



جَامَعَة
الْمَنَارَة
MANARA UNIVERSITY

12

الحموض الكربوكسيلية

Carboxylic Acids

1- مقدمة Introduction

2-- تسمية الحموض الكربوكسيلية: Nomenclature of carboxylic

3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

4- تحضير الحموض الكربوكسيلية Preparation of Carboxylic Acids

5- المجموعة الوظيفية الفعالة Functional Group and Reactivity

6- الخواص الكيميائية Chemical Properties

7- أهم أفراد الحموض الكربوكسيلية

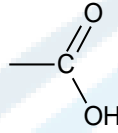
جَامَعَة
الْمَنَارَة
MANARA UNIVERSITY

الحموض الكربوكسيلية

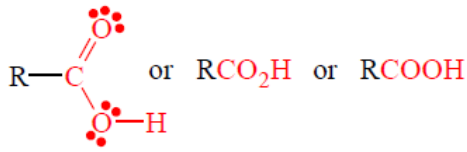
Carboxylic Acids

1- مقدمة Introduction

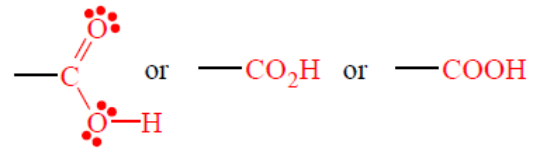
تدعى المركبات العضوية الحاوية على مجموعة كربونيل $>C=O$ ، ومجموعة هيدروكسيل $-OH$ مرتبطين معا على شكل مجموعة وظيفية مشتركة من الشكل:



بالحموض الكربوكسيلية (carboxylic acids)، وتدعى المجموعة الوظيفية بمجموعة الكربوكسيل (carboxylic group):

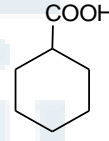
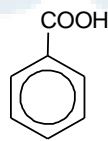
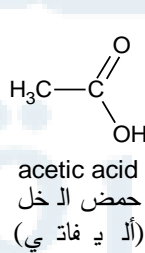


A carboxylic acid



The carboxyl group

وتصنف الحموض الكربوكسيلية تبعا لطبيعة الجذر الألكيلي أو الأريل المرتبط مباشرة إلى مجموعة الكربوكسيل إلى حموض كربوكسيلية أليفاتية، وحموض كربوكسيلية عطرية:



وبعض الحموض الكربوكسيلية تحتوي أكثر من مجموعة كربوكسيلية، كما تحتوي أحيانا على مجموعات أخرى كمجموعة الهيدروكسيل $-OH$ ، أو الأمينو $-NH_2$ ، إلخ.



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

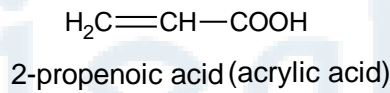
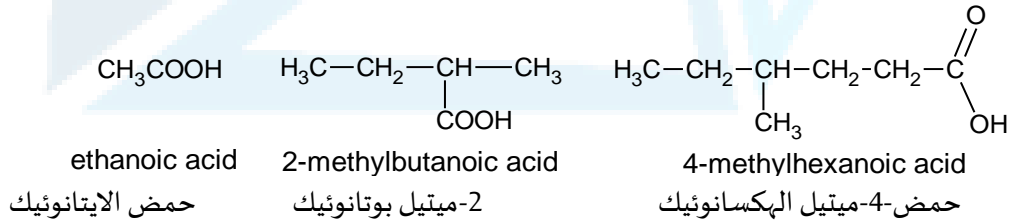
2--تسمية الحموض الكربوكسيلية: Nomenclature of carboxylic

تملك العديد من الحموض الكربوكسيلية المشبعة ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة أسماء شائعة مشتقة من كلمات لاتينية أو يونانية تشير إلى مصادرها من الطبيعة، أو طعمها، أو بعض الصفات المميزة لها.

النمل (الفورميك) (formic acid) مشتق من كلمة formica أي النمل، حيث استخلص منه هذا الحمض لأول مرة، وحمض الخل (acetic acid) مشتق من كلمة acetum ومعناها الخل، وحمض البوتيريك (butyric acid) مشتق من الزبدة (butter)، وهكذا...

