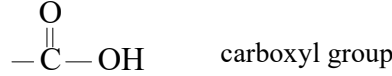


الحموض الكربوكسيلية Carboxylic acids

المجموعة الكربوكسيلية Carboxylic group:

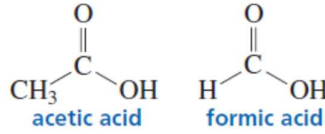
تدعى المركبات العضوية الحاوية على مجموعة كربونيل C=O ومجموعة هيدروكسيل OH مرتبطين معاً على شكل مجموعة وظيفية مشتركة بالحموض الكربوكسيلية.



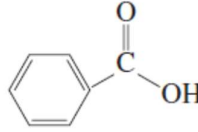
أشكال الحموض الكربوكسيلية:

تصنف الحموض الكربوكسيلية حسب الجذر المرتبط بالمجموعة الكربوكسيلية إلى :

✓ حموض كربوكسيلية أليفاتية aliphatic Carboxylic acids: وتكون فيها المجموعة الكربوكسيلية متصلة فقط بجذر أليفاتي، صيغتها العامة R-COOH حيث R إما هيدروجين أو مجموعة ألكيل.

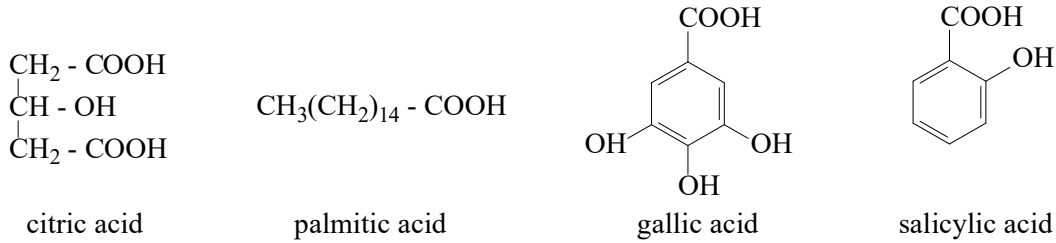


✓ حموض كربوكسيلية أروماتية aromatic Carboxylic acids: وتكون فيها المجموعة الكربوكسيلية متصلة فقط بجذور أروماتية، صيغتها العامة Ar-COOH حيث Ar مجموعة أروماتية.



تواجد الحموض الكربوكسيلية في الطبيعة:

تنتشر الحموض الكربوكسيلية في الطبيعة على نطاق واسع في المملكتين الحيوانية والنباتية، فمثلاً: الشحوم والدهون ذات المنشأ الحيواني، وال بالميتيك أسيد palmitic acid (حمض النخل) والذي يستخرج من زيت جوز الهند، وال سيتريك أسيد (حمض الليمون) cetric acid المتواجد في عصير الحمضيات بنسبة مرتفعة، وال غالليك أسيد (حمض العفص) الموجود في الكثير من النباتات كأوراق الشاي، وال ساليسيليك أسيد (حمض الصفصاف) الموجود في نبات الصفصاف،... الخ. وفيما يلي الصيغ الكيميائية لبعض هذه الحموض الكربوكسيلية:



1- تسمية الحموض الكربوكسيلية Nomenclature of carboxylic acids :

1- التسمية الشائعة للحموض الكربوكسيلية:

Common Nomenclature of Carboxylic acids:

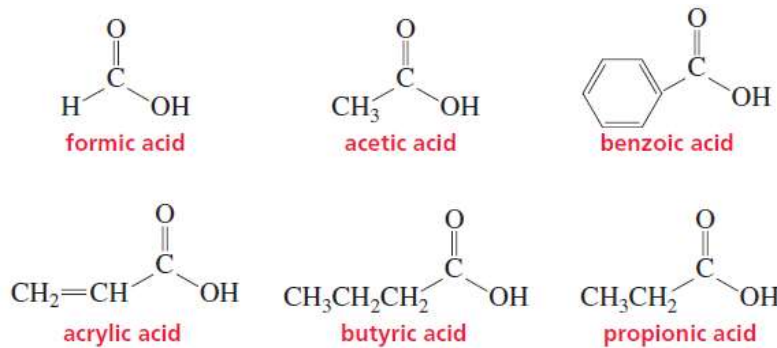
تسمى الكثير من الحموض الكربوكسيلية بأسماء شائعة منسوبة إلى المصادر النباتية أو الحيوانية التي عزلت منها، حيث تكون التسمية غالباً مشتقة من اللغة اللاتينية. فمثلاً :

Acetic acid (حمض الخل) تسمية مشتقة من كلمة acetum وتعني باللاتيني الخل.

formic acid (حمض النمل) تسمية مشتقة من كلمة formaica وتعني باللاتيني النملة.

Butyric acid (حمض الزبدة) تسمية مشتقة من كلمة butyrum وتعني باللاتيني الزبدة.

وأيضاً هناك الكثير من الحموض الكربوكسيلية والتي تسمى بأسماء شائعة ولكنها غير منسوبة إلى مصدر معين. وفيما يلي الأسماء الشائعة لبعض الحموض الكربوكسيلية الشهيرة:

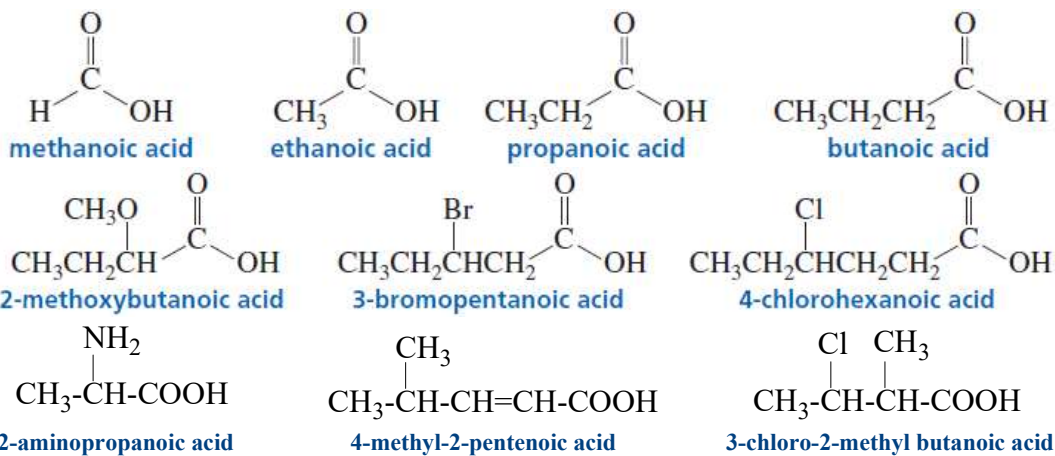


2- التسمية النظامية وفق IUPAC:

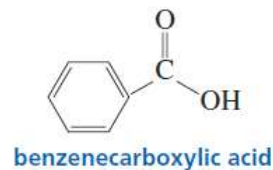
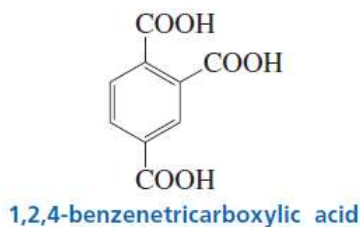
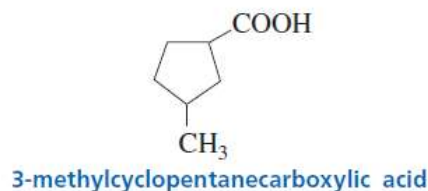
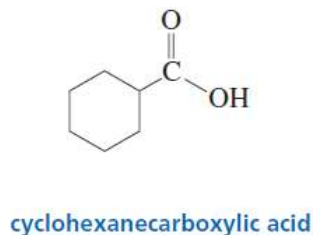
تسمى الحموض الكربوكسيلية حسب التسمية النظامية وفق قواعد IUPAC حيث نختار أطول سلسلة كربونية تحوي على المجموعة الكربوكسيلية، ويسمى الحمض الكربوكسيلي باسم الفحم الهيدروجيني مضافاً إليه المقطع -oic acid (بعد حذف الحرف e من آخره) بحيث تأخذ ذرة الكربون

الحاملة للمجموعة الكربوكسيلية رقماً أصغرياً، وإذا احتوت السلسلة الكربونية على متبادلات أخرى فترتب بحسب التسلسل الأبجدي اللاتيني.

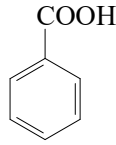
للتذكرة الحموض الكربوكسيلية الأولوية بالتسمية على جميع المجموعات الأخرى.



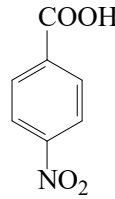
أما بالنسبة إلى الحلقات الأليفاتية والأروماتية والمرتبطة مباشرة مع المجموعة الكربوكسيلية فتسمى بتسمية الحلقة مضافاً إليها المقطع Carboxylic acid .



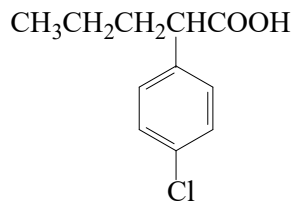
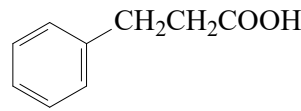
ويمكن للحموض الكربوكسيلية الأروماتية (الحلقة الأروماتية مرتبطة مباشرة مع المجموعة الكربوكسيلية) أن تنسب إلى الـ بنزويك أسيد كتسمية نظامية:



benzoic acid

*p*-nitrobenzoic acid

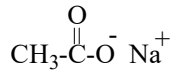
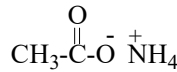
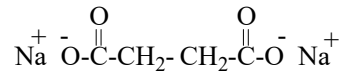
ملاحظة: إذا كانت الزمرة الكربوكسيلية غير متصلة بالحلقة العطرية مباشرة عندها تعامل الحلقة العطرية كمتبادل من متبادلات السلسلة الأليفاتية.

2-(*p*-chlorophenyl)pentanoic acid

3-phenylpropanoic acid

3- تسمية أملاح الحموض الكربوكسيلية وفق التسمية النظامية IUPAC :

تسمى أملاح الحموض الكربوكسيلية باستبدال المقطع *-oic acid* بالمقطع *-oate* بعد إضافة اسم الشاردة المعدنية الذي حل مكان الهيدروجين الحمضي، كما في الأمثلة التالية:

Sodium ethanoate
(sodium acetate)ammonium ethanoate
(ammonium acetate)

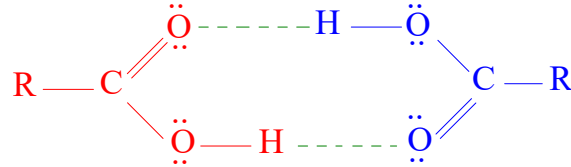
Sodium butanedioate

الخواص الفيزيائية للحموض الكربوكسيلية :

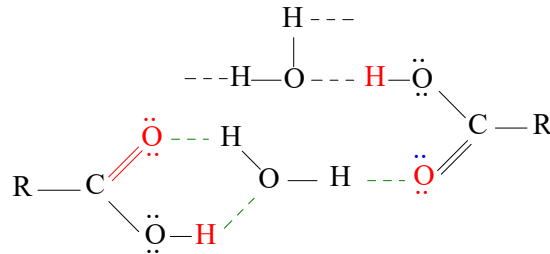
Physical properties of Carboxylic acids :

✓ إن المركبات الدنيا للحموض الكربوكسيلية (بدءاً من C_1 وحتى C_4) تكون على شكل سوائل عند الدرجات العادية من الحرارة وذات رائحة واخذه، وسهلة الانحلال في الماء. أما الحموض الكربوكسيلية الأعلى والتي تتألف جزيئاتها من خمس إلى تسع ذرات كربون ($C_5 - C_9$) فتكون ذات قوام زيتي وذات رائحة كريهة وزنخة وغير مقبولة وقليلة الانحلال في الماء، أما الحموض الكربوكسيلية العليا (بدءاً من C_{10}) فتكون صلبة ودسمة وعديمة الرائحة وعديمة الانحلال في الماء.

✓ إن درجة غليان الحموض الكربوكسيلية أعلى بكثير من درجة غليان الألكانات أو هاليدات الألكيل الموافقة والتي تساويها تقريباً في الأوزان الجزيئية (أي المركبات التي تمتلك نفس العدد من ذرات الكربون) ويعود السبب إلى القطبية العالية للحموض الكربوكسيلية وتستطيع تشكيل روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها معطية مركبات ثنائية الجزيء (دايميرات)، في حين أن الألكانات أو هاليدات الألكيل غير قادرة على تشكيل تلك الروابط بين جزيئاتها.



✓ تتحلل الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية البسيطة ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة بالماء وذلك بسبب قطبيتها العالية وأيضاً قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية قوية مع الماء، وتقل قابلية الذوبان مع ارتفاع الوزن الجزيئي حتى C_{10} عندها تصبح غير ذوابة في الماء.

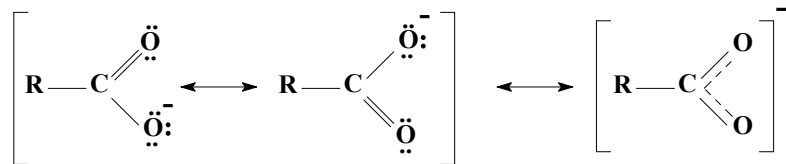


✓ تتمتع الحموض الكربوكسيلية بدرجات حموضة وأيضاً بدرجات غليان أعلى من الكحولات الموافقة وذلك بسبب أن المجموعة الهيدروكسيلية في الحموض الكربوكسيلية تكون أكثر استقطاباً (أكثر قطبية) مما هي عليه في الكحولات، ويعود سبب ذلك إلى التأثير التحريضي الساحب للإلكترونات الذي تحدثه مجموعة الكربونيل والذي يؤدي إلى إضعاف الرابطة O-H (المرتبطة مباشرة مع مجموعة الكربونيل) نتيجة انزياح زوجها الإلكتروني باتجاه ذرة الأكسجين وهذا يساعد على انفصال الهيدروجين على شكل بروتون حمضي. أما في الكحولات فإن المجموعة الهيدروكسيلية تكون مرتبطة مع جذر ألكيلي مانح (دافع) للإلكترونات، وهذا يؤدي إلى تقوية الرابطة O-H الأمر الذي يجعل من انفصال الهيدروجين أكثر صعوبة وبالتالي فالهيدروجين يصبح ذو حموضة ضعيفة جداً.

ومن هنا يمكننا القول بأن ثابت التشرّد (ثوابت الحموضة) K_a للحموض الكربوكسيلية أعلى بكثير من ثوابت التشرّد K_a للكحولات.

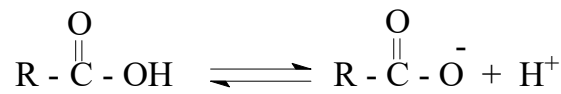
ثبات المجموعة الكربوكسيلية:

إن الحالة الطنينية (resonance) لشاردة الكربوكسيلات (انتشار الشحنة السالبة على ذرتي الأكسجين) يزيد من ثبات المجموعة الكربوكسيلية وبالتالي من ثبات الحموض العضوية الكربوكسيلية.



الصفة الحمضية للحموض الكربوكسيلية:

تتصف الحموض الكربوكسيلية بصفة حمضية مميزة وذلك بسبب التأثير التحريضي الساحب للإلكترونات الذي تحدّثه مجموعة الكربونيل والذي يؤدي إلى إضعاف الرابطة O-H (المرتبطة مباشرة مع مجموعة الكربونيل) نتيجة انزياح زوجها الإلكتروني باتجاه ذرة الأكسجين، وهذا يساعد على انفصال الهيدروجين على شكل بروتون حمضي H^+ . الأمر الذي يؤدي إلى تشرّد الحمض كما يلي:



ومن معادلة التشرّد السابقة يمكن حساب ثابت الحموضة للحمض الكربوكسيلي:

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

نلاحظ من العلاقة السابقة أنه كلما كان تشرّد الحمض أقوى كان ثابت الحموضة ذو قيمة أعلى وبالتالي فإن الحموضة أكبر والعكس صحيح.

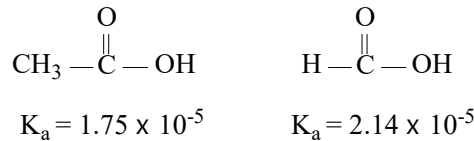
تتعلق حموضة الحموض الكربوكسيلية بنوع الجذر المرتبط بالمجموعة الكربوكسيلية. فعند ارتباط المجموعة الكربوكسيلية بمجموعة مانحة للإلكترونات **electrons donating** فإن تشرّد الحمض ينخفض أي أن الحموضة تنخفض، أما عند ارتباط المجموعة الكربوكسيلية بمجموعة ساحبة للإلكترونات **electrons withdrawing** فإن تشرّد الحمض يزداد أي أن الحموضة تزداد، وهذا يرجع إلى:

- إن التأثير التحريضي لمجموعة الكربونيل الساحب للإلكترونات ينخفض عند ارتباطها بمجموعة دافعة للإلكترونات، وبالتالي فإن الرابطة O-H في المجموعة الهيدروكسيلية تزداد ثباتاً (تصبح قوية)، وبالتالي فإن تشرّد الحمض ينخفض أي أن ثابت الحموضة ينخفض وبالتالي فإن الحموضة تنخفض.

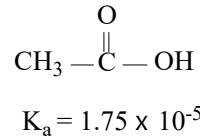
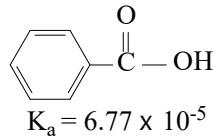
- أما التأثير التحريضي لمجموعة الكربونيل الساحب للإلكترونات يزداد عند ارتباطها بمجموعة ساحبة للإلكترونات، وبالتالي فإن الرابطة O-H في المجموعة الهيدروكسيلية تضعف، وبالتالي فإن تشرّد الحمض يزداد أي أن ثابت الحموضة يزداد وبالتالي فإن الحموضة تزداد.

من الأمثلة:

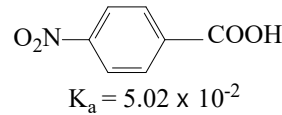
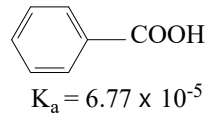
مثال 1: ترتبط المجموعة الكربوكسيلية في حمض النمل formic acid بذرة هيدروجين واحدة، في حين أن المجموعة الكربوكسيلية لحمض الخل acetic acid ترتبط بجذر المتيل، وإن جذر المتيل مجموعة مانحة للإلكترونات بالمقارنة مع ذرة الهيدروجين، وبالتالي فإن حمض النمل formic acid أكثر حموضة من حمض الخل acetic acid .



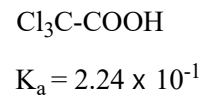
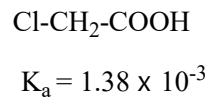
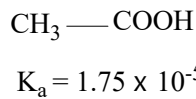
مثال 2: ترتبط المجموعة الكربوكسيلية في حمض بنزويك benzoic acid بحلقة البنزن (مجموعة ساحبة للإلكترونات)، في حين أن المجموعة الكربوكسيلية لحمض الخل acetic acid ترتبط بجذر المتيل، وإن جذر المتيل مجموعة مانحة للإلكترونات، وبالتالي فإن حمض بنزويك benzoic acid أسيد أكثر حموضة من حمض الخل acetic acid .



مثال 3: ترتبط المجموعة الكربوكسيلية في حمض بنزويك benzoic acid بحلقة البنزن (مجموعة ساحبة للإلكترونات)، في حين أن المجموعة الكربوكسيلية في حمض بارا نيترو بنزويك *p*-nitro benzoic acid ترتبط بمجموعة النترو، وإن مجموعة النترو مجموعة ساحبة للإلكترونات، وبالتالي فإن *p*-nitro benzoic acid أكثر حموضة من benzoic acid .



مثال 4: ترتبط المجموعة الكربوكسيلية في حمض الخل acetic acid بذرة كربون مرتبطة بثلاثة ذرات هيدروجين، أما المجموعة الكربوكسيلية في 2-chloroethanoic acid فترتبط بذرة كربون مرتبطة بذرتين هيدروجين وذرة كلور واحدة، أما المجموعة الكربوكسيلية في 2-trichloroethanoic acid فترتبط بذرة كربون مرتبطة بثلاثة ذرات كلور، حيث أن الهالوجينات تعتبر من الذرات الساحبة للإلكترونات (ذات تأثير تحريضي ساحب للإلكترونات).



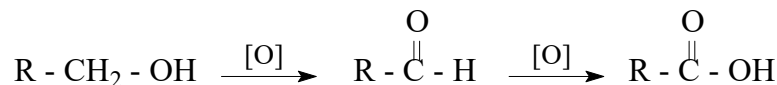
أهم طرائق تحضير الحموض الكربوكسيلية:

Major industrial Preparation of carboxylic acids:

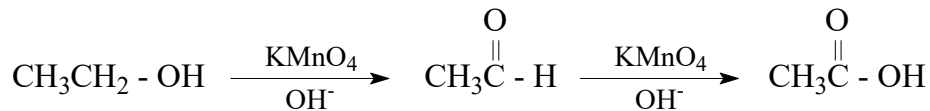
هناك عدة طرائق لاصطناع الحموض الكربوكسيلية نذكر منها:

1- أكسدة الكحولات الأولية Oxidation of primary alcohols :

تتأكسد الكحولات الأولية إلى ألدهيدات، وبمتابعة الأكسدة (وذلك عند استخدام مؤكسدات قوية مثل برمنغنات البوتاسيوم) تتحول الألدهيدات إلى الحموض الكربوكسيلية الموافقة، كما في التفاعل العام التالي:



مثال: يتأكسد الإيتانول إلى حمض الخل في وسط قلوي بوجود برمنغنات البوتاسيوم.



2- من تحلل الدهون النباتية أو الحيوانية في الأوساط القلوية، حيث نحصل في هذه الطريقة على أملاح الحموض كربوكسيلية والتي تعامل في خطوة لاحقة مع الحمض لنحصل على الحموض الكربوكسيلية وبنقاوة عالية.

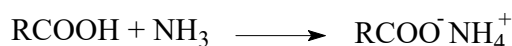
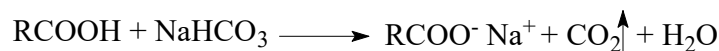
تفاعلات الحموض الكربوكسيلية : Reactions of carboxylic acids

تقوم الحموض الكربوكسيلية بالكثير من التفاعلات الكيميائية **أهمها**:

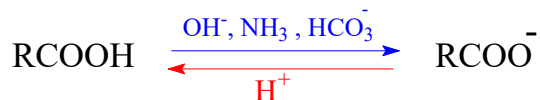
1- تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع القلويات:

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع القلويات وتشكل الأملاح الكربوكسيلية إضافة إلى الماء، وهو

تفاعل حمض أساس.

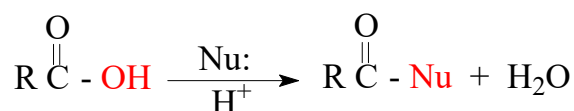


ويمكن إرجاع أملاح الحموض الكربوكسيلية عند مفاعلها مع الحموض المعدنية لتعطي الحموض الكربوكسيلية الحرة.

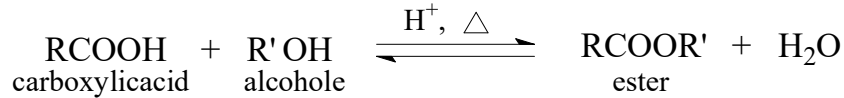


2- تفاعلات الاستبدال النيكليوفيلية على الحموض الكربوكسيلية:

تتم تفاعلات الاستبدال النيكليوفيلية على الحموض الكربوكسيلية في وسط حمضي لتتشكل مشتقات الحموض الكربوكسيلية.



من أهم تفاعلات الاستبدال النيكليوفيلية على الحموض الكربوكسيلية هي تفاعلات الأسترة الحموض الكربوكسيلية Esterification . وفيها تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الكحولات في وسط حمضي لتتشكل الإسترات، وفق التفاعل العام التالي:

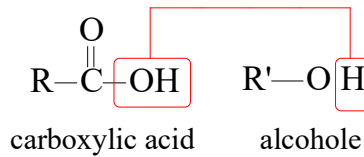


يدعى هذا التفاعل بتفاعل الأسترة Esterification reaction .

مميزات تفاعلات الأسترة:

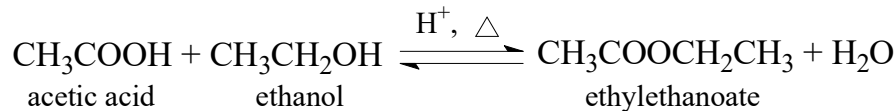
✓ إن تفاعلات الأسترة تفاعلات عكوسة، لذلك يتم إجراؤها بتركيز مختلفة من المواد المتفاعلة من أجل أن ينزاح التوازن نحو اليمين.

✓ يتم التفاعل بين الحمض والكحول وفق التالي الترتيب التالي:



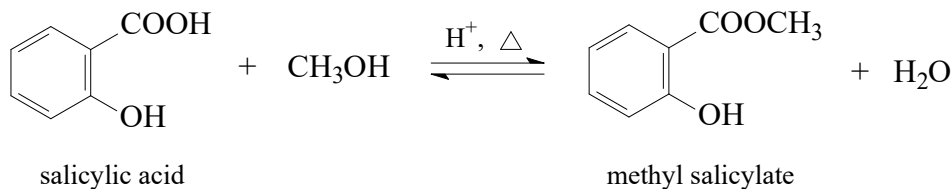
أمثلة على تفاعلات الأسترة:

✓ يتفاعل حمض الخل acetic acid مع الإيثانول ethanol فيتشكل ethylethanoate:



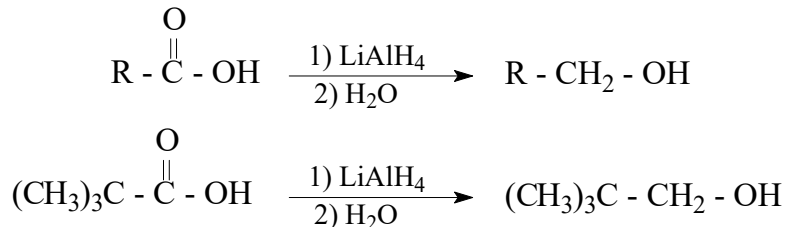
✓ يتفاعل ساليسيليك أسيد salicylic acid (حمض الصفصاف) مع الميثانول methanol

ليتشكل acetylsalicylic acid وهو ما يعرف بالأسبرين Aspirin .



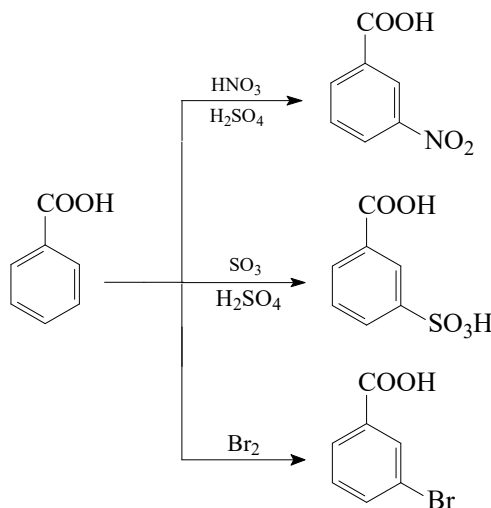
3- أراجع الحموض الكربوكسيلية:

لا ترجع الحموض الكربوكسيلية إلا باستخدام هيدريد الليثيوم والألمنيوم LiAlH_4 (كونه عاملاً مرجعاً قوياً) حيث يتشكل معقد يتم تفكيكه بإضافة الماء له معطياً الكحول الموافق.



4- تفاعلات الاستبدال في الحموض الكربوكسيلية الأروماتية:

في الحموض الكربوكسيلية الأروماتية، تقوم المجموعة الكربوكسيلية بالتوجيه للموقع ميتا m (لأنها ساحبة للإلكترونات)، وعليه يمكن كلورة أو نترجة أو سلفنة الحموض الكربوكسيلية العطرية مثل حمض البنزويك لتتشكل حموض كربوكسيلية أروماتية مستبدلة في الموقع ميتا.



انتهت المحاضرة