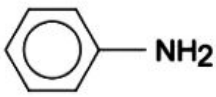
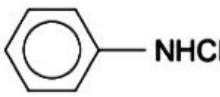
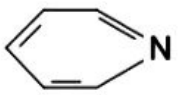
الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين (أو أكثر) قد تكون الكيلية (أمينات أليفاتية) أو أريلية (أمينات أروماتية). وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النتروجين والتي تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة (غير مشاركة) . وتأخذ الأمينات عموماً الصيغ العامة التالية RNH_2 , R_2NH , R_3N حيث تعبر R عن مجموعة الكيلية أو أريلية .

تعتبر الأمينات ومشتقاتها ذات أهمية كبيرة في الأنظمة الحيوية إذ تدخل تلك المجموعات الأمينية في تركيب الحموض الأمينة المكونة للبروتينات وتدخل في تركيب الجزيئات المسؤولة عن الخصائص الوراثية للكائنات الحية كما تدخل في تركيب عدد كبير من العقاقير الطبية (الأدوية) إلا أن الأمينات الأروماتية تعتبر مركبات سامة إذ يمكن أن تمتص عن طريق الجلد مؤدية إلى عواقب وخيمة.

٨- ٢تصنيف الأمينات وتسميتها:

٨- ٢- ١ التصنيف:

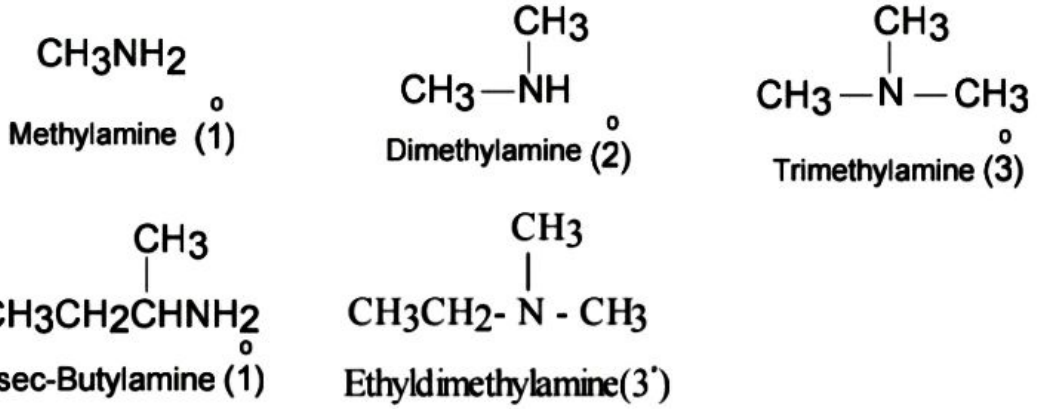
تنقسم الأمينات إلى ثلاثة أقسام كما هو موضح في الجدول التالي :

	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 أليفائي	CH_3NH_2 Methylamine	$(CH_3)_2NH$ Dimethylamine	$(C_2H_5)_3N$ Triethylamine
مثال أروماتي	 Aniline	 N-Methyl aniline	 Pyridine

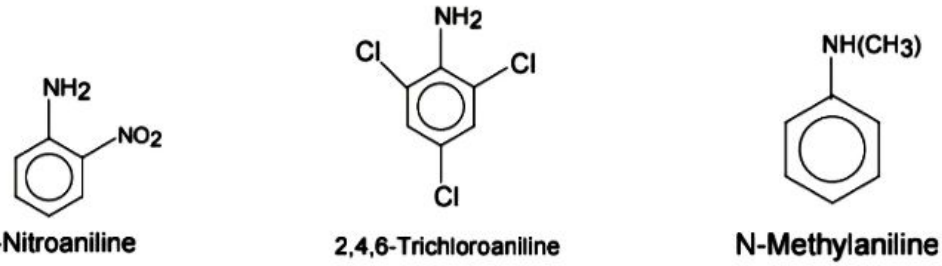
٨- ٢- ٢ التسمية:

أولاً : الأمينات البسيطة :

يمكن تسمية الأمينات الأليفائية البسيطة بإضافة المقطع amine إلى نهاية الاسم كما يتضح من الأمثلة التالية:



أما الأمينات الأروماتية فتسمى كمشتقات للأنيلين كما يتضح من الأمثلة التالية :

