



جَامِعَة  
الْمَنَارَة  
MANARA UNIVERSITY

13

مشتقات الحموض الكربوكسيلية

## Carboxylic Acid Derivatives

1- مقدمة Introduction

2- تحضير مشتقات الحموض الكربوكسيلية Preparation of Carboxylic Acid Derivatives

3- المجموعة الوظيفية، والفعالية Functional Group and Reactivity

1- كلوريدات الحموض الكربوكسيلية Carboxylic Acid Chlorides

1- التسمية Nomenclature

2- التحضير Preparation

3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

4- الخواص الكيميائية Chemical Properties

2- بلاماءات الحموض 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

5- النتريلات Nitrilies

التسمية Nomenclature

2- التحضير Preparation

3- الخواص الكيميائية Chemical Properties

جَامِعَة  
الْمَنَارَة  
MANARA UNIVERSITY

## مشتقات الحموض الكربوكسيلية

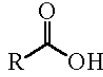
### Carboxylic Acid Derivatives

#### 1- مقدمة Introduction

تشارك هذه لمشتقات بوجود مجموعة الأسيل  $R-CO$  (acyl group)، 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



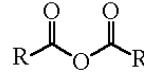
Carboxylic Acid

حمض كربوكسيلي



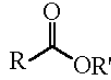
Acid Halide  
(X=F, Cl, Br, I)

