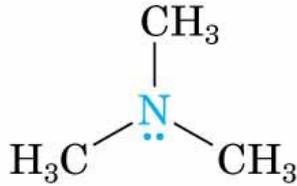


الأمنيات

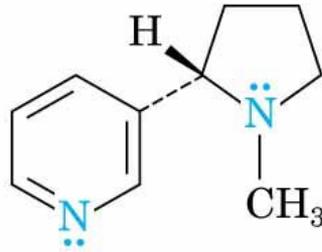
الأمينات – مركبات عضوية نيتروجينية

- مركبات عضوية مشتقة من الأمونيا NH_3 ,
- ذرة النيتروجين تحتوي الكترولونات حرة غير رابطة مما يجعل الأمينات تسلك كقواعد ونيوكليوفيلات
- تتكون في النباتات والحيوانات

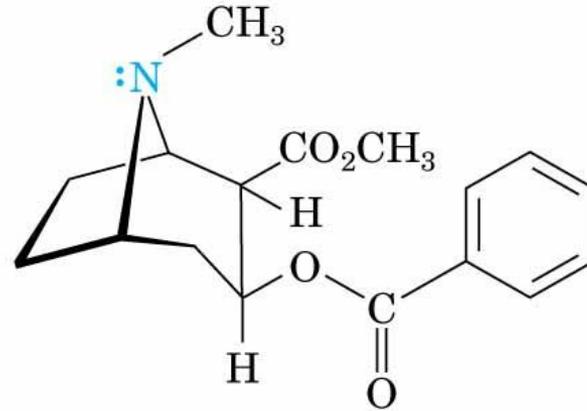


Trimethylamine

© 2004 Thomson/Brooks Cole



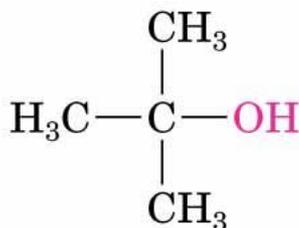
Nicotine



Cocaine

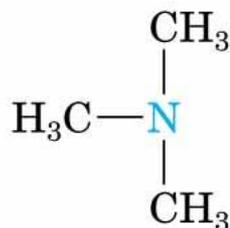
تسمية الأمينات

- الأمينات تسمى حسب نوع البدائل على النيتروجين ان كانت الكيل سميت الكيل امين واذا كانت اريل (حلقة بنزين) سميت اريل امين
- وهي تصنف الى ثلاثة انواع : امين اولي (RNH_2) وثنائي (R_2NH) وثالثي (R_3N) و ميثيل امين (CH_3NH_2) .

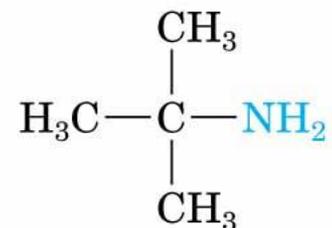


***tert*-Butyl alcohol
(a tertiary alcohol)**

© 2004 Thomson/Brooks Cole



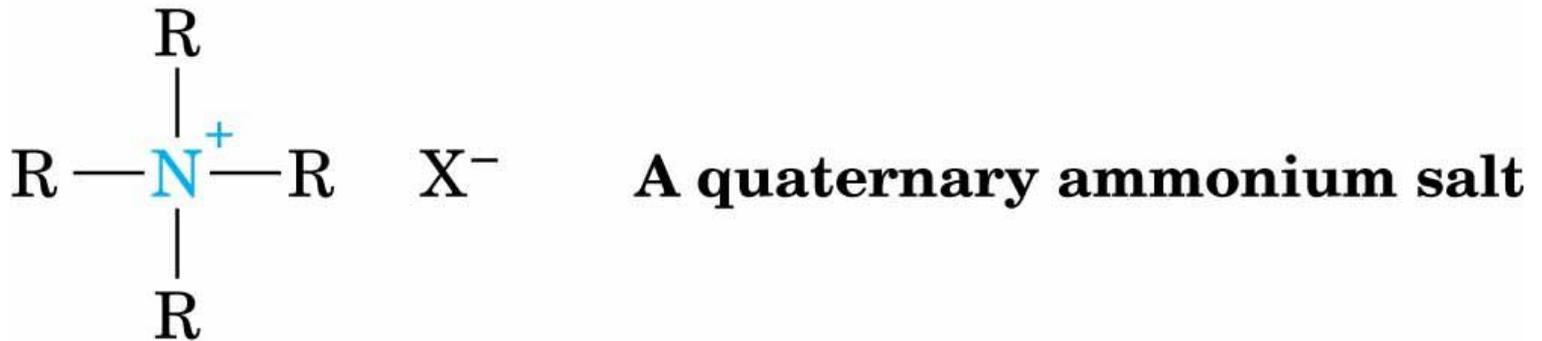
**Trimethylamine
(a tertiary amine)**



***tert*-Butylamine
(a primary amine)**

أيون الأمونيوم الرباعي

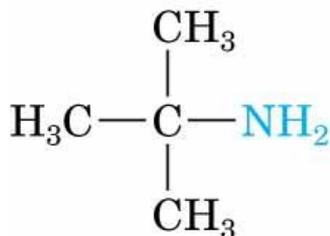
- عندما تكون ذرة النيتروجين مرتبطة بأربعة روابط تكون محملة بشحنة موجبة
- هذه المركبات تعتبر أملاح الأمونيوم الرباعية



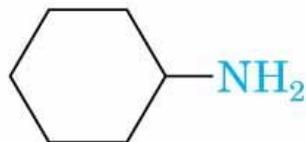
© 2004 Thomson/Brooks Cole

الأمينات البسيطة بطريقة IUPAC

• بالنسبة للأمينات البسيطة نستخدم المقطع أمين والتي تضاف الى البدائل الألكيلية



***tert*-Butylamine**
© 2004 Thomson/Brooks Cole



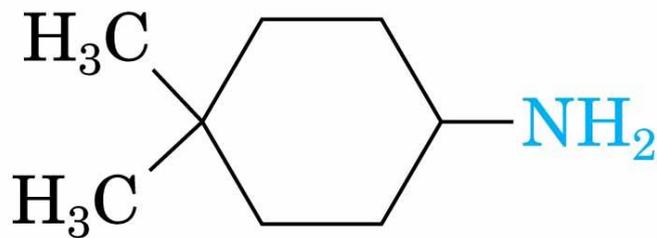
Cyclohexylamine



1,4-Butanediamine

IUPAC المقطع أمين

- المقطع أمين يضاف بدلا من الحرف e بالنسبة للأكان في المركب الأصل .

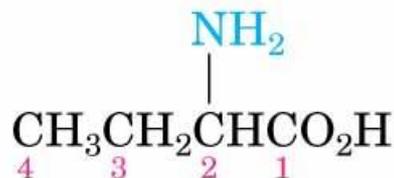


4,4-Dimethylcyclohexanamine

© 2004 Thomson/Brooks Cole

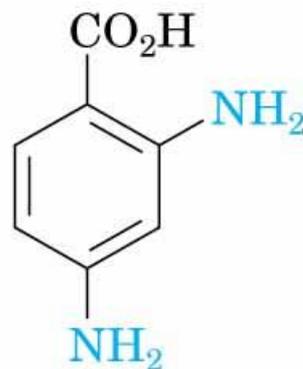
تسمية الأمينات في وجود أكثر من مجموعة وظيفية بنظام IUPAC

• نعتبر مجموعة NH₂ بديل ويعطى الاسم أمينو (amino) على المجموعة الأصل

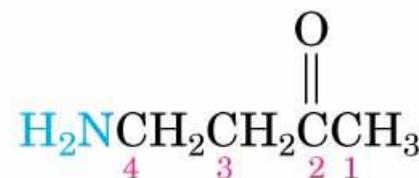


2-Aminobutanoic acid

© 2004 Thomson/Brooks Cole



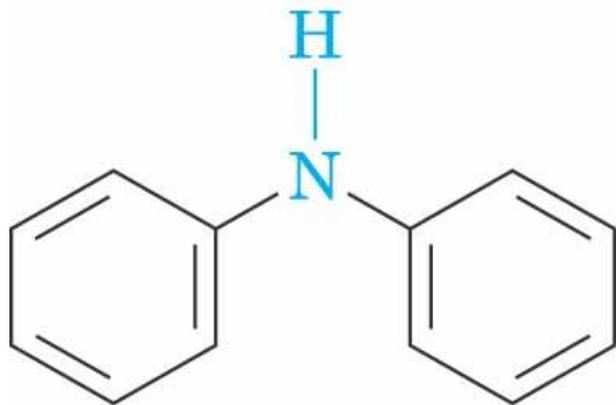
2,4-Diaminobenzoic acid



4-Amino-2-butanone

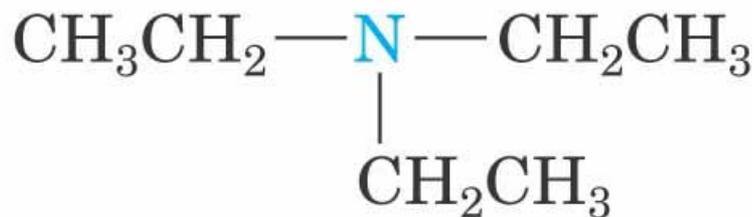
التسمية في حالة وجود مجموعات الكيل متعددة متماثلة على ذرة النيتروجين في نظام IUPAC

- المجموعات المتماثلة في الأمين الثانوي والثالثي تعطى المقطع (di, tri) مسبوقة للمجموعات .



Diphenylamine

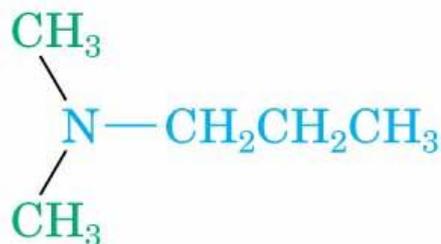
© 2004 Thomson/Brooks Cole



Triethylamine

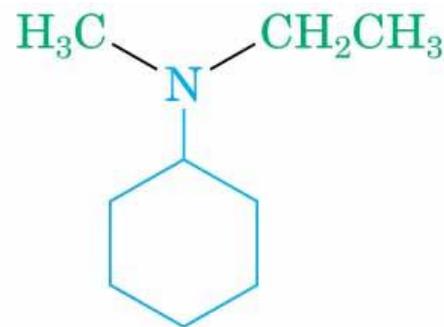
التسمية في حالة وجود مجموعات الكيل متعددة غير متماثلة على ذرة النيتروجين في نظام IUPAC

- تسمى على اساس بدائل على ذرة N من الأمين الأولي .
- المجموعة الكبيرة البديلة على النيتروجين تعتبر سلسلة الأصل والباقي بدائل على ذرة النيتروجين



***N,N*-Dimethylpropylamine**
(propylamine is the parent name; the two methyl groups are substituents on nitrogen)

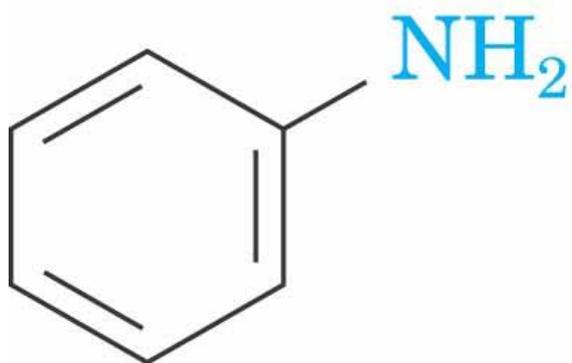
© 2004 Thomson/Brooks Cole



***N*-Ethyl-*N*-methylcyclohexylamine**
(cyclohexylamine is the parent name; methyl and ethyl are *N*-substituents)

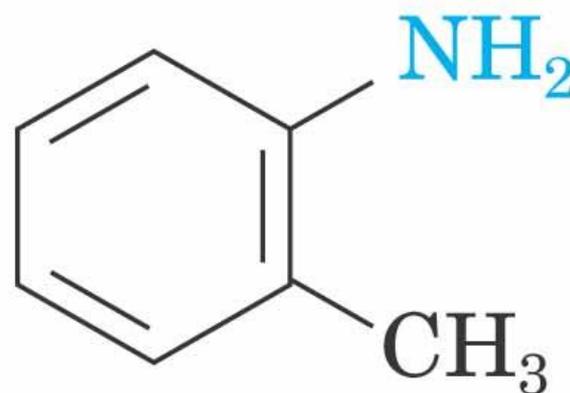
الأسماء الشائعة

- الأمينات الألكيلية لا يوجد لها أسماء شائعة ما لم يكن جزيء بيولوجي
- الأمينات الأروماتية لها أسماء شائعة



Aniline

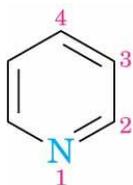
© 2004 Thomson/Brooks Cole



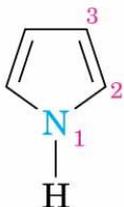
***o*-Toluidine**

الأسماء الشائعة للمركبات النيتروجينية الغير متجانسة

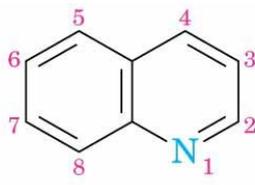
- في حالة كون ذرة النيتروجين جزء من الحلقة في هذه الحالة تكون الحلقة غير متجانسة
- كل حلقة من هذا النوع لها اسم خاص بها



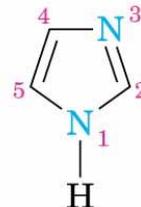
Pyridine



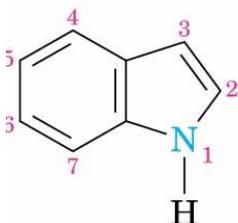
Pyrrole



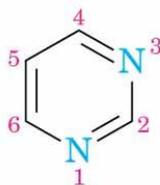
Quinoline



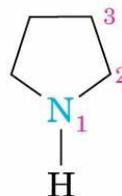
Imidazole



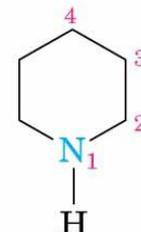
Indole



Pvrimidine



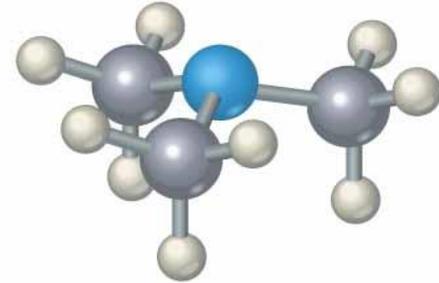
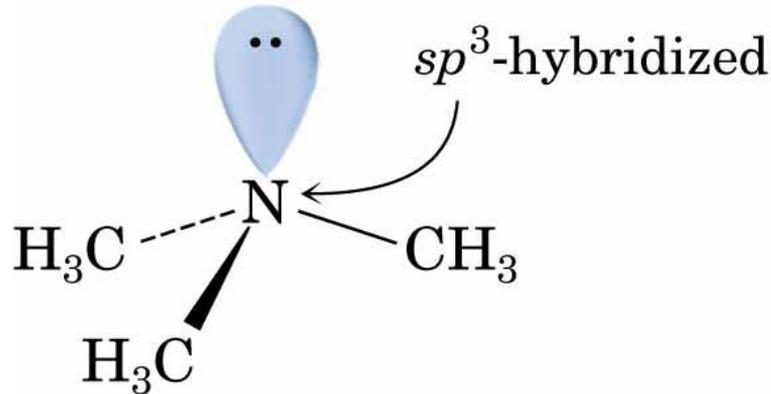
Pyrrolidine



Piperidine

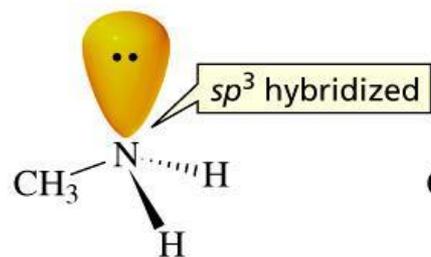
الشكل البنائي والروابط في الأمينات

- الروابط مع ذرة النيتروجين N تشبه التي في الأمونيا
- N تهجينها من نوع sp^3
- الزوايا للرابطة C-N-C قريبة من 109 رباعية الشكل .

