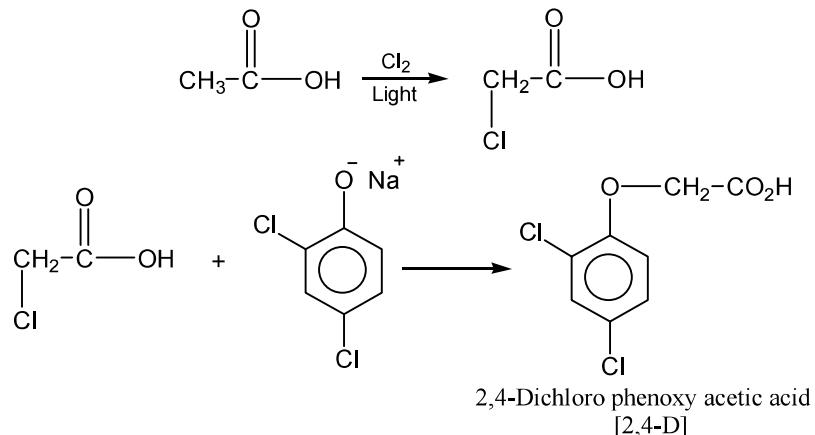


الطريقة الحديثة : عن طريق إماهة الأستلين إلى أسيتالهيد ثم أكسستها إلى حمض الخليك ويستعمل كمذيب عضوي للمواد المراد أكسستها لأنه لا يتأثر بالعوامل المؤكسدة ويستخدم في صناعة مبيد الأعشاب

Herbicide 2,4-D



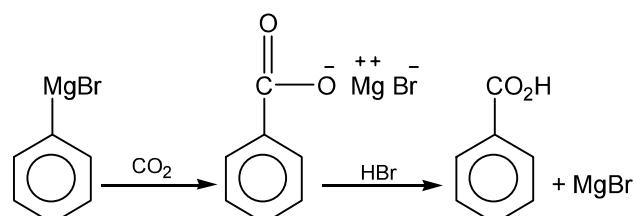
ملاحظة

- يطلق على حمض الخليك ذو التركيز 100% اسم حمض الخليك الثلجي لأنه يتجمد عند درجات الحرارة المنخفضة على شكل بلورات عديمة اللون تشبه الثلج.

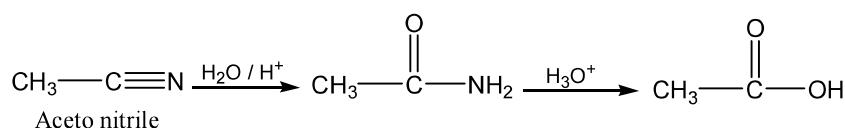
تحضير الأحماض الكربوكسيلية بشكل عام

- 1 - أكسدة الكحولات الأولية (ص¹⁶²-)
- 2 - شطر الألكينات بالأكسدة (ص¹⁰⁶-)
- 3 - أكسدة أكيل بنزرين (ص¹⁴¹-)

4 - كربنة متفاعلات جريبار Carbonation of Grignard reagent

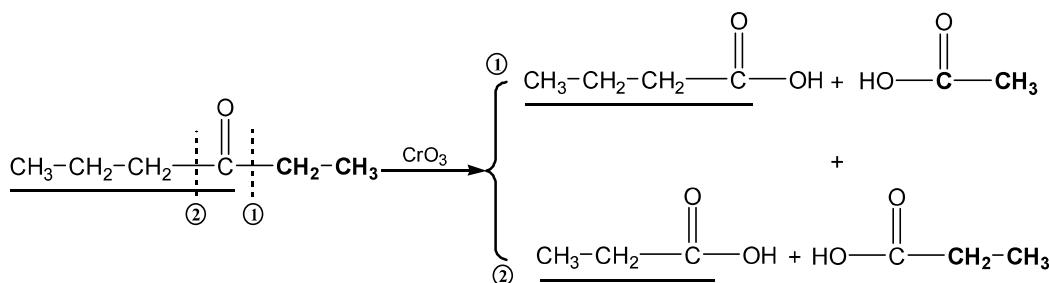


5 - إماهة النيتريلات Hydrolysis of nitriles

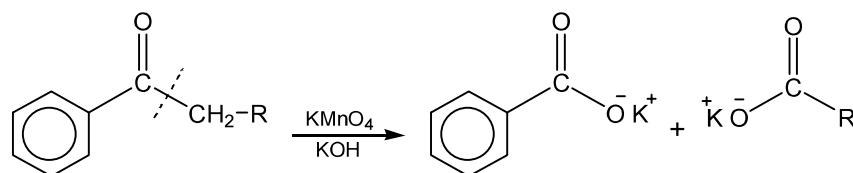


6 - من كلوريدات الأحماض (ص²⁵⁶-)

