## عملي مقرر الكيمياء العضوية 2 – لطلاب كلية الصيدلة السنة الثانية – جامعة حماه
## الجلستين الثامنة والتاسعة : الكشف عن الأمينات

يمكن النظر إلى المركبات الأمينية على أنها مشتقات لمركب النشادر $NH_3$ ، حلت مجموعة ألكيلية أو أريلية محل ذرة هيدروجين أو أكثر وهي مركبات ذات صفة أساسية لاحتواء ذرة الأزوت على زوج إلكتروني حر، تعتبر الأمينات ومشتقاتها ذات أهمية كبيرة بالأنظمة الحيوية إذ تدخل المجموعات الأمينية بتركيب الحموض الأمينية المكونة للبروتينات والفيتامينات والهرمونات...

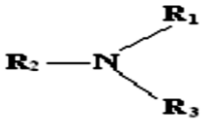
**تصنيف الأمينات وتسميتها:**

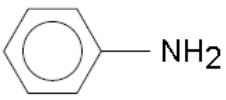
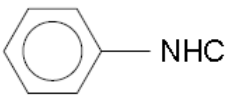
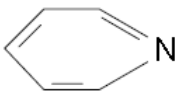
تقسم الأمينات إلى أمينات اليفاتية وأخرى عطرية، ويمكن أيضاً التمييز بين الأمينات الأولية والثانوية والثالثية

**فالأمينات الأولية:** ذات الصيغة العامة $R\text{-}NH_2$ هي التي لا تتصل فيها ذرة الأزوت سوى بزمرة الكيل واحدة مثل المتيل أمين $CH_3\text{-}NH_2$ ، والاتيل أمين $CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2$

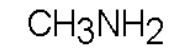
**الأمينات الثانوية** ذات الصيغة العامة $R_2 –NH –R_1$ وفيها تتصل ذرة الأزوت بزمرتي الكيل مثل ثنائي متيل أمين وثنائي إتيل أمين $CH_3CH_2 –NH –CH_2CH_3$

**الأمينات الثالثية** تكون فيها ذرة الازوت متصلة بثلاث زمر الكيلية ولها الصيغة العامة:

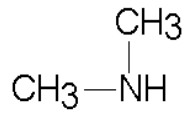



| | أمينات أولية $1^o$ | أمينات ثانوية $2^o$ | أمينات ثالثية $3^o$ |
|---|---|---|---|
| التعريف | عندما ترتبط ذرة النتروجين بذرة كربون واحدة فقط. | عندما ترتبط ذرة النتروجين بذرتي كربون. | عندما ترتبط ذرة النتروجين بثلاث ذرات كربون. |
| مثال أليفاتي | $CH_3NH_2$ Methylamine | $(CH_3)_2NH$ Dimethylamine | $(C_2H_5)_3N$ Triethylamine |
| مثال أروماتي |  Aniline |  N-Methyl aniline |  Pyridine |

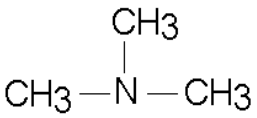
تسمى الامينات الاليفاتية البسيطة بإتباع كلمة امين للمستبدلات الألكيلية



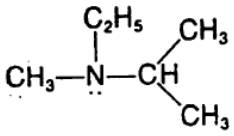
Methylamine



Dimethylamine

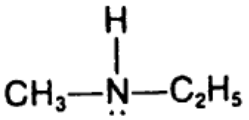


Trimethylamine



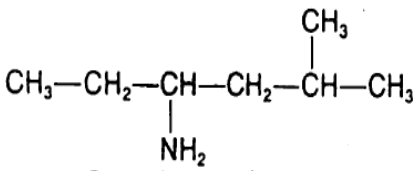
Methylethylisopropylamine

متيل اتيل ايزوبروبيل أمين

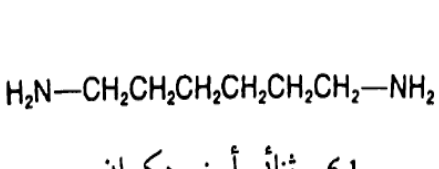


Methylethylamine

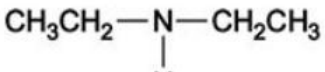
تسمى الأمينات وفق ال IUPAC باسم سلسلة الفحم الهيدروجيني الأطول ووضع السابقة أمينو للدلالة على مجموعة الأمين$NH_2$–والزمرةNHR– بالسابقة N– ألكيل، والزمرة$R_2$–N–$R_1$ بالسابقة N,N– ثنائي ألكيل أمينو.