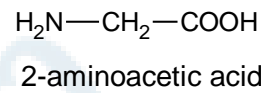
HCOOH	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
formic acid	acetic acid	butyric acid
حمض النمل	حمض الخل	حمض الزبدة

تسمى الحموض الكربوكسيلية بحسب نمط IUPAC باسم الفحم الهيدروجيني الموافق لأطول سلسلة كربونية تحتوي على الوظيفة الكربوكسيلية بعد إنهاءه بالوسمة "ويك" أو "ويك" -oic ، ويحمل كربون الزمرة الكربوكسيلية الرقم 1، ويسبق الاسم بكلمة حمض:



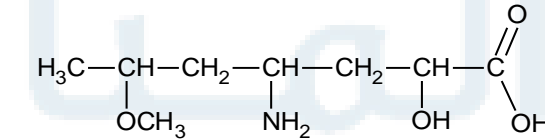
حمض بروبين-2-ويك

حمض أكريليك (اسم شائع)



حمض 2-أمينو إيتانويك

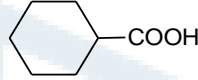
حمض 2-أمينو الأسيتيك



4-amino-2-hydroxy-6-methoxyheptanoic acid

حمض 4-أمينو-2-هيدروكسي-6-ميثوكسي هبتانويك

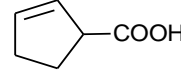
أما الحموض الكربوكسيلية الحلقية، فترقم من ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الكربوكسيل باتجاه أقرب مسار للتفرع أو أقرب مسار لمجموعة فعالة أخرى، مثل الرابطة الثنائية، ولا تدخل ذرة كربون الكربوكسيل في الترقيم، ويضاف في النهاية المقطع كربوكسيل:



cyclohexanecarboxylic acid

حمض حلقي هكسان الكربوكسيلي

حمض حلقي هكسان الكربوكسيليك

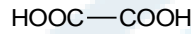


2-cyclopentenecarboxylic acid

حمض حلقي بنتن-2-الكربوكسيلي

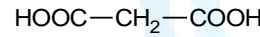
حمض حلقي بنتن-2-الكربوكسيليك

أما الحموض التي تحمل مجموعتي كربوكسيل، أي حمض ثنائي الوظيفة الكربوكسيلية، فتستخدم الوسمة ديويك، حيث di اللاتيني يدل على ثنائي:



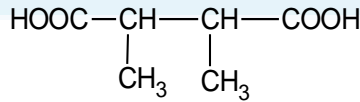
حمض الايتان ديويك

حمض الأوكزاليك (اسم شائع)



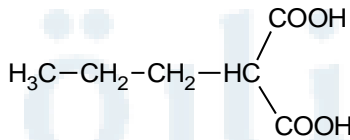
حمض البوتان ديويك

حمض المالمونيك (اسم شائع)

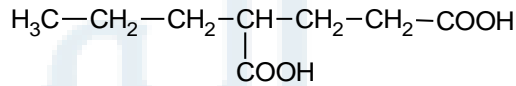


حمض-2-إيتيل-3-ميتيل البوتان ديويك

كما يمكن عدُّ هذه الحموض كنواتج تبادل ثنائية في الفحوم الهيدروجينية. كما سبق ولاحظنا في تسمية الحموض أحادية الكربوكسيل، يتشكل الاسم لحمض ثنائي الكربوكسيل من اسم الفحم الهيدروجيني يسبقه كلمة حمض، ويعقبه مقطع "ثنائي الكربوكسيل".



حمض البوتان ثنائي الكربوكسيل-1،1



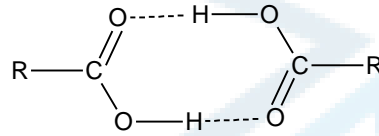
حمض الهكسان ثنائي الكربوكسيل-3،1

3- الخواص الفيزيائية Physical Properties

تكون الحموض الكربوكسيلية سائلة في حدودها الدنيا، والحدود الثلاثة الأولى سوائل ذات رائحة واخزة.

أما الحموض الحاوية على عدد أعلى من ذرات الكربون من 4 وحتى 9، قلها قوام زيتي، ورائحة كريهة وزنخة، وتشبه رائحة الماعز، وتندرج قابلية انحلالها في الماء تبعا لعدد ذرات الكربون، ففي حين تنحل الحدود الدنيا في الماء بشتى النسب، تقل قابلية الانحلال بازدياد الوزن الجزيئي.

