

## البَابُ السَّادِسُ

بعض المشتقات النتروجينية التي لها علاقة  
بالأحماض الكربوكسيلية

---

١ - الأميدات .

٢ - النتريلات .

٣ - الأحماض الأمينية .

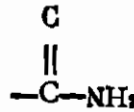


## الباب السابع

### بعض المشتقات النروجينية التي لها علاقة بالاحماض الكربوكسيلية

#### أولا - الاميدات Amides

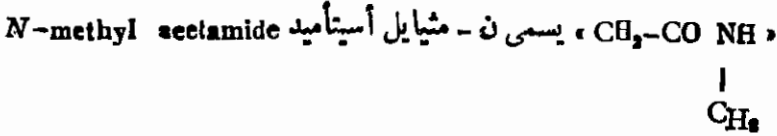
الاميدات مشتقات للأحماض الكربوكسيلية يمكن الحصول عليها باستبدال مجموعة الإيدروكسيل في الحامض بذرة نيتروجين تحمل مجموعات إستبدالية . ويمكن اعتبار الاميدات على أنها مشتقات أسيل للأمونيا والامينات أو أنها مشتقات للإيدروكربونات استبدلت فيها ذرة إيدروجين بالمجموعة:



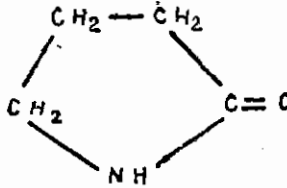
وفي الطريقة المسلسلة لتسمية الاميدات تأتي كلمة «أميد» بعد اسم الإيدروكربون كما أن هناك أسماء عادية تنسب فيها الاميدات إلى الأحماض المقابلة حيث تحذف «يك» في آخر اسم الحامض وتأتي مكانها كلمة «أميد» amide .

التركيب	الاسم المسلسل	الاسم العادي
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H.C.NH}_2 \end{array}$	ميثانأميد methanamide	فورماميد formamide
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	إيثانأميد ethanamide	أسيثأميد acetamide
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH CO NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-methyl propanamide	isobutyramide
$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$	يوريا urea	كرباميد carbamide
$\begin{array}{c} \text{O O} \\       \\ \text{NH}_2-\text{C}-\text{C} \text{NH}_2 \end{array}$	إيثان ثنائي الأميد ethanediamide	أكساميد oxamide
$\text{NH}_2\text{CO CH}_2 \text{CONH}_2$	propanediamide	malouamide

وإذا ما وجدت مجموعات استبدالية على ذرة النيتروجين فلا بد من كتابة « N- » قبل اسم المجموعة الاستبدالية ليدل على أن هذه المجموعة متصلة بذرة النيتروجين : مثلا المركب

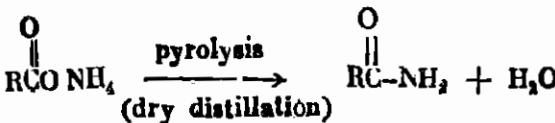


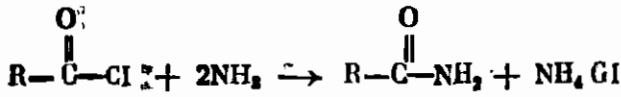
أما الأميدات الحلقية فتسمى « لاكتامات lactams » والمركب



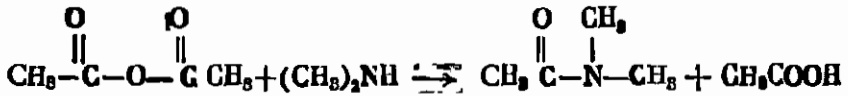
يسمى جاما - بيوتيرولاكتام «  $\gamma$ -butyrolactam »

وتحضر الأميدات بالتحلل الأمونيومي لها لبيدات وأندريدات الأحماض والإسترات ، وإذا ما استخدمت الأمينات بدلا من الأمونيا في هذا التفاعل يكون الناتج أميدات استبدالية ، ويمكن النظر إلى هذا التفاعل على أنه استبدال لذرة ايدروجين في الأمونيا أو الأمين بمجموعة « أسيل acyl » من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية . وكذلك يمكن تحضير الأميدات بالتقطير الجاف لأملاح الأمونيوم للأحماض الكربوكسيلية غير أن هذه الطريقة محدودة الاستعمال نظر لدرجات الحرارة العالية اللازمة لاتمام هذا التفاعل .

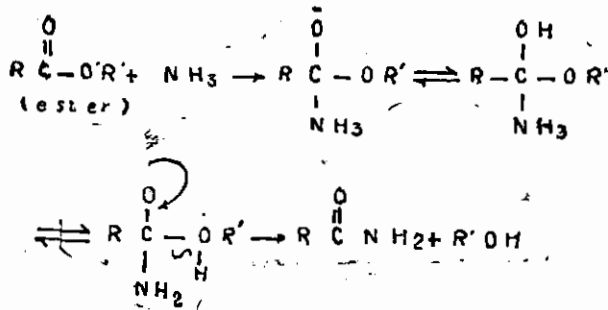




وهذا التفاعل سريع ومولد للحرارة .



وكل هذه التفاعلات كما سبق شرحه تبدأ بهجوم للجوهر المحب للبرازن الموجبة على ذرة كربون مجموعة الكربونيل .



