مشتقات الاحماض الكربوكسيلية

Carboxylic Acid Derivatives

1 - مقدمة Introduction

2-تحضير مشتقات الاحماض الكربوكسيليةPreparation of Carboxylic Acid Derivatives

3-المجموعة الوظيفية، والفعاليةFunctional Group and Reactivity

1- كلوريدات الاحماض الكربوكسيلية Carboxylic Acid Chlorides

1-التسمية Nomenclature

2-التحضير Preparation

3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

4- الخواص الكيميائية Chemical Properties

2 - انهدريدات الاحماض الكربوكسيلية Carboxylic Acid Anhydrides

1-التسمية Nomenclature

2-التحضير Preparation

3 - الخواص الكيميائية Chemical Properties

3- الإسترات : Esters

1-التسمية Nomenclature

2-التحضير Preparation

3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

4- الخواص الكيميائية Chemical Properties

4- الأميدات Amids

1-التسمية Nomenclature

2-التحضير Preparation

3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

4- الخواص الكيميائية Chemical Properties

مشتقات الاحماض الكربوكسلية

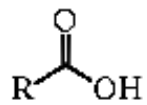
Carboxylic Acid Derivatives

1 - مقدمة Introduction

تشترك هذه لمشتقات بوجود مجموعة الأسيل (acyl group) R – CO، وترتبط في كل حالة ذرة كهرسلبية مباشرة بمجموعة الأسيل، لذلك فإن كيمياء تلك المشتقات متشابهة في العديد من خواصها الكيميائية والفيزيائية.

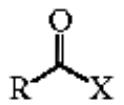
مشتقات الحموض الكربوكسيلية

Carboxylic Acid Derivatives



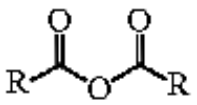
Carboxylic Acid

حمض كربوكسيلي



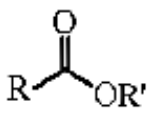
Acid Halide
(X=F,Cl,Br,I)

