تفاعل هيل - فولهارد - زيلنسكي

$CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2 P} ClCH_2COOH \xrightarrow{Cl_2 , P} Cl_2CHCOOH$

$\xrightarrow{Cl_2 . P} Cl_3CCOOH$

Mech ميكانيكية

$P + X_2 \longrightarrow PX_3$

$RCH_2COOH + PX_3 \longrightarrow RCH_2COX$

$RCH_2COX + X_2 \longrightarrow R\underset{X}{CH}COX + HX$

$R\underset{X}{CH}COX + RCH_2COOH \rightleftharpoons R\underset{X}{CH}COOH + RCH_2COX$

الفا هالو اسد

الخواص الفيزيائية لمشتقات الحوامض الكاربوكيلية

- تكون قطبية لاحتواءها على مجموعة الكاربونيل

- درجة غليان الاسترات وهاليدات الحوامض والانهيدريدات مقاربة لدرجة غليان الالديهايد والكيتونات التي تحتوي على وزن جزيئي مقارب اما الامايدات تكون درجة غليانها عالية بسبب تكوينها اواصر هيدروجينية.

تذوب في المذيبات العضوية الاعتيادية وتذوب الاسترات التي تحتوي من ٢ - ٥ ذرات كاربون في الماء والامايدات التي تحتوي عن ٢ - ٦ ذرات كاربون تذوب في الماء ايضاً".

الاسترات رائحة مميزة ومقبولة وتحضر منها العطورات

الهاليدات الحامضية مهيجة ومخدشة لانها تتحلل الى HCl و حامض كاربوكيلي

التعويض النيوكليوفيلي للاحماض الكاربوكسيلية المشتقة.

تتعرض الاحماض الكاربوكسيلية ومشتقاتها الى تفاعلات نيوكليوفيلي والتي تستبدل مجاميع OH , Cl , COOR , NH_2 , OR ويحدث التعويض بسهولة اكثر من التعويض على ذرة كاربون مشبعة وذلك لوجود مجموعة كاربونيل التي تزيد من حامضية الهيدروجين في الموقع الفا.

$$RC(=O)-W + Z \rightarrow RC(O^-)(Z)(W) \rightarrow RC(=O)-Z + :W$$

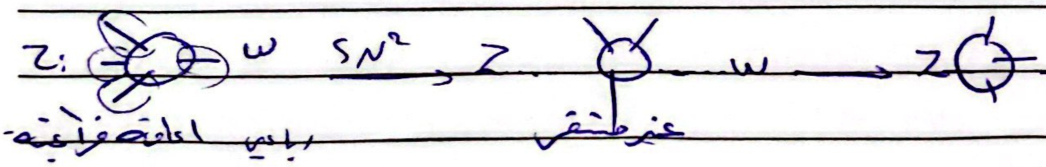
W = OH, Cl, COOR, NH_2, OR

أي ان هاليدات الاحماض اكثر فعالية من هاليدات الالكيل تجاه الهجوم النيوكليوفيلي والاميدات اكثر فعالية من الامينات والاسترات اكثر فعالية من الايثرات

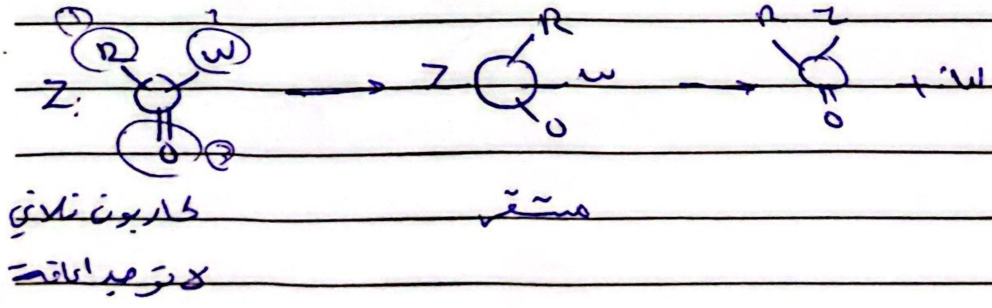
$$RCOCl > RCl > RCONH_2 > RNH_2 > RCOOR > ROR$$

