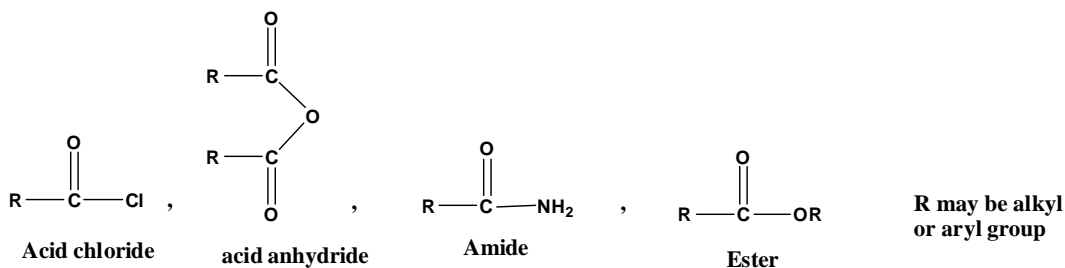


Functional derivatives of carboxylic acids: مشتقات الحوامض الكربوكسيلية:



كلوريد الحامض

انهدريد
الحامض

اماييد

استر

Nomenclature:

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ Acetic acid Ethanoic acid	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ Benzoic acid	Change
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$ Acetylchloride	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$ Benzoylchloride	<u>-ic acid to -yl chloride</u>
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}_3\text{C}$ Acetic anhydride Ethanoic anhydride	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ Benzoic anhydride	<u>acid to anhydride</u>
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ Acetamide Ethanamide	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ Benzamide	<u>-ic acid of common name (or -oic acid of IUPAC name) to amide</u>
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ Ethyl acetate Ethyl ethanoate	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ Ethyl benzoate	<u>-ic acid to (ate) preceded by name of alcohol or phenol group</u>

الأفضلية فى التسمية :

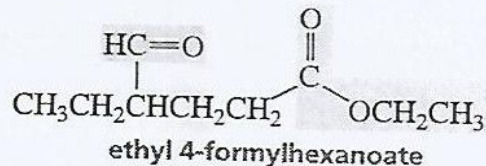
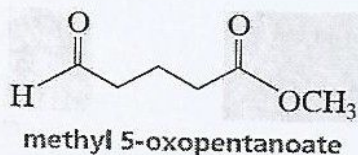
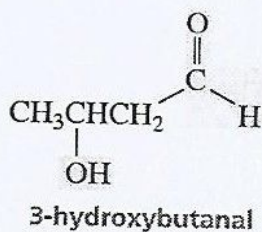

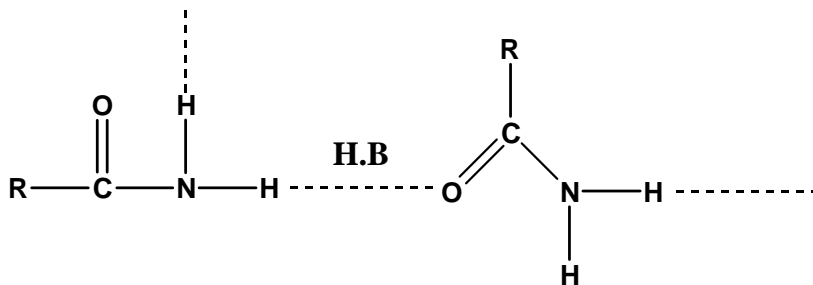


Table 18.1 Summary of Functional Group Nomenclature

	Class	Suffix Name	Prefix Name
 increasing priority	Carboxylic acid	-oic acid	Carboxy
	Ester	-oate	Alkoxycarbonyl
	Amide	-amide	Amido
	Nitrile	-nitrile	Cyano
	Aldehyde	-al	Oxo (=O)
	Aldehyde	-al	Formyl (—CH=O)
	Ketone	-one	Oxo (=O)
	Alcohol	-ol	Hydroxy
	Amine	-amine	Amino
	Alkene	-ene	Alkenyl
	Alkyne	-yne	Alkynyl
	Alkane	-ane	Alkyl
	Ether	—	Alkoxy
	Alkyl halide	—	Halo

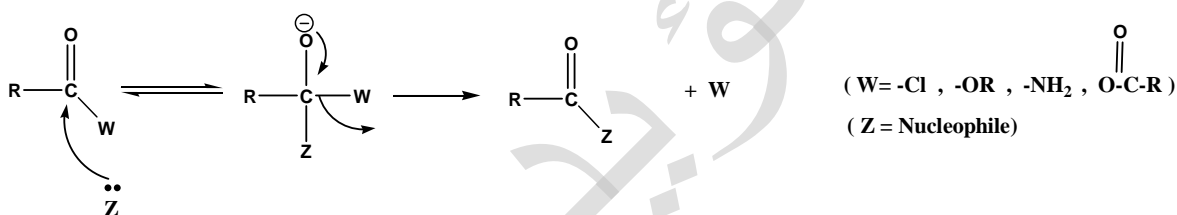
الخواص الفيزيائية : Physical properties

The presence of the (C=O) group makes the acid derivatives polar compounds. Acids chloride and anhydride and esters have boiling points that are about the same as those of aldehydes or ketone of comparable molecular weight. Amides have quit high boiling points because they are capable of strong intermolecular hydrogen bonding .



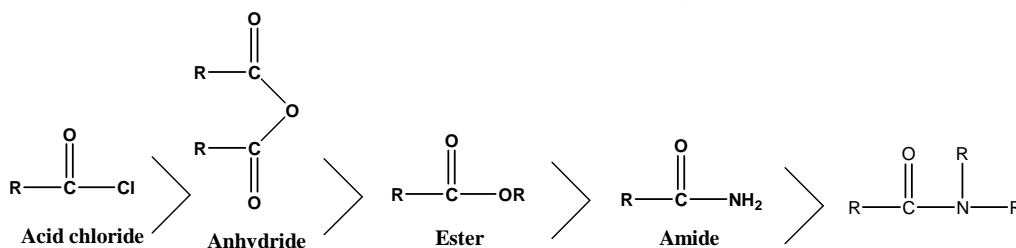
فعالية المشتقات المختلفة :

إن التفاعلات العامة لهذه المشتقات هي تفاعلات تعويض نيوكليوفيلي وتخضع للمسلك الآتي :



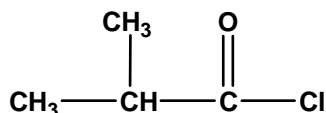
ويتضمن هذا المسلك هجوما نيوكليوفيليا بخطوة تتضمن تفاعل إضافة يليه تفاعل حذف يشمل انفصل المجموعة (W). وتختلف هذه المركبات في تفاعلاتها عن التفاعلات المماثلة للالديهيدات والكتونات في كون الأولى تحتوي مجموعة مغادرة نسبيا هي مجموعة W المتصلة بكربون مجموعة الكربونيل وعدم وجود مثل هذه المجموعة في الالديهيدات والكتونات. أما الفعالية النسبية لهذه المشتقات نحو مجموعة نيوكليوفيلية معينة فتعتمد على عاملين رئيسيين وهما :

- ١ - القابلية النسبية للمجموعة W على سحب الإلكترونات أو وهبها لذرة كربون مجموعة الكربونيل .
- ٢ - القابلية النسبية للمجموعة W على مغادرة مركز التفاعل . وبصورة عامة يخضع نظام الفعالية النسبية للتسلسل الآتي :

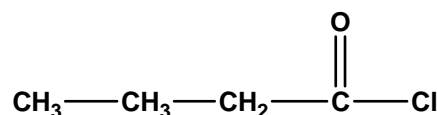


R may be alkyl
or aryl group

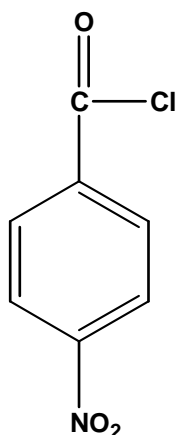
كلوريدات الحوامض : Acid chlorides



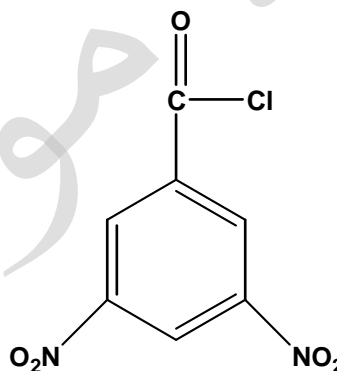
Isobutyrylchloride (Common)
2- Methylpropanoylchloride (IUPAC)



n-Butyrylchloride (Common)
Butanoylchloride (IUPAC)



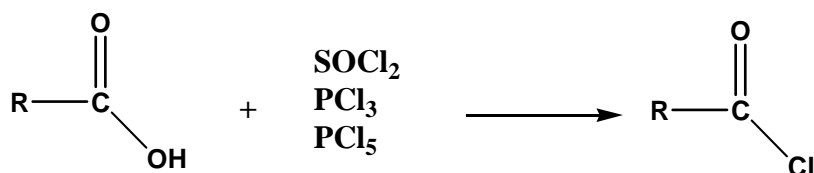
p-Nitrobenzoylchloride



3,5- Dinitrobenzoylchloride

تحضير كلوريدات الحوامض : Preparation of acid chloride

Acid chlorides are prepared from the corresponding acids by reaction with thionyl chloride , phosphorus trichloride , or phosphorus pentachloride

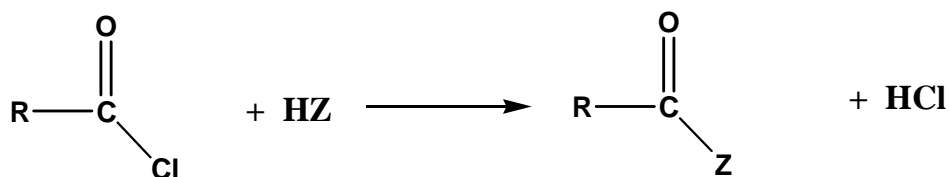


Acid chloride

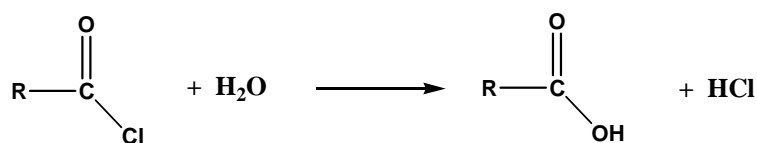
SOCl_2 thionylchloride
 PCl_3 phosphorus trichloride
 PCl_5 phosphorus pentachloride

تفاعلات كلوريدات الحوامض : Reaction of acids chlorides

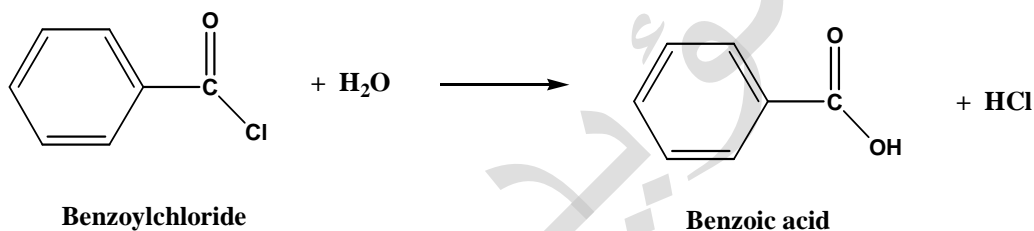
١- التحول إلى الحوامض الكربوكسيلية ومشتقاتها : Conversion into acids and derivatives



