الكيمياء العضوية
Organic Chemistry

دكتور / حازم محمد ربيع
مدرس المبيدات
بقسم وقاية النبات

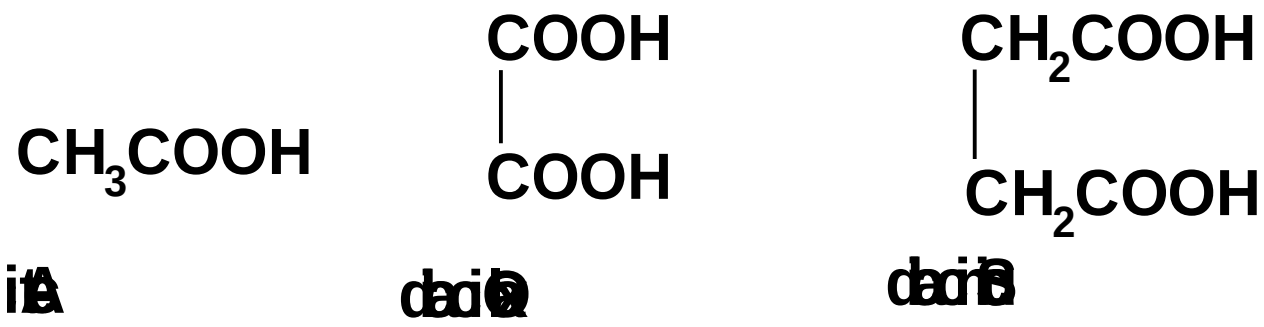
الأحماض الكربوكسيلية
Carboxylic acids

- وتعرف أيضا بالأحماض العضويه Organic acids تمييزا لها عن الأحماض غير العضويه (المعدنيه مثل H_2SO_4 ..الخ) ولها درجة حموضه – بسبب انطلاق البروتون H^+ -ولكنها فى كل الأحوال لها درجة حموضة أقل من الأحماض غير العضويه.

- والاسم الاكثر شيوعا هو الأحماض الكبربوكسيليه Carboxylic acids نظرا لاحتواء تركيبها على مجموعة كربوكسيل (Carboxylic group -COOH)واحده أو أكثر – والمقطع كربوكسيل هو دمج لبعض حروف مجموعتى الهيدروكسيل والكربونيل- لأنها تتضمن المجموعتين:

-COOH Carbonyl (-CO-) + Hydroxyl (OH) = Carboxyl

- والمركبات التى تحتوى على مجموعة واحدة منها تسمى Monocarboxylic acids وقد تكون مشبعه أو غير مشبعه وتعرف بالأحماض الكربوكسيلية آحادية القاعدة- وقد تحتوى على مجموعتين من الكربوكسيل ويطلق عليها الأحماض ثنائية.
- القاعده Dicarboxylic acids (or Dibasic acids) وأيضا تكون مشبعه أو غير مشبعه.



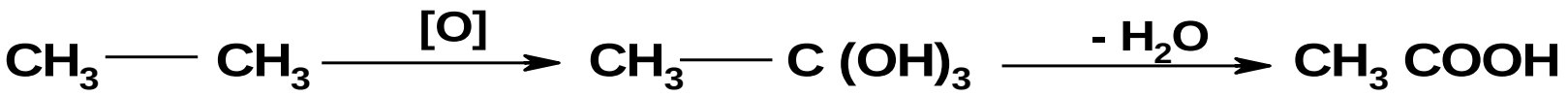
الأحماض العضويه المشبعه آحادية الكربوكسيل