تكون الاعاقة الفراغية في المرحلة الانتقالية للتعويض النيوكليوفيلي للمركبات التي تحتوي على مجموعة كاربونيل اقل من التعويض النيوكليوفيلي SN^2 لكاربون الالكيل

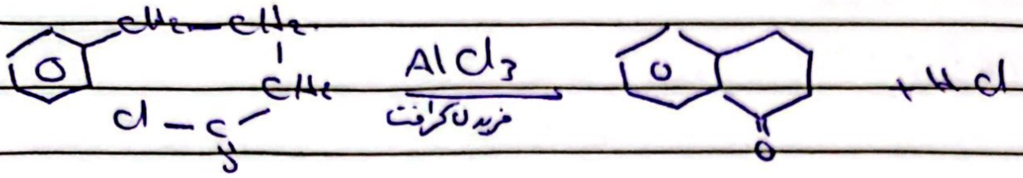
تعويض SN: للالكيل يمثل

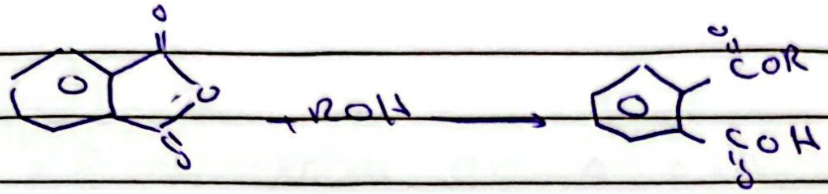


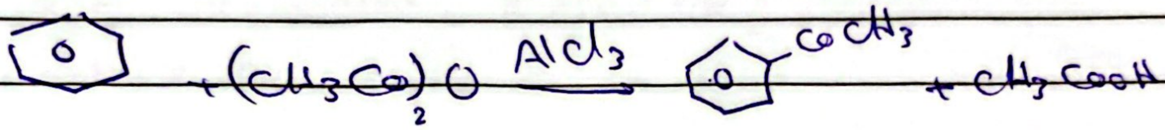
تعويض SN: للكاربونيل



Scanned with CamScanner

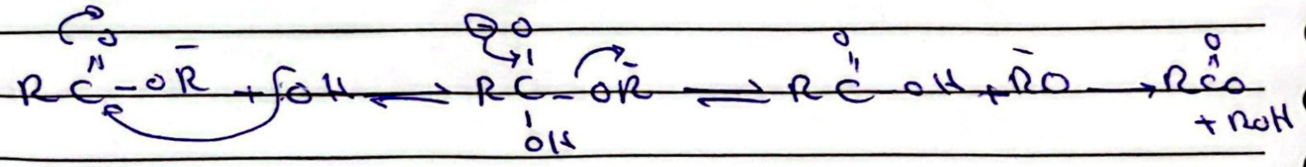






ميكانيكية الاستر

$$RCOOR + H_2O \xrightarrow{H^+} RCOOH + ROH$$



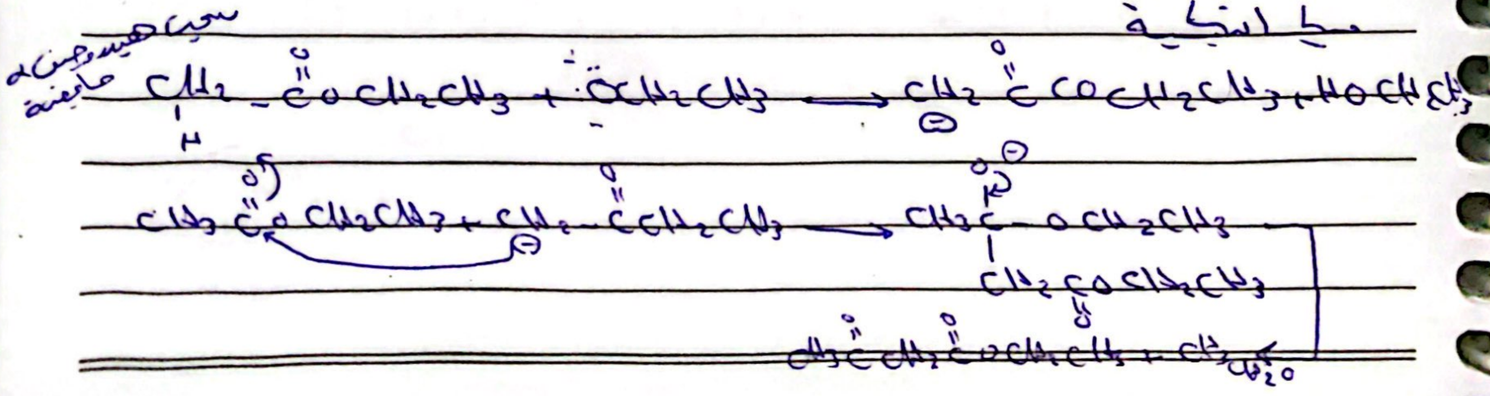
تكاثف كليزن Claisen condensation

يحدث تفاعل من معاملة الاسترات التي تحتوي على ذرة هيدروجين الفا بالنسبة لمجموعة الكاربونيل في الاستر مع قاعدة قوية مثل ايثوكسيد الصوديوم ويكون الناتج بيتا - كيتو استر.

$$2CH_2COOCH_2CH_3 \xrightarrow[CH_3CH_2OH]{NaOCH_2CH_3} CH_3COCH_2COOCH_2CH_3 + CH_3CH_2OH$$

اسيتات اثيل — اثيل كيتو بيوتانوات

ميكانيكية



الموضوع :　　　　　　　　　　التاريخ　/　/ ٢٠٢

تكاثف اعادة ترتيب هوفمان «حذف هوفمان»