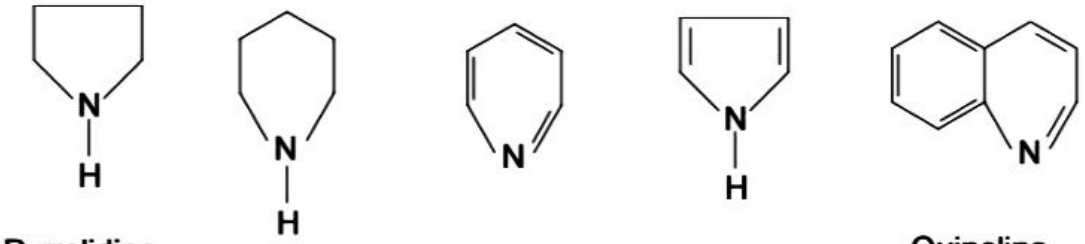


هذا وتعطى بعض المركبات الأمينية أسماء خاصة كما هو الحال في تسمية الأمينوتولوين

p-Toluidine

Aminotoluene الذي يسمى Toluidine مثل باراتولويدين P- Toluidine .

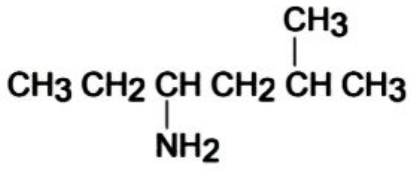
هناك بعض المركبات التي تكون فيها ذرة النتروجين جزءاً من حلقة، ويعتبر في هذه الحالة أمين حلقي غير متجانس كما يتضح من الأمثلة التالية:



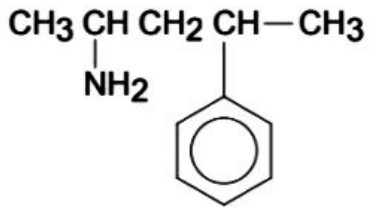
Pyrrolidine Pipyridine Pyridine Pyrrole Quinoline

ثانياً: الأمينات المعقدة:

في هذه الحالة يتم تطبيق الطريقة النظامية IUPAC حيث تعامل المجموعة الأمينية كفرع يأخذ الاسم Amino وذلك عندما تكون هناك مجموعات وظيفية أخرى في السلسلة كالمجموعات الكحولية أو الحمضية والألديهيدية أو الكيتونية، وفي حالة عدم وجود تلك المجموعات فعندئذ ترقم السلسلة بحيث تأخذ مجموعة الأمين أصغر رقم ممكن كما يلي:



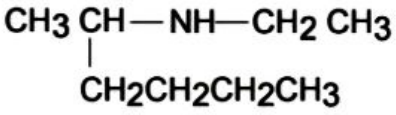
5-Methyl -3-aminohexane



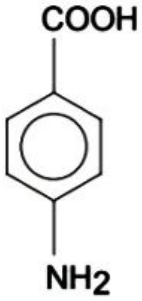
2-Amino-4-phenylpentane

$H_2N\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ COOH$

4-Aminobutanoic acid



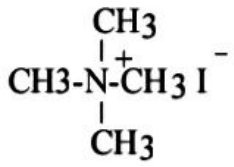
2-(N-Ethyl amino)hexane



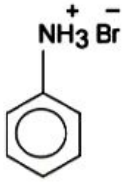
P-Aminobenzoic acid

ثالثاً: أملاح الأمينات:

يتم تسمية أملاح الأمينات عن طريق استبدال المقطع أمين(Amine) بالمقطع أمونيوم (Ammonium) أو الأنيلين (Aniline) بالأنيلينيوم (Anilinium) ويتبع ذلك اسم الأنيون المرافق كما يتضح من الأمثلة التالية:



Tetramethylammonium



Anilinium bromide

٨- ٣ الخواص الفيزيائية للأمينات:

الأمينات مركبات قطبية وتتميز المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة منها بأنها غازات عديمة اللون تذوب في الماء (مكونة محاليل قاعدية) مثل: $(C_2H_5)_2NH, (CH_3)_3N, (CH_3)_2NH, CH_3NH_2$ أما الأمينات التي تحتوي على عدد كبير نسبياً من ذرات الكربون فقد تكون سائلة (٤- ١١ ذرة كربون)أو تكون صلبة(أكثر من 11ذرة كربون)وهذه لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية الأقل قطبية مثل الكحولات والإيثرات والبنزين.