Saturated Mono carboxylic acids

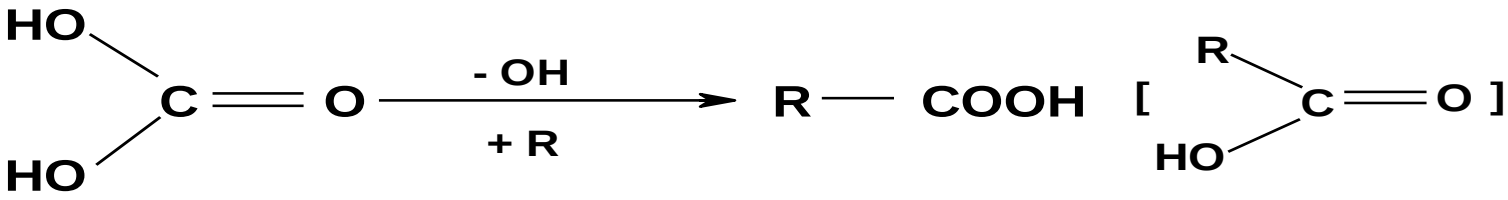
حامض الفورميك Formic acids أو حامض النمليك (يستخلص من النمل) هو العضو الأول فى هذه العائله ولايمتلك مجموعة الكيل **Alkyl group** ثم يأتى حامض الخليك Acetic acid وكما أن حامض الفورميك أساس اسمه لاتينى كذلك حامض الخليك **acetum.**

(H-COOH)

- وقد تعتبر هذه الأحماض نواتج أكسده للالكانات وفيها تتحول مجموعة CH_3 إلى $COOH$:



- أو قد يعتبرها البعض مشتقات حامض الكربونيك H_3CO_3 والذى حدث فيه استبدال مجموعة OH بأصل ألكيلى :



الصيغة العامة للأحماض أحادية الكربوكسيل المشبعة:

$$R - COOH \quad \text{or} \quad C_nH_{2n}O_2$$

$$R = C_nH_{2n+1} \quad \text{or} \quad C_nH_{2n} + {}_1COOH$$

تسمية الأحماض الكربوكسيلية :

- **١ـ الطريقة العامة : Common system**

لا توجد لها قاعدة يمكن اتباعها عند تسمية الحامض- و تستخدم في الأفراد الأولي قصيرة السلسلة ـ ويغلب عليها الطابع التاريخي:

$HCOOH\ (CH_2O_2)$ $CH_3COOH\ (C_2H_4O_2)$ CH_3CH_2COOH $(C_3H_6O_2)$

Formic acid Acetic acid

Propionic acid

وتم استخدام الحروف اليونانية δ ، γ ، β ، αللدلالة علي ذرة الكربون المجاورة لكربون الكربوكسيل مثل:

$^{\gamma}CH_3{}^{\beta}CH_2(OH)\ {}^{\alpha}CH_2COOH$

β-Hydroxybutyric acid

٢- طريقة الأشتقاق : Derived system

وكما في الالكانات وغيرها – توجد وحدة أساسية يتم الأشتقاق منها وفي الأحماض موضوع دراستنا فأن حامض الخليك يعتبر الأصل وأية تفرعات تكون مشتقات لأصله الالكيلي:

CH_3

CH_3CH_2COOH CH_3CHCH_2COOH

Methyl acetic acid lsopropyl acetic acid

٣- الطريقة الحديثة المتسلسلة : IUPAC

وفيها يكون أسم الحامض هو أسم الالكان المقابل عدا أن التعبير عن وجود مجموعة الكربوكسيل (تدخل ذرة كربونها في العدد) بحذف الحرف (e-) من الالكان واستبداله بالمقطع (oic acid-) أي أن Alkane تصبح Alkanoic acid وهذا اسم اخر لهذه العائلة ، وتنجح هذه الطريقة في تسمية Naming الاحماض ذات التراكيب الاكثر تعقيدا حيث تخفق الطرق السابقة الذكر في تسميتها.

$HCOOH$	CH_3COOH	CH_3CH_2COOH
Methanoic acid	Ethanoic acid	Propanoic acid

وعند تسمية الأفراد ذات السلاسل الطويلة والمتفرعة بهذه الطريقة ـ يتم أختيار أطول سلسلة كربونية تتصل بها المجموعة الكربوكسيلية ونعتبرها المركب الأصلي ثم ترقم تلك السلسلة علي أن تحمل ذرة كربون الكربوكسيل الرقم واحد (١) ثم نكتب الاستبدالات بعد ذلك مرتبة ابجديا عند كتابة الأسم الكيميائي للحامض مع رقم ذرة الكربون التي تم عليها الإستبدال.

