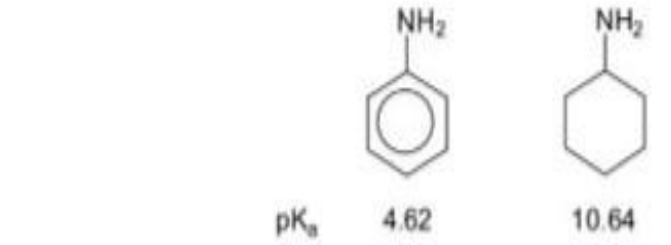
$$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2\overset{2^o}{N}H > CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{1^o}{N}H_2 > (CH_3CH_2CH_2CH_2)_3\overset{3^o}{N}$$

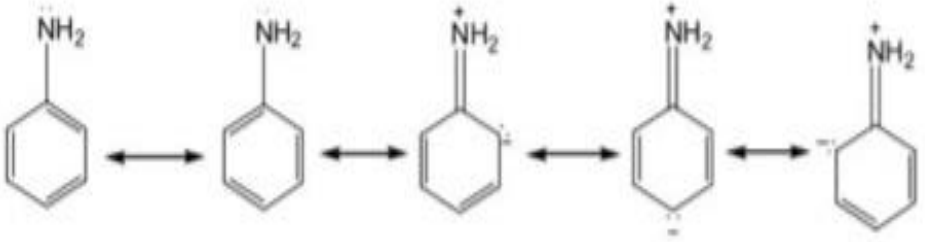
PK_a 10.61 10.56 10.45

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 .



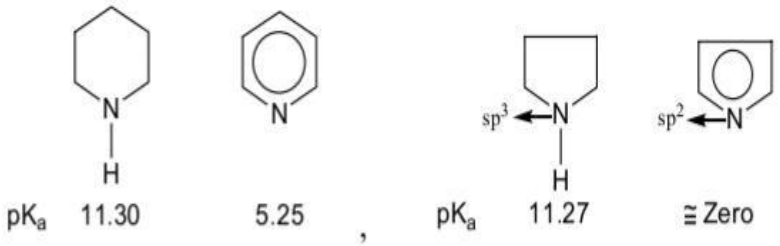
2 قاعدية الأمينات الأروماتية : إن قاعدية الأمينات الأروماتية أقل بكثير من قاعدية الأمينات الأليفاتية حيث يتضح ذلك من خلال مقارنة aniline مع cyclohexyl amine بسبب الرنين في جزئ Aniline إلى عدم تمركز زوج الإلكترونات على ذرة النيتروجين فتقل قدرة ارتباطه بالبروتون فتقل القاعدية .





3 ـ قاعدية الأمينات الحلقية غير المتجانسة

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



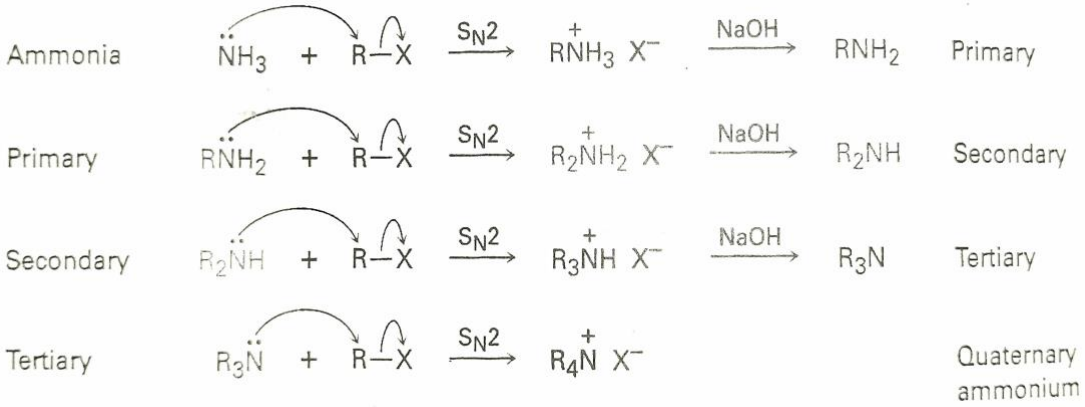
(2-2-2) تحضير الأمينات : preparation of amines

هناك عدة طرق لتحضير الأمينات منها :

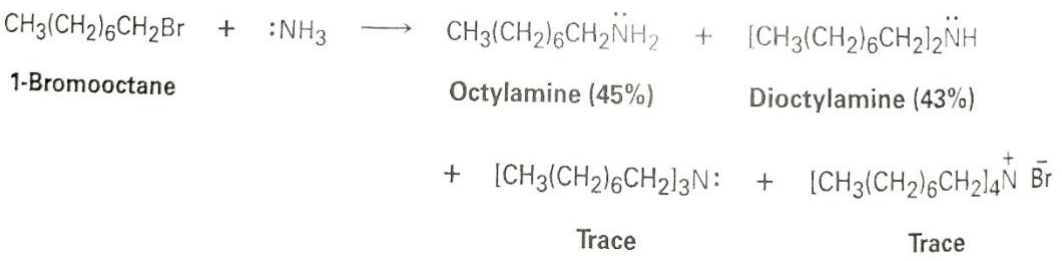
1_ تفاعلات التعويض[9] Substitution Reactions

A_ باستخدام هاليدات الالكيل By Alkyl Halids

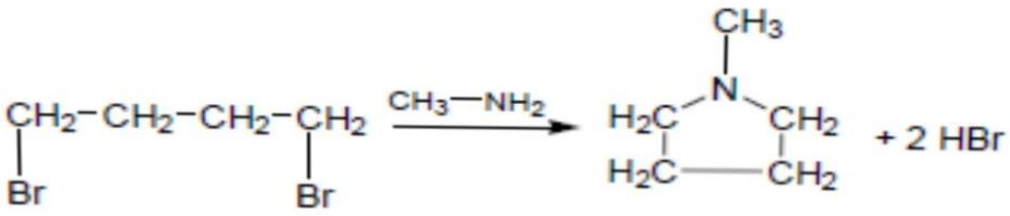
تخضع هاليدات الالكيل الى التعويض النيوكليوفيلي بواسطة الأمونيا منتجة أملاح الكيل الامونيوم، وعند اضافة قاعدة سوف تنتج الأمينات.



