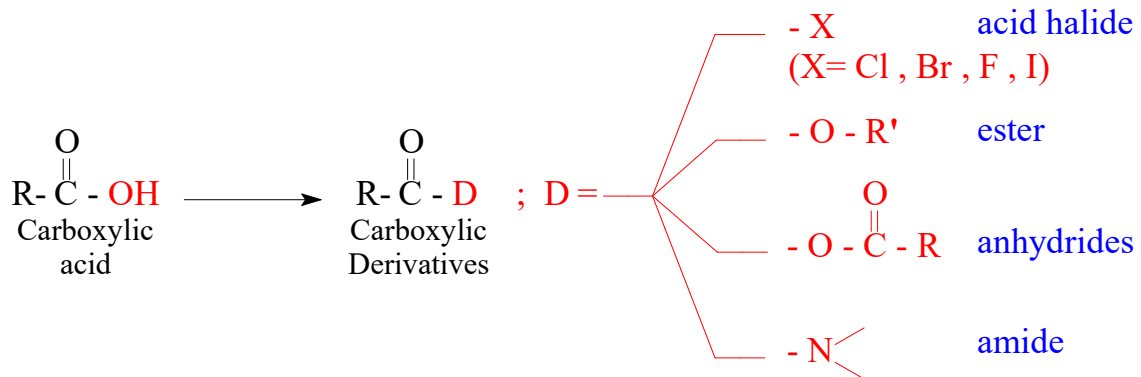


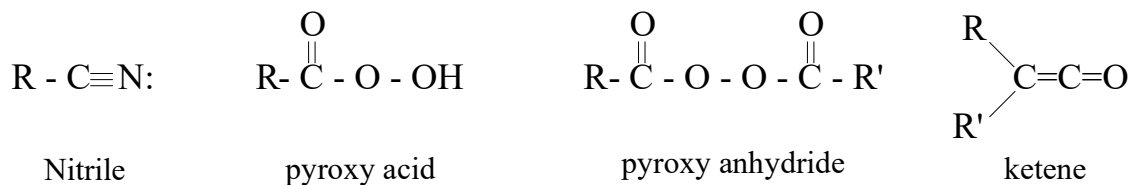
مشتقات الحموض الكربوكسيلية

Carboxylic Derivatives

عند استبدال مجموعة الهيدروكسيل -OH في مجموعة الحمض الكربوكسيلي بمجموعة أخرى فإنه يتشكل ما يعرف بمشتق الحمض الكربوكسيلي.

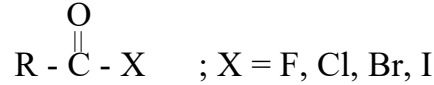


تعد النتريلات وبلامات بيروكسي الحموض والحموض البيروكسية والكيينات من مشتقات الحموض الكربوكسيلية أيضاً، إلا أننا سوف ندرس المشتقات الأربعة الرئيسية والأكثر استخداماً وهي هاليدات الحموض والإسترات وبلامات الحموض والأميدات، وسوف نتطرق إلى النتريلات في فصل لاحق.

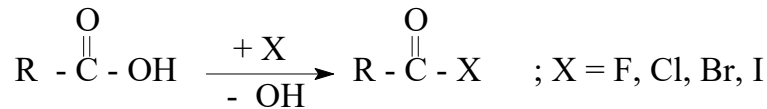


أولاً- هاليدات الحموض Acid halide

تسمى هاليدات الحموض أيضاً بـ هاليدات الأسيل **Acyl Halides** ، وصيغتها العامة:



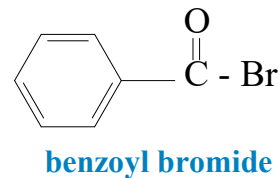
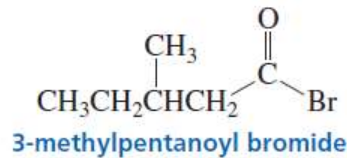
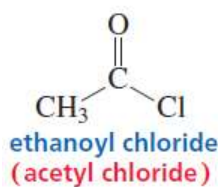
تشتق هاليدات الحموض من الحموض الكربوكسيلية باستبدال مجموعة الهيدروكسيل في الحموض بذرة هالوجين . X



تدخل هاليدات الحموض الكربوكسيلية (الفلوريدات والكلوريدات والبروميدات واليوديدات) في تفاعلات متشابهة، وستقتصر في دراستنا على كلوريدات الحموض باعتبارها الأكثر انتشاراً. تعتبر كلوريدات الحموض هي الأشد فعالية من جميع مشتقات الحموض الكربوكسيلية، حيث أن شاردة الكلوريد مجموعة مغادرة جيدة يمكن استبدالها بسهولة.

