

الكيمياء العضوية

الحموض الكربوكسيلية

الحموض الكربوكسيلية : هي حموض عضوية ضعيفة تحتوي
الزمرة الكربوكسيلية

ArCOOH

RCOOH

صيغتها العامة:

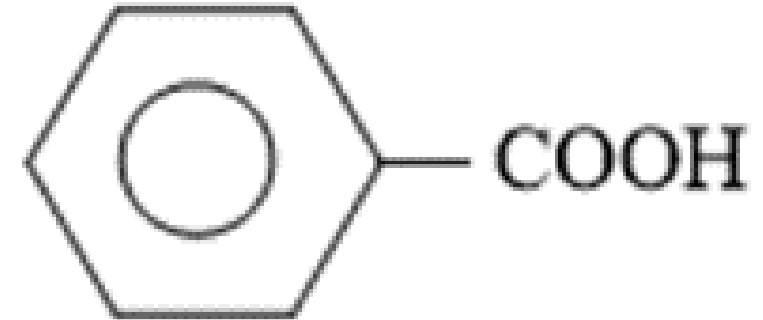
حمض النمل (حمض الميثانويك)

HCOOH

حمض الخل (حمض الإيتانويك)

CH₃COOH

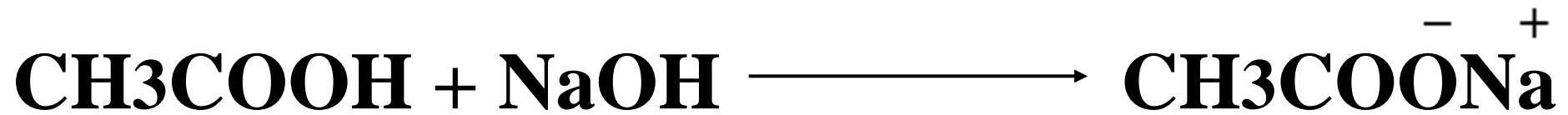
حمض البنزويك



حموضة الأحماض الكربوكسيلية

تتعرض الأحماض الكربوكسيلية لجميع التفاعلات النموذجية للأحماض بسبب وجود فائض $\text{H}^+ (\text{aq})$ أيونات في المحاليل المائية مثال:

تتفاعل مع قواعد لتشكل الملح بالإضافة إلى الماء. تسمى أملاح الكربوكسيل. يتكون ملح الكربوكسيل من تفاعل حمض إيثانويك مع هيدروكسيد الصوديوم يسمى إيثانوات الصوديوم CH_3COONa



