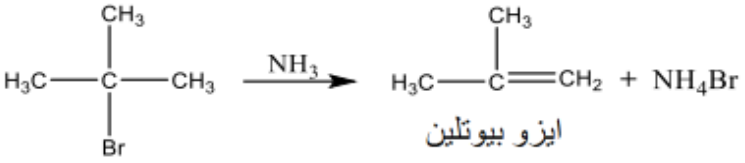
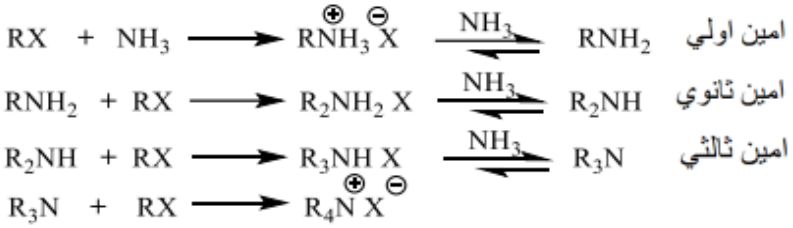
* بينما هاليد الكيل الثالثي لا يتفاعل مع الامونيا او الأمين وذلك لانها سوف تعاني من تفاعل حذف هاليد الهيدروجين لتعطي الالكينات.

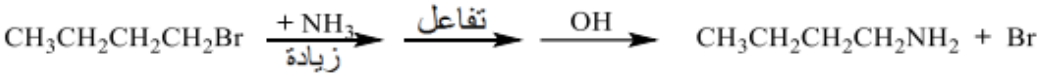



ايزو بيوتلين

* من مساوئ هذه الطريقة الحصول على خليط من الامينات الأحادية والثانوية والثالثية.

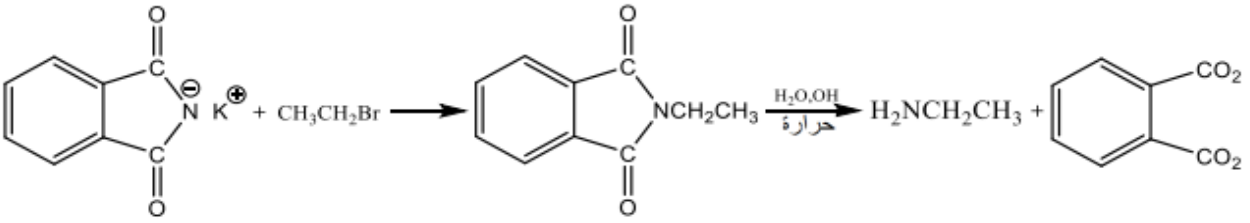



* وللحد منه وللحصول على امين اولي نستخدم كميات كبيرة من الأمين او الامونيا نسبة الى هاليد الالكيل




## اصطناع فثاليميد جابريل لتحضير الامينات الأولية Gabrial phthalimide synthesis

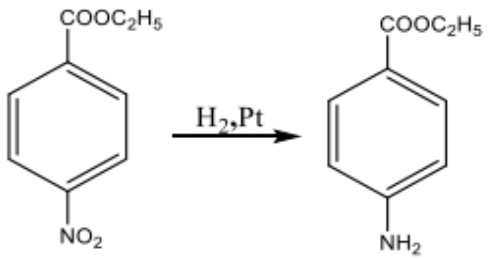
هو تفاعل انيون فثاليميد كنيوكليوفيل مع هاليد الالكيل بتفاعل SN2 ومن ثم تحلل الفثاليميد المعوض باستخدام قاعدة وينتج الأمين الاولي



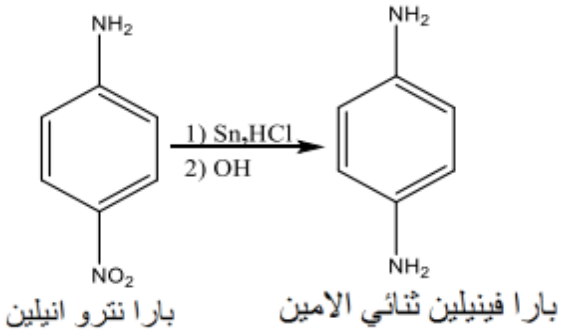

# تفاعلات الاختزال Reduction Reaction

### {1} اختزال مركبات النترو Reduction of Nitro compounds

**(أ) باستخدام هيدروجين وحافز مثل Ni , Pd , Pt**



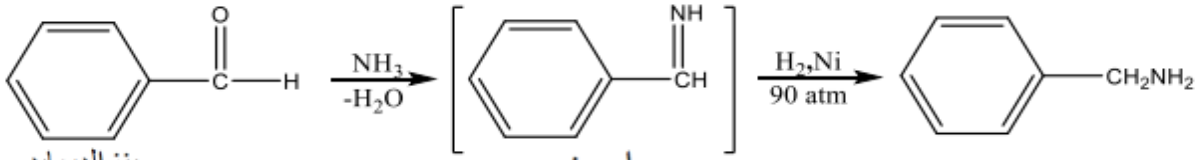
**(ب) باستخدام عوامل كيميائية مثل HCl المخفف مع Sn او Fe ومن ثم يضاف القاعدة لتحرير الأمين**



