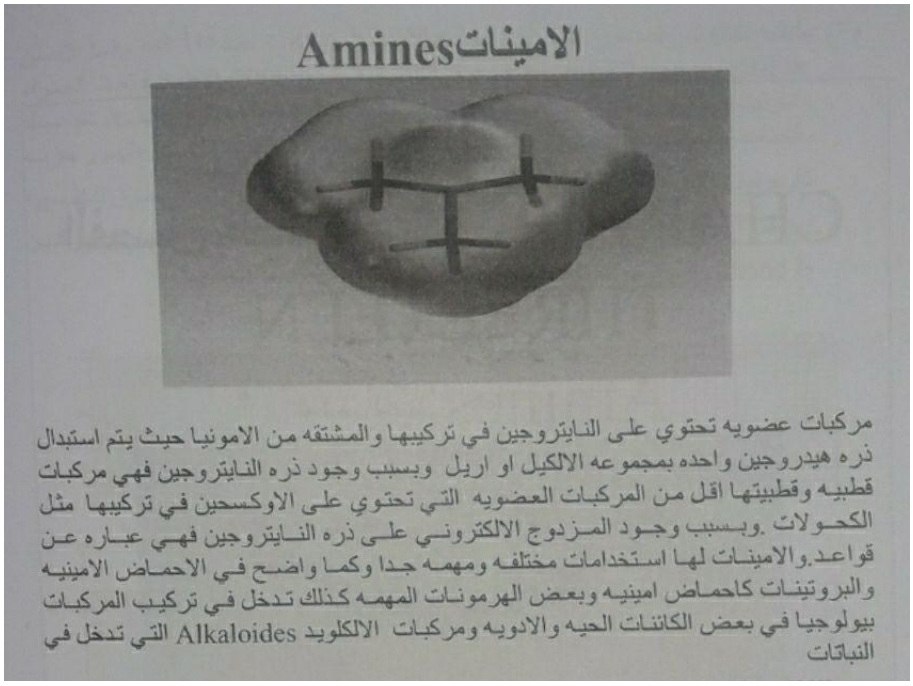
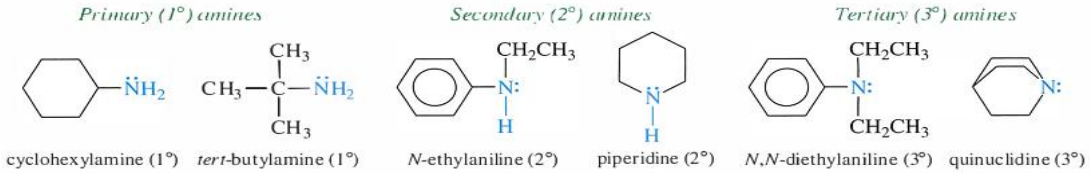
Amines

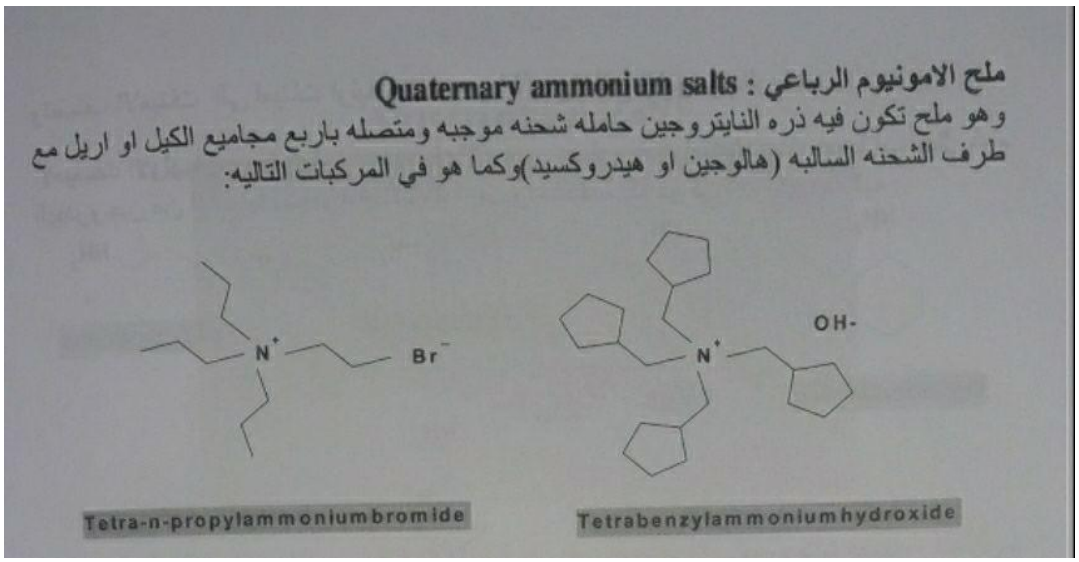
Amines are organic derivatives of ammonia with one or more alkyl or aryl groups bonded to the nitrogen atom. As a class, amines include some of the most important biological compounds. Amines serve many functions in living organisms, such as bioregulation, neurotransmission, and defense against predators. Because of their high degree of biological activity, many amines are used as drugs and medicines. The structures and uses of some important biologically active amines are shown in Figure 19-1.