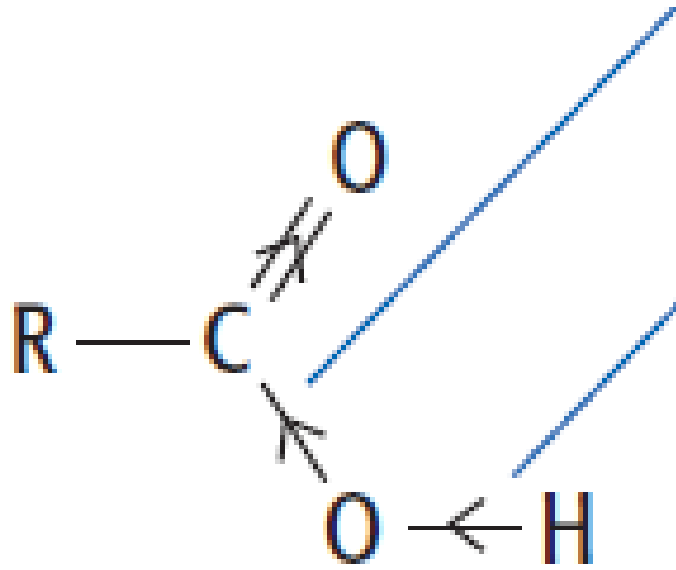
حموضة الأحماض الكربوكسيلية



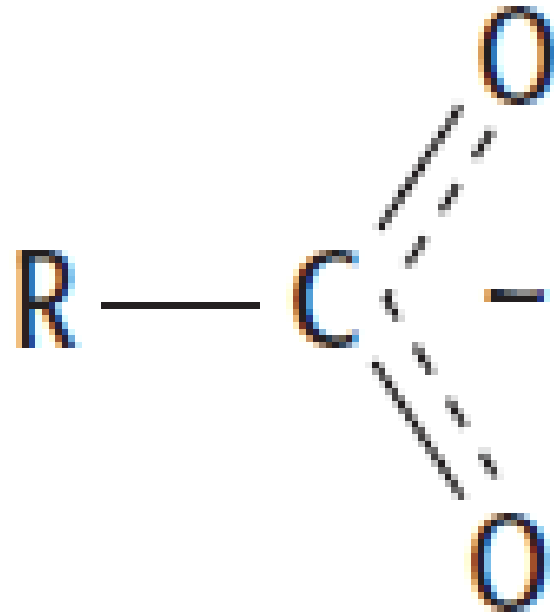
الأحماض الكربوكسيلية هي أحماض أقوى من الكحول

الرابطة **O - H** في حمض الكربوكسيل يضعفها مجموعة الكربونيل **C = O**

يسحب الإلكترون باتجاه $C = O$



يسحب الإلكترون باتجاه $C - O$



إذا وجدت مجموعات ساحبة للإلكترون مرتبطة بذرة الكربون بجانب مجموعة **COOH**، تجعل الحمض أقوى لسببين هما:

❖ تعمل مجموعات سحب الإلكترون على إضعاف **O - H** الرابطة في جزيء الحمض غير المنفصل

❖ تعمل مجموعات سحب الإلكترون على توسيع نطاق إلغاء تحديد موقع لأيون الشحنة السالبة على مجموعة **COO** من الكربوكسي، مما يزيد من استقرار مجموعة **COO** وجعله أقل احتمالاً للارتباط بأيون **H + (aq)**

ذرات الكلور هي مثال على مجموعة سحب الإلكترون

ثوابت تفكك حمض الإيثانويك ومشتقاته الثلاثة المستبدلة من الكلور في الجدول التا

Acid	K_a at 25 °C / mol dm ⁻³
ethanoic acid, CH ₃ COOH	1.7×10^{-5}
chloroethanoic acid, CH ₂ ClCOOH	1.3×10^{-3}
dichloroethanoic acid, CHCl ₂ COOH	5.0×10^{-2}
trichloroethanoic acid, CCl ₃ COOH	2.3×10^{-1}

حمض الإيتانويك هو الأضعف في الجدول (1.21) حيث أن زمرة
الميثيل مانحة للإلكترونات وهذه الزمرة تعاكس في تأثيرها الزمر
الساحبة للإلكترونات.

