

# الباب التاسع

الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها

obeikandi.com

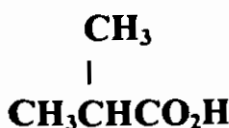
## الباب التاسع

### " الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها "

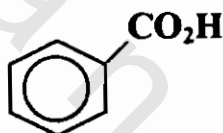
### " Carboxylic acids and its derivatives "

تتميز الأحماض الكربوكسيلية بوجود مجموعة الكربوكسيلية في جزيئاتها  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} - \text{OH} \end{array}$  وتسمى أيضاً بالأحماض الدهنية لوجود بعضها في الدهون الطبيعية مثل  
 حامض البالمتيك والنتياريك والصيغة العامة لهذه العائلة هي  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  أو بشكل  
 أوضح  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CO}_2\text{H}$  أو  $\text{RCO}_2\text{H}$  ( حيث R يمثل مجموعة ألكيل ) أو  
 $\text{ArCO}_2\text{H}$  ( حيث Ar يمثل مجموعة أريل ) .

أمثلة :



حامض 2-مethyl بروبونيك

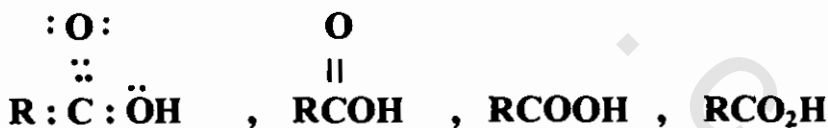


حامض البنزويك



حامض الخليك

وتوضح مجموعة الكربوكسيل بإحدى الصيغ التالية :-

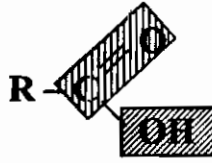


صيغة لويس

صيغ كيميائية

صيغ مختصرة

وعند النظر لهذه نجد ان مجموعة الكربوكسيل من الناحية الشكلية تتكون من  
 مجموعة كربونيل ومجموعة هيدروكسيل ويتوقع من ذلك أن تكون لهذه المركبات  
 خواص مركبات الكربونيل بالإضافة الي خواص الكحولات . ولكن كما سنلاحظ فيما  
 بعد أن هذا لا يمثل بشكل دقيق خواص مجموعة الكربوكسيل .

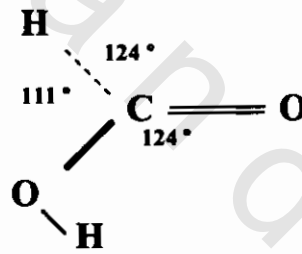


مجموعة الكربوكسي

مجموعة الهيدروكسي

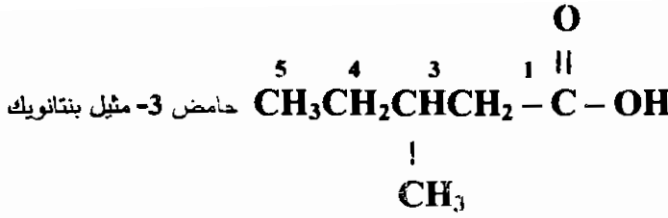
## تركيب الأحماض الكربوكسيلية :-

تستعمل ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ثلاث مدارات مهجنة  $sp^2$  للترابط مع أكسجين مجموعة الهيدروكسيل ، وأكسجين الكربوكسي ( الكربونيل ) والتي ذرة هيدروجين أو التي مجموعة عضوية ( الألكيل أو أريل ) . أن هذه المدارات الثلاث تقع جميعها في مستوي واحد . أما أوربيتال P الباقي غير المهجن علي ذرة الكربون فإنه يكون رابطة  $\pi$  مع المدار P لأكسجين الكربوكسي . ان زوايا الروابط لحامض الفورميك مقارنة لزوايا الروابط التي تعملها مدارات  $sp^2$  الثلاث



## التسمية :-

يتم تسمية الأحماض الكربوكسيلية حسب نظام ( IUPAC ) بإضافة المقطع اللاحق ( ويك ) ( Oic ) الي أسم الألكان المقابل لأطول سلسلة مستمرة للحامض الكربوكسيلي تحتوي علي مجموعة الكربوكسيل ( ان كتابة اسم المركب بالانجليزية يتطلب حذف الحرف e من اسم الألكان alkane وإضافة المقطع اللاحق ( oic ) . ترقم السلسلة بحيث يعطي ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل الرقم 1 دائماً وتطبق قواعد التسمية الأخرى كما هي . ويسبق اسم المركب كلمة حامض كما هو متبع في تسمية الأحماض اللاعضوية حامض الهيدروكلوريك مثلاً :

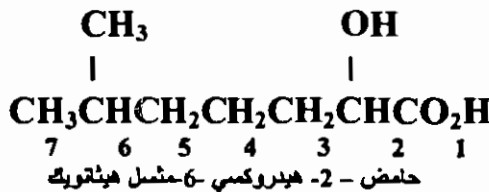
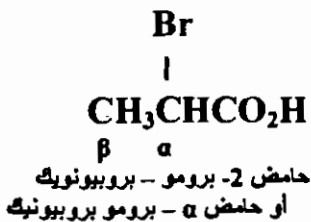


والجدول التالي يحتوي علي الأسماء الشائعة والأسماء النظامية ( IUPAC ) لبعض الأحماض الكربوكسيلية .

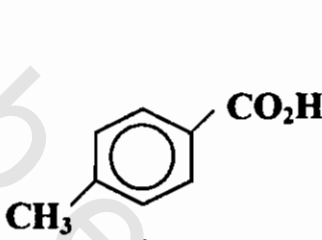
اسماء وتراكيب بعض الأحماض الكربوكسيلية

التركيب	الأسم الشائع للحامض	اسم الحامض
HCO <sub>2</sub> H	حامض الفورميك	حامض ميثانويك
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	حامض الأسيتيك	حامض ايثانويك
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	حامض البروبيك	حامض بروبانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	حامض بيوتريك	حامض بيوتانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	حامض فالاريك	حامض بنتانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	حامض كابروريك	حامض هكسانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	حامض ايناتك	حامض هيبتانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CO <sub>2</sub> H	حامض كابريريك	حامض أوكسانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H	حامض بلاركونك	حامض نونانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CO <sub>2</sub> H	حامض كابريريك	حامض ديكانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO <sub>2</sub> H	حامض لوريك	حامض دودكانويك
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CO <sub>2</sub> H	حامض ميريسك	حامض تترادكانويك

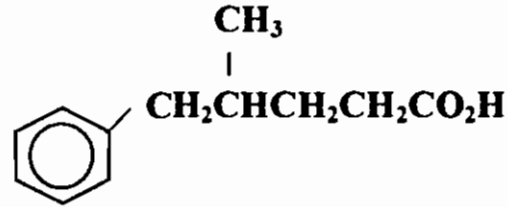
وفيما يلي بعض الأمثلة الإضافية في التسمية وقد اخترنا بعض الأحماض الكربوكسيلية التي تحتوي علي مجاميع أخرى فعالة أضافة لمجموعة الكربوكسيل



وتسمى حلقة البنزين في مركب الأحماض الكربوكسيلية حسب أهميتها فإن كانت مجموعة معوضة في سلسلة كربون اليقاتية طويلة يعطي لها اسم جذر الفينيل أما اذا كانت مجموعة الكربوكسيل مرتبطة مباشرة بها فعندئذ يسمى الحامض مشتقاً لحامض البنزويك .



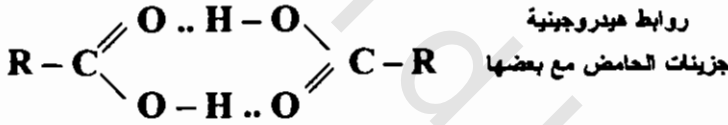
حامض 4-مethyl بنزويك  
أو حامض پرا مethyl بنزويك



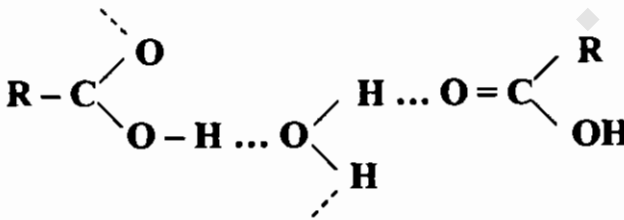
حامض - 4-مethyl - 5 مethyl نيترويك

### الخواص الفيزيائية :

تعتبر الأحماض الكربوكسيلية مواد قطبية لجزيئاتها القابلة علي تكوين روابط هيدروجينية مع بعضها وكذلك مع جزيئات الماء .



روابط هيدروجينية  
جزيئات الحامض مع بعضها



روابط هيدروجينية بين جزيئات الحامض وجزيئات الماء

لذلك فإن درجات غليان الأحماض الكربوكسيلية تكون أعلي من المتوقع بسبب الروابط الهيدروجينية البينية هذه . والأحماض الكربوكسيلية ذات الوزن الجزيئي المنخفض سهلة الذوبان في الماء لكن قابلية الذوبان تقل مع زيادة الوزن الجزيئي للحامض ( بعد

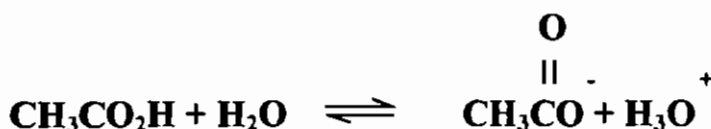
الكربون الرابع ) والجدول التالي يتضمن قائمة بدرجات الإنصهار والذوبان وكذلك الذوبانية في الماء لبعض الأحماض الكربوكسيلية غير المتفرعة .

### الخواص الفيزيائية لبعض الأحماض الكربوكسيلية

الذوبانية في الماء جم / 100 مل	درجة الغليان	درجة الانصهار	الحامض
$\alpha$	101	8.4	فورميك
$\alpha$	118	16.6	أسيتيك ( الخليك )
$\alpha$	141	21-	بروبونيك
$\alpha$	164	5-	بيوثيريك
4.97	186	34-	فالريك
0.97	205	3-	هكساتويك
24 %	223	8-	هينثاتويك
0.68	239	17	اوكتاتويك
0.02	255	15	نوناتويك
0.015	270	32	ديكاتويك
0.009	280	29	أونديكاتويك
0.05	299	44	دوديكاتويك

### صفة الحامضية :-

للمركبات التي تحتوي علي مجموعة الكربوكسيل  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OH} \end{matrix}$  صفة حامضية ضعيفة . فعند إذابة حامض الكربوكسيل في الماء ( حامض الخليك مثلاً ) يحدث الإتزان التالي :



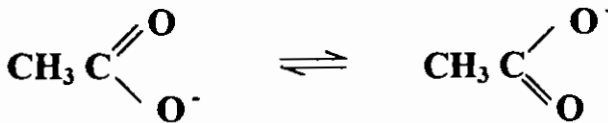
ويتراوح ثابت الحموضة ( الحامضية )  $K_a$  لمعظم الأحماض الكربوكسيلية بين  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  . ان مقدار ثوابت التفكك هذه تجعل المركبات الكربوكسيلية من المركبات الحامضية الضعيفة . فمحلول 0.1 مولاري لحمض الخليك يتأين بحدود 1.3 % فقط بينما تتأين الحوامض مثل  $HCl$  ,  $H_2SO_4$  في محاليلها المنخفضة بصورة تامة .

وعلى الرغم من ذلك فإن الأحماض الكربوكسيلية صفة مميزة وهي أقوى حامضية بكثير من الماء (  $K_a = 10^{-14}$  ) والكحولات ( ثابت التفكك لكحول الأيثيل  $10^{-16}$  ) . وهنا نتساءل لماذا يكون حامض الخليك أكثر حامضية من كحول الأيثيل ؟ لنفحص الآن تركيب كل من المركبين ولنقارن الثابت النسبي للشحنة السالبة في الأيونات الناتجة عن تأينهما .



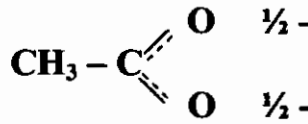
ان الشحنة السالبة في أيون الأيثوكسيد موقعية على ذرة أوكسجين واحدة مما يجعل الأيثوكسيد قاعدة قوية لأن هذه الشحنة المركزة تجذب البروتون نحوها بقوة مما تقلل تأين الكحول .

أما الأيون الأسيئات ( الخلات ) فإن الشحنة على مجموعة الكربوكسيل تكون موزعة على ذرتين أكسجين لذلك لا يمكن تمثيل أيون الأسيئات بتركيب بنائي واحد ( كما موضح في المعادلة السابقة ) ويمكن كتابة تركيب بنائي مكافئ آخر فقط في موقع الشحنة .