تسمية هاليدات الحموض : Nomenclature of Acid halides

تسمى هاليدات الحموض غالباً وفق التسمية النظامية وفق قواعد IUPAC ، حيث تشتق تسميتها من الحموض الكربوكسيلية وذلك بحذف المقطع -oic acid واستبدالها بالمقطع -oyl halide كما في الأمثلة التالية:



الخواص الفيزيائية لهاليدات الحموض : Physical properties of acid halides

تتمتع هاليدات الحموض بالخواص الفيزيائية التالية:

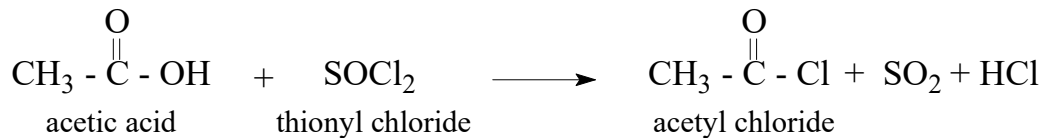
- ✓ تتواجد هاليدات الحموض البسيطة على شكل سوائل عديمة اللون وذات رائحة حادة ولاذعة ومسيلة للدموع، أما هاليدات الحموض العليا فتوجد على شكل مواد صلبة.

- ✓ تتصف هاليدات الحموض بخواص القطبية، وذلك لاحتوائها على مجموعة الكربونيل C=O .
- ✓ تتمتع هاليدات الحموض بدرجات غليان منخفضة ومقاربة لدرجات غليان الألكهيدات والكيونات والتي لها أوزان جزيئية متقاربة وذلك لاحتوائها على مجموعة الكربونيل C=O .
- ✓ درجات غليان هاليدات الحموض أقل من درجات غليان الحموض الكربوكسيلية المطابقة، وذلك لأنها لا تحتوي مجموعة هيدروكسيل وبالتالي لا تتشكل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها (الروابط الهيدروجينية تجمّع الجزيئات).
- ✓ ضعيفة الانحلال في الماء (قليلة الذوبان لا تتحل بشكل جيد) وتقل قابلية الذوبان جداً مع ارتفاع الوزن الجزيئي.

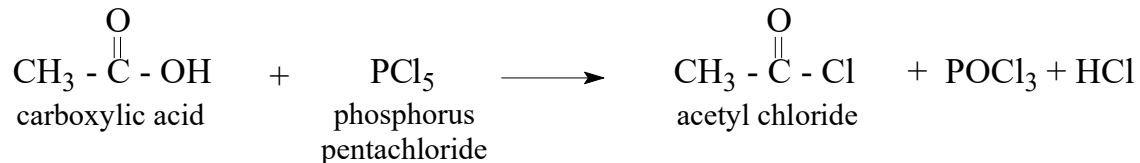
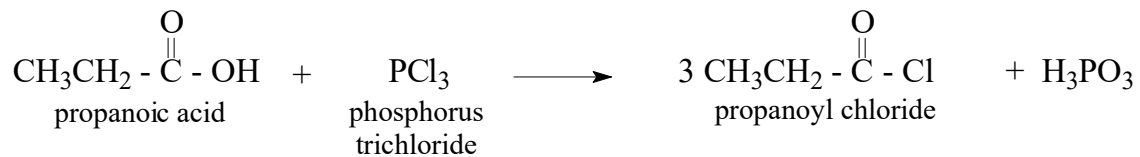
تحضير هاليدات الحموض : Preparation of acid halides

تحضر هاليدات الحموض بمفاعلة الحموض الكربوكسيلية مع مركبات مانحة للهاليدات بطرائق عدة منها:

- تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع كلوريد الثيونيل SOCl₂ :



- تحضر هاليدات الحموض بدءاً من تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع ثلاثي كلوريد الفوسفور أو خماسي كلوريد الفوسفور:



تفاعلات هاليدات الحموض : Reactions of acid halides

تقوم هاليدات الحموض بالكثير من التفاعلات الكيميائية أهمها:

1- تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية:

تدخل هاليدات الحموض بتفاعلات استبدال نيكلوفيلية حيث أن شاردة الكلوريد مجموعة مغادرة جيدة يمكن استبدالها بسهولة. وتعد كلوريدات الحموض أشد فعالية بالمقارنة مع مشتقات الحموض الكربوكسيلية الأخرى.

