كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : الكيمياء الحيوية

المحاضرة : الاولى /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الفصل التاسع : الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها

9 – 1 . مقدمة

تعرف المركبات العضوية التي تحوي الزمرة الكربوكسيلية **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 (13) 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 لبنزوئيك .

تمتلك الحموض الكربوكسيلية حموضة أكبر بكثير من حموضة الأغوال. (الفقرة 9–4) .

9 – 2 . 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 9–1 صيغ بعض الحموض الكربوكسيلية وأسمائها الشائعة وبعض خواصها الفيزيائية . والجدير بالذكر أن الأسماء الشائعة لهذه الحموض تستخدم في معظم الأحيان ، ويشتق منها بعض أسماء المركبات الأخرى ، لذا ينبغي أن تحفظ بشكل جيد (انظر أيضاً الجدول 9 – 2) .

الجدول 9 . 1 التسمية الشائعة لبعض الحموض الكربوكسيلية

الحمض	الصيغة	د.إ (° س)	د.غ (° س)	الانحلالية غ/100 سم^3 ماء	pK_a
النمل	HCO_2H	8.4	101	∞	3.77
الخل	CH_3CO_2H	16.6	118	∞	4.76
البربيونيك	$CH_3CH_2CO_2H$	21–	141	∞	4.88
البيوتريك	$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	5–	164	∞	4.82
ايزوالبيوتريك	$(CH_3)_2CHCO_2H$	46–	153	∞	4.84
الڤاليريك	$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	34–	186	3.7	4.81
الكابرويك	$CH_3(CH_2)_4CO_2H$	3–	205	1.0	4.85
الكابريليك	$CH_3(CH_2)_6CO_2H$	17	239	0.1	4.85
الكابريك	$CH_3(CH_2)_8CO_2H$	32	270	0.02	–
الاوكساليك	HO_2CCO_2H	190	–	10	1.46
المالونيك	$HO_2CCH_2CO_2H$	136	*140	136	2.80
السكسينيك	$HO_2CCH_2CH_2CO_2H$	188	*235	6.8	4.17
الغلوتاريك	$HO_2C(CH_2)_3CO_2H$	99	*303	64	4.33
الأديبيك	$HO_2C(CH_2)_4CO_2H$	153	265	1.4	4.43
الغليكوليك	$HOCH_2CO_2H$	80	–	∞	3.83
اللاكتيك	$CH_3CHOHCO_2H$	17	–	∞	3.87
الأكريليك	$CH_2=CHCO_2H$	13	142	∞	4.26
البنزوئيك	$C_6H_5CO_2H$	122	249	0.21	4.19
الفتاليك	o - $C_6H_4(CO_2H)_2$	*210	–	0.54	2.89
الساليسيليك	o - $HOC_6H_4CO_2H$	159	–	0.4	2.97

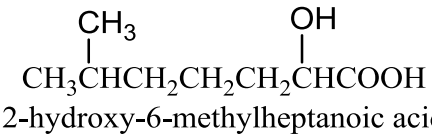
(*) يتفكك عند هذه الدرجة من الحرارة

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 9 – 2) .

الجدول 9–2 الحموض الكربوكسيلية الخطية

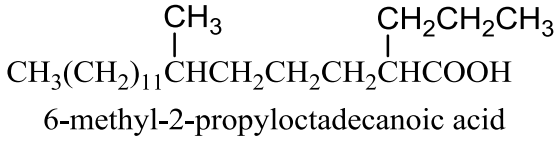
التسمية النظامية (اليوباك)	التسمية الشائعة (غير المنهجية)	عدد ذرات الكربون
الميتانوئيك	حمض النمل أو الفورميك	1
الإيتانوئيك	حمض الخل أو الأستسيك	2
البروبانوئيك	حمض البروبيونيك	3
البوتانوئيك	حمض الزبدة أو البيوتريك	4
البنتانوئيك	حمض الڤاليريك	5
الهكسانوئيك	حمض الكابروئيك	6
الأوكتانوئيك	حمض الكابريليك	8
الديكانوئيك	حمض الكابريك	10
الدوديكانوئيك	حمض الغار أواللوريك	12
التتراديكانوئيك	حمض الميريستيك	14
الهكساديكانوئيك	حمض النخل أو البالميتيك	16
الاوكتاديكانوئيك	حمض الشمع أو الستياريك	18

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 .



