

الباب السابع

الأحماض الكربوكسيلية

- ١ - مقدمة - التسمية .
- ٢ - الطرق العامة لتحضير الأحماض الكربوكسيلية .
- ٣ - الصفات العامة للأحماض الأليفاتية المشبعة .
- ٤ - تأين الأحماض الكربوكسيلية وخاصية التآرجح .
- ٥ - تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية .
- ٦ - مشتقات الأحماض الكربوكسيلية وتفاعلاتها .
- ٧ - الأحماض ثنائية القاعدية وتفاعلاتها .
- ٨ - الأحماض الألدروكسيلية وتفاعلاتها .
- ٩ - الأحماض الكيتونية وتفاعلاتها .
- ١٠ - الأحماض الهالوجينية وتفاعلاتها .
- ١١ - الأحماض غير المشبعة وتفاعلاتها .

الباب السادس

الاحماض الكربوكسيلية

CARBOXYLIC ACIDS

١ - مقدمة : التسمية

الاحماض الكربوكسيلية هي تلك المركبات التي تحتوي على مجموعة الكربوكسيل ويمكن النظر اليها على أنها مشتقات إيدروكربونية حلت فيها مجموعة

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$$

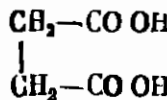
كربوكسيل أو أكثر محل ذرة إيدروجين أو أكثر .

والمجموعة الكربوكسيلية تجمع بين مجموعته إيدروكسيلية وأخرى كربونيلية بطريقة خاصة تغير في صفات المجموعتين وتجعل من المجموعة الجديدة المتكونة منهما مجموعة مستقلة لها صفاتها المميزة لها .

وتتقسم الاحماض الكربوكسيلية من حيث عدد المجاميع الكربوكسيلية الموجودة فيها إلى أحماض أحادية القاعدية، وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل

واحدة مثل حامض الخليك acetic acid $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ وأحماض ثنائية

القاعدية وهي التي تحتوي على مجموعتي كربوكسيل مثل حامض السكسينك succinic acid,



وهكذا . كما أن هناك أحماض كربوكسيلية تختص على مجموعات نشطة أخرى مثل مجموعة الإيدروكسيل والسكريتون والأمين وفي هذه الحالة تسمى الأحماض بما يدل على وجوده مثل هذه المجموعات، فعندنا مثلا الأحماض الإيدروكسيلية hydroxy acids والأحماض الأمينية amino acids وهكذا .

وأبسط أنواع الأحماض الكربوكسيلية هو الأحماض الأليفاتية أحادية القاعدية ورمزها العام هو $C_n H_{2n+1} COOH$ والعضو الأول في هذه السلسلة المتجانسة هو حامض الفورميك HC OOH formic acid يليه حامض الخليك $CH_3 CO OH$ ثم البرويونيك . أما الأعضاء الكبيرة في هذه السلسلة فتوجد في الطبيعة متحدة مع الجلسرين في المكونات الأساسية للدهون ولهذا تسمى أعضاء هذه السلسلة المتجانسة بالأحماض الدهنية . ويمكن تسمية هذه الأحماض حسب الطريقة المسلسلة للتسمية بإضافة المقطع oic إلى آخر اسم الإيدروكربون المقابل مع ضم النون الأخيرة في اسم الإيدروكربون وإليك أسماء بعض هذه الأحماض .

التركيب	الاسم المسلسل	الاسم العادي	
HCOOH	methanoic	ميثانويك	formic فورميك
CH ₃ COOH	ethanoic	ايتانويك	acetic خليك
CH ₃ -CH ₂ -COOH	propanoic	بروبانويك	propionic بروبيونيك
$ \begin{array}{c} CH_3-CH-CH-CH_2-COOH \\ \quad \\ H_3C \quad C_2H_5 \end{array} $	3-ethyl-4-methyl pentanoic acid حامض ٣ - ايثايل - ٤ - ميثايل بنتانويك		
حامض ٢ - بيوتينويك			
CH ₃ CH=CH - CO OH	2-butenic acid		

وفي حالة وجود مجموعات إستبدالية ترقيم ذرات الكربون في السلسلة الاصلية ، ويبدأ الترقيم فيها للذرات بالحروف (الفـا α) و (بيتا β) و (جاما γ) بحيث تكون ذرة الكربون (الفـا α) هي المجاورة لذرة كربون بمجموعة

الكربوكسيل فمثلا $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ يسمى (الفـا) إيدروكسي حامض البروبيونيك α - hydroxy propionic acid

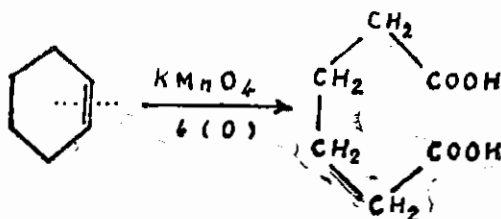
وتعرف المجموعة $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ المتبقية بعد إزالة (المجموعة -OH) في الحامض الكربوكسيلي بمجموعة (الأسايل acyl) فمثلا -HCO يسمى فورمايل، $\text{CH}_3\text{CO}-$ ، formyl يسمى أسيتايل caetyl ، $\text{CO}-$ ، $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ، يسمى بيوتيرايل (butyryl) .

٢ - الطرق العامة لتحضير الاحماض الكربوكسيلية

(أ) طرق هبنة على الاكسدة Oxidation methods

رأينا آنفا أن الالدهيدات يمكن أكسبتها إلى أحماض كربوكسيلية تحتوي على نفس عدد ذرات الكربون، أما الكيتونات فيمكن أكسبتها إلى خليط من الاحماض يحتوي كل منها على عدد من ذرات الكربون أقل مما في الكيتون الاصلى . والاوليفينات أيضا يمكن أكسبتها إلى مركبات كربونيلية بالاوزون ثم التحلل المائي للاوزونيدات المتكونة ثم تؤكسد المركبات الكربونيلية بدورها إلى أحماض وكذلك يمكن أكسدة الاولييفينات مباشرة باستخدام برمنجنات البوتاسيوم المصحبة حيث تنكسر الرابطة المزدوجة في الجزىء وينتج حامض كربوكسيلي واحد أو خليط من حامض وكيتون حسب تركيب الاوليفين (تراجع أكسدة الاوليفينات).

أما الأليفينات الحلقية فتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية ثنائية القاعدة



cyclohexene

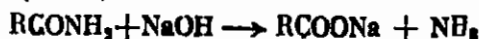
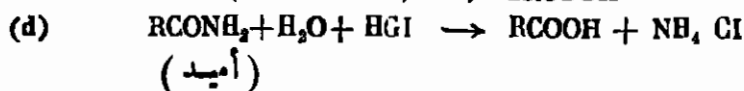
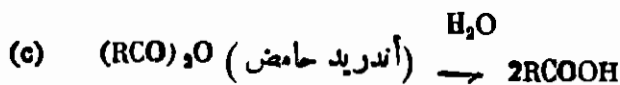
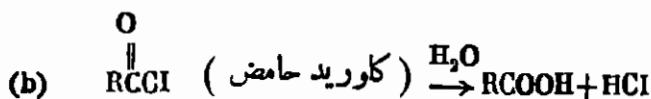
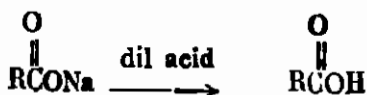
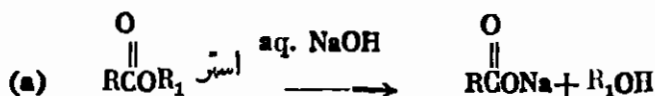
هكسين حلقى

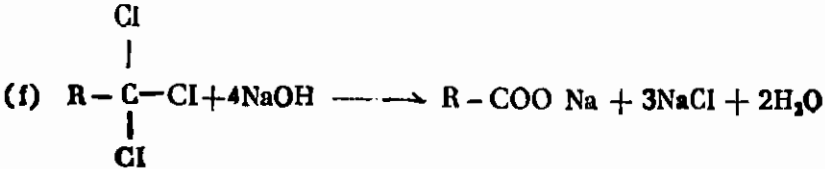
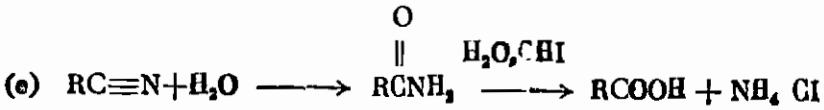
hexanedioic acid (adipic acid)

حامض أدريك

طرق مبنية على التحلل المائي :

كل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية مثل الإسترات وهاليدات الأحماض والأندريدات والأهيدرات والنتريلات يمكنها أن تتحلل مائياً إلى الأحماض الكربوكسيلية المقابلة لها .

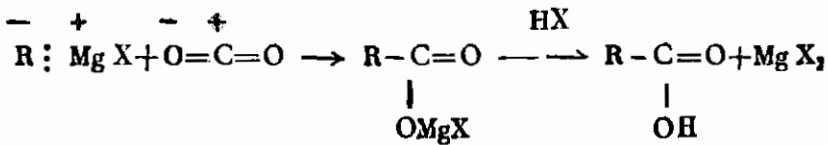




وفي هذا التفاعل يجب أن تكون مجموعة الألكيل (R) أولية .

• - تفاعل جوهر جرينار، مع ثاني أكسيد الكربون:

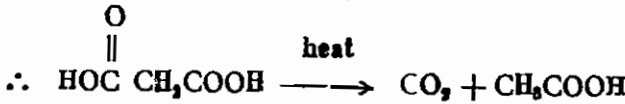
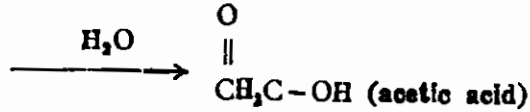
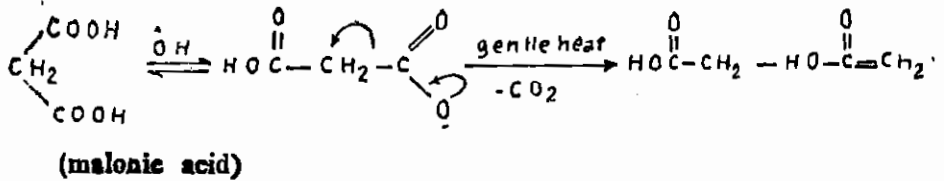
يهاجم جوهر جرينار المحب للمراكز الموجبة بمجموعة الكربونيل في ثاني أكسيد الكربون كآلاتي :



ويمكن لمجموعة الألكيل هنا أن تكون أولية أو ثانوية أو ثالثة .

(د) استزاع الكربوكسيل من الأحماض ثنائية القاعدة التي ترتبط بمجموعتنا الكربوكسيل فيها بذرة كربون واحدة وتكون النتيجة لهذا الإنزاع هي تكوين أحماض كربوكسيلية أحادية القاعدة . وفي مثل هذا التفاعل يمكن النظر إلى إحدى مجموعتي الكربوكسيل على أنها مجموعة جاذبة للإلكترونات مرتبطة بذرة الكربون ، ألفا ، في الحمض ، وبناء على هذا يسهل كسر الرابطة بين ذرة الكربون هذه وذرة الكربون في المجموعة الأخرى كسرا غير متجانس ينتج عنه إزالة جزء من ثاني أكسيد الكربون وتكون أمينون كربوني يزيد في ثباته أنه يتأرجح بين صورتى التركيب الميبنتين في ميكانيكية التفاعل . وحيث أن الجوهر المحب للمراكز السالبة في هذا التفاعل يعطى

بروتونا لذا تتكون رابطة $H-C$ جديدة مع ذرة الكربون ، الفسا ،
ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل كآلاتى وهو غالبا ما يتم في وجود قاعدة
كعامل مساعد :



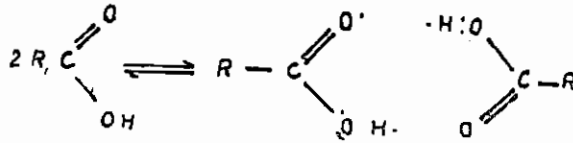
(هـ) تحضير الاحماض الكربوكسيلية المبنية على تخليق هذه الاحماض باستخدام
أستر حامض المالمونيك وإستر حامض الأستيواسيتيك كما سيأتى فيما بعد .