أ- تفاعل هاليدات الحموض مع الماء:

تتفاعل هاليدات الحموض مع الماء لتتشكل الحموض الكربوكسيلية، كما في المثال التالي:



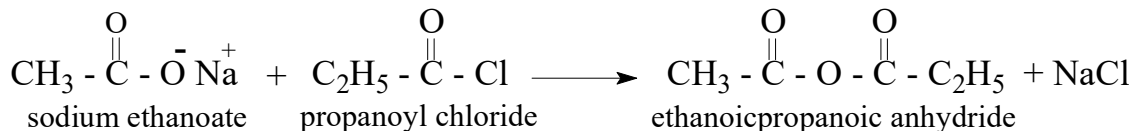
ب- تفاعل هاليدات الحموض مع الكحولات:

تتفاعل هاليدات الحموض مع الكحولات لتتشكل الإسترات، كما في المثال التالي:



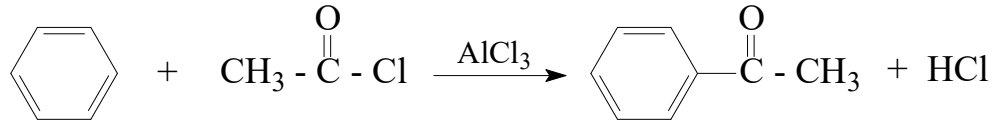
ت- تفاعل هاليدات الحموض مع أملاح الحموض الكربوكسيلية:

تتفاعل هاليدات الحموض مع أملاح الحموض الكربوكسيلية لتتشكل بلاماءات الحموض anhydrides، كما في التفاعل العام التالي:



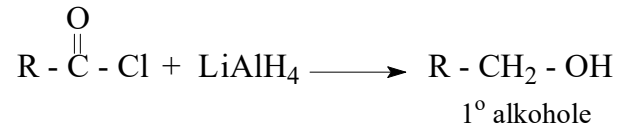
ث- تفاعل هاليدات الحموض مع البنزن (تفاعل فريدل كرافت):

تتفاعل هاليدات الحموض مع البنزن بوجود وسيط من كلوريد الألمنيوم (حمض لويس) لتتشكل الكيتونات الموافقة، كما في التفاعل التالي:



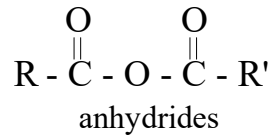
2- تفاعلات أرجاع هاليدات الحموض:

يمكن أن ترجع هاليدات الحموض إلى الكحولات الأولية بوجود مركب ليثيوم ألومنيوم هيدريد، كما في التفاعل التالي:

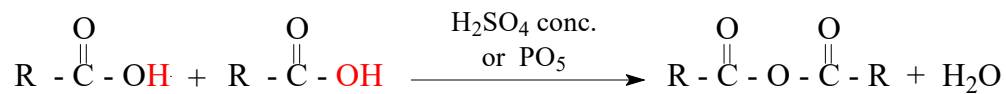


ثانياً - بلاماءات الحموض anhydrides

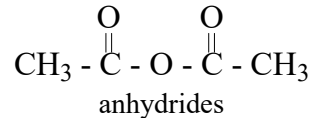
تملك بلاماءات الحموض الصيغة العامة التالية:



تشقق بلاماءات الحموض من الحموض الكربوكسيلية وذلك بحذف جزيئة ماء من جزيئتين حمض كربوكسيلي وذلك بوجود وسيط نازع للماء مثل حمض الكبريت المركز أو خامس أكسيد الفوسفور PO_5 .

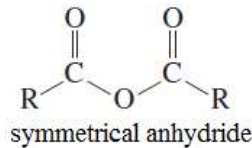


ويعد بلاماء حمض الخل acetic anhydride أكثر البلاماءات انتشاراً وأهمية.



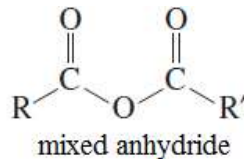
وقد تكون بلاماءات الحموض متناظرة أو غير متناظرة:

1- بلاماءات الحموض المتناظرة a symmetrical anhydride: يكون فيها R هو نفسه R'



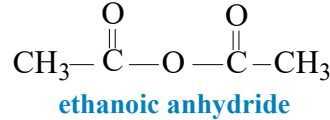
2- بلاماءات الحموض غير المتناظرة (المختلطة) an unsymmetrical anhydride

(a mixed anhydride): يكون فيها R مختلف عن R'

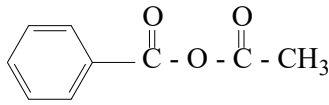


تسمية بلاماءات الحموض : Nomenclature of anhydrides

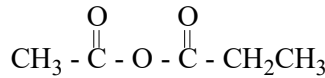
تسمى بلاماءات الحموض بالتسمية النظامية وفق قواعد IUPAC باستبدال كلمة acid بالكلمة anhydrides. وتكون التسمية حسب حالة البلاماء:
 أ- الحالة الأولى: إذا كان بلاماء الحمض متناظراً، عندها يسمى باسم الحمض المشتق منه مسبوقة بكلمة anhydrides (بلاماء).



