

هاليدات الألكيل

طرق تحضير هاليدات الألكيل : Preparation of alkyl halides

1. هلجنة الألكانات : Halogenation of alkanes

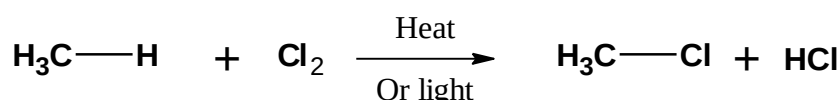
2- إضافة الأحماض الهالوجينية الى الألكينات (هيدروكربون غير مشبع) alkenes:

3. تحضير هاليدات الالكيل من الكحولات : Alkylhalides from alcohols

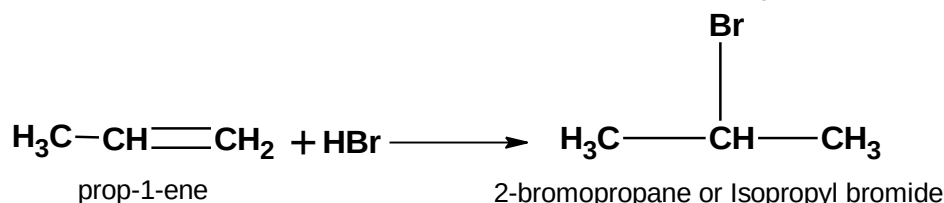
4 - تحضير هاليدات الالكيل من الاثيرات : Alkyl halides from ethers

طرق تحضير هاليدات الألكيل : Preparation of alkyl halides

1. هلجنة الألكانات : Halogenation of alkanes : تتم بإجراء هلجنة مباشرة للبرافينات في وجود الضوء (U.V) أو الحرارة العالية كعامل مساعد:



2- إضافة الأحماض الهالوجينية الى الألكينات (هيدروكربون غير مشبع) alkenes : وفيها يتم اضافة الحامض الهالوجيني (H X) الى الألكينات ، وهو تفاعل إضافة يتبع قاعدة Markovnikov's rule وينتج عنه هاليدات ثانوية وثلاثية ويتوقف ذلك على نوع الأولفين المستخدم في التفاعل:

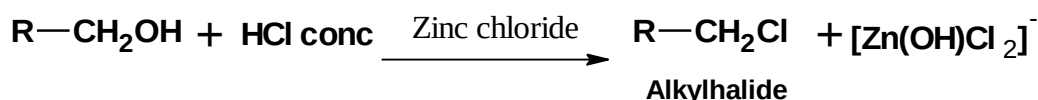


مثال آخر

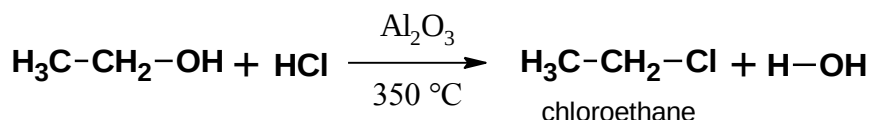


3. تحضير هاليدات الالكيل من الكحولات : Alkylhalides from alcohols

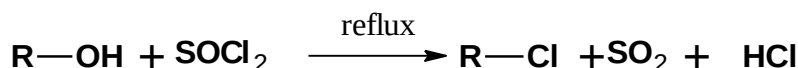
أ - تفاعل الكحولات مع الأحماض الهالوجينية :تتفاعل الكحولات مع الأحماض الهالوجينية (HX) في وجود العامل المساعد وهو تفاعل عكسي ينتج عنه ماء ولجعله طرديا يجب انتزاع الماء بإضافة كلوريد الزنك:



ب- أمرار بخار الكحول مع هاليد الهيدروجين على أكسيد ألومنيوم ساخن عند 5350م

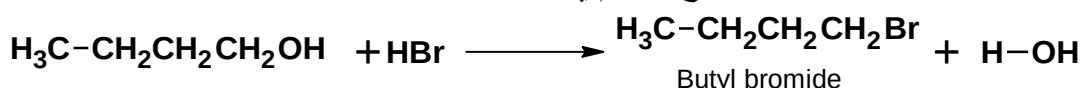


ج- تفاعل الكحول مع كلوريد الثيونيل :

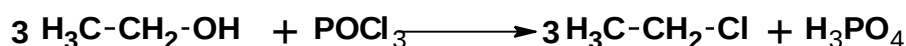
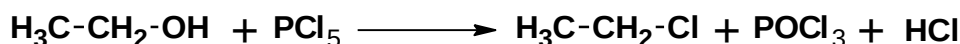
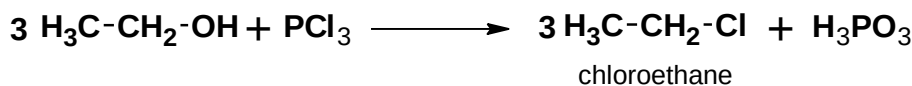


مركب كلوريد الثيونيل Thionyl chloride يحول الكحولات الأولية و الثانوية إلى كلوريدات الألكيل . ويعتبر الغازين HCl , SO_2 ويتكون كلوريد الالكيل النقي.

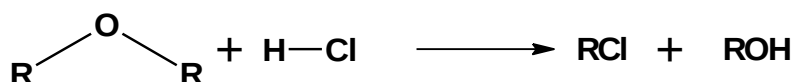
د . فى الصنعة يخلط كل من الكحول وبروميد الهيدروجين وحمض الكبريتيك ثم يغلى المزيج لمدة اعتين للحصول على بروميد الألكايل المقابل:



هـ . يثقل الكحول مع ثلاثى وخماسى كلوريد الفسفور (PCl_5 , PCl_3) وهاليدات الفوسفور مواد كيميائية غير مرفقة الشن وسهل الحصول عليها:



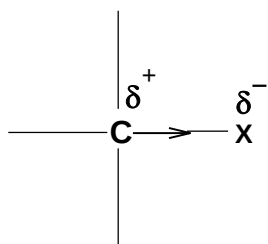
4 - تحضير هاليدات الألكيل من الاثيرات : Alkyl halides from ethers تسخين الاثير Ether م ع الأحماض المعدنيّة القويّة مثل HCl . تعطى كراتج نهائى هاليدات الألكيل.



الخواص الكيميائية : Chemical properties

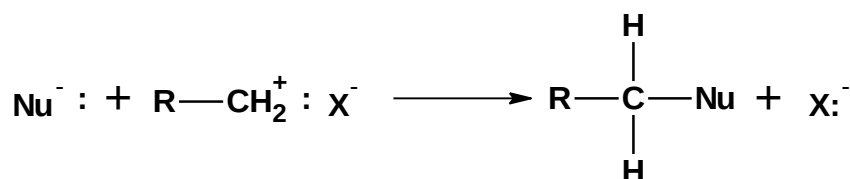
هاليدات الألكيل ($\text{R}-\text{X}$) ذات خواص كيميائية معينة بعضها يعود الى مجموعة الألكيل R

(نفاعلاتها استبدالية شأنها فى ذلك شأن الهيدروكربونات المشبعة) والبعض الآخر يعود الى ذرة الهالوجين X ذات النشاط الكيميائى العالى حيث يمكن وبسهولة استبدالها بذرة أو مجموعة أخرى، ولأن ذرة الهالوجين تمتلك قدرة أعلى فى جذب الشحن السالبي فان الرابطة بين ذرة الكربون وذرة الهالوجين تكون مستقطبة Polarized . بمعنى أن ذرة الكربون تحمل جزء من شحنة موجبة وذرة الهالوجين جزء من شحنة سالبة



ولكون ذرة الهالوجين أقوى فى جذب الشحن السالبي من ذرة الكربون المجاورة لها لذلك فلننظر عندما نتهاجم بجوهر محب للمراكز الموجبة (نيكليوفيل : NU) فلننظر بتحمل بشحنة سالبة لقدرتها العالية على جذب الشحن السالبة وتتحمل ذرة الكربون المجاورة لها فى المقابل بشحنة موجبة (كاتيون كربونى) كما يلي:

(تفاعل : S_N : Nucleophilic substitution)



حيث يحدث كسر غير متجانس وتتحمل ذرة X بشحنة سالبة X بينما تحمل ذرة الكربون المنفصلة عن ذرة الهالوجين شحنة موجبة فنثقل مع Nu كما سبق.

تفاعلات هاليدات الألكيل: Reactions of alkyl halides

1 - اختزال هاليدات الألكيل : Reduction of alkyl halides

2- معاملة هاليدات الألكيل بمعدن الصوديوم أو الفضة أو النحاس انتزاع الهالوجين

3- معاملة هاليدات الألكيل بواسطة البوتاسا الكاوية الكحولية و التسخين وتنتج الألكينات بعد أن يحدث انتزاع (HX) Halogen acid

4- تتفاعل هاليدات الألكيل مع أستيليدات الصوديوم و تتكون الألكينات الأطول في السلسلة

5. تفاعل هاليدات الألكيل مع البوتاسا الكاوية المائية أو مع أكسيد الفضة المبلل (AgOH) ، وتنتج الكحولات المقابلة

6. تفاعل هاليدات الألكيل مع الألكوكسيدات أو مع أكسيد الفضة الجاف مكونا الإثيرات Ethers

7 - تفاعل هاليدات الألكيل مع الأمونيا الكحولية مكونة الأمينات وأملاح الأمونيوم الرباعية

8 - تفاعل هاليدات الألكيل مع سيانيد البوتاسيوم الكحولي وتكوين النيتريلات المقابلة (Nitriles) و التي تتحلل بمساعدة الأحماض المعدنية وتكون أحماض كربوكسيلية

9. تحضير الاسترات العضوية:

10- تفاعل هاليدات الألكيل مع كبريتيدات البوتاسيوم الهيدروجينية وكبريتيد البوتاسيوم ينتج الثيو كحولات

Thioalcohols والثيواثيرات Thioethers

11. تفاعل هاليدات الألكيل مع سيانيد الفضة الكحولية لأنتاج سيانيد وايزوسيانيد الألكيل

12- هلجنة هاليدات الألكيل

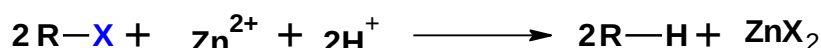
13. تفاعل هاليد الألكيل مع المغنسيوم في وجود الاثير جرينارد:

تفاعلات هاليدات الألكيل: Reactions of alkyl halides

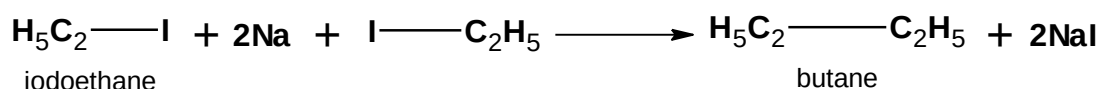
1 - اختزال هاليدات الألكيل : Reduction of alkyl halides

الكثير من هاليدات الألكيل يتفاعل مع الزنك والحامض المخفف وينتج عن ذلك الألكان

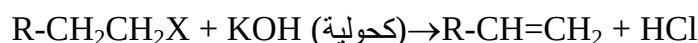
المعادلة العامة للتفاعل:



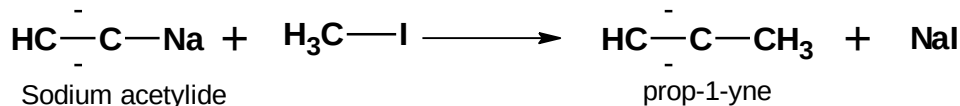
2. ينتج عن معاملة هاليدات الألكيل بمعدن الصوديوم أو الفضة أو النحاس انتزاع الهالوجين ووتبقى الأصول الألكيلية لتلتحم وتكون الألكانات ذات السلسلة الطويلة . ويعرف التفاعل هذا بتفاعل Wurtz reaction .



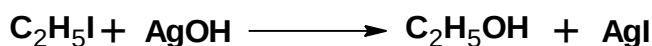
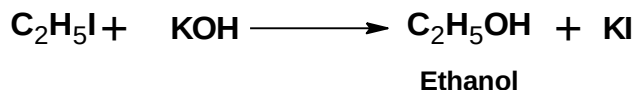
3. تؤثر البوتاسا الكاوية الكحولية على هاليدات الألكيل بالتسخين وتنتج الألكينات بعد أن يحدث انتزاع (HX) Halogen acid والذي يستهلك عن طريق البوتاسا الكحولية . وكحول الايثيل يتأين (المستخدم في اذابة هيدروكسيد البوتاسيوم) الى ايونات سالبة الاثيوكسيد EtO- أو (Ethoxy) C2H5O- والبيوتونات والايثوكسيدات تدفع هاليد الألكيل على ان يتأين بدوره م نتجاً أيون الهالوجين السالب . وذرة كربون مجموعة الألكيل بعد انفصال ايون الهالوجين السالب تتحمل بشحنة موجبة (لأنها اصبحت كاتيون). وتفقد بروتوناً (H+) والذي يتحد مع الهالوجين السالب (HX) . والخطوة اللاحقة في هذه الميكانيكية هو تفاعل HX مع القاعدة KOH ودائماً يتجه التفاعل ناحية انتاج الأوليفين Olefin.



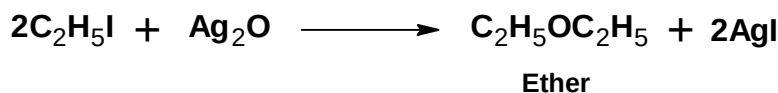
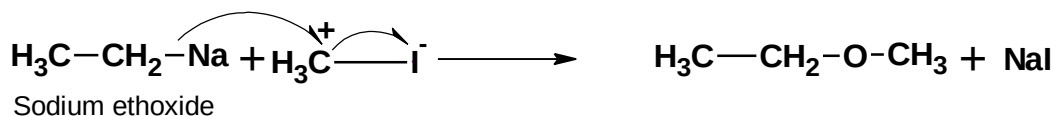
4- تتفاعل هاليدات الألكيل مع أستيليدات الصوديوم و تتكون الألكاينات الأطول في السلسلة:



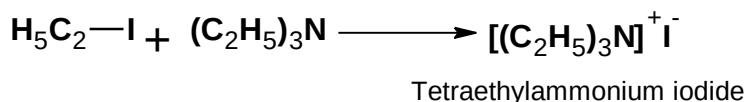
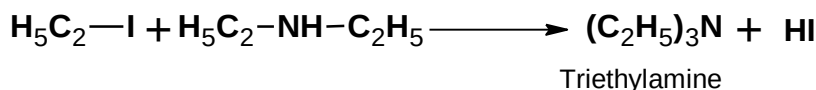
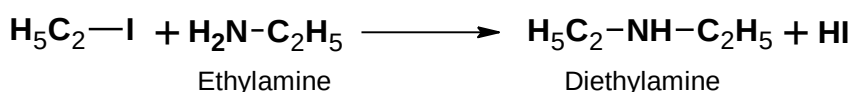
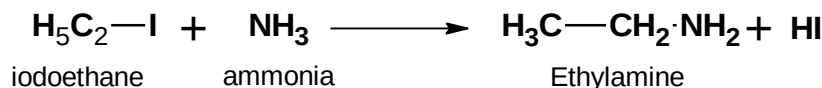
5. تتفاعل هاليدات الالكيل مع البوتاسا الكاوية المائية أو مع أكسيد الفضة المبلل (AgOH) ، وتنتج الكحولات المقابلة



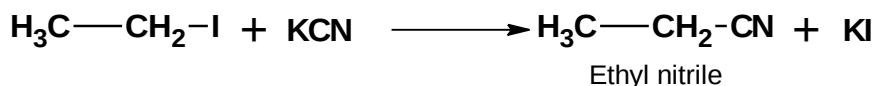
6. تتفاعل هاليدات الالكيل مع الالكوكسيدات أو مع اكسيد الفضة الجاف تتكون الإثيرات Ethers:



7. تتفاعل هاليدات الالكيل مع الأمونيا الكحولية "أمونيا مذابة في كحول" مكونة الأمينات وأملاح الأمونيوم الرباعية:

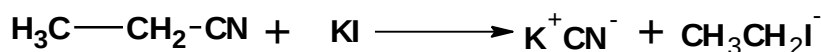
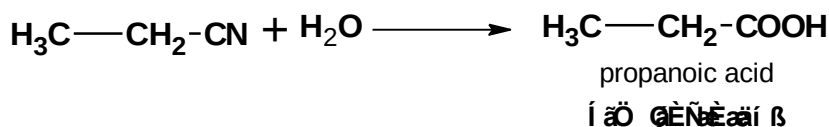


8. تتفاعل هاليدات الالكلي مع سيانيد البوتاسيوم الكحولي وتتكون بذلك النيتريلات المقابلة (Nitriles) والتي تتحلل بمساعدة الأحماض المعدنية وتتكون أحماض كربوكسيلية :



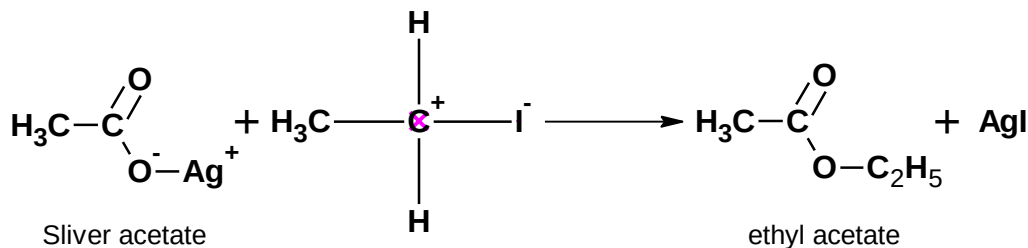
وهو أحد تفاعلات اطالة السلسلة وباجراء عملية تحلل مائي Hydrolysis للنتريل المتكون يتكون حمض

كربوكسيلي.



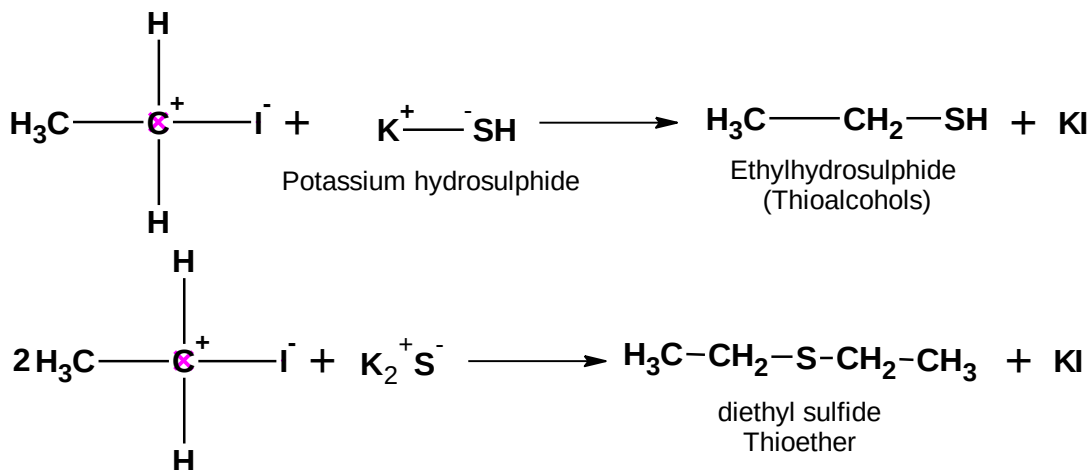
9. تحضير الاسنترات العضوية:

تتفاعل هاليدات الالكيل مع أملاح الفضة للأحماض الكربوكسيلية وتنتج الاسترات.

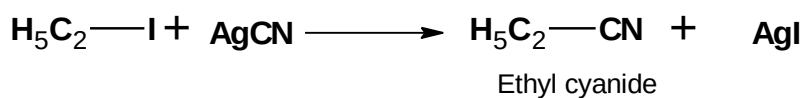


10 . عندما تتفاعل هاليدات الالكيل مع كبريتيدات البوتاسيوم الهيدروجينية وكبريتيد البوتاسيوم ينتج الثيوكحولات

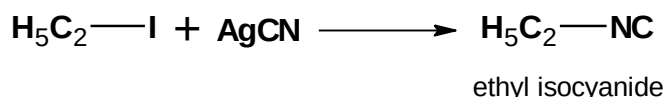
Thioalcohols والثيواتيرات Thioethers كالتالى :



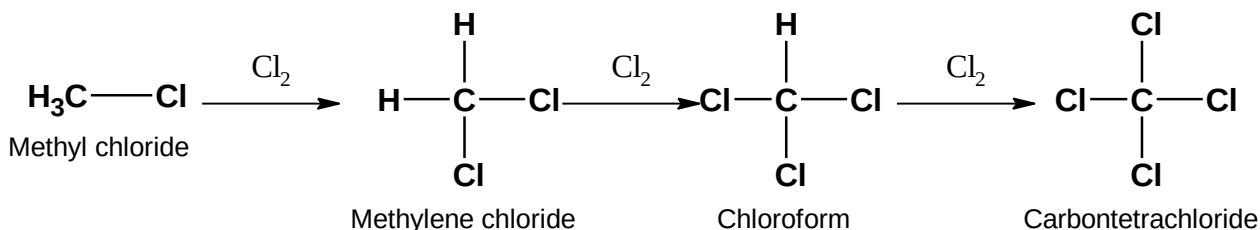
11 . عندما تتفاعل هاليدات الالكيل مع سيانيد الفضة الكحولية: ينتج سيانيد وايزوسيوريد الألكيل



or

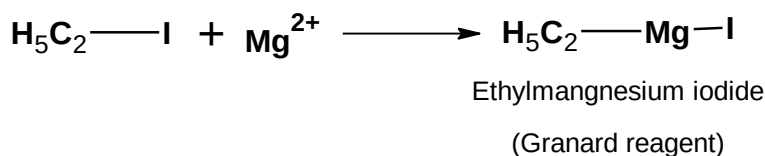


12 . تحدث لهاليدات الالكيل هلجنة اضافة Halogenation للشق الالكيلى والنواتج مركب متعدد الهالوجين



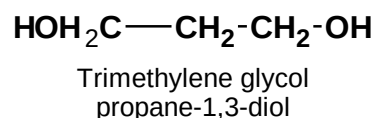
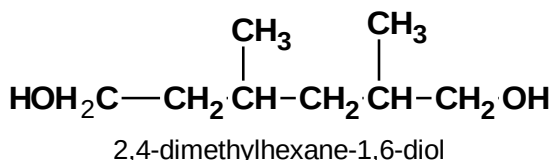
13 . مفاعلة هاليد الالكيل مع المغنسيوم فى وجود الاثير تنتج مشتقات معدنية للمركبات العضوية . لها استخدامات هامة

ومفيدة مثل تخليق جوهر جرينيارد:



الكحولات الأليفاتية أحادية الهيدروكسيل

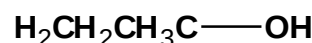
الكحولات بصفة عامة هي مركبات عضوية تتصل جزيئاتها بمجموعة هيدروكسيل (OH-) واحدة أو أكثر . والمقصود بالكحولات هنا . هيدروكربونات مشبعة أو غير مشبعة متصلة بمجموعة أو أكثر من مجاميع الهيدروكسيل . والكحولات أحادية الهيدروكسيل هي مشتقات هيدروكسيلية للالكانات أو مشتقات ألكيلية للماء أي حدث استبدال لذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل عن طريق تفاعلات متشابهة ومتعددة . وتسمى بالالكانولات Alkanols كما أن هناك كحولات أحادية الهيدروكسيل فإنها توجد كحولات تحتوى على مجموعتين هيدروكسيل وتسمى Dihydric alco. أو ثلاثة مجاميع Trihydric alco أكثر من ذلك تعرف Polyhydric alcohols .



وكذلك تقسم الكحولات الأليفاتية أحادية الهيدروكسيل تبعاً لموقع ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل إلى :

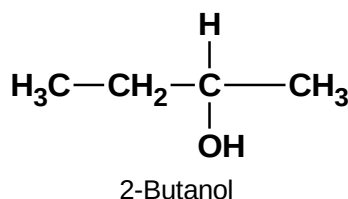
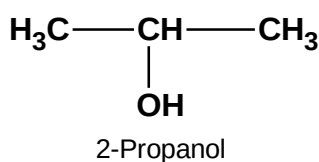
1 . كحولات أولية: (1°) Primary alcohols

وتتصل ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون أخرى وحيدة مثل:

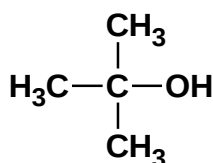


Propanol, primary alcohols(1°)

2 . كحولات ثانوية: (2°) Secondary alcohols : وفيها تتصل ذرة كربون مجموعة الهيدروكسيل بذرتين كربون أخريتين :



3 . كحولات ثالثة: (3°) Tertiary alcohols تتصل ذرة كربون مجموعة الهيدروكسيل بثلاث ذرات كربون أخرى بالمركب مثل :



tert-Butyl alcohol (3°)
2-methylpropan-2-ol

وسوف نتناول بالشرح الكحولات الأليفاتية المشبعة أحادية الهيدروكسيل والمعروفة بالالكانولات Alkanols

التشابه في الكحولات : Isomerism of alcohols

التشابه في الكحولات يرجع أساساً إلى:

- 1 . اختلاف الشكل التركيبي للأصل الألكيلي أي السلسلة الكربونية أو 2. اختلاف مكان اتصال مجموعة الهيدروكسيل بالسلسلة الكربونية أو 3 . اختلاف المجموعة الفعالة ذاتها.

وأنواع التشابه في الكحولات تتضمن التشابه التركيبي أو السلسلي Chain isomerism ، والتشابه الموضعي Positional isomerism ، والتشابه الراجع إلى المجموعة الفعالة Functional isomerism وأخيراً التشابه الضوئي Optical isomerism .

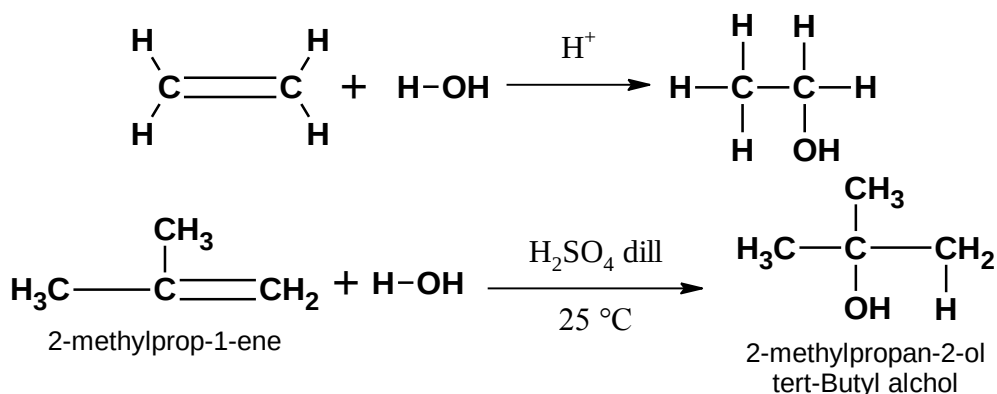
طرق تحضير الكحولات : Synthesis of alcohols

- 1 . إضافة الماء إلى الألكينات : Hydration of alkenes
- 2 . التحلل المائي لهاليدات الألكيل : Hydrolysis of alkyl halides
- 3 . التحلل المائي للاسترات : Hydrolysis of esters
- 4 . تحضير الكحولات من الاثيرات : From ethers
- 5 . اختزال المركبات الكربونيلية يؤدي إلى إنتاج الكحول :
- 6 . تحضير الكحولات من الأمينات الأولية : From primary amines (R-NH₂)
- 7 . تحضير الكحولات من تفاعل الألدهيدات والكيونات مع ال هاليد الالكيل
- 8 . تخليق الكحولات باستخدام جوهـر : Alcohols from Grignard reagents
- 9 . تحضير الكحول بعمليات التخمر : Fermentation processes

طرق تحضير الكحولات : Synthesis of alcohols

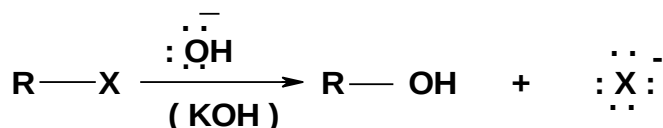
1 . إضافة الماء إلى الألكينات : Hydration of alkenes

وتعرف هذه الطريقة بـ Acid – catalyzed hydration أي إضافة حمض الكبريتيك متبوعاً بالماء Hydrolysis . أو إضافة الماء إلى الألكين في وجود حامض الكبريتيك المخفف مع التسخين . ينتج الكحول . وتفاعل الإضافة هنا يحدث وفقاً لقاعدة Markovnikov's rule .

