الخواص الفيزيائية physical properties

تعتبر جزيئة الحامض الكاربوكسيلي قطبية وتكون أواصر هيدروجينية مع بعضها ومع جزيئات أخرى وهي مشابهة للكحولات. حيث تذوب الأحماض الأليفاتية مقاربة للكحولات والأحماض التي تحتوي على أربع ذرات كاربون تذوب في الماء والتي تحتوي على خمس ذرات كاربون قليلة الذوبان ولا تذوب الحوامض التي تحتوي على أكثر من خمس ذرات. والأحماض الكاربوكسيلية تكون أواصر هيدروجينية بين الحامض الكاربوكسيلي والماء. حامض البنزويك لا يذوب في الماء لاحتوائه على عدد ذرات كاربون كثيرة

وتذوب الأحماض الكاربوكسيلية في المذيبات القطبية مثل الإيثر والكحول والبنزين. ودرجة غليانها أعلى من الكحولات؟ وذلك لأنها تكون أواصر هيدروجينية اثنان بدلاً من الواحدة. مثل حامض البيوتيريك درجة غليانه ١٦٤ ودرجة كحول البيوتيل ١١٨ م.

أملاح الأحماض الكاربوكسيلية Salts of carboxilic acids

تكون الأحماض الكاربوكسيلية أملاحاً مع القواعد القوية كهيدروكسيد الصوديوم المائي حيث أن حامضية الأحماض الكاربوكسيلية أقل بكثير من الأحماض المعدنية مثل حامض الكبريتيك وحامض الهيدروكلوريك وحامض النتريك وأكثر من الأسيتيلينات والكحولات.

$$RCOOH \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} RCOO^-$$

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOO^-Na^+ + H_2O$$

لا يذوب في الماء ملح الحامض

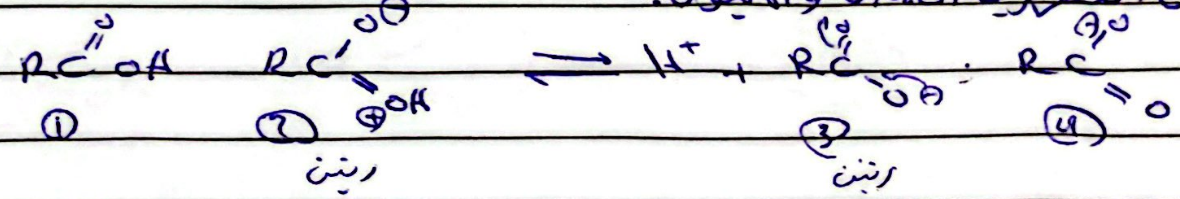
أملاح الحوامض بلورية الشكل غير متطايرة وتكون أيونات موجبة وسالبة ويمكن التغلب على القوى الالكتروستاتيكية العالية التي تربط بين الأيونات بالتسخين الى درجة عالية أو باستعمال مذيب قطبي

تذوب الاملاح في الماء ولا تذوب في المذيبات غير قطبية ولا تذوب في المعادن الثقيلة في الماء مثل الفضة والرصاص او الحديد.
وقابلية الذوبان يستفاد لتحويل الاحماض العضوية غير ذائبة الى املاح ذائبة في الماء. مثل

$$RCOOH + NaHCO_3 \longrightarrow RCOONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

الحالة الحامضية: Acidity of carboxylic acids

تعتمد حامضية الاحماض الكاربوكسيلية على تركيب الحامض وتقدر بالفرق بين استقرارية الحامض والايون.



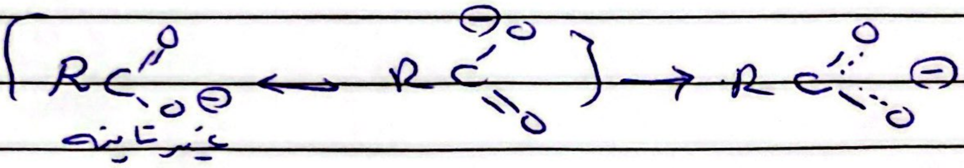
قلة استقرارية الحامض الكاربوكسيلي (١، ٢): بسبب انه يحتوي المركب الاول والثاني على ذرتين بنفس السالبية الكهربائية فان التركيب ② اقل استقرارا واكثر طاقة.

