



جامعة جنوب الوادي
كلية التربية بالغردقة
قسم الكيمياء

كيمياء عضوية 2

طلاب الفرقة الثانية بكلية التربية

شعبة الكيمياء

الترم الثاني 2023/2022

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

الكيمياء الفراغية

الفرقة الثانية بكلية التربية بالگردقة شعبة الكيمياء

ترم ثاني 2023/2022

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

المحتوى

- مقدمة عن الكيمياء الفراغية
- التشابه البنائي (هيكلى - موضعى - وظيفى - تاتوميرى - الرنين)
- التشابه الهندسى (نظام سيس/ترانس - نظام E/Z)
- تشابه الهيئة
- التشابه الضوئى
- جهاز البولاريمتر

الكيمياء الفراغية ..

تهدف إلى دراسة التشكل الذي ينقسم الى ..

1_التشكل البنائي ..

(ويشمل الهيكلي , الموضعي , الوظيفي , التوتوميري
ورابطه التكافؤ " الرنين ")

2_التشكل الفراغي ..

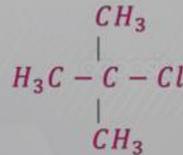
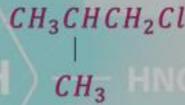
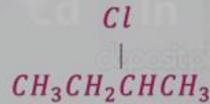
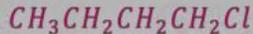
(ويشمل التشكل الهندسي والهيئة والضوئي)

التشكل:

يقصد بالتشكل وجود مركبين او اكثر لهما نفس الصيغة الجزيئية ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية..

مثال 1 :

الصيغة الجزيئية يقابل C_4H_9Cl اربع صيغ بنائية مختلفة, وهذه المركبات يطلق عليها متشكلات



التشكيل :

هو ترتيب الذرات أو المجموعات في الفراغ.

مثال 2 : الصيغتان البنائيتان 1 , 2 متشابهتان ولكنهما يختلفان في التشكيل الفراغي للمجموعات حول ذرة الكربون

2

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

1

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

مثال 3 : المركبان 3 , 4 متشابهان في كل شيء لكنهما يختلفان في التشكيل الفراغي للمجموعات حول الرابطة المزدوجة

