

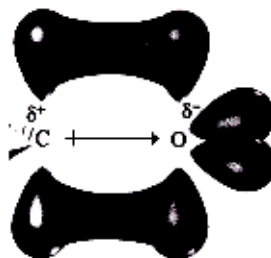
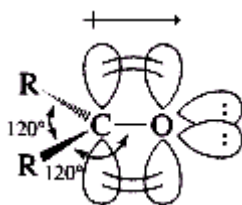
## الألدهيدات والكي-tonات

### ٨ - ١ . مقدمة

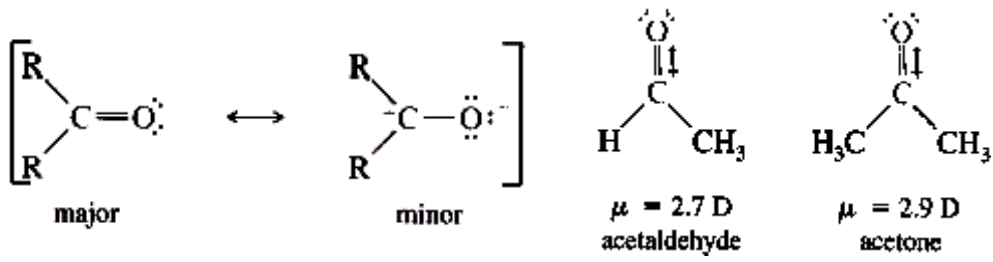
تتميز الألدهيدات والكي-tonات بوجود مجموعة الكربونيل  $\text{>C=O}$  (الزمرة الكربونيلية)، وللتمييز بين الألدهيدات والكي-tonات من حيث التركيب الكيميائي نجد أن ذرة كربون الزمرة الكربونيلية في الألدهيدات ترتبط برابطتين إحداهما بذرة هيدروجين ، والأخرى إما بذرة هيدروجين ثانية ( في حالة الفورم ألدهيد فقط ) أو ذرة كربون ، وبذلك تكون الصيغة العامة للألدهيدات  $\text{R-CHO}$  ، حيث تعبر R عن ذرة هيدروجين أو مجموعة ألكيلية أو عطرية. بينما في حالة الكي-tonات ترتبط ذرة كربون الزمرة الكربونيلية بذرتين من الكربون، وبالتالي تأخذ الكي-tonات الصيغة العامة  $\text{R-C(O)-R'}$  ، حيث تعبر كل من R ، R` عن مجموعة ألكيلية أو عطرية ، وقد تكون R مطابقة لـ R` أو تختلف عنها .

### ٨ - ٢ . الزمرة الكربونيلية.

تتكون الرابطة  $\text{>C=O}$  مثل الرابطة  $\text{C=C}$  الأوليفينية من رابطة  $\sigma$  ورابطة  $\pi$  ، وتتشكل هذه الرابطة من تداخل المدار الهجيني  $2sp^2$  من الكربون مع المدار  $2p_x$  من الأكسجين (الرابطة  $\sigma$ ) ، ومن تداخل المدار  $2p_z$  من الكربون مع المدار  $2p_z$  من الأكسجين (الرابطة  $\pi$  ، الشكل ٨ . ١). تُبقي هذه البنية الإلكترونية للرابطة الثنائية كربون . أكسجين على الذرة الأخيرة إلكترونين في المدار  $2s$  وإلكترونين في المدار  $2p_y$  وهذه الإلكترونات الأربعة غير متورطة (مساهمة) في تشكيل الرابطة الثنائية كربون . أكسجين .



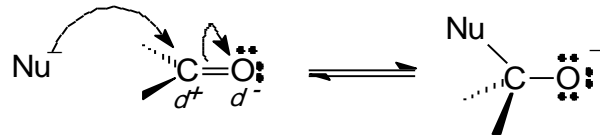
الشكل ( ٨ - ١ ) الرابطة الثنائية كربون . أكسجين ( لا يُظهر الشكل زوج الإلكترونات اللرابطة  $2s$  ) إن الرابطة الثنائية كربون . أكسجين ذات فعالية كبيرة جداً على الرغم من أنها قوية جداً : ٧٣٦ ك جول ( ١٧٩ ك كالوري ) مول<sup>-١</sup> ( أقوى بقليل من رابطتين أحاديتين كربون . أكسجين : ٣٥٩ × ٢ ك جول مول<sup>-١</sup> ) ، ويعود سبب فعالية الزمرة الكربونيلية المرتفعة جداً إلى الاختلاف في الكهرسلبية بين الكربون والأكسجين . تحمل ذرة أكسجين الزمرة الكربونيلية إذن شحنة جزئية سالبة ، وتحمل ذرة الكربون شحنة جزئية موجبة ويؤدي ذلك إلى مساهمة الشكل الطينيني ثنائي القطب في بنية هذه الزمرة .



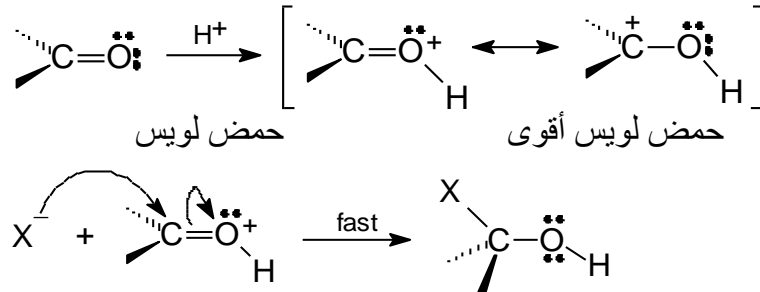
تشير قياسات عزم ثنائي القطب إلى أن مساهمة الشكل القطبي في الرابطة الثنائية كربون . أكسجين يكون مرتفعاً نسبياً. وتعمل قطبية الرابطة في الزمرة الكربونيلية على تسريع تفاعلات ضم الماء ، وكواشف قطبية أخرى كثيرة مثل  $H-X$  و  $R-MgX$  مقارنة مع ضم هذه الكواشف إلى الرابطة الثنائية  $C=C$  .

### ٨ - ٢ - ١ . الزمرة الكربونيلية كحمض من حموض لويس

تصنف الزمرة الكربونيلية ضمن حموض لويس ، حيث أنها تحوي مركزاً فقيراً بالكثافة الإلكترونية ، ولذا فهي تستطيع استقبال زوج من الإلكترونات يقدمه الأساس المتفاعل معها ، ويرافق ذلك بالطبع انزياح الكثافة الإلكترونية للرابطة المضاعفة .



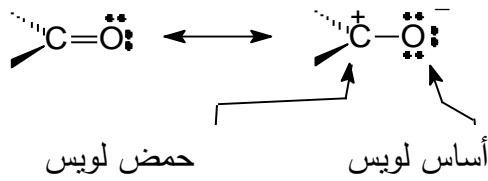
ينبغي التأكيد على أن الكربون المتورط في هذا التفاعل ( كربون الزمرة الكربونيلية ) لا يملك مداراً إلكترونياً فارغاً ، ولكن الذي يحدث فعلاً هو أن الكثافة الإلكترونية المشكلة للرابطة  $C=O$  منزاحة قليلاً باتجاه الأكسجين ، مما يسمح باستقبال الشاردة  $Nu^-$  . ويعد هذا النمط من التفاعلات التي تتضمن الاضافة عبر الرابطة  $C=O$  من التفاعلات العضوية الهامة، ويصنف ضمن تفاعلات الضم النكليوفيلية وتعمل بروتونات الحموض كعوامل تحفيز جيدة لتفاعلات الضم النكليوفيلي إلى المجموعة الكربونيلية ، حيث يحمل كربون الكربونيل المبرتن نسبة من الشحنة الموجبة أعلى من شحنة كربون زمرة الكربونيل الأصلية ( غير المبرتنة ) ، مما يسهل هجوم النكليوفيل .



### ٨ - ٢ - ٢ . الزمرة الكربونيلية كأساس لويس

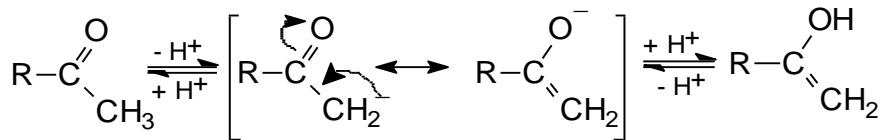
إن ذرة أكسجين الكربونيل غنية بالإلكترونات نسبياً ، فهي تملك زوجين من الإلكترونات السطحية للرابطة ، كما تملك نسبة عالية من الكثافة الإلكترونية للرابطة  $\sigma$  و  $\pi$  . تتصرف ذرة أكسجين

مجموعة الكربونيل إذن كأساس من أسس لويس ، وهي مع ذلك أقل أساسية من آزوت الأمينات بحدود ١٠<sup>٥</sup> مرة .



### ٨ - ٣ . التماكب النزوحي ( التوتوميري )

بيدي هيدروجين ذرة الكربون الذي يجاور المجموعة الكربونيلية في الكيتونات حموضة (pk<sub>a</sub> ~ ١٩) أكبر بكثير من هيدروجين أي الكان (pk<sub>a</sub> ~ ٥٠) ولكنها أقل بكثير من حموضة بروتون أي حمض كربوكسيلي (pk<sub>a</sub> ~ ٥) . بالرغم من أن حموضة الكيتون أقل من حموضة الماء (pk<sub>a</sub> = ١٦) ، إلا أن مثل هذه الحموضة الضعيفة ذات تأثير هام في الفعالية الكيميائية لمثل هذه المركبات . تدعى الشاردة المتشكلة عن خروج بروتون من الكيتونات بشاردة الإينولات ، غير أن إعادة برتنة ( تثبيت البروتون ) هذه الشاردة الناتجة يمكن أن تأخذ إتجاهين : فإذا تمت برتنة ذرة الكربون يتشكل المركب الأصلي (الكيتون) ، أما إذا حدث تفاعل البرتنة على الأكسجين فسيتشكل الإينول ( إن : C=C ، ول : OH ) الذي يكافئ الغول الفينيلي . يوجد المركب الكيتوني عادة في وضع التوازن مع الشكل الإينولي تحت شروط كثيرة.

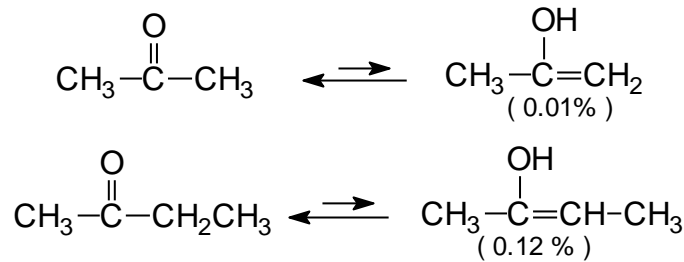


الشكل الكيتوني

شاردة الإينولات

الشكل الإينولي

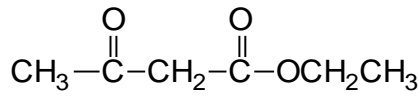
يحدث تبديل داخلي وسريع بين الشكلين الكيتوني والإينولي في غياب الحمض أو الأساس ، ويوجد دائماً توازن بين الشكلين . يعتمد وضع هذا التوازن على بنية المركب الكربونيلي وعلى الشروط الخارجية ( مذيب ، درجة الحرارة ، التركيز ... ) أيضاً . من الضروري أن نلاحظ أن هناك وجوداً فعلياً للشكلين الكيتوني والإينولي لمركب ما .



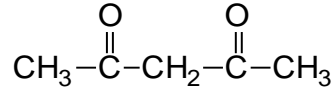
يطلق على العلاقة بين الشكلين الكيتوني والإينولي اسم التماكب التوتوميري Tautomerism ،

أو التماكب النزوحي ، ويعرف كل من الشكلين المتماكبين باسم توتومير .

تكون نسبة الشكل الكيتوني في معظم الأدهيدات والكيتونات البسيطة ، عند التوازن مرتفعة جداً ( انظر المعادلات السابقة ) ، بينما يكون الشكل الإينولي في المركبات ثنائية الكربونيل ١،٣ سائداً .



أستيو خلات الايتيل  
( ٧٥% إينول )

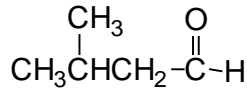


أستيل الأستيون  
( ٨٠% إينول )

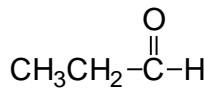
#### ٨ - ٤ . تسمية الأدهيدات والكيتونات

تشتق أسماء الأدهيدات وفق قواعد التسمية المنهجية بإضافة النهاية " al " إلى أسماء الفحوم الهيدروجينية الموافقة ، حيث تعطى ذرة الكربون الأدهيدية الرقم ١ . كما تعرف الأدهيدات بأسماء شائعة تشتق عادة من الأسماء الشائعة للحموض الكربوكسيلية المقابلة ، وذلك بتبديل كلمة أدهيد بالنهاية

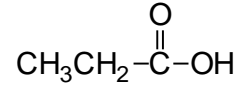
"يك oic " ، ويستخدم أحياناً المقطع كربالدهيد أو فورميل عندما تكون الزمرة الأدهيدية مرتبطة بحلقة .