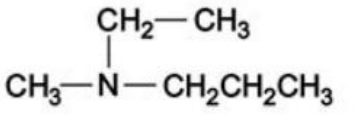
5 - متيل - 3 - امينو هكسان



6,1 - ثنائي أمينو هكسان

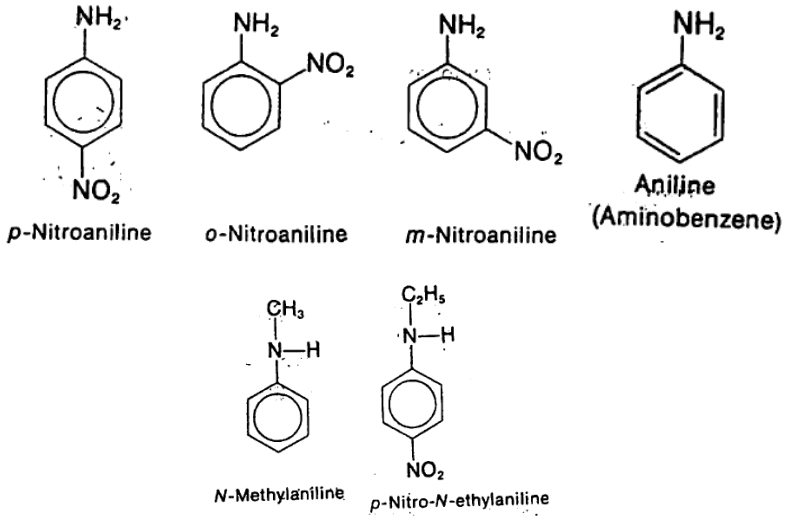


N- إتيل أمينو الإيتان
(ثنائي إتيل الأمين)

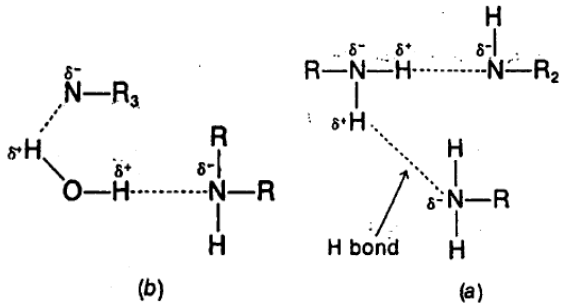


1-(N-إتيل -N- متيل أمينو)البروبان
(إتيل متيل بروبيل الأمين)

أبسط أمين عطري هو أمينو البنزن الذي يعرف بالاسم الشائع الأنلين وتسمى أغلب الأمينات العطرية كمشتقات للأنلين




تعتبر الأمينات مركبات قطبية حيث تشكل الأمينات الأولية والثانوية روابط هيدروجينية بين جزيئاتها وكذلك مع جزيئات الماء بينما لاتشكل الأمينات الثالثية سوى روابط هيدروجينية مع الماء




لذلك تكون درجات غليان الأمينات الأولية أعلى من الثانوية أما الأمينات الثالثية فتكون ذات درجات غليان منخفضة

## طرق الكشف عن الأمينات:

**الصفة الأساسية للأمينات:** تتمتع الأمينات بصفة أساسية كالأمونيا نظراً لوجود الزوج الالكتروني الحر على ذرة الازوت وتزداد هذه الصفة بالامينات الاليفاتية بوجود الزمر المانحه

$$(CH_3)_3\ N > (CH_3)_2\ N > CH_3\ NH_2 > NH_3$$

إزدياد الأساسية

تقلب الامينات لون عباد الشمس الأحمر إلى الأزرق ، كما أنها تعطي لوناً أحمراً مع الفينول فتالئين (الفينول فتائين عديم اللون حتى PH = 8,4 ويتحول لونه إلى الأحمر من PH = 8,6 فما فوق) في حين تعطي لوناً أزرق مع بروم التيمول( لون بروم التيمول الأزرق أصفرعند قيم PH ≤ 6 ، وعند قيم PH = 7 يكون لونه أ صفر مخضر ، أما فوق PH = 7,5 فلونه أزرق وتتشكل أبخرة بيضاء عند تقريب قضيب مرطب بحمض كلور الماء الكثيف من الأبخرة المنطلقة من تفاعل الأمينات مع الكلس الصودي ( نتيجة تشكل كلور الأمونيوم ) .

**طريقة العمل** :خذ أنبوبي اختبار وضع في كل منهما ( 1 ) مل من الماء المقطر ، أضف إلى الأنبوب الأول ( 0,5 ) مل من ثلاثي اتيل الأمين و الى الأنبوب الاخر( 0,5 ) مل من الأنيلين . ثم اختبر تأثير محتوى كل منهما على ورقة عباد شمس حمراء ثم سجل النتائج.