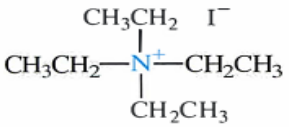


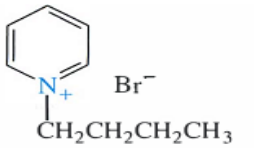
Amines are classified as **primary** (1°), **secondary** (2°), or **tertiary** (3°), corresponding to one, two, or three alkyl or aryl groups bonded to nitrogen.

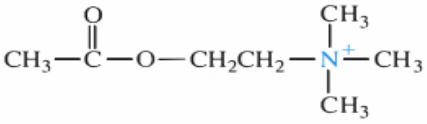


Quaternary ammonium salts have four alkyl or aryl bonds to a nitrogen atom. The nitrogen atom bears a positive charge, just as it does in simple ammonium salts such as ammonium chloride. The following are examples of quaternary (4°) ammonium salts:




tetraethylammonium iodide

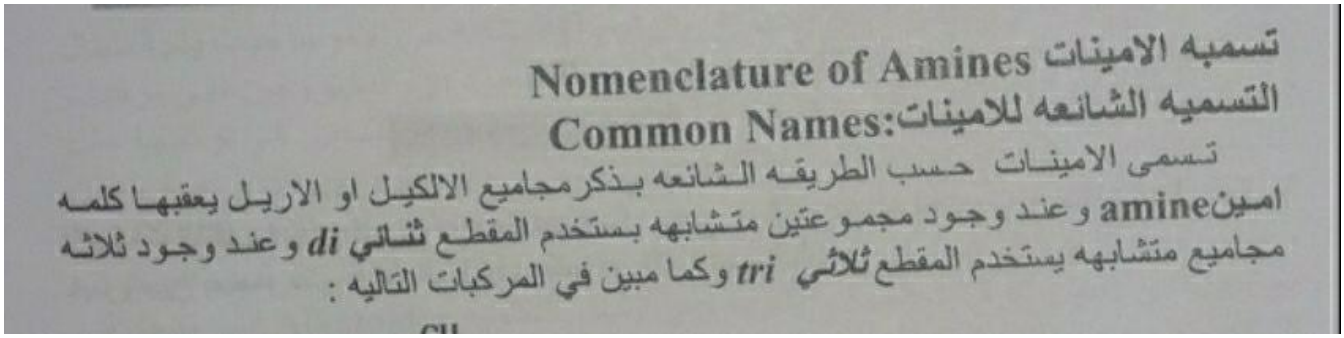

N-butylpyridinium bromide

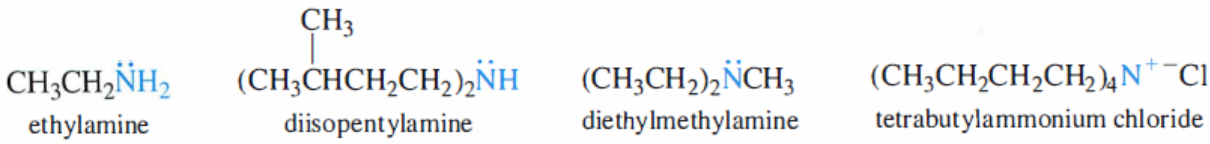

acetylcholine, a neurotransmitter

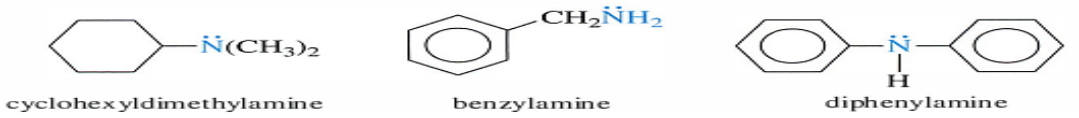
Nomenclature of Amines

Common Names

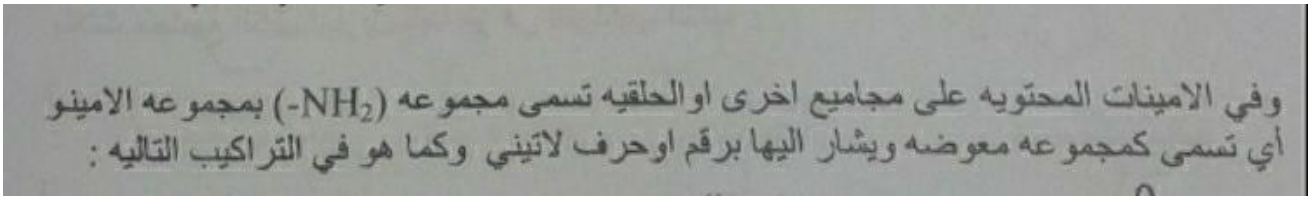
Common names of amines are formed from the names of the alkyl groups bonded to nitrogen, followed by the suffix *-amine*. The prefixes *di-*, *tri-*, and *tetra-* are used to describe two, three, or four identical substituents.