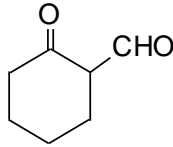
٣. ميتيل البوتانال  
( ايزو قأليرأدهيد )



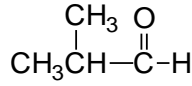
البروبانال  
( البروبان أدهيد )



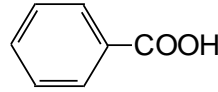
حمض  
البروبانويك



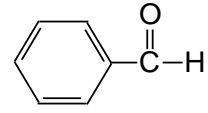
٢. فورميل حلقي  
الهكسانون



٢. ميتيل

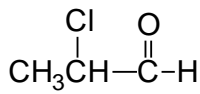


حمض البنزويك

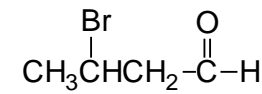


البنز أدهيد

البروبانال



α. كلور البروبيون

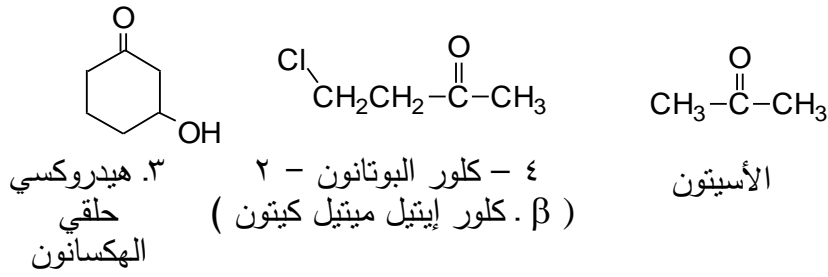


β. بروم البوتير أدهيد

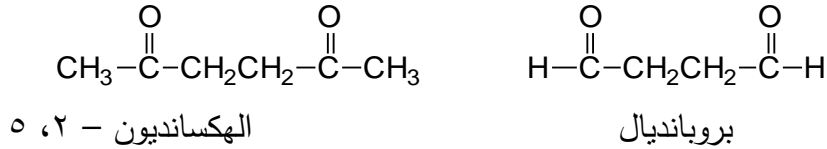
أدهيد

يشار أحياناً في تسمية المركبات العضوية إلى مكان مجموعة ما أو ذرة بالأحرف α ، β ، γ ، δ بدلاً من الأرقام ، حيث يبدأ ذلك من الكربون المجاور للزمرة الأساسية .

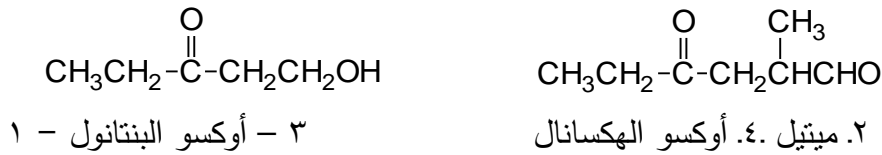
تتشكل أسماء الكيتونات وفق طريقة اليوباك من أسماء الفحوم الهيدروجينية المقابلة بعد اضافة النهاية " ون one " إلى اسم أطول سلسلة تحوي الزمرة الكربونيلية ، ويشار إلى ذرة كربون الكربونيل بأصغر رقم ممكن يوضع بعد الإسم ، أو بعد المقطع " ون " في حالة وجود أكثر من زمرة وظيفية ، كما تعرف الكيتونات غالباً بأسماء المجموعات الألكيلية التي ترتبط بالزمرة الكربونيلية مع الكلمة كيتون ( يعرف ثنائي ميتيل كيتون بالاسم الشائع أيضاً الأستيون ) .



في حال تكرار المجموعة الألدهيدية أو الكيتونية فتسبق النهاية " ال " أو " ون " بقاطع من الأرقام اللاتينية ( مثل di أو tri ) التي تدل على عدد الزمر الألدهيدية أو الكيتونية.



وجود المجموعة الكيتونية ضمن المركب الذي يحتوي على مجموعة ألدريد أو هيدروكسيل أو رابطة ثنائية فتستخدم البادئة ( oxo ) للدلالة على وجود أكسجين زمرة الكربونيل مع مراعاة تحديد موقع وجودها.



#### ٨ - ٥ . خواص الألدهيدات والكيتونات

يضم الجدول ٨-١ بعض الألدهيدات والكيتونات وبعض خواصها الفيزيائية، ولهذه المركبات عزم ثنائي القطب (بحدود ٢.٧ ديباي) يؤثر في درجات غليانها، حيث تكون أعلى من درجات غليان الفحوم الهيدروجينية المقابلة ، ولكنها تبقى أقل من درجة غليان الأغوال ذات الكتلة الجزيئية المشابهة . وذلك لعدم وجود ذرة الهيدروجين المناسبة للرابطة الهيدروجينية ، لكن وجود أكسجين الكربونيل يجعل الألدهيدات والكيتونات قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات مواد أخرى لديها ذرة هيدروجين مناسبة للرابطة الهيدروجينية ، مثل الأغوال والماء .

الجدول ٨-١. الخواص الفيزيائية لبعض الأدهيدات والكيونات

الاسم	الصيغة	د.غ (س°)	د.إ (س°)	الانحلالية في الماء* (%)
الفورم أدهيد	HCHO	٢١-	٩٢-	ينحل
الأسيت أدهيد	CH <sub>3</sub> CHO	٢١	١٢١-	∞
البروبيون أدهيد	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	٤٩	٨١-	٣٠
البوتير أدهيد	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHO	٧٦	٩٩-	٧.١
البنتانال	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHO	١٠٣	٩٢-	١.٤
الهكسانال	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHO	١٢٨	٦٥-	-
الهيبتانال	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CHO	١٥٣	٤٣-	-
الأوكتانال	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CHO	١٧١	-	-
النونانال	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CHO	١٩٢	-	-
الديكانال	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CHO	٢٠٩	٥-	-
البنزالدهيد	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	١٧٩	٢٦-	٠.٣
الأسيتون	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	٥٦	٩٥-	∞
البوتانون	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	٨٠	٨٦-	٢٥.٦
البنتانون ٢.	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	١٠٢	٧٨-	٥.٥
البنتانون ٣.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	١٠٢	٤٠-	٤.٨
الهكسانون ٢.	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	١٢٨	٥٧-	١.٦
الهكسانون ٣.	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	١٢٥	-	١.٥
الهيبتانون ٢.	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub>	١٥١	٣٦-	٠.٤
حلقي الهكسانون		١٥٦	١٦-	١٥
الأسيتوفينون	CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	٢٠٢	٢١	٠.٥٥

\* الانحلالية : % وزنية (٢٥ س°)

تتحل الأدهيدات والكيونات ذات الكتلة الجزيئية المنخفضة في الماء ، ويوجد بعضها بشكل طبيعي في بعض العطور مثل النونانال CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> CHO الموجود في زيت نبات عصا الراعي (الجيرانيوم) . تملك الأدهيدات ذات الكتلة الجزيئية المنخفضة رائحة حادة قوية ، كما تظهر الكيونات المنتشرة في الطبيعة رائحة عطرية أكثر من الأدهيدات ، هذا وتستخدم بعض الكيونات الطبيعية والإصطناعية في صناعة العطور ، كما يستخدم عدد لا بأس به منها كمواد طبية مهمة . يستخدم الفورمالين ( محلول مائي للفورم أدهيد ٣٧% ) لحفظ الأنسجة الحيوانية ، وتصنع آلاف الأطنان منه سنوياً لاستخدامها في صناعة بعض الأنواع البلاستيكية . يعد الأسيت أدهيد مركباً صناعياً مهماً ، ويستخدم في اصطناع كثير من المركبات العضوية، ويستعمل الاسيتون وميثيل ايتيل كيتون والكيونات البسيطة الأخرى كمذيبات لكثير من المركبات العضوية في المخبر وفي الصناعة على السواء .

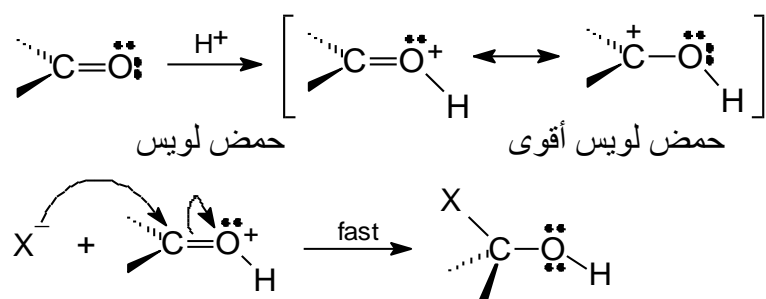
## ٨ - ٥ . فعالية الزمرة الكربونيلية

تتميز الزمرة الكربونيلية بفاعلية كيميائية شديدة وذلك نتيجة الفرق الكبير في الكهرسلبية بين ذرة أكسجين وذرة كربون الكربونيل وهذا ما يؤدي إلى انزياح الكثافة الإلكترونية ( الكترونيات  $\pi$  ) إلى جهة الأكسجين، ورأينا أن من الممكن أن تعد الزمرة الكربونيلية حمضاً من حموض لويس (كربون الكربونيل) أو أساساً من أسس لويس (أكسجين الكربونيل) وأن سلوك الهيدروجين- $\alpha$  في هذه الزمرة يشبه سلوك بروتون الحموض .

من الطبيعي إذن أن يتفاعل كربون الكربونيل في المركبات الكربونيلية مع المجموعات النكليوفيلية  $Nu^-$  ، بينما يتفاعل أكسجين الكربونيل مع المجموعات الإلكترونية  $E^+$  وبذلك تدخل الألدهيدات والكيوتونات في تفاعلات عدة من نمط تفاعلات الضم .

تكون الألدهيدات عادة أكثر فعالية من الكيتونات تجاه المجموعات النكليوفيلية ، ويعود السبب في ذلك إلى بعض العوامل الإلكترونية والفراغية ، فمن المعروف أن المجموعات الألكيلية هي مجموعة مانحة للإلكترونات إذا ما قورنت بالهيدروجين أضف إلى ذلك أن كربون كربونيل الكيتونات ( حيث مجموعتين الكيليتين ) أكثر ازدحاماً من كربون كربونيل الألدهيدات وهذا ما يعيق هجوم النكليوفيل (راجع المقدمة).

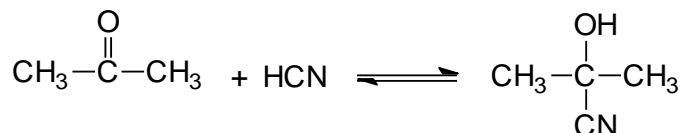
تعمل الحموض البروتونية  $H^+$  عادة على تسريع تفاعلات الضم النكليوفيلية ، حيث أنها تبرتّن الزمرة الكربونيلية ، وتجعل الكربون التالي أكثر إلكترونيّة.



### ١ - ٥ - ١ . تفاعلات ضم الكواشف النكليوفيلية .

#### أ - ضم سيانيد الهيدروجين HCN

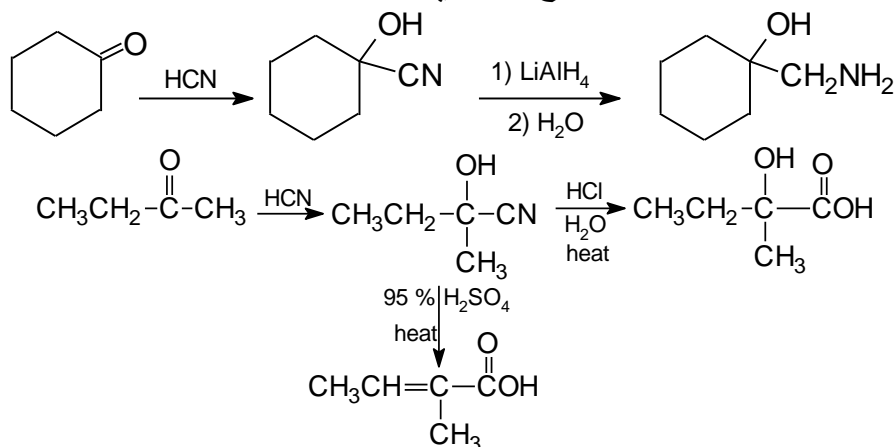
ينضم سيانيد الهيدروجين ( حمض سيان الماء ) إلى المركبات الكربونيلية ، ماعدا تلك التي تحمل بعض المجموعات الألكيلية المعيقة ويعرف الناتج باسم هيدرين سيانو .



هيدرين سيانو الأسيتون

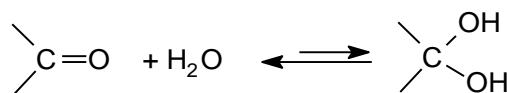
من الممكن استخدام هذا التفاعل بهدف إطالة السلسلة الكربونيلية بمقدار ذرة كربون واحدة ، وهذا

ما له أهمية كبيرة من وجهة نظر الاصطناع العضوي .