4

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

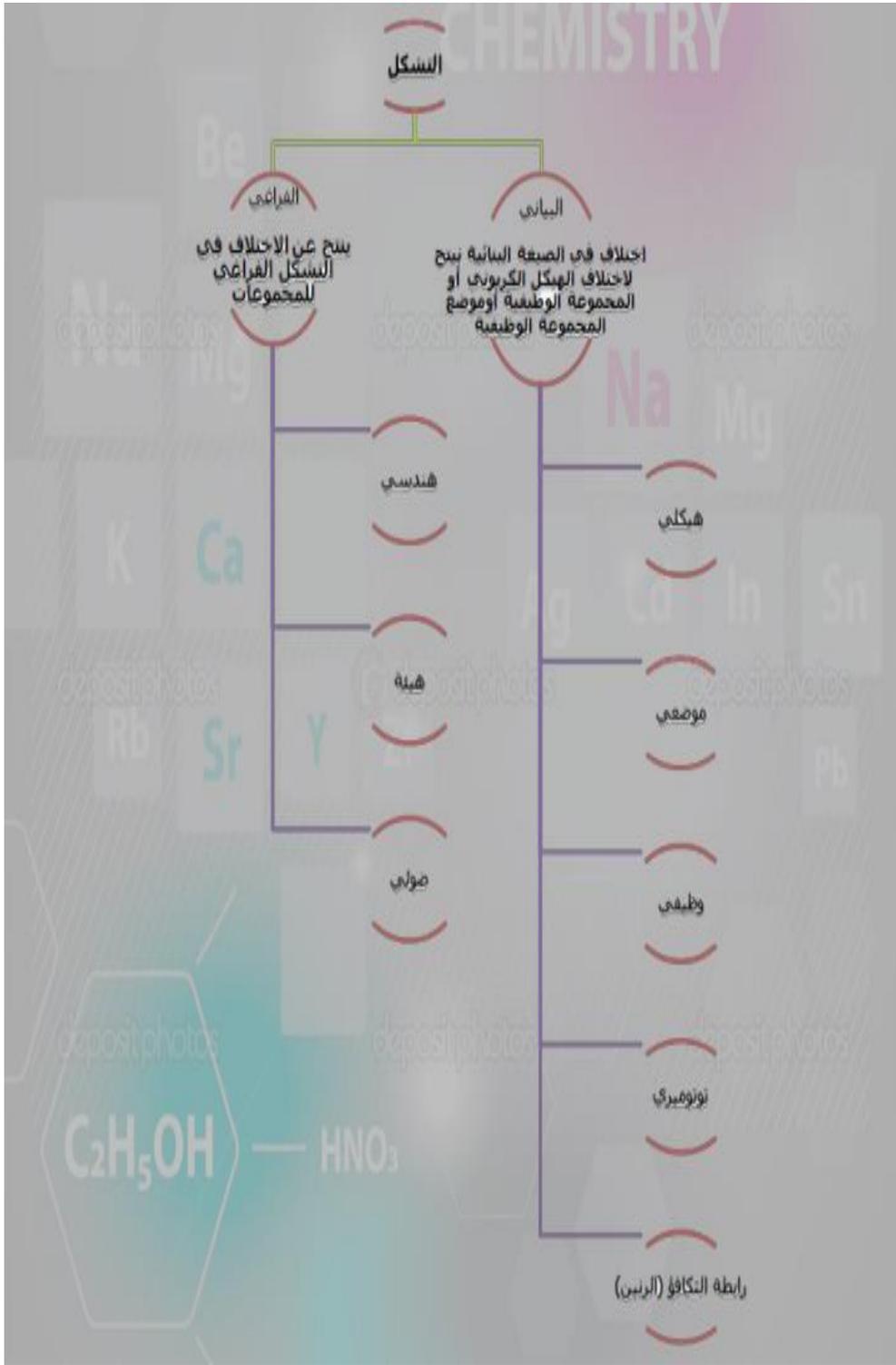
3

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$$

الهيئة :

يقصد بها الشكل الذي يوجد عليه الجزيء نتيجة الدوران حول الروابط الأحادية أو اختفاء هذه الروابط في المركبات الحلقية .

مثال 4 : الببوتان يمكن أن يوجد في أكثر من هيئة حسب زاوية الدوران حول الرابطة C_2 و C_3 للمركب $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

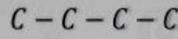


1- التشكل البنائي

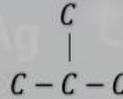
أ- التشكل الهيكلية :

يقصد بهذا التشكل وجود مركبين او اكثر لهما نفس الصيغة الجزيئية ونفس المجموعة الوظيفية ولكنها يختلفان في الهيكل الكربوني ..

مثال 5 : الصيغة الجزيئية C_4H_{10} يمكن ان يكونا بيوتان وايزو بيوتان



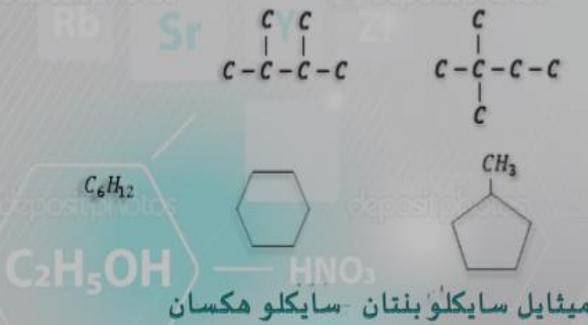
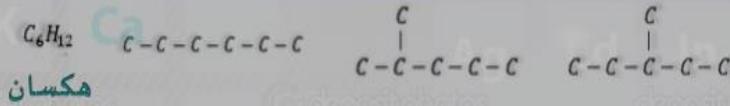
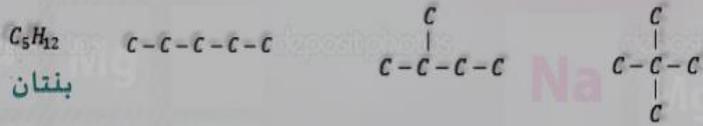
بيوتان