• • •

الصفات العامة للاحماض الأليفاتية المشبعة :

الاعضاء الثمانية الاول في هذه السلسلة عبارة عن سوائل لها رائحة نفاذة
قوية بينما الاعضاء الاعلى من ذلك فهى عبارة عن أجسام صلبة شمعية . وتزيد
درجة غليان الحامض كلما زاد وزنه الجزيئى كما يقل ذوبانه في الماء . والاحماض
التي تحتوى سلسلتها على أكثر من خمس ذرات كربون لا يوجد في الطبيعة منها
إلا الاحماض التي تحتوى على عدد زوجى من ذرات الكربون . ولما
كانت الاحماض الكربوكسيلية تميل إلى التجمع إلى جزيئات مزدوجة بسبب
الرابطة الإيدروجينية ، فإن درجة غليان الاحماض الكربوكسيلية أعلى من

مقابلتها في الإيدروكربونات والكحولات والمركبات الكربونيلية .

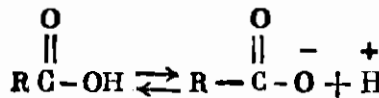


ذرة الإيدروجين في هذه الجزيئات المزدوجة أقرب إلى الأكسجين المرتبطة معها برابطة تعاونية منها إلى ذرة الأكسجين المرتبطة معها الكترولستانيكيا . ونقطة الاتزان في المعادلة السابقة هي التي تحدد الوزن الجزيئي المضبوط للحامض والذي يزيد بنسبة ٢٥ - ١٠٠ ٪ عن الوزن الجزيئي الذي تدل عليه الصيغة الجزيئية .

• • •

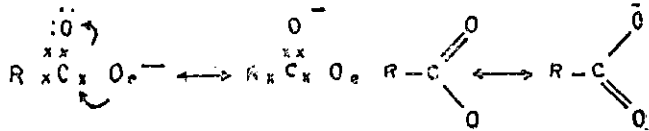
٤ - تأين الأحماض الكربوكسيلية . وخاصة التآرجح

الأحماض الكربوكسيلية أحماض ضعيفة نظرا لانها تتأين جزئيا في محاليلها إلى أيون كربوكسيلي وأيون إيدروجين كآلاتي :



وفي محاليل هذه الأحماض فان عددا قليلا من الجزيئات هو الذي يتفكك إلى أيونات بعكس الأحماض القوية مثل HCl ، الذي يتأين كلية في محلوله المائى . ولانه لمن الشيق أن نعرف لماذا يتأين حامض مثل حامض الخليك جزئيا في محلوله ، بينما لا يتأين الكحول ، في حين أن كلا منهما يحتوى على مجموعة (OH) ولكى نقدم تفسيراً لهذه الظاهرة لا بد من دراسة تركيب الأيون الكربوكسيلي بشيء من التفصيل . ففي المعادلة السابقة نجد أن ذرة الأكسجين السفلى والتي

كانت مرتبطة بذرة الإيدروجين قبل التأين هي التي تحمل شحنة سالبة وبعملية نقل للإلكترونات كما هو مبين في الشكل التالي يمكن نقل هذه الشحنة السالبة إلى ذرة الأكسجين العليا :

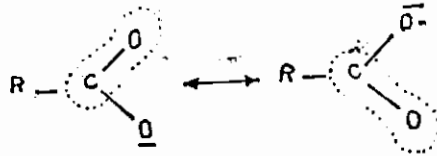


والصورتان التركيبيتان متشابهتان من الناحية الكيميائية تماما والإختلاف الوحيد بينهما ، كما هو واضح ، ينحصر في التوزيع الإلكتروني (موضع زوج من الإلكترونات) . وعندما يمكن لمادة أن يكون لها صورتان تركيبيتان - أو أكثر - لا تختلفان إلا في موضع الإلكترونات فمئذ يقال لهذه المادة أنها ناتج تآرجح لهذه الصور وتسمى هذه الظاهرة « التآرجح resonance » . وناتج التآرجح هذا لا يمثل صفات أى من الصور التركيبية ولكن صفاته عبارة عن مزيج من صفات صور التآرجح المختلفة . وهذا ما تؤيده التجربة ، فقد أثبتت القياسات بأشعة إكس أن الأيون الكربوكسيل لا يحتوى على رابطة مزدوجة بين الكربون وإحدى ذرتي الأكسجين ، وأن كل من ذرتي الأكسجين على بعد متساو من ذرة الكربون قدرة ١.٣٧ د أنجستروم ، وهذا يدل على أن كلا من الرابطتين بين ذرتي الأكسجين وذرة الكربون لا تعتبر فردية ولا زوجية لأن طول الرابطة الفردية « C-O » ، ١.٤٣ د أنجستروم وطول الرابطة الزوجية « C=O » ، ١.٣١ د أنجستروم بل إن كلا منهما عبارة عن رابطة تتأرجح بين الرابطتين الفردية والزوجية وأن هاتين الرابطتين المتأرجحتين متشابهتان تماما .

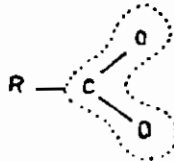
وناتج التآرجح هو مركب واحد نتيجة لامتزاج صور التآرجح المختلفة التي لا يمكن عزلها مطلقا لأنه لا يمكن أن توجد مادتان تختلفان فقط في موضع زوج

من الالكروبات وهذه الصور تختلف تماما عن المشابهات الموجودة في التشابه التناوبى **tautomerism** وهناك سبب وجيه لهذا يمكن عرضه فيما يلى :

إذا ما أخذنا في الاعتبار الرابعة المزدوجة نجد أن إحدى الرابطين عبارة عن رابطة « باى » ، تكوّن من الكترونى مسارى « σ » ، اللذين لم يدخلوا فى عملية المزج فى الذرتين المرتبطتين ويمكن تمثيل رابطة « باى » ، فى كل صورة من صور التارجح لايون الكربوكسيل كالاتى :



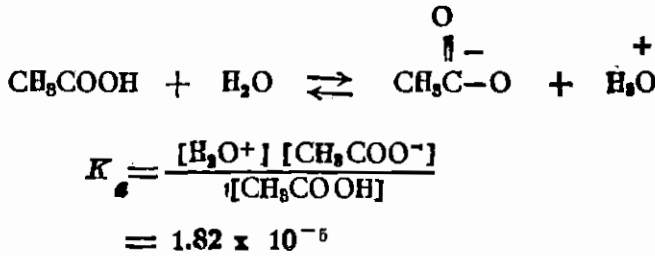
وهذا الشكل يوضح أن ذرة الكربون يمكنها أن ترتبط برابطة « باى » ، بأى من ذرتى الأكسجين وإذا أمكننا أن نتصور أن هناك مسار « باى » ، كبير يتسع لثلاث ذرات ويمتد من ذرة الأكسجين العليا إلى ذرة الأكسجين السفلى ماراً بذرة الكربون ، وهذا المسار الكبير ناتج من انطباق جزئى لمسارين عاديين فإنه يمكن تمثيل ذلك كالاتى :



وهذا يوضح لنا طبيعة الأيون المتارجح المشتمل على مسار « باى » ، كبير يتسع لثلاث ذرات . ونحن نعرف أن تكوين مسار جزئى يحتوى على ثلاث أنوية سوف يؤدي إلى إنخفاض أكثر للطاقة وعندئذ يكون تكوين هذا المسار مفضلا عن المسار المحتوى على نواتين فقط :

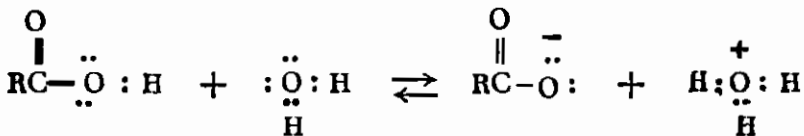
بما تقدم يتضح لنا أن ناتج التآرجح لا بد وأن يكون مركبا واحدا وتبعاً لذلك فإن طاقة الجزيء المتآرجح تقل عن طاقة الجزيء في حالة عدم وجود التآرجح وهذا الإنخفاض في الطاقة الناتج عن وجود التآرجح يسمى « طاقة التآرجح resonance energy » ويمكن قياسها والتعبير عنها بـ «سعر/جزيء» وإذا أمكن لجزيء من مادة أن يتحول من حالة عدم التآرجح إلى حالة التآرجح فإن الحرارة التي تتكون نتيجة لتحويل الوزن الجزيئى بالجرامات من هذه المادة تمثل طاقة التآرجح .

بعد هذا يمكننا أن نعود إلى السؤال الأصيل وهو لماذا يتأين الحامض الكربوكسىلى بينما الكحول لا يتأين في حين أن كلا منهما يحتوى على مجموعة إيدروكسيل OH ؟ من المعروف في أى إتران كياوى أن نقطة الإتران تعتمد على الطاقة النسبية للمواد على جانبي الإتران وتبعاً لذلك فإن لإنخفاض طاقة الأيون الكربوكسىلى المتسكون نتيجة للتآرجح تجعل الإتران في المعادلة المذكورة صفحة (١٢٥) يتحازجه اليمين، أى أن ثبات الأيون الكربوكسىلى نتيجة للتآرجح يساعد على تأين الحامض الكربوكسىلى . أما أيون الألكوكسيد (R.O-) وهو المفروض أن يتكون إذا ما تأين الكحول، لا يحتوى على رابطة «باى» وإذن سوف لا يتآرجح بين صورة تركيبية تضى عليه ثباتاً ولذا فإن هذا الأيون لا يتكون .
وتقاس قوة الحامض بدرجة تأينه ويمكن التعبير عنها كيميا عن طريق حساب ثابت التآين كالتالى :



حيث K_a هي ثابت التأيين لهذا الحامض . وهذا معناه أن المحلول المائى لهذا الحامض الذى يحتوى جزئيا واحدا فى اللتر يتأين إلى مدى قدره ٠.٠٤٪ .

وتتأثر درجة تأين الحامض كثيرا بطبيعة تركيب باقى الجزئ . ففى تزداد بوجود المجموع الجاذبة للإلكترونات التى تميل إلى جذب الإلكترونات من الروابط المجاورة لها وهذا يؤدي إلى إنحياز زوج الإلكترونات بين الأكسجين والإيدروجين فى مجموعة O-H إلى ذرة الأكسجين وإبعاده عن الإيدروجين وهذا بدوره يؤدي إلى سهولة انفصال الإيدروجين فى مجموعة OH على هيئة أيون موجب خاصة فى وجود قاعدة كالماء :



وعلى النقيض من ذلك فإن المجموعات الدافعة للإلكترونات تقلل من درجة تأين الحامض .