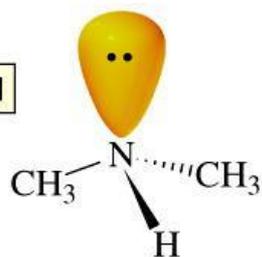


Trimethylamine

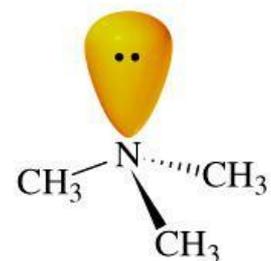
© 2004 Thomson/Brooks Cole



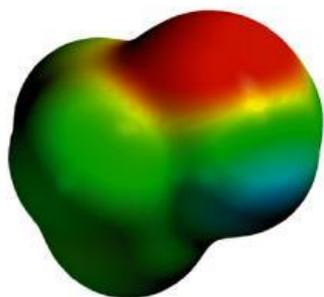
methylamine
a primary amine



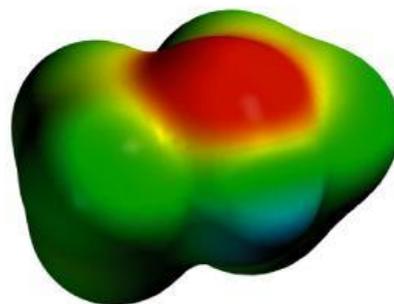
dimethylamine
a secondary amine



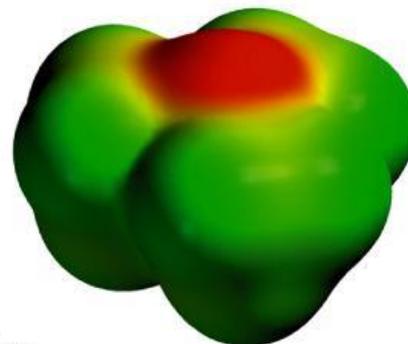
trimethylamine
a tertiary amine



methylamine



dimethylamine

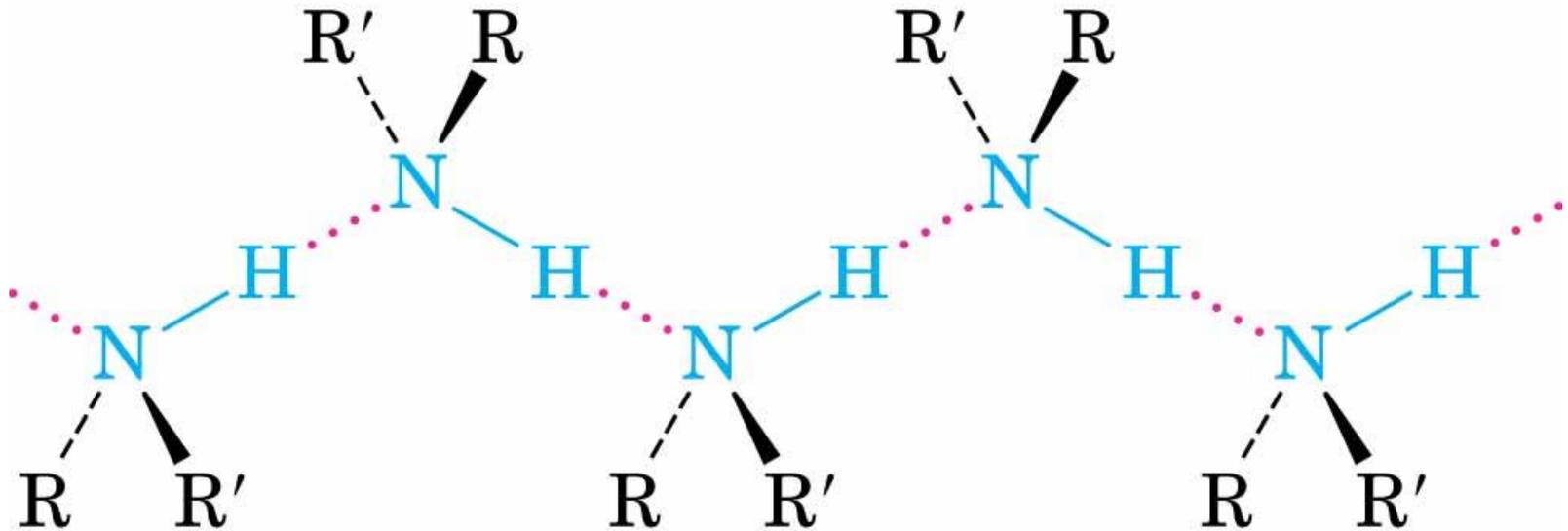


trimethylamine

electrostatic potential maps for

الصفات الفيزيائية للأمينات

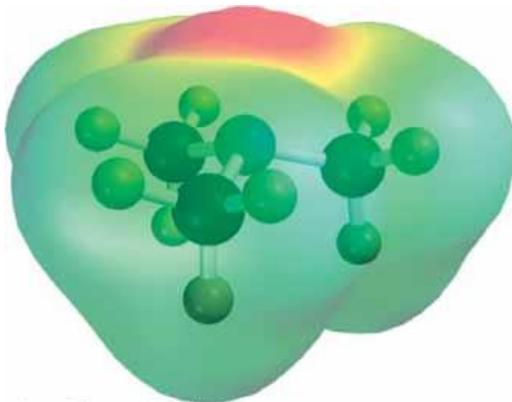
- تعتمد خواص الأمينات على درجة الاستبدال على النيتروجين فإذا كانت النيتروجين تحمل هيدروجيناً (أولي، ثانوي) تنشأ روابط هيدروجينية مع جزيئات الأمين الأخرى أو مع جزيئات الماء مثلاً.



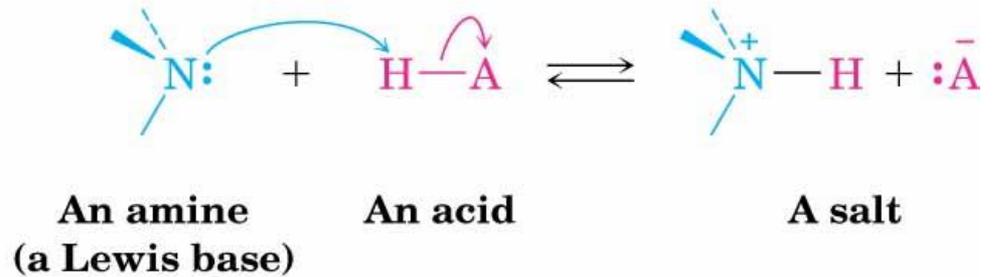
© 2004 Thomson/Brooks Cole

قاعدية الأمينات

- زوج الإلكترونات الغير مرتبط يجعل تصرف الأمينات كقواعد ونيوكليوفيلات
- تتفاعل الأمينات مع الأحماض لتكوين املاح الحمض-القاعدة والتي تتفاعل مع الإلكتروليتات



© 2004 Thomson/Brooks Cole

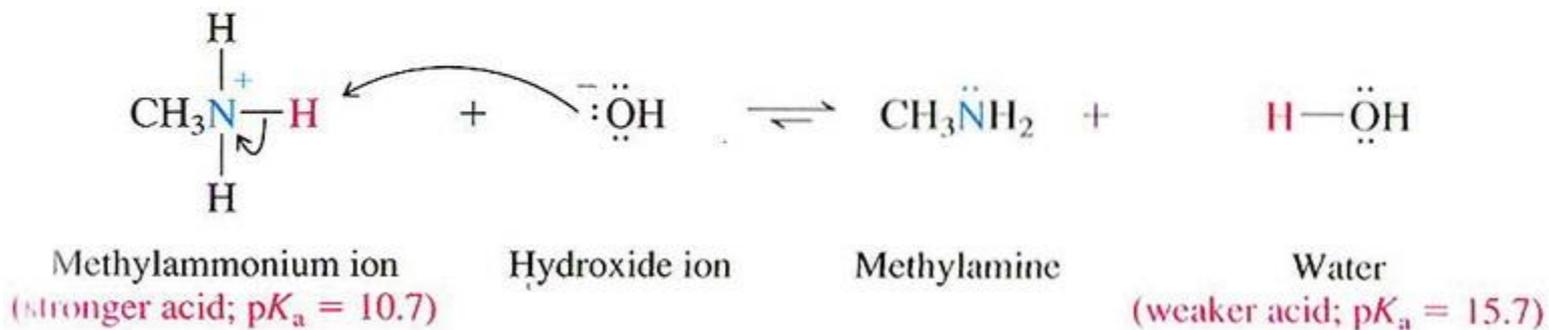
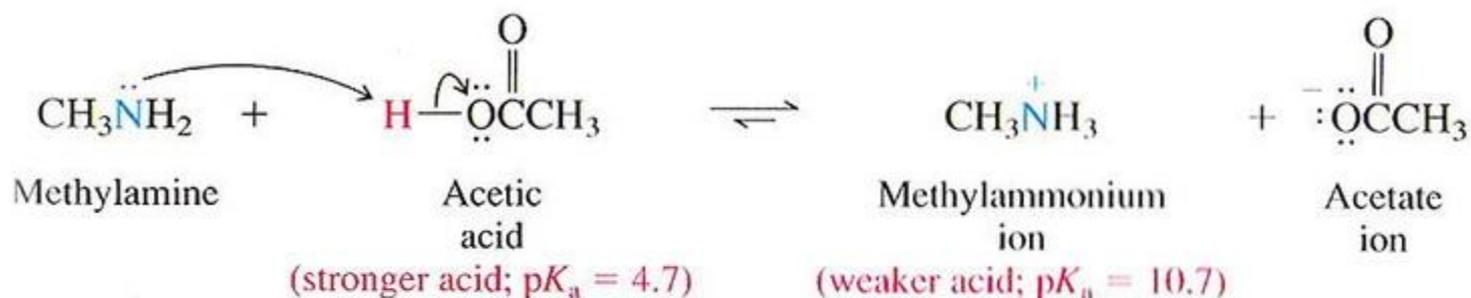


القوة القاعدية

- تعتبر الأمينات قواعد اقوى من كل من الكحولات والإثيرات والماء . وهي مع الماء تشكل حالة اتزان حيث الأمين يكتسب بروتون وينتج ايون الهيدروكسيد .
- والطريقة المنطقية لحساب قاعدية الأمين (RNH_2) هو بالنظر الى حامضية أيون الأمونيوم المقابل (RNH_3^+) . اذا كانت قيمة pK_a عالية فان الحمض ضعيف والقاعدة المناظرة تكون اقوى .