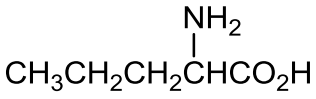
2-hydroxy-6-methylheptanoic acid

2–هيدروكسي–6–ميتيل حمض الهيبتانوئيك



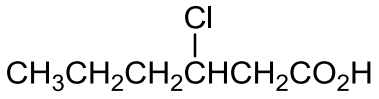
6-methyl-2-propyloctadecanoic acid

6–ميتيل–2–بروبيل حمض الأوكتاديكانوئيك



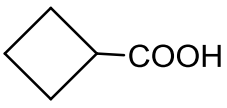
2-aminopentanoic acid

α . أمينو حمض البنتانوئيك



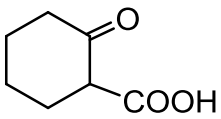
3-chlorohexanoic acid

β– كلور حمض الهكسانوئيك



cyclobutanecarboxylic acid

حمض حلقي البوتان الكربوكسيليك

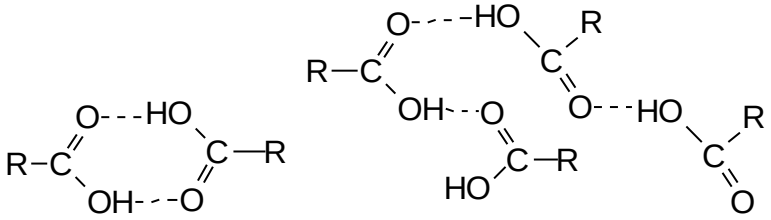


2-oxocyclohexanecarboxylic acid

9 – 3 . خواص الحموض الكربوكسيلية واستخداماتها

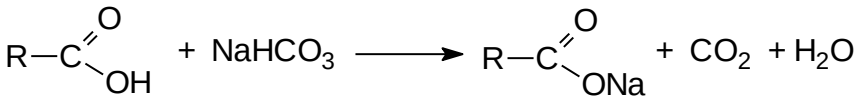
يضم الجدول (9–1) درجات غليان بعض الحموض الكربوكسيلية ودرجات انصهارها ، حيث نلاحظ أن مركبات هذه الطائفة تغلي وتنصهر عند درجات حرارة أعلى من درجات غليان وانصهار المركبات المشابهة في الكتلة الجزيئية، ويرجع سبب ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية والتي تتميز بأنها أقوى من الروابط الهيدروجينية الموجودة في الأغوال ، 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 .

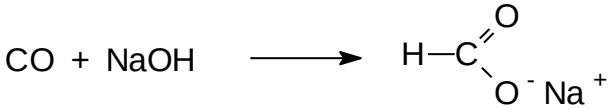


تعمل الروابط الهيدروجينية أيضاً على ارتفاع انحلالية بعض الحموض الكربوكسيلية في الماء ، ومع ذلك تنخفض هذه الخاصية حتى تنعدم مع ازدياد الكتلة الجزيئية (الجدول 9–1) .

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم (أو محلول من بيكربونات الصوديوم) مشكلة ملح كربوكسيلات الصوديوم الذوابة في الماء .



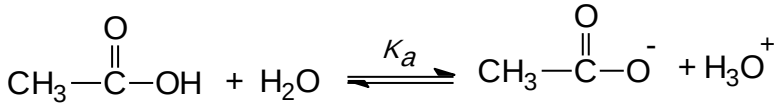
تنحل أملاح الصوديوم التي تحوي 12 ذرة كربون أو أكثر بصورة شحيحة في الماء، وهي تستخدم كثيراً كصابون. ويستخدم حمض الفورميك (النمل) في الصباغة وصناعة النسيج والورق ، ويتم تحضيره صناعياً بتفاعل أحادي أكسيد الكربون مع هيدروكسيد الصوديوم .



يعد حمض الخل من أهم هذه الحموض، لأنه يستخدم بكثرة كمادة أولية في بعض الصناعات وخاصة تحضير بعض الاستيرات الهامة أو كمذيب ، ويطلق على حمض الخل 95.5% اسم حمض الخل الثلجي ، لأنه يتجمد في الأيام الباردة عند (16.67°س) على شكل بلورات عديمة اللون تشبه بلورات الثلج .

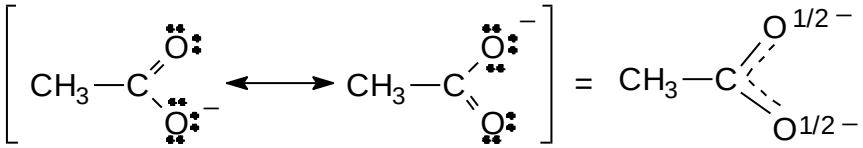
9 – 4 . حموضة الحموض الكربوكسيلية

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



$$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-][H^+]}{[CH_3CO_2H]} = 1.8 \times 10^{-5}\ M \quad ; \quad pK_a = 4.75$$

إن حموضة الحموض الكربوكسيلية أعلى من حموضة الفينولات والأغوال، علماً أن جميعها تحوي الزمرة O – H ، غير أن الشحنة السالبة التي تحملها شاردة الكربوكسيلات والناتجة 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.

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

9 – 4–1 . حموضة الحموض الكربوكسيلية المستبدلة

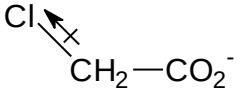
إن حموضة فينيل حمض الخل أعلى من حموضة حمض الخل ذاته ، ويعود سبب ذلك إلى كربون الحلقة العطرية sp^2 الأكثر كهرسلبية من الكربون sp^3 ، مما يزيد من قطبية الرابطة $O-H$ ، يختفي مفعول الحلقة العطرية في حموضة الحموض $C_6H_5\text{-}(CH_2)_nCOOH$ ، كلما ابتعدت هذه الحلقة عن الزمرة الكربوكسيلية (الجدول 9–3) .