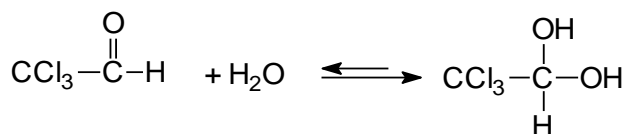


### ب - ضم الماء H-OH

يحدث تفاعل ضم الماء إلى الزمرة الكربونيلية في الألدهيدات والكيونات بحيث يعطي مركبات ثنائية الهيدرات الموافقة .

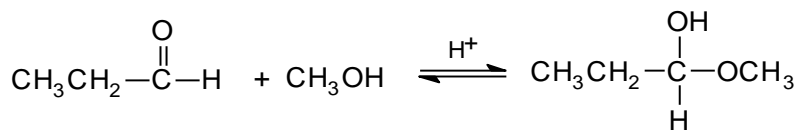


هذا التفاعل منزاح نحو الكربونيل ما عدا في حالة الكلورال الذي يعطي هيدرات الكلورال ( يستخدم كأقراص منومة ) .

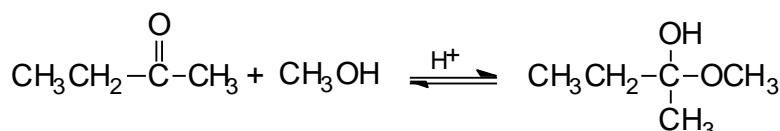


### ج - ضم الأغوال R-OH

يعطي ضم مول واحد من غُولٍ ما إلى ألدheid أو كيتون بوجود حمض ( يعمل الحمض على زيادة الكتروليفية كربون الزمرة الكربونيلية عندما يبرتن أكسجين هذه الزمرة ، وبذلك يسهل انضمام جزيء الغول إلى هذه الزمرة ) منتجاً يسمى نصف الأسييتال في حالة الألدهيدات أو نصف الكيتال في حالة الكيونات ، ( علماً أن مصطلح " كيتال " استبعد من التسمية المنهجية لكنه معروف كتسمية شائعة ) .



١- هيدروكسي بروبييل ميثيل الإيتر  
( نصف أسييتال )



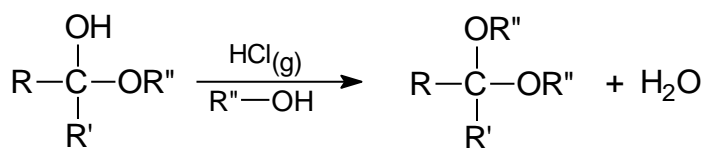
٢- هيدروكسي - ٢- بوتيل ميثيل الإيتر  
( نصف كيتال )

يتفاعل نصف الأسييتال (أو نصف الكيتال) مع جزيء آخر من الغول، ويتشكل ما يسمى بالأسييتال (أو الكيتال) وجزيء ماء ويمكن تسريع تفاعل تشكل الأسييتال أو الكيتال من الألدهيدات والكيونات



والأغوال البسيطة بالعمل على إزالة الماء من وسط التفاعل ( لأنه تفاعل عكوس ) . تحضر الأسيئات

( أو الكيتالات ) الحلقية لأهميتها ، ويتم ذلك باستخدام الايتن غليكول أو البروبيلن غليكول .

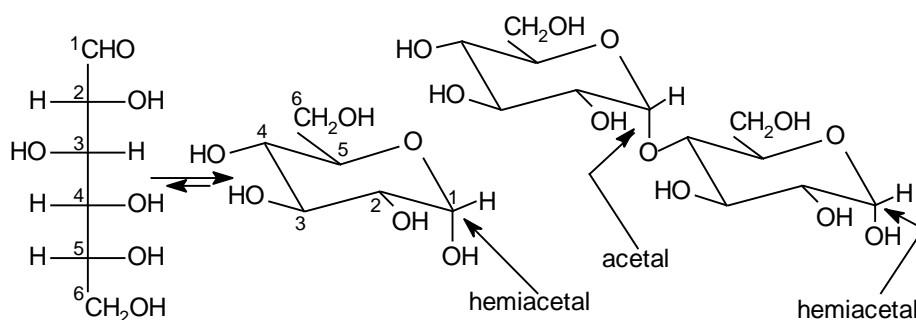


Hemiacetal

Acetal

تسمية شائعة Ketal (R' = alkyl)

عندما يحوي جزيء ما الزمرة الغولية والزمرة الألدهيدية معاً وفي مواقع مناسبة تسمح بتشكيل حلقة سداسية أو خماسية هي نصف الأسيئال الحلقي ، يكون هذا التفاعل ممكناً أنتروبياً بشكل جيد عند السكار (الكربوهيدرات) ، فمثلاً يوجد الغلوكوز على شكل نصف أسيئال داخلي يتحول إلى أسيئال عندما يرتبط بجزيئة غليكوز ثانية ليعطي المالتوز (سكر ثنائي)، (بحث الكربوهيدرات).



الغلوكوز

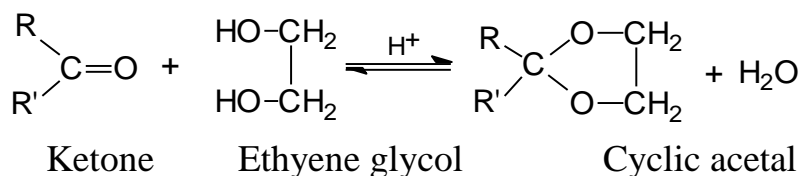
( الشكل المفتوح )

الغلوكوز

(نصف أسيئال حلقي)

المالتوز

تتحلمه الاسيئات ( والكيتالات ) بسهولة في وسط مائي حمضي فتعطي الأغوال والمركبات الكربونيلية التي تشكلت منها ، بينما لا تؤثر فيها الأسس إطلاقاً ، ويستفاد من هذه الخواص عادة في حماية الزمر الكربونيلية أثناء إنجاز بعض التفاعلات الخاصة عند مراكز أخرى فعالة في الجزيء .



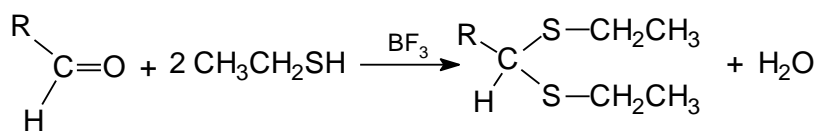
Ketone

Ethylene glycol

Cyclic acetal

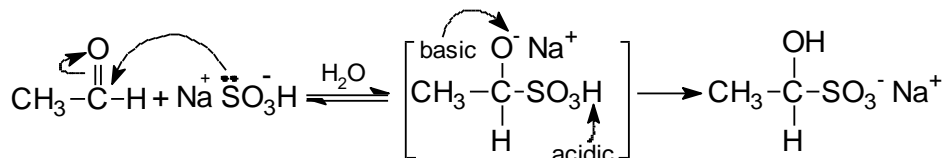
#### د - ضم الثيولات RSH

تتفاعل الثيولات ( المركبتانات ) من المركبات الكربونيلية ( الألدهيدات والكيتونات ) بنفس الطريقة التي يتم فيها تشكيل الاسيئات والكيتالات ويكون تفاعل الثيولات عادة أسرع من تفاعل الأغوال ويعود السبب في ذلك إلى أن الكبريت أكثر نكليوفيلية من الأكسجين ، وتعد حموض لويس مثل ثلاثي فلور البور من الحفازات الجيدة لتفاعل الضم .



Thioacetal ( ثيو أسيتال )

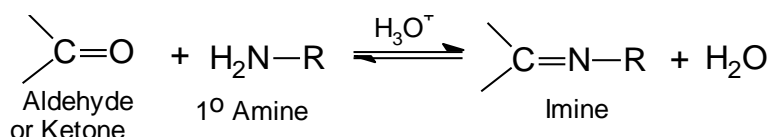
هـ - ضم بيسلفيت الصوديوم  $\text{Na}^+ \text{HSO}_3^-$



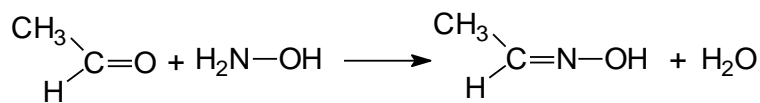
تكون بلورات ناتج الضم هذا عديمة الذوبان سريعة الترسب ولذلك يستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الكيتونات والكيتونات الميثيلية أو لتنقية المركبات الكربونيلية التي تدخل في هذا التفاعل ، لأن نواتج الضم تتفاعل عادة مع الأسس بسهولة ، وتحرر المركبات الكربونيلية من جديد .

و ( ضم مشتقات النشادر  $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}$  )

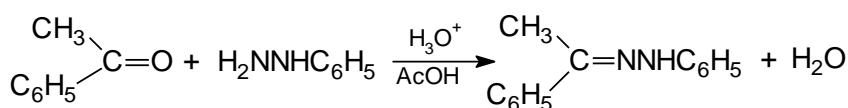
تتفاعل الأمينات الأولية مع الألديدات والكيتونات فتشكل مركبات وسطية (هيدروكسيل الأمينات) غير ثابتة تفقد جزيء ماء مباشرة بوجود الحمض فتتحول إلى مركبات تسمى إيمينات (أسس شيف) ، وتكون الإيمينات في معظم الأحيان مركبات غير ثابتة لكنها مركبات وسطية مهمة في بعض التفاعلات .



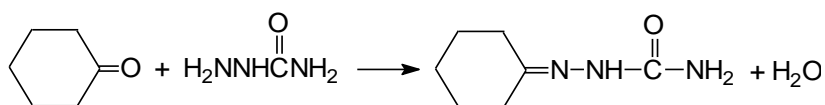
وبنفس الطريقة تتفاعل الألديدات والكيتونات مع هيدروكسيل أمين  $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$  والهيدرازين  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  وفينيل الهيدرازين  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$  ، وأيضاً مع ٤،٢- ثنائي نتروفينيل الهيدرازين  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$  ، وسمي الكاربازيد ، وتتشكل المشتقات المقابلة :



أوكسيم الأسيت ألدهيد



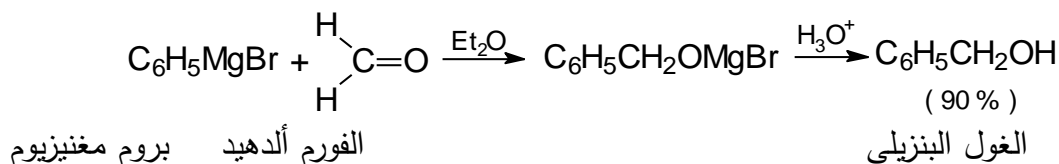
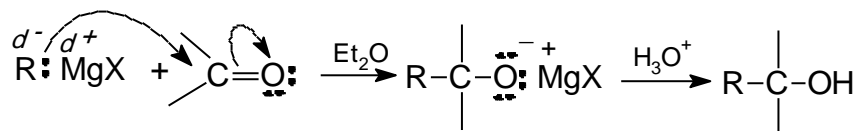
فينيل هيدازون أسيتوفينون



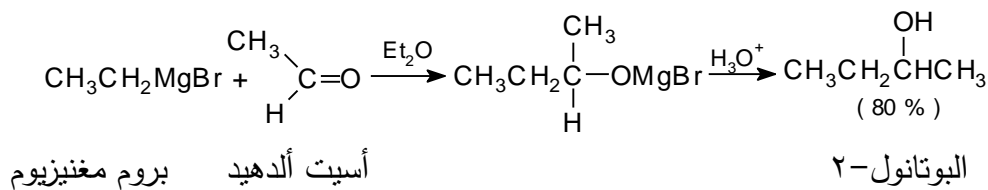
سمي كاربازون حلقي الهكسانون

## ز - ضم كواشف غرينيار $\text{MgX}^{\delta+} : \text{R}^{\delta-}$

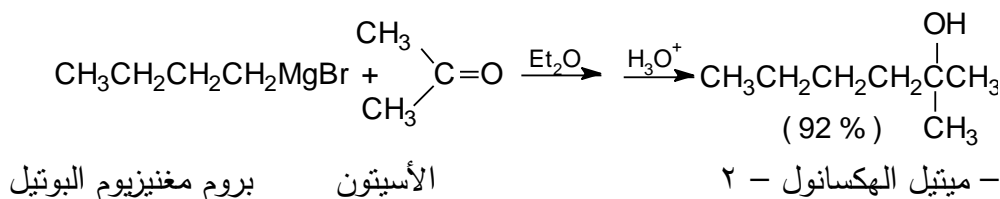
لقد كانت الهالوجينات المغنيزومية ( كواشف غرينيار ) أول الكواشف التي استخدمت في تفاعلات الضم النكليوفيلي إلى الألدهيدات والكي-tonات بهدف تحضير الأغوال ، تكون الأغوال الناتجة من الفورم الدهيد أولية ، وثانوية من بقية الألدهيدات وثالثية من الكي-tonات .