$^{1}COOH$

$CH_3CH_2\ ^{2}CH\text{-}^{3}CH_2$

$^{5}CH_3\text{-}\ ^{4}CH_2$

2-Ethylpentanoic acid

$CH_3CH(OH)CH_2COOH$

3-Hydroxybutanoic acid

$^{6}CH_3{}^{5}CH{=}{}^{4}CH{}^{3}CH_2{}^{2}CH_2{}^{1}COOH$

4-Hexenoic acid

- وعندما يحتوي المركب العضوي علي مجموعتين كربوكسيل يعرف بـ Alkanedioic acid ، كما قد يكتب اسم الهيدروكربون الأصلي (مجموعة الالكيل) كما لو كانت مجموعة الكربوكسيل غير موجودة ثم يضاف بعد ذلك المقطع Carboxylic acid هذا يحدث في أفراد الأحماض عسيرة التسمية بإي من الطرق السابقة مثل الأحماض الحلقية :

$CH_2 - CH - COOH$

$CH_2 - CH_2$

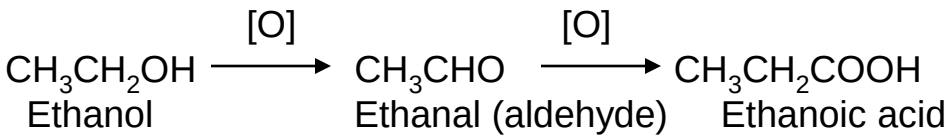
Cyclobutanecarboxylic acid

تحضير الأحماض الكربوكسيلية:

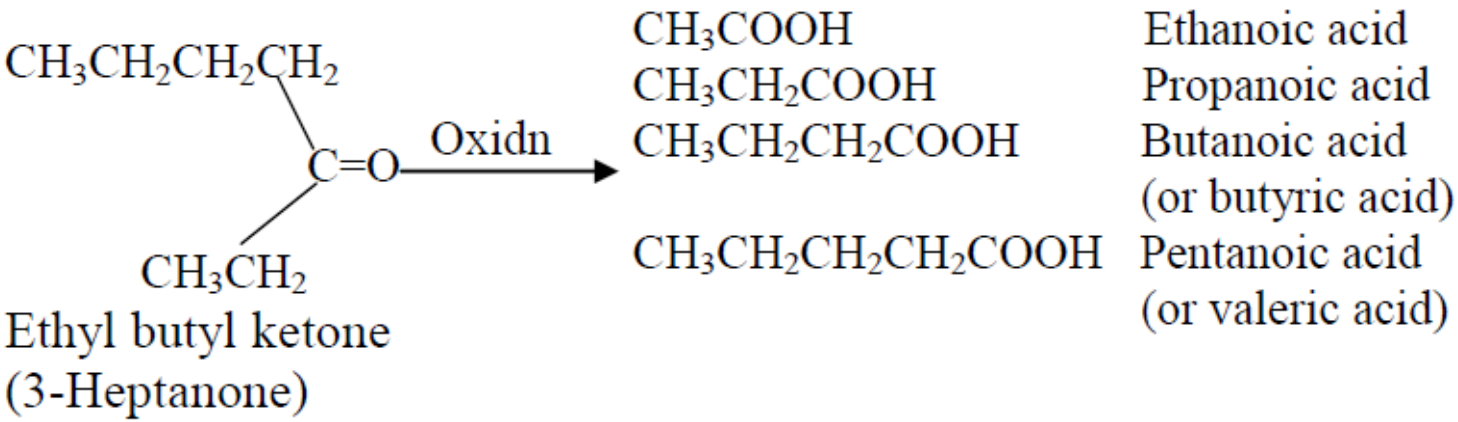
أولا:الأكسدة: Oxidation

١ـأكسدة الكحولات: Oxidation of alcohols

تتأكسد الكحولات الأولية إلي الدهيدات في خطوة التفاعل الأولي ثم إلي أحماض كربوكسيلية يتضمن نفس عدد ذرات الكربون للكحول البادئ في التفاعل:



والكحول الثانوي يتأكسد إلي الكيتون وتحت ظروف أكسدة أقوي يتأكسد إلي خليط من الأحماض العضوية كل منها يحتوي علي عدد أقل من ذرات الكربون وتتوقف نقطة الإنفصال علي ظروف التفاعل مثل تركيب الكيتون نفسه والعامل المؤكسد المستعمل والظروف المحيطة بالتفاعل:

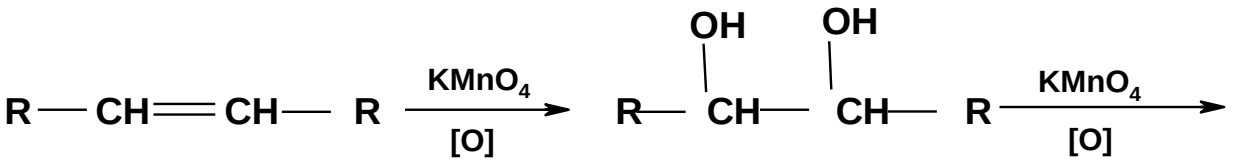


Ethyl butyl ketone
(3-Heptanone)

٢-أكسدة الأولفينات: By oxidation of alkenes

تتحول الأولفينات بالأوزون إلي مركبات كربونيلية والتي تتأكسد بدورها إلي أحماض , ويمكن كذلك أكسدة الأولفينات بـ $KMnO_4$ المشبعة حتي تنكسر الرابطة المزدوجة وينتج حامض كربوكسيلي واحد أو خليط من حمض وكيتون حسب تركيب الأولفين وحسب العامل المؤكسد.

وترجع أهمية هذا التفاعل في تحديد موضع الرابطة المزدوجة إلي التعرف علي المركبات غير المشبعة. ويندر إستعماله في تحضير الأحماض.





٣-أكسدة الألكاينات: Oxidation of alkynes

ينتج عن معاملة الألكاينات (هيدروكربونات بها رابطة ثلاثية) بالأوزون كسر عند الرابطة الثلاثية ، وناتج التفاعل هو الأحماض الكربوكسيلية:

ثانيا: التحلل المائي: By hydrolysis

في وجود حامض معدني مخفف تتحلل مائيا مشتقات الاحماض الكربوكسيلية مثل الاسترات وكلوريدات الاحماض والاندريدات والاميدات والنيتريلات إلي الاحماض الكربوكسيلية المقابلة:

١-التحلل المائي للاسترات : By hydrolysis of esters

وهي تعتبر مكونا رئيسيا بالدهون والتي توجد بالطبيعة وخاصة الاحماض الكربوكسيلية كبيرة السلسلة (العالية) ، وتحلل الاسترات مائيا ينتج عنه الاحماض الكربوكسيلية:

- ٢-التحلل المائي لكلوريدات الاحماض: Hydrolysis of acid chloride
- ٣-التحلل المائي لاندريدات الاحماض: Hydrolysis of acid anhydride
- ٤-التحلل المائي للأميدات: Hydrolysis of amides

ثالثا: تفاعل جوهر جرينار مع ثاني أكسيد الكربون:

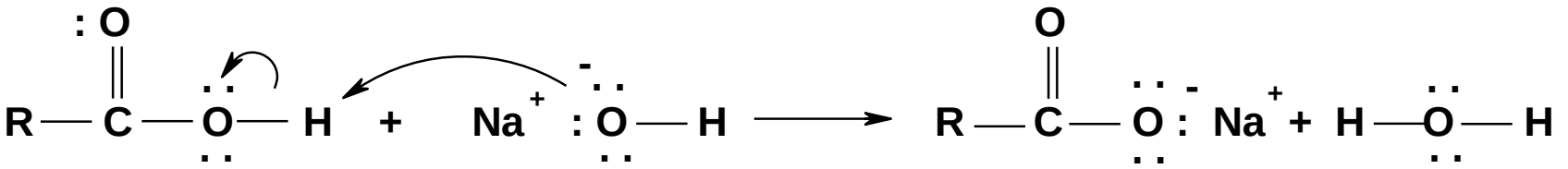
وتقل درجة الحموضه للحامض الكربوكسيلى بوجود مجموعات دافعة للالكترونات بينما تزداد فى وجود المجاميع الساحبه مثل NO_2 , F , I فالأولى تقلل التأين والثانية تزيد التأين وكلما زاد تأين المركب الكربوكسيلى ارتفعت حامضيته ومن غير المألوف أن وجود المجاميع الساحبه للاكترونات يزيد من ثبات الحامض وذلك بسبب زياده ظاهره التأرجح التى تزيد من استقرار الحامض بينما المجاميع الدافعة تحدث عدم الاستقرار لإنحسار ظاهرة التأرجح وضعفها.