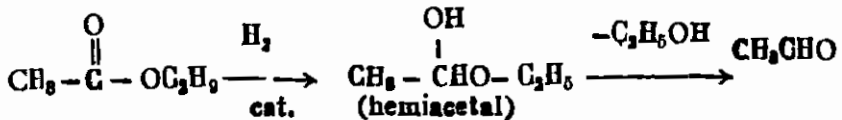
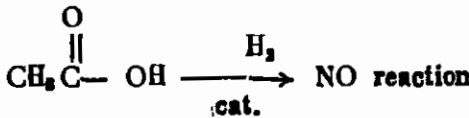
وإذا رمزنا لحامض الخليك الذى استبدلت فيه ذرة إيدروجين واحدة

بمجموعة واحدة أحادية بالرمز الآتى $\text{G}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ فإنه يمكننا مقارنة تأثير المجموع المختلفة على قوة حامض الخليك نتيجة للتأثير الإيحائي *inductive effect* وذلك عن طريق دراسة ثابت التأيين :

K_a	G	k_a	G
$10^{-10} \times 8959$	$-\text{CH}_2 \text{Cl}$	$10^{-10} \times 1932$	$-\text{CH}_3$
$10^{-10} \times 1956$	$-\text{CH}_2 \text{CH}_3$	$10^{-10} \times 596$	$-\text{C}_6\text{H}_5$
$10^{-10} \times 1946$	$-(\text{CH}_2)_4 \text{CH}$	$10^{-10} \times 75$	$-\text{I}$
		$10^{-10} \times 138$	$-\text{Br}$
		$10^{-10} \times 155$	$-\text{Cl}$
		$10^{-10} \times 210$	$-\text{F}$

٥ - الخواص الكربونيلية للأحماض الكربوكسيلية

سبق أن شرحنا خاصية التآين للأحماض وكيف أن الأيون الناتج لا يحتوى رابطة مزدوجة بين الكربون وإحدى ذرتي الأكسجين لذا نجد أن تفاعلات المجموعة الكربونيلية في حامض الخليك وأعضاء السلسلة المتجانسة الأهل منه لا تظهر مباشرة إطلاقاً ولكن عندما تعطل خاصيتا التآين والتأرجح وذلك بتحويل الحامض الكربوكسيلي إلى مشتقاته كالأستر مثلاً فعندئذ يمكن لهذه المشتقات أن تعطي تفاعلات المجموعة الكربونيلية .



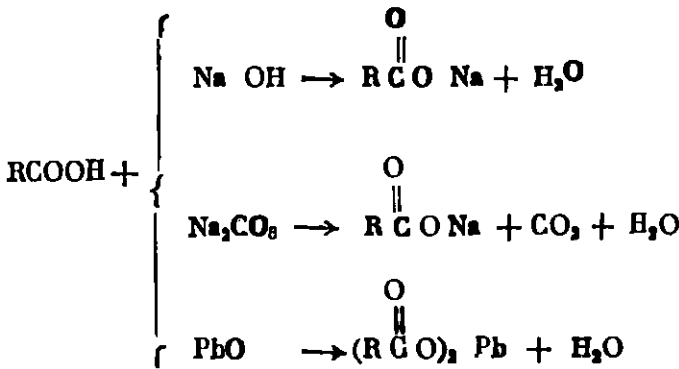
في تفاعل إضافة الإيدروجين إلى الأستر يتكون أولاً نصف أستال ،

وهو غير ثابت فيفقد جزئيا من الكحول وينتج عن ذلك والدهيد، فيختزل بدوره إلى كحول .

ويمكن كذلك إضافة جوهر جرينار إلى الاستر كما سنرى فيما بعد

٦ - تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية

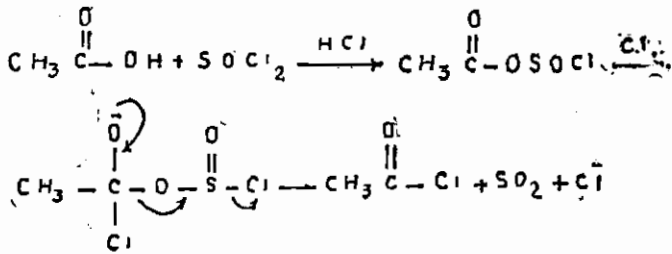
١- تفاعلات أيون الأيدروجين



ب- تفاعلات مجموعة الأيدروكسيل

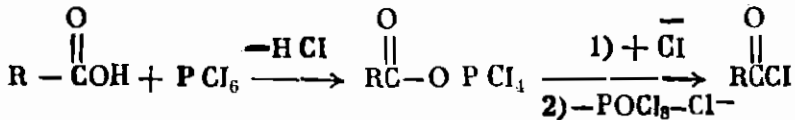
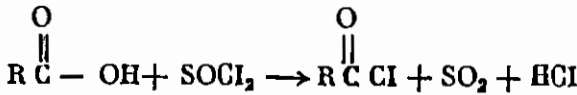
يمكن إستبدال مجموعة OH ، في المجموعة الكربوكسيلية بعدة ذرات أو بمجموع كالآتي :

(أ) إذا ما أستبدلت بذرة هالوجين يتكون هاليد الحامض وأكثرها شيوعا كلوريدات الأحماض وهناك مصادر عديدة للحصول على جوهر الكلوريد المحب للراكر الموجبة . وفي كل هذه التفاعلات تتكون مركبات بسيطة عبارة عن أندريدات مختلفة ، وبناء على ذلك فان المجموعة التي تستبدل في النهاية ليست مجموعة الأيدروكسيل ذاتها وإنما مشتق لها .



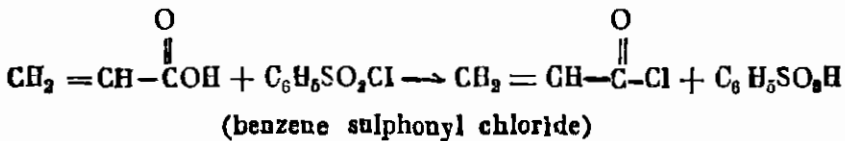
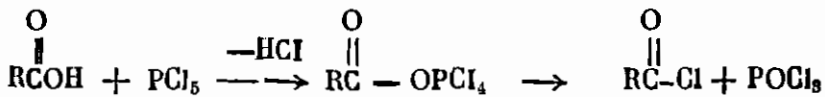
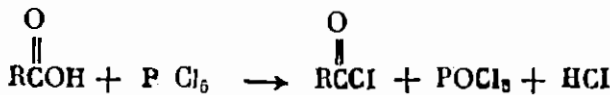
كلوريد الحامض

والتفاعل الكلي يمكن كتابته كالتالي :



(اندريد مختلط)

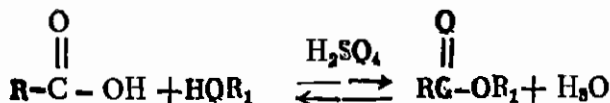
والتفاعل الكلي مع خامس كلوريد الفوسفور كالتالي :



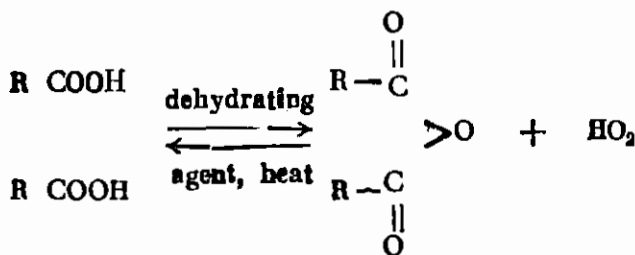
(حامض بنزين كبريتويك)

ولسلك من الجواهر السابقة مزاياء في الاستخدام . فللتحضيرات العملية غالباً ما يستخدم كلوريد الثيونايل SOCl_2 ، حيث أن المركبات الناتجة بجانب كلوريد الحامض المطلوب هي غاز ثانى أكسيد الكبريت وغاز كلوريد الإيدروجين ولذا يمكن التخلص منهما بسهولة . أما كلوريد بنزين السافوناييل فيستخدم في الحالات التي يجرى التفاعل فيها في وجود مذيبات عضوية لا يذوب فيها الناتج الجانبي أي (حامض بنزين كبريتونيك) .

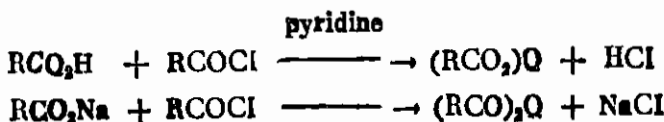
(ب) كذلك يمكن استبدال (OH) بمجموعة الكركسيد من تفاعل الحامض مع كحول ويتكون نتيجة لذلك إستر .



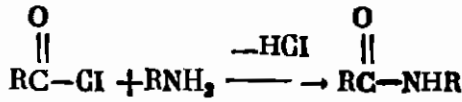
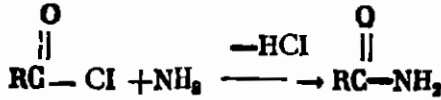
(ج) أما أندريدات الاحماض فتتكون حينما تستبدل مجموعة الإيدروكسيل في الحامض الكربوكسيلي أو الكلوريد في كلوريد الحامض بأيون كربوكسيلي .



في هذا التفاعل يستخدم جوهر حامض لا يتزاع الماء مثل خامس أكسيد الفوسفور أو أندريد حامض الخليك والجوهر الاخير أنسب في الإستعمال لأنه يتزاع الماء مكوناً حامض الخليك الذي يسهل فصله منه بعملية تقطير مستمرة مما يساعد على انزياح الإتزان جهة اليسار فيتم التفاعل بكفاءة عالية .



(٤) كذلك يمكن إستبدال مجموعة (OH) في الحامض الكربوكسيلي بمجموعة دأمين إستبدالاً ، للحصول على د الأמיד ، أو د الأמיד الإستبدالاً .

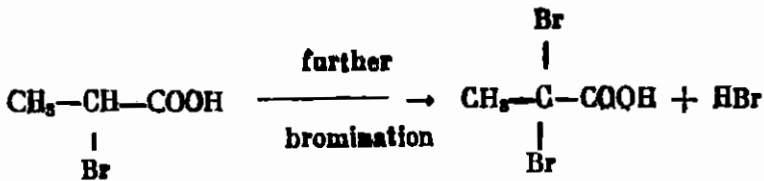
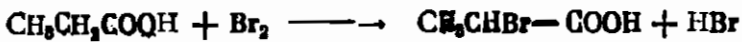


• • •

► - تفاعلات مجموعة الألكيل في الحامض الكربوكسيلي

مجموعة الكربوكسيل لها تأثير مشابه لتأثير مجموعة الكربونيل على ذرة الكربون ، الفأ ، المجاورة لها . وعند معاملة الحامض الكربوكسيلي بالبروم في وجود الفوسفور أو ضوء الشمس يمكن إستبدال ذرات الإيدروجين النشطة المرتبطة بذرة الكربون ، الفأ ، بالهالوجين ولا يمكن إستبدال غيرها .