هاليد حامض



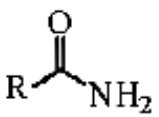
Acid Anhydride

بلاماء حامض



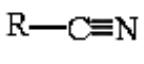
Ester

استر



Amide

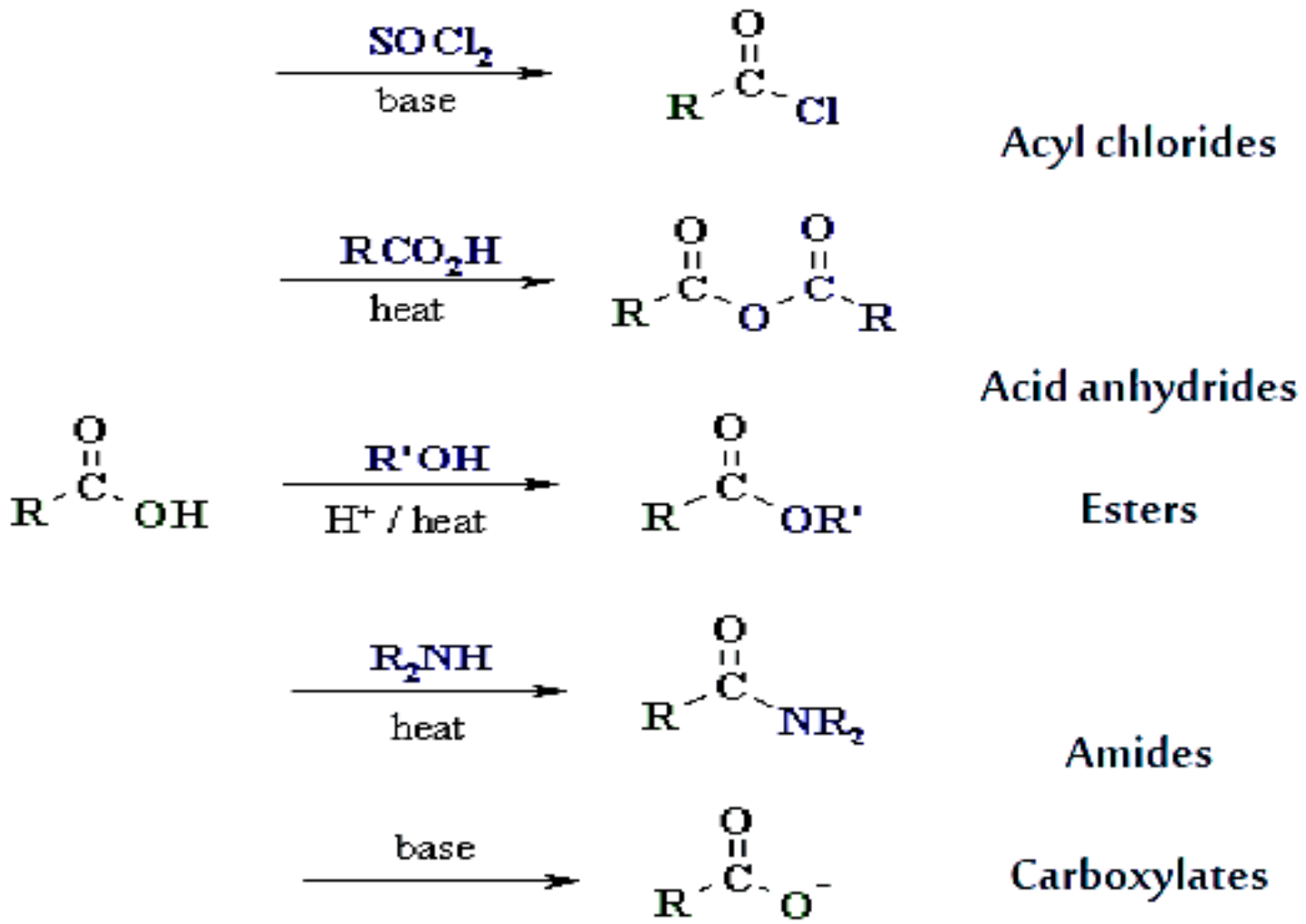
أميد



Nitrile

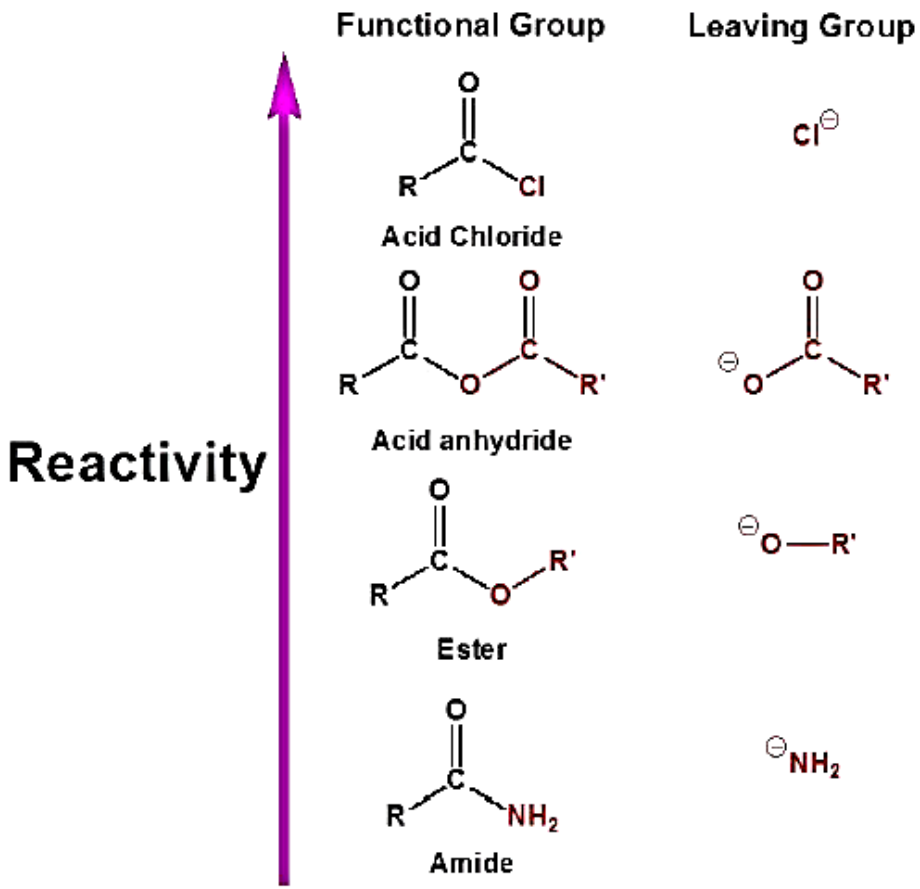
نتريل

2-تحضير مشتقات الاحماض الكربوكسيلية Preparation of Carboxylic Acid Derivatives



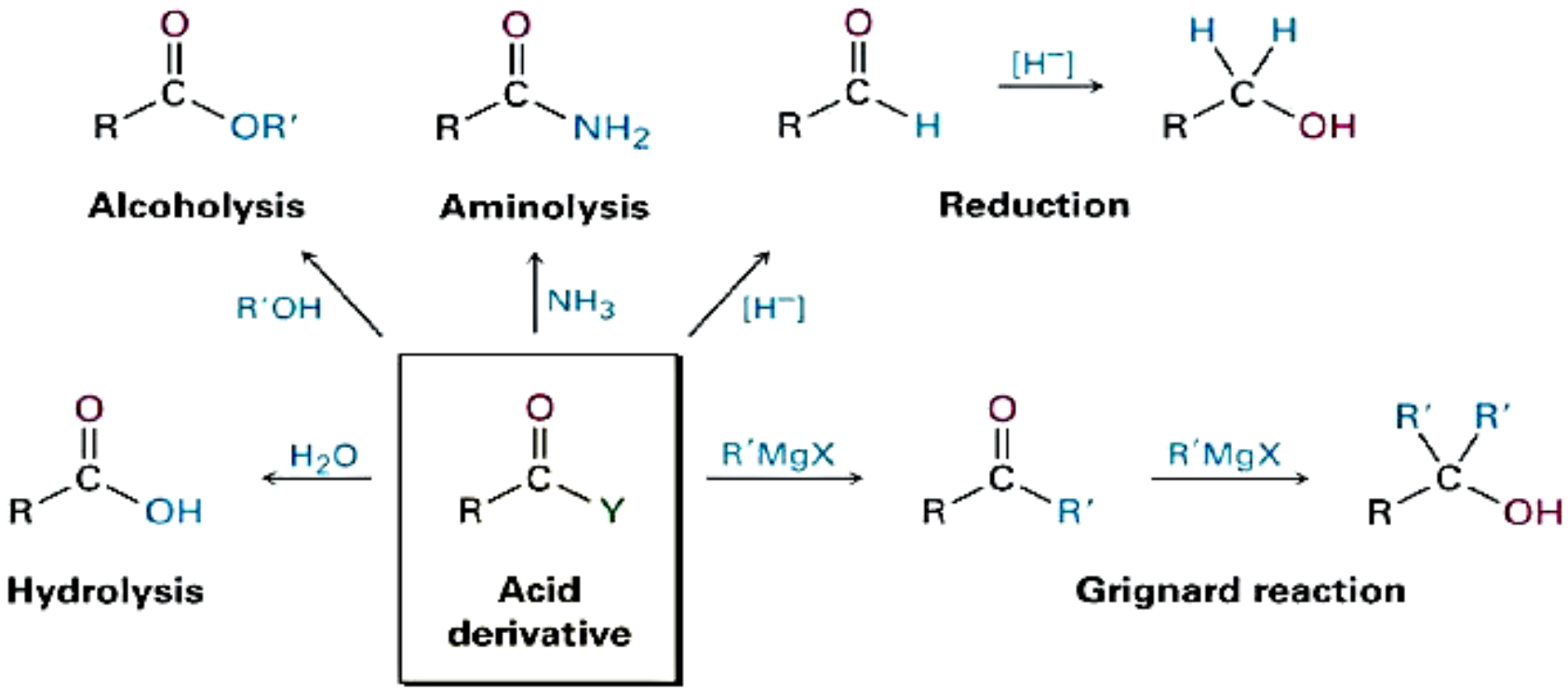
3-المجموعة الوظيفية، والفعاليةFunctional Group and Reactivity

تعد كلوريدات الأسيل المركبات الأكثر فعالية بين مشتقات **الاحماض** الكربوكسيلية تجاه تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية، بينما تعد الأميدات الأقل فعالية من بين هذه المشتقات. ترتب مشتقات **الاحماض** بشكل عام بحسب فعاليتها كما يلي:



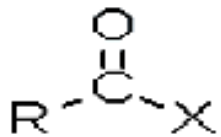
تتأثر فعالية مشتقات الاحماض الكربوكسيلية بأساسية المجموعات المغادرة، فعندما تتفاعل كلوريدات الأسيل تكون المجموعة المغادرة هي الكلور، وعندما تتفاعل بلاماءات الاحماض تكون المجموعة المغادرة حامض الكربوكسيليك، أو شاردة الكربوكسيليك، وفي حالة الإسترات تكون المجموعة المغادرة هي جزيء كحول، أما عندما تتفاعل الأميدات، فإن المجموعة المغادرة هي جزيء الأمين أو النشادر. من بين جميع هذه المجموعات المغادرة، تكون شاردة الكلور الأقل قاعدية ، لذلك تكون كلوريدات الأسيل الأكثر فعالية من تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية

أهم تفاعلات مشتقات الاحماض الكربوكسيلية



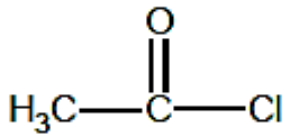
1- كلوريدات الاحماض الكربوكسيلية Carboxylic Acid Chlorides

تدعى هذه المركبات أحيانا هاليدات الأسيل أو هاليدات الاحماض Acyl Halides or Acid Halides (كلوريدات الأسيل (acylchloride)، وكلوريدات الاحماض أيضا). تنتج هذه المركبات من استبدال هالوجين بـ OH في الاحماض الكربوكسيلية، فصيغتها العامة هي:



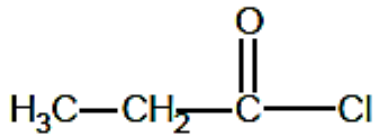
إن كلوريدات الاحماض هي أكثر المشتقات استخداما.

