

## ٨ - مقدمة:

الحموض الكربوكسيلية مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل ( $\text{COOH}$ ) كمجموعة وظيفية. وتتكون هذه المجموعة من مجموعتي الكربونيل ( $\text{C=O}$ ) والهيدروكسيل ( $\text{OH}$ ). وترتبط مجموعة الكربوكسيل بمجموعة ألكيل في الحموض الأليفاتية، بينما ترتبط بحلقة بنزين أو بمجموعة أروماتية في الحموض الأروماتية.

## ٨ - ٢ تسمية الحموض الكربوكسيلية:

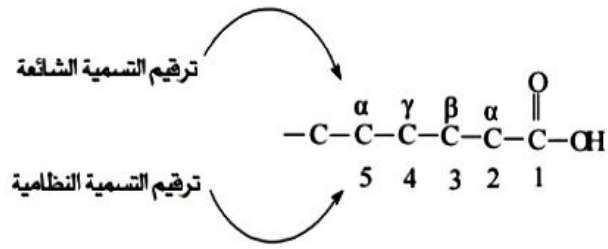
### أولاً - التسمية الشائعة:

تستعمل في هذه الطريقة أسماء اكتسبتها الحموض الكربوكسيلية من المصادر التي اشتقت منها. والأسماء الشائعة مشتقة من أصول لاتينية كما هو موضح في الجدول التالي: (٨ - 1).

(جدول (٨ - 1) بعض الأسماء الشائعة للحموض المشتقة من أصول لاتينية):

المصدر	الصيغة	الاسم الشائع
من كلمة Formic، والتي تعني باللاتيني النمل.	$\text{HCOOH}$	Formic acid حمض النمل
من كلمة Acetum والتي تعني الخل، إذ أن حمض الخل هو الطعم اللاذع للخل.	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Acetic acid حمض الخل
من كلمة Butyrum، والتي تعني الزبدة الفاسدة.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Butyric acid حمض الزبدة.

هذا ولقد وضعت كلمة حمض للدلالة على وجود صفة الحموضة، واستخدمت الحروف  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$ ... إلخ للدلالة على موضع البدائل في السلسلة الأم بحيث  $\alpha$  تكون ذرة الكربون المجاورة لذرة كربون مجموعة الكربوكسيل بينما في التسمية النظامية يبدأ الترقيم من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل.

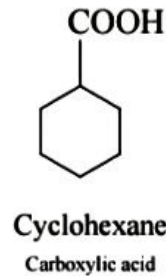
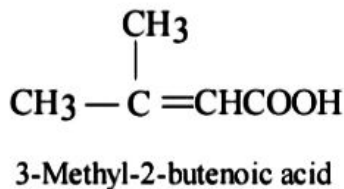
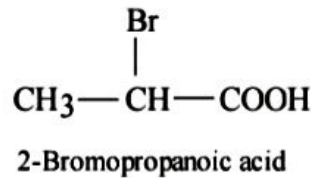
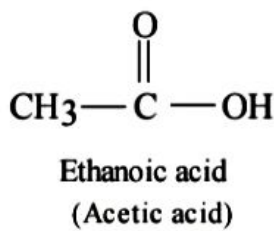


مثال:

$  \begin{array}{ccccccc}  & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \\  & &   & &   & & \\  \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{COOH}  \end{array}  $	
2,3-Dimethylbutanoic acid	تسمية نظامية
$\alpha, \beta$ -Dimethylbutyric acid	تسمية شائعة

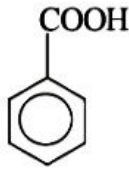
### ثانياً: التسمية النظامية IUPAC:

يتم ذلك بإضافة المقطع oic acid بدلا من الحرف e في اسم الألكان المقابل لأطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون تحتوي على مجموعة الكربوكسيل. أما البدائل فتحدد أماكنها باستعمال الأرقام مبتدئين الترقيم بكربون مجموعة الكربونيل كما هو موضح في المثال السابق، وتأخذ مجموعة الكربوكسيل الأولوية على المجموعات الفعالة الأخرى كما يتضح مما يلي:

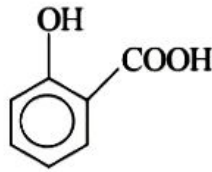


### ثالثاً: حالات خاصة:

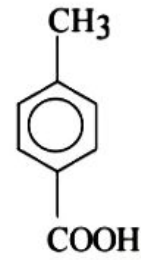
١. الحموض الأروماتية فهي مشتقات لحمض البنزويك ومن الحموض الأروماتية المهمة:



Benzoic acid



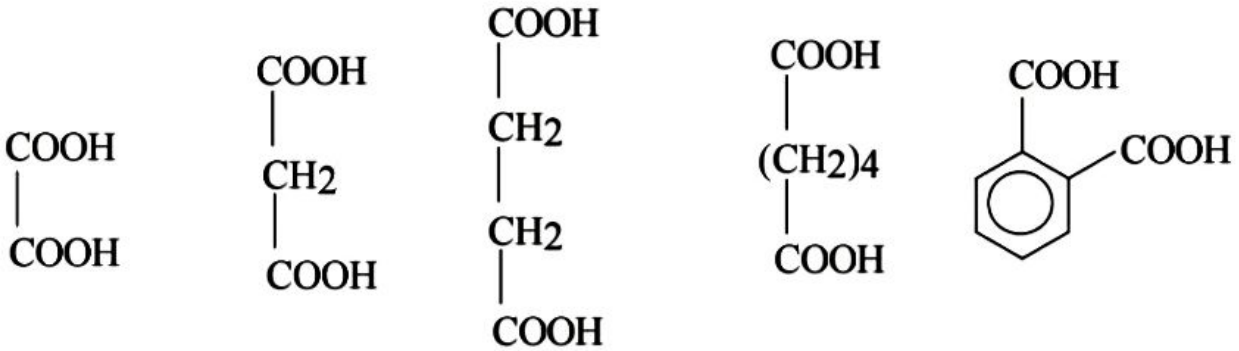
Salicylic acid



P-Toluic acid

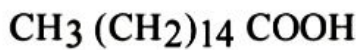
وكل هذه أسماء شائعة.

٢. أحماض ثنائية الكربوكسيل وهذه غالباً ما تأخذ أسماء شائعة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي :

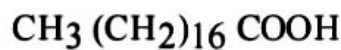


Oxalic acid   Malonic acid   Succinic acid   Adipic acid   Phthalic acid

٣. الحموض الدهنية **Fatty acids** ، وتحتوي هذه الحموض على سلسلة هيدروكربونية طويلة يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين 12 و 26 ذرة ، وتوجد هذه الحموض في الزيوت والدهون المستمدة من النباتات والحيوانات ، على شكل إسترات الجلسرين ومن هذه الحموض ما يلي :



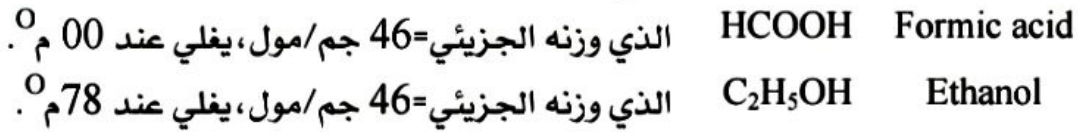
Palmitic acid



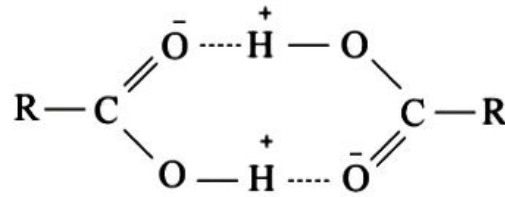
Stearic acid

#### ٨ - ٣ الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية :

الحموض الكربوكسيلية مركبات ذات قطبية عالية، ودرجة غليانها أعلى من درجات غليان معظم المركبات العضوية المقاربة لها في الوزن الجزيئي، ولهذه الحموض قدرة على إنشاء روابط هيدروجينية فيما بينها كما أن لها القدرة على ما يسمى بظاهرة التجمع الجزيئي عن طريق الروابط الهيدروجينية، وهذا ما يفسر ارتفاع درجات غليانها حتى بالنسبة للكحولات التي لها القدرة أيضاً على عمل روابط هيدروجينية، كما يتضح من المثالين التاليين:



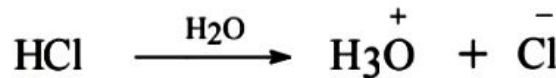
كما تستطيع الحموض الكربوكسيلية عمل روابط هيدروجينية مع الماء وهذا يفسر ذاتيبتها العالية في هذا المذيب القطبي، إذ تمتزج الحموض الكربوكسيلية البسيطة كحامض الفورميك والخليك، في الماء امتزاجاً تاماً وبكل النسب، وتقل الذائبية بازدياد عدد ذرات الكربون في المركب .