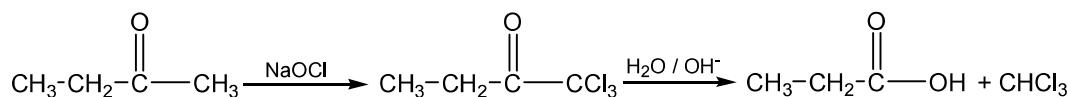
7 - من الكيتونات : إن أكسدة الكيتونات البسيطة تعتبر عملية صعبة جداً حيث يتأكسد الأسيتون ببطء شديد عند تفاعلها مع KMnO_4 أو بوجود H_2CrO_4 على الساخن ولكن بالنسبة للسلسل الطويلة غير المتماثلة تكون عملية الأكسدة قوية وجيدة وتعطي خليط من الأحماض الكربوكسيلية كما يلي :-



أما الكيتونات الأروماتية من نوع alkyl aryl ketone والتي تحتوي على α -hydrogen تتأكسد بحيث تنشطر الرابطة بين مجموعة الألกيل والكربونيل وتنتج أحماض كربوكسيلية .

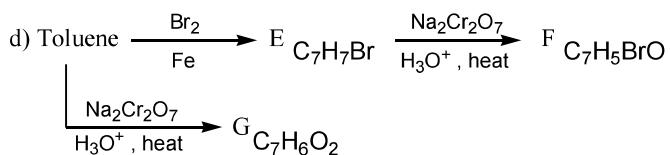


كما يمكن الحصول على الأحماض الكربوكسيلية من إماهة ناتج تفاعل الكيتونات مع Hypochlorites ويستخدم هذا التفاعل في الحصول على الكلورفورم .



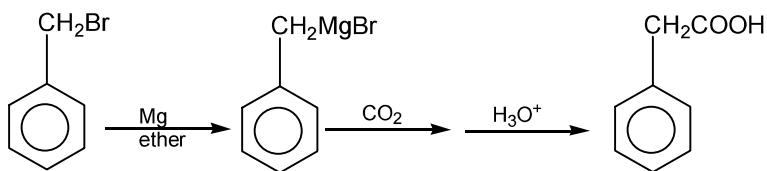
1-5 تعرف على المركبات في التفاعلات التالية ؟

- a) 4-Pentenoic acid + $\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{A}$
- $\xrightarrow[\text{0-10}^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4 / \text{OH}^-} \text{B}$
- b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CO}_2\text{H} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{C}$
- c) 5-Chloro-1-pentene $\xrightarrow[\text{Et}_2\text{O}]{\text{Mg}} \xrightarrow{\text{CO}_2} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{D}$



- a) A = Pentanoic acid , B = 4,5-Dihydroxy pentanoic acid
 b) C = 2-Hydroxy-5-hexenoic acid , c) D = 5-Hexenoic acid
 d) E = o,p-Bromo toluene , F = o,p-Bromo benzoic acid , G = Benzoic acid

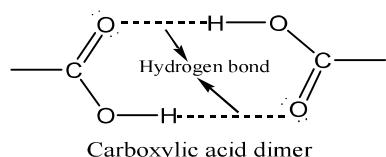
؟ Benzyl bromide من Phenyl acetic acid 2-5



الخواص الفيزيائية

1 - الحالة الفيزيائية Physical state : الأحماض التي تحتوي على ذرة كربون واحدة إلى أربع ذرات كربون تكون سوائل خفيفة والتي تتكون من خمس إلى تسع ذرات كربون عبارة عن سوائل ثقيلة والأحماض التي تتكون من عشر ذرات كربون فأكثر تكون في الحالة الصلبة .

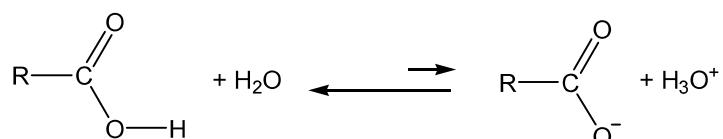
2 - درجة الغليان : بسبب القطبية العالية لجزئيات الأحماض الكربوكسيلية ومقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها تكون ذات درجات غليان عالية جداً حيث تكون جزئ يعرف بالجزئ المضاعف dimer وهو عبارة عن ترابط جزيئين من جزيئات الأحماض الكربوكسيلية برابطة هيدروجينية فتصبح كأنها جزئ واحد .