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 (9 – 3) حموضة بعض الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها

الحمض	pK_a (25° س)	الحمض	pK_a (25° س)
CH_3COOH	4.74	$CH_3CH_2CH_2COOH$	4.82
FCH_2COOH	2.59	$CH_3CH_2CH(Cl)COOH$	2.86
F_3CCOOH	0.23	$CH_3CH(Cl)CH_2COOH$	4.05
$ClCH_2COOH$	2.86	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	4.52
$BrCH_2COOH$	2.90	C_6H_5COOH	4.20
ICH_2COOH	3.18	$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	4.66
CH_3OCH_2COOH	3.54	$p\text{-}HOC_6H_4COOH$	4.57
$NCCH_2COOH$	2.46	$p\text{-}NCC_6H_4COOH$	3.55
$C_6H_5CH_2COOH$	4.31	$p\text{-}O_3NC_6H_4COOH$	3.42

يبدي كلور حمض الخل حموضة أكبر بكثير من حموضة حمض الخل، ويعود سبب ذلك إلى ما يسمى بالتأثير التحريضي(الساحب للإلكترونات) للكلور $C-Cl$ ، ويعمل هذا الأثر 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 الكتروستاتيكياً بصورة فعالة في الشحنة السالبة المتوضعة على الكربوكسيلات.

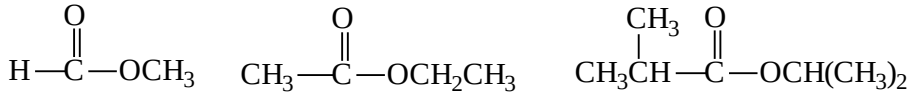


يتناقص مفعول التأثير التحريضي كلما ازداد بعد ذرة الكربون المرتبطة بالكلور عن الزمرة الكربوكسيلية ، الجدول (9–3) .

9 – 5 .الاستيرات واللاكتونات

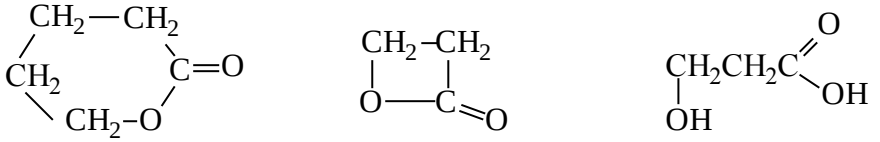
التعريف : تشتق الاستيرات من الحموض الكربوكسيلية وذلك باستبدال المجموعة OR^1 بالمجموعة OH في الحمض وبالتالي صيغتها العامة $RCOOR^1$.

التسمية : تسمى الاستيرات كأملاح 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 **وئيك**) على الترتيب .



فورمات الميتيل خلات الإيتيل ايزوبوتيرات ايزوالبروبيل

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



δ . ڤاليرولاكتون β . بربيولاكتون β . هيدروكسي حمض البروبيونيك

الخواص والاستخدامات : توجد الاستيرات الدنيا في الحالة السائلة عند الدرجة العادية من الحرارة ، وهي عديمة اللون ، أما الاستيرات ذات الكتلة الجزيئية العليا فهي صلبة ومتبلورة ، وتغلي الاستيرات الميتيلية والايتيلية عند درجات من الحرارة أخفض من درجات غليان الحموض الموافقة (الجدولان 9–1 و 9–4)، ويعود سبب ذلك إلى أن الاستيرات لا تتمكن من تشكيل روابط هيدروجينية ، وتبقى مع ذلك درجات غليان الاستيرات أعلى قليلاً من درجات غليان الفحوم الهيدروجينية المشابهة في الكتلة الجزيئية ، ولا تذوب الاستيرات في الماء عادة.

الجدول 9 – 4 الاستيرات

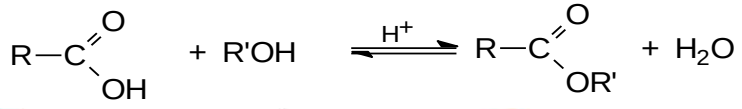
الاسم	د.غ (° س)	الاسم	د.غ (° س)
فورمات الميتيل	32	خلات نظامي البوتيل	127
فورمات الإيتيل	54	خلات ايزو البوتيل	117
خلات الميتيل	57	خلات ثالثي البوتيل	98
خلات الإيتيل	77	بروبيونات الميتيل	80
خلات نظامي البروبيل	102	بروبيونات الإيتيل	99
خلات ايزو البروبيل	90	بوتيرات نظامي البوتيل	166

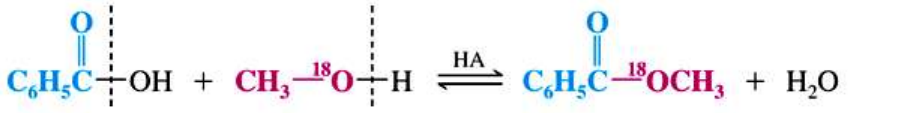
تبدي الاستيرات القابلة للتطاير رائحة طيبة مميزة ، وتشبه رائحة بعضها رائحة الفواكه ، وتستخدم الاستيرات ذات الكتلة الجزيئية المنخفضة في تحضير النكهات الصناعية ، لأن رائحة بعضها تشبه رائحة بعض أنواع