هاليد حمض



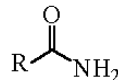
Acid Anhydride

بلاماء حمض



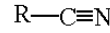
Ester

استر



Amide

أميد



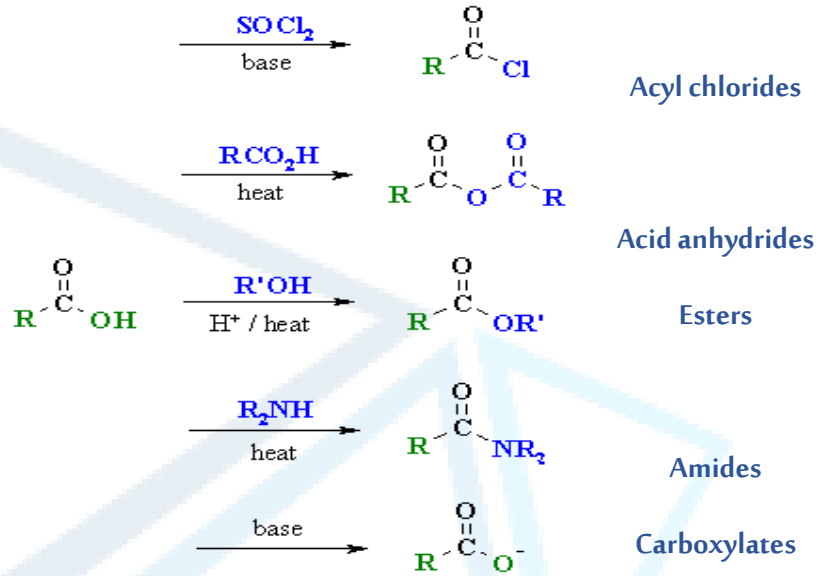
Nitrile

نتريل



جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY

## 2- تحضير مشتقات الحموض الكربوكسيلية Preparation of Carboxylic Acid Derivatives



## 3- المجموعة الوظيفية، والفعالية Functional Group and Reactivity

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

جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY



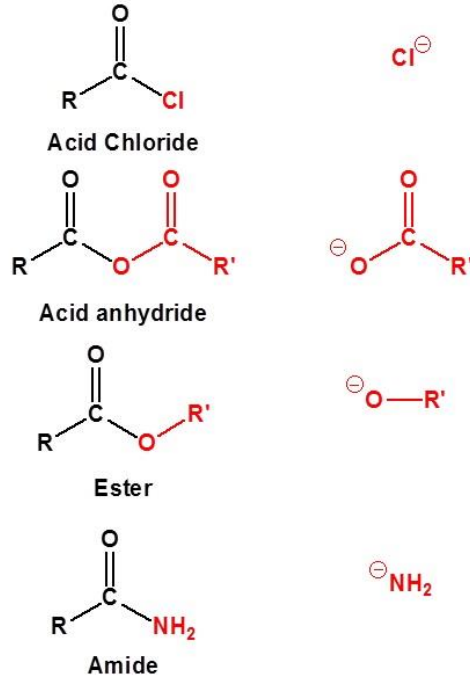
جامعة  
المنارة

MANARA UNIVERSITY

Functional Group

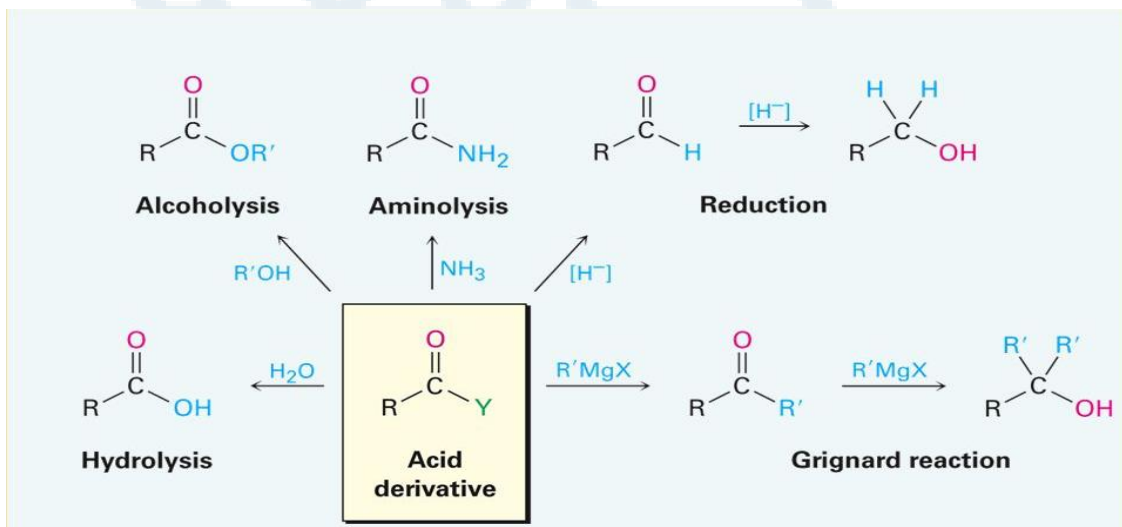
Leaving Group

Reactivity



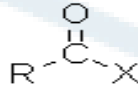
تتأثر فعالية مشتقات الحموض الكربوكسيلية بأساسية المجموعات المغادرة، فعندما تتفاعل كلوريدات الأسيل تكون المجموعة المغادرة هي شاردة الكلور، وعندما تتفاعل بلاماءات الحموض تكون المجموعة المغادرة حمض الكربوكسيليك، أو شاردة الكربوكسيليك، وفي حالة الإسترات تكون المجموعة المغادرة هي جزيء كحول، أما عندما تتفاعل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

أهم تفاعلات مشتقات الحموض الكربوكسيلية



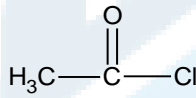
## 1- كلوريدات الحموض الكربوكسيلية Carboxylic Acid Chlorides

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



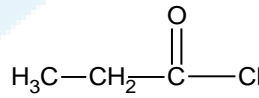
إن كلوريدات الحموض هي أكثر المشتقات استخداما.

1- التسمية Nomenclature تسمى كلوريدات الحموض بإضافة المقطع "ويل oyl" مكان الوصلة "وئيك oic" في الحمض الأصلي بعد إضافة كلمة هالوجين، وحذف كلمة حمض:



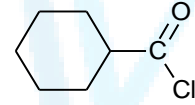
acetyl chloride

كلوريد الأسيل (اسم شائع)



propanoyl chloride

كلوريد بروبانويل

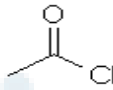


cyclohexane carbonyl chloride

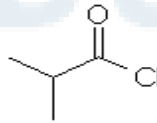
كلوريد حلقي هكسان الكربونيل

كلوريد الإيتانويل (اسم نظامي)