تتفاعل الاميدات غير معوضة مع البروم بوجود قاعدة هيدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم لتعطي امين اولي وتقل بذرة كاربون عن الاميد المتفاعل او يتم اختزالها بهيدريد الليثيوم الى الامينات.

ميكانيكية

$$RCONH_2 + NaOH + Br_2 \xrightarrow{\Delta} RNH_2 + Na_2CO_3 + NaBr$$

$$\text{or} \quad RCONR_2 \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2NR_2$$

R = H, R, Ar

$$RCONH_2 \xrightleftharpoons{^{-}OH} RCONH^{-} + H_2O \xrightleftharpoons[-Br^{-}]{Br_2} RCONHBr \xrightleftharpoons[-H_2O]{^{-}OH}$$

$$RC(=O)\overset{-}{N}-Br \longleftrightarrow RC(O^{-})=N-Br \rightleftharpoons O=C=NR \xrightleftharpoons{H_2O}$$

ايزوسيانات

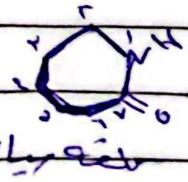
$$OH-C(=O)NHR \xrightleftharpoons{-CO_2} RNH_2 + CO_2$$

وبصورة عامة يتفاعل البروم مع هيدروكسيد الصوديوم ليعطي هيبوبروميد الصوديوم $Na^{+1}OBr^{-}$ NaOBr في وسط التفاعل الذي يعمل على تحويل الاميد الاولي الى الايزوسيانات N=C=O عبر تكوين النتريت ثم يتحلل الايزوسيانات مائياً الى امين اولي وثنائي اوكسيد الكاربون.