ان أيون الكربوكسيل ( الأسيئات ) هو هجين لهذين المركبين ويمكن كتابة الشكل الهجيني بالصيغة التالية .





ومن هذه الصيغة نستنتج أن الشحنة السالبة موزعة علي ذرتين أكسجين مما يقلل من جذب البروتون له . وكلما توزعت الشحنة في أيونات الكربوكسيلات كلما زادت حامضية المركب الكربوكسيلي . ولكي نقارن حامضية المركبات التالية :

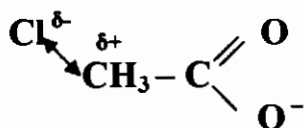


سوف نأخذ حامض الخليك ( 2 ) كأساس للمقارنة هذه . يختلف حامض البروبيونيك ( 1 ) عن ( 2 ) بمجموعة ميثيل . ان لمجموعة الميثيل هذه المقدرة علي حث الألكترونات بإتجاه ذرة الكربون  $\alpha$  - لمجموعة الكربوكسيل مما يزيد من تركيز الشحنة السالبة علي الكربوكسيلات ويجعلها أكثر قاعدية وبذلك يكون حامضية حامض البروبيونيك حامضاً أضعف من حامض الخليك . كما في الجدول التالي :-

#### اسماء وتراكيب بعض الأحماض الكربوكسيلية

pka	Ka	الحامض
4.74	$1.8 \times 10^{-5}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
2.59	$2.6 \times 10^{-3}$	$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
2.86	$1.4 \times 10^{-3}$	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
2.90	$1.3 \times 10^{-3}$	$\text{BrC}_2\text{CO}_2\text{H}$
3.180	$6.7 \times 10^{-4}$	$\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}$
0.23	0.59	$\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$
0.64	0.23	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$
3.83	$1.5 \times 10^{-4}$	$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
2.46	$3.4 \times 10^{-3}$	$\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
4.31	$4.9 \times 10^{-5}$	$\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

وعلى العكس فإن احلال ذرات ذات سالبية كهربائية عالية مثل الكلور كما في ( 3 ) و ( 4 ) تميل الي سحب الكثافة الإلكترونية من ذرة الكربون -  $\alpha$  نحوها وبذلك تقلل من الكثافة الإلكترونية حول ذرات الأوكسجين وتزيد حموضة الحامض . ان  $pka$  لحامض كلورواستيك ( 3 ) اعلي من حامض الخليك ( 2 ) بـ 1.9 وحدة .

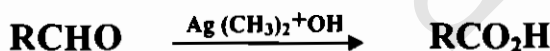


ان تأثير الحث لمجموعة الكلور أو أي مجموعة معوضة يقل كلما ابتعدت المجموعة عن مركز الشحنة السالبة - أيون الكربوكسي . ونتوقع مثل هذا الفرق في التأثير لأن التجاذب الإلكترونيستاتيكي بين الشحنات المختلفة تتناسب عكسياً بالمسافة بينهما .

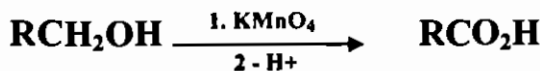
### تحضير الأحماض الكربوكسيلية :-

#### أ- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات :-

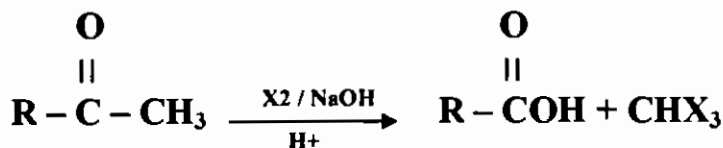
- من الألدهيدات :



- من الكحولات :



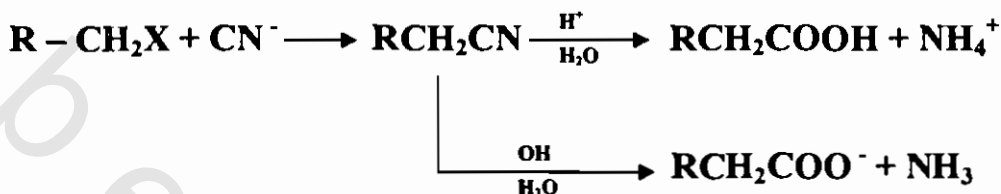
#### ب- أكسدة كيتونات المثل :-



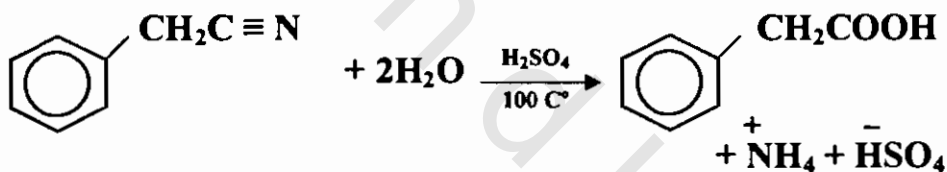
### ج- التحلل المائي للنترلات ( Nitriles ) :

- تحتوي النتريلات علي مجموعة السيانيد ( - CN ) الفعالة .

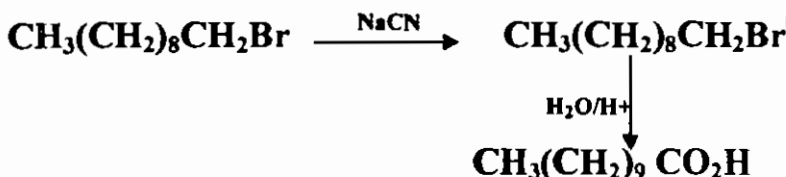
وتعاني هذه المركبات تحللاً مائياً في الوسط الحامضي أو الوسط القاعدي ليعطي مولاً واحداً من الحامض الكربوكسيلي ومولاً واحداً من الأمونيا .



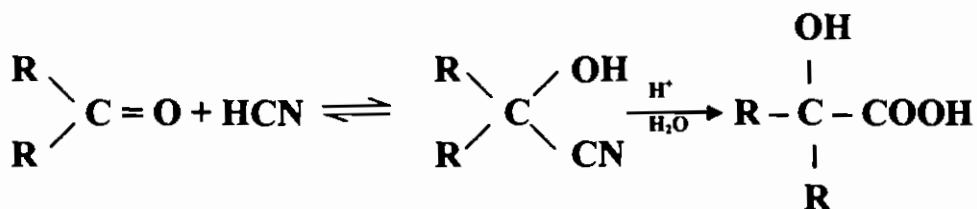
وكما لا حظنا سابقاً أن جميع تفاعلات إضافة الماء الي الرابطة غير المشبعة ( C = C , C = O , ... الخ ) تكون بطيئة جداً بدون عامل مساعد . وتستعمل لتعجيل تفاعلات التحلل المائي أحماض أو قواعد كعوامل مساعدة كما موضح في المثال التالي :



وتحضير النترلات مباشرة وبسهولة من هاليدات الألكيل وذلك عن طريق الإستبدال الباحث عن النواة من قبل الكاشف  $\text{CN}^-$

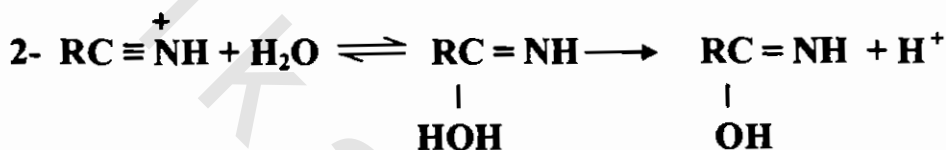
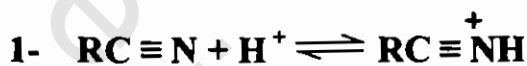


ويمكن الحصول علي حوامض  $\alpha$  - هيدروكسي وذلك بإضافة  $\text{HCN}$  الي الرابطة  $\text{C}=\text{O}$  للحصول علي السيانوهيدرين أولاً ثم التحلل المائي لمجموعة النتريك .

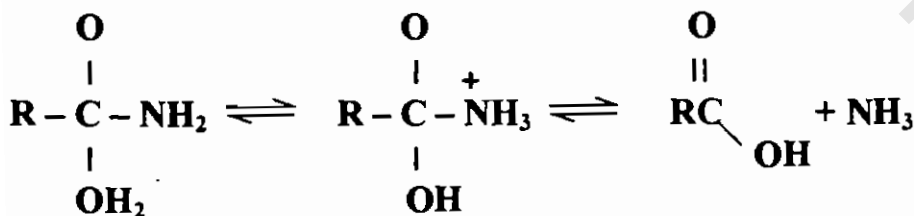
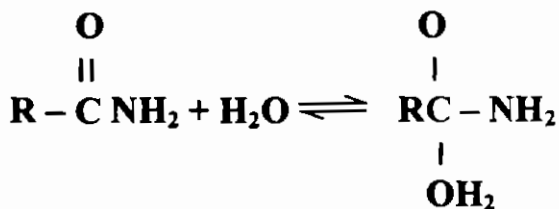
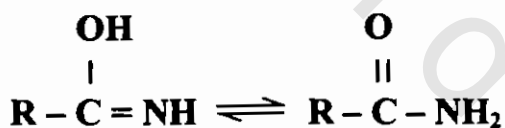


حامض  $\alpha$  - هيدروكسي سيانو هيدرين

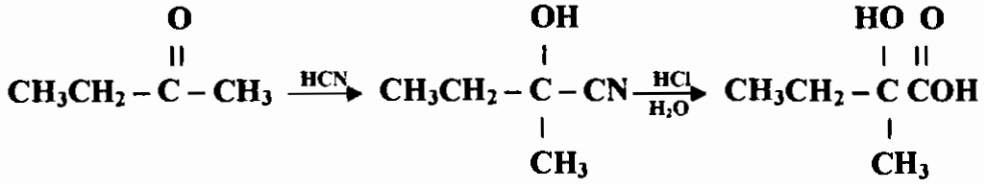
ونتبع الخطوات التالية في ميكانيكية التحلل المائي المحفز بالحامض للنتريات :



3- ان المركب الناتج في الخطوة 2 هو في الحقيقة التونرمر غير المستقر للأميد

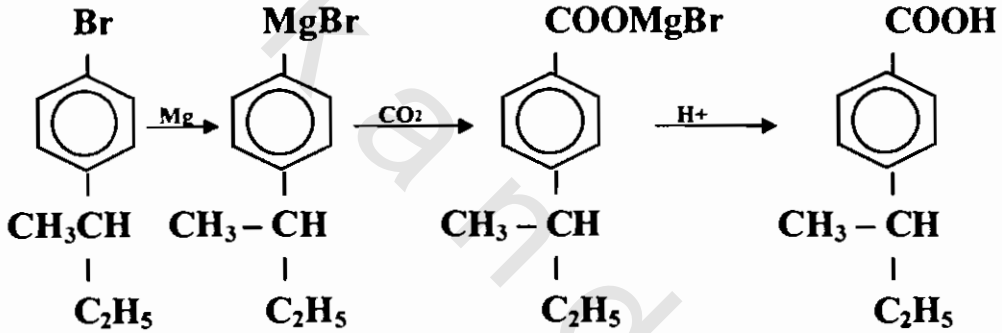


مثال علي تحضير حوامض -  $\alpha$  هيدروكسي



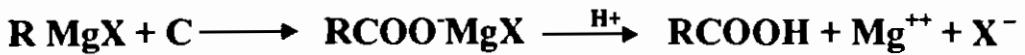
د- كربنة كواشف جرينيارد :-

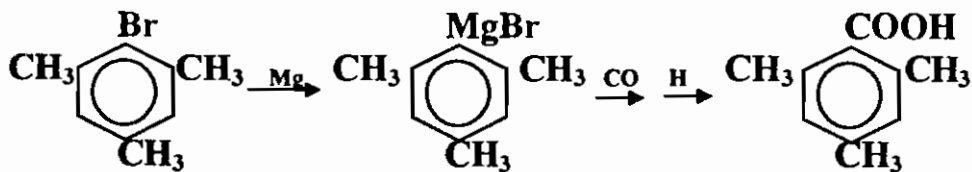
يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية أيضاً من هاليدات الألكيل وذلك بتحويل الهاليد أولاً الي كاشف جرينيارد ومن ثم جعل الكاشف يتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون



ويطلق علي تفاعل كاشف جرينيارد مع ثاني أكسيد الكربون بالكربنة (Carbanation) .

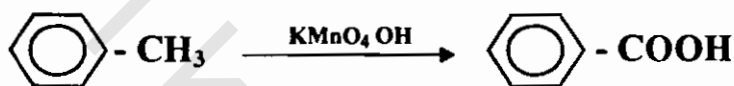
وميكانيكية التفاعل لا تختلف في الواقع كثيراً عن تفاعل إضافة كاشف جرينيارد الي مجموعة كربونيل . ففي الخطوة الأولى من التفاعل يضاف الكاشف الي ثاني أكسيد الكربون مكوناً ملح المغنسيوم للحامض الكربوكسيلي الذي يحرر الحامض منه بإضافة حامض معدني له .





هـ- تفاعلات الأوكسدة الخاصة بالمركبات الأروماتية :

ان الألكانات أو حلقة البنزين لا تكون فعالة اتجاه العوامل المؤكسدة . الا ان البنزين يجعل مجاميع الألكيل المرتبطة حساسة اتجاه تفاعلات الأوكسدة بصورة عامة . ( الأوكسدة بالبرمنجنات ، ثاني كرومات ... الخ ) . فالفرع الجانبي ( الألكيل ) لحلقة البنزين يتأكسد كربوكسيل :-



تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية :-

يمكن ان تصنف تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية الي أربعة أنواع :

- 1- تفاعلات تتعلق بحامضية الرابطة ( O - H ) .
- 2- تفاعلات تحدث علي سلسلة الهيدروكربون .
- 3- تفاعلات تتعلق بكاربونيل مجموعة الكربوكسيل .
- 4- فقدان ثاني أكسيد الكربون .

أ - تفاعلات الرابطة ( O - H ) الحامضية :

1- تكوين أملاح لاعضوية :

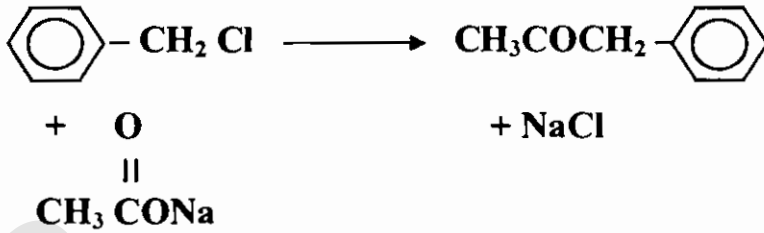
تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الفلزات محررة الهيدروجين وملح الفلز للحامض الكربوكسيلي .



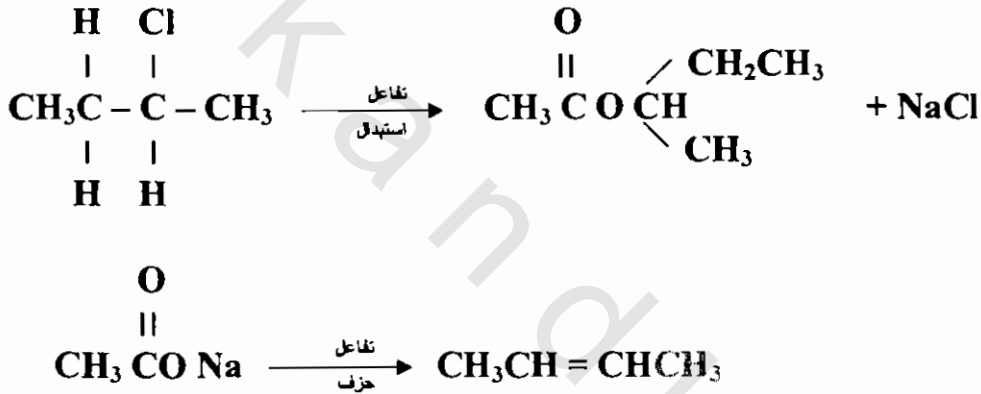
وتتكون هذه الأملاح أيضاً من تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع القواعد أو مع الكربونات أو البيكربونات



يكون التفاعل مصحوباً بتفاعل حذف HX منه بسبب وجود أيونات الكربوكسيلات القاعدية في محيط التفاعل . ونتوقع في حالة هاليدات الألكيل الثالثية خاصة ان تكون تفاعلات الحذف منافساً شديداً لتفاعلات التعويض الباحثة عن النواة .

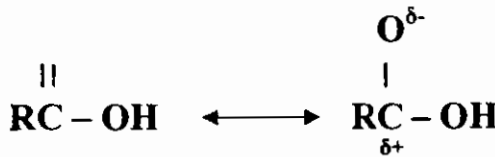


وفيما يلي مثال توضيحي لتفاعل حذف HX المنافس .



### ب- تفاعلات تحدث على كربونيل مجموعة الكربوكسيل :-

تشبه مجموعة الكربونيل في الأحماض الكربوكسيلية في قطبيتها لمجموعة كربونيل الألد依يدات والكيونات . حيث تنزاح الكثافة الإلكترونية نحو الأكسجين .





لذلك فمن الطبيعي ان نتوقع ان تحدث تفاعلات الإضافة الباحثة عن النواة المحفزة بالقاعدة أو بالحامض التي تمت دراساتها في فصل الألدهيدات والكيتونات علي كربونيل مجموعة الكربوكسيل .

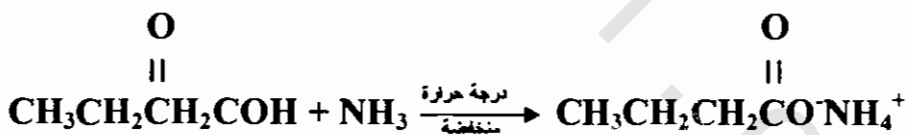
### 1- تفاعلات الإضافة المحفزة بالقواعد :-

نادرة التطبيق وذلك لأن القواعد المستعملة سوف تعادل الحامض وتحولها الي أيون الكربوكسيلات .

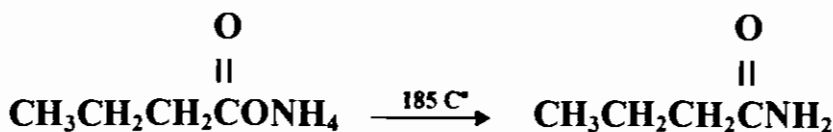


ومن التفاعلات النادرة المعروفة في هذا الصدد هو تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا أو الأميدات . فعند امرار غاز الأمونيا خلال حامض البيوتريك مثلاً في 180 م يتكون البيوتراأميد ( Butryamide ) .

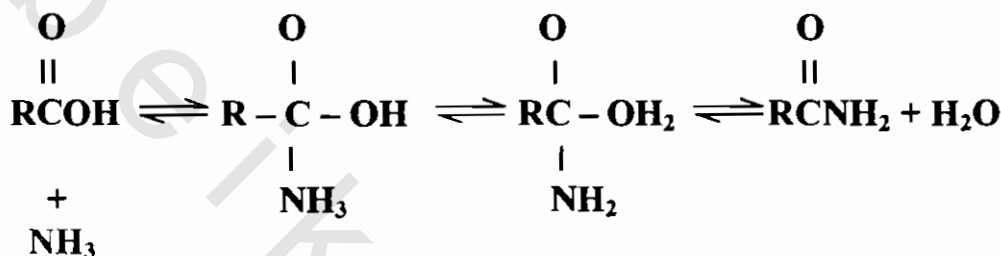
ويحدث هذا التفاعل بمرحلتين : يتعادل الحامض مع الأمونيا في مرحلة التفاعل الأولي ويتكون ملح الأمونيوم للحامض الكربوكسيلي .



ويتم هذا التفاعل حتي في درجات الحرارة المنخفضة وإن ملح الأمونيوم الناتج يكون ثابتاً في درجات الحرارة الإعتيادية . ولكن تسخين هذا الملح في درجات حرارة عالية يؤدي الي فقد جزيئة ماء وتكوين الأמיד ( المرحلة الثانية من التفاعل ) .

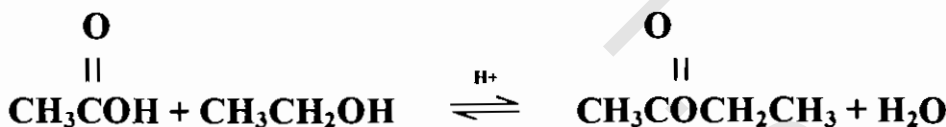


ان سبب حدوث التفاعل هذا يرجع الي تفكك ملح الأمونيوم الي الحامض الكربوكسيلي والأمونيا لكونه ملحاً لحامض وقاعدة ضعيفين ، ثم مهاجمة الأمونيا لذرة كربون مجموعة كربونيل الحامض كاشف باحث عن النواة يصحبها لفظ جزيئة ماء :-



## 2- تفاعلات الإضافة المحفزة بالحامض :-

ان معظم تفاعلات الإضافة الباعثة عن النواة تتم بوجود عامل مساعد حامضي فالأحماض الكربوكسيلية تتفاعل مع الكحولات بوجود كميات محفزة من حامض معدني يتكون الأستر ويسمي هذا التفاعل بالأسطرة ( Esterification ) .



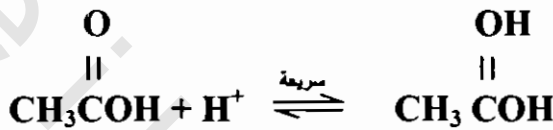
والملاحظ ان التفاعل يصل الي حالة الإتزان ، ومثلما هي الحالة مع أي من عمليات الإتزان من الممكن ان يدفع التفاعل الي احد الإتجاهين وذلك عن طريق السيطرة علي النواتج أو المواد المتفاعلة . فعند زيادة تركيز أي من المواد المتفاعلة سيزاح الإتزان نحو اليمين ( أي نحو تكوين النواتج ) .

وفي حالة الإتزان سوف يحتوي مزيج التفاعل علي نسبة أعلي من أستر المثيل والماء . ويمكن أيضاً إزاحة الإتزان نحو اليمين وذلك بإزالة أحد الناتجين حال تكونه .

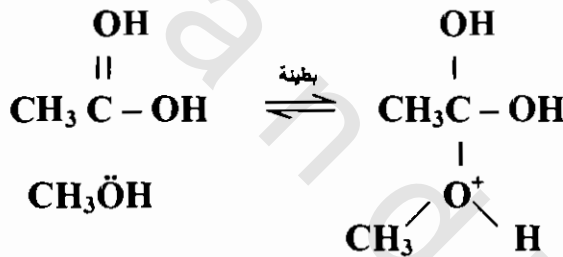
فإن إزالة الماء باستمرار من إناء التفاعل سوف تؤدي الي دفع التفاعل بإتجاه تكوين كمية أعلي من الأستر . لقد توصل الباحثون عبر تجارب عملية الي ميكانيكية الأسترة المحفزة بالحامض وتتضمن الخطوات التالية .

### ميكانيكية الأسترة الحفزية :

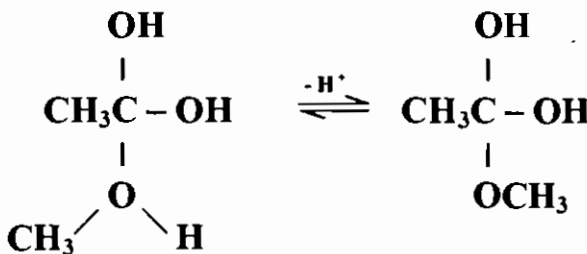
أولاً : - الخطوة الأولى سريعة وتتضمن إضافة البروتون الي كربونيل الحامض الكربوكسيلي :-



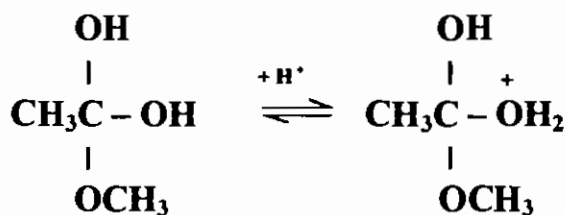
ثانياً : بطيئة .



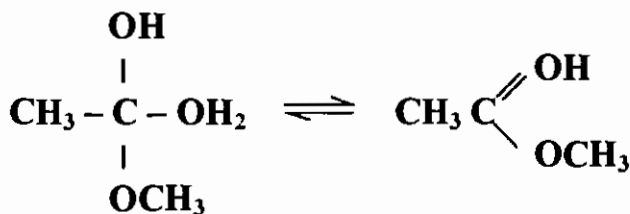
ثالثاً : خطوة سريعة ( فقد بروتون )



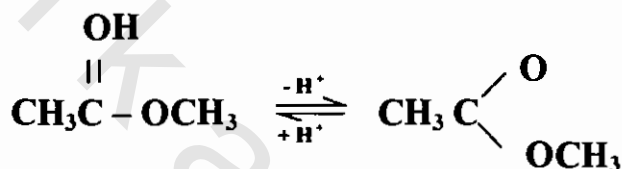
رابعاً : خطوة سريعة أخرى ( إضافة بروتون )



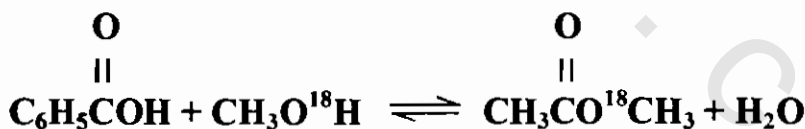
خامساً :-



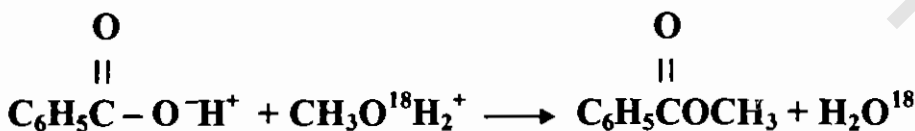
سادساً : خطوة سريعة (فقد بروتون)



ان كيفية التوصل الي هذه الميكانيكيات تعتمد علي تجارب تتضمن استعمال نظير الأكسجين ( أكسجين  $\text{O}^{18}$  ) . لتأخذ المثال التالي :  
تم استعمال كحول الميثيل المحتوي علي  $\text{O}^{18}$  وحامض البنزويك للحصول علي بنزوات الميثيل . ووجد ان الأستر الناتج يحتوي علي  $\text{O}^{18}$  فقط وليس الماء .

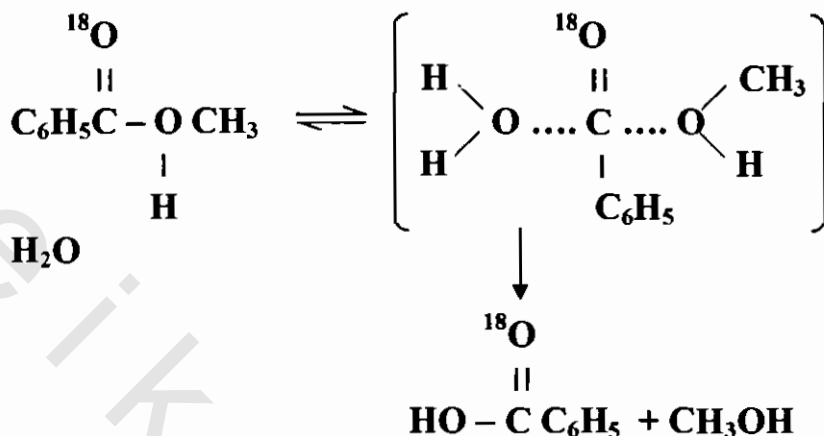


وتستبعد هذه النتائج احتمال حدوث التفاعل حسب الميكانيكية التالية .

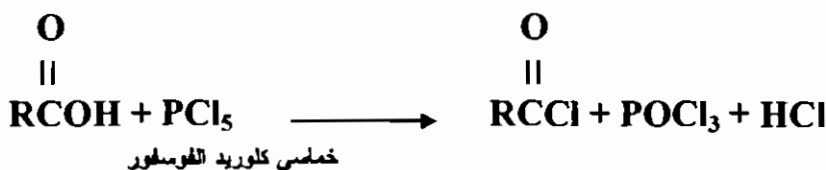
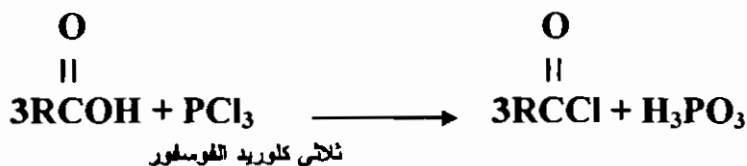
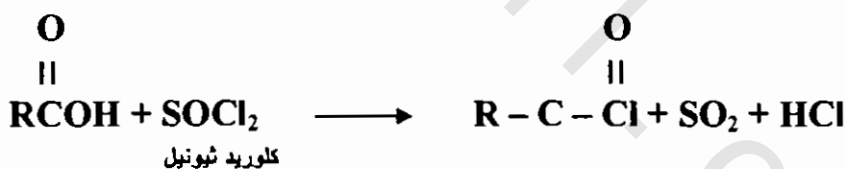


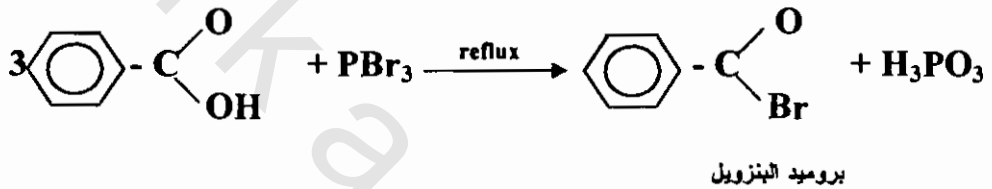
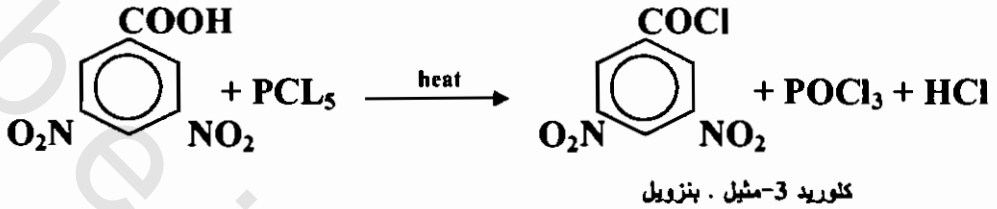
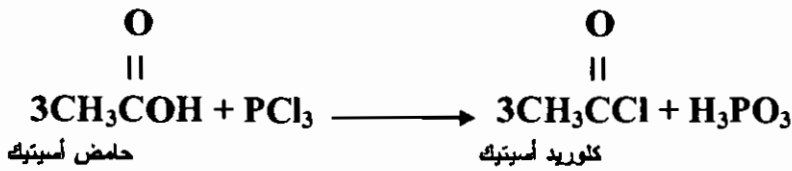
ماء يحتوي علي نظير الأكسجين  $\text{O}^{18}$

والتجربة الثانية - التحلل المائي لأستر - تدعم تكوين ناتج وسطي متماثل في حالة إيزان ( الخطوة الثالثة في تفاعل الأسترة ) وتستبعد تكوين الناتج عن طريق الإستبدال المباشر عن النواة المباشرة .



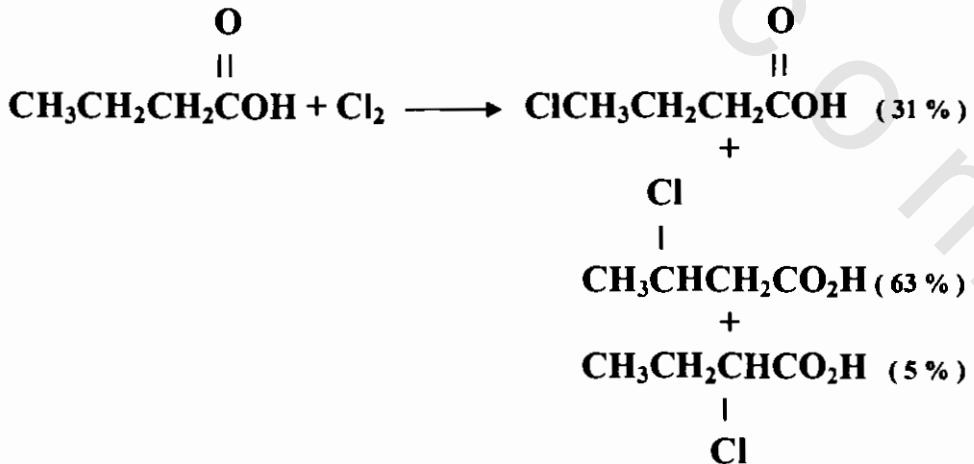
ومن تفاعلات الإضافة الباعثة عن النواة تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع كلوريد الثايونيل (  $\text{SOCl}_2$  : thionyl chloride ) أو خماسي أو ثلاثي كلوريد الفسفور أو بروميداتها . وتنتج عن هذه التفاعلات هاليدات الأسيل ( Acyl halides ) .



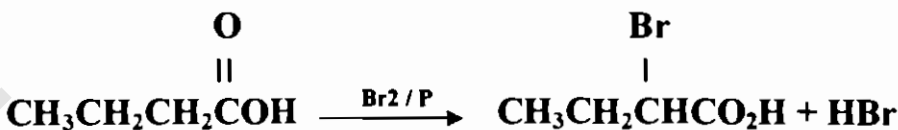


ج- تفاعلات تحدث على سلسلة الهيدروكربون :-

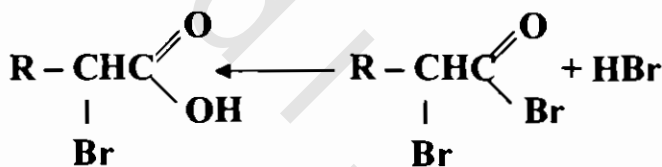
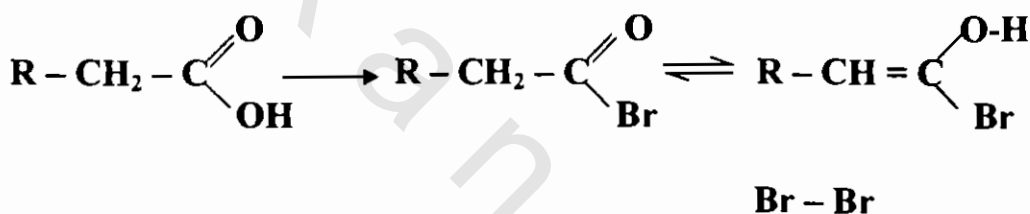
يدخل جزء الألكيل أو الأريل ( الجزء الهيدروكربوني للحامض ) للحامض الكربوكسيلي التفاعلات الخاصة بالالكانات والمركبات الأروماتية . فمثلاً أن حامض البيوتريك يتفاعل مع الكلور بوجود الضوء أو الحرارة ليعطي مزيجاً من مشتقات الكلور لحامض البيوتريك .



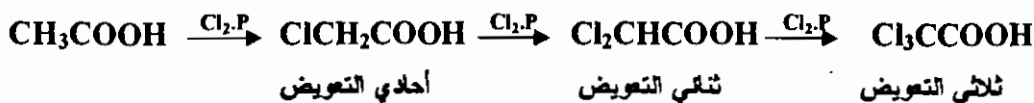
وتزاح ذرة الهيدروجين  $\alpha$  عند تفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الهالوجينات بوجود ثلاثي هاليد الفوسفور بنفس الطريقة التي تتفاعل بها مركبات الألكهيدات أو الكيتونات المحتوية على هيدروجين  $\alpha$  مع الهالوجينات .



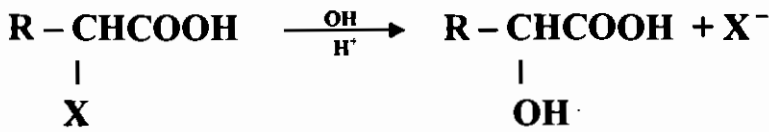
يتفاعل البروم في هذا التفاعل مع شكل الأينول ( enol - form ) لبروميد الأسيل ( يسهل ثلاثي بروميد الفوسفور عملية التفاعل وذلك بتحويل الحامض السيل بروميد الأسيل الذي يتحول الي شكل الأينول أسرع من الحامض نفسه ) .



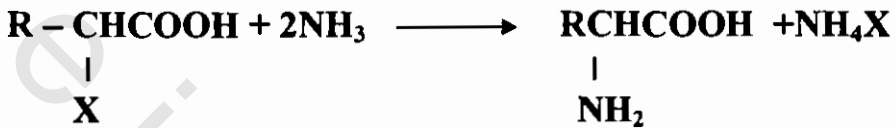
بروميد الأسيل المتكون يتفاعل بنفس الطريقة السابقة . وتعاد الخطوات أعلاه . ويستعمل الفوسفور مع الهالوجين أيضاً في هذه التفاعلات ويسمى هذا التفاعل باسم مكتشفها هل - فولهارد - زيلنسكي ( Hell - Valhard - Zelinsky ) ويمكن تكرار تفاعل الهلجنة حسب ذرات الهيدروجين  $\alpha$  .



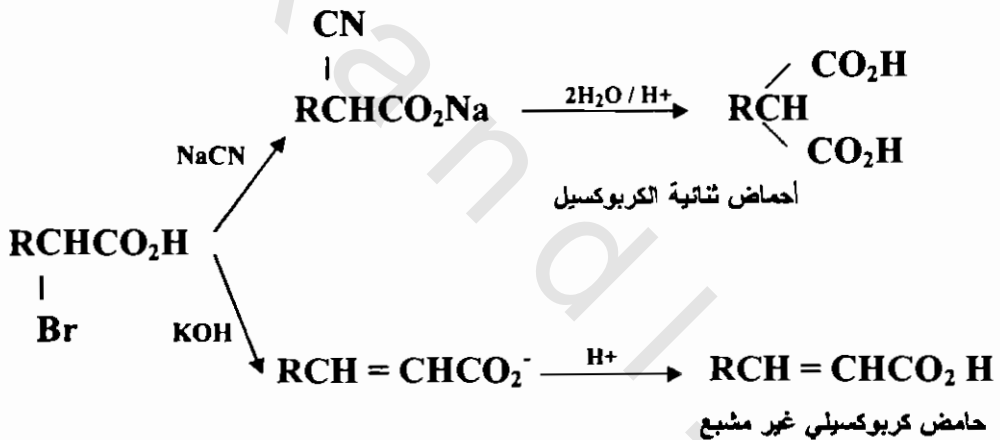
ان سهولة حدوث التفاعل في هذا الموقع ( الكربون -  $\alpha$  ) يجعله ذا أهمية كبيرة في تفاعلات التحضير ( تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة لهاليدات الألكيل ) .



أحماض - ألفا هيدروكسي

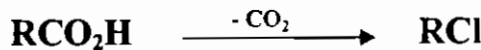


تحضير أحماض أمينية



#### د- تفاعل إزالة مجموعة الكربوكسيل :-

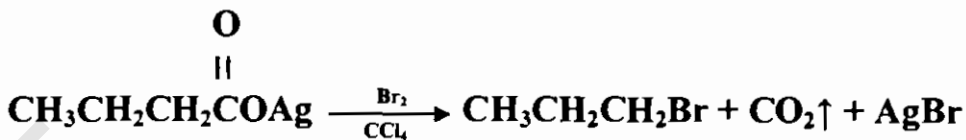
تدخل الأحماض الكربوكسيلية تفاعلات تحل فيها ذرة هالوجين محل مجموعة الكربوكسيل .



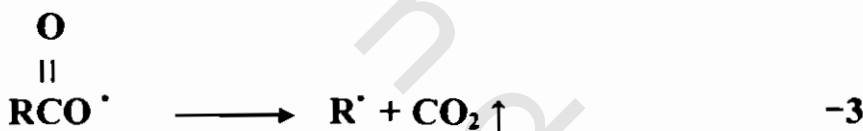
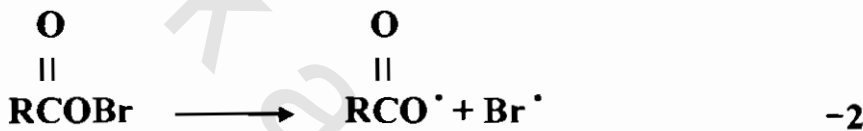
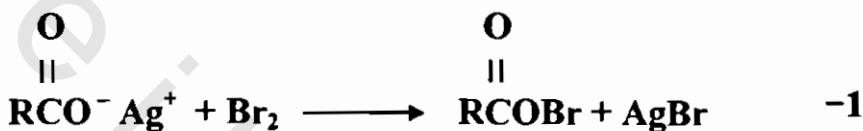
وتسمى التفاعلات التي تفقد فيها جزيئة عضوية ذرة كربون أو أكثر بـ تفاعلات خفض التركيب ( degradation ) . ففي تفاعل هانس دايكمر ( Hunsdiecker )



ينبعث غاز ثاني أكسيد الكربون عند معاملة ملح الفضة لحامض الكربوكسيل مع البروم أو اليود ويحصل هاليد الكيل بنزرة كربون أقل مما للحامض الكربوكسيل الأصلي .



ويظهر ان التفاعل يتبع مسار ميكانيكية الجذر - الحر وحسب الخطوات التالية :-

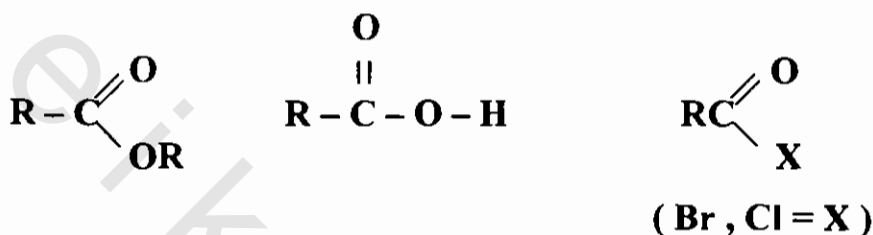


#### مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية هي :

- 1- الأسترات .
- 2- الأميدات .
- 3- هاليدات الأحماض .
- 4- الأنهيدرات .
- 5- الأملاح .

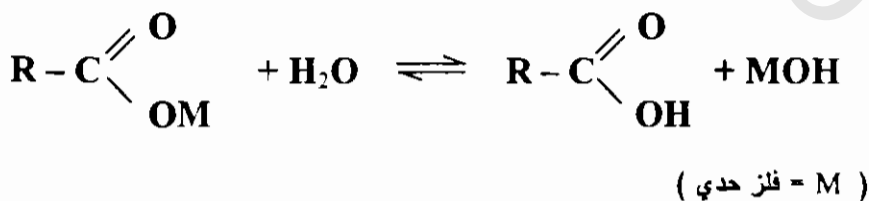
وهذه المشتقات وغيرها تتحول الي الحامض الكربوكسيلي بالتحلل المائي ويمكن أكثر المشتقات أنتشاراً هي الأسترات ( Esters ) حيث تختلف صيغتها التركيبية عن الحامض الكربوكسيلي بوجود مجموعة ألكوكسيل ( RO ) بدلاً من الهيدروكسيل . وهكذا يمكن أن يقال لهاليدات الأسيل ( Acyl halides ) أو هاليدات الحامض ( Acid halides ) ان ذرة هالوجين ( بروم ، كلور ، يود .. ) قد حلت محل مجموعة الهيدروكسيل في جزيئة الحامض .



ويمكن الحصول علي أنهاليد الحامض ( Acid anhydride ) نتيجة رفع جزيئة ماء من جزيئتين للحامض الكربوكسيلي وله التركيب العام التالي :



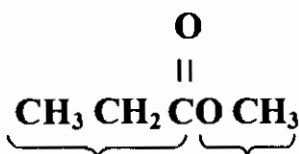
وتعتبر الأملاح الكربوكسيلية علي هذا الأساس أيضاً مشتقات لها لأن عند تفاعلها مع الماء يتكون الحامض الكربوكسيلي .



## تسمية مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

### 1- الأسترات Esters :-

في تسمية الأسترات يستبدل المقطع يك ( ic ) من الاسم الحامض بالمقطع آت ( ate ) ويتكون اسم الأسترات من اسم مجموعة الألكيل ثم اسم مجموعة الكربوكسيلات كما في :



الألكيل ( مثل بروبونات ) الحامض  
( مجموعة الكربوكسيلات )

### 2- الأميدات Amides :-

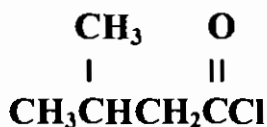
يحذف المقطع يك من اسم الحامض الكربوكسيلي وتضاف لفظة أميد .



اسم الحامض + أميد ناقصاً يك ( بروبون أميد )

### 3- هاليدات الحامض Acid halides :-

يستبدل المقطع يك من اسم الحامض الكربوكسيلي بالمقطع يل ( yl ) وتضاف لفظة هاليد في مقدمة الأسم



هاليد اسم الحامض + يل كلوريد 3 - مثل بيوتاتويل

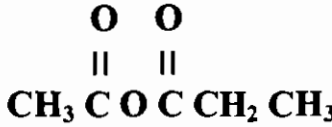
#### 4- الأنهائيريدات Anhalides :-

في الأنهائيريدات المتناظرة تضاف كلمة أنهائيريد الي اسم الحامض المشتق .



انهائيريد الأسيتيك ( الخليك )

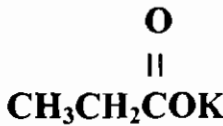
أما اذا كان الأنهائيريد غير متناظر ( مشتق من حامضين مختلفين ) يوضع اسم كل من الحامضين بعد كلمة أنهائيريد .



انهائيريد أسيتيك بروبيونيك

#### 5- الأملاح :-

تسمى بنفس طريقة الأسترات ويضاف اسم الفلز ( بدلاً من اسم الألكيل في الأسترات )

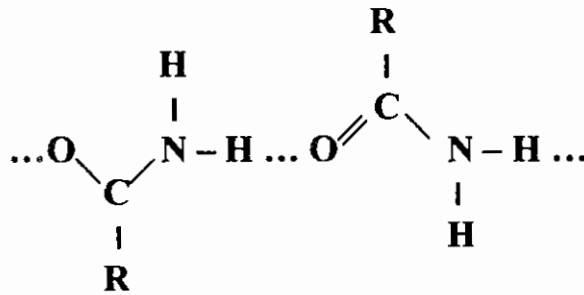


بروبيونات البوتاسيوم

#### الخواص الفيزيائية :-

ان وجود مجموعة الكربونيل يجعل مشتقات الحامض الكربوكسيلي مركبات قطبية . ان درجات غليان الأسترات والأنهائيريدات والهاليدات هي مقارنة الي درجة غليان الألددهيدات والكيثونات ذات الوزن الجزيئي المقارب لها . أما الأميدات فلها درجات غليان عالية جداً ( معظم هذه المركبات تكون صلبة متبلورة في درجات

الحرارة العادية . وذلك بسبب قابليتها علي تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ( بينية ) .

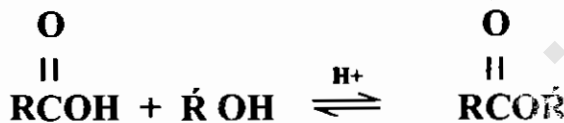


ولنفس السبب تذوب الأميدات بسهولة في الماء ( لحد خمسة أو ستة ذرات كربون ) ولكن للأسترات قابلية ذوبان منخفضة في الماء لعدم قدرتها علي تكوين روابط هيدروجينية . وبصورة عامة فإن جميع مشتقات الأحماض الكربوكسيلية ( عدا الأملاح ) تذوب في المذيبات العضوية المعروفة ( الأيثر ، الكلوروفورم ، البنزين ... الخ ) .

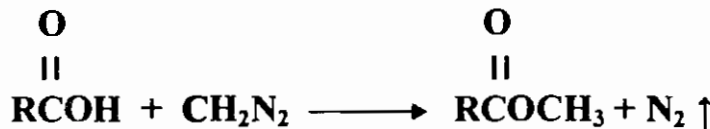
### طرق التحضير :-

#### أ - الأسترات Esters :-

1- أسترة الأحماض الكربوكسيلية - التحفيز بالحامض .



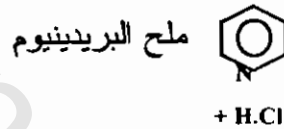
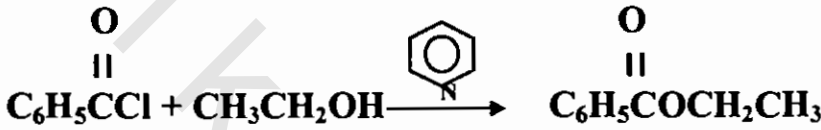
2- تفاعل الدايزوميثان مع الأحماض الكربوكسيلية :-



3- تفاعلات أملاح الكربوكسيلات مع هاليدات الألكيل الأولية :-



4- تحضير الأسترات من كلوريد الأسيل والكحولات . تحضر الأسترات من تفاعل الكحولات مع كلوريدات الأسيل والتفاعل سريع ولا يحتاج الي حامض محفز وتضاف غالباً قاعدة ( يستعمل البريديين ) وذلك لمعادلة الحامض الناتج من التفاعل .

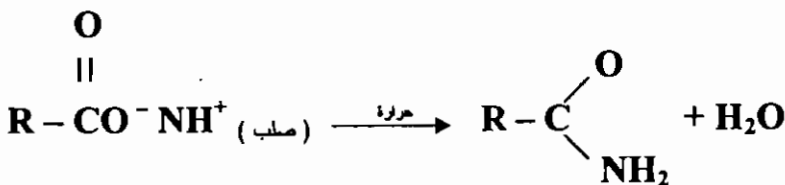


5- من الأنهايدريدات والكحولات : وبنفس الطريقة تحضر الأسترات من تفاعل أنهايدريد الحامض مع الكحولات دون الحاجة الي حامض محفز .

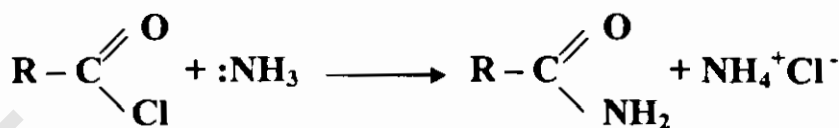


ب- الأميدات :-

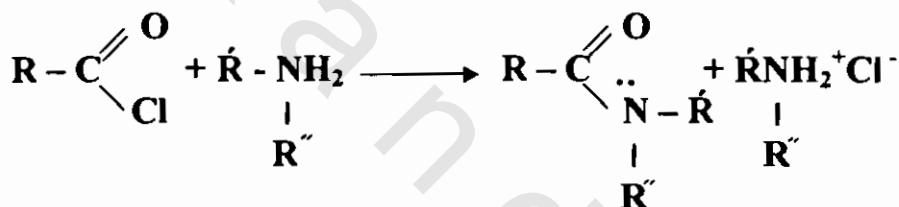
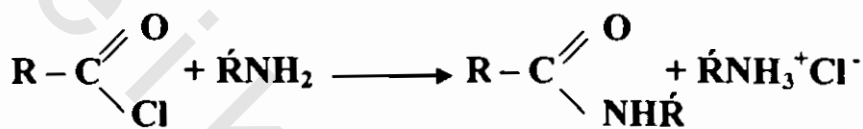
1- تتجزأ كربوكسيلات الأمونيوم بالتسخين الشديد الي الأميد والماء :



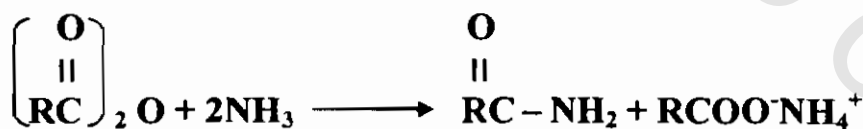
2- تفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا : يتفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا بسرعة وينتج أميد



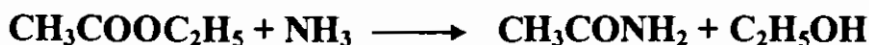
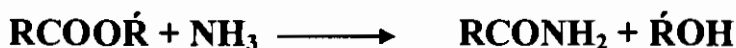
وبنفس الطريقة تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية :



3- الأميدات من الأنهايدريدات : تتفاعل الأنهايدريدات مع الأمونيا أو الأمينات الأولية أو الثانوية حيث يتكون الأميد أو مشتق الأميد بخطوات مشابهة لتفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا .



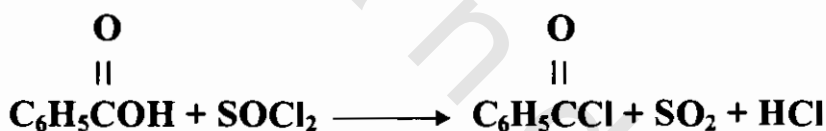
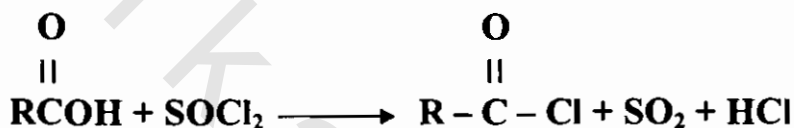
4- الأميدات من الأسترات : تتفاعل الأسترات ولكن ببطئ مع الأمونيا ويتكون الأميد



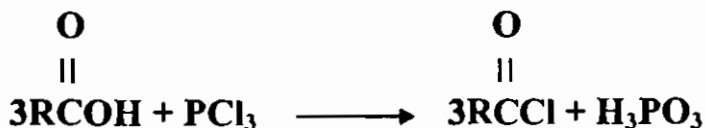
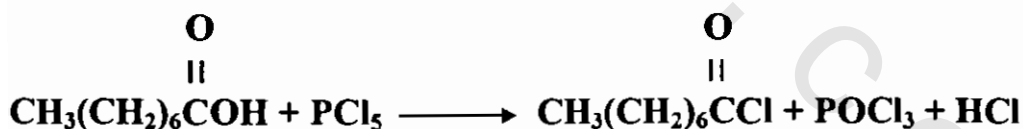
ج- هاليدات الأسيل :-

تحضر هاليدات الأسيل :-

1- من تفاعل حامض كربوكسيلي مع كلوريد الثيونيل



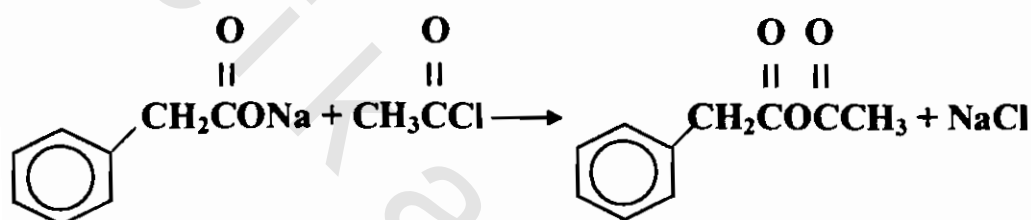
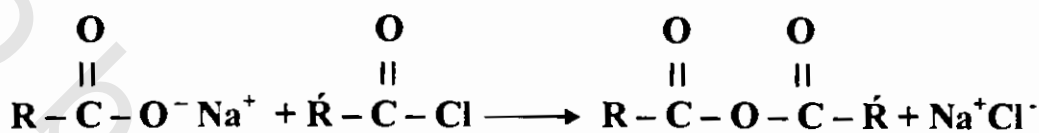
ويستعمل لنفس الغرض خماسي الفسفور وثلاثي كلوريد الفسفور





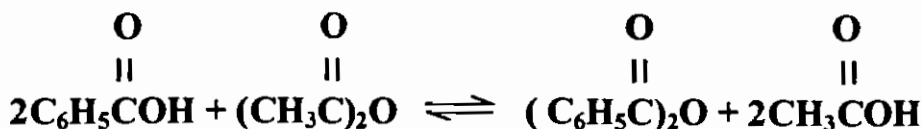
د- أنهيدريدات الحوامض :-

1- تفاعل كلوريد الأسيل مع ملح كربوكسيلتي : إن من أسهل الطرق للحصول علي الأنهيدريدات هو تفاعل كلوريد الأسيل مع ملح حامض كربوكسيلتي



2- تفاعل أنهيدريد الخليك مع الأحماض الكربوكسيلية :

عند تسخين مزيج من أنهيدريد الحامض مع حامض كربوكسيلتي يصبح التفاعل في حالة توازن بعد فتره وكما يلي .



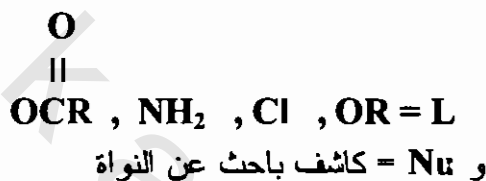
## تفاعلات مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

### أ- تفاعلات التعويض الباحث عن النواة :

يتمثل التفاعل العام أدناه تفاعل مشتق حامض كربوكسيلي مع كاشف باحث عن النواة . . .

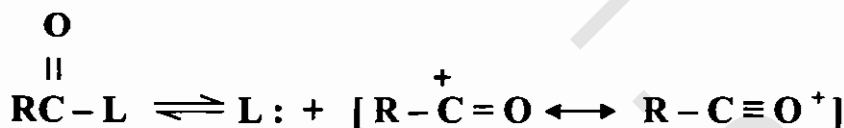


حيث :



### طرق كسر وتكوين الرابطة :-

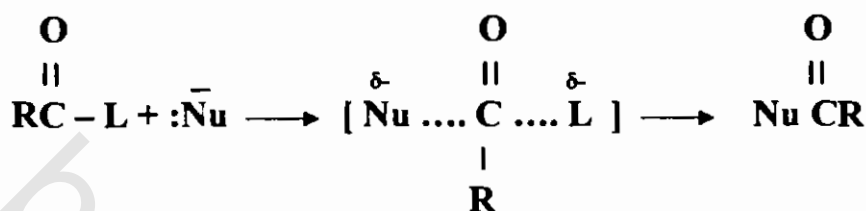
1- قد لا يحدث أولاً كسر - الرابطة القديمة ثم تكوين الرابطة الجديدة :-



Nu

ويسمى الكاربوكاتايون في هذه الحالة أيون الأسيليوم ( acylium ion ) وميكانيكية التفاعل هذه تصح علي عدد قليل جداً من التفاعلات .

## 2- كسر الرابطة القديمة وتكوين الرابطة الجديدة معاً :-

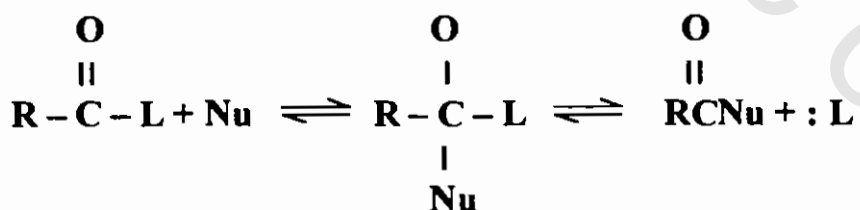


## 3- تكوين الرابطة الجديدة ثم كسر الرابطة القديمة :

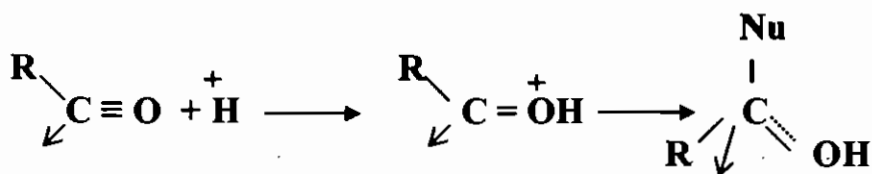
تحدث في مثل هذه الحالة الإضافة أولاً الي مجموعة الكربونيك ويتكون ناتج وسطي يتغير فيه تهجين ذرة كربون الكربونيك من  $SP^2$  الي  $SP^3$  . ويلي ذلك تفكك هذا الناتج الوسطي بلفظ أحدي المجموعتين الباحثتين عن النواة ( الداخلة والمغادرة ) .

وإعادة تكوين مجموعة الكربونيك مرة ثانية . وتسير معظم تفاعلات التعويض في الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها وفق هذه الميكانيكية وتسمى بميكانيكية الإضافة - والحذف الباحث عن النواة . وتحفز تفاعلات التعويض الباحث عن النواة بواسطة حامض أو قاعدة .

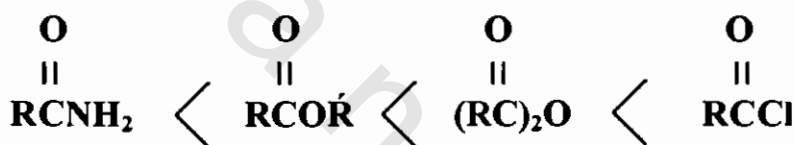
## التحفيز القاعدي :



التحفيز الحامضي :

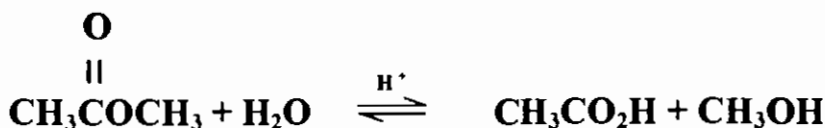
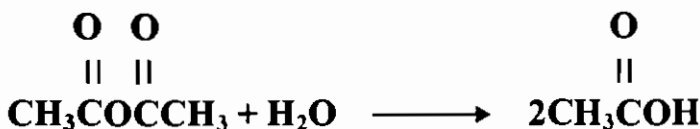
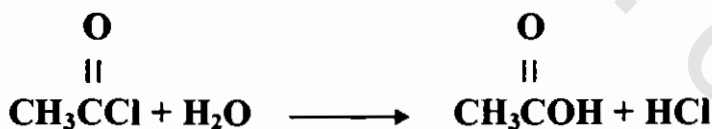


وتختلف فاعلية مشتقات الأحماض الكربوكسيلية ويمكن ترتيبها :

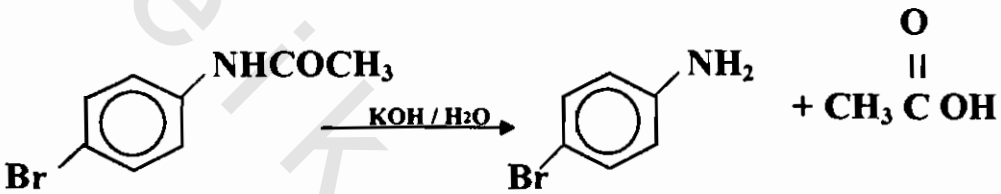
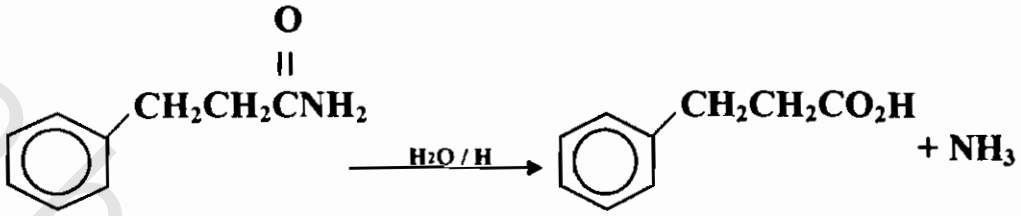


أمثلة على تفاعلات الإضافة والحذف الباحثة عن النواة :-

1- التحلل المائي :-



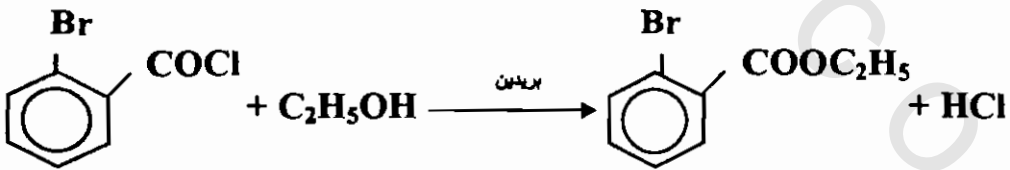
وتتفاعل الأميدات أيضاً مع الماء حيث يتكون الحامض الكربوكسيلي والأمونيا ( أو أمين عند استعمال مشتقات الأميد ) .



## 2- التفاعل مع الكحولات :-

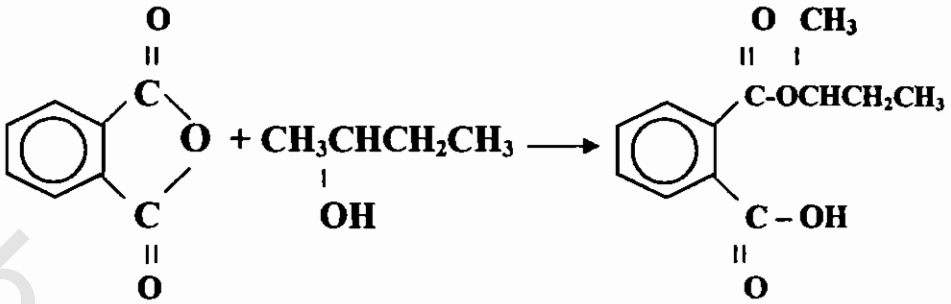
تتفاعل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات منتجاً الأسترات .

### أ- من هاليدات الحامض :



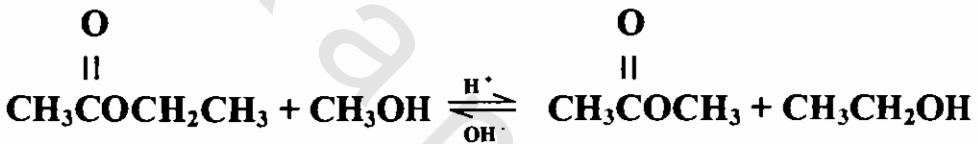
وتستعمل مع هاليدات الحامض قاعدة لمعادلة HCl الناتج .

ب- من الأنهيدرات الحامضية :



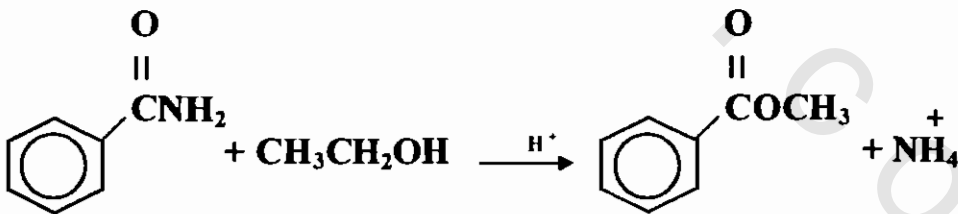
ج- الأسترات :-

وتتفاعل الأسترات مع الكحولات ينتج أستر جديد وكحول جديد ويسمي هذا التفاعل بالأسترة المتبادلة ( Trans esterification )



د- الأميدات :-

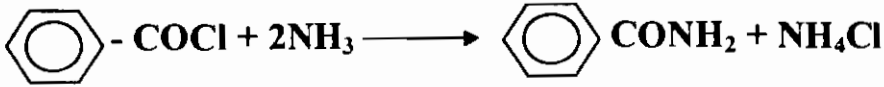
أما الأميدات فإنها تتفاعل مع الكحولات تحت ظروف حامضية .



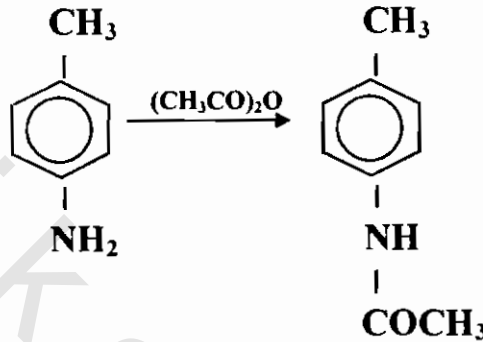
3- التفاعل مع الأمونيا أو الأمينات :-

تفاعل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا والأمينات ويكون الناتج الأميد المقابل .

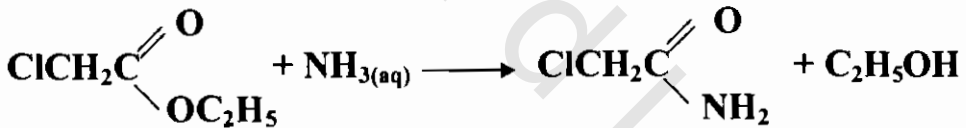
أ- من هاليدات الحامض :



ب- الأهدرات :

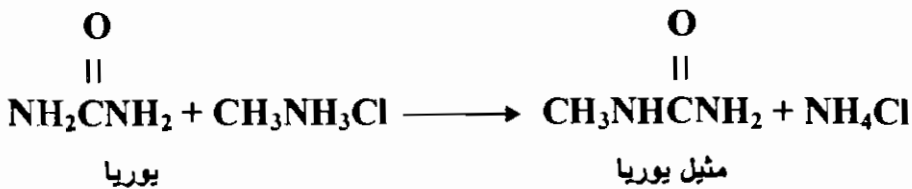


ج- الأسترات :-



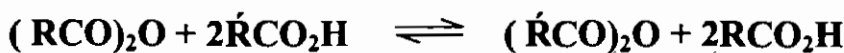
د- الأميدات :-

ويحدث في حالة الأميدات تبادل مجموعة الأمين (تبادل أميني [ Trans amination ] ) ولكن مثل هذه التفاعلات نادرة التطبيق .

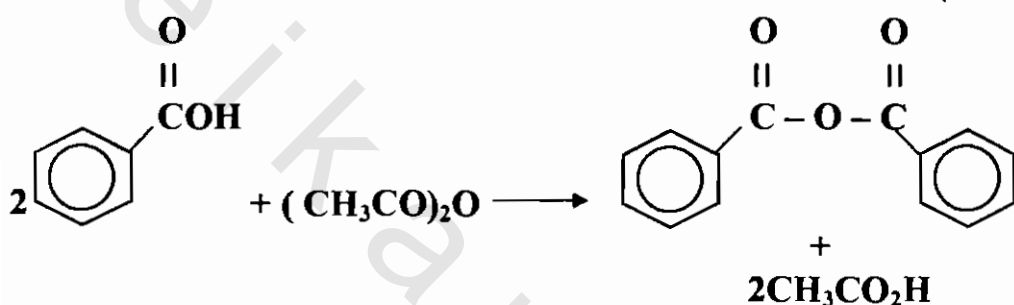


#### 4- التفاعل مع الأحماض الكربوكسيلية وأملاحها :

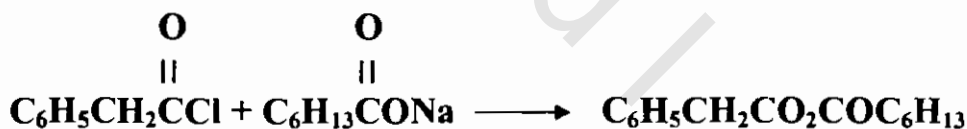
إن تسخين مزيج من أنهايديريد الحامض وحامض كربوكسيلي يؤدي الي حالة توازن .



إن المحلول هذا يحتوي علي أنهايديريد وحامض جديد والتفاعل له فائدة كبيرة في تحضير الأنهائيديرات النادرة من أنهايديرات متوفرة ورخيصة مثل ( أنهايديرات الخليك ) .

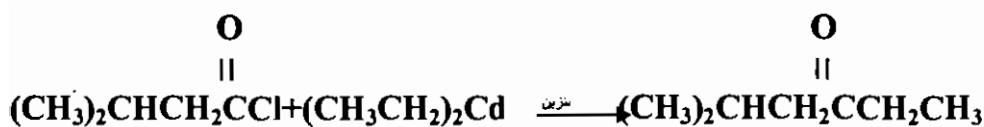


تتفاعل هاليدات الحامض مع أملاح الكربوكسيلات كما يلي :



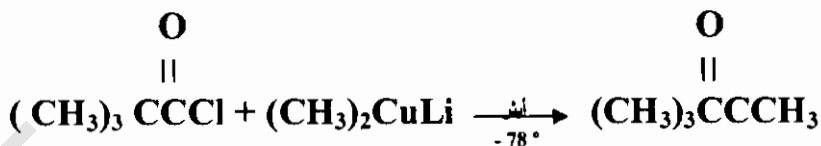
#### 5- التفاعل مع المركبات العضوية الفلزية :

تحضر الكيتونات من تفاعل هاليدات الحامض مع المركبات العضوية الفلزية مثل كاشف جرينيارد أو مركبات الكاديوم العضوية

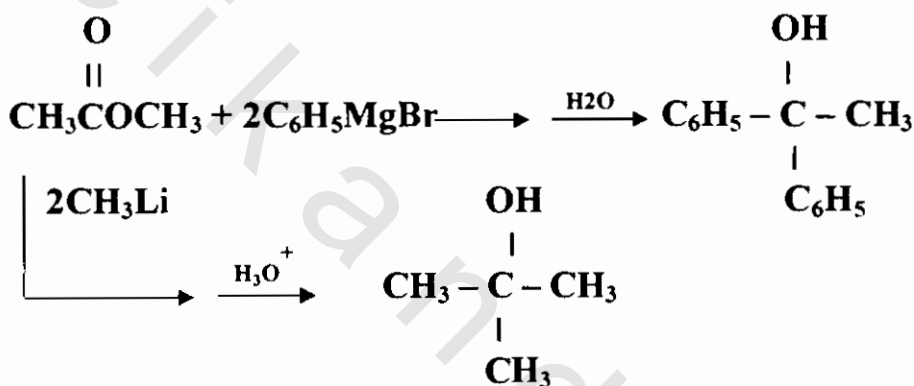




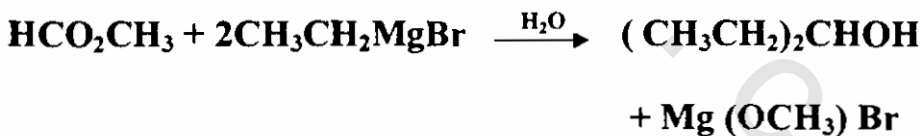
وحديثاً استعملت لنفس الغرض مركبات الليثيوم النحاسيك العضوية (  $R_2CuLi$  ) .  
وتفاعلها مع هاليدات الحامض سريع لذلك يتطلب إجراء التفاعل في درجات حرارة منخفضة .



وتتفاعل الأسترات مع مكافئين من كاشف من كاشف جرينيارد أو الليثيوم ألكيل ويكون ناتج التفاعل كحولاً ثالثياً .



أما في حالة استعمال أسترات الفورمات فيكون الناتج كحول ثانوي

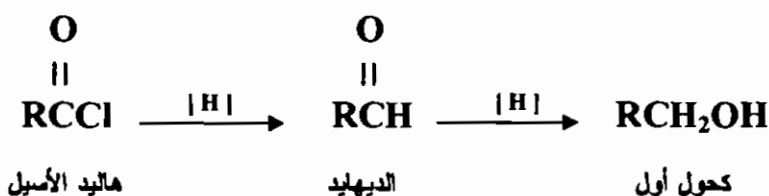


### ب- تفاعلات الإختزال :-

يمكن اختزال الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها بعدة طرق مختلفة وسوف نتطرق لهذه الطرق من خلال تطبيقها علي مشتقات الحامض .

## 1- هاليد الأسيل :-

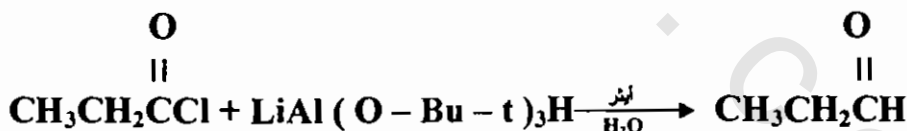
تختزل هاليدات الأسيل الي الألدیهيدات والكحولات الأولية :



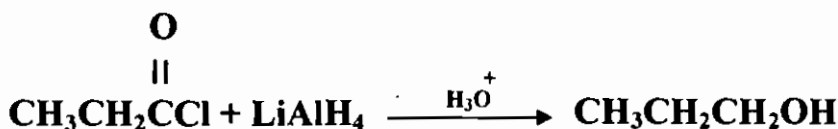
تهدرج هاليدات الأسيل بوجود عامل مساعد مثل البلاتينيوم ( Pd ) المثبت علي سطوح كبريتات الباريوم إنتقائياً الي الألدیهيد .



ويستعمل أيضاً كاشف آخر - هيدريد الليثيوم ثالث ( ثالثي ) بيوتوكسيل الألمونيوم ( Lithium tri-ter butoxylaluminum hydride ) لنفس الغرض

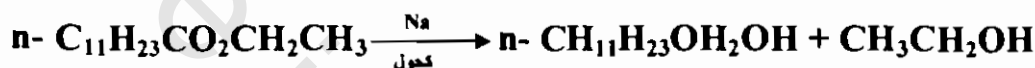
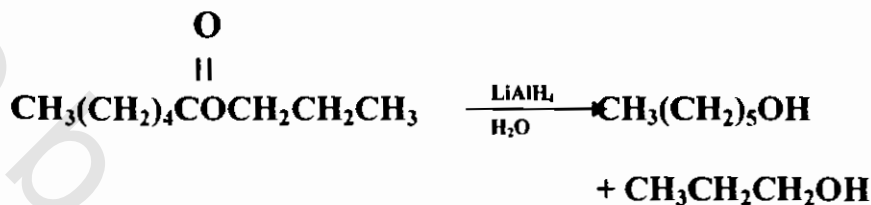


أما مع كاشف فعال وأقوي مثل هيدريد الألمونيوم الليثيوم فنتحول هاليدات الأسيل الي كحولات أولية .



## 2- الأسترات :

تختزل الأسترات أما مع هيدريد الليثيوم الألمونيوم أو مع بوروهيدريد الصوديوم الي الكحولات الأولية .



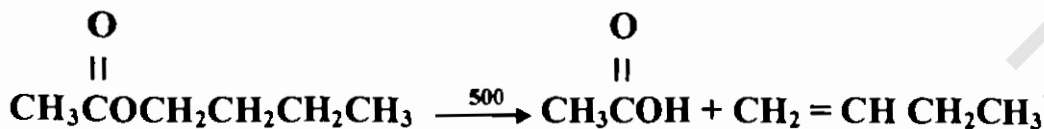
## 3- الأميدات :-

تختزل الأميدات الي الأمينات عند تسخينها مع هيدريد الألمونيوم الليثيوم في الأيثر .



## ب- تفاعلات التجزأ الحراري للأسترات

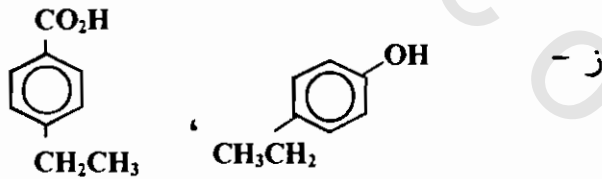
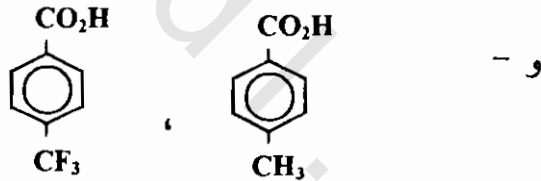
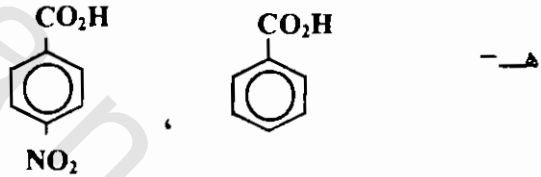
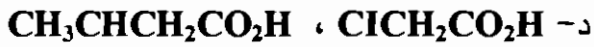
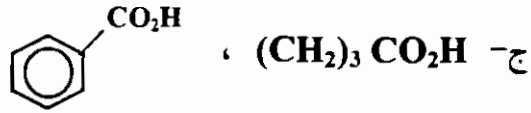
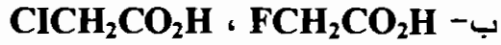
عند تسخين أسترات الأحماض الكربوكسيلية الي 300 - 500 م فإنها تلتفظ جزئية حامض الكربوكسيل ويتكون ألكين



بيوتين ( ألكين ) حامض الخليك ( حامض كربوكسيلي )

## الأسئلة

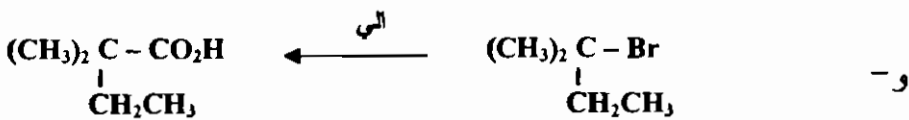
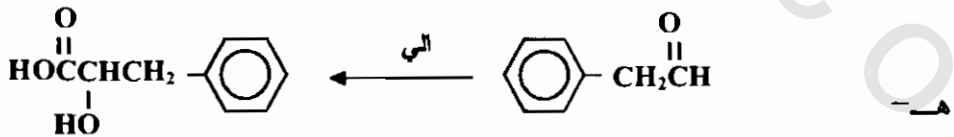
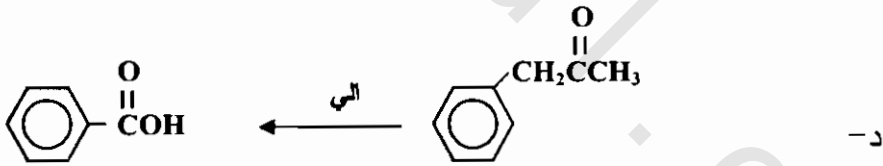
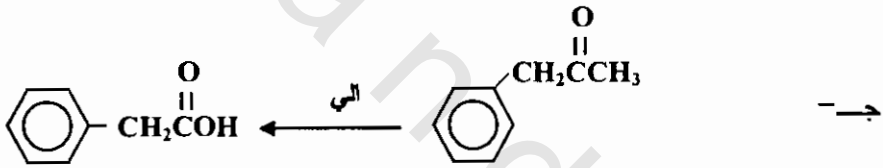
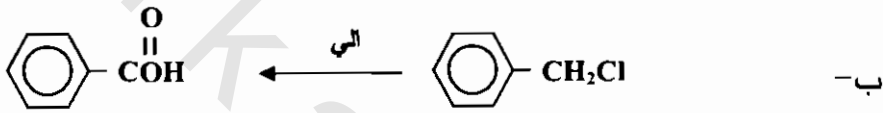
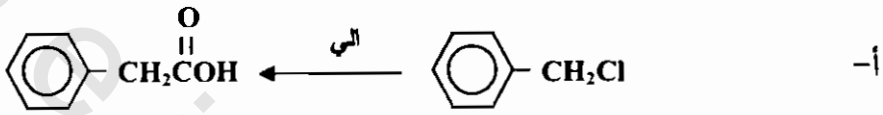
1- أي من الحامضين هو الأعلى حامضية في الأمثلة التالية :



2- علل لماذا تكون لحمض البيوتانويك درجة غليان ونوبانية أعلى من بيوتانول .

3- عند إمرار غاز ثاني أوكسيد الكربون في محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي يحتوي علي بنزوات الصوديوم وبارا مثيل فينوكسيد الصوديوم ينفصل بارا مثيل فينول من المحلول بشكل مادة زيتية ولكن يبقى بنزوات الصوديوم مذاباً في المحلول أكتب التفاعلات التي بواسطتها يمكنك توضيح ذلك .

4- اكتب التفاعلات التي تؤدي الي تحويل .



5- حضر الأحماض الكربوكسيلية التالية عن طريق تفاعل جرينيارد

أ- حامض فنيل أسيتك

ب- حامض 2.2 - ثنائي مثيل بنتانويل

ج- حامض 3- هيدروكسي بيوتانويل

د- حامض هكسانويل

هـ- حامض بارامثيل بنزويل

6- أكتب معادلات تفاعل حامض بيوتانوك - ان وجدت - مع كل من :

أ- محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي

ب-  $\text{SOCl}_2$

ج-  $\text{HCl}$  ,  $\text{CH}_3\text{OH}$

د- الأمونيا ثم التسخين ز

هـ-  $\text{PBr}_3$

و-  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$

7- مركب ( أ ) صيغته الجزيئية (  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  ) يتفاعل مع  $\text{NaOH}$  مكوناً

المركب ( ب )  $\text{C}_3\text{H}_6$  . وجد أن ( ب ) يزيل لون محلول البروم في رابع

كلوريد الكربون مكوناً ( ج ) . وعند تفاعل ( أ ) مع (  $\text{Mg}$  ) في الأيثر

الجاف ومن ثم معاملة الناتج مع ثاني أكسيد الكربون وأخيراً بالماء يتكون

المركب ( د ) صيغته الجزيئية  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  . عند إضافة ( د ) الي محلول

بيكربونات الصوديوم يحدث أزيز وخروج فقاعات غازية من الإناء . أكتب

المعادلات والصيغ التركيبية لكل من أ ، ب ، ج ، د .

8- أكتب ناتج تفاعل كلوريد الأستيل مع كل من الكواشف التالية :

أ-  $\text{H}_2\text{O}$

ب-  $\text{AgNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$

ج-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  وقاعدة

د- زيادة من الأمونيا ( $\text{NH}_3$ )

هـ-  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  وكلوريد الألمونيوم .

و-  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$

ز-  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$

ح- زيادة من  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

ط-  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  وقاعدة محفزة

ي-  $\text{Pd}$  ،  $\text{H}_2$

9- أكتب ناتج تفاعل أنهايديريل الأسيتيك مع كل من الكواشف التالية

أ-  $\text{NH}_3$

ب-  $\text{H}_2\text{O}$

ج-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

د-  $\text{AlCl}_3$  ،  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$

هـ- زيادة من  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

ز- زيادة من  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$

10- أكتب معادلة تفاعل بروبيوتان الأثيل مع كل من الكواشف التالية ك

أ-  $\text{H}_2\text{O}$  وحامض  $\text{H}_3^+\text{O}$

ب-  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

ج-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$

د-  $\text{LiAlH}_4$  ومن ثم  $\text{H}_2\text{O}$

هـ- أوكتانوا  $\text{H}^+$  محفز

و- هيدروكسيد الصوديوم المائي .

11- ارسم التراكيب الفراغية للمركبات ( أ - ز ) في سلسلة التفاعلات التالية :