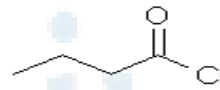
ويمكن الكتابة بهذه الطريقة:



ethanoyl chloride



2-methylpropanoyl chloride



butanoyl chlorid

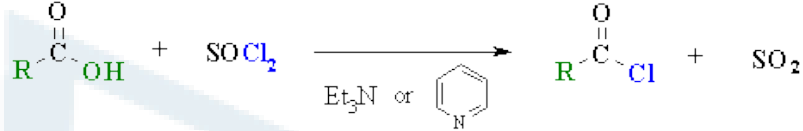
ethanoyl chloride

2-methylpropanoyl chloride

butanoyl chlorid

## 2-التحضير Preparation

من الحموض الكربوكسيلية: تحضر المشتقات الكلورية بدءاً من الحموض الكربوكسيلية:

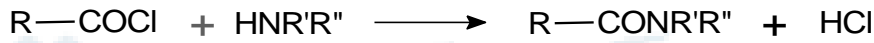


تعد الطريقة الثانية (مع  $\text{SOCl}_2$ ) أجود من الأولى؛ لأنها تقود إلى مركبات ثانوية طيارة ( $\text{SO}_2$  و  $\text{HCl}$ ) يمكن التخلص منها بسهولة.

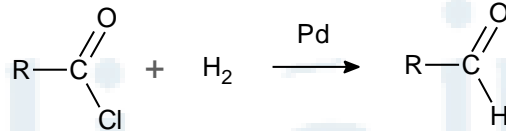
## 3- الخواص الكيميائية Chemical Properties

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

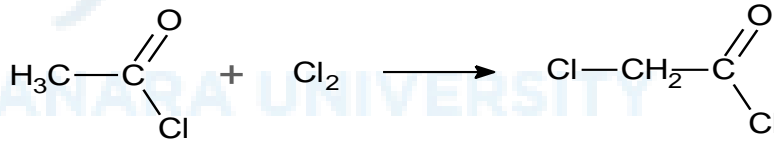
1- حلمهة مركبات كلور الحموض بالماء لتشكل الحموض، وتتفاعل مع الكحولات  $\text{ROH}$  لتعطي إسترات، ومع النشادر  $\text{NH}_3$ ، والأمينات الأولية والثانوية لتعطي أميدات:



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



3- هلجنة الموقع  $\alpha$  في كلوريدات الحموض:

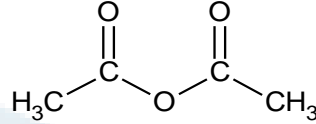






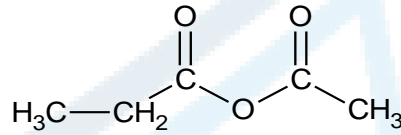
## 1- التسمية Nomenclature

تسمى بلاماء الحموض المتناظرة باسم الحمض المولد بعد اسباقه بكلمة بلاماء:



بلاماء حمض الايتانويك

أما المختلطة فتسمى باسم الحمضين مسبقة بكلمة بلاماء:



بلاماء حمض الايتانويك والبروبانويك

## 2- التحضير Preparation

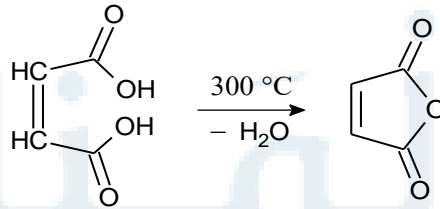
تحضر هذه المركبات بالاصطناع.

1. بلمهة الحموض الكربوكسيلية: تحضر بلاماءات الحموض المتناظرة من جزيئين حمض متشابهين،

أما بلاماءات غير متناظرة من جزيئين حمض مختلفين، ويتم ذلك بوساطة مواد نازعة للماء، مثل  $\text{P}_2\text{O}_5$ :



كما يمكن تحضير بلاماء الحموض الحلقية بطريقة نزع مباشر للماء:



حمض المالمينيك

بلاماء حمض المالمينيك

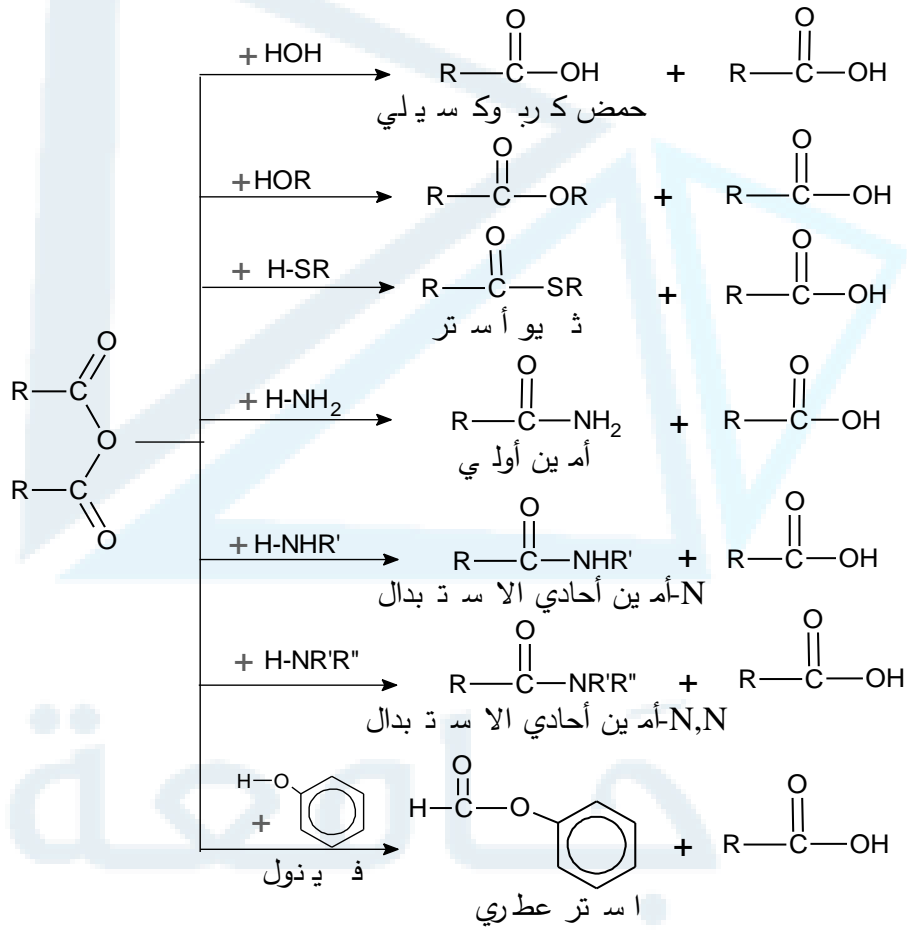
## 3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

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.



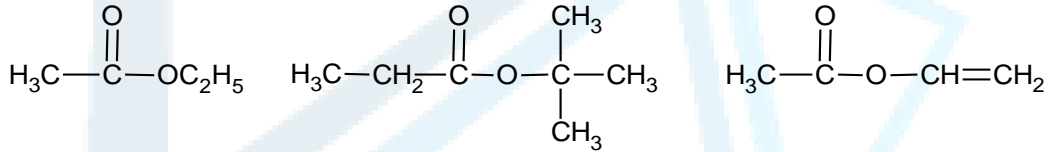


## الإسترات : Esters

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

### 1 - التسمية Nomenclature

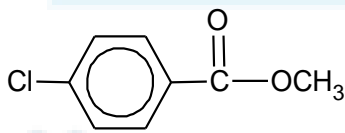
يشتق اسم الإسترات من اسم الكحول باستبدال (مع النهاية "يل"  $y$ ), باسم الحمض (مع النهاية "آت" أو أوآت  $oate$ ), بعد حذف كلمة حمض:



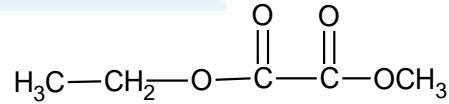
خلات الايتيل  
(ايتانوات الايتيل)

بروبانوات ثنائي بوتيل

خلات الڤينيل  
(ايتانوات ڤينيل)



بارا-كلور بنزوات الميتيل



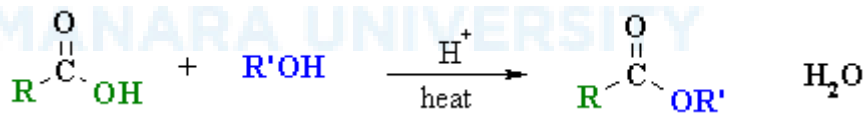
اكزالات ثنائي الايتيل

### 2- التحضير Preparation

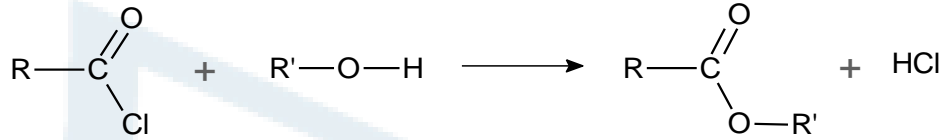
تحضر الإسترات بطرائق عديدة، من أهمها:

1. الأسترة المباشرة **Esterification**: تحضر الإسترات عادة من تفاعل الكحول مع الحموض الكربوكسيلية بوجود حمض معدني قوي محفز ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  أو  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), وتدعى هذه الطريقة أسترفيشر (Fisher esterification):

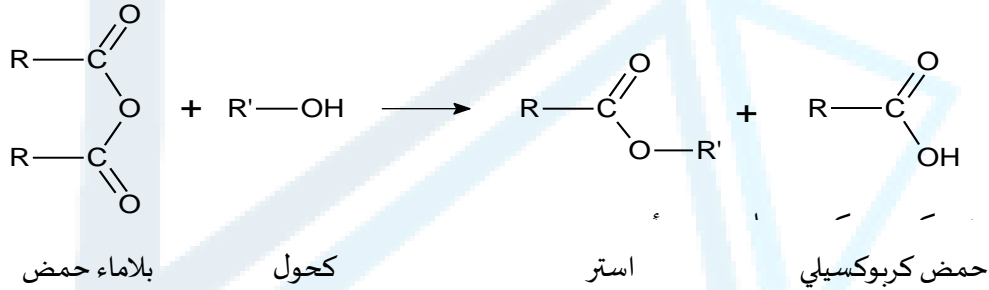
التفاعل العام:



2. من هاليدات الحموض: يمكن تحضير الإسترات بتفاعل كلوريدات الحموض مع الكحول دون الحاجة إلى محفز حمضي، وفي العادة يضاف البيريدن 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:



وتعد بلاماء حمض الخل من أهم أفراد هذه المركبات، وتدخل في الصناعة لتحضير بعض الإسترات، مثل خلات البوتيل المستعملة كمحل لمادة اللكر، وخلات حمض الساليسيليك (الأسبرين)

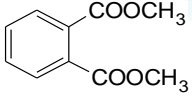
### 3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

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 البولييميرات، مثل الداكرون (Dacron)، والعطور، والمشروبات اللاكحولية. يوضح الجدول أهم الإسترات، وبعض خواصها الفيزيائية.



جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY

الخواص الفيزيائية لبعض الإسترات.

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

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

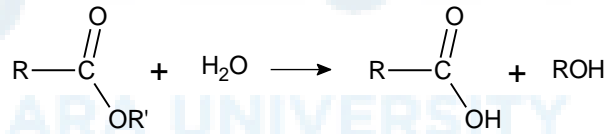
#### 4- الخواص الكيميائية Chemical Properties

##### 1- تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي

يتألف هذا التفاعل بمجمله من تفاعل ضم متبوع بتفاعل حذف، ويؤدي إلى استبدال مجموعة OH بمجموعة أخرى OR'.

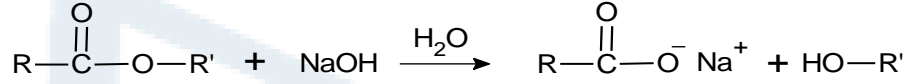
-الحمية في وسط حمضي:

وبشكل عام:



### -الحممة في وسط قلوي (التصبن saponification):

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

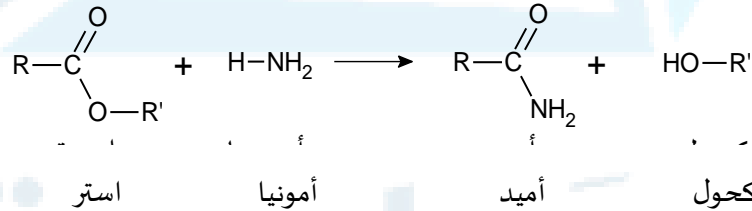


ونلاحظ أن الآلية تتم بمهاجمة شاردة الهيدروكسيد السالبة لمجموعة الكربوكسيل في الأستر، يلي ذلك انتزاع الألكوكسيد كمجموعة مغادرة.

