الباب الحادي عشر
الأحماض الكربوكسيلية

obeikandl.com

obeikandl.com

البـــاب الحادي عشـــر

الأحماض الكربوكسيلية

تتميز الأحماض الكربوكسيلية بأنها أقوى الأحماض العضوية . كمـــا تسمى بالأحماض الدهنية كون الحصول عليها من تميؤ الـــدهون والزيـــوت ممكناً والفرد الأولي من الأحماض هو حمض فورميك .

ويطلق على هذه المركبات بالأحماض الكربوكـــسيلية أو الأحمـــاض الاليفاتية أحادية القاعدة لاحتوائها على مجموعة كربوكسيل واحدة والـــصيغة العامة للأحماض الكربوكسيلية **R – COOH** .

وتصنف الأحماض الكربوكسيلية حسب عدد مجموعات الكربوكسيل:

1- أحماض أحادية القاعدة **Monocarboxylic Acids**

2- أحماض ثنائية القاعدة **Dicarboxylic Acids**

3- أحماض ثلاثية القاعدة **Tricarboxylic Acids**

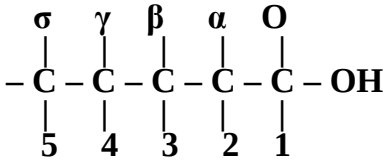
تسمية الأحماض الكربوكسيلية

تعتبر الأحماض الكربوكسيلية على أنها مشتقات الكائنات المقابلـــة ، فتختار أطول سلسلة كربونية متصلة بها مجموعة الكربوكسيل فيضاف مقطع " ويك " الدالة على مجموعة الكربوكسيل إلى جزئ الالكان المقابل ويـــسبق ذلك كلمة حمض .

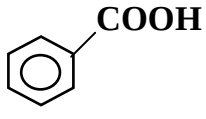
وعند وجود ذرات أو مجموعات تفرع على السلسلة الكربونية فيشار إليها وإلى مواقعها باستخدام الأرقام ابتداءاً بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل

obeikandl.com

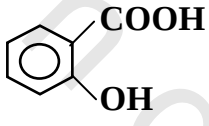
أو باستخدام الحروف اليونانية (ألفا وبيتا وجاما) ابتداءاً من ذرة كربون رقم 2 أي الكربون المجاور لمجموعة الكربوكسيل . كما يلي :



وتسمى الأحماض الكربوكسيلية الاروماتية كمشتقات للهيدروكربونات الاروماتية الأساسية بتغيير نهاية اسم الالكان إلى " ويك " : فمثلاً يسمى الحمض المشتق من البنزين حمض بنزويك ، كذلك عند وجود ذرة أو مجموعة على الحلقة فيشار إليها كما هو الحال بالنسبة للمركبات الاروماتية . كما يلي :

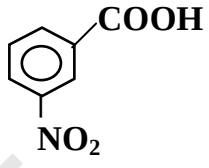


حمض بنزويك



حمض ساليسيليك

حمض 2- هيدروكسي بنزويك



حمض ميتا نيترو بنزويك

خواص الأحماض الكربوكسيلية

الأحماض الكربوكسيلية مركبات قطبية لاحتوائها على ثلاثة روابط قطبية ، ففي حمض الخليك مثلاً : نرى شحنة جزئية سالبة على كل من أكسجين مجموعة الكربونيل وأكسجين مجموعة الهيدروكسيل ، كما نلاحظ وجود شحنة جزئية موجبة على كل من كربون مجموعة الكربونيل وهيدروجين مجموعة الهيدروكسيل .

والأحماض الكربوكسيلية التسعة الأولى سوائل ذات روائح نفـاذة ، وأبسطها حمض الفورميك الذي يتميز بطعم لاذع وهو احد المكونات للسعات النحل . أما حمض الخليك فيضفي على الخل لذعته ورائحته المميزتان .

ويكون حمض بيوتانويك المسبب في رائحة الزبدة المتعفنـة ، أمـا حمض اللكتيك فيتكون عند تخثر الحليب وكذلك نتيجـة إجهـاد العـضلات بالإضافة إلى انه يكون ناتج عن التحلل البكتيري للسكروز الذي تقـوم بـه بعض الكائنات في اللثة والأسنان .

$$CH_3\,CH(OH)\,COOH$$

حمض لكتيك (حمض ألف هيدروكسي بروبيونيك)

أما حمض هكسانويك فله رائحة شـعر المـاعز وإفرازاتـه ، أمـا الأحماض التي تحتوي على عشر ذرات كربون فأكثر فهي مواد شـمعية ولا تتميز بروائح معينة .

<u>حمض الفورميك :</u>

حمض الفورميك هو المكون الأساسي لإفرازات النحل والنمل ، وهو الذي يسبب احمراراً الجلد عند لسعه بواسطة النحـل أو النمـل . ويحـضر حمض الفورميك تجارياً بتسخين غاز أول أكسيد الكربون مـع هيدروكـسيد الصوديوم ويتبع ذلك التميؤ .

$$CO_2 + NaOH \xrightarrow[P]{150^\circ} HCOONa \xrightarrow{H^+} HCOOH$$

ويتميز حمض الفورميك دون غيره من الأحماض الأخرى بأن لديـه مجموعة الدهيد ومجموعة كربوكسيل ولذا فأنه مـن غيـر المـستغرب أن

obeikandi.com

لحمض الفورميك بعض الخواص لا تتميز بها الأحماض الأخرى . فحمض الفورميك كاشف مختزل قوي .

$$HCOOH + Ag_2O \longrightarrow H_2O + CO_2 + 2\,Ag$$

كما يمكن لحمض فورميك أن يفقد جزئ ماء عند معالجته بحمض الكبريتيك ، أو أن يفقد جزئ CO_2 عند تسخينه .

$$HCOOH \xrightarrow{H^+} H_2O + CO \qquad CO + H_2 \xleftarrow{50^\circ}$$

ويعكس الأحماض الأخرى فإن حمض الفورميك لا يمكنه أن يعطي كلوريد حمض لقلة ثبات الكلوريد :

$$HCOOH \xrightarrow{PCl_3} \left[H-C(=O)-Cl \right] \longrightarrow HCl + CO$$

الذائبيـــــة :