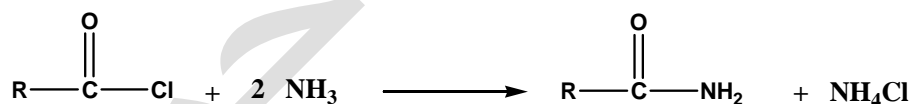
a- التحول إلى الحوامض الكربوكسيلية . التحلل المائي: Hydrolysis . Conversion into acids



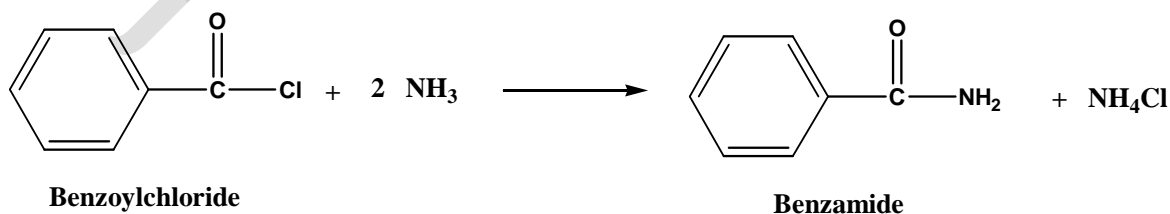
example:



b- التحول إلى الاميدات : Conversion into amides



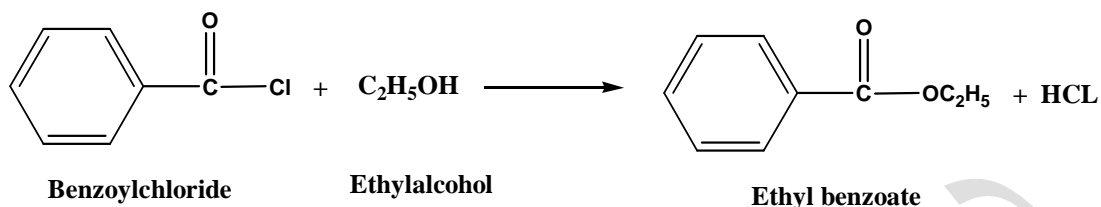
example:



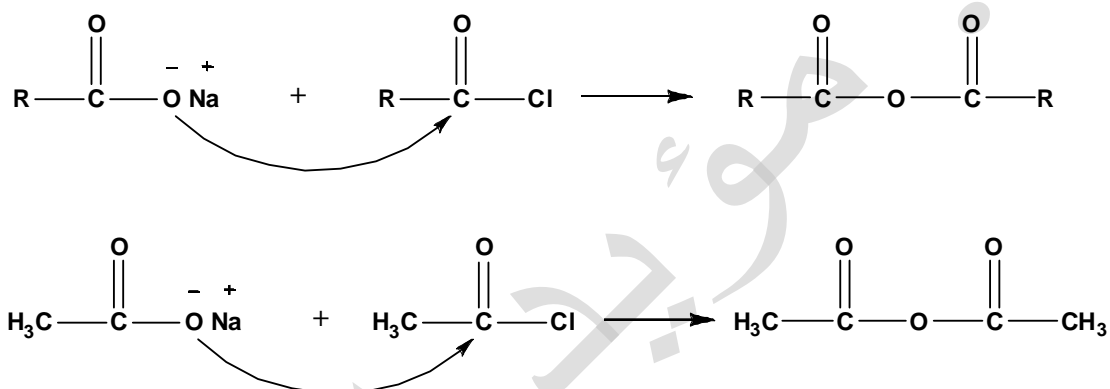
C – التحول إلى الاسترات : Alcoholysis Conversion into esters



example:

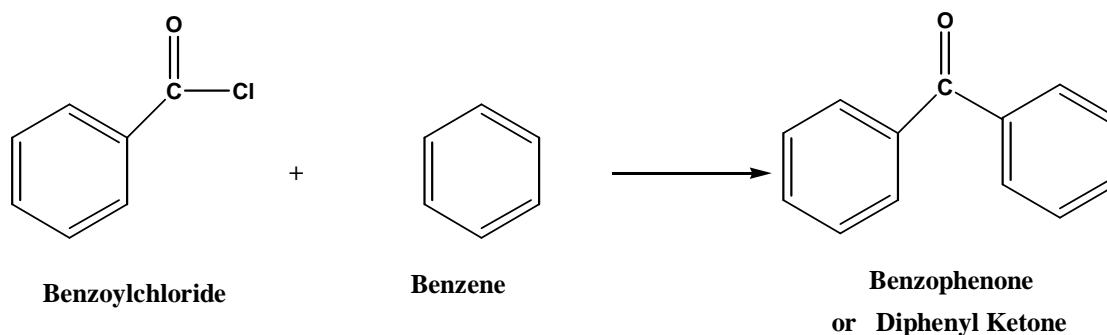
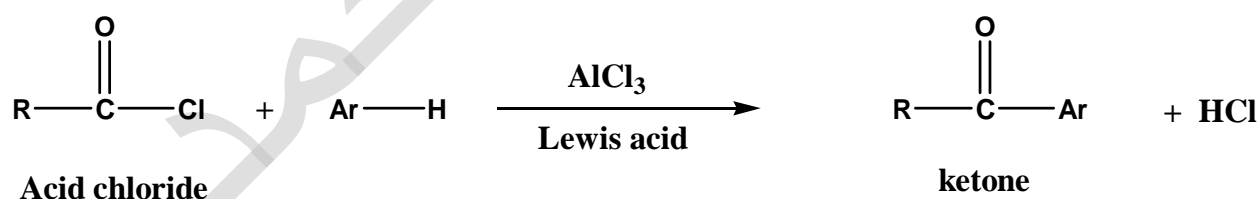


D – التحول إلى الانهيدريدات : Conversion into anhydride

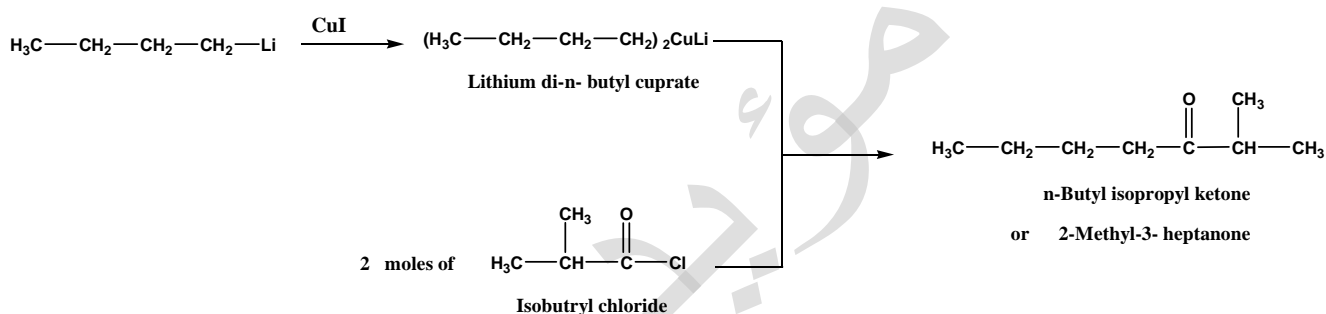
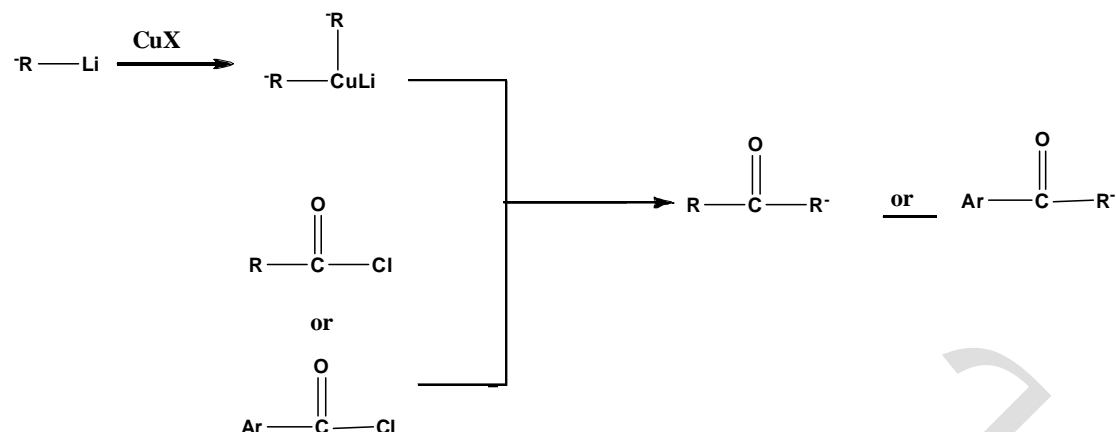


٢- تكوين الكيتونات .اسيلة فريدل – كرافت :

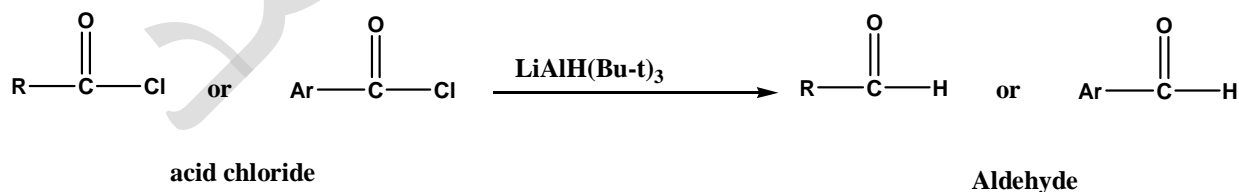
Formation of ketones .Friedel – Crafts acylation



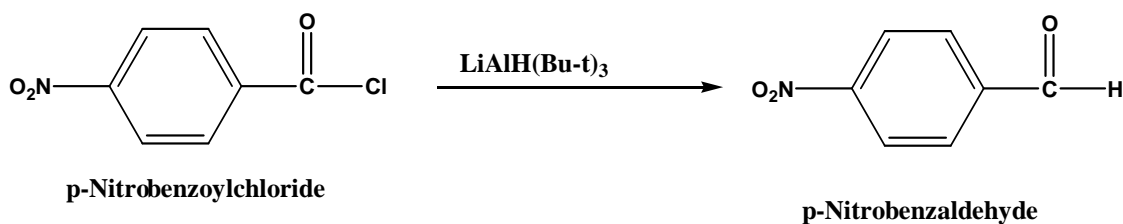
٣- تكوين الكيتونات . التفاعل مع مركبات النحاس العضوية : Formation of ketones : .Reaction with organocopper compounds



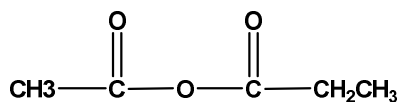
٤- تكوين الالديهيدات بواسطة الاختزال: Formation of aldehyde by reduction:



example:

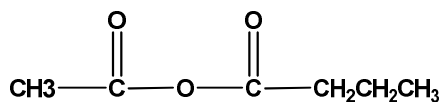


Acid anhydrides: انهيدريدات الحوامض



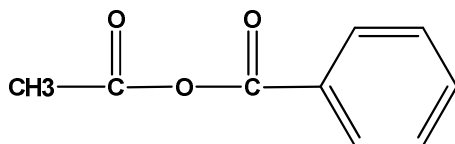
Aceticpropionic anhydride (Common)

Ethanoicpropanoic anhydride (IUPAC)