3 - الذوبانية Solubility : الأحماض الكربوكسيلية الأربع الأولى تذوب بأي كمية في الماء بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء وتقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي إلى أن تصبح عديمة الذوبان في الماء .

الخواص الكيميائية

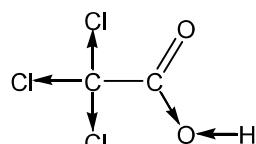
1 - الحموضة Acidity : تصنف الأحماض الكربوكسيلية كأحماض ضعيفة بسبب تأينها الضعيف في الماء



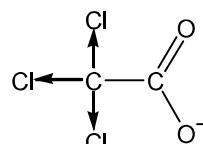
تزداد قوة الحموضة بوجود المجاميع الساحبة للإلكترونات لأنها تعمل على زيادة استقرار الأنيون حيث تقلل من تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل مما يجعل ذرة الأكسجين تسحب الإلكترونات الرابطة O-H نحوها لتعويض النقص الإلكتروني فيسهل فقد البروتون بينما تقل الحموضية بوجود المجاميع الدافعة للإلكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين .

يوضح الجدول التالي تأثير المجموعات الساحبة والدافعة على الحموضة وذلك من خلال قيم K_a :-

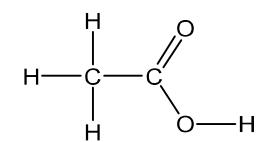
Structure	K_a
Cl_3CCOOH	0.23
Cl_2CHCOOH	3.3×10^{-2}
HCOOH	1.7×10^{-4}
CH_3COOH	1.7×10^{-5}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	1.3×10^{-5}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6.4×10^{-5}



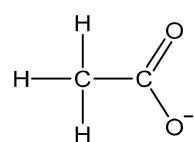
Strong electron withdrawing



Stabilization of anion



Weak electronic release



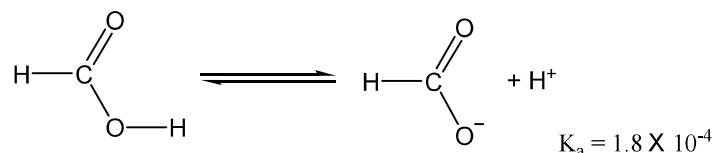
Small stabilization of anion

إن حموضية الأحماض الكربوكسيلية أقوى من حموضية الكحولات وأضعف بكثير من حموضية الحوامض غير العضوية .

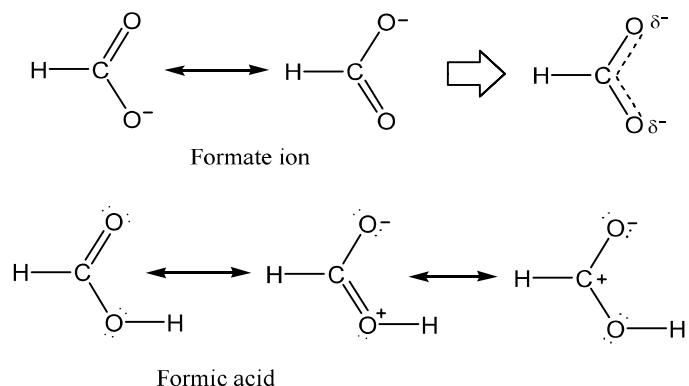
HCl	HCOOH	CH ₃ OH
pK _a = -7	4.75	15.2

إن الحموضية الأعلى لحمض الفورميك من الميثanol تعود إلى اتزان الأيون الناتج كما يلي :-

1 - اتزان أيون الفورمات مع حمض الفورميك

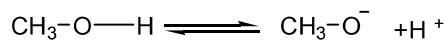


أيون الفورمات أكثر ثباتاً من جزئي الفورميك وذلك بسبب توزيع الشحنة السالبة على ذرتين الأكسجين بفعل الرنين وهذا لا يحدث في جزئي الفورميك وبالتالي يكون أيون الفورمات هو السائد .



2 - اتزان أيون الميثوكسيد مع جزئي الميثanol

لا يوجد في هذا الجزيء أو الأيون الناتج رنين وتكون الشحنة السالبة مركزة على ذرة الأكسجين وبالتالي يكون الميثanol هو السائد .