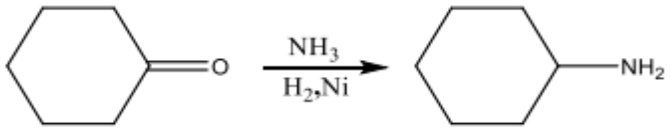

بارا نترو انيلين بارا فينيلين ثنائي الامين

## {2} اختزال الالديهايدات والكيتونات الى امينات (الامينية الاختزالية) Reductive amination

(الامينية الاختزالية) هو تفاعل الالدهايدات والكيتونات مع الامونيا او امين بوجود الهيدروجين وحافز مثل Pt , Ni



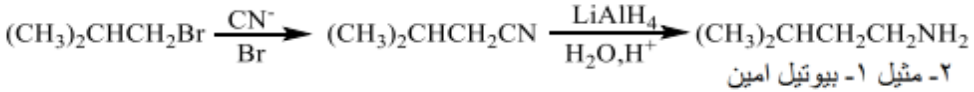

بنزالديهايد ايمين




هكسانون حلقي هكسيل امين حلقي

## {3} اختزال النتريلات

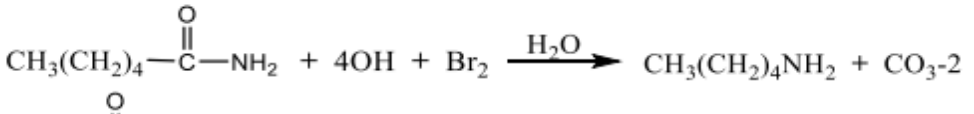
اختزال النتريلات باستخدام هيدريد ليثيوم المنيوم $LiAlH_4$

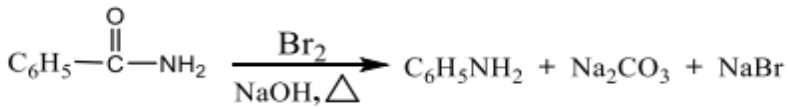



٢- مثيل ١- بيوتيل امين

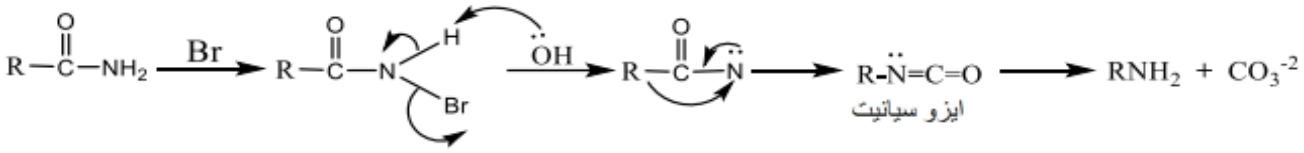
# ترتب الاميدات Amide rearrangement

**ترتب هوفمان Hofmann rearrangement :** عند معاملة الاميد غير المعوض مع محلول البروم القاعدي فإن الاميد يعاني ترتب لينتج الأمين المناظر



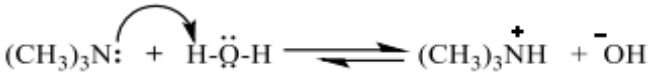
## ميكانيكية التفاعل




## تفاعلات الامينات Reactions of Amines

بسبب وجود زوج من الالكترونات على ذرة النتروجين في الأمين مما يؤدي الى تكوين أواصر جديدة

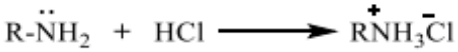
* يعد الأمين قاعدة ضعيفة في المحلول المائي



ومن ثوابت القاعدية تتدرج القاعدية كما يلي

| | $RNH_2$ | > | $NH_3$ | > | $ArNH_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_b$ = | $10^{-3}$-$10^{-4}$ | | $1.8 * 10^{-5}$ | | $10^{-7}$-$10^{-9}$ |

حيث نلاحظ ان قاعدية الامينات الاروماتية تكون اقل من الامونيا والامونيا اقل قاعدية من الامينات الاليفاتية ويرجع السبب في ذلك الى ان الامينات الاليفاتية لديها مجاميع دافعة للالكترونات متصلة بالنتروجين وهي مجموعة الالكيل مما يؤدي الى نشر الشحنة الموجبة الموجودة N مقارنة مع الامونيا