أضف إلى كل أنبوب عدة نقاط من حمض كلور الماء الممدد ولاحظ التغيير الحاصل في لون ورقة عباد الشمس واكتب النتائج

– خذ قطرة أو قطرتان من الأمين في أنبوب اختبار وأضف لها (1 ) مل من الماء المقطر مع نقطة واحدة من محلول الفينول فتالئين ، ما هو اللون المتشكل ؟

– خذ قطرةً أو قطرتين من الأمين في أنبوب اختبار نظيف وأضف لها (1 ) مل من الماء المقطر وقطرة واحدة من محلول بروم التيمول الأزرق ، ماذا تلاحظ ؟

– خذ في أنبوب اختبار حوالي ( 0,5 ) غرام من الأمين المعطى وأضف لها حوالي ( 1 ) غرام من مسحوق الكلس الصودي . أمسك الأنبوب بملقط خشبي ثم سخنه بلطف مباشرة على اللهب عندما يبدأ انطلاق أبخرة من الأنبوب قرب من فتحته طرفه قضيب مبلل بحمض كلور الماء الكثيف ماذا تلاحظ ماذا تستنتج ؟

## الكشف عن الأمينات الأولية :

1 – تفاعل الايزوسيانيد (اختبار الكربيل أمين ) :

يمكن للأمين الأولي أن يتفاعل مع الكلوروفورم بوجود ماءات البوتاسيوم أو ماءات الصوديوم مشكلاً مركب الايزوسيانيد ذو الرائحة الكريهة والذي يتخرب بإضافة حمض :

$$R - NH_2 + CHCl_3 + 3NaOH \longrightarrow R - CN + 3NaCl + 3H_2O$$

طريقة العمل : (يفضل إجراء هذه التجربة تحت ساحبة الهواء )

يؤخذ حوالي ( 0,5 ) مل إذا كان الأمين الأولي المعطى سائلاً كالانيلين أو حوالي ( 0,2 ) غ إذا كان الأمين الأولي المعطى صلباً كالبولة ، و ( 0,5 ) مل من الكلوروفورم و ( 2 – 3 ) مل من محلول ماءا ت الصوديوم ( أو محلول ماءات البوتاسيوم )الغولي يسخن المزيج تسخيناً لطيفاً حتى انطلاق أبخرة الايزوسيانيد ( أبخرة سامة وغير مستساغة ) ، ثم أضف بعد ذلك زيادة من حمض كلور الماء أو حمض الكبريت حتى اختفاء الرائحة

2– التفاعل مع نترو بروسيد الصوديوم :

يؤخذ في أنبوب اختبار نظيف ( 1 ) مل من الأمين الأولي ثم يضاف إليه ( 1 ) مل من الأسيتون النقي . ثم تضاف قطرة أو قطرتان من محلول نتروبروسيد الصوديوم ( 1 % ) المحضر حديثاً خلال دقيقة لاحظ ظهور اللون الأحمر البنفسجي وهذا دليل على وجود الامين الأولي .

3 – التفاعل مع حمض الأزوتي :

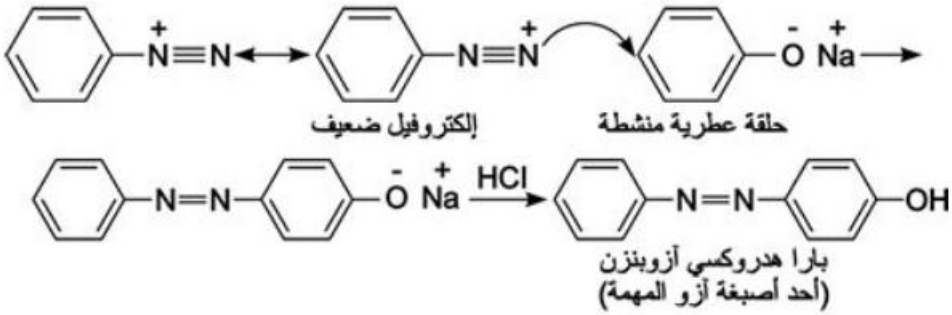
تعطي الأمينات الأولية الالكيلية والعطرية عند تأثير حمض الأزوتي(والناتج من تفاعل نتريت الصوديوم مع حمض كلور الماء ) أملاح ديازونيوم غير ثابتة لاتلبث أن تتفكك الى الأغوال الموافقة وينطلق الأزوت بالوسط المائي ودرجة حرارة أكبر من 5°C

$$R - NH_2 + HONO \xrightarrow{HCl} \underset{\text{كلوريد ألكيل الديازونيوم}}{R - N^+ \equiv NCl^-} \rightarrow \underset{\text{كحول}}{R - OH} + N_2\uparrow$$