ولكنها طريقة غير مجدية بسبب الألكلة المتعددة ويمكن استخدام وفرة من الأمونيا للحد من الألكلة المتعددة

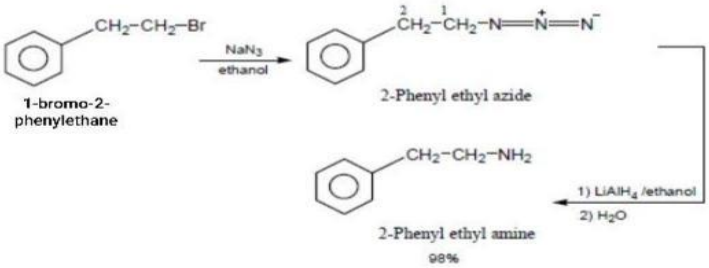


_عند تفاعل dihaloalkane مع أمين أولى تنتج مركبات حلقية وخاصة التي تنتج عنها حلقات خماسية أو سداسية.



B_استخدام ايون الازايد: By Azide Ions

يستخدم Azide ion N3– مع هاليد أولي أو ثانوي ثم يهدرج alkylazide RN3 الناتج ويجب الحذر الشديد عند التعامل مع ألكيل أزيد لأنها مادة شديدة الانفجار.

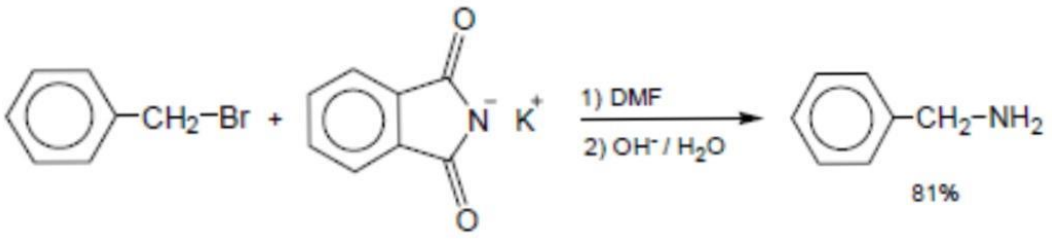


C_تخليق غابريل: Gabriel Synthesis

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 فأنه استخدم تفاعل فثاليميد جابريل 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:



Potassium phthalimide

2_ أمينات بواسطة الاختزال :[3] Amines by reduction

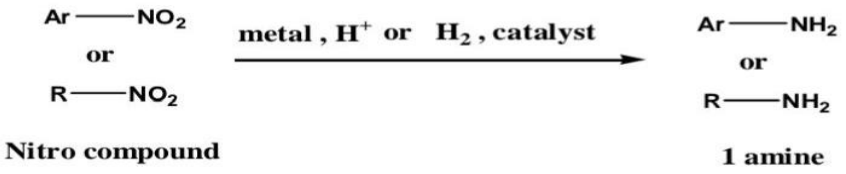
A_ اختزال مركبات النايترو Reduction of nitro compound

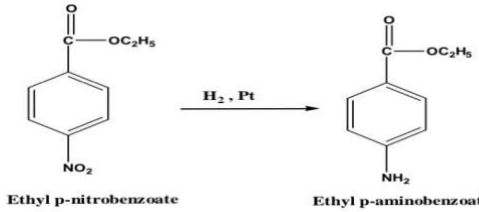
تعتبر طريقة اختزال المركبات المحتوية على مجموعة نترو هي من أحسن الطرق للوصول إلى الأمينات شرط عدم احتواء المركب على مجموعة وظيفية أخرى قابلة للاختزال تحت ظروف التفاعل هذه.

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

أولاً/ الاختزال المحفز وذلك باستخدام هيدروجين وحافز:

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

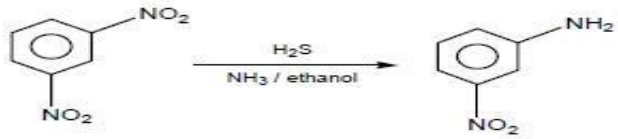




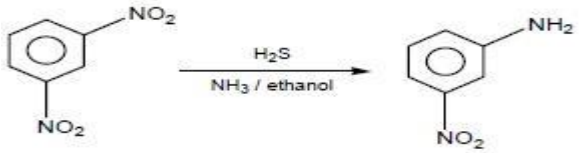
- من المشاكل التي تعاني منها هذه الطريقة في التطبيق هي عدم إمكانية استخدامها في حالة كون مركب النايترو المراد اختزاله يحتوي على مجموعة قابلة للاختزال بالعامل المستخدم مثل رابطة كربون – كربون المزدوجة .

ثانياً / الاختزال باستخدام العوامل الكيميائية:

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

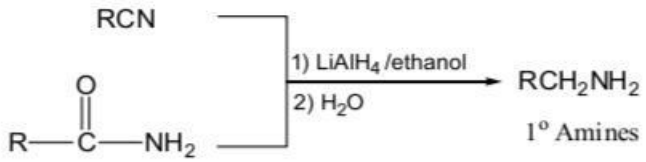


يمكن التحكم في اختزال مجموعة نايترو واحدة فقط وذلك باستخدام كمية محدودة من كبريتيد الهيدروجين في محلول الأمونيا المائي أو الكحولي.

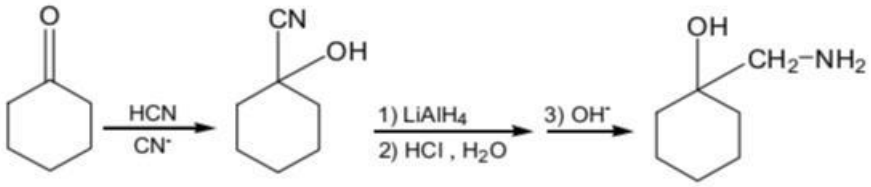


B- اختزال النتريلات و الاميدات : Reduction of Nitriles and Amides

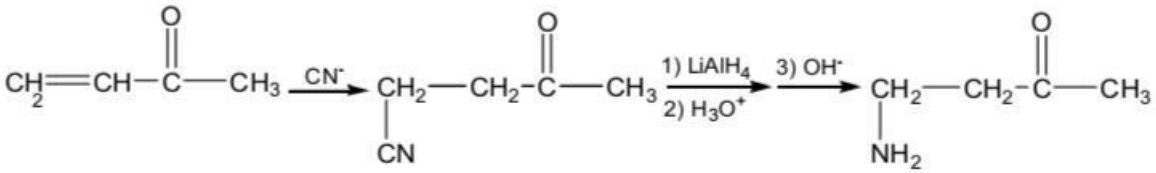
يتأثر اختزال النتريلات بفعل الهدرجة الحفزية بوجود فلز الصوديوم في الايثانول او بواسطة هدريد الليثيوم الومنيوم في الماء منتجاً أمينات اولية :