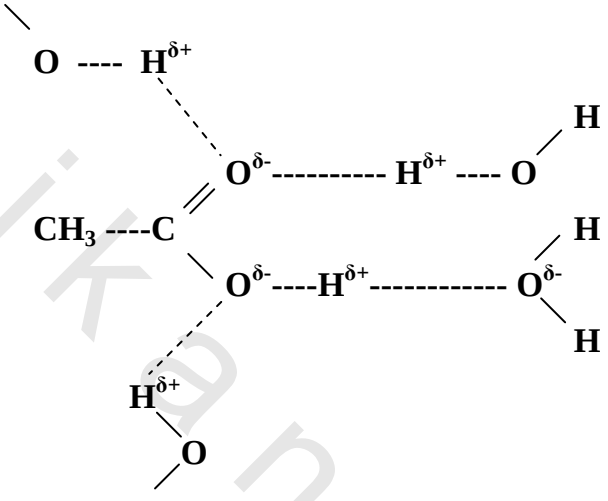
تمتزج الأحماض الكربوكسيلية وبالذات الأربعة الأولى امتزاجاً تاماً في الماء ، ثم تقل الذائبة بعد ذلك نتيجة لكبر الجزء الهيدروكربوني في الحمض ، كما تذوب جميع الأحماض الكربوكسيلية الاليفاتية والاروماتية في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم لتعطي أملاح الصوديوم .

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

$$RCOOH + NaHCO_3 \longrightarrow RCOONa + H_2O + CO_2$$

الرابطة الهيدروجينية :

يرجع ذوبان الأحماض الكربوكسيلية الثلاثة الأولى في الماء إلى قدرة هذه الأحماض على إنشاء روابط هيدروجينية مع الماء من خـــلال أكـــسجين مجموعة الكربونيل ومجموعة الهيدروكسيل .



كما أن مثل هذه الظاهرة في الأحماض التي من خلالها يرتبط جزيئي حمض في نظام حلقي (وكأن للحمض وزن جزيئي مضاعف) تفـــسر لنـــا ارتفاع درجات غليان هذه الأحماض التـــي تفـــوق حتـــى درجـــات غليـــان الكحولات المتقاربة في الأوزان الجزيئية .

<u>التأيـــــن :</u>

تتأين الأحماض الكربوكسيلية جزئياً في الماء :

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

وتكون قيمة ثابت التأين فـــي حـــدود 10^{-5} . وتتفـــوق الأحمـــاض الكربوكسيلية على الكحولات والفينولات وذلك بمقارنة الايونات الناتجة مـــن تأين الأحماض والكحولات والفينولات :

$$CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH_2O^- + H^+$$

obeikandl.com

ففي أيون الكوكسيد تتركز الشحنة السالبة علي ذرة أكسجين واحدة . أما في أيون الكربوكسلات فتتوزع الشحنة السالبة على ذرتي أكسجين مما يضفي ثباتاً خاصاً على الأيون ، ويكون الدافع لتأين الحمض أي زيادة حامضيته .

وقد أوضحت نتائج الأشعة السينية أن أيون كربون يوجد كهجين وذلك من خلال قياس الروابط في حمض الفورميك وفورمات الصوديوم ففي الملح نرى روابط مختلفة أطوالها ، بينما نجد قيمة واحدة لرابطتي كربون – أوكسجين وهي قيمة وسط بين رابطة كربون أكسجين المفردة والمزدوجة .

وفيما يلي جدول يوضح خواص بعض الأحماض الكربوكسيلية كما يلي :

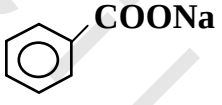
خواص بعض الأحماض الكربوكسيلية

الصيغة	الاسم	درجة الانصهار (°م)	درجة الغليان (°م)	الذائب في الماء جرام	التأين $x\ 10^{-5}$
HCOOH	حمض ميثانويك	8	160	∞	17.7
CH_3COOH	حمض ايثانويك	16	118	∞	1.76
CH_3CH_2COOH	حمض بروبانويك	−21	141	∞	1.34
$CH_3(CH_2)_2COOH$	حمض بيوتانوويك	−6	164	∞	1.54
		−34	187	5	1.52
$CH_3(CH_2)_4COOH$	حمض هكسانويك	−3	205	1	1.31

C_6H_5COOH	حمض بنزويك	122	250	0.3	6.45
$P\text{-}CH_3C_6COOH$	حمض بارا تولويك	180	275	0.03	4.30

أملاح الأحماض الكربوكسيلية

تضاف أملاح بعض الأحماض الكربوكسيلية كمواد حافظة إلى كثير من الأطعمة المعلبة حيث تعمل هذه الأملاح على منع وإعاقة نمو البكتريا .



بنزوات الصوديوم

$(CH_3\ CH_2\ COO^-)_2Ca^{++}$

اسيتات الكالسيوم

$$HOOC - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}\ (CH_2)_2COONa$$

جلوتومات أحادي الصوديوم

كما تستخدم بعض أملاح الخارصين والكالسيوم في بعض البـــودرة الخاصة بالأطفال .

$$[CH_3\ (CH_2)_9COO]_2\ \ Zn^{++}$$

انديكيليت الخارصين

طرق تحضير الأحماض الكربوكسيلية :

تحضر الأحماض الكربوكسيلية بإحدى الطرق التالية :-

1- أكسدة الكحولات الأولية أو الالدهيدات :

تتأكسد الكحولات الأولية أو الالدهيدات باستخدام العديد من الكواشف المؤكسدة لتعطي الأحماض .

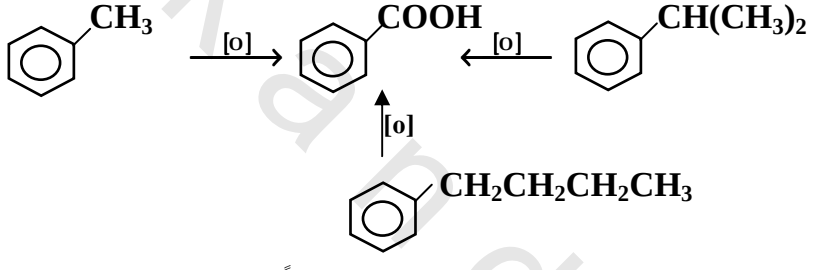
obeikandi.com

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{[o]} CH_3CHO \xrightarrow{[o]} CH_3COOH$$

كحول ايثيلي **اسيتا لدهيد** **حمض الخليك**

2- <u>أكسدة الطولوين :</u>

تتأكسد مجموعة الالكيل المتصلة بحلقة اروماتية في وجود محلول حمضي لبرمنجنات البوتاسيوم دون المساس بالحلقة ذاتها ، ومهما كان نوع مجموعة الالكيل أو طولها فإنها تتأكسد مخلقة ورائها ذرة الكربون المتصلة بالحلقة لتعطي حمض البنزويك كناتج نهائي .