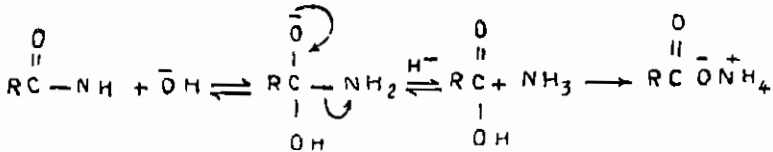
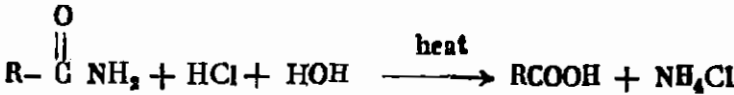
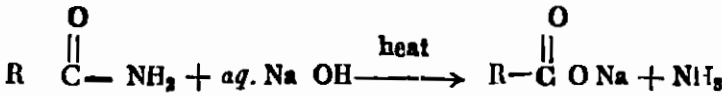
وكما يبدو في تركيب الأميدات فإن لها ميلا كبيرا للتجمع طبيعيا سواء في الحالة السائلة أو الصلبة ولكثير منها درجات انصهار عالية نسبيا ولذلك نجد أن الأميدات من المشتقات الهامة المفيدة في التعرف على الأحماض الكربوكسيلية .

### تفاعلات الأميدات

الأميدات تعتبر من النظم المتعادلة حيث أنها تحتوي على مجموعتين مرتبطتين معا ، إحداهما محبة للبرازن السالبة ، هي المجموعة الكربونيلية ، والأخرى محبة للبرازن الموجبة وهي ذرة النروجين ، ولذا فإنها يضعفان نشاط بعضهما البعض ، ولكن رغم ذلك توجد بعض التفاعلات :

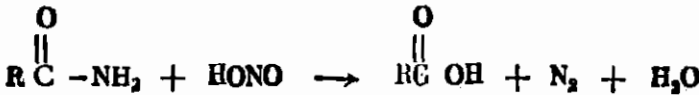
١ - يمكن إضافة الماء إلى الأميدات إذا ما غليت مع محلول حامض

أو قلوى . ويتكون الناتج في حالة استخدام حامض مثل « HCl » من حامض كربوكسيلي وكلوريد أمونيوم . أما في حالة استخدام قلوى مثل « NaOH » فإن الناتج يكون ملح الصوديوم للحامض مسكربوكسيلي وأمونيا .

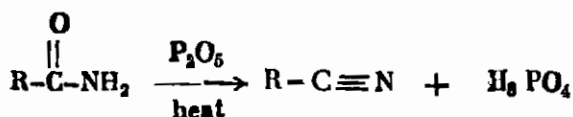


أما إذا كانت الاميدات في هذا التفاعل أميدات استبدالية فإن الناتج يتكون من الحامض الكربوكسيلي والامينات المقابلة .

٢ - كل المركبات التي تحتوى على المجموعة  $\text{NH}_2$  - بما فيها الاميدات تتفاعل مع حامض النيتروز ويتصاعد غاز النترجين أما الاميدات الاستبدالية فلا تتفاعل مع حامض النيتروز .



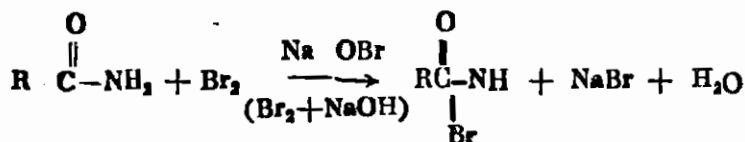
٣ - يمكن انتزاع الماء من الاميدات بتسخينها مع جوهر متزوع للماء ويتكون نتيجة لذلك نتريلات .



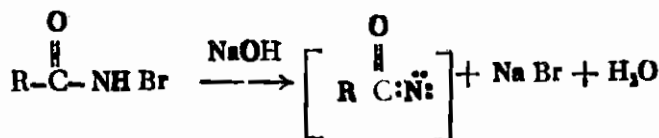
٤ - تفاعل « هوفمان Hoffmann rearrangement » : في هذا التفاعل تتحول مركبات « ن - هالو أميدات *N*-haloamides ، ( أى الاميدات التى استبدلت فيها ذرة ايدروجين من على ذرة النيتروجين بذرة هالوجين ) إلى أيزوسيانات .

وحيث أن التفاعل يتم في بيئة مائية فإن هذه المركبات ( أيزوسيانات ) تتحلل مائيا إلى أمينات أولية وهذا التفاعل له فائدته في تحول الاحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها إلى أمينات يقل عدد ذرات الكربون فيها عن عدد ذرات الكربون في المركب الاصلى الذى يبدأ به التفاعل بذرة واحدة .

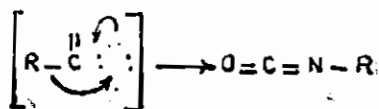
الخطوة الاولى من هذا التفاعل هو استبدال ذرة ايدروجين من على ذرة النيتروجين بالبروم ليشكون مركب « ن - بروم أميد » .