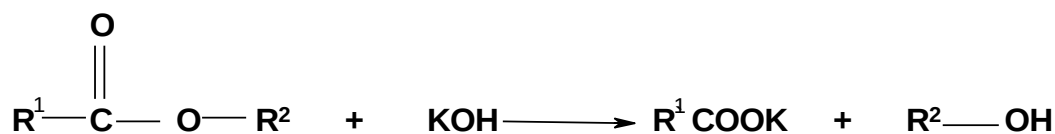


2 . التحلل المائي لهاليدات الألكيل : Hydrolysis of alkyl halides

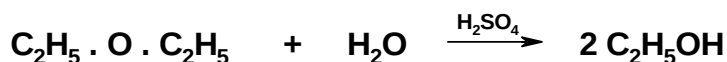
تتفاعل هاليدات الألكيل مع الماء عندما تستخدم البوتاسا الكاوية المائية أو أكسيد الفضة المبلل (توفر الوسط القلوي يجعل التفاعل يسير في ناحية إنتاج الكحول) والتفاعل بصفة عامة بطيء . وهاليدات الألكيل الأولية تنتج كحولات أولية . وهو تفاعل استبدال بين الجواهر المحبة للشحن الموجبة من النوع الثاني S_N²:



3 . التحلل المائي للاسترات : Hydrolysis of esters ويحدث التحلل المائي للاسترات في وسط قلوي منتجة الكحول والحامض العضوي:



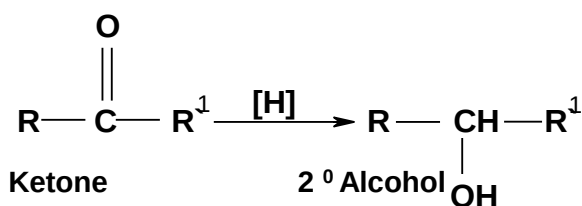
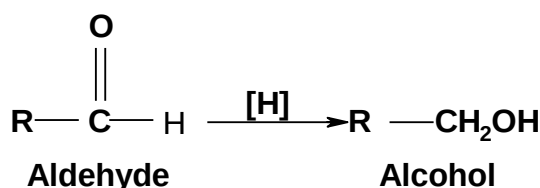
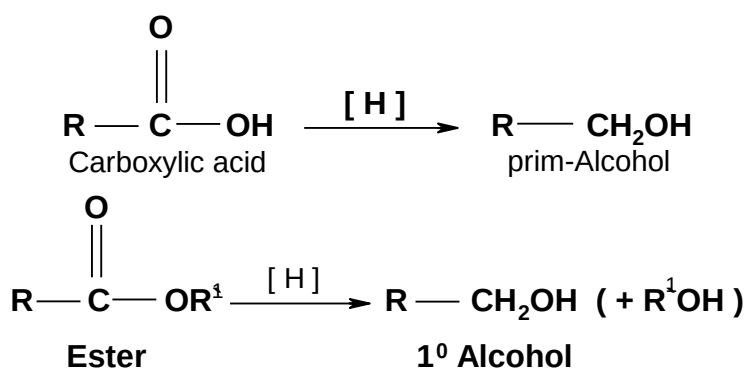
4. تحضير الكحولات من الاثيرات بتسخين مركب ثنائي الايثايل اثير Diethyl ether في وجود حامض الكبريتيك المخفف وتحت ضغط ، يتكون كحول الايثايل:



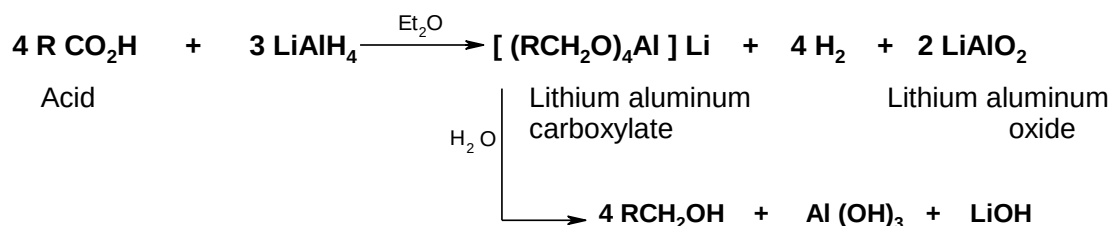
5 . اختزال المركبات الكربونيلية يؤدي إلى إنتاج الكحول :

يمكن تخليق الكحولات الأولية والثانوية عن طريق اختزال أنواع مختلفة من مركبات تحتوى مجموعة الكربونيل (C

Carbonyl group) مثل = O :

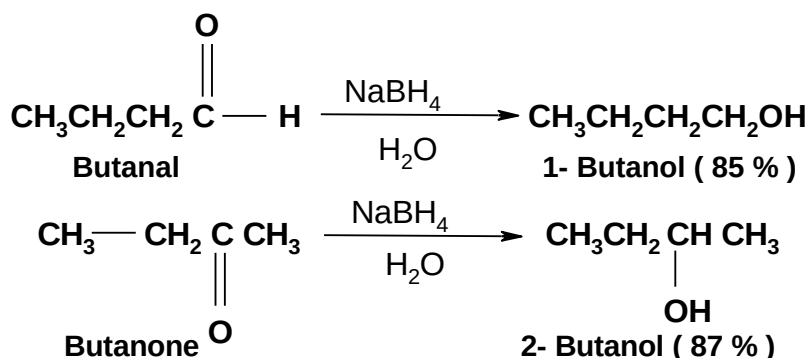


واختزال الأحماض الكربوكسيلية هي أصعبها . ولكنها يمكن أن تتم باستخدام عامل مختزل قوى Powerful reducing agent مثل Lithium aluminum hydride (LiAlH₄) أو اختصاره (LAH) حيث يختزل الأحماض الى كحولات أولية بمعدلات ممتازة:



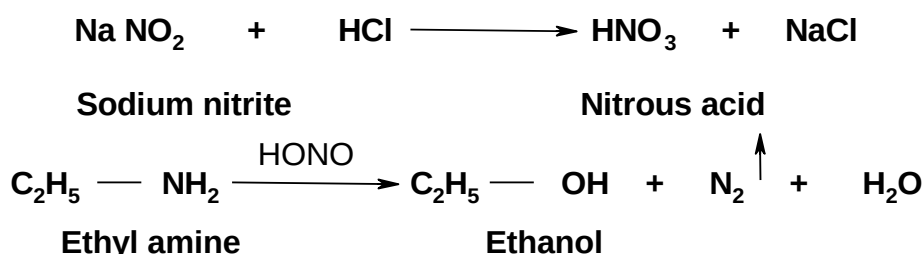
ويحدث اختزال للإسترات بالدرجة تحت ضغط عالى . أو باستخدام (LiAlH₄) أما اختزال الالدهيدات والكيثونات يمكن أن يتم بالهيدروجين فى وجود عامل مساعد مثل فلز الصوديوم لتحضير الكحولات . وقد يستخدم أيضاً (LiAlH₄)

Sodium borohydride كعامل مختزل ، ولكن العامل المختزل الأكثر استخداماً مع الألدهيدات والكيثونات هو (NaBH₄) .



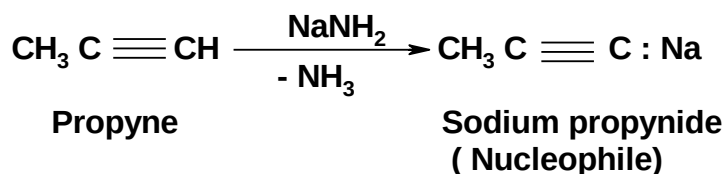
6 . تحضير الكحولات من الأمينات الأولية : (R-NH₂)

تتفاعل الأمينات الأولية مع حامض النيتروز (HNO₂) حديث التحضير (من تفاعل نترت الصوديوم مع HCl) . والتفاعل يتم بين الأمينات الأولية ونترت الصوديوم وحامض HCl وينتج الكحول المقابل :



7 . تحضير الكحولات من تفاعل الألدهيدات والكيثونات مع الـ

Sodium alkynide (R- C≡CNa) ، ويحضر الأخير بمفاعلة الصوداميد مع الالكالين :

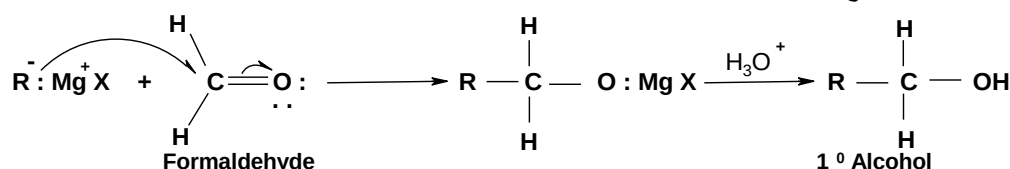


8 . تخليق الكحولات باستخدام جواهر : Alcohols from Grignard reagents :

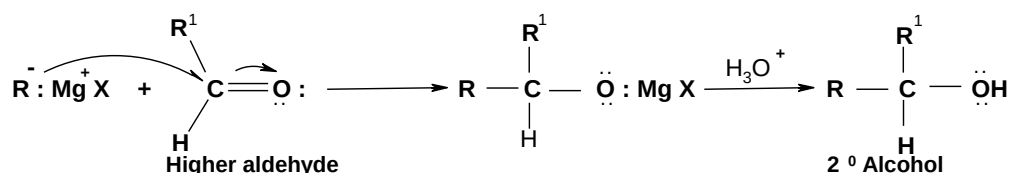
إضافة جواهر جرينيار إلى المركبات الكربونيلية مفيد وبخاصة عند تحضير الكحولات الأولية

والثانوية والثالثية : (الجواهر عامل مختزل قوى ومحب للشحن الموجبة Nucleophile)

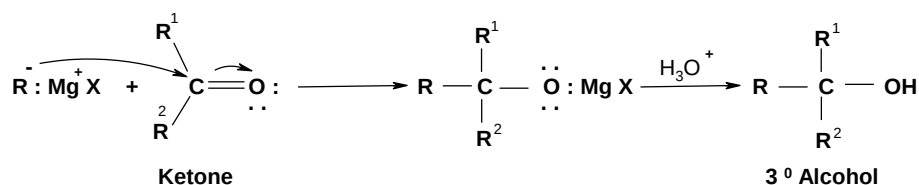
أ . يتفاعل جواهر جرينيار مع الفورمالدهيد Fomaldehyde معطياً كحولاً أولياً :



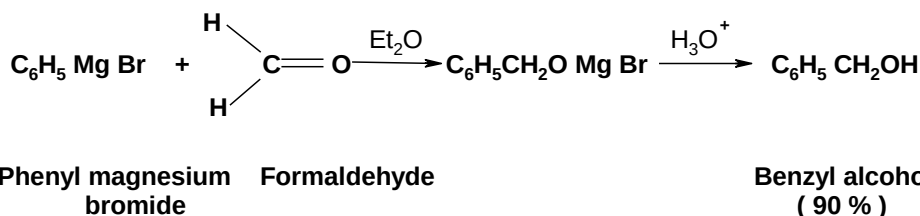
ب . يتفاعل الجواهر مع الالدهيدات الأعلى وينتج من التفاعل الكحولات الثانوية :



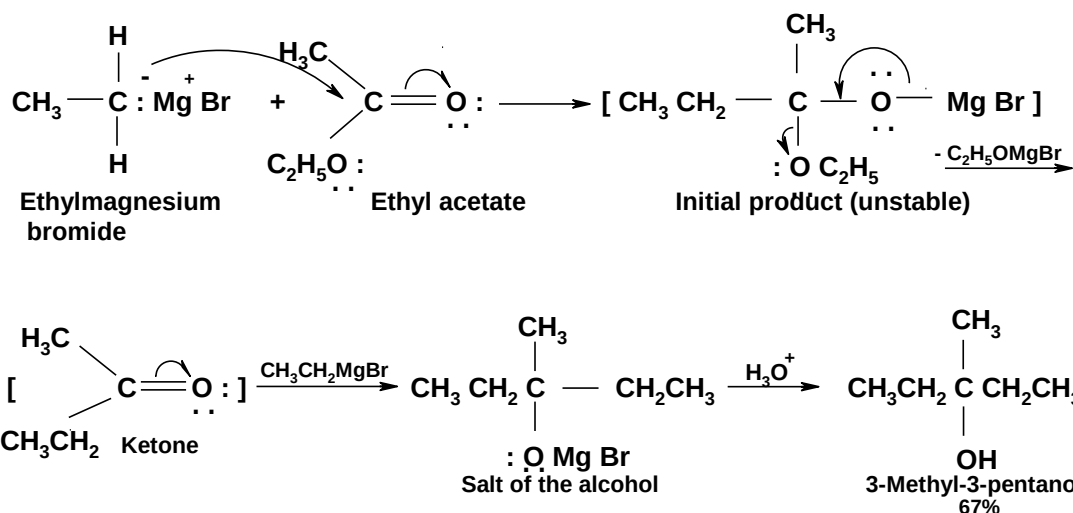
ج . يتفاعل جوهر جرينيار مع الكيتونات وينتج الكحولات الثالثة :



كما يتفاعل جوهر جرينيار مع الفورمالدهيد وينتج الكحول العطري:

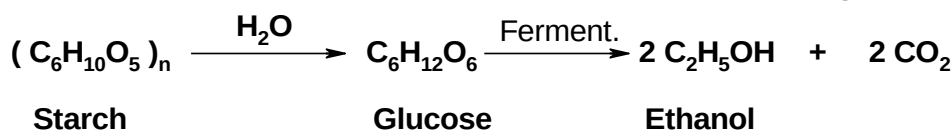


د . يتفاعل جوهر جرينار عند اضافته مع مجموعة كربونيل الاستر . والنتائج الأولى غير ثابت حيث يفقد الـ Magnesium alkoxide ويتكون الكيتون ، والأخير أشد في تفاعله مع جوهر جرينيار عن الاستر . فبمجرد ظهور جزء الكيتون في خليط التفاعل . يحدث تفاعل له مع جزء ثاني من الجوهر ، وبعد التحلل المائي Hydrolysis . ينتج الكحول الثالثي مع مجموعتين الكيل ذات تركيب واحد :



9 . تحضير الكحول بعمليات التخمر : Fermentation processes

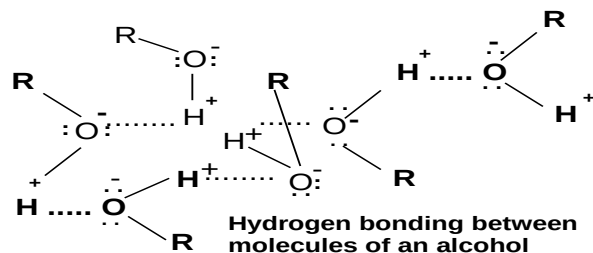
تستخدم الأحياء الدقيقة (البكتيريا ، الطحالب ، الفطريات ، وغيرها) بعد تنشيطها وبعد أن تصبح مهياة لإفراز إنزيمات تستطيع أن تحلل المواد السكرية و النشوية (عملية تخمر) وينتج في نهاية التفاعل كحول الايثانيل ، والذي يتم تقطيره بعد ذلك حتى يصبح مطابقا للمواصفات القياسية الخاصة به .



الخواص الطبيعية : Physical properties

1- الكحولات الأولى سوائل متطايرة - عديمة اللون - ذات طعم لاذع والأفراد الأعلى صلابة عديمة الرائحة.

2- لها درجات غليان أعلى من الهيدروكربونات المشبعة المقابلة والاثيرات وذلك يرجع إلى قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية (داخلية وخارجية) بين هيدروجين أحد الجزيئات و أكسجين الجزئ الثاني كالتالي:

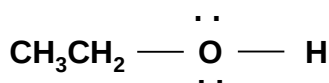


(الأفراد الأولي من الاثيرات تقدر على تكوين روابط هيدروجينية بسيطة مع الماء ويصعب عليها ذلك مع نفسها) وهذا يؤدي إلى تجميع الكحولات على صورة مواد سائلة أو صلبة ومثل هذه الخاصية غير موجودة في الهيدروكربونات المشبعة أو هاليدات الألكيل أو الأيثيرات. أما الميثانول والايثانول والبروبانول تمتزج بالماء وكلما زادت السلسلة في الطول يقل الامتزاج بالماء حتى أن الأفراد العالية في الوزن الجزيئي تكون شحيحة الذوبان في الماء وذلك لكبر شق الألكيل مما يعمل على دفع الإلكترونات على ذرة الأكسجين وهذا يقلل من قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية وبالتالي تقل قدرة الكحول على الامتزاج بالماء والأفراد الثلاثة الأولى تمتزج مع الماء بأي نسبة بسبب ظهور الروابط الهيدروجينية بصورة قوية.

3- في الكحولات كلما زاد طول السلسلة الكربونية كلما إرتفعت درجة الغليان وزادت الكثافة "الوزن النوعي" تدريجيا. الكحولات الأولية ذات درجات غليان أعلى من الكحولات الثانوية وهذه أعلى من الكحولات الثالثية. وذلك يرجع إلى أن الكحولات الأولية لها قدرة أعلى من النوعين الآخرين على تكوين الروابط الهيدروجينية وذلك يعود إلى أن مجاميع الألكيل دافعة للإلكترونات إلى ذرة الأكسجين مما يقلل من قدرتها على تكوين هذه الروابط الهيدروجينية.

الخصائص الكيميائية : Chemical properties

سبق أن ذكرنا أن الكحولات إما أن تكون مشتقات هيدروكسيلية للالكانات وذلك باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل (OH) أو قد تكون مشتقات ألكيلية للماء ' حيث يحدث إستبدال بين ذرة هيدروجين في جزيء الماء بمجموعة ألكيل (R) وعلى ذلك فإن الكحولات وتحديدًا بعض الكحولات ناجحة إلى حد كبير في تكوين ما يسمى بالرابطة الهيدروجينية . وأهم مراكزالنشاط Center action في الكحولات الأليفاتية أحادية مجموعة الهيدروكسيل هي :

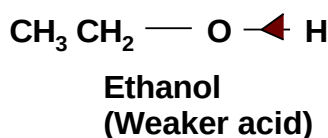
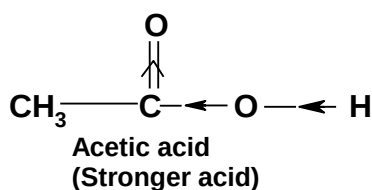


1 . الأصل الألكيلي Alkyl radical (R)

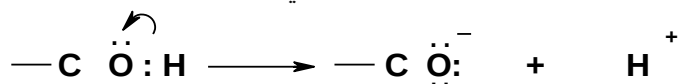
2 . مجموعة الهيدروكسيل (OH) Hydroxyl group

3 . أيون الهيدروجين (البروتون) الموجب الذي قد يفصل عن مجموعة OH

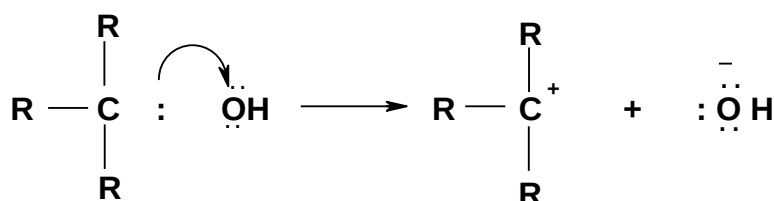
وإذا انفصل أيون الهيدروجين (H^+) فإنه يتبقى شق ال Alkoxy. النشط كيميائيا . و المحب للشحن الموجبة Nucleophile والشق المذكور يعبر عن صفة القاعدية . لقدرته على منح الإلكترونات أما H^+ فهو المعبر عن السلوك الحامضي للكحولات . وتعتبر الكحولات مثل الإيثانول وغيره أحماض ضعيفة إذا ما قورنت بحامض الخليك



ومعروف أن الرابطة O - H عالية القطبية (الاستقطاب) ولكن مجاميع الألكيل بطبيعتها دافعة للألكترونات فكلما كبرت أو كثرت زادت كثافة الأكسجين الإلكتروني مما يقلل من سحبه الإلكترونات الهيدروجين . فتقل الخاصية الحامضية بالتالي للكحولات والعكس الصحيح . والحامض الكربوكسيلي به ذرة أكسجين ثانية ساحبة للألكترونات فتزداد الحامضية نظرا لسهولة انفصال H^+ . ويحدث انفصال لـ H^+ في الكحولات :

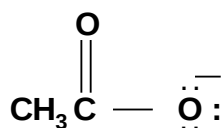


وفي حالة وجود مجاميع دافعة للألكترونات يحدث انفصال لمجموعة OH القاعدية التأثير :



ولأن مجموعة الكربونيل تمثل أحد المجاميع القوية في سحب الإلكترونات . فمن اليسير تبعا لذلك انفصال البروتون من مجموعة OH في الحامض علي عكس مجموعة الألكيل .

وسحب الإلكترونات في مجموعة الـ Acetate



لوجود التآرجح ومجموعة الكربونيل فإن تلك المجموعة تعتبر قاعدة ضعيفة Weaker base وهي أضعف من أيون الـ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ Ethoxide لوجود مجموعة الـ Et الدافعة للإلكترونات فتسهل منح الإلكترونات في الاثيوكسيد :



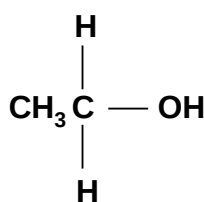
وتترتب الكحولات تصاعديا حسب درجة حموضتها:

Primary > Secondary > Tertiary

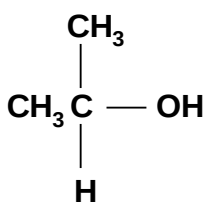
أما من حيث درجة القاعدية فنكون العكس :

Tertiary > Secondary > Primary

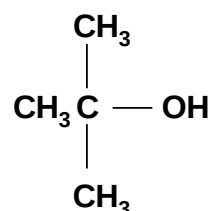
ويتضح ذلك بالمثال :



أعلى في حموضته



متوسط الحموضة



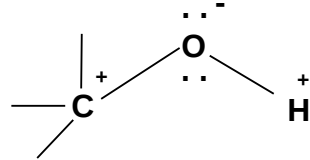
ضعيف في حموضته

أقلها قاعدية

أوسطها قاعدية

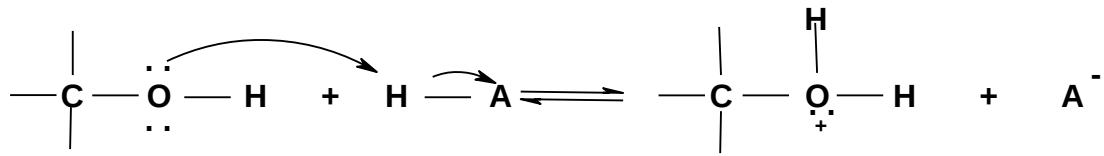
أعلاها قاعدية

حيث ان الكحول الثانوى والثالثى يحملان مجاميع R دافعة للإلكترونات فإن ذلك يقلل من فرصة خروج أيون H^+ وبالتالي تقل حموضة الكحول الثانوى والثالثى عن الكحول الأولى. فالكحولات الأولية أكثر حموضة من الثانوية وهذه أكثر من الثالثية. (ويمكن القول كذلك أن قاعدية الكحولات الثانوية أعلى عنها فى الأولية الثالثية أعلى عنها فى الثانوية) ومن المهم جداً أن نتعرف على كيفية توزيع الكترولونات المجموعة الفعالة فى الكحول وكيف تتوزع فاعليتها ونشاطها وتأثيرها التفاعلى. إن ذرة اكسجين الكحول تستقطب الرابطة C - O والرابطة O-H فى الكحول ذاته ، ومقدرة الاكسجين على سحب الكترولونات الرابطة بينه وبين الهيدروجين يجعلها حاملة لجزء من شحنة موجبة ،



. وهذا يفسر لماذا الكحولات أحماض ضعيفة . وقد يحدث لذرة الاكسجين ان تستقطب الرابطة بينها وبين ذرة الكربون وتحمل حينئذ الأخيرة جزءاً من شحنة موجبة وتعمل كمركز موجب يهاجم بواسطة الـ Nucleophiles وتتفصل مجموعة OH التى تسبب قاعدية الكحول.

كما أن زوج الكترولونات ذرة الاكسجين تعمل كقاعدة أي محبة للمراكز الموجبة ، وفى وجود الأحماض القوية Strong acids . الكحولات تتفاعل كقاعدة بالطريقة الآتية :

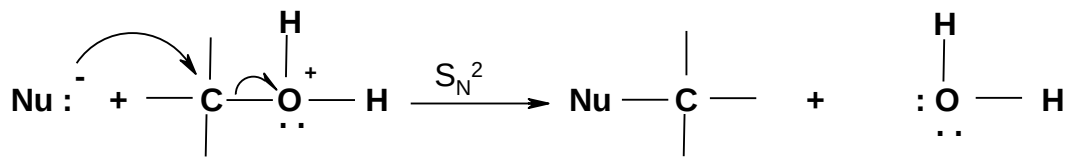


Alcohol

Strong acid

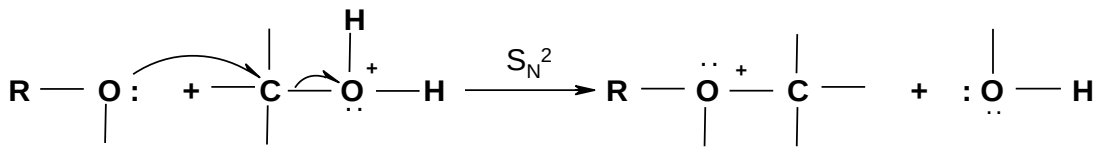
Protonated alcohol

ويلتحظ أن OH_2^+ . أشد سحباً للإلكترونات عن مجموعة OH- والخطوة التالية هو أن التفاعل من النوع S_N2 أصبح ممكناً:



Protonated alcohol

ولأن الكحولات جواهر محبة للشحن الموجبة Nucleophiles فهي أيضاً تقدر على التفاعل مع Protonated alcohols وهذه تعتبر خطوة هامة فى تخليق الاثيرات :



Alcohol

Protonated alcohol

Protonated ether

وإذا ارتفعت حرارة التفاعل عاليا بدرجة كافية (حوالي 180°C) فإن التفاعل يكون من النوع E1 وفيه يحدث انتزاع لجزيء ماء . ويتكون الالكينات.

والتفاعلات العامة للكحولات

أولاً : تفاعلات الاستبدال لأيون (H⁺) مجموعة الهيدروكسيل :

التفاعلات مع المعادن القلوية (صوديوم ، ليثيوم ، بوتاسيوم) وكذلك الماغنسيوم والألومنيوم والزنك (OH⁻)

2- تكوين الاستر : Ester formation

3- تكوين الاثيرات : Ethers Formation (R – O- R)

ثانياً : تفاعلات استبدال مجموعة الهيدروكسيل (OH⁻) فى الكحولات (السلوك القاعدى)

1 . التفاعل مع الهاليدات الغير عضوية مثل كلوريد الفوسفور وكلوريد الثيونيل

2 . التفاعل مع هاليدات الهيدروجين (الأحماض الهالوجينية المركزة مثل HCl, HBr , HI

ثالثاً: تفاعلات إزالة أو نزع الماء من الكحولات: Dehydration of alcohols

رابعاً : أكسدة الكحولات : Oxidation

خامساً : تحول الكحولات الأولية الى كحولات ثانوية :

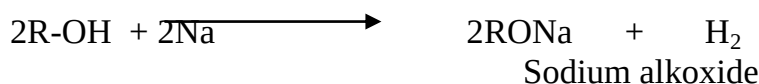
والتفاعلات العامة للكحولات

أولاً : تفاعلات الاستبدال لأيون (H⁺) مجموعة الهيدروكسيل OH⁻

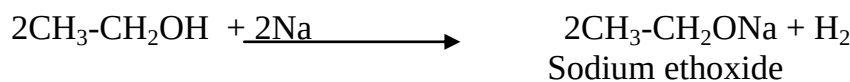
1- التفاعلات مع المعادن القلوية (صوديوم ، ليثيوم ، بوتاسيوم) وكذلك الماغنسيوم والألومنيوم والزنك وغيرها

وتتكون أملاح هذه العناصر والتي تسمى الكوكسيدات Alkoxides وينفرد الهيدروجين كما انه يمكن أن تسمى هذه

الأملاح بـ Alcoholates :



فمثلاً إذا كان الكحول هو كحول الايثيل فإن:



وينفرد بهذا كحول الايثايل الجاف تماماً.

2- تكوين الاستر : Ester formation

الاستر هو ناتج تفاعل الحمض مع الكحول. وهى إما استرت غير عضوية أو عضوية

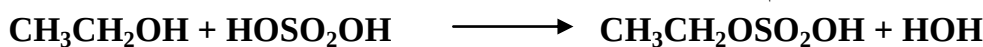
(وفي هذا التفاعل يفقد الكحول أيون H⁺) .

أ. إسترات الأحماض الغير العضوية:

عملية الأسترة هنا ليست سهلة بسبب الصفة الحامضية القوية للحمض المعدني فمثلاً حمض H₂SO₄ يكون

استر مع الكحول على درجة حرارة منخفضة والنواتج تختلف عند رفع درجة الحرارة وكذلك فى وجود فائض من الكحول

أو عدمه أو فى وجود الماء أو عدم وجوده.



كبريتات الإيثايل الهيدروجينية

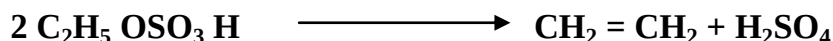
Ethanol

Sulphoric acid

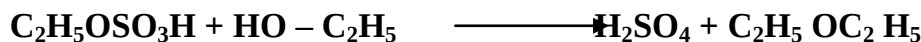
Ethyl hydrogen sulphate

وكبريتات الايثيل الهيدروجينية تعطى نواتج مختلفة على حسب ظروف التفاعل كما يلى:

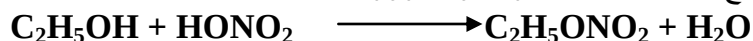
- * إذا سخنت وفي ظل وجود زيادة من حمض H_2SO_4 أو الكحول تنتج كبريتات الايثيل .
- * إذا سخنت الى $170^{\circ}C$ في وجود زيادة من H_2SO_4 المركز يتكون مركب غير مشبع (الكينات).



* إذا سخنت الى $140^{\circ}C$ في وجود زيادة من الكحول يتكون الايثير المقابل.



كما أن الكحولات تتفاعل مع كل من حمض النتريك والنتروز.



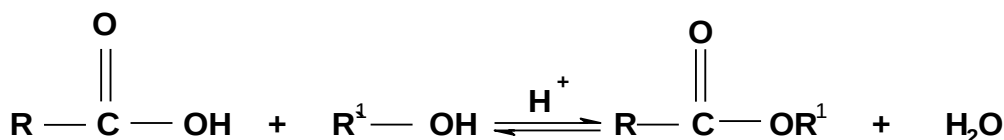
حمض النتريك

نترات الايثايل

ب . تكوين الاسترات العضوية: Organic esters formation

وللاسترات العضوية طرق متعددة للتحضير سوف نتعرض لها في حينها . وتعتبر طريقة التفاعل بين الحامض العضوى والكحول احدى الطرق الهامة لذلك . وتعرف بطريقة الاسترة Esterification تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية لتكوين الاسترات خلال ما يعرف بعملية الأسترة :

معادلة التفاعل العامة:



3- تكوين الايثيرات (R - O - R) : Ethers Formation

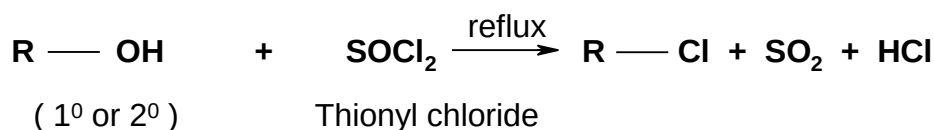
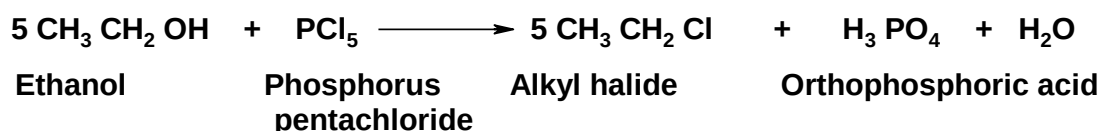
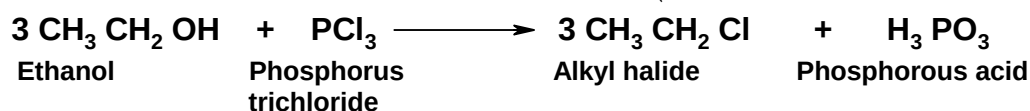
تتفاعل هاليدات الالكيل مع Alkoxides مكونة ايثيرات وتسمى هذه الطريقة بطريقة (وليمسون) : Williamson synthesis



وفيها يحدث استبدال لذرة هيدروجين الكحولات أولاً بذرة صوديوم مثلاً ثم إستبدال الاخيرة بمجموعة ألكيل . (راجع تحضير الايثيرات).

ثانياً : تفاعلات استبدال مجموعة الهيدروكسيل (-OH) في الكحولات (السلوك القاعدي) وتتحو الكحولات في هذه التفاعلات المسلك القاعدي حيث أن مجموعة OH مانحة للإلكترونات.

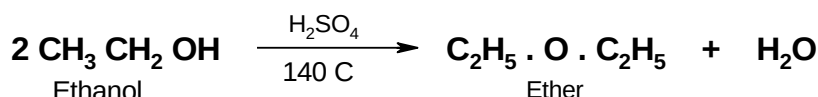
1 . التفاعل مع الهاليدات الغير عضوية مثل كلوريد الفوسفور وكلوريد الثيونيل (الكبريت) ويمكن أن نحصل على هاليدات الكيل زائدة النقاوة من تفاعل كلوريد الثيونيل ($SOCl_2$) مع الكحولات ، (والهاليدات المتفاعلة هي : PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , $SOCl_2$, HCl , HBr , HI)



2. التفاعل مع هاليدات الهيدروجين (الأحماض الهالوجينية المركزة مثل HCl , HBr , HI تتفاعل الكحولات مع الأحماض الهالوجينية وتتحول إلى هاليدات الألكيل. وتفاعل الهاليدات السابقة وكذلك هاليدات الهيدروجين يتم باحداث كسر في الرابطة $\text{C}-\text{O}$ للكحول (وتفاعل الأحماض الهالوجينية مع الكحولات من النوع S_{N}^1 . راجع تحضير هاليدات الألكيل).