الفينيل

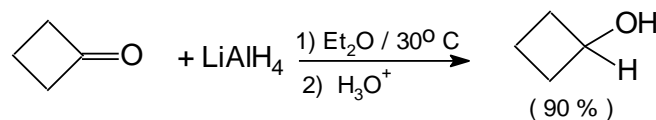
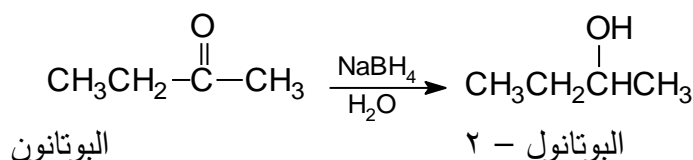
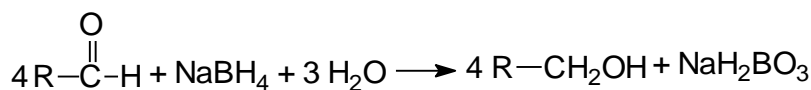


الإيتيل

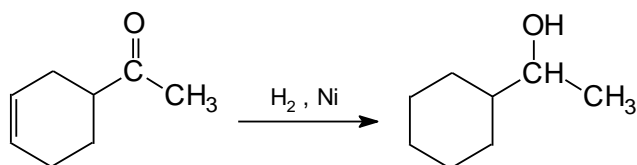
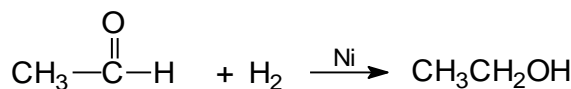


## ٨ - ٥ - ٢ . إرجاع المركبات الكربونيلية

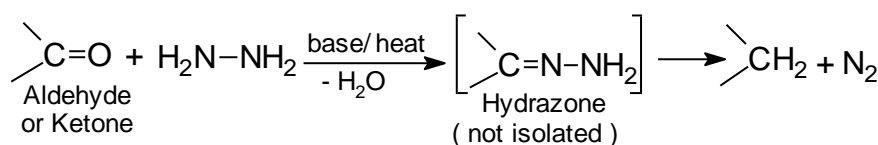
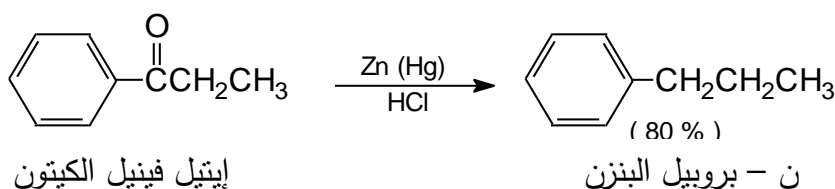
من الممكن إرجاع الألدهيدات والكي-tonات بواسطة المعقدات الهيدريدية المعدنية مثل هيدريد البور والصوديوم ( $\text{NaBH}_4$ ) ( العامل الأكثر إستخداماً ) وهيدريد الليتيوم والألمنيوم ( $\text{LiAlH}_4$ ) ، ينجز تفاعل الإرجاع بهيدريد الليتيوم والألمنيوم في ثنائي إيتيل الإيتير الجاف كمذيب (أو رباعي هيدروالفوران) ، حيث يتفاعل هذا الكاشف بشدة مع الماء ويتخرب محرراً الهيدروجين ، وهيدروكسيد كل من الألمنيوم والليتيوم .



ويمكن أن ترجع الزمرة الكربونيلية بواسطة غاز الهيدروجين بوجود حفاز معدني ( هدرجة وساطية ) لتعطي الأغوال الموافقة ، وتأتي أهمية هذا التفاعل من سهولة إنجازها ، لكن في حال وجود روابط ثنائية في الجزيء تتهدج أيضاً ضمن هذه الشروط .

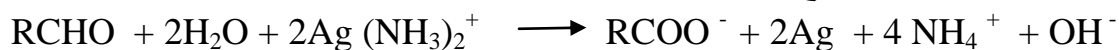


يتم إرجاع الألهيدات والكي-tonات إلى الفحوم الهيدروجينية المقابلة بواسطة عدد من الكواشف أهمها  $\text{Zn (Hg) / HCl}$  ( إرجاع كليمنسن ) ، و  $\text{H}_2\text{N-NH}_2 / \text{NaOH}$  ( إرجاع وولف - كيشنر ) .



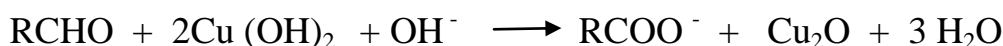
### ٨ - ٥ - ٣ . تفاعلات الأكسدة

تعتبر الألهيدات من المواد العضوية الأكثر سهولة للأكسدة ، وتتحول إلى الحموض الكربوكسيلية المقابلة ، فهي لا تتأكسد بوجود الكواشف المؤكسدة الكلاسيكية  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ,  $\text{KMnO}_4$  ( فحسب ، وإنما يتم ذلك أيضاً بلامسة أكسجين الجو ، أو عند معالجتها بمحاليل مؤكسدة ضعيفة مثل محلول نترات الفضة النشاردية ( كاشف تولانز ) محررة الفضة المعدنية التي تترسب على شكل مرآة على جدران الوعاء ، وتصنع المرايا العادية بهذه الطريقة .



يتصرف محلول فهلنغ ( محلول هيدروكسيد النحاس مع محلول طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم )

وكأنه محلول أكسيد النحاس ، وهو يؤكسد الألهيدات فيحولها إلى حموض الكربوكسيلية المقابلة .



تتأكسد الكيتونات بصعوبة أكبر وتحتاج إلى وجود عوامل مؤكسدة قوية جداً . ليس لتفاعلات أكسدة الكيتونات أية أهمية في الاصطناع العضوي ، ماعدا بعض تفاعلات أكسدة الكيتونات الحلقية التي تعطي الحموض الكربوكسيلية ثنائية الزمرة الوظيفية (بواسطة حمض الآزوت وبحضور خماسي أكسيد الفناديوم).

## الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها

### ١ . مقدمة

تعرف المركبات العضوية التي تحوي الزمرة الكربوكسيلية  $\text{COOH}$  بالحموض الكربوكسيلية، وكربون هذه الزمرة لا يحوي إلا رابطة واحدة شاغرة ، أي لا يمكن لمجموعة الكربوكسيل أن توجد إلا على طرف السلسلة الهيدروكربونية ، قد تكون هذه الحموض أليفاتية عندما ترتبط الزمرة الكربوكسيلية بجذر أليفاتي ، وإذا كان الجذر الألكيلي طويل يحوي على عدد من ذرات الكربون يفوق (١٣) نحصل على حموض كربوكسيلية تعرف بالحموض الدسمة ، حيث توجد بكثرة في الزيوت النباتية والدهون الحيوانية، أو قد تكون حموض عطرية عندما ترتبط هذه الزمرة مباشرة بحلقة عطرية مثل حمض لبنزوثيك . تمتلك الحموض الكربوكسيلية حموضة أكبر بكثير من حموضة الأغوال.

### ٢ . تسمية الحموض الكربوكسيلية

إن انتشار الحموض الكربوكسيلية بين المواد العضوية جعلها من المركبات الأولى التي حظيت بدراسات مفصلة . لذا نجد أن كثيراً منها يعرف بأسماء شائعة مشتقة ، تدل على مصدر الحمض . يحوي الجدول ٩-١ صيغ بعض الحموض الكربوكسيلية وأسمائها الشائعة وبعض خواصها الفيزيائية . والجدير بالذكر أن الأسماء الشائعة لهذه الحموض تستخدم في معظم الأحيان ، ويشترك منها بعض أسماء المركبات الأخرى ، لذا ينبغي أن تحفظ بشكل جيد ( انظر أيضاً الجدول ٩ - ٢ ) .

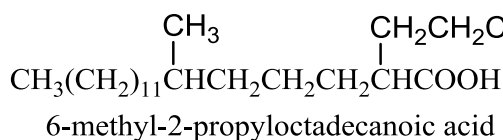
الحمض	الصيغة	د.د (°س)	د.غ (°س)	الانحلالية غ/١٠٠ سم <sup>٣</sup> ماء	pK <sub>a</sub>
النمل	$\text{HCO}_2\text{H}$	٨.٤	١٠١	∞	٣.٧٧
الخل	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	١٦.٦	١١٨	∞	٤.٧٦
البريبونيك	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	٢١-	١٤١	∞	٤.٨٨
البيوتريك	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	٥-	١٦٤	∞	٤.٨٢
إيزوالبيوتريك	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$	٤٦-	١٥٣	∞	٤.٨٤
القاليريك	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	٣٤-	١٨٦	٣.٧	٤.٨١
الكابرويك	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	٣-	٢٠٥	١.٠	٤.٨٥
الكابريليك	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	١٧	٢٣٩	٠.١	٤.٨٥
الكابريك	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	٣٢	٢٧٠	٠.٠٢	-
الأوكساليك	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	١٩٠	-	١.٠	١.٤٦
المالونيك	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	١٣٦	*١٤٠	١٣٦	٢.٨٠
السكسينيك	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	١٨٨	*٢٣٥	٦.٨	٤.١٧
الغلوتاريك	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	٩٩	*٣٠٣	٦٤	٤.٣٣
الأديبيك	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	١٥٣	٢٦٥	١.٤	٤.٤٣
الجليكوليك	$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	٨٠	-	∞	٣.٨٣
اللاكتيك	$\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$	١٧	-	∞	٣.٨٧
الأكريليك	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	١٣	١٤٢	∞	٤.٢٦

لقد فصلت معظم الحموض الكربوكسيلية الشائعة قديماً من منابعها الطبيعية ذات الأصل الحيواني والنباتي، وخاصة المواد الدسمة ، لقد أعطي كل حمض من الحموض اسماً يدل على مصدره الطبيعي قبل أن تعرف البنية الكيميائية لهذه الحموض ( الجدول ٩ - ٢) . فالتهيج الناتج عن لسع أحد أنواع النمل الأحمر سببه وجود حمض الفورميك ( حمض النمل ، من اللاتينية formica : نمل ) . يحوي الخل بين مكوناته الرئيسية حمض الخل ( حمض الأسيتيك ، من اللاتينية acetum : خل ) ، وتعود رائحة الزبدة الفاسدة إلى حمض الزبدة الحر (حمض البيوتريك ، من اللاتينية butyrum : الزبدة ) ، وتنتشر حموض الكابرونيك والكابريليك والكابريك الرائحة غير المحببة للماعز (من اللاتينية caper:الماعز).

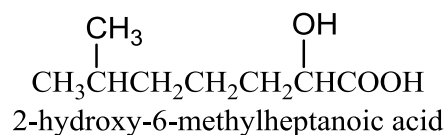
الجدول ٩-٢ الحموض الكربوكسيلية الخطية

عدد ذرات الكربون	التسمية الشائعة (غير المنهجية)	التسمية النظامية (اليوباك)
١	حمض النمل أو الفورميك	الميتانويك
٢	حمض الخل أو الأستيك	الإيتانويك
٣	حمض البروبيونيك	البروبانويك
٤	حمض الزبدة أو البيوتريك	البوتانويك
٥	حمض القاليريك	البنتانويك
٦	حمض الكابرونيك	الهكسانويك
٨	حمض الكابريليك	الأوكتانويك
١٠	حمض الكابريك	الديكانويك
١٢	حمض الغار أو اللوريك	الدوديكانويك
١٤	حمض الميريستيك	التتراديكانويك
١٦	حمض النخل أو البالميتيك	الهكساديكانويك
١٨	حمض الشمع أو الستياريك	الأوكتاديكانويك

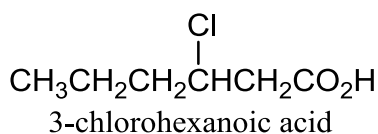
تتكون أسماء الحموض الكربوكسيلية وفق قواعد التسمية المنهجية بوضع النهاية وئيك - oic - أو " ويك " في نهاية اسم أطول سلسلة هيدروكربونية تحوي الزمرة الكربوكسيلية . وعندما تظهر الزمرة الكربوكسيلية كزمرة مبدلة في البنية الأم ، يسمى الحمض عندئذ باستخدام المقطع كربوكسي .