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

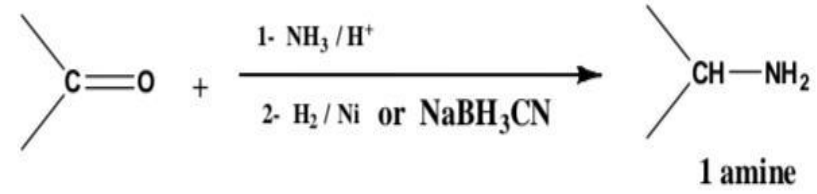


إضافة Michael : وهي عبارة عن إضافة السيانو إلى مركبات الكربونيل غير المشبعة من نوع α , β فينتج cyanohydrins الذي يمكن أن تختزل فيه مجموعة النيتريل باستخدام LAH فتتكون الأمينات التالية β-Hydroxy , α-Hydroxy amine كما يلي :-

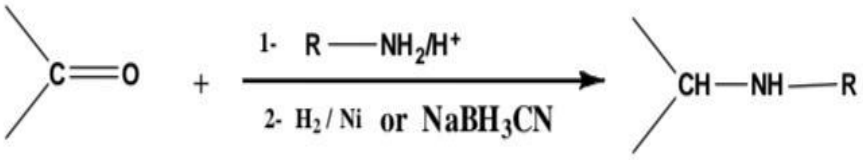


C-اختزال مركبات الكاربونيل الأمين: Reduction of Carbonyl Compound amines

تتكاثف الالديهايدات و الكيتونات مع الأمونيا الأمينات الاولية لتنتج قواعد شيف Schiff bases

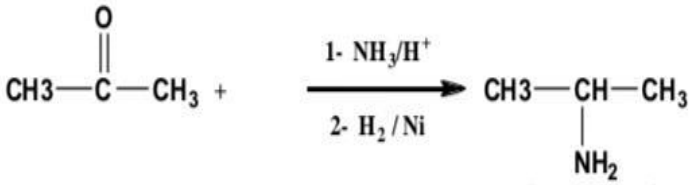


1 amine

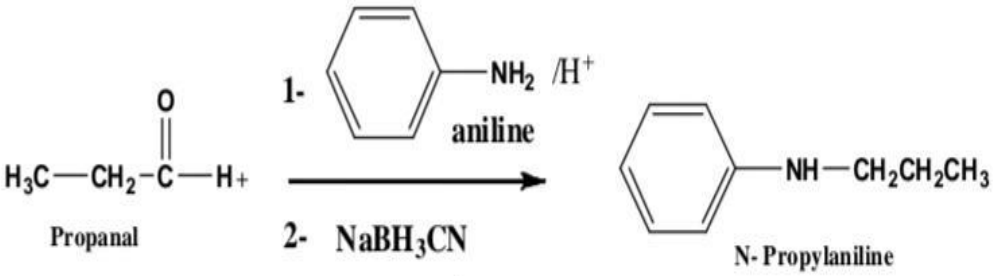


2 Amine

example:

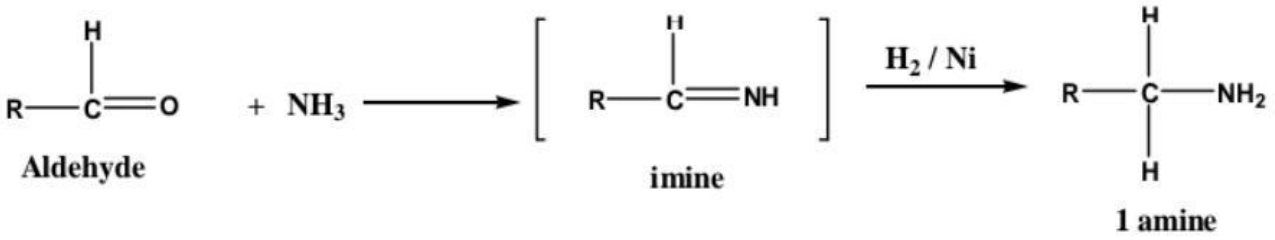


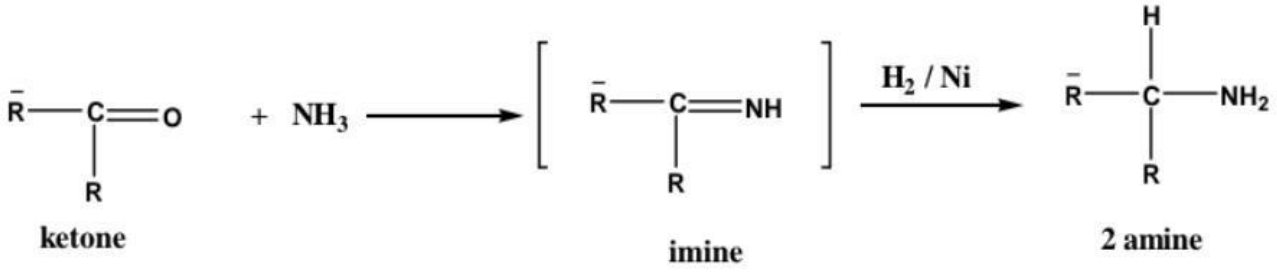
Acetone Isopropylamine



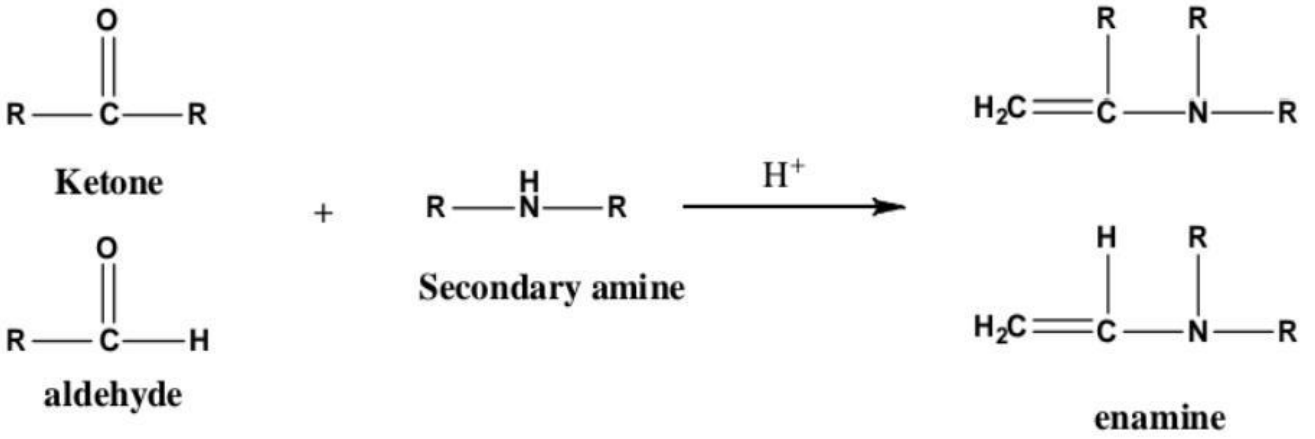
Propanal N-Propylaniline

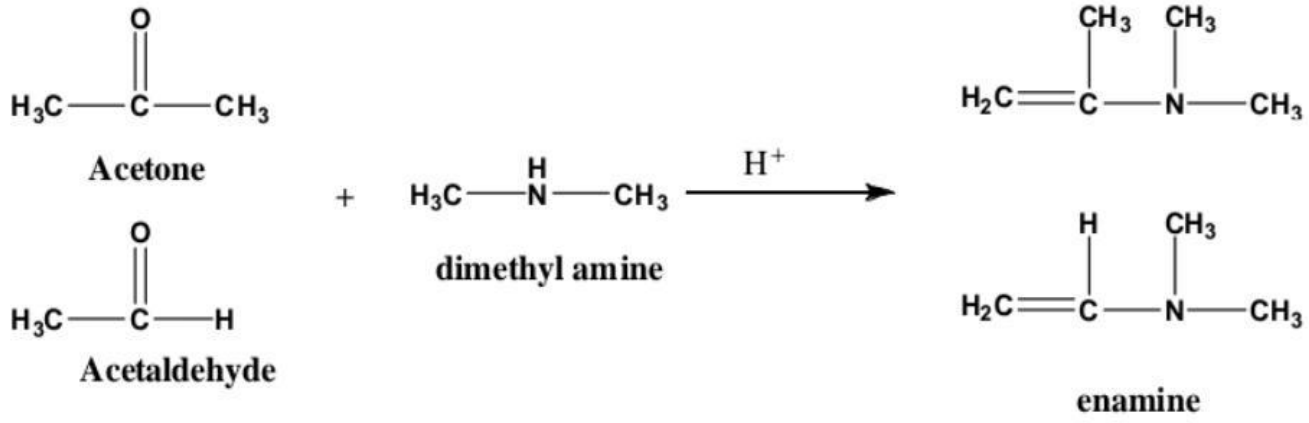
خطوات التفاعل :





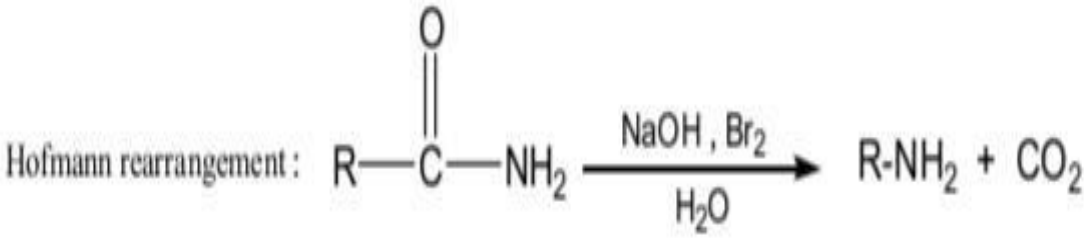
- تكوين الاينامين (enamine)