ثالثاً: تفاعلات إزالة أو نزع الماء من الكحولات: Dehydration of alcohols

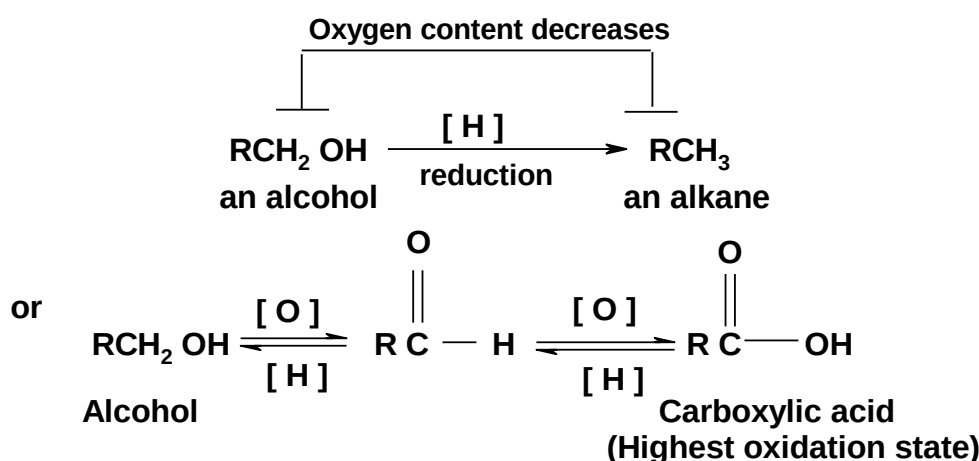
تحدث ازالة الماء من الكحول إما بالأحماض المعدنية مثل H_2SO_4 المركز أو أحماض Lewis acids مثل Al_2O_3 الخ وتنتج الالكينات . كما قد يتم نزع الماء بحامض الكبريتيك المركز من الكحولات علي درجة حرارة 140°C وتنتج الاثيرات :



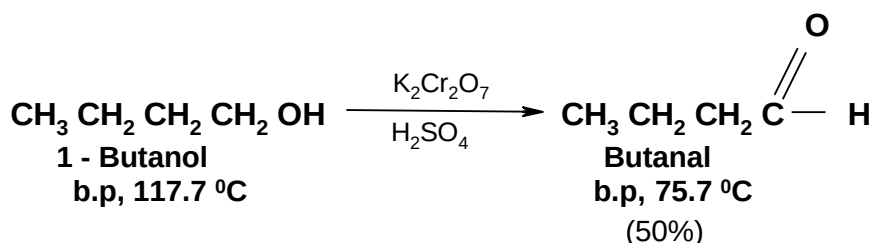
رابعاً : أكسدة الكحولات : Oxidation

بجانب ان تفاعلات الاكسدة في الكحولات هي المقصودة إلا أن الكحولات يحدث لها أيضاً اختزال

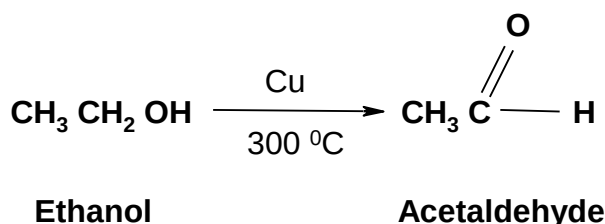
Reduction وينتج الالكانات :



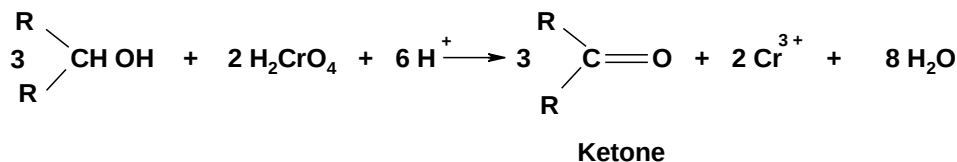
. وتتأكسد الكحولات الأولية Primary alcohol وتتحول في خطوة أولى إلى الالدهيدات المقابلة وتزداد الاكسدة فيتحول المركب الأخير إلى الأحماض الكربوكسيلية وذلك بالتسخين وفي وجود حمض الكروميك وبرمنجنات البوتاسيوم أو حامض الكبريتيك وثاني كرومات البوتاسيوم (عوامل مؤكسدة) :



وفي عمليات التصنيع يتم تحضير الالدهيدات منخفضة الوزن الجزيء بنزع الماء من الكحولات الأولية :



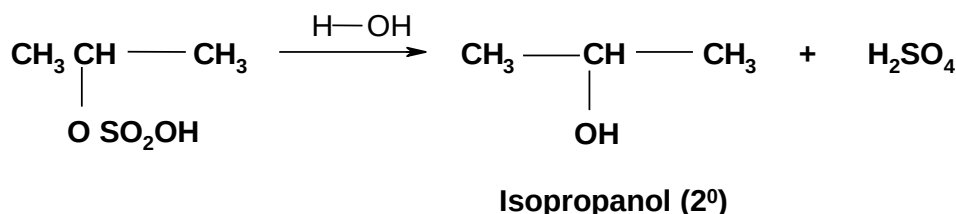
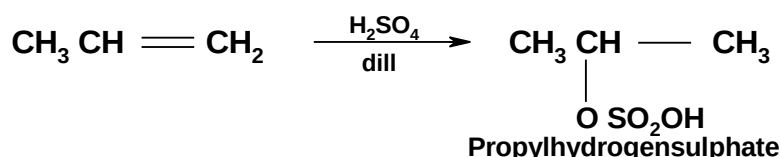
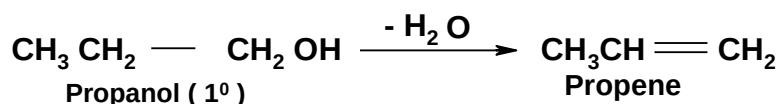
. ويحدث للكحولات الثانوية أن تتأكسد إلى كيتونات وغالباً ما ينتهي التفاعل عند هذا الحد لأن استمرار حدوث التفاعل يحتاج إلى كسر الرابطة بين ذرتي الكربون C - C وهذا بدوره يحتاج إلى ظروف تفاعل قاسية لكسر هذه الرابطة . والناتج عادة مايكون خليطاً من الأحماض العضوية قصيرة السلسلة (أقصر عن الكحول البادئ في التفاعل) ولذلك فان هذا التفاعل يعتبر تفاعلات تقصير السلسلة الكربونية.



خامساً : تحول الكحولات الأولية الى كحولات ثانوية :

Convert of primary alcohols to secondary

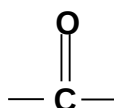
بإزالة جزيء ماء من الكحول الأولى في وجود حامض الكبريتيك المركز والتسخين حتى 180°C يتكون الاولييفين والذي يعامل بحامض الكبريتيك المخفف فيما بعد ثم يحلل الناتج مائياً فتتم إزالة مجموعة Bisulphate من كبريتات الكحول الهيدروجينية وتحل محلها مجموعة OH لأن الأخيرة أقدر على هذه الإزاحة :



(الألدهيدات والكيتونات)

Aldehydes and Ketones

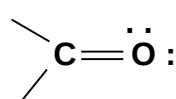
مركبات ذات مجموعة فعالة واحدة يطلق عليها مجموعة الكربونيل:



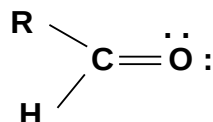
Carbonyl group

هذه العائلة لها صيغة عامة واحدة $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$

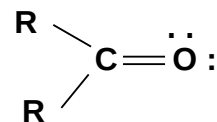
و مركبات الكربونيل Carbonyl compounds هي مجموعة كبيرة من المركبات نذكر منها : الألدهيدات ، الكيتونات ، الأحماض الكربوكسيلية و غيرها:



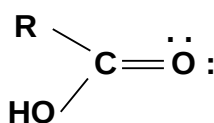
The carbonyl group



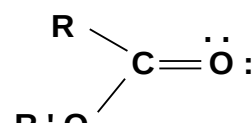
An Aldehyde



A Ketone

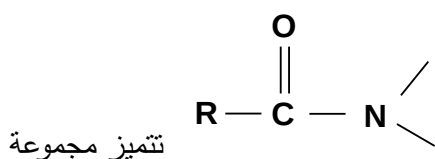


A Carboxylic acid

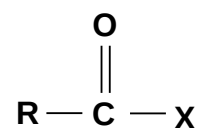


A Carboxylate ester

وتتفاوت شدة النشاط الكيميائي بين المركبات المختلفة (المحتوية على مجموعة كربونيل) فإن هاليدات الأحماض



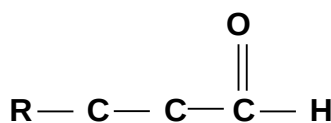
ذات نشاط كيميائي هائل بينما أميدات الأحماض



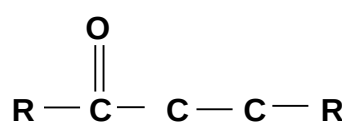
الكربونيل فيها بالضعف الشديد من حيث نشاطها الكيميائي.

و من المهم أن نذكر بعض الاختلافات بين المجموعتين الشقيقتين :

- 1 - المجموعة الألدهيدية (وما بها من مجموعة كربونيل) تقع بالضرورة في طرف المركب العضوي الألدهيدى - اما الكيتونية فيشترط لها الوقوع داخل جزئ المركب العضوى .

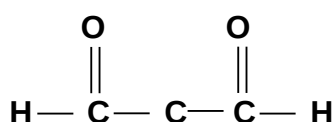


Aldehyde

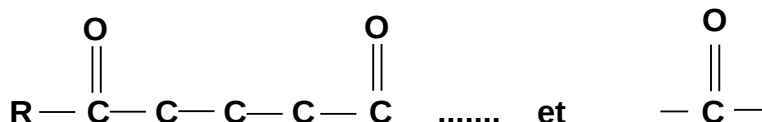


Ketone

- 2 - لا تحتوى المركبات العضوية الألدهيدية على أكثر من مجموعتين ألدهيديتين أي كربونيليتين:



وتقع على الأطراف ، بينما المركبات الكيتونية قد تحتوى على مجموعة أو اثنتين أو أكثر من المجاميع الكيتونية وبالأحرى الكربونيلية .



- 3 - قد يكون المركب العضوى الكيتونى متناسق أو غير متناسق (مختلط) و لا تبدو هذه الظاهرة فى الألدهيدات.

- 4 - بصفة عامة الألدهيدات أعلى فى نشاطها الكيميائى قليلاً من الكيتونات كما يظهر من

وبسبب أن مجاميع الألكيل دافعة للإلكترونات و لأن الألدهيدات تمتلك مجموعة ألكيلية واحدة دافعة للإلكترونات

و الكيتونات تمتلك مجموعتين فإن ذرة كربون مجموعة الكربونيل فى الكيتونات أكثر ثباتاً و إستقراراً من مثيلتها فى

الألدهيدات مما يجعل الألدهيدات أكثر نشاطاً عن الكيتونات من الناحية الكيميائية.

طرق تحضير الألدهيدات و الكيتونات:

Preparation of Aldehydes and ketones

أولاً : استخدام الكحولات في تحضير الألدهيدات و الكيتونات :

1 - الأكسدة المباشرة للكحولات :

2 - نزع أو إزالة جزئ الهيدروجين من الكحولات :

ثانياً : التحلل المائي للهيدروكربونات غير المشبعة (الألكينات) :

ثالثاً : تحضير الألدهيدات و الكيتونات بمعاملة الألكينات بالأوزون : **Ozonolysis of Alkenes**

رابعاً : إختزال كلوريدات الأسيل و الإسترات و النتريلات لتخليق الألدهيدات:

Reduction of Acyl Chlorides (RCOCl) , Esters (RCO₂R) and Nitriles (RCN)

خامساً :- التقطير الجاف لملح الكالسيوم لحمض الفورميك مع ملح الكالسيوم لأي حامض كربوكسيلي آخر ينتج الألدهيدات.

سادساً : إمرار خليط من بخار حامض الفورميك و أى حامض كربوكسيلي آخر فوق أكسيد المنجنيز (عامل مساعد) في حرارة 300 درجة مئوية ينتج الألدهيد:

سابعاً : تتفاعل الإسترات أو كلوريدات الأحماض (كلوريدات الأسيل) مع جوهر جرينارد و ينتج الألدهيد أو الكيتون :

ثامناً : معاملة النتريلات بجوهر جرينارد **RMgX** أو جوهر الليثيوم العضوي **RLi** و يتبع ذلك تحللاً مائياً وينتج الكيتون

تاسعاً : يتفاعل كلوريد الأسيل (له أسماء أخرى مثل كلوريد الحامض العضوي

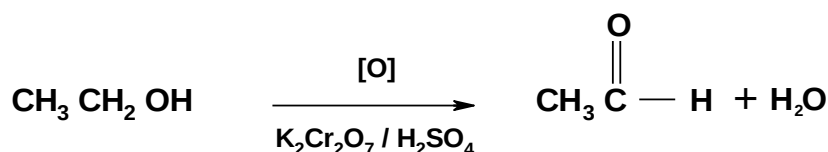
طرق تحضير الألدهيدات و الكيتونات:

أولاً : استخدام الكحولات في تحضير الألدهيدات و الكيتونات :

1 - الأكسدة المباشرة للكحولات :

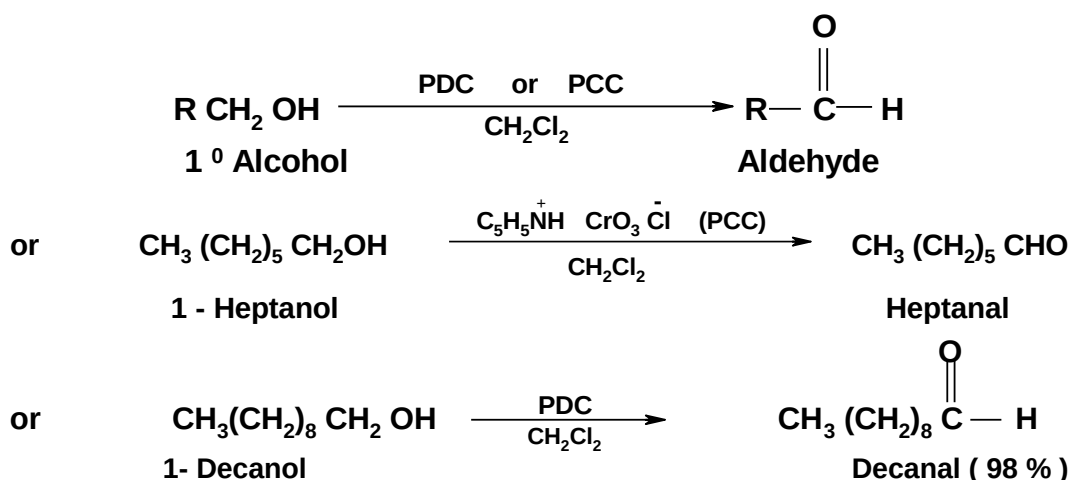
أ - يمكن تحضير الألدهيدات بأكسدة الكحولات الأولية ، فعند إضافة محلول ثانى كرومات البوتاسيوم إلى

الكحول الأولى و قليل من حمض الكبريتيك ثم التسخين ينتج الألدهيد :

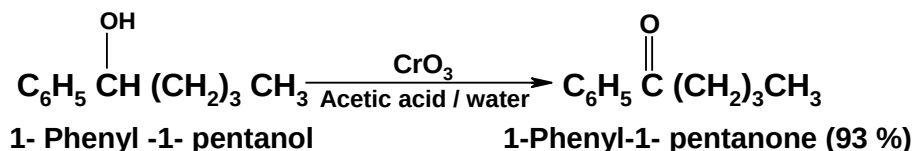
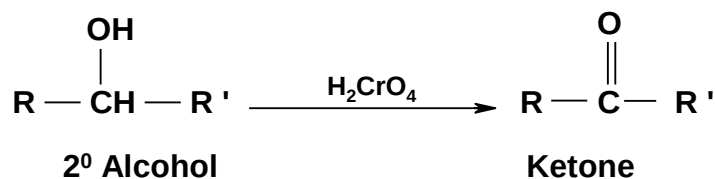


أو قد تتم أكسدة الكحولات الأولية بإستخدام مركب (PCC) Pyridinium chloro cromate أو مركب

Pyridinium dichromate (PDC) فينتج الألدهيد :

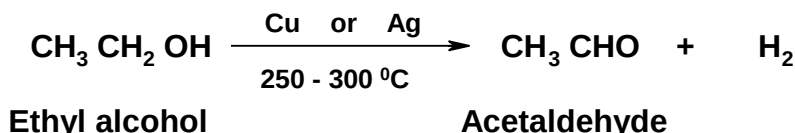


ب - تتأكسد الكحولات الثانوية (2^0) Secondary alcohols بمساعدة بعض المواد المؤكسدة مثل حامض الكروميك أو ثاني كرومات البوتاسيوم أو PDC أو PCC و ينتج الكيتون Ketone :

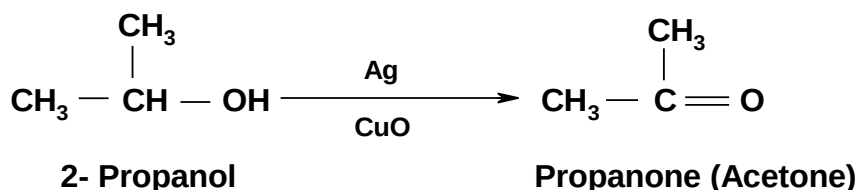


2 - نزع أو إزالة جزئ الهيدروجين من الكحولات :

أ - يتكون نتيجة نزع الهيدروجين من الكحول الأولى "الألدهيدات" - فعندما تمرر أبخرة الكحول فوق النحاس Cu أو الفضة Ag على درجات حرارة مرتفعة ينتج الألدهيد المقابل للكحول المستخدم في بداية التفاعل :

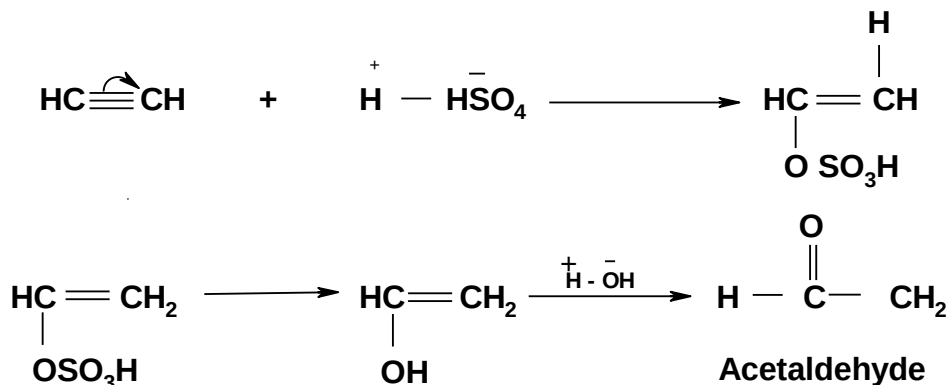


ب - و يحدث تحت ظروف تفاعل مشابهه للسابقة أن يتكون الكيتون إذا كان كحول بدايه التفاعل من النوع الثانوى (2^0) Secondary alcohol :



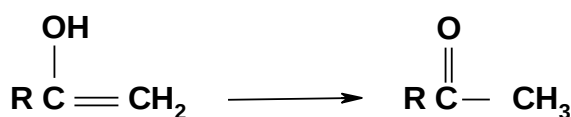
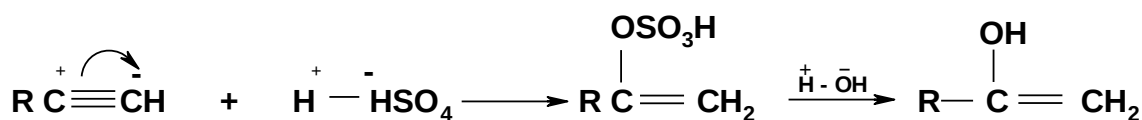
ثانياً : التحلل المائي للهيدروكربونات غير المشبعة (الألكاينات) :

أ - تتفاعل الألكاينات كما سبق أن أوضحنا عند تفاعلات الأستيلينات - مع الماء عن طريق الإضافة و في وجود حامض الكبريتيك و ملح الزئبق و تحدث الإضافة طبقاً لقاعدة ماركونيكوف و ينتج الألدهيد كالتالى : (هذه الطريقة ذات أهمية خاصة في الإنتاج التجارى للإيثانال)



و المعروف أن مجموعة OH لها قدرة أعلى على إزاحة مجموعة البيكربيتات (HSO_4) وأن تحل محلها.

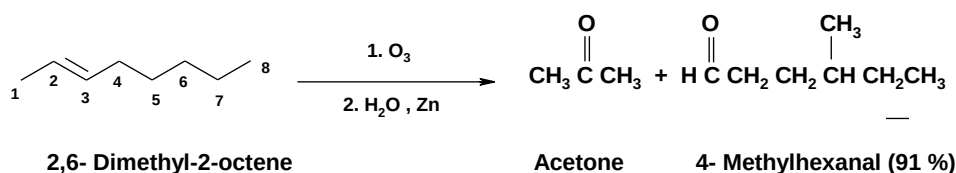
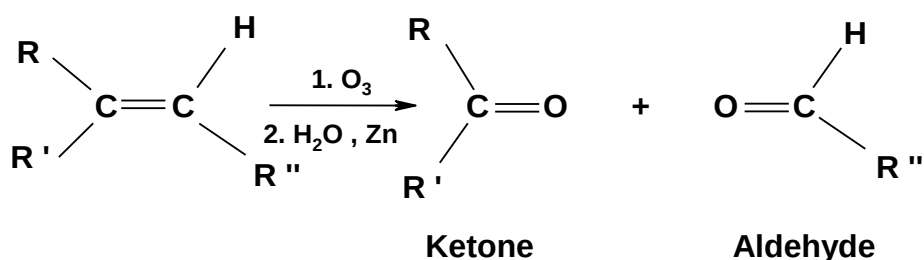
ب - و تتفاعل الألكاينات التالية في السلسلة في ذات ظروف التفاعل و الناتج يكون الكيتون :



Ketone

ثالثاً :

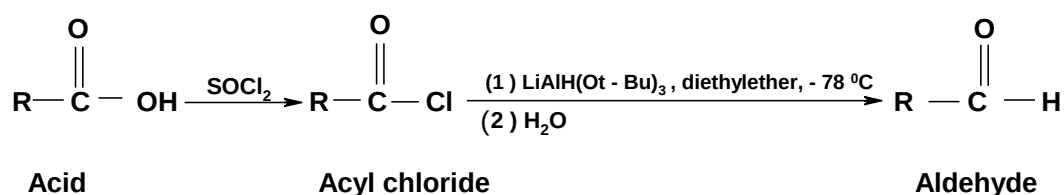
تحضير الألدهيدات و الكيتونات بمعاملة الألكينات بالأوزون : Ozonolysis of Alkenes :



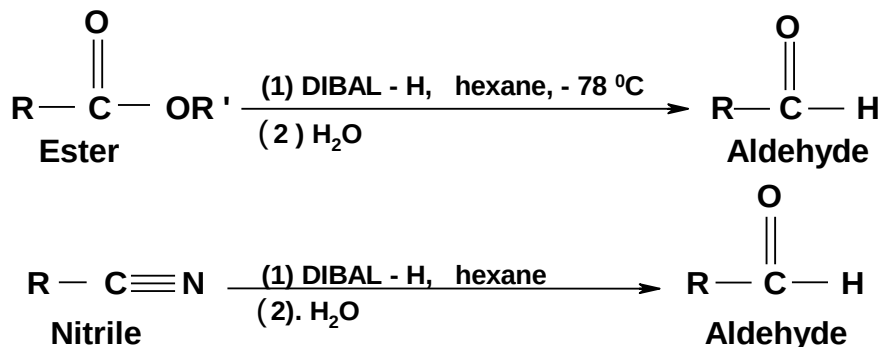
رابعاً : إختزال كلوريدات الأسيل و الإسترات و النتريلات لتخليق الألدهيدات:

و يتلخص التفاعل الحادث لتخليق الألدهيد من كلوريد الأسيل كما يلي :

يتحول أولاً الحمض الكربوكسيلي بمساعدة كلوريد الثيونيل (SOCl₂) إلى كلوريد الأسيل و الذي بدوره يختزل إلى الألدهيد :



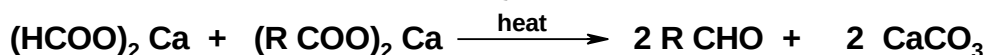
ويتم إختزال الأسترات و النتريلات و تتحول إلى الألدهيدات في وجود ظروف مشابهة :



خامساً :- التقطير الجاف لملح الكالسيوم لحمض الفورميك مع ملح الكالسيوم لأي حمض كربوكسيلي آخر ينتج الألدهيدات.

أما حدوث التقطير الجاف لمالح الكالسيوم لأية أحماض عضوية متشابهة أو مختلفة عدا ملح كالسيوم حامض الفورميك ينتج الكيتونات.

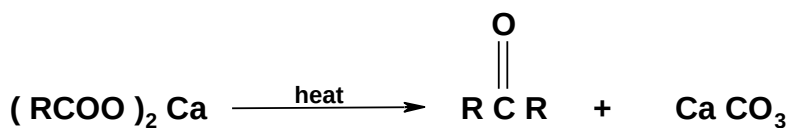
والأحماض الكربوكسيلية المستخدمة فى التفاعل من النوع أحادى مجموعة الكربوكسيل .



Calcium formate

Calcium salt
of analide

Aldehyde

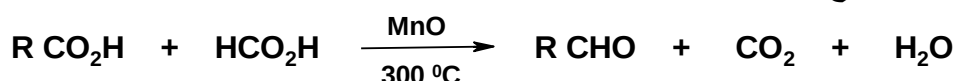


Ketone (sym)



Ketone (asym)

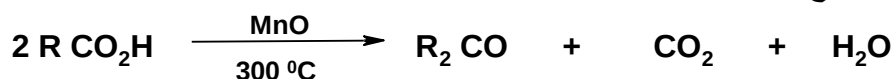
سادساً : إمرار خليط من بخار حامض الفورميك و أى حامض كربوكسيلي آخر فوق أكسيد المنجنيز (عامل مساعد) فى حرارة 300 درجة مئوية ينتج الألهيد:



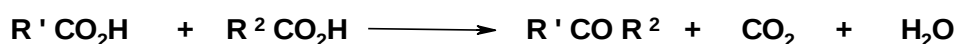
Aldehyde

إذا كان خليط الأبخرة الممررة فوق أكسيد المنجنيز الساخن (على درجة حرارة 300 درجة مئوية) خالية من

حامض الفورميك فإن الناتج يكون الكيتون :

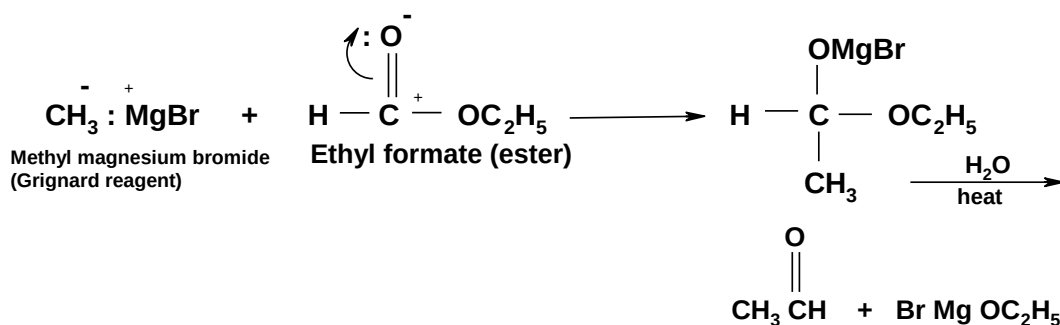


Ketone



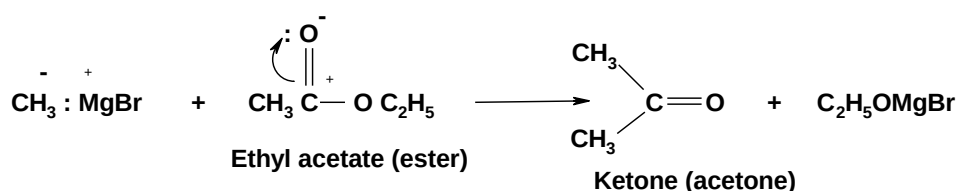
Ketone

سابعاً : تتفاعل الإسترات أو كلوريدات الأحماض (كلوريدات الأسيل) مع جواهر جرينارد و ينتج الألهيد أو الكيتون :

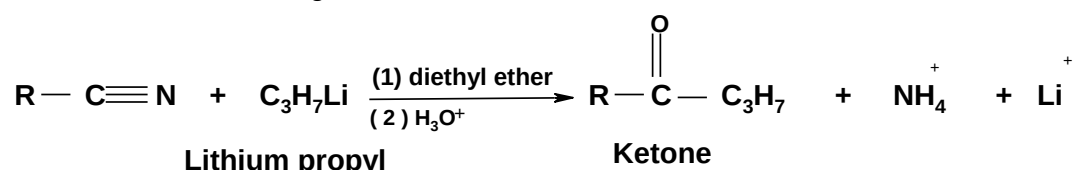
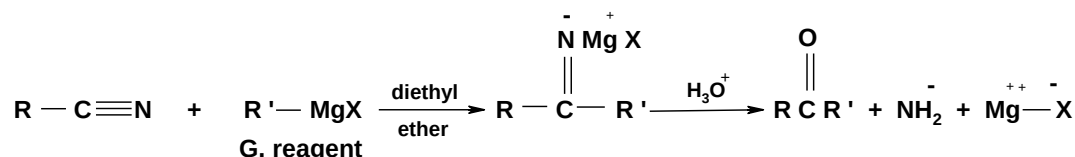


Ethanal

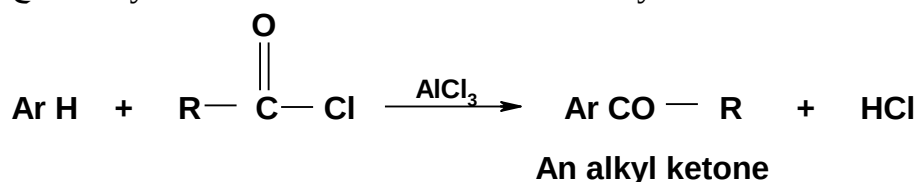
وعندما يتفاعل الجواهر السابق مع إسترات الأحماض الأخرى عدا الفورميك نحصل على الكيتون :



ثامناً : معاملة النيتريلات بجوهر جرينارد RMgX أو جوهر الليثيوم العضوى RLi و يتبع ذلك تحللاً مائياً وينتج الكيتون :

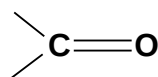


تاسعاً : يتفاعل كلوريد الأسيل (له أسماء أخرى مثل كلوريد الحامض العضوى أو Alkanoyl chloride) مع الأرينات Arenes (ArH) و يسمى تفاعل Friedel-Crafts acylation أو Acylation reaction و ينتج الكيتون :



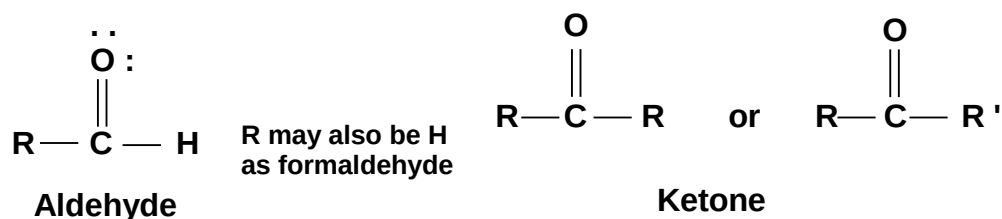
الخصائص الكيميائية للألدهيدات و الكيتونات :

الألدهيدات و الكيتونات كلاهما يحتوى على مجموعة كربونيل Carbonyl group والتي فيها الكربون يتصل برابطة زوجية مع الأكسجين :

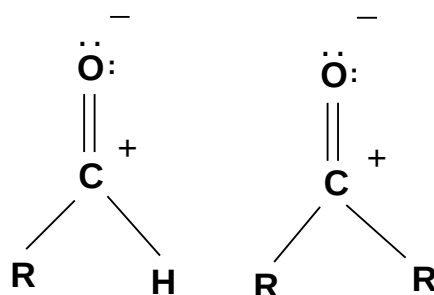


فى الألدهيدات مجموعة الكربونيل هذه ترتبط بذرة هيدروجين واحدة على الأقل بينما فى الكيتونات ترتبط بذرتين

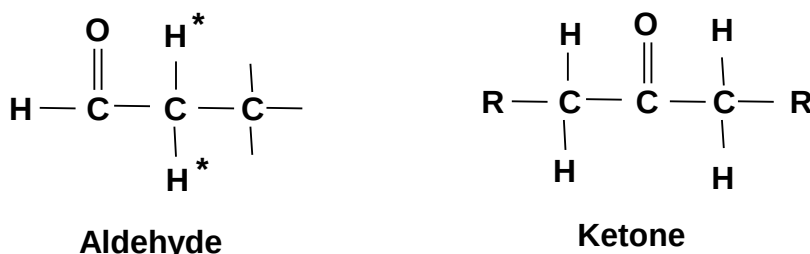
كربون :



و رابطة الكربون - كربون بين ذرة كربون مجموعة الكربونيل و ذرتى كربون الأصل الألكيلى فى الكيتون أو ذرة كربون الأصل الألكيلى الأولى لباقي مركبات الألدهيدات - تنفصل أو تتكسر بطريقة منتظمة و مستمرة و تعاود الارتباط بسبب Resonance - stabilized ion تأرجح الأيونات لإحداث الثبات. وتظهر عملية الاستقطاب الدائم فى الجزئ كالاتي:



ونظراً لإمتلاك الألدهيدات لذرة هيدروجين متصلة بمجموعة الكربونيل و هذا يحدث حرية في حركة الذرات في الفراغ في الألدهيدات - لذلك فإنها أكثر نشاطاً فيما يختص بالتفاعلات الكيميائية عن الكيتونات و لذلك فإن للألدهيدات تفاعلات خاصة تميزها عن الكيتونات - و عموماً فإن تفاعلاتهما تحدث نتيجة لـ : **المجموعة الكربونيلية** و ما قد يحدث لها من إضافة للرابطة المزدوجة أو إستبدال لذرة الأكسجين ، **الأصل الألكيلي** و ما يحدث فيه من تفاعلات إستبدال تماثل ما يحدث في البرافينات ، **ذرات هيدروجين الكربون ألفا** أو ذرة الهيدروجين (ذرتي H الفورمالدهيد) المرتبطة بالمجموعة الكربونيلية.