وتحت تأثير البيئة القلوية للتفاعل يمكن إزالة  $\text{Br}^-$  ،  $\text{H}^+$  وبذلك يتكون مركب وسيط غير ثابت :



وبالنظر إلى ذرة النيتروجين في هذا المركب الوسيط نجد أنها غير ثابتة  
الالكترونيا حيث أن غلاف التكافؤ به سبعة الكترونات فقط بدلا من ثمانية، ولذا  
فإنها تحصل على الزوج المكمل للثاني الاكتروني من ذرة الكربون غير المشبعة  
المجاورة لها وبمجموعة الاكسيل المتصلة بهذه الذرة، ولكي يحدث هذا فإن مجموعة  
الاكسيل تهاجر بزوج الاكترونات الذي بينها وبين ذرة الكربون لترتبط  
بالنيتروجين مكونة « ايزوسيانات » .

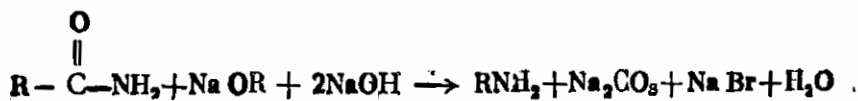


ايزوسيانات

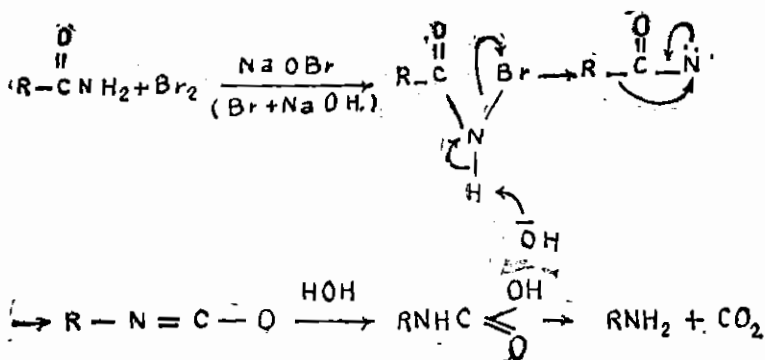
والايزوسيانات الناتج يتحلل مائيا في وجود إيدروكسيد الصوديوم إلى  
« أمين ، أولى » .



ويمكن كتابة التفاعل الكلي كالتالي :

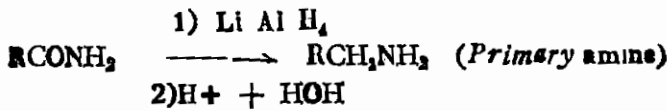


كما يمكن كتابة ميكانيكية التفاعل كالتالي :

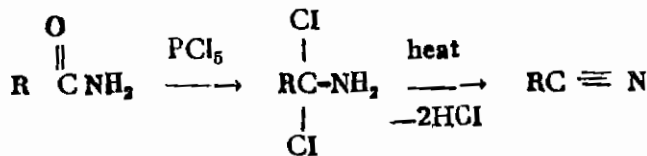




٥ - يمكن اختزال الاميدات إلى إيمينات لها نفس عدد ذرات الكربون وذلك باستخدام الايدروجين وعامل مساعد أو باستخدام ايدريد الليثيوم والالومنيوم  $\cdot \text{Li Al H}_4$



٦ - تتفاعل الاميدات مع خامس كلوريد الفوسفور ويتحلل مشتق الكلور الناتج بالتسخين إلى « نتريل » .



سيانيد الكيل أو نتريل

على الرغم من أن ذرة النيتروجين في الاميدات لا تزال تحمل زوجا من الالكترونات خاصا بها ( $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ) إلا أنها لا تعتبر جواهر معطية للالكترونات ومن ثم لا تتفاعل مع الجواهر الموجبة الجاذبة للالكترونات والسبب في هذا هو ارتباط مجموعة  $-\text{NH}_2$  بمجموعة الكربونيل  $-\text{CO}-$  الجاذبة للالكترونات

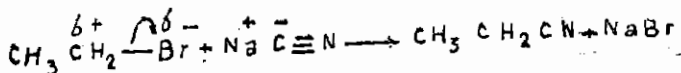
والتي تعمل على جذب زوج الالكترونات الخاص بذرة النيتروجين في اتجاهها وبذلك يقل تيسر هذا الزوج من الالكترونات لتكوين رابطة عمولة من جانب واحد .

### ثانيا - النتريلات Nitriles

هذه المركبات هي المشتقات الالكيلية والاريلية لسيانيد الإيدروجين وتتميز بوجود المجموعة  $C \equiv N$  ، التي تعرف بمجموعة السيانو أو السيانيد . ويمكن النظر إلى سيانيدات الالكيل على أنها مشتقات لإيدروكربونية حلت فيها ذرة النيتروجين محل ثلاث ذرات إيدروجين متصلة بذرة كربون أولية ولذا فان هذه المركبات تسمى باضافه كلمة " نتريل " إلى اسم الايدروكربون الأصلي .