ايزوبيوتان

ويزداد عدد المتشكلات الهيكلية كلما زاد عدد ذرات الكربون في الالكانات

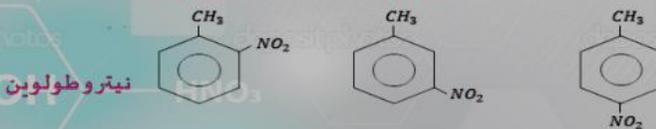
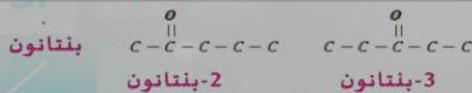
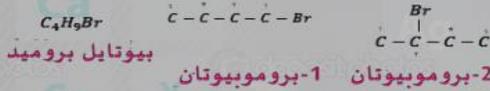
مثال 6 :



ب- التشكل الموضعي

يقصد بالتشكل الموضعي وجود مركبين او اكثر لهما نفس الصيغة الجزيئية ونفس الهيكل الكربوني والمجموعة الوظيفية ولكنهما يختلفان في موضع المجموعة الوظيفية.

مثال 7 :



اورثو-نيتروتولوين

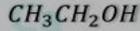
ميثا-نيتروتولوين

بارا-نيتروتولوين

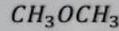
ج- التشكل الوظيفي

يقصد به وجود مركبين أو أكثر تشترك في نفس الصيغة الجزيئية , ولكنها تختلف في المجموعة الوظيفية .

مثال 8 : الصيغة الجزيئية C_2H_6O يمكن ان تكون



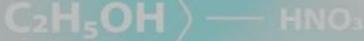
إيثانول (كحول)



داي ميثيل إيثر

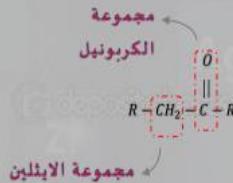
(إيثر)

ويختلف هذا المركبان اختلافا كبيرا في الخواص فأولهما ينتمي إلى طائفة الايثرات ويدعى داي ميثايل إيثر وأما الآخر ينتمي لطائفة الكحول ويدعى إيثانول .

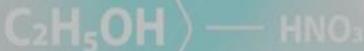


د- التشكل التوتوميري

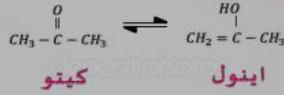
يظهر هذا النوع من التشكل في المركبات التي تحتوي على مجموعة الكربونيل المجاورة لمجموعة الأيثلين .



هذه المركبات يمكن ان توجد في حالة توازن بين صيغتين احدهما صيغة الكيتو والآخرى صيغة الأينول وتعرف الصيغتان باسم المتشكلات التوتوميرية

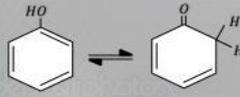


مثال 9: الاستيرون



- الاسم ناتج من وجود رابطة مزدوجة (اين)
- مقترنة مع مجموعة هيدروكسيل (ول)
- ويمكن ان يظهر هذا النوع من التشكل في المركبات الاروماتية..

مثال 10 : الفينول

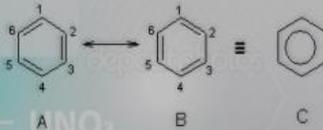


ه- التشكل الرنيني

5- تشكل رابطة التكافؤ (الرين) التشكل الرنيني

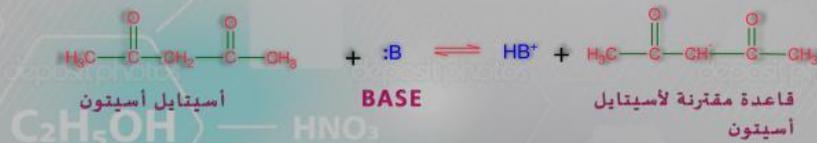
يقصد به: امكانية وجود المركب في اكثر من صيغة بنائية تختلف فيما بينها فقط في موقع الالكترونات
باى (π) او الالكترونات اللارابطة (n) عندما تكون مقترنة مع روابط باى