P



• • •

٧ - مشتقات الأحماض الكربوكسيلية وتفاعلاتها

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية هي مجموعة من المركبات يمكن إسترجاع الحامض الكربوكسيلي منها بعملية التحلل المائي . وتسمى هذه المشتقات حسب الحامض الذي أشتقت منه وإليك أمثلة لمشتقات حامض الخليك :

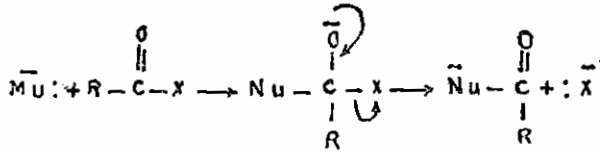
المشتق	الرمز	الاسم
Ester أستر	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Ethyl acetate خلات ايثايل
Acid chloride كلوريد حامض	CH_3COCl	acetyl chloride, كلوريد استايل
Acid anhydride الانريد حامض	$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$	acetic anhydride انريد الخليك
Amide أميد	CH_3CONH_2	acetic amid (or acetamide) اميد الخليك

وإن النظرة السطحية لهذه المركبات تظهرها على أنها مركبات غير متجانسة نوتا ما كما أنها تنسب إلى الأحماض بطريقة بسيطة ، بينما النظرة الفاحصة تبين أن هناك علاقة أساسية بين هذه المركبات وهي أن كلا منها يحتوي على مجموعة كربونيلية ترتبط بمجموعة لها خاصية جذب الشحن السالبة تعمل على زيادة خاصية محبة المراكز السالبة لذرة كربون مجموعة الكربونيل :

$$\begin{array}{c} \delta + \quad \delta - \\ \text{R} \quad \text{C} \rightarrow \text{X} \\ || \\ \delta - \text{O} \end{array}$$

وقد وجد أن جميع التفاعلات الهامة لهذه المشتقات المختلفة تبدأ بالإضافة

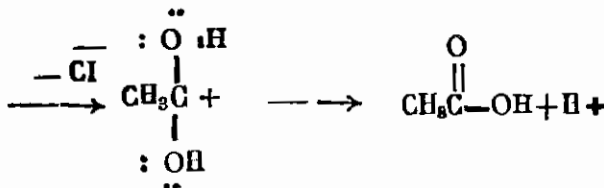
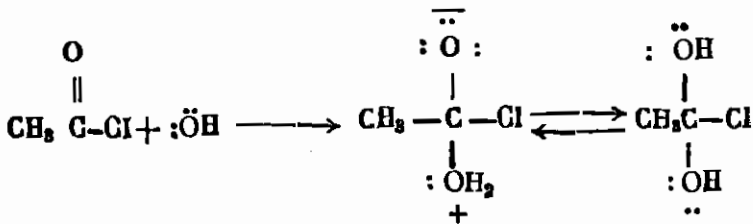
إلى مجموعة الكربونيل وتنتهي باستبدال المجموعة السالبة (X) وعلى هذا الأساس فإن مشتقات الأحماض تتفاعل مع الجواهر المحبة للمراكز الموجبة التي تحتوي على الكترولونات لم تشارك في تكوين روابط مثل الكحول والماء والأمونيا بنفس الطريقة التي تتفاعل بها الألدهيدات والسكيتونات .

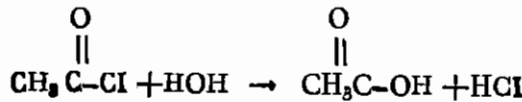
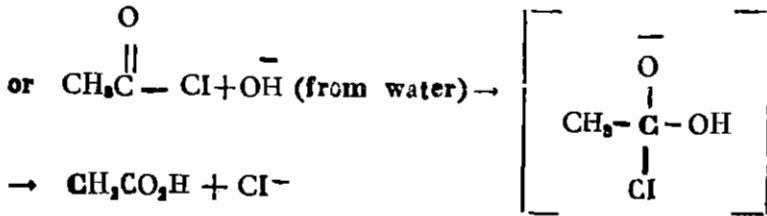


* * *

الذلل المائى لمشتقات الأحماض

(أ) الذلل المائى لهاليدات الأحماض

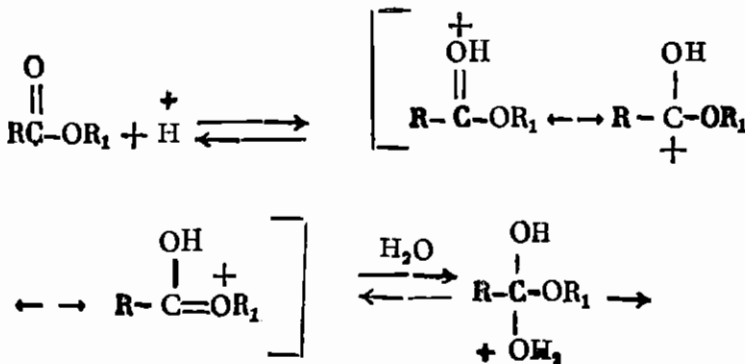


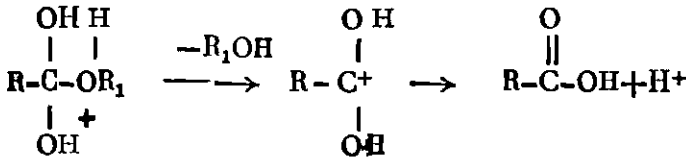


وهذا التفاعل سريع جدا ولذا يجب حماية هاليدات الاحماض حتى من الرطوبة الجوية .

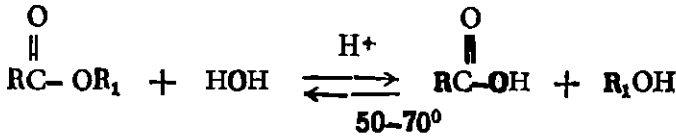
ب - التحليل المائي للاسترات :

تتحلل الإسترات مائيا إذا ما سخنت مع الماء في وجود أيون الإيدروجين كعامل مساعد (أي مع محاليل الاحماض المعدنية المختلفة) والتفاعل طردى عكسى ولكنه يمكن أن يتم كيميا إذا ما استخدم فائض كبير في الماء . والعامل المساعد في هذه الحالة يزيد من نشاط خاصية محبة المراكز السالبة لمجموعة الكربونيل في الأستر .

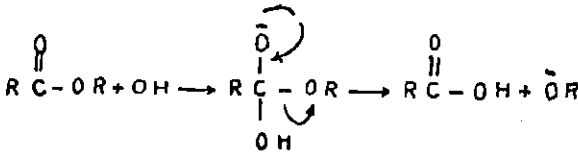




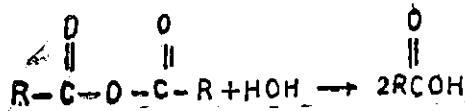
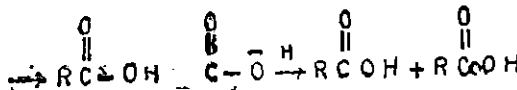
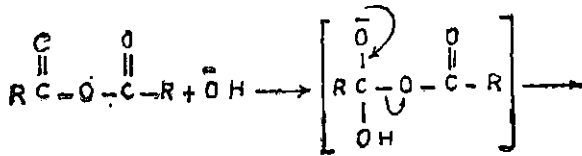
ويمكن كتابة التفاعل الكلي كالآتي:



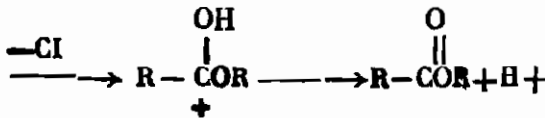
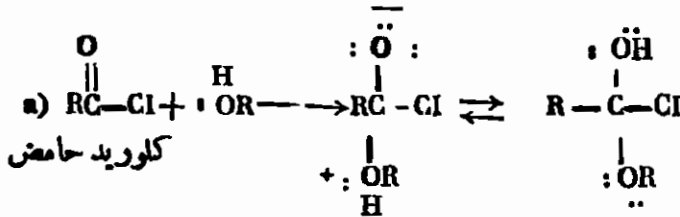
وكذلك يمكن أن يتم التحلل المائي للاسترات في وجود القلويات ويعرف مثل هذا التفاعل بالتصبن ويمثل طاقة كبيرة من التفاعلات التي تتسبب بمجموعة الكورينيل من الاستر فيها بجمهر سالب .



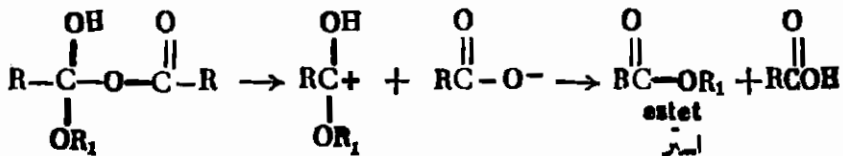
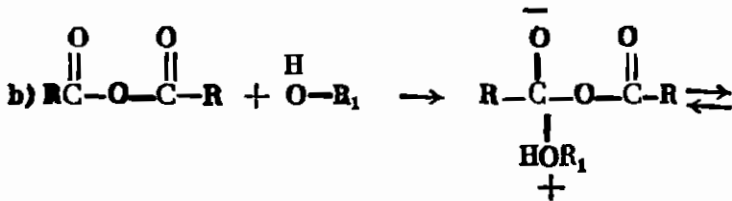
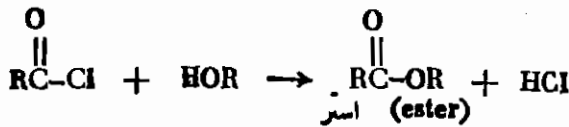
(ج) التحلل المائي لاندريدات الأحماض :

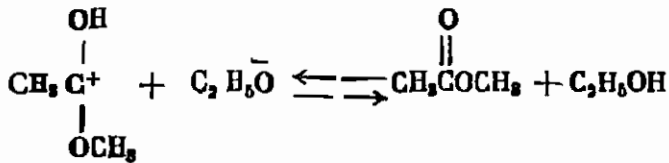
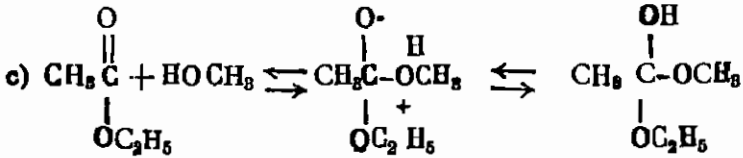
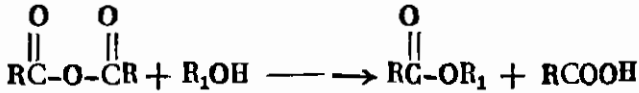


التحلل الكحولي لمشتقات الاحماض

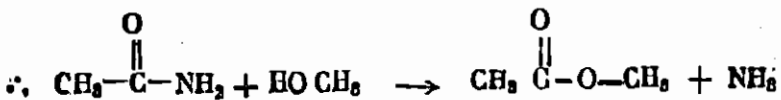
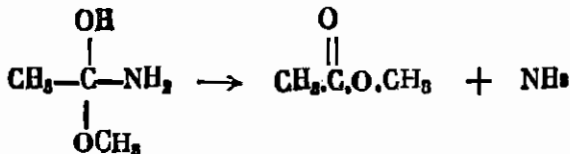
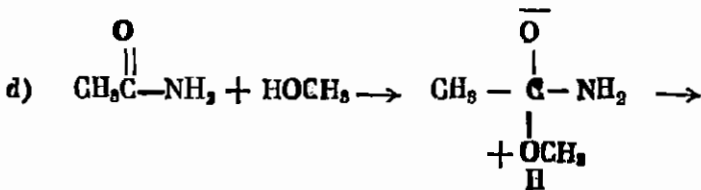
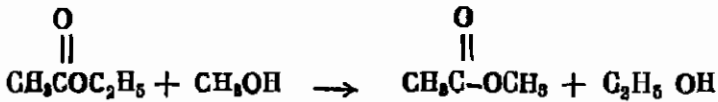