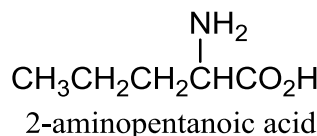
٦-ميتيل-٢-بروبيل حمض الأوكتاديكانويك



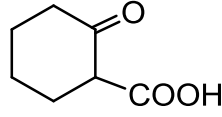
٢-هيدروكسي-٦-ميتيل حمض الهيبتانويك



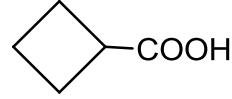
β-كلور حمض الهكسانويك



α . أمينو حمض البنتانويك



2-oxocyclohexanecarboxylic acid

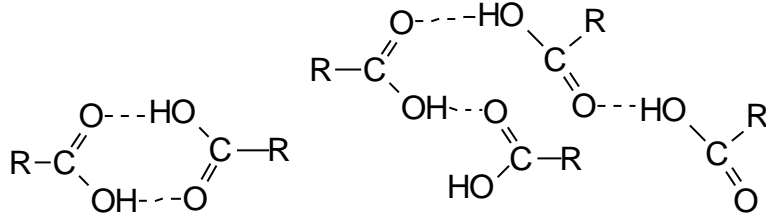


cyclobutanecarboxylic acid

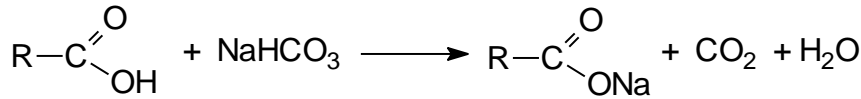
حمض حلقي البوتان الكربوكسيليك

### ٩ - ٣ . خواص الحموض الكربوكسيلية واستخداماتها

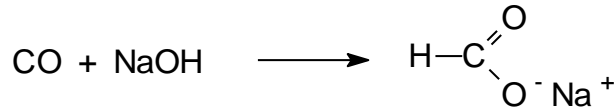
يضم الجدول (٩-١) درجات غليان بعض الحموض الكربوكسيلية ودرجات انصهارها ، حيث نلاحظ أن مركبات هذه الطائفة تغلي وتتصهر عند درجات حرارة أعلى من درجات غليان وانصهار المركبات المشابهة في الكتلة الجزيئية، ويرجع سبب ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية والتي تتميز بأنها أقوى من الروابط الهيدروجينية الموجودة في الأغوال ، ويعود سبب ذلك إلى أن الرابطة O-H في الحموض الكربوكسيلية قطبية أكثر من قطبيتها في الأغوال كما أن الهيدروجين يرتبط بأكسجين الزمرة الكربونيلية ، وهو أكثر كهرسلبية من أكسجين الهيدروكسيل . وتساهم تجمعات ثنائيات الحد أو متعددات الحد في البنية التركيبية للحموض الكربوكسيلية الصلبة أو السائلة منها .



تعمل الروابط الهيدروجينية أيضاً على ارتفاع انحلالية بعض الحموض الكربوكسيلية في الماء ، ومع ذلك تنخفض هذه الخاصية حتى تتعدم مع ازدياد الكتلة الجزيئية ( الجدول ٩-١ ) . تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم ( أو محلول من بيكربونات الصوديوم ) مشكلة ملح كربوكسيلات الصوديوم الذوابة في الماء .



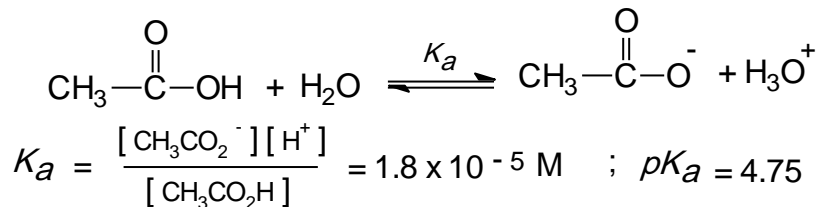
تتحل أملاح الصوديوم التي تحوي ١٢ ذرة كربون أو أكثر بصورة شحيحة في الماء، وهي تستخدم كثيراً كصابون. ويستخدم حمض الفورميك ( النمل ) في الصباغة وصناعة النسيج والورق ، ويتم تحضيره صناعياً بتفاعل أحادي أكسيد الكربون مع هيدروكسيد الصوديوم .



يعد حمض الخل من أهم هذه الحموض، لأنه يستخدم بكثرة كمادة أولية في بعض الصناعات وخاصة تحضير بعض الاستيريات الهامة أو كمذيب ، ويطلق على حمض الخل ٩٥.٥% اسم حمض الخل الثلجي ، لأنه يتجمد في الأيام الباردة عند ( ١٦.٦٧°س ) على شكل بلورات عديمة اللون تشبه بلورات الثلج .

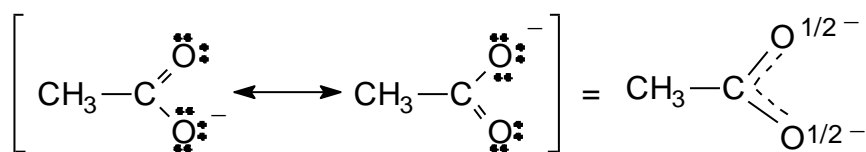
## ٩ - ٤ . حموضة الحموض الكربوكسيلية

تبدى المركبات العضوية التي تحوي الزمرة الكربوكسيلية حموضة ضعيفة نسبياً . ويسبب هذه الخاصية تم اشتقاق اسم هذه المجموعة من المركبات ، فعندما ينحل حمض الخل ( الأستيك ) في الماء يلاحظ التوازن التالي ، حيث يعرف ثابت هذا التوازن  $K_a$  تحت اسم ثابت تفكك الحمض .



من الواضح أن حموضة الحموض الكربوكسيلية ، تعود إلى تفكك الزمرة O-H في الزمرة الكربوكسيلية ، وهي أضعف بكثير من حموضة الحموض اللاعضوية، ولكنها مع ذلك تبقى أعلى من حموضة جميع الحموض العضوية الأخرى ، بما فيها الفينولات والأغوال (  $pK_a$  الفينول تساوي ١٠ ، بينما  $pK_a$  الأغوال هي ما بين ١٦-١٩ ) . وهذا ما يجعل الحموض الكربوكسيلية تتفاعل مع جميع محاليل الأسس بما فيها بيكربونات الصوديوم (  $\text{NaHCO}_3$  ) ، بينما تتفاعل الفينولات مع الأسس القوية فقط مثل هيدروكسيد الصوديوم  $\text{NaOH}$  ، أما الأغوال فتحتاج إلى أسس قوية جداً مثل المعادل القلوية مثل  $\text{K}$  أو  $\text{Na}$  ، الأمر الذي يجعل التفريق بينهم سهلاً وفصلهم عن بعضهم من مزائجهم ممكناً ( القسم العملي ) .

إن حموضة الحموض الكربوكسيلية أعلى من حموضة الفينولات والأغوال، علماً أن جميعها تحوي الزمرة O - H ، غير أن الشحنة السالبة التي تحملها شاردة الكربوكسيلات والناجمة عن رحيل البروتون الحمضي من الزمرة الكربوكسيلية ، تتوزع على ذرتي الأكسجين ، فيعطيها ذلك ثباتية طنين مرتفعة، وهذا الطنين يساهم في ثباتية شاردة الكربوكسيلات ( الأساس المرافق ) أكثر من مساهمته في ثباتية الحمض ذاته .



وبالطبع تكون الصيغتان المساهمتان في الطنين متطابقتين ، ويعني ذلك أن الصيغة الحقيقية للشاردة هي صيغة هجينة لهاتين الصيغتين . بالرغم من أن الرابطين كربون - أكسجين في جزيء حمض النمل مختلفان (  $\text{C}=\text{O}$  : ١.٢٣ انغستروم ،  $\text{C}-\text{O}$  : ١.٣٦ انغستروم ) نجد أنهما متطابقتان (١.٢٦ انغستروم) في شاردة الفورمات .

إن ظاهرة الطنين هذه غير موجودة في شاردة الألكوكسيدات ( الأساس المرافق للأغوال ) ، حيث تبقى الشحنة السالبة في هذه الشاردة متمركزة بصورة واضحة على الأكسجين  $\text{R}-\text{O}^-$  ، ويعني أن تشرّد الحمض الكربوكسيلي ممكن من وجهة نظر الطاقة أكثر مما هي الحال في الغول المقابل .



يساهم الطنين أيضاً في جعل الفينولات أكثر حموضة من الأغوال ، حيث تتداخل الشحنة السالبة لشوارد الفينوكسيدات ( الأسس المرافقة للفينولات) مع الكثافة الالكترونية  $\pi$  في الحلقة العطرية ، فيزيد ذلك من ثباتيتها كثيراً بالنسبة إلى الفينولات ذاتها ( راجع بحث البنزن حموضة الفينول) .

#### ٩ - ٤ - ١ . حموضة الحموض الكربوكسيلية المستبدلة

إن حموضة فينيل حمض الخل أعلى من حموضة حمض الخل ذاته ، ويعود سبب ذلك إلى كربون الحلقة العطرية  $sp^2$  الأكثر كهرسلبية من الكربون  $sp^3$  ، مما يزيد من قطبية الرابطة O - H ، يختفي مفعول الحلقة العطرية في حموضة الحموض  $C_6H_5-(CH_2)_nCOOH$  ، كلما ابتعدت هذه الحلقة عن الزمرة الكربوكسيلية (الجدول ٩-٣) .

يلعب الترافق الإلكتروني والطنين دوراً مهماً في حموضة الحموض الكربوكسيلية المتبادلة ، حيث نجد مثلاً أن حموضة بارا- سيانو حمض البنزونيك أعلى من حموضة حمض البنزونيك ( راجع بحث البنزن) ، وأما حموضة بارا - ميتوكسي حمض البنزونيك ( حمض الأنيزيك ) فهي أقل من حموضة الحمض الأخير .

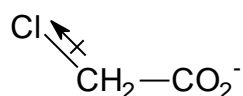
الجدول ( ٩ - ٣ ) حموضة بعض الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها

الحمض	$pK_a$ (٢٥) <sup>٥</sup> (س)	الحمض	$pK_a$ (٢٥) <sup>٥</sup> (س)
CH <sub>3</sub> COOH	4.74	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4.82
FCH <sub>2</sub> COOH	2.59	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH( Cl ) COOH	2.86
F <sub>3</sub> CCOOH	0.23	CH <sub>3</sub> CH( Cl ) CH <sub>2</sub> COOH	4.05
ClCH <sub>2</sub> COOH	2.86	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4.52
BrCH <sub>2</sub> COOH	2.90	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4.20
ICH <sub>2</sub> COOH	3.18	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4.66
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> COOH	3.54	<i>p</i> -HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4.57
NCCH <sub>2</sub> COOH	2.46	<i>p</i> -NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3.55
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4.31	<i>p</i> -O <sub>3</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3.42

تعمل زمرة السيانو ( كما هو الحال في جميع المجموعات الساحبة للإلكترونات ) على زيادة ثباتية شاردة الكربوكسيلات ، ولهذا يكون تشرد الحمض أكثر سهولة .

إن مجموعة الميتوكسي في بارا - ميتوكسي حمض البنزونيك ، تعطي الإلكترونات للحلقة العطرية ، مما يؤدي إلى زيادة الشحنة السالبة على زمرة كربونيل الحمض، وبالتالي على ربط بروتون الزمرة الكربوكسيلية بشكل أقوى. أي تعمل المجموعة - RO (إن كما هي الحال في جميع المجموعات المانحة للإلكترونات ) على زيادة ثباتية الحمض بالنسبة لشاردة الكربوكسيلات ، مما

يؤدي إلى تناقص الحموضة بالنسبة إلى حمض البنزويك . هذا ولا يظهر تأثير الطنين في الجمل المشبعة ، حيث يكون ميتوكسي حمض الخل أكثر حموضة من حمض الخل ( الجدول ٩ - ٣ ) .  
ييدي كلور حمض الخل حموضة أكبر بكثير من حموضة حمض الخل، ويعود سبب ذلك إلى ما يسمى بالتأثير التحريضي للكلور C - Cl ، حيث يحدث هذا الأثر شحنة جزئية موجبة على ذرة الكربون المرتبطة بالكلور تنتقل جزئياً إلى الكربون الذي يجاورها ، ولذا يعمل الأثر التحريضي على زيادة قطبية الرابطة O - H وبالتالي زيادة الحموضة . يؤمن هذا الأثر لشاردة كربوكسيلات كلور حمض الخل ثباتية إضافية بالنسبة إلى شاردة الخلات ، لأنه ينقص من مقدار الشحنة السالبة المتجمعة في زمرة الكربوكسيلات ، فالنهاية الموجبة في ثنائيات القطب C - Cl تؤثر الكترولستاتيكية بصورة فعالة في الشحنة السالبة المتوضعة على الكربوكسيلات المجاورة .



يتناقص مفعول التأثير التحريضي كلما ازداد بعد ذرة الكربون المرتبطة بالكلور عن الزمرة الكربوكسيلية ، الجدول (٩-٣) .

#### ٩ - ٥ . الاستيرات واللاكتونات

**التعريف :** تشتق الاستيرات من الحموض الكربوكسيلية وذلك باستبدال المجموعة  $\text{OR}^1$  بالمجموعة OH في الحمض وبالتالي صيغتها العامة  $\text{RCOOR}^1$  .  
**التسمية :** تسمى الاستيرات كألاح الحموض الكربوكسيلية بعد إبدال اسم جذر الغول ( أو الفينول ) باسم المعدن ، أي تشتق التسمية من اسمي الغول ( أو الفينول ) المولد بعد استبدال النهاية إيل بالنهاية ول فيه ، ومن اسم الحمض المولد بعد استبدال النهاية ات (أو وات) بالنهاية إيك (أو ونيك ) على الترتيب .