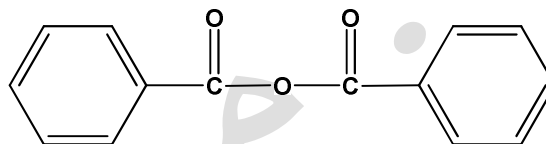


Acetic-n-butyric anhydride(Common)

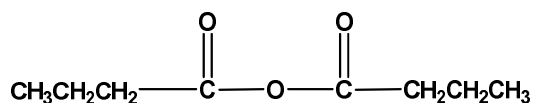
Ethanoicbutanoic anhydride (IUPAC)



Aceticbenzoic anhydride

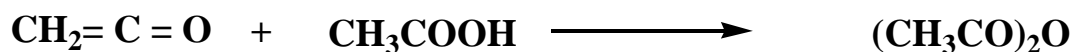
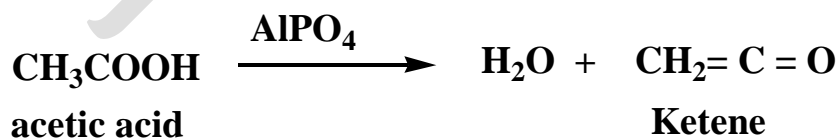


Benzoic anhydride

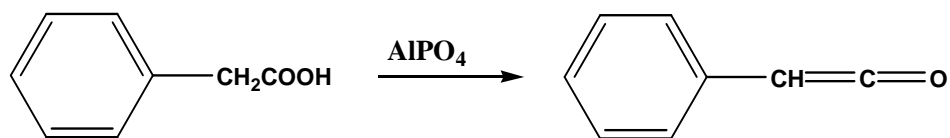


Butanoic anhydride

تحضير انهيدريدات الحوامض: Preparation of acid anhydride

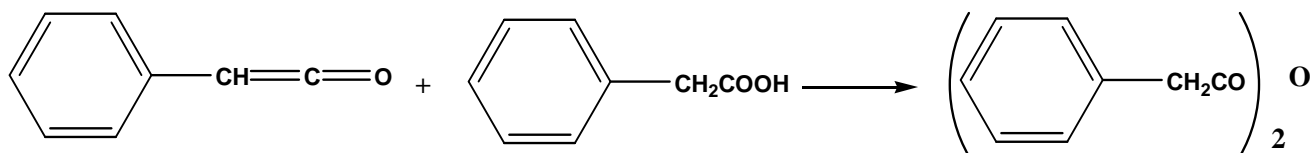


Acetic anhydride



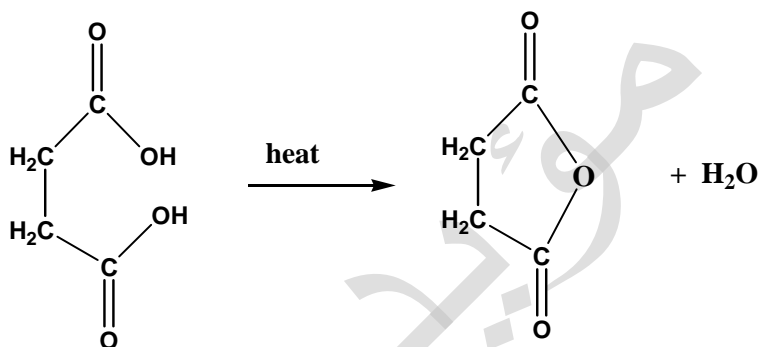
Phenylacetic acid

Ketene



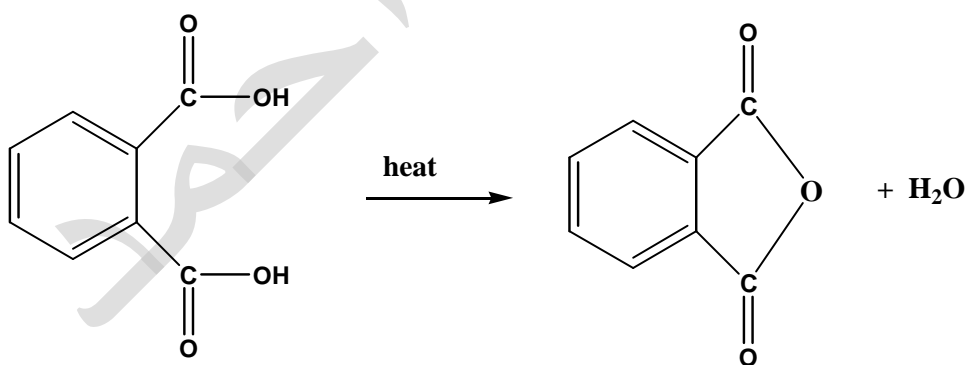
Ketene

Phenylacetic anhydride



Succinic acid

Succinic anhydride



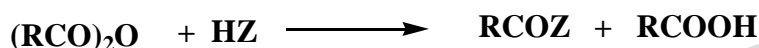
Phthalic acid

Phthalic anhydride

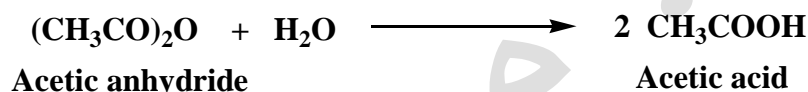
تفاعلات انهدريدات الحوامض : Reaction of acid anhydrides

Acid anhydrides undergo the same reaction as acid chloride , but a little more slowly :where acid chloride yield a molecule of anhydride yield a molecule of carboxylic acid.

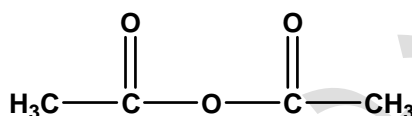
١ - التحول إلى الحوامض الكربوكسيلية ومشتقات الحوامض and acid derivatives



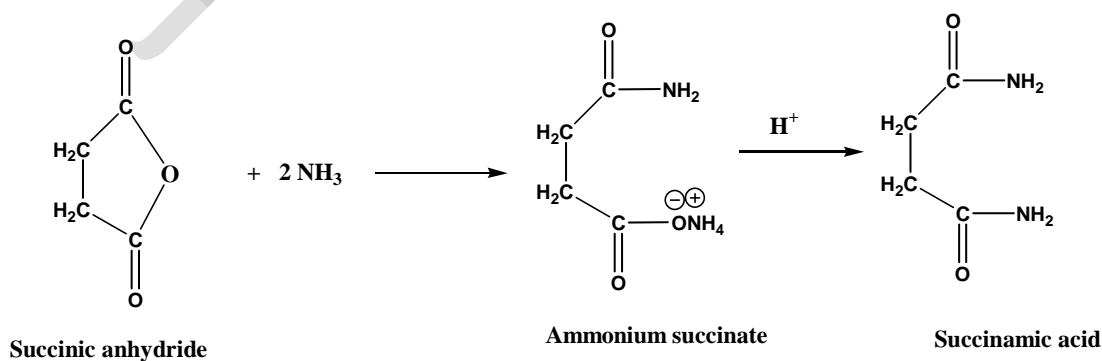
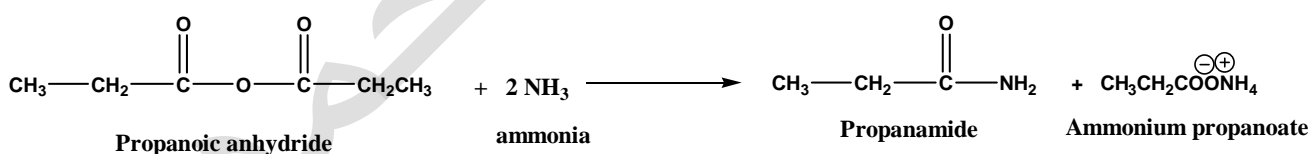
Conversion into acids , a - التحول إلى الحوامض الكربوكسيلية . التحلل المائي : Hydrolysis



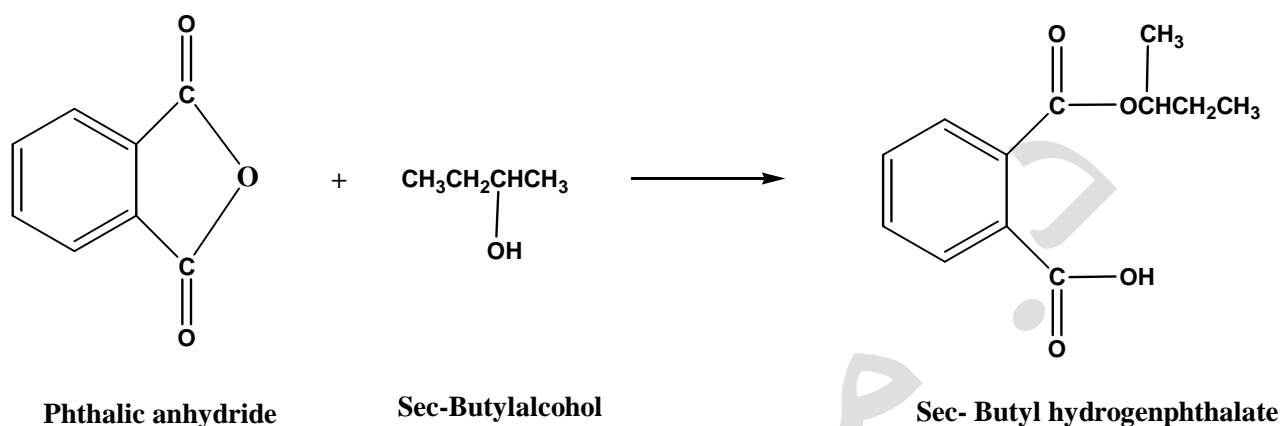
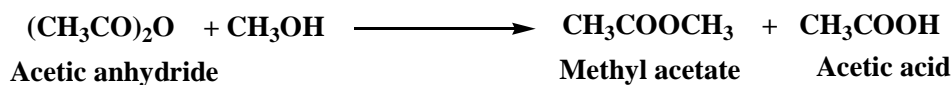
or