والتفاعل الكلي كالآتي :-

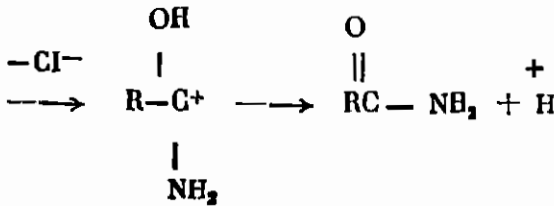
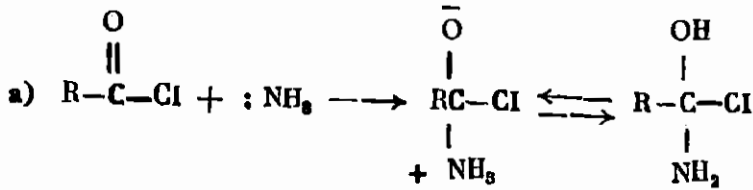




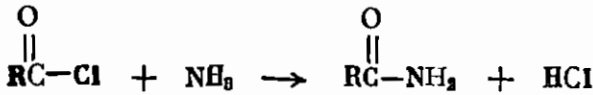
أى أن التفاعل الكلى يصبح :



الدحلل الامونيومي اشتقات الأحماض



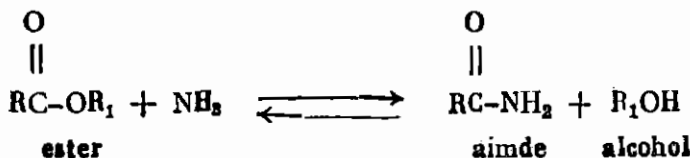
أى ان التفاعل الكلى يصبح :



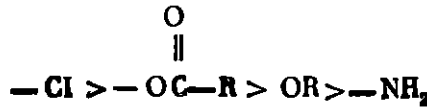
(ب) وبالمثل تتفاعل الامونيا مع أندريدات الأحماض لتعطى أميدات وأحماض عضوية .



(ج) أما الاسترات فتتفاعل مع الامونيا وينتج أميدات وكحولات .



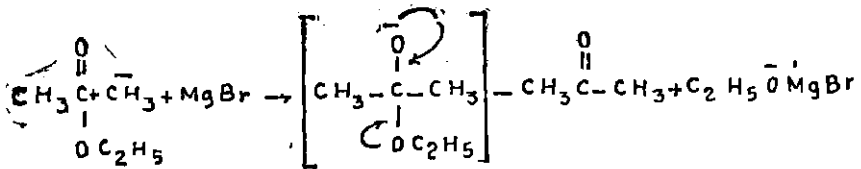
تختلف تفاعلات التحلل المائي والكحولي والامونيومى السابقة فيما بينها في معدلاتها ، فكل هذه التفاعلات مع هاليدات واندريدات الاحماض الكربوكسيلية عنيقة وسريعة وفي إتجاه واحد ولكنها بطيئة وطرديّة عكسية مع الإسترات والأميدات . وسبب هذا هو إختلاف انجمايع المرتبطة مع مجموعته الكربونيل في هذه المشتقات في قوة جذبها للشحن السالبة التي تقل حسب الترتيب الآتي :



وبناء على هذا فان شدة محبة مجموعة الكربونيل في هذه المشتقات للراكنز السالبة تضعف بنفس الترتيب .

• • •

اضافة جوهر جرينار للاسترات

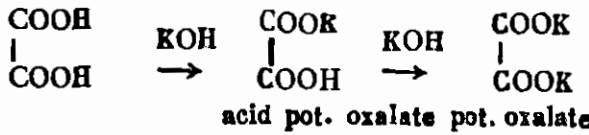


ولما كانت الكيتونات تتفاعل مع جوهر جرينار فان النتيجة النهائية لهذا التفاعل هي تكوين كحول ثالثي .

• • •

٧ - الاحماض أنفائية القاعدة وتفاعلاتها

تحتوى هذه الاحماض هلى مجموعة كربوكسيل أى على ذرتى أيدروجين قابلتين للتأين ولذا يمكننا أن تكون أملاح حامضية وأملاح عادية .

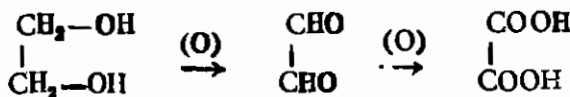


وتسمى هذه بإضافة كلمة «حامض ثنائي الكربوكسيل dicarboxylic acid» إلى الإيدروكربون المرتبط بمجموعتي الكربوكسيل أو يضاف مقطع dioic إلى الاصل الايدروكربوني المكون للجزء وذلك كما يلي :-

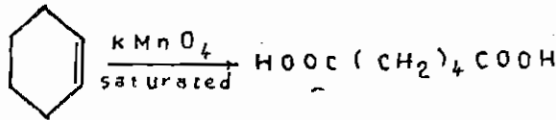
التركيب	الاسم المسلسل	الاسم العادي
HOOC COOH	ethanedioic acid	أكساليك oxalic
HOOC-CH ₂ -COOH	propanedioic acid, or methane dicarboxylic acid	مالونيك malonic
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array} $	butanedioic acid or 1:2-ethane dicarboxylic acid	سكسينيك succinic
HOOC(CH ₂) ₂ COOH	pentane dioic acid, or 1:3 - propanedicarboxylic acid	جلوتاريك glutaric acid

والاحماض الكربوكسيلية ثنائية القاعدية يمكن تحضيرها بطرق بمائلة لطرق تخضير الاحماض أحادية القاعدية فهناك طرق الأكسدة :

(أ) أكسدة الجلايكولات glycols والمركبات التي تحتوى على مجموعتي «الدهيد» .

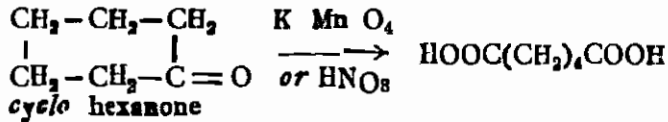


(ب) أكسدة الأوليفينات الحلقية والكيتونات الحلقية .

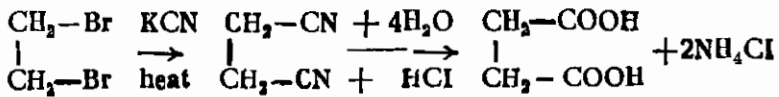


cyclohexene

hexanedioic (adipic acid)

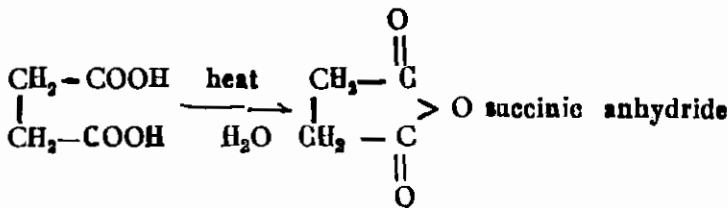


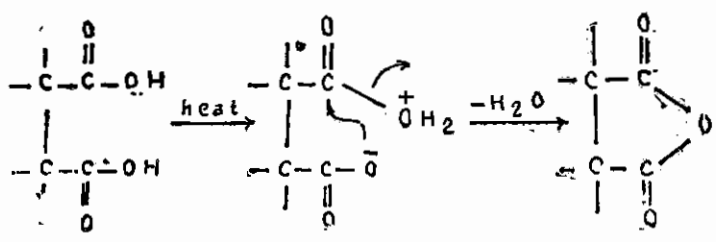
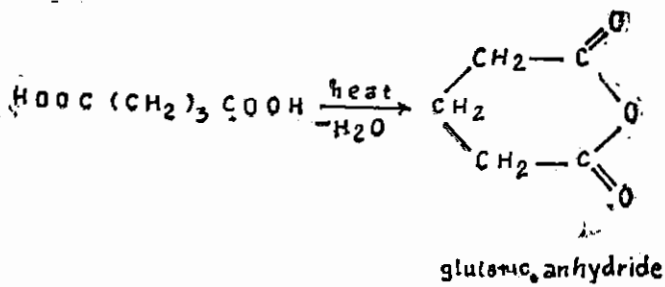
وكذلك يمكن تحضير مثل هذه الأحماض بالتحلل المائي للبركبات ثنائية النتريل التي يمكن تحضيرها بتسخين المركبات ثنائية الهالوجين مع سيانيد البوتاسيوم "KCN".



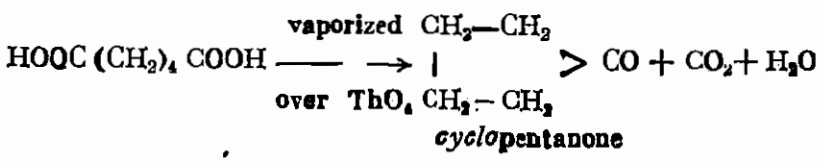
٧ - تفاعلات الأحماض ثنائية القاعدية

هذه الأحماض تعطى جميع تفاعلات الأحماض أحادية القاعدية فهي تكون أملاح وإسترات وهاليدات أحماض وأميدات .. ألخ وهذه التفاعلات يمكنها أن تشمل إحدى مجموعتي الكربوكسيل أو كليهما . كما أن هذه الأحماض يمكنها أن تعطى أندريدات بتسخين جزئى واحد من الحامض كالتالى :



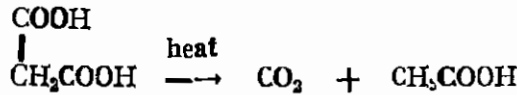


وعندما تزيد عدد مجاميع الميثيلين $-\text{CH}_2-$ والسق تفصل بسين بمجموعى الكربوكسيل فى السلسلة الكربونية يصعب انزاع جزىء الماء لتكوين الاندريد ولكن هناك تفاعل اخر يمكن أن يحدث إذا ما سخن الحامض الكربوكسىلى فى الحالة البخارية مع أكسيد الثوريوم وينتج عنه كيتون حلقى .



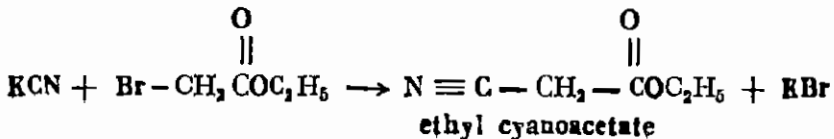
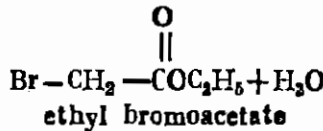
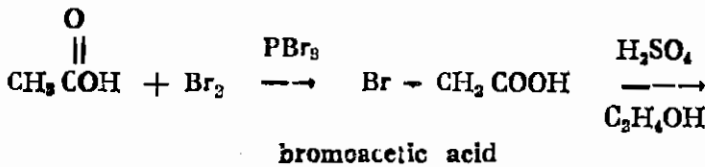
المركبات الكربوكسيلية التى تحتوى على مجموعة شديدة الجذب للشحن السالبة مرتبطة بنفس ذرة الكربون التى تحمل مجموعة الكربوكسيل مثل هذه المركبات يمكنها إذا ما سخنت أن تفقد بسهولة مجموعة الكربوكسيل على هيئة ثانى أكسيد كربون . وبناء على ذلك فإن الاحماض ثنائية القاعدية التى ترتبط فيها مجموعتا الكربوكسيل بنفس ذرة الكربون تتحلل بسهولة عند تسخينها وتفقد جزىء من

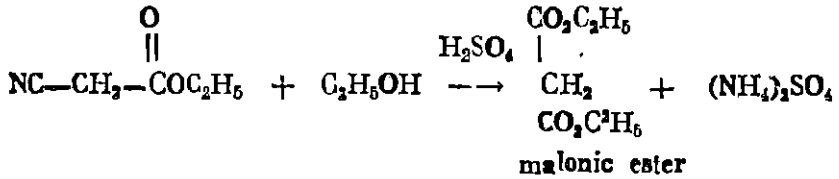
ثنائي أكسيد الكربون وينتج تبعا لذلك أحماض أحادية القاعدية .