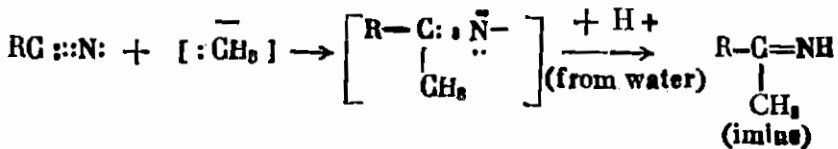
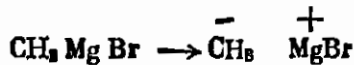
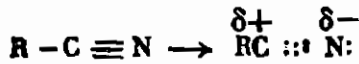
التركيب	الاسم المسلسل	الاسم العادى
HCN	نتريل ميثان methane nitrile	سيانيد ايدروجين hydrogen cyanide
CH <sub>3</sub> CN	نتريل ايثان ethane nitrile	سيانيد ميثايل أو اسيتونيتريل methyl cyanide or acetoneitrile
CH <sub>3</sub> CH CN   CH <sub>3</sub>	ميثايل نتريل بروبان 2-methyl propane nitrile	سيانيد ايزو بروبايل isopropyl cyanide, or isobutyro nitrile

وتحضر النتريلات الاليفاتية بتسخين هاليدات الالكيل الأولية مع سيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم أما هاليدات الالكيل الثانوية والثالثية فانها تكون أوليفينات تحت الظروف القاعدية لبيئة التفاعل .

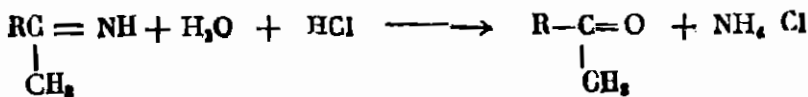


تفاعلات النيتريلات :

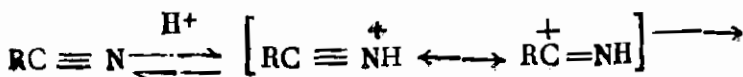
تسلك مجموعة السيانيد في تفاعلاتها مسلك مجموعة الكربونيل . وذرة الكربون في هذه المجموعة محبة للشحن السالبة لذلك فإن النيتريلات تتفاعل مع الجواهر السالبة عن طريق الإضافة فجوهر جرينار مثلا يتفاعل مع النيتريلات ويعطي كيتونات كالآتي :

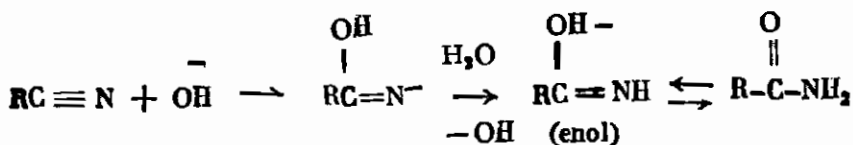
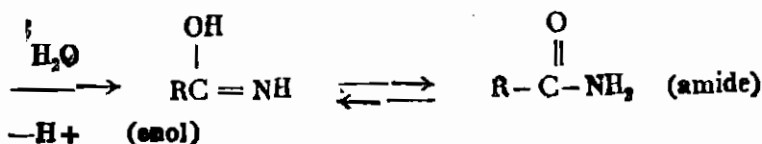


ويتحلل الإيمين ، الناتج مائيا ويتكون الكيتون :



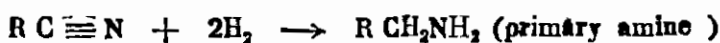
وبنفس الطريقة يمكن أن يتفاعل الماء مع النيتريلات عن طريق الإضافة ويتم التفاعل بغلي النيتريلات مع محلول حامض أو قلوي ويتسكون أميدات التي تحلل بدورها باستمرار الغليان .



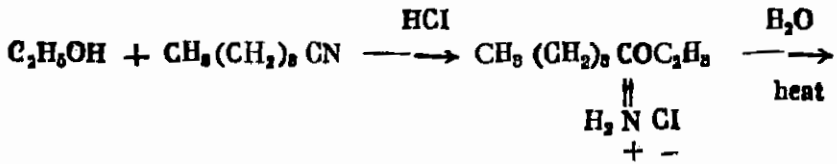


والصيغة الإينولية التي تتكون خلال المرحلة الإنتقالية لتفاعل تغير تركيبها تلقائيا كما تفعل كثير من المركبات التي تحتوى على مجموعة ايدروكسيل مرتبطة بذرة كربون غير مشبعة ويتكون نتيجة لذلك التغير مركب الاميد، الاكثر ثباتا .

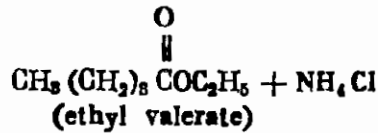
ويمكن كذلك اختزال النيتريلات ، ويعتبر التفاعل اضافة للايدروجين إلى الرابطة الثلاثية  $\text{C}\equiv\text{N}$  - ينتج عنها أمينات أولية والتفاعل يشبه اختزال الالدهيدات حيث ينتج عنها كحولات أولية .



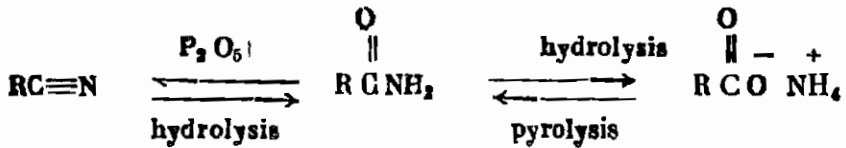
ويمكن كذلك اضافة الكحولات إلى النيتريلات في وجود كلوريد الايدروجين الجاف ونواتج التفاعل عبارة عن أملاح «لايمينو إيشيرات»، وهذه تتحلل مائيا بالتسخين إلى إسترات .