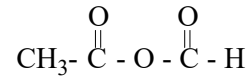
ب- الحالة الثانية: إذا كان بلاماء الحمض مختلطاً (غير متناظر)، عندها يسمى باسم الحمضين المشتق منهما مسبوقين بكلمة anhydrides (بلاماء).



benzoic ethanoic anhydride



ethanoic propanoic anhydride



ethanoic methanoic anhydride

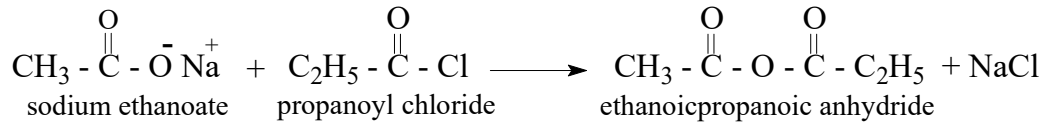
الخواص الفيزيائية لبلاماءات الحموض : Physical properties of anhydrides

تتمتع بلاماءات الحموض بالخواص الفيزيائية التالية:

- ✓ تتواجد بلاماءات الحموض البسيطة على شكل سوائل عديمة اللون وذات رائحة حادة ولاذعة، أما بلاماءات الحموض العليا فتوجد على شكل مواد صلبة.
- ✓ تتصف بلاماءات الحموض بخواص قطبية، وذلك لاحتوائها على مجموعتي كربونيل C=O، وبالتالي فهي ذات قطبية أعلى من قطبية الحموض الكربوكسيلية المشتقة منها.
- ✓ تتمتع بلاماءات الحموض بدرجات غليان مرتفعة مقارنة مع الحموض الكربوكسيلية المشتقة منها وذلك بسبب حجمها الكبير وقطبيتها الأكبر (لاحتوائها على مجموعتي كربونيل C=O).
- ✓ ضعيفة الانحلال في الماء (قليلة الذوبان).

: Preparation of anhydrides تحضير بلاماءات الحموض

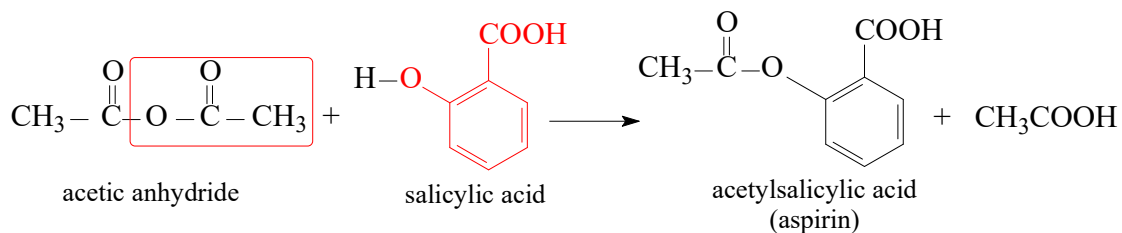
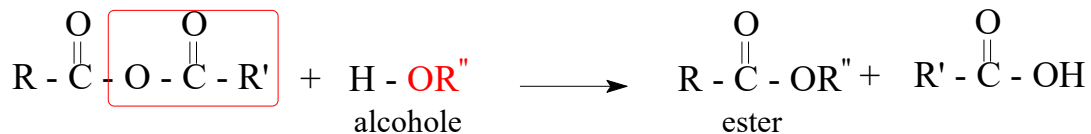
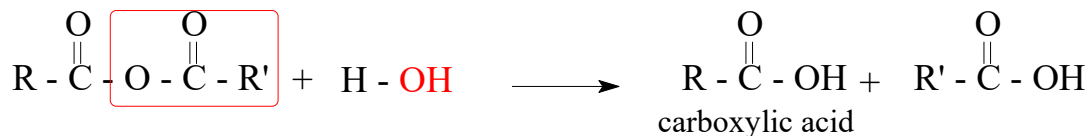
تحضر بلاماءات الحموض بطرائق من أهمها:

**: Reactions of anhydrides تفاعلات بلاماءات الحموض**

تقوم بلاماءات الحموض بالكثير من التفاعلات الكيميائية أهمها:

1- تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية:

تتفاعل بلاماءات الحموض مع الماء والكحولات والفينولات والثيولات والأمونيا والأمينات، والنواتج الثانوية لجميع هذه التفاعلات هي الحموض الكربوكسيلية.

**2- تفاعلات أرجاع بلاماءات الحموض:**

يمكن أن ترجع بلاماءات الحموض إلى الكحولات الأولية بوجود مركب ليثيوم ألمنيوم هيدريد، كما 9 في التفاعل التالي:



انتهت المحاضرة