١١ - استرات حامض المالمونيك واستخدامها في الكيمياء العضوية التخليقية

هذه الاسترات عبارة عن أستر ثنائي الإيثايل لحامض المالمونيك التي يمكن تحضيرها من مواد بسيطة يسهل الحصول عليها وهذا من العوامل التي جعلت هذه الاسترات محط الأنظار في الإستخدام وبعض الصناعات الكيماوية الدقيقة حيث أن إستعمالها على نطاق صناعي واسع مدود بالتكاليف العاليه للهروم ومعدن الصوديوم المستخدمين في عمليات التحضير .



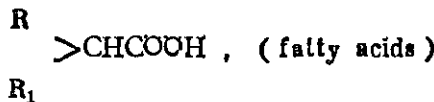
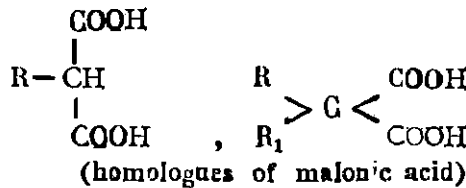


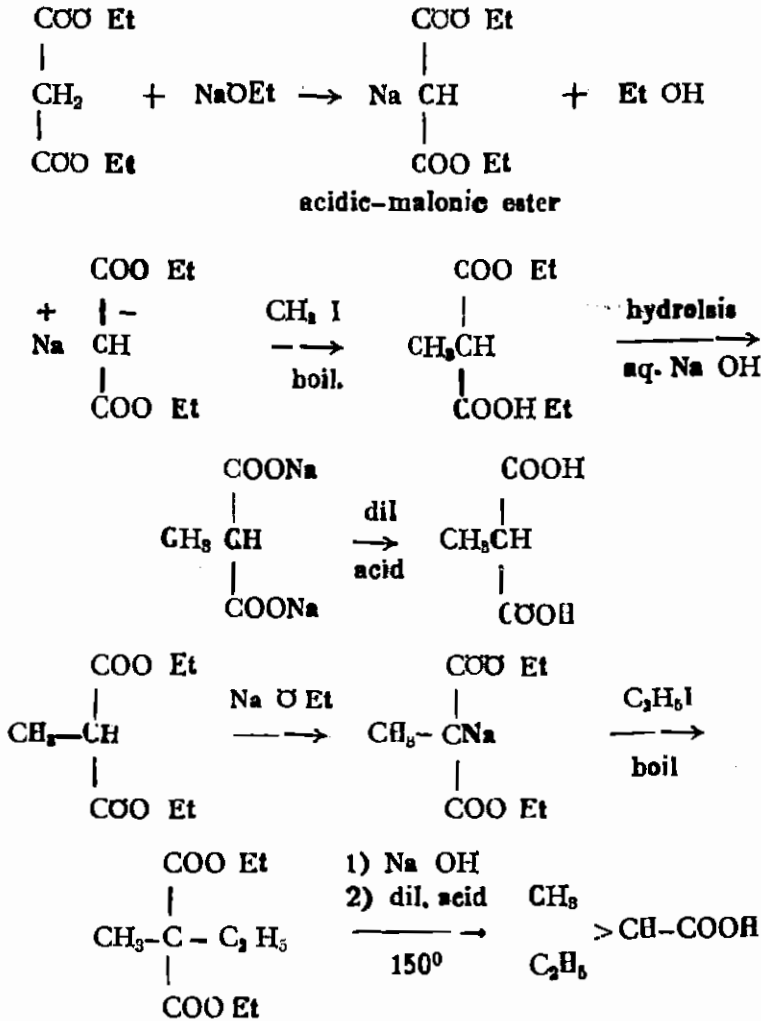
وأستخدام هذه الإسترات في التخليقات العضوية يعتمد على حقيقتين :

١ - نشاط ذرتي الإيدروجين في المجموع (-CH₂-) ويمكن إستبدالهما على خطوتين بذرتي صوديوم والملح الناتج يمكن إستخدامه كجوهر محب للبراكز الموجبة في تخليق أعضاء السلسلة الأعلى من حامض المالمونيك وغيرها من المركبات .

٢ - حامض المالمونيك والأعضاء الأعلى منه يمكنها أن تفقد بسهولة جزيء من ثاني أكسيد الكربون إذا ما سخنت عند درجة ١٥٠°م ويتكون نتيجة لذلك أحماض أحادية القاعدية ،

وبناء على هذا فإن المركبات التي تخلق من هذا الأستر يمكن أن يكون لها التركيبات الآتية :

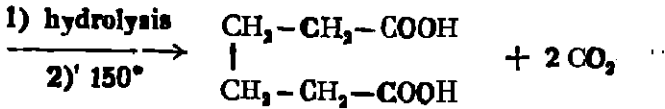
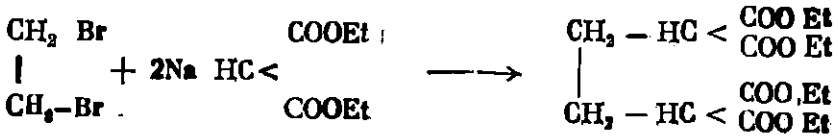




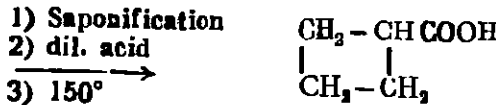
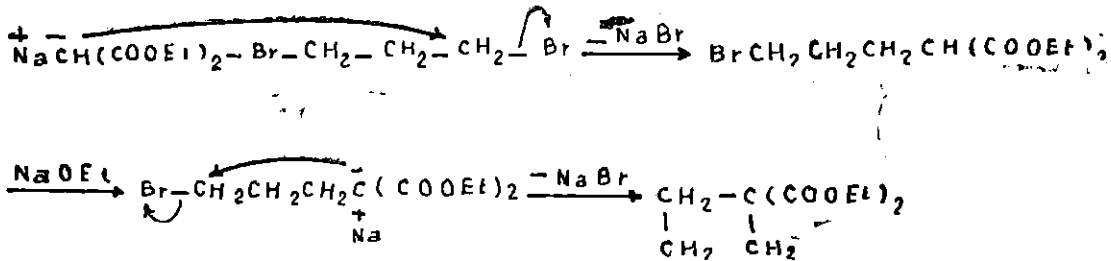
o o o

١٢ - تحضير أحماض ثنائية القاعدية لا ترتبط بمجموعةنا الكربوكسيل فيها بنفس ذرة الكربون

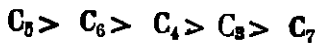
يمكن تحضير حامض الأديبيك أو الأعضاء الأعلى منه في السلسلة بتفاعل ملح الصوديوم لإستر حامض المالمونيك مع بروميد الإيثيلين أو مركبات عديدة الميثيلين ثنائية البروميدي .



وكذلك يمكن لإستر حامض المالنوك أن يتفاعل مع المركبات عديدة الميثيلين
ثنائية الهاليد مكونة أعدادا لا حصر لها من المركبات الحلقية :

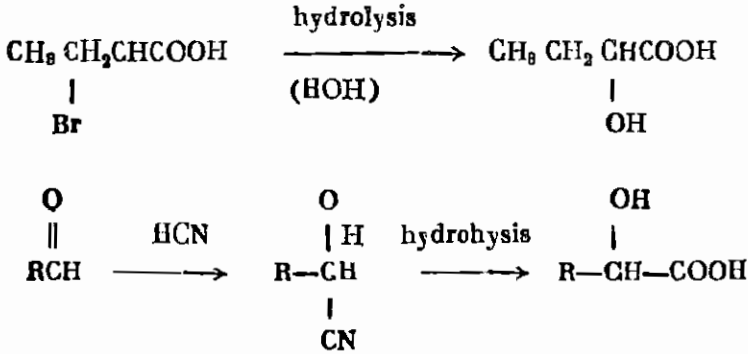


ويمكن استخدام هذا التفاعل في تحضير مركبات حلقية ثلاثية ورباعية وخماسية
وسداسية وسباعية وتفاوت كفاءة الناتج من هذه المركبات كالآتي :

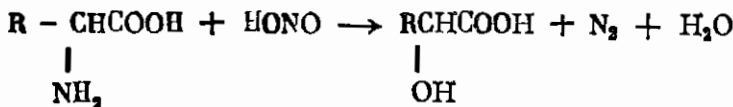


٨ - الأحماض الأيدروكسيلية وتفاعلاتها

هناك أحماض إيدروكسيلية « ألفا » و « بيتا » و « جاما » بحسب موضع ارتباط مجموعته الأيدروكسيل بالنسبة إلى ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل . ويمكن تحضير الأحماض « ألفا » إيدروكسي بالتحلل المائي للأحماض « ألفا » هالوجين أو مركبات « سيانو هيدرين » .



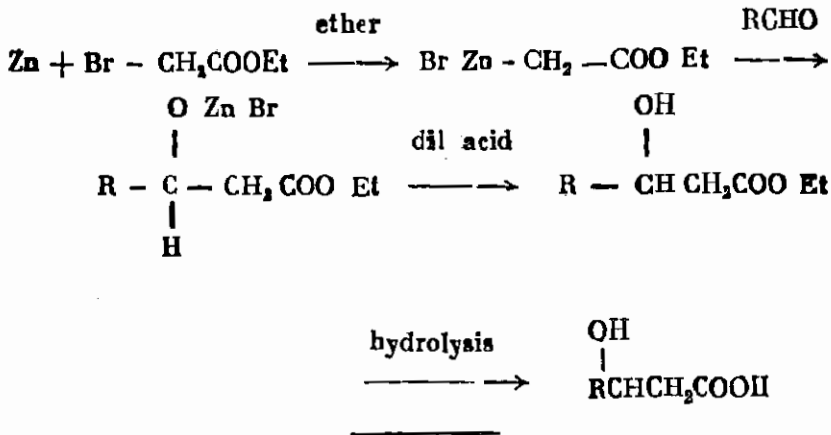
كذلك يتفاعل حامض النيتروز مع الأحماض الأمينية « ألفا » ليعطي أحماضاً إيدروكسيلية « ألفا » .



أما الأحماض الإيدروكسيلية « بيتا » فلا يمكن تحضيرها من الأحماض الهالوجينية « بيتا » المقابلة لها نظراً لسهولة إنزاع الحامض الهالوجيني من هذه الأحماض وتكوين أحماض كربوكسيلية غير مشبعة لذلك فإن الأحماض الأيدروكسيلية « بيتا » تحضر بتفاعل (ريفورماتسكي Reformatsky reaction)

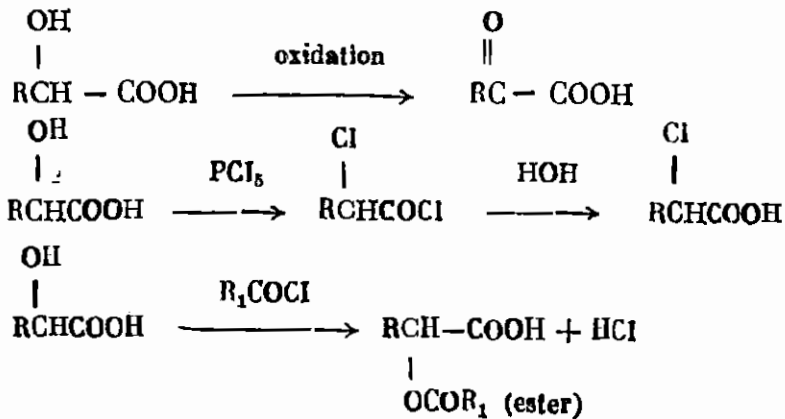
حيث يتفاعل استر هالوجيني ، الفا ، مع مركب كربونيلي في وجود الزنك والايثير الجاف . فيتكون مركب شبيه بـجوهـر جرينار من الزنك والاستر الهالوجيني .

