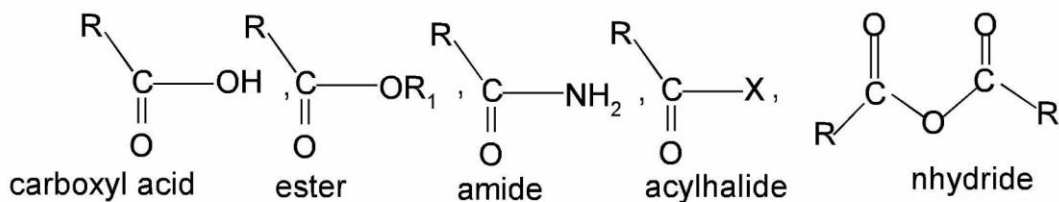


تعريف

- 1- الفاعلية في عائلة الأحماض الكربوكسيلية
 - (أ)- الاستبدال نحو الإضافة
 - (ب)- طبيعة المجموعة المغادرة
- 2- هاليدات الأسيل و الانهيدريدات
 - (أ)- تحضير هاليدات الأسيل
 - (ب)- تحضير انهيدريدات الاحماض
- 3- الاكسجين أو الكبريت ككاشف نيوكلوفيلي (الأسترات- الاحماض الكربوكسيلية)
 - (أ)- الاستبدال بالكحولات
 - (ب)- الصابون و المنظفات
 - (ج)- الاستبدال بالثيولات
- 4- الهيدريد ككاشف نيوكلوفيلي (الأختزال)
 - (أ)- التفاعلات مع هاليدات الأسيل و نهيدريدات و استرات الاحماض الكربوكسيلية
 - (ب)- التفاعلات مع الأميدات
 - (ج)- ثنائي البوران كمصدر للهيدريد
- 5- النتروجين ككاشف نيوكلوفيلي الأميدات

تعريف :

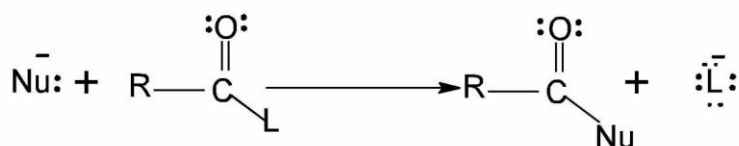
من أهم المركبات التي نعتبرها مشتقات الأحماض الكربوكسيلية هي المركبات التي تحتوي على مجموعة كربونيل -CO- متصلة بذرة غير متجانسة على الأقل و أهمها .



ملاحظة :

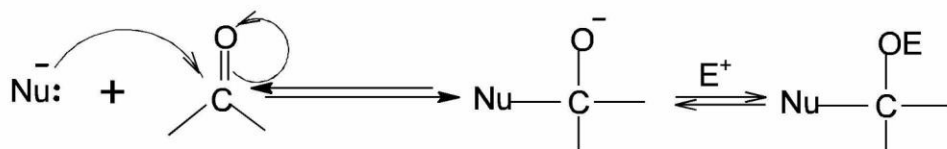
لا تعتبر الأليدهات و الكيتونات من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية لأنها تدخل في تفاعلات إضافة نيوكوفيلية و تؤدي الى تكوين مركبات ثابتة .

أما مجموعة الكربونيل للأحماض الكربوكسيلية و مشتقاتها عندما تدخل في تفاعلات إضافة نيوكوفيلية على ذرة الكربون تؤدي الى مركبات غير ثابتة سرعان ما تتفاعل لتعيد تكوين مجموعة الكربونيل ، وسوف نرى في هذا الموضوع أن كثيرا من الكيمياء المتعلقة بمركبات عائلة الأحماض الكربوكسيلية يتضمن تحولا متبادلا من أحد لآخر والعمليات تشتمل على استبدال نيوكوفيلي على مجموعة كربونيل .

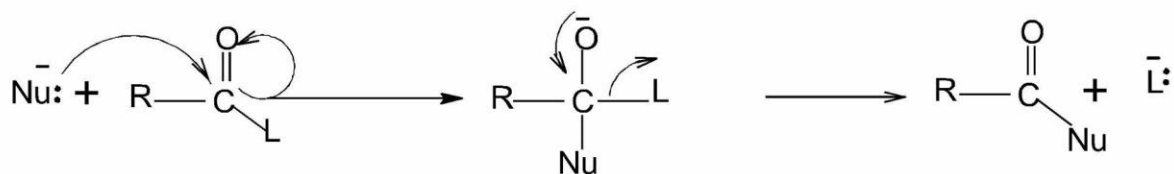


1- الفاعلية في عائلة الأحماض الكربوكسيلية (الاستبدال نحو الإضافة) :

ان الإضافة نيوكوفيلية على ذرة الكربون الكربونيل في الأليدهات او الكيتونات هي عملية عكوسة و اكتمال التفاعل يعتمد على تكوين ناتج الإضافة مستقر ضمن المرحلة الأولى او مستقر لاحقا .



ويمكننا التفكير أيضا في عملية شبيهة بالتفاعل العكسي يحدث فيها ان مجموعة أخرى غير الكاشف النيوكوفيلي تغادر ذرة كربون الكربونيل الأصلية ، و نتيجة لهذا التتابع يتكون مركب جديد بعملية احتفظت بمجموعة الكربونيل .



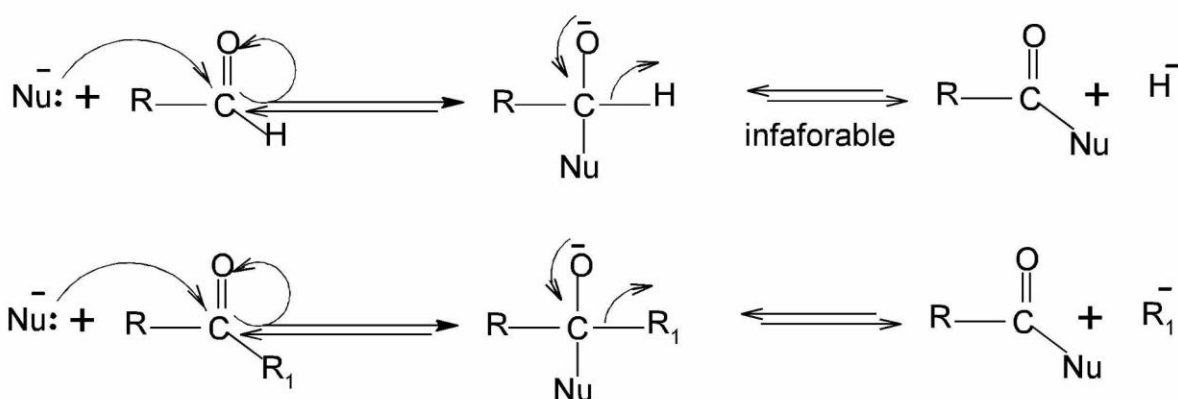
المركب المتكون هو نتيجة استبدال نيوكوفيلي على مجموعة كربونيل ، وبعبارة أخرى فان الباحث عن النواة (الكاشف النيوكوفيلي) قد تتم أسيلته . الأسيلة هي العملية التي يتم فيها انتقال مجموعة اسائل (R-CO-) من ذرة أو مجموعة الى أخرى و هي تفاعل هام لمركبات عائلة الأحماض الكربوكسيلية.

2- طبيعة المجموعة المغادرة :

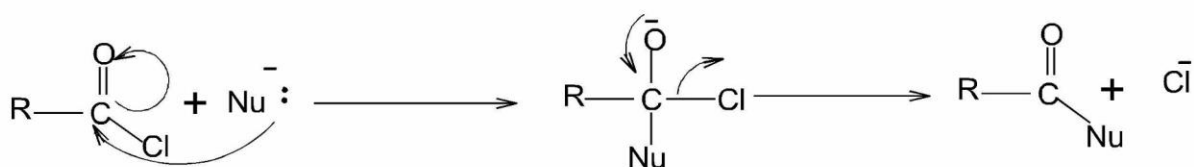
إن الاستبدال نيوكوفيلي على مجموعة كربونيل يتطلب فقد مجموعة أخرى غير الكاشف النيوكوفيلي و المجموعة المغادرة (L) تأخذ معها زوج الألكترونات الذي كان يربطها اصلا بمجموعة الكربونيل وعلى هذا فان استقرار مجموعة مغادرة يمكن ان يرجع الى قاعدتها فالقواعد الضعيفة (القواعد المرافقة للأحماض القوية) هي مجموعات مغادرة جيدة لانها قادرة على استيعاب زوج الالكترونات بصورة فعالة

ملاحظة :

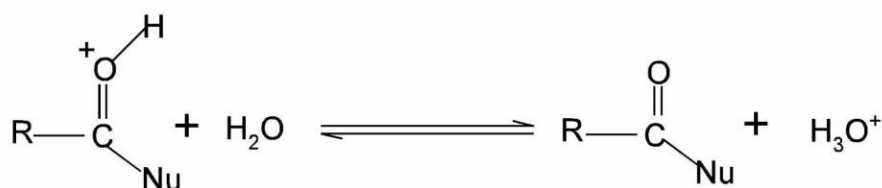
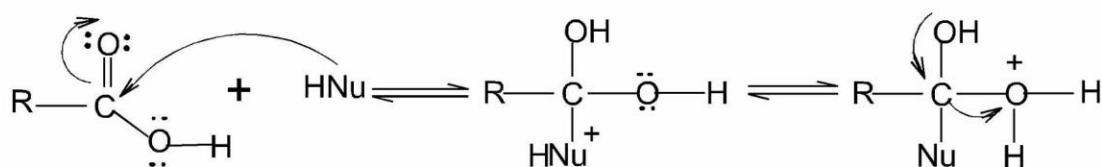
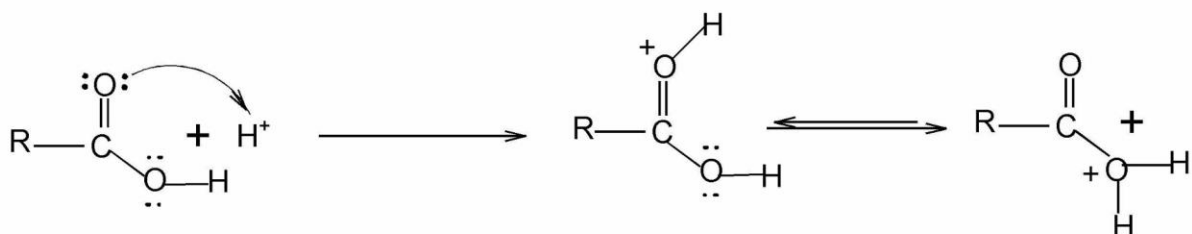
لو كان الاستبدال النيوكوفيلي ان يحدث مع الالدهيد أو الكيتون لكانت المجموعة المغادرة (L) هيدريدا أو ايون كربون سالبا وهذه الايونات السالبة غير مستقرة لانها قواعد مرافقة للأحماض الضعيفة .



و على عكس من ذلك فان مشتقات الأحماض الكربوكسيلية لها مجموعات مغادرة جيدة و في بعض الحالات تكون المجموعة المغادرة عبارة عن ايون سالب مستقر نسبيا و مثال ذلك ايون الكلوريد الذي يعد قاعدة مرافقة لحمض الهيدروكلوريك القوي .



وفي أمثلة أخرى نجد ان البرتنة تزيد قابلية المجموعة المغادرة على الرحيل .



الجدول (8) : يعطي المجموعات المغادرة المحتملة في الاستبدال النيوكوفيلي لمشتقات الاحماض الكربوكسيلية و كذلك الالديهات و الكيتونات .

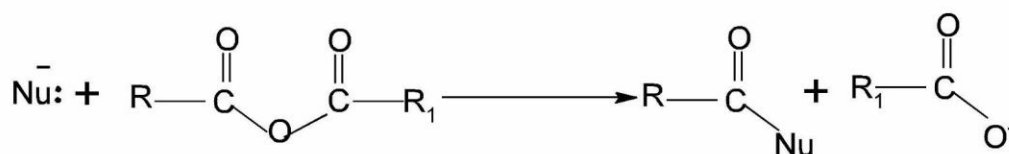
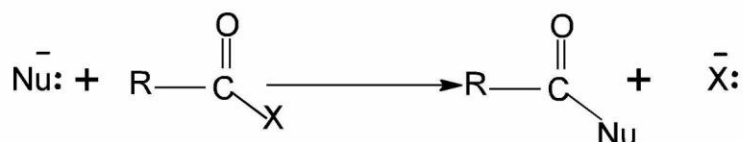
مجموعات مغادرة جيدة	مجموعات تحولت بالبرتنة الى مجموعات مغادرة	مجموعات مغادرة غير فعالة
Cl^-	H_2O (from OH^-)	H^-
HS^-	ROH (from RO^-)	C^-
RCOO^-	NH_3 (from H_2N^-)	
	R_2NH (from R_2N^-)	

و فاعلية مركبات عائلة الاحماض الكربوكسيلية تجاه الكواشف النيوكوفيلية يمكن التنبؤ بها جزئيا من ميل المجموعات المغادرة إلى للرحيل فمثلا نجد إن هاليدات الاسيل والانهيديرات هي أكثر مشتقات الاحماض الكربوكسيلية فعالية و الاميدات هي اقل فاعلية بينما الأسترات و الاحماض الكربوكسيلية متوسطة الفاعلية ، و كلما زاد استقرار المجموعة المغادرة كلما زادت فعالية المشتق الكربوكسيلي

وهناك عامل آخر له بعض الصلة بفاعلية هو قوة الرابطة بين المجموعة المغادرة و ذرة الكربون الكربونيل فهذه الرابطة يجب أن تنكسر لكي يحدث الاستبدال .

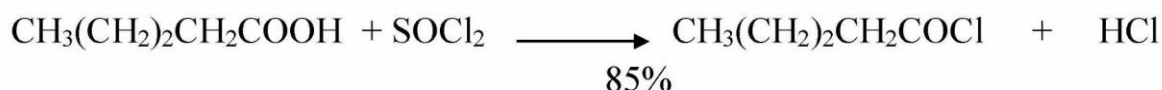
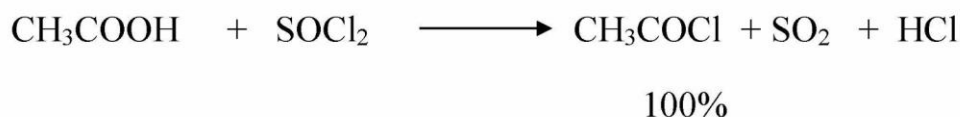
2- هاليدات الاسيل و الانهيدريدات :

هاليدات الاسيل و الانهيدريدات تعد أكثر مشتقات الاحماض الكربوكسيلية فعالية و هذا ليس بمستغرب حيث ان الهاليد و الكربوكسيلاات من المجاميع المغادرة الجيدة فهي ايونات سالبة و عليه فان التفاعل عادة لا يحتاج الى محفز .



(أ)- تحضير هاليدات الاسيل :

إن كلوريدات الاسيل هي أكثر هاليدات الاسيل استخداما بصفة عامة واهم الطرق التي تحضر بها هي تفاعل استبدال مجموعة OH^- في الأحماض الكربوكسيلية بهاليد الكلوريد .

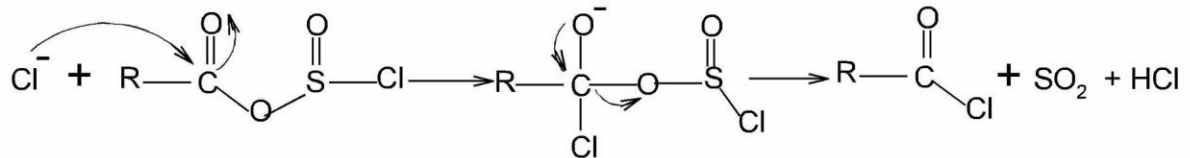


96%

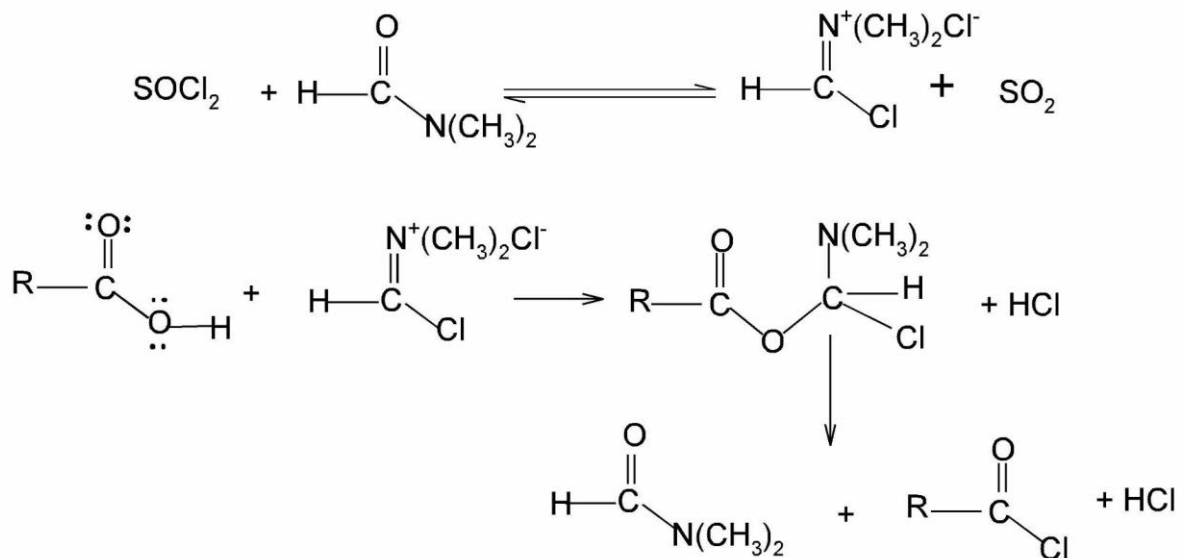
أما آلية التفاعل :



هي كالتالي :

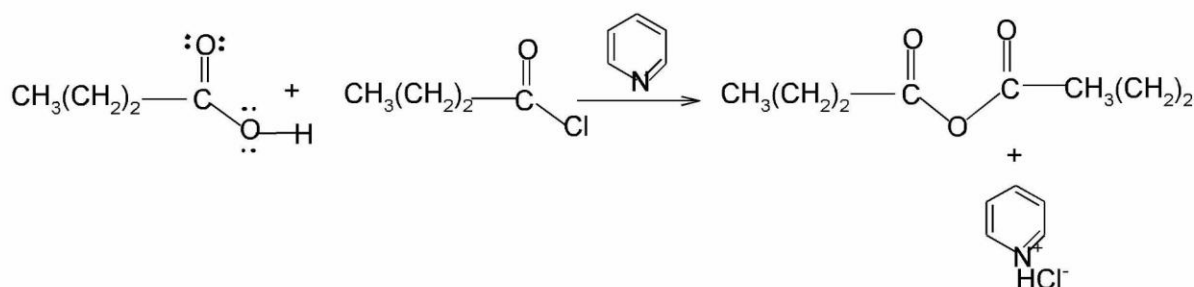


هناك طريقة أخرى لتحضير أكثر حداثة لكوبين كلوريدات الاسيل و تتلخص في استخدام كلوريد الثيونيل في وجود ثنائي مثيل فورماميد (DMF) و يبدو انها أحسن من الطرق القديمة . الكاشف الحقيقي هو كلوريد ثنائي الفورماميديوم و يتفاعل الحامض الكربوكسيلي مع هذا الكاشف ثم يضاف الكلوريد الى مجموعة الكربونيل و ينطلق ثنائي مثيل فورماميد.



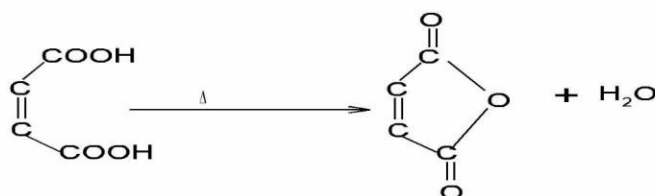
(ب)- تحضير انهدريدات الاحماض :

تحضر انهيدريدات الاحماض الكربوكسيلية بصفة عامة بتفاعل كلوريد الاسيل مع الاحماض الكربوكسيلية مقابلة و غالبا ما يستخدم البيريدين كقاعدة لعزير الخاصية النيوكلوفيلية للحامض الكربوكسيلي .



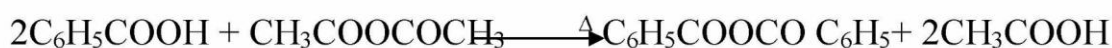
■ وانتزاع الماء يعتبر طريقة عامة اخرى لتحضير الانهيدريدات

مثال:

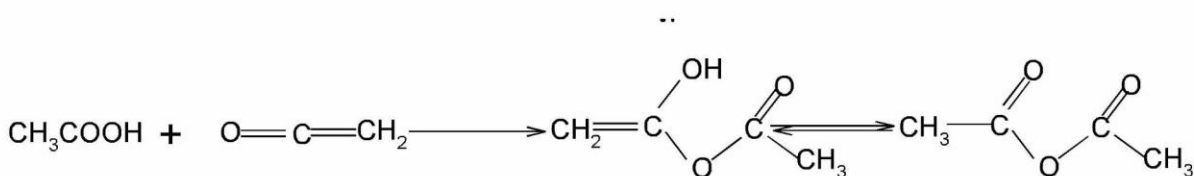


■ كذلك يستعمل تفاعل التبادل في تحضير بعض الانهيدريدات

مثال:



تحضر انهيدريدات الاستيك صناعيا من تفاعل الكيتين مع حامض الاستيك



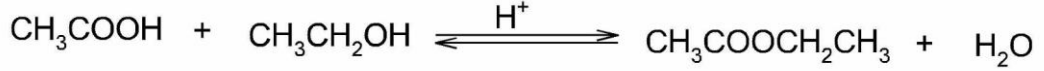
3- الاكسجين او الكبريت ككاشف نيوكلوفيلي (الاسترات- الاحماض الكربوكسيلية) :

(أ)- الاستبدال بالكوحلات :

من أهم الأمثلة المعروفة عن هذا التفاعل هو تفاعل الاسترة حيث يتفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الكحول في وجود حامض قوي ويعرف هذا التفاعل انه محفز بواسطة حامض و ان التفاعل المعروف في هذه الطريقة هو تفاعل استرة الذي يتضمن استبدال مجموعة هيدروكسي بمجموعة الكوكسي في الاتجاه

الأول واما الاتجاه الثاني الذي يمثل تحول الاستر بالماء الى حامض كربوكسيلي و كحول يمثل استبدال مجموعة الكوكسي بمجموعة هيدروكسيل .

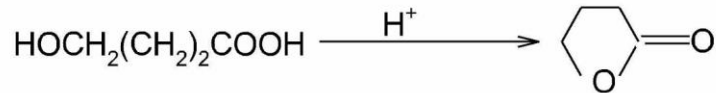
مثال:



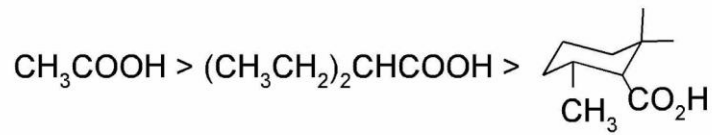
استرة فيشر **Fischer** :

كما يمكن احداث هذا النوع من التفاعلات (الاسترة) في نفس الجزئي عندما يكون الحامض الكربوكسيلي يحتوي على مجموعة OH في وضع غاما (γ) او دلتا (δ) ويكون الناتج لاكتون (استر حلقي).

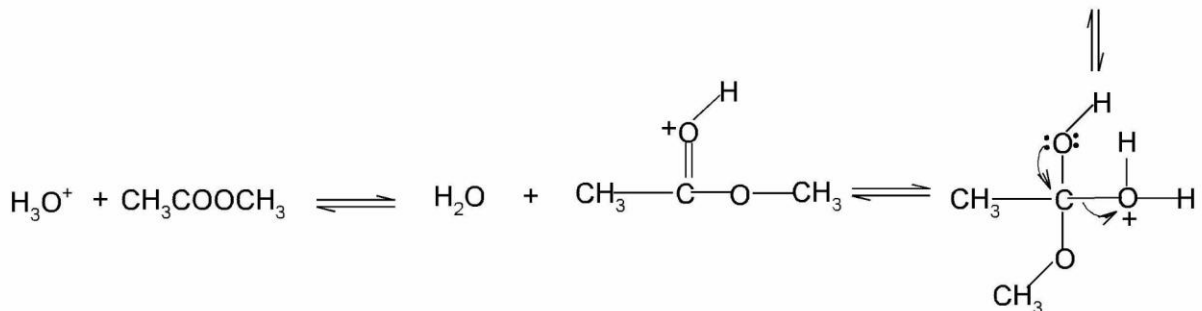
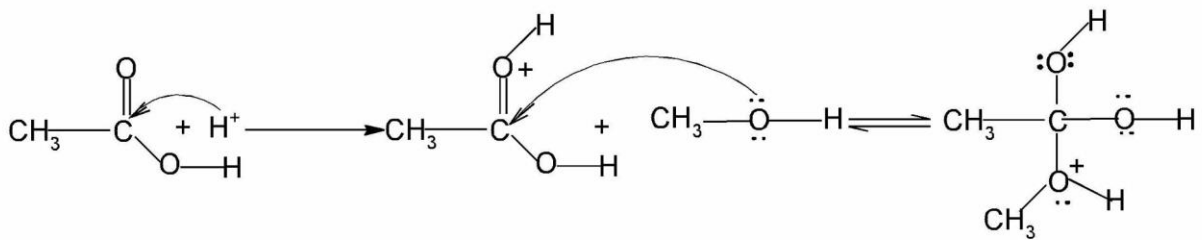
مثال:



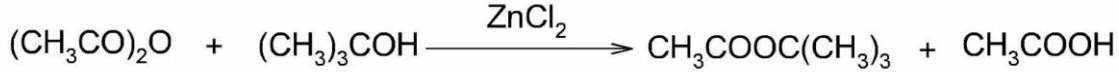
كما أثبتت التجارب العملية أن سرعة الأسترة تتناقص بزيادة التزامم بالقرب من مجموعة الهيدروكسيل .



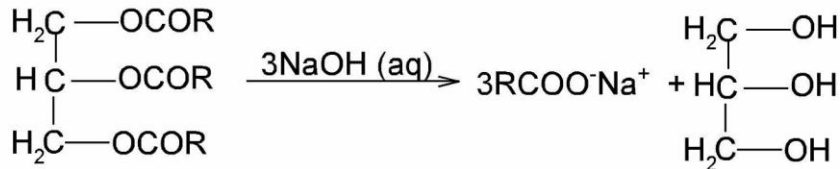
أما الآلية المعروفة عن هذا التفاعل هي كالتالي .



وقد يكون تكوين الاستر من حامض كاربوكسيلي و كحول غير ملائم اذ ان افضل الناتج المطلوب من وسط التفاعل المتزن قد يحتاج الى طرق تقنية معقدة وغالبا يكون تحويل الحامض الكاربوكسيلي الى هاليد اسيل او انهيدريد فعال حتى يكون التفاعل مع الكحول غير عكوس على الرغم من الأنيهيدريد اقل فاعلية من كلوريدات الاسيل الا انها في الغالب مناسبة لتحضير الاسترات و يقوم جزء واحد من الجزئي باسيلة الكحول ويستعاد النصف الاخر كحامض كربوكسيلي.



يعرف التحلل المائي القاعدي للاسترات بالتصبن و قد نشاهد هذا الاسم في الطريقة القديمة لإنتاج الصابون من الدهون الحيوانية او النباتية وهي استرات ثلاثية الكحول (ثلاثي جلسيرين) كانت تحلل مائيا بتسخينها في محلول مائي قاعدي .

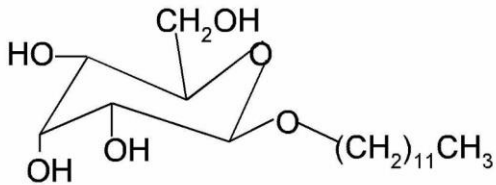


أما المنظفات تعرف بأنها أملاح السلفونيك $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ و هناك أيضا نوعين آخرين من المنظفات كالمنظفات الأيونية الموجبة و المنظفات المتعادلة .

ايونية N-N-dimethyl-N-N-dioctade cylummonium



متعادلة Dodecyl β -glucoside

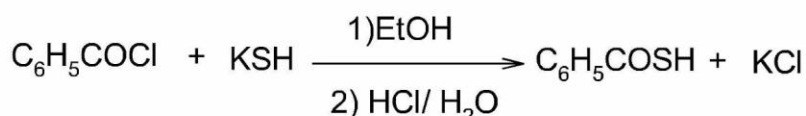
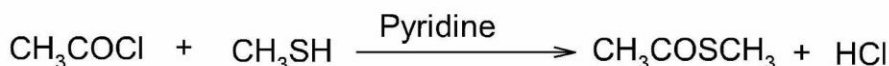
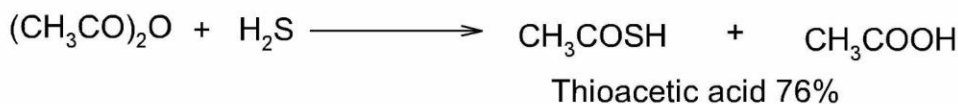


(ب)- الاستبدال بالثيولات :

عادة ما يكون المركب الذي يحتوي على ذرة كبريت كاشف نيوكوفيلي جيد، فأحماض الثيو(-COS-R H) يمكن تحضيرها عن طريق استبدال باحث عن النواة (نيوكوفيلي) بكبريتيت الهيدروجين على

مشتقات الأحماض اما الثيو استرات وهي المناظرات الكبريتية للاسترات يمكن تخليقها من الثيولات كما هو موضح في المثال التالي .

مثال:

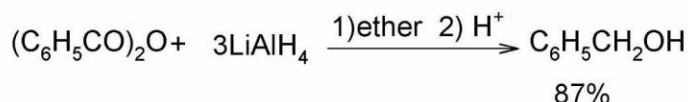
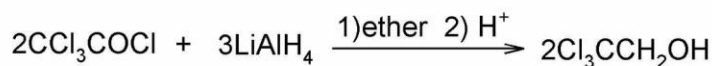
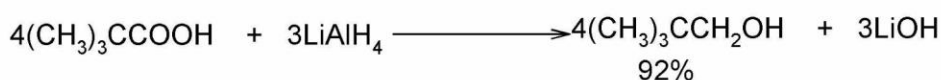


4- الهيدريد ككاشف نيوكوفيلي (الاختزال) :

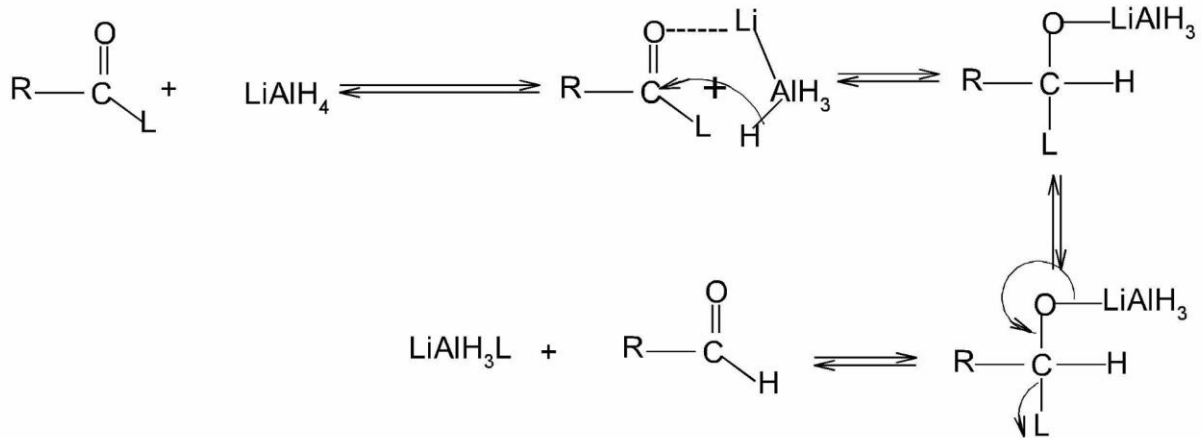
من الهيدريدات المعروفة هي الهيدريدات الفلزية المتراكمة و من الأمثلة المعروفة ليثيوم الومونيوم هيدريد وليثيوم بورو هيدريد و الصوديوم بورو هيدريد (NaBH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4) عندما يمنح هيدريد لمركب من عائلة الأحماض الكربوكسيلية هو اختزال .

(أ)- التفاعلات مع هاليدات الأحماض و الانهيدريدات و الاسترات و الأحماض الكربوكسيلية :

تدرس هذه الأفراد الأربعة من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية معا نظرا للتشابه مسارات تفاعلاتها . و لنظر إلى تفاعلاتها مع هيدريد الليثيوم الومنيوم فان اختزال كل منها يؤدي إلى كحول أولي .

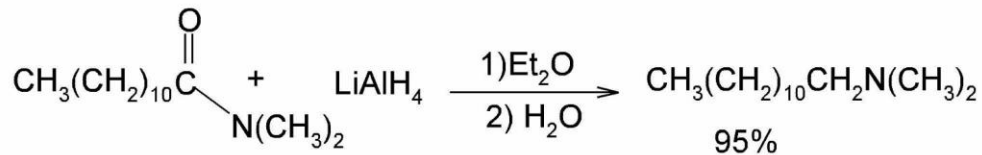


ويبدو إن هذه التفاعلات تحدث في خطوتين الخطوة الأولى عبارة عن تفاعل استبدال مألوف فيه الهيدريد هو كاشف نيوكوفيلي إلا أن ناتج هذا التفاعل الأول الدهيد أو متراكم الدهيد و الالدهيد عامة لا يمكن ف صلة لأنه يتفاعل مع كمية أخرى من الهيدريد ففي خطوة ثانية سريعة يعطي الناتج النهائي .

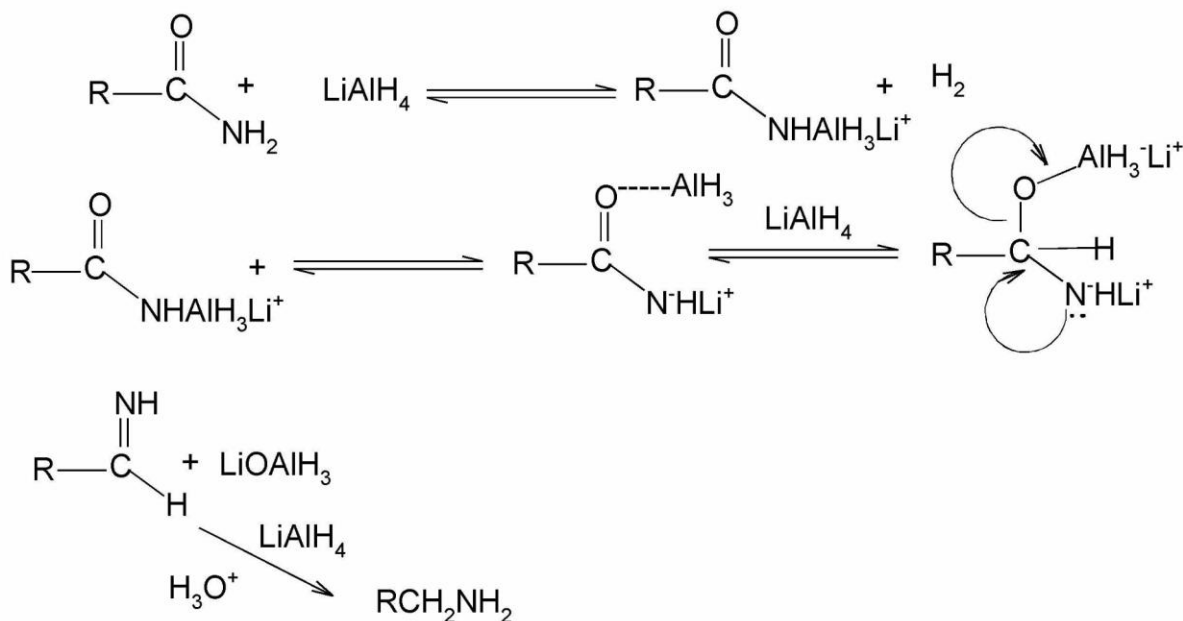


(ب) - تفاعل الهيدريدات مع الاميدات :

يؤدي مسار تفاعل الاميد مع هيدريد الليثيوم الومونيوم الى الحصول على امين و يختلف مسار التفاعل عن مسارات المركبات الأخرى من عائلة الأحماض الكربوكسيلية لان ذرة الأكسجين في مجموعة الكربونيل تفقد في هذه العملية .



إما من حيث الألية فأنها غير واضحة لحد الآن إلا أن يمكن إعطاء هذا المخطط .



(ج) - ثنائي البوران كمصدر للهيدريد :

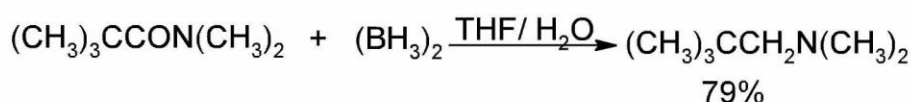
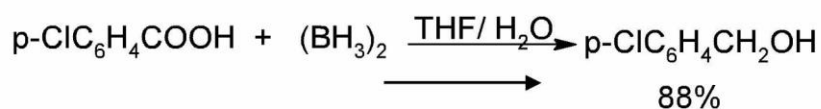
ثنائي البوران $(\text{BH}_3)_2$ غاز سام يتكون عادة بتفاعل بورو هيدريد الصوديوم مع ثلاثي فلوريد البورون و هو ميلمر ثنائي للبوران و سوف نرى إن تفاعلات ثنائي البوران تحدث كما لو كان الكاشف (BH_3)



Diborane

Borane

ويتفاعل ثنائي البوران $(\text{BH}_3)_2$ أيضا مع مجموعات الكربونيل ليعطي نواتج تدل على حدوث إضافة للهيدريد إلى ذرة كربون كربونيل. أما ثنائي البوران فله القدرة على اختزال أنواع كثيرة من المركبات التي تحتوي على مجموعة كربونيل .



5- الكربون ككاشف نيوكلوфильي (الكواشف العضوفيزيائية) :

من أهم الكواشف العضوفيزيائية هي عندما تتصل ذرة فلز مع مجموعة الاكيل ، و أهمها مركبات المغنسيوم (مركبات غرينيار) ذات الصيغة العامة RMgX و مركبات ليثيوم و (LiR) مركبات