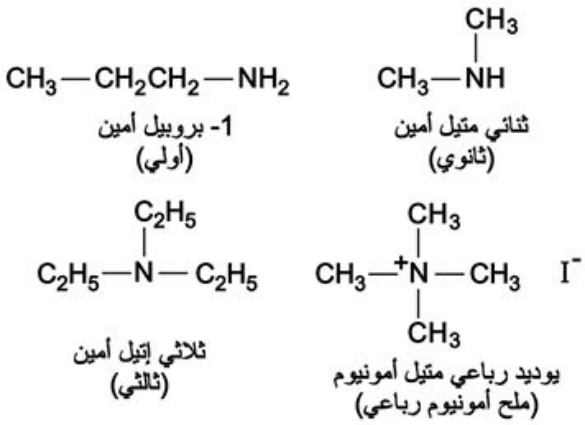
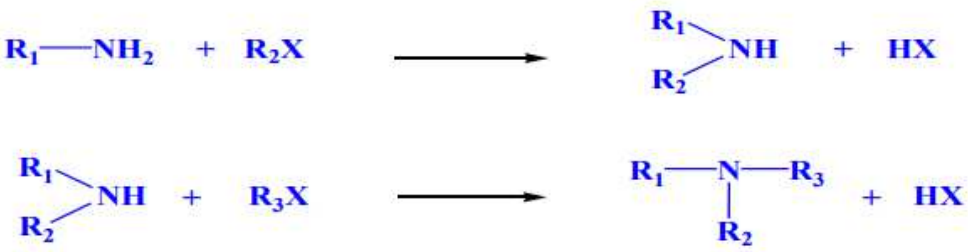
الأمينات

الأمينات amines فصيلة مركبات عضوية ثلاثية العنصر تحتوي على الكربون والهدروجين والآزوت، حيث ترتبط ذرة الآزوت مباشرة بالكربون بتكافؤ أحادي فقط. تشبه الأمينات في خواصها النشادر NH_3 ، وتُشتَق منه نظرياً وذلك بالاستعاضة فيه عن ذرة هدروجين أو أكثر بعدد مماثل من الزمر الألكيلية أو الأريلية. يمكن الحصول نتيجة لذلك على ثلاثة أنواع من الأمينات تعرف بالأمينات الأولية والثانوية والثالثية، ويمتاز بعضها من بعض بعدد الزمر المرتبطة بذرات الآزوت، وتنتمي إلى صنف الأمينات كذلك أملاح الأمونيوم الرابعية الناتجة من إبدال ذرات الهدروجين في إيون الأمونيوم الموجب بزمر ألكيلية أو أريلية.

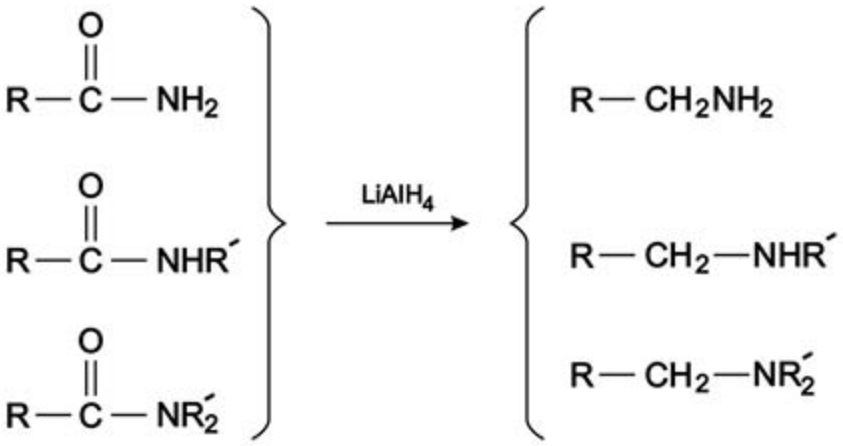


1 – ألكلة النشادر (تفاعل هوفمان):

يتفاعل النشادر مع هاليدات الألكيل معطياً الأمينات بأنواعها الثلاثة إضافة إلى أملاح الأمونيوم الرابعية .

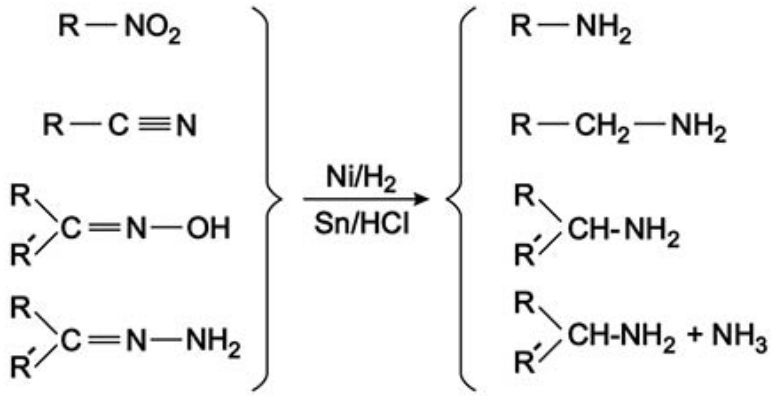


2 – إرجاع الأميدات بوساطة $LiAlH_4$ إلى أمينات أولية أو ثانوية أو ثالثية بحسب الأميد المستخدم.