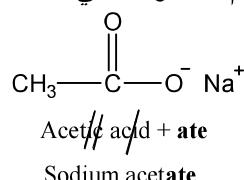


ملاحظة

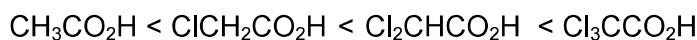
▪ تزداد الحمضية كلما اقتربت المجاميع الساحبة من مجموعة الكربوكسيل .

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$	$\text{Cl} \quad \gamma$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$	$\text{Cl} \quad \beta$	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{-COOH}$	$\text{Cl} \quad \alpha$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH-COOH}$
$\text{pK}_a =$	4.82		4.52		4.05	2.86

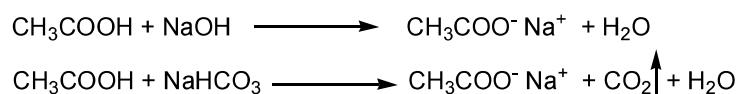
▪ عندما يفقد الحمض الكربوكسيلي البروتون يسمى الناتج عن طريق استبدال المقطع *ic acid* من اسم الحمض بالمقطع *ate* ثم يكتب اسم المجموعة التي حل محل الهيدروجين .



3- رتب المركبات التالية على حسب الزيادة في الخاصية الحمضية ؟



2 - تفاعل تكوين الأملاح Salt formation : تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية بسهولة مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم وبيكرbonات الصوديوم وتكون أملاح صوديوم ذاتية في الماء .



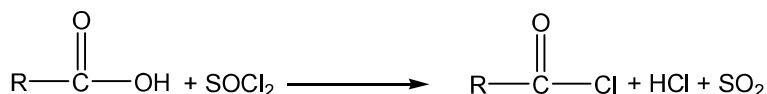
يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين الأحماض الكربوكسيلية التي لا تذوب في الماء وبين الكحولات والفينولات التي لا تذوب في الماء أيضاً وذلك لأن الفينولات لا تتفاعل مع بيكرbonات الصوديوم (ماعدا Nitrophenol) والكحولات التي لاتذوب في الماء لا تتفاعل مع محلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم أو بيكرbonات الصوديوم .

3 - تفاعلات الاستبدال

أ - استبدال مجموعة الهيدروكسيل من مجموعة الكربوكسيل

تكوين كلوريدات الحمض

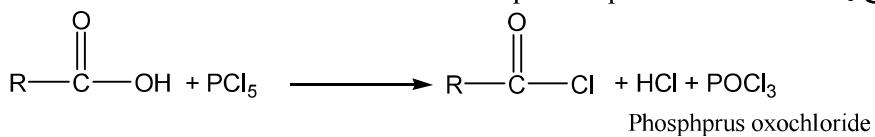
التفاعل مع SOCl_2



التفاعل مع PCl_3

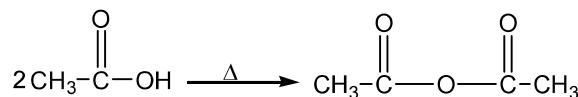
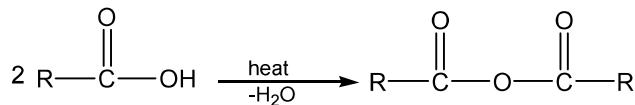


التفاعل مع PCl_5

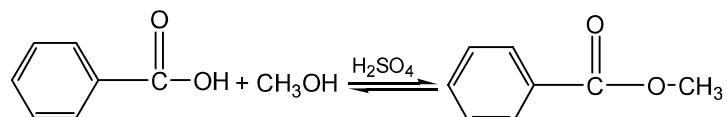
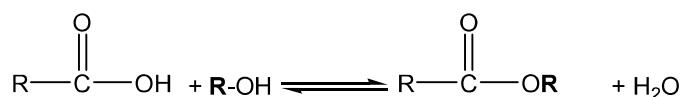