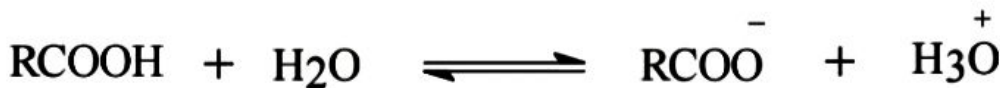
( يمثل الخط المنقط رابطة هيدروجينية )

#### ٨ - ٤ قوة الحموض الكربوكسيلية :

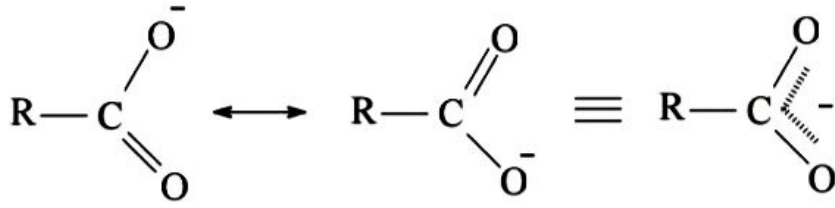
وبمقارنة الحموض الكربوكسيلية بالحموض المعدنية نجد أن الحموض المعدنية حموض قوية بسبب اكتمال تأينها في المحاليل.



أما الحموض الكربوكسيلية فهي حموض ضعيفة لعدم اكتمال تأينها في المحاليل المائية، لذا فهي توجد على هيئة توازن مع أيوناتها في المحاليل.



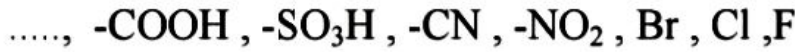
وهذا ويعتبر أيون الكربوكسيل الناتج أثناء التأين هو الذي يساعد على سهولة تأين تلك الحموض مقارنة بالمركبات العضوية الأخرى كالكحول. ويرجع ثبات أيون الكربوكسيل إلى انتشار الشحنة السالبة على ذرتي أكسجين مجموعة الكربوكسيل كما يلي:



تأثير المجموعات أو الذرات البديلة على قوة الحموضة:

### ١. المجموعات الساحبة للإلكترونات **Electron-withdrawing group**:

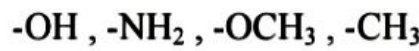
تزداد قوة الحمض بوجود البدائل الساحبة للإلكترونات التي تساعد على ثبات أيون الكربوكسيل الناتج. ومن الأمثلة على تلك البدائل المرتبطة بصورة مباشرة أو غير مباشرة بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ما يلي:



لذا نجد أن p-Nitro Benzoic acid أعلى حموضة من Benzoic acid وذلك بسبب وجود مجموعة  $-\text{NO}_2$  الساحبة للإلكترونات في الموقع Para.

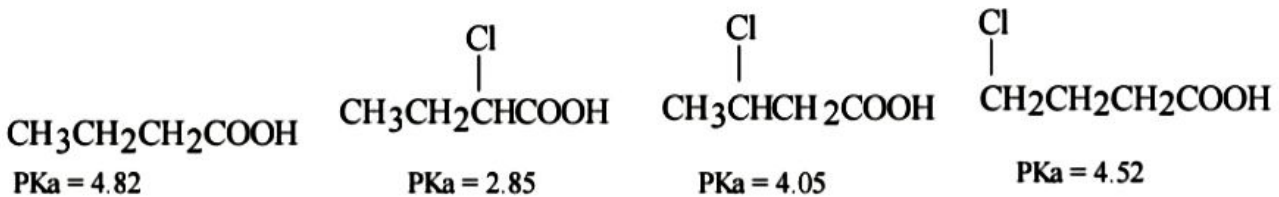
### ٢. المجموعة المانحة للإلكترونات **Electron-donating group**:

هذه المجموعات البديلة المانحة للإلكترونات تعمل على التقليل من قوة الحمض، إذ أن زيادة الكثافة الإلكترونية على مجموعة الكربوكسيل يجعل تمسكها بالبروتون قوياً، ومن أمثلتها:



لذا نجد أن بارا ميثل حمض البنزويك أقل حموضة من حمض البنزويك وذلك بسبب وجود مجموعة الميثل  $-\text{CH}_3$  المانحة للإلكترونات في المركب بارا ميثل حمض البنزويك.