ويتفاعل هذا الاخير مع المركب الكربونيلي عن طريق الاضافة :



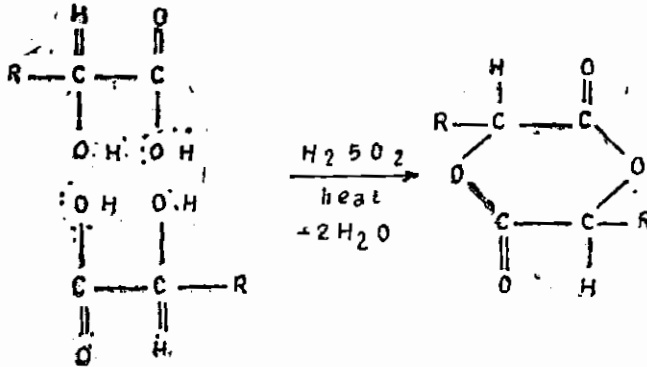
تفاعلات الاحماض الكربوكسيلية الأيدروكسيلية :

الاحماض الأيدروكسيلية الأليفاتية لها معظم خواص الاحماض الكربوكسيلية العادية إلا أنها لا تكون أندريدات ولا هاليدات أحماض .

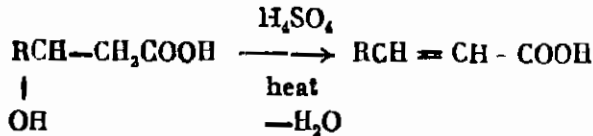


انقزاع الماء من الاحماض الايدروكسيلية :

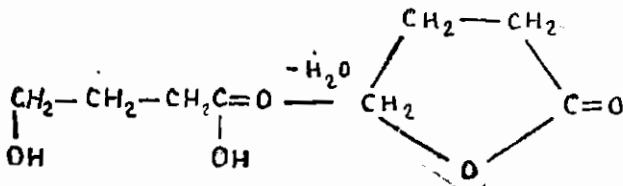
عند تسخين الحامض الايدروكسيلي ، الفاء ، من حامض الكبريتيك يفقد جزئين من المركب جزئين من الماء ويكون نتيجة لذلك مركب حلقي يسمى **لاكتايد** lactide .



أما الاحماض الايدروكسيلية ، بيتا ، فان جزى . الحامض يفقد جزئاً من الماء ليمتلئ ، حامضاً غير مشبع ، الرابطة المزدوجة فيه بين ذرتى الكربون والفاء وبيتا .



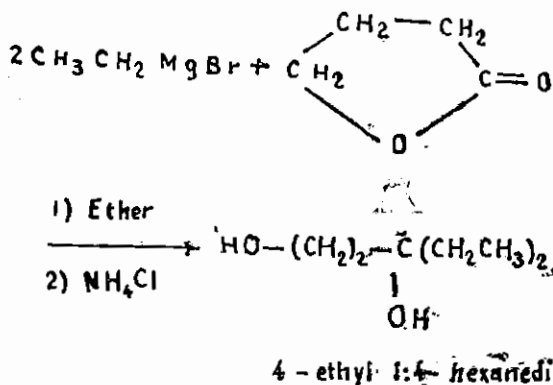
والاحماض الايدروكسيلية ، جاما ، إذا ما سخنت مع حامض الكبريتيك فانها تفقد جزئاً من الماء ويتكون إستر حلقي يسمى **جاما** ، لاكتون :



γ - hydroxybutyric acid

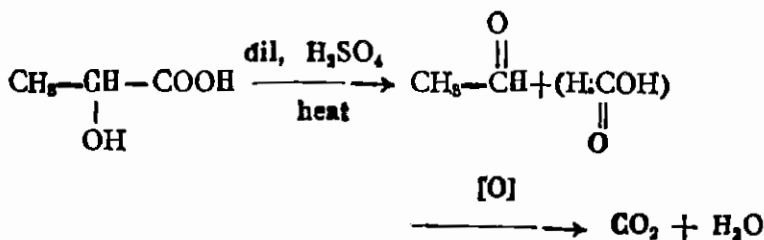
γ - butyrolactone

اللاكتونات تسلك في تفاعلاتها مسلك الاسترات ذات السلسلة المفتوحة كما أنها تتفاعل مع جوهر جرينار لتعطى مركبات بها مجموعتان إيدروكسيليتان

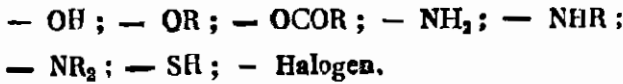
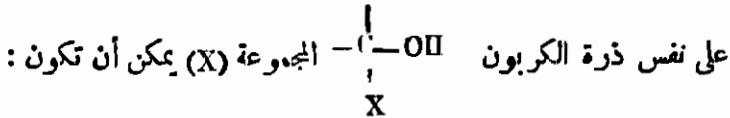


وخليط التفاعل ينتج عنه كحول ثالثي بعد التحلل المائي ، وغالبا ما يجرى تفاعل التحلل المائي له بواسطة حامض ضعيف مثل كلوريد الامونيوم وذلك حتى تتلافى أى احتمال لإنزاع الماء فى الكحول الثالثى فى وجود حامض قوى كعامل مساعد .

وهناك تفاعل خاص بالاحماض الإيدروكسيلية ، ألفا ، حيث ترتبط كل من مجموعتى الإيدروكسيل والسكر بوكسيل بنفس ذرة الكربون فهذه الاحماض إذا ما سخنت مع حامض الكبريتيك المخفف فإنها تتحلل إلى مركبات كربونيلية تقل عدد ذرات الكربون فيها بذرة واحدة عن الاحماض الإيدروكسيلية الأصلية .

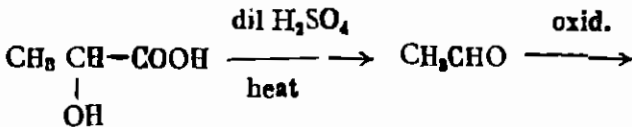
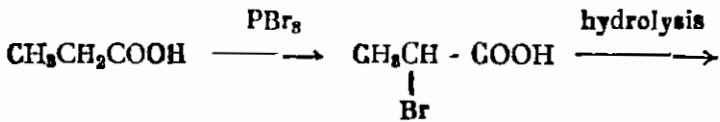


هذا التحلل يذكرنا بتحليل المركبات التي تحتوي على مجموعتين نشطتين



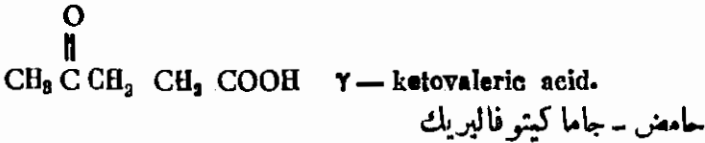
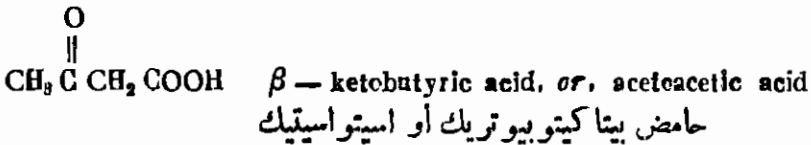
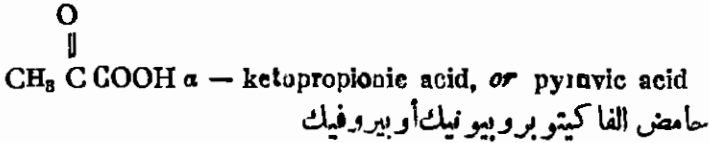
وقد سبق أن رأينا أن مثل هذه المركبات غير ثابتة ولا يمكن عزلها. ولكن الحالات التي تكون فيها المجموعة (X) ذات خاصية شديدة لجذب الشحن مثل $-CN$; $-COOH$; $-SO_3H$ - فعمدئذ يمكن عزل هذه المركبات إلا أنها تتحلل بسهولة .

وفي كل حالة فإن ناتج التحلل هو عبارة عن مركب كربونيلي يقل عدد ذرات الكربون فيه عن المركب الأصلي بذرة واحدة ولذلك فإنه يمكن استخدام هذه الخاصية لتقصير السلسلة الكربونية .

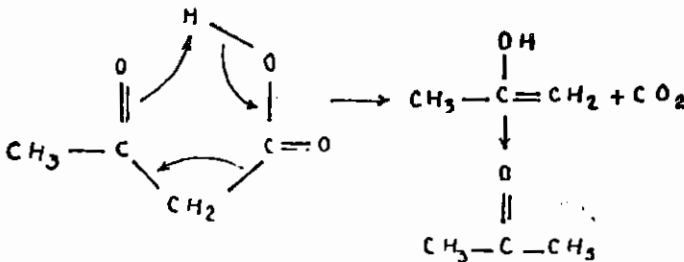


٩ - الأحماض الكيتونية وتفاعلاتها :-

هناك أحماض كيتونية د ألفا ، و د بيتا ، و د جاما ، بحسب موضع ارتباط مجموعة الكربونيل بالنسبة لمجموعة الكربوكسيل .

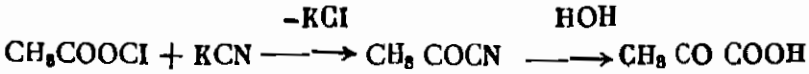


الأحماض الكيتونية د ألفا ، و د جاما ، أحماض ثابتة بينما الأحماض الكيتونية د بيتا ، تتحلل مباشرة بحيث تفقد جزيئا من ثاني أكسيد الكربون بنفس الطريقة التي شرحت من قبل في حالة حمض المالونيك . كما أنه يمكن لهذه الأحماض أن تتحلل في بيئة متعادلة أو حامضية وفي هذه الحالة تتكون إينولات تتحول تلقائيا إلى شبيهاتها التناوبية (مركبات كربونيلية) الأكثر ثباتا كالآتي :



acetoacetic acid
حامض أسيتواسيتيك

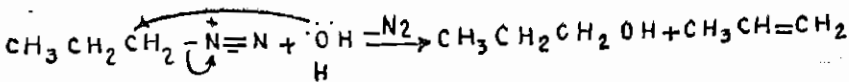
ويمكن تحضير أحماض ألفا ، الكيتونية بالتحلل المائي للنتريلات التي يمكن الحصول عليها بتفاعل كلوريد الحامض مع سيانيد البوتاسيوم .



وهذه الاحماض الكيتونية تعطى تفاعلات الكيتونات والاحماض الكربوكسيلية . على حين أن حامض أستيواسيتيك يتحلل مباشرة إلى ثاني أكسيد كربون وأستون كما رأينا ، كما أن إستر الإيثايل لهذا الحامض وهو عبارة عن بيتا ، كيتو إستر وتسمى إستر أسيتيك ، لها أهميتها الكبيرة .

