(المحاضرة الثانية)

Physical Properties of Amines :-

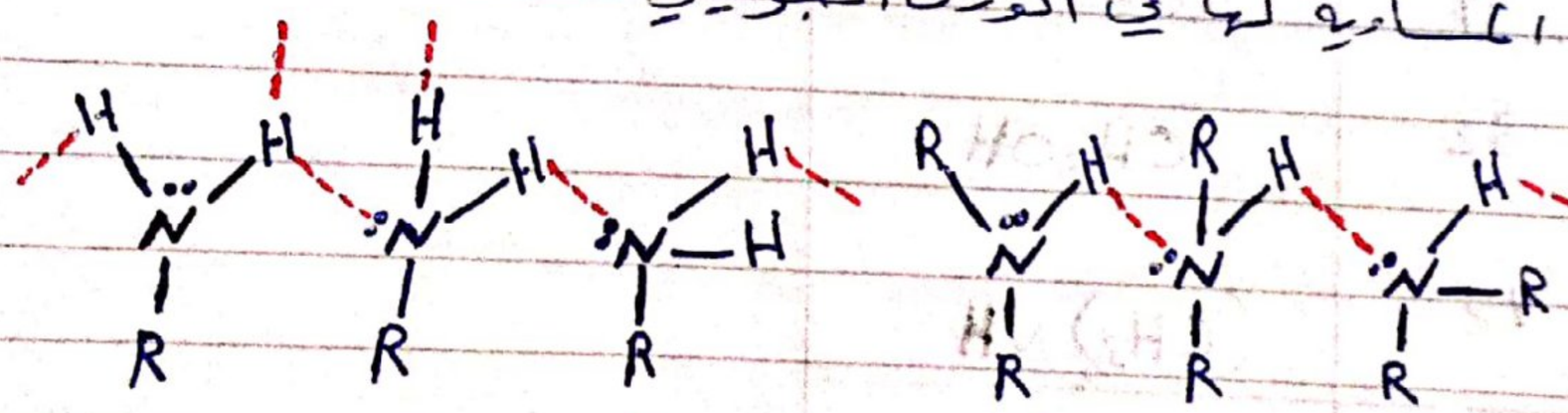
* تكون الامينات الاليفاتية منخفضة الوزن الجزيئي غازات عند درجة حرارة الغرفة ($C_1 \rightarrow C_4$) ، اما الامينات ذات ذرات كاربون اكثر من اثنان فتكون سوائل طيارة

بينما الامينات عالية الوزن الجزيئي تكون صلبة وعديمة اللون.

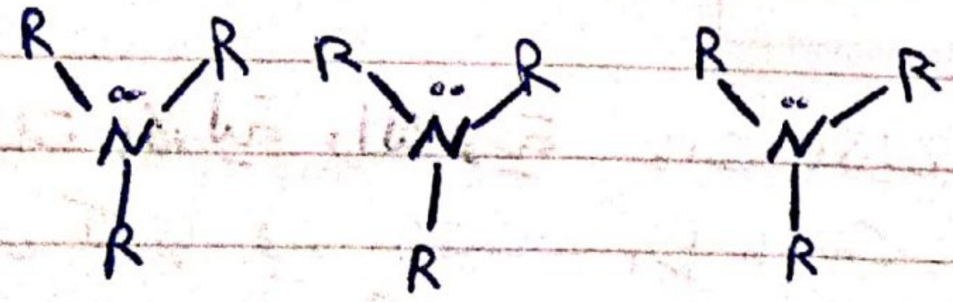
* الامينات الاليفاتية منخفضة الوزن الجزيئي لها رائحة السمك.

* الامينات مركبات قطبية Polar Compounds وذلك بسبب قطبية الاصرة C-N مقارنة بالاصرة C-C في الالكانات.

* الامينات الاولية لها آصرتان قطبيتان (N-H) بينما الامينات الثانوية لها اصرة قطبية N-H لذلك فيهما يكونان اواصر هيدروجينية بينية ولهذا فان الامينات لها نقاط غليان أعلى Intermolecular Hydrogen bonds من الالكانات العادية لها في الوزن الجزيئي.



primary and secondary associated by hydrogen bond



Hydrogen bond absent in tertiary amines

واعلاه يُفسر بأن الامينات الاولية لها نقاط غليان اعلى من الثانوية والامينات الثالثية ليس لها نقاط الغليان الاوطأ.

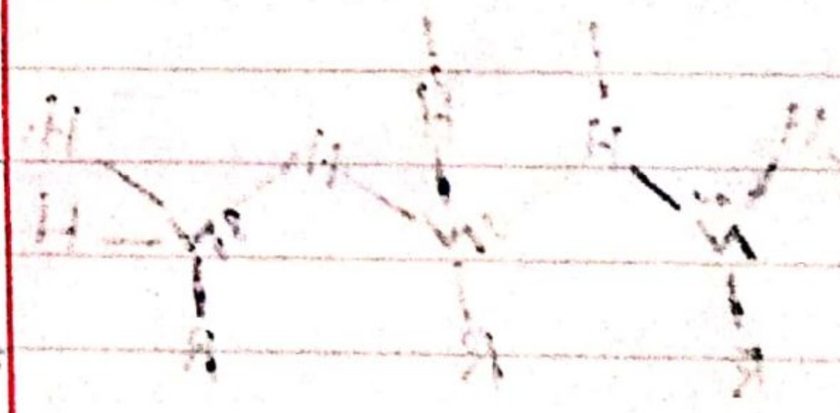
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

Q/ Explain, Primary amines have the highest boiling point, While the tertiary amines the lowest ?

* لكون ذرة النتروجين اقل كهروسالبية (less electronegative) من ذرة الاوكسجين فالاصرة (N-H) في الامينات اقل قطبية (less polar) من آصرة (O-H) في الكحولات ، لذلك فالاواصر الهيدروجينية بين جزيئات الامينات اضعف من تلك الموجودة بين جزيئات الكحولات ، وهذا يفسر كون الامينات لها نقاط غليان اوطأ منها في الكحولات والمقاربة لها في الوزن الجزيئي ، وكما موضح في الجدول الآتي :-

b.p	M.wt	Compound
-33	17	NH_3
100	18	H_2O
-6.5	31	CH_3NH_2
65	32	CH_3OH
7.4	45	$(CH_3)_2NH$
3.5	59	$(CH_3)_3N$



* الامينات الاولية والثانوية تكون ذات الوزن الجزيئي القليل ذائبة في الماء وذلك لكونها في الحقيقة انها غازات بدرجة حرارة الغرفة فتجهز كمايل في الماء مثلما الامونيا والتي تجهز كمحلول امونيا .

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

-3-

Basicity of Amines

قاعدية الامينات

جميع الامينات لها زوج الكتروني a lone pair على ذرة النتروجين، الخاصية القاعدية للامينات تحتمد على مدى وفرة الزوج الالكتروني ليرتبط مع بروتون H^+ .

ملاحظة:-

القاعدة الأقوى هي القاعدة التي لها ميل كبير لإعطاء هذا الزوج الالكتروني ليرتبط مع بروتون H^+

$$R-\ddot{N}H_2 + H_2O \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_3 + \bar{O}H$$

$$K_b = \frac{[RNH_3^+][\bar{O}H]}{[RNH_2]} \longleftarrow \quad pK_b = -\log K_b$$

عادةً قاعدية امينٍ يمكن ان تحدد وبدقة بواسطة ثابت تأين القاعدة (K_b) (Base dissociation constant) .

ملاحظة:- * القيمة الاكبر K_b تمثل القاعدة الاقوى

* يمكن التعبير عن قاعدية الاميت بواسطة الـ pK_b حيث ان

القاعدة الأقوى هي القاعدة التي تمتلك اقل قيمة لـ pK_b

* قاعدية الامينات تعتمد بشكل كبير على العوامل التالية الإلتفافية :-

---

① +I (Inductive effect) of alkyl group
التأثير الحاث لمجموعة الالكيل

② Effect of hydrogen bonding and steric effect:
تأثير التآصر الهيدروجيني ، والتأثير الفراغي

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

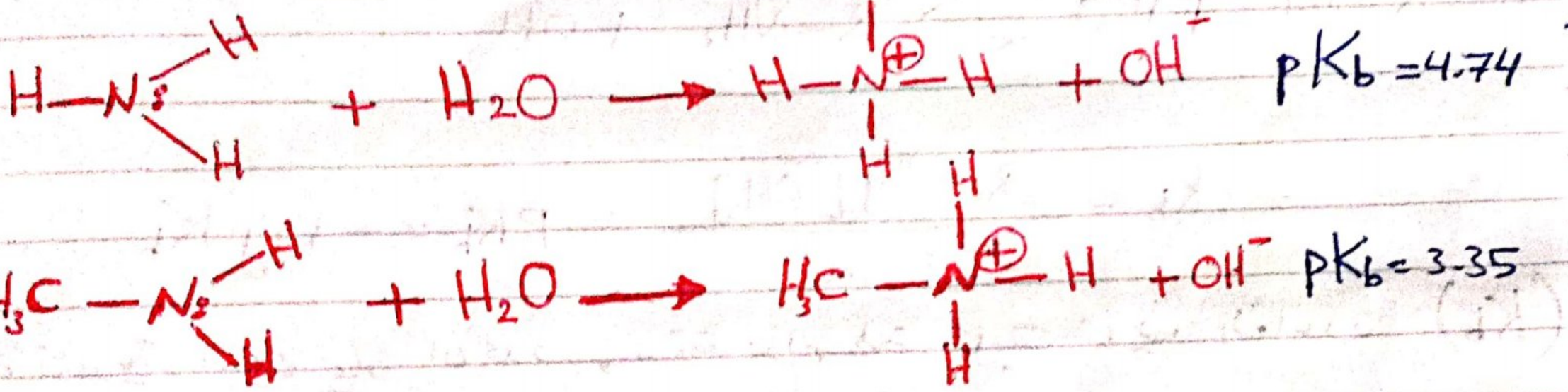
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

① +I (Inductive effect of alkyl group):-

في الـ Methylamine تعتبر مجموعة الميثيل مجموعة دافعة تعمل على استقرارية

ذرة النتروجين لديون الامونيوم وتعمل على سهولة

الـ مع الزوج الالكتروني الموجودة على ذرة نتروجين الامين للبروتون (Protonation)



R: releases electrons
makes: un shared pair
more basicity

R: release electrons
Stabilizes ion

وهكذا كلما زادت عدد مجاميع الالكيل المرتبطة بذرة النتروجين الموجبة كلما كان

ايون الامونيوم الالكيلي (alkyl ammonium cation) اكثر استقراراً

والامين اكثر قاعدية فيصبح الترتيب للامينات بالشكل التالي :-

Basicity in gaseous phase :-

$$(CH_3)_3N > (CH_3)_2NH > CH_3NH_2 > NH_3$$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

② Effect of Hydrogen bond and steric effect:

ذكرنا سابقاً أن قاعدية الامينات في الطور الغازي تحدد بشكل كبير عن التأثير الدافع للمجاميع الاكيل حيث نتطرق هنا الى ترتيب قاعدية الامينات في المحاليل المائية aqueous solution حيث يختلف الترتيب عما هو في الطور الغازي، حيث ان الامينات الثالثية في الطور المحاليل المائية aqueous phase تصبح الاضعف قاعدية حتى عند مقارنة قاعديتها مع الامينات الاولية هذا التغير بترتيب القاعدية في المحاليل يعود الى تأثير التذوب solvation effect

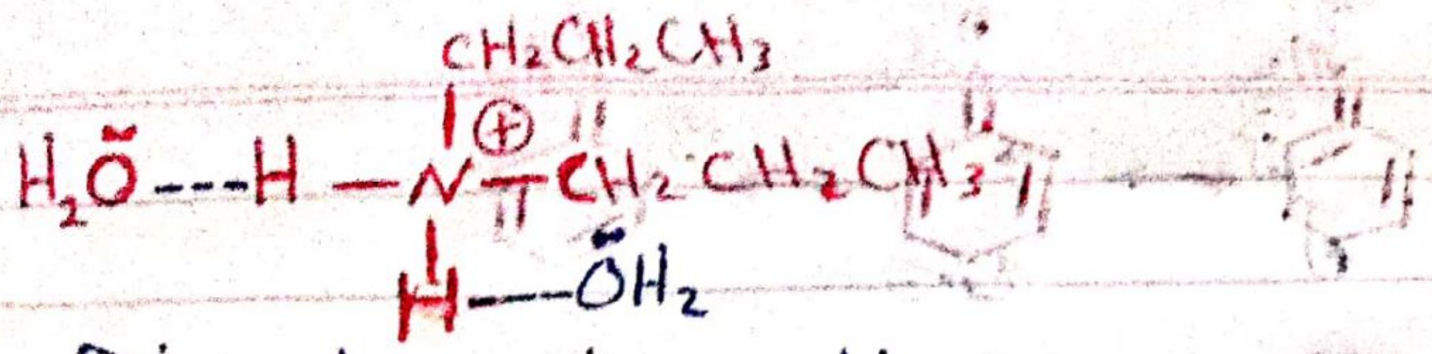
Basicity in aqueous phase:

$$(CH_3CH_2)_2NH > CH_3CH_2NH_2 > (CH_3CH_2)_3N > NH_3$$

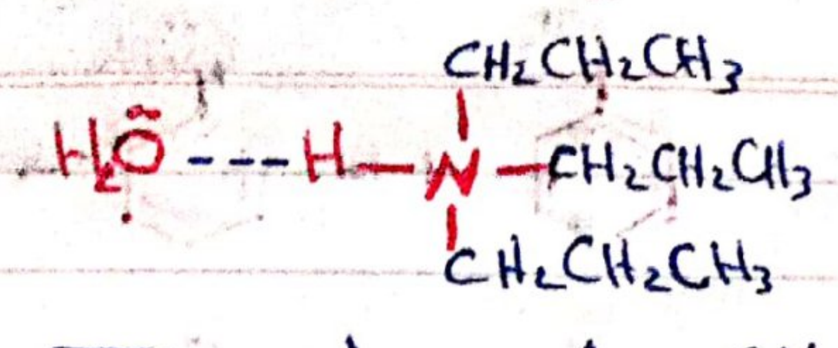
* التعويض بمجاميع الاكيل تزيد من قابلية ايون الامونيوم الموجب cation ammonium لانتشار شحنته الموجبة لكن بالمقابل تنقص قابليته لتكوين الاواصر الهيدروجينية مع جزيئات الماء solvation effect، ففي حالة الامينات الثانوية، الايون ثنائي الاكيل الامونيوم المتكون $\left(H-\overset{\oplus}{N}(R)(R')-H\right)$ له ذرتين هيدروجينية لتكوين اصرتين هيدروجينية مع الماء. واما الامينات الثالثية، فالايون المتكون $\left(H-\overset{\oplus}{N}(R)(R')(R'')\right)$ له ذرة هيدروجين واحدة فقط ليكون اصرة هيدروجينية واحدة مع الماء لذلك يكون هذا الايون اقل استقراراً من ايون ثنائي الكيل الامونيوم،

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



Dipropylammonium cation
(two hydrogen available for bonding)



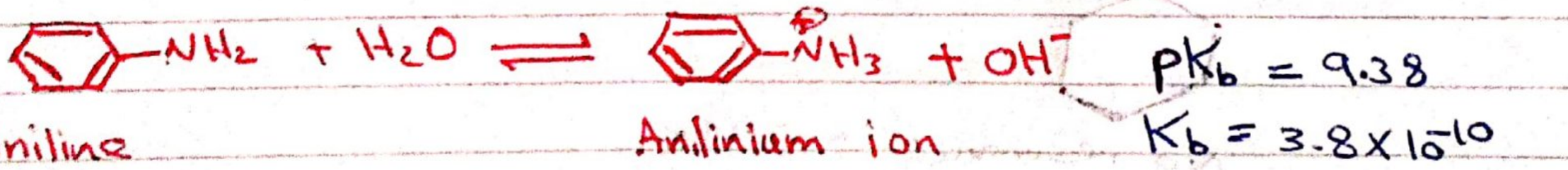
Tripropylammonium cation
(only one hydrogen available for bonding)

بالإضافة الى عامل التمدد هنالك عامل آخر لتغيير ترتيب قاعدية الامينات في المحاليل وهو العامل الفراغي steric hinderance حيث ان ثلاثة مجاميع الكيلية الموجودة في الامين الثدوي تمنع الزوج الالكتروني على ذرة النتروجين من ان يهاجم من قبل البروتون. والسبب الذي تكون الامينات الثانوية اقوى قاعدية من الامينات الثلاثية في المحاليل.