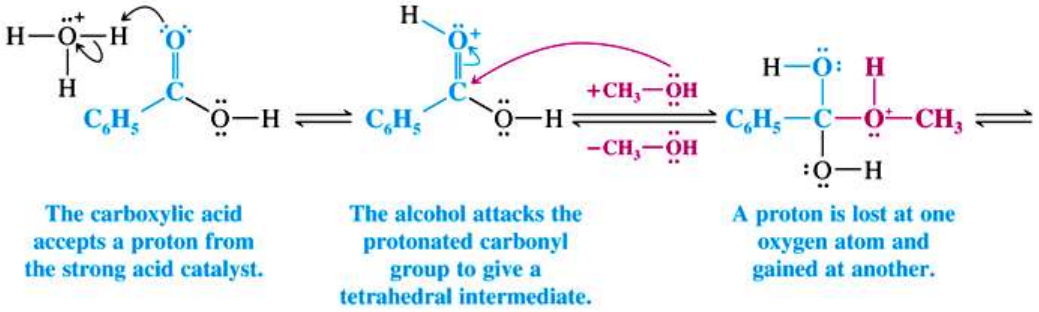
الفواكه . تشبه رائحة خلات ايزو البنتيل وطعمه مثلاً رائحة التفاح وطعمه ، ولبوتيرات الإتيتل رائحة الأناناس ، ولخلات الأوكتيل رائحة البرتقال ، ولبوتيرات الأميل نكهة المشمش .

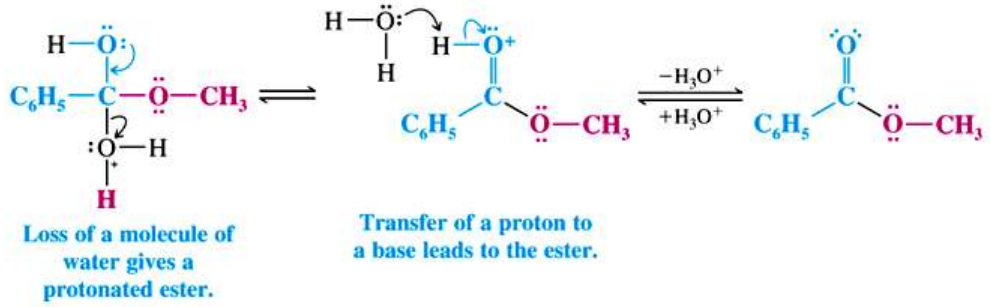
تستخدم خلات الإيتيل وخلات البوتيل كمذيبات في الصناعة، وتضاف الاستيرات ذات درجات الغليان المرتفعة كعوامل تلدين للراتنجات والبلاستيك.

التحضير : هناك تفاعلات عدة لتحضر الاستيرات المختلفة ، أهمها تفاعل التكاثف بين حمض كربوكسيلي وغَوْل 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) .

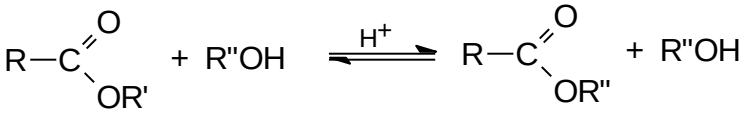




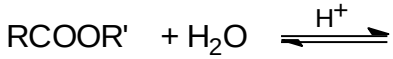




وهناك تفاعل الأسترة المتبادلة ، الذي يتم من تفاعل استر مع أي غول لتشكيل إستر آخر يختلف عن الاستر المتفاعل .



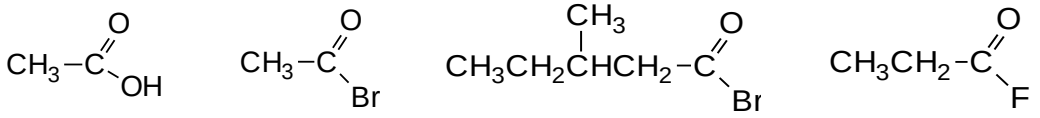
من الممكن حلمهة الاستيرات بالماء في وسط حمضي .



9 – 6 . 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 .

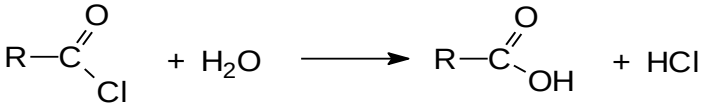
التسمية : تسمى هالوجينات الأسيل بأسماء المجموعات الأسيلية مضافاً إليها اسم الهالوجين .



حمض الأسيتيك — بروم الأسيتيل — بروم 3. ميتيل البنتانويل — فلورالبروبانويل

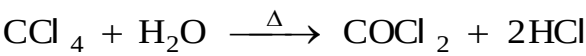
الخواص والاستخدامات: تكون أغلب هذه المركبات في الحالة السائلة في الدرجة العادية من الحرارة ، وتغلي عند درجات من الحرارة أعلى من درجات غليان الألكانات ذات الكتلة الجزيئية المقابلة . لهالوجينات الحموض رائحة واخزة ، تخرش الأغشية المخاطية ، وتعد من مسيلات الدموع القوية .

لا تنحل هاليدات الأسيل في الماء، ولكنها تتحلمه بسهولة بوجوده، وتتفاعل الحدود الدنيا من هذه السلسلة من المركبات ، مثل كلور الأسيتيل ، مع الماء بصورة انفجارية .



