

# البيك الحارثي عشر

## المشتقات العضوية لحامض الكاربونيك

---

- ١ - مقدمة .
  - ٢ - الفوسجين .
  - ٣ - اليوريا .
  - ٤ - الأيزوسيانات .
-



## الباب الحادى عشر

# المشتقات العضوية لحمض الكربونيك

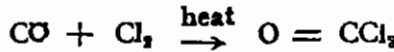
## Organic Derivatives of Carbonic Acid

### ١ - مقدمة

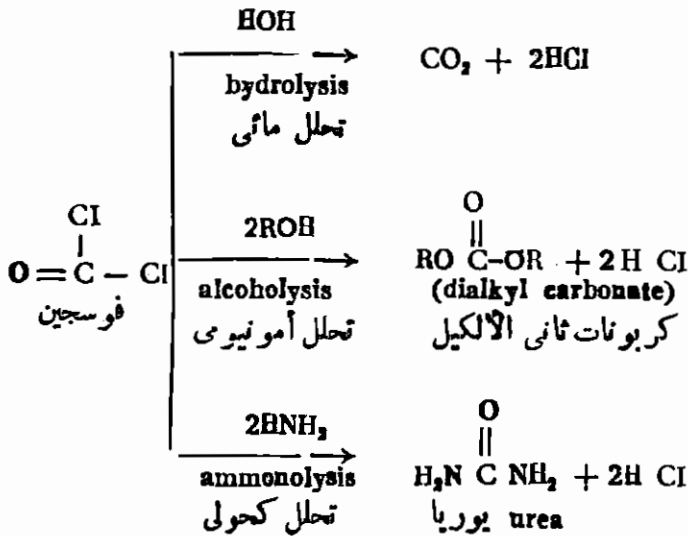
لحامض الكربونيك موضعه الفريد بين الاحماض الكربوكسيلية إذ أنه ثنائى القاعدية مع أنه يحتوى على ذرة كربون واحدة . والحامض ذاته لا وجود ولا ثبات له ، إلا أن مشتقاته معروفة ولها أهمية كبيرة . وهذه المشتقات هي هاليد الحامض والاسترات والاميدات . وثانى أكسيد الكربون (CO<sub>2</sub>) أندريد الحامض ولا مجال لدراسته هنا .

### ٢ - الفوسجين Phosgene

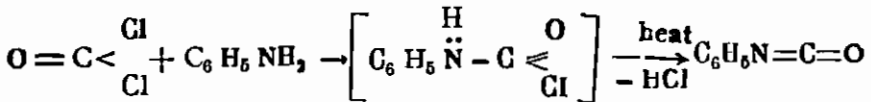
الفوسجين هو كلوريد حامض الكربونيك ويسمى كذلك ، كلوريد الكربونيل Carbonyl chloride ، وبالطبع لا يحضر هذا الكلوريد من الحامض غير المعروف ولكنه يحضر صناعياً من تفاعل الكلور مع أول أكسيد الكربون CO :



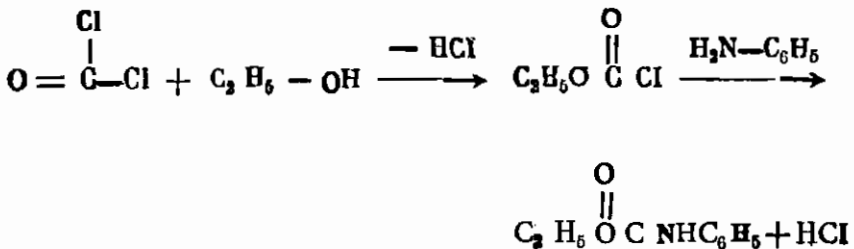
ويسلك الفوسجين فى تفاعلاته مسلك أى «كلوريد أسيل acyl chloride» ، أى أنه يتحلل مائياً وأمونياً وكحولياً . كما أن له تفاعلات أخرى إضافية وذلك بالنسبة لسكونه ثنائى الكلوريد . والتفاعلات التالية كلها عنيفة وذلك لشدة نشاط مجموعة الكربونيل التى لها قدرة فائقة على جذب الالكترونات لأنها محصورة بين ذرتى الكلور التى تعمل كل منها على جذب زوج الالكترونات الرابطة بينها وبين ذرة الكربون ويترتب على ذلك تركيز كمية من الشحنة الموجبة على ذرة الكربون



وكذلك يتفاعل الفوسجين مع الاثيلين ويتكون أيزوسيانات كالاتى :

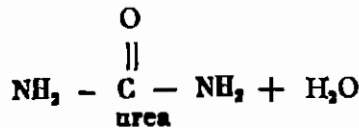
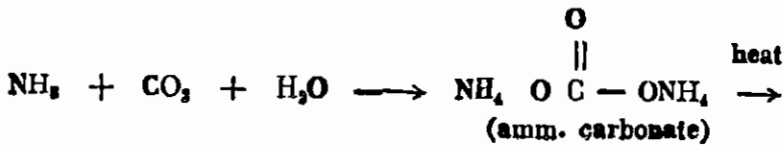


ويمكن للفوسجين أن يتفاعل مع جزيء واحد من الكحول ليتكون د السكيل كلورو كربونات ، وذرة الكلور فى المركب يمكن استبدالها مرة أخرى .