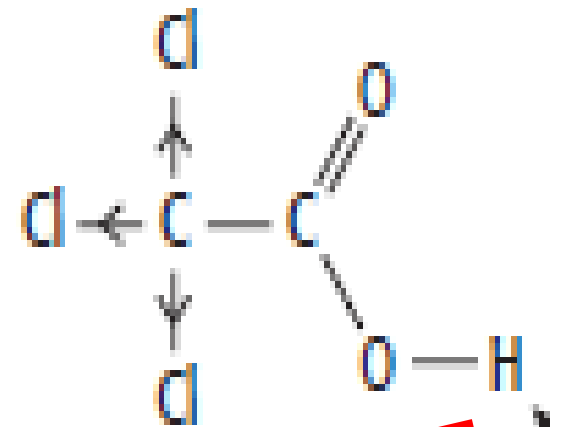
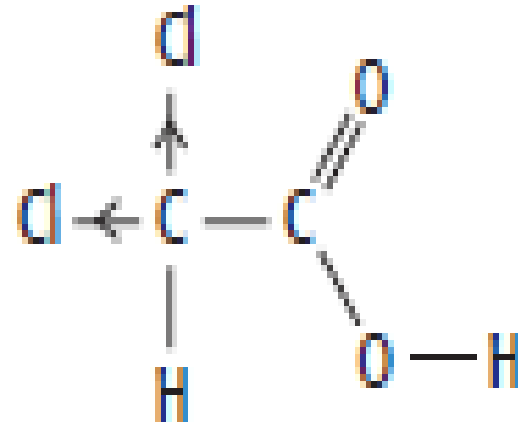
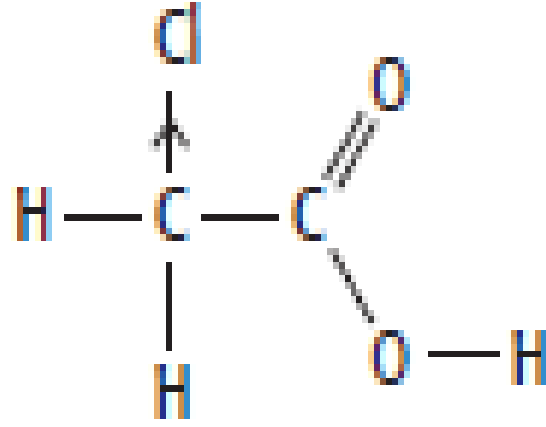
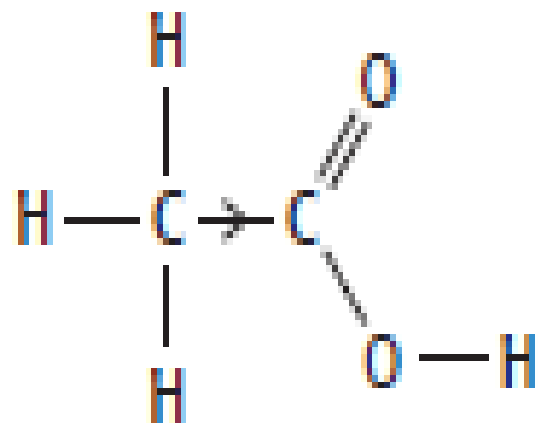
• إنها تقوي الرابطة O-H في الزمرة الحمضية COOH .

• إنها تزيد الشحنة السالبة عند الزمرة COO^- في أيون

الكربوكسيلات CH_3COO^- وهذا يزيد في ميلها لاستقبال الأيون H^+ .

الحمض الأضعف

$$(K_a = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$$



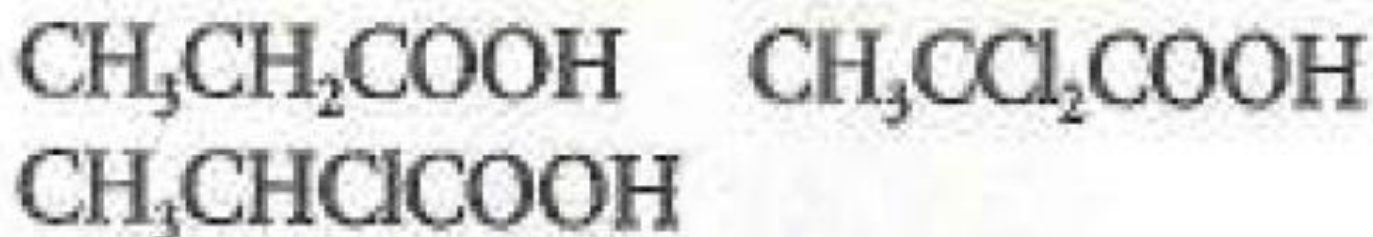
الحمض الأقوى

$$(K_a = 2.3 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3})$$

هذا البروتون يتأين بسهولة كبيرة معطياً أيون **CCl₃COO⁻** الأقل ميلاً بجذب أيونات **H⁺**

اختبر معلوماتك

1 a رتب الحموض الآتية حسب قوتها بدءاً من الحمض الأضعف.



b وضح لماذا يعد حمض الإيتانويك أقوى من الإيتانول.