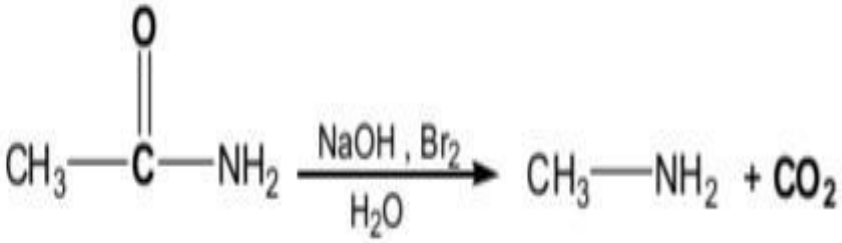


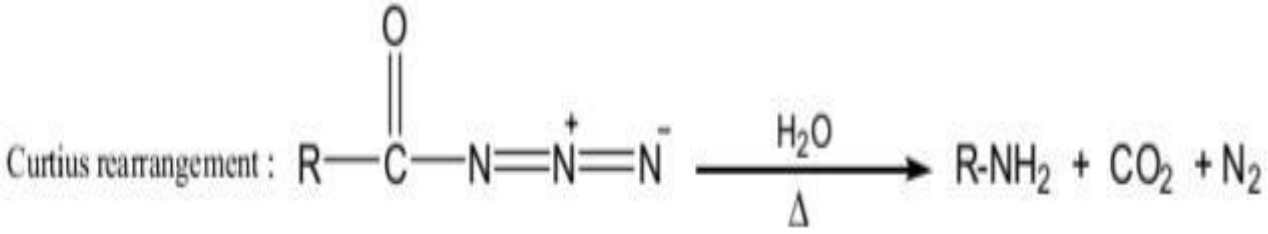


3- تفاعلات اعادة الترتب [10] : Rearrangement reactions

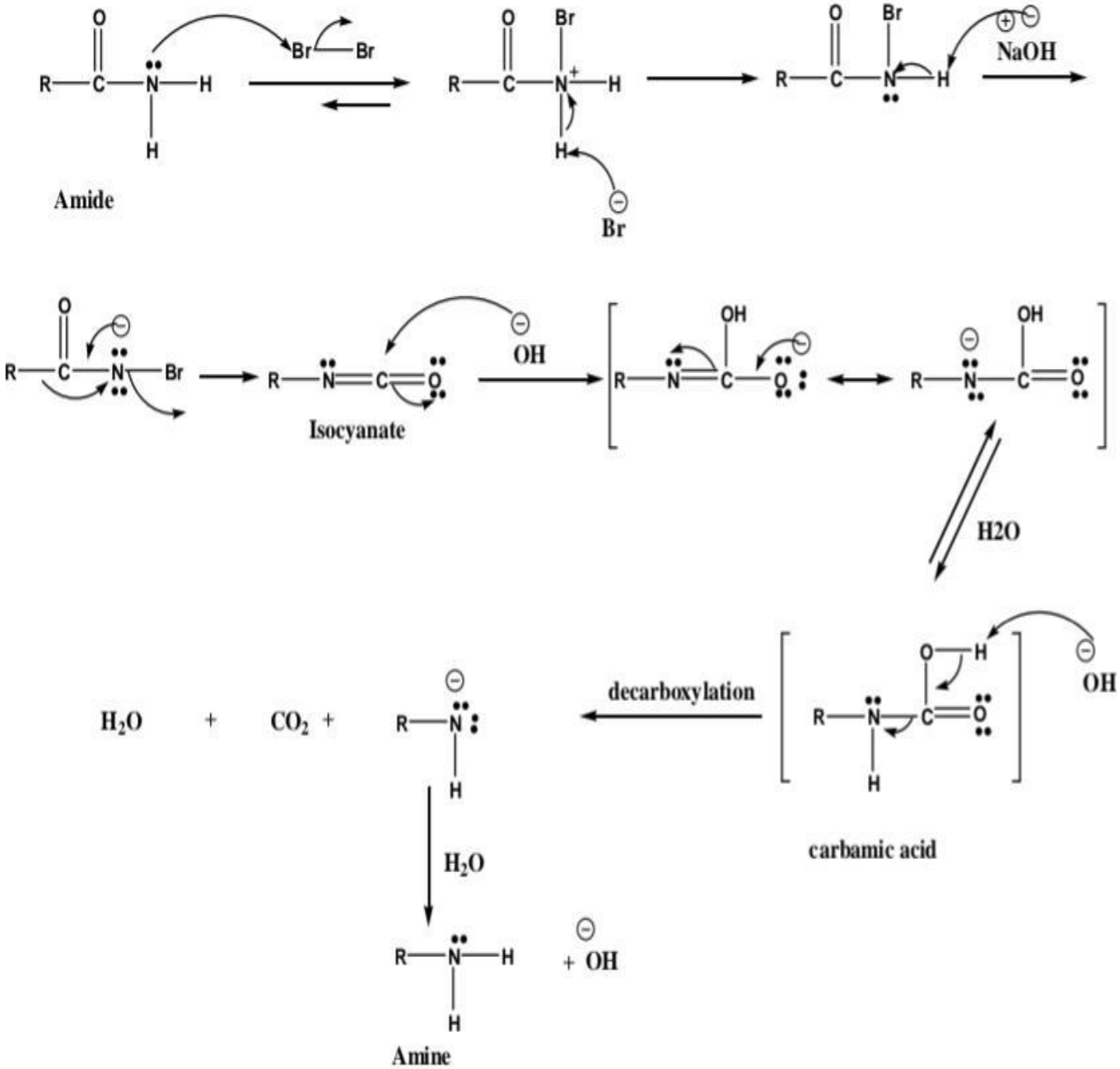
_إعادة ترتيب هوفمان وكيرتس Rearrangement Hofmann and Curtius







ميكانيكية التفاعل العامة :



Amines Reactions : (3-2-2)تفاعلات الأمينات[١١]

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

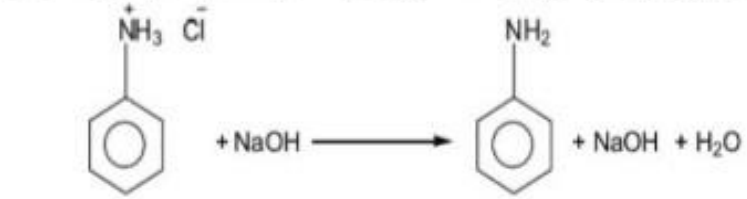
$$(C_2H_5)_3N + HI \longrightarrow (C_2H_5)_3\overset{+}{N}H\ \ I^-$$

Triethyl ammonium iodide

$$CH_3NH_2 + CH_3CO_2H \longrightarrow CH_3\overset{+}{N}H_3\ \ CH_3COO^-$$

Methyl ammonium acetate

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



Phenyl ammonium chloride — Aniline

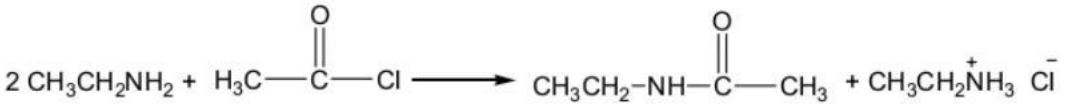
- جميع الأمينات التي لا تذوب في الماء تذوب في المحاليل المائية لـ HCl , HBr , HI , H_2SO_4 لأنها تكون أملاح أمونيوم تذوب في الماء .
- الأميدات التي لا تذوب في الماء لا تذوب في المحاليل المائية لهذه الأحماض لأنها قواعد ضعيفة مقارنة بالأمينات .
- عند معالجة ملح الأمونيوم الرباعي بأكسيد الفضة المائي Ag_2O مع التسخين يتكون أمين ثالثي وألكين كما يلي :-

$$CH_3(CH_2)_5NH_2 \xrightarrow[\text{excess}]{CH_3I} CH_3(CH_2)_5\overset{+}{N}(CH_3)_3\ \ I^-$$

Hexyl trimethyl ammonium iodide

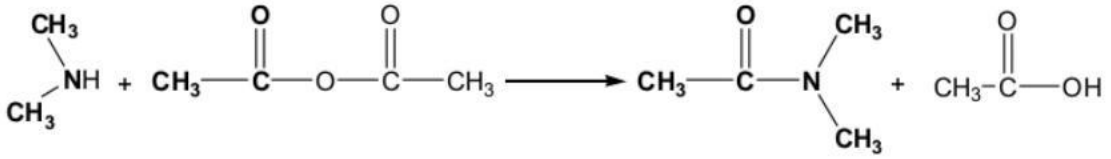
$$N(CH_3)_3 + CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \xleftarrow[H_2O\ ,\ \Delta]{Ag_2O} CH_3(CH_2)_5\overset{+}{N}(CH_3)_3\ \ I^-$$

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

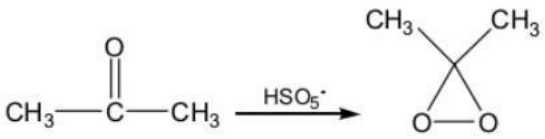


N-Ethyl acetamide

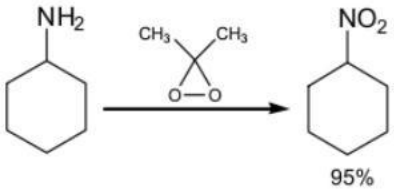
C- **التفاعل مع الأنهيدريد :** هو تفاعل لتحضير كل من الأميدات والأحماض الكربوكسيلية .