- **الرابطة الهيدروجينية : Hydrogenn bonding (التجمع الجزيئي)**

تكون الاحماض الكربوكسيلية رابطة هيدروجينية - وهي أقوي مما في كثير من المركبات المشهورة ، علي سبيل المثال الكحولات وغيرها – وذلك بدليل إرتفاع درجات غليان الأحماض عن الكحولات ، ويبدو ذلك واضحا في الأحماض المستقيمة السلسلة وذات ذرات الكربون القليلة.

الخصائص الكيميائية: Chemical properties

- تختص الاحماض الكربوكسيلية بتفاعلات متعددة وشتى كما سنبينه لاحقا ولكن وبصفة عامة يجب أن نعرف أن الاحماض العضوية تتفاعل مع القواعد مثل NaOH ليكون الناتج قاعدة ضعيفة وحامض ضعيف:



Stronger acid Stronger base Weaker base Weaker acid

- **تفاعلات الاحماض الكربوكسيلية تشتمل علي الآتي:**
- ١-تفاعلاتها كأحماض (حامض مع قاعدة) الناتج الملح والماء: As acids
- ٢-الاختزال : Reduction بمركب مختزل قوي مثل $LiAlH_4$
- ٣-تحولها إلي كلوريد الأسيل: Conversion to acyl chlorides
- ٤-تحولها إلي اندريدات الاحماض: Conversion to acid anhydrides
- ٥-تحولها إلي استرات: Conversion to esters
- ٦-تحولها إلي لاكتونات: Conversion to lactones
- ٧-تحولها إلي أميدات وايميدات: Conversion to amides and imides

وللابتعاد عن تصعيب الأمر سوف ننتقي بعض التفاعلات التي تيسر لنا فهم هذه المجموعة، وهي كالتالي:

أولا : تفاعلات الأصل الالكيلي : (الهلجنة والأكسدة)

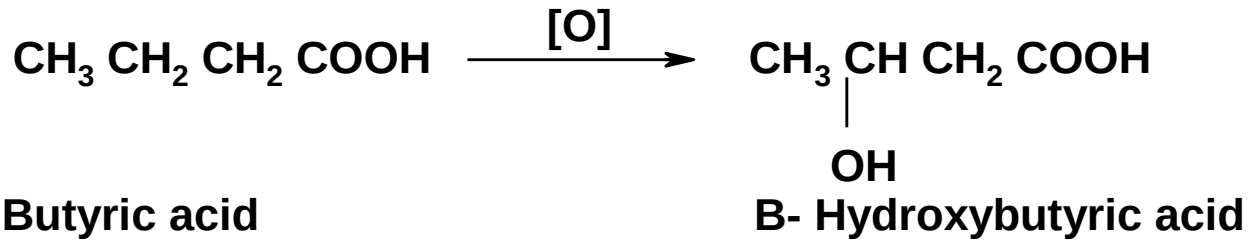
أ ـ تفاعلات الاستبدال علي ذرة الكربون ألفا :

تتفاعل الاحماض الكربوكسيلية الاليفاتية مع البروم أو الكلور في وجود عامل مساعد مثل هاليدالفسفور والناتج هو a-Halo acids وهذا التفاعل يعرف بتفاعل هل- فولهارد - زيلنيسكي:

$$R\,CH_2\,CO_2H \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ X_2\ ,\ P} R\,\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\,CO_2H$$

ب- الاكسدة : Oxidation

يعتبر مركب Hydrogen peroxide (H_2O_2) أو فوق أكسد الهيدروجين عامل مؤكسد قوي حيث يستطيع أكسدة الأصل الالكيلي عند ذرة الكربون في الوضع β (بيتا):