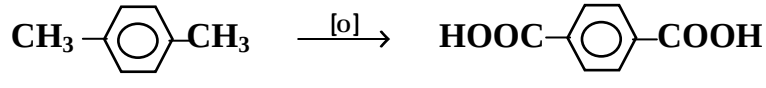


ومن تفاعلات التأكسد الهامة صناعياً أكسدة سايكلوهكسانول وبارازيلن التي تستخدم نواتجهما في صناعة نيلون – 66 ونسيج بولي استر المعروف بـ " دكرون " على التوالي :

$$\bigcirc\!\!-OH \xrightarrow[HNO_3]{[o]} HOOC-(CH_2)_4-COOH$$

سايكلو هكسانول **حمض هكسان ديويك**

(حمض اديبيك)



بارا زايلين **حمض تير فثاليك**

3- <u>أكسدة الالكينات :</u>

obeikandl.com

الالكينات ثنائية أو ثلاثية التفرع يمكن أن تتأكسد باستخدام كرومـــات البوتاسيوم أو الأوزون ، لتعطي أحماض كربوكسيلية :

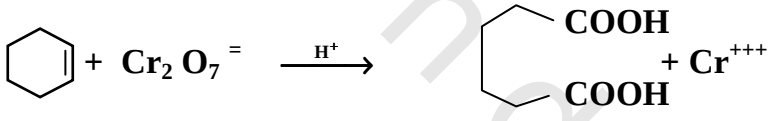
$$CH_3\,CH = CHCH_3 \xrightarrow{[o]} 2CH_3\,COOH$$

2 – بيوتين

بينما يعطي في – ميثيل –2– بنتين عند الأكسدة أســيتون وحمــض بروبانويك :

$$(CH_3)_2\,C{=}CH{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{[o]} CH_3COCH_3{+}CH_3CH_2COOH$$

بينما أكسدة سايكلوهكسين تنتج عن كسر الرابطة المزدوجة لتعطـــي ناتج واحد فقط وهو حمض اديبيك .



حمض اديبيك

4– <u>من أملاح الأحماض :</u>

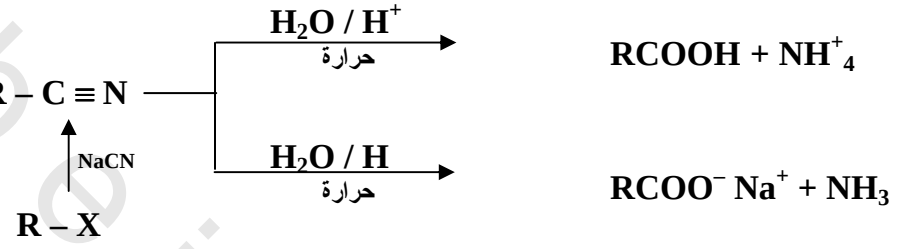
يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية البـــسيطة بإضـــافة حمـــض الكبريتيك إلى الملح لحمض ، ثم يقطر المخلوط ، وتحضر الأحماض الكبيرة بإضافة حمض الكبريتيك إلى محلول مائي للملح ثم يستخلص الحمض بمذيب عضوي مثل ايثيل ايثر أو مذيب آخر .

$$2CH_3\,COONa \xrightarrow{H_2SO_4} 2CH_3\,COOH + Na_2SO_4$$

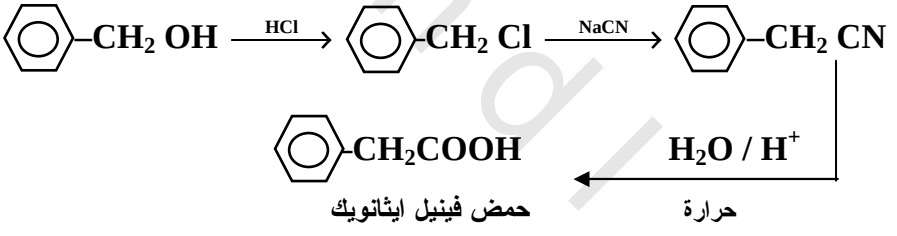
5– <u>تميؤ البنزيلات العضوية :</u>

obeikandl.com

تتميأ النيتريلات أو سيانو الكانات في وسط حمضي أو قاعدي لتتحول إلى أحماض الكربوكسلية .

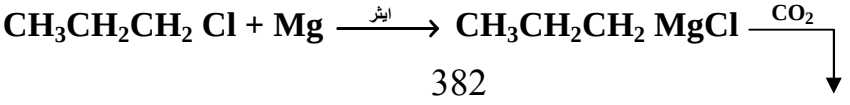


وعند استخدام قاعدة فأنه يتم الحصول على ملح الحمض الذي يحول إلى الحمض بإضافة حمض **HCl** . ويلاحظ أن الأحماض التي تحضر بهذه الطريقة يزيد طول سلسلتها الكربونية بذرة كربون واحدة عن هاليد الالكيـــل التي حضرت أصلاً منه .



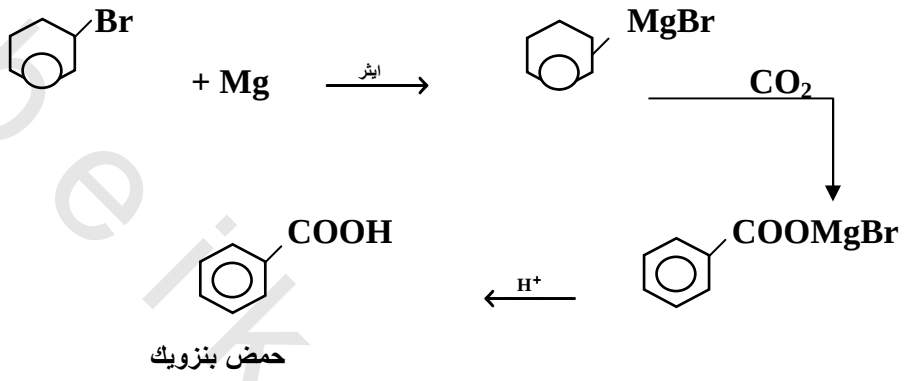
6- <u>تفاعلات مركبات جرينيارد مع الثلج الجاف :</u>

يضاف محلول ايثيري لكاشف جرينيارد إلى الثلج الجـــاف **(CO_2)** يتبع ذلك تميؤ لنحصل على أحماض كربوكسيلية .



obeikandi.com

$$CH_3CH_2CH_2\ COOH \xleftarrow{H^+} CH_3CH_2CH_2\ COOMgCl$$



حمض بنزويك

ويلاحظ أن الحمض النـــاتج بهـــذه الطريقـــة شـــأنه شـــأن تميـــؤ النيتريلات يحتوي على ذرة كربون أكثر من كاشف جرينيارد .

