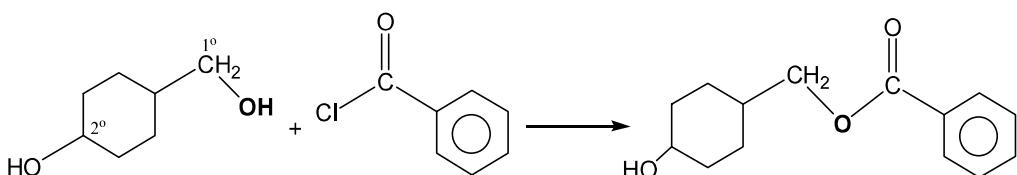
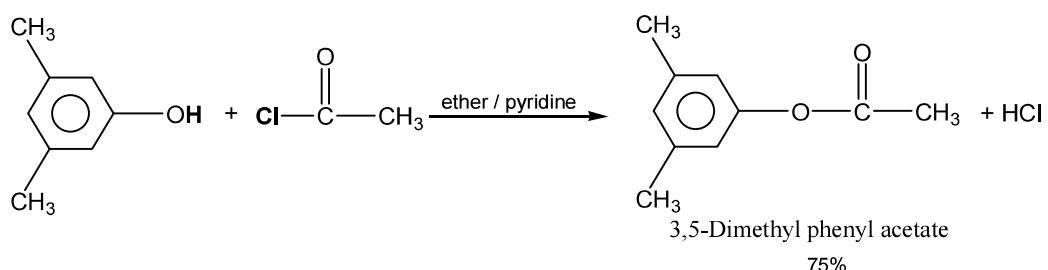


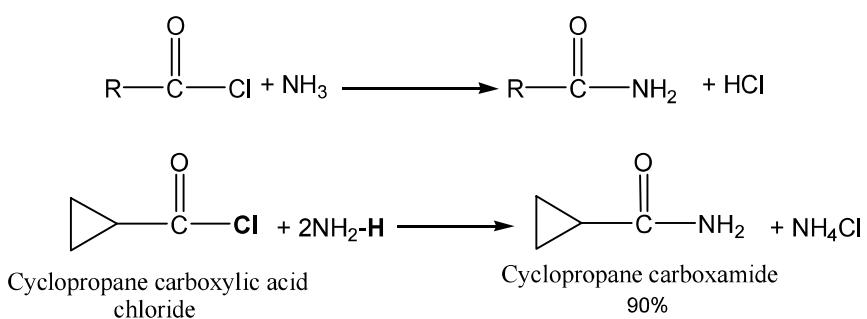
في حال وجود أكثر من نوع من مجموعات الهيدروكسيل في نفس المركب فإن التفاعل يصبح أكثر انتقائية بسبب الإجهاد الحجمي Steric bulk للمجموعة العضوية.



التفاعل مع الفينولات: تتفاعل كلوريدات الأحماض مع الفينولات في وجود القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البيريدين ويزداد هذا التفاعل بتقنية Schotten-Baumann.



التحلل النشادي Aminolysis : وهو تفاعل لتحضير الأميدات .

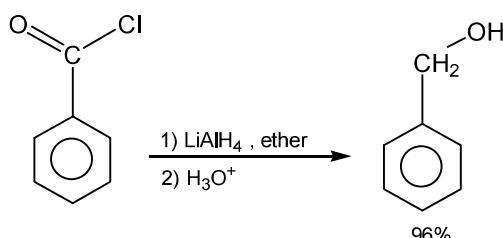


التفاعل مع مرکبات النحاس العضوية : وهو تفاعل ينتج عنه كيتونات .

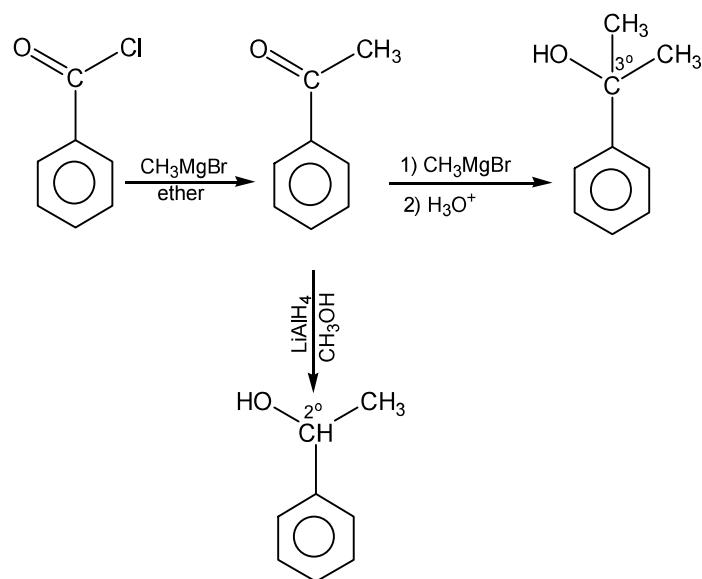


تفاعل الاختزال : تختزل كلوريدات الأحماض إلى كحولات وكيتونات كما يلي :-

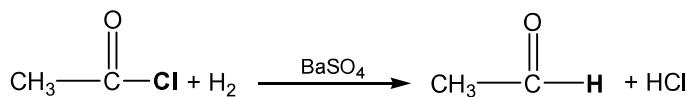
أ - عند استخدام LiAlH_4 فإنه يتم الحصول على كحولات أولية .



ب - عند اختزال كلوريدات الأحماض بمتفاعل جرينار نحصل على كيتونات ثم تختزل إلى كحولات ثانوية كما يلي :-

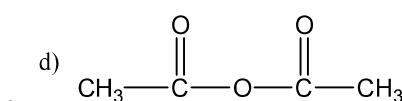
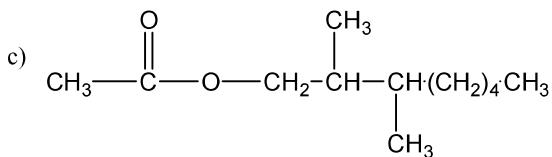
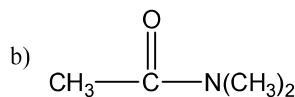
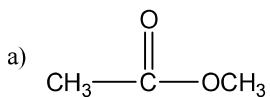


ج - يمكن اختزال كلوريدات الأحماض بالهيدروجين في وجود كبريتات الباريوم يتحول كلوريد الحمض إلى ألدهيد ويعتبر هذا التفاعل أحد الطرق المستخدمة لتحضير الألدهيدات .



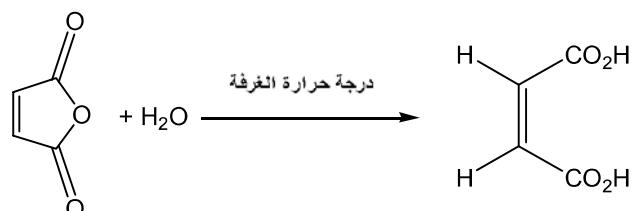
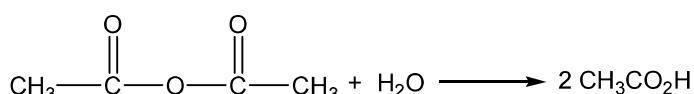
1-6 ما هو ناتج تفاعل **Acetyl chloride** مع كل من ؟

- a) **Methanol** , b) **Dimethyl amine**
 c) **2,3-Dimethyl-1-octanol** , d) **Sodium acetate**

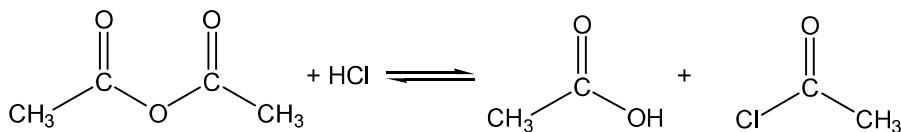
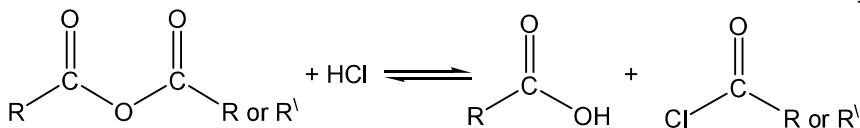


ثانياً / تفاعلات أنهيدريدات الأحماض

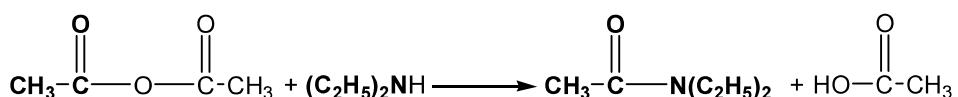
التحلل المائي : تتحلل أنهيدريدات ماءياً وتنتج الأحماض الكربوكسيلية المنكونة منها .



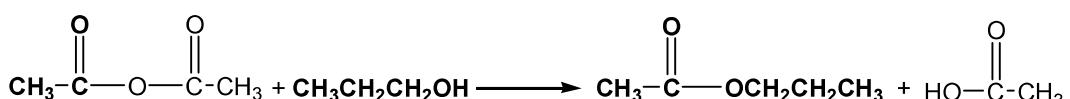
يمكن أن يتحلل الأنھیدرید حمضیاً مع **HCl** إلى حمض کربوکسیلی وکلورید الحمض كما يلي :-



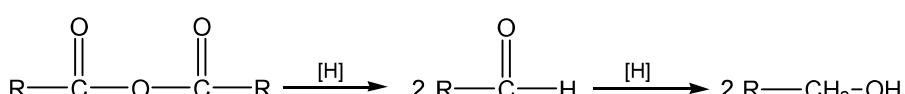
التفاعل مع الأمينات : وهو تفاعل تحضير الأميدات .



التفاعل مع الكحولات : ينتج عن هذا التفاعل الأسترات .

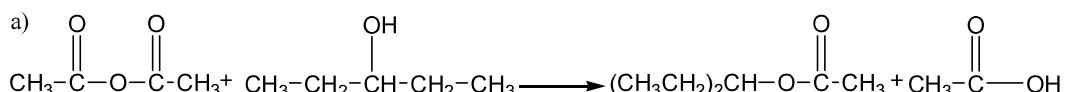


تفاعل الاختزال : تختزل الأنهايدريدات إلى الألدهيدات ثم إلى كحولات أولية .



ما هو ناتج تفاعل Acetic anhydride مع كل مما يلي ؟ 2-6

a) 3-Pentanol , b) Acetic acid

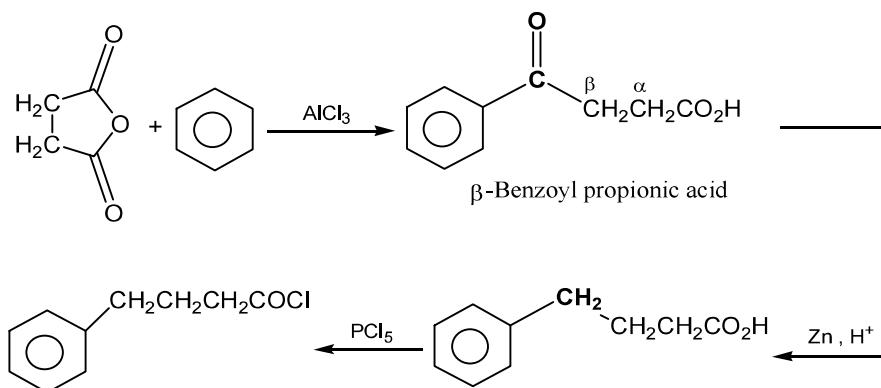


b) No reaction

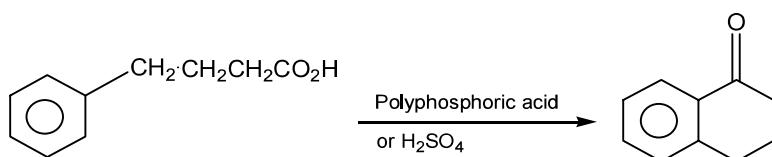
كيف تحول 3-6 إلى كل من المركبين التاليين ؟

a) 4-Phenyl butanoyl chloride , b) Tetralone

a)



b)

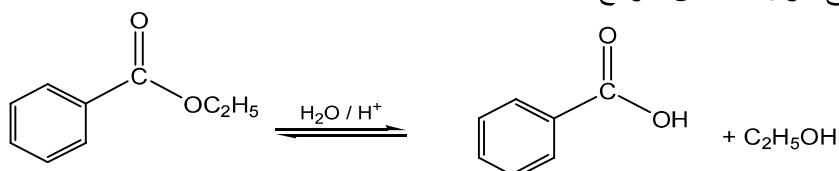


ثالثاً / تفاعلات الإسترات

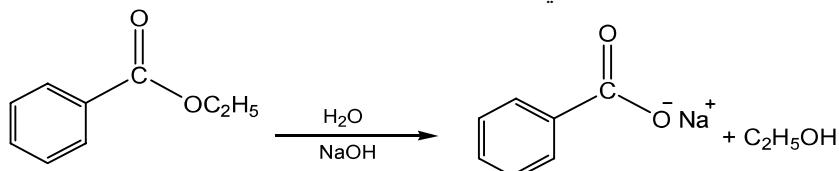
تعتبر الإسترات أقل فاعلية كيميائية من الأنهيدريدات وأعلى فاعلية كيميائية من الأميدات .

التحلل المائي : تتحلل الإسترات مائياً إلى الحمض الكربوكسيلي والكحول المشتق منه حيث يعتبر هذا التفاعل تحضير لكل من الكحولات والأحماض الكربوكسيلية ، ويعتمد الناتج على الوسط الذي يجري فيه التفاعل كما يلي :-

أ - التحلل في الوسط الحمضي : يتم فيه الحصول على الكحول والحمض الكربوكسيلي وهو تفاعل عكسي نظراً لسهولة نزع جزء الماء من النواتج .



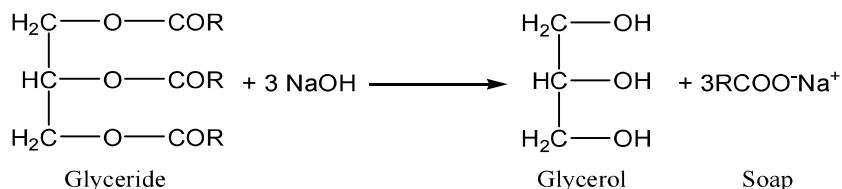
ب - التحلل في الوسط القاعدي (التصبن) : عند تسخين الإستر مع محلول قلوي مائي ينتج الكحول وملح الحمض الكربوكسيلي وهو تفاعل غير عكسي بسبب ضعف أيون carboxylate تجاه الهجوم الإلكتروني . نظراً لتوزيع الشحنة السالبة بالرتبين على ذرتين الأكسجين .



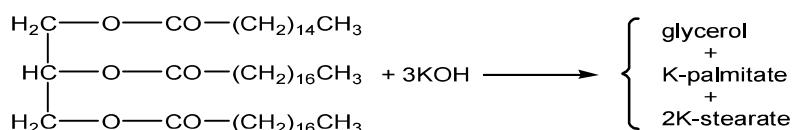
التصبن Saponification : إن الدهون هي عبارة عن إسترات الأحماض الدهنية من الجلسرين وفي وجود قلوي مثل NaOH يحدث له عملية تصبن وتنتج أملاح الصوديوم للحمض الدهني (صابون) والجلسرين .

الصابون : هو عبارة عن مخلوط من أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم للأحماض الكربوكسيلية طويلة السلسلة الداخلة في تركيب المادة الدهنية والتي تكون على شكل جلسريدات .

رقم التصبن Saponification number : هو عبارة عن عدد مليجرامات القاعدة KOH اللازمة لتصبن جرام واحد من الجلسريد الثلاثي .



4-6 أحسب عدد التصبن للـ **Palmitodistearin** الذي يظهر في المعادلة التالية علمًا بأن الوزن الجزيئي له هو 862 ؟



MW of KOH = 56

$3 \times 56 = 168$ g of KOH

168 جم تلزم لتصبن 862 جم من الجلسريد الثلاثي .

$$\text{Saponification number} = \frac{168 \times 10^3 \text{ mg KOH}}{862 \text{ g triglyceride}} = 194.9 \text{ mg KOH / g triglyceride}$$

5 عينة تزن 250 ملجم من زيت الزيتون النقي تحتاج إلى 47.5 ملجم من هيدروكسيد البوتاسيوم للتتصبن ، أحسب الوزن الجزيئي للجلسريد الثلاثي في زيت الزيتون ؟

$$\frac{47.5 \times 10^{-3} \text{ g}}{3 \times 56 \text{ g / mol}} = 2.827 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\text{MW} = \frac{250 \times 10^{-3} \text{ g}}{2.827 \times 10^{-4}} = 884 \text{ g / mol}$$

ملاحظة

▪ **العدد اليودي Iodine Number :** هو عدد جرامات اليود التي تتفاعل مع 100 جم من الحمض الدهني .

$$\text{العدد اليودي} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للبيود} \times \text{عدد روابط C=C} \times \text{النحوذية}}{\text{الوزن الجزيئي للحمض الدهني}}$$

6- يتفاعل زيت الزيتون مع اليود بحيث يستهلك 680 ملجم من الزيت حوالي 578 ملجم من اليود .

أ - كم عدد الروابط الزوجية الموجودة في جزئ الجلسريد الثلاثي ؟

ب - ما هو الرقم اليودي للزيت علمًا بأن الوزن الجزيئي له هو 884 ؟

أ - نحسب عدد مولات اليود المستهلك بكل مول من الزيت لأن كل مول من اليود يضاف للرابطة الزوجية .

$$\frac{0.578 \text{ g I}_2}{0.680 \text{ g Oil}} = \frac{\text{Wt g I}_2}{884 \text{ g Oil}}$$

□ الوزن المستهلك من اليود لكل مول من الزيت هو 751.4 g / mol

$$\text{الوزن الجزيئي للبيود} = 253.8 = 126.9 \times 2$$

عدد مولات اليود =

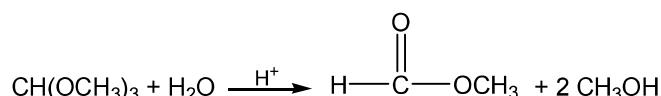
$$\frac{751.4 \text{ g}}{253.8 \text{ g / mol}} = 2.96 \text{ moles I}_2 / \text{mole of Oil}$$

□ عدد الروابط الزوجية هو ثلات روابط لكل جزئ من الجلسريد الثلاثي .

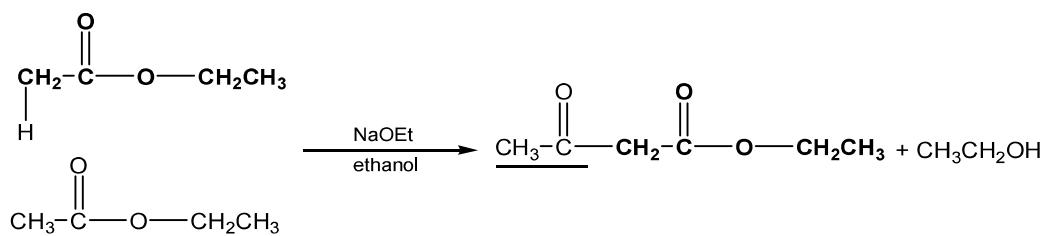
ب - رقم اليود :

$$\text{Iodine number} = \frac{751.4}{884} \times 100 = 85$$

التحلل المائي لـ إسترات أورثو : إن هذه الإسترات تكون ثابتة في الوسط القلوي ولكنها تتحلل مائياً في الوسط الحمضي فمثلاً يتحلل حمض أورثو فورميك مائياً ويعطي إسترات حمض الفورميك والميثanol .



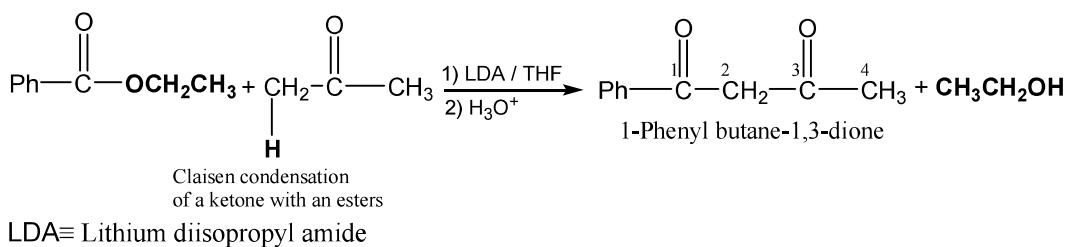
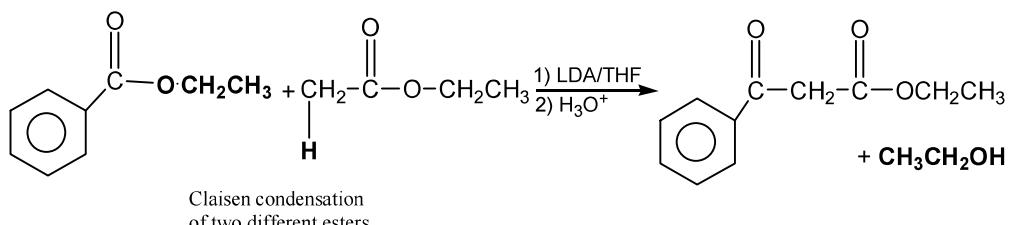
تكتاف كلايزن Claisen condensation : هو عبارة تفاعل Carbanion مع الإستر ويتتحول إلى α -Keto ester حيث تتفاعل الحمضية في جزئ الإستر مع أيون الإيثوكسيد فمثلاً بتكتاف جزيئين من Ethyl acetate فينتج Ethyl 3-oxo-butanoate كما يلي :-



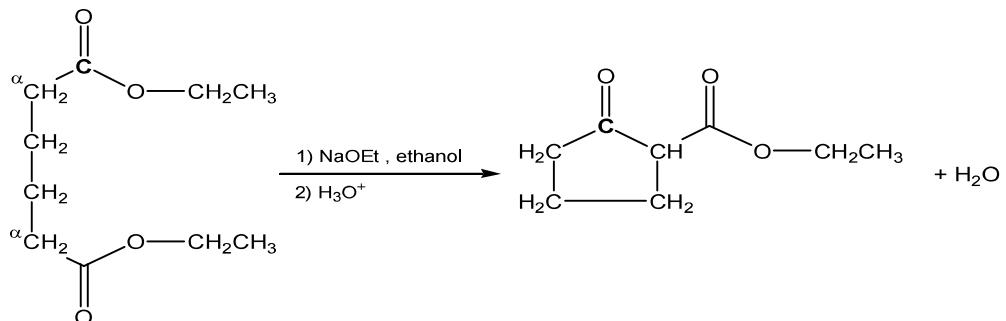
ملاحظة

■ تكون α -hydrogen حمضية في الإسترات بسبب قطبية الرابطة C-H التي تسببها مجموعة الكربونيل عن طريق الرنين .

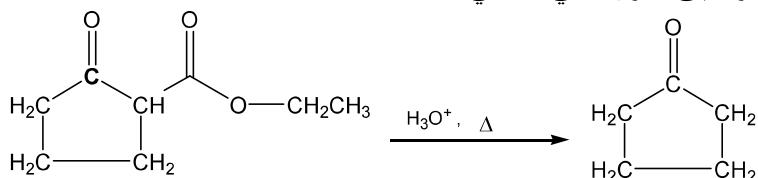
■ يمكن أن يحدث تكافف كلابيزن بين الإسترات المختلفة أو بين إسترات وكيتونات شرط أن يحتوي أحد الجزيئات على α -hydrogen



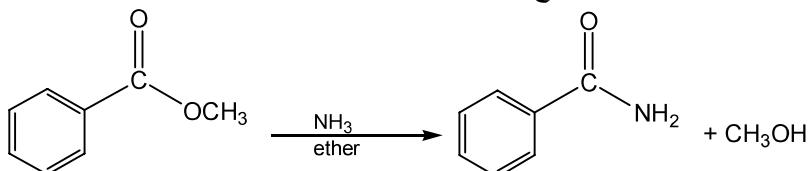
تكوين حلقات ديكمان : عند معالجة الإسترات الثنائية diester بالقاعدة يحدث تكافف كلابيزن داخل الجزيئ نفسه يعرف بـ Dieckmann cyclization



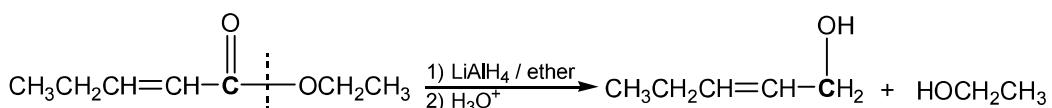
و عند إماهة الناتج يتحول إلى كيتون حلقي كما يلي :-



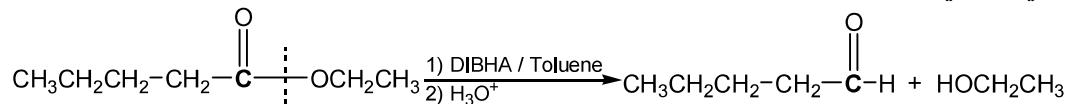
التحلل النشادي : وهو عبارة عن تفاعل ينتج عنه أميدات و كحولات .



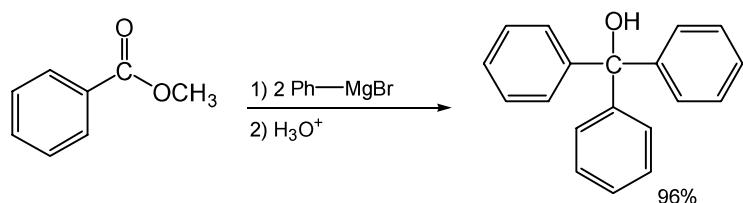
تفاعل الاختزال : وفيه تختزل الإسترات إلى كحولات فعند استخدام LiAlH_4 و يكتب مختصراً LAH نحصل على كحولات أولية كما يلي :-



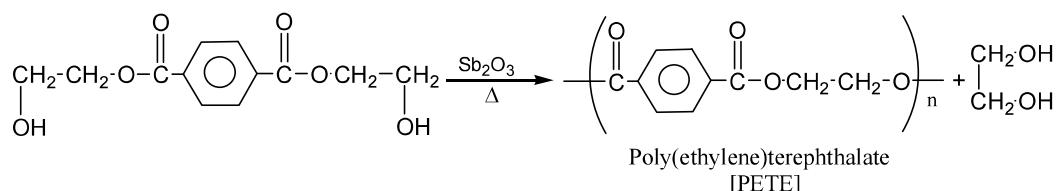
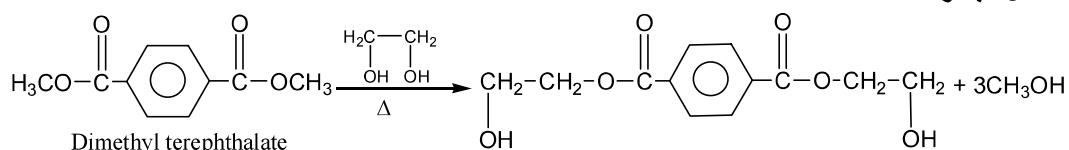
وعند استخدام DIBAH في التولوين فأننا نحصل على ألدهيد و كحول أولي كما يلي :-



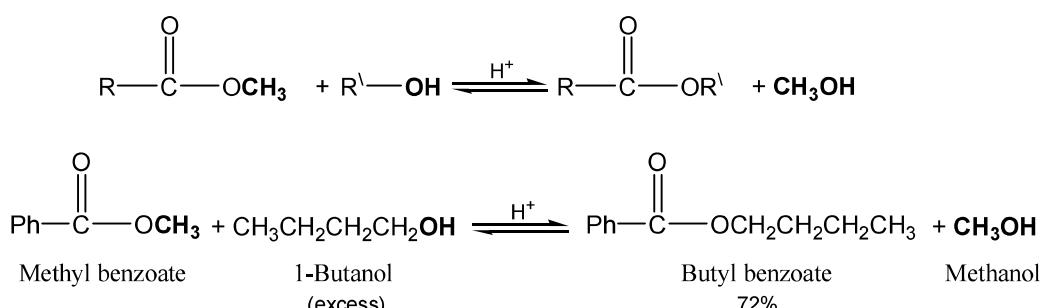
و يمكن الحصول على الكحولات الثالثية عن طريق التفاعل مع كاشف جرينار :-



تفاصل البُلْمِرَة

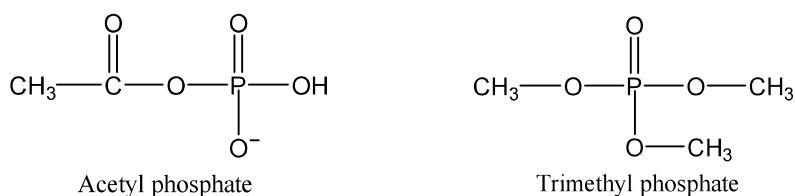


التفاعل مع الكحولات : عندما يتفاعل الإستر مع الكحول تحت الظروف الحمضية أو عندما يتفاعل مع alkoxide تحت الظروف القاعدية يتكون إستر جديد حيث تستبدل مجموعة الألกيل في جزئي الكحول بمجموعة الألكل المترتبة بالأكسجين، جزئي الإستر و يعرف هذا التفاعل باسم Transesterification



استرات وأنهدر بادات حمض، الفوسفوريك

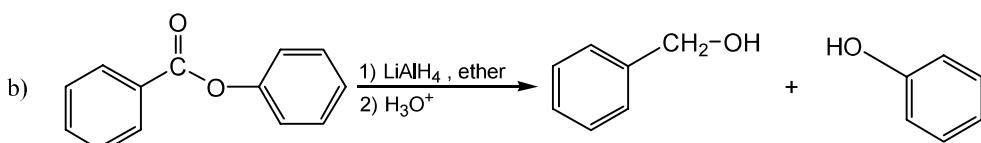
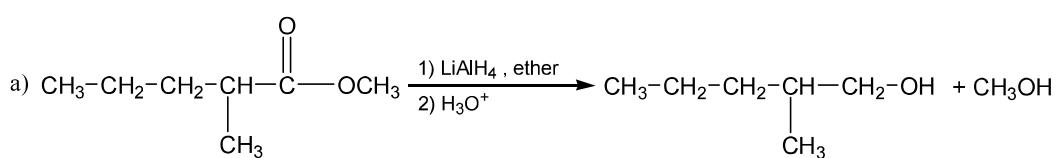
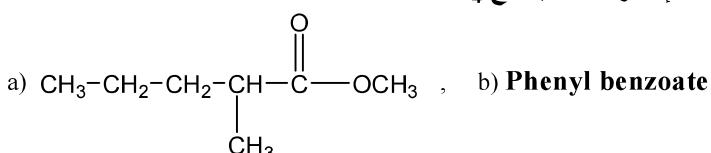
إن لإسترات الأحماس الفوسفورية أهمية كبيرة في التفاعلات الحيوية ومن أهمها إسترات Triphosphate التي تتوارد على شكل أيونات سالبة عند $pH \cong 07$ ف تكون أقل تأثيراً بالهجوم النيوكلوفيلي وبالتالي تكون ثابتة في الوسط المائي للخلية الحية.



ملاحظة

إن حمضية مجموعة الهيدروكسيل في حمض الفوسفوريك أعلى بكثير من حمضية مثيلاتها في الأحماض الكربوكسيلية [ويفسر ذلك على أساس عدد التأكسد لذرة الفوسفور وذرة الكربون حيث كلما زاد عدد ذرات الأكسجين حول الذرة كلما زادت شحنتها الموجبة - عدد تأكسدها - وبالتالي يزداد جنبها لإلكترونات الرابطة فتعوض ذرة الأكسجين هذا النقص من الإلكترونات الرابطة مع الهيدروجين فيسهل فقد البروتون فنراحت الحمضية .]

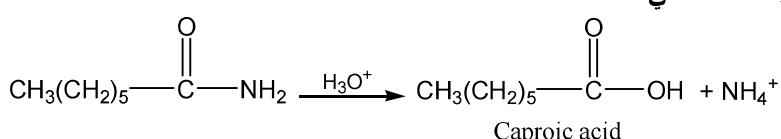
7- اكتب النواتج المتوقعة من تفاعل الإسترات الآتية مع LiAlH_4 ؟



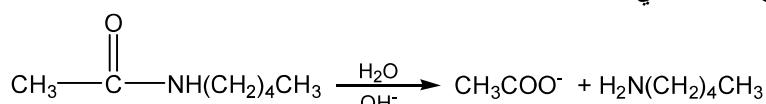
رابعاً / الأميدات

التحلل المائي : تتحلل الأميدات في الوسطين الحمضي والقاعدي إلا أنها تحتاج لظروف خاصة بسبب قلة نشاطها .

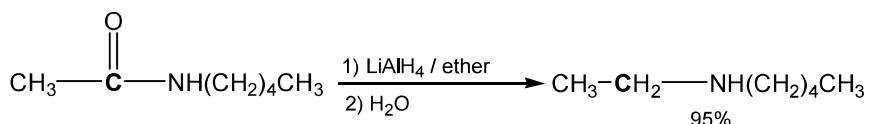
أ - في الوسط الحمضي



ب - في الوسط القاعدي

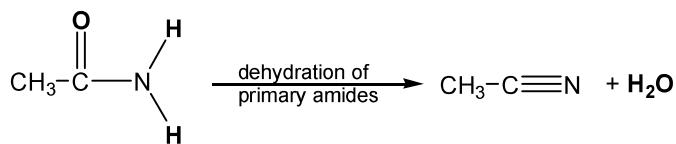


تفاعل الاختزال

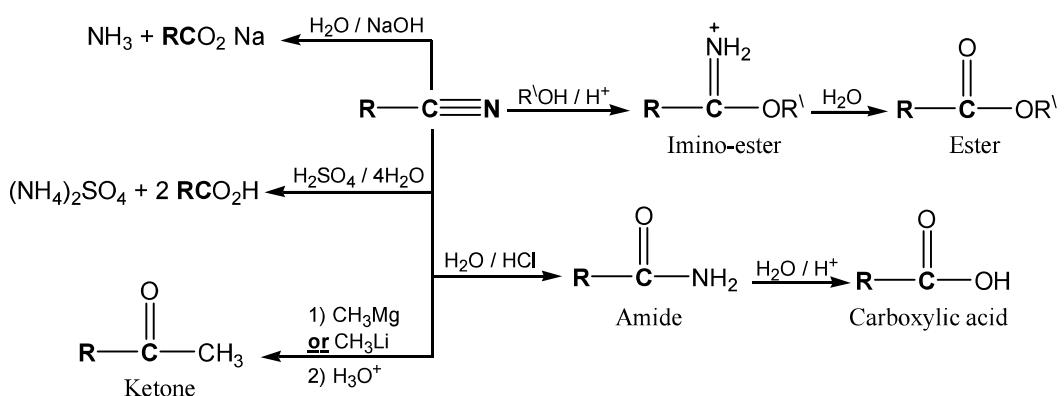


تفاعل نزع الماء Dehydration : يمكن أن تحول الأميدات الأولية إلى nitriles عن طريق نزع جزء الماء باستخدام الكواشف التالية :-

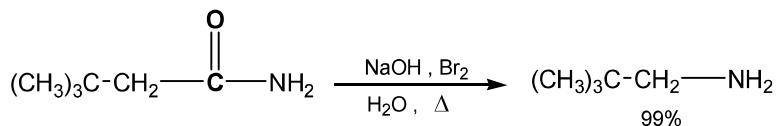
Thionyl chloride (SOCl_2) , Phosphorus pentoxide (P_2O_5) ,
Phosphoryl trichloride (POCl_3) , Acetic anhydride



تستخدم مركبات Nitriles في تحضير المواد العضوية مثل الإسترات والأميدات والكيتونات وغيرها كما يستخدم كمذيب قطبي غير بروتوني وذلك لأن له ثابت عزل كهربائي يساوي (38 تقربياً ص³⁹).

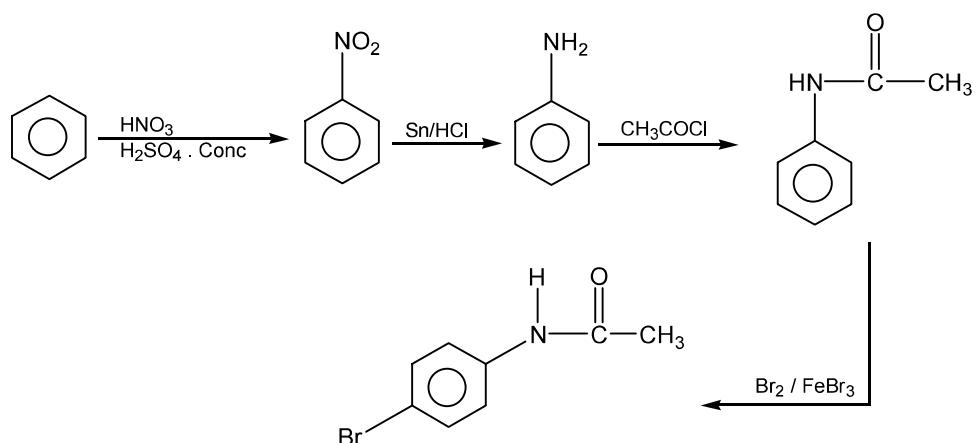


نزع مجموعة الكربونيل : وهو تفاعل لتحضير الأمينات

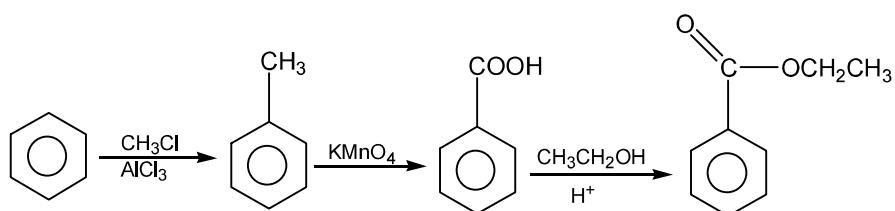


8-6 كيف تجري التحويلات الآتية؟

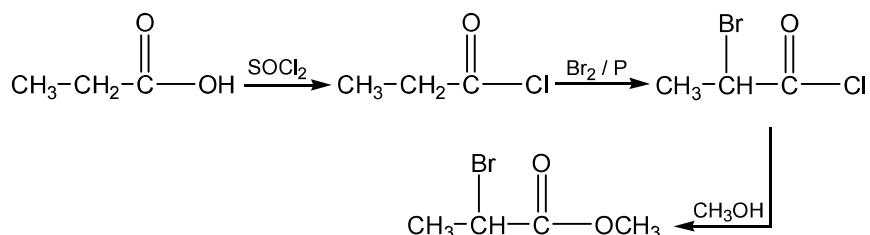
Benzene→*N*-(*p*-Bromo phenyl)acetamide



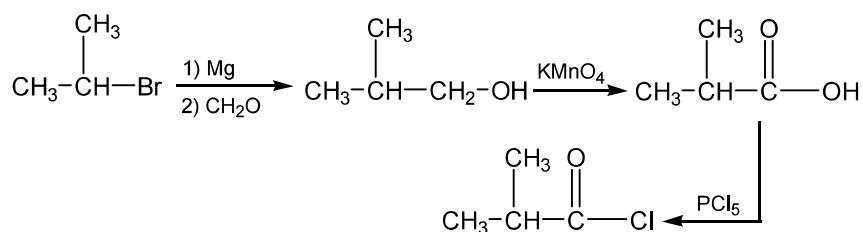
Benzene→Ethyl benzoate



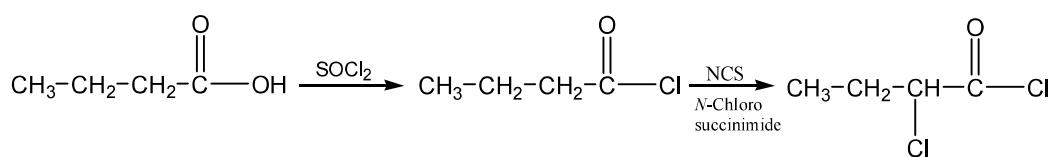
Propanoic acid→Methyl-2-bromo propanoate



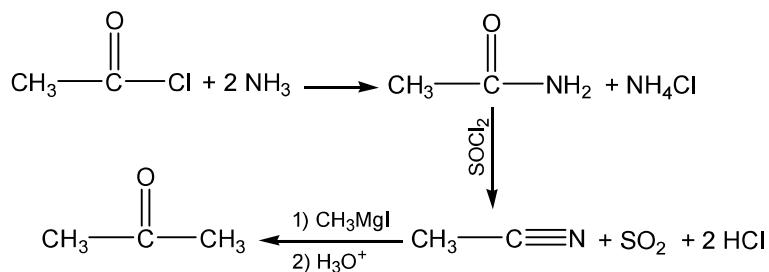
Isopropyl bromide → 2-Methyl propanoyl chloride



Butanoic acid → 2-Chloro butanoyl chloride



Ethanoyl chloride → Acetone

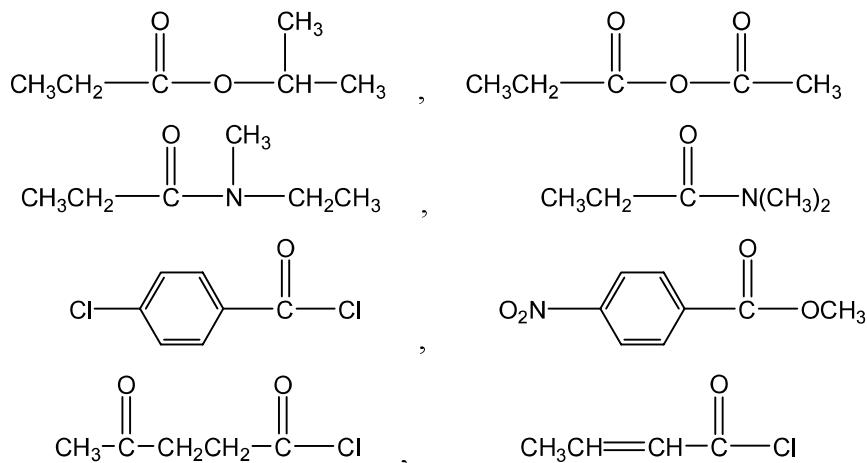


أسئلة

9-6 ما هو التركيب البنائي للمركبات الآتية ؟

- a) p-Bromo phenyl acetamide , b) 2,2-Dimethyl hexanamide
- c) Ethyl-p-amino benzoate , d) o-Hydroxy benzamide
- e) N,N-Dimethyl methanamide , f) m-Chloro benzoyl chloride
- g) Butanoic anhydride

10-6 أعطي اسم مناسب لكل مركب من المركبات التالية ؟



11-6 اكتب معادلة تفاعل Oleic acid مع اليود ؟ ثم أحسب العدد اليودي للحمض ؟

(الجواب 90)

12-6 إذا كان رقم التصبن لعينة من زيت دهنی هو 230 أحسب متوسط الوزن الجزيئي للجلسيريد الثلاثي ؟

(الجواب 730.4)

13-6 إذا علمت أن رقم اليود لعينة من الزبد الدهني هو 68 ورقم التصبن لها هو 210 فكم عدد الروابط الزوجية الموجودة في كل جزء من الجلسيريد الثلاثي ؟

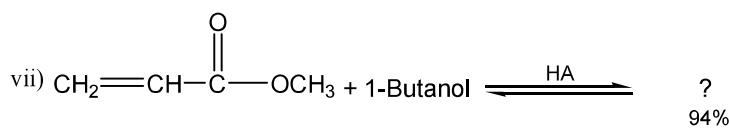
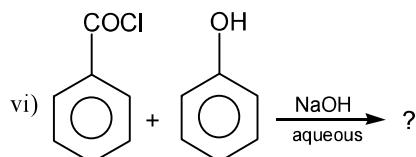
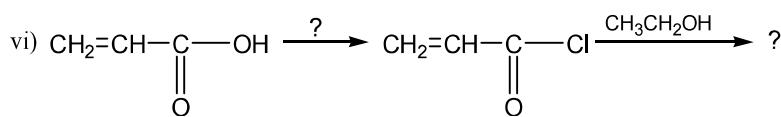
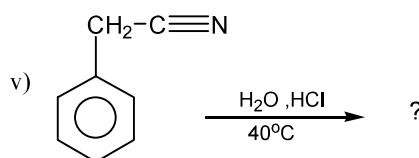
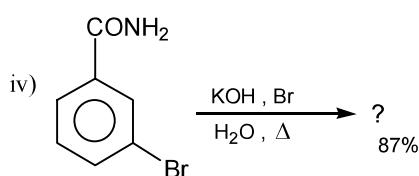
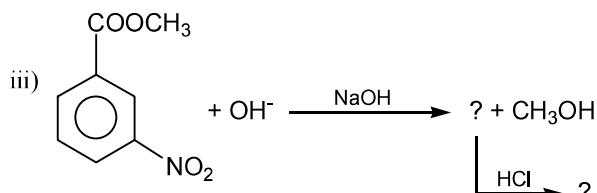
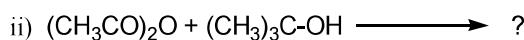
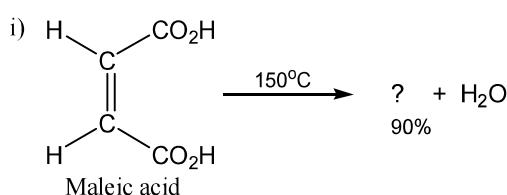
(الجواب رابطتين)

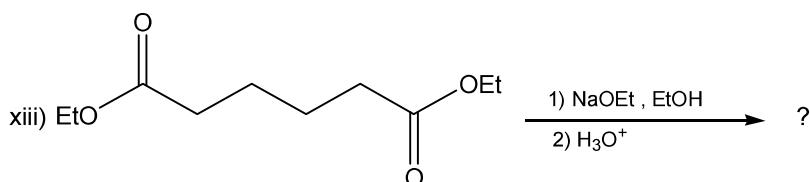
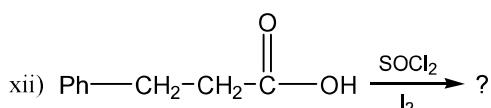
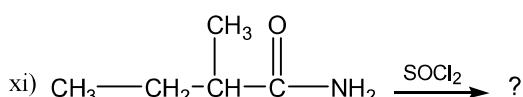
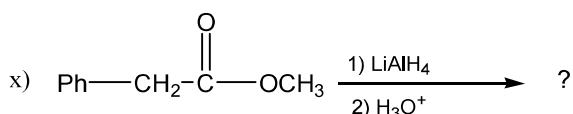
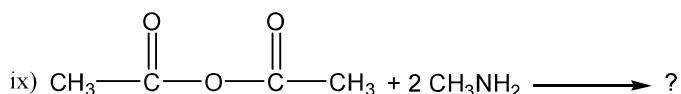
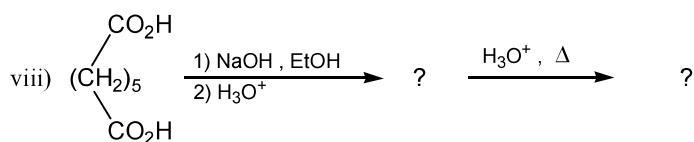
14-6 كيف تحول المركب *N-Ethyl benzamide* إلى المركبات التالية ؟

- a) Benzoic acid , b) Benzyl alcohol , c) PhCH₂NHCH₂CH₃

15-6 ما هو الناتج المتوقع من تفاعل واحد مكافى من الميثanol مع Phthalic anhydride ؟

16-6 أكمل النواقص في المعادلات الآتية ؟





17-6 ما هو الإستر المناسب وكذلك كاشف جرينار الذي يمكن استخدامه في تحضير الكحولات الاتية ؟
 a) 2-Phenyl-2-propanol , b) 1,1-Diphenyl ethanol , c) 3-Ethyl-3-heptanol