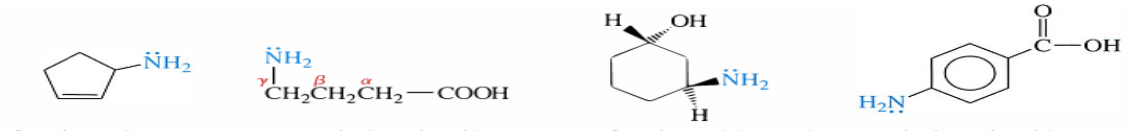



ethylamine; diisopentylamine; diethylmethylamine; tetrabutylammonium chloride


cyclohexyldimethylamine; benzylamine; diphenylamine

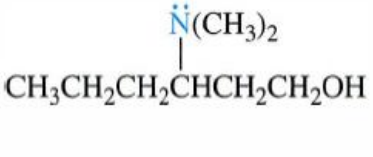
In naming amines with more complicated structures, the $-NH_2$ group is called the **amino** group. It is treated like any other substituent, with a number or other symbol indicating its position on the ring or carbon chain.



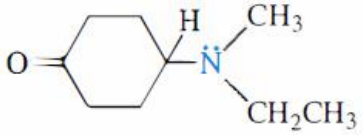

3-aminocyclopentene; γ-aminobutyric acid (4-aminobutanoic acid); *trans*-3-aminocyclohexanol; *p*-aminobenzoic acid (PABA)

Using this system, secondary and tertiary amines are named by classifying the nitrogen atom (together with its alkyl groups) as an alkylamino group. The largest or most complicated alkyl group is taken to be the parent molecule.

كذلك يمكن تسميه الامينات وذلك بتسميه مجاميع الالكيل والاريل المتصله بذره النايتروجين كامينات ثانويه او ثالثيه وكما موضح بالمركبات التاليه :



3-dimethylamino-1-hexanol

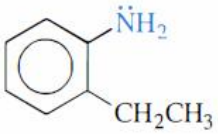


4-(ethylmethylamino)cyclohexanone

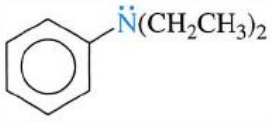
Aromatic and heterocyclic amines are generally known by historical names. Phenylamine is called *aniline*, for example, and its derivatives are named as derivatives of aniline.

اما تسمية الامينات الاروماتيه في الاغلب تسمى كمشتقات للانلين وكما مبين في المركبات التاليه:

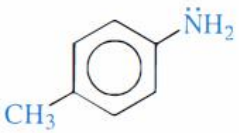
aniline



2-ethylaniline



N,*N*-diethylaniline



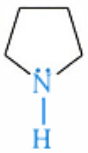
4-methylaniline
or p-toluidine

We first considered nitrogen heterocycles in Section 16-9. The names and structures of some common ones are shown here. The heteroatom is usually assigned position number 1.

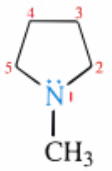
واخيرا تسمى الحلقات الغير متجانسه والتي تحتوي على ذره نايتروجين واحده او اكثر وايضا التي تتكون من حلقه واحده او حلقتين بتسميات خاصه حسب الانظمه الحلقيه الغير متجانسه وكما هو في الامثله التاليه :

aziridine

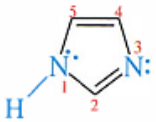
pyrrole



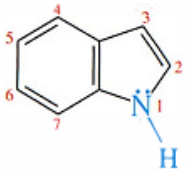
pyrrolidine



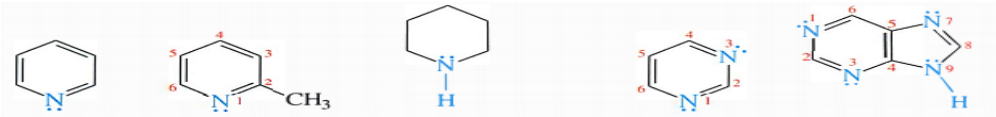
1-methylpyrrolidine
(*N*-methylpyrrolidine)



imidazole



indole



pyridine 2-methylpyridine piperidine pyrimidine purine

PROBLEM 19-1

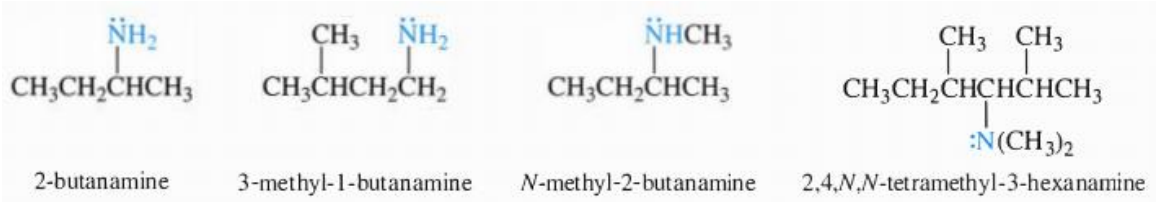
Determine which of the heterocyclic amines just shown are aromatic. Give the reasons for your conclusions.

IUPAC Names

The IUPAC nomenclature for amines is similar to that for alcohols. The longest continuous chain of carbon atoms determines the root name. The *-e* ending in the alkane name is changed to *-amine*, and a number shows the position of the amino group along the chain. Other substituents on the carbon chain are given numbers, and the prefix *N-* is used for each substituent on nitrogen.