H* ذرة الكربون ألفا

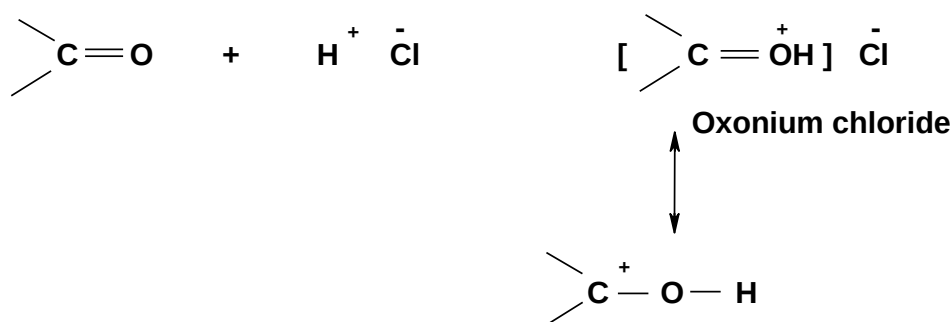
وهي ذرات هيدروجين مرتبطة بذرة الكربون المجاورة مباشرة للمجموعة الكربونيلية.

و يرجع نشاط ذرات الهيدروجين السابقة إلى تأثير نشاط مجموعة الكربونيل على ذرتي الكربون المجاورة.

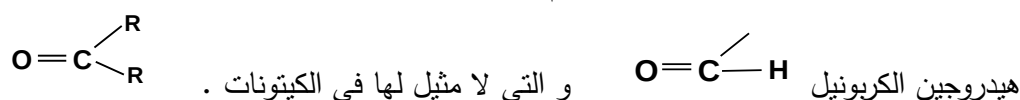
والخاصية الكيميائية ذات الأهمية الكبيرة في مجموعة الكربونيل يكون ميلها نحو تفاعلات الإضافة لمحبات الشحنة الموجبة كما هو موضح في المعادلة السابقة - و حيث أنه في خطوة تفاعل مقدرة يحدث للذرة أو المجموعة ذات القطبية السالبة أن تهاجم ذرة كربون الكربونيل ذات القطبية الموجبة و بالفعل فأول من يبدأ التفاعل هو ذرة كربون مجموعة الكربونيل الحاملة للشحنة الموجبة نتيجة الإستقطاب عن طريق الفرق في خاصية جذب الشحنة السالبة و وجود ما يسبب ذلك في بيئة التفاعل و التي قد تهاجم بأحد من الجواهر التالية و المحبة للشحنة الموجبة :

Grignard reagents , Organolithium reagents , Lithium aluminum hydride , Sodium borohydride..... Etc.

ولأن الألدهيدات تمتلك ذرة هيدروجين كربونيلية فإن أكسدتها إلى مجموعة OH أمر غير مستبعد - بالإضافة إلى مقدرة المجموعة الكربونيلية على التفاعل مع الأحماض القوية و تتكون أملاح الأوكسونيوم Oxonium salt و ذلك يشير إلى أن لها أيضاً سلوكاً قاعدياً :



و كما سبق أعلاه و ذكرنا أن التفاعل الرئيسى لمجموعة الكربونيل الإضافة و الذى عند تمامه يتغير أسلوب المزج لمسارات ذرة كربون مجموعة الكربونيل من sp^2 إلى sp^3 و هذا يعنى زيادة عدد ذرات العناصر حولها و يزداد الزحام و على ذلك فكلما زادت أحجام R' و R'' كان المتوقع أن تقل فرص هذا التفاعل و خاصة فى الكيتونات لإمتلاكها أصليين ألكيلين بينما تقل فرص المنع فى الألدهيدات مما يثبت عملياً بأن الألدهيدات اعلى فى نشاطها الكيميائى من الكيتونات - كما أن استقرار المراكز الموجبة يزداد بإرتباطها بمجاميع دافعة للإلكترونات و العكس صحيح لذلك فإن رغبه ذرة كربون الكربونيل فى الكيتونات بسبب وجود أصلان ألكيليان تقل فى جذب النيكليوفيلات - بمعنى أن نقص النشاط الكيميائى و قلته فى الكيتونات عن الألدهيدات مرجعه إلى التأثيرات الإيحائية Inductive effects و كذلك تأثير الفراغ Steric effect. و بصفة عامة فإن تفاعلات الألدهيدات و الكيتونات تتشابه إلى حد بعيد غير أن هناك بعض التفاعلات التى فى مقدرة الألدهيدات أن تقوم بها و تخفق فيها الكيتونات لما للأولى من مقدرة إختزالية بسبب ذرة



خلاصة القول الألدهيد أقل ازدحاماً و أكثر ثباتاً أما الكيتونات فهى أشد ازدحاماً و أقل ثباتاً
والألدهيدات تمتلك مجموعة واحدة دافعة للإلكترونات مرتبطة بكربون الكربونيل - بينما ثبات و قلة نشاط الكيتونات الكيميائى يعود بنسبة كبيرة إلى إمتلاك كربون كربونيل الكيتون لمجموعتين دافعة للإلكترونات.



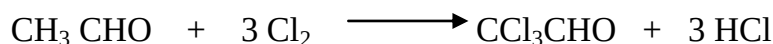
Carbonyl carbon is more positive Carbonyl carbon is less positive

و للألدهيدات و الكيتونات تفاعلات عديدة، وسوف نتعرض بمشيئة الله حالا لأهمها :

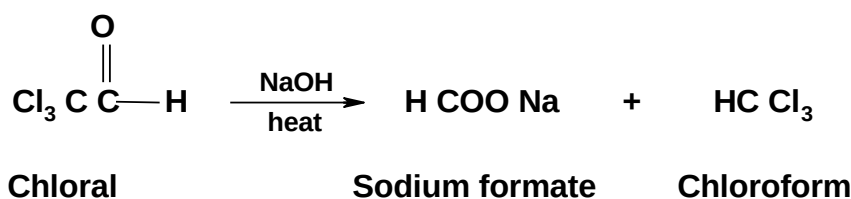
أولاً : تفاعلات تتعلق بالأصل الألكيلى : و يعرف بتفاعل الهالوفورم The haloform reaction

تفاعلات الإستبدال الشائعة فى الأصل الألكيلى فى الألدهيدات يتم فيها إستبدال كل ذرات الهيدروجين ∞ فى

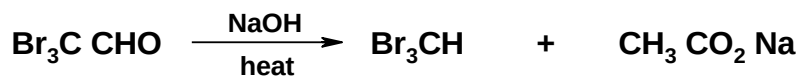
الأسيتالدهيد و يتكون الكلورال CCl_3CHO



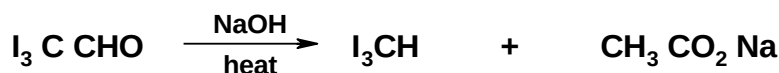
و إذا إضيفت الصودا الكاوية مع التسخين فإنه ينتج الكلوروفورم و ملح الصوديوم لحامض الفورميك.



وفى وجود محلول قاعدى مخفف يتفاعل البروم و اليود و تتكون البروموفورم و الأيودوفورم Bromoform و Iodoform و يطلق على هذا التفاعل بصفة عامة تفاعل الهالوفورم Haloform reaction . فقط عند مفاعلة البروم مع الأسيتالدهيد الناتج النهائى لن يكون كما فى الكلورين و الأسيتالدهيد:



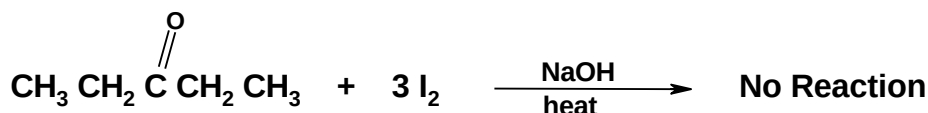
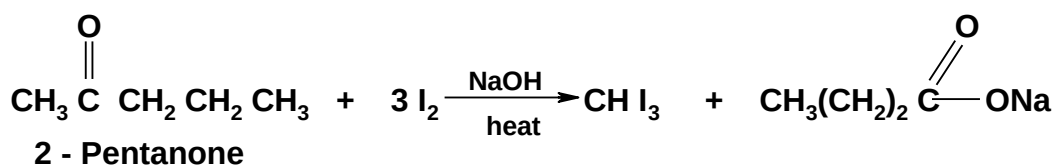
Bromoform



Iodoform

Sodium acetate

وعندما تتفاعل مجموعة ميثايل الكيتونات Ketones مع الهالوجينات فى وجود قاعدة فإن استبدال متكرر لذرات الهيدروجين بالهالوجين هو ناتج التفاعل - و عملية الهلجنة تحدث دائماً فى الكيتونات التى تمتلك مجموعة ميثايل مجاورة لمجموعة الكربونيل و غير ذلك لا يحدث التفاعل - و لذلك فإن تفاعل الهالوفورم يستخدم للتفريق بين مشابهات الكيتونات:



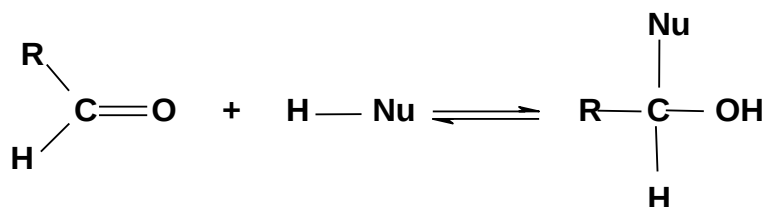
و إختبار الـ Iodoform test يعطى نتائج مع المركبات التالية :
Alcohol , Formaldehyde , Acetone , Butanone and Cyclopentanone.
(لأجراء إختبار اليودوفورم معملياً - راجع هاليدات الألكيل - المركبات ثلاثية الهالوجين)

ثانياً : تفاعلات مجموعة كربونيل الألدريد و الكيتون :

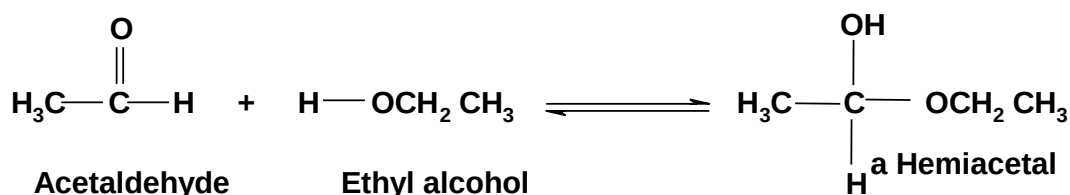
أ - تفاعلات الإضافة للمجموعة الكربونيلية :

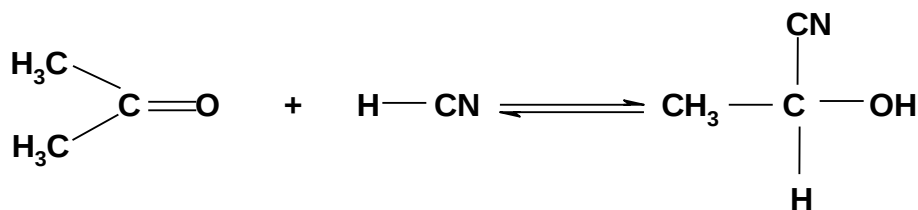
Nucleophilic Addition to the Carbon – Oxygen Double Bond

تعتبر خاصية تفاعل الإضافة إلى الرابطة الزوجية بين الكربون و الأكسجين فى الألدريدات و الكيتونات هى الأكثر أهمية :



مثل :

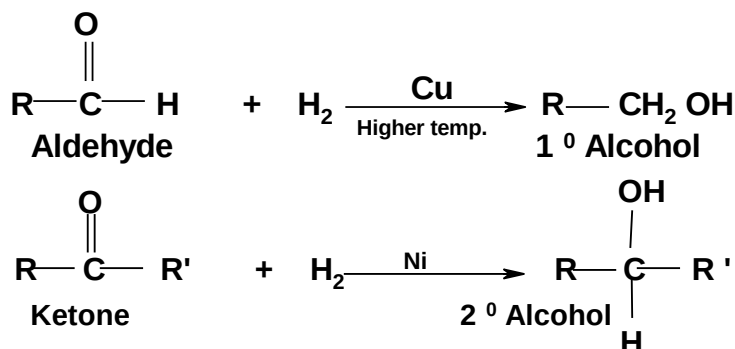




من أهم تفاعلات الإضافة الآتي:

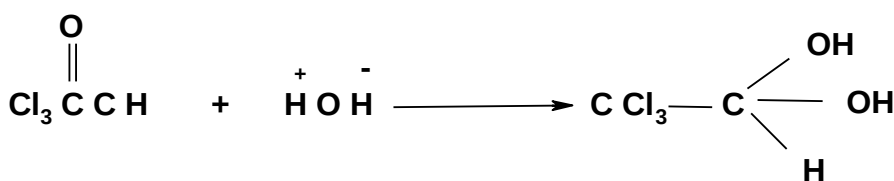
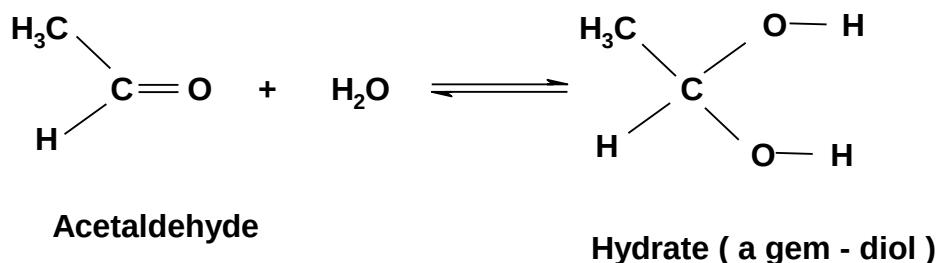
1 - إضافة الهيدروجين : Hydrogenation

وهذا يعني إختزالاً للألدهيدات و ينتج الكحول الأولى و للكيتونات و ينتج الكحول الثانوى .



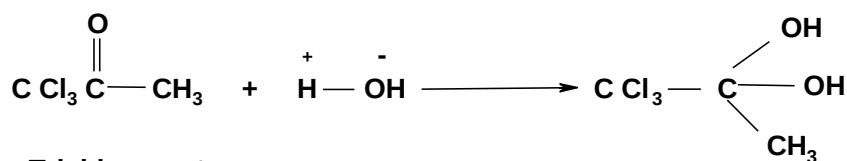
2 - إضافة الماء : The addition of water or Hydration

تتكون الهيدرات Hydrate نتيجة تسخين الماء المخلوط بالأسيتالدهيد ، والذي هو فى الحقيقة 1,1-Ethanediol أو يسمى a Gem-diol و يحدث فى العادة إتزان ثابت بين الأسيتالدهيد و الهيدرات.



Chloral hydrate

ويتفاعل الأسيتون ثالث كلوريد Acetone trichloride مع الماء و يتكون هيدرات ثالث كلوروأسيتون :

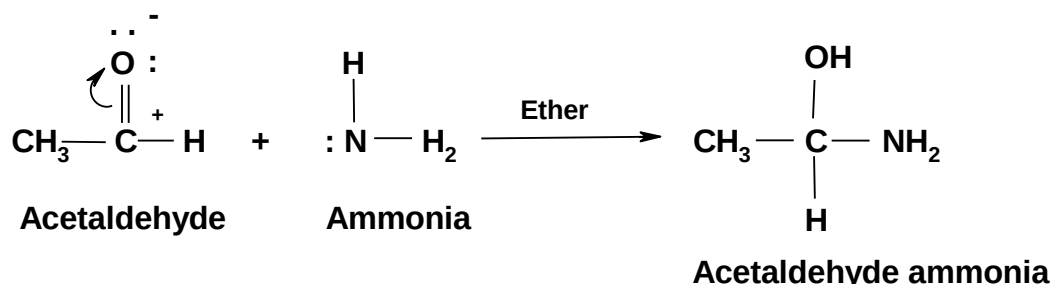


Trichloroacetone

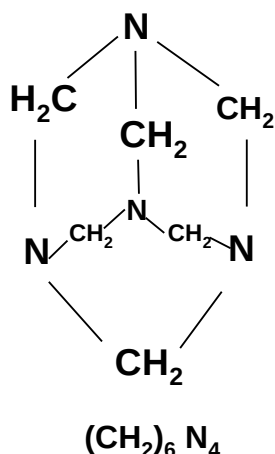
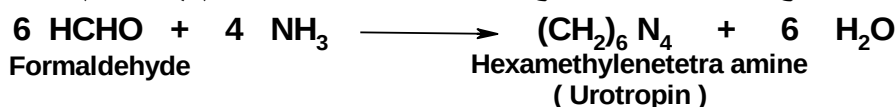
Trichloroacetone hydrate

3 - إضافة الأمونيا : Addition of ammonia

يمرر غاز الأمونيا في محلول بارد من الأسيتالدهيد الخالي من المياه في الإيثر فينتج مركبات حدثت فيها عملية الإضافة بيسر - و المحصول الناتج هو Aldehyde ammonia و الذي ينفصل على صورة بلورات صلبة - و إذا حدث و أن تم تسخين هذا الناتج في وجود حامض معدني فسوف ينفصل الأسيتالدهيد ويتكون مرة أخرى .



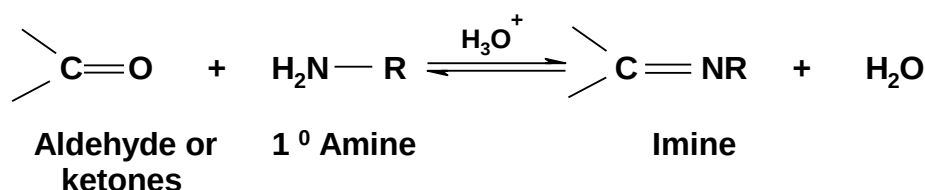
ويرمز لنواتج تفاعل الفورمالدهيد مع الأمونيا بعد فقده لجزيء ماء (أي التفاعل).



4 - إضافة الأمينات : Addition of amines

أو إضافة مشتقات الأمونيا The addition of derivatives of ammonia

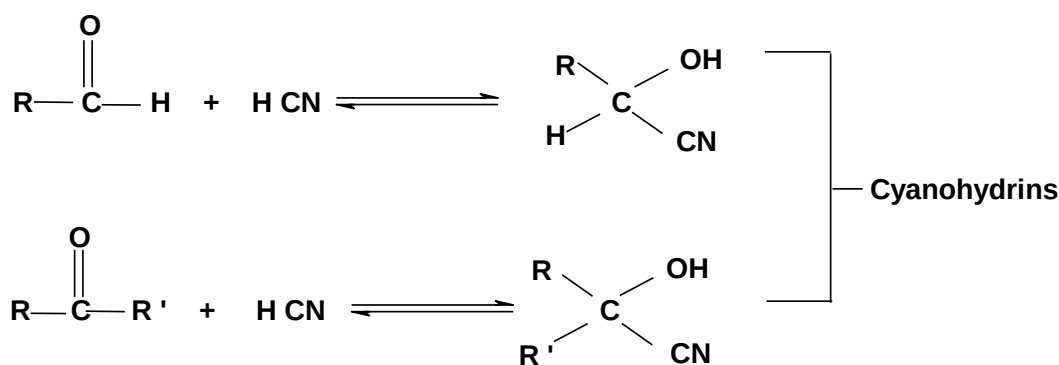
ومشتقات الأمونيا كثيرة - و سوف نهتم هنا بالأمونيا الأولية و هذا التفاعل بالرغم من أنه حدث في خطوته الأولى إضافة للأمين الأولى على الرابطة الزوجية في الكيتون و الألدريد إلا أنه يتم إزالة ذرة الأكسجين (يمكن اعتبارها عملية إستبدال) و يتكون مركب يسمى إيمين Imine و في بعض المراجع يطلق عليه قاعدة شيف Schiff's base .



5 - إضافة حامض الهيدروسيانيك أو سيانيد الهيدروجين :

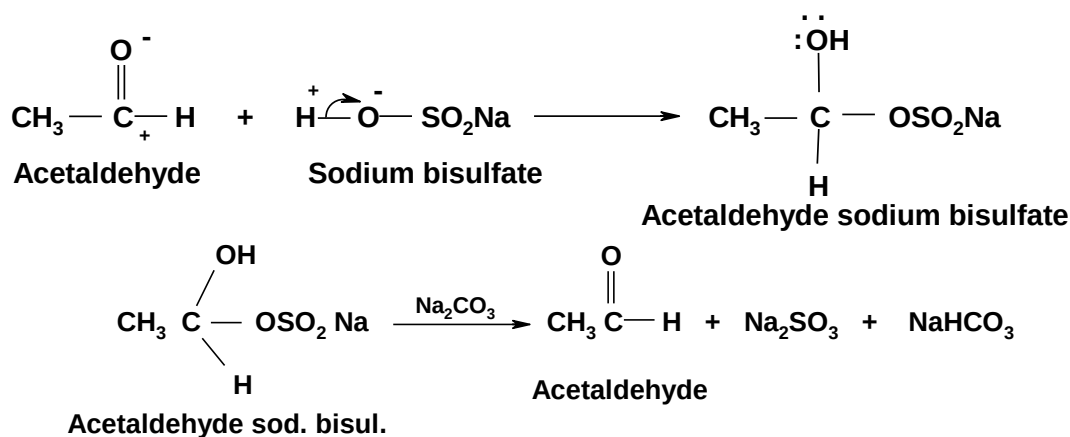
The addition of hydrogen cyanide (HCN)

تتكون مركبات تسمى سيانو هيدرين Cyanohydrins نتيجة إضافة سيانيد الهيدروجين HCN إلى مجموعة الكربونيل في الألدهيدات جميعها ومعظم الكيتونات. وفي البعض القليل من الكيتونات فإن هذا التفاعل قد لا يتم أو يحدث من الأساس نظرا لأظهاره إعاقة عالية لمجموعة الكربونيل في إتمام التفاعل:

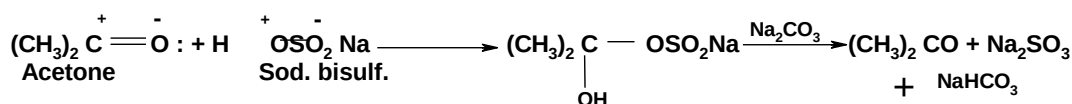


6 - إضافة بيكبريتيت الصوديوم :

وتستخدم هذه الطريقة لتنقية الألدهيدات من الكحولات و الإيثرات و التي قد تكون موجودة كشوائب معها
 فإضافة محلول مركز من NaHSO_3 إلى الألدهيد تتكون نواتج متبلورة تعرف بالـ Aldehyde sodium bisulfate و
 إذا أضفنا إليها محلول كربونات الصوديوم فنكون بذلك قد أسترجعنا الألدهيد في صورة نقية :

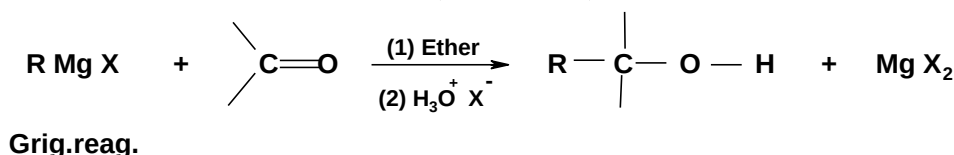


كما أن الكيتونات تتفاعل مع البيكبريتيت و تتكون مركبات بالإضافة :



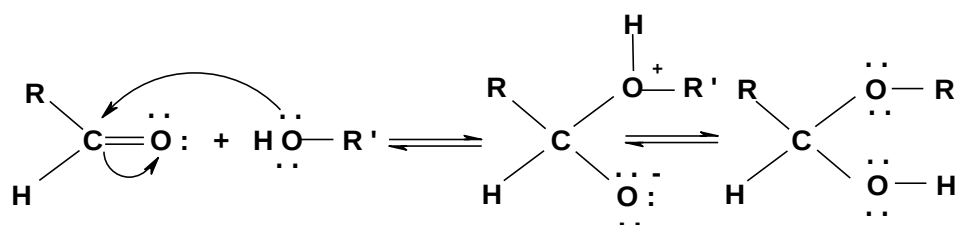
7 - إضافة جواهر جرينيار والكايمايد الصوديوم إلى مركبات الكربونيل :

من أعظم تفاعلات جواهر جرينيار تأثيره كجواهر محب للشحنة الموجبة و مهاجمته لذرة الكربون غير المشبعة في
 مجموعة الكربونيل و يختص هذا الجواهر مهاجمه (بلدرجة الأولى) مجموعة كربونيل الألدهيدات و الكيتونات.



8 - التفاعل مع الكحول : Reaction with alcohol :

إذابه الألدهيدات أو الكيتون في كحول ما فإنه يحدث إتزان كيميائي بين الناتج و المادة الداخلة في التفاعل و
 المركب الجديد الناتج يطلق عليه Heminacetal .



Aldehyde
or Ketone

Alcohol

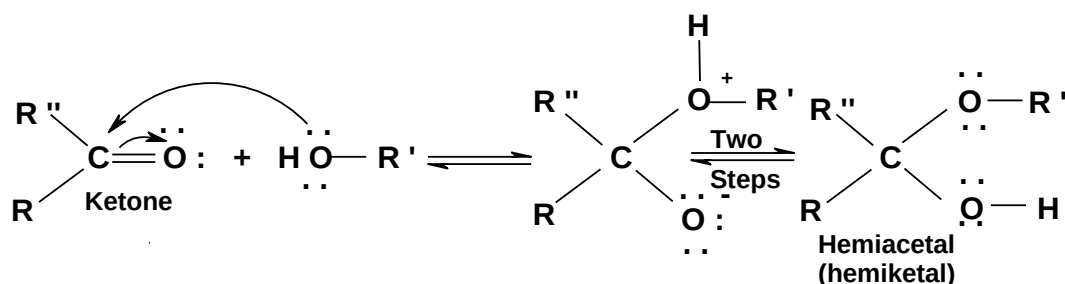
Hemiacetal

يهاجم الكحول ذرة كربون الكربونيل

في الخطوة الثانية الأكسجين الموجب يفقد

البروتون و الذي يكتسبه الأكسجين السالب.

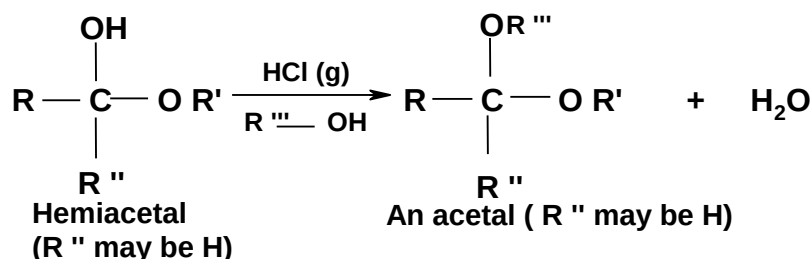
ومعظم سلاسل الهيماسيتال المفتوحة غير ثابتة بدرجة كافية تسمح بعزلها
الهيماسيتالات الحلقية مع خمسة و ستة أفراد في الحلقة تكون عادة أكثر ثباتاً.
و الكيتونات تأخذ نفس مسلك التفاعل السابق (و أيضاً مركبات السلاسل المفتوحة غير ثابتة) و لكن قد تختلف
تسمية الناتج فيطلق عليه hemiketals و لكن منظمة IUPAC لم تأخذ به طويلاً - و يفضل استخدام ذات الاسم
الذي للألدهيدات و هو hemiacetals أيضاً.



ويجرب هذا التفاعل في وجود محفزات أو عامل منشط مثل الأحماض (HCl) أو القواعد.