Hydrochloride of ethyl  
imino valerate



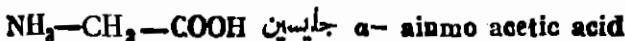
ويمكن الربط بين الأميدات والتريلات وأملاح الامونيوم المقابلة بالصورة الآتية:



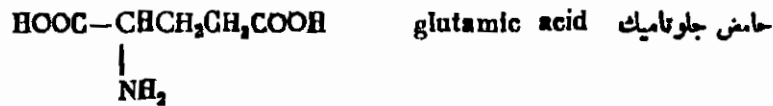
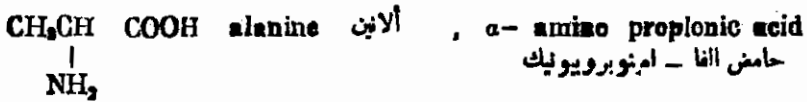
### ثالثاً - الأحماض الأمينية AMINO ACIDS

١ - مقدمة :

الأحماض الأمينية هي الوحدات البنائية لمجموعة البروتينات . ويطلق لفظ الحامض الأمين على الحامض الكربوكسيلي الذي يحتوي على مجموعة الأمين ، التي يمكن أن ترتبط بأى ذرة كربون في السلسلة الكربونية في الحامض الكربوكسيلي . وكل الأحماض الأمينية المكونة للبروتينات ترتبط فيها مجموعة الأمين بذرة الكربون ألفا ، ولذا تسمى أحماض أمينية ألفا ، وبالنسبة إلى أصلها الطبيعي يطلق عليها أسماء طادية واليك بعض هذه الأحماض الهامة :



حامض ألفا : أمينو خليك



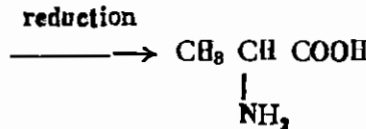
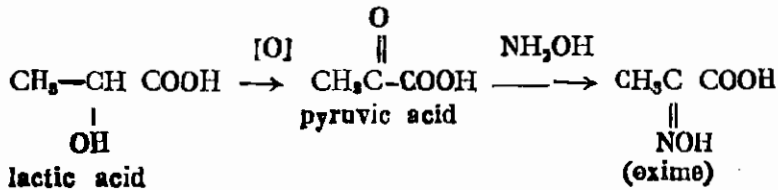
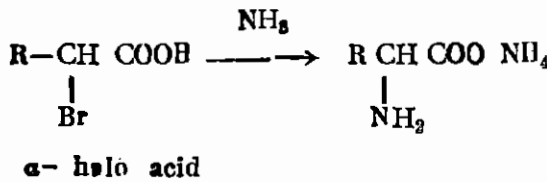
البروتينات تمثل مصدرا هاما للحصول على هذه الاحماض الامينية وذلك عن طريق تحللها المائي.

ولما كانت البروتينات لا تتكون من نوع واحد من الاحماض الامينية لذا فانها تتحلل مائيا إلى خليط من أحماض أمينية مختلفة يصعب عزل كل منها على حدة ويمكن اتمام عملية التحلل المائي للبروتينات باستخدام محلول حامضي أو قلوي أو عن طريق الإنزيمات . والتحلل المائي باستخدام الاحماض له تأثير ضئيل على تحويل الاحماض الامينية الفعالة ضوئيا إلى خليط راسيمي بينما التحلل المائي

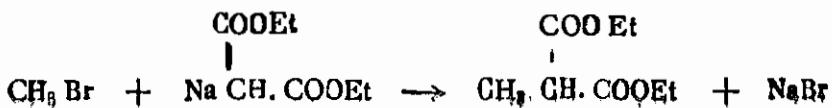
باستخدام القلويات له تأثير بالغ على مثل هذا التحويل . أما التحلل المائي بواسطة الإنزيمات فعملية بطيئة ولا تتم إلى النهاية غير أن الأحماض الأمينية في هذه الحالة لا تتأثر من ناحية التوزيع الفراغى للجزئ .

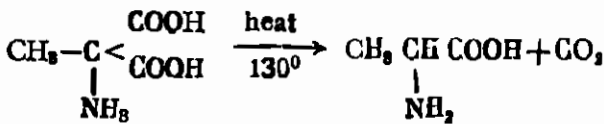
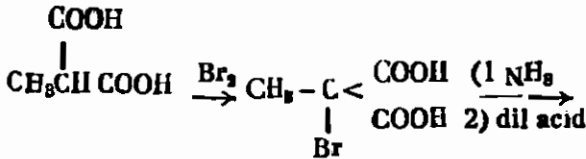
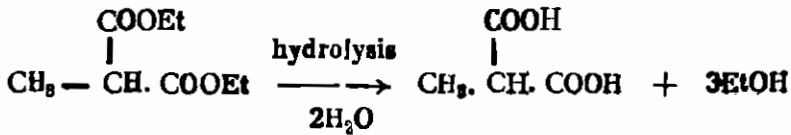
### ٢ - تخليق الأحماض الأمينية:

(١) هناك طرق عديدة لتخليق الأحماض ، الفأء أمينية باستخدام الأحماض الهالوجينية والأحماض الإيدروكسيلية كالآتى:

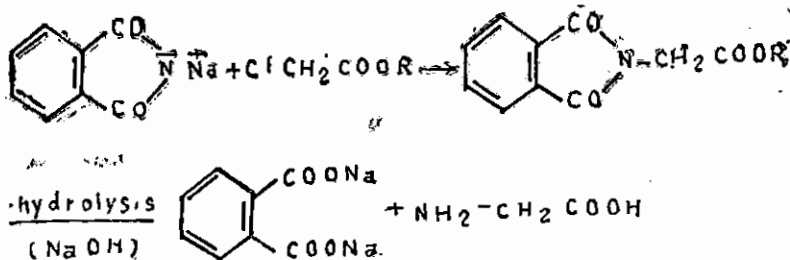


(٢) يمكن تخليق كثير من الأحماض الأمينية باستخدام إستر حامض المالونيك فتلا الألانين يحضر كالآتى :

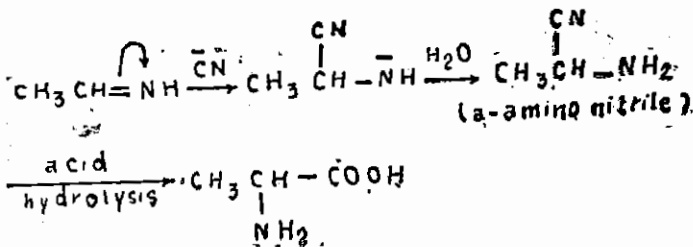
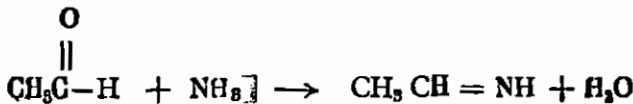




٣) أيون الثاليميد في الجواهر السالبة يمكنه أن يتفاعل مع أسترو الفساء هالو كالآتي :



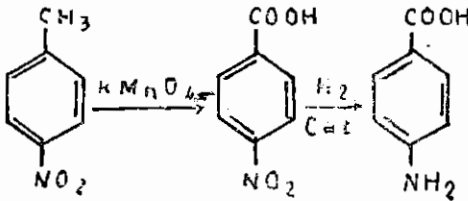
٤) الامينات النتريالية التي يمكن تحضيرها بتفاعل وستريك Strecker synthesis تتحلل مائيا إلى أحماض أمينية والفساء . ويتضمن تفاعل وستريك تفاعلا بين مركب كربونيل وأمونيا وسيانيد الأيدروجين .





كل الالدهيدات والسكيتونات ، أليفاتية كانت أو عطرية ، تصلح لهذا التفاعل .

كل التفاعلات السابقة لتحضير الأحماض ، ألقا ، أمينو لاتصلح لتحضير الأحماض الأمينية العطرية التي ترتبط فيها مجموعة الأمين مباشرة بحلقة البنزين . ويمكن تحضير مثل هذه الأحماض باختزال مشتقات النيترو المقابلة لها .



( p amino benzoic acid )

### خواص الأحماض الأمينية :

يمكن تقسيم الأحماض الأمينية بناء على عدد مجاميع الكربوكسيل الحامضية وعدد مجاميع الأمين القاعدية التي يحتويها جزيء الحامض الأميني إلى ثلاثة أنواع :

(أ) أحماض أمينية « متعادلة » ، وهي التي تحتوي على عدد متساو من المجاميع الحامضية والقاعدية في نفس الجزيء مثل « الجلايسين » .

(ب) أحماض أمينية « حامضية » ، وهي التي يزيد فيها عدد المجاميع الحامضية عن القاعدية مثل حامض « جلوتاميك » .

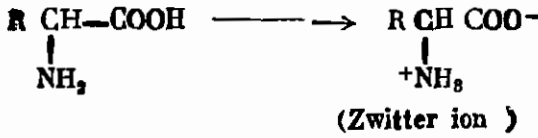
(ج) أحماض أمينية « قاعدية » ، وهي التي يزيد فيها عدد المجاميع القاعدية على عدد المجاميع الحامضية مثل « لايسين » .

وبمقارنة الصفات الطبيعية للأحماض الأمينية بمثيلاتها من الأحماض الهالوجينية والإيدروكسيلية يتضح لنا أن الأحماض الأمينية تشبه في خواصها المركبات ذات الروابط الإلكترونية استاتيكية أكثر مما تشبه المركبات ذات الروابط التعاونية فهذه الأحماض تتميز بدرجات انصهار عالية كما أنها تذوب في الماء ولا تذوب في المذيبات العضوية وهي تسلك في ذلك مسلك الأملاح . ويتضح هذا في الجدول الآتي :

الذوبان في المذيب العضوى	الذوبان في الماء	درجة الغليان	درجة الانصهار	التركيب
يذوب	يذوب	١٨٦	سائل	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$
,	,	-	٢٦	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
لا يذوب	,	-	٢٩٥	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
,	,	-	٢٢٤	$\text{CH}_3\text{COO Na}$