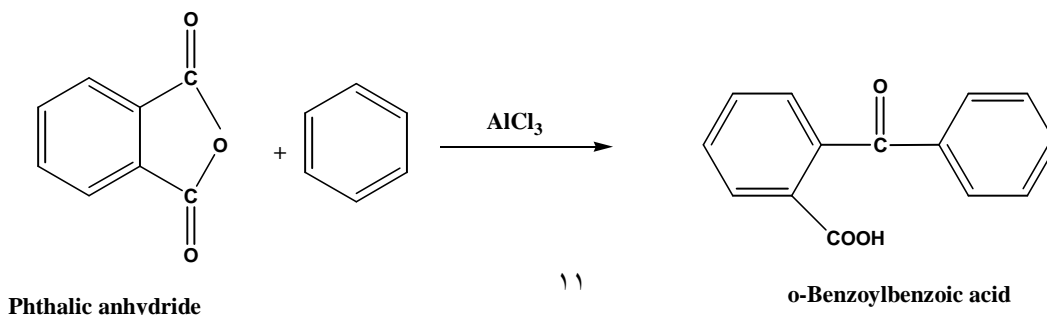
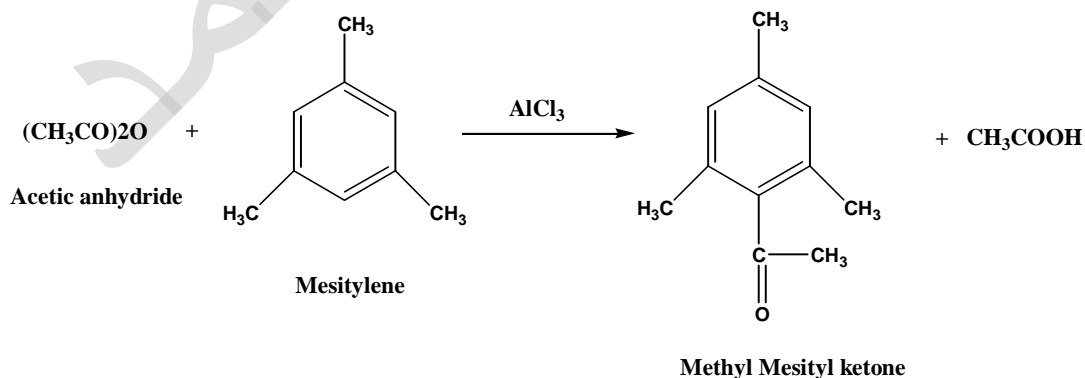
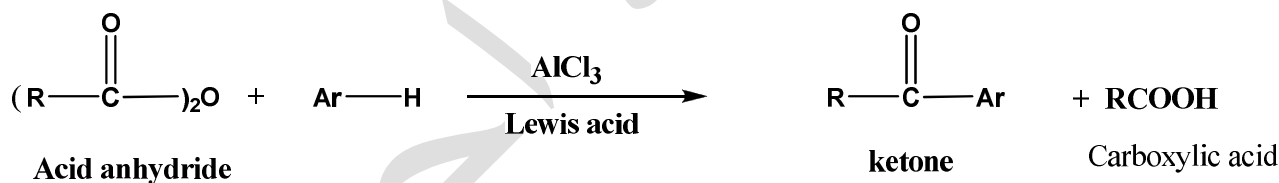
b - التحول إلى الاميدات : Ammonolysis . Conversion into amides



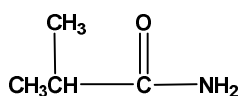
c- التحول إلى الاسترات : Alcoholysis



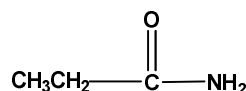
٢- تكوين الكيتونات .أسيطة فريدل – كرافت : Friedel – Crafts acylation



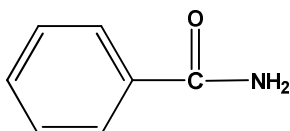
الاميدات: Amides



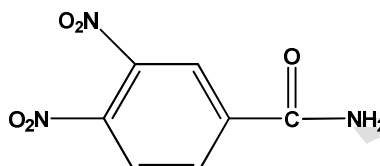
Isobutyramide (Common)
2-Methylpropanamide (IUPAC)



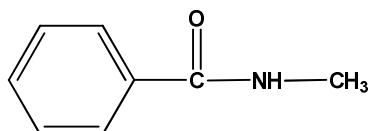
Propionamide (Common)
Propanamide (IUPAC)



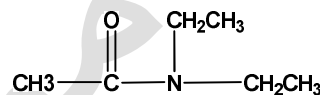
Benzamide



3,4-Dinitrobenzamide



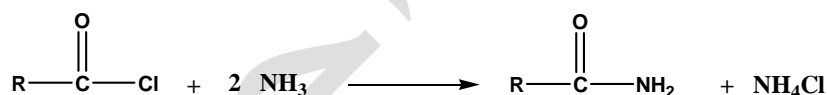
N-Methylbenzamide



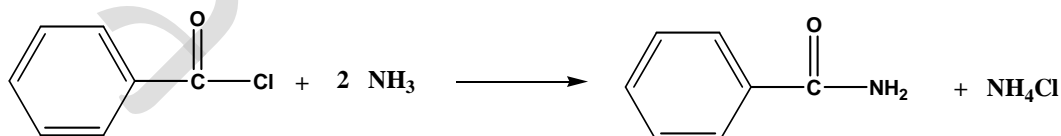
N,N-Diethylacetamide

تحضير الاميدات: Preparation of amides

In the laboratory amides are prepared by reaction of ammonia with acid chloride or, when available acid anhydrides

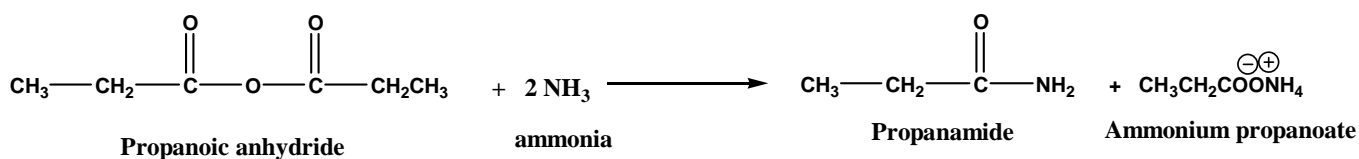


example:



Benzoylchloride

Benzamide



Propanoic anhydride

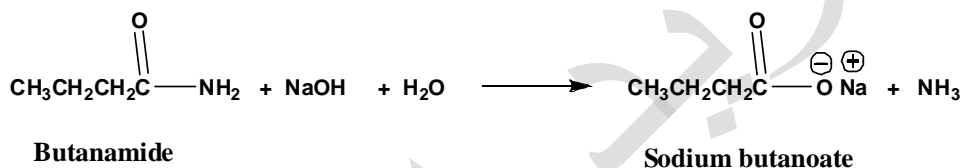
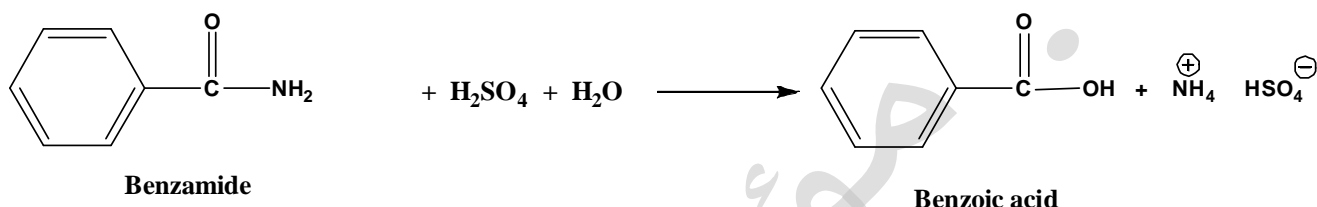
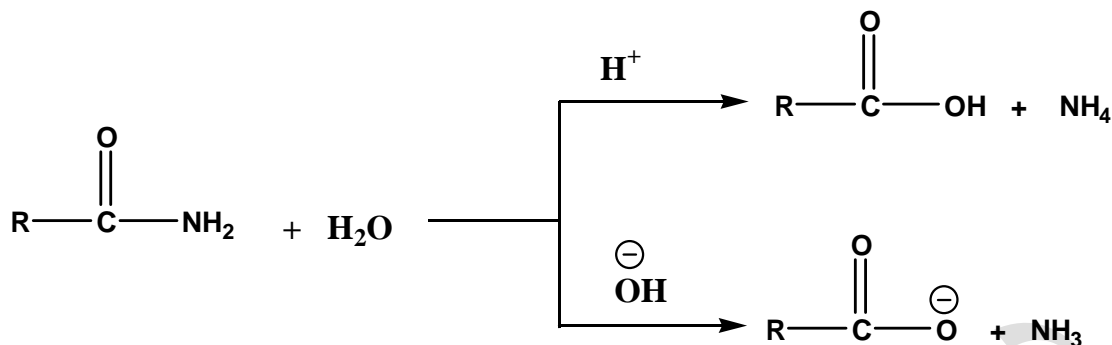
ammonia

Propanamide

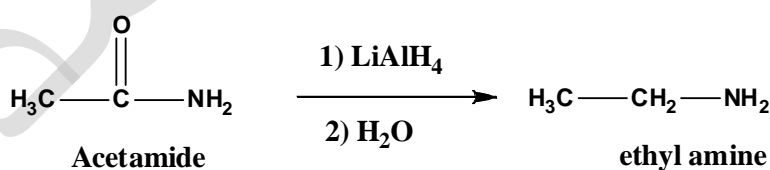
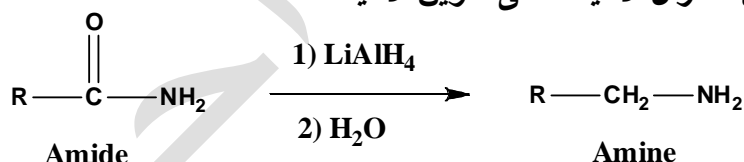
Ammonium propanoate

تفاعلات الاميدات : Reaction of amides

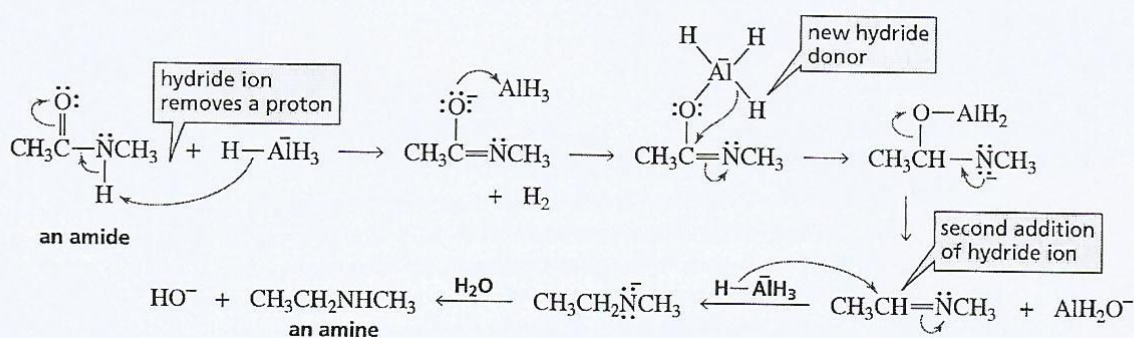
١- التحلل المائي : Hydrolysis



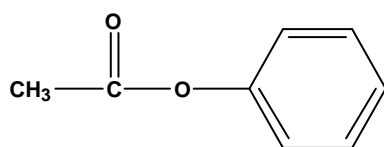
٢- الاختزال : يؤدي اختزال الاميدات الى تكوين الامينات



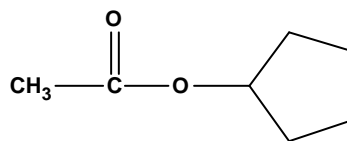
mechanism for the reaction of an *N*-substituted amide with hydride ion



الاسترات : Esters

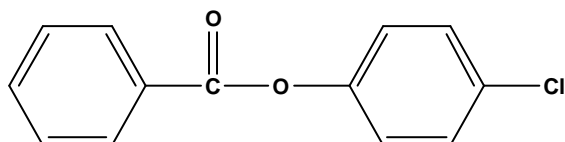


Phenyl ethanoate

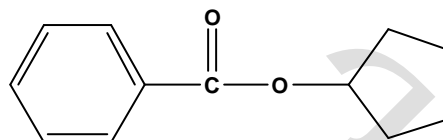


Cyclopentyl acetate (Common)

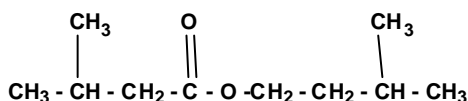
Cyclopentyl ethanoate (IUPAC)