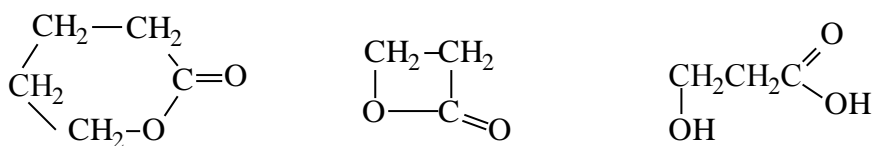


فورمات الميثيل

خلات الإيثيل

ايزوبوتيرات ايزوالبروبيل

تعرف الاستيرات الحلقية باسم اللاكتونات ، ويعين حجم الحلقة بحرف يوناني يدل على موضع الزمرة الهيدروكسيلية المتكاثفة مع الكربوكسيل .



٤ . فاليرولاكتون

٦ . بريولاكتون

٦ . هيدروكسي حمض البروبيونيك

**الخواص والاستخدامات :** توجد الاستيريات الدنيا في الحالة السائلة عند الدرجة العادية من الحرارة ، وهي عديمة اللون ، أما الاستيريات ذات الكتلة الجزيئية العليا فهي صلبة ومتبلورة . يغلي الاستير ذو السلسلة النظامية للحمض المولد عند درجة حرارة أعلى من درجات غليان مماكباته الهيكلية المتفرعة ( الجدول ٩-٤ ) ، وتغلي الاستيريات الميثيلية والايثيلية عند درجات من الحرارة أخفض من درجات غليان الحموض الموافقة (الجدولان ٩-١ و ٩-٤)، ويعود سبب ذلك إلى أن الاستيريات لا تتمكن من تشكيل روابط هيدروجينية ، وتبقى مع ذلك درجات غليان الاستيريات أعلى قليلاً من درجات غليان الفحوم الهيدروجينية المشابهة في الكتلة الجزيئية ، ولا تذوب الاستيريات في الماء عادة.

الجدول ٩ - ٤ الاستيريات

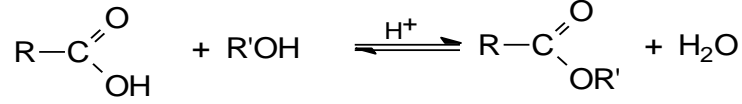
الاسم	د.غ (°س)	الاسم	د.غ (°س)
فورمات الميثيل	٣٢	خلات نظامي البوتيل	١٢٧
فورمات الإيثيل	٥٤	خلات ايزو البوتيل	١١٧
خلات الميثيل	٥٧	خلات ثالثي البوتيل	٩٨
خلات الإيثيل	٧٧	بروبيونات الميثيل	٨٠
خلات نظامي البروبيل	١٠٢	بروبيونات الإيثيل	٩٩
خلات ايزو البروبيل	٩٠	بوتيرات نظامي البوتيل	١٦٦

تبدي الاستيريات القابلة للتطاير رائحة طيبة مميزة ، وتشبه رائحة بعضها رائحة الفواكه ، وإليها ينسب طعم كثير من الفواكه والطور وأريجها ، وتعد الاستيريات والكيونات سبب رائحة كثير من الفواكه وطعمها . وفي الحقيقة أن طعم الفواكه اللذيذ ورائحتها العطرة سببه خليط معقد من هذه المركبات .

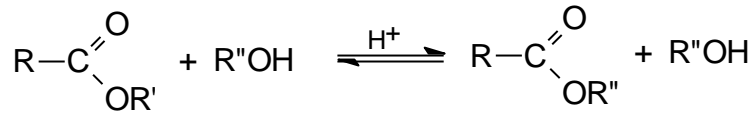
تستخدم الاستيريات ذات الكتلة الجزيئية المنخفضة في تحضير النكهات الصناعية ، لأن رائحة بعضها تشبه رائحة بعض أنواع الفواكه . تشبه رائحة خلات ايزو البنثيل وطعمه مثلاً رائحة التفاح وطعمه ، ولبوتيرات الإيثيل رائحة الأناناس ، وولات الأوكثيل رائحة البرتقال ، ولبوتيرات الأميل نكهة المشمش .

تستخدم خلات الإيثيل وولات البوتيل كمذيبات في الصناعة، وتضاف الاستيريات ذات درجات الغليان المرتفعة كعوامل تليدين للراتجات والبلاستيك.

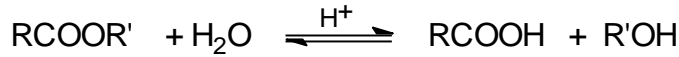
**التحضير :** هناك تفاعلات عدة لتحضر الاستيريات المختلفة ، أهمها تفاعل التكاثف بين حمض كربوكسيلي وِعَوَل ما في وسط حمضي ، يدعى هذا التفاعل بتفاعل الأسترة ، وهو من التفاعلات العكوسة ، يزاح التوازن لمصلحة تشكل الاستير وذلك بسحب الاستير بالتقطير فور تشكله ( درجة غليانه أقل من الحمض والغول ) .



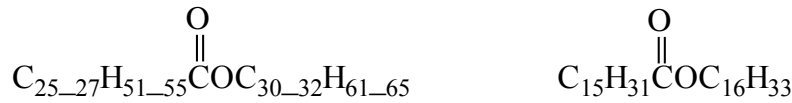
أو بواسطة تفاعل الأسترة المتبادلة ، الذي يتم من تفاعل استر مع أي غول لتشكيل إستر آخر يختلف عن الاستر المتفاعل .



من الممكن حلمهة الاستيريات بالماء في وسط حمضي .



**الشموع والدم :** إن الاستيريات الطبيعية الناتجة عن تكاثف الحموض الدسمة ذات السلاسل الطويلة مع الأغوال الأولية مرتفعة الكتلة الجزيئية ، هي المكونات الرئيسية للشموع ، والتي تكون عادة في الحالة الصلبة وذات درجات انصهار منخفضة نسبياً .



بالميتات السيتيل ( شمع العنبر )

شمع العسل

تضم المواد الدسمة الشحوم والدهون ( مواد دسمة صلبة ) والزيوت ( مواد دسمة سائلة ) ، وتتكون جميعها بصورة أساسية من استيريات الحموض الدسمة ( من  $\text{C}_{12}$  إلى  $\text{C}_{22}$  ، وخاصة حموض الشمع والنخل والزيت والكتان والقنب ) مع الغليسيرين ، وتعرف هذه الاستيريات بالجليسيريدات .



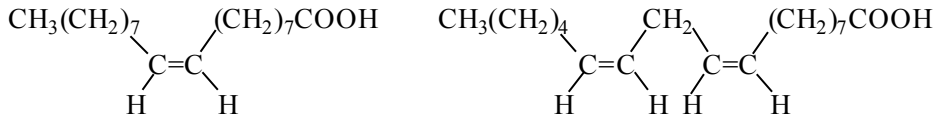
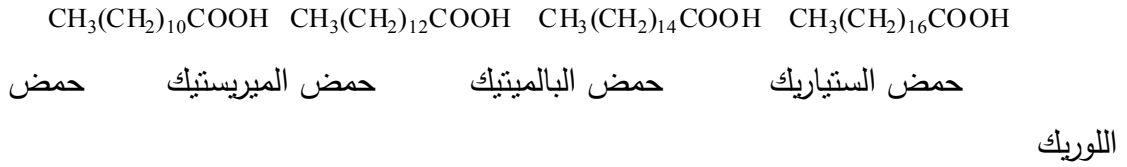
الجليسرول

الجليسيريد

من الممكن أن تكون الجليسيريدات بسيطة أو مختلطة ، وتنتمي المواد الدسمة إلى الجليسيريدات المختلطة ، حيث يحوي الدسم حموضاً دسمة مختلفة تتوزع بشكل عشوائي في أنواع مختلفة من جزيئات الجليسيريد .

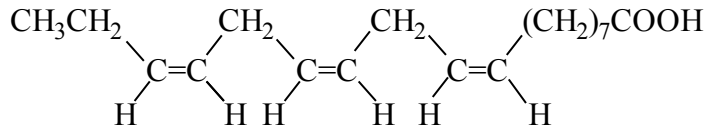
يحرر تفاعل حلمهة الدسم ( بالإضافة إلى الغليسيرين ) حموضاً دسمة مشبعة ( أهمها حمض اللوريك والبالميتيك والستياريك ، انظر الجدول ٩.٤ ) ، وحموضاً دسمة غير مشبعة تحوي ١٨ ذرة

كربون ، تكون فيها الروابط الثنائية من التشكيل المقرون cis ( وأهمها حمض الاولئيك أو الزيت وحمض اللينولئيك أو الكتان وحمض اللينولئيك أو القنب ) .



حمض الاولئيك

حمض اللينولئيك



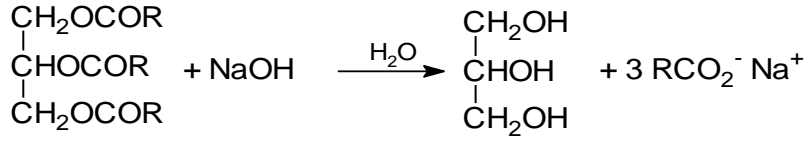
حمض اللينولئيك

إن غليسيريدات حموض الستياريك والبالميستيك والاولئيك تشكل الشحوم والدهون الحيوانية بنسب مختلفة . وتحتوي الزيوت النباتية والحيوانية نسبة عالية جداً من الغليسيريدات ذات الحموض الدسمة غير المشبعة وذلك بالنسبة إلى الشحوم والدهون .

تعتبر المواد الدسمة ذات قيمة غذائية مرتفعة ، كما تستخدم كمواد أولية في صناعة الشموع والصابون والغليسرين . من الممكن تحويل المواد الدسمة التي تسود فيها غليسيريدات الحموض غير المشبعة إلى مواد دسمة صلبة أو مواد دسمة ليّنة ، وذلك باضافة الهيدروجين على طرفي الرابطة الثنائية في الجزء الهيدروكربوني من الحمض الدسم ، ويدعى تفاعل تثبيت الهيدروجين على الرابطة الثنائية بالهدرجة الحفزية ، حيث يتم بوجود حفاز معدني. من الممكن انتاج كثير من المواد الدسمة الغذائية بهدرجة زيت الذرة أو زيت بذرة القطن ، كما يصنع المارجرين بهدرجة الزيوت لتأخذ مظهر الزبدة ثم يخلط الناتج بقشدة الحليب ويقوى بالفيتامين A ويضاف إليه أحد الملونات الصناعية .

تحتوي بعض أنواع الزيوت نسباً عالية من الغليسيريدات غير المشبعة ( مثل زيت الكتان وزيت القنب ) ، وتتصف بأنها سهلة البلمرة ، فتشكل بوليمير جاف مصقول عند تعريضها لأكسجين الجو ، وتعرف هذه الزيوت باسم الزيوت الجافة، وتستخدم في تشكيل الدهانات .

تدخل المواد الدسمة في جميع التفاعلات الخاصة بالاستيرات ، ويعد تفاعل التصبن ( الحلمة في وسط قلوي ) من أهم تفاعلاتها ، حيث تتشكل أملاح الحموض الدسمة الصوديومية .

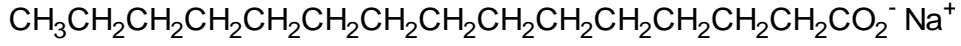


ثلاثي الغليسريد

الغليسيرين

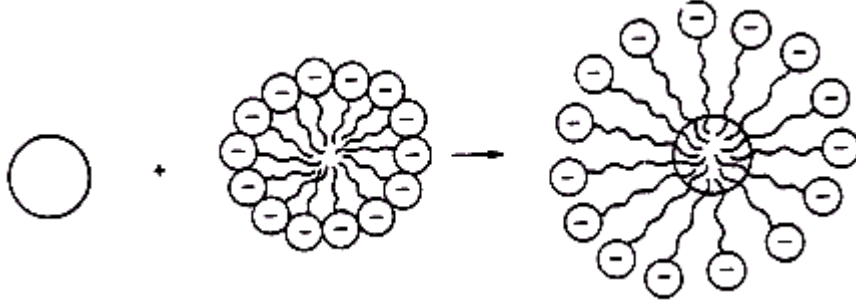
الصابون

تعرف أملاح الصوديوم والبوتاسيوم للحموض الكربوكسيلية ذات السلاسل الكربونية الطويلة ( الحموض الدسمة ) تحت اسم الصابون ، الذي يستخدم في إذابة أو استحلاب المواد العضوية اللاقطبية . من الممكن فهم هذه الظاهرة في ضوء بنية هذه الأملاح .



### الصابون

يتكون جزيء الصابون من سلسلة هيدروكربونية لا قطبية ( جزء كاره للماء: هيدروفوب ) ، ومجموعة قطبية ( جزء محب للماء : هيدروفيل ) ، حيث تتحل الأجزاء اللاقطبية لمثل هذه الجزيئات في الشحوم والزيوت ، بينما تتحل الأجزاء القطبية منها في الماء ، وتعتمد الخواص المنظفة للصابون والمنظفات عموماً على مدى قابلية هذه المواد على تشكيل محاليل غروية ( مستحلبات ) ، حيث تحوي محاليل الصابون هذه تجمعات ( دهون . مواد قابلة للذوبان ) ، وتكون فيها الأجزاء الوسخة ( قسيمات الدهون ) محاطة بجزيئات الصابون أو جزيئات المنظف المنحلة في الماء . ( الشكل ٩-١ ) وتصبح الأجزاء الوسخة مبعثرة في المستحلب .