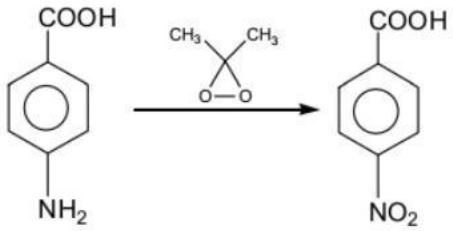
D- **تفاعل الأكسدة :** يستخدم المركب dimethyl dioxirane في أكسدة الأمينات والذي يحضر عن طريق أكسدة الأسيتون كما يلي :-



حيث يتفاعل مع الأمينات الأولية والأروماتية ويحولها إلى مجموعة نيترو .

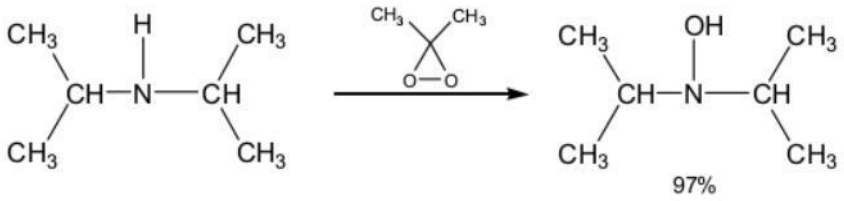


95%

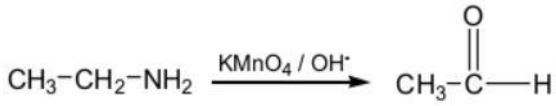


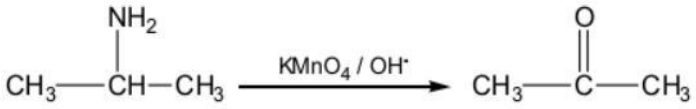
95%

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

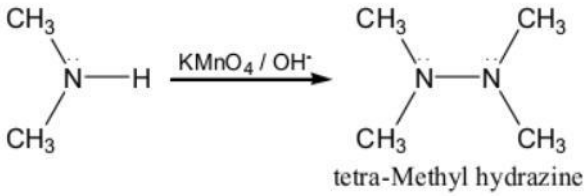


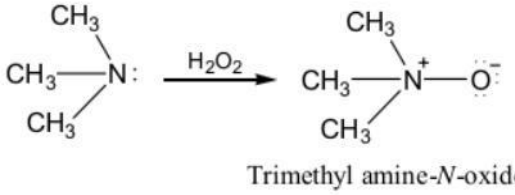
عند أكسدة الأمينات باستخدام برمنجنات البوتاسيوم فأن الأمينات الأولية تتأكسد إلى ألدهيدات أو كيتونات أوتتأكسد مجموعة الأمين إلى مجموعة نيترو وذلك على حسب المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الأمين والتفاعلات التالية توضح ذلك :-





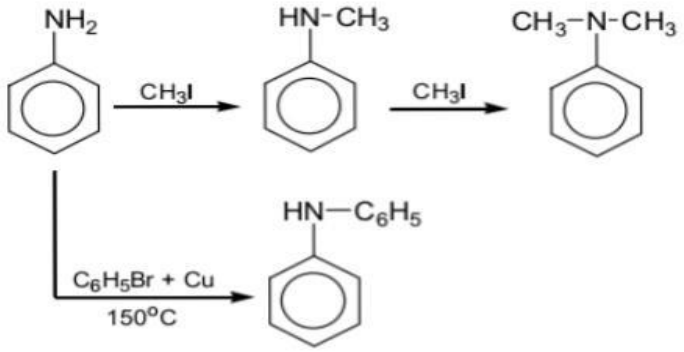
كما تتأكسد الأمينات الثانوية إلى tert-alkyl لمشتقات hydrazine بينما تتفاعل الأمينات الثالثية ببطء ويمكن تحويلها إلى amine oxides باستخدام H_2O_2 كما يتضح من المعادلات الآتية :-



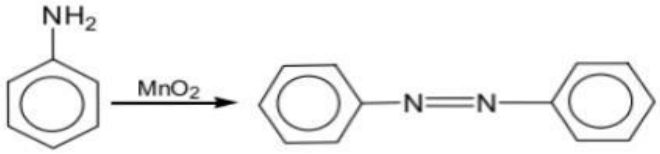


E- تفاعلات الأنيلين

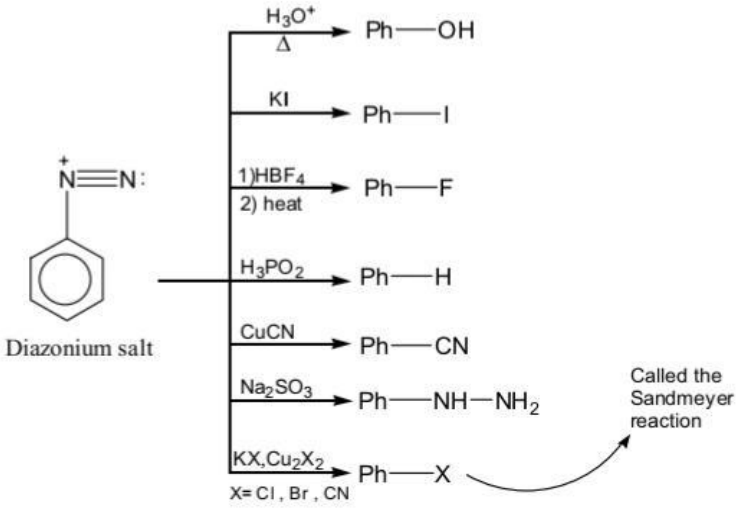
يتفاعل الأنيلين مع **هاليد الألكيل** وينتج أمينات ثانوية وثالثية كما يلي :-