## عملي مقرر الكيمياء العضوية 2 – لطلاب كلية الصيدلة السنة الثانية – جامعة حماه

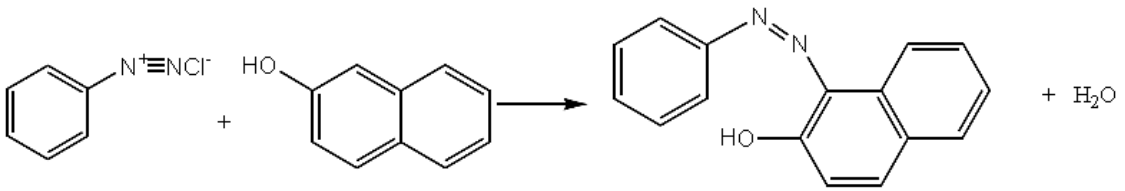
– تعطي الأمينات الأولية العطرية مع حمض الأزوتي أملاح ديازونيوم أكثر ثباتاً من الألكيلية لكنها أيضاً تتفكك بدرجات حرارة أكبر من 5°C وبالوسط المائي وتعطي الغول العطري الموافق وينطلق غاز الأزوت ،أما ضمن شروط درجة الحرارة المنخفضة والوسط الحمضي فيحدث تفاعل تزاوج بين أملاح الديازونيوم العطرية مع المشتقات الفينولية المنشطة بوسط قلوي مشكلة أصبغة آزو ملونة

$$C_6H_5-NH_2 \xrightarrow[0^0]{NaNO_2/HCl} C_6H_5-N^+\equiv NCl^-$$




طريقة العمل : يؤخذ في أنبوب اختبار ( كبير نسبياً ) حوالي ( 0,5 ) مل من الأنيلين يضاف لها حوالي ( 0,5 ) مل من محلول ( 10 % ) من حمض كلور الماء المركز يتم التبريد بواسطة قطعة صغيرة من الجليد المجروش ، ثم يضاف إلى الناتج مع التحريك الجيد حوالي( 0,5) مل من محلول ( 5 % ) نتريت الصوديوم وقطعة صغيرة من الجليد المجروش ( تتم إضافة نتريت الصوديوم قطرة قطرة ) ويوضع أنبوب الاختبار بحمام ثلجي

في حين يؤخذ أنبوباً آخر ويوضع فيه حوالي ( 0,2 غ ) من β – النفتول المنشط بعدة نقاط محلول قلوي ويضاف إليه محلول الديآزو الذي تم تحضيره في الأنبوب الأول لاحظ ماذا يحدث ، ما هو لون مركب ( بنزن آزو – β– النفتول)المتشكل



## الكشف عن الأمينات الثانوية

**1 – اختبار سيمون ( تلون الأمينات الثانوية بوجود الأسيت ألدهيد ونترو بروسيد الصوديوم ) .**

**طريقة العمل :** يؤخذ أنبوب اختبار نظيف ويوضع فيه ( 1 ) مل من الأمين الثانوي و (3 ) مل من الماء . يضاف بعد ذلك أسيت الدهيد CH3CHO ثم أضف قطرة من محلول مائي لنترو بروسيد الصوديوم _تركيز 1 % وخلال خمس دقائق يجب مراقبة ما يحدث إن ظهور لون أزرق يتحول تدريجياً إلى_اللون الأزرق المائل للاخضرار ثم إلى اللون الأصفر الشاحب دليل على وجود الامين الثانوي

## الكشف عن الأمينات الثالثية

**تفاعل فروسيانيد البوتاسيوم الحمضي :** تتفاعل كل الأمينات الثالثية مع فروسيانيد البوتاسيوم بوسط حمضي ويترسب فروسيانيد الحمضي لألكيل الأمونيوم :

$$2R_3N + K_4[Fe(CN)_6] \xrightarrow{HCl} (R_3N)_2H_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCl$$

طريقة العمل : يؤخذ في أنبوب اختبار 2 مل من محلول مركز من فروسيانيد البوتاسيوم ثم يضاف إليه قطرتين من ثنائي متيل أنيلين أو أي أمين ثالثي معطى يتم المزج ويضاف له قطرتين من حمض كلور الماء إن تشكل راسب دلالة على وجود الامين الثالثي