شحم منحل      صابون، منحل في الماء      شحم ، لا ينحل في الماء

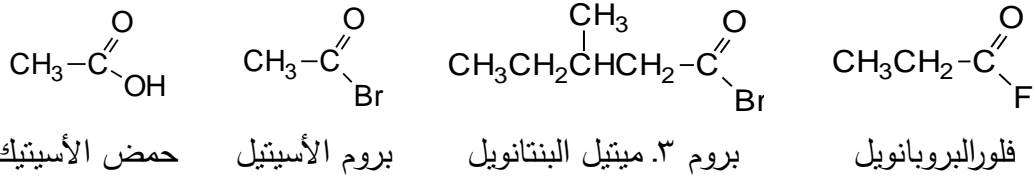
الشكل ٩-١ رسم تخطيطي لاستحلاب مادة لا قطبية في الماء والصابون

لا يبدي الصابون العادي ( الذي يحوي أملاح الصوديوم للحموض الدسمة من  $\text{C}_{12}$  فأكثر ) أي أثر تنظيفي في الماء القاسي ، ويعود سبب ذلك إلى أن أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم والحديد للحموض الدسمة التي تشكل الصابون لا تنحل في الماء .

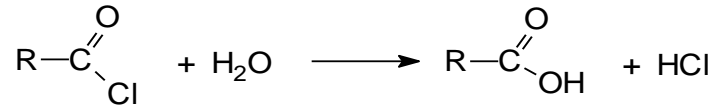
### ٩ - ٦ . هاليدات الحموض

**التعريف :** تدعى المركبات الناتجة بعد استبدال ذرة هالوجين بالزمرة الهيدروكسيلية في حمض كربوكسيلي بهالوجينات الحموض ( هاليدات الحموض أو هاليدات الأسيل ) . إن فلور وبروم ويود الحموض مركبات معروفة ، لكنها غير متداولة ، ولذلك تستخدم كلوريدات الحموض بصورة شائعة .

**التسمية :** تسمى هالوجينات الأسيل بأسماء المجموعات الأسيلية مضافاً إليها اسم الهالوجين .

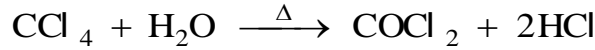


**الخواص والاستخدامات:** تكون أغلب هذه المركبات في الحالة السائلة في الدرجة العادية من الحرارة ، وتغلي عند درجات من الحرارة أعلى من درجات غليان الألكانات ذات الكتلة الجزيئية المقابلة . لهالوجينات الحموض رائحة واخزة ، تخرش الأغشية المخاطية ، وتعد من مسيلات الدموع القوية . لا تتحل هاليدات الأسيل في الماء، ولكنها تتحل به سهولة بوجوده، وتتفاعل الحدود الدنيا من هذه السلسلة من المركبات ، مثل كلور الأسيتيل ، مع الماء بصورة انفجارية .

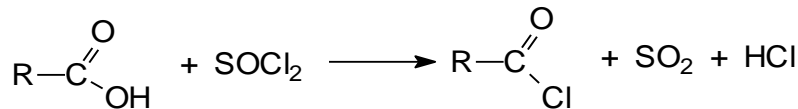
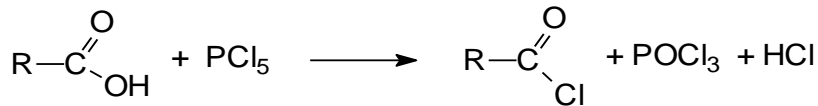
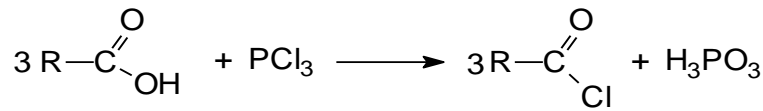


يعرف ثنائي كلور حمض الكربون  $\text{COCl}_2$  بالفوسجين ، وهو ذو تأثير سام ، ويبدو أن هذا التأثير يعود إلى تحلمه في الرئتين محرراً غاز كلور الهيدروجين  $\text{HCl}$  .

لقد استخدم رباعي كلور الكربون  $\text{CCl}_4$  كثيراً لإطفاء الحرائق ، وهو من المواد العضوية السائلة القليلة التي يمكن أن تستخدم لهذا الهدف ، ولكنه إذا استخدم مع الماء عند درجات عالية من الحرارة تشكل الفوسجين .



لذا ينبغي أن تستعمل أجهزة اطفاء الحريق ( التي تستخدم  $\text{CCl}_4$  ) في الأماكن ذات التهوية الجيدة .  
**التحضير :** تعد كلور الحموض من أهم هاليدات الحموض وتحضر بتفاعل الحمض الكربوكسيل مع ثلاثي أو خماسي كلور الفوسفور أو مع كلور التيونيل.



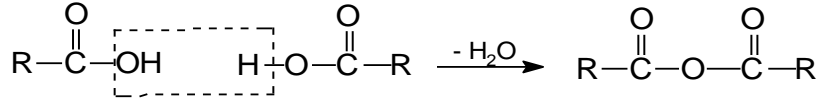
Thionyl chloride

من الملاحظ أن استخدام  $\text{SOCl}_2$  يعطي غاز كلور الهيدروجين وغاز ثنائي أكسيد الكبريت كنواتج ثانوية، حيث يمكن التخلص منها بسهولة ، لذا يعد استخدام هذا الكاشف أفضل وأسهل من

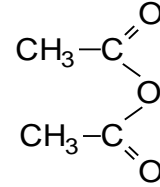
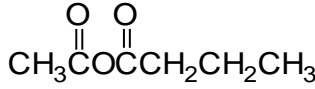
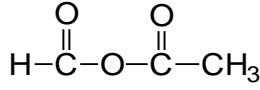
استخدام  $\text{PCl}_3$  أو  $\text{PCl}_5$  .

٩ - ٧ . بلا ماء الحموض

تتشكل بلا ماء الحموض نظرياً من نزع جزيء ماء من جزيئي حمض .



تشتق اسماء بلا ماء الحموض المتناظرة وغير المتناظرة من أسماء الحموض الكربوكسيلية المكونة لها ، كما هو موضح في الأمثلة التالية:

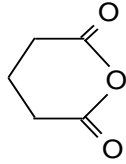


بلا ماء حمض الخل

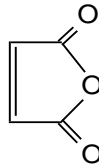
بلا ماء حمض الخل والبولتانويك

بلا ماء حمض الخل

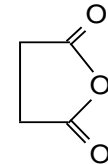
والفورميك



بلا ماء حمض



بلا ماء حمض المالك



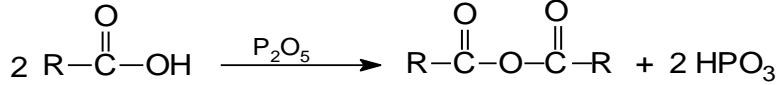
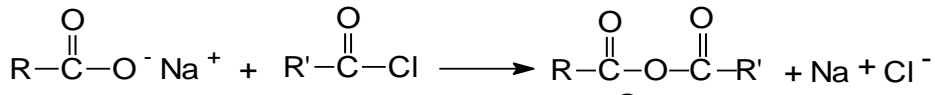
بلا ماء حمض السوكسينيك

الغلوتاريك

**الخواص والاستخدامات:** بلا ماء الحموض عموماً سوائل أو مواد صلبة ذات درجات غليان أعلى من درجات غليان الحموض الموافقة . وتستخدم بعض بلاماء الحموض في تصنيع الألياف الصناعية والأصماغ والراتنجات والمطاط.

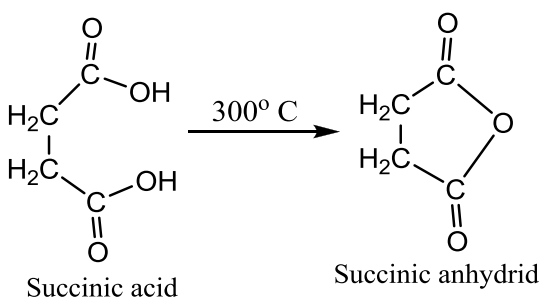
**التحضير:** تحضر بلاماء الحموض من تفاعل كلور حمض مع شاردة الكربوكسيلات أو بتفاعل

البلمهة لحمض كربوكسيلي باستخدام  $\text{P}_2\text{O}_5$  .



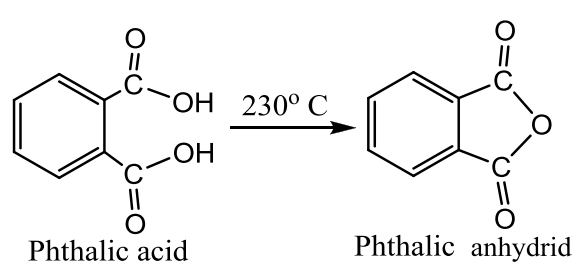
تتحول الحموض ثنائية الزمرة الوظيفية إلى بلاماء الحموض الموافقة ( من حذف جزيء ماء من

جزيء واحد للحمض ) عند تسخينها .



حمض الكهرياء

بلاماء حمض الكهرياء

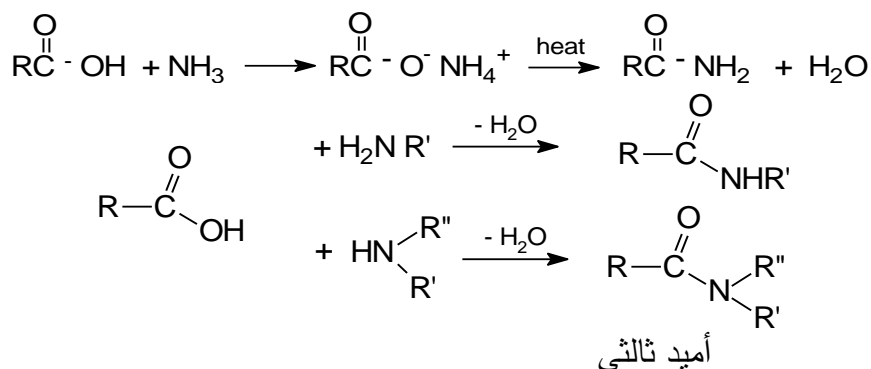


حمض الفثاليك

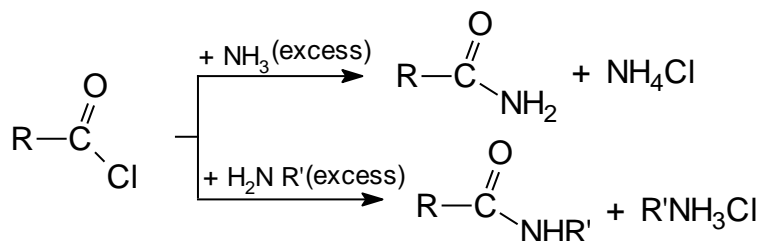
بلاماء حمض الفثاليك



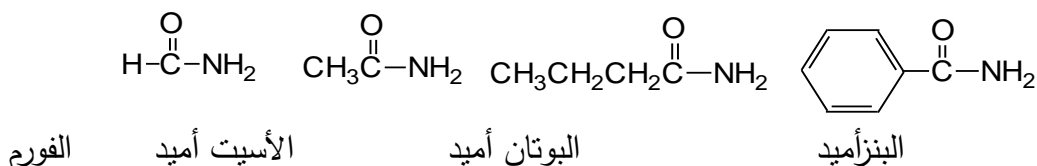
**التعريف :** تتشكل الأميدات بشكل عام من تفاعل الحموض الكربوكسيلية أو مشتقاتها مع النشادر ( أو مع أي أمين أولي أو ثانوي ) باستبدال الأmino  $-NH_2$  بـ  $-OH$  ، وبذلك تصنف الأميدات ضمن مجموعات ثلاث : أميدات أولية  $RCONH_2$  وأميدات ثانوية  $RCONHR$  وأميدات ثالثة  $RCONHR_2$  ، وذلك حسب عدد المجموعات المبدلة عند ذرة الآزوت .



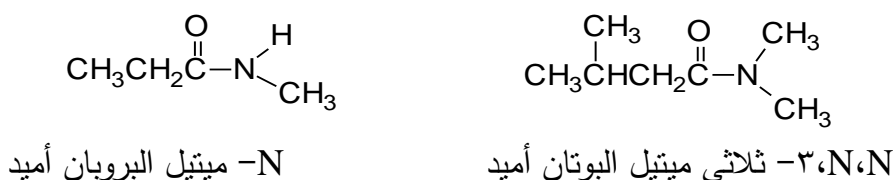
تتشكل الأميدات أيضاً من تفاعل كلور الحموض أو بلا ماء الحموض مع النشادر أو الأمينات الأولية أو الثانوية ، تستخدم زيادة من النشادر أو الأمين وذلك لكسح الحمض المتشكل .