c تانياً أيهما أكثر حموضة حمض الميتانويك أم حمض

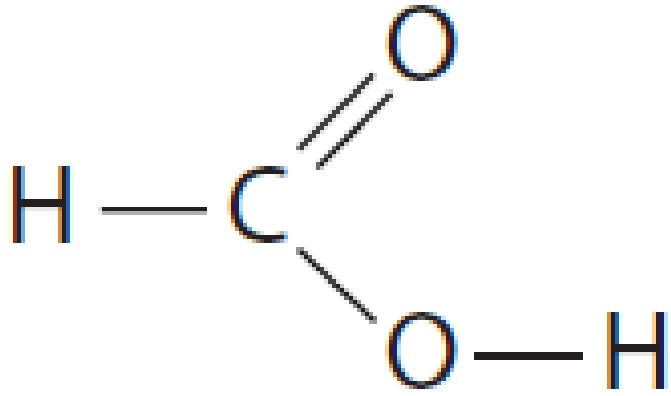
الإيتانويك. علل إجابتك

أكسدة نوعين من الأحماض الكربوكسيل

وجدنا أن الكحولات الأولية يمكن أن تتأكسد بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمض لتشكيل الألدهيدات ثم ينتج المزيد من الأكسدة وتنتج الأحماض الكربوكسيلية. بينما الأحماض الكربوكسيلية لا تتأكسد

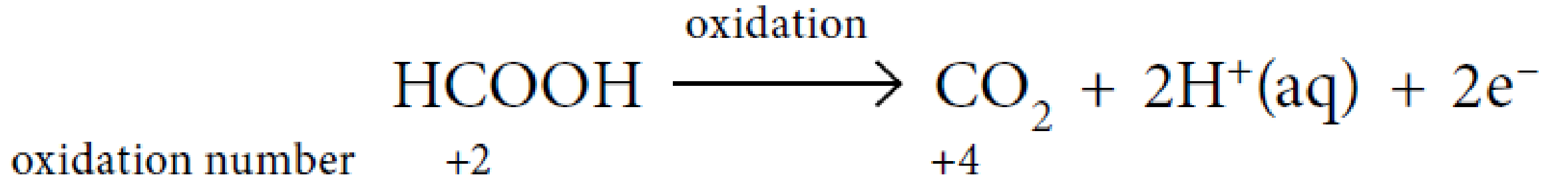
ومع ذلك ، فإن حمض الميثانويك (HCOOH) أقوى عامل إرجاع من الأحماض الكربوكسيلية الأخرى ، لذلك يمكن أن يخضع لمزيد من الأكسدة

أكسدة نوعين من الأحماض الكربوكسيل



يتضمن هذا العامل المؤكسد تكسير جزيء حمض الميثانويك ، مكونًا ثاني أكسيد الكربون. ويمكن إجراء الأكسدة حتى عن طريق الاحتراق الخفيف

العوامل المؤكسدة (مثل كواشف فهلنغ وتولانز التي تستخدم للتمييز بين الألدهيدات والكيونات