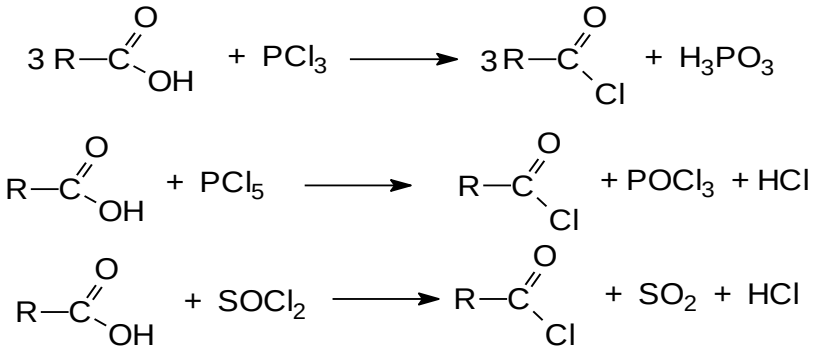
يعرف ثنائي كلور حمض الكربون $COC\ell_2$ بالفوسجين ، وهو ذو تأثير سام ، ويبدو أن هذا التأثير يعود إلى تحلمهه في الرئتين محرراً غاز كلور الهيدروجين $HC\ell$.

لقد استخدم رباعي كلور الكربون $CC\ell_4$ 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 $CC\ell_4$) في الأماكن ذات التهوية الجيدة .

التحضير : تعد كلور الحموض من أهم هاليدات الحموض وتحضر بتفاعل الحمض الكربوكسيلي مع ثلاثي أو خماسي كلور الفوسفور أو مع كلور التيونيل.

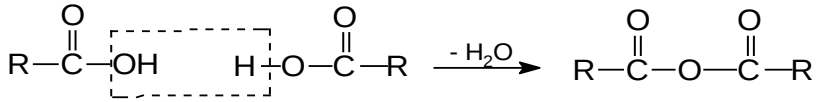


Thionyl chloride

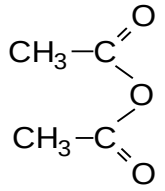
من الملاحظ أن استخدام $SOCl_2$ يعطي غاز كلور الهيدروجين وغاز ثنائي أكسيد الكبريت كنواتج ثانوية، حيث يمكن التخلص منها بسهولة ، لذا يعد استخدام هذا الكاشف أفضل وأسهل من استخدام PCl_3 أو PCl_5 .

9 – 7 . بلا ماء الحموض

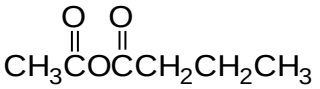
تتشكل بلا ماء الحموض نظرياً من نزع جزيء ماء من جزيئي حمض .



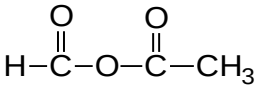
تشتق اسماء بلا ماء الحموض المتناظرة وغير المتناظرة من أسماء الحموض الكربوكسيلية المكونة لها ، كما هو موضح في الأمثلة التالية:



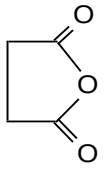
بلا ماء حمض الخل



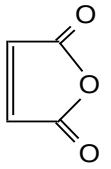
بلا ماء حمض الخل والبوتانوئيك



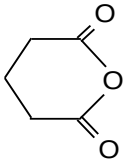
بلا ماء حمض الخل والفورميك



بلا ماء حمض السوكسينيك



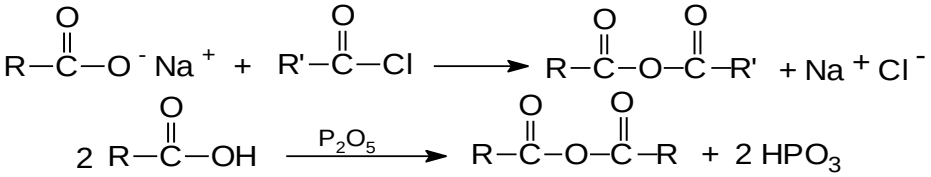
بلا ماء حمض الماليك



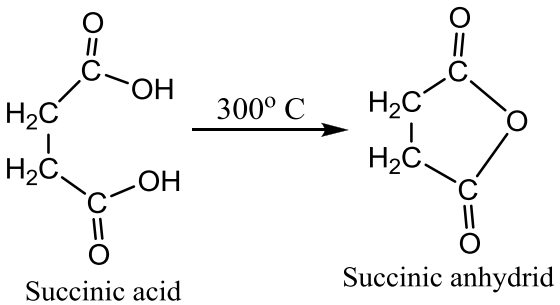
بلا ماء حمض الغلوتاريك

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 الصنعية والأصماغ والراتنجات والمطاط.

التحضير: تحضر بلاماء الحموض من تفاعل كلور حمض مع شاردة الكربوكسيلات أو بتفاعل البلمهة لحمض كربوكسيلي باستخدام P_2O_5 .



تتحول الحموض ثنائية الزمرة الوظيفية إلى بلاماء الحموض الموافقة (من حذف جزيء ماء من جزيء واحد للحمض) عند تسخينها .