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

### -تفاعلات الإسترات مع الأمونيا:

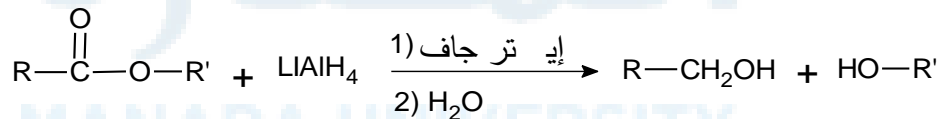
تتفاعل الإسترات مع المحلول المائي للأمونيا لتعطي الأميد المناسب. ويكون التفاعل بطيئا بالقياس إلى تفاعل الأمونيا مع كلوريدات الحموض وبالماءات:



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

### 2- لرجاع الإسترات

تتفاعل الإسترات مع هيدريد الليثيوم والألمنيوم  $\text{LiAlH}_4$  في وسط من الإيتر الجاف لإعطاء الكحول المناسب، ولا تتأثر الرابطة المضاعفة بهذا الكاشف





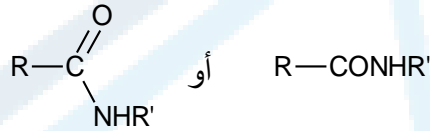
#### 4- الأميدات Amids

هي مشتقات للحموض الكربوكسيلية، فيها استبدلت المجموعة OH - بمجموعة NH<sub>2</sub> -، ويمكن أن يستبدل أحد أو كلا هيدروجين الأمينو بمجموعة ألكيل أو أريل لإعطاء أميدات مستبدلة.

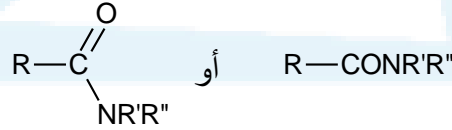
- أميد غير مستبدل:



- أميد أحادي الاستبدال:

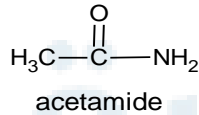


- أميد ثنائي الاستبدال



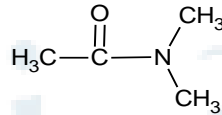
#### 1-التسمية Nomenclature

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



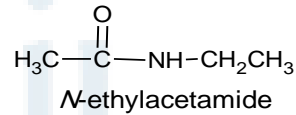
اسيت اميد

ايتان اميد



N,N-dimethylacetamide

N,N-فينيل-N-بروبيل اسيت اميد

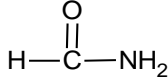


N-ethylacetamide

N-ايتيل اسيت امين

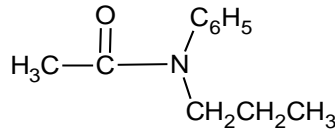


جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY



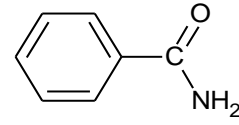
formamid

فورم اميد



N-phenyl-N-propylacetamide

N-فينيل-N-بروبيل اسيت اميد



benzamide

بنز اميد

## 2- التحضير Preparation:

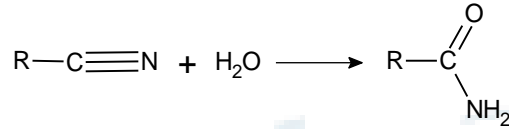
### 1. من مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

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



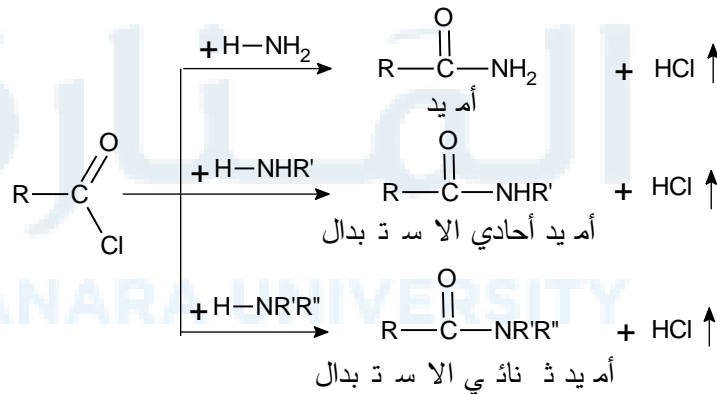
إمالة النتريلات:

تتم هذه الإمالة بوسط من حمض الكبريت الممدد أو البوتاس الممدد:

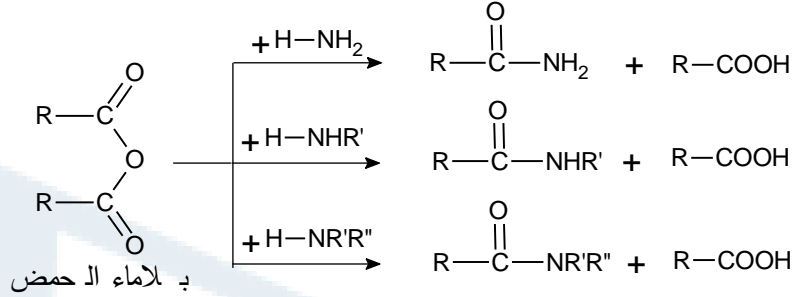


### 2. من مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

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







### 3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

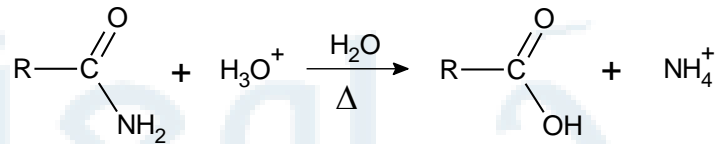
تملك الأميدات، باستثناء الأميدات ثنائية التبادل، درجات غليان وانصهار مرتفعة، ويعود ذلك إلى تجمعها الشديد بسبب وجود الروابط الهيدروجينية.

### 4- الخواص الكيميائية Chemical Properties

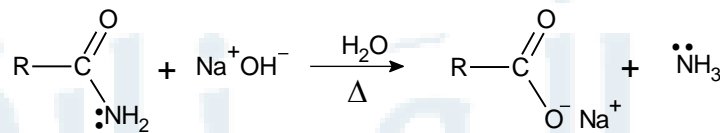
#### 1- الحلمة

تتحلمه الأميدات عند تسخينها في الأوساط المائية حمضية كانت أم أساسية، فالحلمة الحمضية تؤدي إلى الحصول على الحموض الكربوكسيلية، بينما تؤدي الحلمة الأساسية إلى الحصول على أملاح الحمض الكربوكسيلي:

#### الحلمة الحمضية (Acidic hydrolysis):

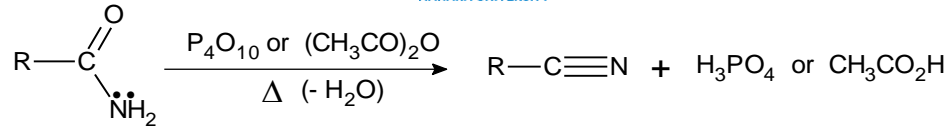


#### الحلمة الأساسية (Basic hydrolysis):



#### 2- بلمهة الأميدات dehydration of Amides

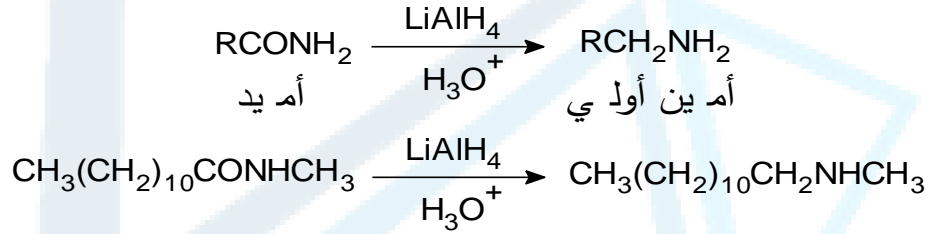
تتفاعل الأميدات مع  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (خماسي أكسيد الفوسفور، ويكتب على شكل  $\text{P}_2\text{O}_5$ )، أو بلاماء حمض الخل الساخن لتعطي النتريلات:



تعد هذه الطريقة مفيدة لتحضير النتريلات التي لا يمكن تحضيرها عن طريق تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية بين هاليدات الألكيل وشاردة السيانيد.