التسميه النظاميه IUPAC Names

تسمى الامينات حسب النظام العالمي للتسميه والتي تشابه تسميه الكحولات .حيث يتم اختيار اطول سلسله اليفاتيه والترقيم من الطرف القريب لمجموعه الامينو ويحذف حرف (e) من اسم الالكان وتضاف كلمه امين (amine) وكما واضح في المخطط التالي :



2-butanamine 3-methyl-1-butanamine *N*-methyl-2-butanamine 2,4,*N*,*N*-tetramethyl-3-hexanamine

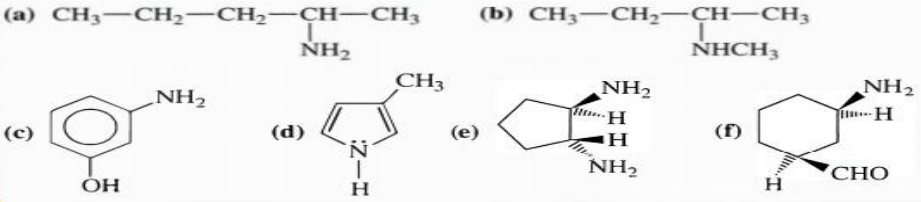
PROBLEM 19-2

Draw the structures of the following compounds:

(a) *t*-butylamine
(b) α-aminopropionaldehyde
(c) 4-(dimethylamino)pyridine
(d) 2-methylaziridine
(e) *N*-methyl-*N*-ethyl-3-hexanamine
(f) *m*-chloroaniline

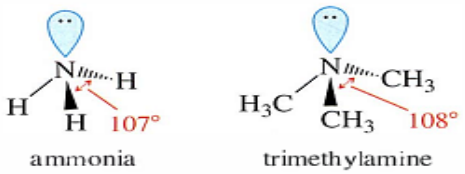
PROBLEM 19-3

Give correct names for the following amines:



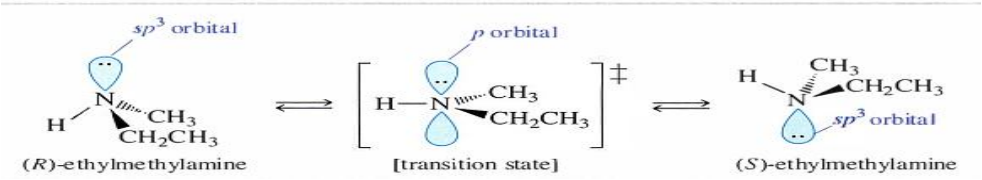
تركيب الامينات Structure of amines

الامينات جزيئات لها الشكل الهندسي رباعي السطوح tetrahedral تتكون من اربعه اوربتالات مهجنه من نوع SP^3 ثلاثه اوربتالات تحتوي على الالكترون واوربيتال رابع يضم المزدوج الالكتروني حيث تكون قيم الزوايا في الامونيا 107^0بسبب تاثير حجم الاوربتال الذي يضم المزدوج الالكتروني تصبح الزاويه في الامينات 107^0. وكما في الاشكال التاليه :



ammonia trimethylamine

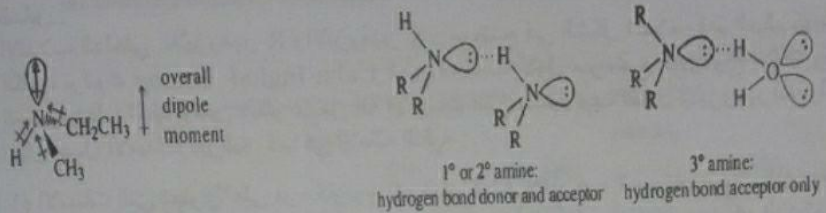
الامينات الرباعيه السطوح لها شكلين مختلفين في الترتيب الفراغي هما R,S لايمكن فصلهما لانهما يتكونان بسرعه عاليه جدا وناتجان من انقلاب ذره النتروجين **Nitrogen inversion** في اتجاه احد وجوه الجزينه وكما موضح بالمخطط التالي :



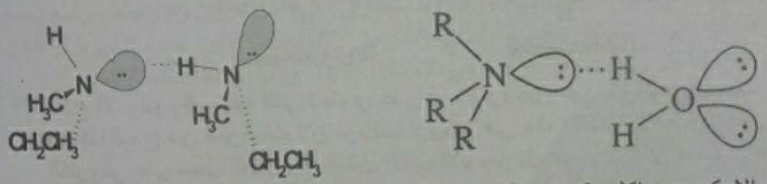
يؤدي الانقلاب في ذره النايتروجين للايزومير R الى تكوين حاله انتقاليه تكون فيها الجزينه بتهجين من نوع SP^2 ويشغل المزدوج الالكتروني اوربتال P بحيث تحتاج الحاله الانتقاليه المستقره الى طاقه تنشيط تقترب من (25KJ/mole(6kcal/mole وكما واضح في الانقلاب الداخلي للترتيب الفراغي R والترتيب الفراغي S لجزينه اثيل مثيل امين في المخطط السابق .