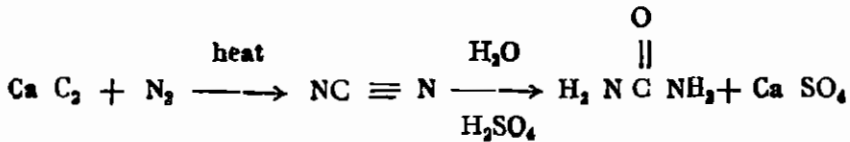


٣ - اليوريا Urea

هي أمين أميدى يمكن تحضيرها بجميع الطرق العامة التى تستخدم فى تحضير الاميدات وهى تحضر صناعيا من كربونات الامونيوم التى تحضر بدورها من الامونيا وثانى أكسيد الكربون .

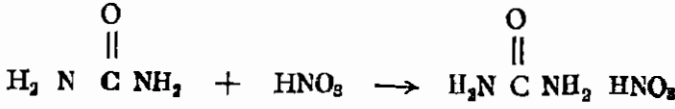


وكذلك تحضر اليوريا بالتحلل المائى لسياناميد الكالسيوم الذى يحضر من تفاعل كاربيد الكالسيوم مع النتروجين.



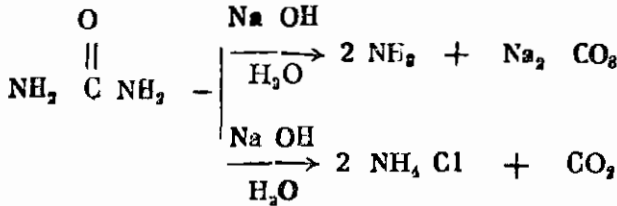
تفاعلات اليوريا Reactions of Urea :

(١) اليوريا لها بعض الخواص القاعدية بخلاف الاميدات الاخرى التى تكون إما متعادلة أو حامضية ضعيفة . وذلك لان اليوريا تحتوى على مجموعة كربونيل واحدة محصورة بين مجموعتى أمين قاعديتين فتغلب تبعاً لذلك الخاصية القاعدية وتستطيع اليوريا أن تتفاعل مع حامض النتريك المركز لتعطى «يوريا نترات urea nitrate» التى لاتذوب فى الوسط الحامضى كما يلى:



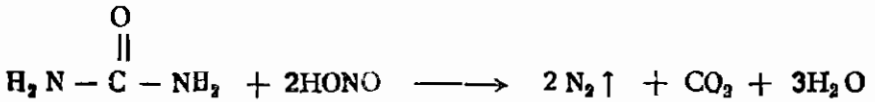
(٢) تتحلل اليوريا مائيا في الأوساط الحامضية أو القاعدية كما تتحلل سائر

الأميدات المختلفة كما يلي :



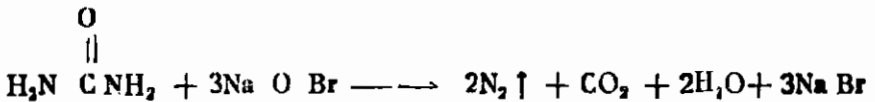
(٣) تتفاعل اليوريا مع حامض النيتروز كما تتفاعل باقي المركبات التي

تحتوى على المجموعة (-NH<sub>2</sub>) ويتصاعد النيتروجين كياً:



(٤) تتفاعل اليوريا (مع البروم وإيدروكسيد الصوديوم) حسب تفاعل

هوفمان Hoffmann rearrangement reaction كالتالى :



وكان المفروض حسب تفاعل هوفمان أن يتكون الأمين الأولى المقابل لليوريا

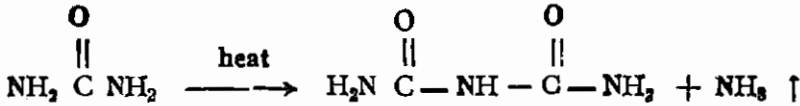
والذى ينقص ذرة كربون واحدة عنها وهو فى هذه الحالة الهيدرازين

hydrazine (H<sub>2</sub>N - NH<sub>2</sub>) الذى يتأكسد مباشرة تحت ظروف التفاعل

نيتروجين.

(٥) تنصهر اليوريا إذا ما سخنت بالتدريج ولكنها تتجمد ثانية باستمرار

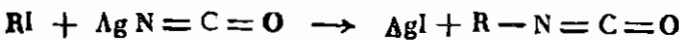
التسخين مع تصاعد الامونيا ويسمى المركب الصلب الناتج « بيوريت biuret » كذلك البروتينات والببتيدات تسلك نفس مسلك اليوريا إذا ما عوملت بالمثل .



