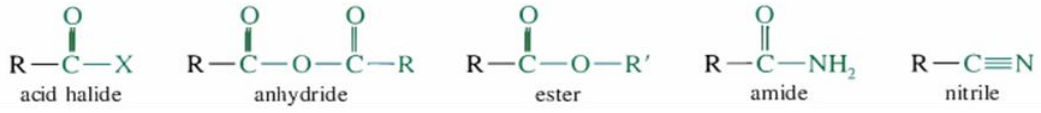
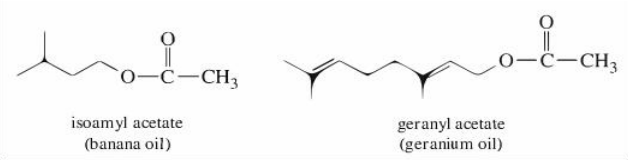
Carboxylic Acid Derivatives

Carboxylic acid derivatives are compounds with functional groups that can be converted to carboxylic acids by a simple acidic or basic hydrolysis. The most important acid derivatives are esters, amides, and nitriles. Acid halides and anhydrides are also included in this group, although we often think of them as activated forms of the parent acids rather than completely different compounds.



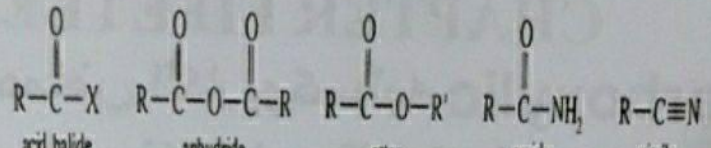
RCOX	$(RCO)_2O$	RCO_2R'	$RCONH_2$	RCN



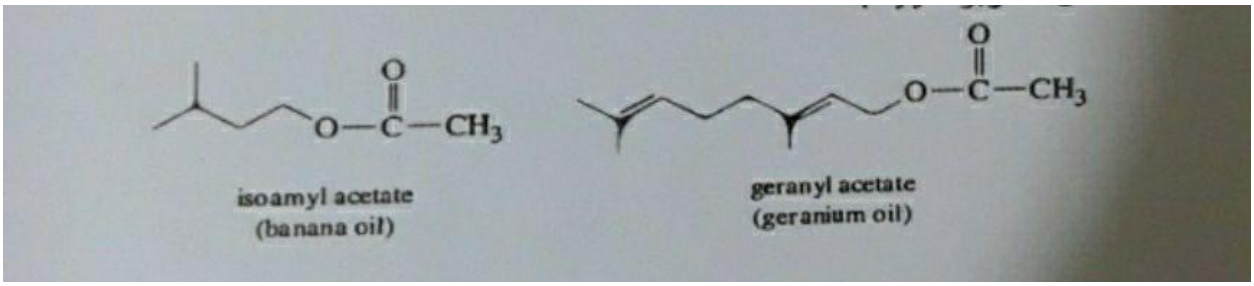
٢

مشتقات الاحماض الكاربوكسيليه
Carboxylic Acid Derivatives

عباره عن مركبات عضويه يتم فيها استبدال مجموعه الهيدروكسي في مجموعه الكاربوكسيل الحامضيه بمجاميع اخرى وتلك المشتقات هي الاسترات والاميدات والانهيدريدات وهاليدات الاحماض الكاربوكسيليه والنتريلات وفق التراكيب التاليه :

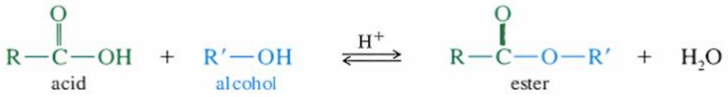


Condensed structure:	RCOX	$(RCO)_2O$	RCO_2R'	$RCONH_2$	RCN

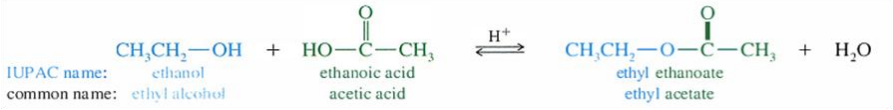


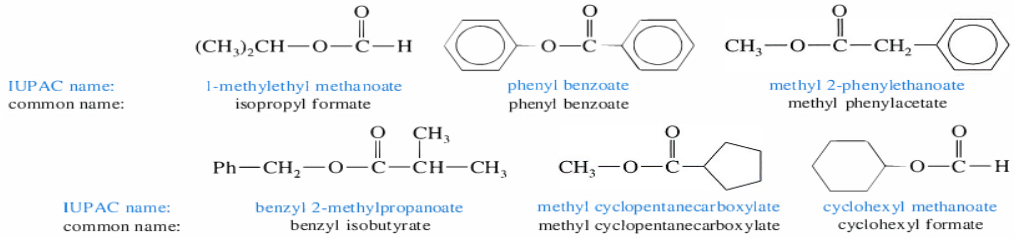
Esters of Carboxylic Acids

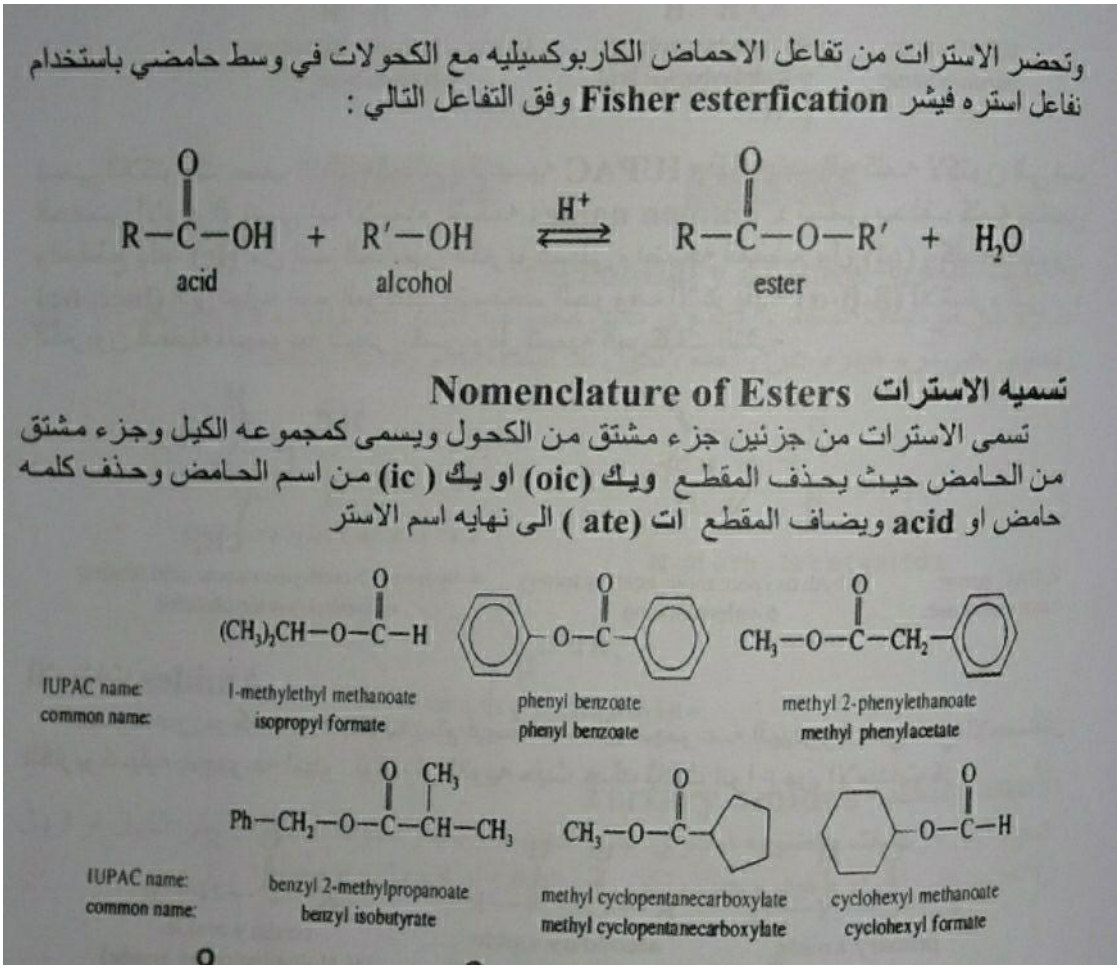
Esters are carboxylic acid derivatives in which the hydroxyl group (—OH) is replaced by an alkoxy group (—OR). An ester is a combination of a carboxylic acid and an alcohol, with loss of a molecule of water. We have seen that esters can be formed by the Fischer esterification of an acid with an alcohol (Section 20-10).



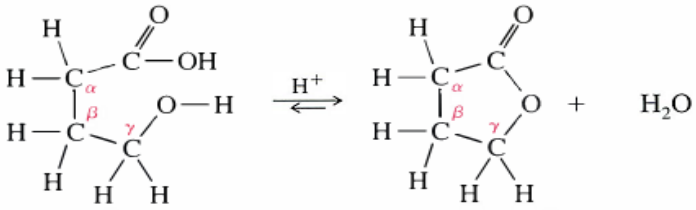
The names of esters consist of two words that reflect their composite structure. The first word is derived from the *alkyl* group of the alcohol, and the second word from the *carboxylate* group of the carboxylic acid. The IUPAC name is derived from the IUPAC names of the alkyl group and the carboxylate, and the common name is derived from the common names of each. The following examples show both the IUPAC names and the common names of some esters:





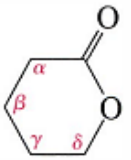


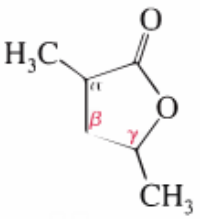
Lactones Cyclic esters are called **lactones**. A lactone is formed from an open-chain hydroxy acid in which the hydroxyl group has reacted with the acid group to form an ester.



IUPAC name:	4-hydroxybutanoic acid	4-hydroxybutanoic acid lactone
common name:	γ-hydroxybutyric acid	γ-butyrolactone

The IUPAC names of lactones are derived by adding the term *lactone* at the end of the name of the parent acid. The common names of lactones, used more often than IUPAC names, are formed by changing the *-ic acid* ending of the hydroxy acid to *-olactone*. A Greek letter designates the carbon atom that bears the hydroxy group to close the ring. Substituents are named just as they are on the parent acid.

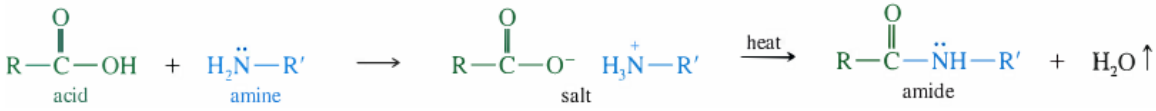




IUPAC name:	5-hydroxypentanoic acid lactone	4-hydroxy-2-methylpentanoic acid lactone
common name:	δ-valerolactone	α-methyl-γ-valerolactone

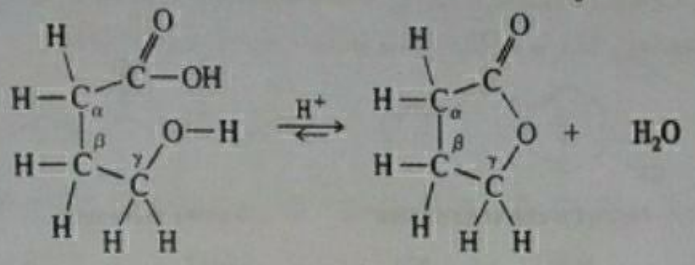
Amides

An **amide** is a composite of a carboxylic acid and ammonia or an amine. An acid reacts with an amine to form an ammonium carboxylate salt. When this salt is heated to well above 100°C, water is driven off and an amide results.



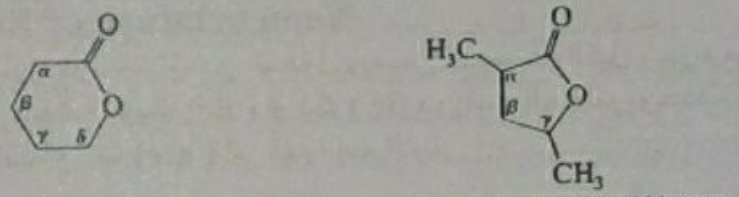
اللاكتونات Lactones

عباره عن مركبات استريه حلقيه والتي تنتج من غلق مركبات السلسله الهيدروكاربونيه المفتوحه لهيدروكسي الاحماض الكاربوكسيليه في وسط حامضي وهي استره ضمنيه وكما موضح بالتفاعل التالي :



IUPAC name: 4-hydroxybutanoic acid — 4-hydroxybutanoic acid lactone
common name: γ-hydroxybutyric acid — γ-butyrolactone

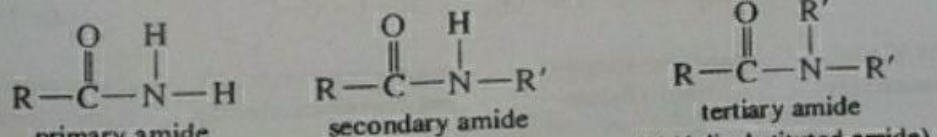
تسمى اللاكتونات حسب النظام العالمي للتسميه **IUPAC** وذلك باضافه كلمه لاكتون الى اسم الحامض ألام او الرئيسي اما الاسماء الشائعه **Common names** تسمى بحذف كلمه حامض والمقطع يك **(ic)** من اسم الحامض الكاربوكسيلي واضافه المقطع ول **(ol)** وكلمه لاكتون **(lactone)** الى نهايه اسم المركب وتستخدم الحروف الاغريقيه **(α،β،δ)** للاشاره الى ذره الكاربون الحامله لمجموعه الهيدروكسي وفق تسميه المركبات التاليه :



IUPAC name: 5-hydroxypentanoic acid lactone — 4-hydroxy-2-methylpentanoic acid lactone
common name: δ-valerolactone — α-methyl-γ-valerolactone

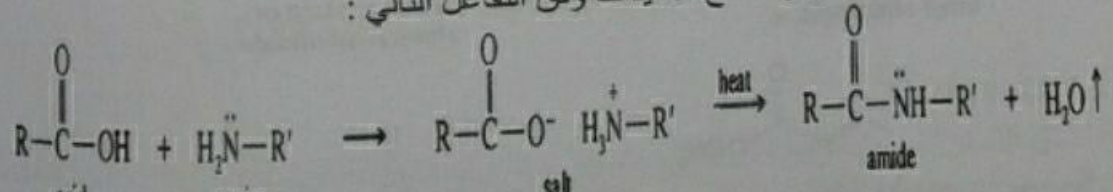
الاميدات Amides

عباره عن مركبات عضويه يتم فيها استبدال مجموعه الهيدروكسي في الاحماض الكاربوكسيليه بمجموعه امينو اوليه او ثانويه حيث هناك ثلاث انواع من الاميدات ة:



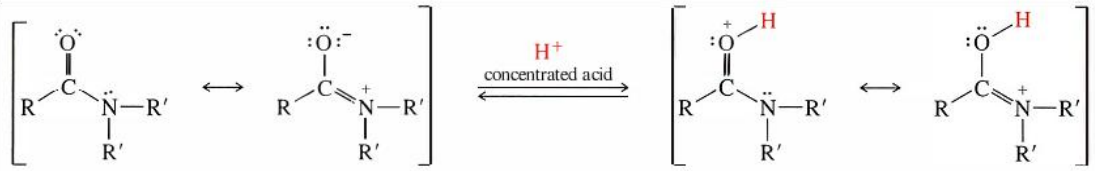
primary amide — secondary amide (*N*-substituted amide) — tertiary amide (*N*,*N*-disubstituted amide)

الاميدات تحضر من تفاعل الاحماض الكاربوكسيليه مع الامونيا او الامينات لتنتج كاربوكسيلات الامونيوم والتي تتحلل بالحراره لتنتج الاميدات وفق التفاعل التالي :



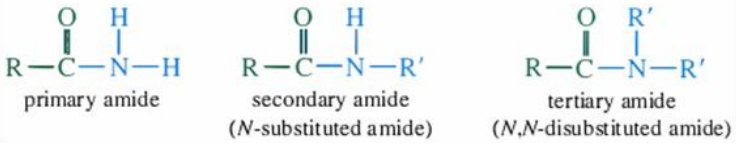
acid — amine — salt — amide

الاميدات عباره عن قواعد ضعيفه وذلك لان النتروجين في حاله رنين مع مجموعه كاربونيل وعند برتنه الاميدات تحصل برتنه على اوكسجين الكاربونيل وليس على النتروجين وفق الاشكال الرنينيه التاليه :



very weakly basic — protonation on oxygen

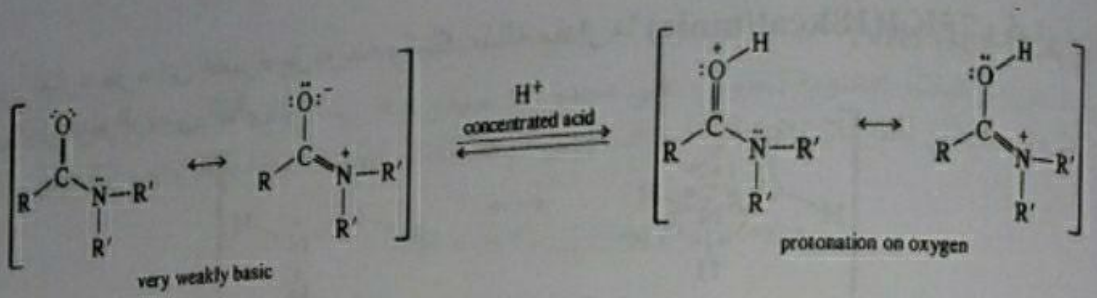
An amide of the form $R—CO—NH_2$ is called a **primary amide** because there is only one carbon atom bonded to the amide nitrogen. An amide with an alkyl group on nitrogen ($R—CO—NHR'$) is called a **secondary amide** or an ***N*-substituted amide**. Amides with two alkyl groups on the amide nitrogen ($R—CO—NR'_2$) are called **tertiary amides** or ***N,N*-disubstituted amides.**



primary amide | secondary amide (*N*-substituted amide) | tertiary amide (*N,N*-disubstituted amide)

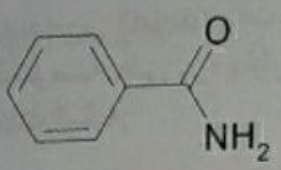
To name a primary amide, first name the corresponding acid. Drop the *-ic acid* or *-oic acid* suffix, and add the suffix *-amide*. For secondary and tertiary amides, treat the alkyl groups on nitrogen as substituents, and specify their position by the prefix *N*-.

IUPAC name:	*N*-ethylethanamide	*N,N*-dimethylmethanamide	*N*-ethyl-*N*,2-dimethylpropanamide
common name:	*N*-ethylacetamide	*N,N*-dimethylformamide	*N*-ethyl-*N*-methylisobutyramide

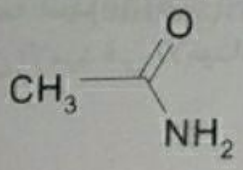


الاميدات الاوليه Primary amides:

عباره عن مركبات عضويه تحتوي على مجموعه امينو اوليه أي متصله بذرتي هيدروجين وتكون اما اليفاتيه او اروماتيه



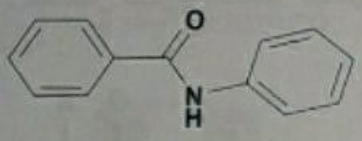
benzamide



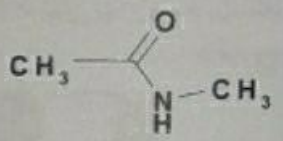
acetamide

الآميدات الثانويه Secondary amides:

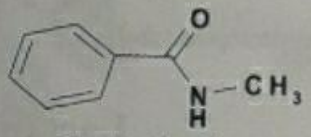
عباره عن مركبات عضويه تحتوي على مجموعه امينو معوضه بمجموعه الكيل اواريل وتحتوي على ذره هيدروجين واحده وتكون اما اليفاتيه او اروماتيه اومختلطه



N-Phenylbenzamide



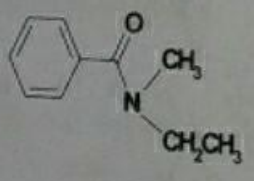
N-Methylacetamide



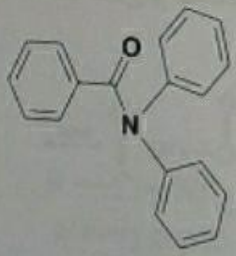
N-Methylbenzamide

الآميدات الثالثيه Tertary amides

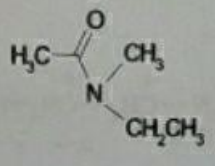
عباره عن مركبات عضويه تحتوي على مجموعه امينو معوضه بمجموعتي الكيل او اريل ولاتحوي على أي ذره هيدروجين وتكون اما اليفاتيه او اروماتيه اومختلطه



N-Methyl-N-ethylbenzamide



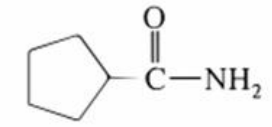
N,N-Diphenylbenzamide



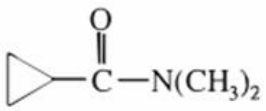
N-Methyl-N-ethylacetamide

ذلك بسبب حالات SP^2

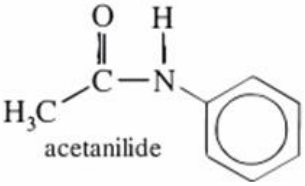
For acids that are named as alkanecarboxylic acids, the amides are named by using the suffix *-carboxamide*. Some amides, such as acetanilide, have historical names that are still commonly used.



cyclopentanecarboxamide

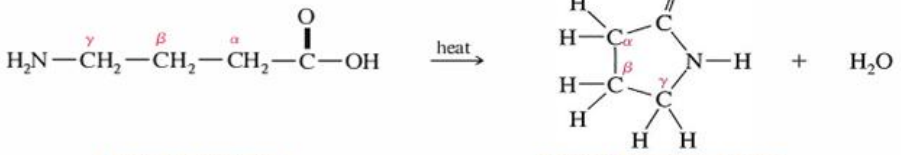


N,*N*-dimethylcyclopropanecarboxamide



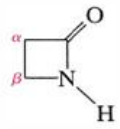
acetanilide

Lactams Cyclic amides are called **lactams**. Lactams are formed from amino acids, where the amino group and the carboxyl group have joined to form an amide. Lactams are named like lactones, by adding the term *lactam* at the end of the IUPAC name of the parent acid. Common names of lactams are formed by changing the *-ic acid* ending of the amino acid to *-olactam*.

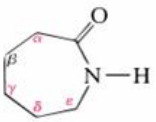


IUPAC name: 4-aminobutanoic acid
common name: γ-aminobutyric acid

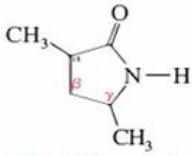
4-aminobutanoic acid lactam
γ-butyrolactam



IUPAC name: 3-aminopropanoic acid lactam
common name: β-propiolactam



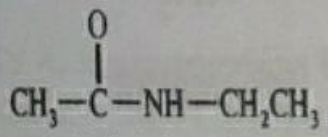
6-aminohexanoic acid lactam
ε-caprolactam



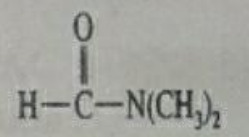
4-amino-2-methylpentanoic acid lactam
α-methyl-γ-valerolactam

Nomenclature of Amides تسميه الاميدات

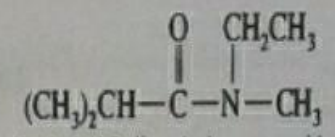
تسمى الاميدات حسب النظام العالمي للتسميه **IUPAC** وذلك بحذف المقطع يك(ic) او ويك(oic) وحذف كلمه حامض **(acid)** واضافه كلمه اميد(**amide**). ويضاف الحرف (*N*) الى عدد ونوع المجاميع المعوضه على ذره نايتروجين الاميد في الاميدات الثانويه والثالثيه وكما واضح في تسميه الاميدات التاليه:



IUPAC name: *N*-ethylethanamide
common name: *N*-ethylacetamide

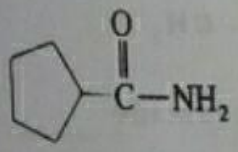


IUPAC name: *N,N*-dimethylmethanamide
common name: *N,N*-dimethylformamide

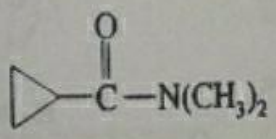


IUPAC name: *N*-ethyl-*N*,2-dimethylpropanamide
common name: *N*-ethyl-*N*-methylisobutyramide

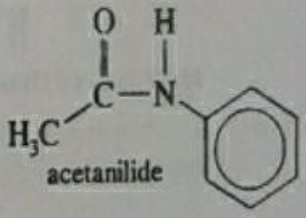
ويضاف المقطع كاربوكساميد (carboxamide-) الى اسم الاميدات الحلقيه ومثلما كان يضاف الى اسم الاحماض الكاربوكسيليه الحلقيه **alkanecarboxylic acids** وفق تسميه المركبات التاليه :



cyclopentanecarboxamide



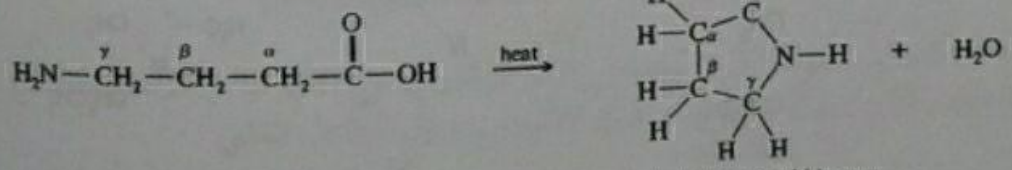
N,N-dimethylcyclopropanecarboxamide



acetanilide

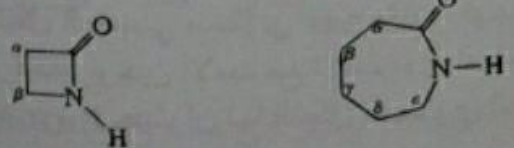
تسميه مركبات اللاكتام Lactams

عباره عن مركبات اميديه حلقيه قد تكون رباعيه الحلقه وتسمى بيتالاكتام او خماسيه الحلقه وتسمى كاما لاكتام او سداسيه الحلقه وتسمى سيكما لاكتام وتحضر من تسخين ٤-امينو بيوتانويك اسد وتسمى بطريقه مشابهه الى تسميه اللاكتونات وذلك باضافه المقطع لاكتام (**lactam**)الى نهايه اسم المركب حسب النظام العالمي للتسميه . اما حسب الاسماء الشائعه فتسمى بحذف المقطع يك **(ic)** وكلمه حامض واضافه المقطع **ول لاكتام (ollactam)** وكما موضح بالمخطط التالي :



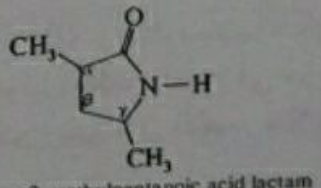
IUPAC name: 4-aminobutanoic acid
common name: γ-aminobutyric acid

4-aminobutanoic acid lactam
γ-butyrolactam



IUPAC name: 3-aminopropanoic acid lactam
common name: β-propiolactam

6-aminohexanoic acid lactam
ε-caprolactam

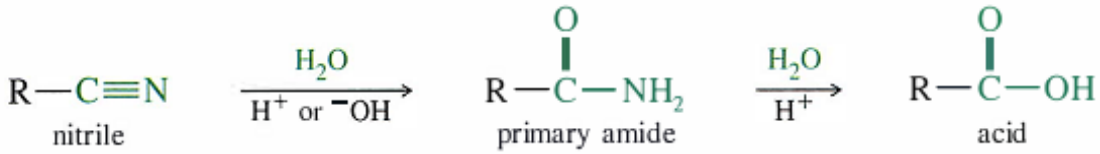


4-amino-2-methylpentanoic acid lactam
α-methyl-γ-valerolactam

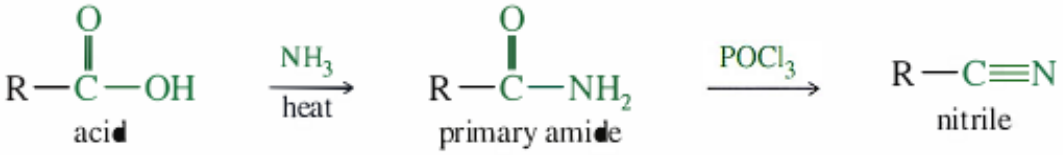
Nitriles

Nitriles contain the **cyano group**, —C≡N. Although nitriles lack the carbonyl group of carboxylic acids, they are classified as acid derivatives because they hydrolyze to give carboxylic acids and can be synthesized by dehydration of amides.

Hydrolysis to an acid

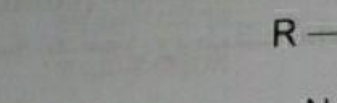


Synthesis from an acid

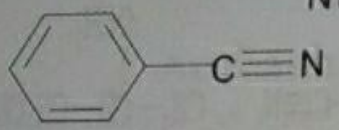


Nitriles النتريلات

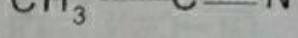
عباره عن مركبات عضويه تحتوي على مجموعه سيانو وهي مشتقات الاحماض كاربوكسيليه
لان التحلل الماني للنتريلات يعطي اميدات ومن ثم احماض كاربوكسيليه والتركيب الكيميائي لها هو



Nitrile

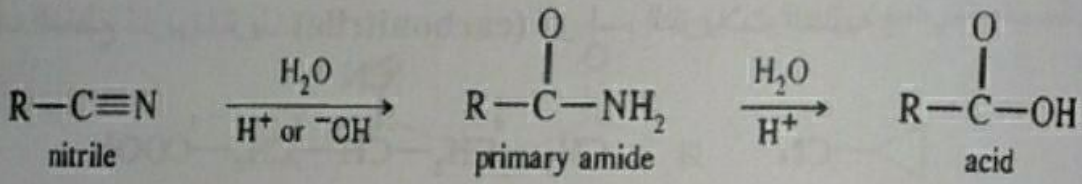


Benzonitrie



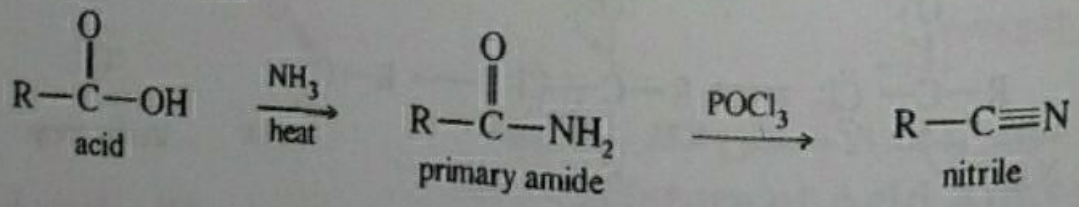
Acetonitrile

Hydrolysis to an acid

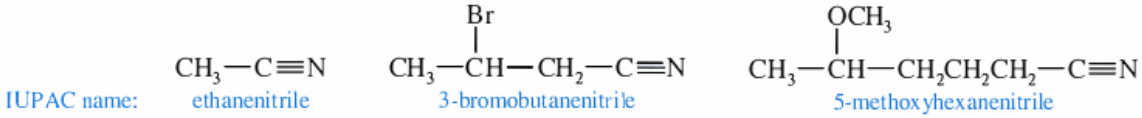


تحضر النتريلات من تفاعل الاحماض الكاربوكسيليه مع الامونيا او الامينات لتنتج اميدات ثم يتم سحب جزيئه ماء من خلال تفاعلها مع الفسفورس اوكسي كلورايد ($POCl_3$) وفق خطوه التفاعل التالي :

Synthesis from an acid

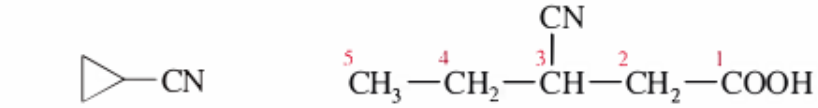


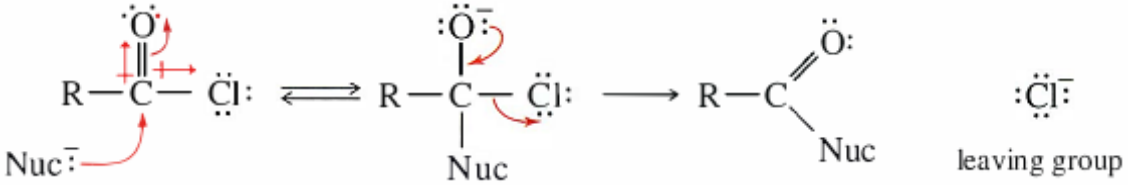
Nitrile nomenclature is derived from that of carboxylic acids. The IUPAC name is constructed from the alkane name, with the suffix *-nitrile* added. For common names, the suffix *-ic acid* is replaced by the suffix *-onitrile*.



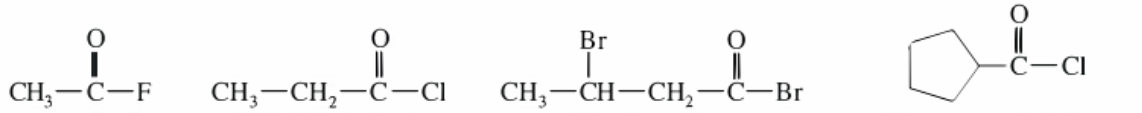
IUPAC name:	ethanenitrile	3-bromobutanenitrile	5-methoxyhexanenitrile
common name:	acetonitrile	β-bromobutyronitrile	δ-methoxycapronitrile

For acids that are named as alkanecarboxylic acids, the corresponding nitriles are named by using the suffix *-carbonitrile*. The —C≡N group can also be named as a substituent, the *cyano group*.





An acid halide is named by replacing the *-ic acid* suffix of the acid name with *-yl* and the halide name. For acids that are named as alkanecarboxylic acids, the acid chlorides are named by using the suffix *-carbonyl chloride*.



ethanoyl fluoride	propanoyl chloride	3-bromobutanoyl bromide	cyclopentanecarbonyl chloride
acetyl fluoride	propionyl chloride	β-bromobutyryl bromide	

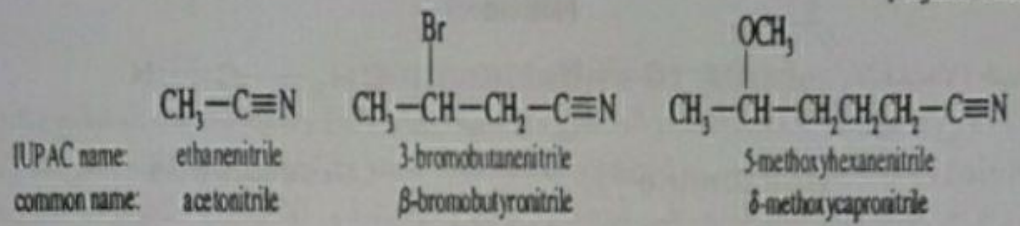
Acid Anhydrides

The word **anhydride** means "without water." An acid anhydride contains two molecules of an acid, with loss of a molecule of water. Addition of water to an anhydride regenerates two molecules of the carboxylic acid.

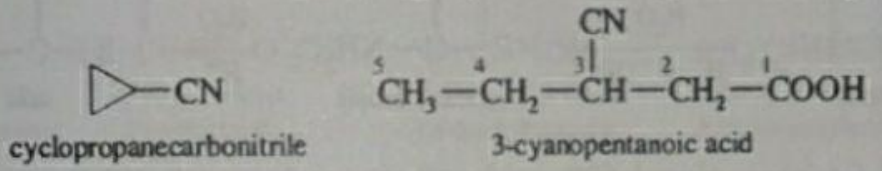
Anhydride nomenclature is very simple; the word *acid* is changed to *anhydride* in both the common name and the IUPAC name (rarely used). The following examples show the names of some common anhydrides:

تسميه النتريلات Nomenclature of Nitriles

تسمى النايترلات حسب النظام العالمي للتسميه (IUPAC)كمشتقات للاحماض الكاربوكسيليه حيث يشتق الاسم من اسم الالكان وتضاف كلمه نايتريل (nitrile) اما التسميه الشائعه (common names) حيث يحذف المقطع من اسم الحامض الكاربوكسيلي ويحذف المقطع (ic) وحذف كلمه حامض ويضاف المقطع اوكسجين نايتريل((-onitrile) و كما واضح بالامثله التاليه :

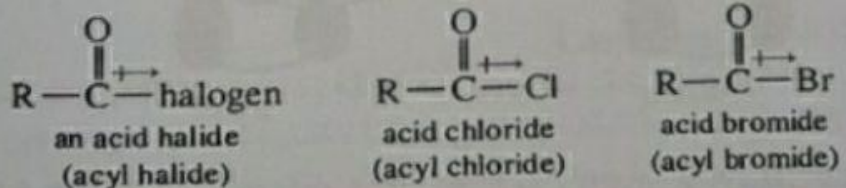


ويضاف المقطع كاربونايتريل (carbonitrile) الى اسم النتريلات الحلقيه :

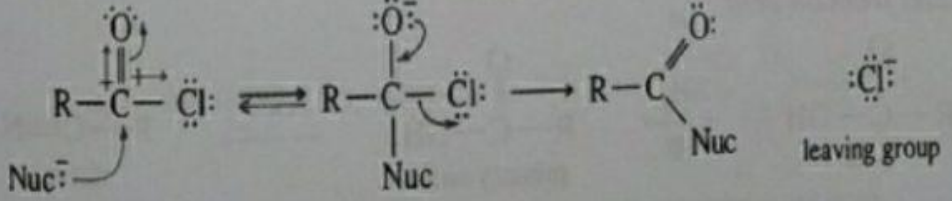


هاليدات الاحماض الكاربوكسيليه Acid halides

وتسمى ايضا هاليدات الاسيل(Acyl halides)عباره عن مركبات عضويه من مشتقات الاحماض الكاربوكسيليه ويتم فيها استبدال مجموعه الهيدروكسي من اسم الحامض بذره هالوجين ويعمل الهالوجين هنا كمجموعه ساحبه قويه لذلك يجعل هاليدت الاحماض الكاربوكسيليه تشترك بتفاعلات تعويضيه نيوكليوفيليه اقوى من باقي المشتقات وكما واضح من التراكيب لهاليدات الاحماض الكاربوكسيليه

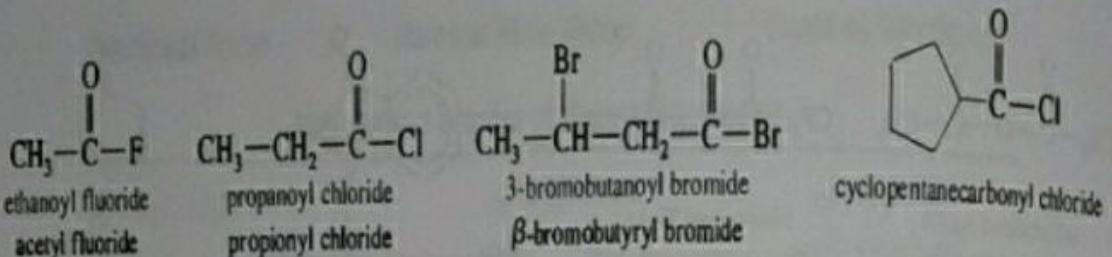


تدخل هاليدات الاسيل بتفاعلات تعويضيه نيوكليوفيليه حيث يستبدل الهالوجين من اسم هاليد الحامض ويحل محله نيوكليوفيل وفق التفاعل التالي :



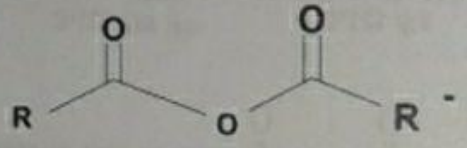
تسميه هاليدات الحامض Nomenclature ofAcid halides

تسمى هاليدات الاحماض الكاربوكسيليه وذك باستبدال المقطع يك(ic) او ويك(oic) وحذف كلمه حامض (acid) من اسم الحامض الكاربوكسيلي واضافه المقطع يل (yl) او ويل (oyl) الى اسم هاليد الحامض الكاربوكسلي ويضاف المقطع هاليد الكاربونيل(carbonyl halide) الى اسم هاليد الحامض الحلقي وكما موضح بالتراكيب التاليه :



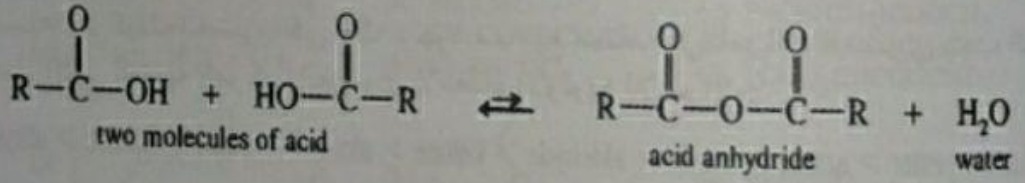
انهيدريدات الاحماض الكاربوكسيليه Acid anhydride

الانهدريد تعني بدون ماء(without water) عباره عن مركبات عضويه وهي مشتقات الاحماض الكاربوكسيليه وتحتوي على جزيئتين من الحامض الكاربوكسيلي وبفقدان جزيئه ماء حيث ان اضافه جزيئه ماء الى الانهيدريد ينتج جزيئتين من الحامض الكاربوكسيلي حيث يتم فيها استبدال مجموعه الهيدروكسي من الاحماض الكاربوكسيليه بمجاميع OCOR او OCOAr ولها الصيغه التركيبيه التاليه :

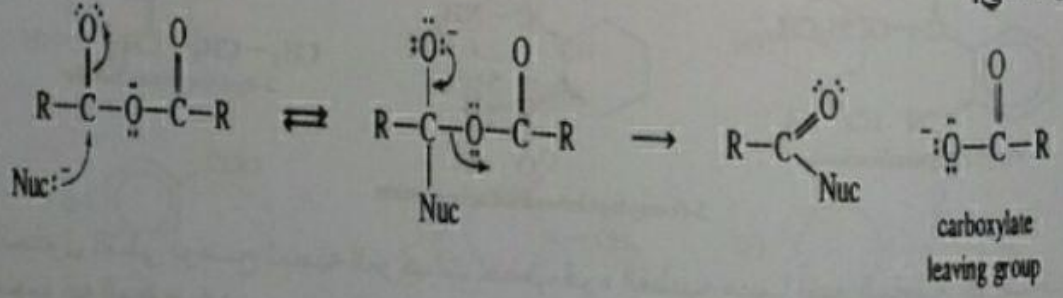


$(RCO)_2O$

Acid anhydride



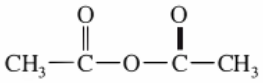
تعتبر الانهيدريدات فعاله ايضا اتجاه تفاعلات التعويضيه النيوكليوفيله ولكنها اضعف من هاليدات الاحماض الكاربوكسيليه حيث ان المجموعه المغادره هي مجموعه الكاربوكسيلات وفق التفاعل التالي:



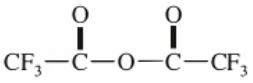
تسميه انهيدريدات الاحماض الكاربوكسيليه

Nomenclature of Acid Anhydride

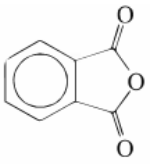
تسمى الانهدريدات وذلك باضافه كلمه انهدريد الى اسم الحامض الكاربوكسيلي في حاله التسميه النظاميه او الشائعه اذا كان الانهدريد متماثل فقط يسمى الحامض ثم كلمه انهدريد وفي حاله الانهدريد غير متماثل فتسمى الاحماض المكونه للانهدريد حسب الحروف الابجديه ثم كلمه انهدريد وكما موضح بالتراكيب التاليه :



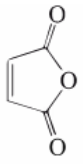
(abbreviated Ac_2O)
ethanoic anhydride
acetic anhydride



(abbreviated TFAA)
trifluoroethanoic anhydride
trifluoroacetic anhydride

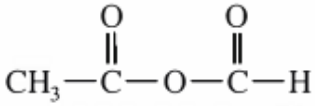


1,2-benzenedicarboxylic anhydride
phthalic anhydride

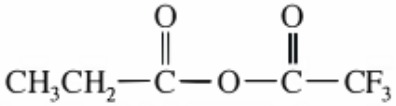


but-2-enedioic anhydride
maleic anhydride

Anhydrides composed of two different acids are called **mixed anhydrides** and are named by using the names of the individual acids.



IUPAC name: ethanoic methanoic anhydride
common name: acetic formic anhydride



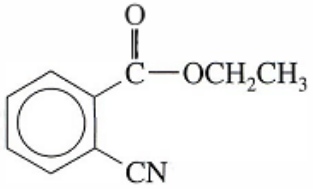
trifluoroethanoic propanoic anhydride
trifluoroacetic propionic anhydride

Nomenclature of Multifunctional Compounds

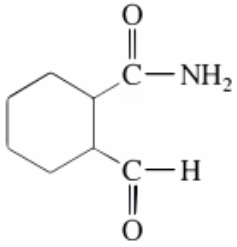
With all the different functional groups we have studied, it is not always obvious which functional group of a multifunctional compound is the "main" one and which groups should be named as substituents. In choosing the principal group for the root name, we use the following priorities:

acid > ester > amide > nitrile > aldehyde > ketone > alcohol > amine > alkene > alkyne

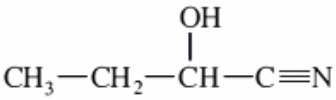
Table 21-1 summarizes these priorities, together with the suffixes used for main groups and the prefixes used for substituents. The following examples illustrate these priorities in naming multifunctional compounds:



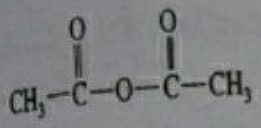
ethyl *o*-cyanobenzoate



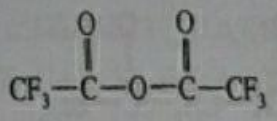
2-formylcyclohexanecarboxamide



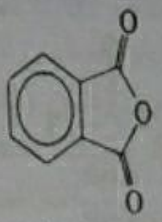
2-hydroxybutanenitrile



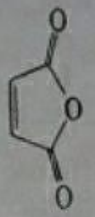
(abbreviated Ac_2O)
ethanoic anhydride
acetic anhydride



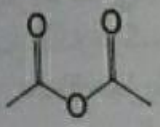
(abbreviated TFAA)
trifluoroethanoic anhydride
trifluoroacetic anhydride



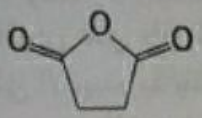
1,2-benzenedicarboxylic anhydride
phthalic anhydride



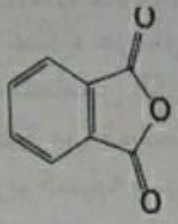
but-2-enedioic anhydride
maleic anhydride



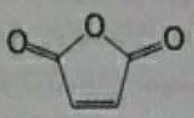
Acetic anhydride
(ethanoic anhydride)
mp –73°C



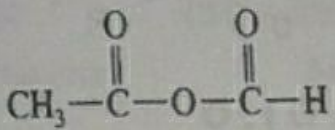
Succinic anhydride
mp 121°C



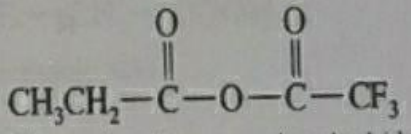
Phthalic anhydride
mp 131°C



Maleic anhydride
mp 53°C



IUPAC name: ethanoic methanoic anhydride
common name: acetic formic anhydride

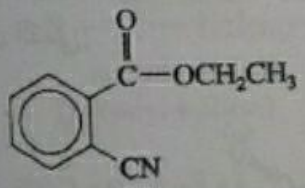


trifluoroethanoic propanoic anhydride
trifluoroacetic propionic anhydride

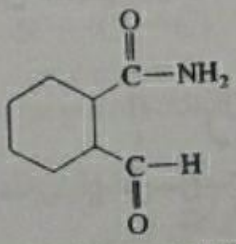
في تسميه المركبات العضويه في حاله وجود مجاميع مختلفه في المركب العضوي يجب اتباع التسلسل الاتي لتسميه المركب العضوي لاعطاء الاولويه للاسم الام:

acid > ester > amide > nitrile > aldehyde > ketone > alcohol > amine > alkene > alkyne

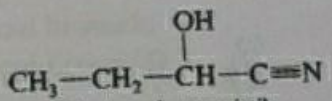
كما موضح في التسميه التاليه :



ethyl *o*-cyanobenzoate



2-formylcyclohexanecarboxamide



2-hydroxybutanenitrile

والجدول التالي يوضح تسميه المركبات حسب قوه القطبيه مبينا اسم المقطع المضاف واسم المجموعه المعوضه :

TABLE 21-1 Summary of Functional Group Nomenclature

Functional Group	Name as Main Group	Name as Substituent
Main groups in order of decreasing priority:		
carboxylic acids	-oic acid	carboxy
esters	-oate	alkoxycarbonyl
amides	-amide	amido
nitriles	-nitrile	cyano
aldehydes	-al	formyl
ketones	-one	oxo
alcohols	-ol	hydroxy
amines	-amine	amino
alkenes	-ene	alkenyl
alkynes	-yne	alkynyl
alkanes	-ane	alkyl
ethers		alkoxy
halides		halo