1 -التسمية Nomenclature تسمى كلوريدات **الاحماض** باضافة المقطع "ويل oyl" مكان المقطع "وئيك oic" في الحامض الأصلي بعد إضافة كلمة هالوجين، وحذف كلمة حامض:



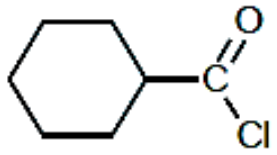
acyteyl chioride

كلوريد الأسيل (اسم شائع)



propanoyl chloride

كلوريد بروبانويل

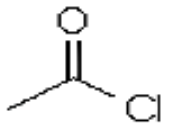


cyclohexane carbonyl chloride

كلوريد حلقي هكسان الكربونيل

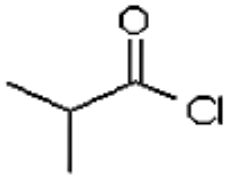
كلوريد الإيتانويل (اسم نظامي)

ويمكن الكتابة بهذه الطريقة:



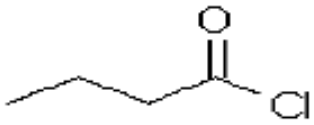
$CH_3C(=O)Cl$

ethanoyl chloride



$(CH_3)_2CHC(=O)Cl$

2-methylpropanoyl chloride

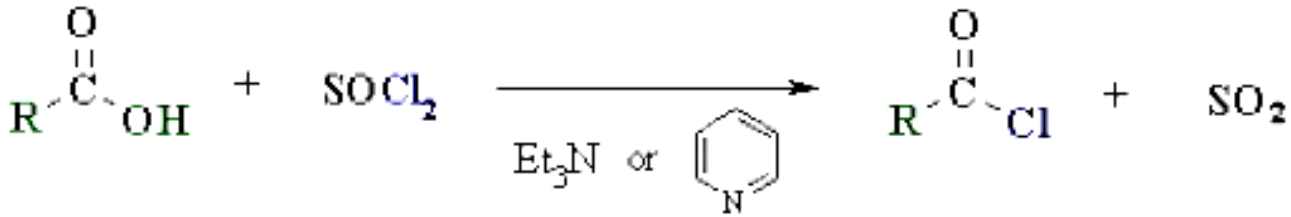


$CH_3CH_2CH_2C(=O)Cl$

butanoyl chlorid

2-التحضير Preparation

من الاحماض **الكربوكسيلية:** تحضر المشتقات الكلورية بدءا من الاحماض الكربوكسيلية:



تعد **طريقة التحضير** (مع $SOCl_2$) **مرغوبا اكثر** ؛ لأنها تقود إلى مركبات ثانوية طيارة (SO_2 و HCl) يمكن التخلص منها بسهولة.

3- الخواص الكيميائية Chemical Properties

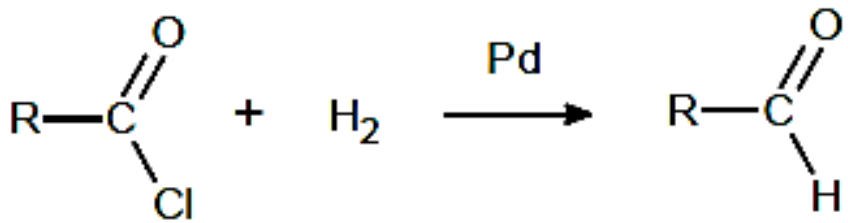
إن كلوريدات **الاحماض** هي أشد فعالية من جميع مشتقات **الاحماض** الكربوكسيلية، وذلك بسبب وجود شاردة الكلوريد, وهي مجموعة مغادرة جيدة,مرتبطة بمجموعة الأسيل، فيمكن استبدالها بسرعة أكبر مما لو كانت مرتبطة مع مجموعة الألكيل.

1- التحلل المائي لكلوريدات الحوامض لتشكل **الاحماض** ، وتتفاعل مع الكحولات ROH لتعطي إسترات، ومع النشادر NH_3، والأمينات الأولية والثانوية لتعطي أميدات:

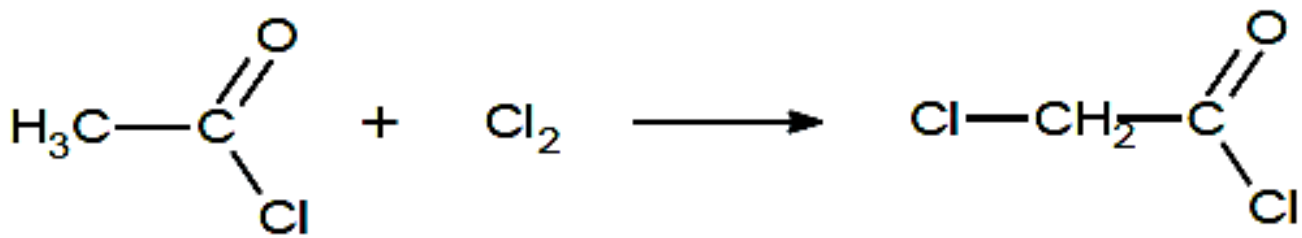
$$R—COCl + R'OH \longrightarrow R—COOR' + HCl$$

$$R—COCl + HNR'R'' \longrightarrow R—CONR'R'' + HCl$$

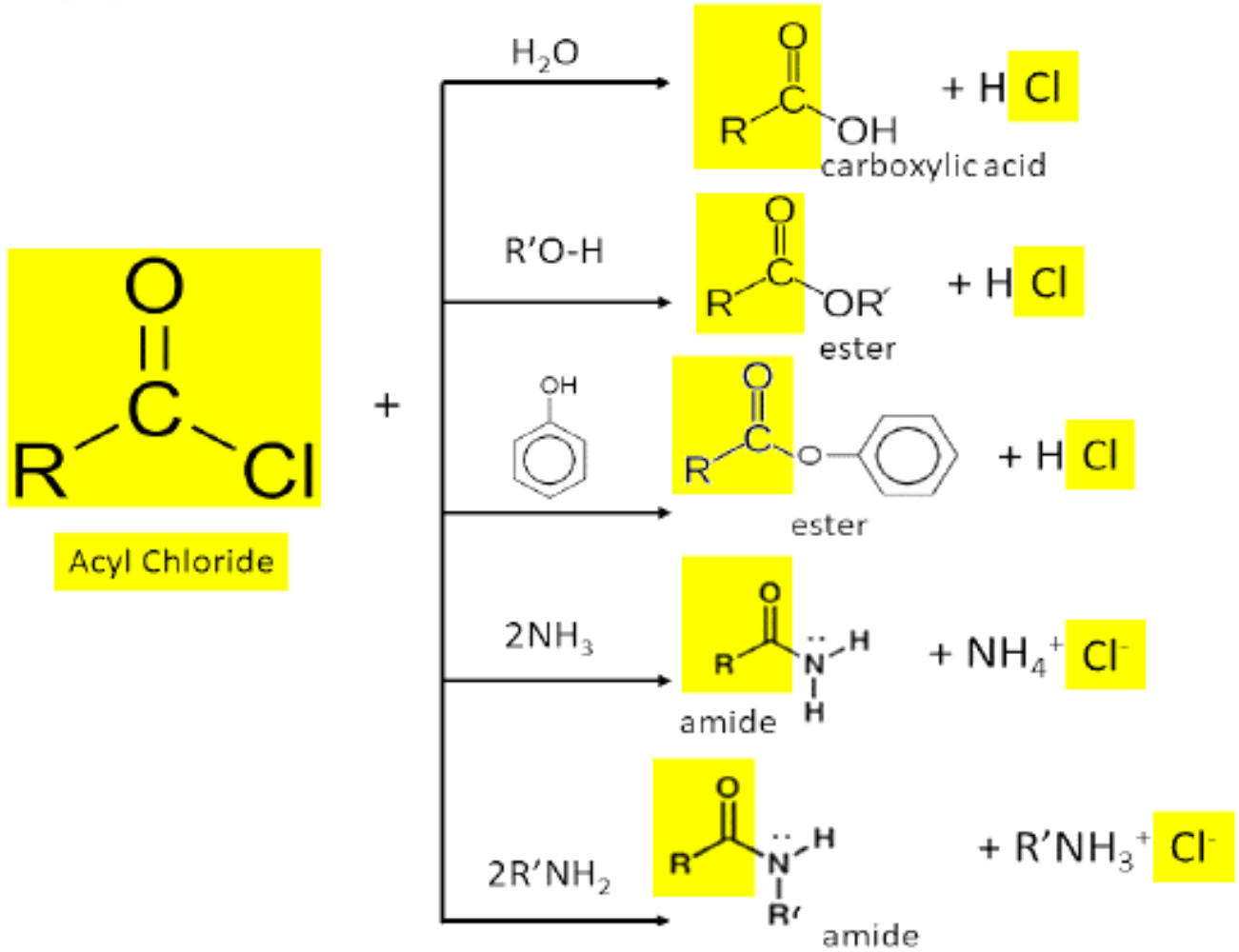
2-الإرجاع: يمكن إرجاع كلوريدات الحوامض إلى ألدهيدات بسهولة، ويدعى هذا التفاعل تفاعل روزنموند (Rosenmund):