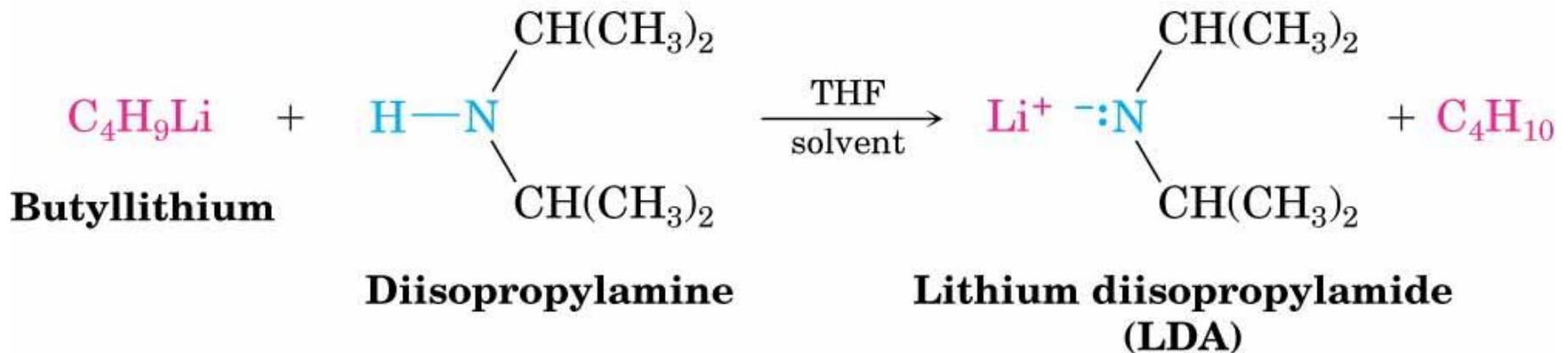


$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log \left(\frac{[\text{RNH}_2]}{[\text{RNH}_3^+]} \right)$$



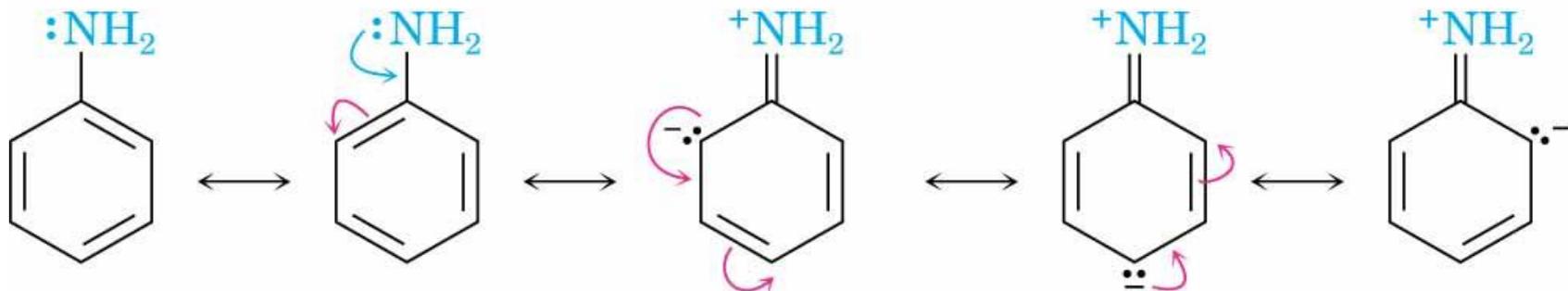
الأمينات كأحماض

- لفقد بروتون N-H يحتاج الى قاعدة قوية



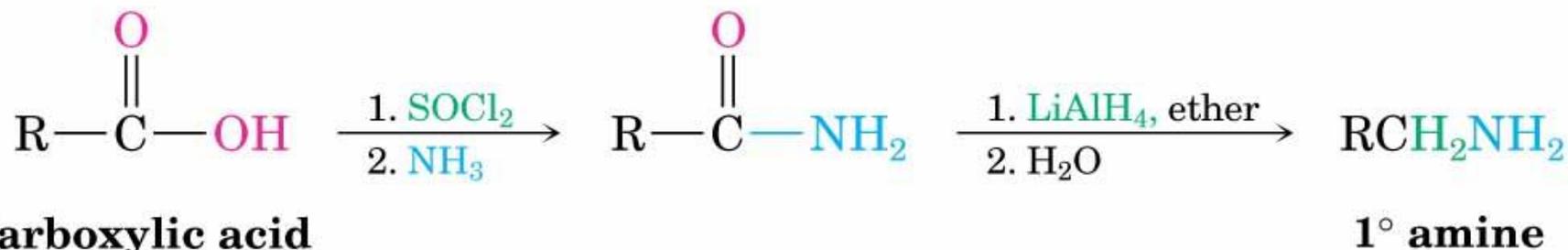
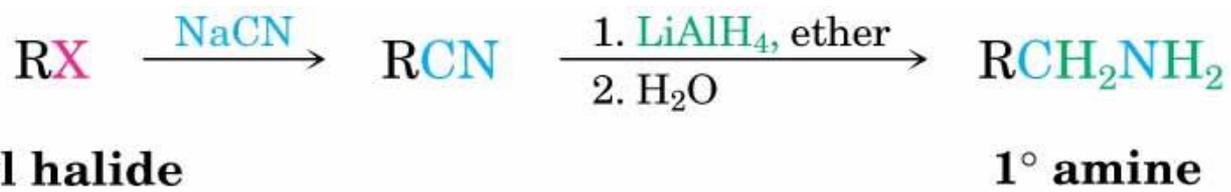
قاعدية الأمينات الأروماتية :

- الأمينات الأروماتية قواعد ضعيفة جدا بالمقارنة مع الأليفاتية وذلك لسحب الألكترونات نحو النظام الأروماتي .
- فسايكلوهكسيل امين اقوى من الأنيلين حوالي 105 مرة . يعطى ذلك القول بأن منح الكترولونات للبروتون من نيتروجين الأنيلين يفقد الأخير عاملا كان يسهم في تثبيته بالطنين بينما لا يوجد تأثير مشابه في سايكلوهكسيل امين .
- في حالة البدائل على الحلقة البنزينية فانها اما ساحبة للإلكترونات او مانحة له . في حالة المنح (EDG) مثل ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$) فانها تزيد من قاعدية الأمين الأروماتي . وفي حالة المجموعات الساحبة للإلكترونات (EWG) مثل $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$) فانها تقلل من قاعدية الأمين الأروماتي.



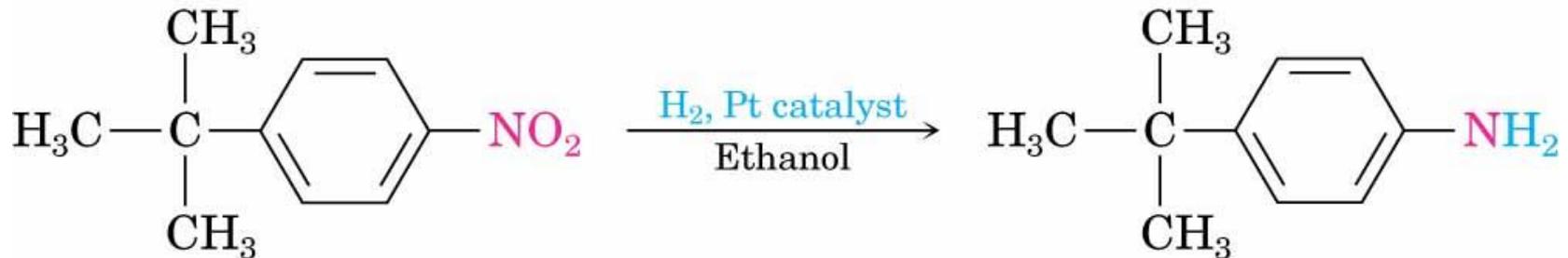
تحضير الأمينات

• اختزال النيترايلات والأميدات



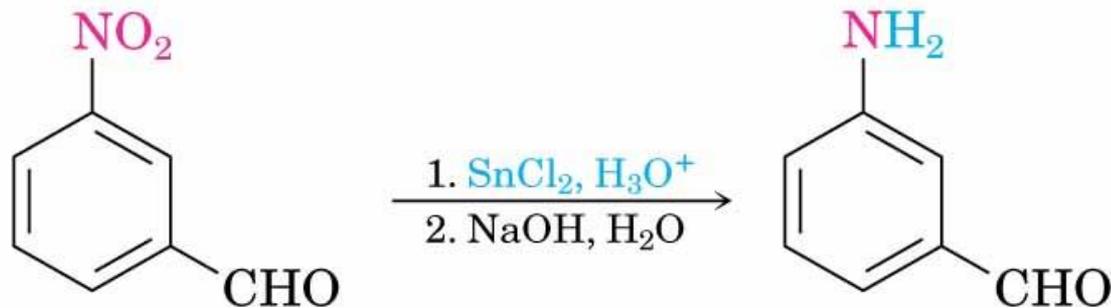
© 2004 Thomson/Brooks Cole

اختزال مركبات النيترو الأروماتية



p-*tert*-Butylnitrobenzene

p-*tert*-Butylaniline (100%)

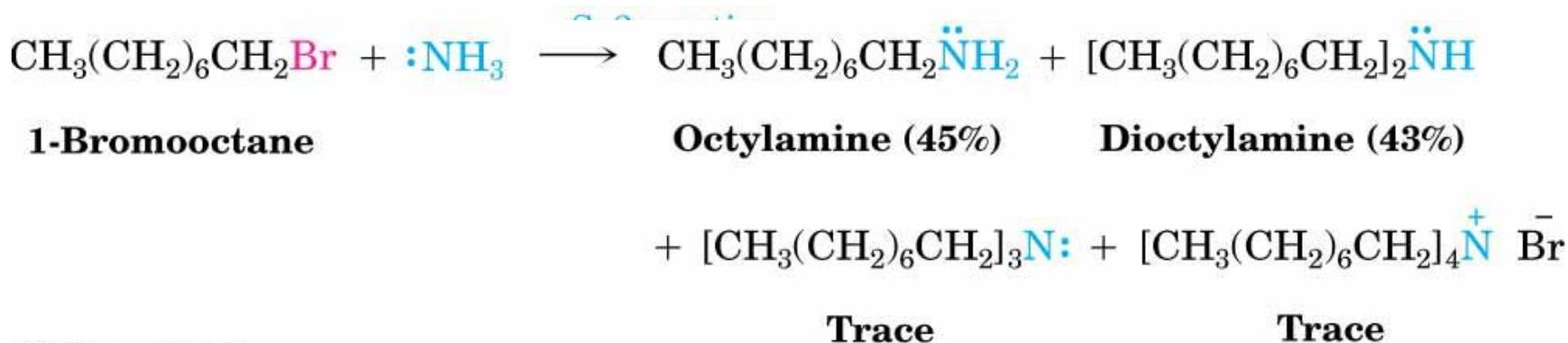


m-Nitrobenzaldehyde

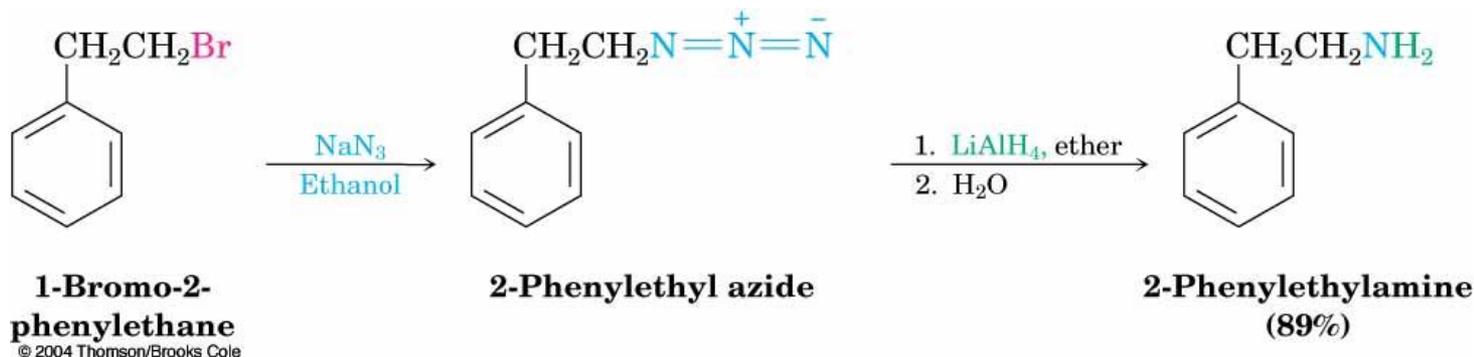
m-Aminobenzaldehyde
(90%)

تفاعلات هاليدات الألكيل بطريقة S_N2

- الأمونيا والأمينات تعتبر نيوكليوفيلات جيدة فانها تتفاعل مع هاليدات الألكيل الأولية أو الثانوية بطريقة S_N2 فيتكون اولا ملح أمونيوم رباعي كوسيط والذي اذا ما عولج بقاعدة يتكون الأمين. والنتج خليط من جميع اصناف الأمينات كما في التفاعل التالي .

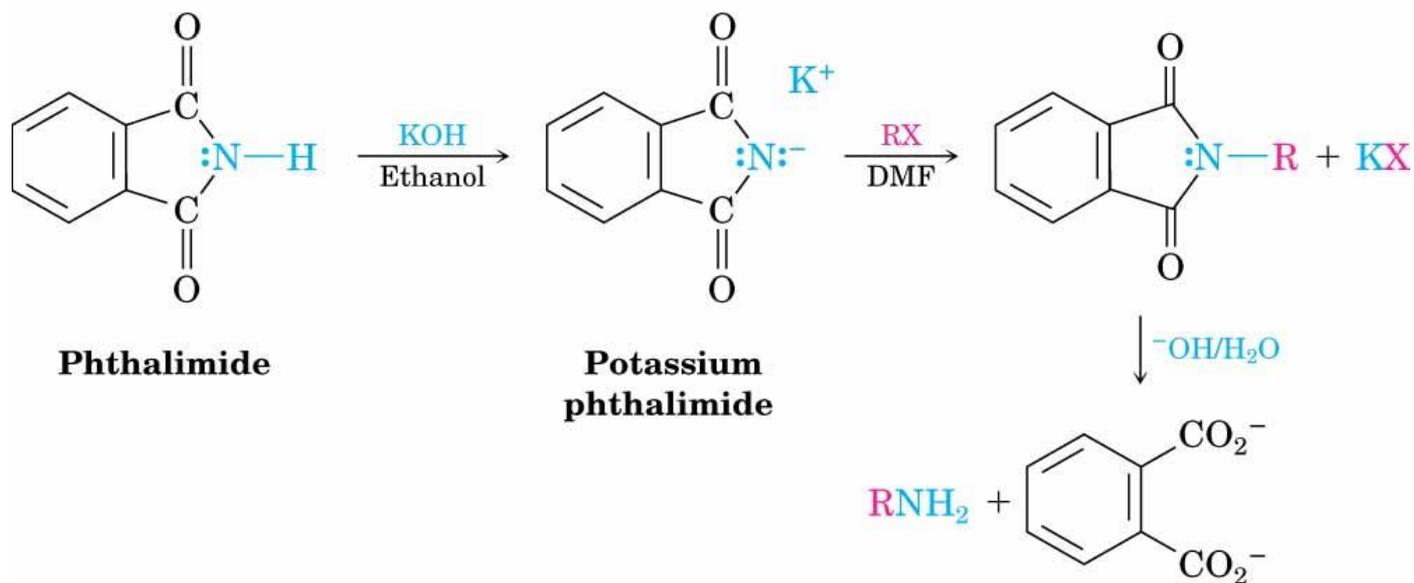


- وكطريقة افضل لتكوين الأمين الأولي ان تختزل الأزيد N_3 الى NH_2 . وذلك لسهولة ادخال مجموعة الأزيد على هاليد الألكيل بالإحلال النيوكليوفيلي .