تكوين انهيدريدات الحمض

نزع الماء من الأحماض الكربوكسيلية Dehydration of carboxylic acids



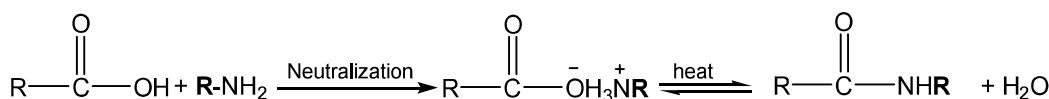
التفاعل مع الكحولات : وينتج عنه إسترات



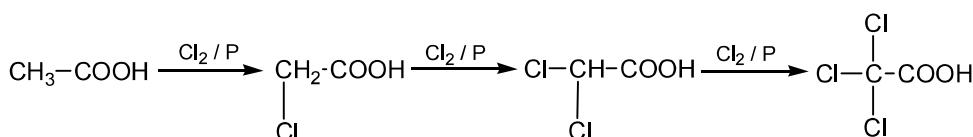
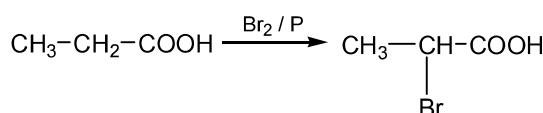
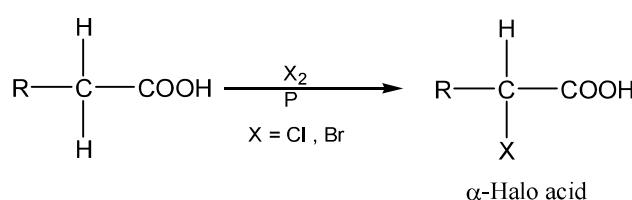
وهذا التفاعل عكسي لذا يجب إضافة مادة نازعة للماء مثل حمض الكبريتิก المركز أو سحب الإستر المكون من وعاء التفاعل أو عن طريق زيادة تركيز إحدى المتفاعلات .

تكوين الأميدات

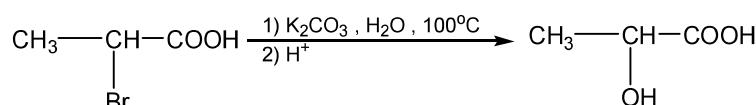
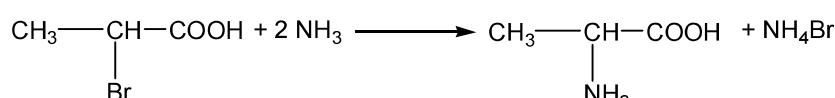
التفاعل مع الأمونيا أو الأمينات Reaction with Ammonia or Amines



ب - تفاعل استبدال هيدروجين ألفا : ويعرف بتفاعل Hell – Volhard – Zelinski أو يكتب مختصرأ HVZ reaction وهو تفاعل استبدال هيدروجين ألفا بالهالوجين حيث يتفاعل الهالوجين مع الحمض الكربوكسيلي في وجود الفوسفور الأحمر كحفاز أو PBr_3 وهو الحفاز الفعلي لأن الفوسفور يتفاعل مع Br_2 ويعطي PBr_3

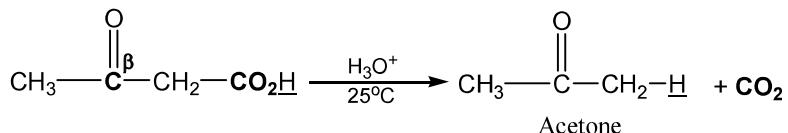


تعتبر هذه الأحماض ذات أهمية صناعية كبيرة حيث يمكن تحويلها إلى مجموعات وظيفية أخرى .

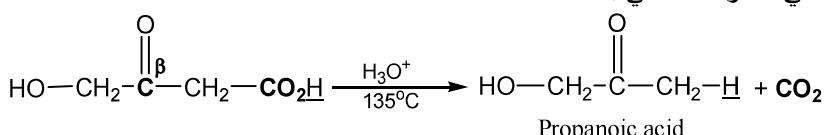


4 - تفاعل نزع مجموعة الكربوكسيل Decarboxylation : يعتبر هذا التفاعل محدود لأنه يتم في الحالات التالية فقط :-

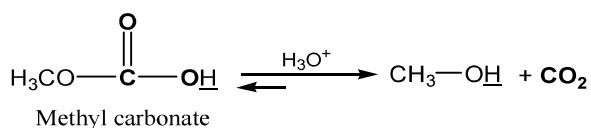
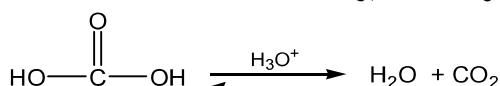
الأحماض التي تحتوي على مجموعة كيتونية في موقع بيتا β -Keto acids تتفاعل في محلول حمضي عند درجة حرارة الغرفة .



ii. حمض مالونيك ومشتقاته Malonic acid and derivatives : يتم نزع مجموعة الكربوكسيل بتسخينه في محلول حمضي.