3-هلجنة الموقع α في كلوريدات الحوامض:

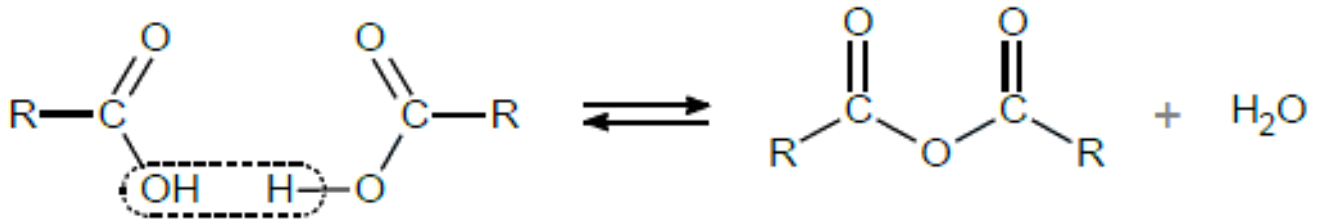


Reactions of Acyl Chlorides



انهيدريدات الاحماض الكربوكسيلية Carboxylic Acid Anhydrides

تشتق بلاماءات الاحماض الكربوكسيلية (الأنهيدريدات) من الاحماض الكربوكسيلية بنزع جزيء ماء من جزيئين حامض :



carboxylic acid

anhydride acid

حامض كربوكسيلي

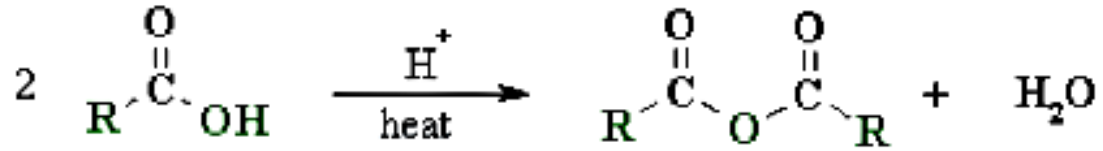
بلاماء حامض

إذا كانت المجموعتان الألكيليتان متشابهتان دعي البلاماء بسيطا أو متناظرا، أما إذا كانت المجموعتان مختلفتين، فيدعى البلاماء مختلطا أو غير متناظرا.

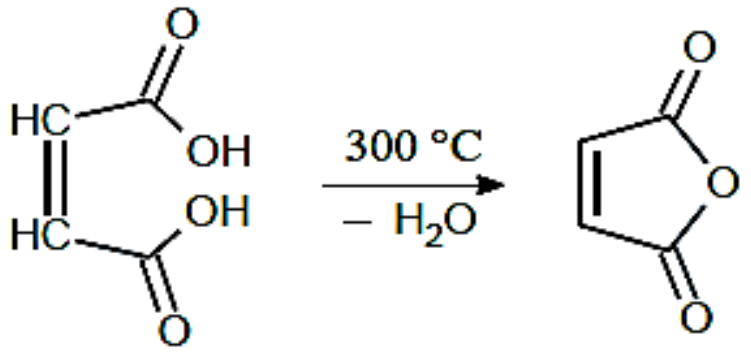
2- التحضير Preparation

تحضر هذه المركبات بالاصطناع.

1.التحلل المائي للاحماض الكربوكسيلية: تحضر بلاماءات الحموض المتناظرة من جزيئين حمض متشابهين، أما بلاماءات غير متناظرة من جزيئين حمض مختلفين، ويتم ذلك بوساطة مواد نازعة للماء، مثل P_2O_5:



كما يمكن تحضير بلاماء الحموض الحلقية بطريقة نزع مباشر للماء:



حمض الماليئيك بلاماء حمض الماليئيك

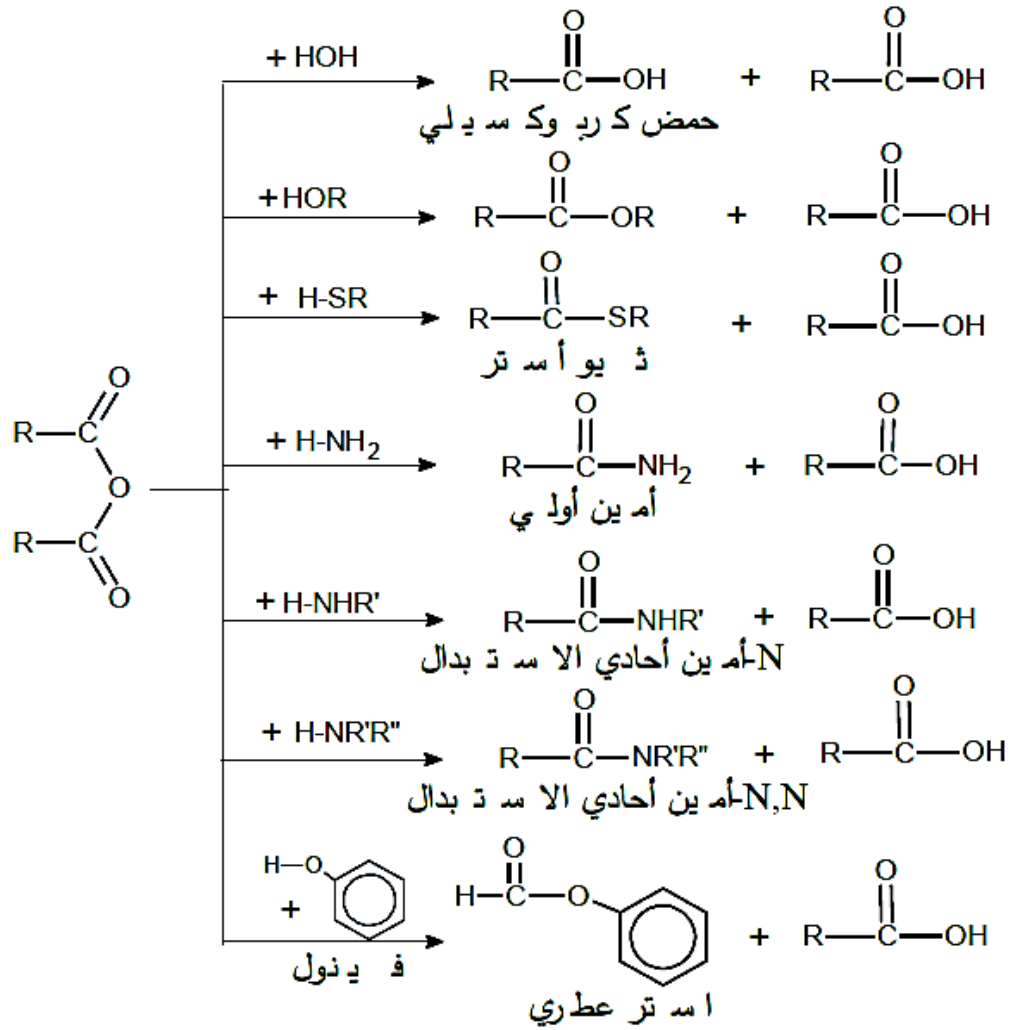
3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