تتأثر درجة الحامضية الاحماض الكاربوكسيلية عند احتوائها على مجاميع معوضة تؤدي الى زيادة الاستقرار الايون وزيادة الحامضية الاحماض، والمجاميع التي تقلل من استقرارية الايون تقلل من حامضية الاحماض؛ فالمجاميع الساحبة

تأثير المجاميع المعوضة على الاحماض الكاربوكسيلية . على قوتها
(المجاميع الساحبة , المجاميع الدافعة

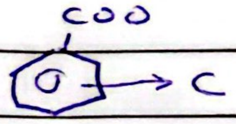
CH_3COOH	$ClCH_2COOH$	$Cl_2CHCOOH$	Cl_3CCOOH
1.75×10^{-5}	136	5.530	23.200

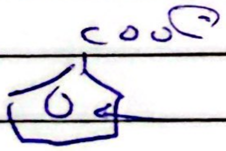
تزداد الحامضية بزيادة المجاميع المعوضة اي بزيادة المجاميع الساحبة هي Cl
وتقل قوة الحامض بوجود المجاميع الدافعة .



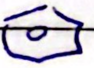
استقرار الرنين لايون الكاربوكسيل بزيد من قوة الحامض وينتج
حامضيه اقوى .

لو كان عدنا مركب اروماتي كذلك تؤدي الى زياده استقرار الايون
وزيادة قوة الحامض وزياده الاستقرار .





الدافعه تقلل من قوه الحامضيه .

مجاميع دافعة
NH_2, NHR, NR_2 و OH ، $NHCOCH_3$ ،  و R

X F, Cl, Br, I → زيادة

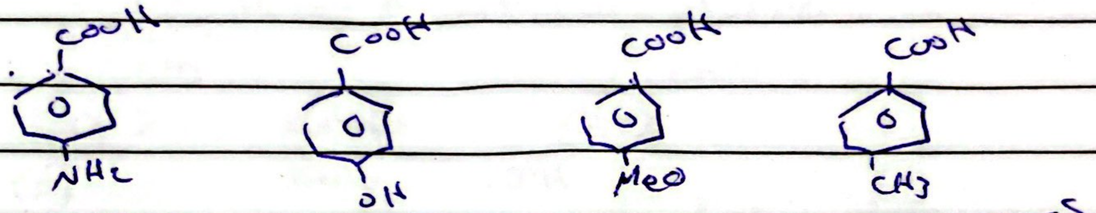
H, X, CHO, COR, SO_3H, COOH, COOR, CN

NR_3, NO_2 الكترونيه

هذه مجاميع ساحبه تزيد من قوة الحامضيه ومن درجة الحموضة وتزيد من الاستقرار عند وجودها على الحلقة او في مركب كاربوكسيلي

رتب تصاعدياً او تنازلياً حسب زيادة في قوة الحامض.

مثال

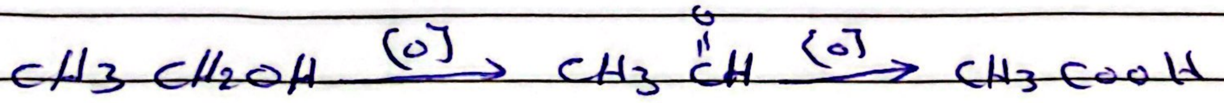


1.4×10^{-5} 2.6×10^{-5} 3.3×10^{-5} 4.2×10^{-5}

زيادة الحامضيه حسب المجاميع الساحبة ←

تحضير الحوامض الكاربوكسيليه prepartion of carboxlic acids

١- اكسدة الكحولات الاولية او الالديهايدات مثال

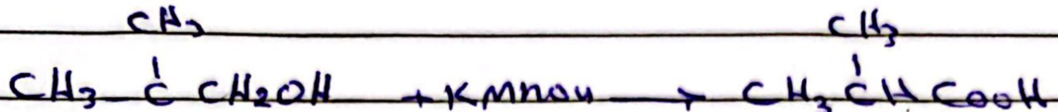


$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$$

ايثانول ايثانال حامض ايثانويك

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[KMnO_4]{CrO_3} CH_3CH_2CH_2CO_2H$$

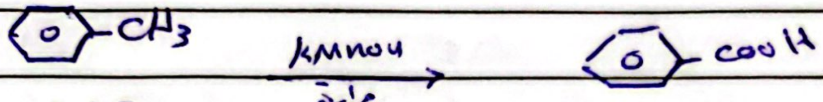
بروبانول حامض بيوتانويك



$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H_2OH + KMnO_4 \rightarrow CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCOOH$

ازو بيوتيل الكحول   ع- ثل ازو بيوتيل اسد

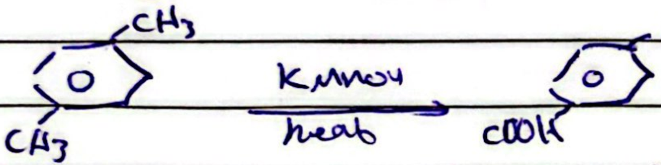
ع- اكسدة الالكين "المركب اروماتيه"



تولوين   حرارة   بنزويك اسد

ملاحظة

اي ذرة كاربون موجوده على الحلقه نتحول الى مجموعة كاربوكسيل



حامض بثرفثالك

٣- كاشف كرينارد (كرينية)

$$RX \xrightarrow[\text{ايثر جاف}]{Mg} RMgX \xrightarrow{CO_2} RCO_2MgX \xrightarrow{H^+} RCOOH$$

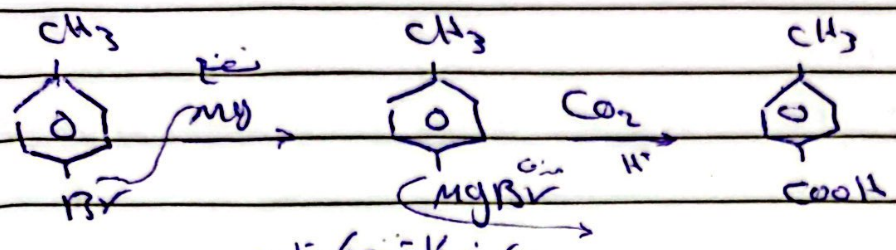
اي زيادة المركب ذرة كاربون بدل عن المركب الاصلي "مثلا"
يعني كان المركب ثلاث ذرات كاربون اصبح اربع ذرات كاربون

$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{ايثر جاف}]{Mg} CH_3CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{CO_2} CH_3CH_2CH_2COOH$$

بروبيل بروميد   حامض بيوتانيك

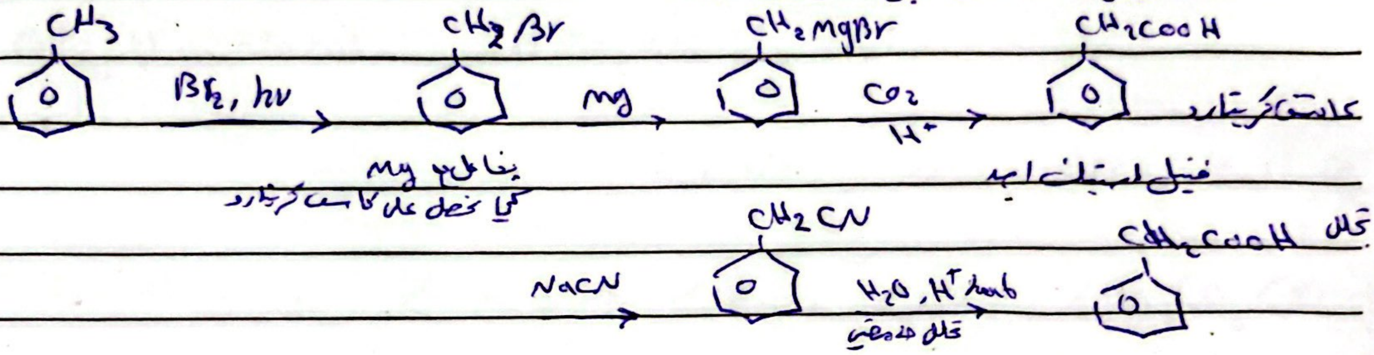
ع- تحلل النتريل $C\equiv N$

$$RX + NaCN \rightarrow RC\equiv N + H^+, H_2O \xrightarrow{\text{حرارة}} RCOOH$$


CH3
نضع
Mg
CO2
H+
Br
MgBr
COOH

يكون كاشف كرينيارد

من التولين نحضر فنيل استيك اسيد


CH3
Br2, hν
CH2Br
Mg
CH2MgBr
CO2
H+
CH2COOH
كاشف كرينيارد
يتفاعل مع Mg
كي نحصل على كاشف كرينيارد
فنيل استيك اسيد
CH2CN
NaCN
H2O, H+ heat
تحلل مائي
CH2COOH
تحلل

- حضر الهبتانويك اسيد من ١-برومو هكسان

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{KCN} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CN + KBr$$

$$\downarrow \text{heat} \quad H_2O, H^+$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$$

حامض هبتانويك

Reactions of carboxylic acids   تفاعلات الاحماض الكاربوكسيلية.

① تفاعلات الحوامض

② تحويل الحوامض الكاربوكسيلية الى بعض مشتقاتها → كلوريد الحامض / استر / امايد

مع الحامض الكاربوكسيلي

③ تفاعل الاختزال ④ هيدروجين الفا

⑤ تفاعل تعويض الكتروفيلي

٧

١- تفاعل مع الفلزات اي المعادن

$RCO_2H + Na \longrightarrow RCO_2^-Na^+ + H_2\uparrow$

حامض كاربوكسيلي   فلز   ملح الحامض   غاز

٢- تفاعل مع القاعدة

$RCO_2H + NaOH \longrightarrow RCO_2^-Na^+ + H_2O$

ملح   ماء

* العلاقة التي توضح قوة الحامضية

الاضعف حمضيا
اقوى قاعدية

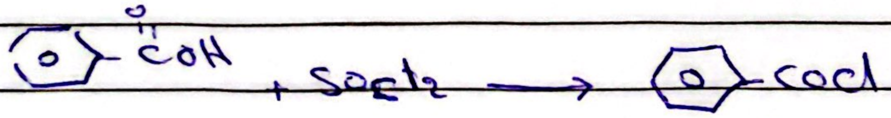
$CH_4 < NH_3 < CH\equiv CH < ROH < H_2O < H_2CO_3 < RCO_2H < HF$

اكبر حامضية

٣- تحويل لبعض مشتقات حامض كاربوكسيلي

ⓐ الى كلوريد الحامض من خلال تفاعل مع مشتقات لحامض الكاربوكسيلي

$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \xrightarrow[\text{or } PCl_3 \text{ or } PCl_5]{SOCl_2} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$ استبدال OH بالكلوريد



بنزيل كلوريد

$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \xrightarrow{PCl_3} CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$

بيتويل كلوريد

ⓑ تحويل الى استر لاستبدال H في مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة الكيل

استبدال بمجموعة الكيل

$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O\textcircled{H}$

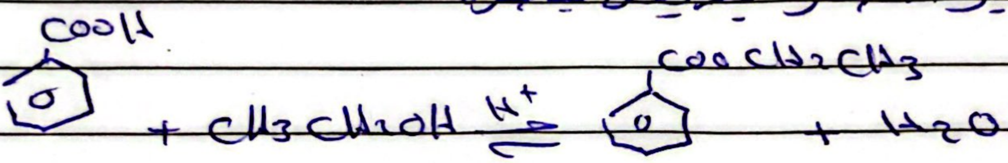
الاسترات هي المسؤولة عن رائحة الفواكه والزهور

تحضير الاسترات

استرة مباشرة Direct ester : من تفاعل حامض كاربوكسيلي مع كحول

$RCOOH + ROH \xrightleftharpoons{H^+} RCO_2R' + H_2O$

اعطي مثال لتحضير الاستر بطريقة مباشرة



٢- تحضير استر غير مباشر

تحويل الحامض الى كلوريد الحامض

$RCOOH + PCl_3 \longrightarrow PCOCl \xrightarrow[base]{ROH} RCO_2R'$

تسمية الاسترات

١- نسمي الطرف الايمن وبعدها الطرف اليسار لاحظ المثال

٢- اضافة المقطع وات ـ اويت

٣- حذف مقطع الحامض

$\underset{3}{CH_3}\,\underset{2}{CH_2}\,\underset{1}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-O-\underbrace{CH_2CH_3}$

نسمي الطرف الايمن

ايثيل بروبانويت

٣

* تحلل حامضي للاسترات «عكس تكوين الإستر»

$RCOOR' \xrightleftharpoons[\Delta]{H^+, H_2O} RCOOH + R'OH$

تحلل قاعدي للإستر

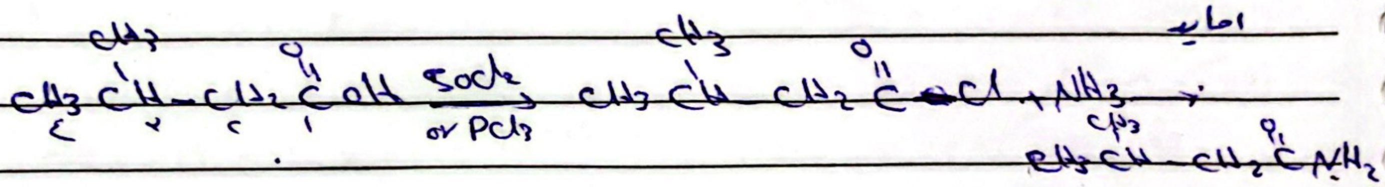
$RCOOR' \xrightarrow{NaOH/H_2O, \Delta} RCOONa + R'OH$

كحول ملح الحامض الكاربوكسيلي

© تحويل الى امايد بطريقة غير مباشرة فقط

$RCOOH + SOCl_2 \rightarrow RCOCl + NH_3 \rightarrow RCONH_2$

امايد



$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \xrightarrow[\text{or } PCl_3]{SOCl_2} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + NH_3 \rightarrow CH_3\overset{CH_3}{C}H-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$

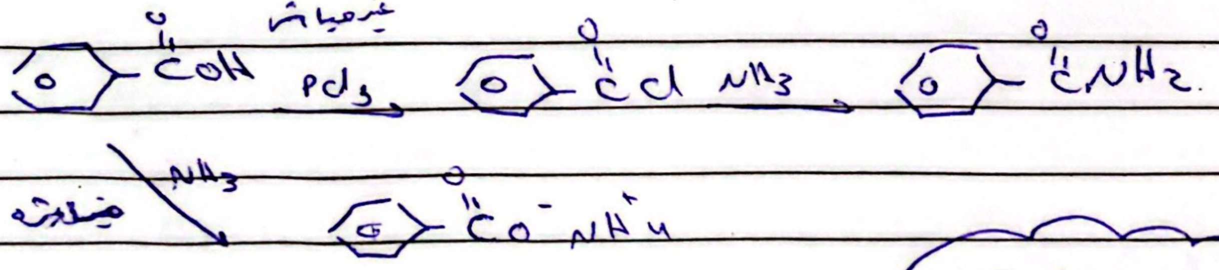
٣- مثيل بيتانويك اسد

٣- مثيل بيوتنامايد

تفاعل مباشر مع الامونيا

$RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOONH_4^+$

حامض قاعدة ملح الحامض

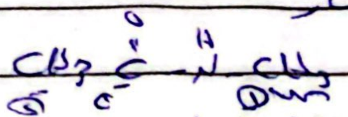


تسمية الامايدات

١- تسمية الامايد نعطي حرف N يعني مرتبط بكاربونيل

٢- نضع طرف الامينه المتصل بـ N ونضعها اليسار

٣- نضيف كلمة امايد



$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{N}-CH_3$

N-مثيل اثيل امايد

(٢) مشتق من ملح الحامض الكاربوكيلي .

اي فلز او معدن مرتبط بالحامض الكاربوكيلي

نحذف مقطع ويك ونضع ويت

صوديوم ايثانوت CH_3CO_2Na

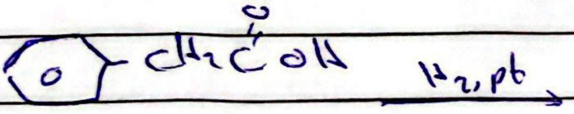
مغنيسوم بروبانويت. $(\underset{3}{CH_3}\underset{2}{CH_2}\underset{1}{COO})_2Mg$

(٣) تفاعل الاختزال Reduction

اضافة عامل مختزل يعمل على حذف اوكسجين واضافة هيدروجين ويتحول الى كحول اولي.

تحمل الهيدروجين

$CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow[H^+]{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$



اختزال عادي تحت ظروف عاديه N.R

يوجد Pt لا يتم التفاعل.

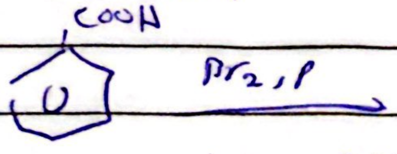
(٤) الفا هيدروجين « تفاعل هيل فولهارد .