وتعد الحموض الكربوكسيلية سوائل ذا قطبية عالية نظرا لقدرتها على تشكل روابط هيدروجينية فيما بينها لتعطي مركبات ثنائية الحد (diamer)، أو أنها تشكل روابط هيدروجينية مع الماء. وهذا ما يفسر ارتفاع درجة الغليان، والانصهار بشكل غير عادي عن المركبات العضوية الأخرى الموافقة لها:



تشكل الروابط الهيدروجينية بين جزيئي حمض

أما الحموض الكربوكسيلية الحاوية على أكثر من تسع ذرات من الكربون، فتكون صلبة في الدرجة العادية من الحرارة.

تذوب الحموض الكربوكسيلية في المذيبات الأقل قطبية، مثل: الإيتر، والكحول، والبنزن، أما الحموض الكربوكسيلية العطرية فهي لا تذوب في الماء البارد، وتذوب البسيطة منها في الماء الحار. وللحموض الكربوكسيلية أهمية بالغة في حياتنا اليومية، فحمض النمل HCOOH، وحمض البنزويك C₆H₅COOH يستخدمان في حفظ المواد الغذائية (عصير الفواكه، المشروبات، المعلبات)، كما لها تأثير مطهر، ومضاد للتعفن، وقاتلة للطفور. ويوجد حمض الخل في الخل الطبيعي بنسبة 5%، ويستخدم في حفظ الخضار، والأسماك.

وهناك أيضا حمض اللبن CH₃CHOHCOOH (lactic acid)، الذي يوجد في العضلات، والكبد، والكلتين، ويتكون في العضلات عند بذل الجهد الشاق، والرياضية، ويعد من مضادات التعفن الشديدة، ويستعمل في علاج إسهالات الأطفال المزمنة. وفيما يلي جدول يضم أسماء أهم الحموض الكربوكسيلية مع درجات غليانها وانصهارها.

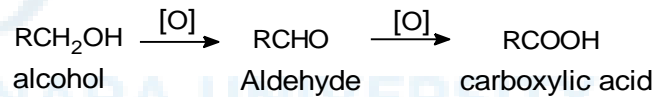
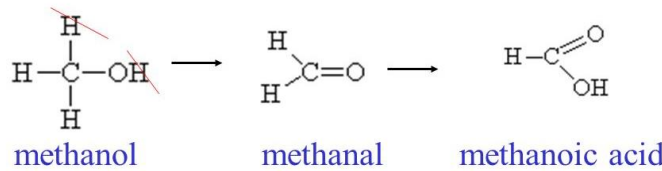
الجدول (1-12): الخواص الفيزيائية لبعض الحموض الكربوكسيلية.

الصيغة	اسم نظامي Systematic Name	اسم شائع Common Name	mp (°C)	bp (°C)
HCO ₂ H	Methanoic acid	Formic acid	8	100.5
CHCO ₂ H	Ethanoic acid	Acetic acid	16.6	118
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	Propanoic acid	Propionic acid	- 21	141
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	Butanoic acid	Butyric acid	- 6	164
CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	Pentanoic acid	Valeric acid	- 34	187
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	Hexanoic acid	Caproic acid	- 3	205
CH ₃ (CH ₂) ₅ CO ₂ H	Octanoic acid	Caprylic acid	16	239
CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	Decanoic acid	Capric acid	31	269
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO ₂ H	Dodecanoic acid	Lauric acid	44	179
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂ H	Tetradecanoic acid	Myristic acid	59	200
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO ₂ H	hexadecanoic acid	Palmitic acid	63	219

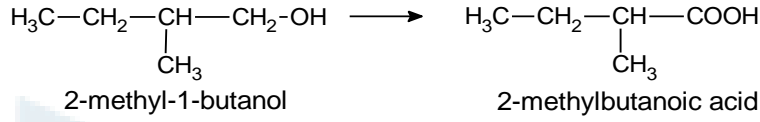
4- تحضير الحموض الكربوكسيلية Preparation of Carboxylic Acids

1- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات Oxidation of Primary Alcohols and Aldehydes

تتحقق هذه الطريقة باستخدام العوامل المؤكسدة الشائعة، مثل (KMnO₄/H⁺)، أو (K₂Cr₂O₇/H⁺):



مثال:

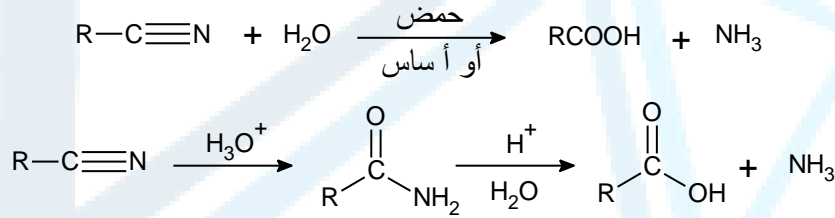


2-ميثيل بوتانول-1

حمض-2-ميثيل البوتانويك

2- إمامة النتريلات Hydration of Nitrils

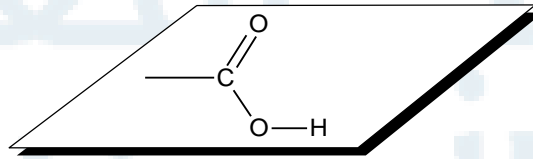
تمت الإمامة في وسط حمضي أو في وسط قلوي، وتتم على مرحلتين، إذ تتشكل في المرحلة الأولى أميد الذي يتحلل بدوره في المرحلة الثانية ليعطي الحمض الكربوكسيلي الموافق:



الوظيفية الفعالة Functional Group and Reactivity

1-بنية المجموعة الكربوكسيلية Structure of Carboxylic Group

تمتلك المجموعة الكربوكسيلية بنية مستوية، حيث تقع الذرات الثلاثة المرتبطة بذرة كربون الزمرة الكربوكسيلية في المستوي نفسه، وتملك كل ذرة كربون وذرة أكسجين الزمرة الكربونية تهجيناً من نوع sp^2 :

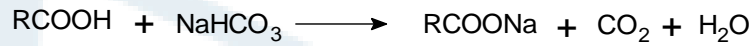
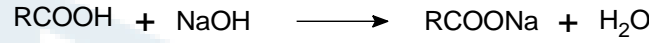


6- الخواص الكيميائية Chemical Properties

1- الخاصة الحمضية Acidity Character

الحموض الكربوكسيلية حموض ضعيفة، إلا أن هذه الحموضة تزداد أو تتناقص بحسب طبيعة الجذور المتوضعة على الكربون α . فإما أن يكون الارتباط مع جذور جاذبة أو مانحة للإلكترونات،

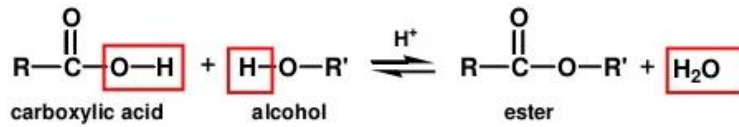
وبسبب هذه الخاصة الحمضية، تعطي الحموض الكربوكسيلية مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم، أو بيكربونات الصوديوم، أو النشادر أملاحا ذوابة، وتفيد هذه الخاصة عند فصل الحموض عن المركبات العضوية الأخرى:



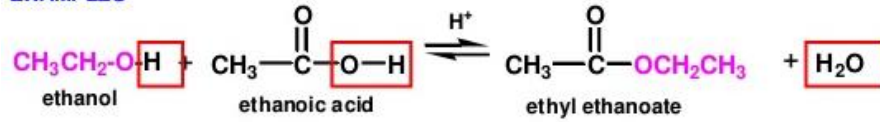
2- التفاعلات التي تتم بالهجوم على الكربون الوظيفي

1- الأسترة:

يؤدي تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الكحول إلى تشكل الإستر:



EXAMPLES



وهو تفاعل عكوس محدود وبطيء. فلتسريع التفاعل، تجرى الأسترة بحضور حمض قوي (HCl أو H₂SO₄)، ولإزاحة التوازن نحو إنتاج الإستر، يجرى التفاعل بوجود زيادة من الكحول، أو نقوم بحذف الماء من التفاعل، وذلك باستعمال مواد مبلهمة، مثل CaCl₂. وتحصل الأسترة (أسترة فيشر Fischer esterification).