بلاماءات الحموض عبارة عن سوائل في حدودها الدنيا، أو مواد صلبة، ذات درجات غليان أعلى من درجات غليان الحموض الموافقة.

4- الخواص الكيميائية Chemical Properties

تشبه خواص بلاماءات الحموض خواص مركبات كلوريدات الحموض، إلا أنها أقل فعالية بعض الشيء،

تتفاعل البلاماءات بسرعة مع الماء، والفينولات، والتيولات، والأمونيا، والأمينات، وتكون النواتج الثانوية في جميع هذه الحالات حموض كربوكسيلية.

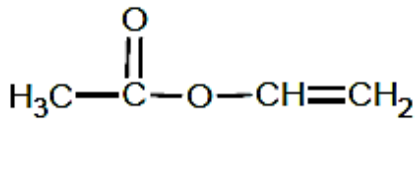


الإسترات : Esters

تشتق الاسترات من الحموض، وذلك باستبدال المجموعة OR' بالمجموعة OH في الحمض، وتملك الصيغة العامة الآتية $RCOOR'$.

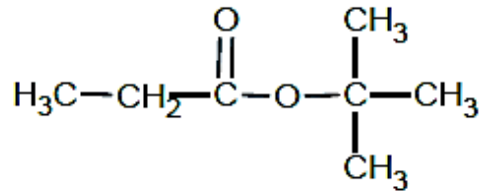
1 - التسمية Nomenclature

يشتق اسم الإسترات من اسم الكحول باستبدال (مع النهاية "يل" yl)، باسم الحمض (مع النهاية "آت" أو أوآت oate)، بعد حذف كلمة حمض:

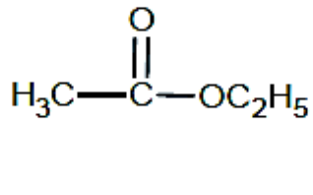


خلات الڤينيل

(ايتانوات ڤينيل)

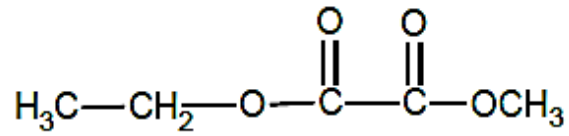


بروبانوات ثالثي بوتيل

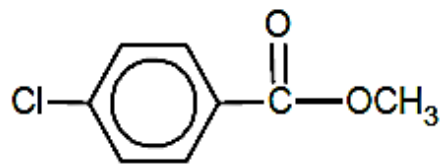


خلات الايتيل

(ايتانوات الايتيل)



اكزالات ثنائي الايتيل



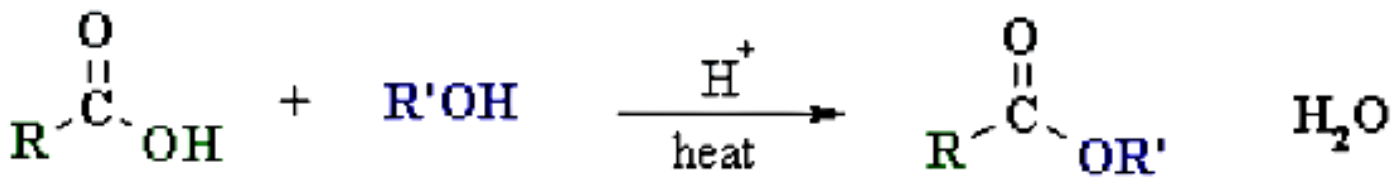
بارا-كلور بنزوات الميتيل

2- التحضير Preparation

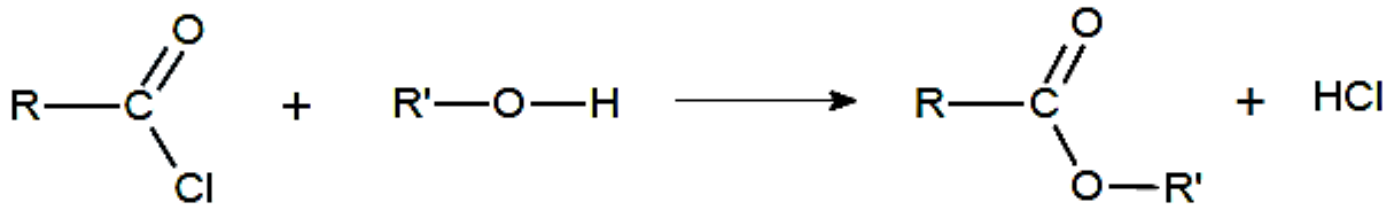
تحضر الإسترات بطرائق عديدة، من أهمها:

1. الأسترة المباشرة Esterification: تحضر الإسترات عادة من تفاعل الكحول مع الحموض الكربوكسيلية بوجود حمض معدني قوي محفز (H_2SO_4 أو H_3PO_4)، وتدعى هذه الطريقة أستر فيشر (Fisher esterfication:

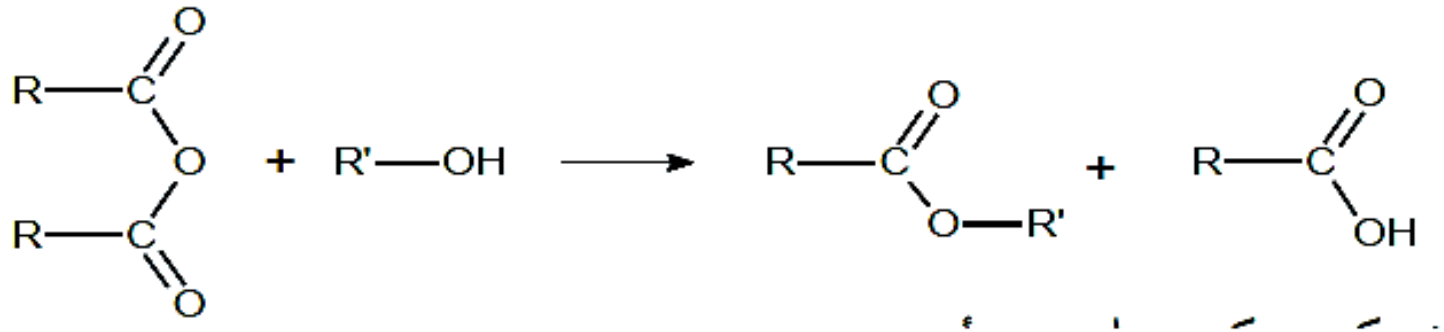
التفاعل العام:



2. من هاليدات الحموض: يمكن تحضير الإسترات بتفاعل كلوريدات الحموض مع الكحول دون الحاجة إلى محفز حمضي، وفي العادة يضاف البيريدين لمزيج التفاعل لربط HCl المتكون في أثناء التفاعل، ومنعه من الانطلاق في الجو المحيط:



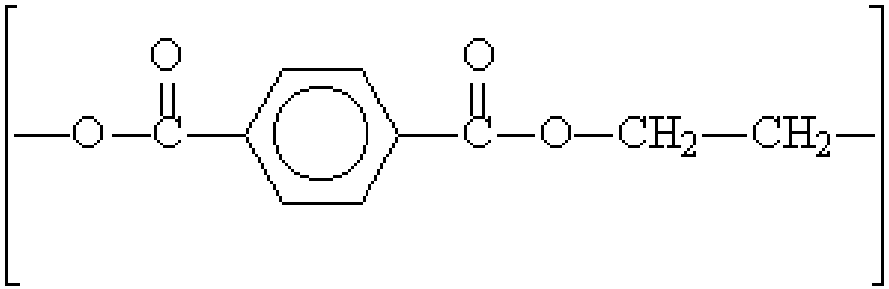
3. من بلاماءات الحموض: تعد بلاماءات الحموض أكثر فعالية من الحموض الكربوكسيلية، وتتفاعل بسرعة مع الكحولات الأولية والثانوية لتعطي مردودا عاليا من الإستر، ويتمثل بشكله العام كما يلي:



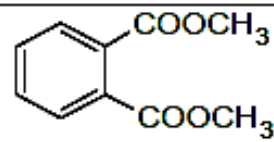
بلاماء حمض كحول استر حمض كربوكسيلي

3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

تعد الإسترات من أهم مشتقات الحموض الكربوكسيلية نظرا لشيوعها في العديد من النواتج، فما الروائح العطرة للعديد من النباتات إلا أنواعا من الإسترات المختلفة، وكذلك الشحوم المختلفة. وهي المسؤولة عن طعم ورائحة الكثير من أنواع الفواكه، لذلك تستخدم في صناعة المنكهات الغذائية. كما تستعمل الإسترات في الصناعة لتحضير البوليميرات، مثل الداكرون (Dacron)، والعطور، والمشروبات اللاكحولية. يوضح الجدول أهم الإسترات، وبعض خواصها الفيزيائية.



الخواص الفيزيائية لبعض الإسترات.

الإستر	الصيغة	bp, °C	ميزات
بوتيرات البنتيل	$C_3H_7COO(CH_2)_4CH_3$	185	نكهة المشمش
خلات البنتيل	$CH_3COO(CH_2)_4CH_3$	148	نكهة الموز
خلات الأوكتيل	$C_3H_7COO(CH_2)_7CH_3$	210	نكهة البرتقال
بوتيرات البوتيل	$C_3H_7COO(CH_2)_3CH_3$	166.4	نكهة الأناناس
سالسيلات الميتيل	ort-$HO\text{-}COO(CH_2)_4CH_3$	223.3	نكهة الشاي الكندي
فورمات الإيتيل	$HCOOCH_2CH_3$	54	نكهة الروم (قصب السكر)
بنزوات بنزيل	$C_6H_5COOCH_2CH_3$	317	لمعالجة الجرب والقمل
ميتا أكريلات الميتيل	$CH_3 = C(CH_3)COOCH_3$	80	لصناعة الزجاج
فتالات ثنائي الميتيل		282	طار للحشرات والذباب

وتستعمل الإسترات كمواد أولية في الصناعة، خاصة في صناعة البلاستيك، والخيوط الصنعية.
يستخدم العديد منها كمذيبات، وروائح زكية أو منكهات Flovor.

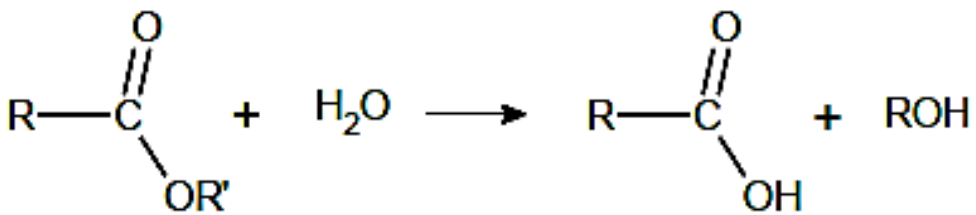
4-الخواص الكيميائية Chemical Properties

1- تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي

يتألف هذا التفاعل بمجمله من تفاعل ضم متبوع بتفاعل حذف، ويؤدي إلى استبدال مجموعة OHبمجموعة أخرى OR′ .

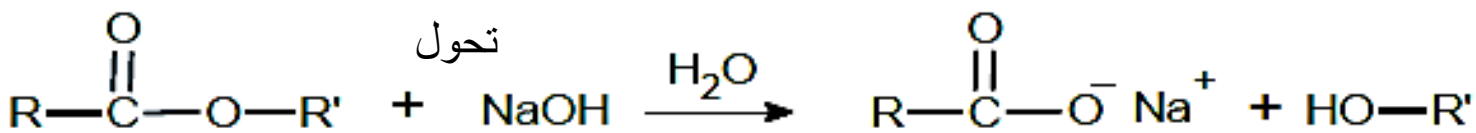
التفاعل في وسط حمضي:

وبشكل عام:



التحلل في وسط قلوي (التصبن saponification):

إن تحلل الإسترات في وسط أساسي (قلوي) تفاعل غير عكوس. لذلك فإن التفاعل يعطي مردودا جيدا من الكحول والحمض الكربوكسيلي، بشكل عام:

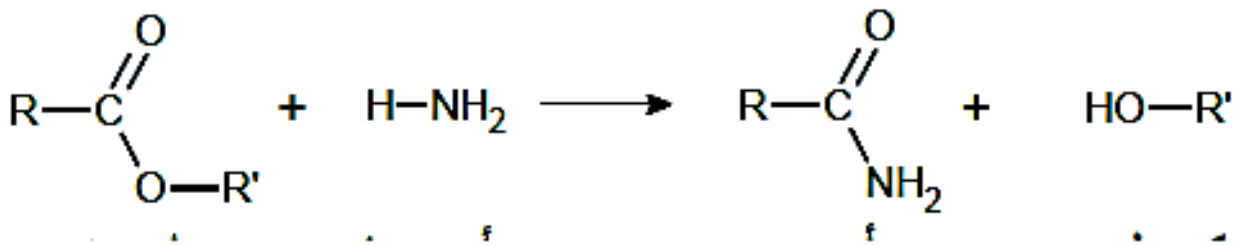


ونلاحظ أن الآلية تتم بمهاجمة شاردة الهيدروكسيد السالبة لمجموعة الكربوكسيل في الأستر، يلي ذلك انتزاع الألكوكسيد كمجموعة مغادرة.

إن كلمة تصبن مشتقة من كلمة صابون (soap) الذي يحضر عادة من تحلل الزيوت أو الدهون إلى أملاح الحموض الكربوكسيلية ذات السلاسل الطويلة، والمسماة بالحموض الدهنية (fatly acids).