الخصائص الفيزيائيه للامينات Physical properties of amines

١) بسبب الفرق في السالبيه الكهربائيه بين الكاربون والنيتروجين لانها تحتوي على ذره النيتروجين فالامينات مركبات قطبيه قويه وتمتلك عزم ثنائي القطب عالي وتكون محصله العزم ثنائي القطب باتجاه ذره النايتروجين وكما واضح في المركب التالي :



٢) الامينات الاوليه والثانويه تكون اواصر هيدروجينيه فيما بينها(امين مانح مع امين مكتسب) وكذلك اواصر هيدروجينيه مع الماء(مكتسب) اما الامينات الثالثيه فلايمكن ان تكون اواصر هيدروجينيه لانها لاتحتوي على ذرات هيدروجين وكما واضح في المخطط التالي :



وبما ان الاوكسجين اكثر كهروسالبيه من النتروجين فالاصره الهيدروجينيه التي يكونها الاوكسجين اقوى من الاصره الهيدروجينيه التي يكونها النتروجين أي ان الامينات هي اضعف اواصر هيدروجينيه من الاولصر الهيدروجينيه التي تكونها الكحولات والتي لها نفس الوزن الجزيئي. أي بمعنى ان الامينات الاوليه والثانويه تغلي بدرجات حراره اقل من الكحولات ولكنها اعلى من الايثرات ذات الوزن الجزيئي المتشابهه .الامينات الثالثيه تغلي بدرجات غليان لقل من الامينات الاوليه والثانويه والتي لها نفس الوزن الجزيئي.والجدول التالي يبين المقارنه بدرجات غليان الامينات مع الكحولات والايثرات ذات الوزن الجزيئي المتشابهه :

Compound	bp (°C)	Type	Molecular Weight
$(CH_3)_3N$:	3	tertiary amine	59
$CH_3-O-CH_2-CH_3$	8	ether	60
$CH_3-NH-CH_2-CH_3$	37	secondary amine	59
$CH_3CH_2CH_2-NH_2$	48	primary amine	59
$CH_3CH_2CH_2-OH$	97	alcohol	60

PROBLEM 19-5

Rank each set of compounds in order of increasing boiling points.

(a) triethylamine, di-*n*-propylamine, *n*-propyl ether

(b) ethanol, dimethylamine, dimethyl ether

(c) trimethylamine, diethylamine, diisopropylamine

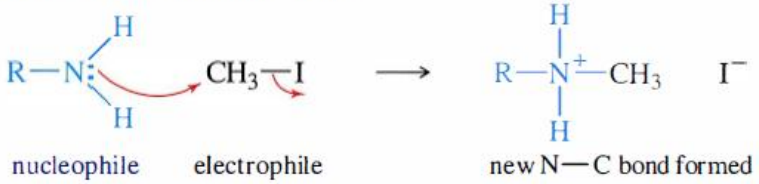
Basicity of Amines

An amine is a nucleophile (a Lewis base) because its lone pair of nonbonding electrons can form a bond with an electrophile. An amine can also act as a Brønsted–Lowry base by accepting a proton from a proton acid.

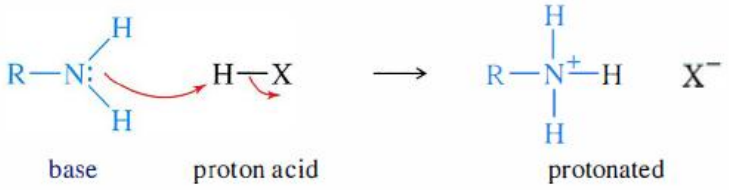
Basicity of amines قاعديه الامينات

الامينات هي نيكليوفيلات(قواعد لويس)وذلك بسبب المزدوج الالكتروني المحمول على ذره النايتروجين والذي يمكن ان يهاجم الكتروفيل او يهاجم بروتون وكما موضح في التفاعلات التي يوضحها المخطط التالي :

Reaction of an amine as a nucleophile

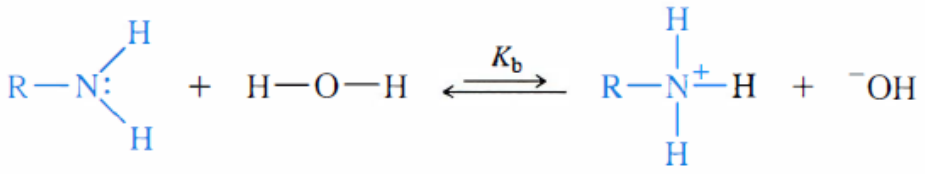


Reaction of an amine as a proton base



Because amines are fairly strong bases, their aqueous solutions are basic. An amine can abstract a proton from water, giving an ammonium ion and a hydroxide ion. The equilibrium constant for this reaction is called the **base-dissociation constant** for the amine, symbolized by K_b.