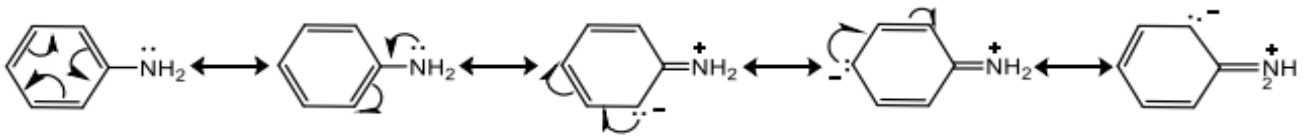
* فاذا كان الايون الموجب اكثر استقرارا نسبة الى الأمين فان الأمين يكون عالي القاعدية.

*-* ترتب القاعدية بالنسبة للامينات الاليفاتية

| | $(CH_3)_2NH$ | > | $CH_3NH_2$ | > | $NH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_b$ = | $5.7*10^{-4}$ | | $4.5 * 10^{-4}$ | | $1.8*10^{-5}$ |

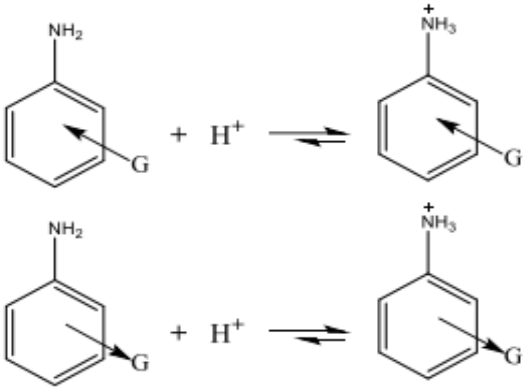
** اما بالنسبة لـ(ثلاثي مثيل امين) نجد ان قاعديته تكون اقل من قاعدية ثنائي مثيل امين ($0.6 * 10^{-4}$) رغم احتوائه على ثلاث مجاميع الكيل دافعة , والسبب في ذلك هو ان جزيئة ثلاثي الكيل امين ($R_3N$) تكون اكثر إعاقة (ذات حجم كبير) وان الايون الموجب الذي سيتكون اقل استقرارا بسبب صعوبة تذويبه (احاطة جزيئاته بجزيئات الماء)

** الامينات الاروماتية اقل قاعدية من الامونيا , وذلك بسبب ظاهرة الرنين فكلما زاد الرنين الذي يدخل فيه زوج الكترونات النتروجين فان القاعدة ستقل, ان قلة قاعدية الامينات الاروماتية يعود الى ان الأمين مثبت بالروزنانس والاشكال التالية توضح ذلك



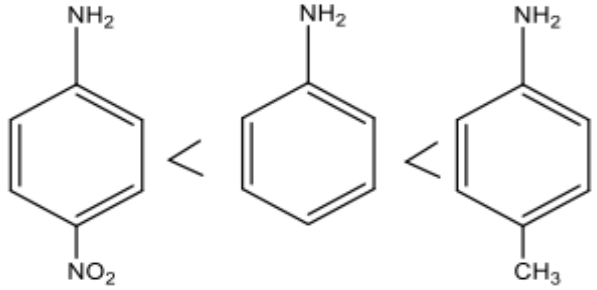
## تأثير المعوضات على قاعدية الامينات الاروماتية

المجاميع الدافعة للالكترونات مثل ($NH_2$ , $OCH_3$ , R) تزيد من قاعدية الانيلين
المجاميع الساحبة مثل ($NO_2$ , CN , COOH , $^+NH_3$) تقلل من قاعدية الانيلين



** وذلك لان المجاميع الدافعة ستزيد من استقرارية الايون الموجب وبذلك ستزيد القاعدية للانيلين لأنها تعمل على نشر الشحنة الموجبة وزيادة الكثافة الالكترونية على ذرة النتروجين.

** بينما المجاميع الساحبة للالكترونات تقلل من استقرارية الايون الموجب وبذلك تقل قاعدية الانيلين لانها تعمل على سحب الكثافة الالكترونية من ذرة النتروجين

