

الباب السابع :

الأحماض الكربوكسيلية

- تسمية الأحماض الكربوكسيلية
- حموضة الأحماض الكربوكسيلية
- ثابت التآين للأحماض الكربوكسيلية
- تأثير التآرجح
- التأثير الانتقالي
- الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية
- تحضير الأحماض الكربوكسيلية
- الأكسدة
- التحلل المائي للسليانيدات العضوية
- طريقة جرينارد
- أملاح الأحماض الكربوكسيلية
- الاسترات
- التسمية والخواص
- ميكانيكية الاسترة
- تفاعلات الاسترات
- البولي استرات
- هاليدات الأحماض وانهيدريدات الأحماض

التركيب والتسمية

التحضير

التفاعلات

التحلل الكحولي

التحلل النشادري

الاميدات

أميد خاص

الأسئلة

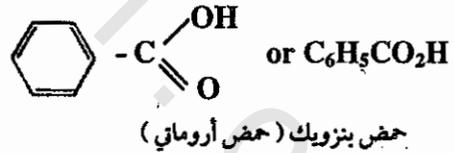
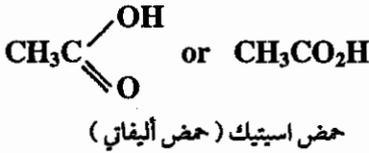
الباب السابع :

الأحماض الكربوكسيلية

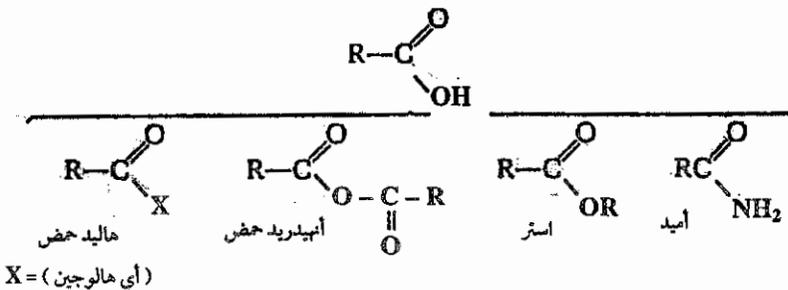
تعتبر الأحماض الكربوكسيلية أهم طائفة في الأحماض العضوية وهي تحتوي علي مجموعة الكربوكسيل (COOH -) والأسم هو اختصار لأسماء المجموعتين المكونتين للمجموعة كربونيل هيدروكسيل .

-COOH	R - COOH	Ar - COOH
مجموعة كربوكسيل	حمض كربوكسيلي أليفاتي	حمض كربوكسيلي أروماتي

وللتبسيط تكتب هذه الصيغ RCOOH , ArCO_2H , وأحماض أسيتيك ($\text{R}=\text{CH}_3$) وبنزويك ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) أمثلة نموذجية للأحماض الكربوكسيلية .



وهناك أنواع عديدة من المركبات المتعلقة تركيباً بالأحماض الكربوكسيلية وتعرف بمشتقات الأحماض . ومن أهمها المركبات المشتقة باستبدال مجموعة الهيدروكسيل بمجموعات أخرى .



تسمية الأحماض الكربوكسيلية :

نظرا لسعة انتشارها ووفرتها في الطبيعة فإن الأحماض الكربوكسيلية من المركبات التي بديء بدراستها . لذا نجد أن كثيراً منها تعرف بأسماء شائعة مشتقة من الأسماء اللاتينية أو الإغريقية الدالة على مصدر الحمض .

حمض فورميك (نمل فورميكا (L., formica, ant) أمكن الحصول عليه بتقطير نمل فورميكا . حمض أسيتيك (الخل (L., acetum , Vinger) وحمض ستياريك (beef suet Gr., Stear,).

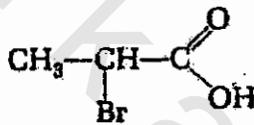
والأحماض الأليفاتية تعرف أحياناً بالأحماض الدهنية وذلك لأن كثيراً من هذه الأحماض تم فصلها أولاً من الدهون الطبيعية . ويجب تذكر الأسماء الشائعة في الجدول التالي لأنها مفيدة في تحديد جذور أسماء المركبات الأخرى .

أحماض كربوكسيلية أليفاتية

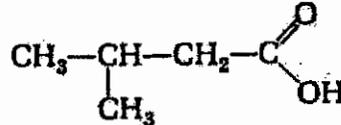
الصيغة	الاسم الشائع	الاسم بطريقة يوباك
HCOOH	حمض فورميك	حمض ميثانويك
CH ₃ COOH	حمض أسيتيك	حمض إيثانويك
CH ₃ CH ₂ COOH	حمض بروبيونيك	حمض بروبانويك
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	حمض - بيوتريك	حمض بيوتانويك
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	حمض فاليريك	حمض بنتانويك
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	حمض - كابرليك	حمض هكسانويك
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	حمض لوريك	حمض دوديكانويك
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	حمض بالميتيك	حمض هكساديكانويك
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	حمض ستياريك	حمض أوكتاديكانويك

وفي نظام يوباك تضاف النهاية (ويك) (Oic-) مع تطبيق القواعد الأخرى . في تركيب الحمض تأتي مجموعة الكربوكسيل في نهاية سلسلة الكربون (كما في حالة مجموعة الدهيد) لذا لا تستخدم أرقام لتحديد موقع هذه المجموعة .

والجدول السابق يوضح أيضاً أسماء الأفراد الأولي في سلسلة الأحماض الأليفاتية . في نظام يوباك يتم ترقيم السلسلة من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل وذلك لتحديد مواقع المجموعات المستبدلة أما في الأسماء الشائعة فتستعمل أحرف إغريقية مبتدأ بذرة الكربون ألفاً

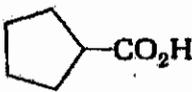


حمض 2- بروموبروبانويك



حمض 3- ميثيل بيوتانويك

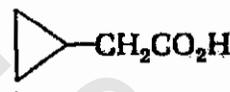
والأمثلة توضح تسمية الأحماض التي بها R مجموعات حلقية



حمض سيكلوبنتان كربوكسيليك



حمض ترانس-3- كلورو- سيكلوهكسان كربوكسيليك



حمض سيكلوبروبان أسيتيك

سيكلوبيوتان كربوكسيليك

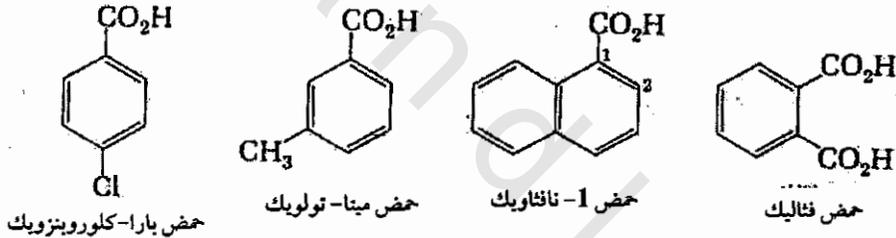
وغالباً ما تعرف الأحماض الأليفاتية ثنائية الكربوكسيل بأسماء شائعة كما بالجدول التالي إلا أنه من الممكن استخدام نظام اليوباك ، وفي هذه الحالة تستعمل النهاية داويك ولذا طبقاً لنظام اليوباك فان حمض جلوتاريك يسمى حمض بنتاندايويك .

الأحماض الأليفاتية ثنائية الكربوكسيل

الصيغة	الاسم
HOOC - COOH	حمض اوكزاليك
HOOC - CH ₂ - COOH	حمض مالونيك
HOOC - CH ₂ CH ₂ - COOH	حمض سكسينيك
HOOC - CH ₂ CH ₂ CH ₂ - COOH	حمض جلوتاريك
HOOC - CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - COOH	حمض أدبيك

وتعرف الأحماض الأروماتية بأسماء شائعة أو بأسماء مشتقة من المركب الأم وهو حمض

بنزويك كما في الأمثلة التالية :



ونظراً لأن المجموعة R - C $\overset{\text{O}}{\parallel}$ توجد في كل مشتقات الأحماض فمن المفيد إيجاد أسماء لها .
والاسم العام لهذه المجموعة هو مجموعة أسيل وهي مقابلة للمجموعة الألكيلية R . ونجد
بعض مجموعات أسيل الخاصة تسمى بتغيير النهاية يك (-ic) في أسم الحمض إلي يل (-yl)

حموضة الأحماض الكربوكسيلية :

المركبات المحتوية علي مجموعة كربوكسيل هي مركبات حامضية نظراً لقدرتها علي
اعطاء بروتون للمواد الأكثر قاعدية . تتفكك الأحماض الكربوكسيلية في الماء إلي أيون
كربوكسيل وأيون اكلزونيوم كما يلي :

ثوابت التآين لبعض الأحماض الكربوكسيلية

ثابت التآين	الصيغة	الاسم
1.8×10^{-5}	CH_3COOH	حمض أسيتيك
1.4×10^{-5}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	حمض بروبيونيك
1.6×10^{-5}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	حمض ϵ - بيوتريك
2.1×10^{-4}	HCOOH	حمض فورميك
1.5×10^{-3}	ClCH_2COOH	حمض كلورو أسيتيك
5×10^{-2}	Cl_2CHCOOH	حمض ثنائي كلورو أسيتيك
2×10^{-1}	Cl_3CCOOH	حمض ثلاثي كلورو أسيتيك
1.4×10^{-3}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	حمض 2- كلورو بيوتريك
8.9×10^{-5}	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	حمض 3- كلورو بيوتريك
6.6×10^{-5}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	حمض بنزويك
12.5×10^{-4}	$\text{o-ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	حمض أورثو- كلوروبنزويك
1.6×10^{-4}	$\text{m-ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	حمض ميتا- كلوروبنزويك
1×10^{-4}	$\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	حمض بارا- كلوروبنزويك
4×10^{-4}	$\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	حمض بارا- نيتروبنزويك
1×10^{-10}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	فيتول
10^{-20}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	إيثانول

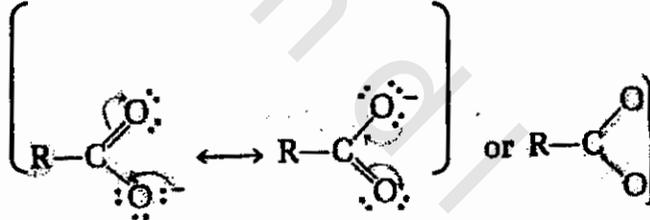
وهناك عاملان أساسيان يؤثران في قوة الأحماض الكربوكسيلية وهما تأثير التآرجح والتأثير الانتقالي .

تأثير التآرجح :

ربما يتعجب المرء لماذا (OH) في مجموعة الكربوكسيل تعطي بروتون بسهولة أكثر من (OH) في الكحولات والفينولات . والقوي النسبية لكل من الكحول ايثيلي والفينول وحمض أسيتيك موضحة في الجدول السابق :

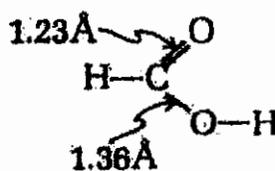
وحمض أسيتيك أقوى مائة ألف مرة من الفينول والأخير 10^{10} أو عشرة آلاف مليون مرة أقوى من ايثانول . إن عدم تركز الشحنة من خلال التآرجح هو العامل الأساسي في هذه الاختلافات .

وفي أيون الكربوكسيل نجد أن الشحنة السالبة موزعة بالتساوي بين ذرتي الأكسجين .

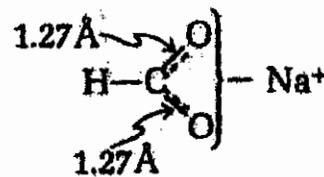


الصيغ المساهمة في هجين التآرجح لأيون كربوكسيل

وبذا تكون الصيغتان المساهمتان في التآرجح متطابقتين . وهناك أدلة من حيث أطوال الرابطة بين الكربون والأكسجين تؤيد هذا الرأي . فبينما نجد أن الرابطين بين الكربون والأكسجين في جزيء حمض فورميك مختلفتان فان ملح الصوديومي به رابطتا أكسجين متطابقتان .



حمض فورميك



فورمات صوديوم

بالإضافة الي أن أطوال الرابطة بين الكربون والأوكسجين في أيون الفورمات تقع وسطا بين الرابطة المزدوجة العادية وبين الرابطة الأحادية . ومن وجهة نظر المدارات الجزيئية فان ذرة الكربون متصلة بثلاث ذرات أي مجموعة R وذرتي أكسجين مستخدمة مدارات SP^2 .
ونجد أن النظام بهذه الصورة نظام مستوي والزوايا بين الروابط هي 120 درجة .
والمدار المتبقي لذرة الكربون يقع عموديا علي المستوي ويتطابق مع المدارات المتماثلة لذرات الأوكسجين . وهذا يؤدي الي تشتيت الكثافة الالكترونية الي الذرات الثلاث بالرغم من أن الشحنة السالبة تقع أساسا علي ذرتي الأوكسجين .

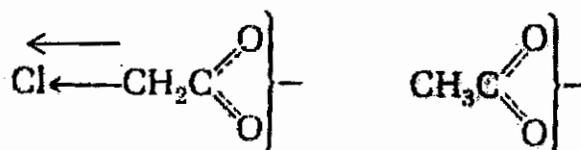
كما أن عدم تمركز الشحنة يكون أكبر في أيونات الكربوكسيل من أيونات الفينوكسيد أو أيونات الكوكسيد وبذلك يمكن تفسير الترتيب الملحوظ للحمضية :

الأحماض الكربوكسيلية < الفينولات < الكحولات

التأثير الانتقالي :

المجموعات الساحبة للالكترونات تزيد من حمضية الأحماض الكربوكسيلية . وهذا واضح عند مقارنة ثابت التآين لحمض أسيتيك مع ثوابت التآين لأحماض أحادي كلورو - ، ثنائي كلورو - ، ثلاثي كلورو أسيتيك .

وحمض كلوروأسيتيك أقوى 100 مرة من حمض أسيتيك وحمض ثلاثي كلورو أسيتيك أقوى 100 مرة من حمض كلورو - أسيتيك . كل هذه البيانات يمكن تفسيرها على أساس التأثير الانتقالي لذرات الكلور والذي يميل إلى إزاحة الكثافة الالكترونية من مجموعة الكربوكسيل وتشتيت الشحنة السالبة كما يلي :



أيون كلوروأسيتات

أيونات أسيتات

ومن وجهة أخرى فإن في ثنائي القطب كربون - كلور يصنع شحنة موجبة قريبة من الشحنة السالبة على مجموعة الكربوكسيل في ايون كلورو اسيتات . وهذا التعادل الجزئي للشحنة يعمل على استقرار الايون .

وهذا التأثير الانتقالي يقل مع بعد المسافة كما في ثابتا التأين لحمض 2- و 3- كلورو بيوتريك إلا انه يمكن ان ينتقل بكفاءة في الحلقة الاروماتية ويظهر ذلك عند مقارنة أحماض كلورو بنزريك الثلاثة وحمض بنزريك .

وحمض فورميك أقوى من حمض أسيتيك حوالي عشر مرات . ولذا يمكن ان يقال أن الهيدروجين يعتبر ساجباً للالكترونات بالمقارنة بمجموعة المثليل ، أو بالعكس مجموعة المثليل مانحة للالكترونات بالمقارنة بالهيدروجين .

وهذا يتمشى مع ما لاحظناه من ان مجموعة المثليل تعمل على استقرار ايونات الكربونيوم وأنها منشطة للحلقة وذات تأثير توجيهي لمواضع أورثو وبارا في الاستبدال الالكتروفيلي الاروماتي .

الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية :

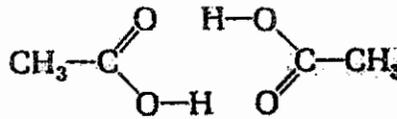
الأفراد الأولى من سلسلة الأحماض الأليفاتية عبارة عن سوائل لها روائح نفاذة غير مرغوبة . حمض البيوتريك هو المسؤول عن الرائحة الكريهة الناتجة عن تزنج الزبدة . والأحماض التي تحتوي على سلاسل مستقيمة من ست أو ثمانى أو عشر ذرات كربون لها رائحة غيلا مرغوبة .

الأحماض الدهنية العليا والتي تكون أكثر من عشر ذرات كربون عبارة عن مواد صلبة بالشمع . فمثلاً حمض ستياريك يخلط بالبرافين المستخدم في تصنيع الشموع . أما الأحماض ثنائية الكربوكسيل والأحماض الاروماتية فهي مواد صلبة متبلورة . والجدول التالي يبين الخواص الفيزيائية لبعض الأحماض :

الخواص الفيزيائية لبعض الأحماض

اسم الحمض	الصيغة	درجة الغليان (مئوية)	درجة الانصهار (مئوية)	الذوبانية جرام لكل 100 جرام من الماء عند 25 درجة
فورميك	HCOOH	101	8	تمتزج
أستيك	CH ₃ COOH	118	17	
بروبيونيك	CH ₃ CH ₂ COOH	141	22-	
٤-بيوتيريك	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	164	8-	
كابريك	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	202	1.5-	0.4
كابريك	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	268	31	عديمة الذوبانية
بالميتيك	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	356	64	
ستياريك	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	383	69	
بنزويك	C ₆ H ₅ COOH	249	122	حوالي 0.4
أكزاليك	(COOH) ₂	-	189	حوالي 15

الأحماض الكربوكسيلية مركبات قطبية وهي كالكحولات تكون روابط هيدروجينية فيما بينها أو مع جزيئات أخرى . وقد اتضح من تقدير الأوزان الجزيئية أن حمض فورميك وحمض أستيك عبارة عن دايمرات أي وزن صيغتين لكل جزيء ، حتى في الحالة البخارية .



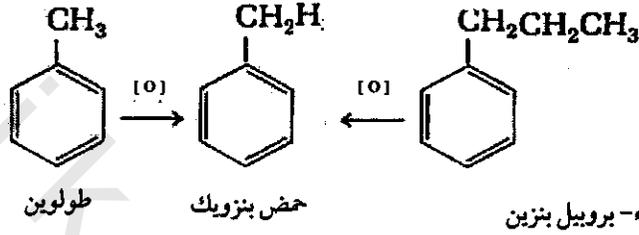
ومن المحتمل ان تكون الوحدة مرتبطين بواسطة روابط هيدروجينية كما في الصيغة الموضحة عالياً .

وهذا يفسر ارتفاع درجات غليان الأحماض الكربوكسيلية بالمقارنة مع المركبات التي لها نفس الأوزان الجزيئية . كما ان الذوبان في الماء الذي تظهره الأحماض ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة يرجع إلى الارتباط الهيدروجيني مع المذيب .

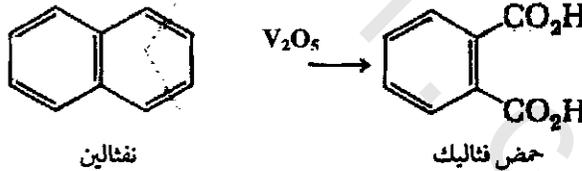
تحضير الأحماض الكربوكسيلية :

(أ) الأكسدة :

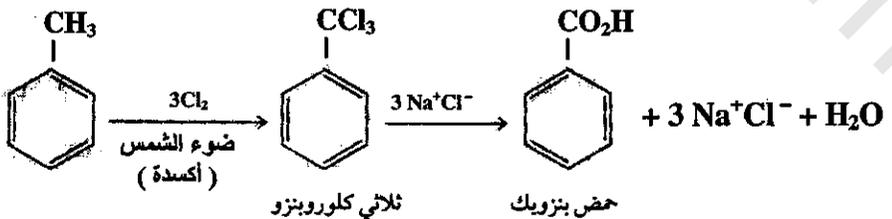
وجد أنه لا يمكن التحكم بسهولة في أكسدة الألكانات إلى أحماض . إلا أنه عند وجود مجموعة الكيلية كسلسلة جانبية على حلقة أروماتية تحدث الأكسدة بسهولة بصرف النظر عن طول السلسلة . كما يلي :



كما أن ذرات الكربون غير المرتبطة مباشرة بالحلقة الأروماتية تتأكسد إلى ثاني أكسيد الكربون . ويمكن استخدام عوامل مؤكسدة مثل حمض نيتريك مخفف أو برمنجنات البوتاسيوم . كما يمكن ان توجد اكثر من سلسلة جانبية أو أن السلسلتين ترتبطان على شكل حلقة كما في حالة النفتالين .



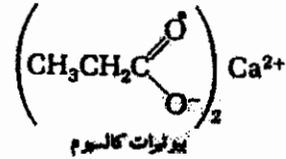
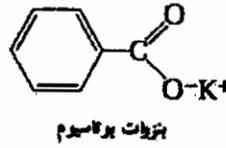
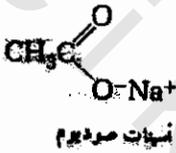
وأحياناً تتم أكسدة السلسلة الجانبية في الحلقة الأروماتية بطريقة غير مباشرة مثل كلورة التولوين إلى ثلاثي كلوروبنزوات ثم التحلل المائي إلى حمض بنزويك . كما يلي :



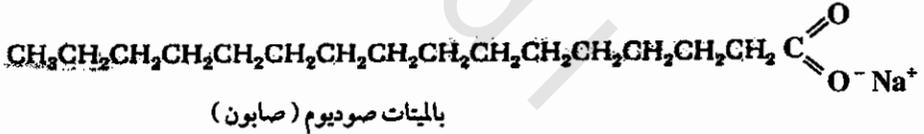
أملاح الأحماض الكربوكسيلية

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع القواعد لتكوين أملاح ويمكن الحصول على الأملاح المتبلورة باستخدام كميات متكافئة من الحمض والقاعدة ثم تبخير الماء . وتسمى أملاح الأحماض الكربوكسيلية كما تسمى أملاح الأحماض غير العضوية .

ويسمى أنيون الكربوكسيلات أولاً وذلك باستبدال النهاية (يك) في اسم الحمض بالنهاية (ات) يتبعه اسم الكيتون كما في الأمثلة التالية :



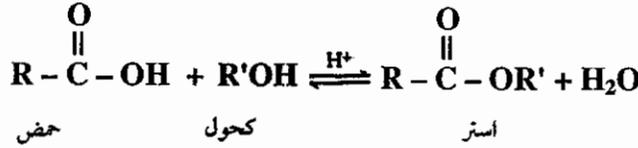
وأملاح الصوديوم . وأملاح البوتاسيوم للأحماض الدهنية ذات السلاسل الطويلة تعرف بالصابون كما يلي . وهذه تذوب في الماء كما أن محاليلها لها خاصية قلوية ضعيفة منتجة للتحلل المائي :



أما كربوكسيلات الكيتونات ثنائية التكافؤ مثل الكالسيوم والمغنسيوم والباريوم فهي شحيحة الذوبان في الماء . ونجد أن برويونات الكالسيوم تضاف إلى الخبز لمنع نمو العفن وكذلك بنزوات الصوديوم تضاف للاطعمة كإداة حافظة . أما استيرات الليثيوم وأملاح المعادن الأخرى يتم خلطها مع زيوت التشحيم لتكوين شحوم المحركات .

الاسترات :

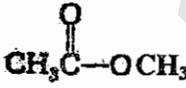
عند تسخين الحمض العضوي مع كحول أولي أو كحول ثانوي لاسيما في وجود كمية قليلة من حمض معدني كعامل حافز تنشأ حالة من الاتزان بين الاستر والماء .



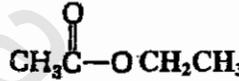
وتعرف هذه العملية بالأسطرة ويمكن إزاحة الاتزان تجاه تكوين الاستر باستخدام زيادة من الكحول أو الحمض أيهما اقل تكلفة . وكبدل يمكن إزاحة الماء عند تكوينه أي بالتقطير مع مذيب غير تام الامتزاج كالبنزين ، لدفع التفاعل إلى الامام .

التسمية والخواص :

تم تسمية الاسترات بطريقة مشابهة للأملاح . يذكر اسم الحمض بعد تغيير النهاية (يك) إلى (ات) ثم يتبعه اسم المجموعة الالكيلية .



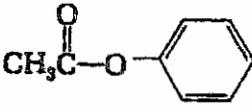
أستات ائيل



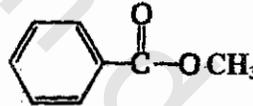
أستات مئيل



بيوتانات مئيل



أستات فينيل



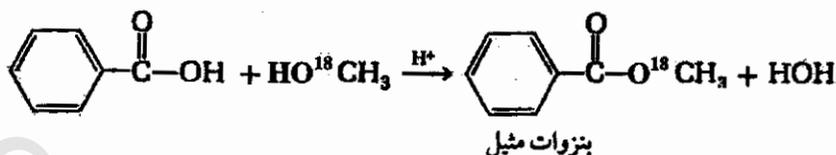
بنزوات مئيل

والاسترات مواد لها رائحة ذكية . وهي المسؤولة عن طعم ورائحة كثير من الفواكه والزهور وبعضها شائع مثل فورمات ائيل ولها طعم صناعي للكروم ، أستات ء-بتيل لها رائحة الموز ، أستات أوكتيل لها رائحة البرتقال ، بيوتيرات إئيل لها رائحة الاناناس ، بيوتيرات بتيل لها رائحة المشمش . ويمكن تكوين خليط من الاسترات ليعطي طعماً صناعياً شبيهاً بالفراولة والكريز والتوت والتفاح وخلافه .

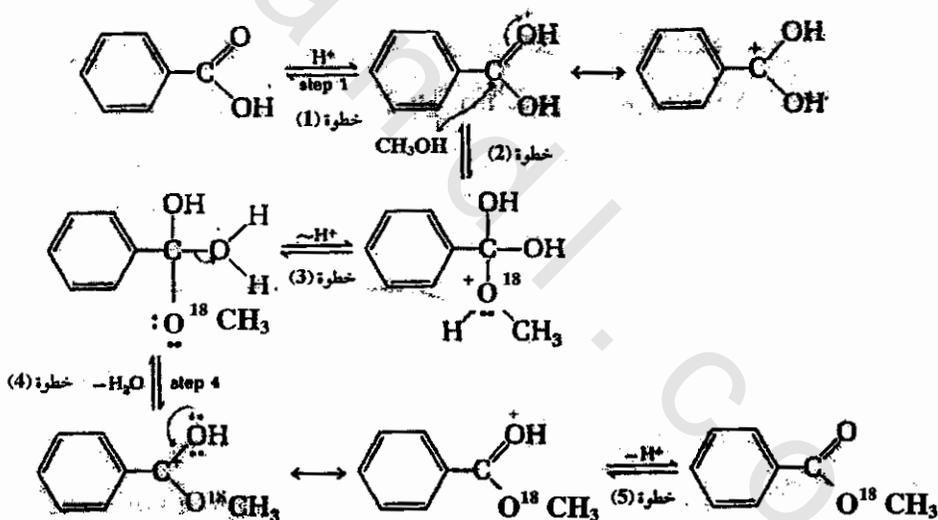
ميكانيكية الاسترة

تم تصوير الاستر على أنه ناتج من مجموعة اسيل الحمض ومجموعة الكوكسي الكحول وليس من مجموعة أسيلوكسي الحمض ومجموعة الكيل الكحول . وقد تم اثبات ذلك

عملياً باستخدام النظائر المشعة . فمثلاً في تفاعل حمض البنزويك مع الكحول المشع المحتوي على نظير الأكسجين المشع O^{18} نتجت بنزوات مثيل غنية بالأكسجين المشع O^{18} وماء خال من O^{18} .



ويمكن تفسير هذه النتائج بالميكانيكية الموضحة في المعادلة التالية حيث يتحد بروتون الحمض الحافز مع مجموعة الكربوكسيل (خطوة 1) وبذا تزداد قابلية ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل للهجوم النيوكليوفيلي للكحول (خطوة 2) .



وفي (خطوة 3) ينتقل بروتون إلى احدى مجموعات الهيدروكسيل وينفصل جزئاً من الماء (خطوة 4) تاركاً استر متحداً ببروتون في حالة اتزان مع الاستر بعد فقدان البروتون (خطوة 5) . والحصيلة النهائية لهذا المنهاج التخطيبي هي استبدال مجموعة OH للحمض بمجموعة OR' للكحول .

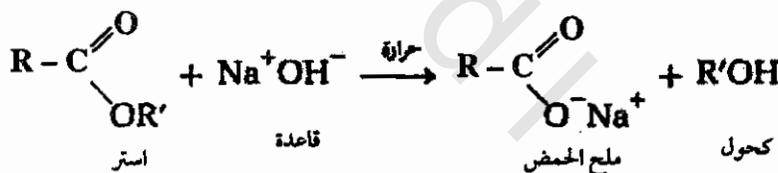
وهذا المنهاج التخطيطي ككل ممكن ان يكن عكسياً بمعنى أنه لا ينطبق على تفاعل الأسترة فقط بل ينطبق أيضاً على العملية العكسية أي التحلل المائي للاسترات في وجود حافظ حامضي .

وفي (خطوة 2) تتحول ذرة الكربون من الحالة الثلاثية sp^2 إلى الحالة الرباعية sp^3 . وهذا يستلزم ضغط المجموعات أي تنخفض الزوايا من 120 درجة إلى 109.5 درجة . وهي الخطوة التي تحدد معدل التفاعل .

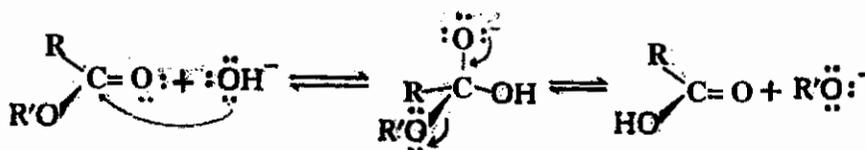
لذا فإن المجموعات الضخمة في الحمض R أو في الكحول R' يمكن ان تخفض بحدّة معدل الاسترة وذلك بسبب الاعاقة الفراغية لهذه الخطوة .

تفاعلات الاسترات :

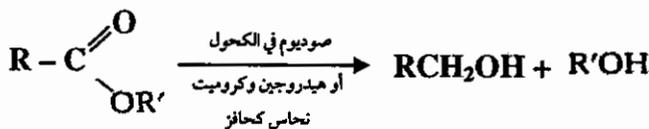
يمكن ان تتحول الاسترات إلى مكوناتها من الأحماض والكحولات وذلك بغليها مع محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم . ويعرف هذا التفاعل بالتصبن نظراً لأنه يتضمن نفس العملية المستخدمة في عمل الصابون من الدهون .



ويعتمد معدل هذا التفاعل بالنسبة لغالبية الاسترات على تركيز كل من الاستر وأيون الهيدروكسيد لذا من المحتمل ان الخطوة التي تحدد المعدل هي هجوم نيوكليوفيلي لأيون الهيدروكسيد على ذرة كربون مجموعة الكربونيل في الاستر .



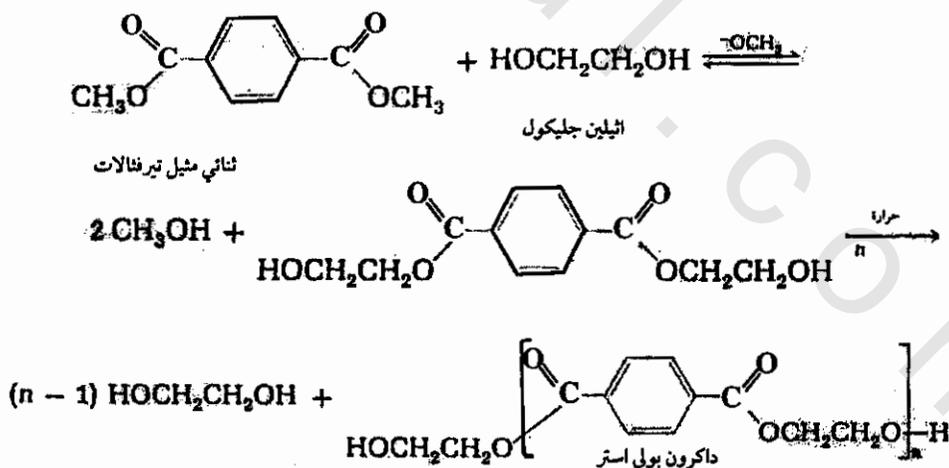
وبما أن أيونات الكوكسيد قواعد قوية فإن الخطوة الأخيرة هي عبارة عن انتقال سريع لبروتون حيث ينتج أنيون كربوكسيلات والكحول .



وهذا التفاعل يستخدم على نطاق تجاري للحصول على الكحولات الأولية ذات السلاسل الطويلة من الدهون .

البولي استرات :

تتفاعل الأحماض ثنائية الكربوكسيل لتكون بولي استرات . فمثلاً الألياف المخلفة المعروفة باسم داكرون عبارة عن بولي إستر لحمض تيرافثاليك واثيلين جليكول . ويجب ان يكون حمض تيرافثاليك على درجة عالية من النقاوة أي خال من متماثلات أورثو أو ميتا . وذلك لأن وجود أقل كمية من هذه المتماثلات تغير بدرجة كبيرة هندسية جزئ البوليمر وبالتالي خواصه . ولذا يستخدم ثنائي مثيل تيرفثالات لسهولة تنقيته أكثر من الحمض نفسه في الخطوة الأولى يحدث استبدال الكحول المثيلي باثيلين جليكول . ولكون الكحول المثيلي اقل المكونات من ناحية درجة الغليان فإنه يتقطر باستمرار التفاعل .



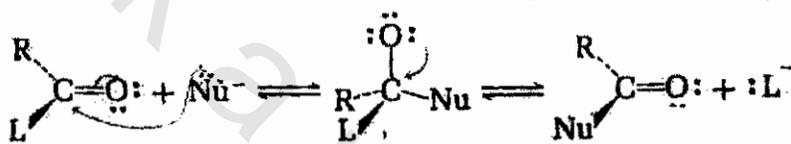
وفي الخطوة الثانية تحدث استرة تبادلية مرة أخرى وبتقطير الاثيلين جليكول تاركاً البولي استر (n ≈ 100 ± 20) . والألياف الناتجة من هذا البولي است لها مرونة فريدة لاسترجاع

شكلها مما يكسبها خاصية مقاومة التجمد .

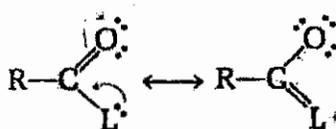
كما ان امتصاصها للماء قليل ، علاوة على ان خواصها وهي مبتلة تشبه خواصها وهي جافة . ويمكن تحويل البولي استر إلى فيلم ميلار له قوة تحميل غير عادية .
ولو استخدمنا كحول ثلاثي الهيدروكسيل مثل الجلسرين يحدث ارتباط متقاطع . فمثلاً لدائن جليبتال والتي تستخدم في صناعة البويات ومواد الطلاء عبارة عن بولي استرات من الجلسرين وحمض فثاليك .

هاليدات الأحماض وانهدريدات الأحماض

ويمكن تعميم هذه التفاعلات كما يلي :



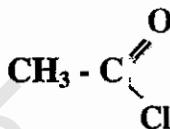
وفي بعد الحالات يحل النيوكليوفيل Nu محل المجموعة التاركة L من خلال وسيط ذي شكل هرمي رباعي . وهذه العملية يمكن ان تحفز بحمض أو قاعدة كما سبق مناقشته تفصيلاً بالنسبة للألدهيدات والكيونات . وذلك لأن المجموعة L بها ازواج من الالكترونات غير المشاركة ويمكنها ان تعطي الكترونات لمجموعة الكربونيل مما يقلل من قابلية مجموعة الكربونيل لهجوم النيوكليوفيل .



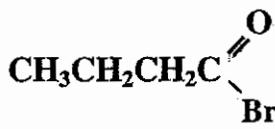
وكطريقة لزيادة نشاط مشتقات الأحماض يمكن جعل L مجموعة ساحبة للالكترونات . وبذا تقل الكثافة الالكترونية على ذرة كربون مجموعة الكربونيل وتزداد قابليتها لهجوم النيوكليوفيل . وهاليدات أسيل وانهدريدات الأحماض نوعان شائعان من مشتقات الأحماض يفيان بهذا الغرض .

التركيب والتسمية

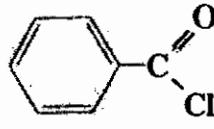
يتم تسمية هاليدات الأحماض باستعمال اسم مجموعة الأسيل المعينة كما في الامثلة التالية :



كلوريد أسيتيل

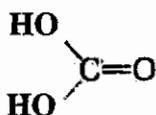


بروميد بيوتانويل

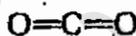
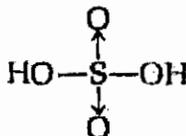


كلوريد بنزويل

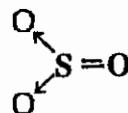
بالرغم من أن جميع أنواع هاليدات أسيل معروفة (F, Cl, Br, I) إلا أن كلوريدات أسيل هي اقلها تكلفة وأكثرها شيوعاً. وتشتق انهدريدات الأحماض بانتزاع عناصر الماء من الأحماض. وفيما يلي توضيح لهذه العلاقة بالنسبة للأحماض غير العضوية المألوفة



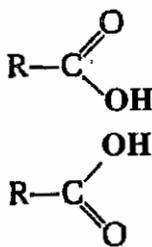
حمض كربونيك

ثاني أكسيد كربون
انهدريد كربونيك

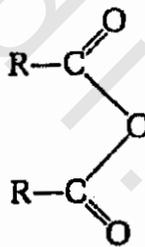
حمض كبريتيك

ثالث أكسيد كبريت
انهدريد كبريتيك

توجد نفس العلاقة بين الأحماض الكربوكسيلية وانهدريداتها .

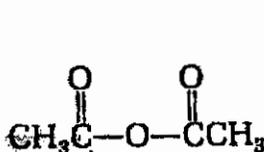


جزئتان من حمض كربوكسيلي

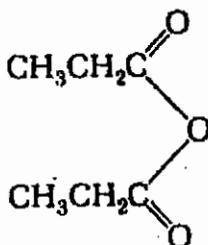


انهدريد حمض كربوكسيلي

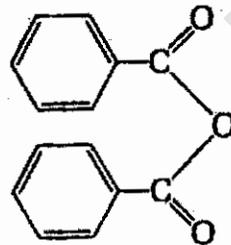
ويسمى الانهدريد باسم الحمض المناظر مع استبدال كلمة حمض بكلمة انهدريد .



انهدريد أسيتيك



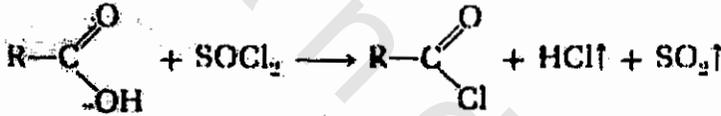
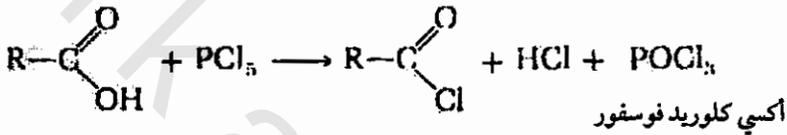
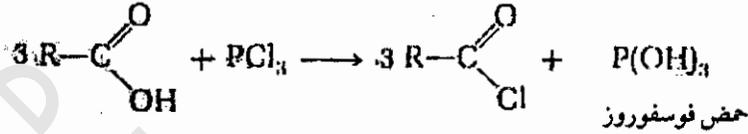
انهدريد بروبيوتيك (أوبروبانويك)



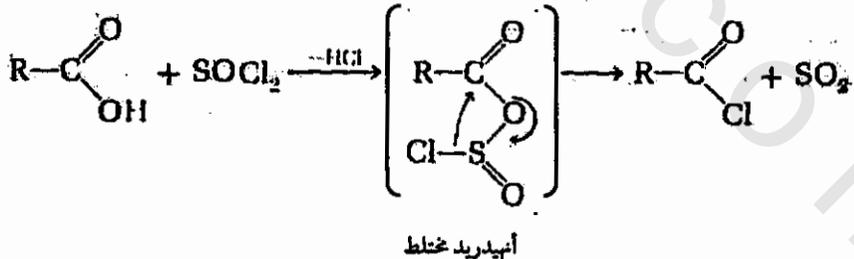
انهدريد بنزويك

التحضير :

يتم تحضير هاليدات أسيل من الأحماض بالتفاعل مع هاليدات الفوسفور PCl_3 , PCl_5 أو مع كلوريد ثيونيل $SOCl_2$ وهذه التفاعلات شبيهة بتحضير هاليدات الكيل من الكحولات كما يلي :

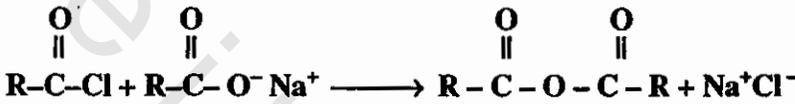


وبالرغم أنه لم يستقر الرأي على ميكانيكيات مفضلة إلا أنه من المعقول ان نتوقع ان تتضمن الخطوة الأولى تكوين كل من HCl وانبديد ممتلظ غير مستقر الذي ينهار ليعطي النواتج . بالنسبة لكلوريد ثيونيل يمكن ان يكون المخطط كما يلي :

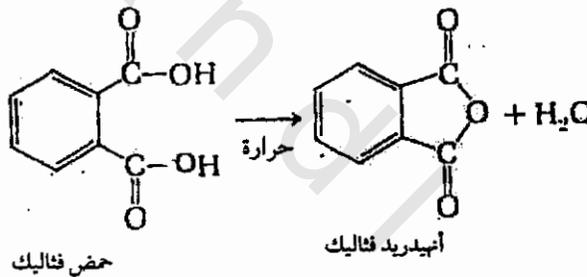


وتستخدم هاليدات الفوسفور لتحضير هاليدات أسيل ذات درجات الغليان المنخفضة حيث يمكن فصلها من خليط التفاعل بالتقطير أي مركبات الفوسفور الناتجة ذات درجات غليان مرتفعة .

بينما يستخدم كلوريد ثيونيل على الاخص لتحضير هاليدات أسيل ذات درجات الغليان المرتفعة وذلك لأن النواتج الأخرى للتفاعل هي غازات (HCl, SO₂) وأي زيادة من كلوريد ثيونيل وهو سائل ذو درجة غليان منخفضة ، يمكن فصله بسهولة بواسطة التقطير . وتبين أن بعض هيدريدات الأحماض يمكن تحضيرها من هاليدات أسيل مع الاملاح حيث يتم التفاعل عن طريق هجوم نيوكليوفيلي لأيون الكربوكسيلات على كربونيل هاليد أسيل .

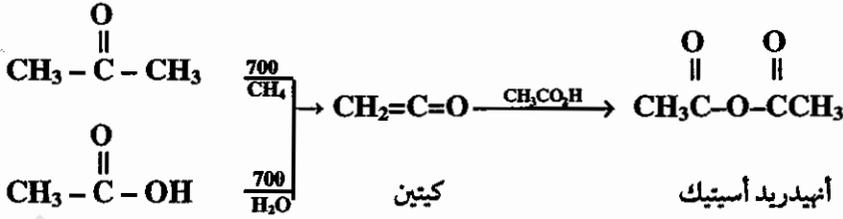


وبعض أنهيدريدات الأحماض ثنائية الكربوكسيل يمكن تحضيرها ببساطة عن طريق تسخين الحمض ، وليتم ذلك يجب ان تكون المجموعات في وضع مناسب هندسياً كما في حمض فثاليك .



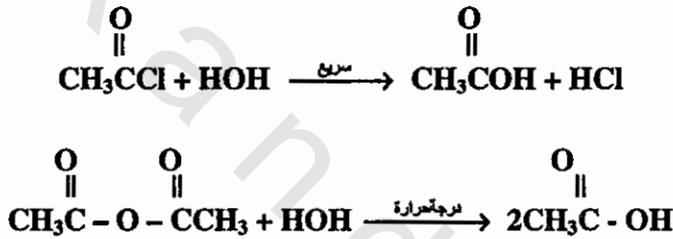
ويستخدم أنهيدريد فثاليك على نطاق تجاري لانتاج مكسبات الطواعية ولدائن بولي إستر المستعملة في تغطية السطح أو الطلاء . أنهيدريد أسيتيك هو الأنهيدريد الأليفاتي الرئيسي ذو الأهمية التجارية .

وانتاجه السنوي كبير جداً ويستخدم لتحضير استينات الكحولات لاسيما الشائع منها مثل استينات السليولوز وكذلك الأسبرين . وهناك طريقة خاصة لتصنيع أنهيدريد أسيتيك . وتتلخص في إضافة حمض اسيتيك إلى كبتين (مركب على قدر غير اعتيادي من النشاط يمكن تحضيره من تسخين الأسيتون أو حمض اسيتيك بشدة) .

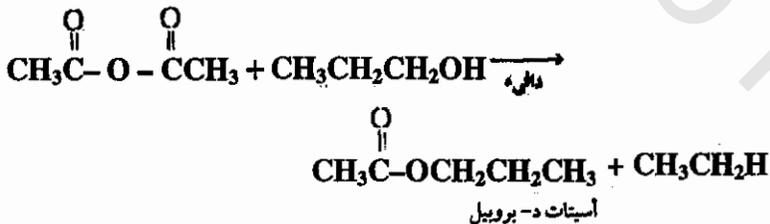
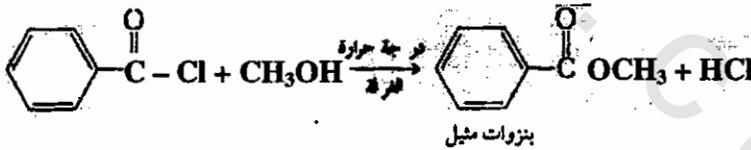


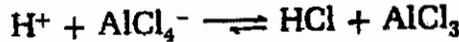
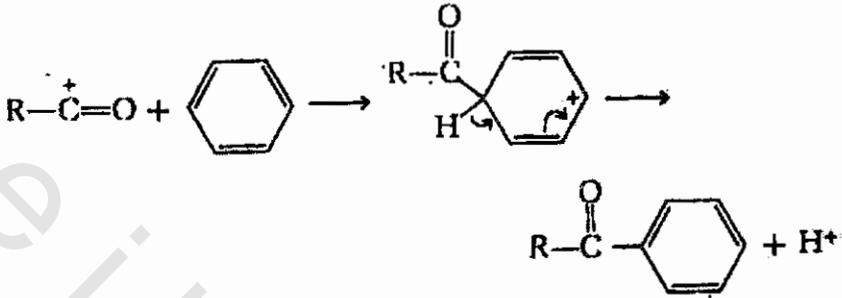
التفاعلات :

هاليدات الأسيل وأنهيدريدات الأحماض تحلل مائياً بسهولة إلى الأحماض المانطرة كما تتفاعل مع الكحولات لتكون إسترات ومع النشادر أو الامينات لتكون أميدات . وهذه التفاعلات تتشابه ميكانيكياً مع التفاعلات المشابهة للإسترات كما يلي :



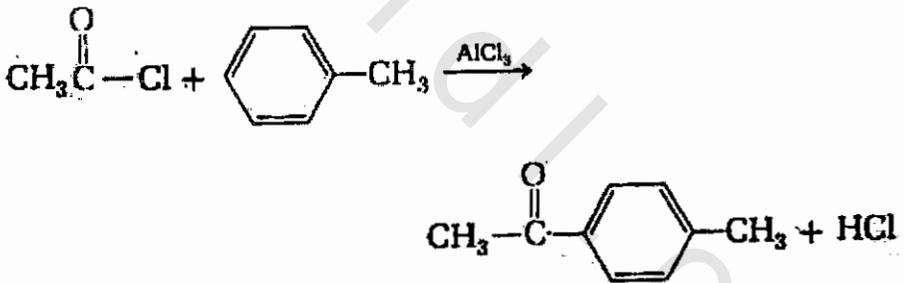
التحلل الكحولي :





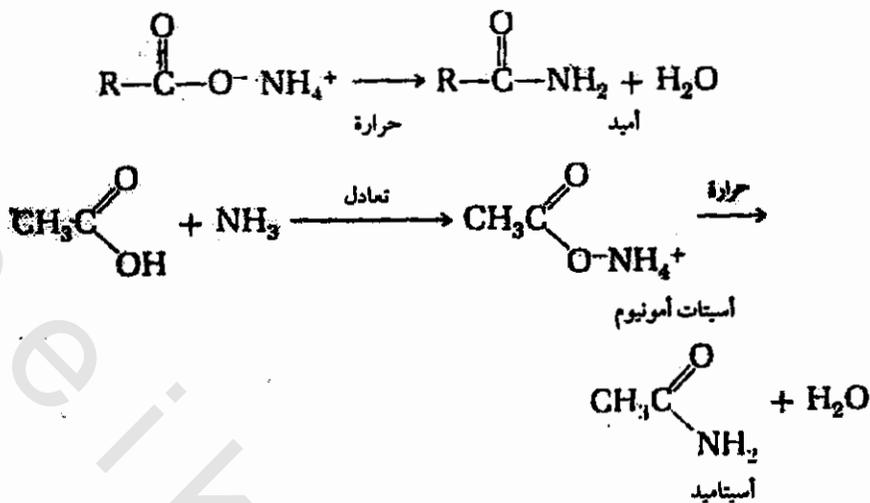
وتنطبق قواعد التوجيهية في الاستبدال الالكتروفيلى على هذه التفاعلات كما هو موضح

في المثال :

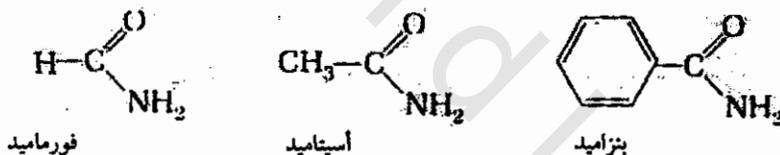


الأميدات :

يمكن الحصول على الأميدات البسيطة من تفاعل النشادر مع مشتقات الأحماض مثل الأسترات ، هاليدات أسيل وأنهيدريدات الأحماض . كما انها تنتج كمركبات وسيطة في التحلل المائي للنتريلات ويمكن الحصول عليها أيضاً من تسخين املاح الامونيوم للأحماض الكربوكسيلية .



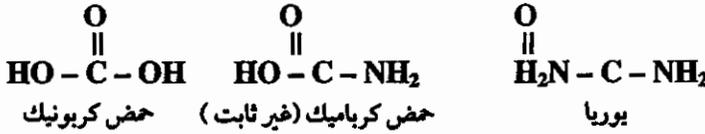
وتسمى الأميدات تبعاً للأحماض المناظرة بحذف كلمة حمض واستبدال النهاية يك أو ويك بالنهاية أميد :



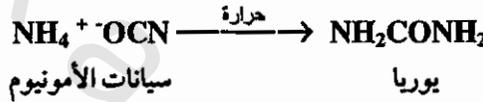
وغالبية الأميدات فيما عدا فورماميد سائل درجة الغليان 210° نجد أنها عبارة مواد صلبة متبلورة ذات درجات انصهار مميزة . ويستفاد من ذلك في التعرف على الأحماض المناظرة . والأميدات هي اقل المشتقات المختلفة للأحماض قابلية للهجوم النيوكليوفيلي على ذرة كربون مجموعة الكربونيل . فهي تتحلل مائياً ببطء حتى عند درجة غليان الماء . والتحلل المائي يتم في وجود الأحماض أو القواعد متوسطة التركيز . في وجود قاعدة يتكون أيون الكربوكسيلات وغاز النشادر ، بينما يتكون الحمض الكربوكسيلي وأيون الامونيوم في وجود حمض كما يلي :

أميد خاص :

مشتقات حمض الكربونيك وهي ثنائي أميد (أحادي أميد ، ثابت) .

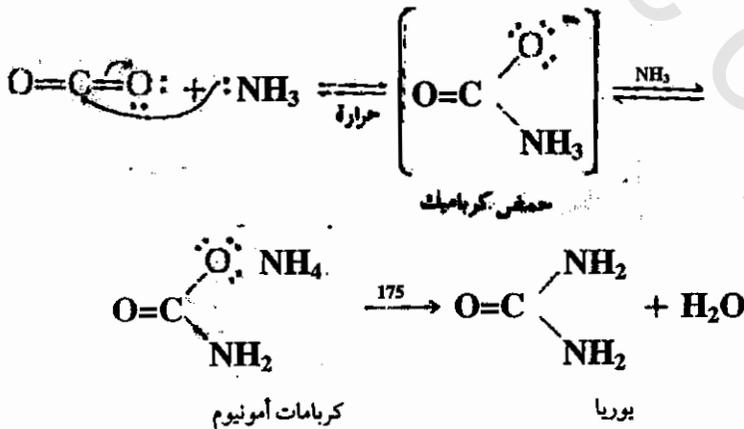


مادة صلبة متبلورة (درجة انصهار 133°) عديمة اللون تذوب في الماء . واليوريا الناتج النهائي لعمليات الهدم الغذائي أو ميتابوليزم للأغذية المحتوية على النتروجين أي البروتينات . وتخرج مع البول بمعدل 30 جرام يومياً للشخص البالغ . ويرجع الفضل في تخليق اليوريا لأول مرة في المعمل إلى العالم فوهلر . وقد حصل عليها يغلي محلول سيانات الأمونيوم في الماء .

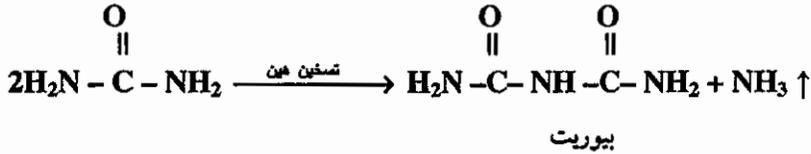


وتعود أهمية هذه النتيجة لكونها إحدى الامثلة المبكرة لظاهرة الأيزوميرزم . كما أنها قضت على النظرية التي كانت تعتقد بوجود قوة حيوية في المركبات العضوية (دون المركبات غير العضوية) .

ويتم إنتاج اليوريا الآن على نطاق واسع لاستخدامه كسماد (مخصبات) وفي تصنيع لدائن يوريا - فورمالدهيد وكذلك بعض العقاقير . ويتخلص إنتاج اليوريا في معالجة النشادر وثاني أكسيد الكربون في محلول مائي تحت ضغط عالي وعند درجة 200 - 150 درجة . كما يلي :



وعند تسخين اليوريا تسخيناً هيناً ينتج ثلاثي أميد يسمى بيوريت حيث يعطي المحلول القلوي للبيوريت لوناً أرجوانياً بنفسجياً عند إضافة كبريتات النحاس وذلك نتيجة لتكوين أيون مترابك كما يلي :



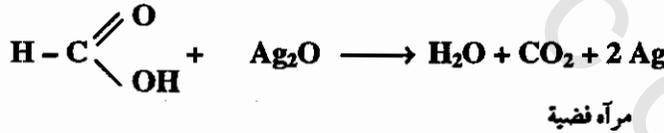
ونظراً لوجود تراتيب مشابهة لمجموعات الأميد في كل من البيبتيدات والبروتينات فإنه يمكن استعمال اختبار بيوريت للكشف عن وجودها .

ويعتبر حمض فورميك فريداً لأن مجموعة الكربوكسيل تتصل بذرة هيدروجين بدلاً من ذرة كربون كباقي اعضاء سلسلة الأحماض الكربوكسيلية ولذا فإن له بعض التفاعلات الخاصة . وحمض فورميك يخالف باقي الأحماض الكربوكسيلية في كونه سهل التأكسد . وفي الحقيقة يمكن النظر إلى حمض فورميك على أنه يحتوي على نفس المجموعة الفعالة كالألدهيدات .

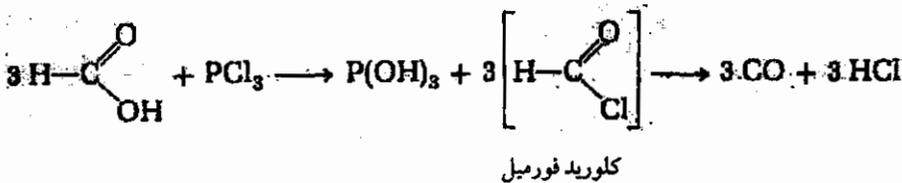


طريقتان لرؤية حمض فورميك

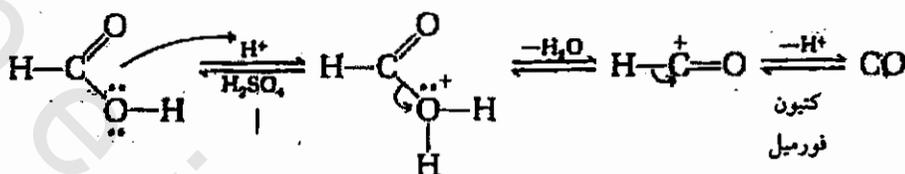
حتى ان العوامل المؤكسدة المعتدلة مثل كاشف طولن تحول حمض الفورميك إلى ثاني أكسيد كربون ماء (ولذا يعطي مرآة من الفضة مثل الألدهيدات) كما يلي :



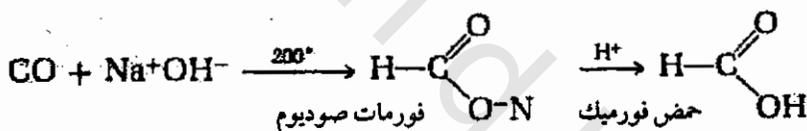
وأي محاولة لتحضير كلوريد حمض الفورميك (كلوريد فورميل) تؤدي إلى تكوين اول أكسيد الكربون وكلوريد الهيدروجين . كما يلي :



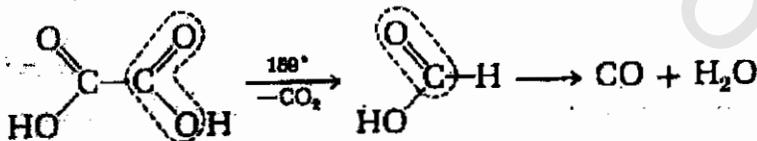
ويتحلل كلوريد فورميل تلقائياً عند درجة حرارة الغرفة إلا أنه يمكن تحضيره من اول أكسيد الكربون وكلوريد الهيدروجين عند درجة 190°C (نتروجين سائل) . كما يتحلل حمض فورميك إلى اول أكسيد الكربون عند تسخينه مع الأحماض القوية مثل الكبريتيك . ومن المحتمل ان يتم التفاعل من خلال كتيون فورميل كما يلي :



ولذا يمكن استخدام حمض فورميك كوسيلة لتخزين وتوليد اول أكسيد الكربون . ونظراً لحمضية وخواصه المختزلة يستخدم حمض فورميك للأغراض الصناعية كحمض عضوي رخيص . وهو ينتج على نطاق تجاري من اول أكسيد الكربون والقلويات . ويتم تحرير الحمض بتحريض الملح الصوديومي باحتراس كما يلي :



اما حمض أوكساليك اول اعضاء سلسلة الأحماض ثنائية الكربوكسيل له أيضاً بعض الخواص المتميزة . وهو مادة صلبة متبلورة تتحلل عند درجة انصهاره إلى ثاني أكسيد وحمض فورميك الذي يتكسر إلى اول أكسيد كربون وماء كما يلي :



وبالرغم من ان حمض اوكزاليك لا يحتوي على أي رابطة كربون-هيدروجين C - H إلا انه يسهل أكسدته بواسطة برمنجنات الصوديوم مثلاً ، إلى ثاني أكسيد الكربون وماء . ويستفاد من هذه الخواص الاختزالية في ازالة البقع الحبر حيث يتم اختزال اللون .

الأسئلة

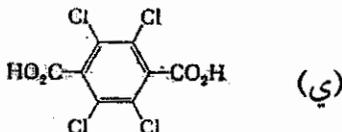
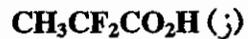
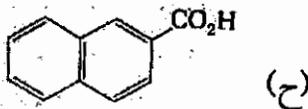
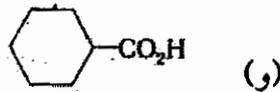
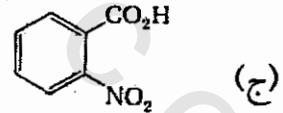
1- اكتب الصيغ التركيبية لكل من الأحماض التالية :

- (أ) حمض بروبيونيك
(ب) حمض 3-مethyl بتانويك
(ج) حمض 2-كلوروبيوتانويك
(د) حمض بارا-تولويك
(هـ) حمض ميتا-هيدروكسي بنزويك
(و) حمض اكساليك
(ز) حمض فثاليك
(ح) حمض فورميك
(ط) حمض كربوكسيل بيوتان حلقي
(ي) حمض بيتا-بروموبيوتيريك

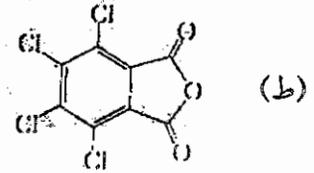
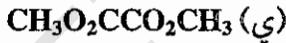
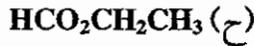
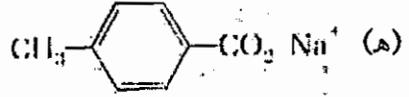
2- اكتب الصيغ التركيبية لكل من مشتقات الأحماض التالية :

- (أ) بروبيونات ميثيل
(ب) بروميد بيوتانول
(ج) بروبيوناميد
(د) بنزوات فينيل
(هـ) بنزوترييل
(و) انهيديد اسيتيك
(ز) فورمات أمونيوم
(ح) بارا-برومونزamid
(ط) كلوريد اكساليل
(ي) اسيتات كالسيوم

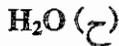
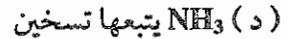
3- اكتب أسماء لكل من الأحماض التالية :



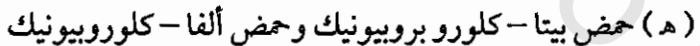
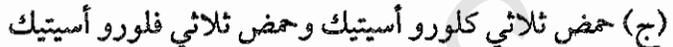
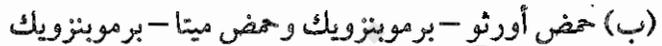
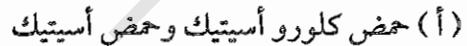
4- اكتب أسماء لكل من مشتقات الأحماض التالية :



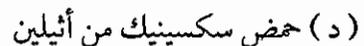
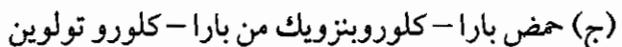
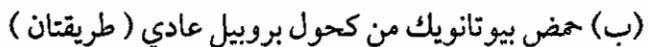
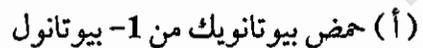
5- اكتب معادلة لتوضيح تفاعل حمض بنزويك - في حالة تفاعله - مع كل من :



6- في كل زوج من الأحماض التالية ، بين أي منهما يكون اقوى ولماذا ؟



7- وضح بالمعادلات افضل طريقة لتخليق كل من الأحماض التالية :



(هـ) حمض كربوكسيل بنتان حلقي من بنتان حلقي

(و) حمض 2-ميثوكسي أسيتيك من أكسيد اثيلين

(ز) حمض بنتان داويك من بنتين حلقي

(ح) حمض 2-مثيل بيوتانويك من 2-بيوتين

8- وضح كيف يمكن تحضير كل من المركبات التالية من الحمض المناسب :

(أ) بروميد بروبيونيل (ب) بنتانات أثيل

(ج) 2-بيوتيراميد (د) انهيدريد فثاليك

(هـ) اكساليك كالسيوم (و) فينيل أسيتاميد

(ز) انهيدريد بنتانويك (ح) بنزوات ايزو- بروبييل

(ط) كلوريد ميتا- نيتروبنزويل (ي) فورماميد

9- تتفاعل الاسترات مع زيادة (جزئين) من كاشف جرينيارد ليعطي كحولات ثلثية .

أخذاً في الاعتبار ان كاشف جرينيارد يتصرف كنيوكليوفيل تجاه مجموعات الكربونيل ،

اكتب كل الخطوات لتفاعل بنزوات مثيل مع بروميد مثيل مغنسيوم ليعطي 2-فينيل

2-بروبانول بعد التحلل المائي .

10- اشرح الاختلافات في النشاط تجاه النيوكليوفيلات :

(أ) الاسترات اقل نشاطاً من الكيتونات

(ب) كلوريد أي حمض اكثر نشاطاً من انهيدريد الحمض نفسه

(ج) كلوريد بنزويك اقل نشاطاً من كلوريد كربونيل هكسان حلقي

11- وضح كيف يمكن اجراء كل من التحولات التالية :

(أ) كلوريد 2-بيوتيريك إلى مثيل 2-بيوتيرات

(ب) انهيدريد بروبيونيك إلى بروبيوناميد

(ج) حمض بيوتانويك إلى 1-بيوتانول

(د) 1-بيوتانول إلى حمض بيوتانول (هـ) بروميد بروبيوناميد