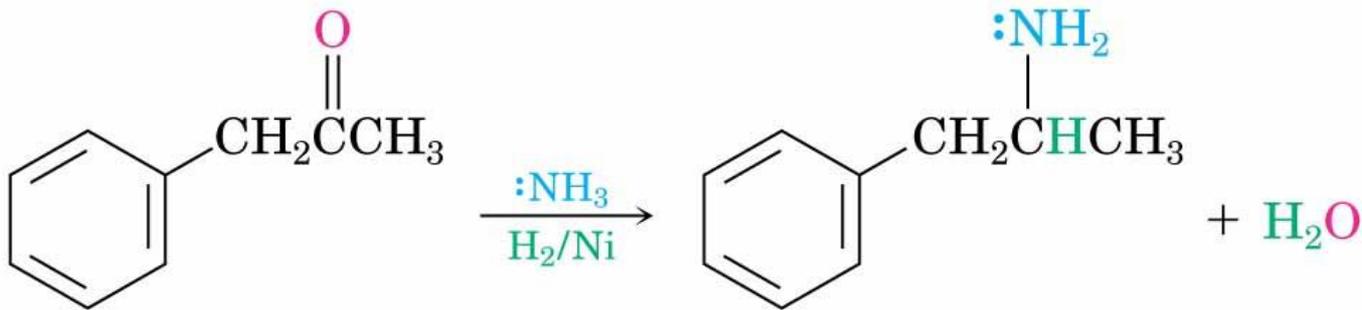
Gabriel's Synthesis : اصطناع غبريل

- تحضر الأمينات الأولية الأليفاتية باصطناع غبريل الذي يستخدم فيه فثاليميد البوتاسيوم للتفاعل مع هاليد الألكيل الأولي أو الثانوي بطريقة S_N2 ثم يعرض الناتج للتميؤ في محلول قاعدي ليتكون الأمين .



الأمينة الإختزالية .:

- تتفاعل الألدهيدات أو الكيتونات مع الأمونيا (كمية وافرة) وبوجود الهيدروجين والحفاز (نيكل) كعامل مختزل وتحت ضغط . فتتكون أمينات أولية خالية تماما من أي شائبة من الأمين الثانوي

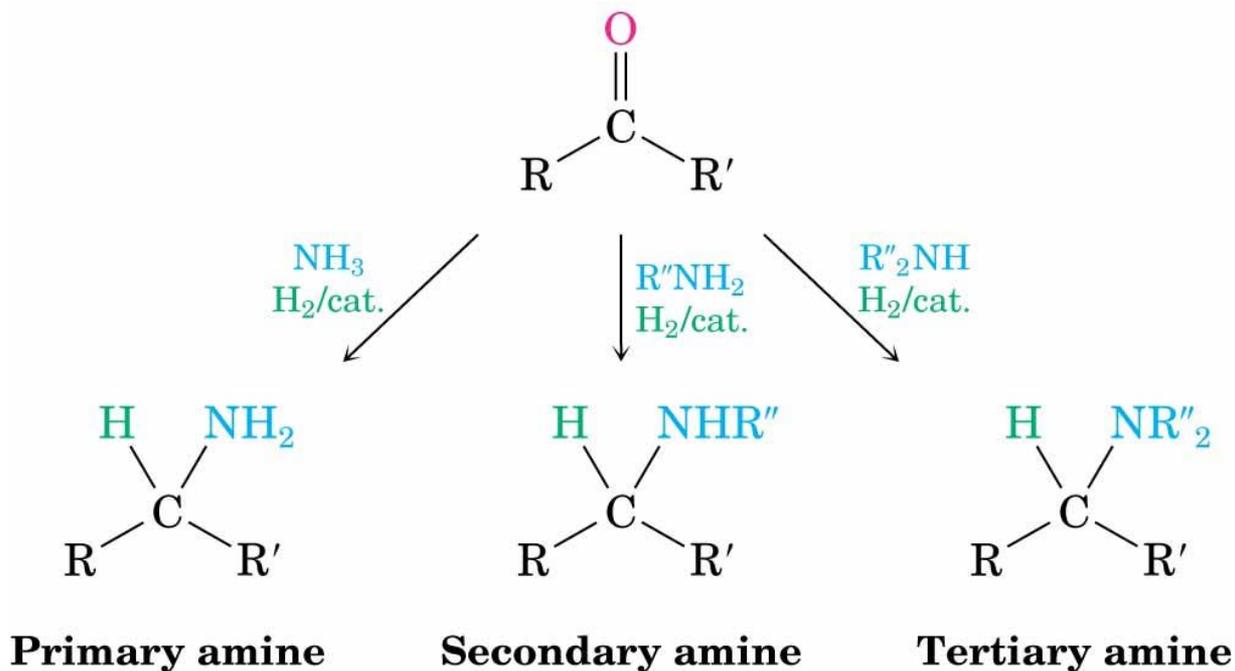


Phenyl-2-propanone

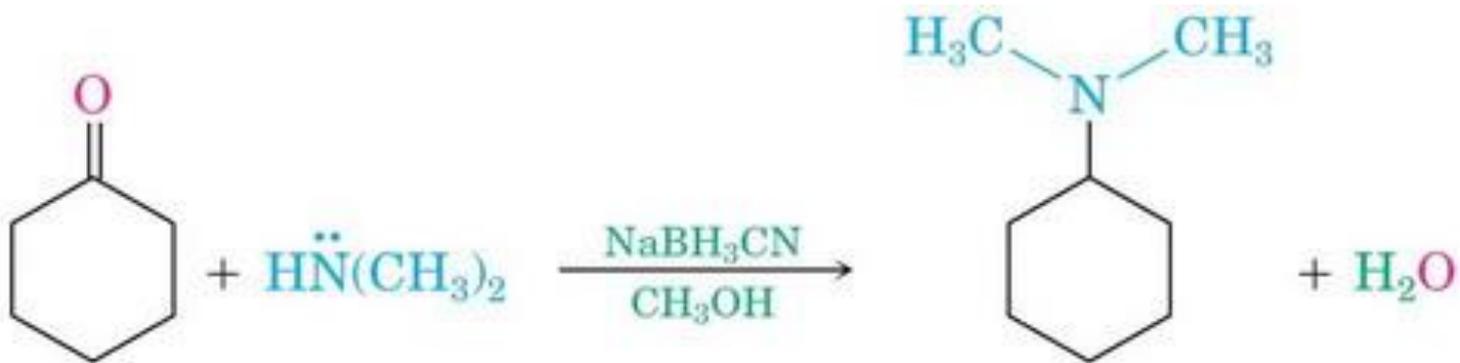
© 2004 Thomson/Brooks Cole

Amphetamine

- وإذا استخدمت الأمينات الأولية والثانوية بدلا من الأمونيا نحصل على الأمينات الثانوية والثالثة على التوالي اما الأمينات الثالثية فلا يحدث تفاعل كما في المخطط التالي للفاعلات .



- هناك اعداد كبيرة من العوامل المختزلة المستخدمة ولكن في التحضير المخبري فاننا نستخدم سيانوبوروهيدريد الليثيوم ومركب الصوديوم المقابل (NaBH_3CN و LiBH_3CN). (

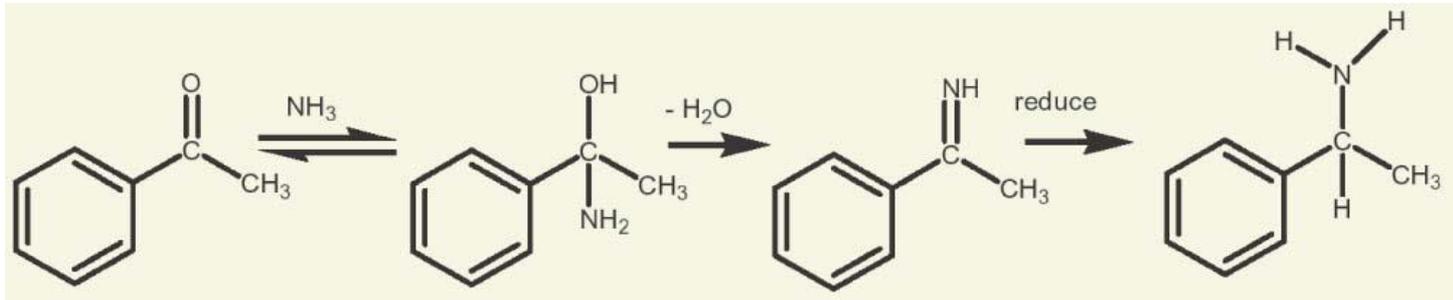


Cyclohexanone

**N,N-Dimethylcyclohexylamine
(85%)**

ميكانيكية التفاعل

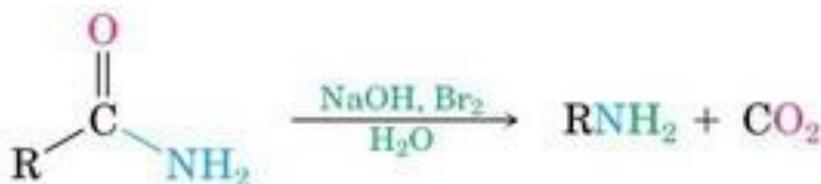
- تحتوي تكوين الإيمين كمركب وسيط للتفاعل .



خسف الأميدات غير المستبدلة وخسف ازايادات الأسيل (خسف هوفمان وكيرتيس)

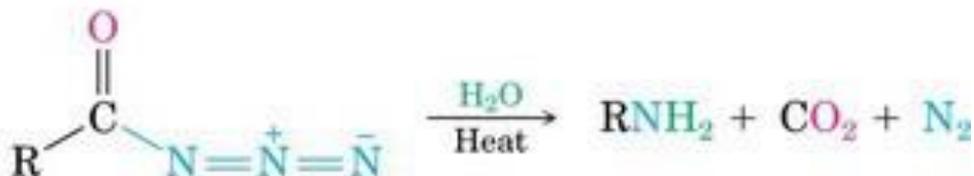
- معالجة الأميدات الغير مستبدلة بالبروم في وجود أيون الهيدروكسيد يتكون أمين أولي يقل بذرة كربون عن الأميد (خسف هوفمان) . اما خسف كيرتيس فتتم فيه معالجة ازاياد الأسيل بالماء مع التسخين لتكوين الأمين الأولي والذي يقل بذرة كربون عن الأزاياد اسيل .