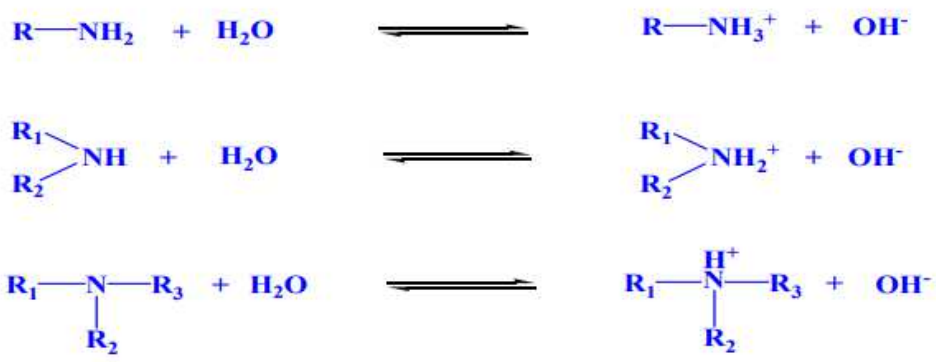


2- طرائق خاصة لتحضير الأمينات الأولية

1- إرجاع المركبات المحتوية على الروابط C-N إلى أمينات أولية بالهدرجة الوساطية (Ni/H)؛ أو باستعمال عوامل مرجعة مثل Sn/HCl أو $LiAlH_4$:

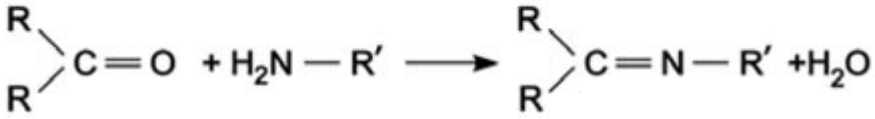


أ - تفاعل الأميدات مع الماء

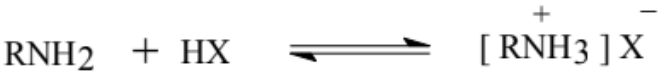


ب- تكوين أسس شيف

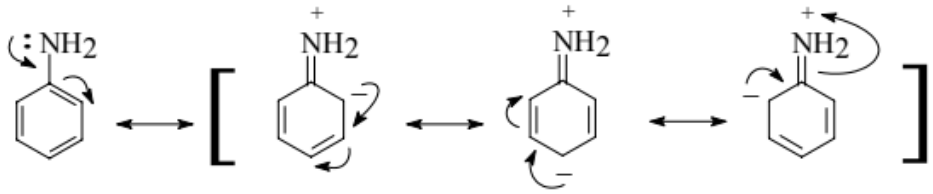
- تتفاعل الأمينات الأولية مع كل من الألدهيدات الأليفاتية والعطرية معطية مركبات آزوت غير مشبعة تسمى الإيمينات imines أو أسس شيف Schiff bases.



الأمينات مركبات قاعدية، ويعود ذلك إلى وجود الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين ، إلا أن قاعديتها ضعيفة مقارنة بهيدروكسيد الصوديوم وهي أكثر قاعدية من الماء و الكحولات و ينتج من تفاعلاتها مع الحموض أملاحاً تذوب في الماء .



والأمينات الأروماتية أقل قاعدية من الأمينات الأليفاتية، ويعود السبب في ذلك إلى دخول الزوج الإلكتروني الحر الموجود على النتروجين في أوضاع طنينية مع إلكترونات الرابطة الثنائية π في حلقة البنزين ، مما يقلل من كثافة الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين كما يتضح من الأشكال التأرجحية التالية:



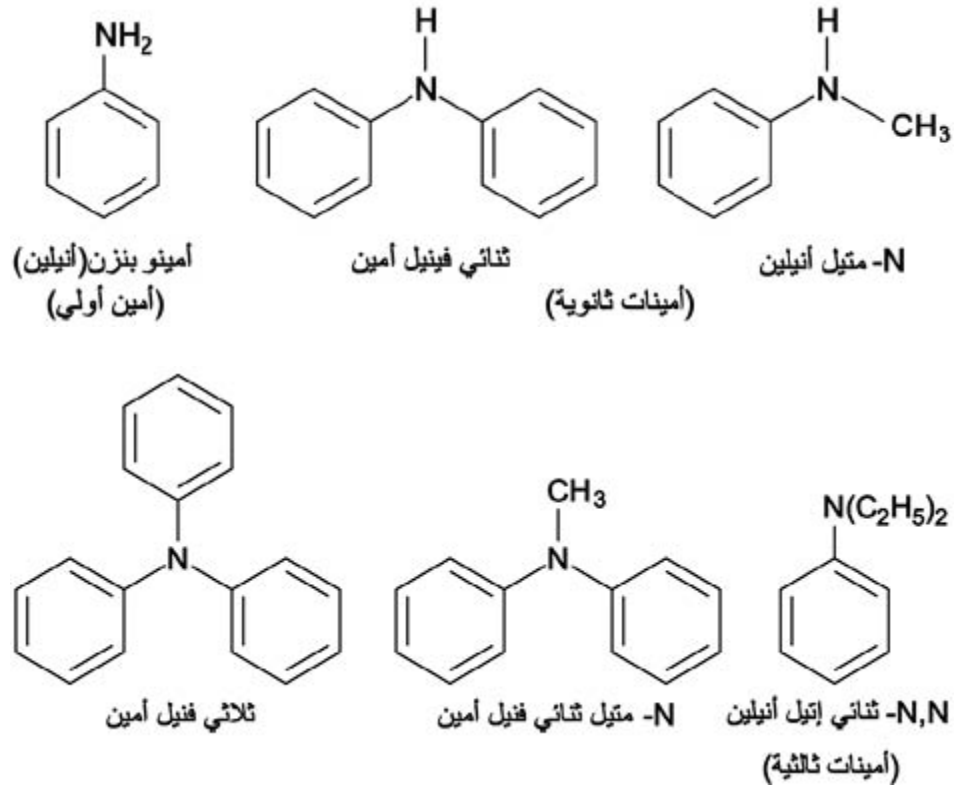
ومن الجدير بالذكر أن زيادة المجموعات الألكيلية المرتبطة بذرة النتروجين يزيد في قاعدية الأمين نتيجة للتأثير التحريضي الموجب للمجموعات الألكيلية المتصلة بذرة النتروجين ، ومنه نستنتج أن الأمين الأليفاتي الأولي قاعدة ضعيفة، إلا أن قاعدية الأمين الثالثي تعتبر أقل من الأمين الأولي والثانوي ، وذلك يعود إلى الإعاقة الفراغية حيث تعيق المجموعات الألكيلية الثلاث وصول البروتون بسهولة إلى الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين هذا وتقاس قوة القاعدية للمركبات الأمينية بواسطة ثابت القاعدية K_b والذي يمكن حسابه من قانون فعل الكتلة.

Amine Alkylammonium ion

$$K_b = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3]\ [OH^-]}{[R-NH_2]}$$

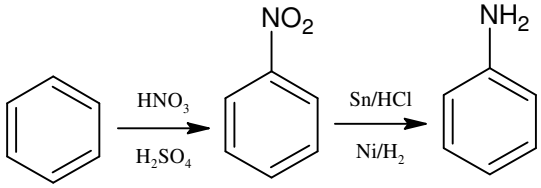
الأمينات العطرية

هي مركبات تحوي زمرة أمينية مرتبطة مباشرة إلى حلقة عطرية aromatic واحدة أو أكثر.

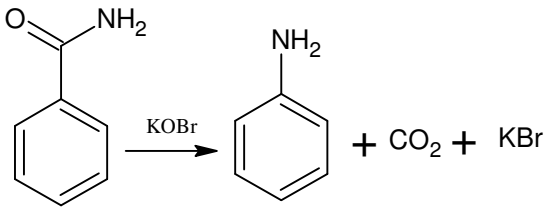


تحضيرها:

1 – تحضر بإرجاع مركبات النترو الموافقة التي تحضر بنترجة المركبات العطرية:



2 – ويمكن تحضيرها أيضا بتفاعل هيبوبروميت العناصر القلوية مع الأميدات (إعادة ترتيب هوفمان):



بما أن هاليدات الأريل خاملة تجاه الكواشف النيوكليوفيلية فهي لا تتفاعل مباشرة مع النشادر إلا إذا أجري التفاعل عند درجات عالية من الحرارة وبوجود النحاس أو أحد أملاحه حيث تتشكل الأمينات العطرية:

$$Ar-Br+2NH_3 \xrightarrow{Cu} ArNH_2+NH_4Br$$

2 – تفاعلات لا يرافقها انطلاق آزوت (تفاعلات الازدواج coupling)، ويستخدم هذا التفاعل للحصول على أصبغة آزو azo dyes ولا ينطلق الآزوت في هذا التفاعل. يعد إيون الديازونيوم كاشفاً إلكتروفيلياً ضعيفاً يدخل في تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي مع الحلقات العطرية المنشطة، فمثلاً يتم التفاعل مع الفينول في وسط قلوي حيث يتحول الفينول إلى إيون الفينوكسيد الأكثر فعالية حيث يحصل الازدواج في الموضع بارا بالنسبة إلى الزمرة الهدروكسيلية.