تكوين الأسيتال : Acetals

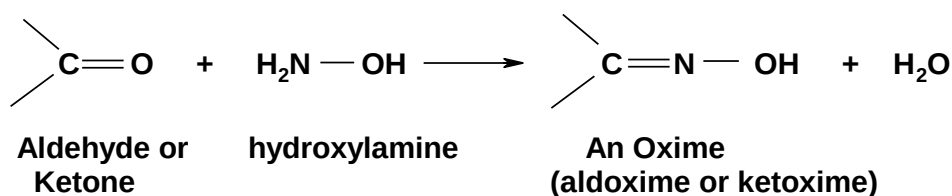
لو أخذ خليط من محلول كحول / ماء مع الألدهيد (أو الكيتون) ثم مررنا خلاله غاز كلوريد الهيدروجين فإن الـ
Hemiacetal سوف يتكون. و الأخير يتفاعل مع جزئ مكافئ آخر من الكحول و ينتج Acetal و أحياناً يسمى
الكيتال Ketal و هو مركب يحتوي مجموعتين من OR مرتبطه بذرة كربون واحدة :



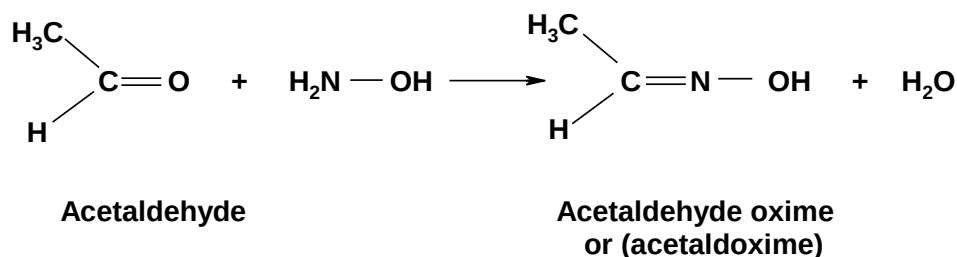
ب - تفاعلات الاستبدال لذرة أكسجين مجموعة الكربونيل :

1 - التفاعل مع هيدروكسيل أمين :

يعتبر من مشتقات الأمونيا - حيث يتفاعل Hydroxyl amine و ينتج الأوكزيم Oxime .

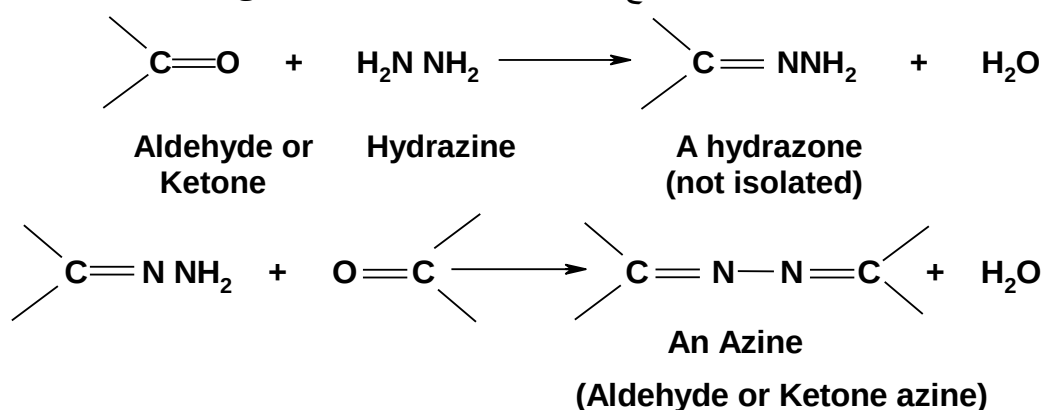


مثال :



2 - التفاعل مع الهيدرازين : Reaction with hydrazine (NH₂NH₂)

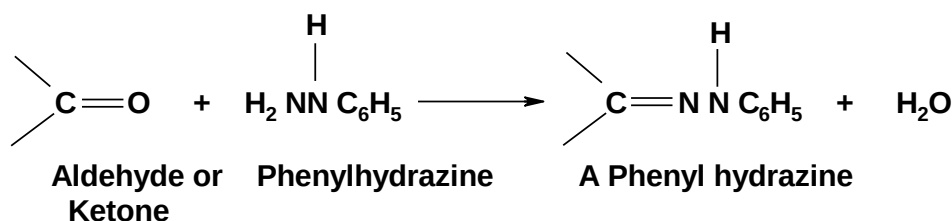
تتكون الهيدروزونات Hydrazones من تفاعل الألدهيدات و الكيتونات مع الهيدرازين - و المركب الناتج لا يفصل من خليط التفاعل لأنه يتفاعل مع جزئ ألدهيد أو كيتون آخر و تعطى مركبات جديدة تعرف بالأزينات Azines .



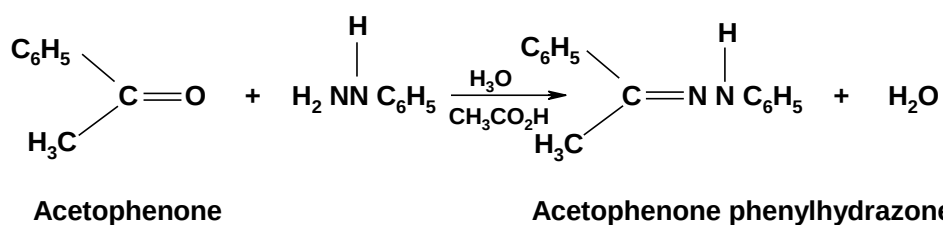
والتفاعل السابق حدث فيه إختزال لمجموعة كربونيل الألدهيد أو الكيتون

3 - التفاعل مع الفيناييل هيدرازين :

يتفاعل جزئ واحد من الفيناييل هيدرازين مع جزئ واحد من الألدهيد أو الكيتون و تتكون مركبات الفيناييل هيدرازون Phenyl hydrazones و هي مركبات متبلورة تستخدم للتعرف على نوع الألدهيد أو الكيتون من خلال درجات إنصهارها المحددة:

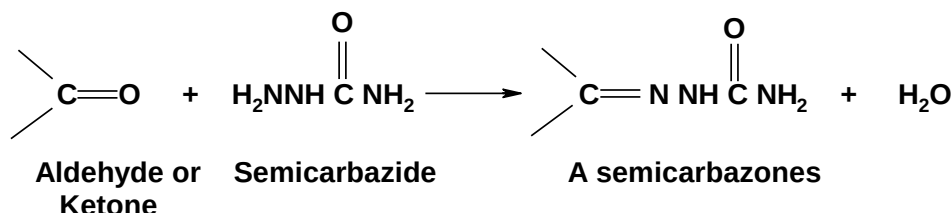


مثال خاص :

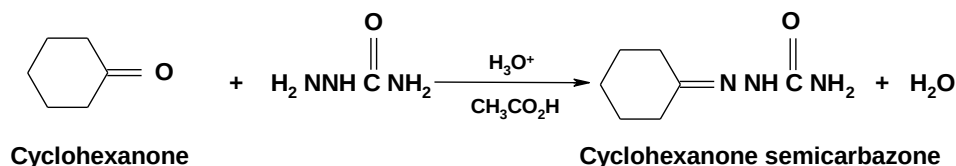


4 - التفاعل مع نصف الكريازيد :

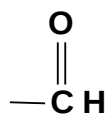
و ناتج تفاعلاتها مع الألدهيدات أو الكيتونات هو Semicarbazones



مثال خاص :



و يجب أن تتوفر محفزات لتنشيط التفاعل مثل البروتون و حامض الخليك قليل التأين.



ج - تفاعلات ذرة هيدروجين مجموعة كربونيل الألدهيدات :

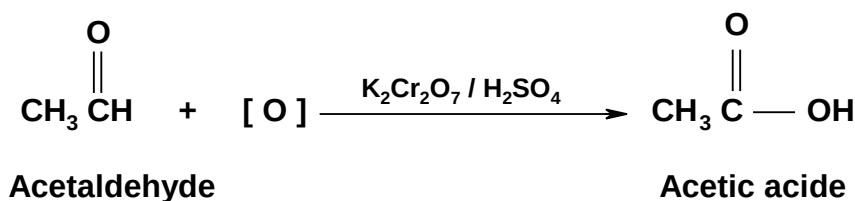
سبق الحديث عن فصل ذرة هيدروجين مجموعة كربونيل الألدهيدات في زيادة النشاط الكيميائي و ما يمكن أن

تحدثه من تفاعلات تنفرد بها دون الكيتونات.

1 - الأكسدة : Oxidation

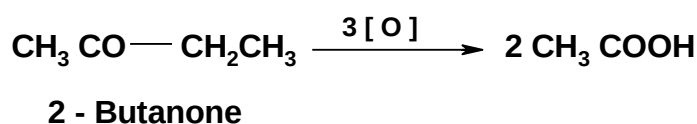
تتأكسد الألدهيدات بسهولة بإستخدام عوامل أكسدة مثل ثاني كرومات البوتاسيوم و حامض الكبريتيك و الناتج

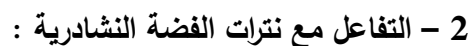
هو الحامض الكربوكسيلي المقابل:



والنشاط الكبير لذرة هيدروجين الكربونيل هو السبب في إتمام الأكسدة سريعاً.

أما في الكيتونات فتحدث أكسدة بصعوبة و بإستخدام عوامل أكسدة قوية مثل برمنجنات البوتاسيوم و حامض الكبريتيك أو ثاني كرومات البوتاسيوم و حامض الكبريتيك المركز - و حامض النيتريك ، و يحدث أن تتأكسد ذرة الكربون ألفا و المرتبطة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين عن ذرة كربون ألفا الأخرى :

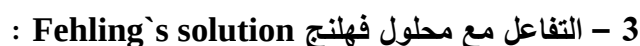




Tollen's reagent **تولنز** يعرف بجوهر أكسدة متوسط القوة و يعتبر نترات الفضة النشادرية جوهر

فقط يمكن أن يعطى نتيجة إيجابية مع α - Hydroxy ketones .

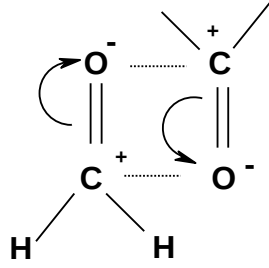
الجدار الداخلي، لأنبوبة الاختبار فتبدوا كأنها مرآة لامعة:


$$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \underset{\substack{\downarrow \\ \text{Cuprous oxide}}}{\text{Cu}_2\text{O}} + 2\text{H}_2\text{O}$$

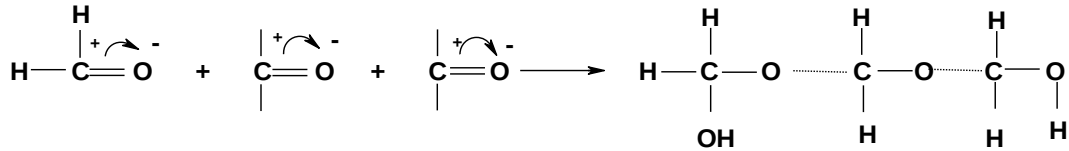
واختبار فهلج يستخدم للتمييز بين الألهيدات و الكيتونات :

Polymerization of aldehydes : بلمرة الألدهيدات

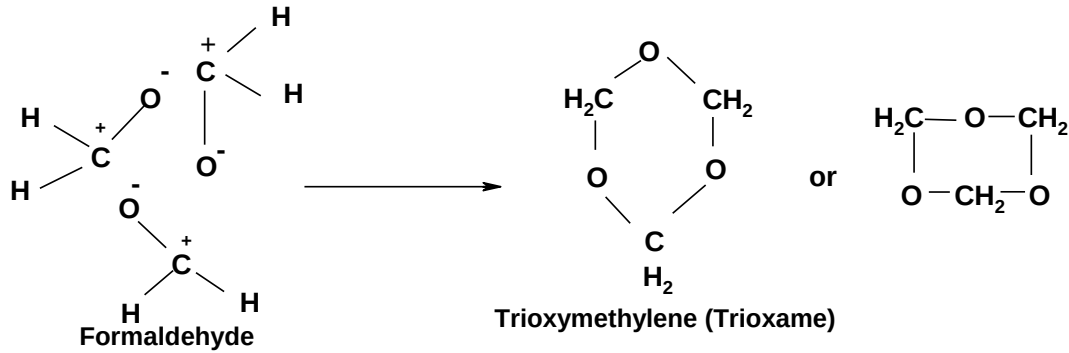
33



وبتخير محلول الفورمالدهيد يتكون البارافورمالدهيد و يحدث لتكافؤاته الطرفية أدريته بالماء.



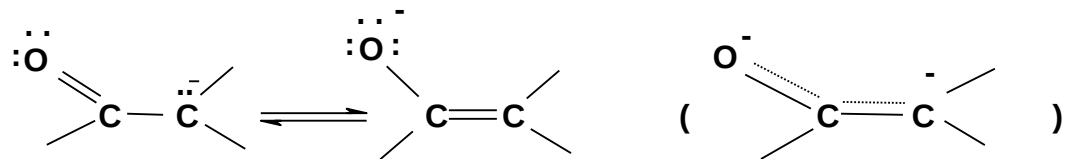
ولو أننا عاملنا الفورمالدهيد أو الأسيتالدهيد بحامض الكبريتيك المركز فإن الناتج هو حلقة متبلمرة من ثلاث جزيئات :



تكتف الألدول : Aldole condensation

ويحدث في الكيتونات و الألديدات عدا الفورمالدهيد - عن طريق إرتباط بين ذرة كربون ألفا α و ذرة كربون

مجموعة الكربونيل في جزئ آخر و قد يسمى تفاعل الألدول Aldol reaction أو The addition of Enolate ions to aldehydes and ketones

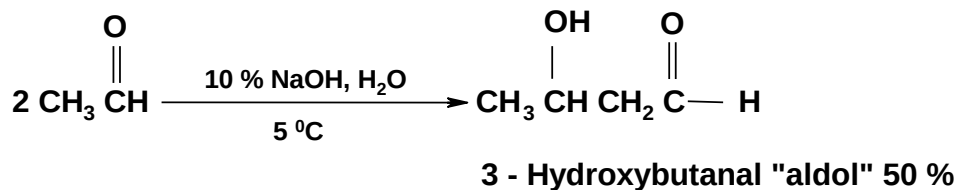


Resonance stablized ion

Enolate ion

عندما يتفاعل الأسيتالدهيد مع محلول مخفف من هيدروكسيد صوديوم على درجة حرارة الغرفة (أو أقل) - يحدث

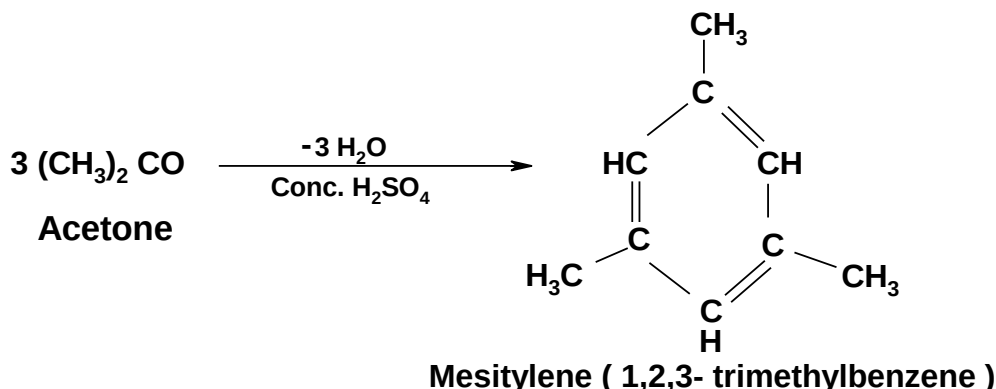
بلمرة بين جزيئين Dimerization و ينتج 3-Hydroxybutanal أى كلاً من الكحول و الألدريد في هذا المركب أى aldehyde , alcohol أى aldol بمعنى أنه مركب خليط من الألدريد و الكحول لذا يسمى التفاعل aldol addition أو aldol reaction :



وعند تسخين الألدهيدات بإستثناء الفورمالدهيد حيث لا يعطى نتيجة مع القلوى المركز تتكون مادة راتنجية تسمى

ريزين Resin داكنة اللون تسمى راتنج ألدهيد Aldehyde resin .

و قد يتكثف الأسيتون فى وجود حامض الكبريتيك و يتكون Mesitylene :



وهذا المركب ينتج أيضاً من بلمرة البروبايين Propyne .

الأحماض الكربوكسيلية

Carboxylic acids

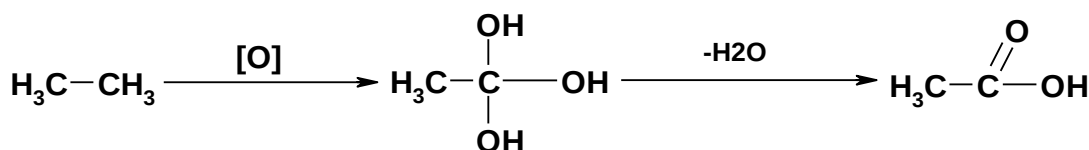
وتعرف أيضاً بالأحماض العضوية Organic acids تتميز لها عن الأحماض غير العضوية (المعدنية) مثل H_2SO_4 .. الخ) ولها درجة حموضة - بسبب انطلاق البروتون H^+ ولكنها فى كل الأحوال أقل من درجة حموضة الأحماض غير العضوية. والاسم الأكثر شيوعاً هو الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic acid نظراً لاحتواء تركيبها على مجموعة كربوكسيل (Carboxylic group (-COOH))

الأحماض العضوية أحادية الكربوكسيل المشبعة

Saturated Monocarboxylic acids

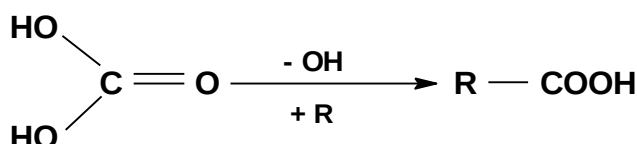
حامض الفورميك Formic acids أو حامض النمل (تستخلص من النمل) هو العضو الأول فى هذه العائلة ولا يمتلك مجموعة الكيل H-COOH Alkyl group ثم يأتي حامض الخليك Acetic acid وكما أن حامض الفورميك أساس اسمه لاتيني كذلك حامض الخليك acetum.

وقد تعتبر هذه الأحماض نواتج أكسده للالكانات وفيها تتحول مجموعة CH_3 إلى COOH :

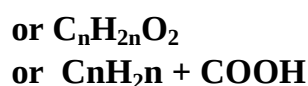
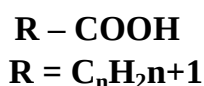


أو قد يعتبرها البعض مشتقات حامض الكربونيك H_2CO_3 و الذي حدث فيه استبدال مجموعة OH بأصل ألكيلي

:



الصيغة العامة للأحماض أحادية الكربوكسيل المشبعة:

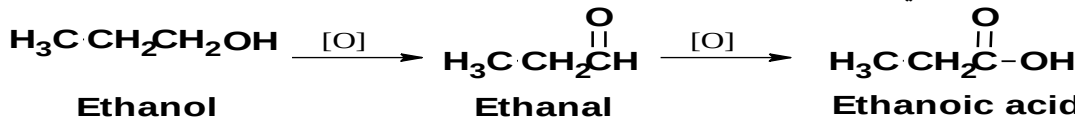


Preparation of carboxylic acids: تحضير الأحماض الكربوكسيلية:

Oxidation : الأوكسدة:

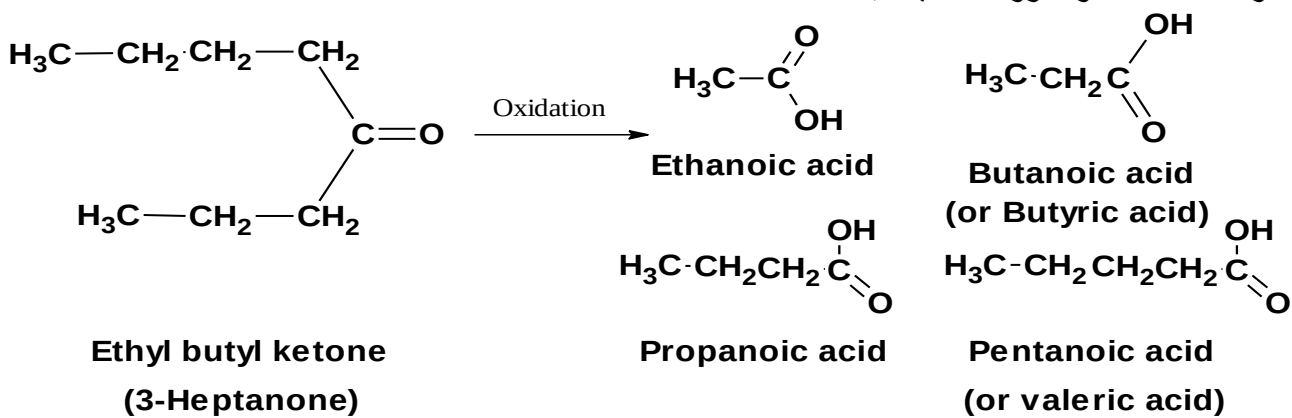
1-أكسدة الكحولات: Oxidation of alcohols

تتأكسد الكحولات الأولية إلى الدهيدات في خطوة التفاعل الأولي ثم إلى أحماض كربوكسيلية يتضمن نفس عدد ذرات الكربون للكحول البادئ في التفاعل:



وكذلك يمكن أكسدة الالدهيدات في حالة توفرها إلي أحماض كربوكسيلية تحمل نفس عدد ذرات كربون الالدهيد – وأيضا يمكن أكسدة الكيتونات ولكن باستخدام عوامل أكسدة قوية.

والكحول الثانوي يتأكسد إلي الكيتون وتحت ظروف أكسدة أقوى يتأكسد إلي خليط من الأحماض العضوية كل منها يحتوي علي عدد أقل من ذرات الكربون وتتوقف نقطة الانفصال علي ظروف التفاعل مثل تركيب الكيتون نفسه والعامل المؤكسد المستعمل والظروف المحيطة بالتفاعل:

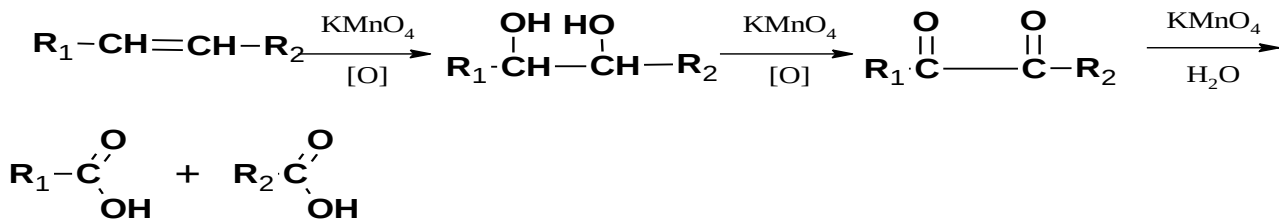


ناتج الأكسدة العنيفة للكيتون المذكور هو خليط من الأحماض العضوية والميمنة بالمعادلة السابقة.

2-أكسدة الأولفينات: By oxidation of alkenes

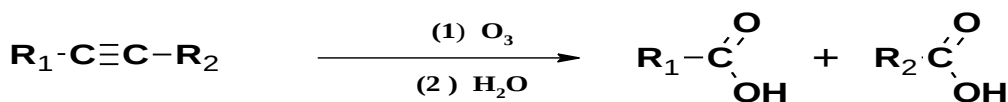
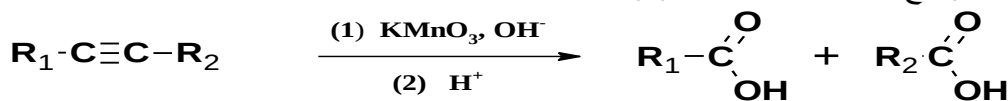
تتحول الأولفينات بالأوزون إلى مركبات كربونيلية والتي تتأكسد بدورها إلى أحماض. ويمكن كذلك أكسدة الأولفينات بـ KMnO_4 المشبعة حتى تنكسر الرابطة المزدوجة وينتج حامض كربوكسيلي واحد أو خليط من حمض وكيثون حسب تركيب الأولفين وحسب العامل المؤكسد.

وترجع أهمية هذا التفاعل في تحديد موضع الرابطة المزدوجة إلى التعرف على المركبات غير المشبعة. ويندر إستعماله في تحضير الأحماض.



3-أكسدة الألكينات: Oxidation of alkynes

ينتج عن معاملة الألكانات (هيدروكربونات بها رابطة ثلاثية) بالأوزون O_3 أو برمنجنات البوتاسيوم القاعدية كسر عند الرابطة الثلاثية ، وناتج التفاعل الأحماض الكربوكسيلية:

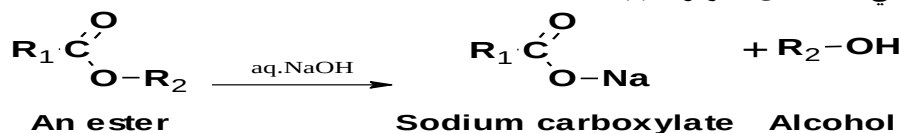


ثانيا: التحلل المائي: By hydrolysis

في وجود حامض معدني مخفف تتحلل مائيا مشتقات الاحماض الكربوكسيلية مثل الاسترات وكلوريدات الاحماض والأندريدات والأميدات والنيتريلات إلى الأحماض الكربوكسيلية المقابلة:

1- التحلل المائي للاسترات: By hydrolysis of esters

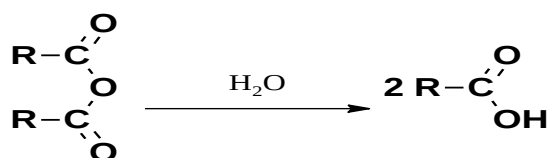
وهي تعتبر مكونا رئيسيا بالدهون والتي توجد بالطبيعة وخاصة الاحماض الكربوكسيلية كبيرة السلسلة (العالية). وتحلل الاسترات مائيا يعطي الاحماض الكربوكسيلية:



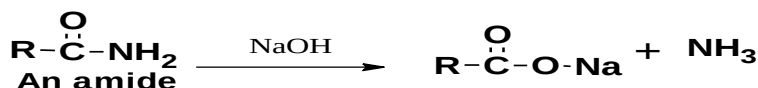
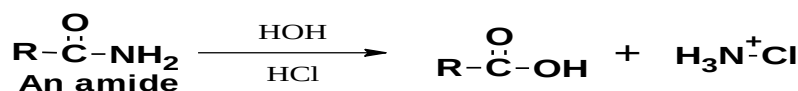
2- التحلل المائي لكلوريدات الأحماض: Hydrolysis of acid anhydride



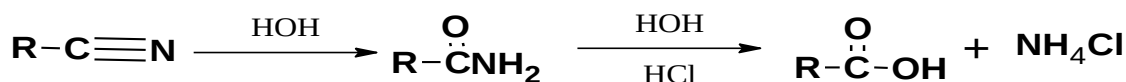
3- التحلل المائي لاندريدات الأحماض: Hydrolysis of acid anhydride



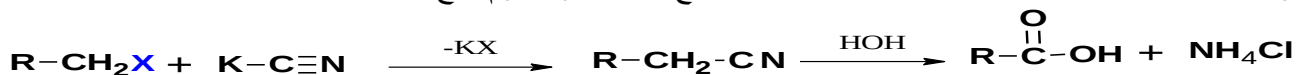
4- التحلل المائي للأميدات: Hydrolysis of amides



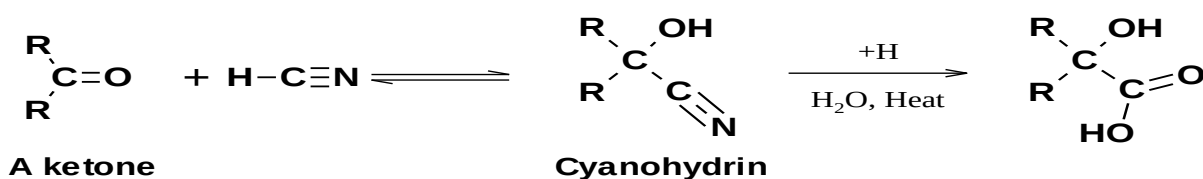
5- التحلل المائي للنيتريلات (السيانيدات): Hydrolysis of nitriles



وقد يبدأ هذا التفاعل من هاليدات الالكيل حيث بتسخينها مع سيانيد البوتاسيوم ينتج سيانيد الالكيل:



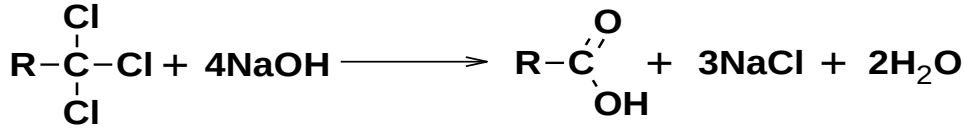
كما أن السيانوهيدرين يتحلل مائيا معطيا الحمض الهيدروكسيلي و أما في حالة الكيتونات فيعامل الكيتون بحامض الهيدروسانيك ثم يجرى التحلل المائي:



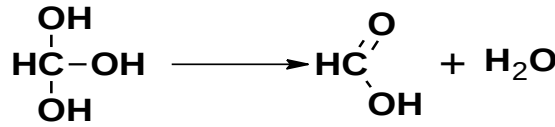
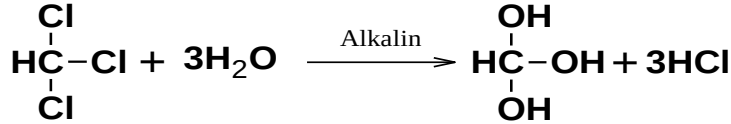
ويلاحظ في كل تفاعلات التحلل المائي للسيانيدات أن مجموعة السيانيد (-CN) تحولت إلى مجموعة كربوكسيل

6- التحلل المائي لهاليدات الالكيل: Hydrolysis of alkylhalids

وفيها تتم معاملة هاليد الالكيل بمركب سيانيد الصوديوم وبعد أن يتكون سيانيد الالكيل يحدث له تحللا مائيا لإنتاج الحامض الكربوكسيلي كما سبق شرحه في التحلل المائي للنيتريلات ولكن من جانب آخر- يمكن اجراء تحللا مائيا للمشتقات الهيدروكربونية ثلاثية الالوجين.

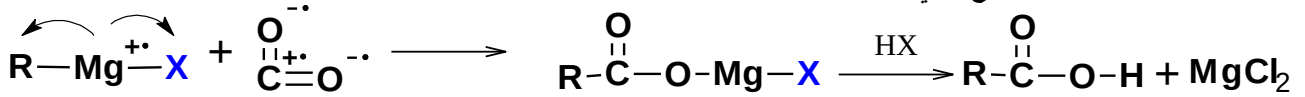


أو يتفاعل الكلوروفورم وينتج حامض الفورميك



Formic acid

ثالثا: تفاعل جوهر جرينار مع ثاني أكسيد الكربون:

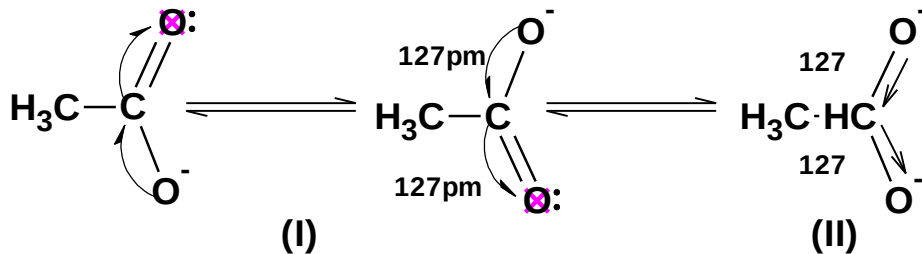


نظرا لجذب ذرتي الأكسجين المستمر للالكترونات من الكربون

ظاهرة التآرجح: Resonance

عندما يكون لمادة ما صورتين تركيبيتين أو أكثر لا يختلفان إلا في موضع الالكترونات فإن هذه الصور تسمى صورا تآرجحية والظاهرة هي ظاهرة تآرجح. وصور التآرجح هذه لا يمكن عزلها. وقياسات أشعة X أثبتت بما لا يدع مجالا للشك أنه لا يوجد رابطة مزدوجة بالمعنى الحقيقي لها في مجموعة الكربوكسيل حيث أن ذرتي الأكسجين تقعان على بعدين متساو بين من ذرة الكربون ، حيث أن طول الرابطة الفردية 134pm وطول الزوجية 121pm ولكن بالقياسات لوحظ أن المسافة للرابطين 127pm .