Hofmann
rearrangement
خسف هوفمان



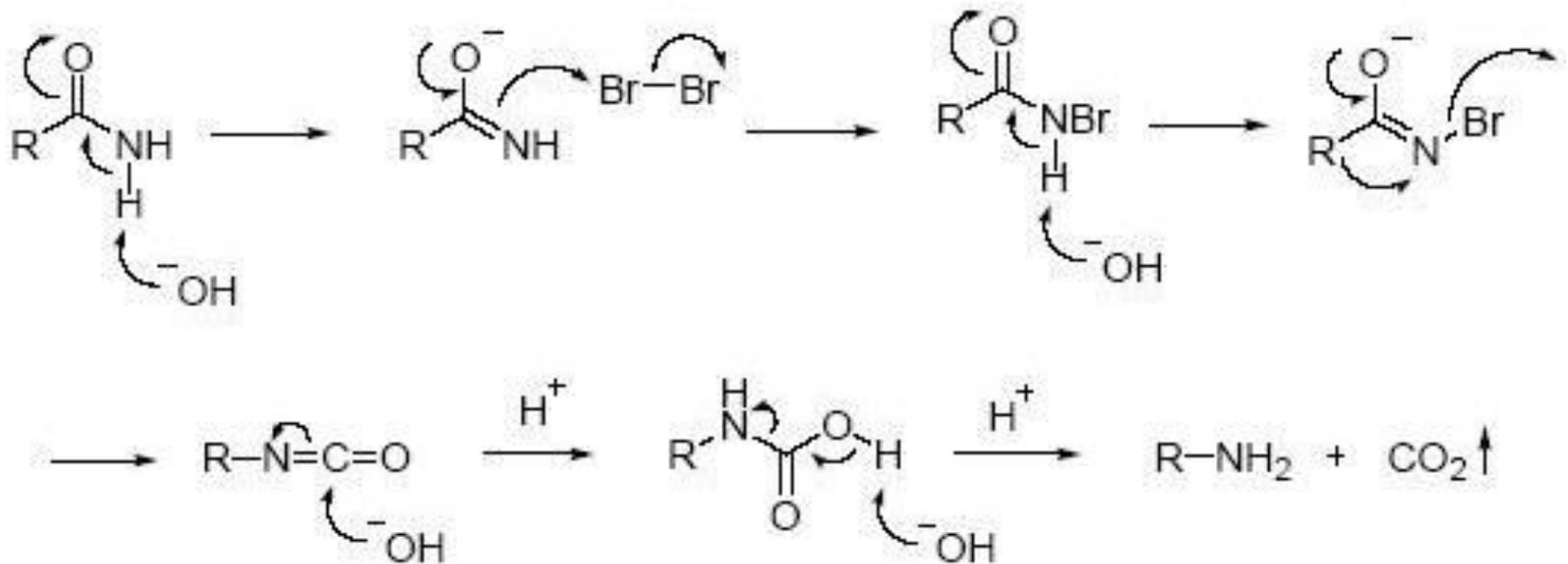
An amide

Curtius
rearrangement
خسف كيرتيس

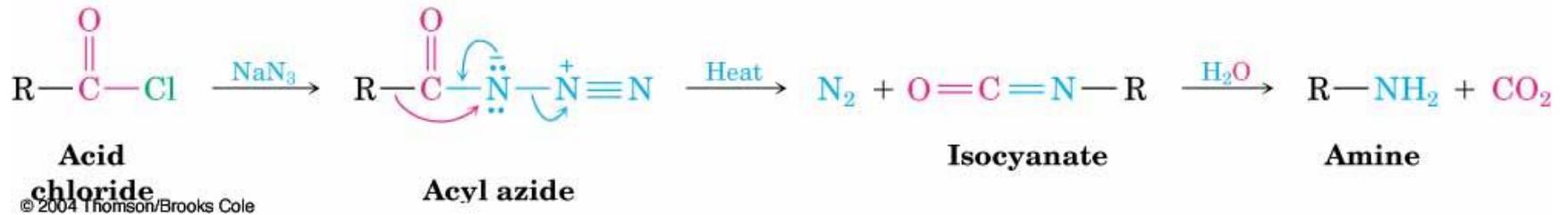


An acyl azide

وميكانيكية التفاعل تتم على نحو سواء لكلا التفاعلين

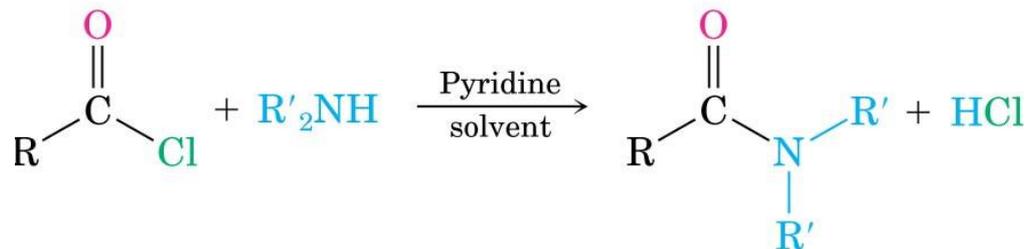
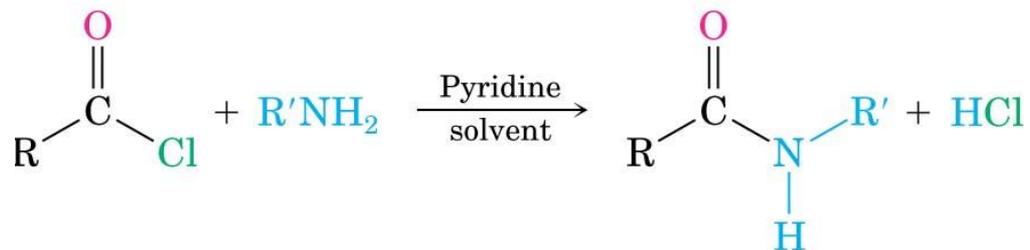
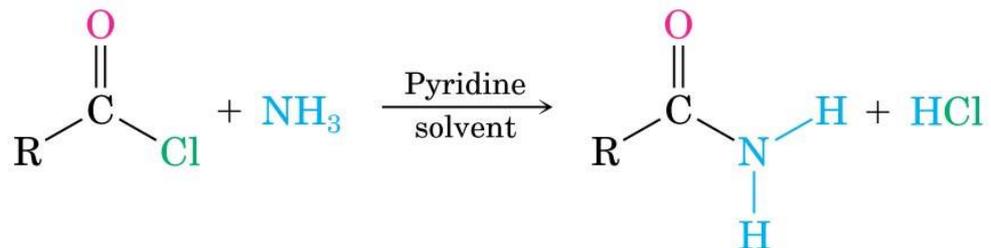


خسف کیرتیس



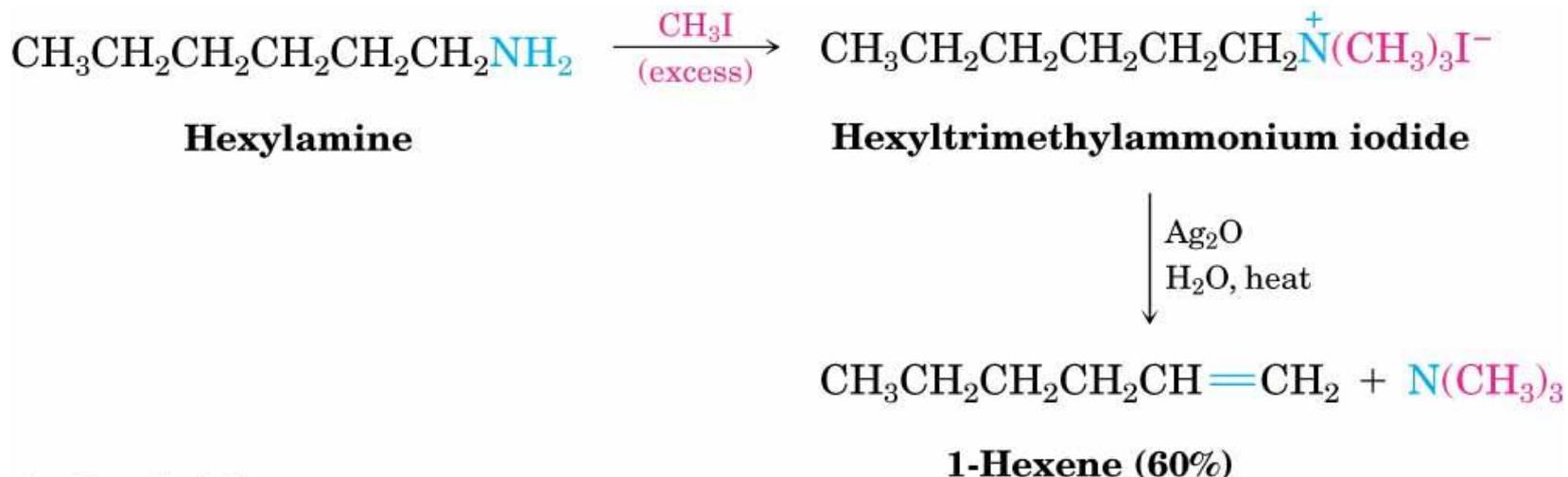
Reactions of Amines

- Alkylation and acylation have already been presented



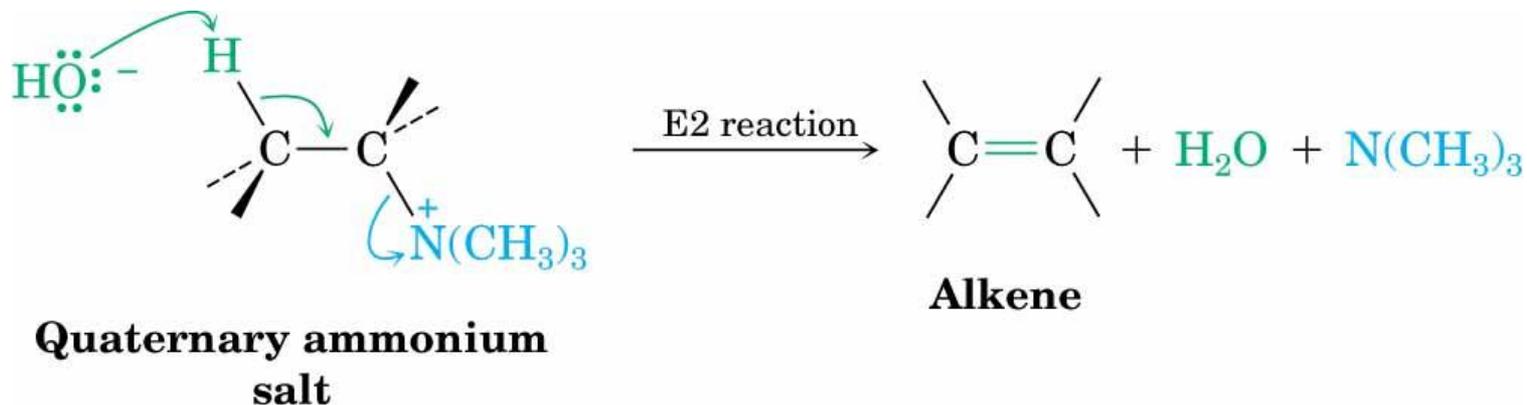
Hofmann Elimination

- Converts amines into alkenes
- NH_2^- is very a poor leaving group so it converted to an alkylammonium ion, which is a good leaving group



Silver Oxide Is Used for the Elimination Step

- Exchanges hydroxide ion for iodide ion in the quaternary ammonium salt, thus providing the base necessary to cause elimination

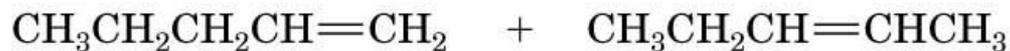
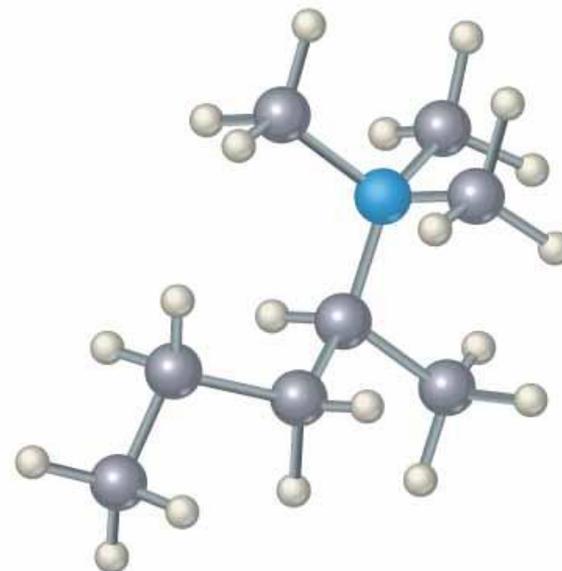
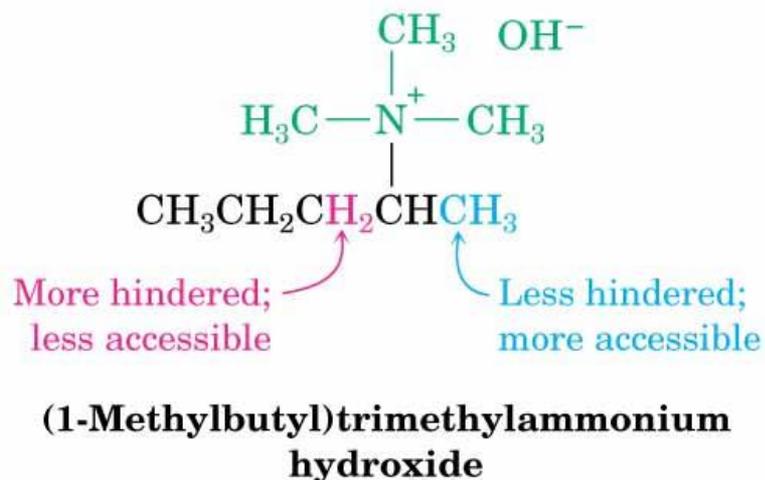


© 2004 Thomson/Brooks Cole

Orientation in Hofmann Elimination

- We would expect that the *more* highly substituted alkene product predominates in the E2 reaction of an alkyl halide (Zaitsev's rule)
- However, the *less* highly substituted alkene predominates in the Hofmann elimination due to the large size of the trialkylamine leaving group
- The base must abstract a hydrogen from the most sterically accessible, least hindered position

Steric Effects Control the Orientation

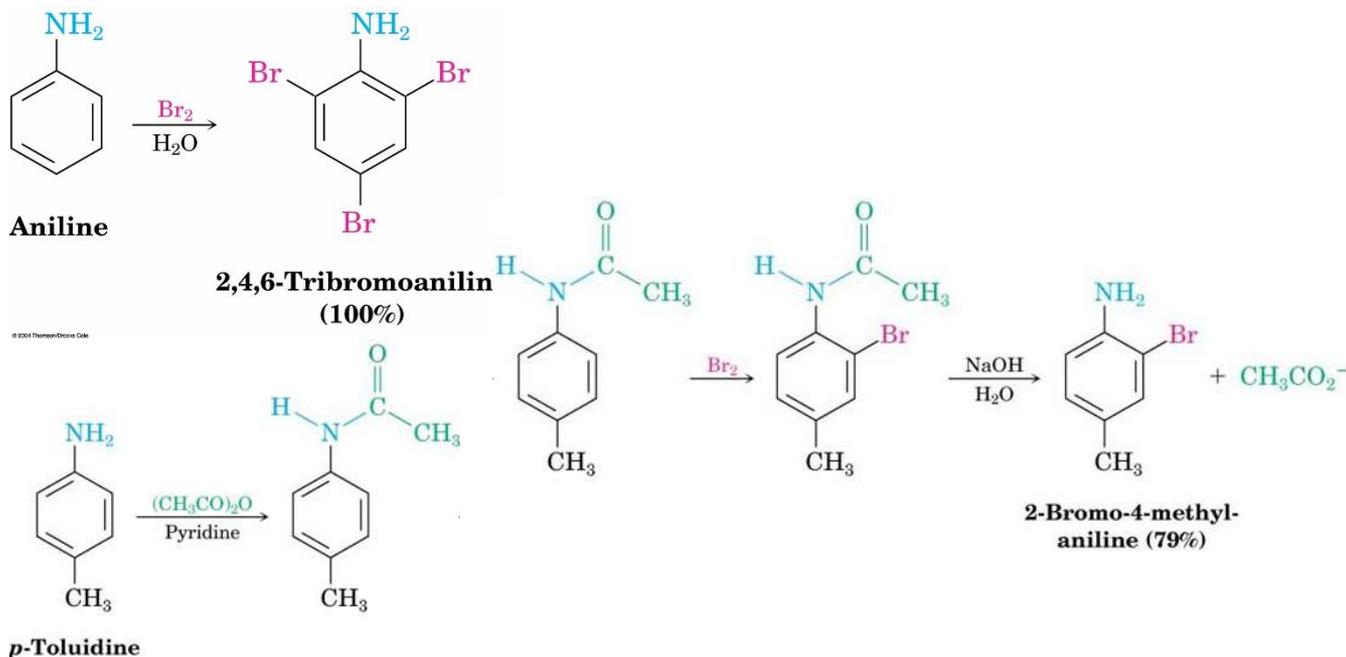


1-Pentene
(96%)

2-Pentene
(6%)

24.8 Reactions of Arylamines

- Amino substituents are strongly activating, ortho- and para-directing groups in electrophilic aromatic substitution reactions
- Reactions are controlled by conversion to amide