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 هينزبرغ** Hinsberg's test : هو عبارة عن اختبار يستخدم للتمييز بين أنواع الأمينات حيث تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع sulfonyl chloride (-SO_2Cl) ويتكون sulfonamides مستبدلة على النيتروجين وعند معالجتها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم يذوب الأميد الأولي مكوناً ملح صوديوم أما الأميد الثانوي فلا يذوب ويتكون راسب في المحلول، بينما لا تتفاعل الأمينات الثالثية لعدم وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة النيتروجين .

$$Ph{-}NH_2 + Ph{-}SO_2Cl \longrightarrow Ph{-}NH{-}SO_2Ph + HCl$$

$$Ph{-}NH{-}SO_2Ph \underset{H_3O^+}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} Ph \\ | \\ :N^-: Na^+ \\ | \\ SO_2Ph \end{matrix}$$

يذوب في الماء

$$R_2NH + Ph{-}SO_2Cl \xrightarrow{NaOH} R_2NSO_2Ph$$

لا يذوب في المحلول

الفصل الثالث

Chapter three

استخدام الأمينات

Uses of amines

(١-٣) استخدامات الأمينات :[١٢] Uses of Amines

الأمينات مشتقة من الأمونيا، وتستخدم في الكثير من الصناعات الحيوية الطبية الزراعية والكيمياوية 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 يؤشر على وجود تعفن في الأغذية، ويعد الهيستامين من أشهر مركبات الامينات التي تتسبب في التسمم الغذائي، كما أن الأمينات تؤثر على مدى فاعلية الأدوية، وللحافظ على الأطعمة من تأثيرات المركبات الأمينية، فأنت 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.

_ الأمينات الأليفاتية:[١٣]

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

الأمينات الأروماتية هي مركبات عضوية تحتوي على العنصر النيتروجين مرتبطاً بحلقة أروماتية (حلقة بنزين بمفردها أو مع عدة حلقات أخرى)

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

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.

-3الصبغ :تستخدم في تحضير الصبغ الازو والفينيل.

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

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

-6البوليمرات :تستخدم في صنع البوليمرات ،مثل النايلون والذي يجد استخداماً واسعاً في التطبيقات الصناعية المختلفة.

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

(3_2) استخدام الامينات في الطب[١٤] : 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 آثارها الجانبية، تبقى هذه الأدوية خيارًا جيدًا لبعض الأشخاص. في بعض الحالات يمكنها تخفيف الاكتئاب عند فشل العلاجات الأخرى.

_ استخدم الأمينات في الطب الجنائي:

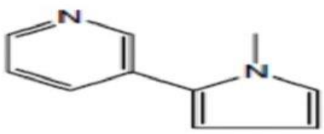
يتم ربط الأمينات أو الأحماض الأمينية بالبروتينات، حيث تعتمد استخدامات الأمينات في الطب الجنائي أو الطب الشرعي على فهم كيفية عمل البروتينات وتفاعل الأمينات مع تقدم العمر، وتحديد أي الأمينات يجب استخدامها وكيفية استخراجها من البروتينات، حيث تكشف عن سن المتوفى أو الضحية وتحديد تاريخ وفاتهم.

ليس هذا فقط، بل يتمدد استخدام الأمينات ليشمل تضخيم أثار الحمض النووي وكتابته، وفحص المخدرات وتحديد ما إذا كانت الضحية الأنثى حاملة، 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.

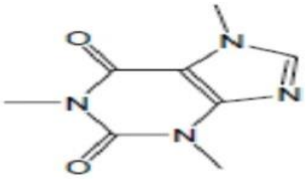
(٣-٣) استخدامات الأمينات الحلقية[15] Uses of cyclic amines:

تتواجد الأمينات الحلقية على شكل وحدات اساسية في أشباه القلويات Alkaloids

وهي مركبات معقدة التركيب مثل Caffeine، Nicotine تتواجد في بعض النباتات ويعتقد أنها جزء من نظام الحماية ضد الحشرات.



Nicotine



Caffeine

توجد حلقات البرمدين Purin , Pyimidin في الإطار الرئيسي للقواعد الموجودة في الأحماض النووية كما .توجد حلقة Imidazole في الحامض الاميني الهيستدين توجد حلقة Pyrimidine في فيتامين Pyridine B يوجد في الكثير من المنتجات الطبيعية الهامة مثل فيتامين Bو DNA يوجد Indole في الحامض الاميني التربتوفان والكثير من المنتجات الطبيعية. الأمينات الحلقية الطبيعية السامة الأمينات بتراكوتوكسين و بتراكوتوكسين A التي ينتجها الضفدع المرقط 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.

الفصل الرابع

Chapter Four

تحضير المركبات .

Preparation of compounds

الجزء العملي

تم تحضير مركبات اليوريا والثايو يوريا الأمينية

١،٤)المواد الكيميائية المستخدمة في التجربة
4_Amino acetophenone **4-Substituted benzaldehyde(Bromo, nitro)** **Urea** **NaOH** **Thio Urea** **Ethanol**
(٤،٢) الادوات الكيميائية المستخدمة في التجربة
1_Round bottom flask **2_Beaker** **3_magnetic bar** **4_Hot plate** **5_Glass rod** **6_spatula** **7_thermometer** **8_funnel** **9_ fillter paper** **10_condaser**
الأجهزة المستخدمة في التجربة
Oven **Melting point**