مما يجدر ذكره أن ذرة الكلور التي لها صفة سحب الإلكترونات تعمل عملها من خلال الرابطة سيجمما من (تأثير إيجابي Inductetive effect) هذا التأثير يقل مفعوله كلما ابتعدت ذرة الكلور عن مجموعة الكربوكسيل فمثلاً قوة الحموضة (pKa) للكلور حمض الزبدة (Chlorobutyric) هو كما يلي:



2 : 6 : 92 : 1 = نسبة قوة الحموضة

هذا وتحسب قوة الحموضة عن طريق حساب ثابت الحموضة Ka أو لوغاريتم ثابت الحموضة ويرمز له بالرمز pKa الذي ينتج من العلاقة التالية :

$$K_a = \frac{[RCOO^-][H^+]}{[RCOOH]}$$

$$- \log K_a = pK_a$$

وفيما يلي العلاقة بين Ka و pKa وقوة الحموضة.



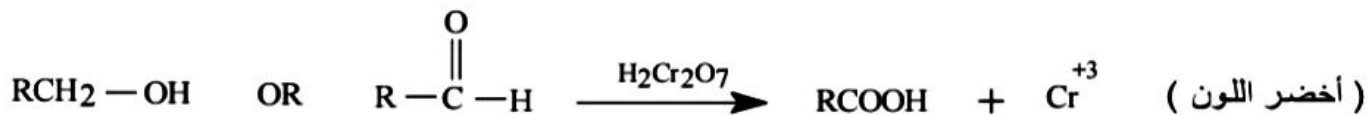
ويوضح العلاقة السابقة الجدول التالي:

الحموضة	زيادة	pKa	نقصان	Ka	الحامض
↓	↓	3.74	↓	$1.77 \cdot 10^{-4}$	HCOOH
↓	↓	4.47	↓	$1.76 \cdot 10^{-5}$	CH <sub>3</sub> COOH
↓	↓	4.85	↓	$1.43 \cdot 10^{-5}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH

#### ٨ - ٥ تحضير الحموض الكربوكسيلية:

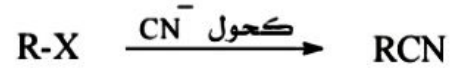
أهم المصادر الطبيعية للحموض الكربوكسيلية هي الدهون النباتية والحيوانية حيث تحلل الدهون في الأوساط القلوية لتعطي حموضاً كربوكسيلية، أما المصادر الأخرى للحموض الكربوكسيلية فهي:

١. أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات:



٢. تميته النيتريلات:

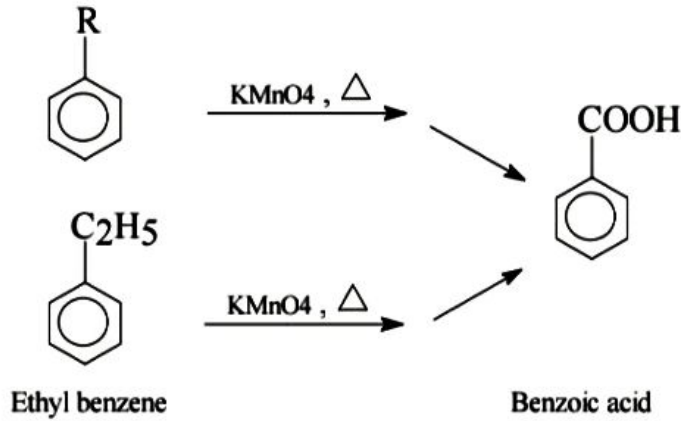
النيتريلات مركبات عضوية صيغتها الجزيئية (Ag)R-CN تحضر النيتريلات الأليفاتية من هاليدات الألكيل بمعالجتها بمحلول كحولي من سيانيد البوتاسيوم.



تعطي النيتريلات الحموض الكربوكسيلية عند تميئها.