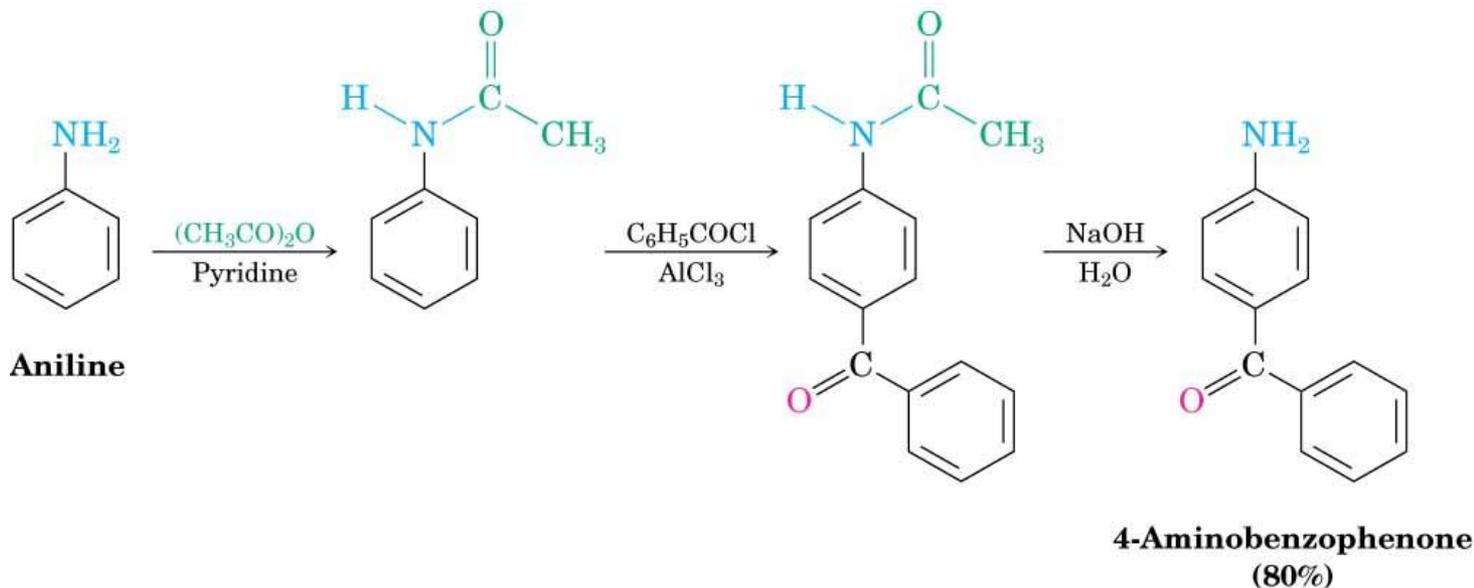


© 2004 Thomson/Diceal Dale

© 2004 Thomson/Brooks Cole

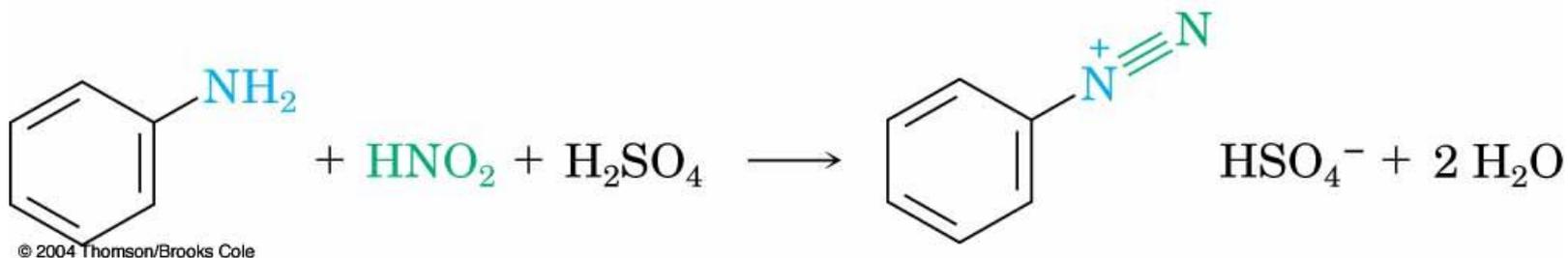
Arylamines Are Not Useful for Friedel-Crafts Reactions

- The amino group forms a Lewis acid–base complex with the AlCl_3 catalyst, preventing further reaction
- Therefore we use the corresponding amide



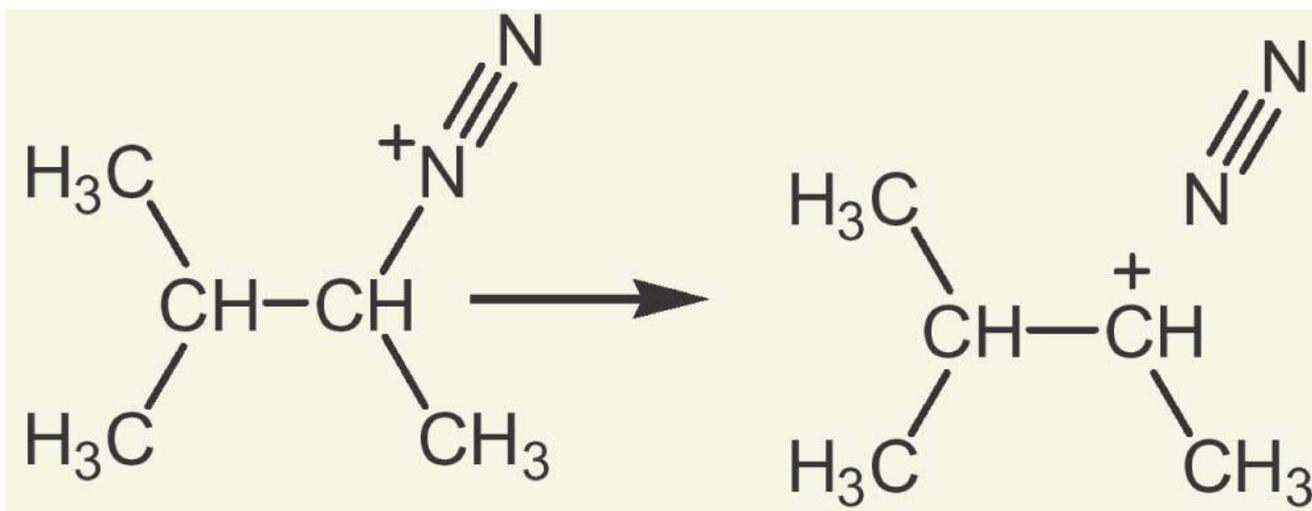
Diazonium Salts: The Sandmeyer Reaction

- Primary arylamines react with HNO_2 , yielding stable arenediazonium salts



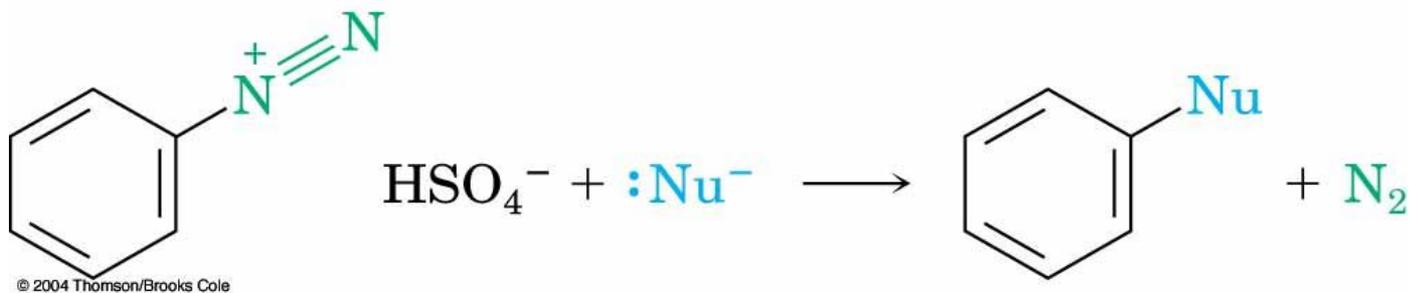
Alkylamines and Nitrous Acid

- Alkylamines react with HNO_2 but the alkanediazonium products of these reactions lose N_2 rapidly, leaving carbocations



Uses of Arenediazonium Salts

- The N_2 group can be replaced by a nucleophile



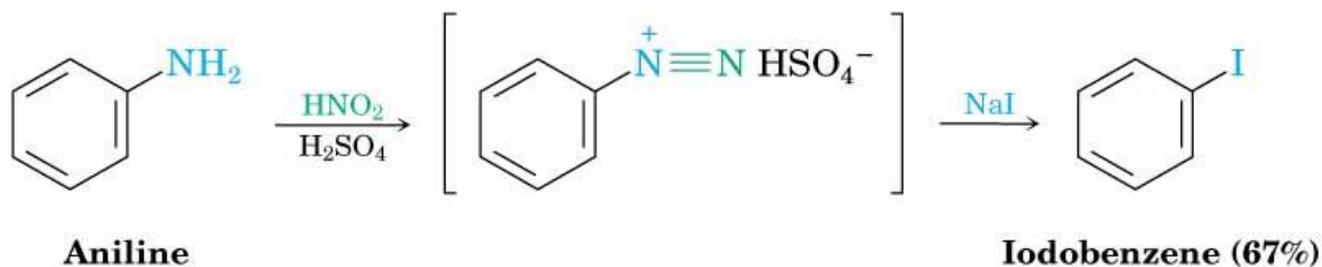
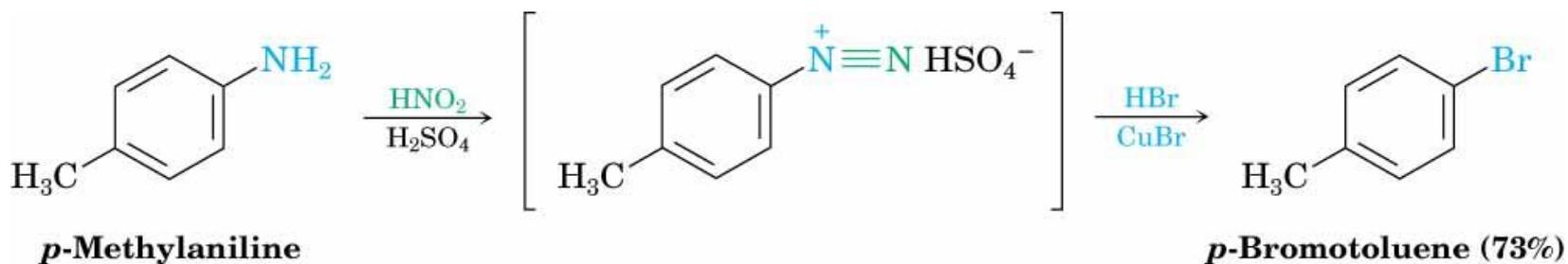
Diverse Reactions of Arenediazonium Salts

- Sequence of (1) nitration, (2) reduction, (3) diazotization, and (4) nucleophilic substitution leads to many different products



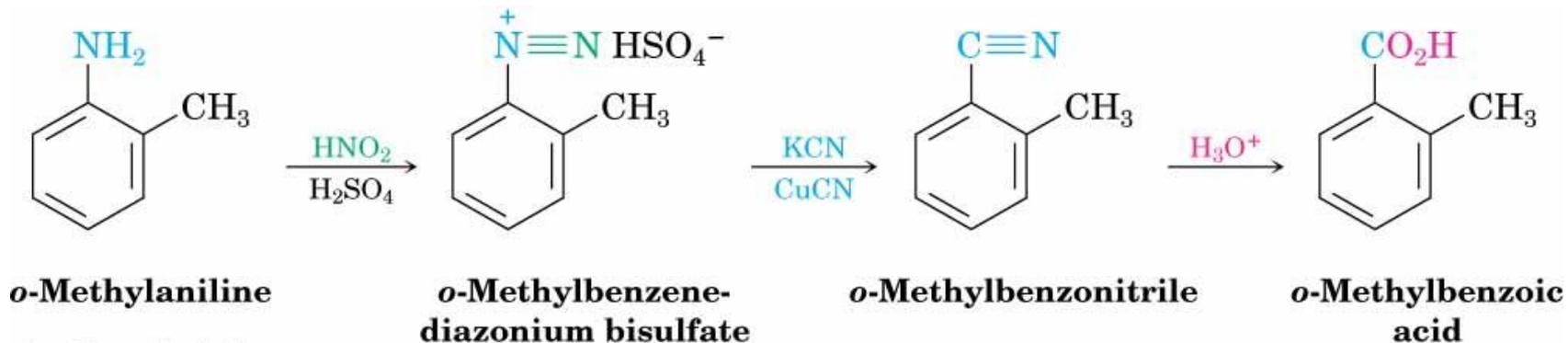
Preparation of Aryl Halides

- Reaction of an arenediazonium salt with CuCl or CuBr gives aryl halides (Sandmeyer Reaction)
- Aryl iodides form from reaction with NaI without a copper(I) salt



Aryl Nitriles and Carboxylic Acids

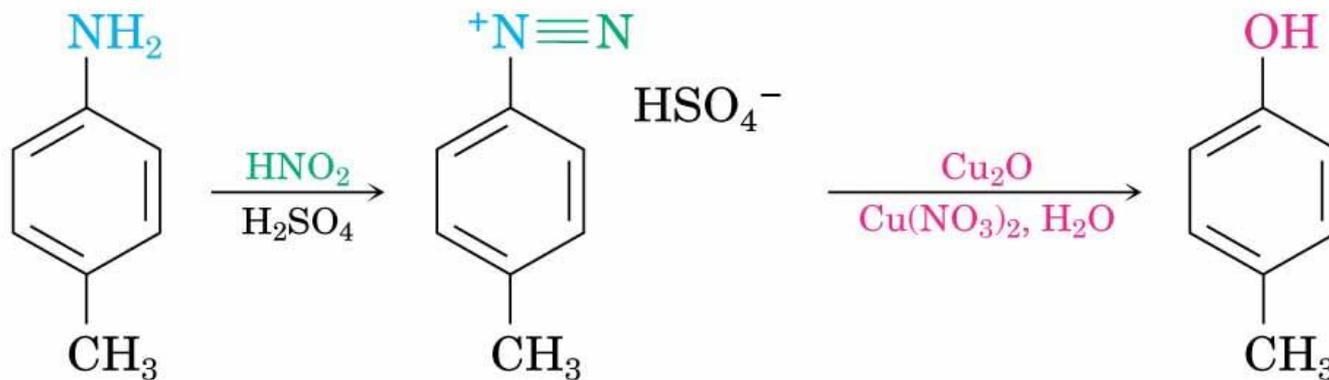
- An arenediazonium salt and CuCN yield the nitrile, ArCN, which can be hydrolyzed to ArCOOH