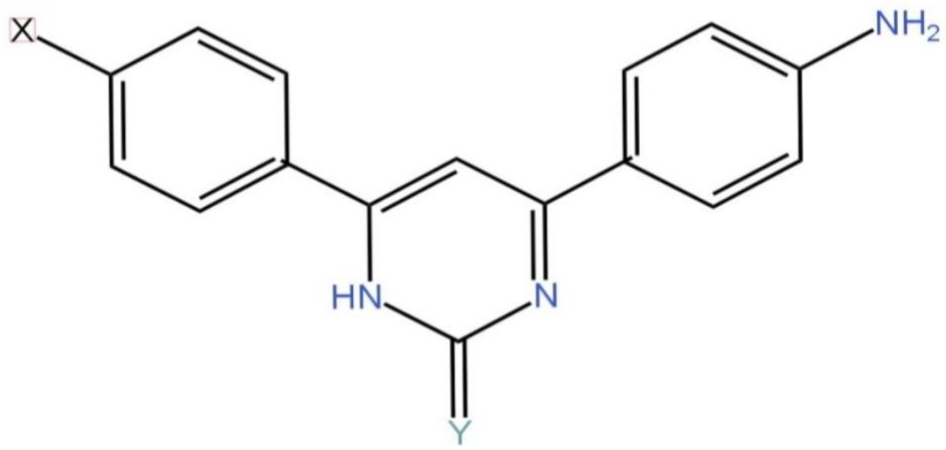
(4_3)طريقة العمل: **Synthesis method**

تمت خلط مولات متساويه (mol2) من 4-aminoacetophenone and

4-substituted benzaldehyde

ثم اضيف مادة اليوريا او الثايو يوريا (mol3) وتم مزج هذه المواد سويةً في دورق دائري مقعر ثم أضيفت (20ml) من مادة هيدروكسيد الصوديوم (0.2 g in 50ml H2O) إلى المزيج مع التحريك المستمر، سخن المزيج عند 70°C واستمر التفاعل لمدة 24 ساعة وتم متابعة التفاعل بواسطة تقنية الكروموترغرافيا والطبقة الرقيقة(T. L. C)

[Petroleum ether 3:1 ethyl acetat]بعد الانتهاء من التفاعل ترك المزيج ليبرد الى درجة حرارة المختبر، وبعد الترشيح تم الحصول على مواد صلبة تم غسلها بالماء المقطر وتركت لتجف، أعيدت البلورة للراسب الناتج بواسطة الايثانول.



Y=O, S

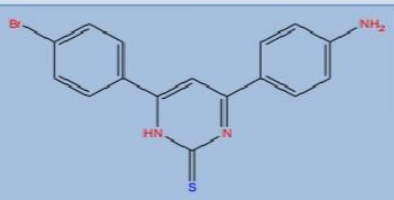
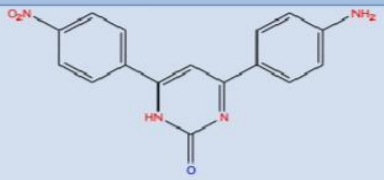
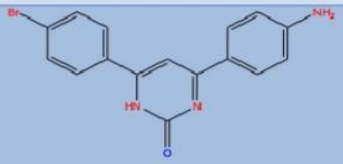
X=NO2, Br

4[6-(4-substituted phenyl) -2-oxo-1, 2,dihydropyrimidine-4-yl] aniline (1)-(III).

(٤_ ٤) المناقشة :

تم تشخيص هذه المركبات بعدد من التقنيات الفيزياوية ومنها تقنية كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة [T. L. C]

ودرجة الانصهار بالإضافة اللون المبين في الجدول (1_4)الخاص الخواص الفيزيائية للمركبات.

Nomenclature	Structural formula	Molecular formula	M.PC°	Color
4-(4-aminophenyl)-6-(4-bromophenyl) pyrimidin-2(1H)-thione		$C_{16}H_{12}BrN_3S$	148 - 145	**Pale yellow**
4-(4-aminophenyl)-6-(4-nitrophenyl) pyrimidin-2(1H)-one		$C_{16}H_{12}N_4O_3$	208 – 205	**Dark Orange**
4-(4-aminophenyl)-6-(4-bromophenyl) pyrimidin-2(1H)-one		$C_{16}H_{12}BrN_3O$	160 - 156	**yellow**

المصادر

1_ أقبال صادق .د _فاضل سليمان أحمد كمونة .د/مقدمة مكثفة في الكيمياء العضوية الطبعة لسنة/الشيباني (1985) جامعة البصرة/المكتبة الوطنية ببغداد.

2_ وائل غالب محمد /أسس الكيمياء العضوية /وليد محمد السعيطي _الطبعة الأولى /ليبيا_بنغازي _دار الكتب الوطنية / (٢٠٠٨).

3_ صلاح يحياوي، الكيمياء العضوية الحلقية (منشورات جامعة دمشق 1975)

4_ "A Guide to IUPAC Nomenclature of organic Compounds," CRC press, Boca Raton, FL, 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_ " Introduction to Organic Chemistry " Streitwieser, A.Jr And Heathcock, C. (2004) Macmillan Publishing Co.Inc, U.S.A

7_ " Organic Chemistry" Wingrove, A.S and Caret, R.L. . Harper and Row, U.S.A (2005)

8_ " Introduction of Organic Chemistry " Brown, W.H . Willard Grant Press, U.S.A(2006)

9_ " Elements of Organic Chemistry " ZImmerman , H. and Zimmerman , I ,(2007) Benziges Bruce and Glenco Inc U.S.A. 10_ " Organic Chemistry " Morrison, R.T and Boyd, R.V . Allyn and Bacon Inc. U.S.A.(2008)

11_ Organic Chemistry / G. Patrick . (Second edition) , 2004 , BIOS Scientific , UK

12_ Information about forensic chemistry on the website "id. Loc. Gov" Archived year 2019_12_13

13-" Information about forensic chemistry on the website Babelnet. Org" Archived year 2019_12_13

14_Introduction to Organic Chemistry / Douglas Applequist , Charles Depuy , Kennth L. Rinehart , (Third edition) ,1982 , John Wiley & Sons , Inc .

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

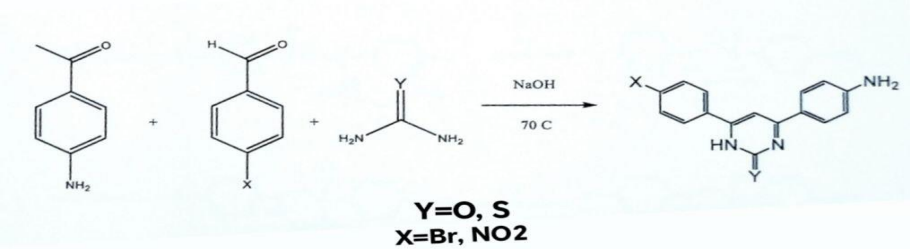
Summary

The research consists of four chapters, the first of whichh contains, Definition nomenclature, Classification, and study the structuers and stereo_chemistry of amines.

The second chapter include the physical and chemical properties of amines, represented by basic amines, their reactions, and methods of preparing them.

The three chapter includes Uses and applications of aliphatic and aromatic amines.

The four chapter is included the experimental Part related with the preparation of three Compounds aniline derivabives from the reaction of P-amino acetophenone and p-substituted benzaldehyde with urea or throurea in basic medium:



The Three aniline Lerivatives are Characterized by Somo Physical techniques such as T.L.C, melting points and colors.