

Carboxylic Acids: الحوامض الكربوكسيلية

وتسمى كذلك بالأحماض الشحمية fatty acids وذلك لان الأحماض ذات الأوزان الجزيئية العالية مثل حامض البالميتيك Palmitic acid وحامض الستايريك Steric acid موجودة في

الشحوم الطبيعية. أن الصيغة العامة للأحماض الكربوكسيلية هي ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$) وتكتب أيضا (RCOOH) أو (RCO_2H) حيث R تمثل ذرة هيدروجين أو مجموعة الكيل أو

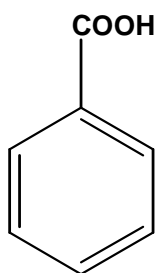
مجموعة أريل. وتمتاز هذه الأحماض باحتوائها على مجموعة الكربوكسيل ($-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$) أو ($-\text{COOH}$) أو ($-\text{CO}_2\text{H}$) التي تتكون من دمج مجموعتي الهيدروكسيل (OH-) والكربونيل ($\text{C}=\text{O}$). لكن صفات هاتين المجموعتين تختلف تماما عندما تكونان بصورة منفردة بالمقارنة مع مجموعة الكربوكسيل ذات الصفات الخاصة والمميزة كما سيتم شرحه في هذا الفصل.

كما إن هنالك مركبات تحتو على أكثر من مجموعة كربوكسيل واحدة تعرف بالأحماض الثنائية dicarboxylic ، والثلاثية tricarboxylic. ولكننا سندرس في هذا الفصل تركيب وخواص وتفاعلات الحوامض الكربوكسيلية أحادية مجموعة الكربوكسيل والتي تعرف كذلك بالحوامض أحادية القاعدة mono basic acids لاحتوائها على ذرة هيدروجين حامضية واحدة.

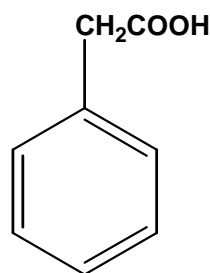
التسمية : Nomenclature

يمكن تسمية الحوامض الكربوكسيلية بالطريقة الشائعة (common names) أو الطريقة النظامية فعند استخدام الطريقة الأولى تعرف الأحماض الكربوكسيلية بأسمائها الشائعة أو الدارجة تبعا لأسماء المصادر الطبيعية التي تنشأ منها.

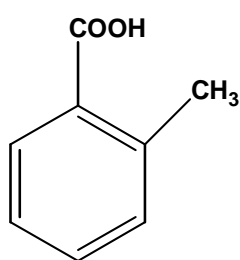
Formic acid	HCOOH
Acetic acid	CH_3COOH
Propionic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
Butyric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Valeric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
Caproic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Caprylic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$



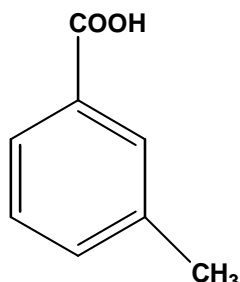
Benzoic acid



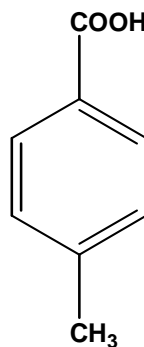
Phenylacetic acid



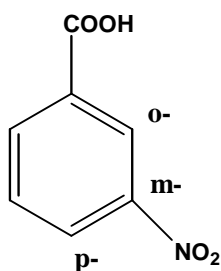
o-Toluic acid



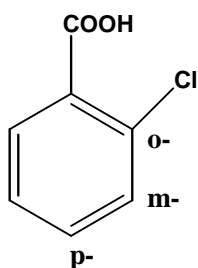
m-Toluic acid



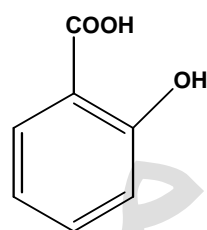
p-Toluic acid



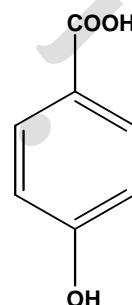
m-Nitrobenzoic acid



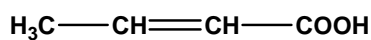
o-Chlorobenzoic acid



Salicylic acid

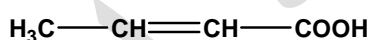


p-Hydroxybenzoic acid



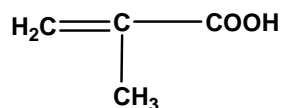
Isocrotonic acid

(cis)



Crotonic acid

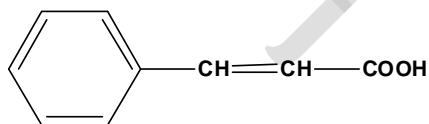
(trans)



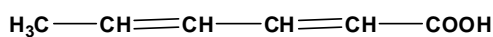
Methacrylic acid



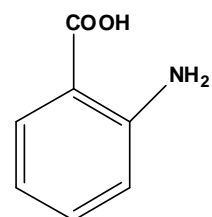
Acrylic acid



Cinnamic acid
or
3-phenylacrylic acid

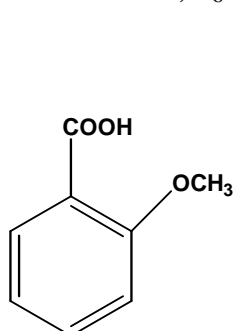


or **Sorbic acid**
hexa-2,4-dienoic acid

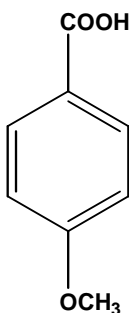


Anthranilic acid
or
2-aminobenzoic acid

Aromatic acids, ArCOOH , are usually named as derivatives of the parent acid, benzoic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

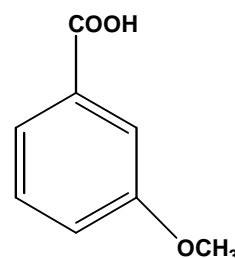


O-Methoxybenzoic acid

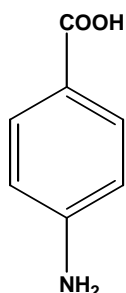


p-Methoxybenzoic acid

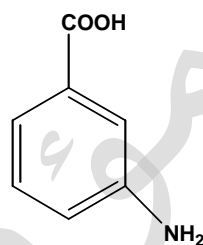
or (Anisic acid)



m-Methoxybenzoic acid



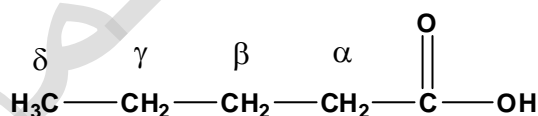
p-Aminobenzoic acid



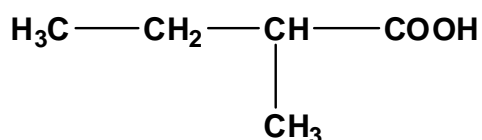
m-Aminobenzoic acid

التسمية الشائعة :

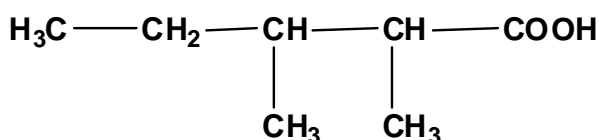
Branched- chain acids and substituted acids are named as derivatives of the straight- chain acids .to indicate the position of attachment, the Greek letters (α , β , γ , δ) are used . The α -carbon is the one bearing the carboxyl group.



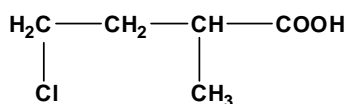
Used in common name



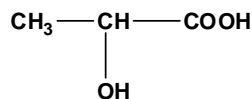
α -Methylbutyric acid



α,β -Dimethylvaleric acid

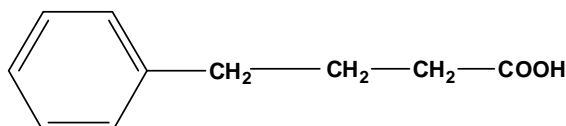


γ -Chloro- α -methylbutyric acid



α - Hydroxypropionic acid

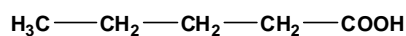
(Lactic acid)



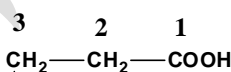
γ - Phenylbutyric acid

التسمية النظامية : IUPAC Name

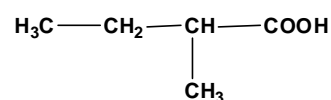
The IUPAC names follow the usual pattern .the long chain carrying the carboxyl group is considered the parent structure and named by replacing the (-e)of the corresponding alkane with (-oic acid).the position of a substituent is indicated as usual by a number .We should notice that the carbonyl carbon is always considered as C-1,and hence C-2



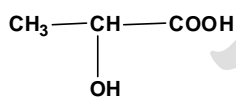
Pentanoic acid



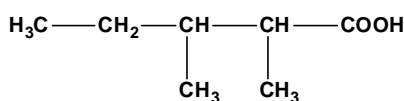
3-Phenylpropanoic acid



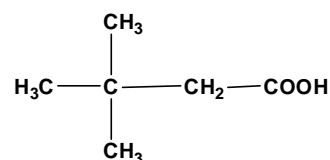
2-Methylbutanoic acid



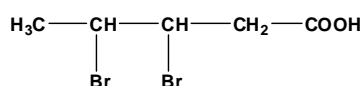
2-Hydroxypropanoic acid



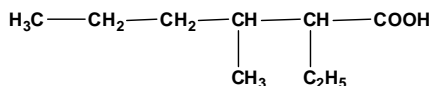
2,3-Dimethylpentanoic acid



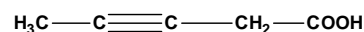
3,3-Dimethylbutanoic acid



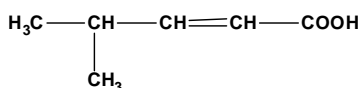
3,4-Dibromopentanoic acid



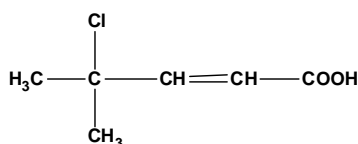
2-Ethyl-3-methylhexanoic acid



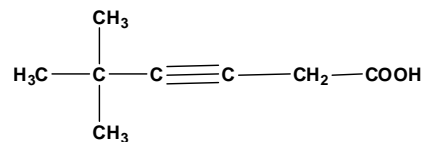
3-Pentynoic acid



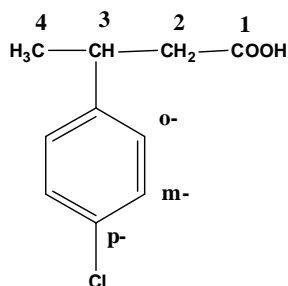
4-Methyl-2-pentenoic acid



4-Chloro-4-methyl-2-pentenoic acid



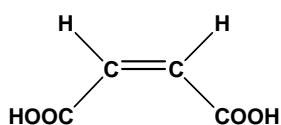
5,5-Dimethyl-3-hexynoic acid



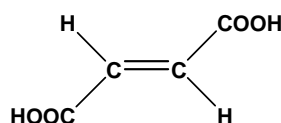
3-(p-Chlorophenyl)butanoic acid

Dicarboxylic acid

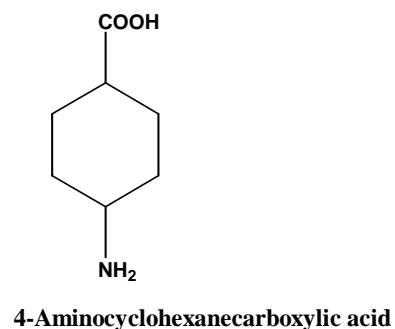
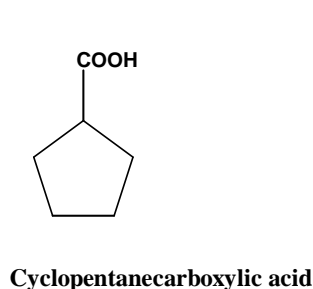
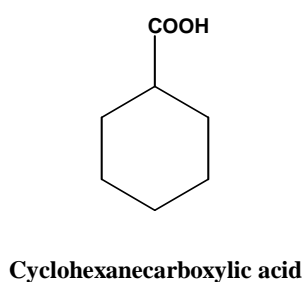
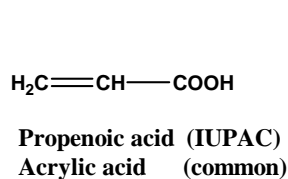
Structure	IUPAC name	Common name
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Ethanedioic acid	Oxalic acid
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Propanedioic acid	Malonic acid
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Butanedioic acid	Succinic acid
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	Pentanedioic acid	Glutaric acid
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Hexanedioic acid	Adipic acid
$\text{HOOC}-\text{HC}=\text{CH}-\text{COOH}$ Cis Isomer	cis - Butenedioic acid	Maleic acid
$\text{HOOC}-\text{HC}=\text{CH}-\text{COOH}$ trans Isomer	trans- Butenedioic acid	Fumaric acid



cis - Butenedioic acid



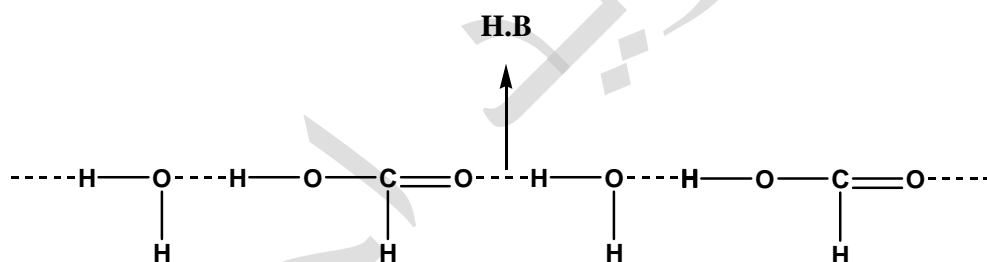
trans- Butenedioic acid



الخواص الفيزيائية: Physical properties:

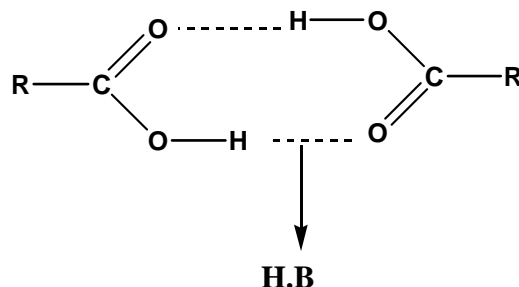
أن الأحماض الشحمية التسعة الأولى (حامض الميثانويك – حامض النونا نويك) هي سوائل عديمة اللون . والثلاثة الأولى منها ذات رائحة نفاذة بينما الستة الأخرى بداية بحامض البيوتانويك هي عبارة عن دهون . أما الأحماض الشحمية الأخرى بدا بحامض الديكانويك فصاعدا فهي مواد صلبة عديمة اللون تشبه المواد الشمعية .

الأحماض الكربوكسيلية الأربعة الأولى شديدة الذوبان بالماء ، وتقل قابلية الذوبان بازدياد الوزن الجزيئي للحامض ، ويعود سبب قابلية الذوبان في الماء إلى وجود أواصر هيدروجينية بين الحامض وجزيئات الماء وكما مبين ادناه :



وكما تذوب الأحماض الكربوكسيلية في المذيبات العضوية كالبنزين ، والإيثانول ، والإيثر ورابع كلوريد الكربون.

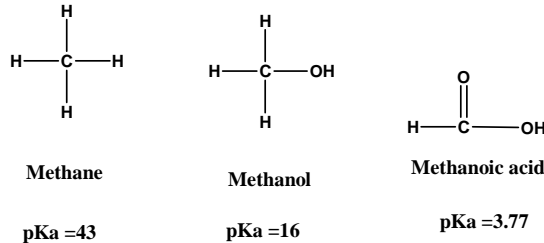
أن درجة غليان الأحماض الكربوكسيلية عالية إذا ما قورنت بالكحولات ذات الوزن الجزيئي المماثل ويعود السبب في ذلك لوجود الأواصر الهيدروجينية ، والتي تربط جزيئين من الحامض معا على شكل دايمر dimmer



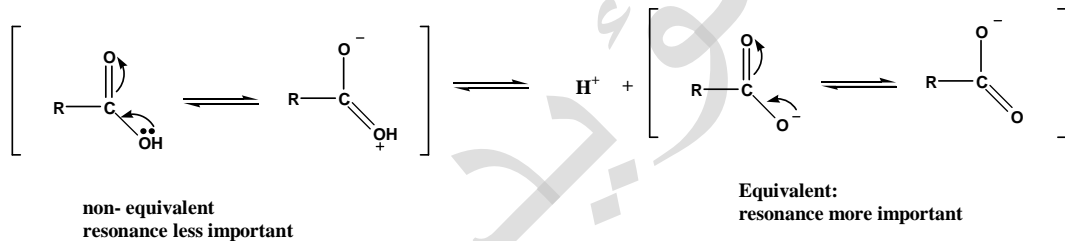
الحامضية : Acidity of carboxylic acid

* نستعمل في الغالب القيم pK_a للدلالة على قوة الحامض . ان قوة الحامض تتناسب عكسيا مع القيمة pK_a .

* فقيمة pK_a للكحول الميثيلي Methanol هي (16) بينما pK_a للميثان Methane هي (4) في حين أن pK_a لحامض الميثانويك Methanoic acid هي (3.77)



وتعزى شدة الحامضية لحامض الميثانويك في الأمثلة المذكورة اعلا بصورة جزئية إلى قابلية السحب الالكتروني لمجموعة الكربونيل الذ يزد من الألفة الالكترونية لذرة الأوكسجين التي يتصل بها لبروتون . أما لسبب الرئيسي لقوة حامض الميثانويك مقارنة بالكحول فيعزى إلى استقرار ايون الميثانوات السالب (Methanoate ion) الناتج عن التراكم الرنينية (reconance) مقارنة بجزئية الحامض غير المتاين .

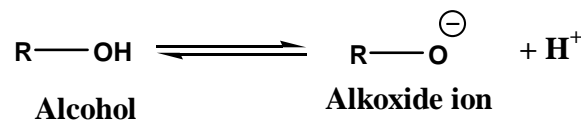


التركيبين غير متكافئين ويشملان فصل
في الشحنات وهذا يقلل من استقرارية
الحامض

تركيبين متكافئين وخاليين من الفصل
في الشحنات وهذا يزد من استقرارية
الايون

أن توزيع الشحنة ذا تأثير كبير على زيادة استقرارية ايون الميثانوات السالب والذ يشمل تركيبين رنينين لهما نفس الطاقة وخالية من الفصل بين الشحنات (Charge separation) . ان توزيع الشحنة يحصل في حامض الميثانويك نفسه أيضا إلا أن ذلك يشمل فصلا للشحنات علاوة على كون التركيبين الرنينين غير متكافئين ،وعليه فان ايون الميثانوات السالب أكثر ثباتا من الحامض نفسه ولهذا فان التوازن اعلا ينحرف إلى جهة ايون الميثانوات السالب وبالتالي ازدياد ثابت التأين K_a .

ليس هنالك في الكحولات عامل لاستقرار الالكوكسيد السالب (RO^-) نسبة الكحول نفسه ولذلك فان حامضية الكحولات اقل بكثير من حامضية الحوامض الكربوكسيلية .

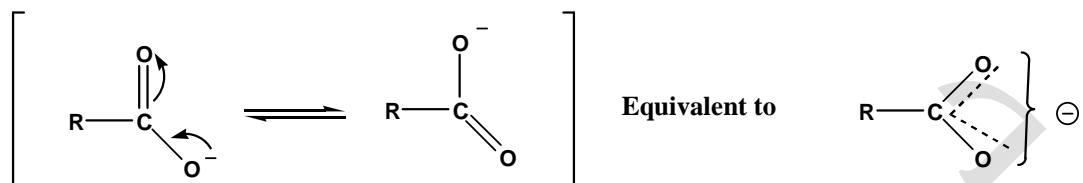


Acidity



Structure of carboxylate ion: تركيب ايون الكربوكسيليت

According to the resonance theory , then ,a carboxylate ion is a hybrid of two structure which ,being of equal stability , contribute equally .Carbon is joined to each oxygen by a " one –and- a half " bond . the negative charge is evenly distributed over both oxygen atoms .



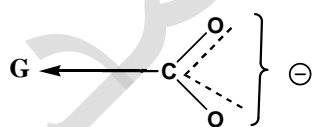
تأثير التعويضات على الحامضية : Effect of substituents on acidity

Any factor that stabilizes the anion more than it stabilizes the acid should increase the acidity .any factor that makes the anion less stable should decrease acidity .

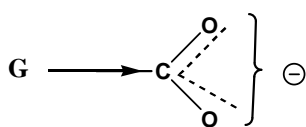
*Electron- withdrawing substituents should disperse the negative charge , stabilize the anion , and thus increase acidity .

*Electron- releasing substituents should intensify the negative charge , destabilize the anion , and thus decrease acidity.

Acid strength



G = with electrons : stabilizes anion ,
strengthens acid



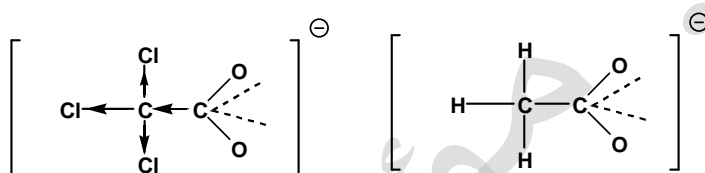
G = release electrone : destabilizes anion ,
weakens acid

acid	Ka
HCOOH	17.7×10^{-5}
CH ₃ COOH	1.75×10^{-5}

نلاحظ Ka لحامض الميثانويك أعلى من Ka لحامض الخليك ويعود سبب النقصان إلى وجود مجموعة الميثيل الدافعة في حامض الخليك التي تؤد إلى نقصان Ka وبالتالي نقصان الحامضية.

acid	Ka
Cl-CH ₂ COOH	136×10^{-5}
Cl ₂ CHCOOH	5530×10^{-5}
Cl ₃ -C-COOH	23200×10^{-5}

أن إدخال أكثر من ذرة هالوجين واحدة يسبب زيادة أكبر في الحامضية لهذا فإن ثلاثي كلورو حامض الخليك هو حامض قوي جدا بسبب الزيادة في استقرارية الايون السالب الناتجة من سحب الإلكترونات من قبل مجاميع الكلور الثلاثة والذي بدوره يؤدي إلى إزاحة التفاعل نحو الايون السالب وايون الهيدرونيوم



acid	Ka
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	1.52×10^{-5}
CH ₃ -CH ₂ -CH(Cl)-COOH	139×10^{-5}
CH ₃ -CH(Cl)-CH ₂ -COOH	8.9×10^{-5}
CH ₂ (Cl)-CH ₂ -CH ₂ -COOH	2.9×10^{-5}

الحامضية تتناقص بابتعاد الهالوجين المعوض عن مجموعة الكربوكسيل .

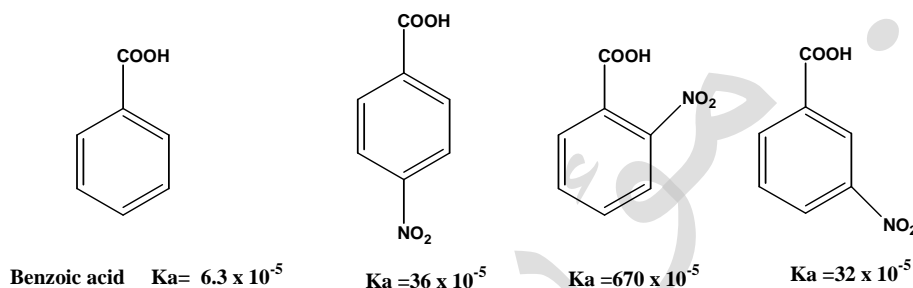
acid	Ka
F-CH ₂ -COOH	260×10^{-5}
Cl-CH ₂ -COOH	136×10^{-5}
Br-CH ₂ -COOH	125×10^{-5}
I-CH ₂ -COOH	67×10^{-5}

كلما زادت السالبية الكهربائية للهالوجين كلما زادت الحامضية لحامض الخليك .

acid	Ka
	4.9×10^{-5}
	14.1×10^{-5}

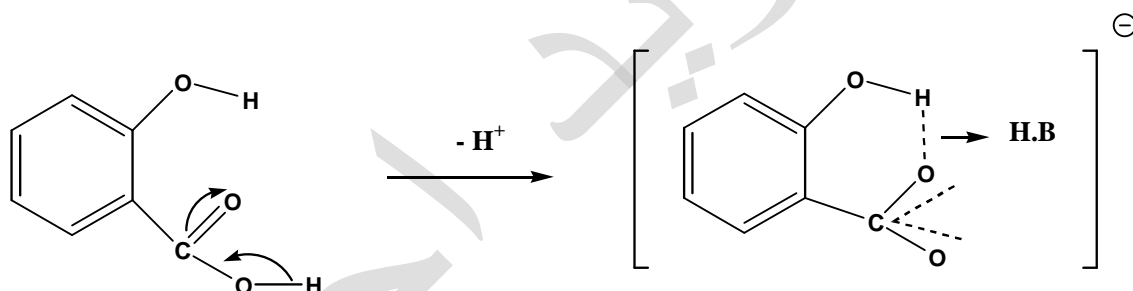
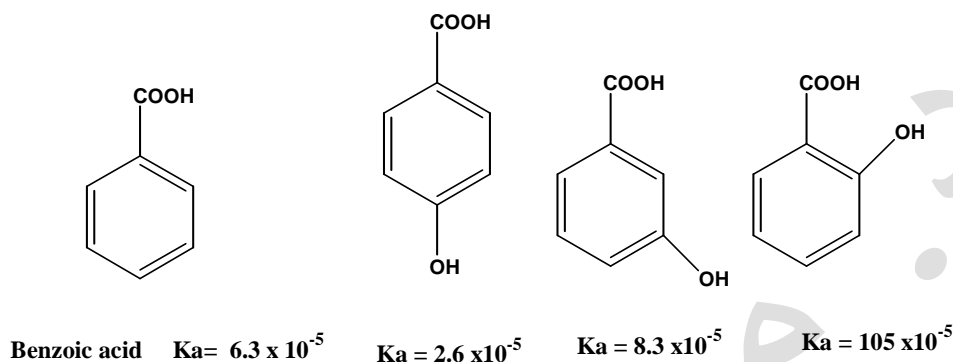
هناك مجاميع ساحبة أخرى للإلكترونات مثل $-\text{NO}_2$, CN , R_3N^+ , SO_3H , $-\text{CO}-$, $-\text{COOR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$ هي الأخرى تزيد من شدة الحامضية. ليس هناك تأثير في المجموعتين $-\text{OH}$, $-\text{OR}$ لمزوجاتها الإلكترونية غير المتاصرة على شدة الحامضية من خلال تأثير الرنين بسبب وجود ذرات الكربون المشبعة التي تفصل ما بين مجموعة الكربوكسيل وذرة الأوكسجين لهاتين المجموعتين بينما يبقى تأثير الحث (Inductive effect) الإلكتروني قائما .

تأثير المجاميع المعوضة على حامضية حامض البنزويك :



المجاميع الساحبة للإلكترونات تزيد من الحامضية وخصوصا عندما تكون معوضة في المواقع أورثو وبارا. ففي حالة التعويض بمجموعة نايترو من المتوقع أن يتناقص تأثير الحث الإلكتروني مع المسافة عندما تنتقل من أورثو إلى ميتا إلى بارا لكنه يوجد هناك أيضا سحب الكتروني بواسطة التأثير الميزومير (الرنيني) عندما تكون مجموعة النايترو معوضة في المواقع أورثو وبارا وليس عندما تكون معوضة في الموقع ميتا. وهذا بدوره سيحفز الحامض المعوض على التأين من خلال الاستقرار الحاصل للأيون الناتج وعلية فإن الأحماض أورثو وبارا نايترو حامض البنزويك هي أكثر حامضية من حامض ميتا - نايترو حامض البنزويك والآخر بدوره أكثر حامضية من حامض البنزويك نفسه .

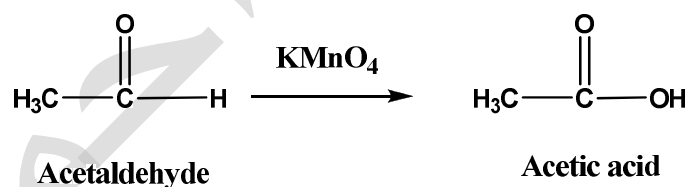
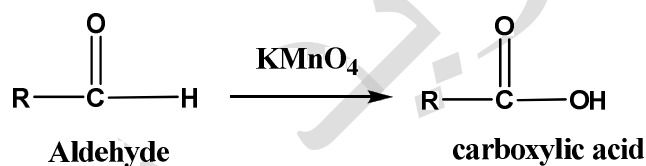
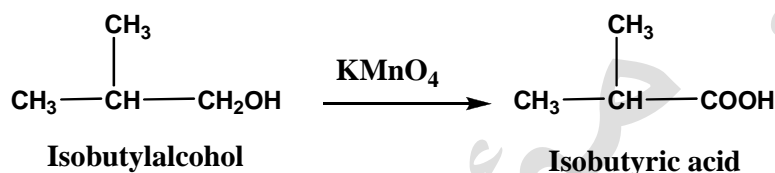
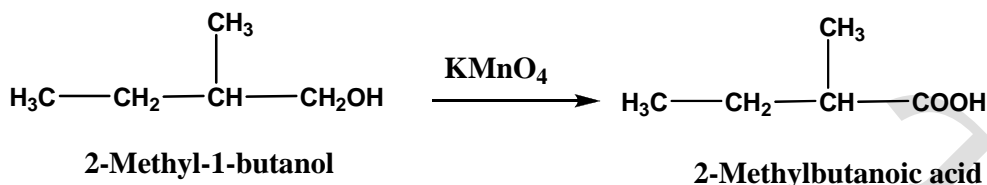
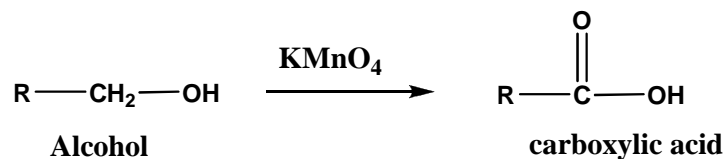
وجود مجاميع مثل $-OH$, $-OR$ (التي حث الكتروني صاحب وتأثير ميزومر الكتروني دافع) المعوضة في المواقع أورثو وبارا تؤد إلى جعل هذه الأحماض اضعف حامضية من الحامض المعوض في الموقع ميتا بل وحتى من الحامض غير المعوض نفسه .
يلاحظ من التراكيب ادناه أن وجود المجموعة الدافعة وهي $-OH$ في الموقع أورثو قد أدى إلى زيادة الحامضية بشكل كبير وهو عكس المتوقع ؟ ويعزى هذا الاختلاف إلى التاثير الهيدروجيني الضمني والذي هو في ايون الحامض السالب في أكثر تأثيرا مما الحامض نفسه أ أن فقدان البروتون يزيد من استقرار الايون السالب للحامض ويؤد إلى انحراف التوازن نحوه وبالتالي يزيد من قوة الحامض .



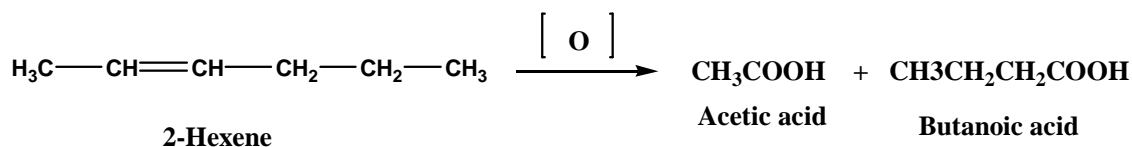
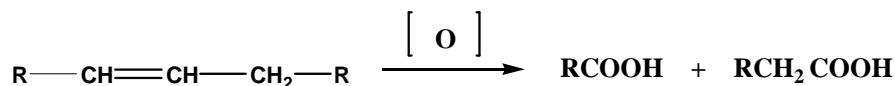
تحضير الحوامض الكربوكسيلية : Preparation of carboxylic acids :

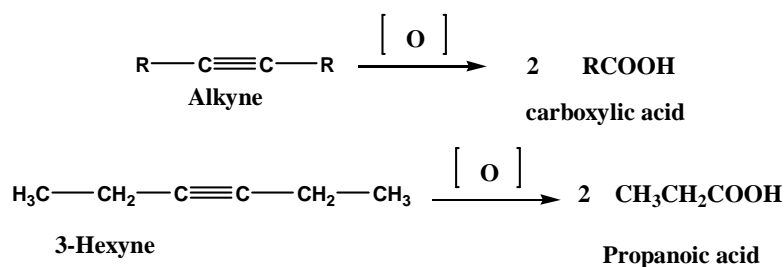
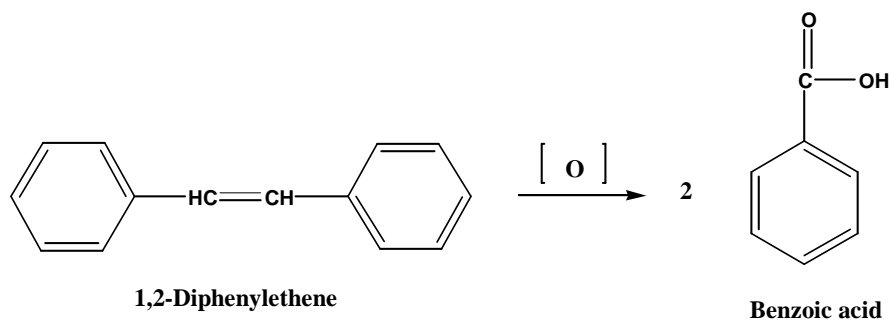
١- الأكسدة : Oxidation :

a- أكسدة الكحولات الأولية او الالدهيدات : Oxidation of primary alcohol or aldehyde :

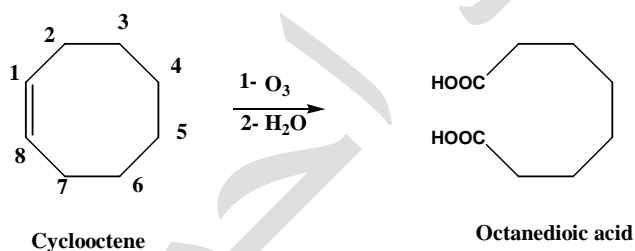
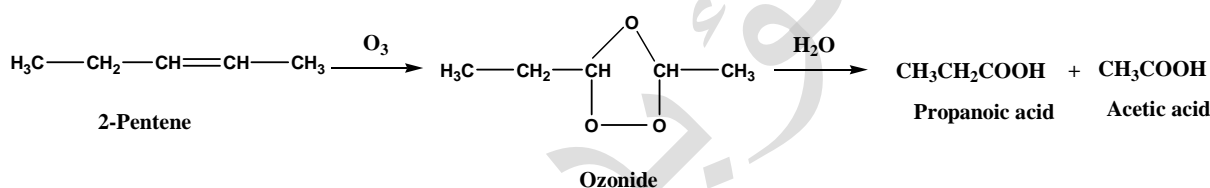


b- أكسدة الالكينات والالكينات : Oxidation of alkene and alkyne compounds :

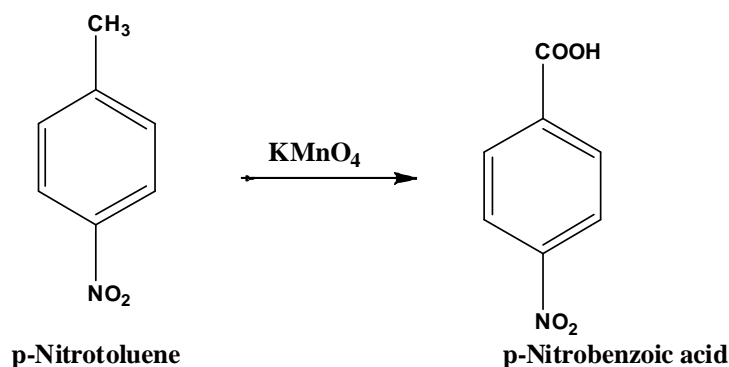
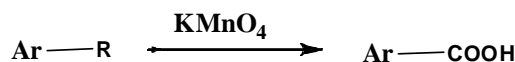


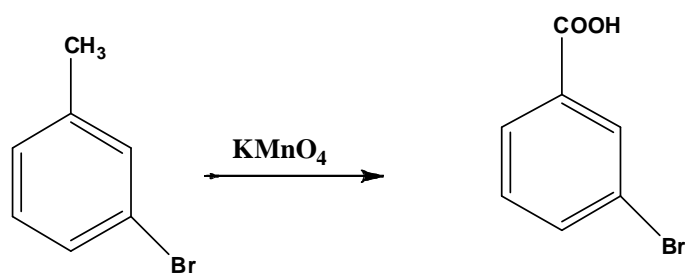


c- أكسدة الالكينات بواسطة الأوزون (O₃) : Oxidation of alkene by Ozone (O₃)



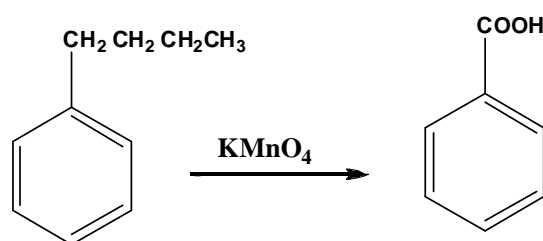
d- أكسدة الالكيل بنزين (الارينات) : Oxidation of alkyl benzene(arenes)





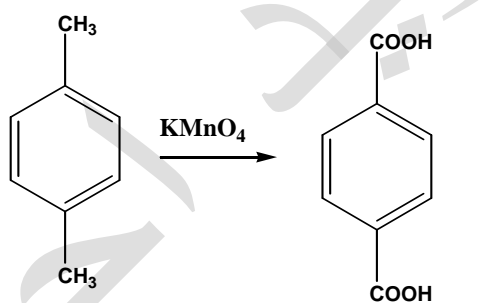
m-Bromotoluene

m-Bromobenzoic acid



n-Butylbenzene

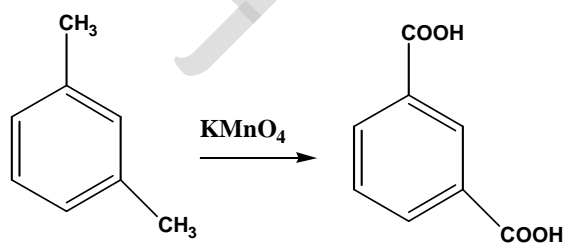
Benzoic acid



p-Xylene

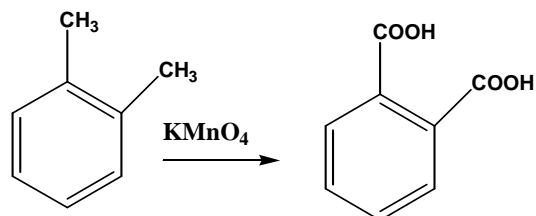
Terephthalic acid

or 1,4-Benzenedicarboxylic acid



m-Xylene

Isophthalic acid

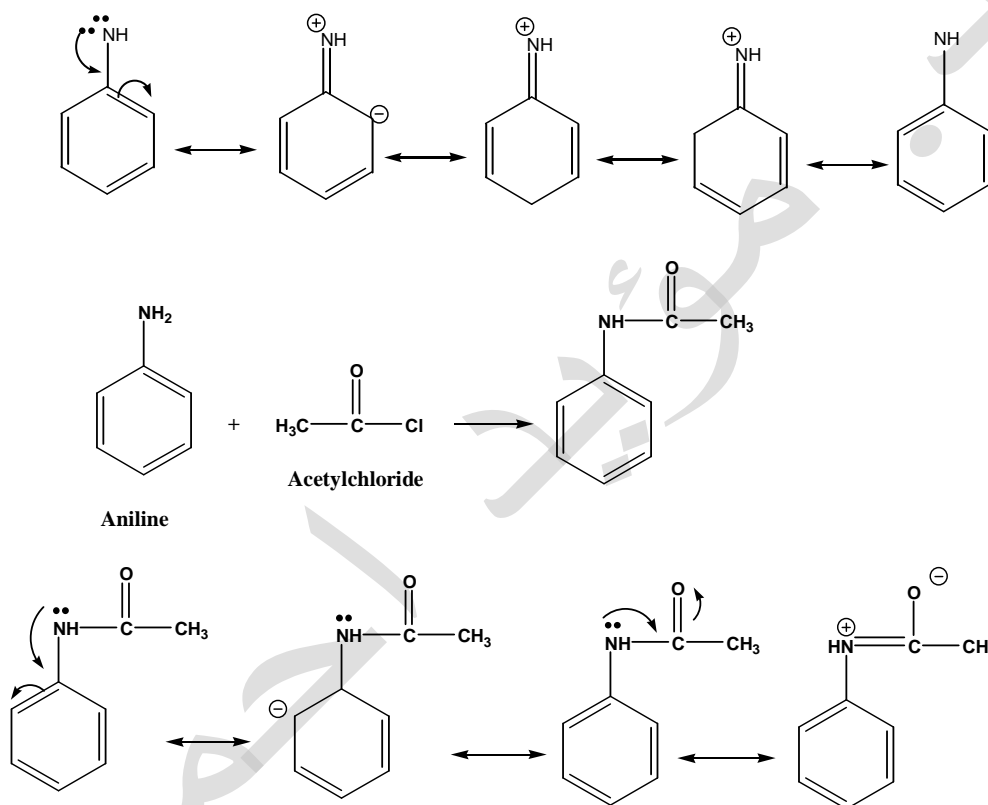


o-Xylene

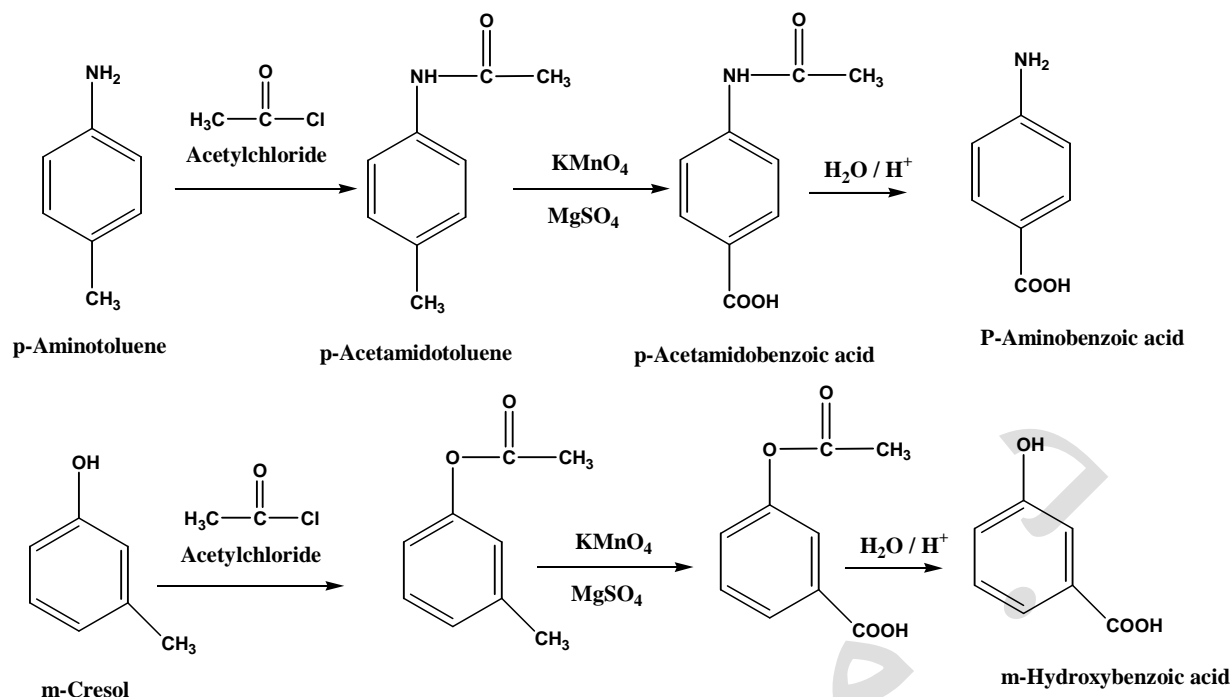
Phthalic acid

* عند اتصال مجموعة هيدروكسيل ($-OH$) أو أمين ($-NH_2$) في الحلقة الاروماتية عندها تصبح هذه الحلقة سهلة الأكسدة مما يؤدي إلى تحطّمها وذلك لكون هذه المجاميع دافعة قوية للإلكترونات ولهذا فإذا أريد الإبقاء على حلقة البنزين في هذه المركبات ينبغي تحويل هذه المجموعات إلى مجاميع دافعة اضعف . يتم هذا عن طريق الاستلة (Acylation) . كان تحول مجموعة الأمين إلى مجموعة اسيتاميدو (acetamido) ، حيث تقوم مجموعة الكربونيل بسحب الإلكترونات نحو ذرة الأوكسجين بتأثير الحث الإلكتروني . كما ول التأثير الميزومير (الرنين) يتوزع أيضا بين مجموعة الكربونيل وحلقة البنزين مما يؤدي إلى تقليل القوة الدافعة للإلكترونات نحو الحلقة البنزينية في الحلقة مقارنة مع المركب الاميني قبل إجراء عملية الاستلة

إن التأثير الميزومير (الرنين) الواهب لمجموعة الأمين يؤثر بصورة كلية على حلقة البنزين ومما يؤدي إلى سهولة أكسدتها .

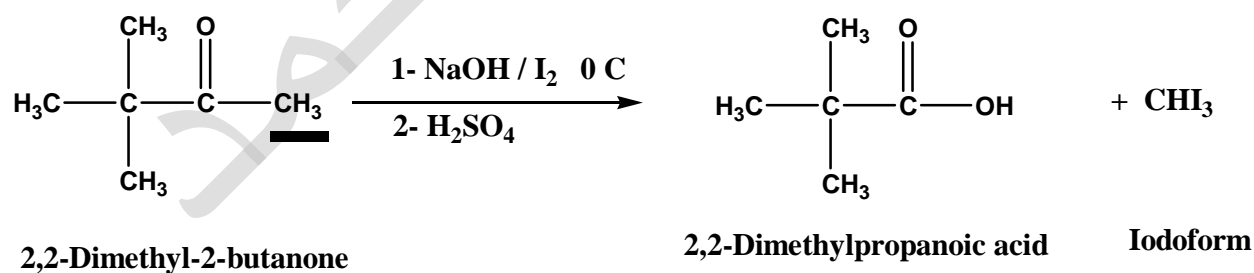


وعليه فيستحسن في مثل هذه الحالة استعمال عوامل مؤكسدة متعادلة مثل محلول البرمنغنات بوجود كبريتات المغنيسيوم وذلك لمنع تحلل ناتج الاستلة . والمثال ادناه يبين لنا الخطوات التي يجب اتخاذها لأكسدة مركبات اروماتية تحتو على مجاميع الكيل ومجموعة أمين أو هيدروكسيل معوضة .

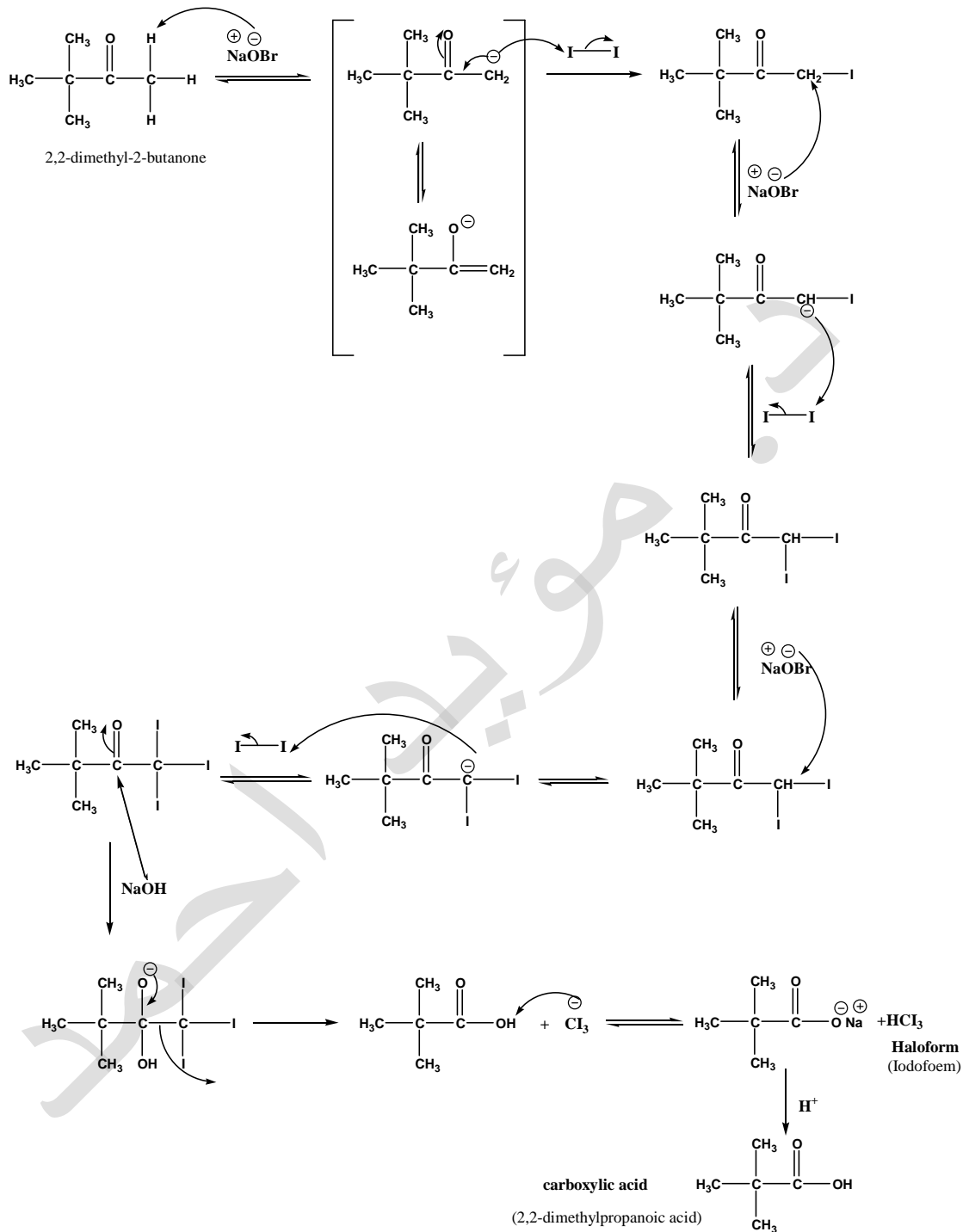


٢- تفاعل الهالوفورم : Haloform Reaction

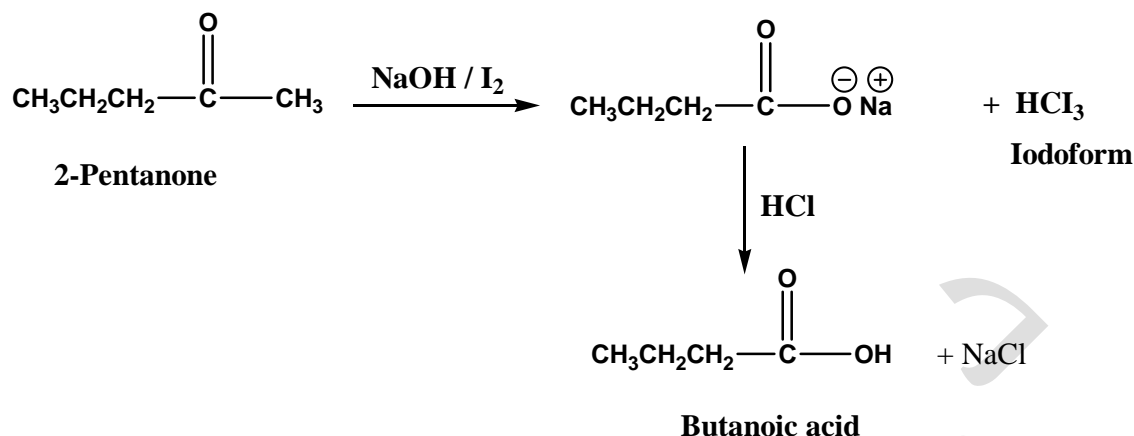
The reaction in base of methyl ketone with iodine ,bromine ,chlorine gives the acid and the haloform



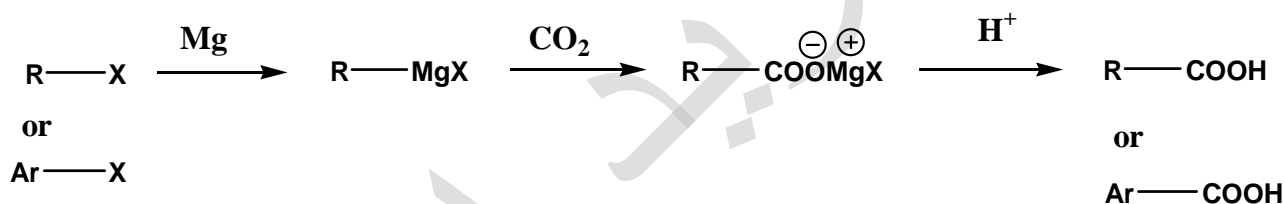
ميكانيزمة التفاعل :



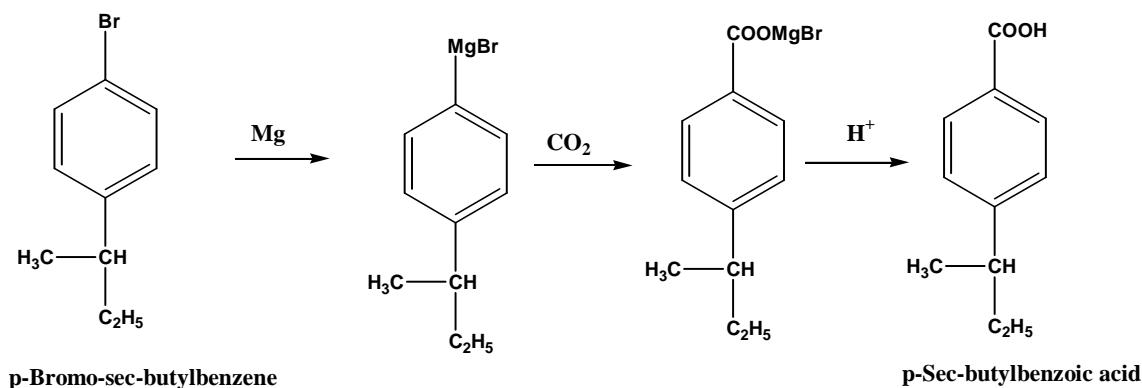
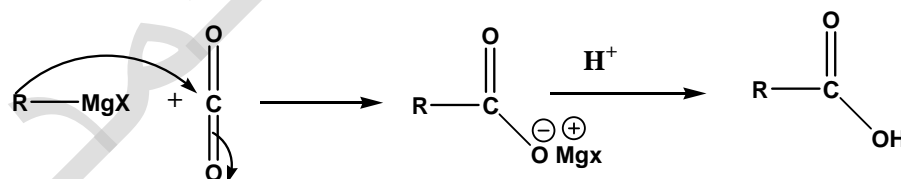
إن الحامض الذ يتم الحصول عليه بهذه الطريقة يحتو على ذرات كربون اقل بواحدة من المثل كيتون الأصلي . فمثلا يمكننا الحصول على حامض البيوتانويك Butanoic acid من أكسدة 2- Pentanone .

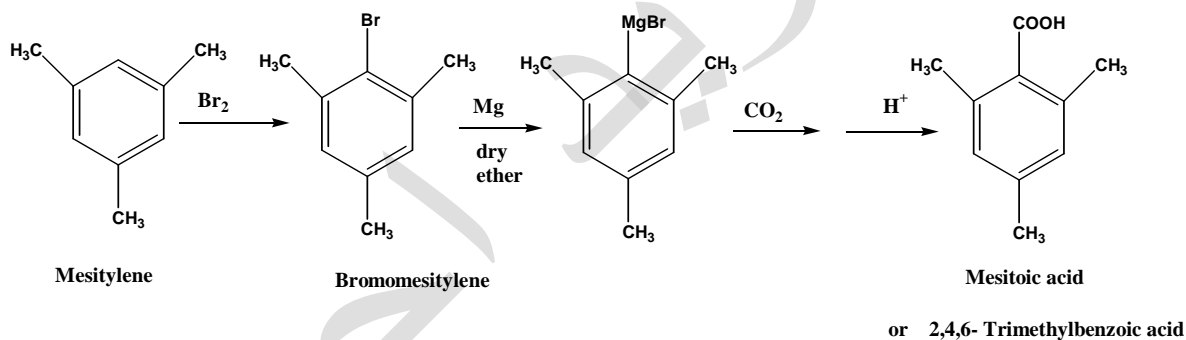
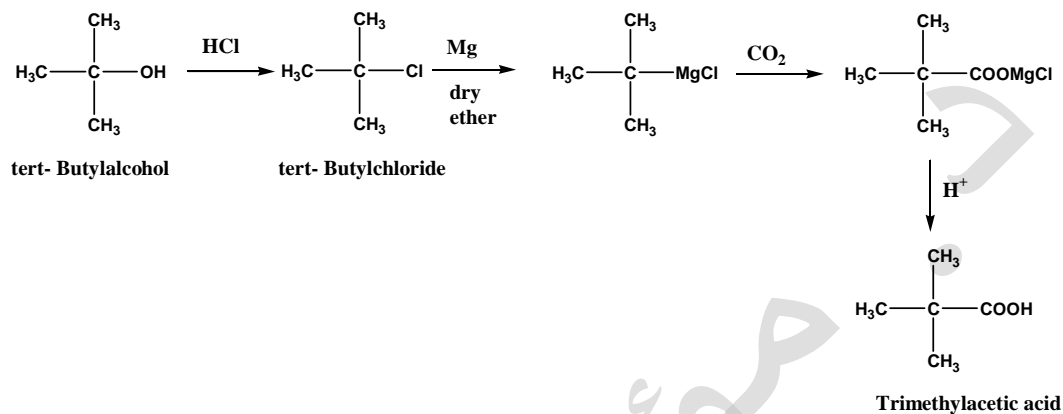
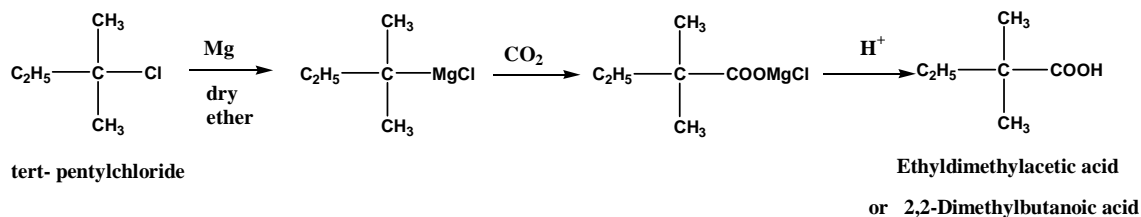


٤ - كربنة كاشف كرينارد : Carbonation of Grignard reagent :

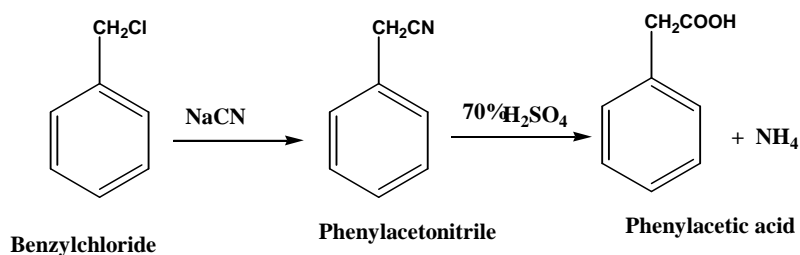
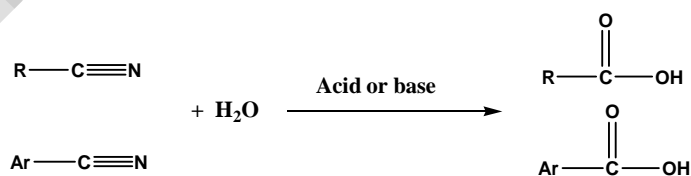


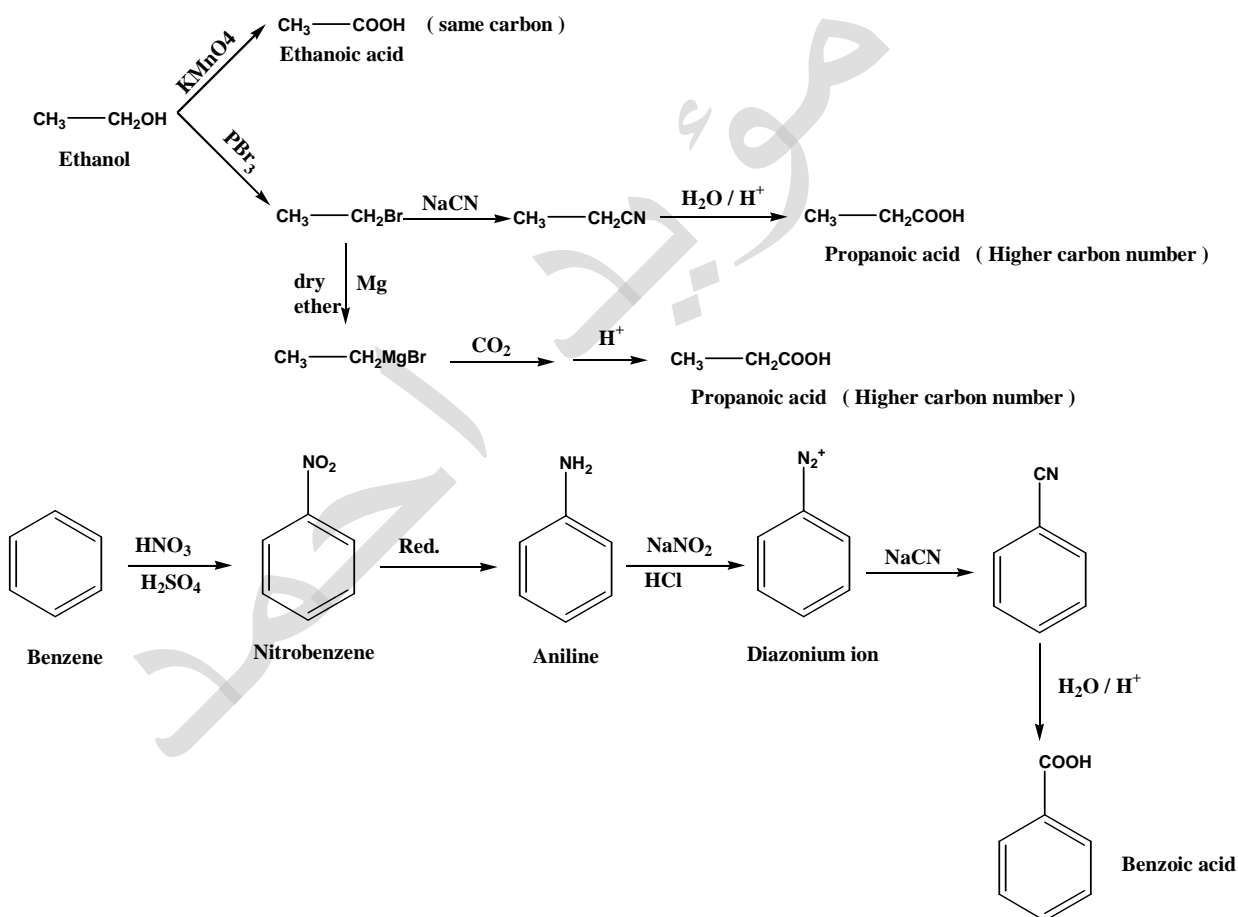
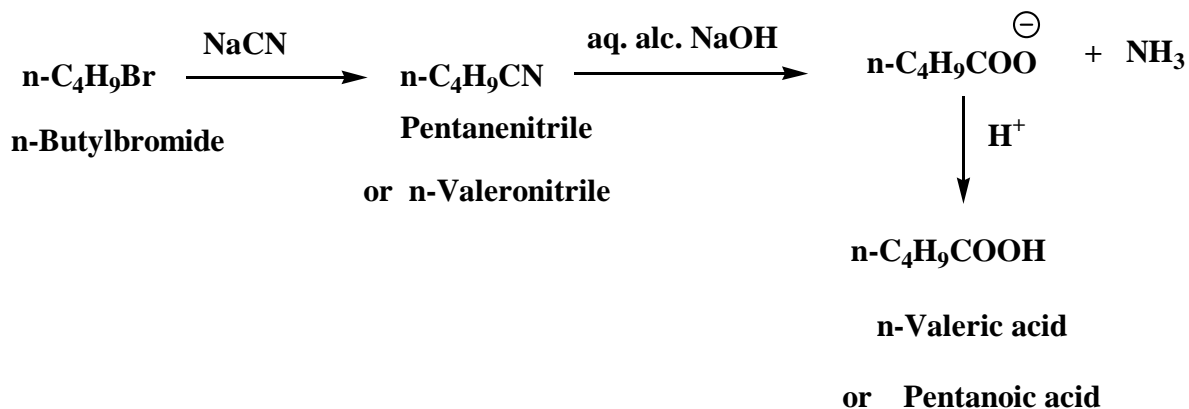
ميكانيزم التفاعل :



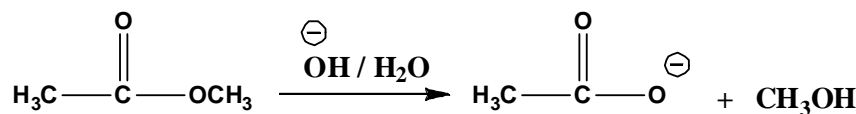


٥- التحلل المائي للنتريلات : Hydrolysis of nitriles

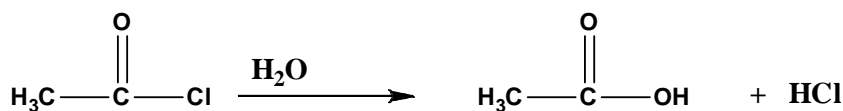




٦- التحلل المائي: للاسترات ، كلوريدات الحوامض ، الاميدات ، انهيدريدات الحوامض : Hydrolysis of : Esters, Acid chloride , Amids , and Acid anhydride

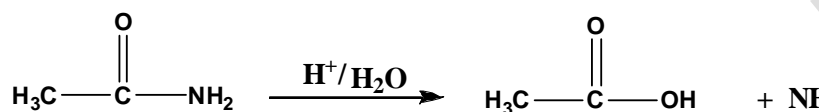


Methyl acetate



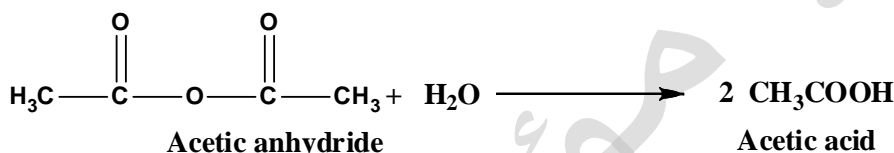
Acetylchloride

Acetic acid



Acetamide

Acetic acid

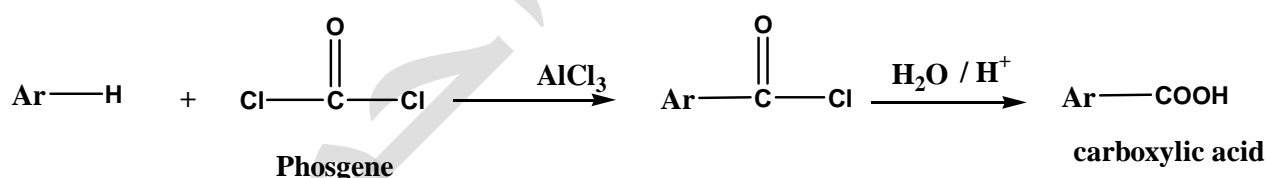


Acetic anhydride

Acetic acid

٧- طريقة فريدل - كرافت : Friedel - Crafts method

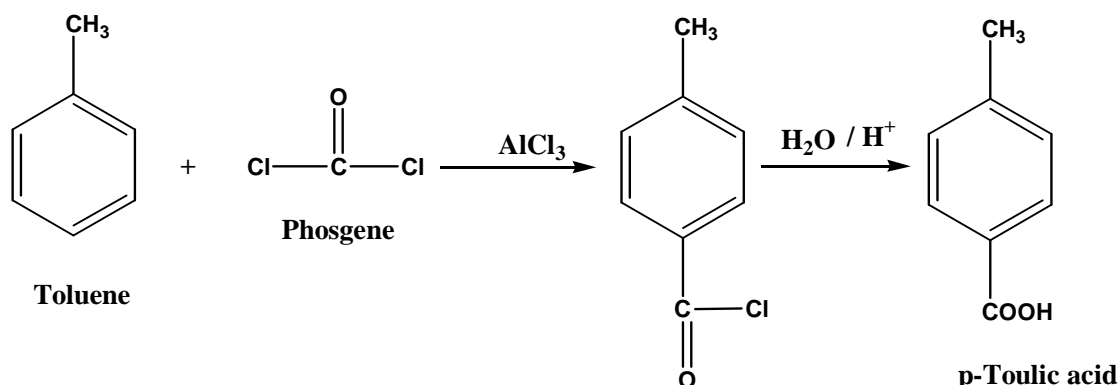
يتفاعل الفوسجين (Phosgene) مع المركبات الاروماتية بوجود احد حوامض لويس ويتكون الحامض الكربوكسيلي كاحد نواتج التفاعل .



Phosgene

carboxylic acid

والخطوة الأولى في هذا التفاعل هي تكوين المركب (Ar -CO - Cl) الذي يتحول إلى الحامض الكربوكسيلي بعد عملية التحلل المائي .



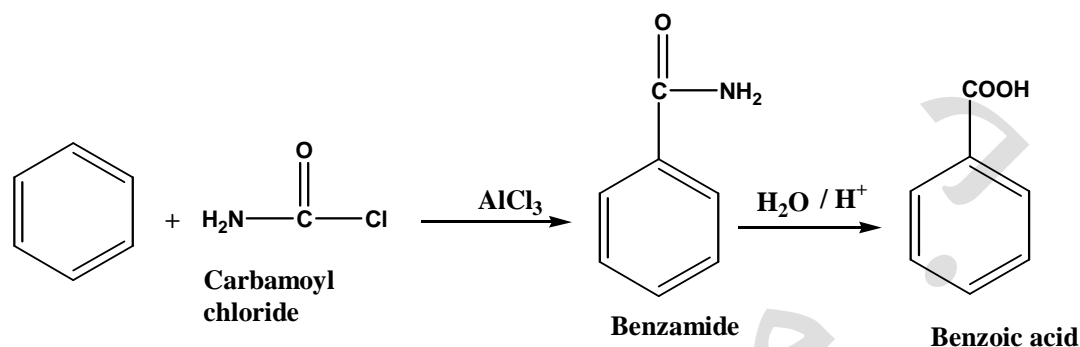
Toluene

Phosgene

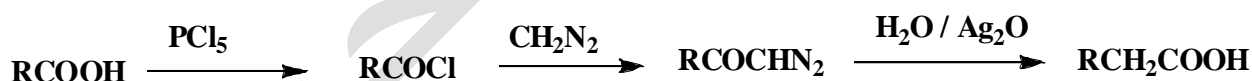
p-Toulic acid

$$\text{Ar}-\text{H} + \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+} \text{Ar}-\text{COOH}$$

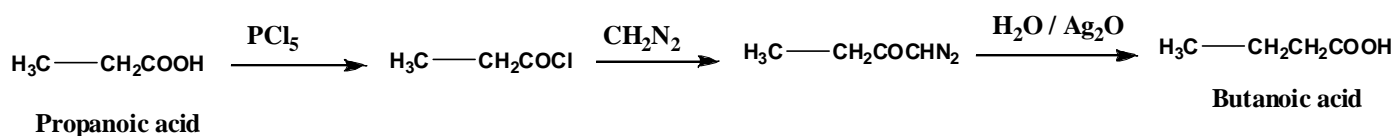
Carbamoyl chloride            Amide            carboxylic acid

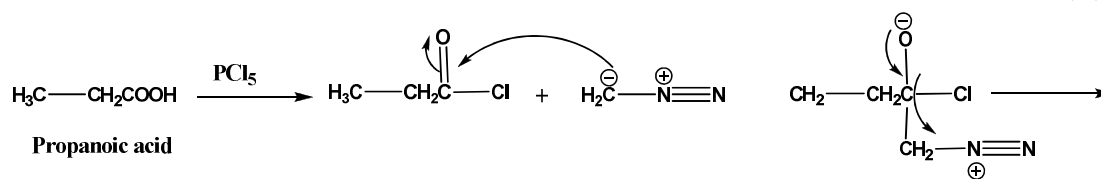


تستعمل هذه الطريقة لزيادة عدد ذرات الكربون الحامض الكربوكسيلي بذرة كربون واحدة أو لتحضير الحامض الكربوكسيلي الذي يلي الحامض الابتدائي في المجموعة المتماثلة. وتشمل الطريقة على تحويل الحامض الكربوكسيلي إلى هاليد الحامض ومن ثم معاملة الأخير مع ثنائي ازو ميثان (diazomethane) للحصول على ثنائي ازو كيتون (diazoketone) ويتكون الحامض الكربوكسيلي عند تسخين ثنائي ازو كيتون مع الماء بوجود اوكسيد الفضة كعامل مساعد.

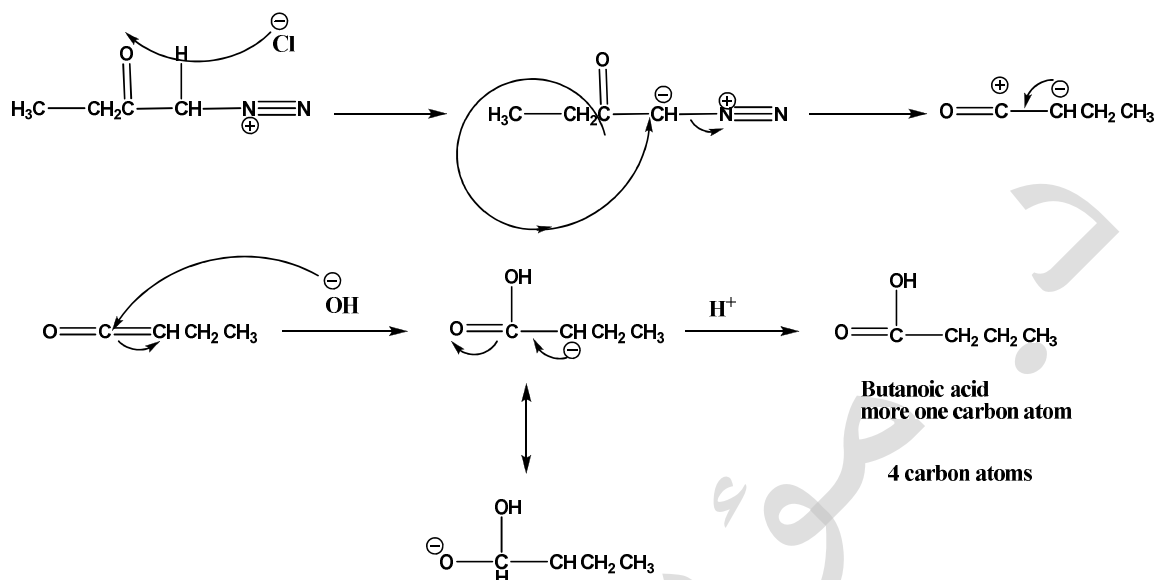


ويمكن استعمال هذه الطريقة عندما تكون $R =$ مجموعة الكيل Alkyl أو اريل Aryl ،
ومثالا على ذلك سوف يتم تحضير حامض البيوتانوك من حامض البيروبانويك .





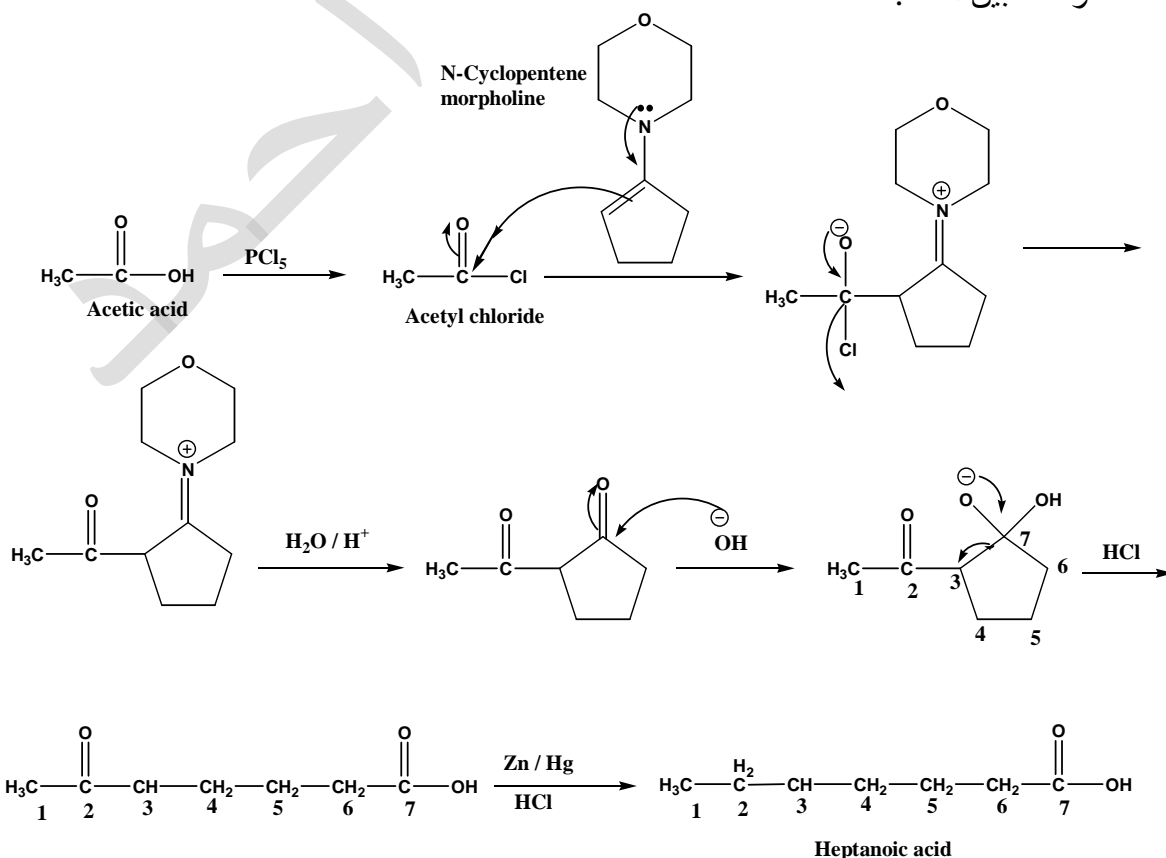
3 carbon atoms



Butanoic acid
more one carbon atom

4 carbon atoms

ويعتبر التفاعل بين هاليد الحامض و N- سايكلوبنتين مورفين morpholine طريقة جيدة لإضافة خمس ذرات كاربون الى سلسلة الحامض الكربوكسيلي وكما مبين ادناه .



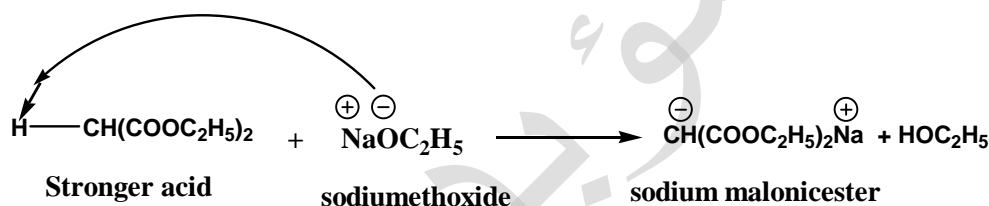
٩ - طريقة المألونك استر لتحضير الأحماض الكربوكسيلية : Malonic ester synthesis of carboxylic acid

One of the most valuable methods of preparing carboxylic acids makes use ethyl malonate (malonic ester) , $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, and is called malonic ester synthesis . this synthesis depends upon :

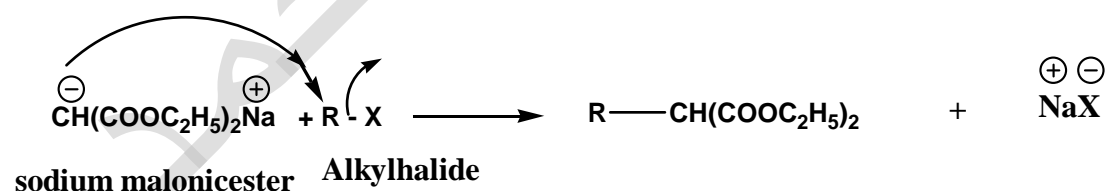
a- the high acidity of the α - hydrogen of malonic ester , and

b- the extreme ease with which malonic acid and substituted malonic acids undergo decarboxylation.

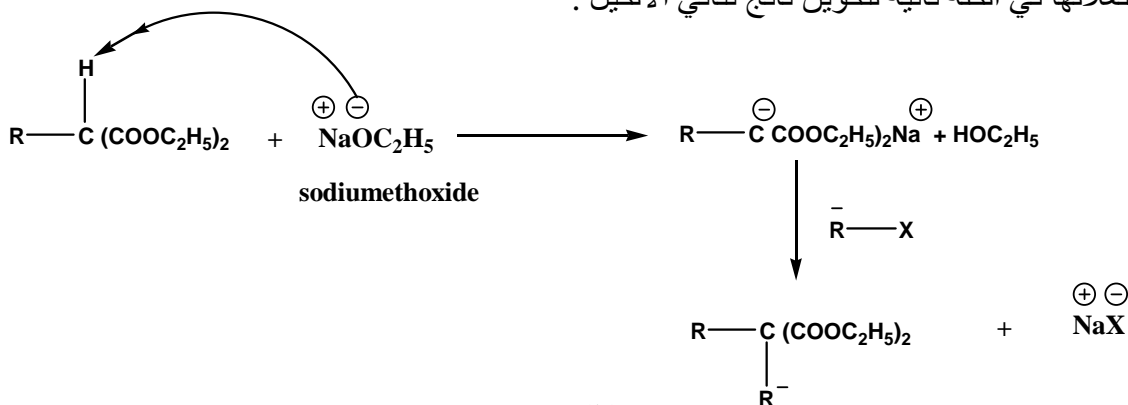
تتضمن إحدى الطرق المهمة لتصنيع الأحماض الكربوكسيلية وبالذات المتفرعة منها . استخدام الملح الاينولاتي لمألونات ثنائي ايثيل كنيوكليوفيل والذي يمكن أن ينتج من خلال تفاعل مألونات ثنائي ايثيل (diethyl malonate) مع قاعدة مناسبة ذات قوة كافية لتسحب البروتون الحامضي مثل ايثوكسيد الصوديوم (sodium ethoxide) لتعطي الانيون الكربوني (sodium malonic ester) .



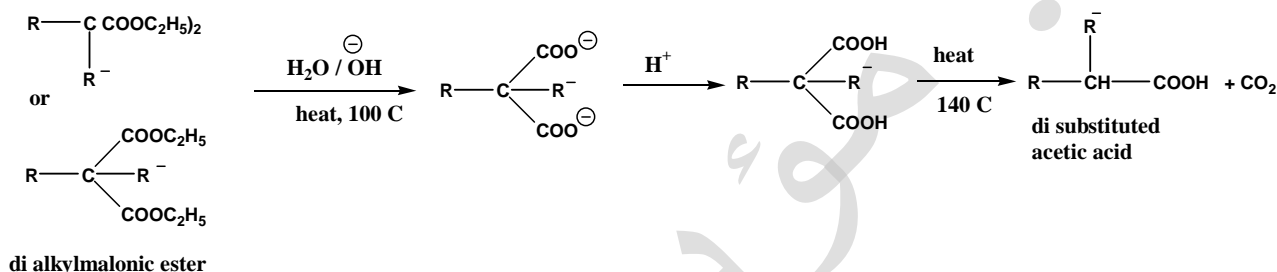
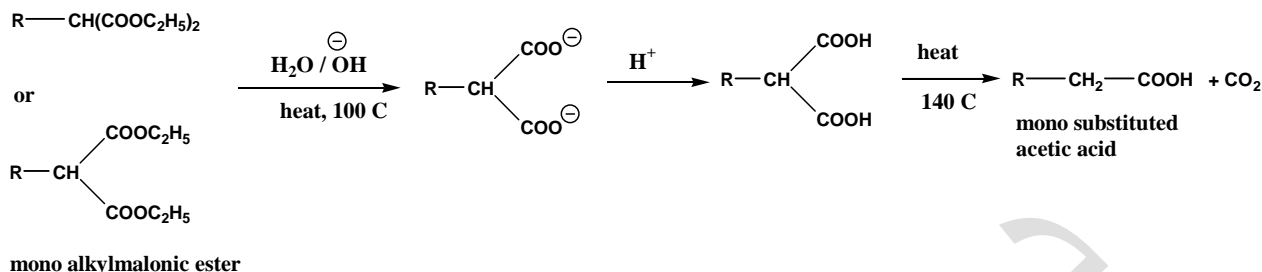
يمكن الكلة انيونات الاينولات من هذا النوع وبسهولة باستخدام هاليدات الالكيل أو أية عوامل أخرى والمستغلة لغرض الالكلة . بالنسبة لهاليدات الالكيل فأنه يمكن استخدام الهاليدات الاليلية ، البنزيلية ، الثانوية ، والأولية أما الثالثة فأنها غالبا لا تستخدم وذلك لأنها ستعاني من تفاعلات انتزاع أو إزاحة لتعطي الالكينات كما لا يمكن استخدام الهاليدات الاليلية لكونها غير فعالة .



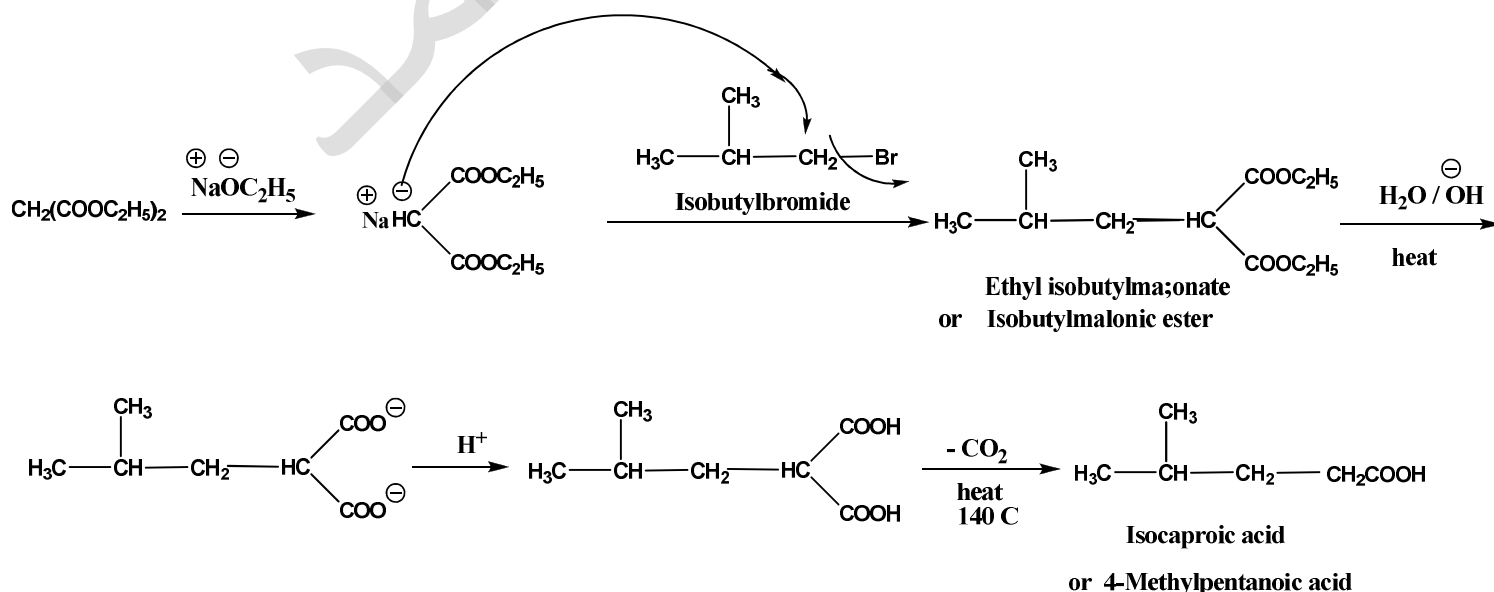
كما ذكرنا سابقا فان ناتج الالكلة الاولى لايزال يحتو على ذرة هيدروجين حامضية والتي يمكن استغلالها في الكلة ثانية لتكوين ناتج ثنائي الالكيل .



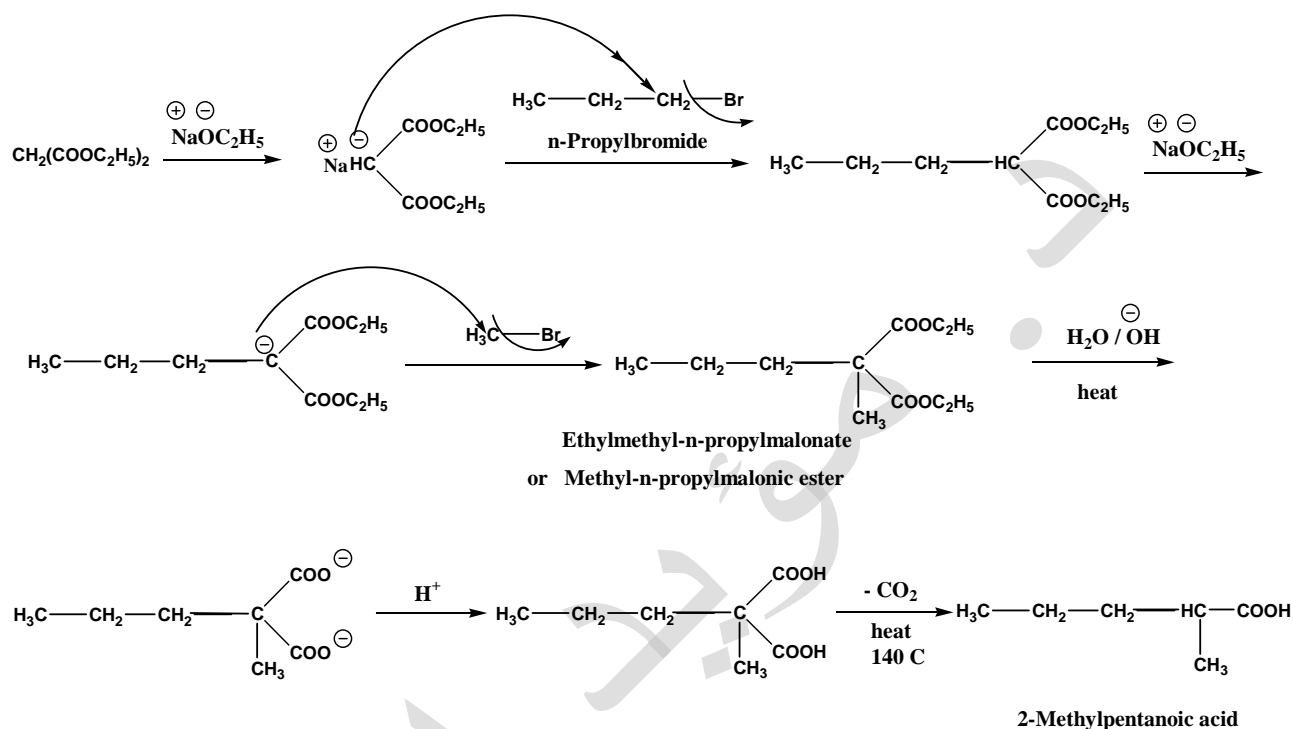
تكمّن ميزة هذا الاصطناع في إن ناتج الالكلة الأولية أو الثانوية يمكن تحليله قاعديا ليعطي الحامض ثنائي الكربوكسيل التوأمي والذي يمكن ان يفقد وبسهولة مجموعة ثاني اوكسيد الكربون فيما اذا تم تسخينه عند درجة حرارة عالية . هذه الدرجة غالبا ما تكون أعلى من درجة انصهار الحامض لينتج نتيجة لذلك الحامض الكربوكسيلي المتفرع .



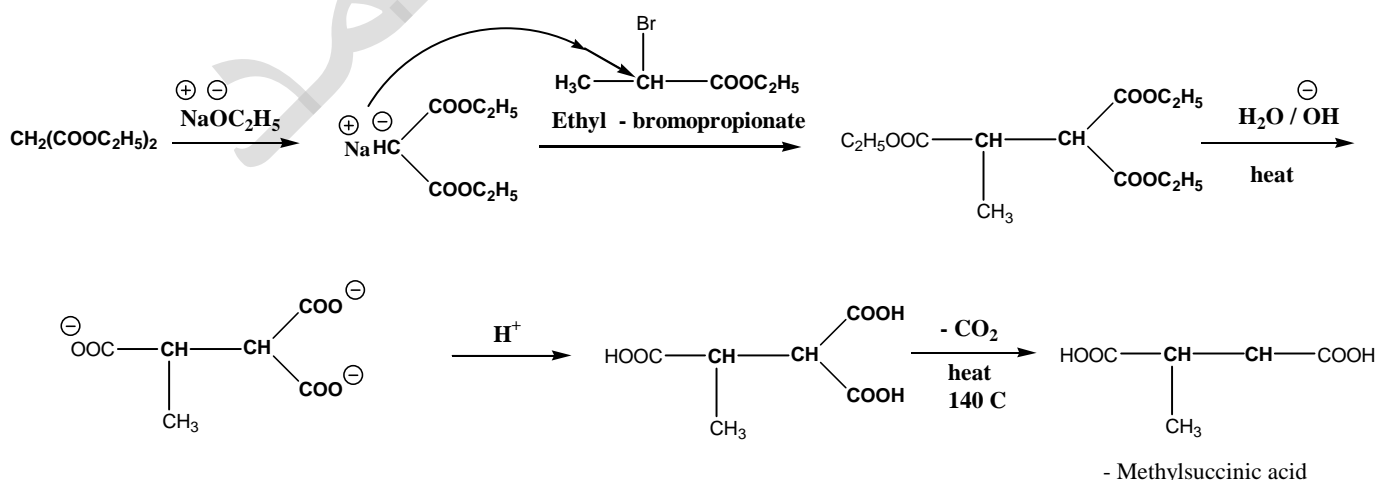
يتضح من المعادلات السابقة ، ان من الممكن تحضير العديد من الحوامض الكربوكسيلية . وبصورة عامة .فأنة يمكن إجراء ذلك بالاختيار المناسب لهاليد الالكيل الضروري لتكوين الحامض المعني . فمثلا حامض ايزوكابرويك (Isocaproic acid) الذ يعد مشتقات من حامض الخليك ، وذلك باستبدال إحدى ذرات هيدروجينة بمجموعة ايزوبيوتيل (Isobutyl) وعلية فان لتحضير هذا الحامض باستخدام اصطناع استر المالونيك فانة يجب استخدام بروميد الايزوبيوتيل (Isobutylbromide) كعامل الكلة.



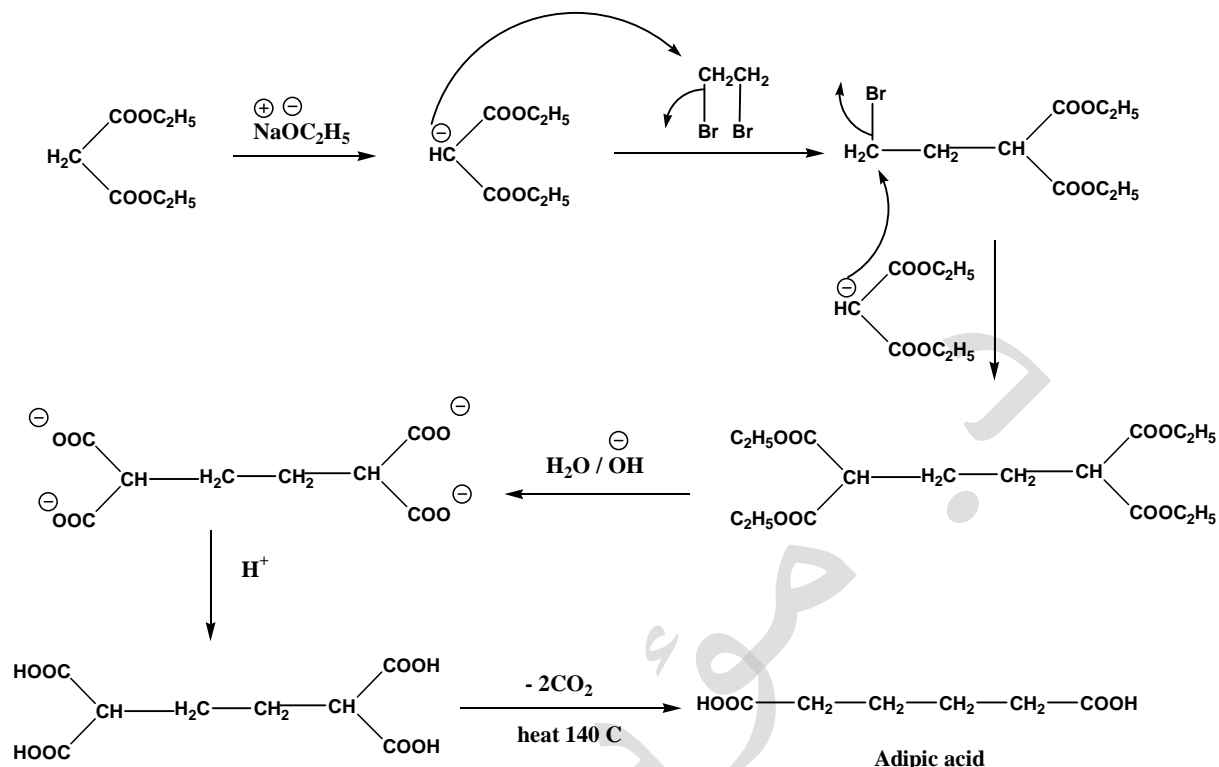
أما حامض ألفا - ميثيل فاليريك α - Methylvaleric acid فأنه يمكن تحضير عدة حامض خليك ثنائي التعويض استبدلت ذرات هيدروجينية بمجموعة (Methyl) أما الثانية فاستبدلت بمجموعة (propyl). لذا فلتحضيره من مالونات الايثيل فأنه يستوجب إجراء عمليتي الكلة باستخدام بروميد الميثيل (Methylbromide) و بروميد بروبيل (n-Propylbromide) كعوامل الكلة .



تحضير الحوامض ثنائية الكربوكسيل المعوضة:

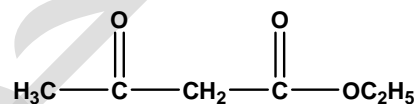


تحضير الحوامض ثنائية الكربوكسيل: تحضير حامض الاديك (Adipic acid)



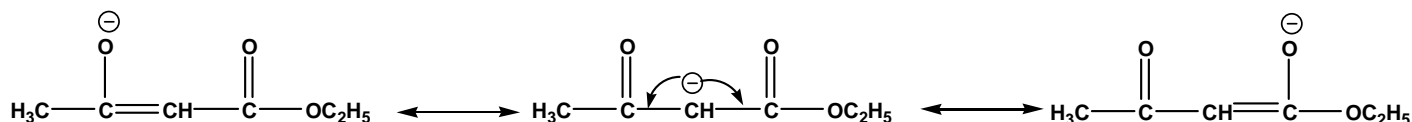
١٠- طريقة استراسيتواسيتات Acetoacetic ester:

هناك طريقة مهمة جدا تستعمل في تحضير احماض كربوكسيلية متعددة. وذلك باستعمال المركبات التي تحتو على مجموعة مثلين فعالة مثل استر اسيتواسيتات Acetoacetic ester

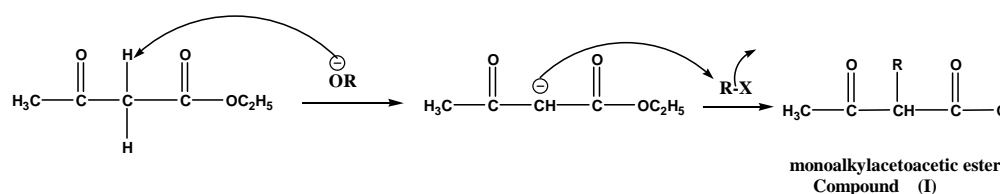


Acetoacetic ester

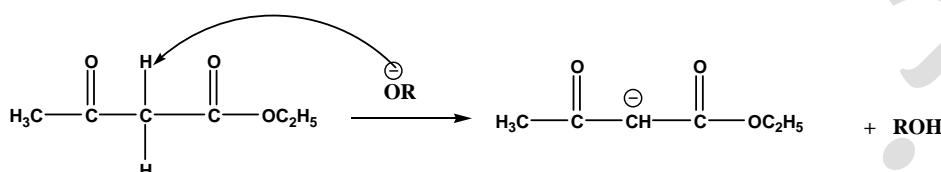
أن ذرات الهيدروجين على ذرة الكربون المجاورة لمجاميع الكاربونيل تكون ذات صفات حامضية وذلك لضعف الأصرة (C - H) بسبب اتصالها بمجاميع ساحبة للإلكترونات وان انيونات هذه المركبات تكون مستقرة أيضا بسبب الانتشار الرنيني للشحنة السالبة .



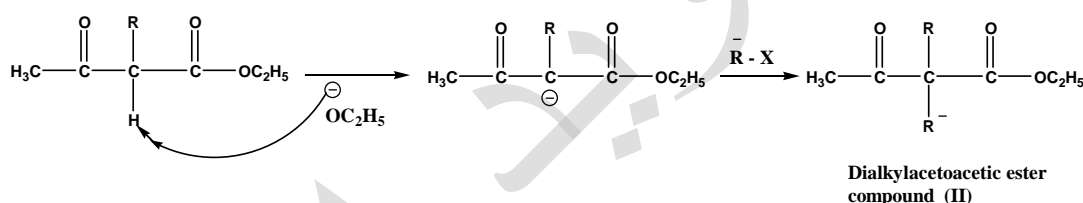
تتكون هذه الانيونات عند تفاعل هذه الاسترات مع قاعدة قوية مثل ايون الالكوكسيد السالب كما موضح ادناه :



يعتبر هذا الانيون نيوكليوفيل جيد حيث يتفاعل مع هاليدات الالكيل مكونا استر الكيل اسيتواسيتات .

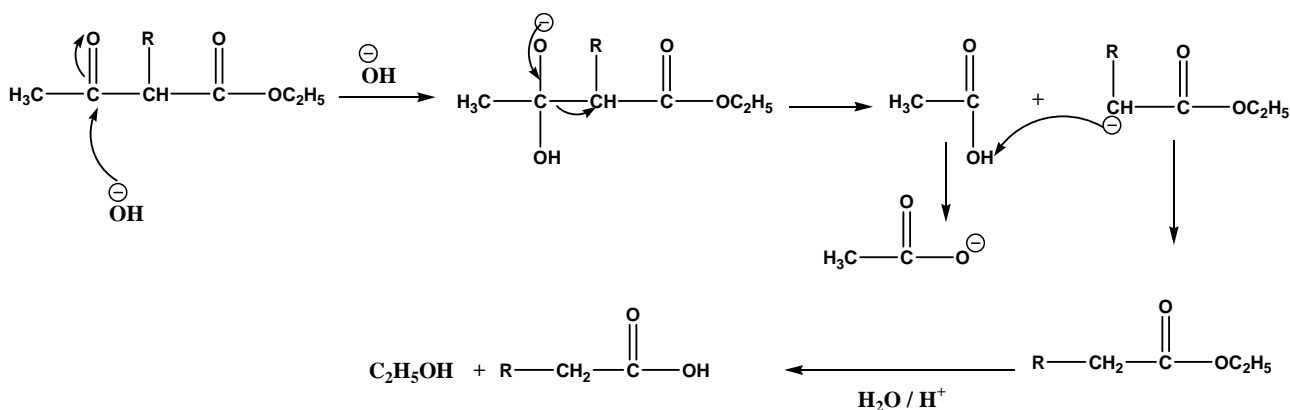


وبما أن الناتج المتكون من عملية الالكلة (Alkylation) لا يزال يحتو على ذرة هيدروجين حامضية أخرى في مجموعة المثليين الأصلية . لذا فمن الممكن تعويضها بمجموعة الكيل اخرى .

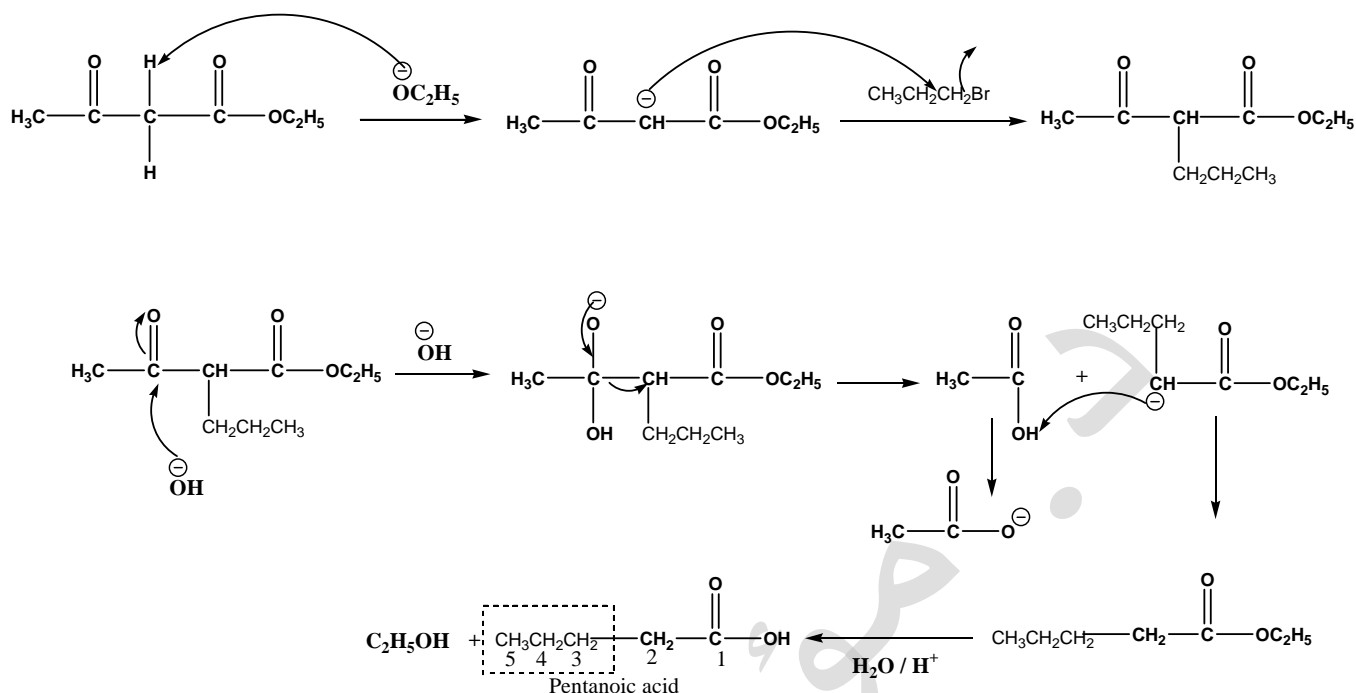


التحلل الحامضي للمركبين I,II : Acid Hydrolysis

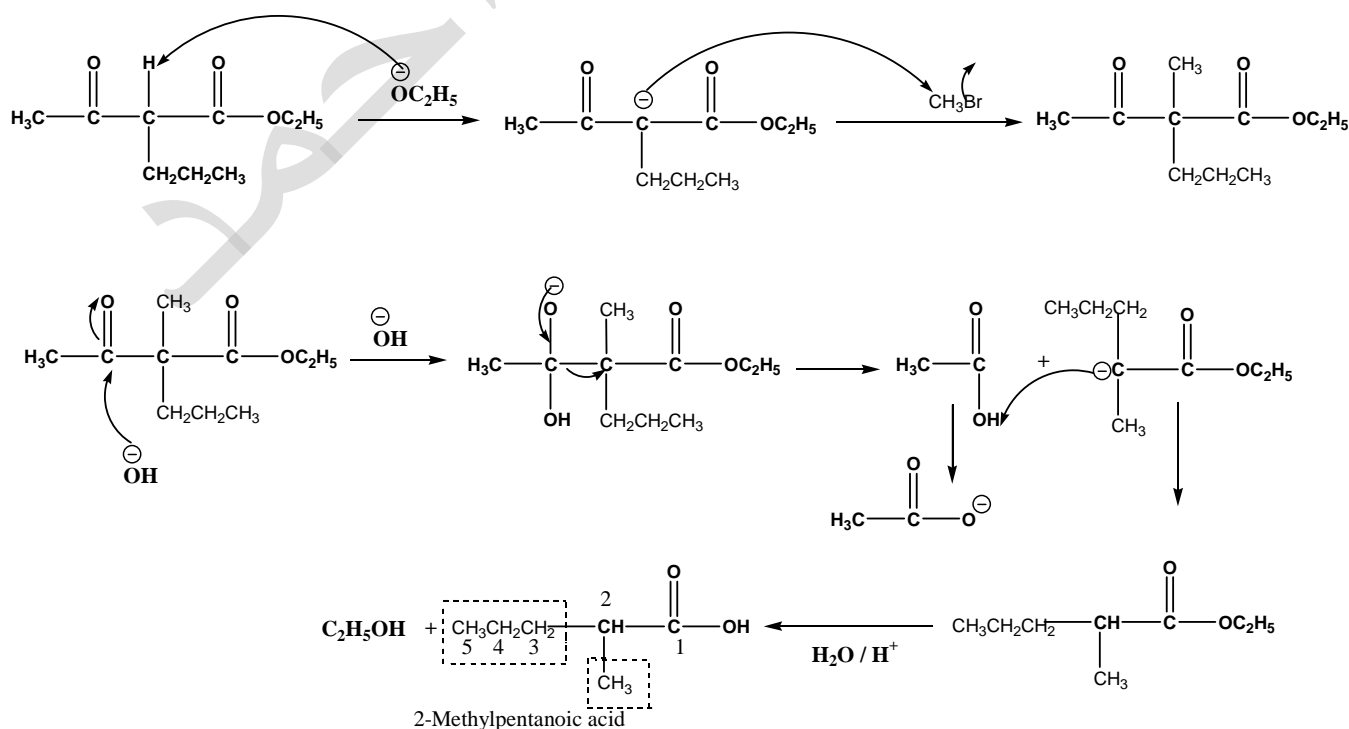
ولقد سمي هكذا بسبب تكوين حامض كربوكسيلي كنتاج نهائي في مثل هذه التفاعلات ويشمل التحلل الحامضي على غلي المركبات من نوع I,II مع محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم الكحولي حيث يتم تفكك مثل هذه المركبات إلى جريئين نتيجة هجوم ايون الهيدروكسيل السالب على مجموعة الكربونيل لمجموعة الاسيتيل ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$) مكونة ملح حامض الخليك واستر والذ بدورة يكون الحامض الكربوكسيلي المطلوب عند تحلله مائيا وكما مبين ادناه :



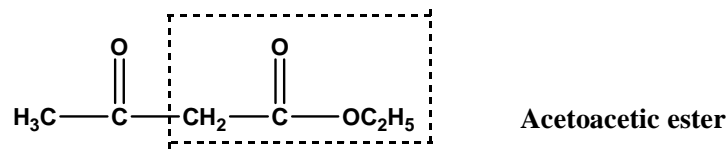
س / حضر : Pentanoic acid from acetoacetic ester



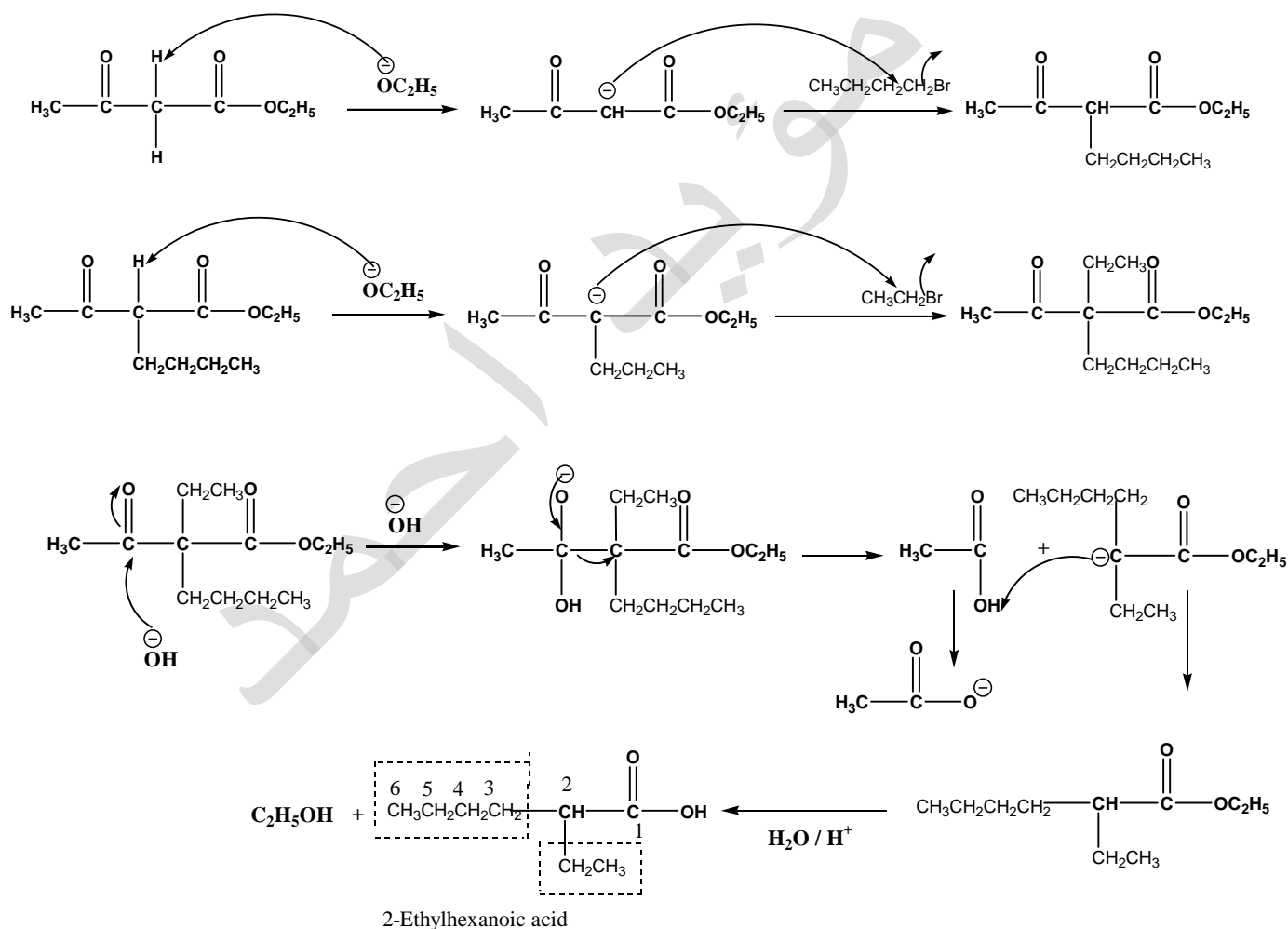
س / حضر : 2-Methylpentanoic acid from acetoacetic ester



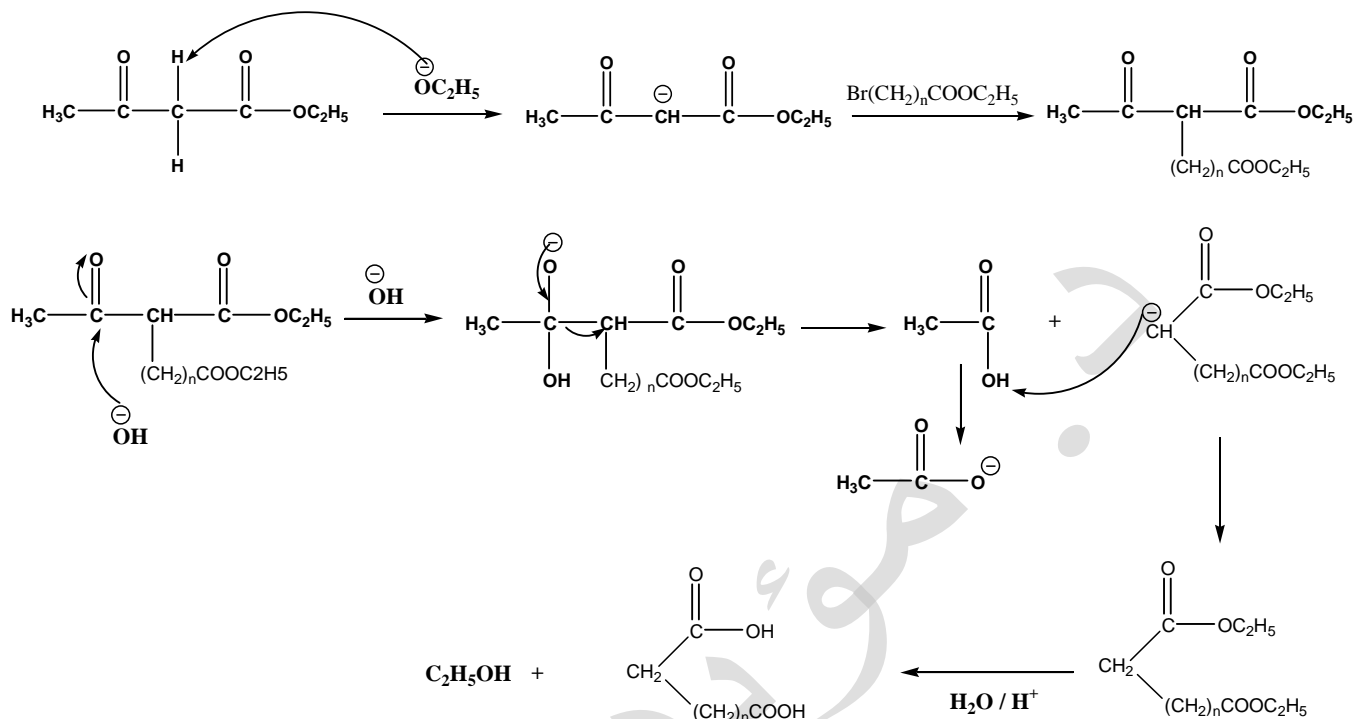
ولتحضير أ حامض من النوعين المحضرين اعلاة يجب اختيار هاليد الالكيل المناسب لتحضير الحامض المطلوب . علما أن الوحدة البنائية التي يبنى عليها الحامض مؤثر عليها ادناة :



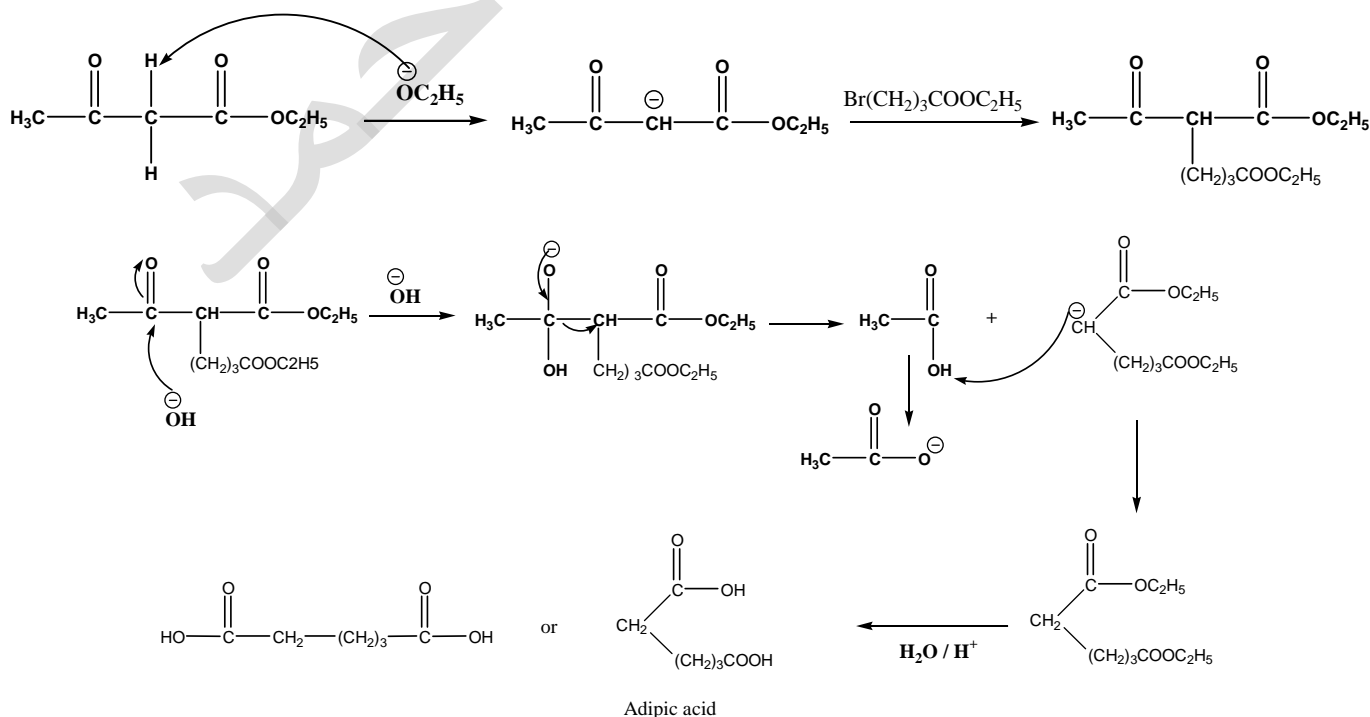
في حالة تحضير حامض من نوع (RCH_2COOH) فتعوض مجموعة R المناسبة محل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة المثلين لتكوين استر الكيل اسيتو اسيتات ، أما عند تحضير حامض من نوع (R_2CHCOOH) فتعوض مجاميع R المناسبة محل ذرتي الهيدروجين لمجموعة المثلين الفعالة للحصول على المركب استر ثنائي الكيل اسيتو اسيتات ولتوضيح ما ذهبنا آليه اعلاة سنتناول تحضير الحامض (2-Ethylhexanoic acid).



وفي الإمكان استعمال الايون السالب لاستر اسيتو اسيتات في تحضير أحماض تحتو على مجموعتي كربوكسيل (أحماض ثنائية) (dicarboxylic acid) وذلك بالتفاعل مع برومو استرولا وبعدها تجر عملية مائي باستعمال قاعدة مركزة لتكوين ملح الحامض والذي بدوره يعامل مع حامض لاعضو للحصول على الحامض المطلوب وكما مبين ادناه :

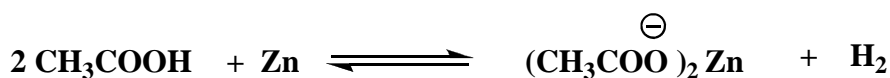


تحضير حامض الاديك: Adipic acid



تفاعلات الحوامض الكربوكسيلية : Reaction of carboxylic acid

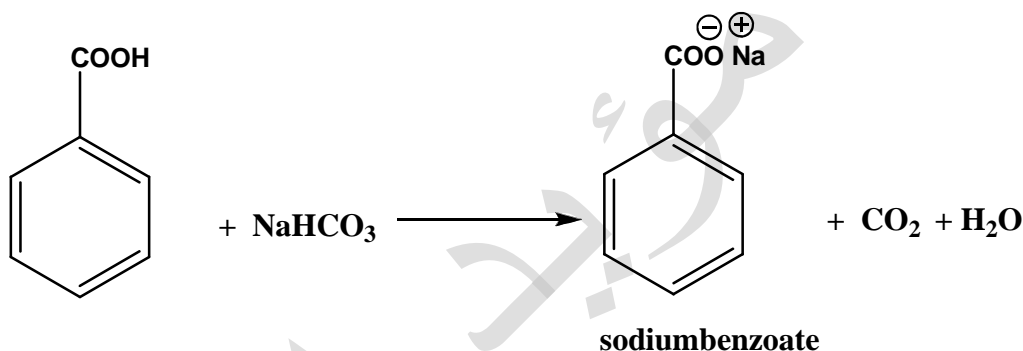
١- الحامضية : تكوين الأملاح . Acidity: salt formation



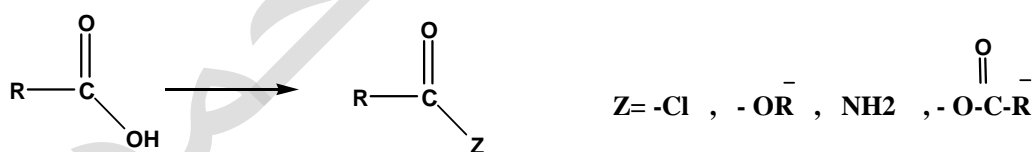
Acetic acid



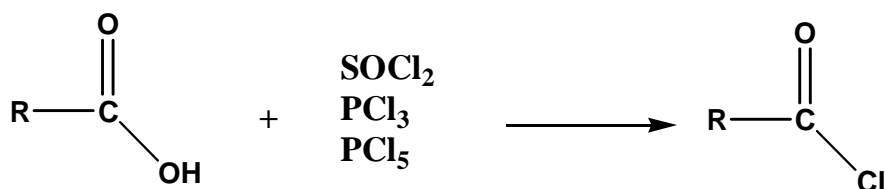
Sodiumhexanoate



٢- التحول إلى مشتقاته : Conversion into functional derivatives

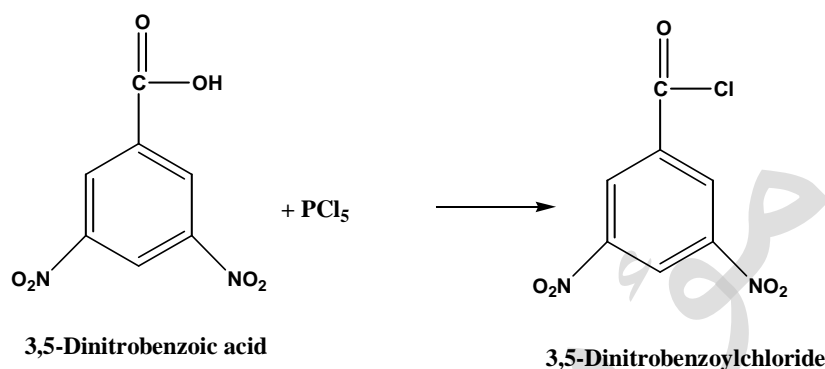
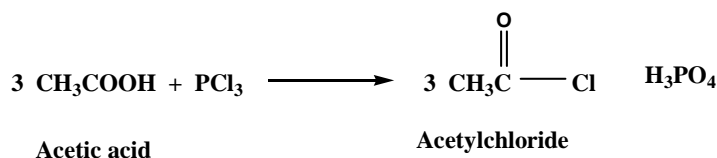
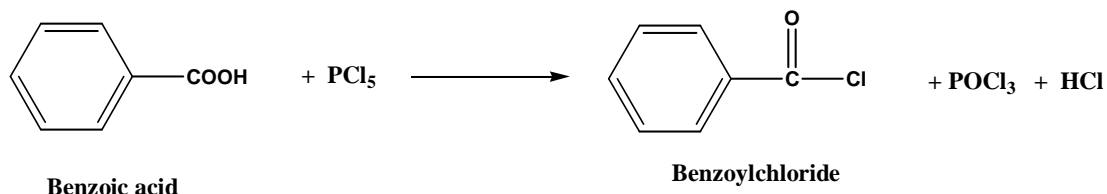


a- التحول إلى كلوريدات الحوامض : Conversion into acid chlorides

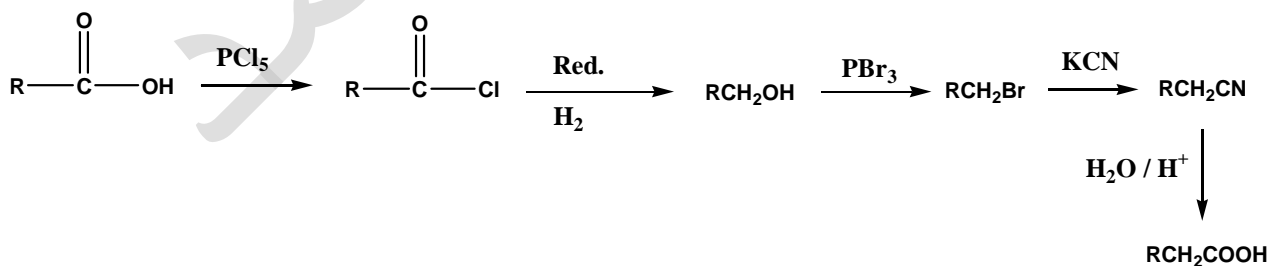


Acid chloride

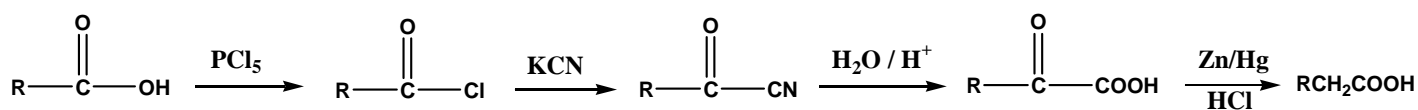
SOCl_2 thionylchloride
 PCl_3 phosphorus trichloride
 PCl_5 phosphorus pentachloride



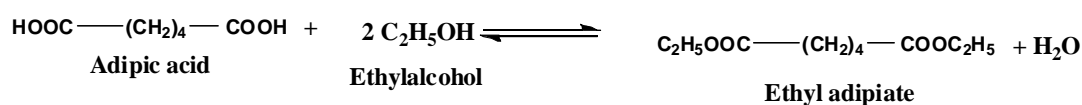
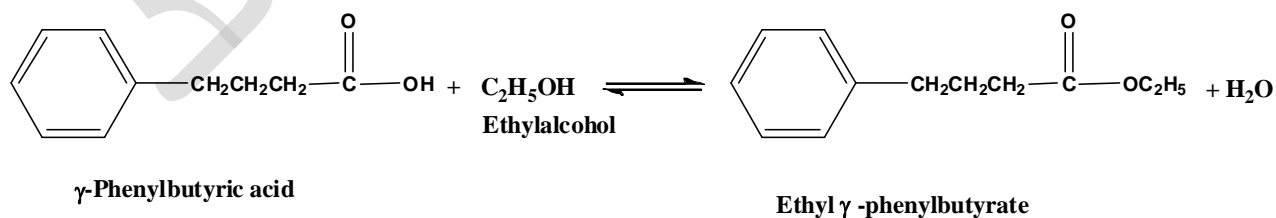
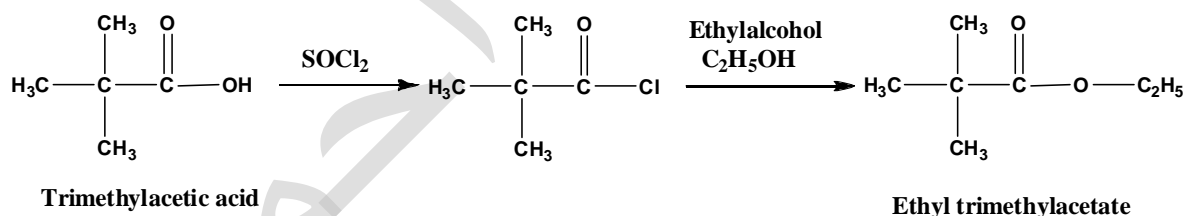
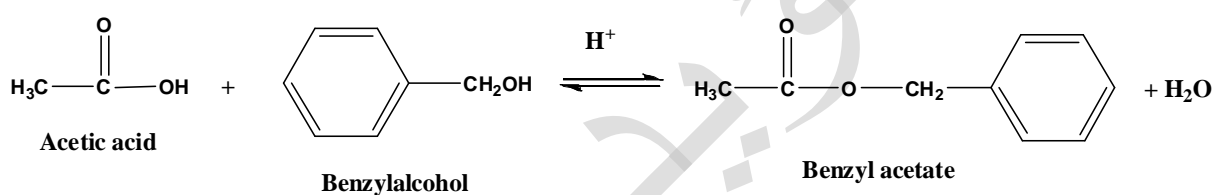
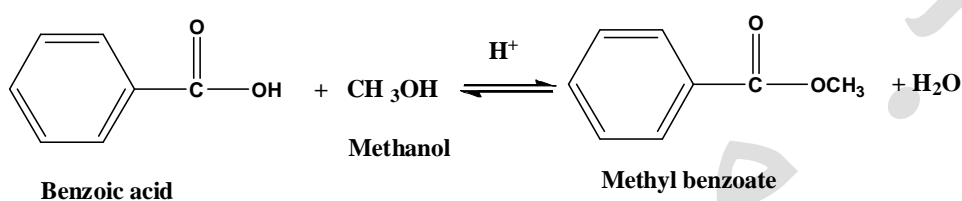
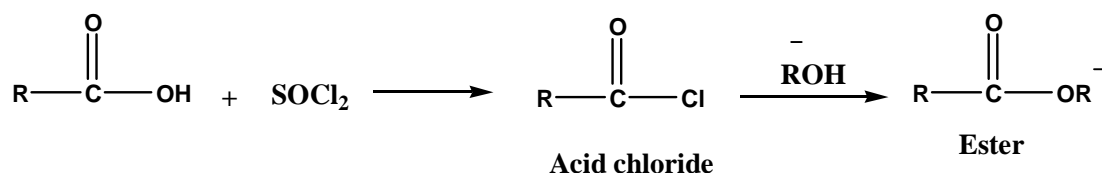
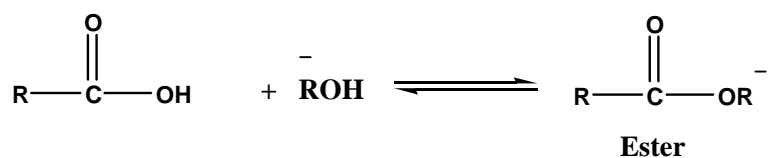
ويمكن زيادة عدد ذرات الكربون في الحامض الكربوكسيلي بذرة كربون واحدة عند استعمال هذه الطريقة وكما في المثال التالي :



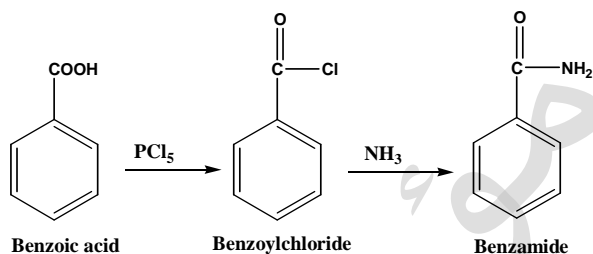
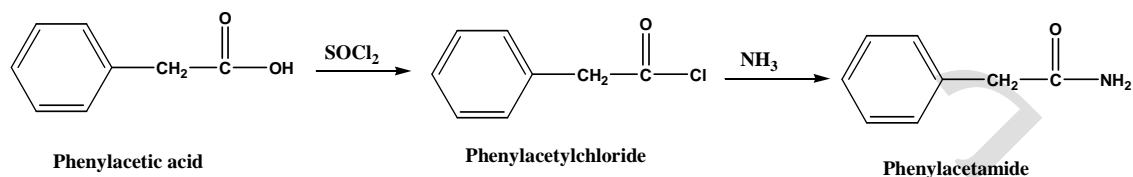
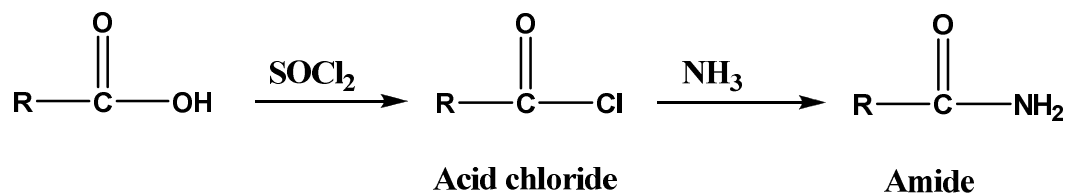
ويمكن استعمال الطريقة الثانية للغرض نفسه :



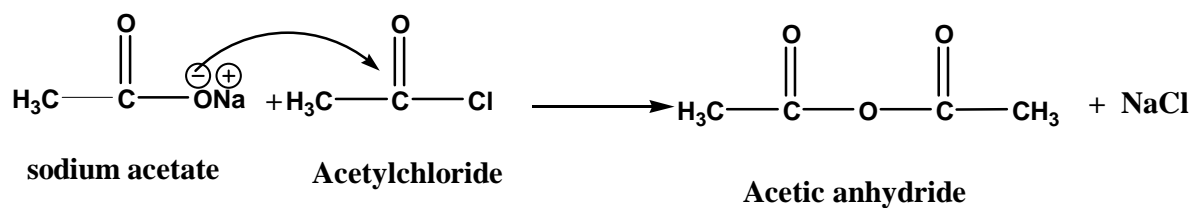
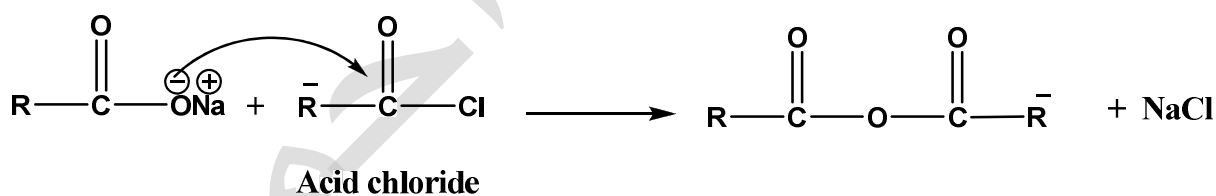
b- التحويل إلى الاسترات: Conversion into esters:



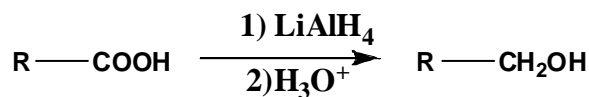
c- التحول إلى الاميدات : Conversion into amides