الاميدات الحلقية

تدعى الاميدات الحلقية باسم لاكتام ومن اشهرها كابرولاكتام الذي يتحلل بالحامض مكوناً امينو هكسانويك اسد «نايلون 6»

الذي يتفاعل بحذف الماء



حلقة سباعية

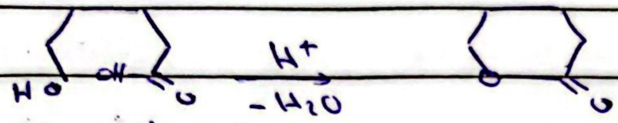
$$\xrightarrow{H^+, H_2O} n\,H_2N-(CH_2)_5COOH \xrightarrow{\Delta} [NH(CH_2)_5C(=O)]_n$$

Scanned with CamScanner

الموضوع :   التاريخ   /   / ٢٠٢

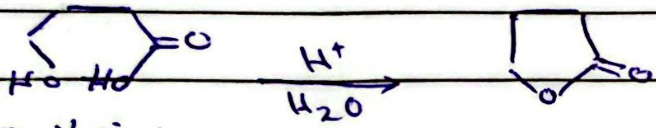
الاسترات الحلقية :

تتكون الاسترات الحلقية عند تعرض الاحماض الكاربوكسيلية التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيل في مواقع γ او δ الى تسخين في وسط حامضي وتتكون حلقة خماسية او سداسية وتسمى الاستر الحلقي «اللاكتون»



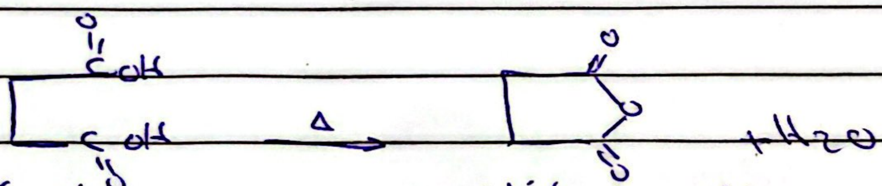
لاكتون δ

حامض 5-هيدروكسي بنتانويك

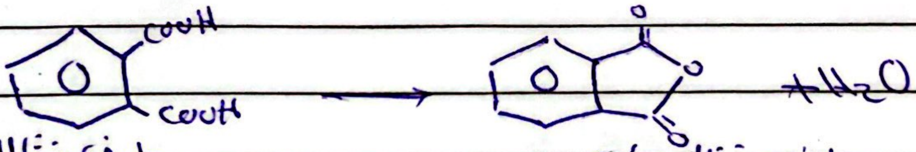


لاكتون γ

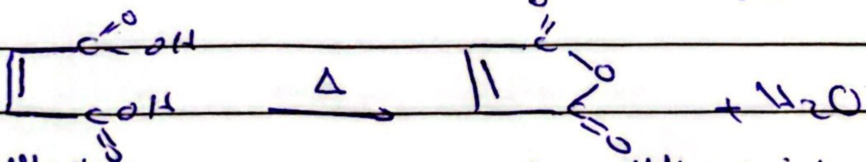
حامض γ-هيدروكسي بيوتانويك



حامض سكسنيك — انهدريد السكسنيك



حامض فثالك — انهدريد فثالك



حامض مالك — انهدريد المالك

الامينات

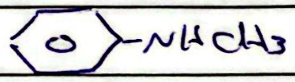
هي مركبات عضوية تحتوي على النتروجين ثلاثية التكافؤ مرتبطة بذرة كاربون او اكثر من ذرة حيث تكون RNH_2 ، R_2NH ، R_3N
R اما اليفاتية او اروماتية

تصنيف وتسمية الامينات Calssification and nomenclature of amines.

1. اولية primary
2. ثانوية Secondary
3. ثالثية tertiary

ذلك تبعاً لعدد مجاميع (الكيلية او اريلية) المتصله بذرة نتروجين

CH_3NH_2
الكيل امين اولي



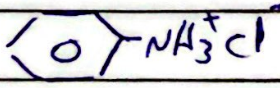
(الكيل اريل) امين ثانوي

$(CH_3CH_2)_3N$
الكيل امين (ثالثي)

* المركبات الايونية يمكن تصنيفها الى مجموعتين

1. اذا كانت واحده او اكثر من المجاميع المتصله بالنتروجين هي ذرة هيدروجين فيسمى مركب ملح الامين مثل