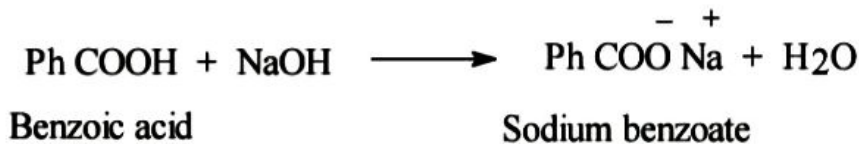
٣. أكسدة الكيالات البنزين :



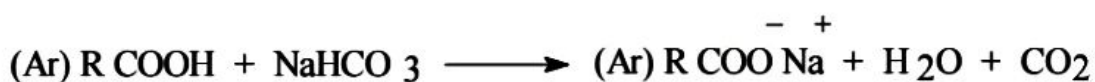
٨ - ٦ تفاعلات الحموض الكربوكسيلية :

تعد مجموعة الكربوكسيل من المجموعات النشيطة كيميائياً. وفيما يلي أهم التفاعلات الكيميائية لهذه المجموعة.

١. التفاعل مع القواعد لتكوين أملاح الحمض الكربوكسيلي :



كما تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع بيكربونات الصوديوم مطلقة غاز ثاني أكسيد الكربون، كما في المعادلة التالية :



وتذوب أملاح الحمض الكربوكسيل في الماء، إذ إنها مواد أيونية.

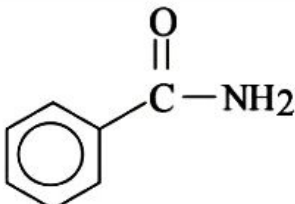


٢. تكوين مشتقات الحموض المختلفة، ومن أهمها:  
كلوريدات الحموض  $\text{RCOCl}$  والإسترات  $\text{RCOOR}$  والأميدات



### ٨ - مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

تنشأ مشتقات الحموض الكربوكسيلية نتيجة لاستبدال مجموعة الهيدروكسيل ( $-\text{OH}$ ) في مجموعة الكربوكسيل بمجموعة أو ذرة أخرى مثل  $-\text{OR}$  و  $\text{RCOO}^-$  و  $\text{Cl}^-$  و  $-\text{NH}_2$  فيتكون مشتق الحمض المطابق كما في الإسترو بلا ماء الحمض أو كلوريد الحمض أو الأميد على التوالي ومن مشتقات الحموض الكربوكسيلية أيضاً الأملاح العضوية التي تنشأ من تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع القواعد المختلفة كما يتضح من الأمثلة التالية:

مثال وصيفته الكيميائية	نوع المشتق وصيفته الكيميائية	
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ Acetyl chloride	هاليد الحمض	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ Ethyl acetate	إستر	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$
 Benzamide	أميد الحمض	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ Acetanhydride	بلا ماء الحمض	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- \text{Na}^+$ Sodium acetate	ملح الحمض	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- \text{M}^+$

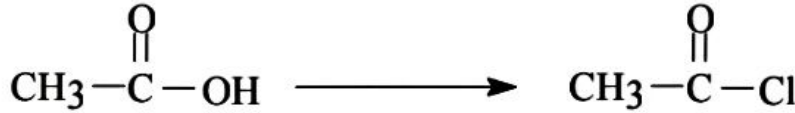


## ٨ - ٧ - اسمية مشتقات الحموض الكربوكسيلية

أولاً: تسمية الهاليدات **Acid halides**:

يستبدل المقطع **ic acid** - في الاسم الشائع أو النظامي للحمض بالمقطع **-yl halide** ، كما يتضح من

المثال التالي :



Acetic acid

Acetyl chloride

ثانياً: تسمية الإسترات **Esters**:

يستبدل المقطع **ic acid** - في الاسم الشائع أو النظامي بالمقطع **-ate** ، ويبدأ اسم الأستر بذكر اسم

المجموعة الألكيلية التي أتت أصلاً من الكحول ( أي المرتبطة بذرة الأكسجين ). مثال:

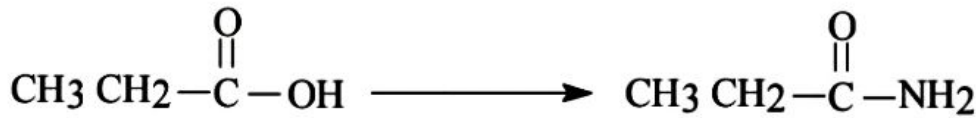


Acetic acid

Ethyl acetate

ثالثاً: الأميدات **Amides**:

يستبدل المقطع **oic Acid** - في الاسم الشائع والنظامي بلفظ **amide**. مثال:

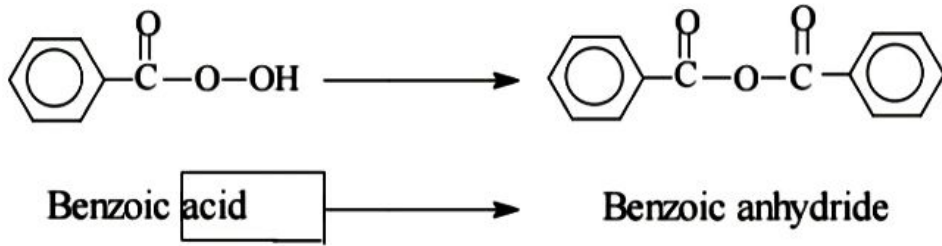


Propanoic acid

Propanamide

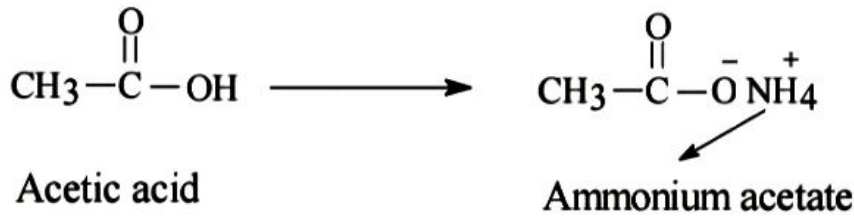
رابعاً: بلا ماءات الحمض **Acid anhydrides**:

يستبدل المقطع **acid** بلفظ **Anhydride**.



### خامساً: أملاح الحموض Acid salts:

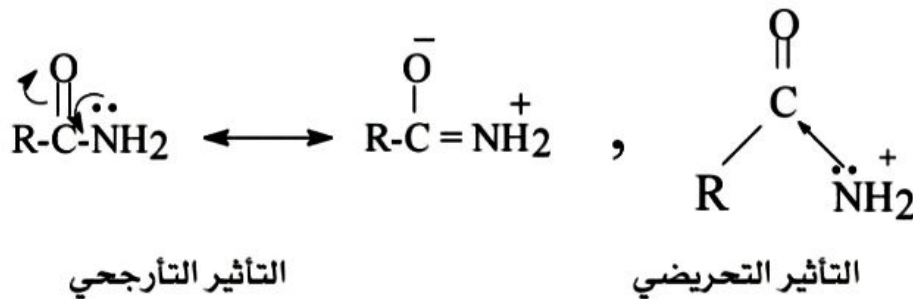
تتبع الإسترات في طريقة التسمية، على أن يذكر اسم المعدن أولاً بدلاً من مجموعة الألكيل الموجودة في الإسترات.



### ٨ - ٧ - ٢ الخواص الفيزيائية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية:

تتصف الإسترات وبلا ماءات الحموض وهاليدات الحموض الكربوكسيلية بأنها مركبات قطبية إلا أنها لا تمتلك خاصية تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزئياتها، لذا فإن درجات غليانها أقل من نظيراتها للحموض الكربوكسيلية أو الكحولات المتقاربة في الوزن الجزيئي، كما أنها أقل ذوبانية في الماء. أما الأميدات ( ماعدا الثالثية ) فهي تمتاز بدرجات غليان أعلى بسبب وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزئياتها ولهذا فإن معظم الأميدات صلبة عند درجة حرارة الغرفة.

تختلف الأميدات عن الأمينات في كونها مركبات غير قاعدية، أي ان محاليلها متعادلة نتيجة لتداخل مجموعة الأمين مع مجموعة الكربونيل من جراء التأثير التآرجحي وكذلك التأثير التحريضي.



ونتيجة للتأثير السابق يكون الزوج الإلكتروني الحر الموجود على ذرة النتروجين غير متوفر للتفاعل مع بروتون الحمض مقارنة بالأمينات.

٨ - ٧ - ٣ تحضير مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

فيما يلي موجز عن طرق تحضير مشتقات الحموض.