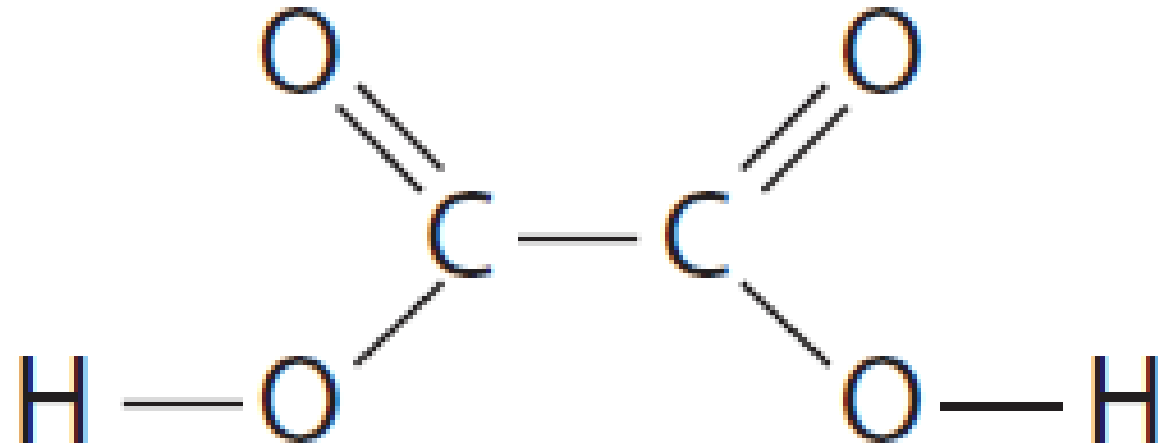


أو من حيث إضافة الأكسجين من مادة مؤكسدة



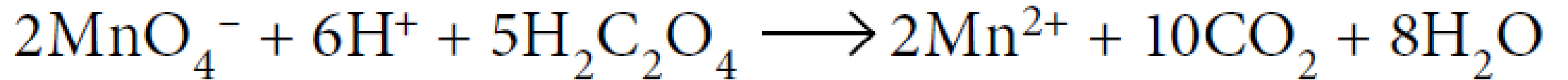
ستحدث أيضًا أكسدة حمض الميثانويك مع عوامل مؤكسدة أقوى مثل المحاليل الحمضية محلول منغنات البوتاسيوم (+7) - يزيل اللون البنفسجي - أو ثنائي كرومات البوتاسيوم (+6) قلب اللون البرتقالي إلى أخضر.

مثال آخر شائع لحمض الكربوكسيل يمكنه أن يتأكسد من قبل هذه العوامل المؤكسدة أقوى حمض إيثانديويك (حمض ثنائي الكربوكسيل). الصيغة الجزيئية هي $C_2H_2O_4$ صيغته الهيكلية هي $HOOC-COOH$ أو $(COOH)_2$



ينتج عن الأكسدة ثاني أكسيد الكربون والماء.
الطريقة: يوزن حمض **ethanedioic** الصلب بدقة لتحديد التركيز بدقة. يتم تدفئة هذا في
دورق مخروطي الشكل ويجب توحيد التركيز لمحلول منغنيات البوتاسيوم (+7) يتم وضعه
في السحاحة. يتم تحديد نقطة نهاية المعايرة عند إضافة قطرة تظهر اللون الأرجواني. يحول
محلول المنغنيات (+7) المحلول إلى اللون الوردي. وهذا يحدث عندما يتأكسد كل الحمض
ethanedioic

المعادلة الأيونية المتوازنة لتفاعل الأكسدة والاختزال هذا هي:

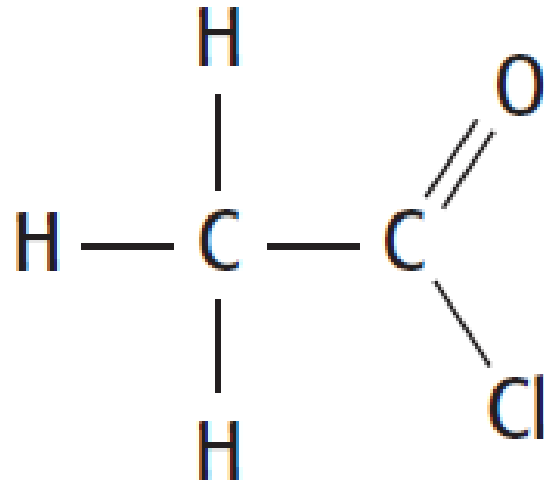


كلوريدات الأسييل Acyl chlorides

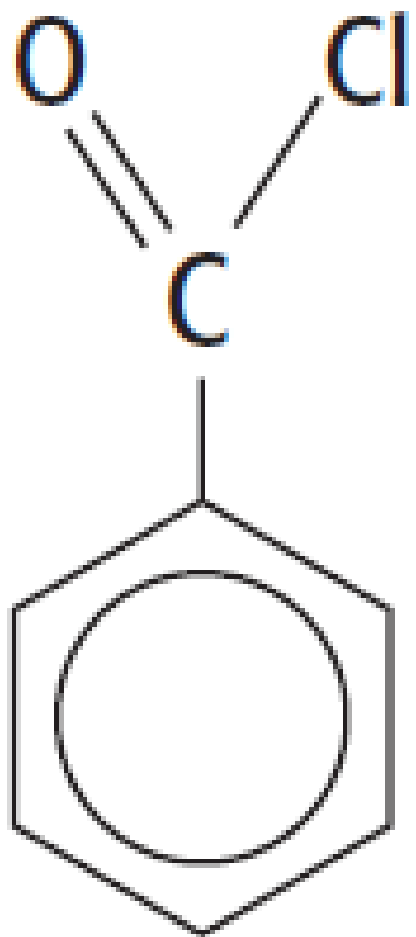
يمكن اصطناع الكثير من المركبات المفيدة من الحموض الكربوكسيلية. غير أن تفاعلات الاصطناع بدءاً من الحموض الكربوكسيلية تجري بصعوبة لأنها غير فعالة. طريقة واحدة لاستخدامها في الاصطناع هو تحويل الحمض الكربوكسيلي إلى مركب يدعى كلوريد الأسييل. وكلوريدات الحموض أكثر فعالية من الحموض الكربوكسيلية نفسها.