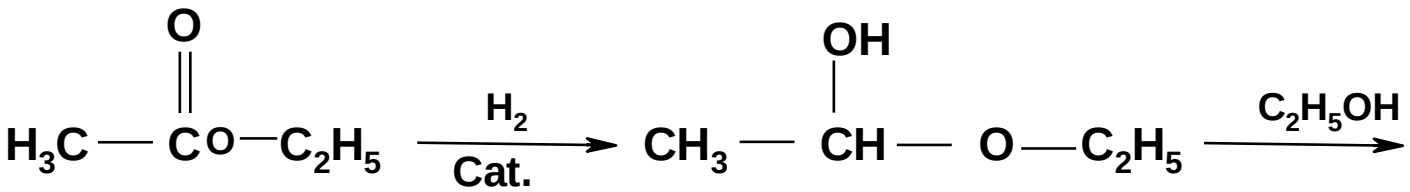


ثانيا : تفاعلات مجموعة الكربوكسيل :

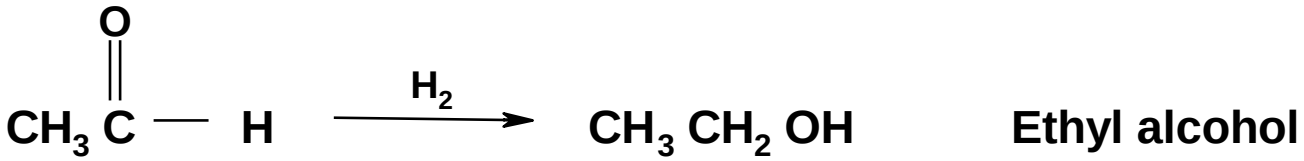
ومجموعة الكربوكسيل هي عدد من المراكز الفعالة في الحامض العضوي (-COOH)

(أ)- تفاعلات مجموعة الكربونيل :

كما سبق فإنه عندما تتأين الأحماض فإنها لا تحتوى على رابطة مزدوجة – وعلى هذا فإن تفاعلات مجموعة -CO– لا تظهر فى حمض الخليك والسلسلة المتجانسة مباشرة – ولكن عندما تفقد خاصة التأين والتأرجح (بتحويلها الى مشتقات كالآستر) فإن هذه المشتقات تعطى تفاعلات مجموعة الكربونيل : فمثلا يمكن إضافة H_2 الى الإستر:



Hemiacetal



Ethyl alcohol

Acetaldehyde

الأمينات الأليفاتية
Aliphatic amines

وتعتبر الامينات أشهر الأمثلة وأنسبها علي قاعدية المركبات العضوية والأمينات المعنية بالدراسة هنا هي الأليفاتية وعلي ذلك فإن رمزها العام:

تقسيم الامينات:

تقسم الامينات طبقا لعدد المجاميع المرتبطة بذرة النيتروجين إلي:

أمينات أولية: Primary amines (1^{o}) $R\text{-}NH_2$

أمينات ثانوية: Secondary amines (2^{o}) $R_2\text{-}NH$

أمينات ثالثية: Tertiary amines (3^{o}) R_3N

تسمية الأمينات : Nomenclature of amines

أصبح من المعلوم أن الامينات تشمل المركبات آحادية الامين والعديدة الأمين وكذا الامينات الاليفاتية والامينات العطرية والاخيرة هي مشتقات للامينات الاليفاتية البسيطة .

التسمية بالطريقة العادية : Common system

بهذه الطريقة تسمي الامينات بأمينات الالكيل Alkyl amines حيث تعتبر الامينات مشتقات للأمونيا والتي حدث استبدال لذرات الهيدروجين فيها بمجاميع الالكيل

فيضاف المقطع amine (لوجود $-NH_2$) في نهاية الأصل الالكيلي الأطول في الأمين الثانوي والثلثي:

$CH_3.NH_2$	$CH_3NHC_2H_5$	$CH_3\ N\text{-}C_3H_7$ C_2H_5
Methylamine (1^o)	Methylethylamine (2^o)	Methylethylpropylamine (3^o)

التسمية بالطريقة الحديثة: IUPAC

أولا: وفيها يكتب التعبير(amino) بدلا عن (amine) وقد يتصدر هذا المقطع (amino) اسم الامين في بعض الاحوال – بشرط وضع رقم ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الامنيو تلك:

ثانيا: وهي المستخدمة في تسمية الأمينات بصفة عامة لمقدرتها علي التعامل مع جميع مركبات الآمين وتكون كالتالي:

١ – تحدد السلسلة الكربونية الأطول في المركب والتي بها مجموعة الأمين وتعتبر جزع المركب أو أصله.