بل أن كلا منهما رابطة تتأرجح بين الرابطين الفردية والزوجية وهما متشابهتان تماما و ناتج التآرجح كما ذكرنا هو مركب واحد نتيجة لإمتزاج صور التآرجح المختلفة و يلاحظ أن في الرابطة المزدوجة نجد أن الرابطين عبارة عن رابطة باى تتكون من الكترونى مسارى P الذين لم يدخلوا في عملية المزج في الذرتين المرتبطتين لذا يمكن تمثيلها.



لذلك يمكن تصور أن ذرة الكربون يمكن أن ترتبط برابطة بأى مع أي من ذرتي الأكسجين. فإذا أمكن تصور أن هناك

مسار بأى لثلاث ذرات "ذرة كربون وذرتين أكسجين" كما بالشكل II

وتكوين مثل هذا المسار سوف يؤدي الى تخفيض أكثر للطاقة وقد وجد أن طاقة الجزئ المتأرجح أقل من طاقة الجزئ

غير المتأرجح هذا الانخفاض فى الطاقة يسمى طاقة التآرجح. مما سبق نستطيع معرفة لماذا يتأين الحامض

الكربوكسيلي بينما الكحول لا يتأين رغم احتواء كل منهما على مجموعة OH.

التجمع الجزيئي : بسبب تكون روابط هيدروجينية - حيث تجذب نواة ذرة H^+ في مجموعة OH الكثرونات ذرة الاكسجين في مجموعة الكربونيل $C=O$ بالتبادل في كل 2 جزء.

لذلك فإن درجة غليان الأحماض أعلى من مثيلاتها في الكحول أو الهيدروكربونات أو المركبات الكربونية.

الخصائص الكيميائية: وأهم تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية أما أن ترجع إلي الأصل الكلي (عدا حامض الفورميك لعدم وجود الأصل الكلي) أو إلي مجموعة الكربوكسيل ، والبعض يري أن تفاعلات الاحماض الكربوكسيلية تشتمل علي الآتي:

1-تفاعلات كأحماض (حامض مع قاعدة) الناتج الملح والماء: As acids

2-الاختزال : Reduction بمركب مختزل قوي مثل $LiAlH_4$

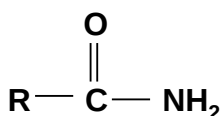
3-تحولها إلي كلوريد الأسيد: Conversion to acyl chlorides

4-تحولها إلي اندريدات الأحماض: Conversion to acid anhydrides

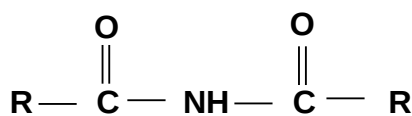
5-تحولها إلي أسترات: Conversion to esters

6-تحولها إلي لإكتونات: Conversion to lactones

7-تحولها إلي أميدات وإيميدات: Conversion to amides and imides



an amide



an amide

8-تحولها إلي لاكتامات: Conversion to lactams

9-الاستبدال علي ذرة كربون ألفا: α -Halogenation

10-نزع مجموعة الكربوكسيل: Decarboxylation

و يمكن تلخيص تفاعلات المجموعة الكربوكسيلية في ما يالى

أولا:تفاعلات الأصل الكلي: (الهلجنة والأكسدة)

ثانيا:تفاعلات مجموعة الكربوكسيل وتشمل:

أ-مجموعة الكربونيك ($C=O$)

ب-مجموعة الهيدروكسيل (OH)

وتفاعل ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل (الهيدروجين المتأين).

ج-تفاعلات كل مجموعة الكربوكسيل ($COOH$)

ومعلوم أن التفاعلات هي من اختصاص المراكز الفعالة في المركب والسابق ذكرها.

أولا:تفاعلات الأصل الكلي:

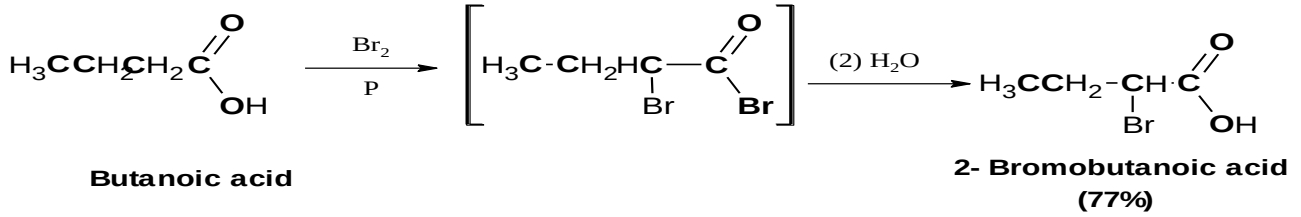
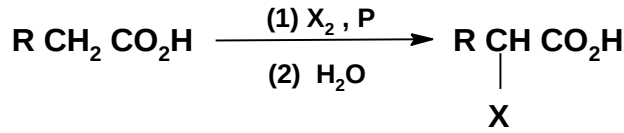
أ-تفاعلات الاستبدال علي ذرة الكربون ألفا

α -Halogenation or α -Halo acids: The Hell Volhard- Zelinski reaction

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية مع البروم أو الكلور في وجود عامل مساعد مثل هاليد الفسفور والناتج هو α -

Halo acids والذي يعرف بتفاعل هل-فولهارد-زيلفيسكي:

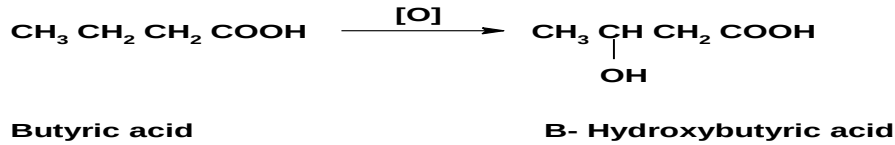
الرمز العام للتفاعل:



(Or α-bromobutyric acid)

ب-الأكسدة: Oxidation

يعتبر مركب Hydrogen peroxide (H_2O_2) أو فوق أكسيد الهيدروجين من العوامل المؤكسدة القوية الذي سيتطيع أكسدة الأصل الالكيلي عند زرة الكربون في الوضع β (بيتا):

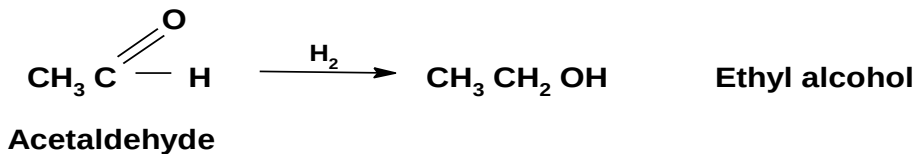
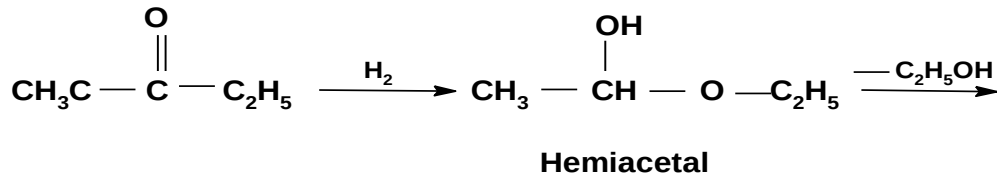


ثانيا: تفاعلات مجموعة الكربوكسيل:

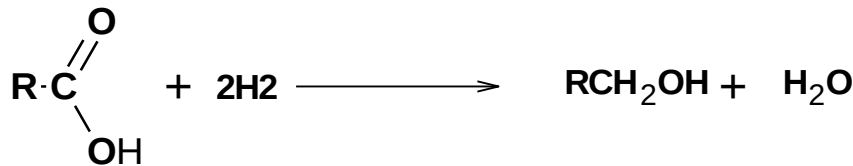
ومجموعة الكربوكسيل لها عدد من المراكز الفعالة في الحامض العضوي (C-O-H)

أ-تفاعلات مجموعة الكربونيل:

كما سبق فإنه عندما تتأين الأحماض فإنها لا تحتوى على رابطة مزدوجة - وعلى هذا فإن تفاعلات مجموعة -CO- لا تظهر في حمض الخليك والسلسلة المتجانسة مباشرة - ولكن عندما تفقد خاصية التأين والتأرجح (بتحويلها الى مشتقات كالأستر) فإن هذه المشتقات تعطى تفاعلات مجموعة الكربونيل : فمثلا يمكن إضافة H_2 الى الإستر:

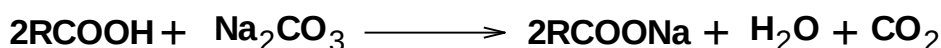
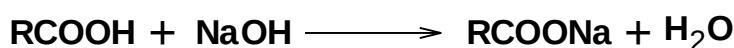


كذلك يمكن أن تختزل الأحماض في وجود العوامل المساعدة والتسخين الطويل مع HI أو H_2 في درجات حرارة مرتفعة وتتكون كحولات أولية:

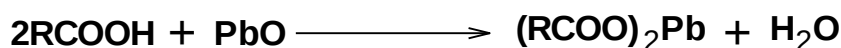


ب-تفاعلات مجموعة الهيدروكسيل OH:-

1-تفاعلات الهيدروجين المتأين: تتفاعل الأحماض الدهنية مع القواعد أو القلويات مثل الأحماض المعدنية لتكوين أملاح.



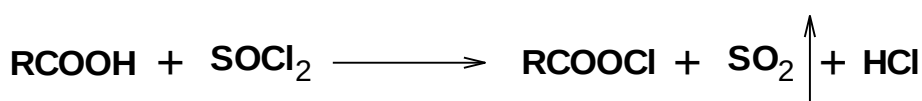
وتفاعل الأحماض مع الكربونات والبيكربونات ويكون مصحوبا بفروران وتصاد غ از CO_2 وهو اختبار يستدل منه على وجود مجموعة COOH . كما تتفاعل ذرة الهيدروجين المتأينة في مجموعة الهيدروكسيل مع الأكاسيد المعدنية.



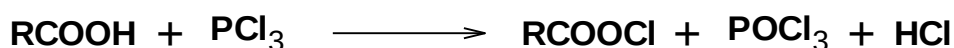
lead oxide

2-تفاعلات استبدال مجموعة OH

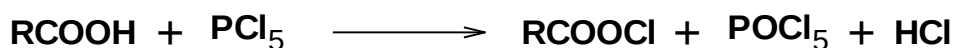
أ- الاستبدال بذرة هالوجين لتكوين كلوريد الحمض عادة يستخدم كلوريد الثيونيل أو كلوريد الفوسفور أو خامس كلوريد الفوسفور.



و يتفاعل الحامض مع خامس كلوريد الفوسفور كالتالي:-

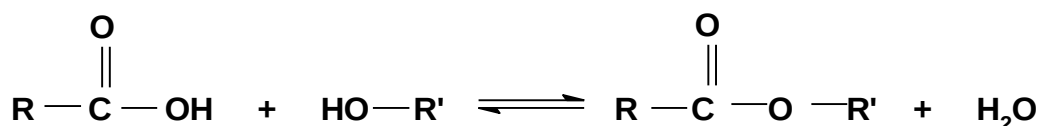


و مع ثالث كلوريد الفوسفور:



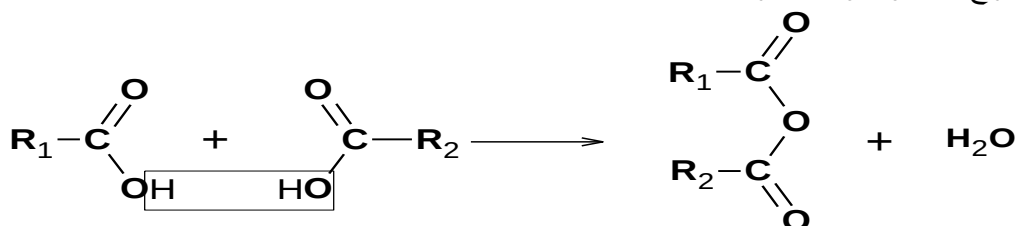
ب- الاستبدال بمجموعة الكوكسيد وتكوين الأستر:

تتفاعل الأحماض مع الكحولات وتضاف مادة مستهلكة للماء (مثل حامض الكبريتيك) حتى يسير التفاعل في إتجاه واحد ويتكون الأستر:



وإضافة الماء للأستر ينتج عنه حامض عضوي وكحول لأجل ذلك يضاف عامل مساعد بسحب التفاعل للأمام.

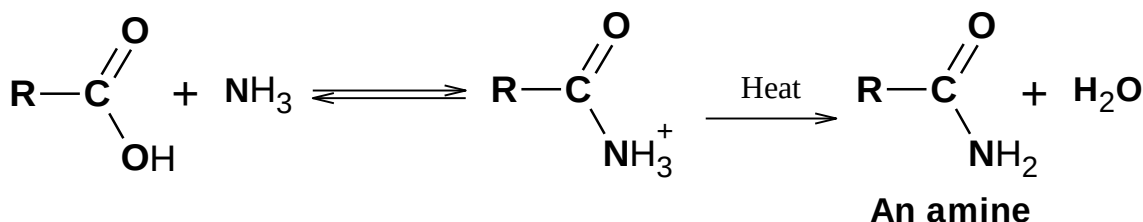
ج- استبدال مجموعة الهيدروكسيل الحامض بجزئ كربوكسيلات Carboxylate ion ويحدث ذلك في وجود جوهر قوي مثل P_2O_5 ينتزع الماء ويتكون الأنديرات:



Acid anhydride

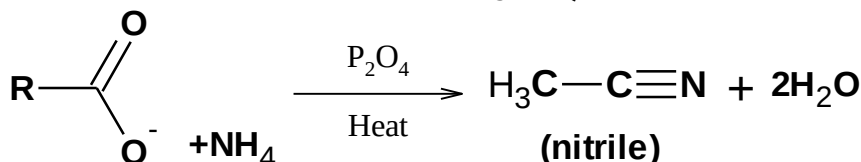
حيث يتفاعل جزئين من الحامض حيث يحدث إزالة مجموعة OH ومن الآخر ذرة H ويتكون الحامض اللامائي

د- استبدال مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة الأمين NH_2 وتتكون الأميدات



An amine

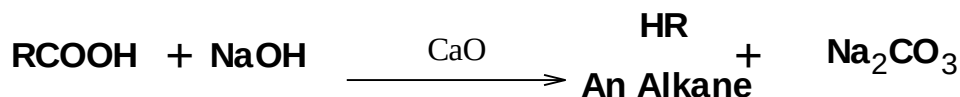
وتتكون النيتريلات إذا أضيف عامل مساعد قوي مثل P_2O_5 والتسخين:



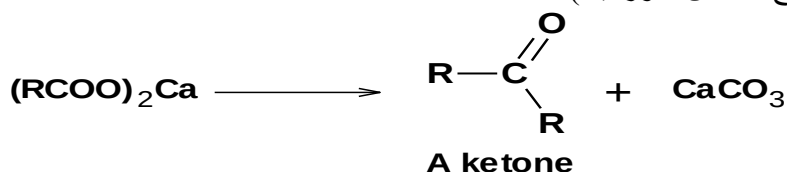
ج-تفاعلات خاصة بمجموعة الكربوكسيل: Reactions of carboxylic groups

1-إزالة مجموعة الكربوكسيل: Decarboxylation

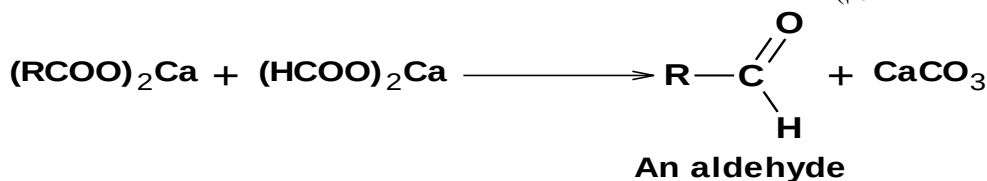
تتفاعل الصودا الجيرية Sodaline مع ملح الصوديوم للحامض الكربوكسيلي بالتسخين وينتج الألكان والذي ينقص ذرة كربون عن ملح الحامض.



2-يتم الحصول علي الكيتونات بتقطير أملاح الكالسيوم للأحماض الدهنية:
(هذا التفاعل لا يحدث مع حامض الفورميك)



وأيضا نحصل علي الالدهيدات بالتقطير الجاف أيضا لخليط من ملح الكالسيوم للحامض الدهني مع ملح كالسيوم حامض الفورميك (فورمات كالسيوم)



3-التحلل الكهربائي:

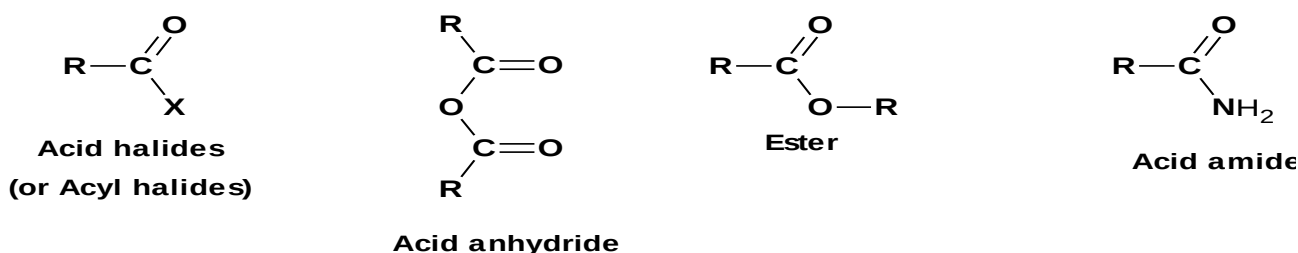
يتحلل كهربائيا محلول ملح الصوديوم للحامض الدهني وينتج الألكان.

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

Carboxylic acid derivatives

سبق التعرض لها بالذكر مع تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية ولها أهمية مرموقة بين المركبات العضوية. حيث يستخدم الكثير منها اقتصاديا وأيضا في التحضيرات المعملية لمركبات عضوية أخرى.

وتعتبر هاليدات ، وأنهيدريدات وأميدات الاحماض وأيضا الأستر من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية.



وتعتبر كلوريدات الأسيل الأشد في نشاطها الكيميائي وأقلها الأميدات عندما تتفاعل مع جواهر محبة للشحن الموجبة. ويتحلل هذه المشتقات مائيا يمكن استعادته الحامض الكربوكسيلي الذي تم تكوينها منه ، ويلاحظ من رموزها أن كلا منها يتضمن في تركيبه مجموعة كربونيلية لها خاصية جذب الشحن السالبة.

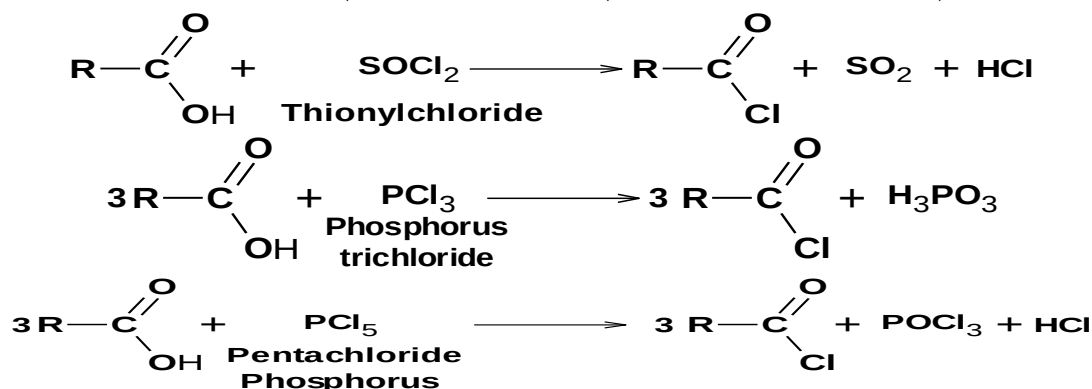
أولا:هاليدات الأسيل. Acyl halides

أو هاليدات الاحماض Acid halides

هي مشتقات الفلور أو البروم أو اليود أو الكلور للحامض الكربوكسيلي ولأن الأخير هو الغالب في عملية الاستبدال مع مجموعة -OH في مجموعة كربوكسيل الحامض فإن هذه المركبات قد يطلق عليها Acyl chlorides أو كلوريدات الأسيل.

طرق التحضير:

تتفاعل الأحماض الدهنية مع كلوريدات الأحماض غير العضوية مثل PCl_3 (كلوريد حامض الفسفوريك) و PCl_5 (كلوريد حامض الفسفور) أو SOCl_2 كلوريد الثيونيل (كلوريد حامض الكبريتوز):

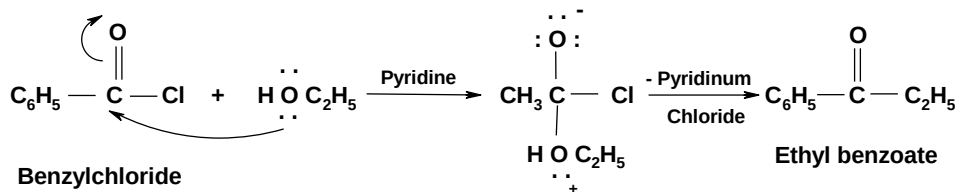


تفاعلات كلوريدات الأحماض: Reactions of Acid Chlorides

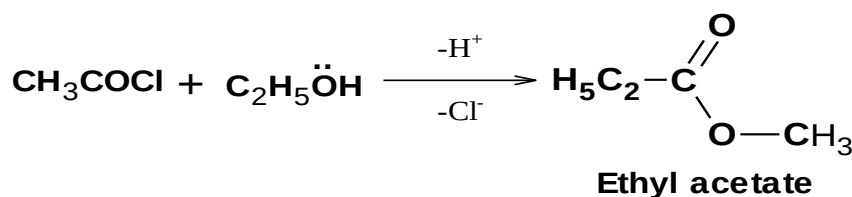
1- التحلل المائي: Hydrolysis وينتج عنه الحامض الكربوكسيلي مرة أخرى:



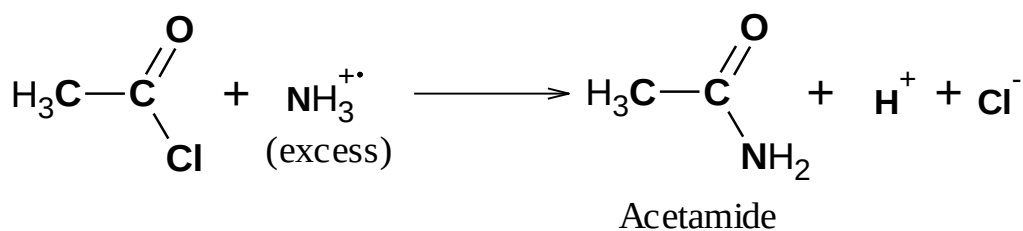
2- التحلل الكحولي: Alcoholysis وينتج عنه الأستر:



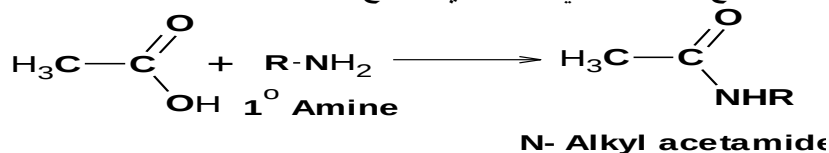
Or

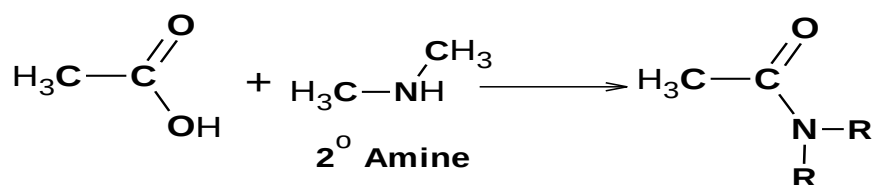


3- التحلل الأميني: Ammonolysis وينتج أميد الحامض من تفاعل كلوريده مع الأمونيا:



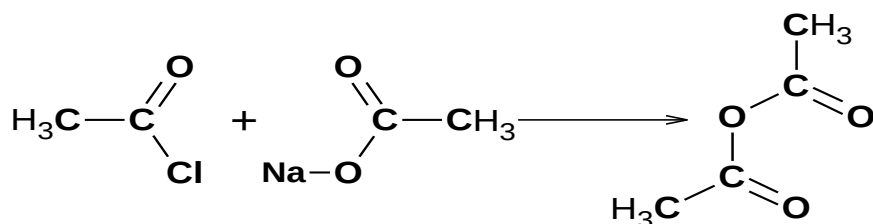
أو قد يتفاعل كلوريد الحامض مع الأمين الأولي أو الثانوي والنتائج الاميدات الاستبدالية:





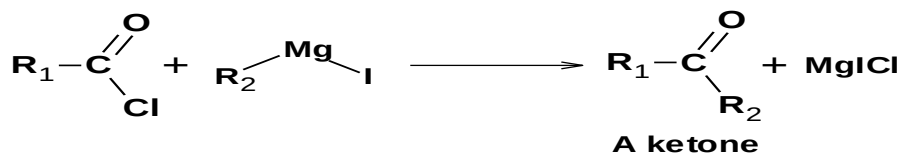
N- dialkyl acetamide

إذن فإن الأمونيا والأمينات الأولية والأمينات الثانوية تتفاعل مع كلوريدات الأحماض بسرعة شديدة
4-تفاعلات أخرى لكلوريدات الأحماض: -تتفاعل مع ملح الصوديوم للحامض الكربوكسيلي ويتكون أنديريد الحامض:

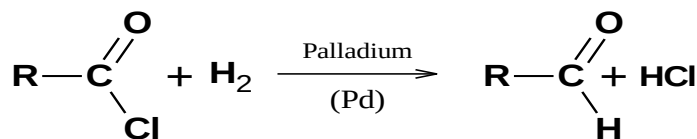


Acetic anhydride

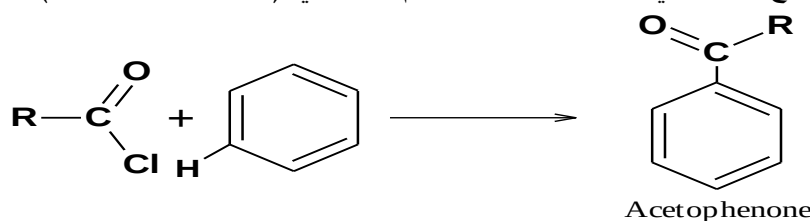
-كما تتفاعل مع جوهر جرينار Grinar reagent ويتكون الكيتون:



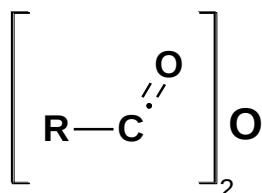
-وفي وجود عامل مساعد يمكن اختزال كلوريدات الأحماض (إضافة الهيدروجين بدلا عن الكلوريد) ويتكون الألدهيد:



-ويمكن لها أن تتفاعل مع البنزين في وجود كلوريد الألمونيوم اللا مائي (تفاعل فريدل-كرافتس) ويتكون كيتون:



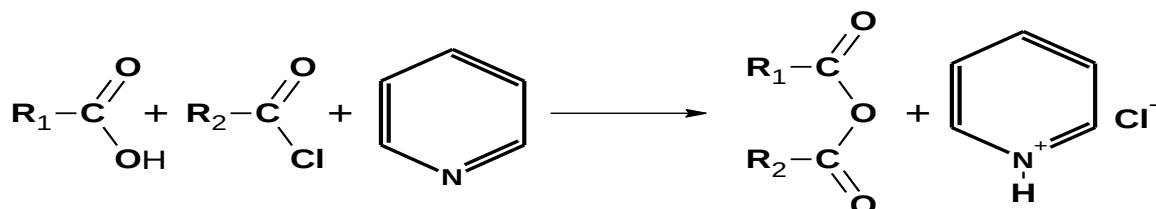
Acid anhydrides :ثانيا:إنهيدريدات الأحماض



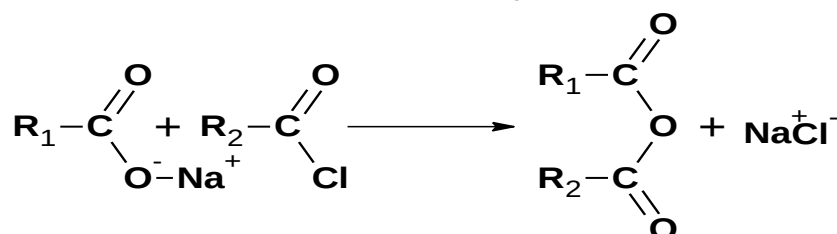
إذا حدث نزع لجزيئي ماء من جزئين لحامض عضوي أو حامضين مختلفين فإنه يتكون الأنديريد. وبالنظر إلي الرمز الخاص بانديريدات الأحماض نجد أنه يتكون من أسيل $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ ومجموعة كربوكسيلات $\text{R}-\text{C}=\text{OO}-$ والأخيرة قادرة علي التمويل بالالكترونات عن ذرة الكلور (كلوريد) فنقل إلي درجة ما الشحن الموجبة علي ذرة كربون الاسيل (الكربونيل) ولذلك يلاحظ أن تفاعلاتها بطيئة وأقل عنفا بالمقارنة لسابقتها (كلوريدات الاحماض).

Preparation :تحضير انهيدريدات الأحماض

قلما يحدث تحضير لانهيديرات الاحماض بطريقة نزع جزى ماء Dehydration من الأحماض - وعمليا هذه الوسيلة تقتصر علي تحضير اندريدات الأحماض طويلة السلسلة ولكن الطرق المستخدمة في تحضير هذه المركبات هي: 1-
تفاعل ملح الحامض الكربوكسيلي مع كلوريدات الاحماض أو تفاعل الحامض الكربوكسيلي مع كلوريدات الأحماض
2-تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع كلوريدات الاسيل في وجود الـ Pyridine وتعطي الـ Carboxylic acid anhydride .



وهذه الطريقة كثيرة الاستخدام في التحضيرات المعملية. وأيضا هي طريقة عامة الاستخدام ويمكن أن تستخدم كذلك في تحضير الانهيديرات المختلطة $R_1 \neq R_2$ أو البسيطة $R_1 = R_2$.
2-يتفاعل ملح الصوديوم للأحماض الكربوكسيلية مع كلوريدات الاسيل وتتكون الانهيديرات.