مثال 11: البنزين: نجد ان البنزين يمكن ان يكتب له صيغتان متكافئتان إلا في مواقع الروابط باى π



والروابط من النوع (π) باى لا تبقى ثابتة في مكانها ولكنها تكون في حالة لا تمرکز مستمرة ويمكن تمثيل ذلك في حلقة البنزين بالتركيبين A وB ويتردد الجزيء بين هذين التركيبين تردداً عالياً جداً بحيث انما نراه حقيقة هو التركيب المهجن C الذي لا نستطيع فيه تمييز الرابطة المزدوجة عن الرابطة الاحادية

مثال 12: القاعدة المقترنة لأسيثيل أسيتون



التشابه الفراغي

التشابه الهندسي

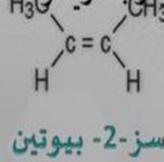
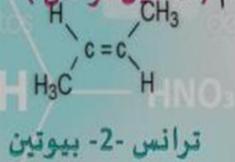
1- التشكيل الهندسي

ينشأ التشكل الهندسي في الالكينات نتيجة عدم الدوران حول الرابطة المزدوجة (الدوران يتطلب كسر الرابطة باي π)

مثال 13..

2- بيوتين : يلاحظ أن له تشكيلان هندسيان يختلفان فيما بينهما في تشكيل المجموعتين المتشابهتين المتصلتين بالرابطة المزدوجة .. ففي أحدهما توجد المجموعتان في اتجاه واحد ويعرف هذا التشكيل باسم **(تشكيل سز)** وفي التشكيل الاخر توجد المجموعتان المتشابهتان في اتجاهين متضادين حول

الرابطة المزدوجة ويعرف هذا التشكيل باسم **(تشكيل ترانس)**

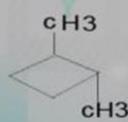


ويشترط لوجود متشككين مختلفين أن تكون على كل من كربونتي الرابطة المزدوجة مجموعتان أو ذرتان مختلفتان , اذ بمجرد وجود مجموعتين متشابهتين على إحدى ذرتي الكربون يصبح جانبا الجزيء متماثلين ويظهر هذا الطراز من التشكل أيضا في الالكانات الحلقية .

مثال 15 ..

ماهي احتمالات تشكيل مجموعتي الميثايل في 1, 2 - داي ميثايل سايكلو بيوتان ؟

سنجد أن المركب له تشكيلين هما سز - 1 , 2 - داي ميثايل سايكلو بيوتان



ترانس -

وترانس - 1, 2 - داي ميثايل سايكلو بيوتان



سز -

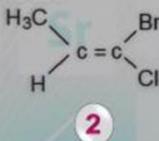
في المتشكل سز توجد المجموعتان في اتجاه واحد اما فوق مستوى الحلقة أو اسفل مستوى الحلقة

اما في المتشكل ترانس فنجد أن إحدى المجموعتين تقع فوق مستوى الحلقة اما المجموعة الثانية فتقع تحت مستوى الحلقة

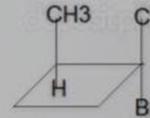
تصنيف التشكيلات الهندسية نظام (E-Z)

وجد أن استخدام الاسماء سز وترانس لا تفي بالغرض عندما تتعدد وتختلف المجموعات المتصلة بالرابطة المزدوجة او الحلقة ..

مثال 16 ..