٢- يتم ترقيم السلسلة الكربونية بداية من الجهة القريبة من مجموعة الأمين (لا ترقم إذا كانت مجموعة الأمين علي الطرف ولا توجد استبدالات علي السلسلة المشبعة)

٣ - بعد أن يذكر رقم ذرة الكربون (C) المتصلة بها مجموعة الأمين(NH_2 -)، يكتب أسم السلسلة أو الحلقة محذوفا منها الحرف(e).

٤ – بدلا عن الحرف الاخير والمحذوف من الالكان المقابل تضاف كلمة(amine).

Ethanamine $C_2H_5NH_2$

Propanamine $CH_3CH_2CH_2NH_2$

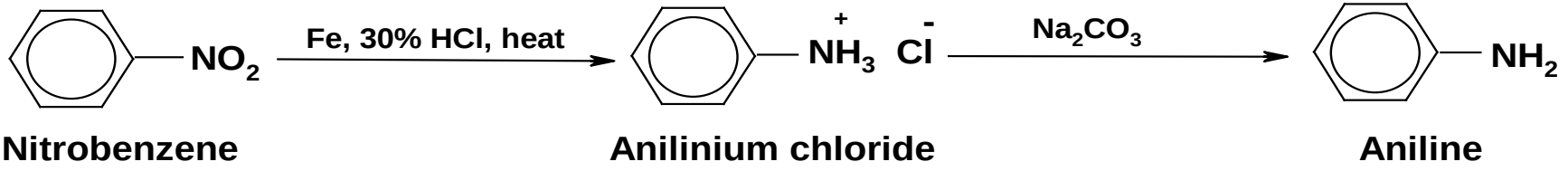
طرق تحضير الأمينات : Preparation of amines

أولا: الانتاج المصنعي "علي النطاق التجاري": Industrial source

بعض الأمينات البسيطة والتي تحظي بأهمية كبيرة تحضر علي النطاق التجاري بعمليات وطرق غير التي هي متبعة عادة بالمعامل.

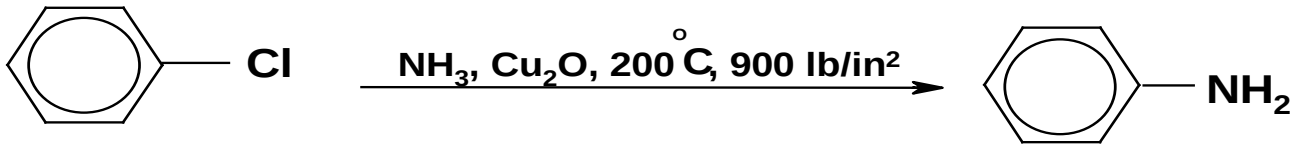
١- **الانيلين Aniline** يعتبر أعظم الأمينات أهمية لذا فأنه يحضر مصنعيا بعدة طرق منها:

أ-اختزال النيتروبنزين بجواهر عادة رخيصة مثل الحديد وحمض الهيدروكلوريك المخفف (أو قد يكون باستخدام محفزات إضافة الهيدروجين بدلا عن الأكسجين)- وينتج بذلك الأنيلين:



Nitrobenzene Anilinium chloride Aniline

ب- بمعاملة الكلوروبنزين بالأمونيا علي درجات حرارة مرتفعة وتحت ضغط مرتفع وذلك في وجود محفز هو أكسيد النحاس عادة فينتج الانيلين:



Chlorobenzene Aniline

ثانيا: التحضير المعملي :

١-أمكن تحضير خليط الأمينات الثلاثة 1°,2°,3° وذلك عن طريق التحلل النشادري Ammonolysis لكل من :

- **أ-هاليد الالكيل (وتعرف بطريقة هوفمان)**
- **ب-الكحولات**