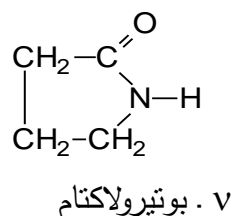
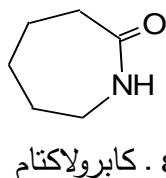
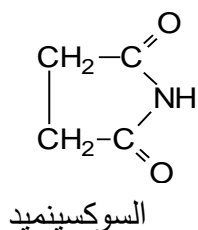
**التسمية :** تسمى الأميدات بأسماء تشق من اسم الحمض أصل الأميد وذلك بحذف النهاية " يك ( أو وتك ) ic ( oic ) " ثم إلحاق كلمة أميد بالجزء الباقي من الاسم ، ويشار إلى المجموعات البديلة عند الآزوت بذكر أسمائها مسبقة بالحرف N مرة أو مرتين بحسب الحال .



أميد



تعرف الأميدات الحلقية باللاكتامات ، كما توجد الايميدات التي تحتوي زمرتي أسيل مرتبطين بذرة آزوت واحدة .



**الخواص والاستخدامات :** توجد الأميدات الأولية ماعدا الفورم أميد في الحالة الصلبة عند الدرجة

العادية من الحرارة . حيث تحوي الأميدات الأولية

( والثانوية أيضاً ) روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ، ويعد هذا سبباً في ارتفاع درجات غليانها والحالة

البلورية التي توجد فيها ( انظر الجدول ٩ - ٥ ) . لا تستطيع الأميدات الثالثية تشكيل روابط

هيدروجينية بين جزيئاتها ، ولذا تكون درجات غليانها وانصهارها منخفضة نسبياً .

ييدي ثنائي ميثيل الفورم أميد  $HCON(CH_3)_2$  خواصاً قطبية شديدة ، ويعد مذيباً جيداً لمعظم

المركبات العضوية واللاعضوية . تتحلل الأميدات في المذيبات العضوية ، وتذوب حدودها الأولى في

الماء بسبب تشكل الروابط الهيدروجينية بينها وبين جزيئات الماء .

الجدول ٩ - ٥ الأميدات

الاسم	الصيغة	الكتلة الجزيئية	د.غ (°س)	د.إ (°س)
الفورم أميد	H - CONH <sub>2</sub>	٤٥	٢١٠	٢.٥٥
N - ميثيل الفورم أميد	H - CONHCH <sub>3</sub>	٥٩	١٨٠	٣.٨-
N،N - ثنائي ميثيل الفورم أميد	H - CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	٧٣	١٥٣	٦.٥-
الأسيت أميد	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	٥٩	٢٢١	٨٢
N - ميثيل الأسيت أميد	CH <sub>3</sub> CONHCH <sub>3</sub>	٧٣	٢٠٦	٢٨
N،N - ثنائي ميثيل الأسيت أميد	CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	٨٧	١٦٥	٢٠-

#### ٩ - ٩ . النتريلات

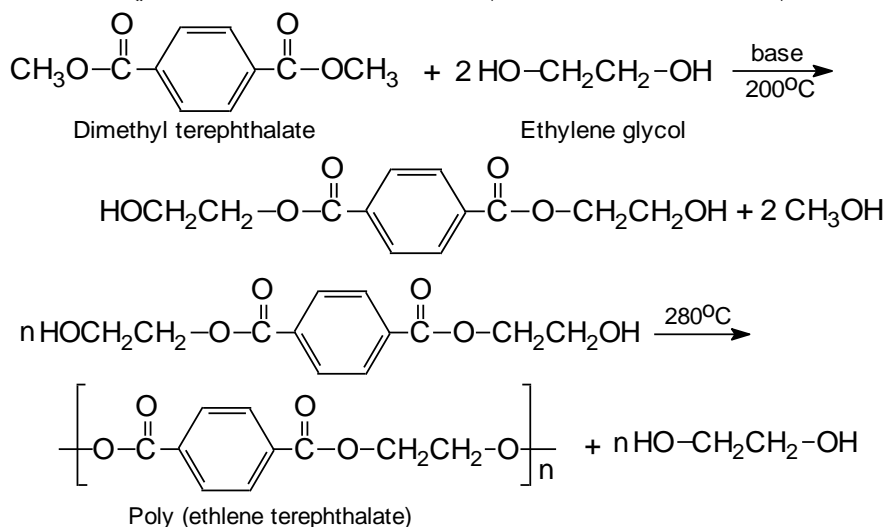
تحتوي النتريلات زمرة السيان  $C \equiv N$  - ويمكن أن تعد هذه المركبات مشتقات ألكيلية لحمض سيانيد الهيدروجين .

تشبه البنية الإلكترونية للنتريلات للبنية الإلكترونية للأسيتيلين ، ولهذا نلاحظ التهجين sp في ذرتي الكربون والآزوت للأسيتيلينات والنتريلات .



## ٩ - ١٠ . البولي إسترات

يؤدي تفاعل حمض ثنائي الزمرة الكربوكسيلية مع ديول ما إلى تشكيل بوليمير من نمط متعدّدات الاستير الخطية. فمثلاً بتفاعل حمض التيريفتاليك مع الإيثيلين غليكول يتشكل متعدد إيثيلين تيري فتالات (البولي إستر). ولكن يتشكل البولي إستر بشكل أفضل من تفاعل الاسترة التبادلية بين ثنائي ميتيل التيريفتلات والإيثيلين غليكول وذلك وفق التالي: في البداية يستخدم مول واحد من الإستر الميثيلي ومولين من الإيثيلين غليكول في وسط قلوي عند الدرجة ٢٠٠°س وبذلك يتشكل أحادي حد جديد يحوي وحدتين من الإيثيلين غليكول ، ويرافق ذلك تشكل الميثانول كناتج ثانوي الذي يقطر بسهولة حيث درجة غليانه (٦٤.٧°س). عندما يسخن أحادي الحد هذا إلى ~٢٨٠°س يفقد جزئياً من الإيثيلين غليكول (درجة غليانه ١٩٨°س) ويتبلر مشكلاً الإستر النهائي .

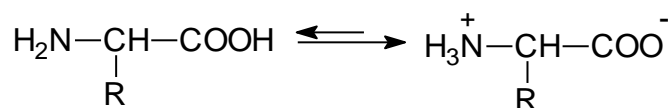


هذا البوليمر ذو كتلة جزيئية مرتفعة جداً ، ويتصف بأنه مركب صلب ثابت حتى الدرجة ٢٧٠°س ، ويصنع من مصهوره ألياف رفيعة تعرف في الصناعة النسيجية بأسماء تجارية مثل الداكرون أو التريلين ، وأيضاً تصنع بشكل صفائح رقيقة تعرف بالاسم التجاري ميلار .

## ٩ - ١١ . البولي أميدات

تصادف البولي أميدات في الببتيدات والبروتينات (متعدّدات الأמיד الطبيعية) ، وفي بوليمرات البولي أميد الاصطناعية ( النايلون ) .

تشكل الحموض الأمينية (  $\alpha$  ) الوحدات الأساسية للببتيدات والبروتينات ، حيث أن الحموض الأمينية ثنائية الزمرة الوظيفية ( زمرة كربوكسيلية حمضية وزمرة أمينية أساسية ) ، وتوجد على شكل شوارد ثنائية القطبية والتي غالباً ما تتفق مع الصيغة العامة التالية :

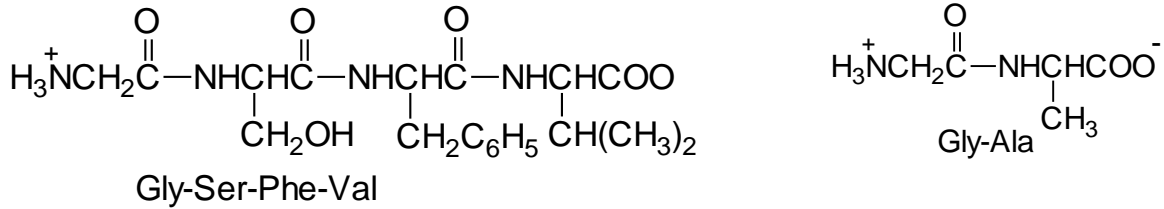


حيث : R - جذر يختلف من حمض أميني لآخر وهو يعين سلوك الحمض الأميني ونشاطه .

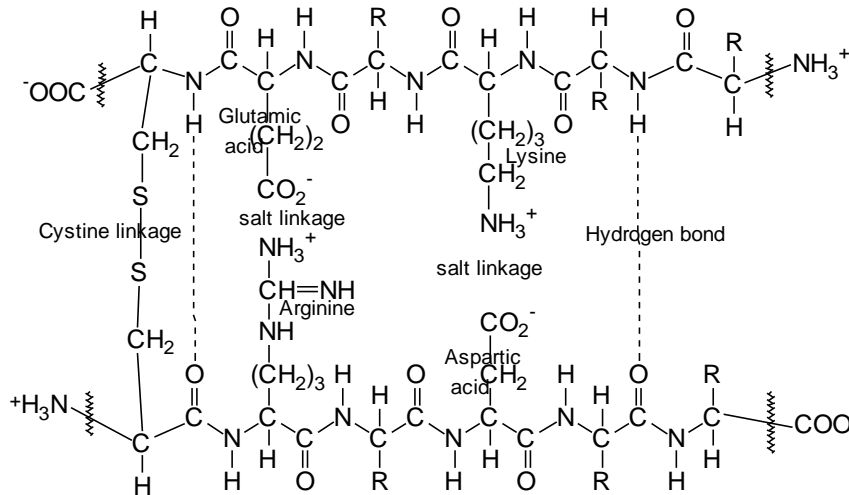


<chem>Oc1ccc(cc1)CC(N)C(=O)O</chem> Tyrosine التيروسين	<chem>c1ccccc1CC(N)C(=O)O</chem> Phenylalanine فينيل الالانين
<chem>Cc1c[nH]c2ccccc12CC(N)C(=O)O</chem> Tryptophan التريبتوفان	<chem>C1=CN=C(N1)CC(N)C(=O)O</chem> Histidine الهيستيدين

تعرف السلسلة الببتيدية بمختصرات أسماء الحموض الأمينية ( الأحرف الثلاثة الأولى منها ) وتكتب السلسلة الببتيدية بحيث تكون النهاية - N (النهاية الأمينية الحرة) في طرف السلسلة اليساري ، بينما تكون النهاية - C ( النهاية الكربوكسيلية الحرة ) في يمين الصيغة، وبذلك تكون صيغة غليسيل الالانين وصيغة غليسيل سيريل فينيل الالانيل التاليين هي :

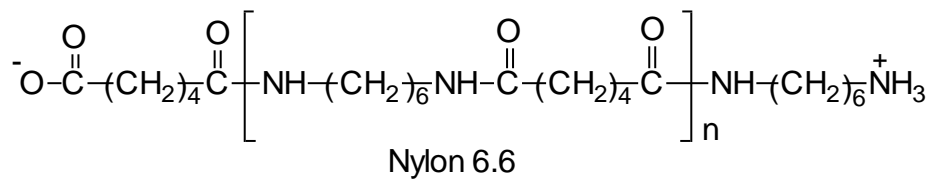


يعد الحرير الطبيعي وألياف الصوف (الألياف الكيراتينية ) ضمن سلاسل متعددة (بولي) الببتيد، وهذه السلاسل تكون مرتبطة بعضها مع بعضها الآخر ، إما بجزيئة حمض أميني مشتركة بين سلسلتين أو برابطة هيدروجينية ، أو برابطة شاردية، أو برابطة ثنائي كبريت ( Cystine Linge ) كما في الشكل الآتي:

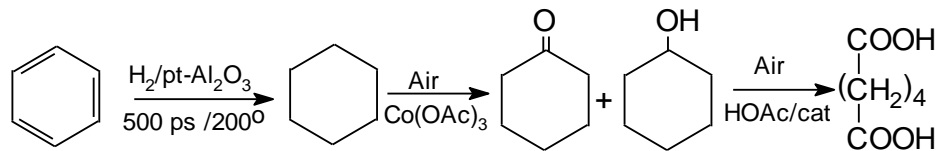


الشكل ( ) الروابط التي توجد بين سلاسل متعددة الببتيد في الألياف الكيراتينية

تعد البولي أميدات الاصطناعية من البوليميرات التجارية المهمة جداً ومن أفضل الأمثلة التي يمكن أن تذكر على هذا النوع من البوليميرات النايلون ٦،٦ ، وهو بوليمير مشترك يصنع من ٦،١ - ثنائي أمينو الهكسان ( سداسي ميتلن ثنائي الأمين ) وحمض الأديبيك .



يصنع حمض الأديبيك بدءاً من البنزن أو الفينول أو حلقي الهكسان .



يحضر سداسي ميتلن ثنائي الأمين من حمض الأديبيك عبر ملح الأمونيوم .