2



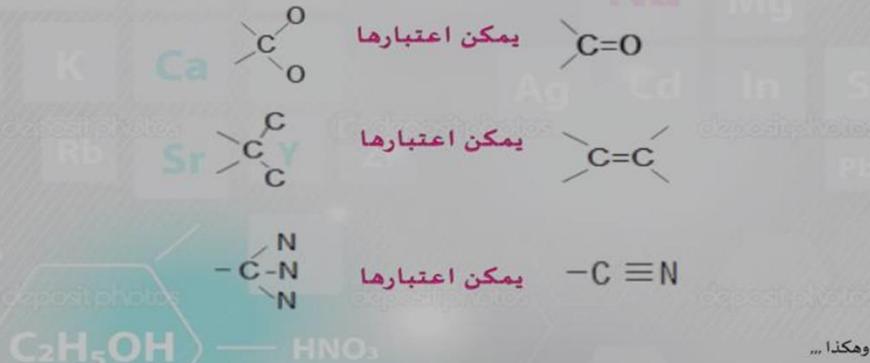
1

فمثلا من المستحيل ان نقرر ما اذا كان التشكيل 1 هو سز أو ترانس ونفس الصعوبة سنجدها عند فحص التشكيل 2 ..
ولذلك اقترح نظام E-Z الذي يستخدم فيه قوانين التسلسل الذي يعتمد على أولويات المجموعات كما تقررهما قواعد كان-أنجولد-بريلوج ..

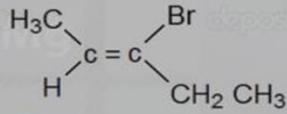
قواعد كان . انجولا . بريلوج لتحديد الشكل الفراغي الهندسي للمركبات المحتوية على رابطة مزدوجة والالكانات الحلقية :

1. تعطي لإحدى المجموعتين المتصلتين بأحد جانبي الرابطة المزدوجة اولويه أولى (1) والثانية اولويه ثانيه (2) ثم نكرر تصنيف المجموعتين على الجانب الأخر للرابطة المزدوجة .
2. تحدد اولويه المجموعه المتصلون بالرابطة المزدوج أولا على ساس العدد الذري للذرة المتصلة بذره الكربون مزدوجة الارتباط مباشره فالمجموعة ذات العدد الذري الأكبر تكون هي ذات الاولويه الأولى .
3. نحدد اتجاه المجموعتين ذات الاولويه الأولى فإذا كانت في اتجاه واحد سمي التشكيل بتشكيل Z- تعني "معا" إما إذا كانتا في اتجاهين متضادين سمي التشكيل بتشكيل E- تعني "مضاد" .
4. إذا تساوت مجموعتان في العدد الذري لذريتهما المتصلتين بالرابطة المزدوجة فإننا ننظر إلى الذرات التي تليها في كل مجموعه ونستمر في ذلك حتى يتم التوصل إلى قرار بالنسبة للمجموعة ذات الأولوية الأولى .

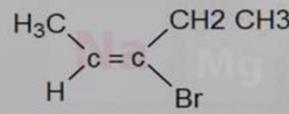
5. عندما تحتوي المجموعات تحت الاختبار على روابط ثنائيه أو ثلاثيه فان الذرة المتصلة برابطه متضاعفة يمكن التصور أنها متصلة برابطين أو ثلاث روابط أحاديه مع ذره من نفس النوع مثلا :



مثال 17 : حددي المتشكل الهندسي للمركبات الآتية :

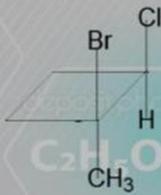


تشكيل Z

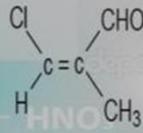


تشكيل E

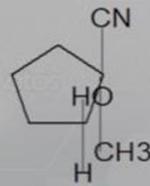
سؤال : حددي المتشكل الهندسي لمركبات التالية :