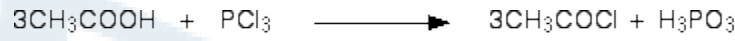
2- الإرجاع Reduction:

وهو تفاعل صعب بصورة عامة، وتتم عملية الإرجاع باستخدام هيدريد الليثيوم والألمنيوم LiAlH₄



3-الهالجنة Halogenation:

يؤدي فعل هالوجينات الفوسفور (PCl_3 , PCl_5)، أو كلور الثيونيل ($SOCl_2$)، إلى تشكيل مركبات كلور الحموض، وبمردود جيد:



ثلاثي كلوريد

الفوسفور



خماسي كلوريد

الفوسفور



كلوريد الثيونيل

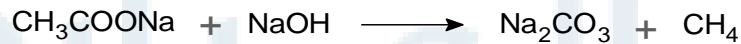
3-التفاعلات التي تتدخل فيها مجموعة الكربوكسيل

1-تزع الكربوكسيل Decarboxylation:

بإمكان المجموعة الكربوكسيلية أن تخسر في بعض الشروط جزئياً من CO_2 :

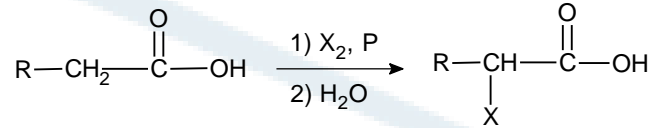


ويتم ذلك عند تسخين الملاح القلوية بحضور الصود:



4- تفاعلات الهجوم على الكربون α

1. تفاعل هلجنة الكربون α : يؤدي فعل البروم بالحرارة، وبحضور الفوسفور، إلى تشكل حمض α - بروم الكربوكسيليك:



7- أهم أفراد الحموض الكربوكسيلية

1. حمض النمل Formic acid HCOOH:

أبسط أفراد الحموض الكربوكسيلية، يوجد حرا في أنواع النمل الأحمر (Formic rufa)، وفي سم النحل أيضا، كما يوجد في عرق الحيوانات، وعصارات اللحوم، وهو حمض قوي، وتستخدم في صناعة النسيج، وكمعقم لحفظ اللحوم، والعصير، ولحفظ الجلود من التلف، كما يستخدم صناعيا لتحضير حمض الليمون.

2. حمض الخل Acetic acid CH₃COOH:

يوجد حرا في عرق، وبول الإنسان، كما توجد مشتقاته في العديد من النباتات، ويتحول التبيد إلى خل في درجة حرارة تتراوح بين 25 °C و 30 °C، وبوجود كمية كبيرة من الهواء. أما حمض الخل اللامائي، فهو سائل عديم اللون، ذو رائحة واخزة. يستخدم حمض الخل في طبع، وصبغة الصوف والحبر. كما تستخدم مشتقاته في صناعة النيلة، والعديد من الأدوية الصناعية، كما يستخدم في حفظ اللحوم والأسماك.

3. حمض البروبيونيك Probiotic acid CH₃CH₂COOH:

يوجد في بعض أنواع الأغذية كالجبن اللاذع الطعم، وهو بنقص من قابلية تعفن عجينة الخبز.

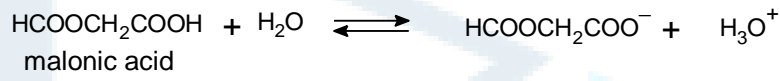
4. حمض الزبدة Butyric acid CH₃CH₂COOH:

وهو أبسط الحموض الدسمة التي وجدت مؤسرة بالجليسرين في المواد الدسمة الطبيعية، وهو يشكل 2% من دسم الزبدة. ويحضر من تخمر السكر بخمائر خاصة. ويوجد حرا بكميات ضئيلة في عرق، وبراز الإنسان.

8- الحموض الكربوكسيلية ثنائية الوظيفة

إن الحموض الكربوكسيلية ثنائية الوظيفة تبدي صفات كيميائية متميزة. فإذا حوت الحموض زمرة كربوكسيل منفصلتين بأكثر من خمس ذرات كربون، فإنها تبدي الزمرتان سلوكاً مستقلاً قليلاً أو أكثر عن بعضهما، وذلك حسب ازدياد أو نقصان ذرات الكربون الفاصلة بينهما.