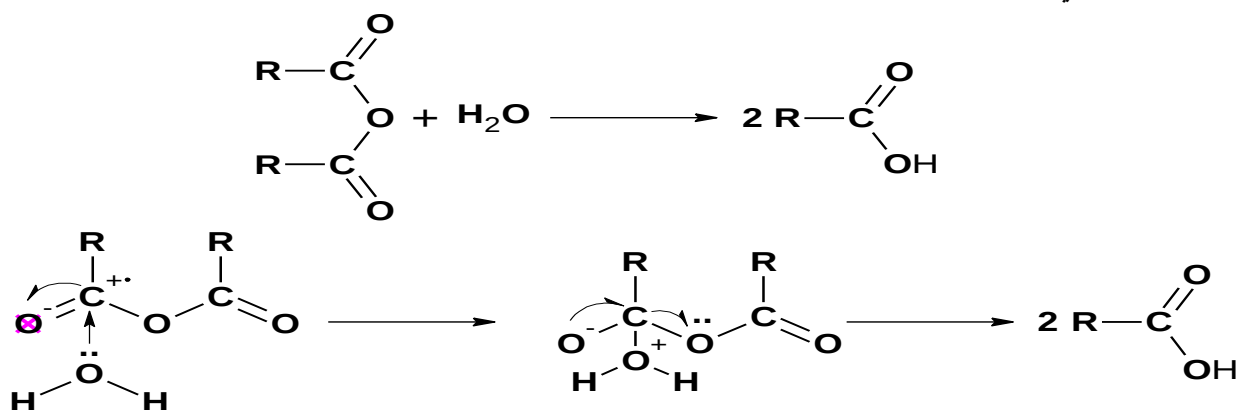


وفي هذا التفاعل يعمل أيون Carboxylate ($R-COO^-$) كجهر محب للشحن الموجب Nucleophile .

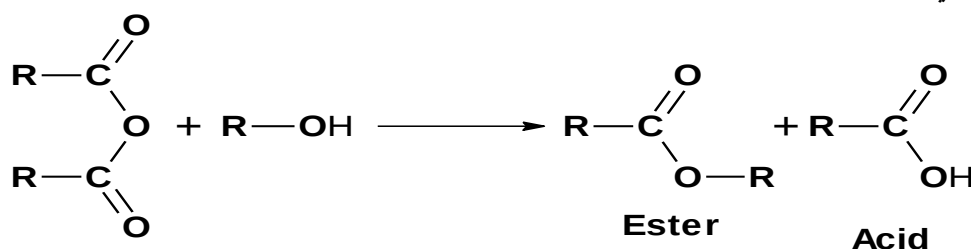
تفاعلات الانهيديرات : Reactions

بالرغم من أنها أقل في سرعة تفاعلاتها وكذلك نشاطها عن كلوريدات الاسيل إلا أن الانهيديرات تتميز بقدرتها العالية علي التفاعل إذا ما قورنت بالاميدات أو الاسترات.

1-التحلل المائي: Hydrolysis

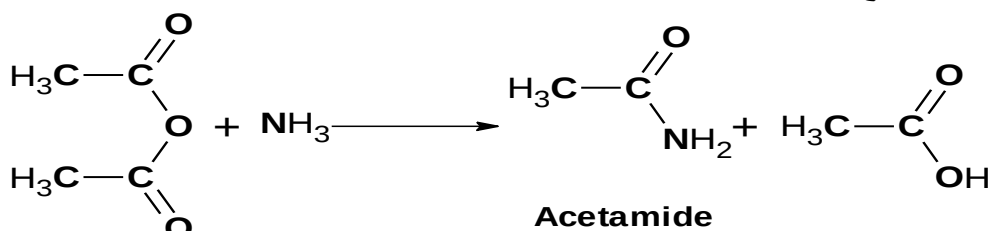


2-التحلل الكحولي: Alcoholysis

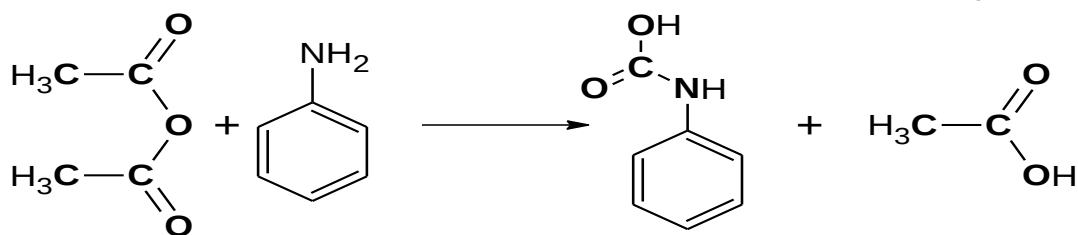


3- التحلل الأميومي: Ammonolysis

قد تتفاعل مع الأمونيا ومع الأمينات وتتكون X/-substituted amides



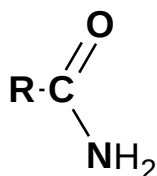
كما تتفاعل أيضا مع الأنيلين $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ويتكون الاستيانيليد Acetanilide



Acetanilide

ثالثا: الأميدات Amides

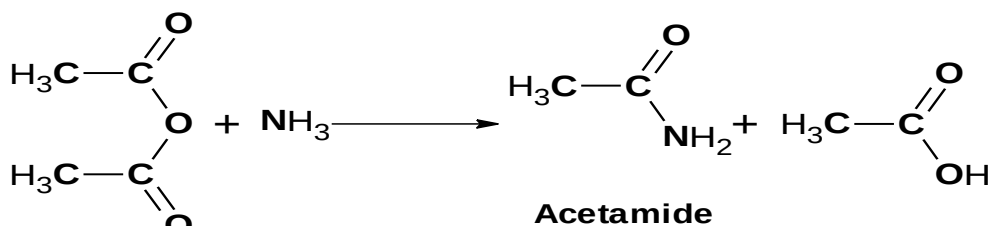
أحد مشتقات الأحماض الكربوكسيلية التي حدث استبدال لمجموعة -OH بمجموعة أمين $-\text{NH}_2$ ، ويتضمن تركيب هذه المشتقات مجموعة أميدو (-C-NH₂) Amido group



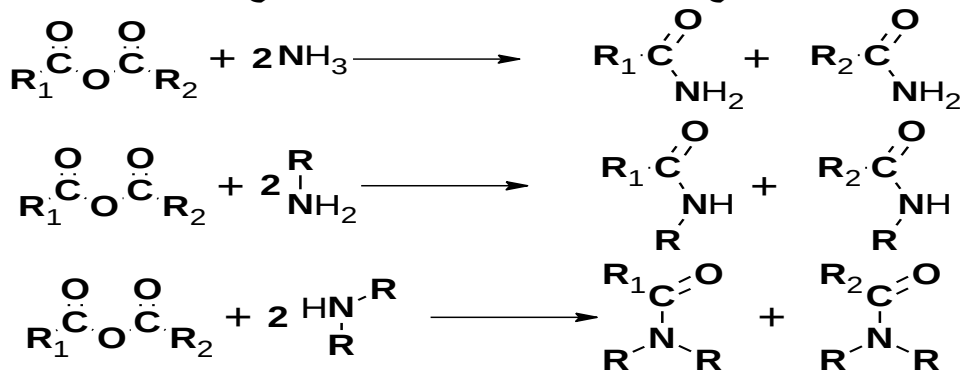
ويتم تحضيرها كالاتي:

1- الأميدات من كلوريدات الأسيل:

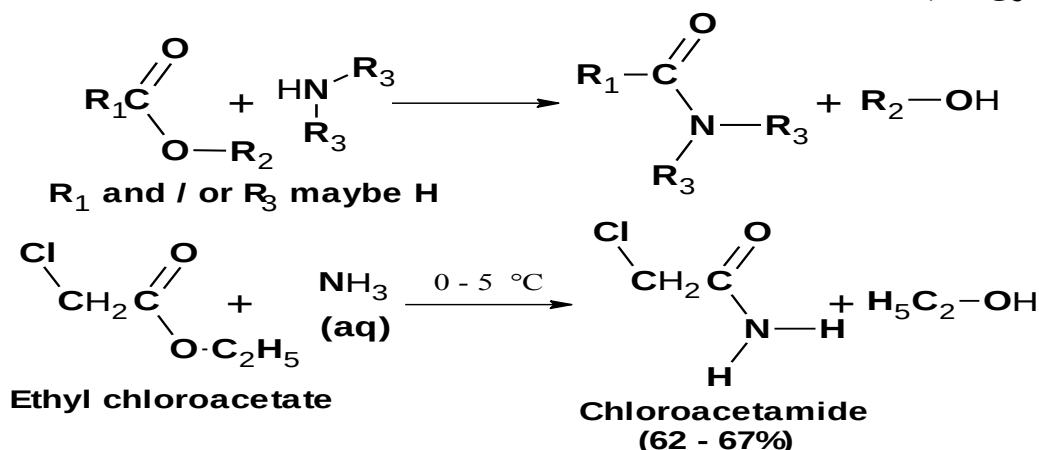
تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية والأمونيا بسرعة مع كلوريدات الأسيل وينتج عن التفاعل الأميدات أو N-substituted أو N-disubstituted



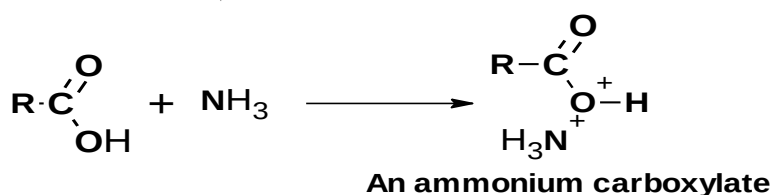
2- كما تتفاعل انهيدريدات الأحماض مع الأمونيا أو الأمينات الأولية والثانوية وينتج الأميدات.



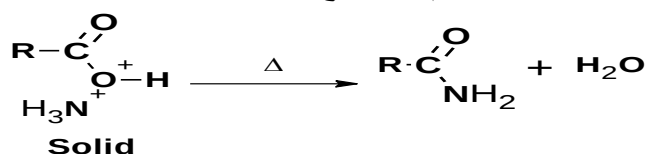
3- تحضير الاميدات من الاسترات: معاملة الاسترات بالأمونيا (ammonolysis) أو مع الأمينات الأولية والثانوية تتكون الأميدات



4- تحضير الاميدات من الاحماض الكربوكسيلية ومن كربوكسيلات الامونيوم RCOO^+NH_4



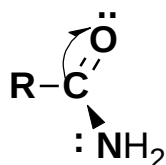
وعملية الاستبدال بين الجواهر المحبة للشحن الموجبة عادة ما تكون بطيئة جدا ولا تحدث في المحلول المائي لذا وجب التسخين الشديد - أو استخدام كربوكسيلات أمونيوم صلبة مع التسخين.



وهذه أقل الطرق فاعلية في إنتاج الأمين بينما أفضلها علي الإطلاق تحول الحامض إلي كلوريد الاسيل ومعاملة الأخير بالأمونيا أو الأمين.

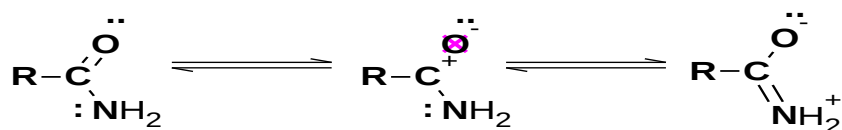
قاعدية الاميدات : Basicity of amides

معلوم أن مجموعة الكربونيل ساجبة للالكترونات بفعل ذرة الأكسجين الخاص بها ونتيجة لذلك فإن ذرة كربون الكربونيل تتحمل بشحنة موجبة وهذا يعني معاناتها نقصا في الالكترونات أو الانحياز الكبير جهة ذرة الأكسجين - وارتباط ذرة الكربون (في الاميدات) بمجموعة NH_2 والتي تحمل ذرة النيتروجين فيه زوج الكترونات غير مشارك في روابط فإنه يندفع ناحية ذرة كربون الكربونيل (الموجبة) مما يحدث لها استقرارا- وهذا يفسر قلة النشاط الكيميائي للاميدات عن كلوريدات وانهيدريدات الاحماض.



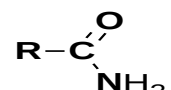
من ناحية أخرى لأنها أصبحت قاصرة عن المشاركة زوج الالكترونات غير المرتبط في أى تراكيب خارج جزي الأميد فهذا يعني أن قاعديتها (القاعدية منح الالكترونات) قد أصبحت في حكم العدم - بل وأن ذرة هيدروجين مجموعة NH_2 قد تسلك سلوكا قاعديا كما في بعض التفاعلات.

علي ذلك فأن قاعدية مجموعة NH- في الاميدات بالمقارنة للأمينات R-NH تعتبر صفر .
هذا ومما يساهم في انحسار قاعدية الأميدات - ظاهرة التآرجح و التي تعمل على إحداث نوع من الثبات الكبير على هذه المركبات

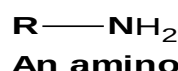


Larger resonance stablization

و سبب آخر أكثر أهمية في تفسير ضعف قاعدية الاميدات عن الأمينات- هو أن مجموعة الكربونيل تعتبر Powerful electron-withdrawing صاحب قوي جدا للالكترونات وهذا له تأثير عظيم على قاعدية الاميدات.



An amide



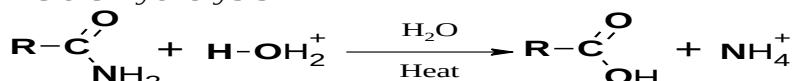
An amino

وعلي ما سبق فأننا يمكننا القول بأن الاميدات قليلة القاعدية بل قد لا نتجاوز أن ذكرنا أن له خواص حامضية - وثبت هذا بتكوينه أملاح مع القواعد القوية حيث يسهل له فقد بروتون ويتكون ملح الصوديوم للأميد.

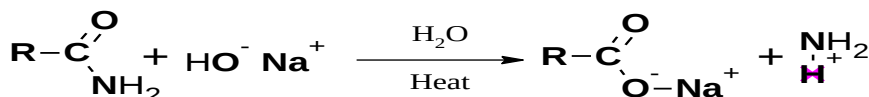
التحلل المائي للاميدات: Hydrolysis of amides

يحدث أن تحلل الأميدات مائيا إذا تم تسخينها حتى الغليان مع الحامض أو قاعدية مخففة.

Acidic hydrolysis

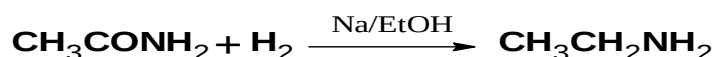


Basic hydrolysis



و ذات السلوك تنهجه مركبات N-substituted وكذلك مركبات N.N.substituted وعملية التحلل المائي تتم ببطء أشد من مثيلتها في الاسترات- لذلك فأن الاميدات تحتاج ظروف تفاعل قاهرة.

يحدث أن يتم اختزال الاميدات والنواتج أمين أولي له نفس عدد ذرات الكربون



-تفاعل هوفمان : Hofmann لتحصير الامينات من الاميدات

و يعرف التفاعل أيضاً بـ Hofmann degradation أو Hofmann rearrangement أي تفاعل تحطم هوفمان - أو تفاعل إعادة التنظيم لهوفمان .

حيث أنه عند معاملة الاميدات البسيطة بمحاليل البرومين أو الكلورين (Br₂ or Cl₂) في وجود قلوي مناسب مثل

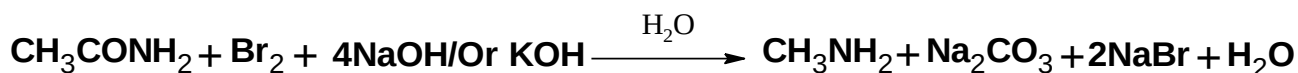
هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ينتج الأمين الأولي في حالته النقية - بعد فقد ذرة كربون من الأميد (فتتحول

مجموعة CO إلى CO₃ والتي تفقد ثم يحدث اتصال مباشر بين مجموعة NH₂ ومجموعة الالكيل R . ويسمى تفاعل

تحطم هوفمان نتيجة لفقد ذرة كربون، والأمين الأولي الناتج من الأمين الأولي يخلو من الأمين الثانوي أو الثالثي.

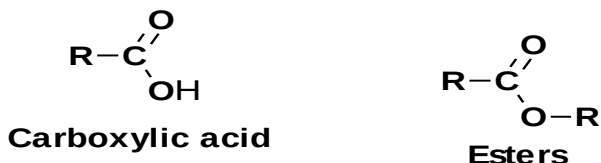
خلاصة القول -تفاعل تستبعد فيه مجموعة الكربونيل من الأميد علي صورة CO₃ ثم يحدث اتصال مباشر بين NH-

و R- مباشر والناتج أمين أولي.

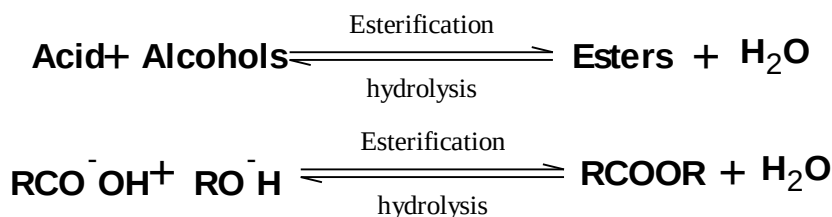


رابعاً: الاسترات Esters

تتكون الأسترات عن طريق استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الحامض العضوي (في مجموعة الكربوكسيل) بمجموعة الكوكسيد Alkoxide ion والناتج هو الأستر ورمزه العام.



وتعرف أيضاً بالاسترات العضوية Organic esters تميزا لها عن الاسترات غير العضوية Inorganic esters والصيغة العامة للاسترات $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ وهي ذات الصيغة العامة للأحماض العضوية. وتتكون الاسترات عادة من تفاعل الكحولات أو الفينولات مع الأحماض أو مع مشتقات الأحماض.

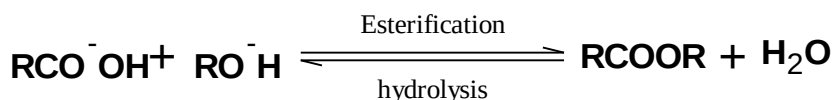


هذا التفاعل طردي عكسي- الطرد ي يعرف بالأسترة والعكسي هو التحلل المائي، وسرعة التفاعل تتوقف علي عدة عوامل أهمها التفرعات علي ذرة الكربون α (الفا)

الطريقة العامة للتحضير: General methods of preparation of the carboxylic esters.

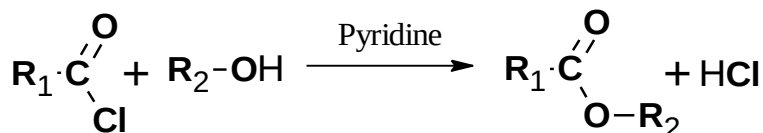
1-الأسترة Esterification

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات مكون إسترات وذلك من خلال تفاعل تكثيف يعرف بالأسترة

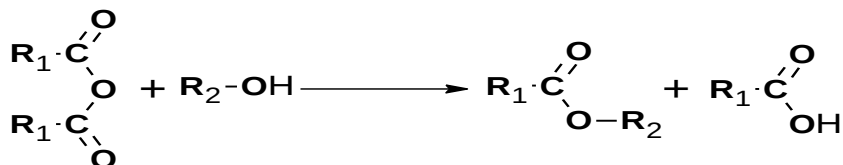


2- تفاعل كلوريدات الأحماض مع الكحولات

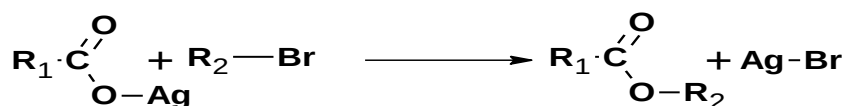
تتفاعل بسرعة كلوريدات الأحماض مع الكحولات وينتج الإستر. والتفاعل هنا ليس بحاجة إلي محفزات مثل الأحماض المعدنية المركزية (كالتفاعل السابق) لأن كلوريدات الاسيل أشد رغبة في التفاعل عن الأحماض ذاتها - فقط هنا يستخدم البيريدين Pyridine ليتفاعل مع HCl الناتج



3- تفاعل انهيدريدات الأحماض مع الكحولات: تتفاعل انهيدريدات الأحماض بسرعة مع الكحولات وذلك في غياب الأحماض كمحفزات (وجود الحمض المعدني كمحفز يجعل التفاعل يأخذ طريقا آخر) وينتج الإستر والحمض العضوي.

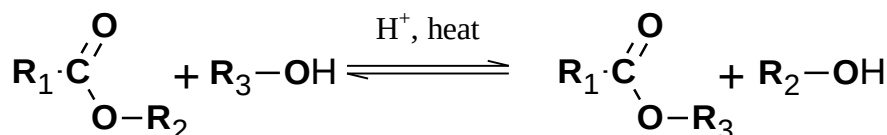


4- تفاعل أملاح الفضة للأحماض العضوية و هاليدات الالكيل ينتج الاستر من التفاعل المنعكس بين أملاح الفضة للأحماض العضوية وهاليدا الالكيل في المحاليل الكحولية.



Silver carboxylate

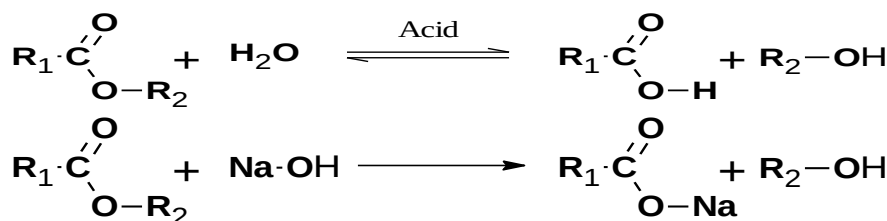
5- تحول الأستر Transesterification : وينتج الأستر أيضا بتحول إستر ما- ويسمى ذلك بتحول الأستر Transesterification فعندما يتفاعل أستر (أ) مع كحول ما ينتج إستر (ب) وفيه يحدث أن يحل الكحول المتفاعل مكان الشق الكحولي الموجود أصلا في الأستر (أ)



في عملية الاسترة Esterification لحمض ما ويتفاعل الكحول كجوهـر محب للأنوية Nuclophilic reagent بينما في عملية Transesterification يحدث تحلل مائي للأستر بكحول ما (الاستبدال الكحولي) وهذا يتم أيضا بواسطة جوهـر محب للأنوية Transesterification، وبالطبع الكحول المتفاعل مع الأستر يجب أن يكون قادرا علي طرد الكحول الموجود بالفعل في الاسترة وهذه العملية تسمى تحول الأستر Transesterification

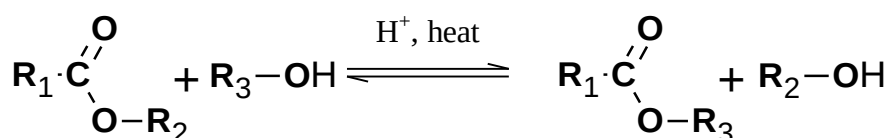
وتشمل تفاعلات الاسترات ما يلي:

1- التحلل المائي Hydrolysis أو التحول إلي أحماض Conversion into acid ويحدث التحلل المائي بالأحماض أو القلويات

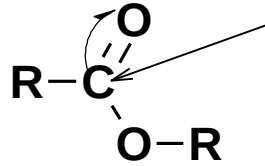


والتحلل في الوسط القاعدي يتجه بالتفاعل ناحية واحدة فقط بينما في الوسط الحامضي فهو تفاعل طردي عكسي. وبالإضافة إلي أن تحلل الاسترات مائيا بالقلويات يسير بالتفاعل في اتجاه واحد فأن من مميزاته أيضا تكوين أملاح قلوية للأحماض العضوية عالية الوزن الجزيئي وينتج عند ذلك الصابون وتعرف هذه العملية بالتصبن Saponification وهي عملية سريعة عند التحلل الحامضي للاسترات. ويطلق عليها التحلل المائي الناشئ عند قاعدة Base-promoted hydrolysis

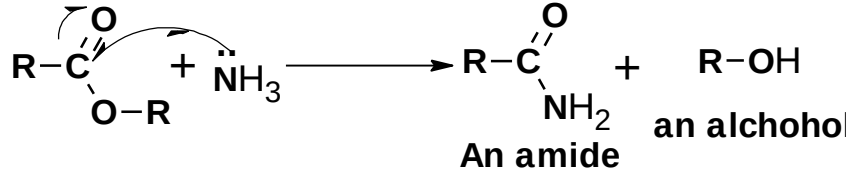
2- التحلل الكحولي Alcoholysis أو التحول إلي أستر آخر Transesterification ويحدث استبدال للشق الكحولي في الأستر بأخر نتيجة معاملة الأستر بكحول له القدرة علي الإحلال وذلك في وجود الحرارة وعامل مساعد مناسب ويتم هذا التفاعل بسرعة (انظر طرق تحضير الاسترات-التحول إلي أستر).



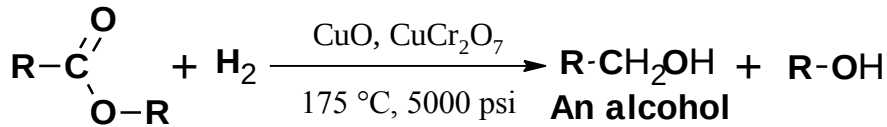
3- التحلل الأمينيوسي للاسترات Ammonolysis of esters: معاملة الأستر بالأمونيا الكحولية (أمونيا في كحول الايثايل) ينتج الاميد وهذا التفاعل يتلخص في مهاجمة الجوهـر المحب للأنوية (وهو قاعدة الأمونيا NH₃ لذرة كربون مجموعة كربونايـل الأستر) والتي تعاني نقصا في الالكترونات The electron-deficient carbon



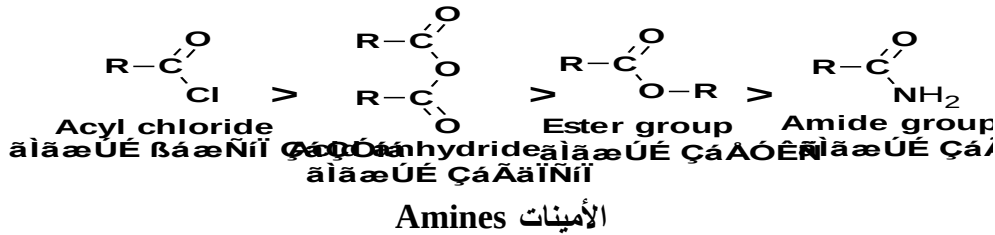
ويستطيع الأمين الأولي والثانوي إحداث هذا التفاعل مع الاستر مثله مثل الامونيا



4-اختزال الإسترات Reduction of esters: يمكن اختزال الاسترات تحت ضغط عالي وحرارة مرتفعة وذلك بالهيدروجين (هيدرجه Hydrogenation) وينتج عن ذلك الكحولات



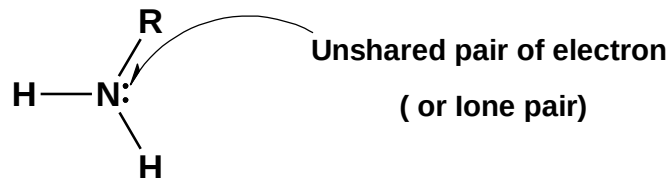
هذا ونهاية القول أن شدة تفاعلات مشتقات الأحماض تتفاوت من مشتق لآخر طبقا لمسببات معروفة ومؤثرة علي رأسها درجة فاعلية ونشاط مجموعة الكربونيل وهذا التفاوت يتدرج من الشدة إلي الوهن كما يلي:



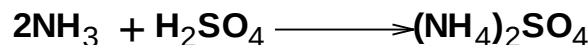
وتعتبر الأمينات أشهر الأمثلة وأنسبها علي قاعدية المركبات العضوية و الأمينات المعنية بالدراسة هنا هي الأليفاتيه و على ذلك فإن رمزها العام

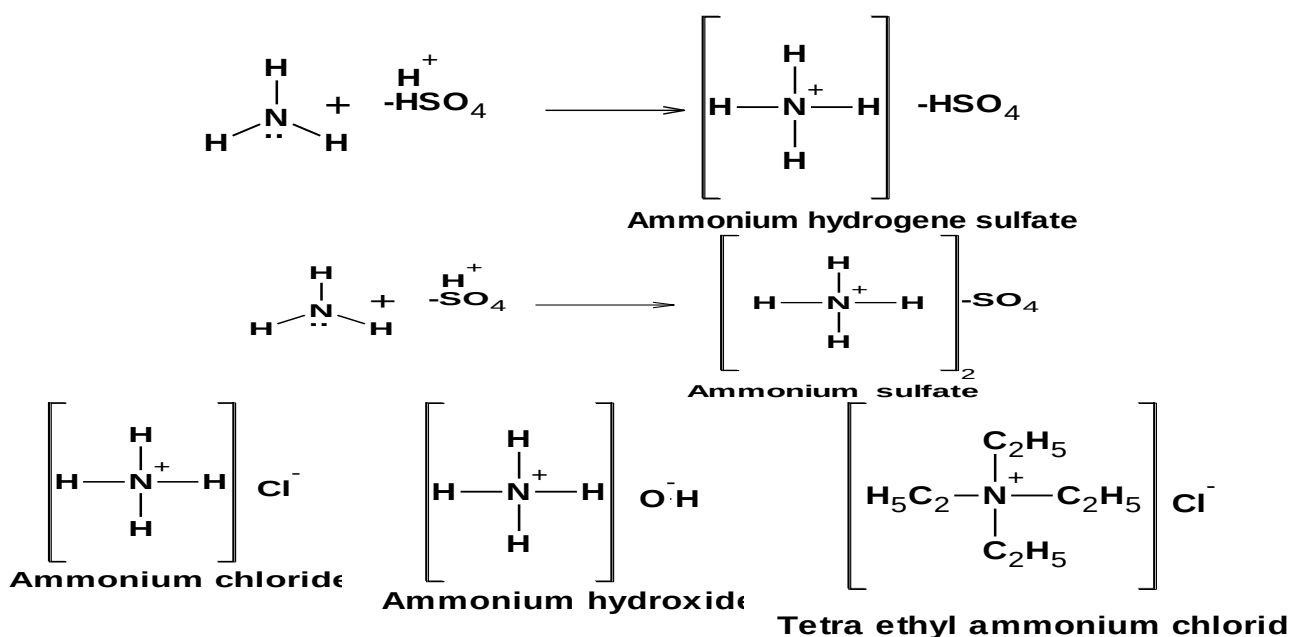


والأمينات هي في الواقع مشتقات للامونيا NH₃ والذي يحدث هو استبدال لذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين تلك المرتبطة بذرة النيتروجين في مركب الأمونيا، بمجموعة أو أكثر من مجاميع الالكيل Alkyl group أو الأريل Aryl group ليتكون ما يعرف بالأمينات ولأنه يبقى دائما علي ذرة نيتروجين الأمينات زوجا من الالكترونات غير مشارك Unshared pair electrons في أية روابط فأن لديه القدرة دائما علي تكوين روابط مموله من جانب واحد وتصبح زوجا من الالكترونات المشاركة Shared pair of electrons (SPE) في رابطة ما- وينتج عنها مركبات الأمونيوم الرباعية Quaternary ammonium salt



ويعزي إلي هذا الزوج من الالكترونات والذي له القدرة علي الدخول في روابط مموله أي مانح للالكترونات السلوك القاعدي المميز للأمينات (ذرة النيتروجين تمتلك 7 الكترونات منها خمسة بغلاف طاقتها الخارجي تنتوزع في أربعة مسارات (2S², 2P_x¹, 2P_y¹, 2P_z¹) ثلاثة منها منفردة في مساراته ١ و تستطيع أن تكون ثلاث روابط و زوجاً من الالكترونات بمسار و هو المسئول عن الرابطة المموله من جانب واحد.