### ٣ - الايزوسياناتات Isoocyanates

مركبات « أرايل أيزوسياناتات » تتحضر من تفاعل الفوسجين مع الامينات العطرية أما الايزوسياناتات الالكيلية وهي أقل ثباتا من العطرية فتكون كما سبق أن رأينا كمراد وسيطة في تفاعل « هوفمان » و « شميد » ، Hoffmann and Schmidt rearrangement وبشيء من الحرص يمكن عزل هذه المركبات قبل أن تتحلل مائيا .

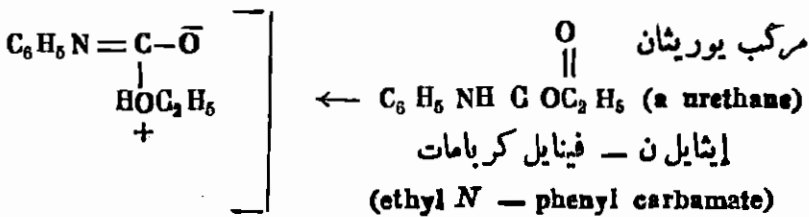
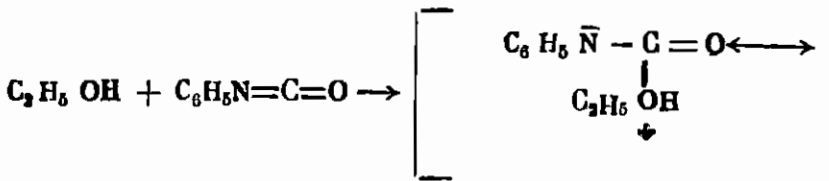
وهناك طريقة أخرى لتحضير الايزوسياناتات الالكيلية في تفاعل هاليد الالكيل مع ايزوسياناتات الفضة كآلاتي :



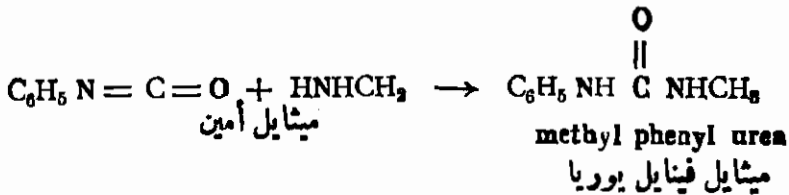
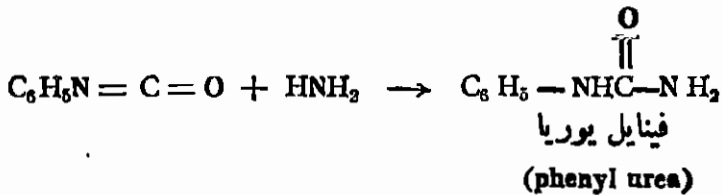
### تفاعلات الايزوسياناتات Reaction of isocyanates

في هذه المركبات نجد أن ذرة الكربون ترتبط برابطتين مزدوجتين بذرتين أشد جذبا للشحن السالبة من ذرة الكربون نفسها وهذا يترتب عليه تركيز كمية من الشحنة الموجبة على ذرة الكربون مما يزيد نشاطها كمرکز موجب محب للجواهر السالبة ، لذلك فإن الجواهر المحبة للمراكز الموجبة مثل الماء والكحولات والامينات وغيرها تتفاعل مع الايزوسياناتات بسرعة وكفاءة عالية والناتج غالبا ما يكون كيباً . وكل التفاعلات تبدأ عند الرابطة بين الكربون والنروجين .

فيإضافة الكحولات إلى الأيزوسيانات ينتج عنها مركبات « يوريشان urethanes » ، وغالبا ماتستخدم « فينايل أيزوسيانات » ، في تحضير مشتقات مميزة للكحولات .



وبالمثل يمكن توضيح أضافة الأمونيا والأمينات إلى الأيزوسيانات كالتالي :



ومشتقات اليوريا الإستبدالية المتكونة من هذه التفاعلات بلورية تستخدم في التعرف على الأمينات .



أما إضافة الماء إلى الإيزوسيانات فينتج عنها أحماض كرباميك التي تتحلل تلقائياً بفقد الجزيء من ثاني أكسيد الكربون ويتكون الأمين الأولي ، وبما أن هذا الأمين الأولي يعتبر جوهراً محبباً للمراكم الموجبة فإنه يتفاعل مع الإيزوسيانات الأصلية ليعطي يوريا استبدالية ( مشتق يحتوي على مجموعتين استبداليتين ) . وإذا استبدل الماء في هذا التفاعل بمحلول إيدروكسيد الصوديوم فإن التفاعل يقف عند تكوين الأمين الأولي . كذلك إذا ما استخدم حامض HCl ، مخفف فإن الناتج يكون عبارة عن إيدروكلوريد الأمين ، ويمكن توضيح ذلك كالآتي :