#### 4- الإرجاع

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



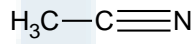


## النتريلات Nitriles

تملك النتريلات الصيغة العامة  $R-C\equiv N$ .

### 1- التسمية Nomenclature

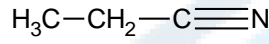
تدعى النتريلات باسم الفحم الهيدروجيني الحاوي على العدد نفسه من ذرات الكربون مسبقا بكلمة نتريل (nitrile)، أو تسمى كحموض بعد اللاحقة أويثك (oic) بـ nitrile.



acetonitrile

اسيتو نتريل

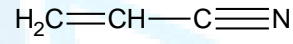
ايتان نتريل



propionitril

بروبيانو نتريل

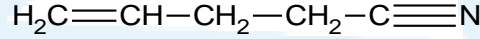
بوتان نتريل



acrylonitrile

اكريلو نتريل

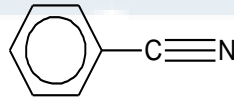
بروبين نتريل



Pent-4-enitril

بنتن-4-نتريل

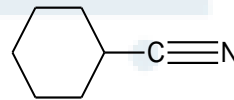
تسمى النتريلات الحلقية بإضافة اللاحقة كربونتريل (carbonitrile) إلى اسم الجملة الحلقية التي ترتبط بها مجموعة النتريل  $C\equiv N$ ، ويستخدم الاسم الشائع بنزو نتريل للمركب  $C_6H_5CN$ :



Benzonitrile

بنزو نتريل (شائع)

بنزو كربونتريل



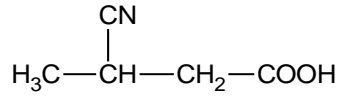
cyclohexanecarbonitrile

حلقي الهكسان كربونتريل

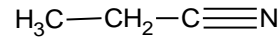


جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY

كما يمكن تسميتها باعتبارها مركبات سيانور (cyanures) الألكيل:



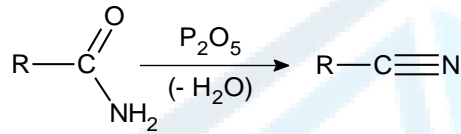
حمض 3-سيانو بوتانويك



سيان الايتيل

## 2- التحضير Preparation.

1. بلمهة الأميدات: تتلمه الأميدات بفعل  $\text{P}_2\text{O}_5$  إلى نتريلات:



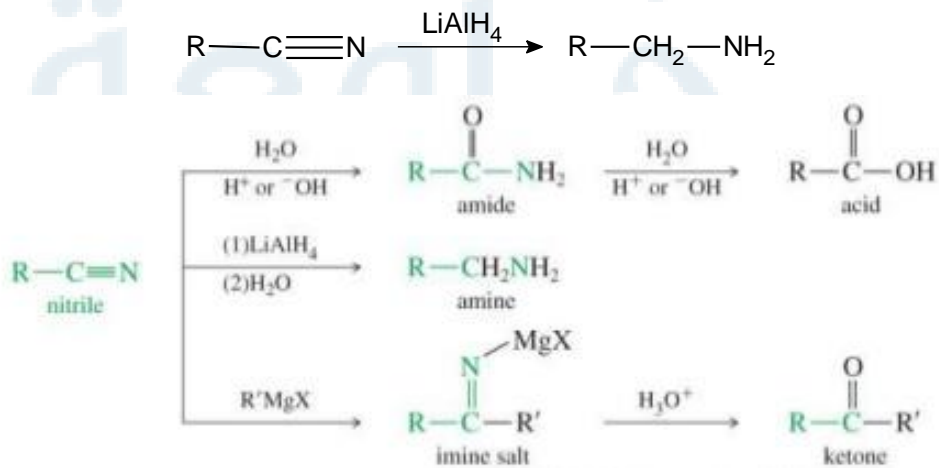
## 3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

النتريلات سوائل طيارة ذات درجات غليان أخفض من درجات غليان الحموض الموافقة، وهي محلات عضوية عالية القطبية

## 4- الخواص الكيميائية Chemical Properties

### 1- الهدرجة

تقود الهدرجة بحضور الوسطاء إلى أمينات أولية:



MANARA UNIVERSITY