-تفاعلات الإسترات مع الأمونيا:

تتفاعل الإسترات مع المحلول المائي للأمونيا لتعطي الأميد المناسب. ويكون التفاعل بطيئا بالقياس إلى تفاعل الأمونيا مع كلوريدات الحموض وبلاماءاتها:

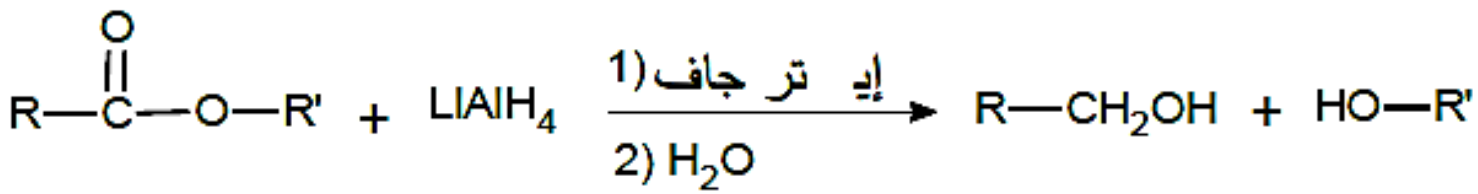


استر أمونيا أميد كحول

كما تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع الإسترات لتعطي أميدات مستبدلة، إذ تؤدي الأمونيا دور كاشف نيوكليوفيلي.

2- إرجاع الإسترات

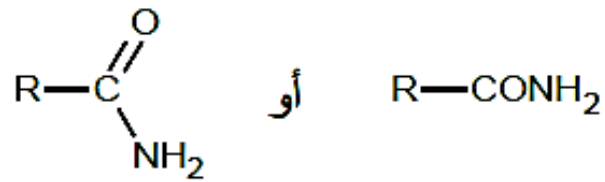
تتفاعل الإسترات مع هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAlH_4$ في وسط من الإيتر الجاف لإعطاء الكحول المناسب، ولا تتأثر الرابطة المضاعفة بهذا الكاشف



4- الأميدات Amids

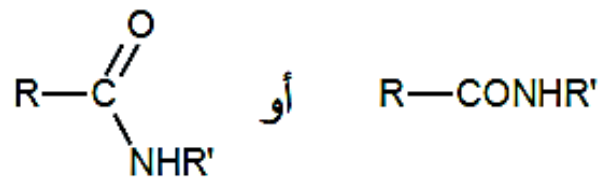
هي مشتقات للحموض الكربوكسيلية، فيها استبدلت المجموعة OH – بمجموعة NH_2 –، ويمكن أن يستبدل أحد أو كلا هيدروجين الأمينو بمجموعة ألكيل أو أريل لإعطاء أميدات مستبدلة.

- أميد غير مستبدل:



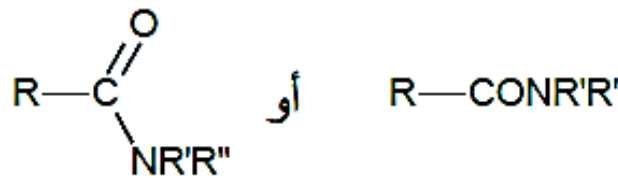
أو $R—CONH_2$

- أميد أحادي الاستبدال:



أو R—CONHR'

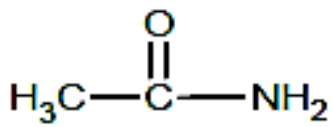
- أميد ثنائي الاستبدال



أو R—CONR'R"

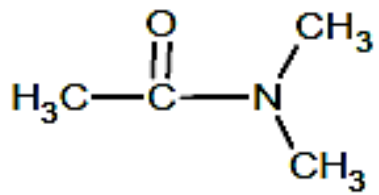
1-التسمية Nomenclature

تسمى الأميدات غير المستبدلة بحذف المقطع وئيك، وكلمة حمض من الاسم النظامي للحمض، وإضافة كلمة أميد، وتسمى المجموعة الألكيلية المرتبطة بذرة الآزوت كمتبادلات، ويشار إلى المتبادل في بداية التسمية بـ N - إذا كان الأميد أحادي الاستبدال، أو بـ N,N - إذا كان الأميد ثنائي المتبادل:



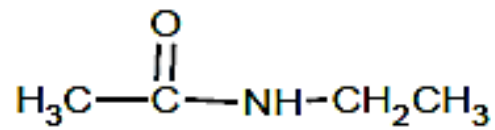
acetamide

اسيت اميد



N,N-dimethylacetamide

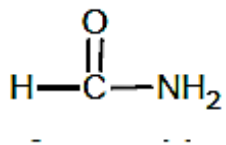
N,N-فينيل-N-بروبيل اسيت اميد



N-ethylacetamide

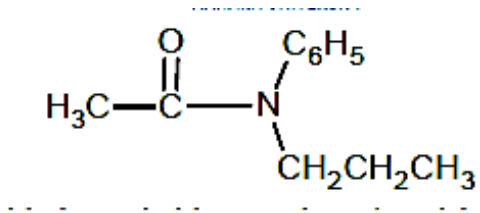
N-ايتيل اسيت امين

ايتان اميد



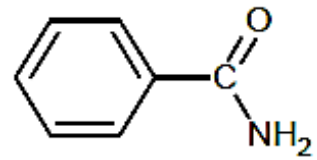
formamid

فورم امید



N-phenyl-N-propylacetamide

N-فینیل-N-بروبیل اسیت امید



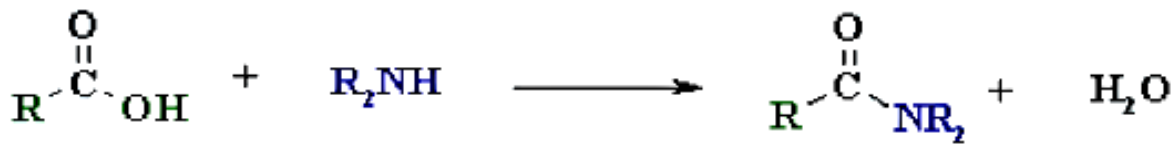
benzamide

بنز امید

2- التحضير Preparation:

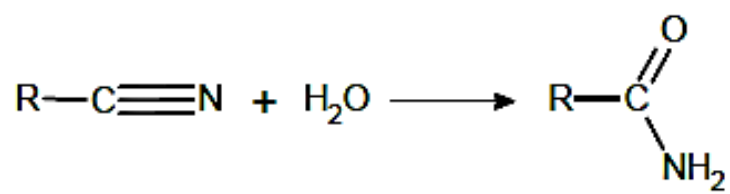
1. من مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

تحضر الأميدات من مشتقات الحموض الكربوكسيلية والأمونيا أو الأمين المناسب. ويمكن تلخيص أهم هذه التفاعلات على النحو الآتي:



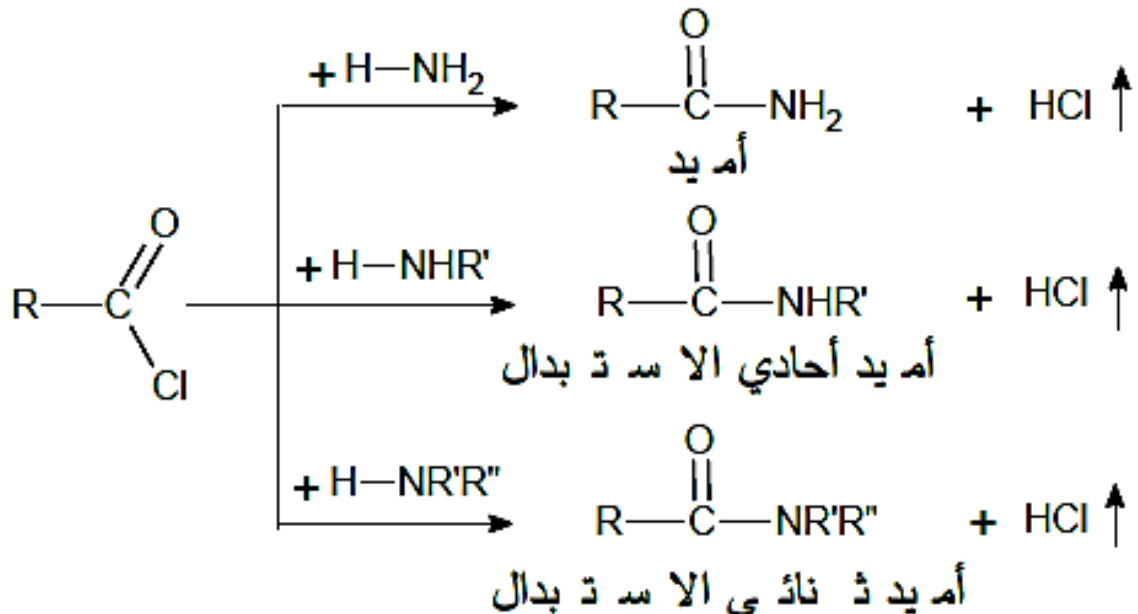
التحلل المائي للنتريلات :

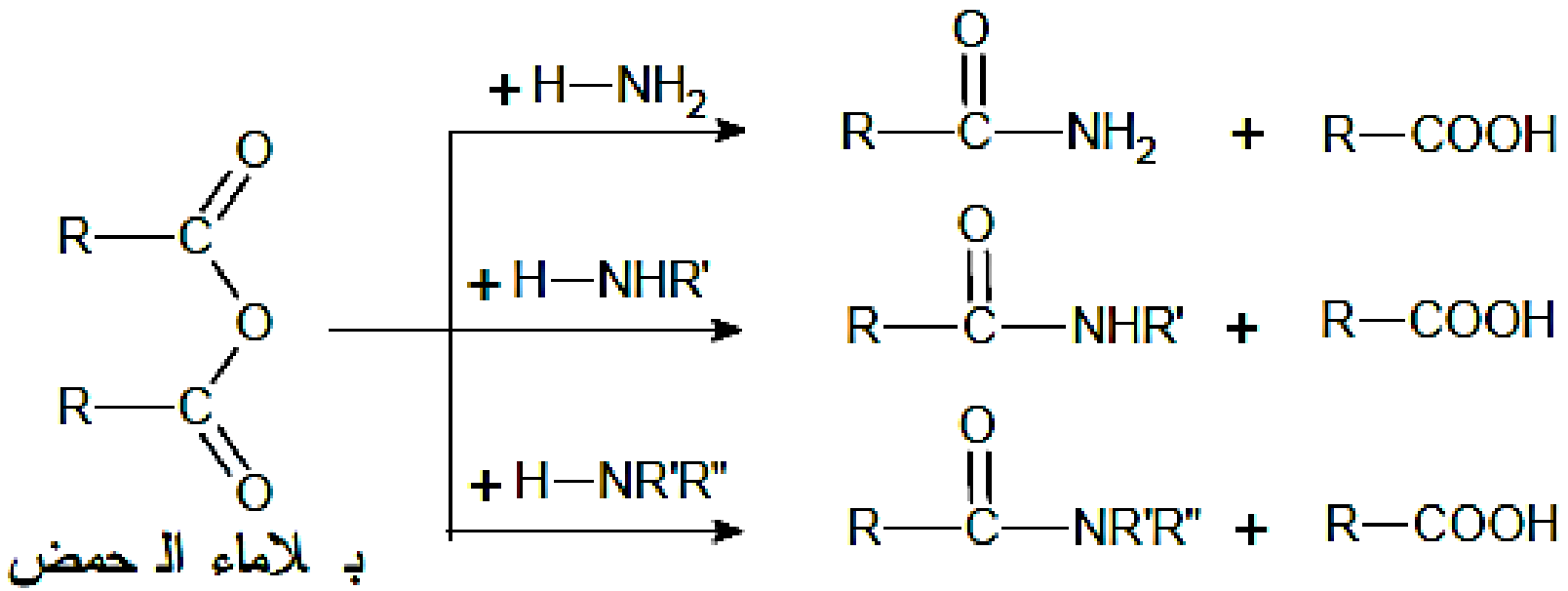
تتم هذه بوسط من حمض الكبريت :



2.من مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

تحضر الأميدات من مشتقات الحموض الكربوكسيلية والأمونيا أو الأمين المناسب. ويمكن تلخيص أهم هذه التفاعلات على النحو الآتي:




+ H—NH2
+ H—NHR'
+ H—NR'R"
R—C(=O)—NH2 + R—COOH
R—C(=O)—NHR' + R—COOH
R—C(=O)—NR'R" + R—COOH
ب- بالماء الى حمض

3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

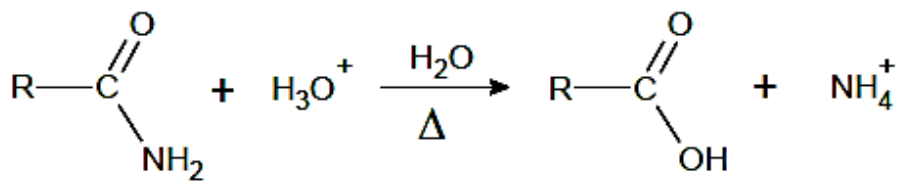
تملك الأميدات، باستثناء الأميدات ثنائية التبادل، درجات غليان وانصهار مرتفعة، ويعود ذلك إلى تجمعها الشديد بسبب وجود الروابط الهيدروجينية.

4 - الخواص الكيميائية Chemical Properties

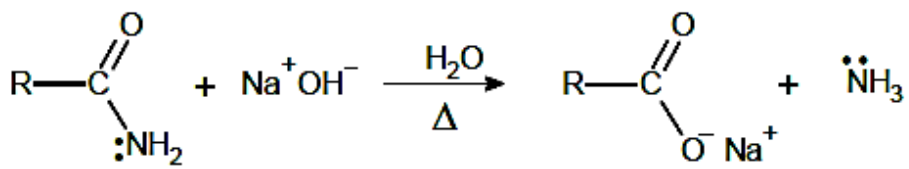
1- التحلل المائي:

التحلل المائي للاميدات عند تسخينها في الأوساط المائية حمضية كانت أم قاعدية، التحلل الحامضي تؤدي إلى الحصول على الحموض الكربوكسيلية، بينما تؤدي التحلل القاعدي إلى الحصول على أملاح الحمض الكربوكسيلي:

التحلل الحامضي (Acidic hydrolysis):



التحلل القاعدي (Basic hydrolysis):



4- الإرجاع

تعاني الأميدات بوجود الصوديوم والإيتانول تفاعل إرجاع معطية الأمينات الأولية الموافقة،

$$RCONH_2 \xrightarrow[H_3O^+]{LiAlH_4} RCH_2NH_2$$

أمـ يد — أمـ ين أولـ ي

$$CH_3(CH_2)_{10}CONHCH_3 \xrightarrow[H_3O^+]{LiAlH_4} CH_3(CH_2)_{10}CH_2NHCH_3$$