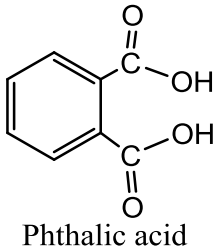


Succinic acid

حمض الكهرباء

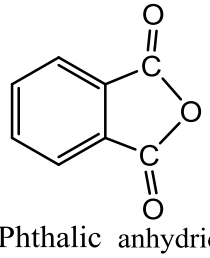
Succinic anhydrid

بلاماء حمض الكهرباء



Phthalic acid

حمض الفتاليك

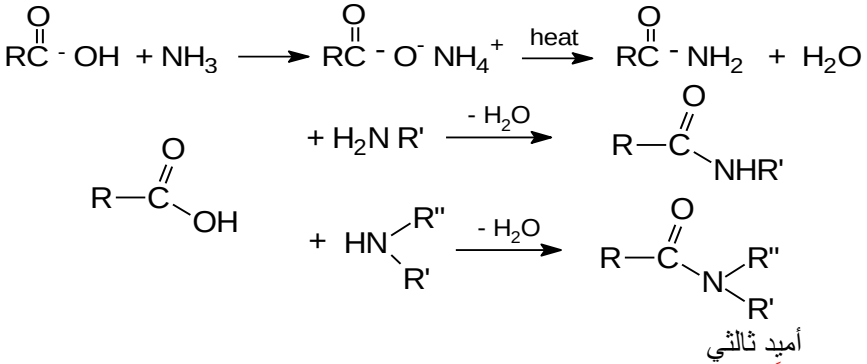


Phthalic anhydrid

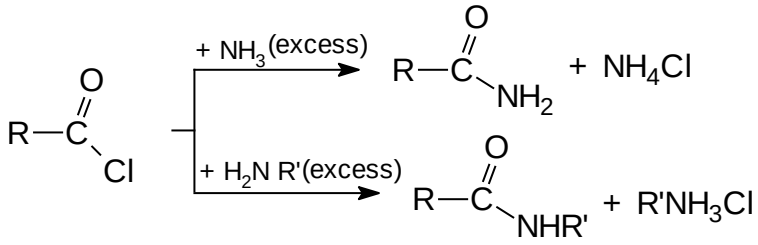
بلاماء حمض الفتاليك

9 – 8 . الأميدات

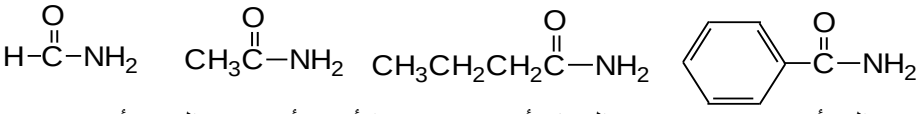
التعريف : تتشكل الأميدات بشكل عام من تفاعل الحموض الكربوكسيلية أو مشتقاتها مع النشادر (أو مع أي أمين أولي أو ثانوي) باستبدال الأمينو $-NH_2$ بـ $-OH$ ، وبذلك تصنف الأميدات ضمن مجموعات ثلاث : أميدات أولية $RCONH_2$ وأميدات ثانوية $RCONHR$ وأميدات ثالثية $RCONHR_2$ ، وذلك حسب عدد المجموعات المبدلة عند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



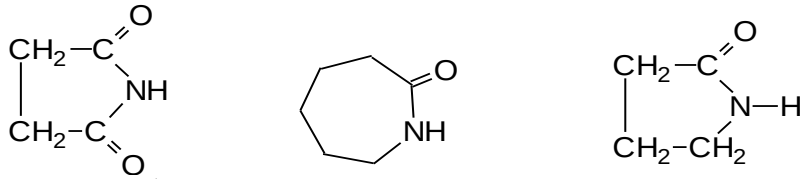
التسمية : تسمى الأميدات بأسماء تشتق من اسم الحمض أصل الأميد وذلك بحذف النهاية " يك (أو وئك) ic (oic) " ثم إلحاق كلمة أميد بالجزء الباقي من الاسم ، ويشار إلى المجموعات البديلة عند الآزوت بذكر أسمائها مسبوقة بالحرف N مرة أو مرتين بحسب الحال .



الفورم أميد الأسيت أميد البوتان أميد البنزأميد

N- ميتيل البروبان أميد *N*،*N*،3- ثلاثي ميتيل البوتان أميد

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



السوكسينميد ε - كابرولاكتام ν - بوتيرولاكتام

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 9 - 5) . لا تستطيع الأميدات الثالثية تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ، ولذا تكون درجات غليانها وانصهارها منخفضة نسبياً .

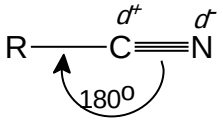
يبدي ثنائي ميتيل الفورم أميد $HCON(CH_3)_2$ خواصاً قطبية شديدة ، ويعد مذيباً جيداً لمعظم المركبات العضوية واللاعضوية . تنحل الأميدات في المذيبات العضوية ، وتذوب حدودها الأولى في الماء بسبب تشكل الروابط الهيدروجينية بينها وبين جزيئات الماء .

الجدول 9 – 5 الأميدات

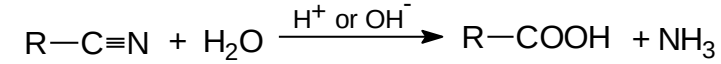
الاسم	الصيغة	الكتلة الجزيئية	د.غ (° س)	د.إ (° س)
الفورم أميد	$H - CONH_2$	45	210	2.55
N– ميتيل الفورم أميد	$H - CONHCH_3$	59	180	3.8–
N،N– ثنائي ميتيل الفورم أميد	$H - CON(CH_3)_2$	73	153	60.5–
الأسيت أميد	CH_3CONH_2	59	221	82
N– ميتيل الأسيت أميد	$CH_3CONHCH_3$	73	206	28
N،N– ثنائي ميتيل الأسيت أميد	$CH_3CON(CH_3)_2$	87	165	20–

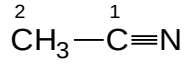
9 – 9 . النتريلات

تحوي النتريلات زمرة السيان C≡N– ويمكن أن تعد هذه المركبات مشتقات ألكيلية لحمض سيانيد الهيدروجين. تشبه البنية الإلكترونية للنتريلات البنية الإلكترونية للأسيتيلن ، ولهذا نلاحظ التهجين sp في ذرتي الكربون والآزوت للأسيتيلينات والنتريلات .

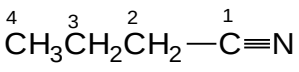


التسمية : تسمى النتريلات وفق التسمية المنهجية من إلحاق اسم الهيدروكربون المرتبط بذرة الآزوت بكلمة نتريل وعلى أن تأخذ ذرة كربون زمرة السيانو C≡N– رقم (1) ، عندما يكون الجزء المرتبط بزمرة السيانو C≡N– عبارة عن هيدروكربون حلقي عطري أو أليفاتي يلحق اسم الحلقة بكلمة كربونتريل carbonitrile . أو تسمى بأسماء شائعة تشتق من الحموض الكربوكسيلية التي تتشكل من تفاعل حلمهة هذه المركبات وذلك بحذف النهاية "يك ic (oic) " ثم إلحاق المقطع (و نتريل *onitrile*) بالجزء الباقي من الاسم ، وأحياناً تدعى بسيانيد ألكيل .

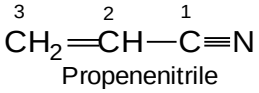




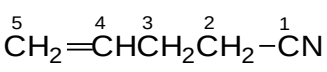
Ethanenitrile
(acetonitrile)
إيتان نتريل
(أسيتو نتريل)



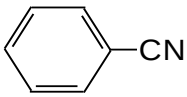
Butanenitrile
بوتان نتريل



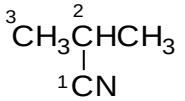
Propenenitrile
(acrylonitrile)
بروبن نتريل
(أكريلو نتريل)



4-Pentenenitrile
4-Pentenenitrile



Benzenecarbonitrile
(benzonitrile)
بنزن كربونتريل

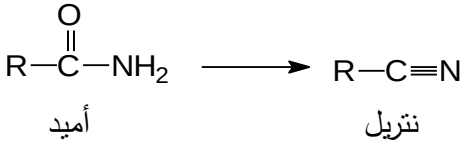


2-Methylpropanenitrile
(isopropyl cyanide)
2 – ميتيل بروبان نتريل

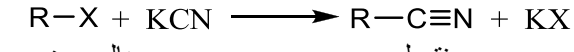
4 – بنتن نتريل

الخواص والاستخدامات : تبدي النتريلات خواصاً قطبية ظاهرة وتكون درجة غليانها أعلى بقليل من درجة غليان الأغوال التي تقابلها في الكتلة الجزيئية ، وتملك أغلب النتريلات رائحة سيانيد الهيدروجين ولها درجة سمية متوسطة ، ويعد الأسيتونتريل مذيباً قطبياً جيداً للمركبات الشاردية .

التحضير : تحضر النتريلات من الأميدات باستخدام الكواشف الكيميائية النازعة للماء (مثل خماسي أكسيد الفوسفور أو كلور التيونيل) أو بالتفكك الحراري ، ويمكن أن تحضر من المشتقات الهالوجينية الأليفاتية مع KCN .



أميد نتريل

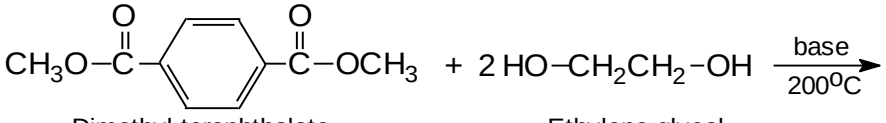


هاليد عضوي نتريل

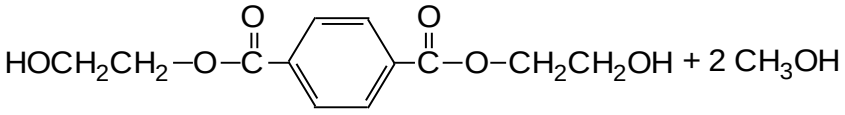
حيث R = ألكيل أو أريل

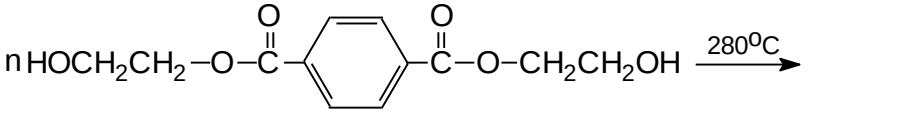
9 – 10 . البولي إسترات

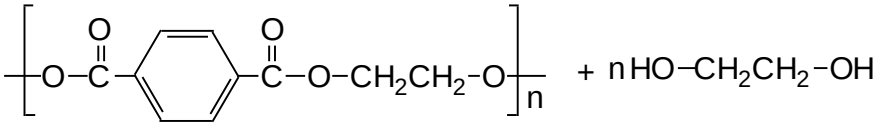
يؤدي تفاعل حمض ثنائي الزمرة الكربوكسيلية مع ديول ما إلى تشكيل بوليمير من نمط متعددات الاستير الخطية. فمثلاً بتفاعل حمض التيريفتاليك مع الإيتيلن غليكول يتشكل متعدد إيتيلن تيري فتالات (البولي إستر). ولكن يتشكل البولي استر بشكل أفضل من تفاعل الاسترة التبديلية بين ثنائي ميتيل التيريفتلات والإيتيلن غليكول وذلك وفق التالي: في البداية يستخدم مول واحد من الاستر الميتيلي ومولين من الإيتيلن غليكول في وسط قلوي عند الدرجة 200° س وبذلك يتشكل أحادي حد جديد يحوي وحدتين من الإيتيلن غليكول ، ويرافق ذلك تشكل الميتانول كناتج ثانوي الذي يقطر بسهولة حيث درجة غليانه (64.7° س). عندما يسخن أحادي الحد هذا إلى ~280° س يفقد جزيئاً من الإيتيلن غليكول (درجة غليانه 198° س) ويتبلمر مشكلاً الإستر النهائي .



Dimethyl terephthalate Ethylene glycol







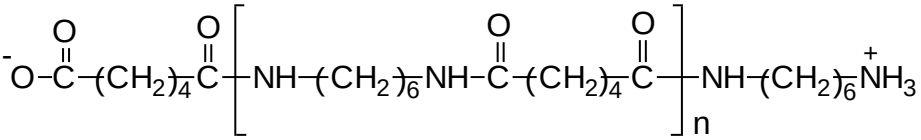
Poly (ethlene terephthalate)

هذا البوليمر ذو كتلة جزيئية مرتفعة جداً ، ويتصف بأنه مركب صلب ثابت حتى الدرجة 270° س ، ويصنع من مصهوره ألياف رفيعة تعرف في الصناعة النسيجية بأسماء تجارية مثل الداكرون أو التريلن ، وأيضاً تصنع بشكل صفائح رقيقة تعرف بالاسم التجاري ميلار .

9 – 11 . البولي أميدات

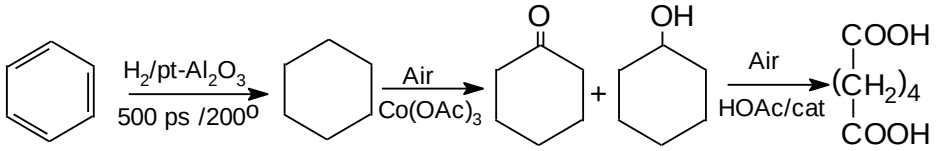
تصادف البولي أميدات في الببتيديات والبروتينات (متعددات الأميد الطبيعية) ، وفي بوليمرات البولي أميد الاصطناعية (النايلون) .

تعد البولي أميدات الاصطناعية من البوليميرات التجارية المهمة جداً ومن أفضل الأمثلة التي يمكن أن تذكر على هذا النوع من البوليميرات النايلون 6،6 ، وهو بوليمير مشترك يصنع من 6،1 – ثنائي أمينو الهكسان (سداسي ميتلن ثنائي الأمين) وحمض الأديبيك .

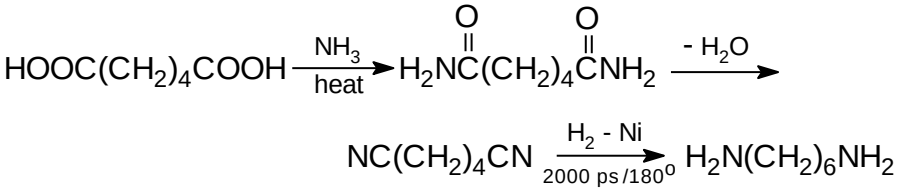


Nylon 6.6

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



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



أسئلة وتمارين

1 ـ اكتب الصيغة البنيوية لكل من المركبات التالية :

آ) 3ـ كربوكسي حلقي الهكسانول ب) 3ـ فينيل حمض البروبانوئيك

ج) β ـ كلور حمض البنتانوئيك د) أسيتو خلات الايتيل

هـ) 5 ـ ميتيل هكسان نتريل و) بروبيونات ثالثي البوتيل

2 ـ رتب المركبات التالية وفق تزايد حموضتها ، وعلل سبب ذلك .

آ) بارا ـ نترو حمض البنزوئيك ب) حلقي الهكسانول

ج) الفينول د) حمض البنزوئيك

3 ـ اكتب صيغة كل من المركبات التالية ، وبين بالمعادلات كيف يمكن تحضيرها من حمض البوتانوئيك ، موضحاً الشروط التفاعلية المطبقة .

آ) بلاماء حمض البوتانوئيك ب) كلور حمض البوتانوئيك

ج) N,N – ثنائي ميتيل بوتان أميد د) بوتانوات الإيتيل

هـ) بوتان نتريل و) 1– كلور البروبان

ز) 1– أمينو البوتان ح) بلاماء حمض الخل والبوتانوئيك

5 – اكتب صيغة واسم ناتج تفاعل حلمهة ε ـ كابرولاكتام ، ثم اكتب معادلة بلمرة هذا الناتج (علماً أن ناتج البلمرة يدعى النايلون 6) .

مكتبة A to Z