تعتبر الامينات قواعد قويه اقوى من الماء لذلك فهي تاخذ بروتون من الماء تعطي ايون الامونيوم وايون الهيدروكسيد ويشار الى النواتج الى المتفاعلات بثابت التحلل للقاعده-**Base dissociation constant** K_b للامينات واغلب الامينات لها ثابت التحلل للقاعده يقدر بحوالي $K_b = 10^{-3}$ أي ان المحلول المائي هو قاعديbasic وتصبح ورقه عباد الشمس باللون الازرق blue وكما هو موضح بمعادله التفاعل التاليه:



$$K_b = \frac{[RNH_3^+][^-OH]}{[RNH_2]} \qquad pK_b = -\log_{10} K_b$$

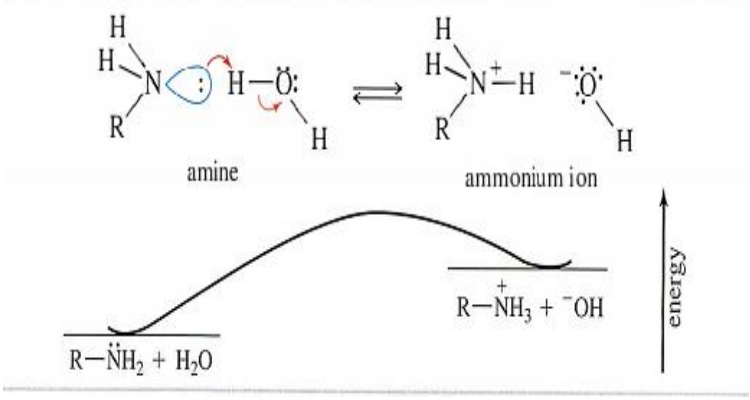
وكما واضح في الجدول التالي الذي يبين قيم ثابت التحلل K_b وقيم pK_b لبعض الامينات:

TABLE 19-3 Values of pK_b for Some Representative Amines

Amine	K_b	pK_b	pK_a of $R_3\overset{+}{N}H$
ammonia	1.8×10^{-5}	4.74	9.26
Primary alkyl amines			
methylamine	4.3×10^{-4}	3.36	10.64
ethylamine	4.4×10^{-4}	3.36	10.64
n-propylamine	4.7×10^{-4}	3.32	10.68
isopropylamine	4.0×10^{-4}	3.40	10.60
n-butylamine	4.8×10^{-4}	3.32	10.68
cyclohexylamine	4.7×10^{-4}	3.33	10.67
benzylamine	2.0×10^{-5}	4.67	9.33
Secondary amines			
dimethylamine	5.3×10^{-4}	3.28	10.72
diethylamine	9.8×10^{-4}	3.01	10.99
di-*n*-propylamine	10.0×10^{-4}	3.00	11.00
Tertiary amines			
trimethylamine	5.5×10^{-5}	4.26	9.74
triethylamine	5.7×10^{-4}	3.24	10.76
tri-*n*-propylamine	4.5×10^{-4}	3.35	10.65
Aryl amines			
aniline	4.0×10^{-10}	9.40	4.60
N-methylaniline	6.1×10^{-10}	9.21	4.79
N,N-dimethylaniline	11.6×10^{-10}	8.94	5.06
p-toluidine	1.2×10^{-9}	8.92	5.08
p-fluoroaniline	4.4×10^{-10}	9.36	4.64
p-chloroaniline	1×10^{-10}	10.0	4.0
p-bromoaniline	7×10^{-11}	10.2	3.8
p-iodoaniline	6×10^{-11}	10.2	3.8
p-methoxyaniline	2×10^{-9}	8.7	5.3
p-nitroaniline	1×10^{-13}	13.0	1.0
Heterocyclic amines			
pyrrole	1×10^{-15}	~15	~−1
pyrrolidine	1.9×10^{-3}	2.73	11.27
imidazole	8.9×10^{-8}	7.05	6.95
pyridine	1.8×10^{-9}	8.75	5.25
piperidine	1.3×10^{-3}	2.88	11.12

التاثيرات على قاعدية الامين: Effects on Amine Basicity

مخطط الطاقه لتفاعل الامين مع الماء. على اليسار المتفاعلات الامين الحر والماء وعلى اليمين نواتج التفاعل ايون الامونيوم وايون الهيدروكسيد.

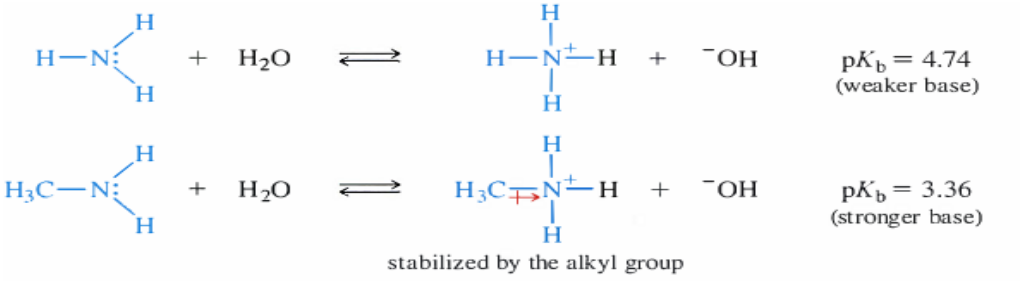


الشكل: يوضح رسم تخطيطي لطاقة تفاعل تفكك قاعدة الامين

اي ميزه تركيبيه تعمل على استقرار ايون الامونيوم (نسبة الى الامين الحر) تحول التفاعل نحو اليمين مما يجعل الامين قاعده اقوى واي ميزه تعمل على استقرار الامين الحر (نسبة الى ايون الامونيوم) تحول التفاعل نحو اليسار مما يجعل الامين قاعدة اضعف.