© 2004 Thomson/Brooks Cole

Formation of Phenols (ArOH)

- From reaction of the arenediazonium salt with copper(I) oxide in an aqueous solution of copper(II) nitrate



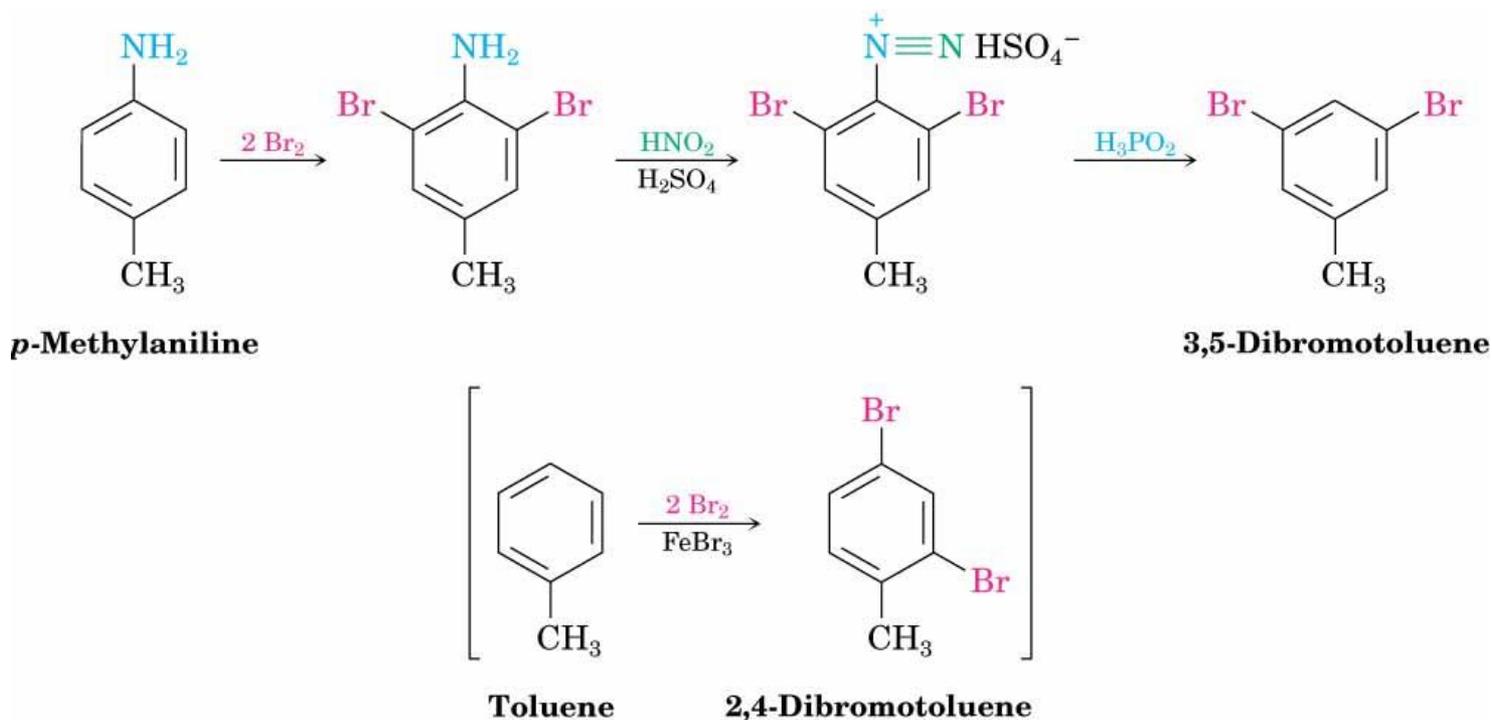
***p*-Methylaniline
(*p*-Toluidine)**

***p*-Cresol
(93%)**

© 2004 Thomson/Brooks Cole

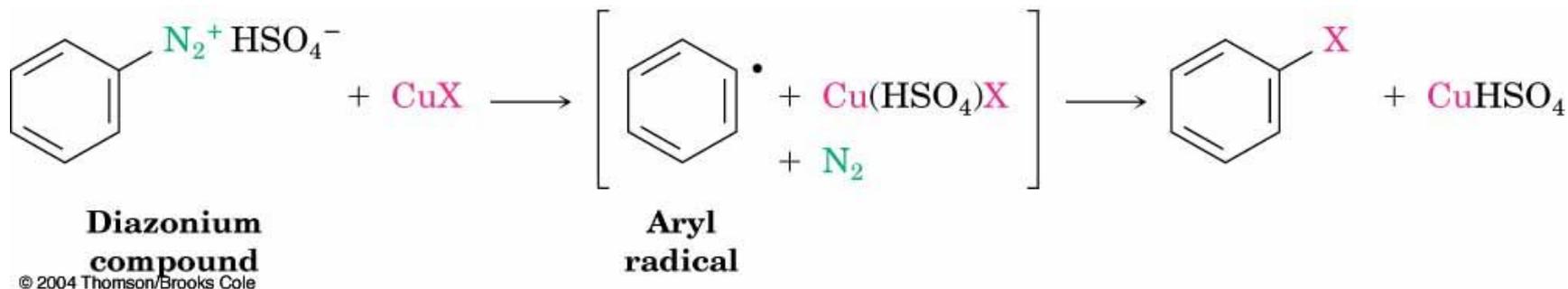
Reduction to a Hydrocarbon

- By treatment of a diazonium salt with hypophosphorous acid, H_3PO_2



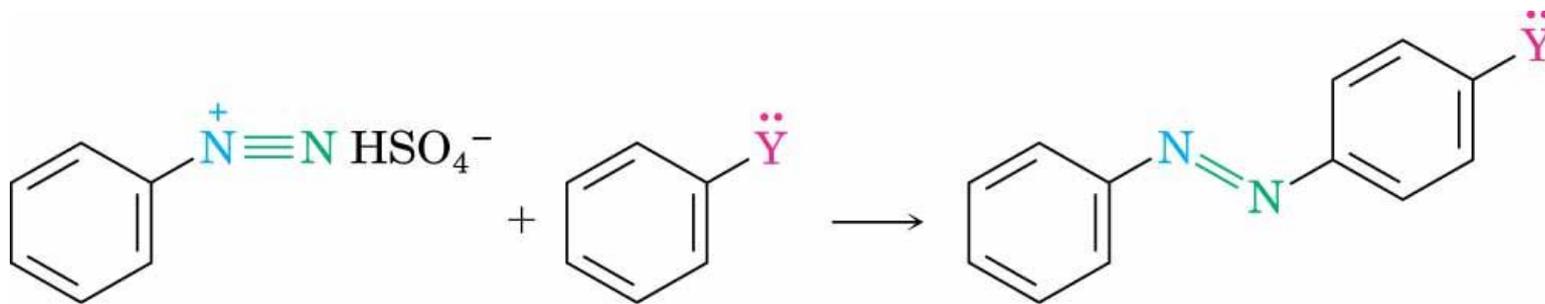
Mechanism of Diazonium Replacement

- Through radical (rather than polar or ionic) pathways



Diazonium Coupling Reactions

- Arenediazonium salts undergo a coupling reaction with activated aromatic rings, such as phenols and arylamines, to yield brightly colored azo compounds, $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$



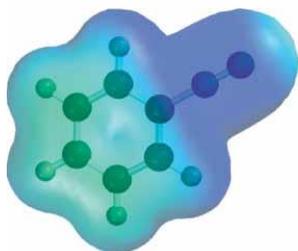
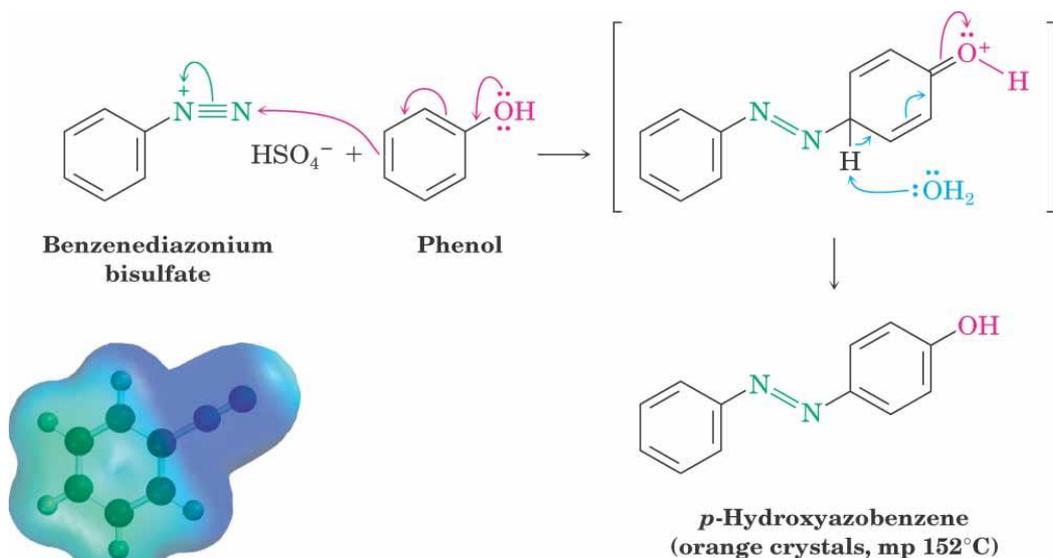
An azo compound

where $\text{Y} = -\text{OH}$ or $-\text{NR}_2$

© 2004 Thomson/Brooks Cole

How Diazonium Coupling Occurs

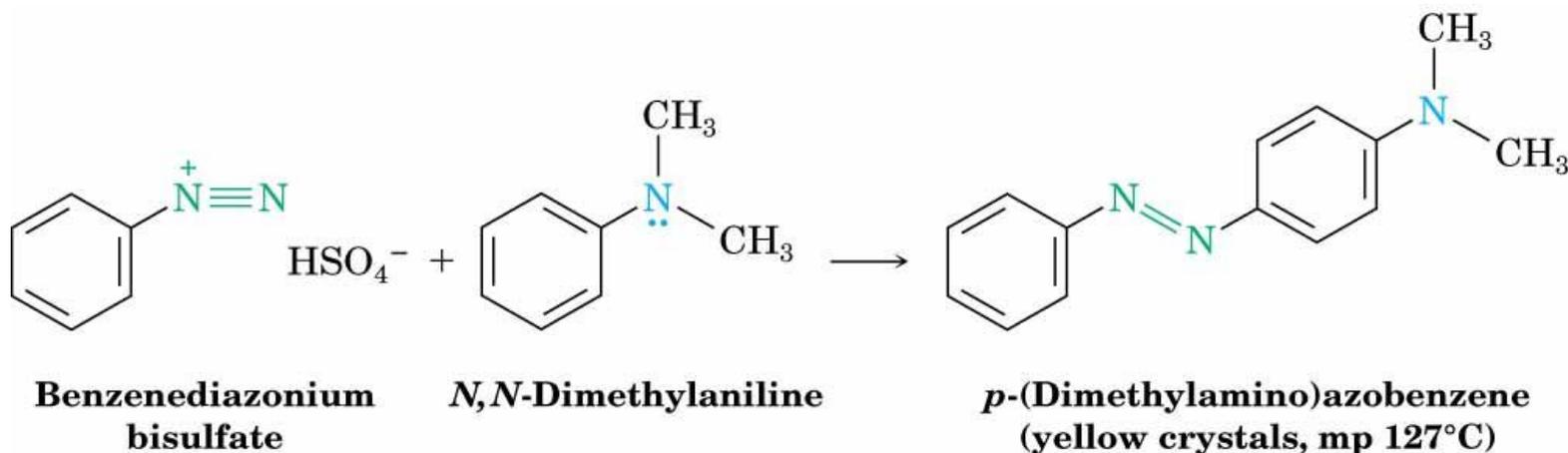
- The electrophilic diazonium ion reacts with the electron-rich ring of a phenol or arylamine
- Usually occurs at the para position but goes ortho if para is blocked



© 2004 Thomson/Brooks Cole

Azo Dyes

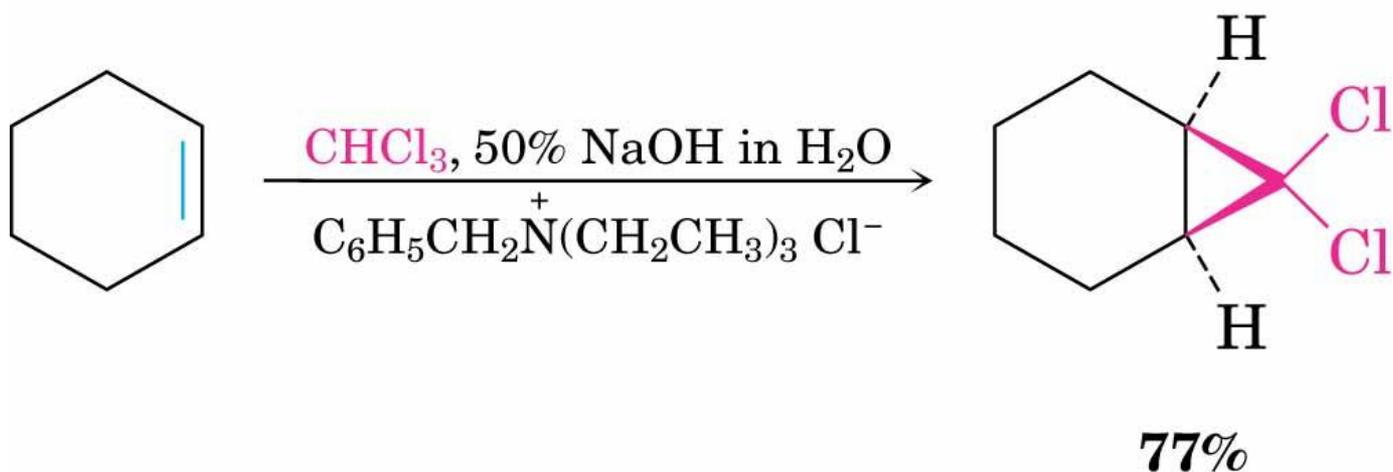
- Azo-coupled products have extended π conjugation that lead to low energy electronic transitions that occur in visible light (dyes)