7- <u>تميؤ الاسترات :</u>

عند غليان استر معين في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم يتكون ملح صوديومي لحمض ونجد أنه عند معالجته بحمض **HCl** مخفف يعطـــي الحمض الكربوكسيلي :

$$CH_3\ COOCH_2 + NaOH \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3\ COONa + CH_3\ CH_2\ OH$$

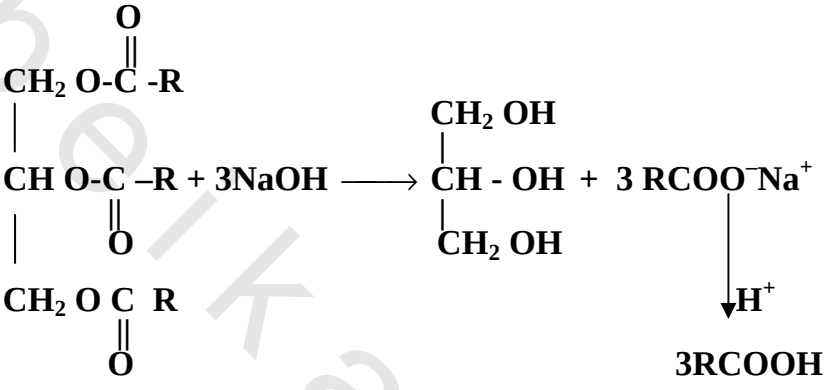
اسيتات الصوديوم **كحول ايثيلي**

$$CH_3\ COONa + HCl \longrightarrow CH_3\ COOCH_2 + NaCl$$

حمض الخليك

8- <u>تميؤ الزيوت والدهون :</u>

يمكن تميؤ الزيوت والدهون بواسطة هيدروكسيد الصوديوم لتعطي أحماض كربوكسيلية ذات سلاسل طويلة .



تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية :

تحتوي مجموعة الكربوكسيل على مجموعة كربونيل ومجموعة هيدروكسيل ، وتتأثر احدهما بالأخرى . فتفاعلات الأحماض الكربوكسيلية مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم تكون كما يلي :

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

أما عند تفاعل الأحماض الكربوكسيلية بانشطار وإزاحة مجموعة الهيدروكسيل فيتضمن هجوم نيوكليوفيلي يتبعه تفاعل حذف (أي أنها تفاعلات إبدال) بينما تكون في الالدهيدات والكيتونات تفاعلات إضافة .

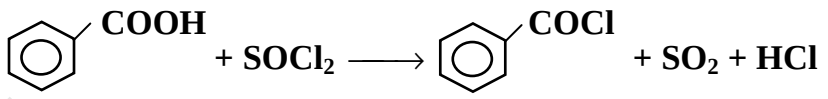
التفاعل مع هاليدات الفوسفور والكبريت :

تستخدم عدة كواشف لتحضير كلوريدات الأحماض من الأحماض الكربوكسيلية كما يلي :

PCl_3 PCl_5 PCl_2

obeikandi.com

كلوريد ثيونيل خماسي كلوريد الفوسفور ثلاثي كلوريد الفوسفور



كلوريد البنزويل

وعادة ما يفضل استخدام كلوريد ثيونيل لسهولة التخلص من النواتج الجانبية الغازية مثل $HCl\ ,\ SO_2$

تحويل الأحماض الكربوكسيلية إلى اميدات :

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع النشادر لتعطي أملاح امونيوم في المرحلة الأولى التي تعطي اميدات عند تسخينها :

$$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3COONH_4 \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3CONH_2$$

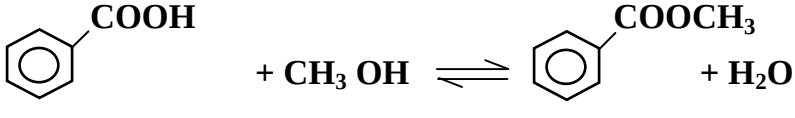
التحول إلى أسترات

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو **HCl** الغازي لتعطي أسترات ، والأخيرة مركبات لأغلبها روائح محببة وعادة ما نستخدم كنكهات في كثير من أنواع العصير المختلفة .

التفاعل العام :

$$RCOOH + R'OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOR' + H_2O$$

حمض كربوكسيلي كحول استر



obeikandl.com

ويلاحظ أن الاسترة تفاعل عكسي ولذا ومـــن أجـــل دفـــع الاتـــزان نحو اليمين فتستخدم كمية وافرة من الكحول أو إزاحـــة المـــاء النـــاتج مـــن محيط التفاعل .

التحول إلى انهيدريدات :

يمكن لجزيئي حمض كربوكسيلي عند تسخينها فقد جزيئ ماء (فـــي وجود خماسي أكسيد الفوسفور) لتعطي انهيدريد :

$$RCOOH + HOOCR' \xrightarrow{\text{حرارة}} RCOOCOR' + H_2O$$

$$2CH_3COOH \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

انهيدريد الخليك

ويمكن الحصول على انهيدريد متماثل أو غير متماثل اعتماداً علـــى الحمض أو الأحماض المستخدمة .

اختزال الأحماض الكربوكسيلية :

تختزل الأحماض الكربوكسيلية وتتحول إلى الكحولات الأولية المقابلة باستخدام هيدريد ليثيوم الومنيوم ($LiAlH_4$) عند درجة حرارة منخفـــضة ، بعد التميؤ :

$$4RCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} (RCH_2O)_4AlLi \xrightarrow{H_2O} 4RCH_2OH + LiOH$$

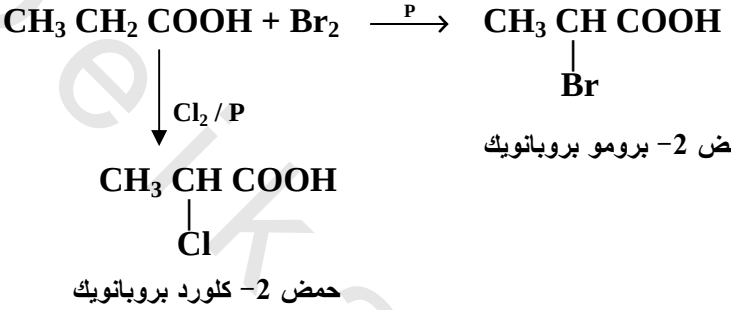
$$\text{°1 كحول} + Al(OH)_3$$

وتعتبر هذه الطريقة مـــن أفـــضل الطـــرق لاختـــزال الأحمـــاض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية .

obeikandl.com

هلجنة الأحماض الكربوكسيلية :

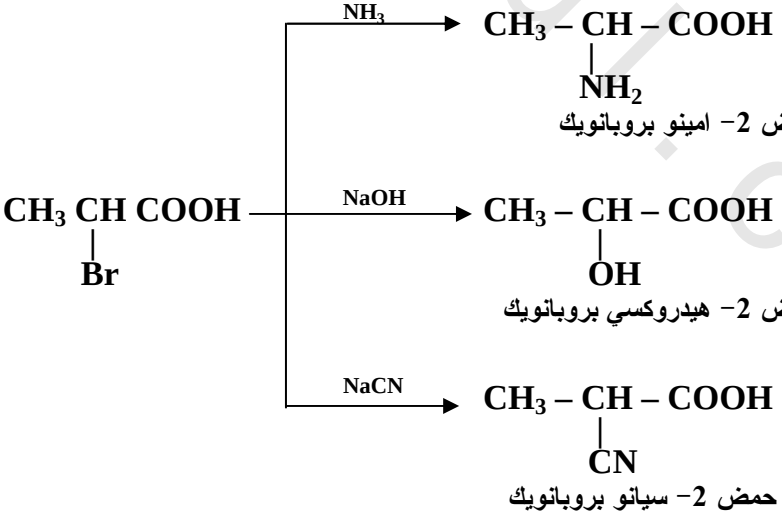
تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية التي تحتوي على ذرات هيـــدروجين من نوع ألفا مع الكلور أو البروم في وجود بعض العوامـــل الحفـــازة مثـــل الفوسفور لتعطي أحماض هالوجينية .



حمض 2- برومو بروبانويك

حمض 2- كلورد بروبانويك

يسمى هذا بتفاعل فولهارد . ويستفاد مثل هذا التفاعل فـــي تحويـــل أحماض ألفا الهالوجينية إلى مشتقات أخرى بتفاعلها مع الامونيا وهيدروكسيد الصوديوم أو سيانيد الصوديوم :



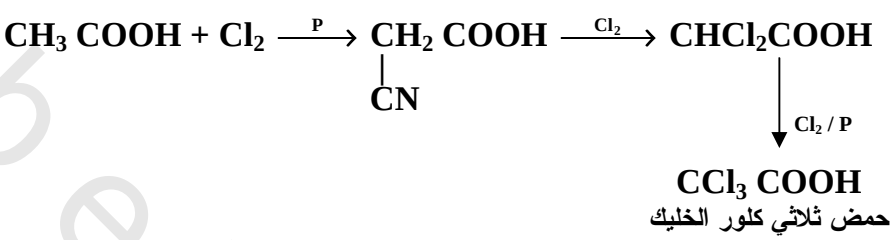
حمض 2- امينو بروبانويك

حمض 2- هيدروكسي بروبانويك

حمض 2- سيانو بروبانويك

obeikandl.com

وقد يستمر تفاعل الهالوجين مع حمض كربوكسيلي حتى يتم استنفاذ جميع ذرات هيدروجين ألفا :



أما الأحماض التي لا تحتوي على ذرات هيدروجين من نوع ألفا فلا تتفاعل مع الهالوجينات عند الظروف المذكورة .

إزالة مجموعة الكربوكسيل :

يتم انتزاع أو إزالة مجموعة الكربوكسيل من أملاح الأحماض الكربوكسيلية عند صهرها مع جير الصودا لتعطي الالكان المقابل بذرة كربون أقل كما يلي :

$$RCOONa \xrightarrow[\text{حرارة}]{NaOH/CaO} RH + Na_2CO_3$$

التحليل الكهربي (تفاعل كولب) :

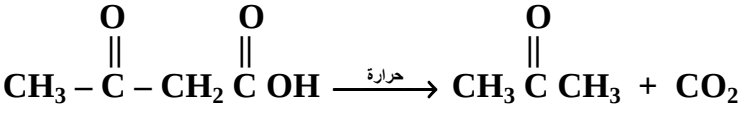
تتحل أملاح الأحماض الكربوكسيلية تحللاً كهربياً لتعطي الكانات بنفس الهيكل الكربوني أو هيكل أكبر .

$$2RCOONa \xrightarrow[\text{تحلل كهربي}]{2H_2O} R-R + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$

إزالة مجموعة كربوكسيل :

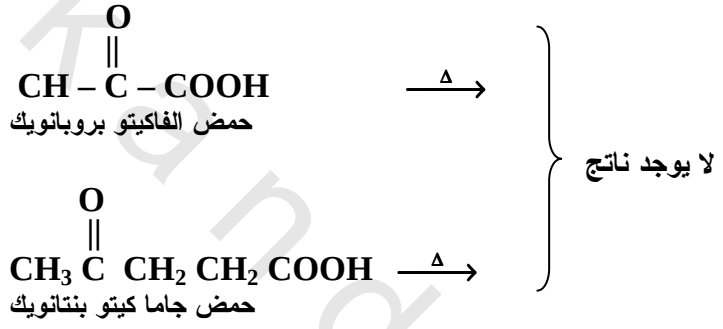
obeikandi.com

يمكن للأحماض الكربوكسيلية التي لديها مجموعة كربونيل بيتا عند تسخينها أن تفقد CO_2 من مجموعة الكربوكسيل :



حمض 3- كيتو بيوتانويك

وهذا التفاعل خاص بأحماض بيتا كيتو الكربوكسيلية فمثلاً :



حمض الفاكيتو بروبانويك

حمض جاما كيتو بنتانويك

لا يوجد ناتج

<u>الأحماض ثنائية الكربوكسيل :</u>

تحتوي هذه الأحماض على مجموعتي كربوكسيل على طرفي السلسلة الهيدروكربونية . ويمكن للأحماض ثنائية الكربوكسيل أن تعطي نوعين من المشتقات مثل ملحين أو أسترين أو نوعين من الاميدات .

<u>التسمية :</u>

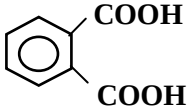
تعرف الأحماض الثنائية الكربوكسيلية بأسمائها الشائعة التي استخلصت منها كما هو مبين في الجدول التالي . كما تستخدم التسمية المنهجية باشتقاق أسمائها من أسماء الالكانات المقابلة

لها وذلك بإضافة مقطع " دايويك " إلى اسم الالكان وكتابة كلمة " حمـــض " في المقدمة .

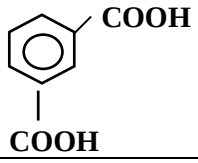
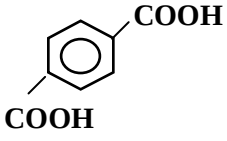
طريقة التحضير :

طرق تحضير الأحماض ثنائية الكربوكسيل هي ذاتهـــا المـــستخدمة في تحضير الأحماض أحاديـــة الكربوكـــسيل ، ولا توجـــد طريقـــة عامـــة واحدة لتحضير كـــل الأحمـــاض الثنائيـــة ، فلكـــل مـــن الطـــرق التاليـــة استخداماتها الخاصة .

أسماء بعض الأحماض ثنائية الكربوكسيل

الصيغة	التسمية الشائعة	التسمية المنهجية
HOOC-COOH	حمض اكزاليك	حمض إيثان ديويك
$HOOCH_2$ COOH	حمض مالونيك	حمض بروبان ديويك
$HOOC(CH_2)_2$ COOH	حمض سكسنيك	حمض بيوتان ديويك
$HOOC(CH_2)_3$ COOH	حمض جلوتاريك	حمض بنتان ديويك
$HOOC(CH_2)_4$ COOH	حمض اديبيك	حمض هكسان ديويك
$HOOC(CH_2)_5$ COOH	حمض بيميليك	حمض هبتان ديويك
	حمض فثاليك	حمض بنزين 1،2- ثنائي. كربوكسيليك

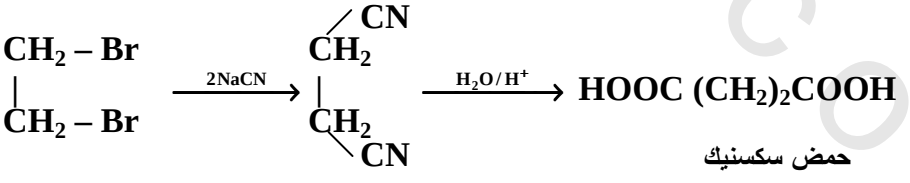
obeikandl.com

		**حمض بنزين 1،3- ثنائي. كربوكسيليك**
	**حمض تبرفثاليك**	**حمض بنزين 1،4- ثنائي. كربوكسيليك**

1- من النيتريلات :

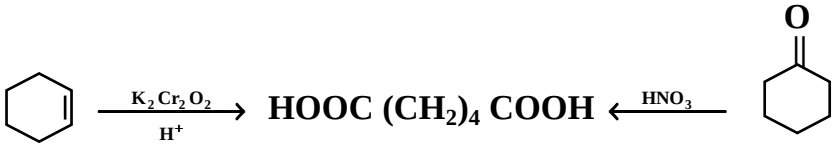
تكون المواد الأولية المستخدمة في هـذه الطريقـة هـي أحمـاض هالوجينية أو هاليدات متجاورة ، التي يتم تفاعلها مع سيانيد الصوديوم، ثـم تميؤ النيتريل في وسيط حمضي أو قاعدي (كما سبق شرحه) :

حمض سانيو اسيتيك **حمض مالونيك**



حمض سكسنيك

2- أكسدة الالكينات والكيتونات الحلقية :

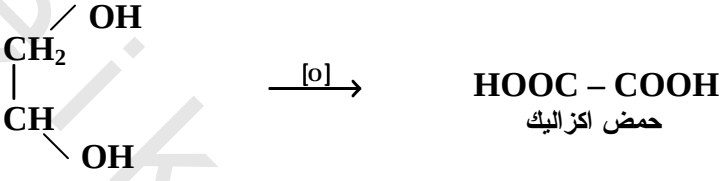


obeikandl.com

سايكلو هكسانون حمض اديبيك سايكلو هكسين

3- أكسدة الجليكولات :

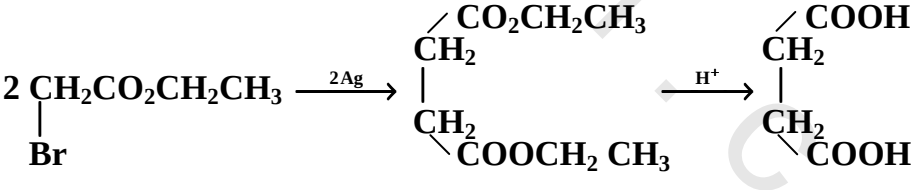
يمكن أكسدة الجليكولات التي لها مجموعتي هيدروكسيل أو ليتين لتحضير بعض الأحماض ثنائية الكربوكسيل :



حمض اكزاليك

4- من الاسترات الهالوجينية :

تستخدم هذه الطريقة لتحضير الأحماض ثنائية الكربوكسيل ذات العدد الزوجي من ذرات الكربون (ما عدا حمض اوكزاليك) وتشمل تفاعلات الاسترات الهالوجينية حيث تضاعف عند تسخينها مع مسحوق الخارصين أو الفضة ، ثم تميؤ الاسترات الثنائية .



ايثيل الفابرومو اسيتات سكسينات الايثيل حمض سكسنيك

الخـــواص الطبيعيـــة :

الأحماض ثنائية الكربوكسيل مواد صلبة لها درجات انصهار أعلى من درجات الأحماض أحادية الكربوكسيل ، وتذوب الأعضاء الأولى منها في الماء بسهولة ، وتقل الذائبية تدريجياً بازدياد الوزن الجزيئي .

obeikandl.com

الحامضيـــــة :

تتأين الأحماض ثنائية الكربوكسيل بخطوتين :

$$HOOC - COOH \rightleftharpoons HOOC - COO^- + H^+$$

حمض اكزاليك

$$HOOC - COO^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} {}^-OOC - COO^- + H^+$$

وتعمل ظاهرة سحب الالكترونات الخاصة بمجموعـــة الكربوكـــسيل الثنائية على زيادة حامضية مجموعة الكربوكسيل الأولى . ولذا فـــإن قيمـــة ثابت التأين الأول لحمض اكزاليك أكبر من قيمة التأين لحمض الخليك .

الخـــــواص الكيميائيـــــة :

تشبه الأحماض ثنائية الكربوكسيل الأحماض الأحادية في خواصـــها الكيميائية ، ولذا فإن الأحماض ثنائية الكربوكسيل تعطي مـــشتقات أحاديـــة وثنائية للأملاح والاسترات والاميدات وهاليدات الأحماض ، وتختلـــف فـــي سلوكها عند التسخين حيث يعتمد الناتج على طول السلسلة الهيدروكربونيـــة التي تفصل بين مجموعتي الكربوكسيل .

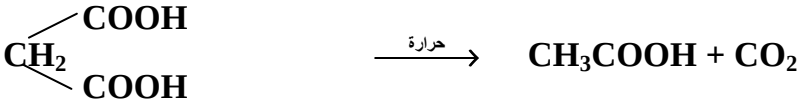
تأثير الحرارة على حمضي اكزاليك ومالونيك :

عند تسخين الأحماض ثنائية الكربوكسيل التي تكون فيها مجمـــوعتي الكربوكسيل متصلين ببعضهما البعض اتـــصالاً مباشـــراً (مثـــل حمـــض اكزاليك) أو منفصلتين بذرة كربون واحدة (مثل حمض مالونيك) فإن مثـــل هذه الأحماض تتحلل عند تسخينها لتعطي أحماض أحادية الكربوكسيل :

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow{\text{حرارة}} HCOOH + CO_2$$

حمض اكزاليك — حمض فورميك

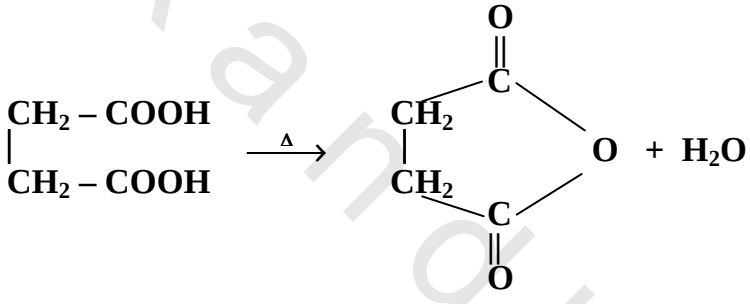
obeikandl.com

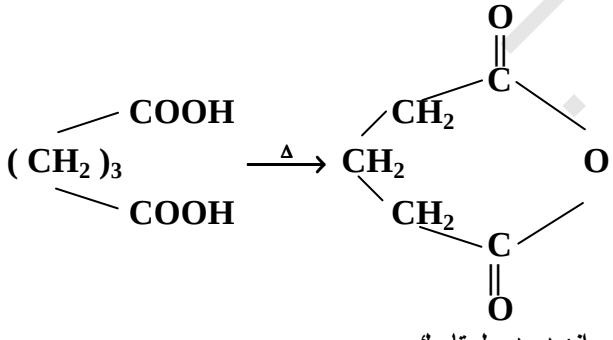


حمض مالونيك **حمض الخليك**

تأثير الحرارة على حمضي سكسنيك وجلوتاريك :

أما حامضي سكسنيك وجلوتاريك التي تفصل مجموعتي الكربوكسيل فيهما مجموعتي وثلاث مجموعات ميثلين على التوالي ، فإنهما يعطيان أنهيدريدات على التوالي عند التسخين ويفقدا جزئي ماء .



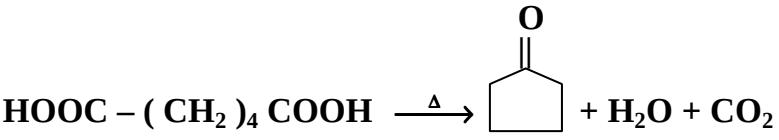


انهيدريد جلوتاريك

أثر الحرارة على حمض اديبيك :

يفقد حمض اديبيك تسخينه جزيئ ماء وجزيئ CO_2 ليعطي سايكلو بنتانون :

obeikandl.com



الأحماض ثنائية الكربوكسيل غير المشبعة :

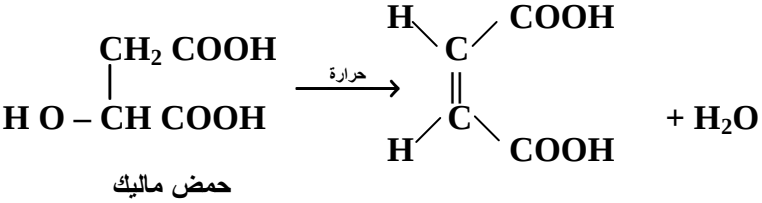
تحتوي بعض الأحماض ثنائية الكربوكسيل على رابطة مزدوجة ، لذا فإنها تعطي مشتقات شبيهة بمشتقات الأحماض الثنائية المشبعة بالإضافة إلى أنها تتفاعل بالإضافة على الرابطة كربون – كربون المزدوجة (مثل الهدرجة ، الهلجنة ، إضافة هاليدات الهيدروجين) ويمثل حمضي الفوماريك ومالبيك اهم افراد هذه المجموعة .

حمض مالبيك (Maleic)

حمض فيبوماريك

والحمضان ايسومران هندسيان .

ويحضر حمض الفيبوماريك (مادة صلبة قليلة الذوبان في الماء وينصهر عند درجة المالبيك (288°م) بتسخين حمض المالبيك عند درجة حرارة 130°م :

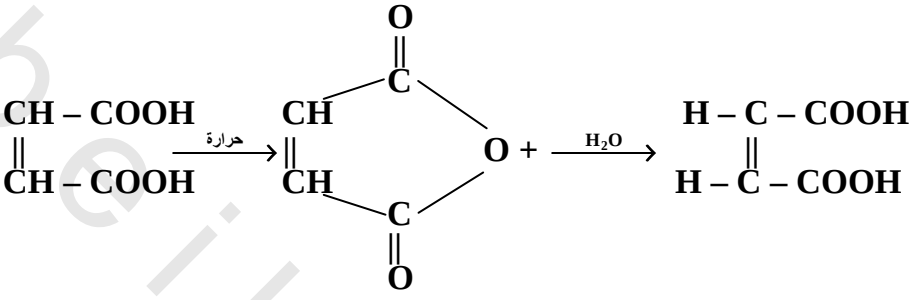


حمض ماليك

أما الماليك (يذوب في الماء ودرجة انصهاره 130°م) فيمكن تحضيره بتسخين حمض الماليك عند درجة حرارة 250م ليفقد

obeikandl.com

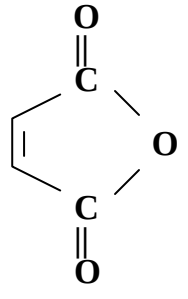
جزيئ ماء ليعطي انهيدريد حمض ماليك الذي عند تميؤه يعطي حمض ماليك .



حمض ماليك **انهيدريد ماليك** **حمض ماليك**

وحمض فيوماريك أكثر ثباتاً من حمض الماليك ويمكن تحويل حمض الماليك إلى حمض الفيوماريك بتسخين الأول عند درجة حرارة 150 م أو في محلول حمضي أو قاعدي مخفف

حمض ماليك ⟶ (حرارة) **حمض فيوماريك**



كما يمكن لحمض الماليك أن يفقد عناصر الماء عند تسخينه ويتحول إلى انهيدريد ماليك والجدول التالي يبين خواص بعض الأحماض ثنائية الكربوكسيل :

خواص بعض الأحماض ثنائية الكربوكسيل

الاسم	درجة الانصهار	ثابت التأين الأول	ثابت التأين الثاني
حمض اوكزاليك	189	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}
حمض مالونيك	136	1.4×10^{-3}	2.0×10^{-6}
حمض سكسنيك	182	6.9×10^{-5}	2.5×10^{-6}
حمض جلوتاريك	98	4.6×10^{-5}	3.9×10^{-6}
حمض اديبيك	153	3.7×10^{-5}	2.4×10^{-6}
حمض فثاليك	231	1.3×10^{-3}	3.9×10^{-6}
حمض أيسوفثاليك	245	2.9×10^{-4}	2.5×10^{-5}
حمض تيرفثاليك	بتسامي	3.1×10^{-4}	1.5×10^{-5}
حمض فيوماريك	307	9.3×10^{-4}	3.6×10^{-5}
حمض ماليك	131	1.4×10^{-2}	8.6×10^{-7}

obeikandl.com

" الأسئلـــــــة "

1) اكتب الأسماء الشائعة أو الأسماء المنهجية للأحماض الكربوكسيلية غير المتفرعة والتي تحتوي على 3 و 4 و 5 ذرات كربون .

2) ارسم بناءات المركبات التالية :

(أ) حمض 4- بروموبر 2- بيوتينويك . (ب) فورمات الأيسوبروبيل.

(د) حمض ميتانيتروبنزيك (هـ) **N,N**- ثنائي ميثيل فورماميد .

(و) ايثانوات الايثيل (ز) بنزاميد .

(ح) كلوريد البنزويل . (ط) حمض ثلاثي فلوروايثانويك .

(ي) بروبانوات الفينيل . (ك) حمض بارا امينوبنزويك .

(ل) انهيدريد البروبانويك . (م) حمض السالسيليك .

(ج) بروميد بارابروموبنزيل .

(ن) ايثانوات سايكلوهكسيل ث- 2- ميثيل بيوتانامید .

3) ما نواتج تفاعل حمض البنزويك مع :

أ- هيدريد ليثيوم الومنيوم / الماء . ب- كلوريد ثيونيل .

جـ- الامونيا . د- ايثانول / H^+ ، حرارة .

4) وضح كيفية تحضير بروبانويك من المركبات التالية :

أ- ملح صوديومي لحمض . ب- كحول .

جـ- نيتريل . د- هاليد ألكيل .

هـ- استر . و- اميد .

ز- هاليد حمض .

obeikandl.com

5) ما نواتج تفاعل انهيدريد بروبانويك مع الكواشف التالية :

أ- ايثانول . ب- الماء . جـ- الامونيا . د- أنيلين .

هـ- ميثيل أمين . و- البنزين .

كرر نفس التفاعلات مع كلوريد بروبانويل .

6) ابتداء من حمض ايثانويك ، وضح طريقة تحضير المركبات التالية :

أ- كلوريد ايثانويل . ب- انهيدريد الخليك .

جـ- حمض الفابرومو ايثانويك . د- ايثانوات ايثيل .

هـ- حمض 2- هيدروكسي ايثانويك .

و- حمض ألفا امينوايثانويك .

7) أكمل التفاعلات التالية واكتب أسماء النواتج :

1) $CH_3\,COOCH_2\,CH_3 + NH_3 \longrightarrow$

2) $C_6H_5CONH_2 + NaOH \xrightarrow{\text{حرارة}}$

3) $C_6H_5OH + CH_3\,COCl \xrightarrow{\text{Base}}$

4) $CH_3\,COOCOCH_3 + CH_3\,CH_2OH \longrightarrow$

5) $C_6H_5COCl + C_6H_5NH_2 \longrightarrow$

6) $C_6H_5MgBr + CO_2 \xrightarrow{H^+}$

7) $CH_3\,CH_2\,COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+}$

8) $C_6\,H_5\,COOH + NaHCO_{3\ aq.} \longrightarrow$

9) $C_6\,H_5CN + H_2 \xrightarrow{Ni}$

10) $C_6H_5\,CH{=}CH_2 \xrightarrow{KMnO_4}$

obeikandl.com

8) وضح كيفية إجراء التحويلات التالية (أكثر من خطوة) :

أ- تولوين إلى بنزاميد . ب- فينول إلى ايثانوات الفينيل .

جـ- بروموبنزين إلى ثنائي فينيل هيثانول .

د- تولوين إلى حمض فينيل ايثانويك .

هـ- حمض ايثانويك إلى حمض ألفا امينو ايثانويك .

و- 2- بروبانول إلى حمض 2- ميثيل بروبانويك .

ز- ايثانول إلى حمض السكسنيك .

حـ- جليكول ايثلين إلى حمض السكسنيك .

ط- ايثانول إلى 2- بيوتانول .

ي- البنزين إلى بنزوفينون (أربع خطوات) .

ك- سايكلوهكسانول إلى حمض الاديبيك .

obeikandl.com