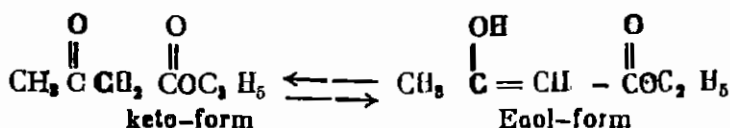
وفي تركيب هذه الأستر CH_3 ، CO ، CH_2 ، COOEt نرى أن ذرتي الإيدروجين في المجموعة $-\text{CH}_2-$ المحصورة بين مجموعة الكربونيل ومجموعة الأستر لهما من الخاصية الحامضية ما يكفي لاستبدالها بالصوديوم ويمكن للملح الاينولي الناتج أن يتفاعل مع هاليدات الألكيل .

ويحضر الأستيو أسيتيك من تكثف جزئين من دخلات الإيثايل ، في وجود قاعدة قوية مثل الصوديوم أو د أيثوكسيد الصوديوم ، أو أميد الصوديوم .



إستر الأستيواسيتيك يعطى تفاعلات الكيتونات لاحتوائه على مجموعة كربونيل كما أنها تتفاعل مع (١) الصوديوم وتعطى ملح صوديومي ويتصاعد غاز الإيدروجين (٢) محلول كلوريد الحديدك لتعطى أملاح حديد ملونة كما

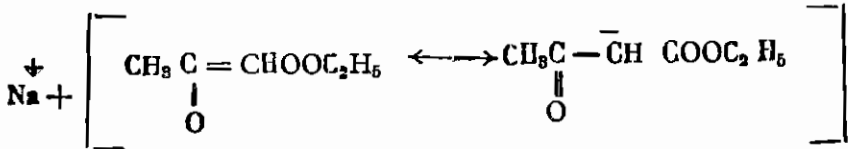
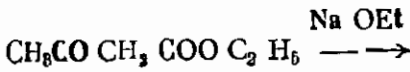
تفاعل الفينولات (٣) البروم عن طريق الإضافة (٤) كلوريد الاسيتايل لتعطى استر . وكل هذه التفاعلات تدل على وجود مجموعة (OH) بينما يدل التفاعلات (٢) ، (٣) على ارتباط هذه المجموعة بذرة كربون غير مشبعة . مثل هذه الظاهرة التي تجعل المركب الواحد يسلك في تفاعلاته مسلكين لتركيبين مختلفين بالتشابه التاوي وتدل على أن هناك اتزان بين صيغتي تركيب المركب هما صيغة الكيتون ، ، وصيغة « الإينول » keto-enol tautomerism



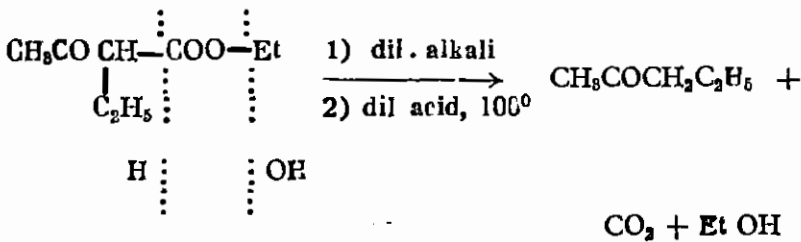
وقد وجد أن استر الاسيتو أسيتيك عبارة عن خليط من هاتين الصيغتين في حالة اتزان معا ، وأى جودر كيمائى يمكنه أن يتفاعل مع إحدى الصيغتين من شأنه أن يغلب هذا الإيزان في اتجاه هذه الصيغة وتبدو المسألة كما لو كانت مائة في المائة في هذه الصيغة و كيتون أو إينول ، حسب الجوهر المستخدم .

تفاعلات إستر الاسيتو اسيتيك Acetoacetic ester

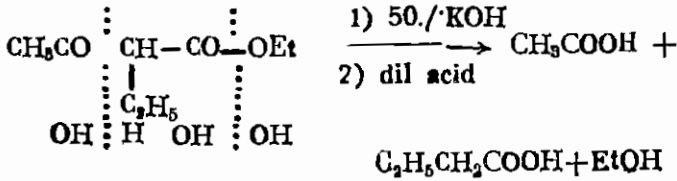
يتكون ملح الصوديوم الاينولى عندما يتفاعل هذا الاستر مع الصوديوم أو أيوكسيد الصوديوم ويمكن للاينولى carbanion المحب للتركز الموجبة أن يتفاعل مباشرة مع هاليدات الألكيل المتعادلة (جواهر محبة للتركز السالبة) تفاعلات تؤدي إلى إدخال مجموعة الألكيل على ذرة الكربون ، الفاء في الاستر الكيتونى ، بيتا ، .



وبالمثل يمكن لذرة الإيدروجين الأخرى في المجموعة « -CH₂ » أن تستبدل بمجموعة الكيل أخرى وإذا ما سخن المركب الناتج مع محلول قلوي مخفف فإن الاستر يتحلل مائياً ثم إذا ما حمض وسط التفاعل فإن الحامض الكيتوني « بيتا » المتكون يتحلل مباشرة فاقداً ثاني أكسيد كربون ويتكون تبعاً لذلك الكيتون المناسب .

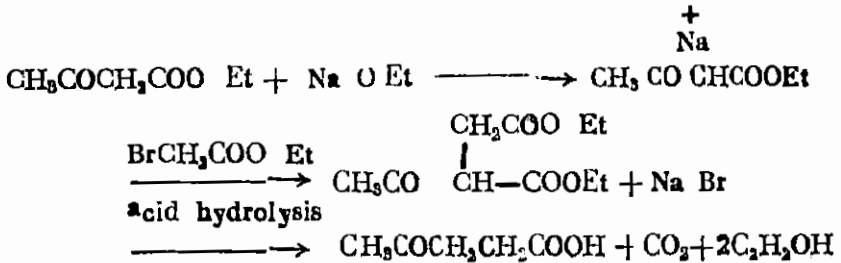


وتختلف المواد الناتجة من التحلل المائي لمركبات الكيل أستيوأستيك إسترة بحسب الجواهر المستخدمة في هذا التفاعل فإذا ما تم هذا التفاعل باستخدام محلول قلوي مركز فعندئذ يكون الناتج حامض خليك وحامض آخري يمكن اعتباره حامض خليك إستبدات فيه ذرة أو أكثر من الإيدروجين « الفا » بمجموعة الكيل أو أكثر .



يستخدم إستر الاليتواسيتيك في تحضير الاحماض الكيتونية ، جاما ،

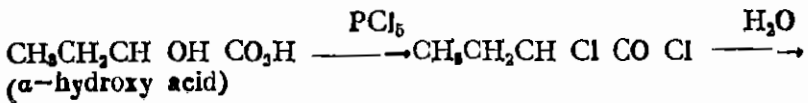
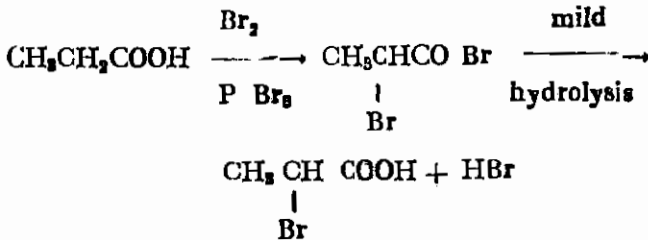
كالآتي :



* * *

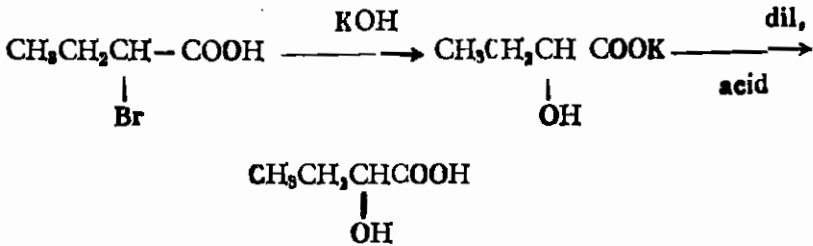
١٠ - الاحماض الهالوجينية وتضاعلاتها .

الاحماض الهالوجينية والفا ، يمكن تحضيرها كالآتي :

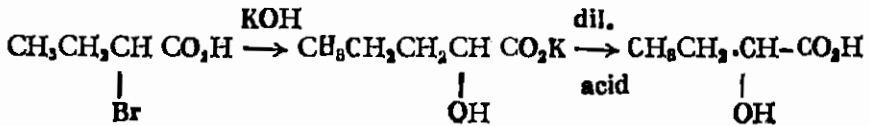


أما الأحماض و بيتا، هالوجين فيمكن تحضيرها كالآتي :

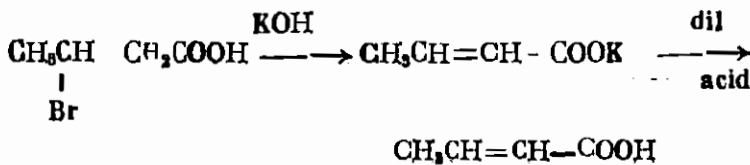
وفي هذا التفاعل تتم إضافة HCl عكس قاعدة ماركونيكوف .



وتختلف الأحماض الهالوجينية ، ألفا ، و ، بيتا ، في تفاعلها مع القلوي فالنتفاعل في حالة الأحماض الهالوجينية ، ألفا ، عبارة عن تفاعل إزاحة عادي للهالوجين بالإيدروكسيل كما في تفاعل هاليدات الألكيل مع إيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم .



أما الأحماض الهالوجينية ، بيتا ، فانها تتفاعل مع القلويات حتى الضعيف منها مثل سيانيد الصوديوم ويتكون حامض كربوكسيلي غير مشبع .

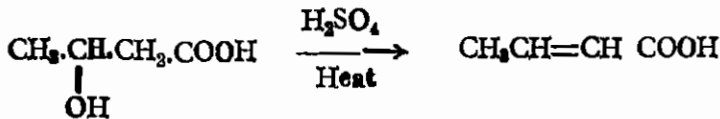


والتفاعل الرئيسي هنا انتزاع H Br ، الذي يحدث بسهولة لأن مجموعة الكربوكسيل الجاذبة للإلكترونات تقلل من الكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون د ألفا ، المجاورة للكربوكسيل وهذا يسهل انفصال الأيدروجين من على ذرة الكربون د ألفا ، على هيئة أيون موجب .

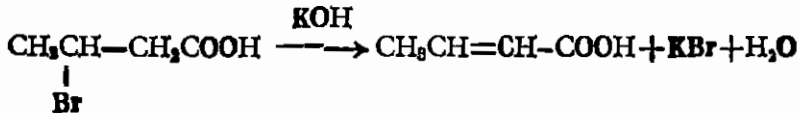
١١ - الأحماض غير المشبعة وتفاعلاتها :

يمكن تحضير هذه الأحماض كالاتي :

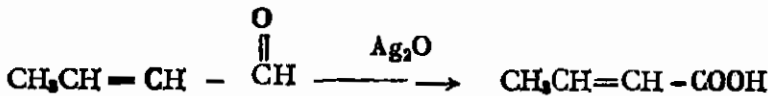
(١) بانتزاع جزيء من الماء من الحمض الأيدروكسيلي «بيتا» ،



(٢) بانتزاع إيدرو والوجين من الحمض «البيتا» هالوجيني .



(٣) بالأكسدة الهينة للألدهيدات غير المشبعة .



وهذه الأحماض تسلك في تفاعلاتها مسلك الأحماض الكربوكسيلية والأوليفينات