تتميز الأمينات الأولية والأمينات الثانوية بأن لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها، أما الأمينات الثالثية فليس لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها لعدم ارتباط النتروجين فيها بذرة هيدروجين. هذا وتعتبر درجة غليان الأمينات الأولية والثانوية عالية نسبياً مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية (الهيدروكربونية المطابقة)بسبب وجود القطبية والرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها ولكنها أقل من الكحولات أو الحموض الكربوكسيلية التي لها الوزن الجزيئي نفسه كما يتبين من الجدول (1-8).

الجدول (1-8) يبين الخواص الفيزيائية للأمينات مقارنة بغيرها من المركبات العضوية.

		الوزن الجزيئي	درجة الغليان	الذوبانية في الماء
$CH_3CH_2CH_2$	Propane	44	- 42	لايذوب
$CH_3CH_2NH_2$	Ethylamine	45	17	يذوب
CH_3NHCH_3	Dimethylamine	45	7.5	يذوب
CH_3CH_2OH	Ethyl alcohol	46	78	يذوب
HCOOH	Formic acid	46	100.5	يذوب

وللأمينات البسيطة التركيب رائحة تشبه رائحة الأمونيا بينما تشبه رائحة الأمينات الأكثر حجماً، رائحة السمك الميت.أما محاليل الأمينات في الماء فقاعدية، إذ تغير لون تباع الشمس الأحمر إلى الأزرق.

٨- ٥تحضير الأمينات:

هناك ثلاث طرق لتحضير الأمينات:

أولاً :التحضير بواسطة تفاعلات الاستبدال التيكلوفيلي ومثال على ذلك تفاعل الهاليدات العضوية مع الأمونيا أو الأمين:

أ- تفاعل هاليدالألكيل مع الأمونيا ليعطي أمين أولي:

$$H_3N + R{-}X \longrightarrow R\overset{+}{N}H_3\,X^{-} \xrightarrow{OH^{-}} R\,NH_2 + H_2O + X^{-}$$

Alkyl halide — Primaryamine 1°

ب- تفاعل هاليد الألكيل مع الأمين الأولي ليعطي أمين ثانوي:

$$CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow[2)\ OH]{1)\ CH_3Cl} CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}H$$

أمين أولي (1°) — أمين ثانوي (2°)

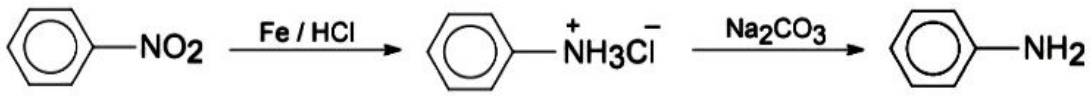
وبنفس الطريقة نستطيع الحصول على أمين ثالثي من تفاعل الأمين الأولي مع الأمين الثانوي

ثانياً – التحضير بواسطة الاختزال:

أ. اختزال مركبات النيترو الأليفائية والأرومانية. يتم تحضير الأمينات أيضاً باختزال مركبات النيترو الأليفائية والأروماتية باستخدام العامل المختزل ليثيوم الومنيوم هيدريد $LIAlH_4$ في وسط إيثر أو استخدام الهيدروجين بوجود عامل مساعد.

$$CH_3\,NO_2 \xrightarrow{H_2\,/\,Pt} CH_3\,NH_2$$

Nitromethane — Methylamine



ب. اختزال المركبات النيتريلية الأروماتية والأليفاتية.

تختزل مركبات النيتريل بواسطة الهيدروجين وبوجود عامل مساعد كالنيكل، ويمكن اختزاله كذلك بواسطة $LIAlH_4$ في الإيثر بواسطة الصوديوم مع الإيثانول حيث ينطلق الهيدروجين الفعال ويهدرج مجموعة النيتريل.

٨- ٦ تفاعلات الأمينات:

من التفاعلات المهمة للأمينات ما يلي :

١- التفاعل مع الحموض المعدنية مثل HCl لتكوين أملاح الأمونيوم:

$$CH_3\,CH_2\,NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3\,CH_2\,\overset{+}{N}H_3\,Cl^-$$

$$(CH_3)_3\,N + HCl \longrightarrow (CH_3)_3\,\overset{+}{N}H\,Cl^-$$

٢- التفاعل مع حمض النيتروز Nitrous acid:

أ- تفاعل حمض النيتروز مع الأمينات الأروماتية الأولية – الذي يحضر بمزج نيتريت الصوديوم $NaNO_2$مع حمض الهيدروكلوريك عند درجات حرارة منخفضة(صفر- ٥°م) لإعطاء أملاح الديازونيوم Diazonium salts المهمة في تحضير كثير من المركبات العضوية. ولا يتسع المجال هنا للتفصيل في هذا الموضوع، إذ يستطيع الطالب الرجوع إلى كتب الكيمياء العضوية المتخصصة.

$$Ph\,NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{0\text{-}5\ ^oC} Ph\,\overset{+}{N}_2$$

Diazonium ion

ب- تفاعل حمض النيتروز مع الأمينات الأليفاتية الأولية يضاف حمض النتروز (الناتج من تفاعل HCl مع $NaNO_2$) إلى الأمينات للتمييز بين الأمينات الأليفاتية الثالثية والثانوية والأولية، فنجد أن الأمينات الثالثية لا تتفاعل مع الحمض بينما تعطي الأمينات الثانوية مركب نيتروزو أمين Nitrosoamine (بقع زيتية).

أما الأمينات الأولية فإنها تعطي ملحاً غير ثابت يتكسر إلى خليط من المركبات ويتصاعد النيتروجين على شكل فقاعات كما يتضح من المعادلات التالية:

$$\underset{\text{(1) amine}}{CH_3\,(CH_2)_4\,CH_2\,\overset{o}{N}H_2} \xrightarrow{HNO_2} \text{خليط من الكحولات} + N_2$$

$CH_3(CH_2)\,NH \xrightarrow{HNO_2} CH_3\,CH_2\text{-}N(N{=}O)\text{-}CH_2\,CH_3 + H_2O$

2° amine — N-Nitrosodiethylamine

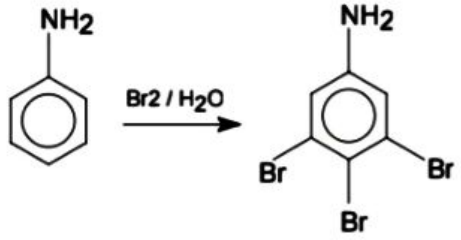
$(CH_3\,CH_2)_3\,N \xrightarrow{HNO_2}$ No reactions.

٣- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية في الأمينات الأروماتية تشمل هذه التفاعلات كل من :

أ- الهلجنة ب- النيترة جـ- السلفنة

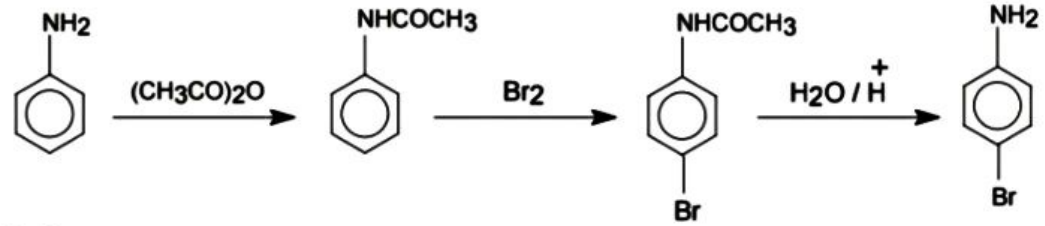
١. هلجنة الأمينات الأروماتية :

نتيجة لتنشيط مجموعة الأمين لحلقة البنزين فإن الأمينات الأروماتية تتفاعل بسهولة مع البروم بدون عامل مساعد ليعطي ثلاثي بروم أنيلين .



Aniline 2,4,6-Tribromoaniline

كما يمكن تحضير أحادي برومو أنيلين عن طريق تقليل التنشيط الناتج عن مجموعة الأمين بتحويلها إلى أميد ، يلي ذلك برومة الأميد الناتج ثم تحويل الأميد الناتج إلى أمين مرة أخرى بمعاملته بحمض مخفف .



Aniline Acetanilide p-Bromoacetanilide p-Bromoaniline

٢. نيترة الأمينات الأروماتية:

عند نيترة الأمينات الأروماتية يفضل تحويلها إلى أميدات وذلك لحماية مجموعة الأمين إذ أن مجموعة الأمين بدون حمايتها قد تتحول إلى أيون الأنيلنيوم $-N^+H_3$ الذي يوجه التفاعل ناحية ميتا وبحماية مجموعة الأمين في الأنيلين يمكن الحصول على مشتقات أخرى للأنبلين مثل مركب p- Nitroaniline وفقاً للمعادلات التالية: