دولة ليبيا

وزارة التعليم

مركز المناهج التعليمية والبحوث التربوية

الكيمياء

الدرس الرابع عشر

للسنة الثالثة من مرحلة التعليم الثانوي

(القسم العلمي)

المدرسة الليبية بفرنسا ـ تور

العام الدراسي

1441 / 1442 هـ . 2020 / 2021 م

جميع الحقوق محفوظة لـ مركز المناهج التعليمية والبحوث التربوية ـ ليبيا

6-5 الأمينات الأولية والأميدات : Primary amines & Amides

الأمينات الأولية Primary amines

سندرس بشكل تفصيلي كلًا من إيثيل أمين وفينيل أمين. وفي شكل (6 - 8) مجسمين بنائيين لهما. الأمينات الأولية الاليفاتية تذوب في الماء عمومًا. حيث تكون ذرات الهيدروجين في مجموعة الأمين $-NH_2$ روابط هيدروجينية مع ذرات الأكسجين في جزيئات الماء. كما قد ترتبط ذرة هيدروجين في مجموعة الأمين (شكل 6 - 9). تتناقص ذوبانية الأمينات الاليفاتية الأولية بتزايد أعداد ذرات الكربون في مجموعة الالكايل. ومجموعة الالكايل غير قطبية ولا تكون سوى روابط أنية (لحظية) ضعيفة مع الجزيئات الأخرى. وتكسر هذه الروابط ينتج ما يكفي من الطاقة لقطع الروابط الهيدروجينية الأقوى بين جزيئات الماء. (ذوبانية الفينيل أمين أيضًا محدودة لنفس السبب).

تحضير الأمينات :

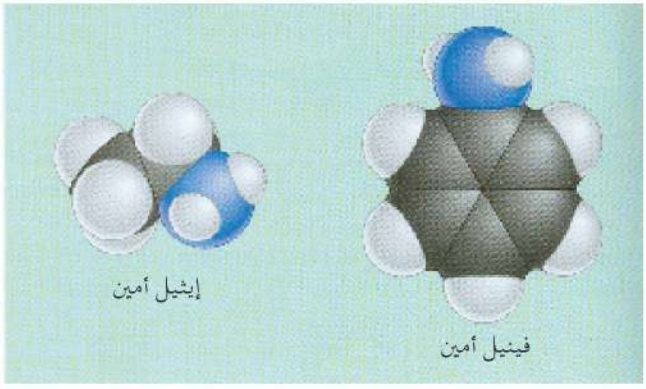
هاتان طريقتان لتحضير الإيثيل أمين:

- تسخين بروميد إيثان مع وفرة من محلول الأمونيا الإيثانولي الساخن ينتج إيثيل أمين:

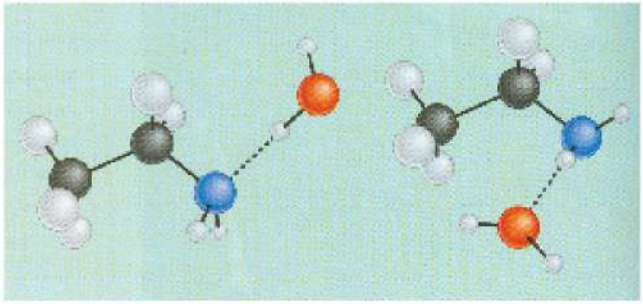
$$CH_3CH_2Br + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2NH_2 + HBr$$

تتفاعل الأمونيا الزائدة مع HBr منتجة بروميد الأمونيوم NH_4Br

$$NH_3 + HBr \longrightarrow NH_4Br$$



شكل (6 - 8) الأمينات



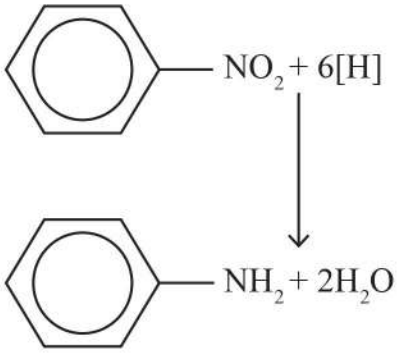
شكل (6 - 9) تكوين الروابط الهيدروجينيه بين الماء والإيثيل امين

جميع الحقوق محفوظة لـ مركز المناهج التعليمية والبحوث التربوية ـ ليبيا

● اختزال إيثان نيتريل بواسطة الهيدروجين ينتج الإيثيل أمين

$$CH_3CN + 4\,[H] \longrightarrow CH_3\,CH_2\,NH_2$$

يمكن استخدام الصوديوم والإيثانول لهذا الاختزال. يُحضر الفينيل أمين باختزال النيتروبنزين:



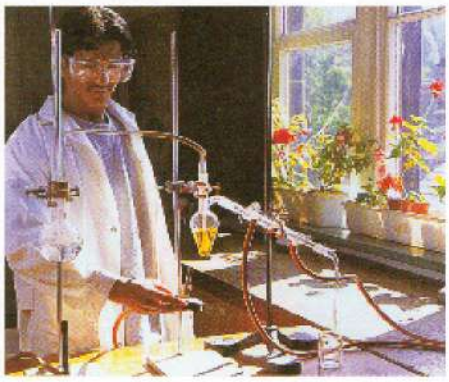
تنجز عملية الاختزال باستخدام القصدير وحمض الهيدروكلويك المركز. ويفصل الناتج من خليط التفاعل بالتقطير، مع تمرير تيار من بخار الماء الساخن.

س 8:

اكتب الاسم والصيغة البنائية للمنتوج العضوي للتفاعلات الآتية:

أ – بروبان نيتريل مع الهيدروجين (من الصوديوم والإيثانول).

ب – نيتروفينول مع القصدير وحمض الهيدروكلوريك.

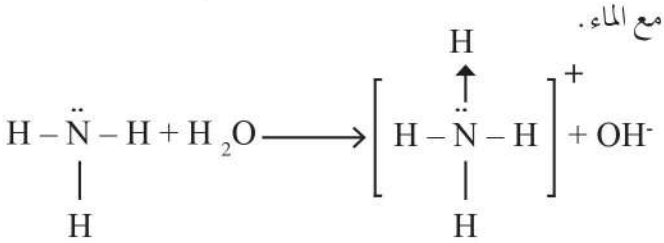


شكل (6 - 10) طالب يجرى تقطير بالبخار

الأمينات كقواعد:

ترتبط الأمينات بالأمونيا. وهي قاعدة ضعيفة.

تكتسب القواعد الضعيفة بروتونات من الماء مكونة محاليل قاعدية، وهكذا تتفاعل الأمونيا مع الماء.



للأمونيا زوج من الإلكترونات الطليقة (غير مشاركة في روابط) على ذرة النيتروجين. يكتسب هذا الزوج بروتونًا من الماء لتكوين أيون الأمونيوم.

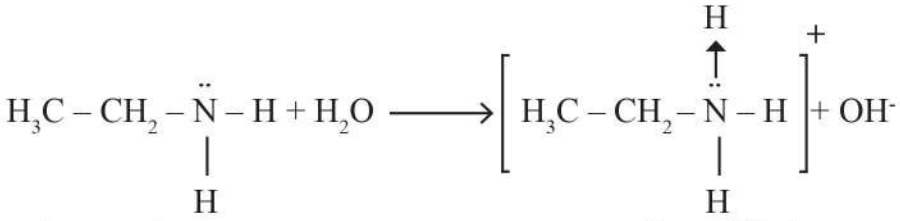
ويصبح بالمحلول خليط من الأمونيا وأيونات الامونيوم.

وإذا مثلنا الأمين بالصيغة الرمزية العامة RNH_2 فإن معادلة التفاعل العامة ستكون:

$$RNH_2(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons \overset{+}{R}NH_3\,(aq)\;\; OH^-(aq)$$

جميع الحقوق محفوظة لـ مركز المناهج التعليمية والبحوث التربوية

فمثلًا، يكتسب الإيثيل أمين بروتونًا لتكوين أيون من الإيثيل أمونيوم:



يبين جدول (5) قوة الإيثيل أمين والفينيل أمين كقاعدتين مقارنة بالأمونيا. ويأتي هذا الترتيب في القوة والضعف كنتيجة لعوامل الحث لكل من مجموعة الإيثيل والفينيل.

- لمجموعات الألكيل تأثير حث ايجابي. وذلك معناه أن لها قابلية لدفع الإلكترونات نحو الذرة الجارة. ففي الإيثيل أمين تؤدي هذه القابلية إلى زيادة قليلة في الكثافة الإلكترونية لذرة النيتروجين. وذلك بدوره يزيد من قدرتها على منح زوج إلكتروناتها إلى بروتون. وبذلك يكون الإيثيل أمين أقوى كقاعدة من الأمونيا.

- لمجموعة الفينيل تأثير حث سلبي، وتنخفض لذلك الكثافة الإلكترونية حول ذرة النيتروجين في الفينيل أمين.

الأمين	ترتيب القاعدية
فينيل أمين	زيادة القوة ↓
أمونيا	
إيثيل أمين	

جدول (5) القوة القاعدية للأمينات والأمونيا

عليه فإن قابلية الفينيل أمين لاكتساب بروتون تتناقص ولذلك فهي أضعف كقاعدة من الأمونيا، مما يزيد من هذا التأثير في الفينيل أمين أن زوج الإلكترونات الطليق لذرة النيتروجين يتحرك جزئيًّا نحو حلقة البنزين.

تحضير الأملاح بواسطة الأمينات:

تتفاعل الأحماض مع القواعد لإنتاج الأملاح.

فتفاعل الأمونيا مثلًا مع حمض الهيدروكلوريك ينتج كلوريد الأمونيوم.

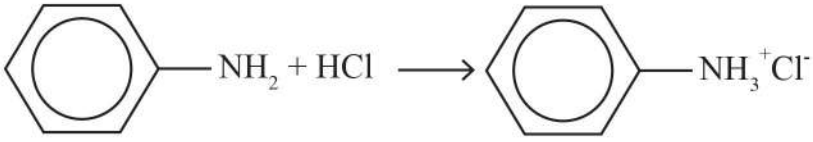
$$NH_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)\ Cl^-(aq)$$

تنتج الأمنيات الأملاح أيضًا، فعند تفاعل الإيثيل أمين مع حمض الهيدروكلوريك يتكون كلوريد الإيثيل أمونيوم:

$$C_2H_5NH_2(aq) + HCl(aq) \longrightarrow C_2H_5\overset{+}{N}H_3\ (aq) + Cl^-(aq)$$

جميع الحقوق محفوظة لـ مركز المناهج التعليمية والبحوث التربوية ـ ليبيا

كما ينتج الفينيل أمين أيون كلوريد الفينيل أمونيوم



الفينيل أمين شحيح الذوبان في الماء. ولكنه يذوب أكثر في حمض الهيدروكلوريك نظرًا لتكوين ملح. إضافة قلوي إلى محلول هذا الملح يطلق الفينيل أمين من جديد. يتكون في البداية معلق لبنى يتفرق فيما بعد إلى قطرات زيتية (شكل 6 - 11). (قارن هذا مع سلوك الفينول في المحلول القلوي عند إضافة حمض الهيدروكلوريك).

اكتب معادلات موزونة للتفاعلات الآتية:

أ – حمض النيتريك مع بيوتيل أمين.

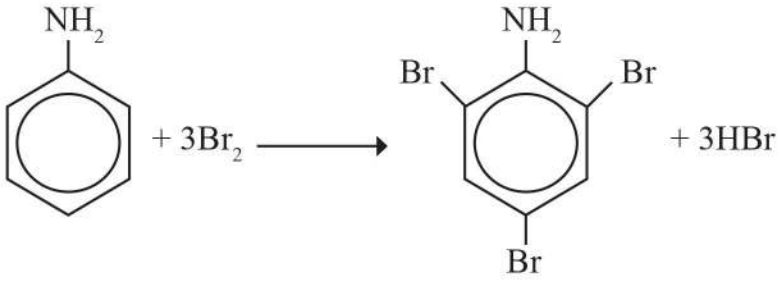
ب – حمض الهيدروكلوريك مع 4- أمينوفينول.

جـ – هيدروكسيد الصوديوم مع 4- أمينوفينول.

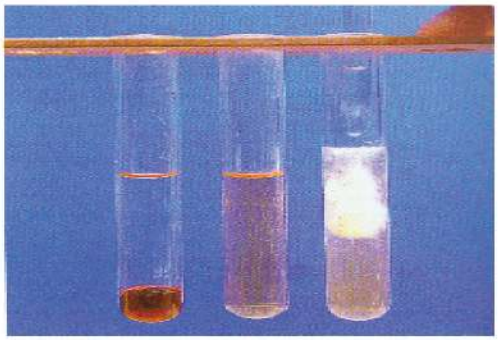
تفاعلات مخصوصة للفينيل أمين:

التفاعل مع البروم المائي:

عند مزج الفينيل أمين مع البروم المائي، يتكون راسب أبيض من 2، 4، 6 ثلاثي برومو فينيل أمين. ويفقد البروم لونه.



2، 4، 6 ثلاثي برومو فينيل أمين.



شكل (6 - 11) تحتوى الأنبوبة اليسرى على الفينيل أمين البني، غير الممتزج مع الماء، وتحتوى الأنبوبة الوسطى على محلول فينيل أمين في حمض. يتكون معلق أبيض بإضافة قلوي لهذا المحلول يزيد وجود مجموعة NH_2 – من قابلية حلقة البنزين للتفاعلات، كما هو الحال في الفينولات، لمجموعة NH_2 – مثلها مثل OH- زوج من الإلكترونات الطليقة التي تتداخل مع إلكترونات باي π بحلقة البنزين فتنشطها.

جميع الحقوق محفوظة لـ مركز المناهج التعليمية والبحوث التربوية

ملخص

فيما يلي قائمة بالنقاط المهمة الواجب تذكرها.

- تُكَوِّن الكحولات سلسلة متجانسة صيغتها العامة $C_nH_{2n+1}OH$. أعضاؤها (ميثانول، وإيثانول، وبروبانول، وبيوتانول .... إلخ)، وكلها تحتوي على المجموعة الوظيفية OH –.

- ينتج الإيثانول على نطاق واسع عن طريق تخمر الجلوكوز، باستخدام أنزيمات في الخميرة.
$$C_6H_{12}O_6\,(aq) \longrightarrow 2C_2H_5OH\,(aq) + 2CO_2\,(g)$$
وكطريقة بديلة ينتج الإيثانول بالإضافة الحفزية للبخار إلى الإيثين.
$$C_2H_4\,(g) + H_2O\,(g) \longrightarrow C_2H_5OH\,(\ell)$$

- الكحولات سوائل عديمة اللون قابلة للاشتعال. تحترق الكحولات في وفرة من الهواء لتكوِّن ثاني أكسيد الكربون وبخارالماء. تحدث أكسدة للكحولات في الهواء، وتتحول إلى أحماض كربوكسيلية.

- الاستخدامات التجارية للإيثانول هي كمذيب (صبغة اليود)، ووقود (للصواريخ والسيارات)، وفي المشروبات المحرمة.

- الأحماض الكربوكسيلية سلسلة متجانسة صيغتها العامة $C_nH_{2n+1}COOH$. أعضاؤها (حمض الخليك، وحمض البروبانويك، وحمض البيوتانويك .... إلخ) كلها تحتوي على المجموعة الوظيفية COOH –.

- الأحماض الكربوكسيلية أحماض عضوية ضعيفة، تعادل القواعد، ويتصاعد منها غاز ثاني أكسيد الكربون مع الكربونات، وغاز الهيدروجين مع فلزات معينة.

- يتكون حمض الأسيتيك من أكسدة الإيثانول بالهواء.
$$C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$
تتحقق أيضًا الأكسدة مع العوامل المؤكسدة كثاني كرومات البوتاسيوم المحمضة.

- تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات لتكوين الإسترات. الإسترات سوائل متطايرة لها روائح ذكية تستخدم في العطور، والنكهات .... إلخ.

حمض أسيتيك	إيثانول		أسيتات الإيثيل	ماء
$CH_3COOH\,(aq)$	$+\ C_2H_5OH\,(aq)$	$\rightleftharpoons$	$CH_3COOC_2H_5\,(aq)$	$+\ H_2O\,(\ell)$

- الإسترات لها استخدامات تجارية كعطور، ونكهات، ومذيبات.

- الفينولات حامضية (مقارنة بالكحولات الاليفاتية) ويكون الفينوكسيدات بتفاعلها مع هيدروكسيد الصوديوم. وترجع حموضة الفينول إلى عملية تثبت الشحنة السالبة في أيون الفينوكسيد من خلال حركة الإلكترونات في الرابطة باى π بحلقة البنزين.

- ينتج تفاعل الفينول مع الصوديوم كل من فينوكسيد الصوديوم والهيدروجين.

- تضاعف الرابطة O-H من فاعلية حلقة البنزين نحو الالكتروفيلات.
يفقد ماء البروم لونه بواسطة الفينول، منتجًا راسبًا أبيض من 2، 4، 6 ثلاثي برومو فينول.

جميع الحقوق محفوظة لـ مركز المناهج التعليمية والبحوث التربوية ـ ليبيا

تابع الملخص

- يدخل النتروجين في تركيب المركبات العضوية ضمن المجموعات الوظيفية الآتية :

أمين $-NH_2$، أميد $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-$، نيتريل $-CN$-، ايزو $-N=N-$

مثل هذه المجموعات شائعة ضمن المركبات الكيموحيوية الموجودة في الكائنات الحية .

- يحضر الإيثيل أمين إما بتفاعل البرومو ايثان مع وفرة من الأمونيا الإيثانولية الساخنة . أو باختزال نيتريل الإيثان . ويحضر الفينيل أمين باختزال النيتروبنزين باستخدام القصدير وحمض الهيدروكلوريك .

- تسلك الأمينات سلوك الأمونيا كقواعد، فهي تكتسب بروتونات بسهولة مكونة أملاحًا .
أيثيل أمين أقوى كقاعدة من الأمونيا نظرًا لاحتواء مجموعة الألكايل فيه على حث موجب، أما الفينيل أمين فهو قاعدة أضعف من الأمونيا نظرًا لتأثير مجموعة الفينيل ذات الحث السلبي .
كما أن الفينيل أمين قاعدة أضعف بسبب حركة زوج الإلكترونات الطليق للنتيروجين حول حلقة البنزين .

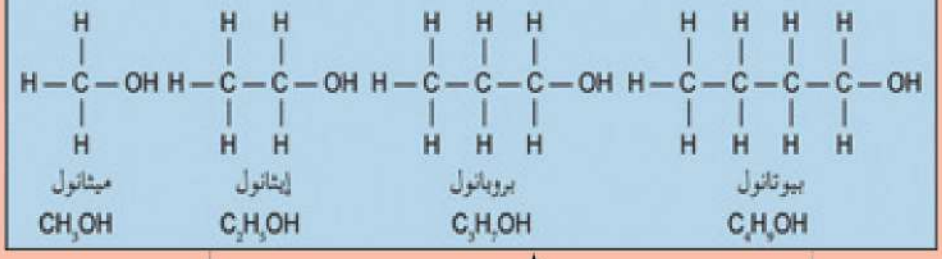
- يتفاعل الفينيل أمين مع حمض النيتروز الدافئ لإنتاج النيتروجين والفينول . أما تحت 10^0 C فإن النواتج هي كلوريد فينيل ديازونيوم . يعرف هذا التفاعل بتفاعل الديازونيوم .

- تتفاعل أملاح الديازونيوم مع المركبات الأروماتية الأخرى (مثل الفينول) لتكوين أصباغ ويعرف هذا بتفاعل الازدواج .لصبغات الديازونيوم استخدامات تجارية عديدة . وتنتج ألوان صبغات الديازونيوم بسبب حركة إلكترونات باي π .

جميع الحقوق محفوظة لـ مركز المناهج التعليمية والبحوث التربوية

خريطة مفاهيم

الكحولات: تكوّن سلسلة متجانسة بها مجموعة (-OH) وصيغتها العامة $C_nH_{2n+1}OH$



خواص الكحولات: تحترق لتكون ثاني اكسيد الكربون وبخار الماء. إذا ترك الإيثانول معرضًا للهواء يتأكسد بفعل البكتيريا في الهواء إلى حمض الخليك (الخل).

$$\underset{\text{إيثانول}}{C_2H_5OH\,(l)} + \underset{\text{أكسجين}}{O_2\,(g)} \rightarrow \underset{\text{حمض الخليك}}{CH_3COOH\,(aq)} + \underset{\text{ماء}}{H_2O\,(l)}$$

الإيثانول: ينتج من تخمر الفاليل السكرية بفعل الانزيمات الموجودة في الخميرة

$$C_6H_{12}O_6\,(s) \rightarrow 2C_2H_5OH\,(l) + 2CO_2\,(g)$$

ينتج أيضًا من إمرار بخار الماء على الإيثين في وجود عامل حفاز

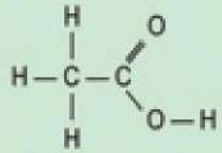
$$C_2H_4\,(g) + H_2O\,(g) \rightarrow C_2H_5OH\,(l)$$

استخدامات الإيثانول: يستخدم الإيثانول في مستحضرات التجميل، وكمذيبات، ووقود، وفي المشروبات المحرمة.

بعض مشتقات الهيدروكربونات

أحماض كربوكسيلية: أحماض ضعيفة تحتوي على مجموعة وظيفية COOH - وصيغتها العامة $C_nH_{2n+1}COOH$

مثال حمض الخليك CH_3COOH

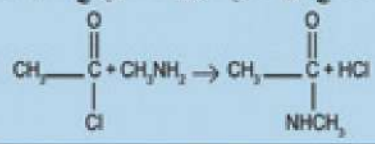


هذه أحماض ضعيفة تتفاعل مع الكربونات، والقواعد، وبعض الفلزات.

الفينولات: تتكون من ارتباط مجموعة OH- بحلقة بنزين أهمها الفينول والفانيلين والاستراديول. يتفاعل الفينول مع القلويات والصوديوم وماء البروم وحمض النيتريك وله استعمالات مختلفة.

الأمينات: أولية، ثانوية، ثالثية. الأولية: مثل إيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ وفينيل أمين $C_6H_5NH_2$ ويحضران بطرق مختلفة. تتفاعل مع حمض HCl وماء البروم وتكون أملاح الديازنيوم.

الأميدات: تنتج من تفاعل كلوريد الأسيل مع الأمينات



الإسترات: تصنع بتفاعل أحماض عضوية مع الكحولات في وجود قطرات قليلة من حمض الكبريتيك المركز كحفاز. الإسترات سوائل متطايرة لها رائحة ذكية. تستخدم كعطور، ومنكهات، وفي الصابون .... إلخ. الدهون الطبيعية إسترات تذوب في القلويات لصنع الصابون.

$$\underset{\text{إيثانول}}{C_2H_5OH\,(l)} + \underset{\text{حمض الخليك}}{CH_3COOH\,(aq)} \rightarrow \underset{\text{أسيتات الإيثيل}}{CH_3COOC_2H_5\,(l)} + \underset{\text{ماء}}{H_2O\,(l)}$$

جميع الحقوق محفوظة لـ مركز المناهج التعليمية والبحوث التربوية ـ ليبيا