تفاعلات الأمينات Reactions of amines:

1- تفاعل الأمينات مع الحموض لتشكيل الأملاح:

تتفاعل الأمينات مع الحموض اللاعضوية الممددة لتشكل أملاح الأمونيوم الذوابة في الماء.

$$R-NH_2 + HCl \longrightarrow \begin{bmatrix} H \\ R-N-H \\ H \end{bmatrix}^+ C\overline{l}$$
alkylammonium halide

كما تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع الحموض الكربوكسيلية لتنتج الأميدات، في حين لا يتم التفاعل مع الأمينات الثالثية لعدم ارتباط النتروجين مع ذرة هيدروجين.

2- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية في الأمينات الأروماتية:

في الأمينات الأروماتية، تقوم المجموعة الأمينية بالتوجيه للموقع أورتو وبارا (لأنها مجموعة مانحة للإلكترونات) لتتشكل أمينات أروماتية مستبدلة في الموقع أورتو وبارا.

3- تفاعل الأمينات مع حمض الآزوتي (حمض النتروزو):

1-تفاعل الأمينات الأولية مع حمض نتروزو:

تتفاعل الأمينات الأولية مع حمض نتروزو لتعطي أملاح الديازونيوم (حمض النتروزو: سريع التخرب، لذلك يحضر أثناء سير التفاعل من نتريت الصوديوم NaNO₂ مع حمض كلور الماء HCl)، وإن أملاح الديازونيوم الأليفاتية تتفكك بسرعة عند الدرجة العادية من الحرارة معطية غاز النتروجين بالإضافة إلى الكحول والألكن.

$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2 + NaCl$$

$$CH_3CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{NaNO_2, HCl} CH_3CH_2CH_2 - \mathring{N} \equiv N \quad C\vec{l} + 2H_2O$$

$$propylamine \qquad diazonium chloride$$

$$CH_3CH_2CH_2 - \mathring{N} \equiv N \quad C\vec{l} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2OH + CH_3CH = CH_2 + N_2 \mathring{N} = 0$$

$$diazonium chloride \qquad propanol \qquad Propene$$

وتعد أملاح الديازونيوم الأروماتية أكثر ثباتاً من الأليفاتية عند درجات منخفضة من الحرارة.

2-تفاعل الأمينات الثانوية مع حمض نتروزو:

تتفاعل الأمينات الثانوية مع حمض نتروزو لتعطي N- نتروزو أمين.

$$R - N - H \xrightarrow{\text{NaNO}_2, \text{HCl}} R - N - N = O + H_2O$$

$$CH_3 \xrightarrow{\text{CH}_3} CH_3$$

3-تفاعل الأمينات الثالثية مع حمض نتروزو:

لا تتفاعل الأمينات الثالثية الأليفاتية مع حمض النتروزو، أما الأمينات الثالثية الأروماتية فإنها تتفاعل مع حمض النتروزو لتعطى بارا نتروزو الأمين، حيث يتم تفاعلات استبدال إلكتروفيلية على الحلقة الأروماتية.

$$N(CH_3)_2$$
 $N(CH_3)_2$
 $N(CH_3)_2$
 $N(CH_3)_2$
 $N=0$
 N
 N -dimethylaniline

 N -nitroso- N , N -dimethylaniline

أملاح الديازونيوم Diazonium Salts

تحضر أملاح الديازونيوم من تفاعل الأمينات الأولية مع حمض النتروزو لتعطي أملاح الديازونيوم، هذه الأملاح غير ثابتة وتتفكك بسرعة عند درجات الحرارة العادية. وتعد أملاح الديازونيوم الأروماتية أكثر ثباتاً من الأليفاتية عند درجات منخفضة من الحرارة (0-10°C)، لذلك فهي الأكثر استخداماً والأكثر شيوعاً.

$$Ar - NH_2 \xrightarrow{NaNO_2, HCl} Ar - \stackrel{+}{N = \stackrel{\cdot}{N}} C\overline{l}$$
diazonium salt

تدخل أملاح الديازونيوم بنوعين من التفاعلات:

1- تفاعلات استبدال يرافقها انطلاق نتروجين.

2- تفاعلات ازدواج لا يرافقها انطلاق نتروجين.

1-تفاعلات الاستبدال على أملاح الديازونيوم:

 N_2 وفيها تستبدل مجموعة الديازونيوم بمجموعة أخرى وبنطلق غاز النتروجين

2-تفاعلات التزاوج مع أملاح الديازونيوم Coupling Reactions:

تدخل أملاح الديازونيوم بتفاعلات تزاوج Coupling reactions مع الفينولات والأمينات الأروماتية في وسط قلوي لتعطي مركبات الآزو Azo compounds، ولا يرافق هذا التفاعل انطلاق النتروجين، وتفاعلات التزاوج عبارة عن تفاعلات استبدال إلكتروفيلي.

وتجدر الإشارة بأن تفاعل التزاوج يحدث بدخول شاردة الديازونيوم على الموقع بارا للحلقة العطرية بالنسبة لمجموعة الفينول أو الأمين، فإذا كان الموقع بارا مشغولاً فإن التفاعل يحدث على الموقع أورتو.

مثال1:

benzene diazonium salt

$$\stackrel{+}{N} \equiv \stackrel{-}{N} \stackrel{-}{Cl} + \stackrel{-}{OH} \stackrel$$

مثال 2:

$$HO_{3}S \longrightarrow NH_{2} \xrightarrow{HNO_{2} \atop (HCl + NaNO_{2})} HO_{3}S \longrightarrow N=N \xrightarrow{\stackrel{+}{N}} C\bar{l}$$

$$HO_{3}S \longrightarrow N=N \xrightarrow{\stackrel{+}{N}} C\bar{l} + \longrightarrow N \xrightarrow{\stackrel{+}{N}} CH_{3} \xrightarrow{(0-10)^{0}C} HO_{3}S \longrightarrow N=N \xrightarrow{\stackrel{+}{N}} N+HCl$$

$$CH_{3} \xrightarrow{(0-10)^{0}C} HO_{3}S \longrightarrow N=N \xrightarrow{\stackrel{+}{N}} N+HCl$$

$$CH_{3} \xrightarrow{\stackrel{+}{N}} C\bar{l} + \longrightarrow N \xrightarrow{\stackrel{+}{N}} N+HCl$$

$$CH_{3} \xrightarrow{\stackrel{+}{N}} (Orange color)$$

تعتبر مركبات الآزو من الأصبغة الهامة والتي تستخدم على نطاق واسع لصباغة الصوف والقطن والحرير والعديد من الخيوط الصناعية، فباختلاف مركب التزاوج يختلف لون الصباغ وتختلف قدرته الصباغية.

وتستخدم بعض مركبات الآزو كمشعرات لتحديد نوع الوسط، حيث يتغير لونها باختلاف pH المحلول.

انتهت المحاضرة