© 2004 Thomson/Brooks Cole

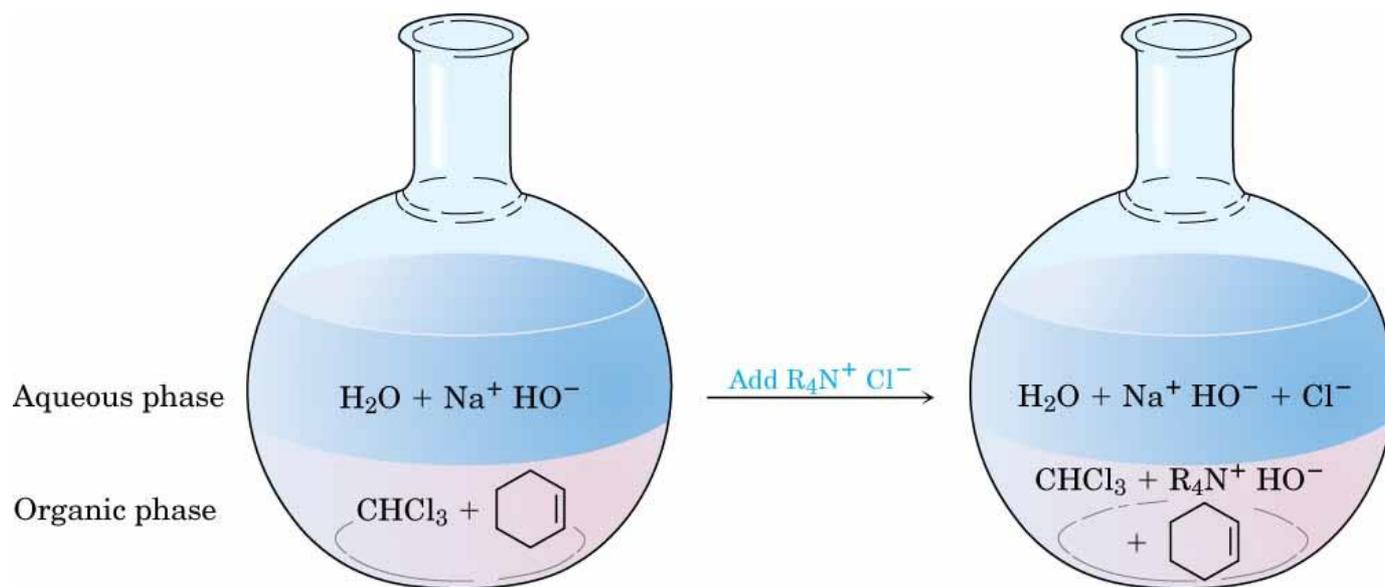
24.9 Tetraalkylammonium Salts as Phase-Transfer Catalysts

- Tetraalkylammonium ions from their salts ($R_4N^+X^-$) can replace inorganic cations to bring anions into organic solutions catalytically
- Cyclohexene in chloroform cannot react with NaOH in water because they are in different phases but a small amount of benzyltriethylammonium chloride brings OH^- into the organic phase for reaction



Definition of Phase Transfer Catalysis

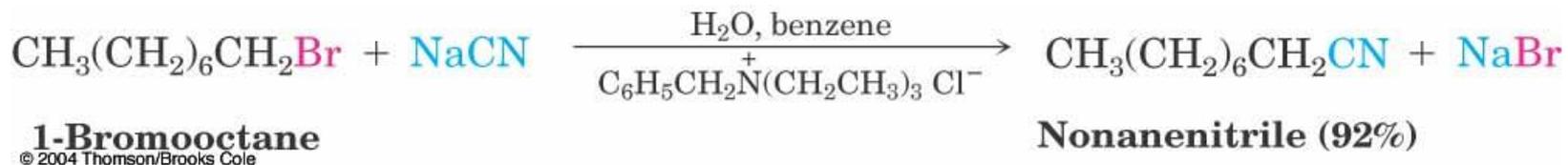
- The transfer of an inorganic ion such as OH^- from one phase to another is called *phase transfer*, and the tetraalkylammonium salt is a *phase-transfer catalyst*



© 2004 Thomson/Brooks Cole

Application of Phase Transfer Catalysis

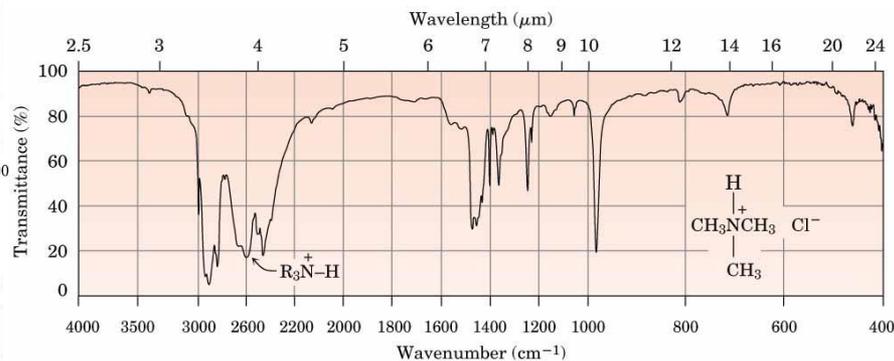
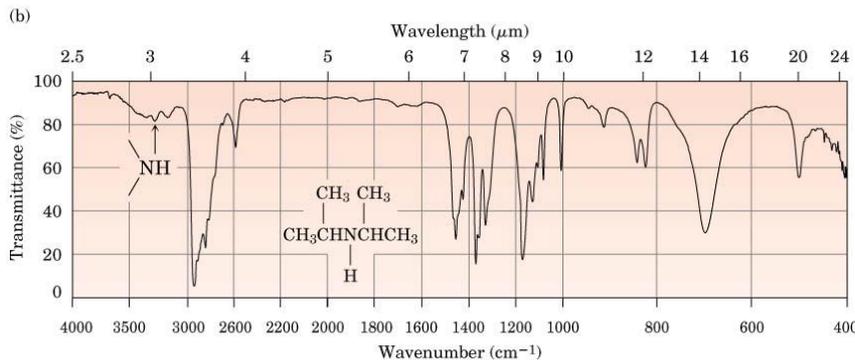
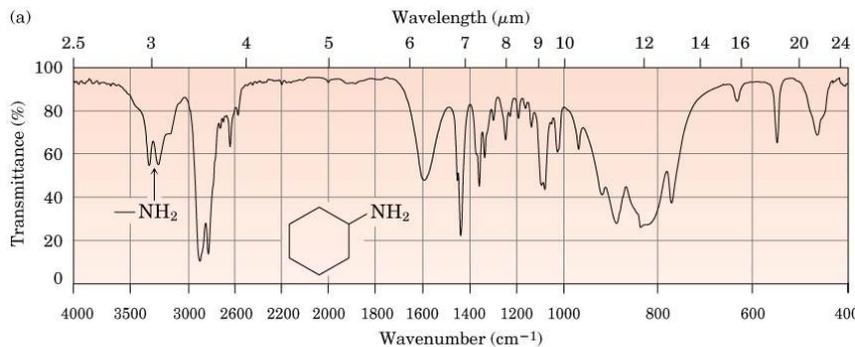
- Inorganic nucleophiles can be transferred from an aqueous phase to an organic phase, where they are much more reactive in substitution reactions



24.10 Spectroscopy of Amines -Infrared

- Characteristic N–H stretching absorptions 3300 to 3500 cm^{-1}
- Amine absorption bands are sharper and less intense than hydroxyl bands
 - Protonated amines show an ammonium band in the range 2200 to 3000 cm^{-1}

Examples of Infrared Spectra

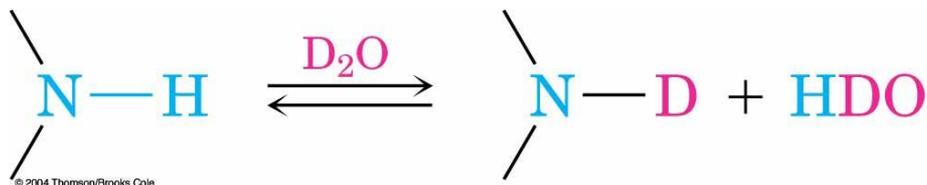


© 2004 Thomson/Brooks Cole

© 2004 Thomson/Brooks Cole

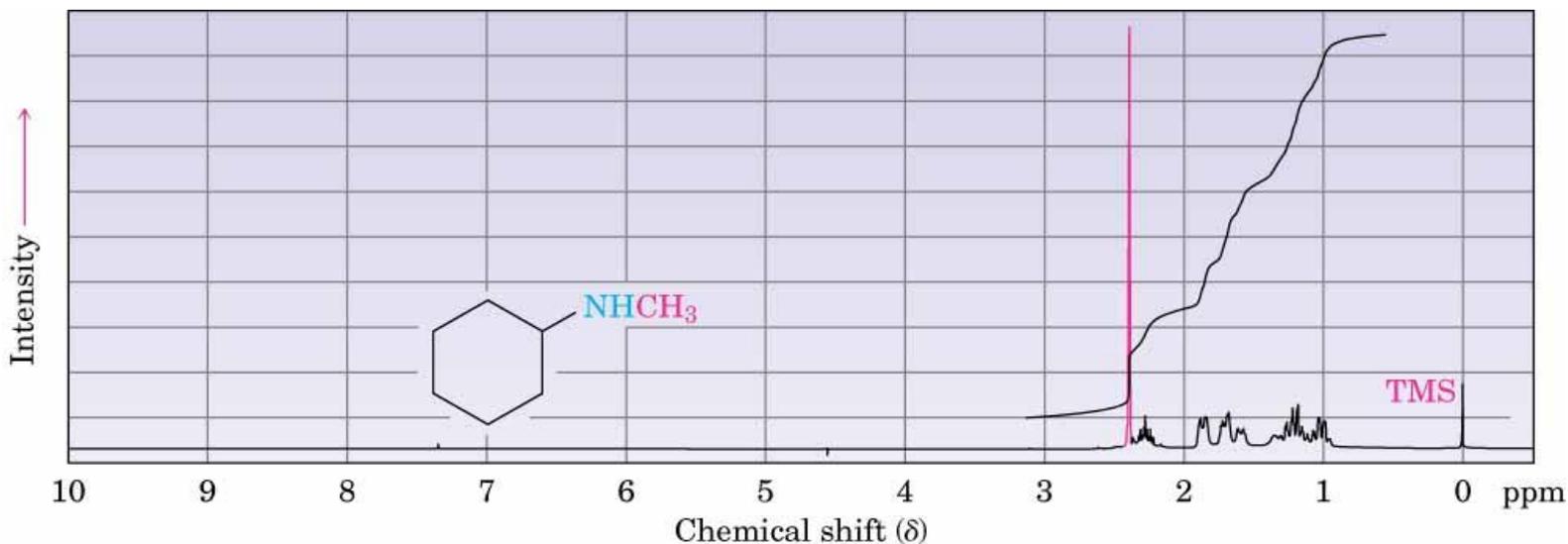
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

- N–H hydrogens appear as broad signals without clear-cut coupling to neighboring C–H hydrogens
- In D₂O exchange of N–D for N–H occurs, and the N–H signal disappears



Chemical Shift Effects

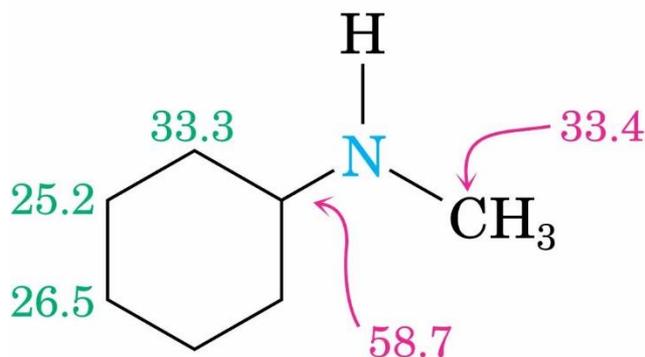
- Hydrogens on C next to N and absorb at lower field than alkane hydrogens
- $N-CH_3$ gives a sharp three-H singlet at δ 2.2 to δ 2.6



© 2004 Thomson/Brooks Cole

^{13}C NMR

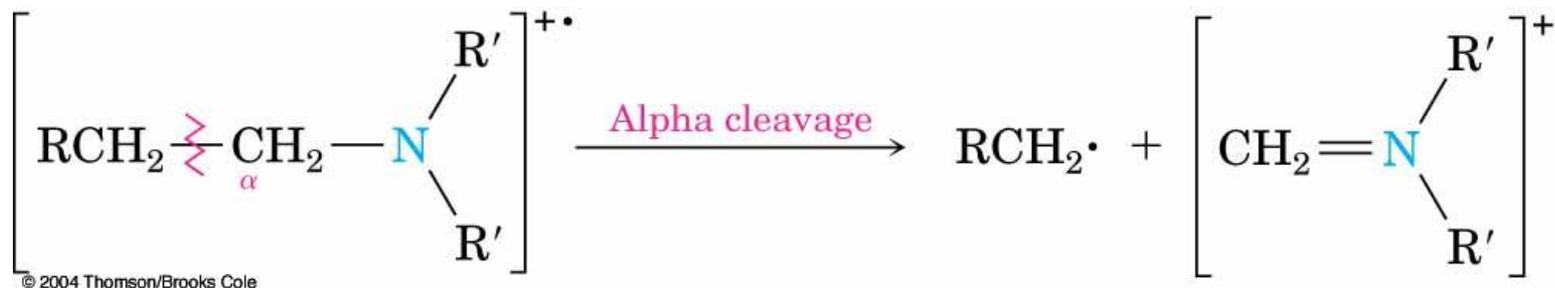
- Carbons next to amine N are slightly deshielded - about 20 ppm downfield from where they would absorb in an alkane



© 2004 ThomsonBrooks Cole

Mass Spectrometry

- Since N is a compound with an odd number of nitrogen atoms has an odd-numbered molecular weight and a corresponding parent ion
- Alkylamines cleave at the C–C bond nearest the nitrogen to yield an alkyl radical and a nitrogen-containing cation



Mass Spectrum of N-Ethylpropylamine

- The two modes of a cleavage give fragment ions at $m/z = 58$ and $m/z = 72$.