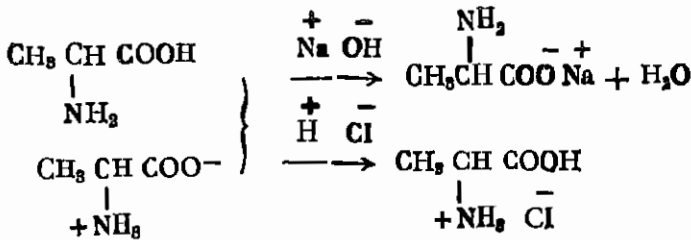
يحتوى جزىء الحماض الأميني على مجموعة الكربوكسيل ، المعطية للبروتون بجانب مجموعة الأمين ، المستقبلة للبروتون ويحدث نتيجة لذلك تفاعل داخلى من الجزىء تستقبل فيه مجموعة الأمين ، برونا من مجموعة الكربوكسيل ، ويتسكون ملح داخلى ذو قطبين يعرف بالأيون المزدوج

zwitter ion .



وهذا التركيب لا يوجد فيه عدم استقرار داخلي حيث أن الرابطة بين النيتروجين الموجب والاكسيمجين السالب رابطة إلكتروستاتيكية بحتة ليس لها مكان معين أو اتجاه في الجزيء . ومثل هذا التركيب يتمشى مع جميع الخواص الطبيعية للأحماض الأمينية كما يتمشى مع خواصها الكيميائية .

ولما كانت الأحماض الأمينية مترددة الخواص بين الأحماض والقواعد فإنها تتفاعل مع كل من الأحماض والقلويات . وإذا ما أخذنا في الاعتبار صورتى التركيب العادية والايون المزدوج للحامض الأميني يمكن كتابة التفاعلات مع الأحماض والقلويات كالتالى :



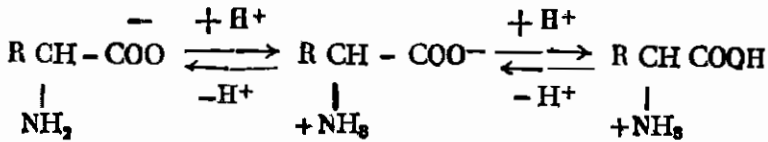
والملاح الناتج في كلا التفاعلين واحد بغض النظر عن صورة التركيب .

وعند معايرة الحامض الأميني بحامض HCl يكون التفاعل تفاعلا لمجموعة الأمين، إذا كانت صورة التركيب العادية هي الصحيحة كما يكون تفاعلا لمجموعة السكر بوكسيل ، إذا كانت صورة تركيب الايوسن المزدوج هي الصحيحة .

وقياس ثابت التأين ionization constant بمعايرة الأمين، بحامض HCl

يرجح كفة صورة تركيب الايون المزدوج ويعطى ثابت تأين في حدود القيمة (١٠-٥) المميزة لمجموعه الكربوكسيل بدلا من (١٠-١١) وهى القيمة المميزة لمجموعة الامين، وبناء على ذلك فان المعاييرة العكسية باستعمال Na OH تشمل على تفاعل المجموعة  $\text{NH}_3^+$  بدلا من مجموعة الكربوكسيل.

وفي المحلول المائى لحامض أمينى ، متعادلا ، يوجد فقط الاتزان الآتية :



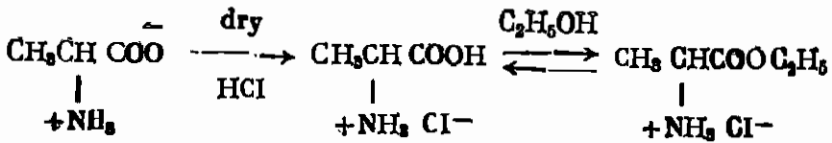
معنى هذه الاتزان ان الاحماض الامينية توجد على هيئة أيونات سالبة في الوسط القلوى (ذى الاس الإيدروجينى pH العالى) كما أنها توجد على هيئة أيونات موجبة في الوسط الحامضى (ذى الاس الإيدروجينى المنخفض ) وعند نقطة ما (ليس من الضروري أن يكون المحلول عند هذه النقطة متعادلا) تكون الاحماض الامينية متعادلة كهربائيا على صورة الايون المزدوج وتعرف هذه النقطة بنقطة التبادل الكهربى isoelectric point ، ويعبر عنها بقيمة الاس الإيدروجينى pH ويمكن الوصول إلى هذه النقطة بالتحكم فى تنظيم درجة تركيز أيون الايدروجين. وهذه النقطة مميزة لكل من المركبات التى تتردد خواصها بين الاحماض والقواعد وتتوقف قيمتها على مدى قوة المركب كحامض وكقاعدة . ومثل هذه المركبات لا تتأثر بالمجال الكهربائى ويكون ذوبانها عند نقطة التبادل الكهربى ، أقل ما يمكن وإذا ما ركز محلول المركب المائى عند هذه النقطة يمكننا الحصول على الحامض الامينى الحر . أما إذا تغيرت قيمة الاس الإيدروجينى عن هذه النقطة يزيد ذوبان المركب فى الماء ويتغير المحلول يمكن الحصول على الحامض الامينى على

هيئة ملح مع أيونات أخرى  $Na^+$  أو  $Cl^-$  .