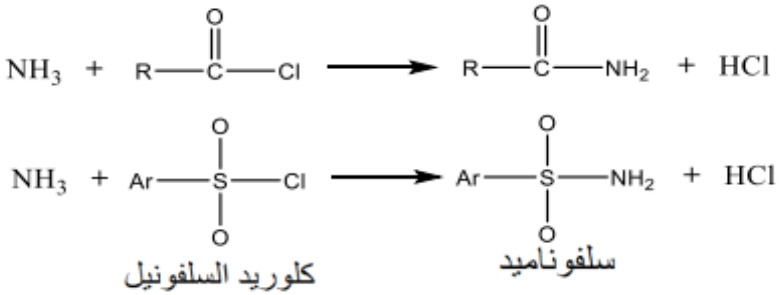


$K_b =$ $0.001*10^{-10}$ $4.2 * 10^{-10}$ $12*10^{-10}$

## تفاعلات الامينات

### 1} تحويل الامينات الى اميدات معوضة Conversion of amines into substituted amides

* الاميدات مركبات استبدلت فيها ذرة الكلور في كلوريد الحامض بمجموعة $NH_2$



* يمكن استبدال الامونيا بالأمين اولي او ثانوي ليعطي الاميد او سلفونامید المعوض على التوالي في حين الامينات الثالثية لا تتفاعل وذلك لعدم إمكانية فقد البروتون بعد اتصالها بالكاربون او الكبريت , كما في المعادلات التالية..

$RNH_2 + RCOCl \longrightarrow RCONHR$

$R_2NH + RCOCl \longrightarrow RCONR_2$

$R_3N + RCOCl \longrightarrow$ NO .Reaction

## كشف هانزنبرج للامينات

وهو كشف خاص للامينات ويتم عن طريق تحويل الامينات الأولية والثانوية الى السلفونامیدات حيث لا يستطيع الأمين الثالثي دخول هذا التفاعل وذلك لعدم احتواءه على $H^+$ او عدم إمكانية فقدان البروتون بعد استئصاله بالكبريت.

$RNH_2 + Cl\text{-}SO_2\text{-}Ph \xrightarrow[OH]{} RNH\text{-}SO_2\text{-}Ph$

كلوريد سلفونيل بنزين — سلفونامید غير ذائب بالحامض

$R_2NH + Cl\text{-}SO_2\text{-}Ph \xrightarrow[OH]{} R_2N\text{-}SO_2\text{-}Ph$

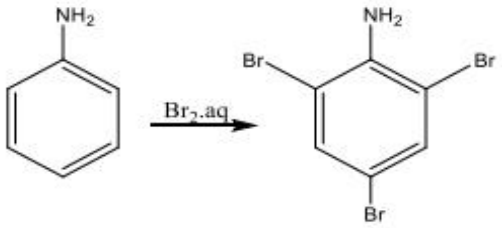
سلفونامید غير ذائب بالقاعدة والحامض

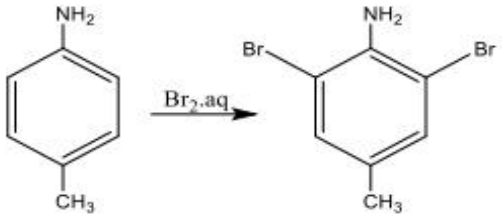
$R_3N + Cl\text{-}SO_2\text{-}Ph \xrightarrow[OH]{}$ NO. Reaction

## التعويض في المركبات الامينية الاروماتية

### [1] هلجنة الامينات الاروماتية

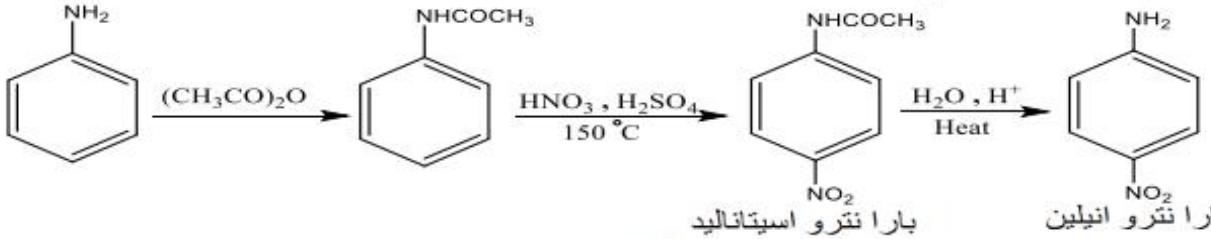
يعطي ناتج معوض بأكثر من ذرة بروم , وذلك لأن $NH_2$ مجموعة دافعة منشطة لحلقة البنزين تجاه تفاعلات التعويض الالكتروفيلية




### [2] نترجة الامينات الاروماتية

بما ان حامض النتريك شديد الفعالية حيث يؤكسد الحلقة الى مادة قيرية ولهذا لا يمكن استخدام هذه المركبات مباشرة بل يجب حماية مجموعة الامينو الفعالة جدا وتحويلها الى مجموعة اقل فعالية من خلال اسيلتها , بعد ذلك تجري عملية النترجة ومن ثم يعقبها تحلل ليعطي الأمين المعوض.




بارا نترو اسيتانااليد — بارا نترو انيلين