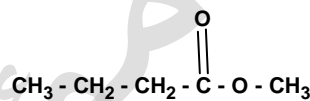
p-Chlorophenyl benzoate



Cyclopentyl benzoate



Isopentyl 3-methylbutanoate



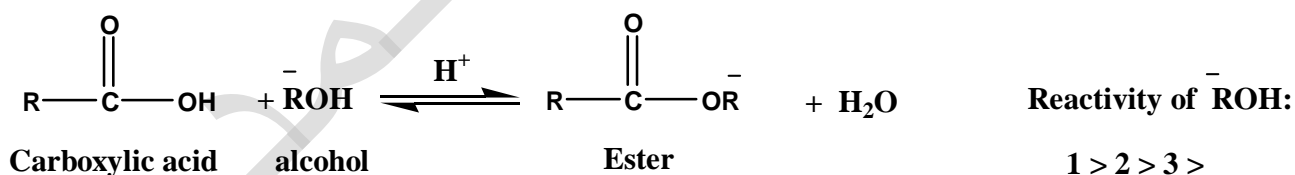
Methyl butyrate (Common)

Methyl butanoate (IUPAC)

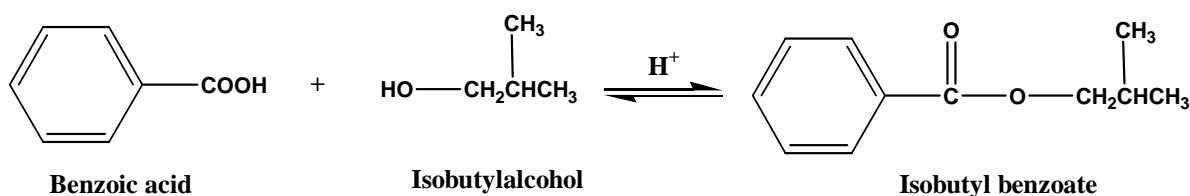
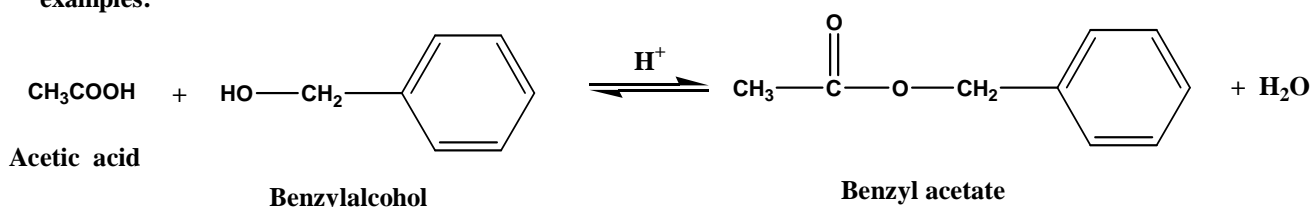
تحضير الاسترات : Preparation of esters

Esters are usually prepared by the reaction of alcohol or phenol with acids or acid derivatives . the most common methods are outlined below:

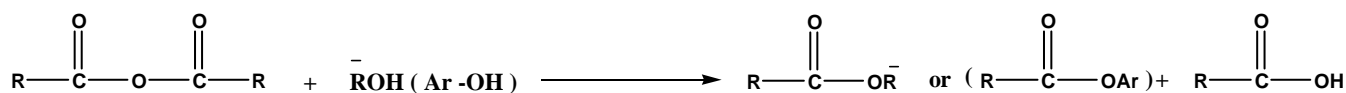
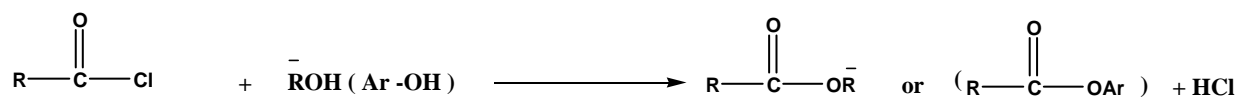
١- من الحوامض : From acids



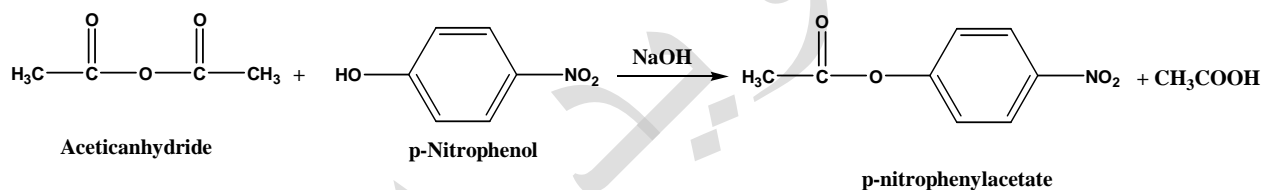
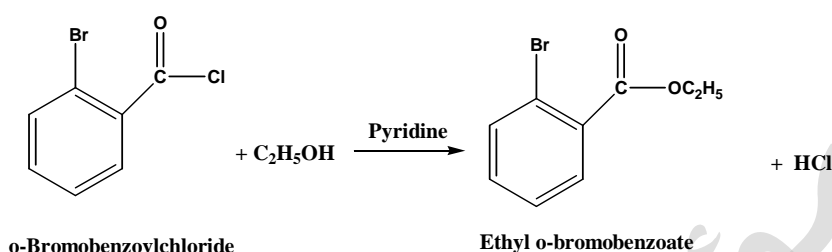
examples:



٢- من كلوريدات الحوامض او الانهيدريدات : From acids chlorides or anhydrides :

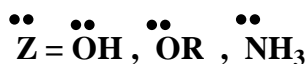
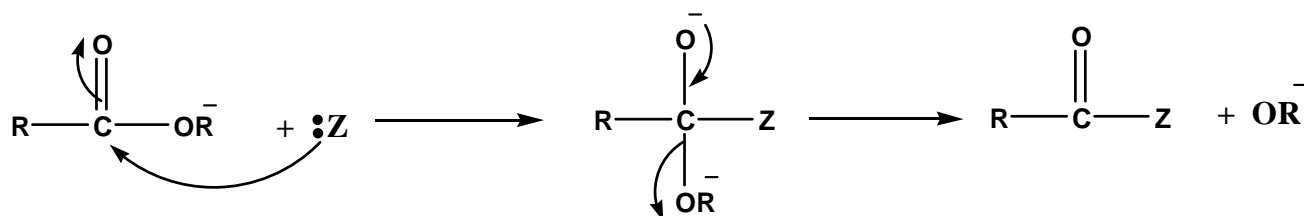


Examples:

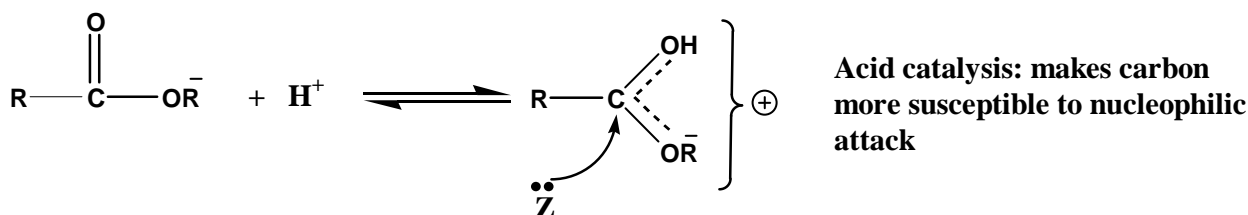


تفاعلات الاسترات : Reaction of esters :

Esters undergo the nucleophilic substitution that is typical of carboxylic acid derivatives . attack occurs at the electron-deficient carbonyl carbon ,and result in the replacement the – OR group by – OH , - OR , or - NH₂ :



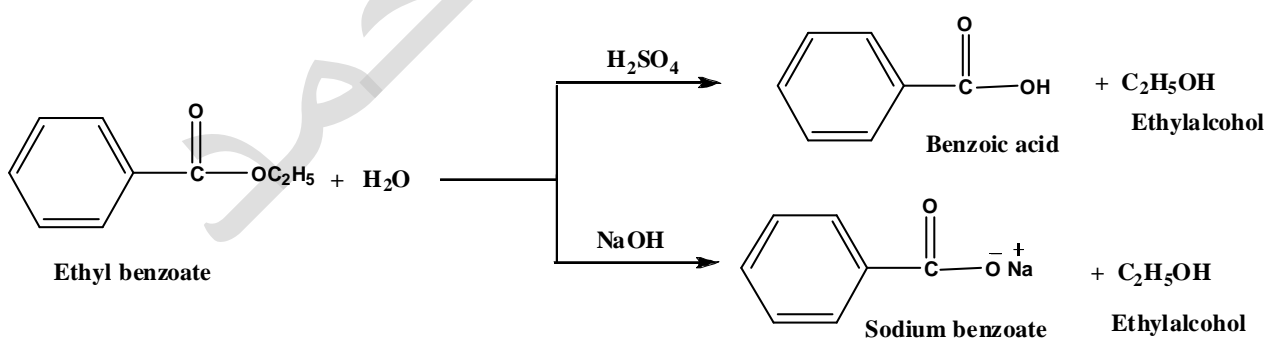
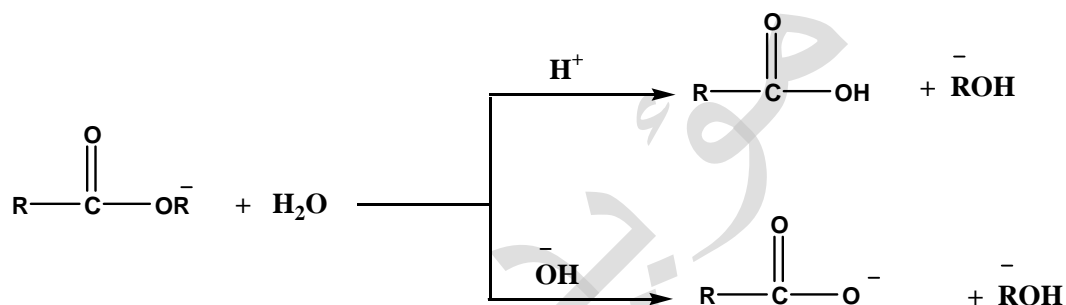
وهذه التفاعلات تتم في بعض الأحيان في وسط حامضي .