الفا هيدروجين

$RCH_2COOH + X_2 \rightarrow R\overset{X}{CH}-COOH + HX$

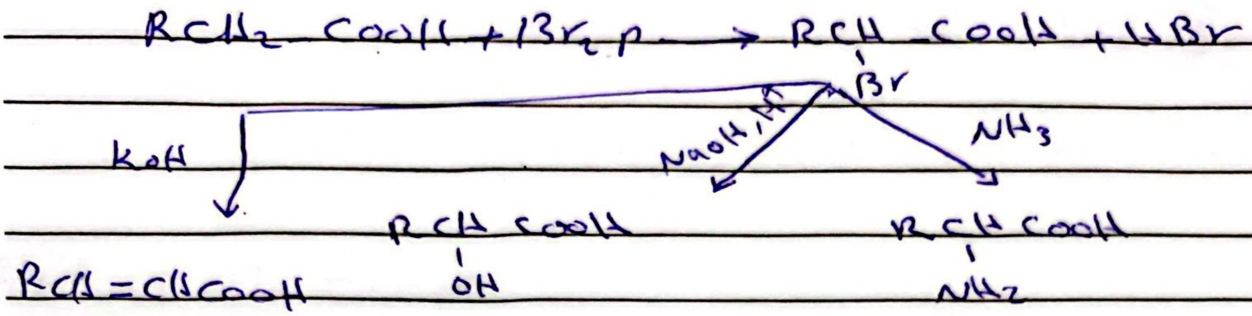
$CH_3CH_2CH_2\overset{\alpha}{CH_2}COOH + Br_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2\underset{Br}{CH}-COOH$

حامض البيوتانويك ٢-برومو حامض البيوتانويك



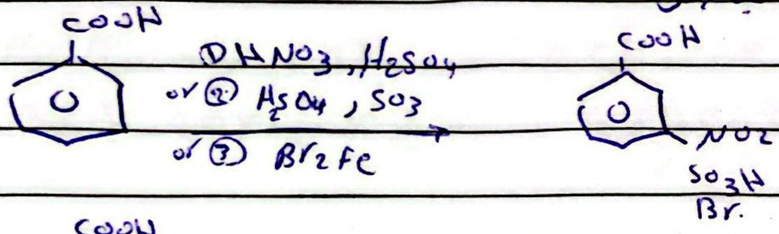
لانه لا يوجد هيدروجين الفا N.R

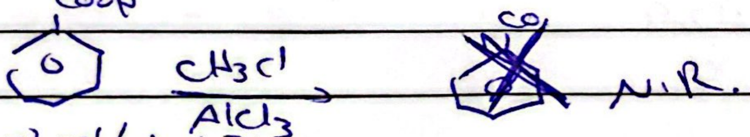
لانه مركب اروماتي لا يوجد فيه الفا هيدروجين.


RCH2-COOH + Br2 P → RCH-COOH + HBr
Br
KOH
NaOH, H+
NH3
RCH=CHCOOH
RCH COOH
OH
RCH COOH
NH2

⑤ تفاعل تعويض الكتروفيلي

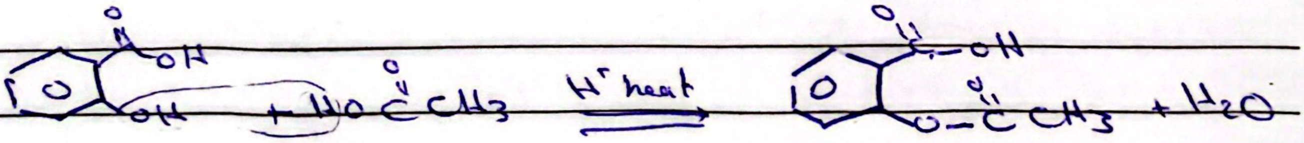
تعويض على الموقع ميتا مباشرة


COOH
① HNO3, H2SO4
or ② H2SO4, SO3
or ③ Br2 Fe
COOH
NO2
SO3H
Br.


COOH
CH3Cl
AlCl3
CO
N.R.

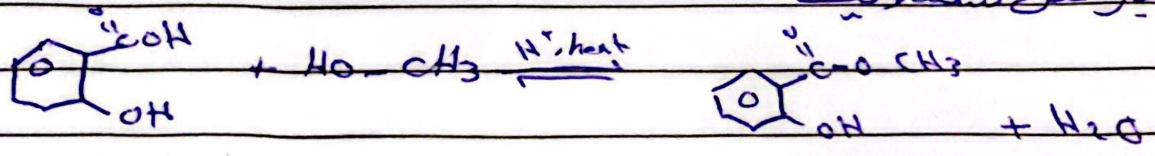
الحلقة فنيل راكدة لا يحدث تفاعل

☆ حامض السالسيليك و حامض الاستيك ((الاسبرين)) تحضير الاسبرين


O
OH
OH
+ HO C CH3
O
H+ heat
O
OH
O
O-C CH3
+ H2O

سالسيليك اسد
حامض خليك
اسبرين

* تحضير مثل سلسلايت


O
C OH
OH
+ HO-CH3
H+, heat
O
C-O CH3
OH
+ H2O

سلسالك اسد