تدعى الحموض ثنائية الكربوكسيل حموضاً ثنائية البروتون أو حموضاً ثنائية الأساسية:



ثابت حموضة تشرذ البروتون الأول $\text{P}k_1=2.83$



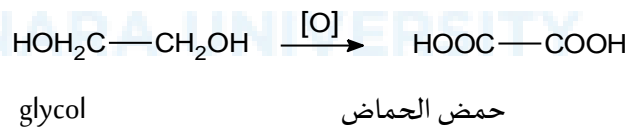
ثابت حموضة تشرذ البروتون الثاني $\text{P}k_2=5.69$

ويلاحظ أن انفصال البروتون الأول أسهل من انفصال البروتون الثاني وفيما يلي الجدول يتضمن بعض الخواص الفيزيائية لبعض الحموض ثنائية الكربوكسيل.

درجات غليان بعض الحموض ثنائية الكربوكسيل الشائعة، ودرجات انصهارها، وانحلالها في الماء عند الدرجة $25\text{ }^\circ\text{C}$.

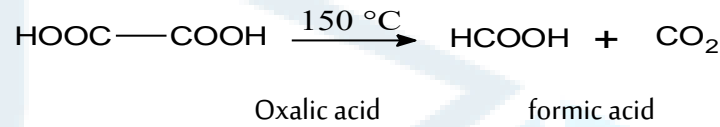
المركب	الاسم	mp (°C)
HOOC – COOH	حمض أوكزاليك	198 (تفكك)
HOOC – CH ₂ – COOH	حمض مالونيك	136 (تفكك)
HCOO – (CH ₂) ₂ – COOH	حمض سكسينيك	182
HCOO – (CH ₂) ₄ – COOH	حمض أدبيك	153
HOOCHC = CHCOOH	حمض المالينيك	137

ولا تختلف الطرائق العامة لتحضير الحموض ثنائية الكربوكسيل في جوهرها عن طرائق تحضير الحموض أحادية الكربوكسيل، فهي تحضر بأكسدة الغليكولات، أو الديولات ثنائية الوظيفة الكحولية:

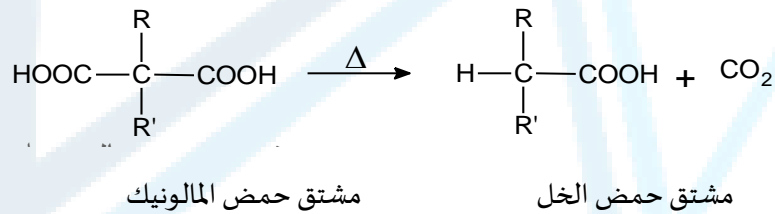


كما تتمتع الحموض ثنائية الكربوكسيل بتفاعلات عامة مشابهة للحموض أحادية الكربوكسيل، فهي تشكل إسترات، وأميدات، وكلوريدات الحموض.

تسلك الحموض ثنائية الكربوكسيل سلوكا مختلفا بالحرارة تبعا لموقع المجموعتين الكربوكسيليتين. فحمض الحماض (أوكزاليك) يتحلل بالحرارة إلى حمض النمل، وثاني أكسيد الكربون، ويتحول حمض النمل بالحرارة إلى أول أكسيد الكربون، والماء:



في حين يفقد حمض مالونيك جزئ ثاني أكسيد الكربون، ويتحول إلى حمض الخل:



أهم أفراد الحموض ثنائية الكربوكسيل:

1. حمض الأوكزاليك $\text{HO}_2\text{C} - \text{CO}_2\text{H}$:

وهو أقوى الحموض العضوية المعروفة، سام جدا، يوجد على شكل أملاح تدعى الأكرالات، ويوجد في أنواع النباتات جميعها، وأهمها السبانخ. وتطرح أملاح الأكرالات من جسم الحيوانات المجترة، ومن جسم الإنسان عن طريق البول. وفي الحالات المرضية تتجمع أملاح الأكرالات في الكلية، وفي المثانة (على شكل حصي). يستعمل حمض الأوكزاليك كمانع لتخثر الدم، ويستخدم أيضا في إزالة بقع الحبر.

2. حمض السكسينيك (أو حمض الكهرباء) $\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$:

حضر في الماضي من العنب، يوجد في الأنسجة الحيوية، وفي الكثير من الأشنيات البحرية. يذوب في الماء، وأملاحه لها تأثير مضاد للألم، ويحتمل أنه ناجم عن زيادة التروية الدموية في مواضع الألم، كما يستعمل في معالجة التهابات المفاصل باعتباره معرقلا لتفاعلات الأكسدة في الأنسجة.