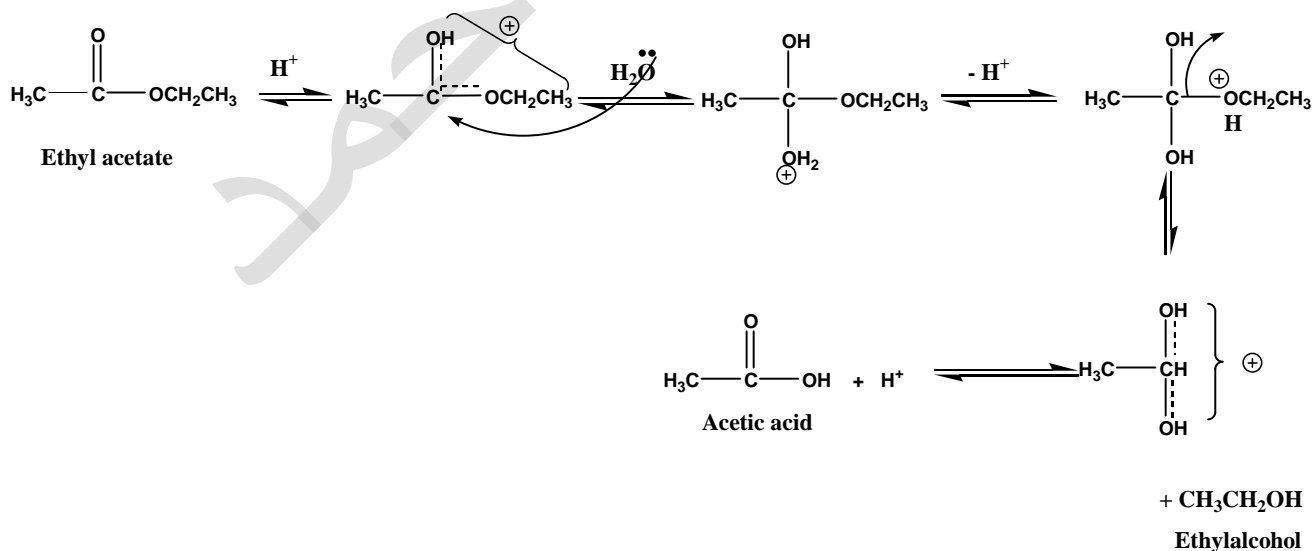
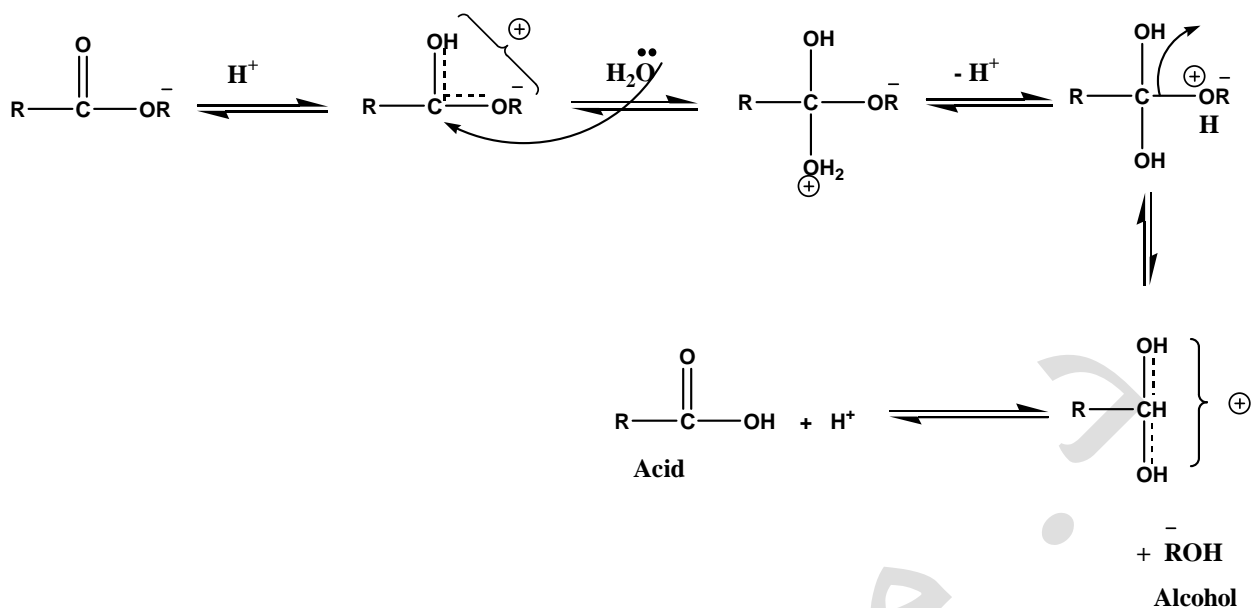
تفاعلات الاسترات :

١- التحول إلى الحوامض ومشتقات الحوامض : Conversion into acids and acid derivatives

a- التحول إلى الحوامض . التحلل المائي : Conversion into acids . Hydrolysis



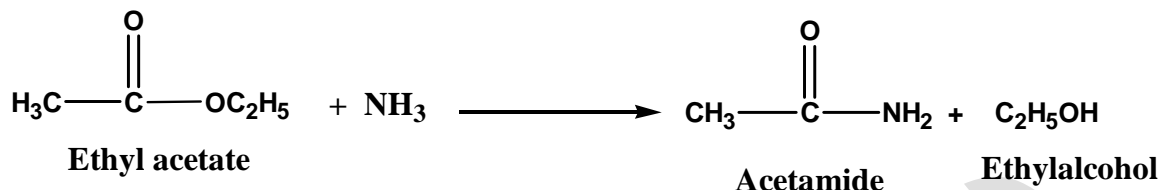
الميكانيكية العامة لتحلل الاستر في الوسط الحامضي :



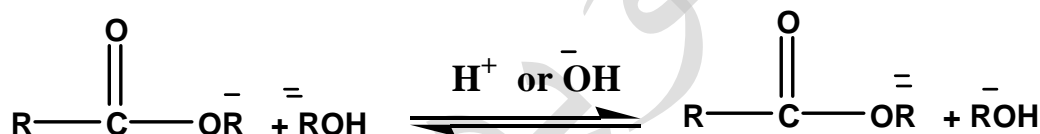
b- التحول إلى الاميدات : Ammonolysis . Conversion into amides



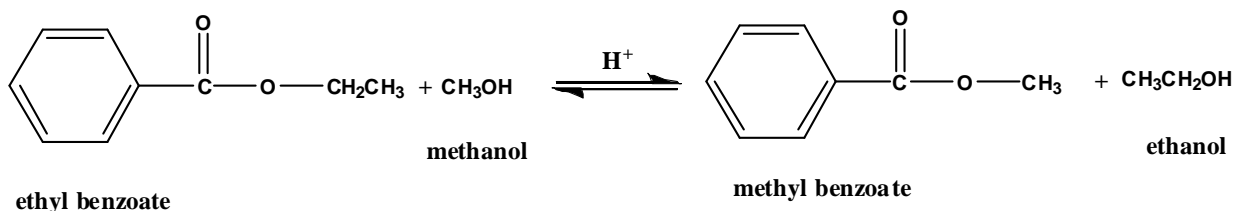
example:



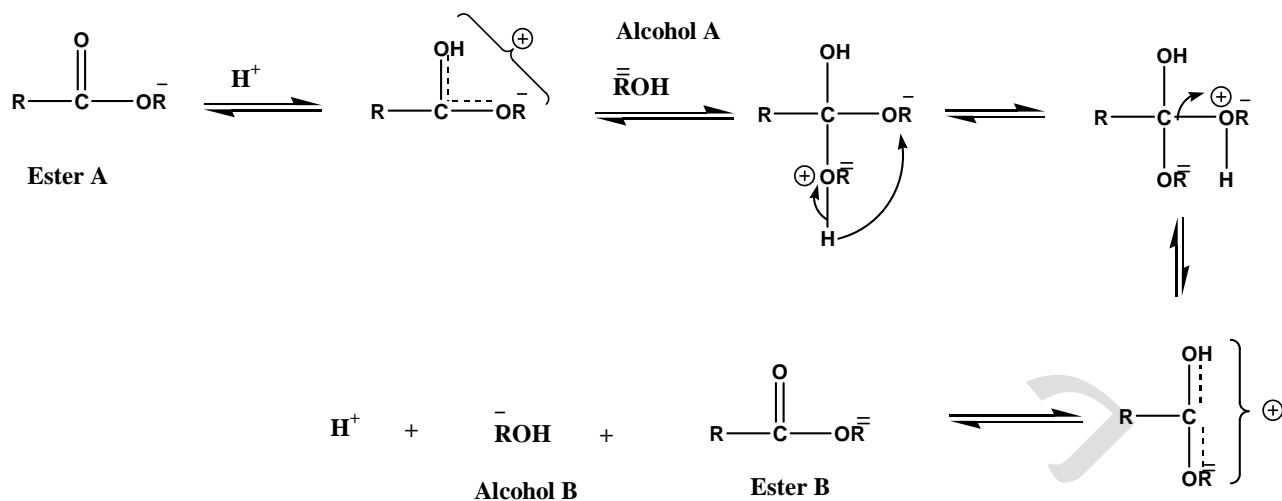
c- التحول إلى الاستر. التحلل الكحولي (الاستر ترانز): . Conversion into esters. Transesterification . Alcoholysis



عند معاملة الاستر مع كحول (الذي يختلف عن الشق الكحولي الموجود في الاستر المستعمل) تتم عملية التحلل الكحولي والتي تعرف كذلك بالاسترة ترانز (Transesterification) حيث تتكون نتيجة ذلك استر يختلف عن الاستر الأصل بشقة الكحولي ، ويكون هذا التفاعل عكسيا عند إجراء التفاعل بوجود كمية قليلة من حامض لاعضوي كعامل مساعد. وتتم عملية التحلل الكحولي عادة بتسخين الاستر مع زيادة من الكحول بوجود كمية قليلة من حامض لاعضوي أو ايون الكوكسيد كعامل مساعد كما في الأمثلة الآتية :



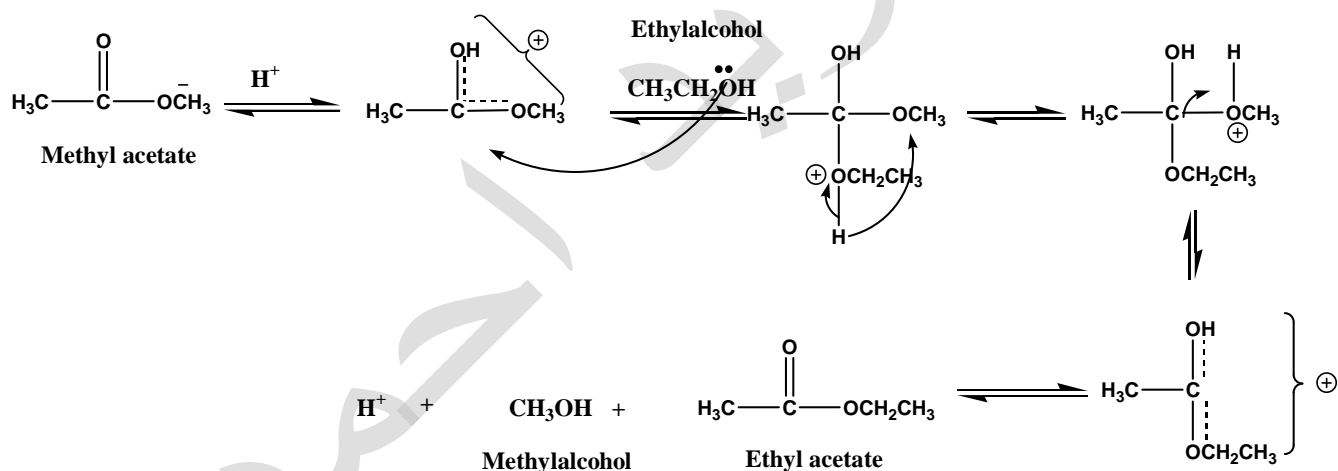
الميكانيكية العامة للتحلل الكحولي في الوسط الحامضي :