$(CH_3)_2NH_2^+Cl^-$
كلوريد ثنائي مثيل امونيوم
ملح امين ثانوي



ملح كلوريد الانيلينيوم
ملح امين اولي

ب- اما اذا كانت جميع المجاميع الاربع متصله بذرة نتروجين هي الكيلية او اريلية لاتوجد هيدروجين فتصل لذرة النتروجين فالمركب يدعى بملح الامونيوم الرباعي

$CH_3CO_2CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl$ $(CH_3)_4N^+Cl$

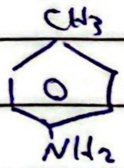
كلوريد استيل كولين.   كلوريد رباعي مثيل الامونيوم

تسمى الامينات الاليفاتية البسيطة بتسمية المجموعة او المجموعات المتصلة للنتروجين يعقبها كلمة امين.

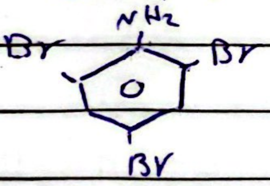
$CH_3-\overset{CH_3}{N}-\overset{1}{C}H\overset{2}{C}H_2\overset{3}{C}H_3$ ($\overset{4}{C}H_3$ on C-1) $CH_3CH_2\overset{H}{N}CH_3$ $CH_3-\underset{NH_2}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$

ثنائي مثيل ثانوي بيوتيل امين   مثيل اثيل امين   ثالثي بيوتيل امين

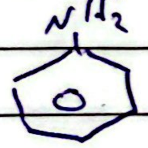
تسمى الامينات الاروماتية التي يتصل بها النتروجين فيها مباشرة بحلقة اروماتية تسمى انيلين.



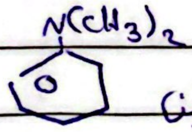
بارا-تولوديين



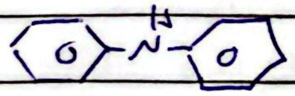
٢،٤،٦-ثلاثي برومو انيلين



انيلين



N,N-ثنائي مثيل انيلين



ثنائي فنيل امين

اما اذا احتلت او وجدت مجموعة وظيفية لها اسبقية تفضيلية على مجموعة امين في نفس المركب فانه يستخدم مصطلح امينو كدلالة

$\overset{3}{C}H_3\overset{2}{C}H(NHCH_3)\overset{1}{C}O_2H$

حامض ٢-امينو مثيل بروبانويك

تسمية الامينات في نظام IUPAC

في اسم الالكان لاطول سلسلة تنتهي ب amine (امين) تفتح مجموعة الامين برقم الموقع. توجد هذه المجموعات المرتبطة بالنتروجين باستخدام N كرقم موضع. يتم تسمية الامينات الاكثر تعقيداً ب NH_2 على انها بديل اميني.

~~الامينات في نظام IUPAC يتم استبدال (e) حرف الالكان~~ هذه اسماء شائعة

$CH_3CH_2\overset{NH_2}{CH}CH_3$ — 2-بيوتا امين

CH_3NHCH_3 — ثنائي مثل امين

CH_3NH_2 — مثل امين

$CH_3CH_2CH_2NH_2$ — بروبايل امين

$CH_3CH_2NHCH_3$ — مثل ايثل امين

حسب IUPAC

$CH_3CH_2\overset{NH_2}{CH}CH_3$

2-بيوتا امين

$CH_3CH_2\overset{CH_3}{CH}-\underset{N(CH_3)_2}{CH}-\overset{CH_3}{CH}-CH_3$

2,4-N-N-tetra mathyl-3 hexaamine

2،4،N،N-رباعي مثل 3-هكسا امين

الخواص الفيزيائية للامينات physical properties of Amines

تعد الامينات قطبية عدا الثلاثية يمكنها ان تكون اواصر هيدروجينية بينية وبهذا فانها تشبه الامونيا ، والاواصر الهيدروجينية N—H هي اضعف من الاواصر الهيدروجينية مع الاوكسجين O—H (الكحول) وذلك بسبب كون ذرة النتروجين اقل سالبية من الاوكسجين فان NH اقل قطبية