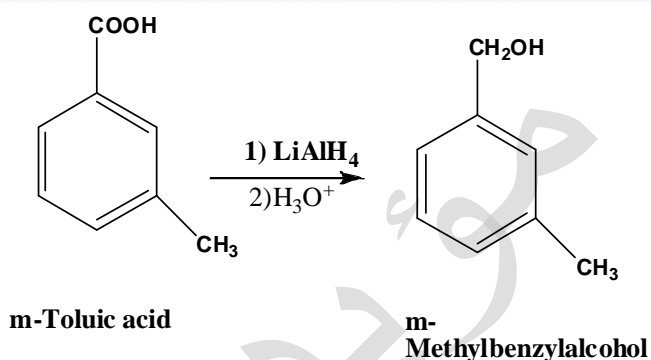
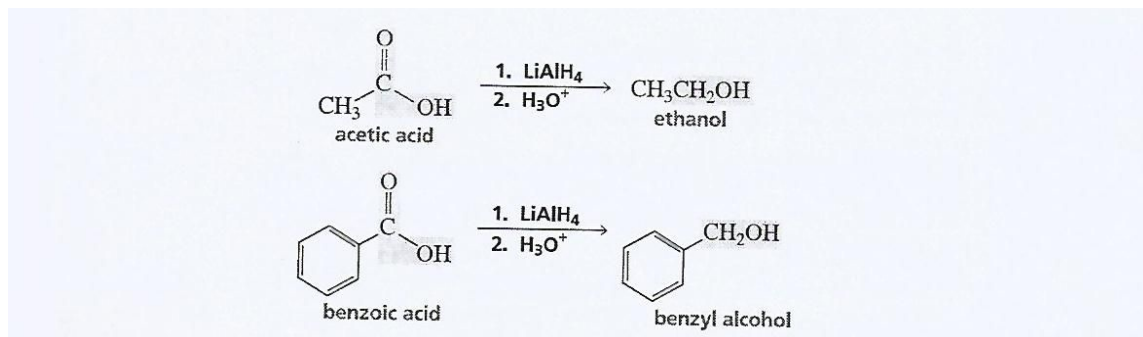
d- التحول إلى الانهيدريدات : Conversion into anhydrides



٣- الاختزال : Reduction

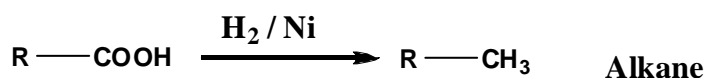
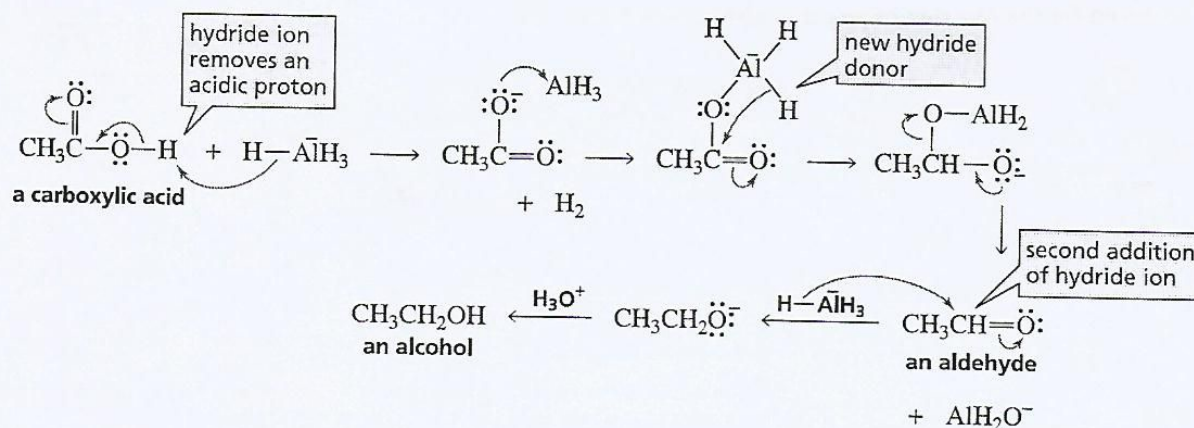


1 alcohol

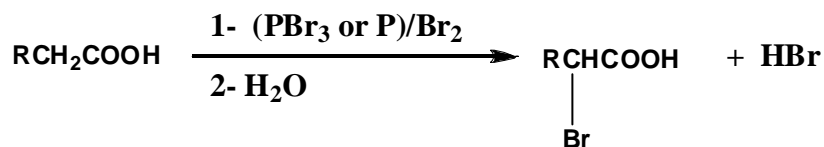


الميكانيكية:

mechanism for the reaction of a carboxylic acid with hydride ion

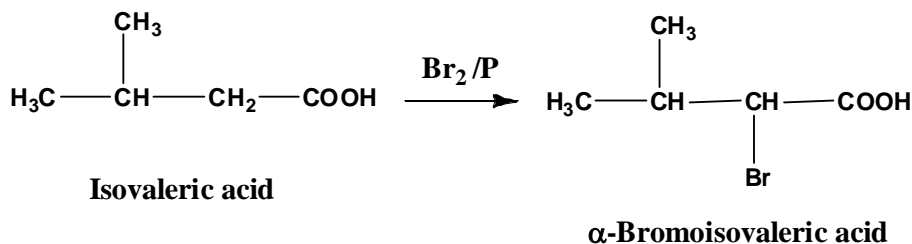
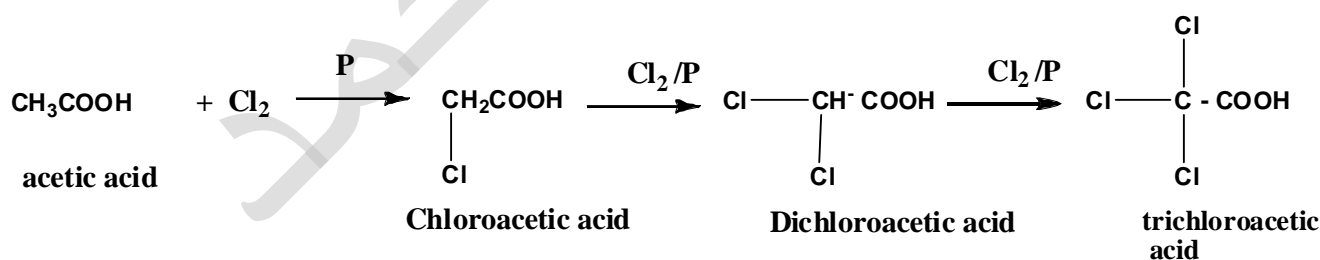
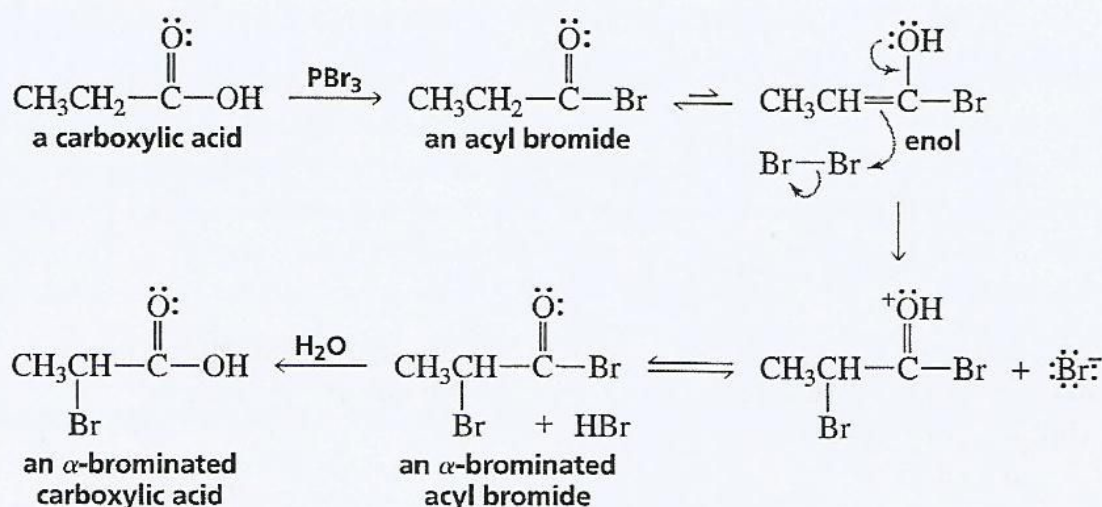


٤- التعويض بمجموعة الكيل او اريل : **Substitution in alkyl or aryl group**
-a هلجنة الموقع ألفا (α -) في الحوامض الكربوكسيلية الالفاتية : تفاعل هيل – فولهارد – زلنسكي :
Alpha – halogenation of aliphatic acids : Hell – Volhard – Zelinsky reaction

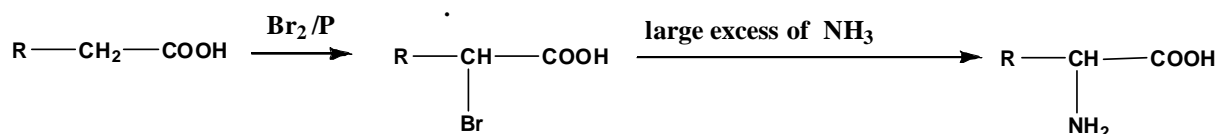


الميكانيكية :

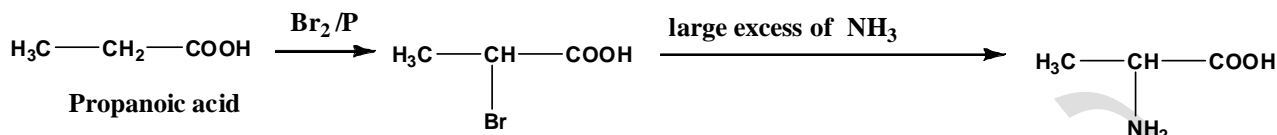
mechanism for the Hell–Volhard–Zelinski reaction



Halogenation is therefore the first step in the conversion of carboxylic acid into many important substituted carboxylic acids

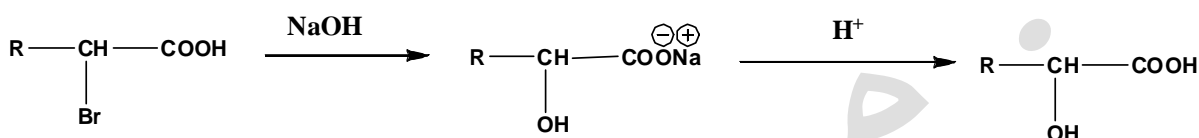


α -Amino acid

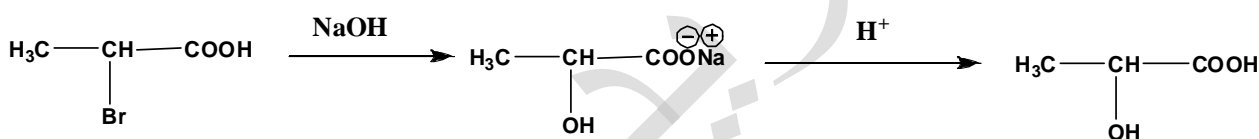


Propanoic acid

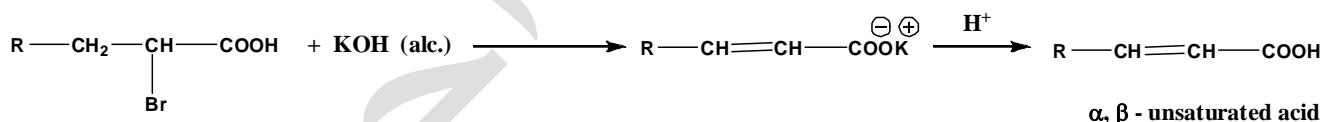
α -Amino acid



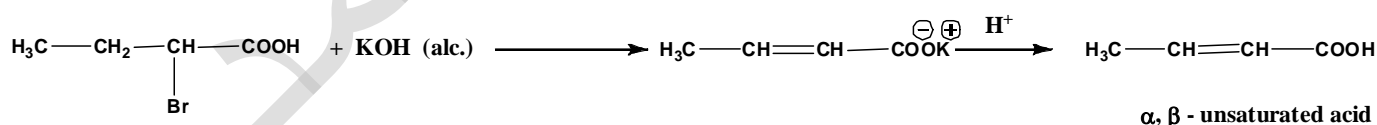
α -Hydroxy acid



α -Hydroxy acid



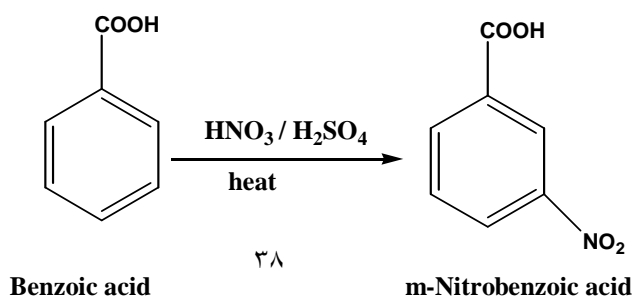
α, β - unsaturated acid



α, β - unsaturated acid

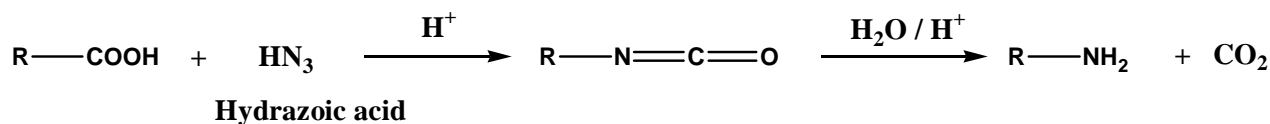
b- التعويض على الحلقة الاروماتية : Ring substitution in aromatic acids

-COOH : Deactive , and directs meta in electrophilic substitution .

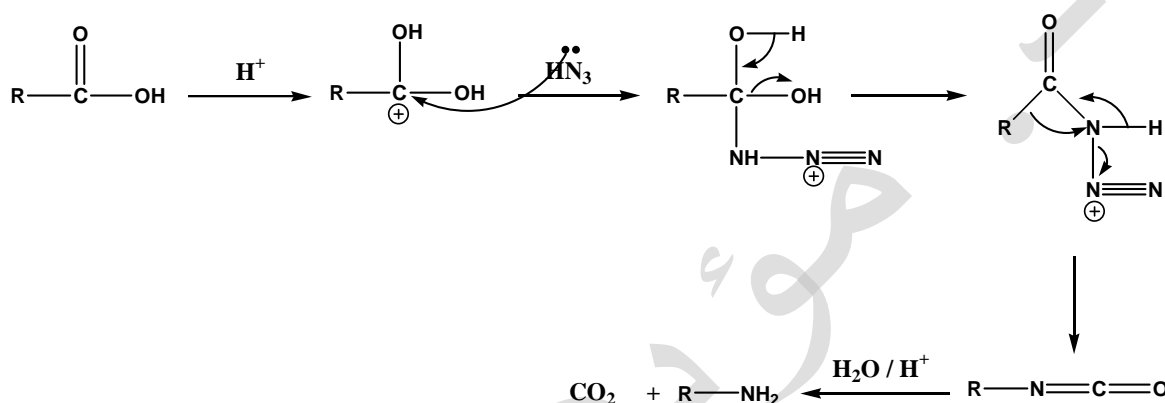


٥- تفاعل شميدت : Schmidt reaction

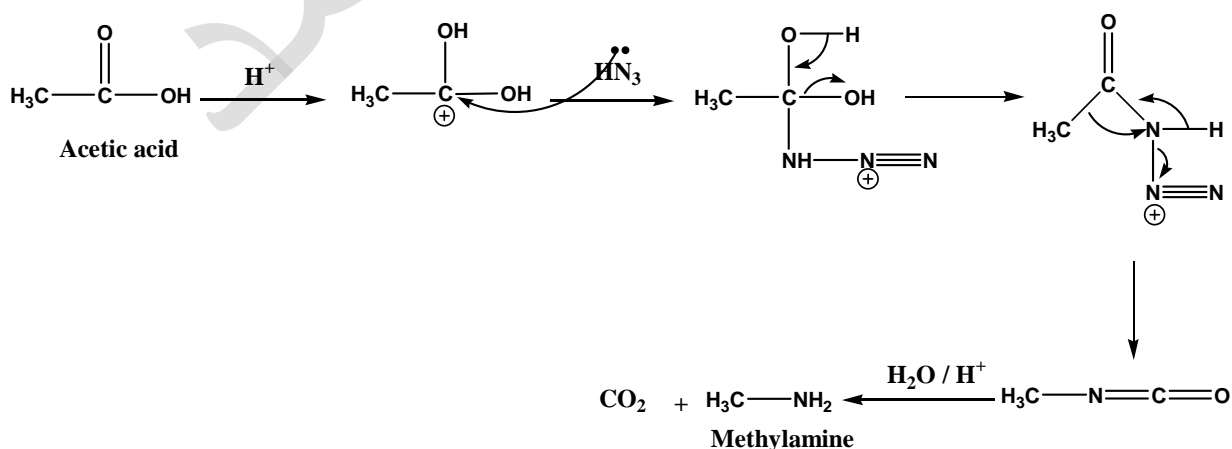
تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع حامض الهيدرازويك (Hydrazoic acid) بوجود حامض الكبريتيك عادة مكونة بذلك الأمينات بعد فقدان جزيئه ثاني اوكسيد الكربون .



والميكانيكية المقترحة لهذا التفاعل تتم بالخطوات التالية :

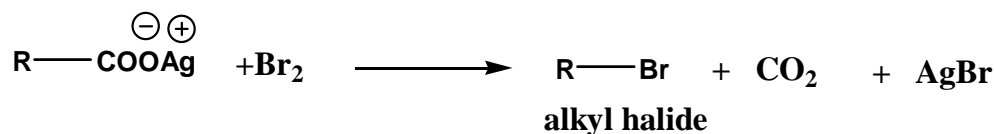


س / أعط ميكانيكية التفاعل الآتي

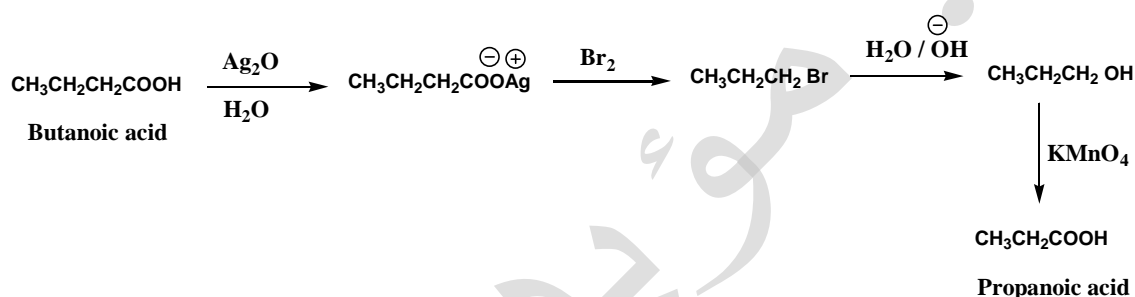
$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HN}_3 \xrightarrow{\text{H}^+} ?$$


٦- تفاعل هندسديكر : Hundsdiecker reaction

يدعى التفاعل الحاصل بين ملح الفضة لحامض كربوكسيلي وهالوجين بتفاعل هندسديكر ويؤد هذا التفاعل إلى تكوين هاليد الكيل بعد فقدان جزيئه ثاني اوكسيد الكربون .



ويعتبر هذا التفاعل من التفاعلات المهمة لتقصير السلسلة الهيدروكربونية بذرة كربون واحدة .
فمثلا يمكننا الحصول على حامض البروبانويك propanoic acid من حامض البيوتانويك butanoic acid عند القيام بالخطوات التالية :



بالرغم من البروم هو الهالوجين المفضل في هذا التفاعل إلا أنه يمكن استعمال الكلور واليود وكما يمكن إجراء هذا التفاعل عندما تكون R مجموعة اريل .