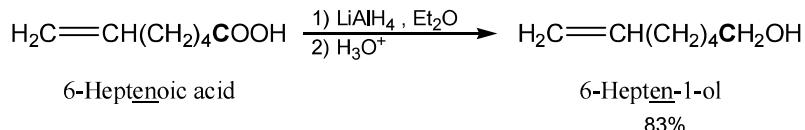
.iii حمض الكربونيك ومشتقاته Carbonic acid and derivatives : يتحلل تلقائياً في محلول مائي إلى ثانية أكسيد الكربون وماء لأنه غير ثابت .



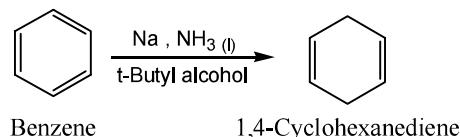
لا يحدث هذا التفاعل في الوسط القاعدي بسبب وجود مجموعة كربونيل في موقع بيتا فتحول إلى أملاح ولا يحدث لها حذف لمجموعة الكربوكسيل.

5 - تفاعل الاختزال

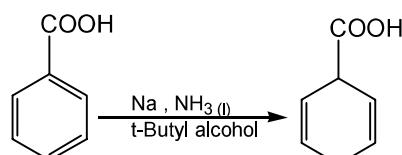
اختزال مجموعة الكربوكسيل : يتم اختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية باستخدام LiAlH_4 ولا يستخدم NaBH_4 لأن حمضية من LiAlH_4 وذلك لأن الرابطة $\text{Al}-\text{H}$ تكون أكثر قطبية من الرابطة $\text{B}-\text{H}$.



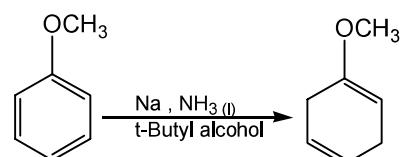
اختزال بيرج Birch reduction : هو اختزال يتم في حلقة البنزين حيث يحول الحلقة الاروماتية إلى 1,4-Cyclohexadiene كما يلي :-



ويمكن لهذا التفاعل أن يحدث في مستبدلات البنزين حيث يتتأثر الناتج بنوع المجموعة المستبدلة فإذا كانت المجموعة ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة الكربوكسيل في حمض البنزويك فإن الناتج يكون 3-Substituted-1,4-cyclohexadiene كما في التفاعل التالي :-

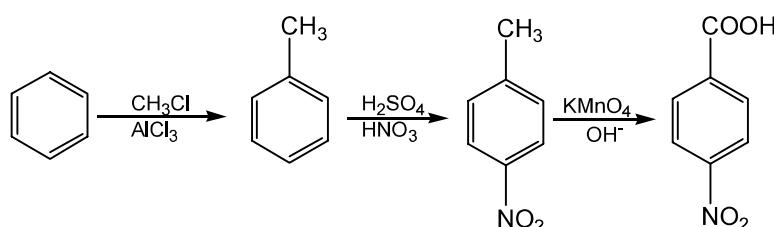


وإذا كانت المجموعة المستبدلة على حلقة البنزين دافعة للإلكترونات مثل مجموعة ميثوكسي في الأنisol يكون الناتج 1-Substituted-1,4-cyclohexanediene والسبب في ذلك الاختلاف يرجع لثبات الجذر الحر الناتج عن الرنين .

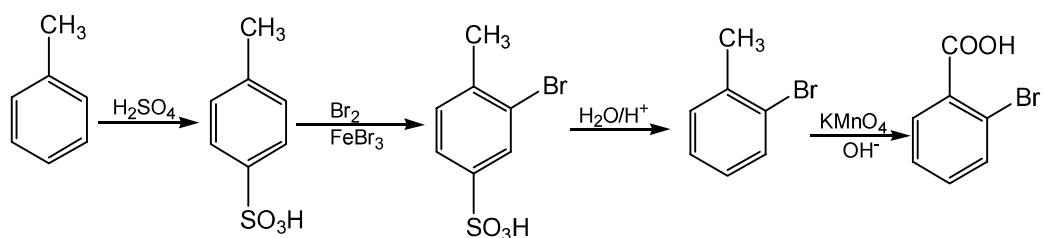


4-5 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

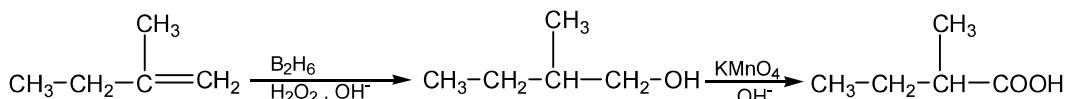
a) Benzene \rightarrow p-Nitro benzoic acid