كلوريدات الأسيل Acyl chlorides

يمكن كتابة الصيغة البنائية لكلوريد الإيثانويل CH_3COCl

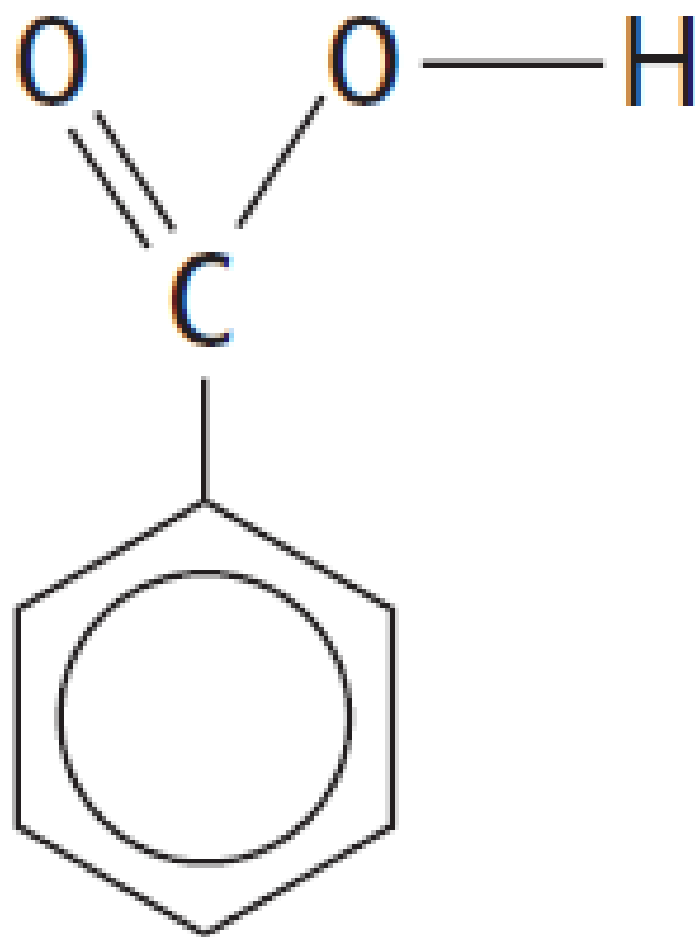


ethanoyl chloride



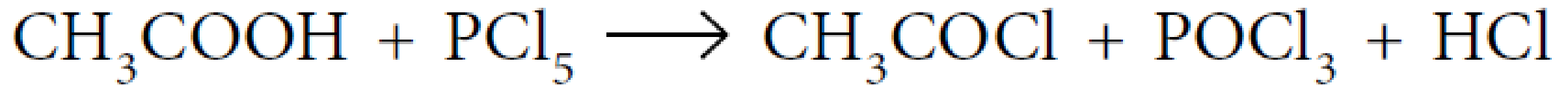
benzoyl chloride

derived from

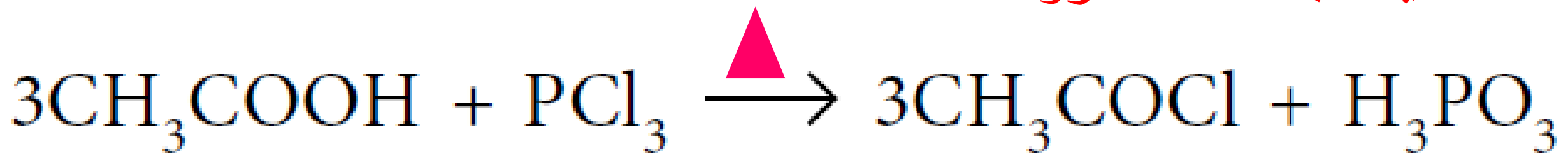


benzoic acid

يمكننا تحضير كلوريد الأسيل من حمض الكربوكسيل المقابل باستخدام كلوريد الفوسفور (V)، كلوريد الفوسفور (III) أو ثنائي كلوريد أكسيد الكبريت (كلوريد الثيونيل) (SOCl₂)