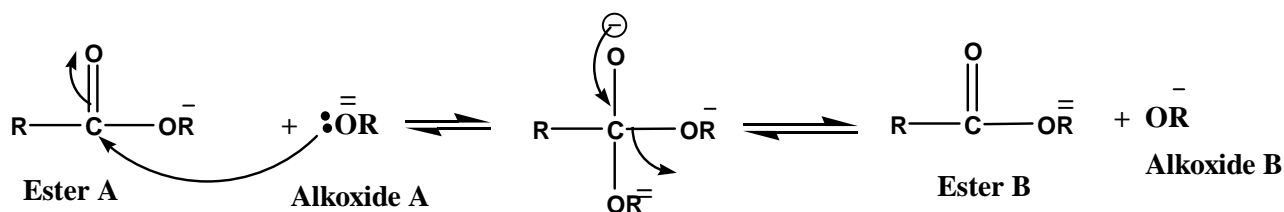
Methyl acetate + CH_3CH_2OH

H^+

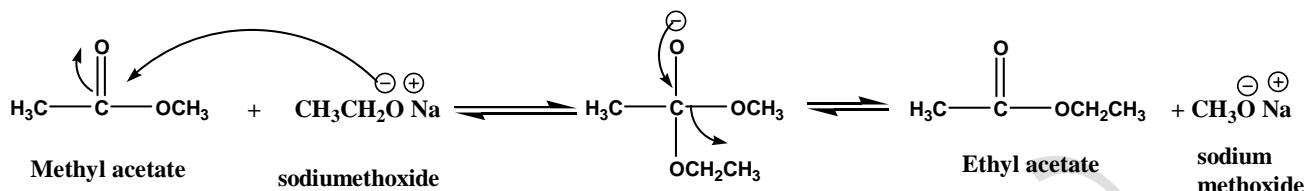
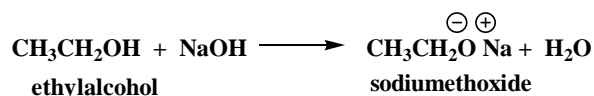
س/ أعط ميكانيكية التفاعل الآتي :



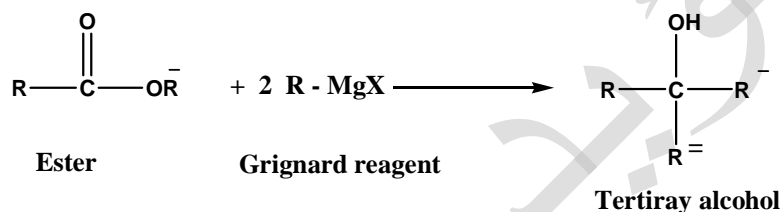
الميكانيكية العامة للتحلل الكحولي في الوسط القاعدي :



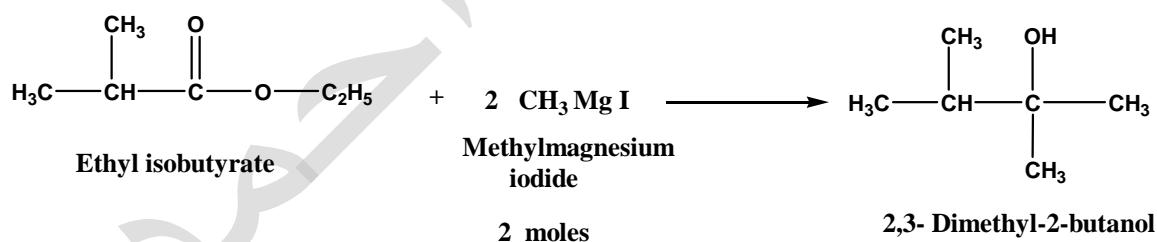
س/ أعط ميكانيزمة التفاعل الآتي :
Methyl acetate + CH₃CH₂OH $\xrightleftharpoons{\text{NaOH}}$



٢- التفاعل مع كاشف كرينيارد (تكوين الكحولات الثالثية) :
Reaction with Grignard : reagents

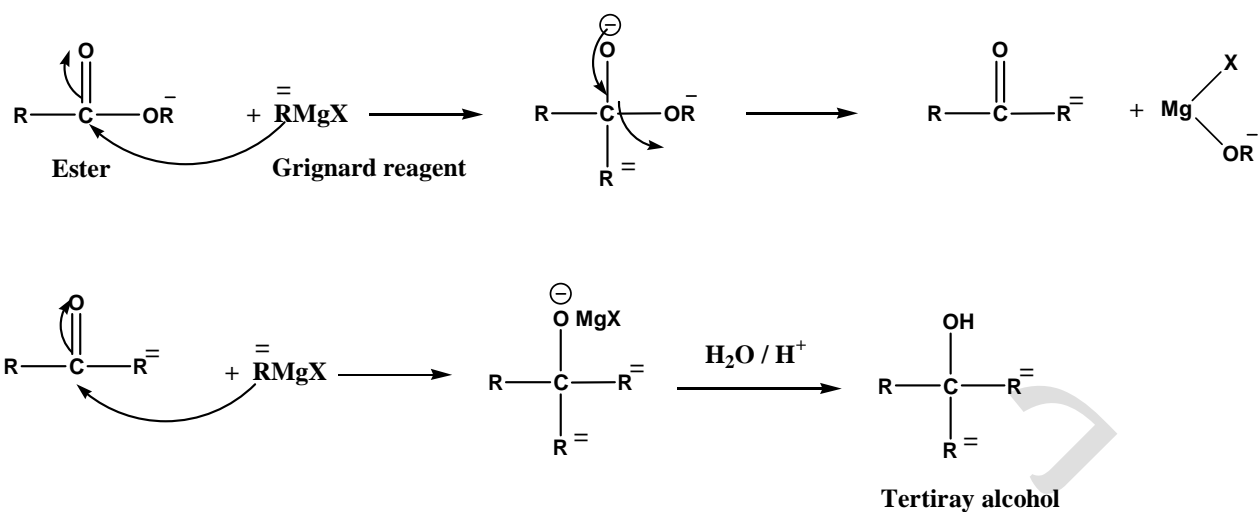


example:

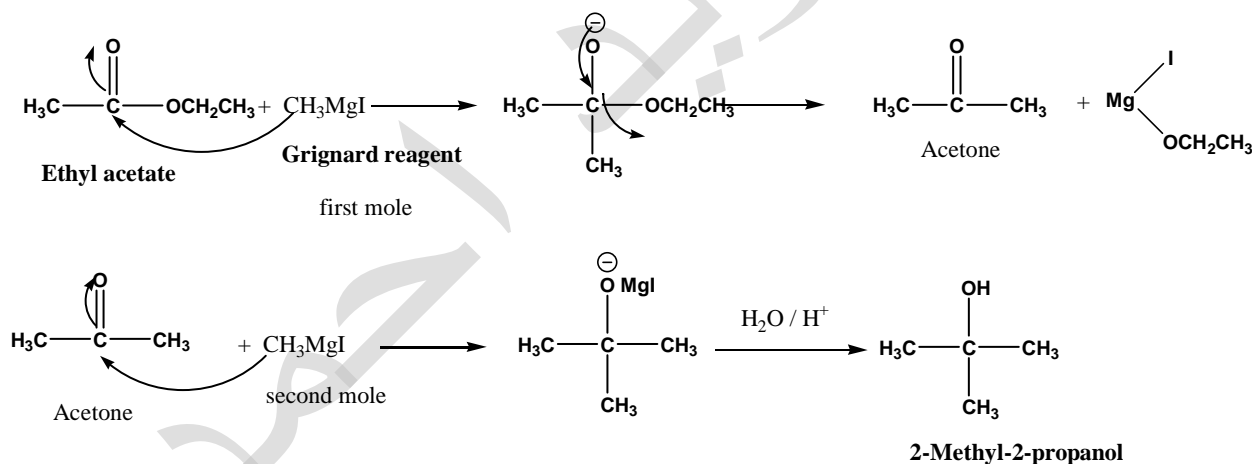


تتكون الكيتونات كمركبات وسطية وذلك عند معاملة الاسترات مع كاشف كرينيارد إلا أنها تتفاعل مع جزيئه أخرى من كاشف كرينيارد مكونة بذلك الكحولات الثالثية . ويعود السبب في ذلك إلى كون الكيتونات أكثر فعالية من الاسترات تجاه كاشف كرينيارد وبقيّة المركبات النيوكليوفيلية

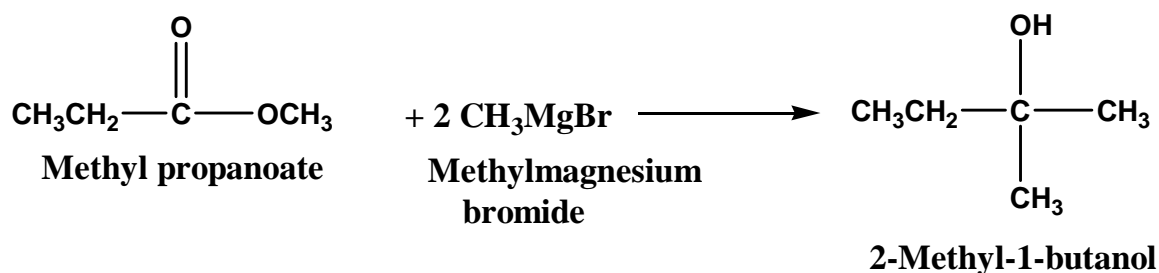
الميكانيكية العامة للتفاعل :



س/ أعط ميكانيكية التفاعل الآتي : Ethyl acetate + 2 CH₃MgI →

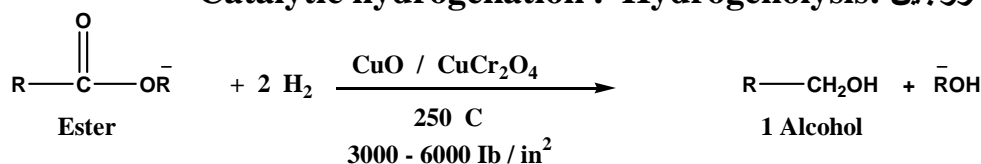


وعليه فان الكحول الثالثي المتكون نتيجة هذا التفاعل يحتوي على مجموعتي الكيل مصدرهما كاشف كرينيارد المستعمل . فمثلا يتكون الكحول الثالثي 2-Methyl-1-butanol من تفاعل

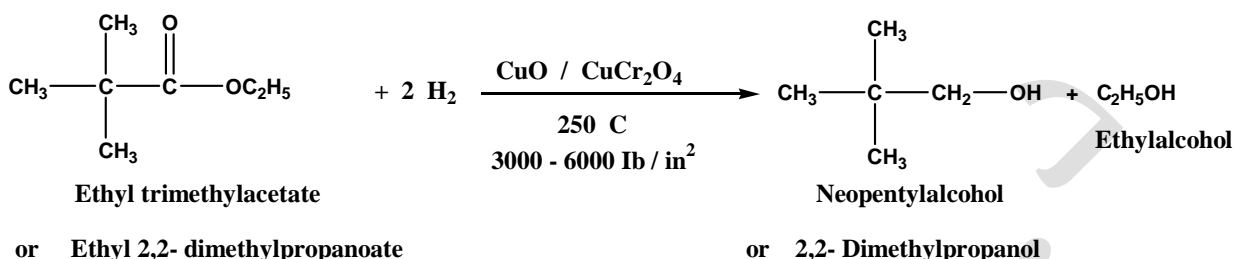


٣- الاختزال الى الكحولات : Reduction to alcohol

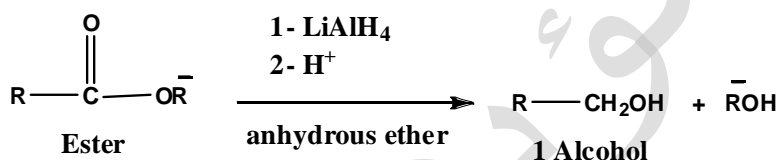
a- استخدام الهيدروجين : Catalytic hydrogenation . Hydrogenolysis