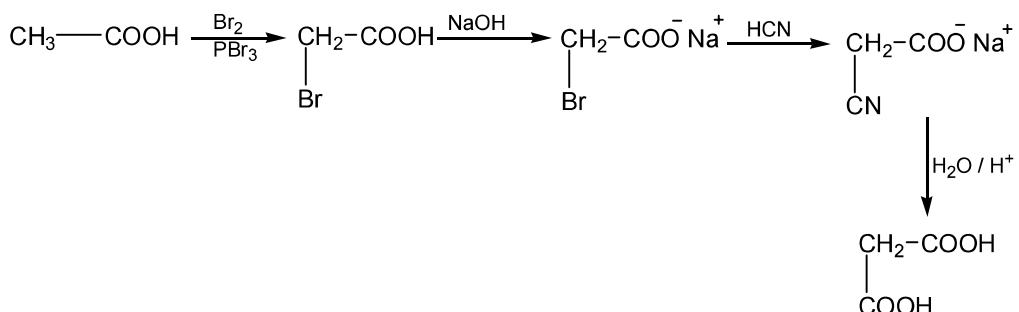
b) Toluene → o-Bromo benzoic acid



C) 2-Methyl-1-butene → 2-Methyl butanoic acid



d) Ethanoic acid → Malonic acid



٥-٥ تعرف على المركبات في التفاعلات الآتية ؟

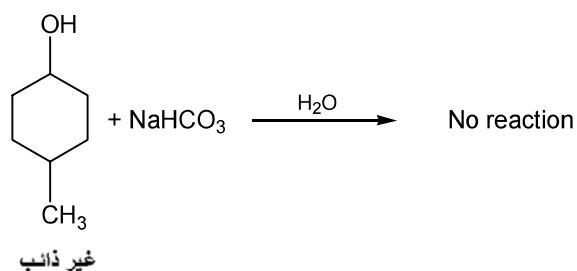
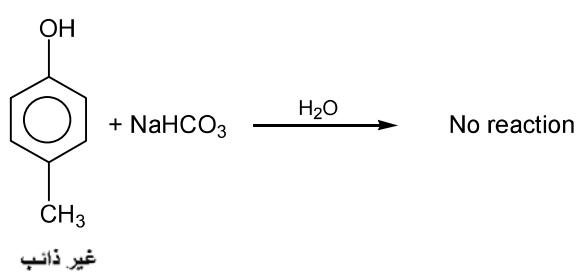
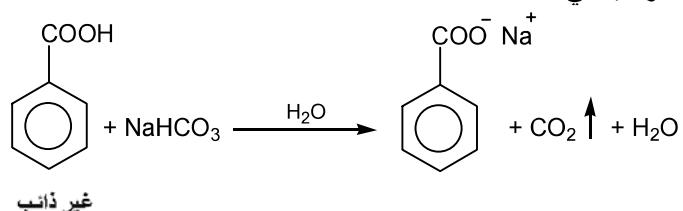
- 1) 4-Pentenoic acid + LiAlH₄ $\xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}}$ $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$ A
- 2) 4-Chloro butanoic acid $\xrightarrow[\text{Et}_2\text{O}]{\text{LiAlH}}$ $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$ B
- 3) Benzoic acid $\xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{Br}_2}$ C $\xrightarrow[\text{Et}_2\text{O}]{\text{LiAlH}}$ $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$ D
- 4) D $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ E

A = 4-Penten-1-ol , B = 4-Chloro-1-butanol , C = m-Bromo benzoic acid ,
D = m-Bromo benzyl alcohol , E = m-Bromo benzyl chloride