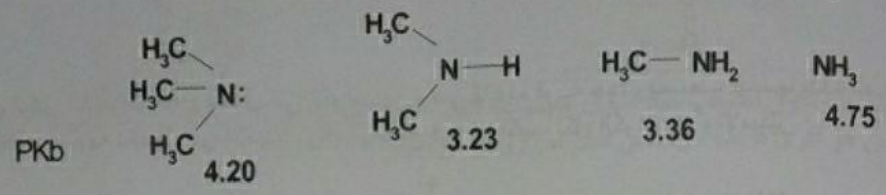
التعويض (الاستبدال) بمجاميع الكيل:Substitution by Alkyl Groups

على سبيل المثال نضع بالاعتبار القاعديه النسبيه للامونيا ومثيل امين. مجاميع الالكيل هي مجاميع واهبه للالكترونات باتجاه الايون الموجب، والمثيل امين يساعد على استقرار الشحنه الموجبه على النايتروجين، يقلل هذا الاستقرار من الطاقه الكامنه لايون مثيل امونيوم الموجب مما يجعل المثيل امين قاعده اقوى من الامونيا.الكيل امين بشكل عام قواعد اقوى من الامونيا.

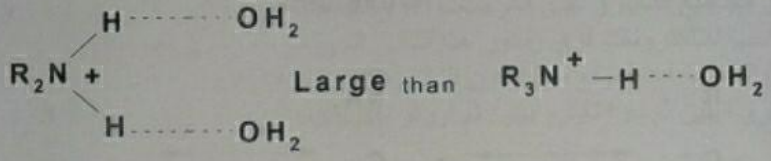


يمكن مقارنه قوه قاعديه الامينات بعضها من بعض من خلال قيم ثابت التوازن وذلك باتباع القواعد والادبيات التاليه :
١) تزداد قاعديه الامينات بزياده مجاميع الالكيل المرتبطه الى ذره النايتروجين فكلما تزداد مجاميع الالكيل كلما تزداد قاعديه الامينات لذا ثنائي مثيل امين اقوى من الاثيل امين وهذا

اقوى من الامونيا بسبب زياده التاثير الحثي الالكتروني الدافع عن طريق الاصره سيكما والذي يعمل على جعل ذره نايتروجين اكثر سالبيه وكما موضح في سلسله الامينات التاليه :

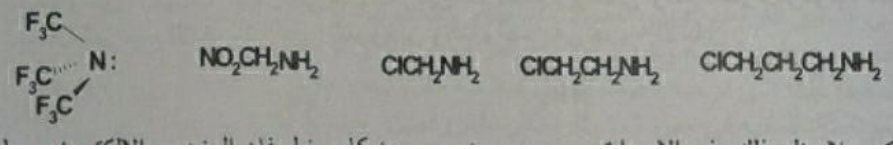


ادخال مجموعه الكيل ثالثه يقلل من قوه القاعديه وذلك لان قوه قاعديه الامين في الماء يتقرر ليس فقط بالتواجد الالكتروني على درجه النايتروجين بل ايضا درجه تمذوب الايون الموجب المتكون باخذ بروتون يودي الى استقراره وتزداد احتماليه التمذوب بزياده ذرات الهيدروجين المتصله بالنيتروجين في الكايتون من خلال التاصر الهيدروجيني بين الهيدروجينات :



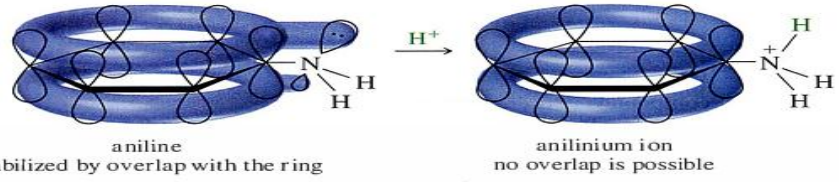
لذا تاثير الحث الالكتروني سيؤدي الى زياده القاعديه بالانتقال عبر السلسله من الامونيا الى الامين الاولي فالثانوي ثم الثالثي ولكن سيحصل نقص متزايد في استقرار الكاتيون جراء تقليل الهيدره ممايؤدي الى تقليل القاعديه.

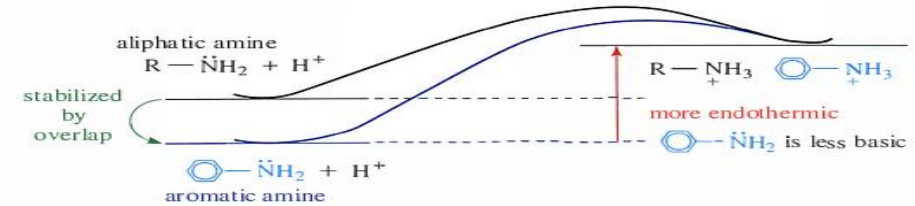
٢) وجود مجاميع ساحبه مثل النايترو والكلور بالقرب من مركز قاعدي يؤدي الى نقصان القاعديه بسب التاثير الحثي الساحب عن كما واضح في المركبات التاليه:



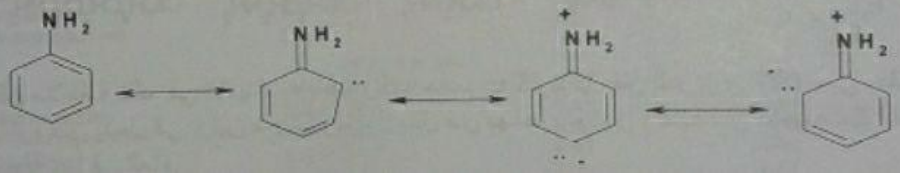
Resonance Effects on Basicity Aromatic amines (anilines and their derivatives) are weaker bases than simple aliphatic amines (Table 19-3). This reduced basicity is due to resonance delocalization of the nonbonding electrons in the free amine. Figure 19-5 shows how stabilization of the reactant (the free amine) makes the amine less basic. In aniline, overlap between the aromatic ring and the orbital containing nitrogen's lone pair

تاثيرات الرنين على القاعدية: الامينات الاروماتيه (الانلين ومشتقاتها) هي قواعد اضعف من الامينات الاليفاتيه البسيطه ويرجع هذا الانخفاض بالقاعديه الى الرنين غير الموضعي للالكترونات الحره غير المتاصره للامين.ان استقرار الماده المتفاعله (الامين الحر) يجعل الامين اقل قاعديه. في الانلين تتداخل بين الحلقة الاروماتيه والزوج الالكتروني على النايتروجين.



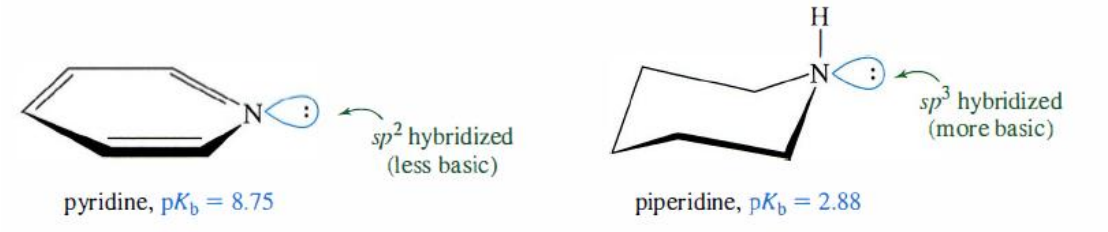


٣) الامينات الاروماتيه هي اضعف من الامينات الاليفاتيه لان المزدوج الالكتروني على ذره نايتروجين الامينات تدخل في حالات رنين مع نظام اروماتي اومع اصره مزدوجه مما يشغل المزدوج الالكتروني على النتروجين وكما واضح في جزيئه الانيلين :



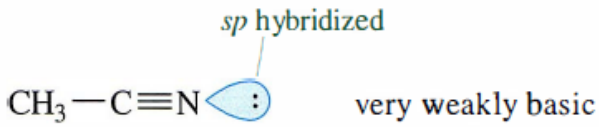
Hybridization Effects Our study of terminal alkynes (Section 9-6) showed that electrons are held more tightly by orbitals with more *s* character. This principle helps to explain why unsaturated amines tend to be weaker bases than simple aliphatic amines. In pyridine, for example, the nonbonding electrons occupy an sp^2 orbital, with greater *s* character and more tightly held electrons than those in the sp^3 orbital of an aliphatic amine. Pyridine's nonbonding electrons are less available for bonding to a proton. Pyridine does not lose its aromaticity on protonation, however, and it is a much stronger base than pyrrole.

تاثيرات التهجين: اظهرت دراسة الالكاينات الطرفيه بان الالكترونات على ذرة النايتروجين تكون ممسوكه بشكل اكثر احكاما بواسطة اوربيتال s. يساعد هذا المبدا على تفسير لماذا تميل الامينات غير المشبعه الى ان تكون قواعد اضعف من الامينات الاليفاتيه البسيطه. في البريدين على سبيل المثال تحتل الالكترونات غير المشاركه اوربيتال sp^2 اي تزداد صفة الاوربتال s وبذلك تكون المزدوجات الالكترونيه ممسوكه بشكل اكبر مقارنه مع تلك الموجوده في اوربيتال sp^3 لامين اليفاتي. الكترونات البيردين غير المشاركه اقل توفرا للارتباط بالبروتون ومع ذلك لايفقد البيريدين اروماتيته بالبرتنه وهو قاعده اقوى بكثير من البايرول.



The effect of increased *s* character on basicity is even more pronounced in nitriles with *sp* hybridization. For example, acetonitrile has a pK_b of 24, showing that it is a very weak base. In fact, a concentrated mineral acid is required to protonate acetonitrile.

زيادة تاثير صفة الاوربيتال s على قاعدية هو اكثر وضوحا في النتريلات مع تهجين sp. على سبيل الميثال لدى الاسيتونتريل pK_b هو 24 مما يدل على انه قاعده ضعيفه للغايه. في الواقع مطلوب حامض معدني مركز لبرتنة الاسيتونتريل.



PROBLEM 19-6

Rank each set of compounds in order of increasing basicity.

(a) NaOH, NH_3, CH_3NH_2, Ph—NH_2

(b) aniline, *p*-methylaniline, *p*-nitroaniline

(c) aniline, pyrrole, pyridine

(d) pyrrole, imidazole, 3-nitropyrrole