لا يتطلب التفاعل شروطاً خاصة

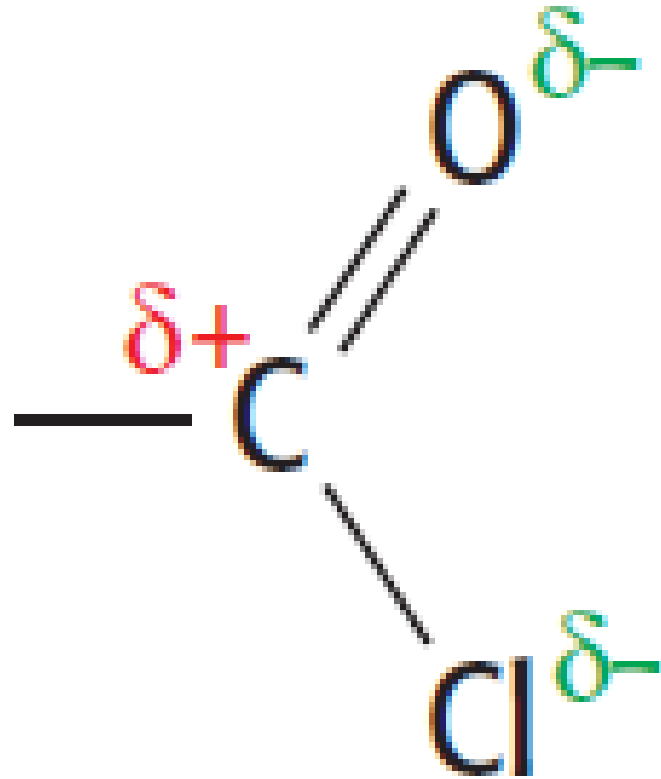


يحتاج التفاعل إلى تسخين



لا يتطلب التفاعل شروطاً خاصة

كلوريدات الأسيل عبارة عن مركبات فعالة. كربون الكاربونيل يحتوي على إلكترونات يتم سحبها منه بواسطة ذرة Cl وكذلك من خلال ذرة O، وكلاهما ذرات ذات كهربية قوية. هذا يعطي كربون الكاربونيل شحنة موجبة جزئية كبير نسبيًا ويجعلها عرضة لهجوم نيوكليوفيلي.



تفاعلات كلوريدات الأسيل

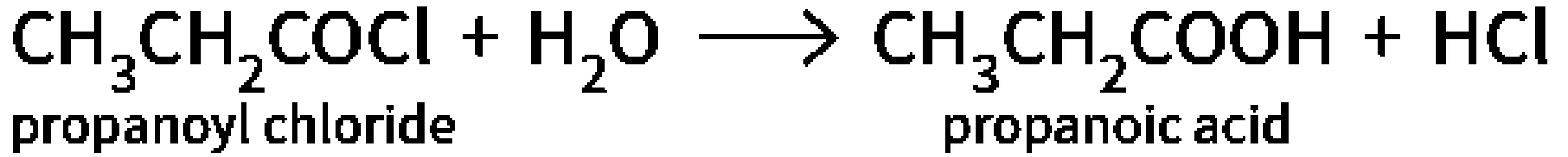
كلوريدات الأسيل سوائل فعالة. عندما تتفاعل مع النوكليوفيلات تتحطم الرابطة C – Cl وتتطلق أبخرة HCl البيضاء.
يمكن أن نكتب بصورة عامة:



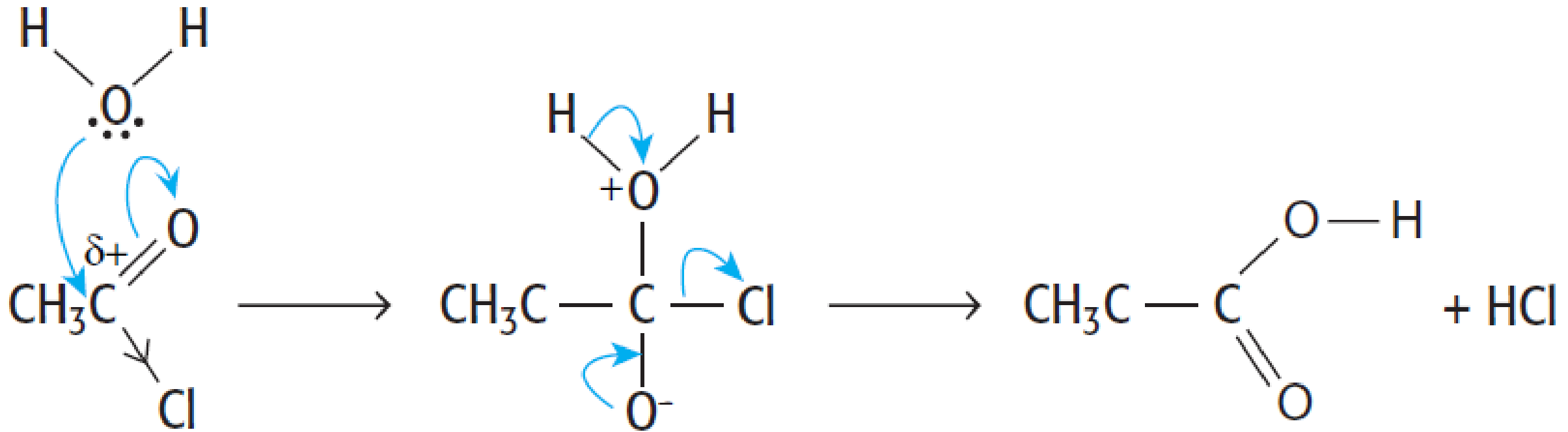
حيث يمكن أن يكون **HZ** ماء أو كحول أو أمونيا أو أمين.
لاحظ أن **HZ** يحتوي إما على ذرة أكسجين أو نيتروجين تحمل زوجاً إلكترونياً وحيداً يمكنها أن تمنحه. ولذلك يمكن أن تقوم بدور النوكليوفيل.

الماء هو نوكليو فيل مناسب لمهاجمة جزيء كلوريد الأسيل. يحفز أحد الزوجين عند ذرة الأكسجين الهجوم على الشحنة الموجبة الجزئية + δ عند كربونيل الكربونيل. يعطي التفاعل الحمض الكربوكسيلي وكلوريد الهيدروجين.

وهذا مثال على تفاعل الحلمهة الذي يتحطم فيه المركب بواسطة الماء. يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:



يمكن إضافة كلوريد الأسيل إلى الماء باستخدام سحاحة. يتم التفاعل فوراً ويلاحظ انطلاق الأبخرة البيضاء من حمض الهيدروكلوريك **HCl** السائل.



هذا التفاعل أكثر عنفاً من حلمهة الكلوريدات الألكيلية **RCI**

تحتاج حلمة كلور الألكانات إلى قلوي قوي مثل هيدروكسيد الصوديوم المائي مع التسخين المرتد. النوكليوفيل المستخدم لحلمة هاليد كلور الألكان أيون الهيدروكسيد المشحون سلباً OH^- في حين يكفي لحلمة كلوريد الأسيل جزئي الماء المعتدل عند درجة حرارة الغرفة. ويتم التفاعل بسرعة. ويعزى هذا الاختلاف في الفعالية إلى أن ذرة الكربون المرتبطة إلى ذرة الكلور في كلور الألكان شحنتها δ^+ قوية كما في ذرة الكربون المرتبطة بذرة كلور هاليد الأسيل.

تذكر أنه في كلوريد الأسيل يرتبط الكربون بذرة كلور أيضاً بذرة أكسجين.
إذاً توجد ذرتان قويتا كهربية تسحبان الإلكترونات منها

إلى اللقاء في
محاضرة قادمة