6-5 كيف تميز باختبار كيميائي بين المركبات التالية ؟

4-Methyl cyclohexanol , p-Methyl phenol , Benzoic acid

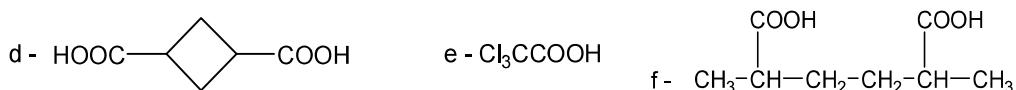
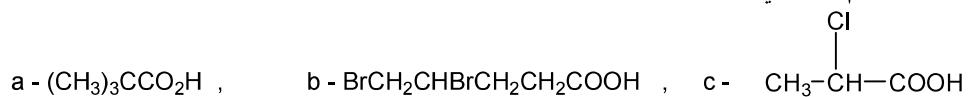
عن طريق اختبار الذوبانية في الماء



ولتتمييز بين الفينول والكحول يستخدم التفاعل مع HBr أو NaOH

أسئلة

7-5 ما هو الاسم النظامي للمركبات الآتية ؟

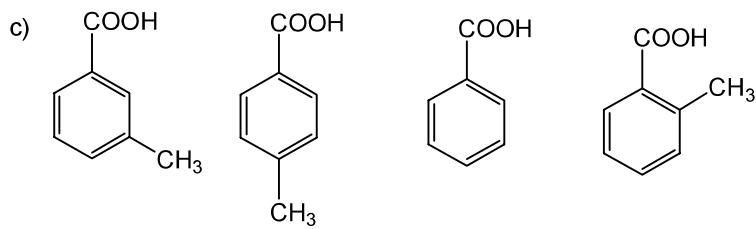
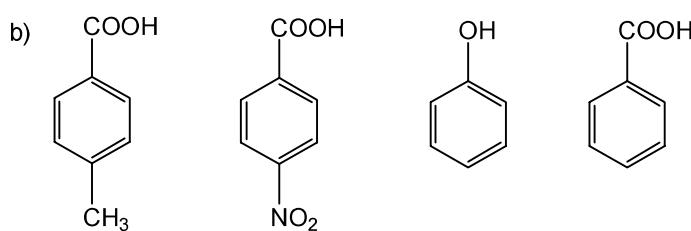
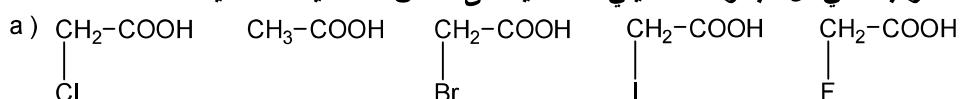


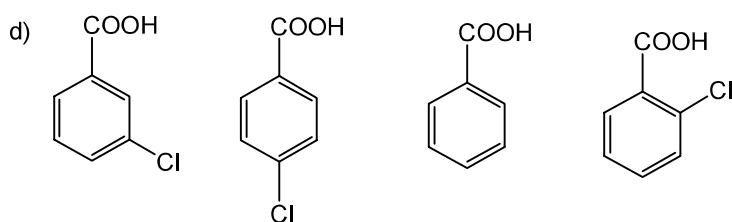
8-5 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية ؟

- a- Heptanedioic acid , b- Triphenyl acetic acid , c- 2-Hexen-4-ynoic acid
 d- 4-Ethyl-2-propyl octanoic acid , e- 3-Chloro phthalic acid ,
 f- Hexanedioic acid [Adipic acid] , g- Pentanedioic acid [Glutaric acid]
 h- 3-Methyl benzoic acid [m-Toluic acid] ,
 i- 2-Hydroxy benzene carboxylic acid [Salicylic acid]
 k- 2,5-Dihydroxy benzoic acid [Gentisic acid]

9-5 ارسم كل التراكيب البنائية للمركبات التي تشتهر في الصيغة الجزيئية $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ ؟ ثم أعطي كل منها اسمًا مناسباً ؟

10-5 رتب المركبات في كل مجموعة مما يلي تصاعدياً على أساس الخاصية الحمضية ؟





11-5 حدد الرابطة O-H الأطول في المركبين التاليين ؟ ولماذا ؟



12-5 لماذا تعتبر الأحماض الكربوكسيلية نيوكلوفيلات ضعيفة ؟

13-5 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

- a) Benzene → m-Nitro benzene carboxylic acid
- b) p-Chloro toluene → p-Chloro phenyl acetic acid
- c) Pentanoic acid → Pentanol
- d) Pentanoic acid → Hexanone
- e) Butanoic acid → Butanal

14-5 كيف تميز كيميائياً بين المركبات التالية ؟

Acetic acid , Ethanol , Diethyl ether

15-5 أكمل المعادلات الآتية ؟