وأيون الأمونيوم رباعي موجب وغير مستقر لذا فهو يتواجد علي صورة أملاح طلبا للثبات والاستقرار

تقسيم الامينات

تقسم الأمينات طبقا لعدد المجاميع المرتبطة بذرة النيتروجين إلي:

Primary amines (1°) R-NH₂

أمينات أولية:

Secondary amines (2°) R₂-NH

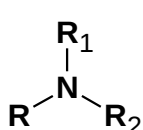
أمينات ثانوية:

Tertiary amines (3°) R₃N

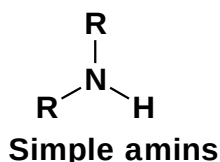
أمينات ثالثة:

وقد تكون الأمينات الأولية إما أليفاتية أو عطرية والمقصود بذلك المجموعة المرتبطة بذرة النيتروجين ، بينما الأمينات الثانوية والثالثة يمكن أن تكون بسيطة- (اليفاتية أو عطرية) أو مختلطة.

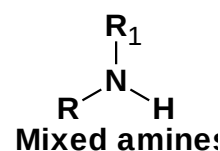
وبسيطة Simple تعني أن المجاميع الاستبدالية من نوع واحد - أما إذا تنوعت المجاميع الاستبدالية فتصبح أمينات مختلطة Mixed .



Mixed tertiary amines



Simple amins



Mixed amines

بجانب أن من الأمينات الأولى و الثانوى و الثالثى فإنه توجد مركبات وحيدة مجموعة الأمين و عديدة الأمين

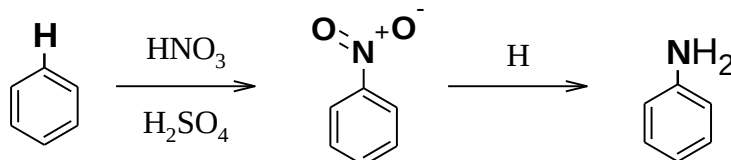
طرق تحضير الأمينات

Preparation of amines

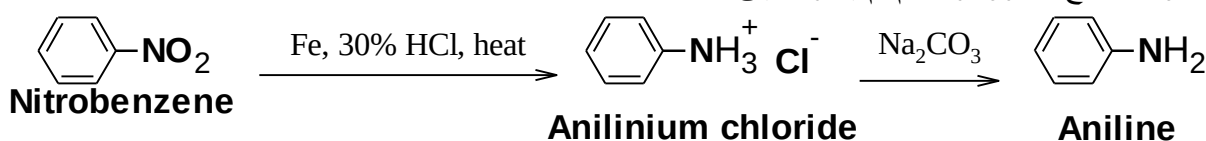
Industrial source

أولاً: الإنتاج المصنعي علي النطاق التجاري بعض الأمينات البسيطة والتي تحظى بأهمية كبيرة تحضر علي النطاق التجاري بعمليات وطرق غير التي هي متبعة عادة بالمعامل. وحيث أن الانيلين Aniline يعتبر أعظم الأمينات أهمية لذا فإنه يحضر مصنعياً بعدة طرق منها:-

أ-اختزال النيتروبنزين بجواهر عادة رخيصة مثل الحديد وحمض الهيدروكلوريك المخفف (أو قد يكون باستخدام محفزات إضافة الهيدروجين مكان الأكسجين)- وينتج بذلك الانيلين



حدث أولاً أن نتج النيتروبنزين ثم تم إختزاله إلى أنيلين ثانياً

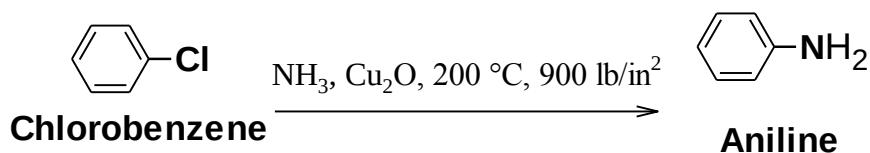


Nitrobenzene

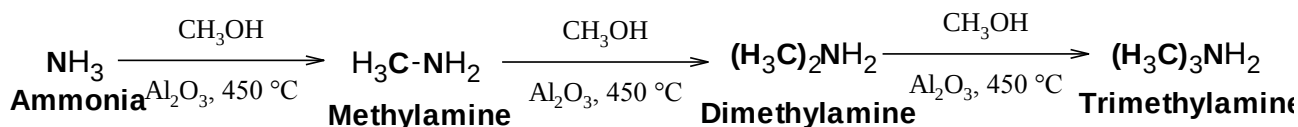
Anilinium chloride

Aniline

ب-أو بمعاملة الكلوروبنزين بالأمونيا علي درجات حرارة مرتفعة وتحت ضغط مرتفع وذلك في وجود محفز هو أكسيد النحاس عادة فينتج الانيلين:



2- كما يمكن تحضير أمين ثلاثي الميثايل Trimethylamine (CH₃)₃N وأمين ثنائي الميثايل Dimethylamine (CH₃)₂NH وكذا أمين الميثايل Methylamine وذلك علي نطاق تجاري من الميثانول والأمونيا

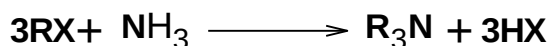


ثانياً: التحضير المعملّي :-

1- أمكن تحضير خليط الأمينات الثلاثة 1^o, 2^o, 3^o وذلك عن طريق التحلل النشادري Ammonolysis لكل من :

- هاليد الالكيل (وتعرف بطريقة هوفمان).
- الكحولات

أ- التحلل النشادري لهاليدات الالكيل Ammonolysis of alkyl halides



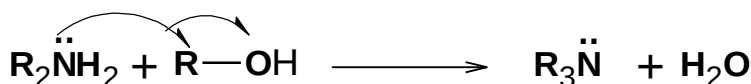
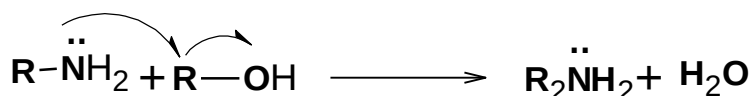
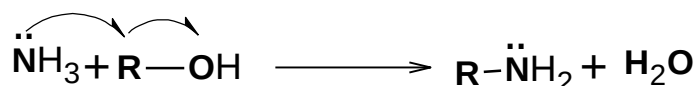
باختصار



المتصلة مباشرة بذرة الهالوجين. ومن المهم الذكر أنه توجد طرق مختلفة يسهل بها فصل مكونات خليط الأمينات المتكون هذا.

ب- التحلل النشادري للكحولات

يمكن تحضير خليط الأمينات الثلاثة المختلفة بتسخين الكحول مع الأمونيا تحت ضغط وفي وجود محفز مثل الأمونيا أو كروميت النحاس. وهذه تشبه طريقة الإنتاج الصناعي الثانية حيث يبدأ التفاعل بين الأمونيا والكحول والأمين الأولي الناتج يتفاعل مع جزئ آخر من الكحول وينتج أمين ثانوي وهكذا:



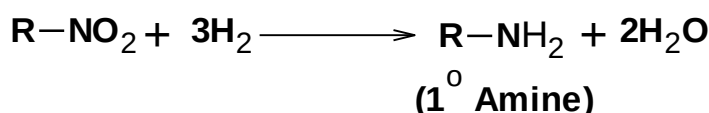
وكما سبق القول يمكن فصل مكونات هذا الخليط بسهولة كيمائياً

هذا ويمكن بهذه الطريقة الحصول علي الأمين الأولي كمنتج أساسي باستخدام مقدار هائل من الأمونيا.

2- تحضير الأمينات الأولية: Preparation of primary amines

أ- اختزال مركبات النيترو Through reduction of nitro compounds

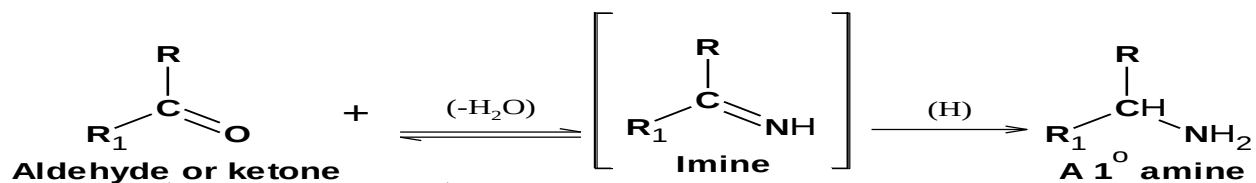
يتم اختزال مركبات النيترو الاليفاتية أو العطرية (مثل الإنتاج الصناعي للأنيلين) تعني باختصار هدرجة مركبات النيترو في وجود محفز مثل النيكل Ni أو الزنك Zn أو القصدير Sn



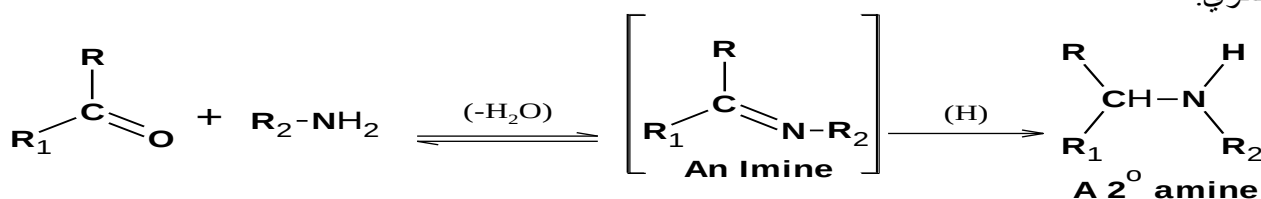
وتعتبر من الطرق عظيمة الأهمية وخاصة بعد أن تيسر الحصول علي مركبات النيترو.

ب-تحضير الأمين الأولي بطريقة Reductive amination

الالدهيدات والكيتونات يمكن أن تتحول إلي أمينات أولية نتيجة اختزالها كيميائياً في وجود الأمونيا- ويحدث الاختزال للالدهيدات والكيتونات ويتكون مركب الايمين Imine والذي لا ينفصل عن الخليط ويستمر الاختزال وسرعان ما يتحول إلي الأمين الأولي :



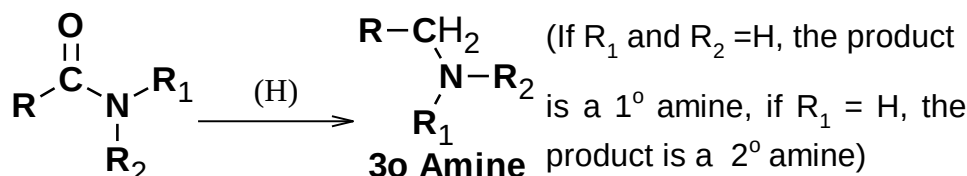
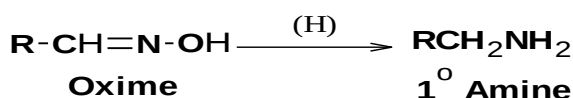
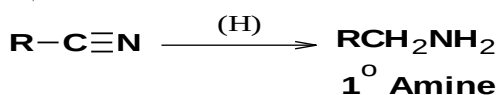
و بجانب تكون الأمين الأولي من اختزال الالدهيد أو الكيتون فإن مقدار صغيراً عديم الأهمية يتكون أيضاً من الأمين الثانوي.



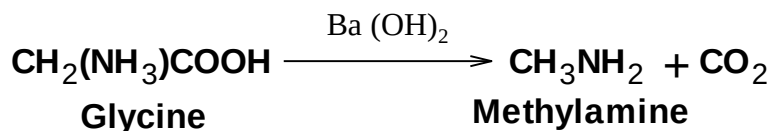
ج- تحضير الأمينات من خلال اختزال الأميدات والاكزيمات والنيتريلات

By reduction of amides , eximes , and nitriles

اختزال النيتريل والاكزيم تنتج أمينات أولية ، بينما أختزال الأميدات قد ينتج عنها الأمينات الثلاثة بأنواعها ، ويتم اختزال المركبات الثلاثة بالهيدروجين في وجود محفز LiAlH_4 ويمكن اختزال الاوكزيم أيضاً بمركبات أخرى



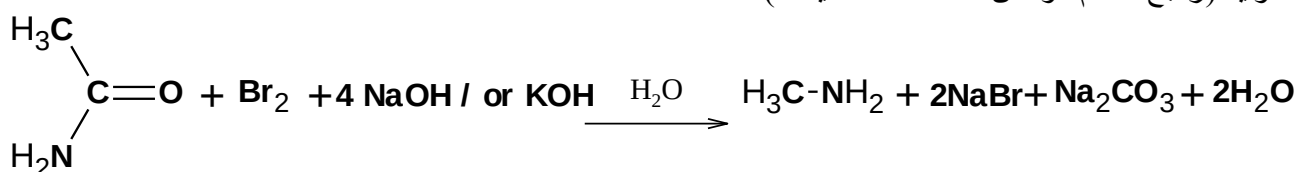
د- نزع مجموعة الكربوكسيل من الأحماض الأمينية Decarboxylation of amino-acids
بنزع مجموعة الكربوكسيل من الأحماض الأمينية يتكون الأمين الأولي - ويحدث هذا التفاعل بتقطير الحمض الأميني مع أيروكسيد الباريوم



ه-تحضير الأمينات الأولية بطريقة إعادة التنظيم لهوفمان 1881

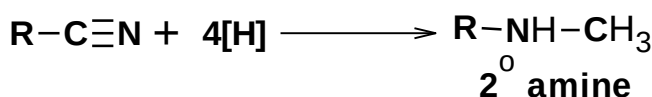
Hofmanns degradation; Hofmann reaction; Hofmann rearrangement

فبالإضافة مجموعة الكربونيل في أميدات الأحماض وذلك بمحلول قلوي في وجود البرومين Br_2 يتم تحضير الأمينات الأولية (راجع تحطم هوفمان ، تفاعلات الاميدات)

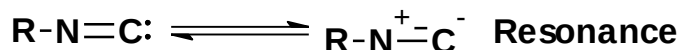
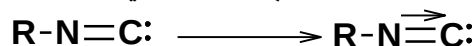


3-تحضير الأمينات الثانوية Preparation of secondary amines

وهناك عدة طرق لذلك- ولكننا سوف نكتفي بطريقة واحدة ذات أهمية أكاديمية فقط وهي تعرف باختزال الكيالات الأيزوسيانييد By the reduction of an alkyl isocyanide



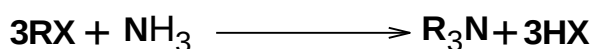
والأمين الثانوي الناتج يحتوي بالضرورة علي مجموعة ميثايل كأصل حر. ومركب الأيزوسيانييد R-NC يختلف عن السيانيد R-CN والأخير أشد ثباتا واستقرارا عن الأيزوسيانييد والذي يظهر كالاتي:



ويظهر الكربون هنا في صورته ثنائية التكافؤ (الأيزوسيانييد)

4-تحضير الأمينات الثالثية Preparation of tertiary amines

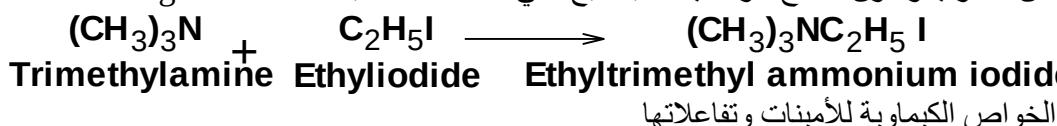
توجد عدة طرق تستخدم في تحضير الأمينات الثالثية ومنها هذه الطريقة:
تسخين محلول الأمونيا الكحولية مع هاليد الالكيل الذي يستخدم بكمية زائدة قليلا



وبجعل وسط التفاعل قاعدي ثم التقطير سوف نحصل علي الأمين الثالثي وتتبقى مركبات رباعية الأمونيوم والتي بتقطيرها تحت تفريغ تتحول إلي أمين ثالثي.

5-تحضير ملح الأمونيوم الرباعي Preparation of quaternary compound

ويتم هذا بتسخين الأمونيا مع مقدار زائد جدا من هاليد الالكيل. ويجوز استخدام الأمين الأولي أو الثانوي أو الثالثي بدلا عن الأمونيا وتكون المنتج سوف يعتمد بالطبع علي مادة التفاعل البادئة Starting material



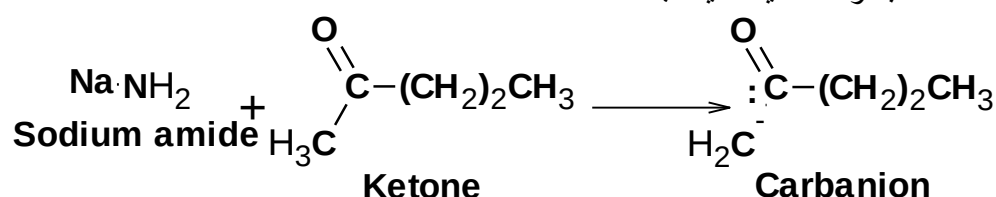
الخواص الكيميائية للأمينات وتفاعلاتها

Chemical properties and reactions of amines

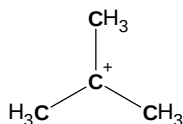
1-قاعدية الأمينات: Basicity of amines: Amines salts

تعتبر الأمينات قواعد ضعيفة نسبيا Amines are relatively weak bases إذا ما قورنت بأيونات الهيدروكسيل OH- أو أيونات الألكوكسيد CH₃CO أو انيونات الكربون :CH₂CO(CH₂)₂CH₃ Carbanions ولكنها قواعد قوية جدا إذا قورنت بالماء .

و يتم تحضير Carbanions بمعاملة الكيتون بأמיד الصوديوم ينتج أنيون الكربون وهو مركب منه ذرة كربون تحمل شحنة سالبة وله قاعدية شديدة جدا



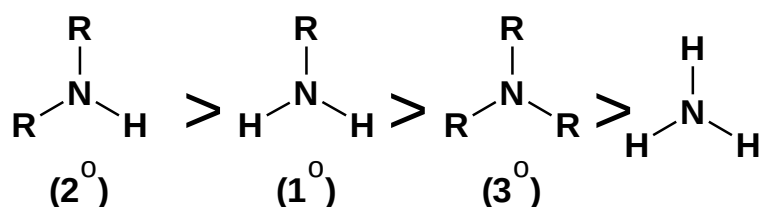
(وفي المقابل يوجد كاتيون الكربون Carbocation (or carbonium ion)



وقاعدية الأمينات يمكن إيجازها في الأتي:

أ-الأمينات ذات سلوك قاعدي أقوى من الكحولات والأثيرات والاسترات

ب-بعض الأمينات الاليفاتية ذات قاعدية أشد من الأمونيا (الأمونيا أكثر قاعدية من المياه لأن النيتروجين أقل جذبا للشحن السالبة من الأكسجين) لأن مجاميع الالكيل تميل إلي دفع الالكترونات جهة النيتروجين —مع العلم بان كثرة مجاميع الالكيل حول ذرة N يضر بجودة التوزيع الفراغي لها مما يربك من فرص إعطاء ذرة النيتروجين للالكترونات وتندرج قاعدية الأمينات الاليفاتية The order basicity كالاتي:



2- أملاح الأمين الموجبة والأمونيوم الرباعية موجبة الشحنة Ammonium salts and quaternary ammonium salts

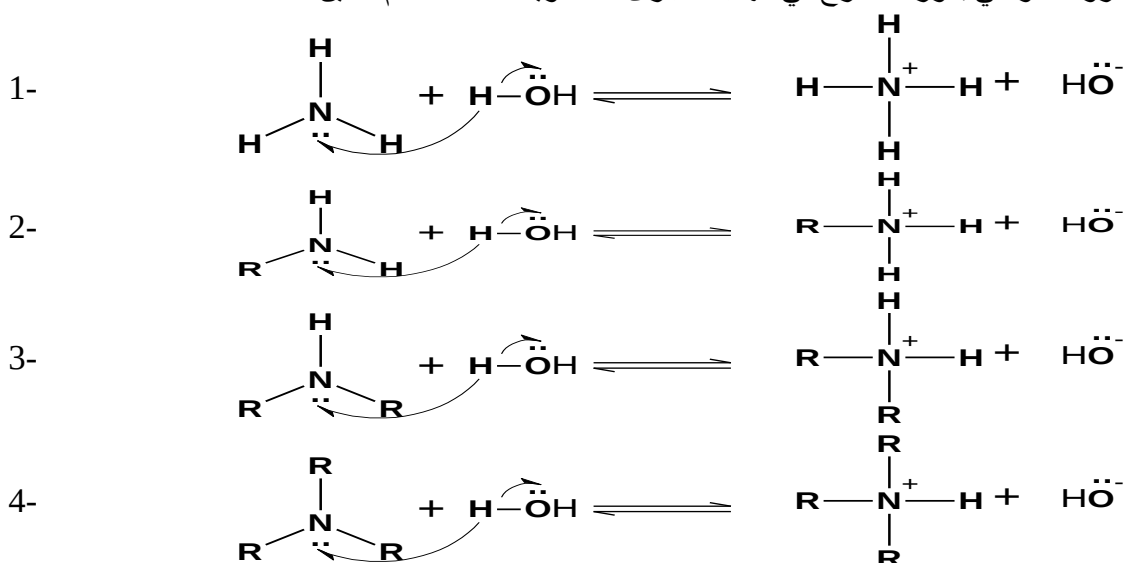
Reactions of amines: تفاعلات الأمينات:

أولا: تفاعلات تحدث للثلاثة أنواع من الأمينات:

Reactions given by all three classes of amines

1- التفاعل مع الماء:

يحدث أن تتحد الأمونيا أو الأمينات مع الماء وينتج عن ذلك مركبات لها صفة التأين – أي تسلك بعد تأينها سلوكا قاعديا لتواجد أيونات الهيدروكسيل. ويعتبر الأمين الأولي ذا قاعدية أعلى من الأمونيا ويفسر ذلك بوجود مجموعة الألكيل الدافعة للإلكترونات والتي بدورها تسرع في مهاجمة جزئ الماء ويحدث الخلط ثم التأين

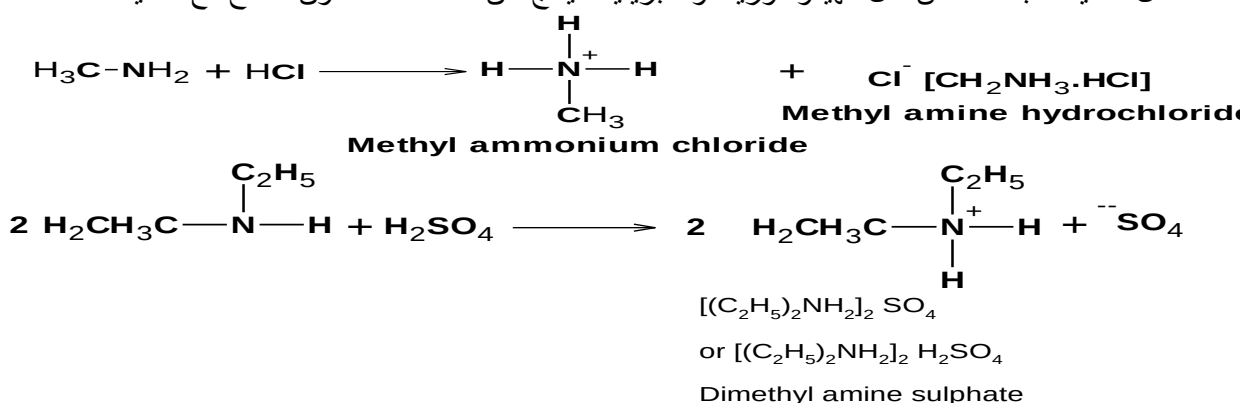


ويعتبر الأمين الثانوي هو أشدها جميعا في قاعديته بينما أقلها الأمونيا ونقص قاعدية الأمين الثالثي عنهم سببها سوء التوزيع الفراغي وعدم حرية الدوران حول ذرة النيتروجين المركزية.

$2^{\circ} > 1^{\circ} > 3^{\circ} > \text{Ammonia}$

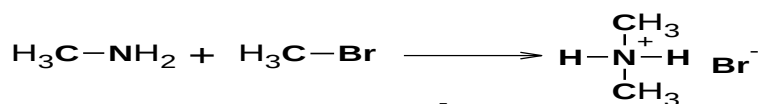
2- التفاعل مع الأحماض

تختلط كل الأمينات بالأحماض مثل الهيدروكلوريك والكبريتيك فينتج عن هذا الاتحاد تكون أملاح مع الأمينات



3- تفاعل الأمينات مع هاليدات الألكيل

تتحد كل الأمينات مع هاليدات الألكيل ويتكون مركب به مجموعة الكيل زيادة عن أمين البداية Amines react with alkyl halides to give more substituted amines (تفاعل هوفمان 1850 فقط يكون بين هاليد الألكيل والأمين الأولي والثانوي والثالثي) والتفاعل هنا هو استبدال الجواهر المحبة للأنوية Nucleophilic substitution reaction (وهي نفس طريقة التحضير السابقة والتي بدأت من تفاعل الأمونيا مع هاليد الألكيل)



alkyl substituted ammonium halides
(Dimethyl ammonium bromide)

ثانياً: تفاعلات تتم بواسطة الأمينات الأولية والثانوية:

1- إضافة الأسيل Acylation

2- تفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع كلوريد السلفونيل ArSO₂Cl وتكون السلفون أميدات:

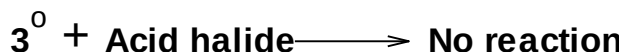
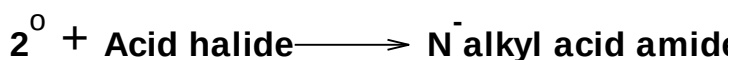
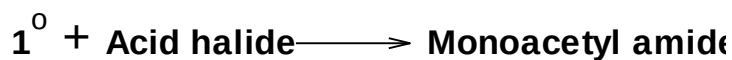
ثانياً: تفاعلات تتم بواسطة الأمينات الأولية والثانوية:

Reactions given by primary and secondary amines

وهذه التفاعلات خاصة بالأمينات الأولية والثانوية فقط:

1- إضافة الأسيل Acylation

تحل مجموعة أسيل RCO من كلوريدات الأسيل أو انهيدريدات الأحماض مكان ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة نيتروجين الأمين - إذن لابد من وجود ذرة هيدروجين متصلة بذرة نيتروجين الأمين حتى يحدث التفاعل- من هذا يتضح أنه لا يمكن حدوث تفاعل بين كلوريدات الأحماض (الأسيل) وانهيدريداتها مع الأمين الثالثي و هذا التفاعل عكس تحطم هوفمان Hofmann degradation وفيه يتكون الأمين

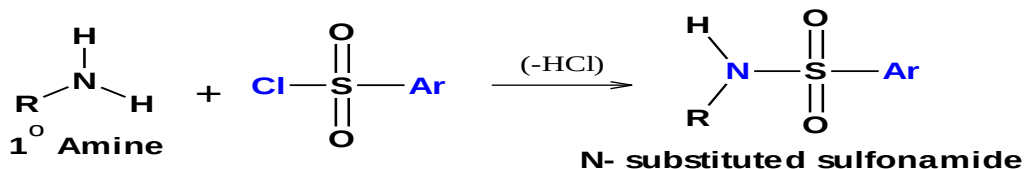


ويعتبر كلا من

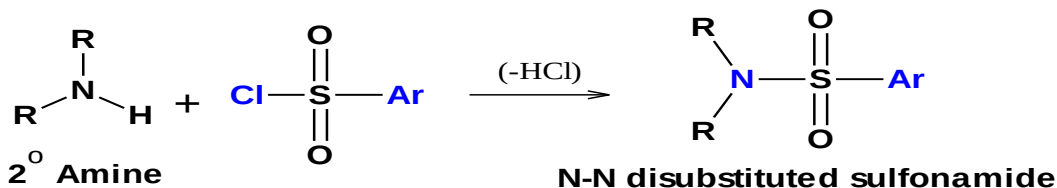
2- تفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع كلوريد السلفونيل

تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع كلوريد السلفونيل ArSO₂Cl وتكون السلفون أميدات:

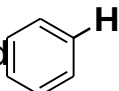
Primary and secondary amines react with sulfonyl chlorides (ArSO₂Cl) to form sulfonamide:



N- substituted sulfonamide



N-N disubstituted sulfonamide

[Arenes are designated , Alkanes are designated RH

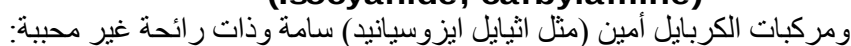
وكما هو واضح سالفاً لا يحدث التفاعل إلا مع ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة نيتروجين الأمين أو الثانوي فقط. وتوجد أيضاً تفاعلات أخرى مميزة للأمينات الأولية والثانوية دون الثالثية وتعتمد أصلاً على وجود ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة النيتروجين.

ثالثاً: تفاعلات تحدث بواسطة الأمينات الأولية:

1- تفاعل الكربايل أمين Carbylamine reaction

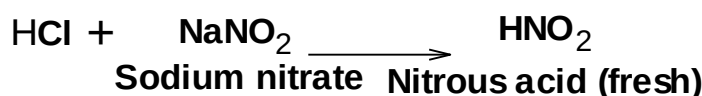
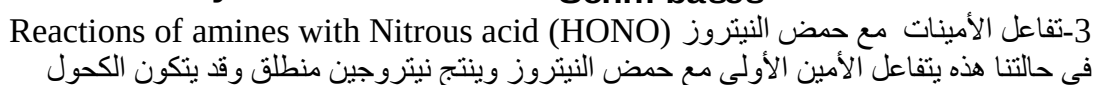
وهذا التفاعل يميز كل من الأمين الأولي و الكلورفورم والأيزوسيانييد لأنه شديد الخصوصية لهم.

ينتج عن تسخين الأمينات الأولية مع الكلوروفورم والبوتاسا الكاوية الكحولية Ethanolic potassium hydroxide الايزوسيانييد (NC) أو ما يسمى بالكربايل أمين أو الأيزونيتريل



ومن الملاحظ هنا ان تكافؤ الكربون ثنائي وذلك من الحالات النادرة $R-N=C$

تتحد الأمينات الأولية (1° Amines) بالدهيدات العطرية Aromatic aldehydes وتكون ما يسمى بقاعدة شيف Schiff bases

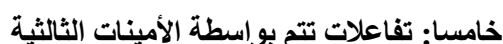


-التفاعل مع حمض النيتروز

ويعرف هذا التفاعل - بتفاعل نيتروز وليبرمان Liebermann nitrous reaction

$$\text{R}_2\text{NH} + \text{HCl} + \text{NaNO}_2 \xrightarrow[\text{(H}_2\text{O)}]{\text{(HONO)}} \text{R}_2\text{NNO} + \text{H}_2\text{O}$$

مثال



لا يحدث التفاعل بين الأمينات الثالثة الاليفاتية وحمض النيتروز

فقط يحدث التفاعل بين الأمينات الثلاثية الأريلية Tertiary arylamines وحمض النيتروز.