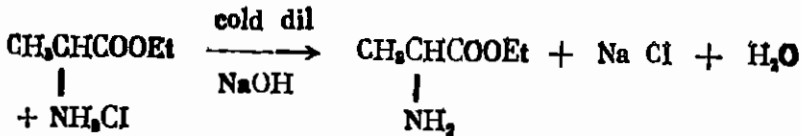
ومعرفة نقطة التعادل الكهربى ، الاحماض الامينية وما يشابهها من المركبات والتحكم فى تنظيم درجة تركيز أيون الايدروجين فى محاليل هذه المركبات له قيمة كبيرة فى طريقة عزل مثل هذه المركبات من محاليلها .

### ٣ - تفاعلات الاحماض الامينية :

لكى تحصل من الحامض الامينى على تفاعل يدل على تفاعلات مجموعة الكربوكسيل ، مثل الاسترة ، لا بد وان يكون وسط التفاعل غنيا بالبروتونات ويمكن تحقيق هذا باستخدام حامض قوى لى يحاز التوازن الموضح سابقا فى تركيب الايون المزدوج الى الصورة التى بها مجموعة كربوكسيل .

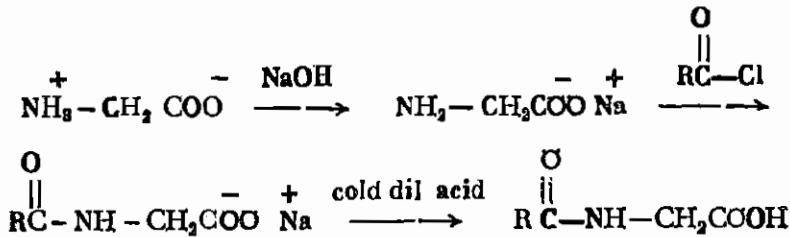


والحصول على « أمينو استر » حر يعامل الناتج بحرص بمحلول قلووى مخفف وبارد .

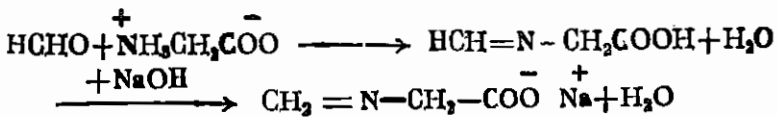


والاستر الناتج من هذا التفاعل يفقد تركيب الايون المزدوج ، وكل روابط تماونية ويسلك مسلك الامينات والاسترات فى تفاعلاته .

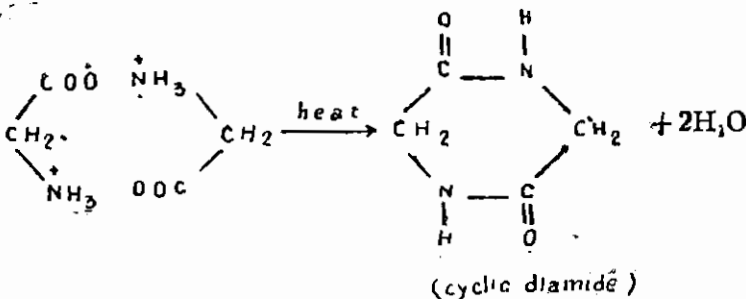
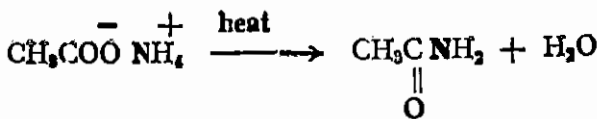
أما لكي تتفاعل مجموعة الامين فحينئذ يجب أن يكون وسط التفاعل قلوياً :



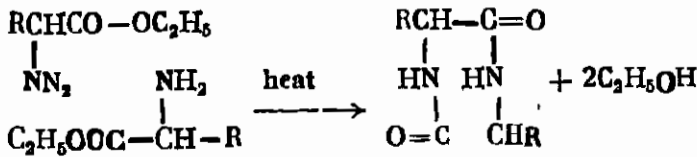
ويعين الوزن المكافئ للأحماض الامينية بمعايرته بإيدروكسيد الصوديوم وذلك بعد حماية مجموعة الامين بواسطة فورمالدهيد وتسمى هذه المعايرة « معايرة الفورمول » ، « formol titration » .



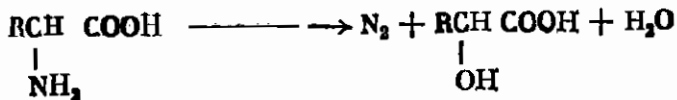
والأحماض الامينية ، مثلها مثل أملاح الامونيوم ، تكون أميدات عند تسخينها .



وكما نعلم ، فإن الإسترات عند تسخينها مع الامينات تكون أمينات  
 إستبدالية ، وبالمثل فإن جزيئين من الامينات الإسترية يتفاعلان ليكونا أميدات  
 ثنائية حلقة .



تفاعل الأحماض الامينية مع حامض النيتروز ويتكون نيتروجين  
 بمقدار كمي .



\* \* \* \* \*