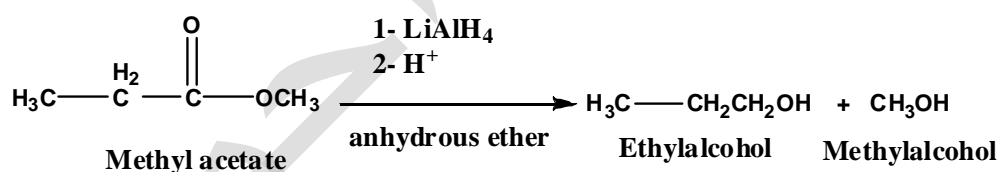
Example:



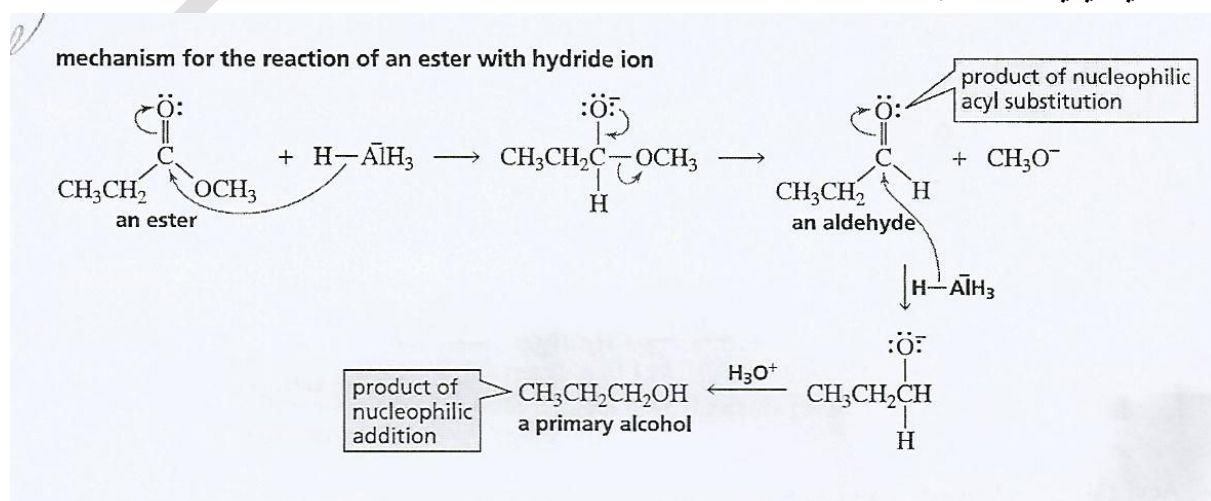
b- الاختزال الكيميائي : Chemical reduction



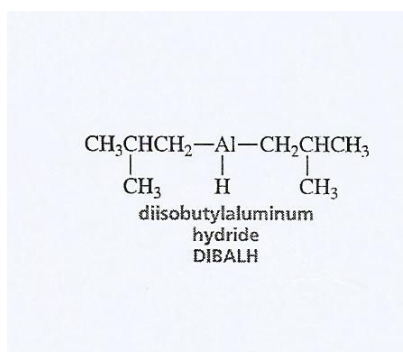
Example:



ميكانيكية التفاعل :

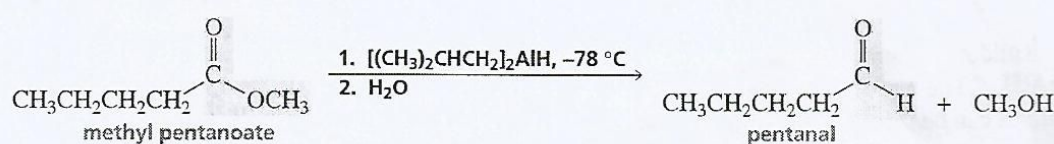


٤- الاختزال الى الالديهيدات : يتم اختزال الاسترات الى الالديهيدات باستخدام العامل المختزل الاتي :



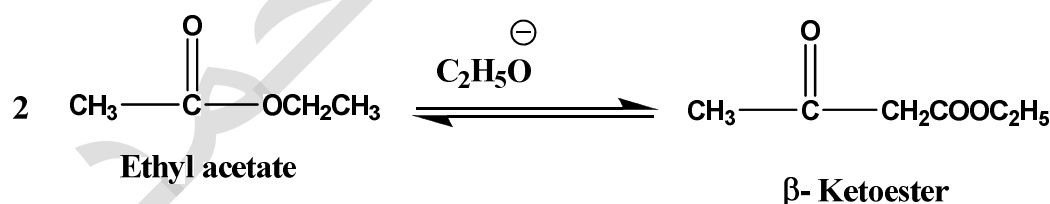
مثال :

ALH

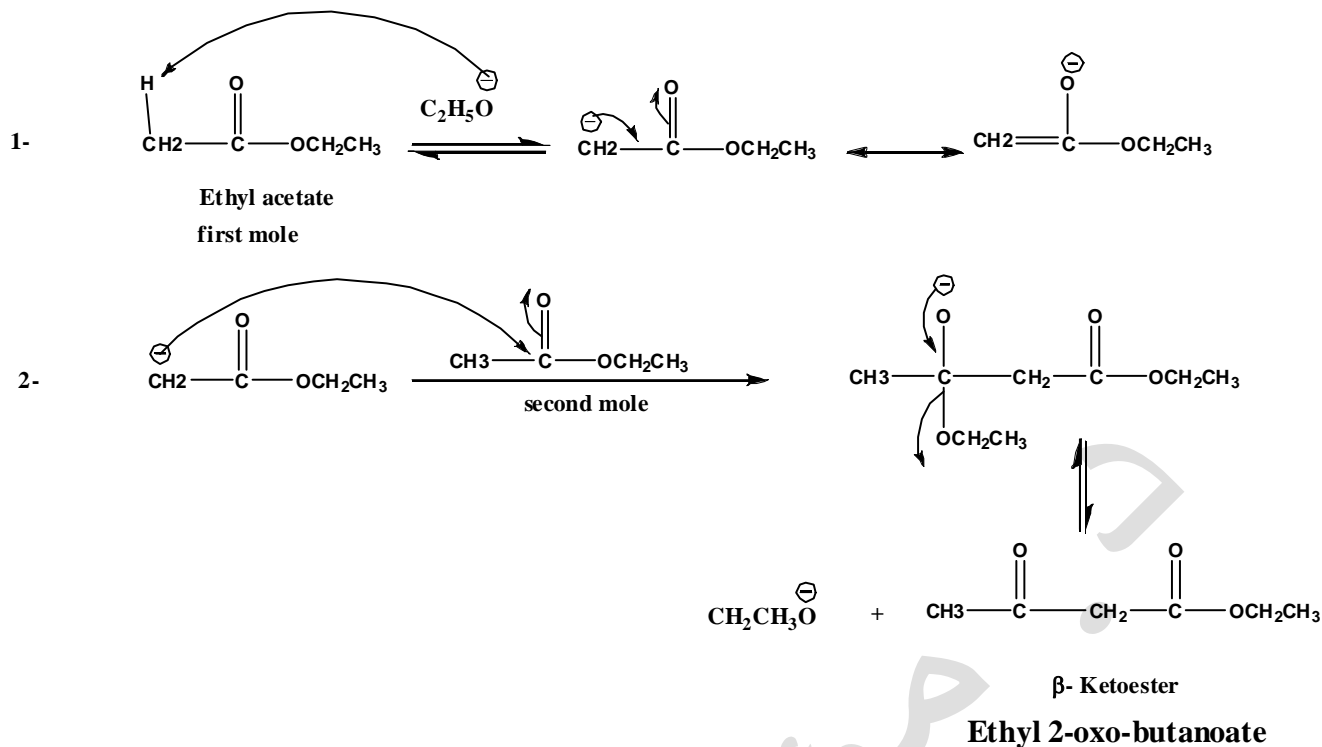


٥- التفاعل مع الكربانيون . تكاثف كليسن: Claisen Reaction with carbanions condensation.

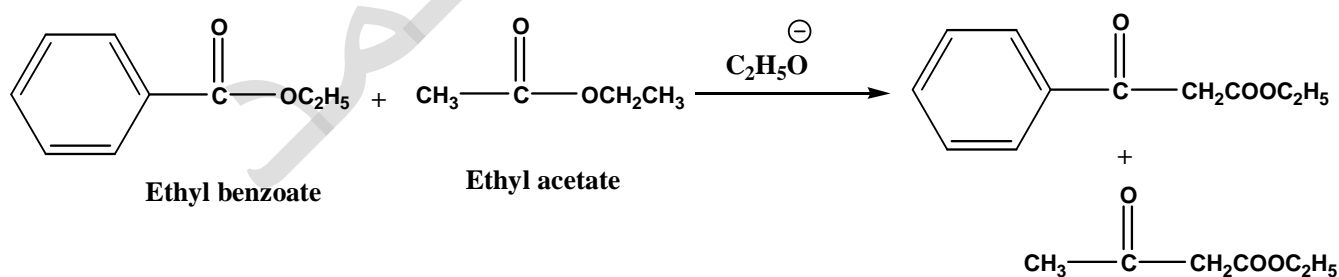
يسمى التفاعل الحاصل من معاملة الاسترات التي تحتوي على ذرة هيدروجين ألفا α - بالنسبة إلى مجموعة الكربونيل في الاستر مع قاعدة قوية مثل ايثوكسيد الصوديوم بتكثيف كليسن . وناتج هذا التفاعل هو عبارة تكون بيتا- كيتو استرات β - ketoesters



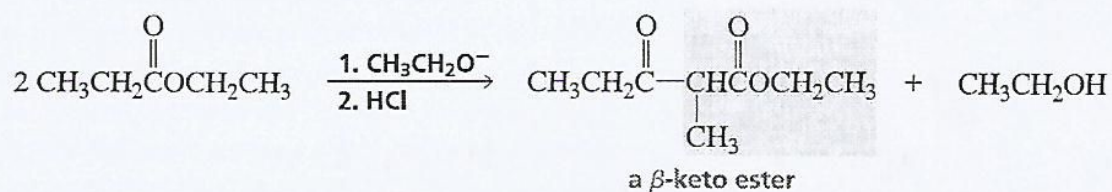
وتتضمن الخطوة الأولى في هذا التفاعل تكوين ايون الكربانيون وينتج من هجوم القاعدة القوية على الهيدروجين- ألفا الفعال ، تلي هذه الخطوة هجوم نيوكليوفيلي من قبل ايون الكربانيون المتكون على جزيئه استر أخرى لتكوين المركب الوسيط رباعي السطوح . اما الخطوة التالية فتتضمن فقدان جزئية الكوكسيد لتكوين بيتا - كيتواستر المراد . والتفاعلات المذكورة في الخطوات اعلاه تكون جميعها عكسية ورغم ذلك فان التوازن غالبا ما ينحرف باتجاه البيتا- كيتواستر وذلك بسبب تحول المركب الأخير إلى هيئة اينول بتأثير القاعدة الموجودة ما مبين في المخطط الآتي :



وفي تكثيف كليسن لا يفضل استعمال جزيئي استر مختلفتين تحتوي كلاهما على ذرة هيدروجين- الفا فعالة لان ناتج التكثيف في هذه الحالة عبارة عن مزيج من أربع مركبات مما يصعب فصلها عن بعضها ولكن لا بأس من استعمال جزيئي استر مختلفتين تحتوي احدهما فقط على ذرة هيدروجين- الفا فعالة وفي هذه الحالة يكون ناتج التكثيف مزيجاً من مركبين وكما مبين في المثال الآتي :



مثال :



ميكانيكية التفاعل :