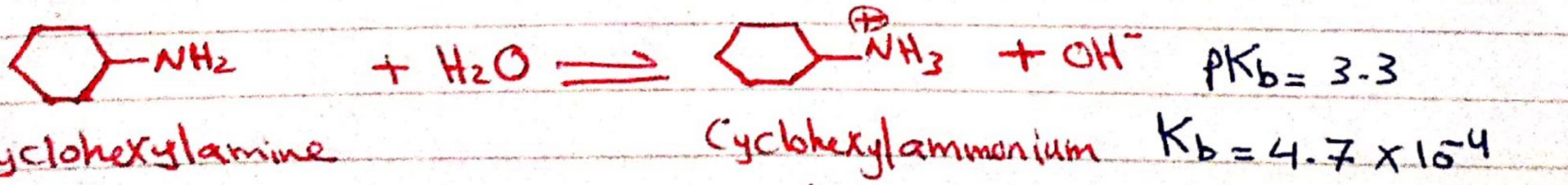
Basicity of Aromatic amines

قاعدية الامينات الاروماتية

* الامينات الاروماتية قواعد اضعف من الامينات الاليفاتية كما في المثال التالي :-



Aniline — Anilinium ion — $pK_b = 9.38$, $K_b = 3.8 \times 10^{-10}$

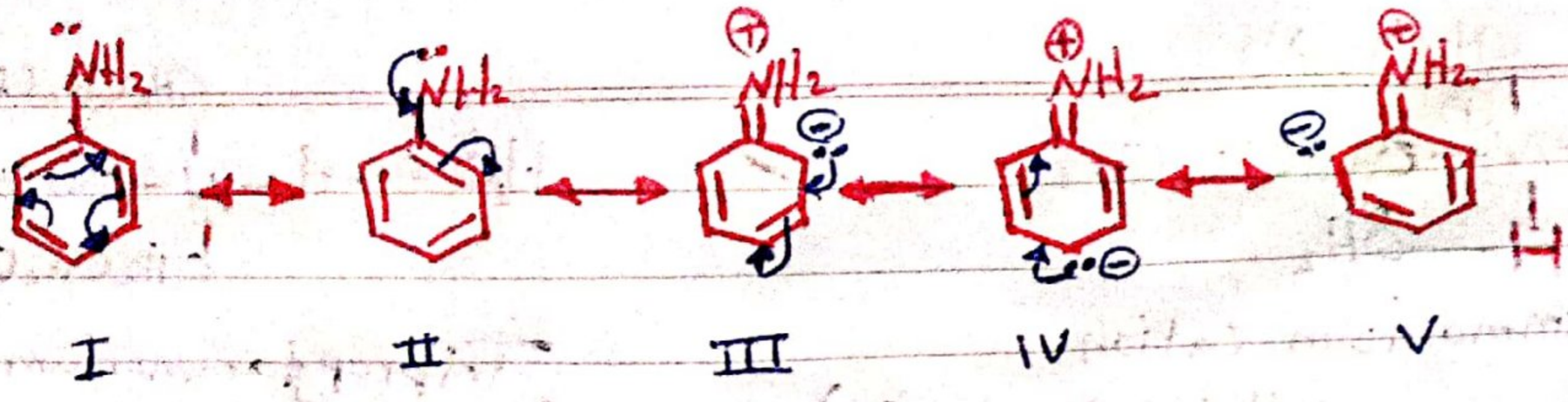


Cyclohexylamine — Cyclohexylammonium ion — $K_b = 4.7 \times 10^{-4}$

* تتناقص قاعدية الانيلين والامينات الاروماتية الاخرى بسبب عدم تموضع الزوج الالكتروني على ذرة النتروجين وذلك بسبب ظاهرة الرنين (resonance) في حلقة البنزين للانيلين حيث ان الزوج الالكتروني الموجود على ذرة النتروجين يدخل في رنين مع حلقة البنزين كما موضح في التراكيب الرنينية التالية :-

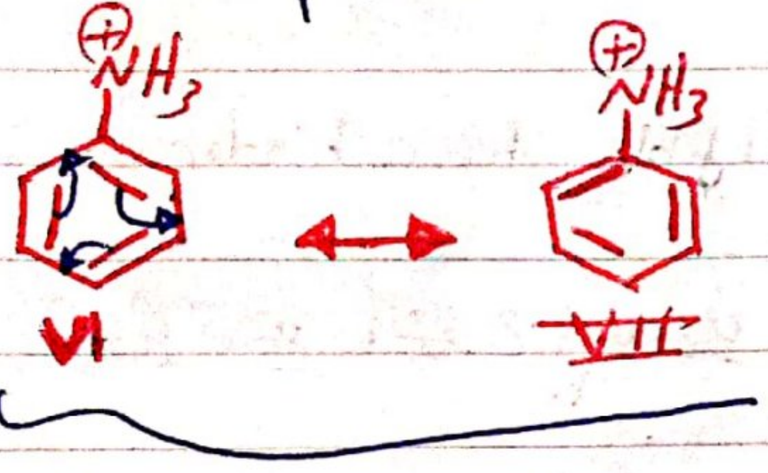
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



I II III IV V

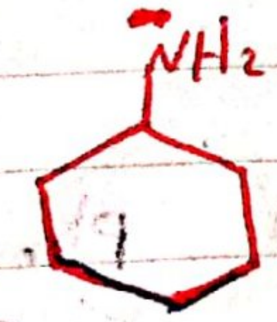
* الـ أنيلين عند بروتنته يعطي أيون الأنيليوم anilinium ion وكان الزوج الالكتروني غير المشترك لذرة N-H لذلك تكون لأيون الأنيليوم صيغتين رنينية كالآتي :



VI VII

له صيغتين رنينية فقط فالاستقرارية والأثر للأنيلين (له تراكيب رنينية) بالمقارنة مع أيون الأنيليوم (صيغتين)

اذن الرنين ليس فقط يخفض من قاعدية الأنيلين مقارنة بأيون الأنيليوم وانما يخفض من قاعدية الأنيلين بالمقارنة مع الـ Cyclohexylamine



No resonance possible in cyclohexylamine

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner