مرحلة ثانية

Wafaa el Rokee ①

Carboxylic acids :- R-COOH

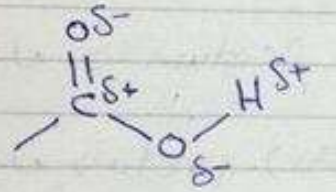
تتميز هذة المركبات بأحتوائها على مجموعة الكاربوكسيل وان من الخواص العامة للحوامض.

Carboxylic group :

هي عبارة عن مجموعتي الهيدروكسيل والكاربونيل مرتبطتين معاً وقد أشتق اسم كاربوكسيل من مقطع أول كلمة كاربونيل والمقطع الأخير من كلمة هيدروكسيل كما يلي :-

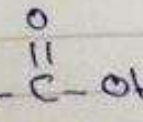
Carbonyl + Hydroxyl → Carboxyl

ترتبط ذرة الكاربون في مجموعة الكاربونيل بمجموعة الهيدروكسيل بتهجين sp^2 ويوجد في مجموعة الكاربوكسيل ثلاث روابط وطبية هي الرابطة C=O التساهمية والرابطة C-O الأحادية والرابطة O-H.

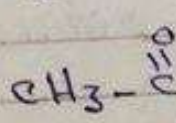


- Systematic nomenclature (IUPAC) التسمية النظامية

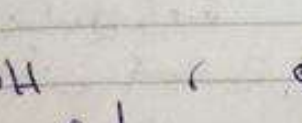
يشتق اسم الحامض الكاربوكسيلي بأستبدال الحرف e من اسم الهيدروكاربون المقابل بالمقطع oic ثم تتبع بكلمة acid وتستخدم الأرقام لتحديد مواقع الأستبدالات إن وجدت حيث يبدأ الترقيم من ذرة الكاربون في مجموعة الكربوكسيل.



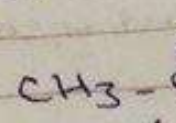
Methane + oic acid = Methanoic acid



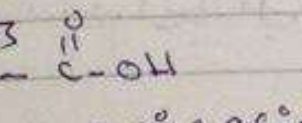
Ethanoic acid



propanoic acid



2-Methyl propanioc acid



2،2-DiMethyl propanoic acid

ملاحظة :- تعرف الأحماض الكاربوكسيلية ذات السلسلة الهيدروكاربونية الطويلة بالأحماض الدهنية وذلك لأن مصدرها الدهون والزيوت

$CH_3(CH_2)_{14}COOH$ palmitic acid

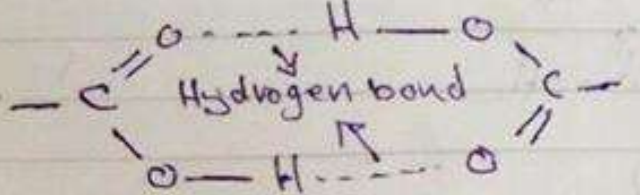
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ stearic acid

$CH_3(CH_2)_7CH=CH-(CH_2)_7COOH$ oleic acid

* physical properties :-

1- physical state :- $C_1 \rightarrow C_4 \rightarrow$ سوائل خفيفة
$C_5 \rightarrow C_9 \rightarrow$ سوائل ثقيلة
$C_9 \rightarrow$ أكثر $\rightarrow$ صلبة

2- boiling point :
ان الحوامض الكاربوكسيلية هي مركبات قطبية تكون أواصر هيدروجينية مثل الكحولات ، إلا أنها أقوى منها في الكحولات لأن لاصرة (H-O) الكحولية استقطاباً في الحامض منها في الكحول ونتيجة لذلك نجد ان الحوامض الكاربوكسيلية لها درجات انصهار وغليان اعلى من الكحولات ذات الوزن الجزيئي المقابل . وهذا يعزى الى
① الاصرة الهيدروجينية أقوى بين جزيئات الحامض منها في الكحولات .
② قابلية الحوامض لتكوين أصرة هيدروجينية مضاعفة تعرف بـ dimer : الذي هو عبارة عن ترابط جزيئتين من جزيئات الأحماض الكاربوكسيلية برابطة هيدروجينية فتصبح وكأنها جزيئة واحدة .



التسمية الشائعة - common nomenclature

ان لكثير من الأحماض الكربوكسيلية أسماء شائعة تدل على مصدر الطبيعي لها فمثلاً Methanoic يعرف بـ Formic acid سم المشتق من كلمة لاتينية تعني النمل لانه كان يحضر من تقطير نوع من أنواع النمل ... وهكذا وتستخدم الأحرف α، β، γ في تحديد مواقع المستبدلات - والجدول التالي يوضح الأسماء الشائعة لبعض الأحماض ومصادرها الطبيعية والكلمة اللاتينية المشتقة منها:-

Structure	common name	derivation of name
HCO_2H	formic acid	Formica → تعني النمل
CH_3CO_2H	Acetic acid	Acetum → تعني الخل
$CH_3CH_2CO_2H$	propaionic acid	(Gr). proto → يعني الأول
$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	Butyric acid	Butyrum → تعني الزبدة
$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	Valeric acid	Valere → زهرة نبات الفاليريان
$CH_3(CH_2)_4CO_2H$	Caproic acid	Caper → تعني الماعز

classification of carboxylic acid:-

* تصنف على عدد مجاميع الكربوكسيل الموجودة.

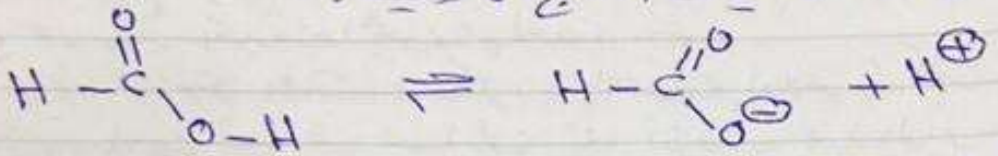
1. Mono carboxylic acid:- تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية

2- Dicarboxylic acid:- تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدة.

3. Tricarboxylic acid:- تحتوي على ثلاث مجموعات كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثلاثية القاعدة.

ان قوة الحامض الكاربوكسيلي اقوى من قوة حامض الكبريت واضعف بكثير من قوة حامض الهيدروكلوريك.

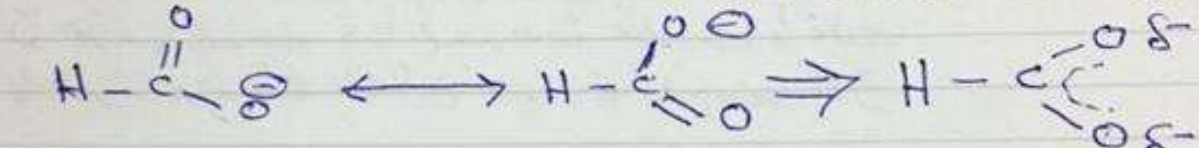
ان الحامض الاحادي لحامض الفورميك ($HCOOH$) من ايثانول يعود الى اتزان الايون الناتج كما يلي:-



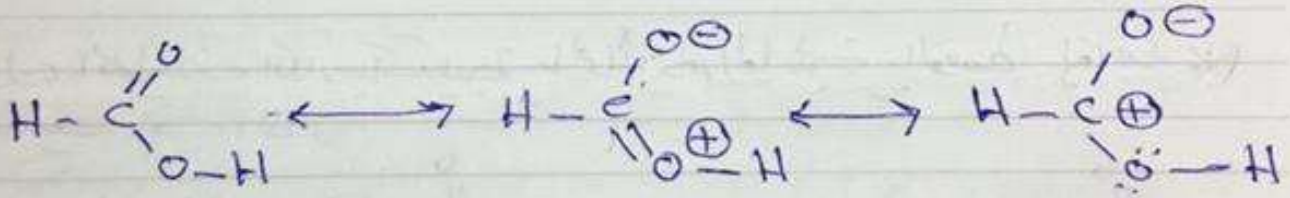
$K_a = 1.8 \times 10^{-4}$

١- اتزان ايون الفورمات مع حامض الفورميك

أيون الفورمات اكثر ثباتاً من جزيء الفورميك وذلك بسبب توزع الشحنة السالبة على ذرتي الاوكسجين بفعل الرنين وهنا لا يحدث في جزيء الفورميك وبالتالي يكون ايون الفورمات هو السائد.



Formate ion



Formic acid

٢- اتزان ايون الميثوكسيد مع جزيء الميثانول

لا يوجد في هذه الجزيء او الايون الناتج رنين وتكون الشحنة السالبة مركزة على ذرة الاوكسجين وبالتالي يكون الميثانول هو السائد

3- Solubility

الحوامض الدهنية الاولى تكون ذائبة في الماء (الخامس ذائب جزئي في الماء) (السادس غامض والتركيم بالنسبة لعدد ذرات C) غير ذائبة في الماء.

- ان المجاميع الدهنية الاولى تذوب في الماء وذلك لان -COOH هي مجموعة اكبر من المجموعة الحضوية.
- اما في المجاميع الكبيرة فتكون المجموعة الحضوية اكبر من -COOH فتكون الحضوية هي السائدة فلا تذوب في الماء.

(حيث تكون دور الذوبان هو الاهم في تحديد قوة الحامضية)

تقل قابلية الذوبان بازدياد الوزن الجزيئي للحامض لوجود الاواصر الهيدروجينية بين الحامض وجزيئات الماء وعند ازدياد الوزن الجزيئي يزداد الى اي اصبح مراعية.

* الاحماض الدهنية تحتاج درجة غليان أقل
* الاحماض البنية تحتاج درجة غليان أكبر.

* Chemical properties :-

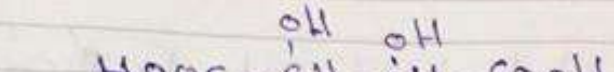
تصنف الاحماض الكاربوكسيلية كأحماض ضعيفة، بسبب تأينها الضعيف في الماء

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + H_2O \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\ominus} + H_3O^{+}$$

تزداد قوة الحمضية بوجود المجاميع الساحبة للالكترونات لأنها تعمل على زيادة استقرار الأنيون حيث تقلل من تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل مما يجعل ذرة الاوكسجين تسحب الالكترونات الرابطة O-H نحوها لتعويض النقص في الكترون فسيل فقد البروتون، بينما تقل الحمضية بوجود المجاميع الدافعة للالكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الاوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين

$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$

pentanoic acid
(Valeric acid)



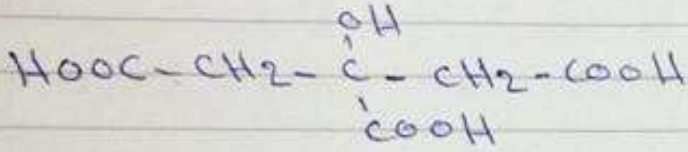
2,3-Dihydroxy butanedioic acid
(Tartaric acid)

$HOOC-COOH$

Ethandioic acid
(oxalic acid)

$HOOC-CH_2-COOH$

(Malonic acid)
propandioic acid

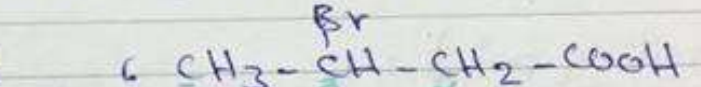


(citric acid)

ب* يعتمد على نوع المجموعة الوظيفية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل أحماض الكربوكسيل أليفاتية (دهنية والفيزيائية)

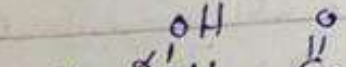
$HOOC-CH=CH-COOH$

Maleic acid

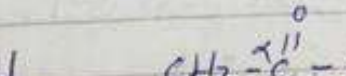


3-Bromo butanoic acid
(β-Bromo butyric acid)

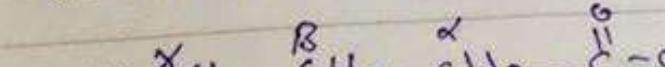
ج* تعتمد تلك المجموعات لوظيفية الأخرى الموجودة في جزيئاتها:
أحماض كاربوكسيلية أمينية تحتوي على مجموعة أمين، أحماض كاربوكسيلية كيتونية تحتوي على مجموعة كيتون وهكذا:



α-lactic acid



α-Pyruvic acid



γ-Amino bytyric acid

ملاحظة :- تزداد الحمضية (Acidity) كلما اقتربت المجاميع السالبة من مجموعة الكربوكسيل

(4) CH_3CH_2-COOH ، (3) $CH_2(Cl)CH_2-COOH$ ، (2) $CH_3-CH(Cl)-COOH$

(1) $CH_3-C(Cl)_2-COOH$

* $FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > ICH_2COOH$

(1) (2) (3) (4)

increase acidity ←

توجد المجاميع السالبة حيث ان الكهروسلبية $I < Br < Cl < F$ تزيد من الألفة الإلكترونية لذرة الكربون مجموعة الهيدروكسيل وتزيد الحامضية.

$HC\equiv C-COOH > CH_2=CH-COOH > CH_3CH_2COOH$

sp sp^2 sp^3

increase acidity ←

$RCOOH > H_2O > R-OH > HC\equiv CH > NH_3 > R-H$

increase acidity ←

* عندما يفقد الحمض الكربوكسيلي البروتون يعمل لتاج عن طريق استبدال المقطع (ic acid) من اسم الحامض المقطع ate ثم يكتب اسم المجموعة التي حلت محل الـ H

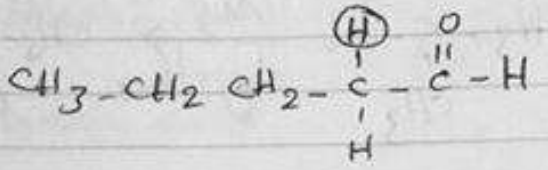
$CH_3-C(=O)-O^{\ominus}\ Na^{\oplus}$

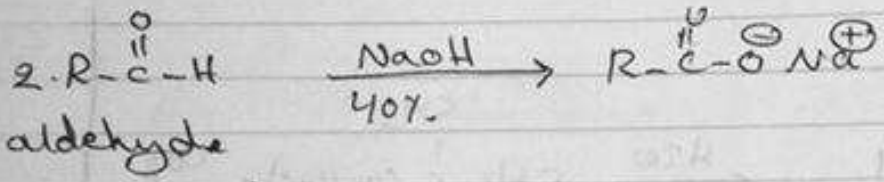
Acetic acid → ate

Sodium acetate

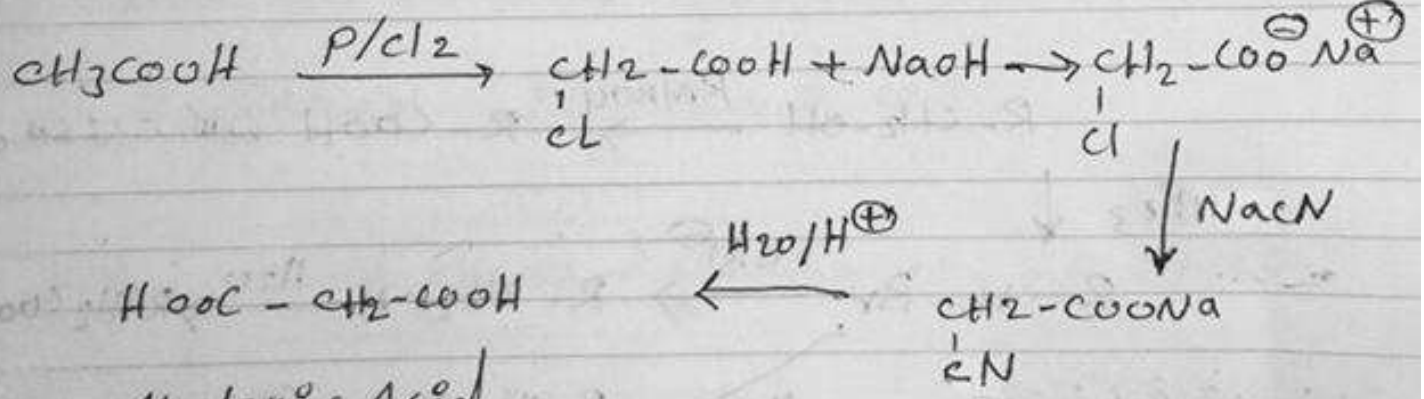
④ Cannizaro condensation كانيزارو كاتف

شروط: ① المواد المتفاعلة الديهايدات لا تحتوي على الهيدروجين (α-H)
② وسط قاعدي قوي ذو تركيز عالي
③ استخدام حوالي من الألدهايد المتفاعل
تكون نواتج ملح الحامض الكاربوكسيلي + كحول





* prepare Malonic acid from Acetic Acid (Ethanoic Acid)



Malonic Acid

٨ تكوين الأميدات :- التفاعل مع الأمونيا او الأمينات

Reaction with Ammonia or Amines

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + R-NH_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHR + H_2O$$

٩ - تفاعل أستبدال هيدروجين ألفا :-

يعرف بتفاعل Hell-Volhard-Zelinski أو بكيت مختصراً HVZ reaction وهو تفاعل أستبدال هيدروجين ألفا بالهالوجين حيث تتفاعل الهالوجين مع الحمض الكربوكسيلي في وجود الفسفور الاحمر كحفاز او PBr_3 .

$$R-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH \xrightarrow[P]{X_2} R-\underset{X}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH$$

α-halo acid

$$CH_3-CH_2-COOH \xrightarrow{Br_2/P} CH_3-\underset{Br}{CH}-COOH$$

$$CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2/P} \underset{Cl}{CH_2}COOH \xrightarrow{Cl_2/P} Cl-\underset{Cl}{CH}-COOH$$

$$Cl-\underset{Cl}{\overset{Cl}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH \xleftarrow{Cl_2/P}$$

تعتبر هذة الاحماض ذات أهمية صناعية كبيرة حيث يمكن تحويلها الى مجموعات وظيفية اخرى :-

$$CH_3-\underset{Br}{CH}-COOH + 2NH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{NH_2}{CH}-COOH + NH_4Br$$

$$CH_3-\underset{Br}{CH}-COOH \xrightarrow[\text{② } H^{\oplus}]{\text{① } K_2CO_3/H_2O} CH_3-\underset{OH}{CH}-COOH$$

4- Reduction reaction كفاعل الإختزال

تم اختزال الأحماض الكاربوكسيلية الى كحولات أولية باستخدام ($LiAlH_4$) ولا يستخدم ($NaBH_4$) لانه أقل فاعلية من الـ $LiAlH_4$ وذلك لان الرابطة Al-H تكون أكثر قطبية من الرابطة B-H .

$$H_2C=CH(CH_2)_4COOH \xrightarrow[\text{② } H_3O^+]{\text{① } LiAlH_4 \cdot Et_2O} H_2C=CH(CH_2)_4CH_2OH$$

6-Heptenoic acid — 6-Hepten-1-ol

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2OH$$

* preparation of carboxylic acid :-

① oxidation of primary alcohols :-

$$R-CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{KMnO_4} R-COOH$$

$$CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{KMnO_4} CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

2-Methyl-1-butanol — 2-Methyl butanoic Acid (α-Methyl butyric acid)

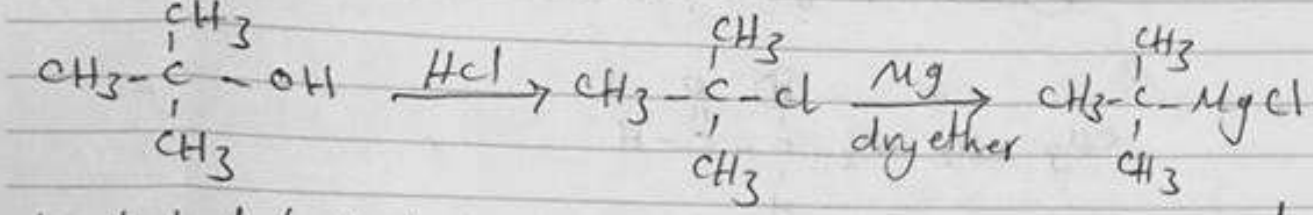
$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH \xrightarrow{KMnO_4/\Delta} CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

Iso butyl alcohol — Iso butyric acid

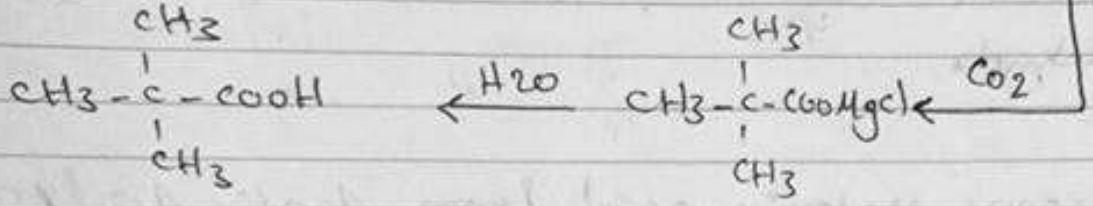
② carbonation of Grignard reagent.

$$R-X \xrightarrow[\text{dry ether}]{Mg} RMgX \xrightarrow{CO_2} R-COOMgX \xrightarrow[H_2O]{H^+} RCOOH$$

ex:-



tert-butyl alcohol



Tri Methyl acetic Acid

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{KMnO_4} R-COOH$$ نفس عدد ذرات الكاربون

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{PBr_3} R-CH_2-Br$$

$$R-CH_2-Br \xrightarrow{CN^\ominus} R-CH_2CN \xrightarrow{H_2O} RCH_2COOH$$

$$R-CH_2-Br \xrightarrow{Mg} R-CH_2-MgBr \xrightarrow{CO_2} R-CH_2COOMg \xrightarrow{H_2O} R-CH_2COOH$$

تكون زيادة ذرة كربون واحدة الكاربون من ثاني اوكسيد الكاربون

③ Hydrolysis of nitriles

$$R-CN + H_2O \xrightarrow[\text{base}]{\text{acid or}} R-COOH$$

$$CH_3-CH_2CH_2CH_2Br + CN^\ominus \rightarrow CH_3(CH_2)_3CN \xrightarrow{H_2O} CH_3(CH_2)_3COO$$

n-Butyl Bromide — Valeric Acid

④ Cannizaro condensation

كانيزارو تكاثف

شروط: ① المواد المتفاعلة الدهايدات لا تحتوي على الهيدروجين (α-H)
② وسط قاعدي قوي كو تركيز عالي
③ استخدام جزيئين من الألدهايد المتفاعل
تكون نواتج ملح الحامض الكاربوكسيلي + كحول

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

$$2.\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[40\%]{NaOH} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\ominus}Na^{\oplus} + R-CH_2OH$$

aldehyde

* prepare Malonic acid from Acetic Acid (Ethanoic Acid)

$$CH_3COOH \xrightarrow{P/Cl_2} \underset{Cl}{CH_2}-COOH + NaOH \longrightarrow \underset{Cl}{CH_2}-COO^{\ominus}Na^{\oplus}$$

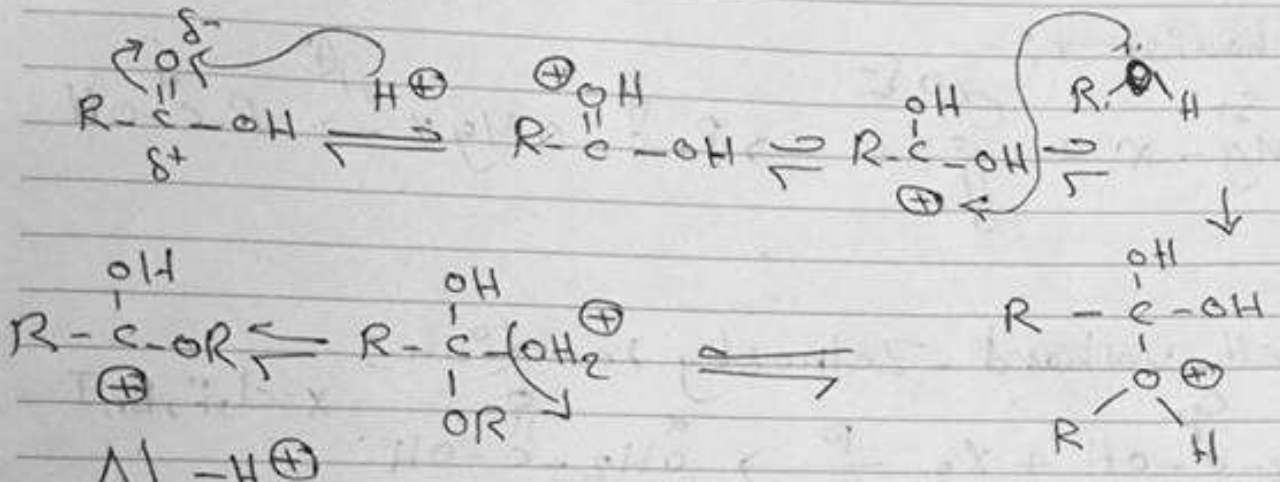
$$\underset{Cl}{CH_2}-COO^{\ominus}Na^{\oplus} \xrightarrow{NaCN} \underset{CN}{CH_2}-COONa \xrightarrow{H_2O/H^{\oplus}} HOOC-CH_2-COOH$$

Malonic Acid

Mechanism of Carboxylic Acid :-

① $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + R-OH \underset{\leftarrow}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR + H_2O$

Mechanism →



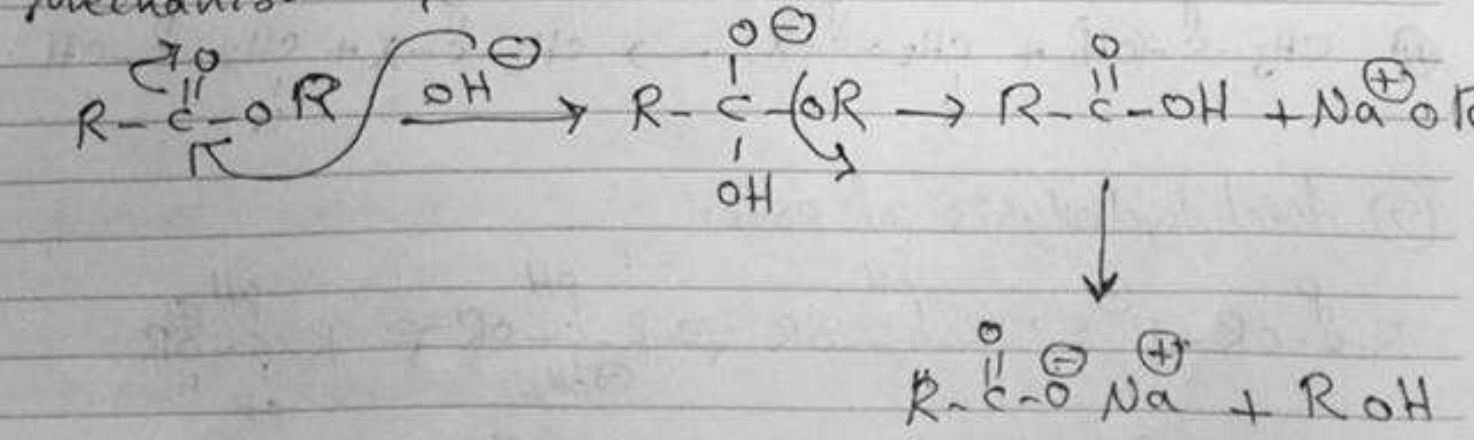
$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR$ ester

② Alkaline - Hydrolysis of ester :-

كلية الاستر في الوسط القاعدي

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR + NaOH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\ominus}Na^{\oplus} + ROH$

Mechanism →



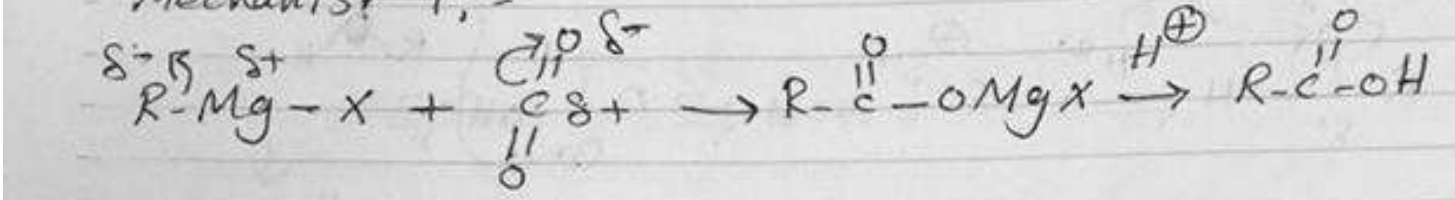
$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\ominus}Na^{\oplus} + ROH$

الاستر في الوسط القاعدي يعطي ملح الحامض الكاربوكسيلي

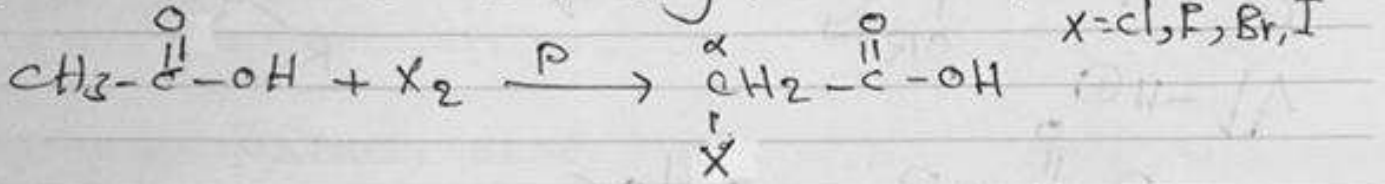
③ - Carboxylation of Grignard reagent :-

$$R\text{-}MgX + CO_2 \longrightarrow R\text{-}CO_2\text{-}MgX \xrightarrow{H^{\oplus}} RCOOH$$

Mechanism :-

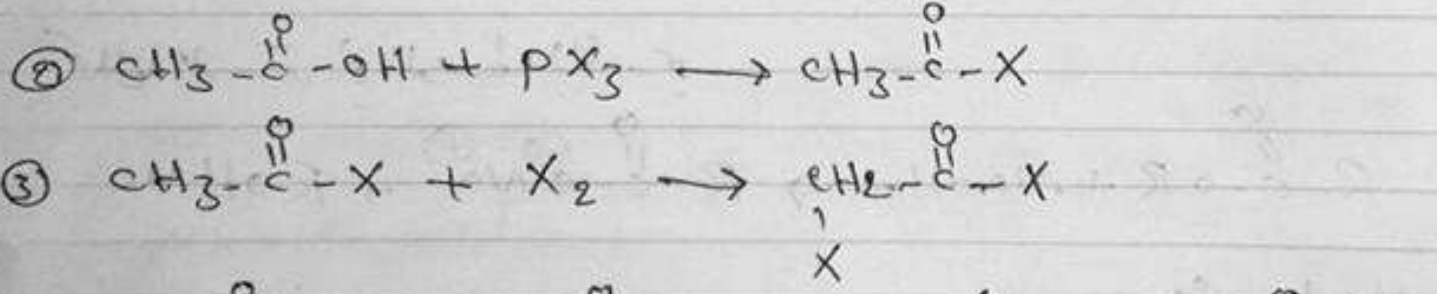


④ Hell-Volhard-Zelnesky reaction :-



Mechanism :-

① $P + X_2 \longrightarrow PX_3$



⑤ Acid hydrolysis of ester