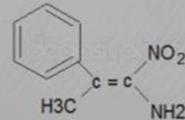
تشكيل Z



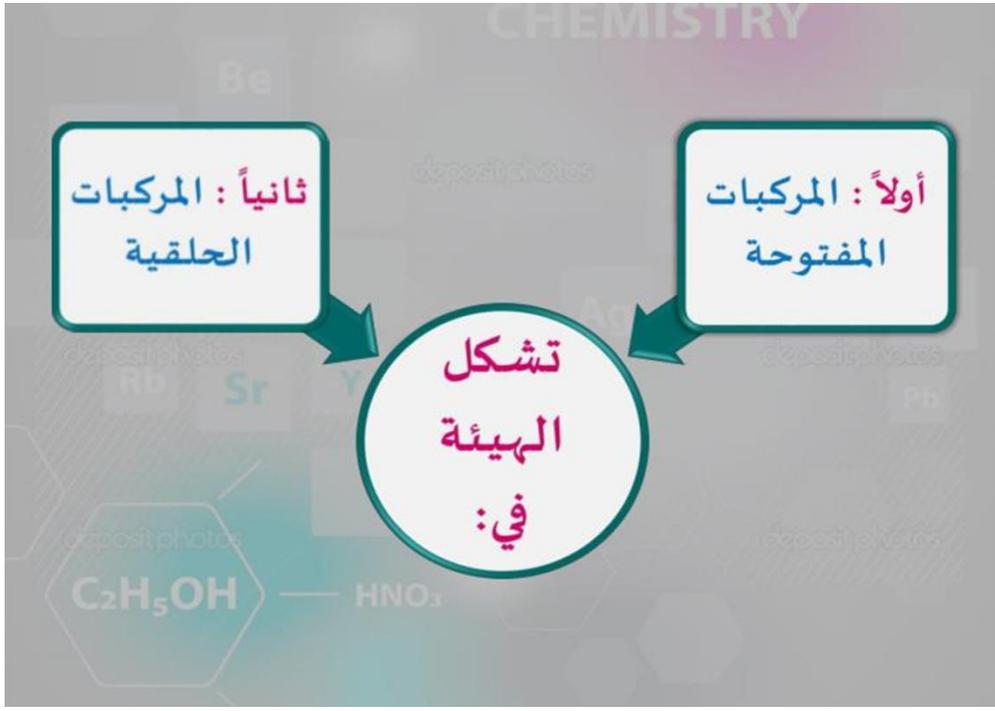
تشكيل Z



تشكيل Z



تشكيل Z

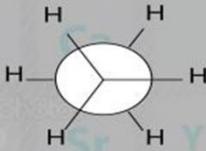


أولاً / في المركبات المفتوحة:

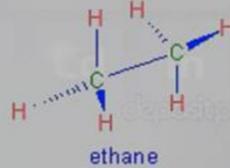
الجزئ الموجود في تشكيل ما يمكن أن يوجد في أكثر من هيئة نتيجة حصول الدوران الحر حول رابطة احادية .

مثال 18:

إذا اعتبرنا جزئ إيثان وركزنا انتباهنا على الدوران حول C-C فإننا نحصل على عدد كبير من الهيئات يتوقف عددها على زاوية الدوران..؟

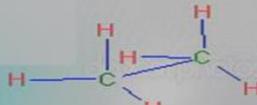


مسقط نيومان



إيثان هيئه متبادله او مضادة

صيفه ثلاثيه الأبعاد

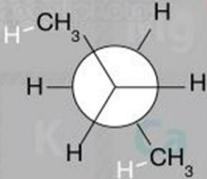


الهيئه لامتكسفة في الـ ethane



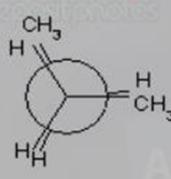
مثال:

الدوران الحر في جزئ بيوتان سوف نحصل على الصور والهيئات الاتية:-



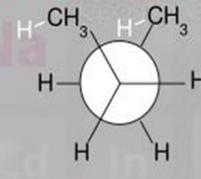
هيئه مضاده

1



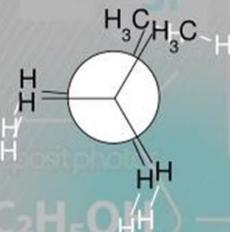
هيئه منكسفة

2



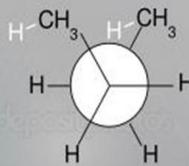
هيئه مانلة

3



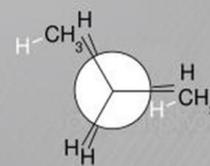
هيئه منكسفة

4



هيئه مانلة

5



هيئه منكسفة

6

المركبات الحلقية:

لتسهيل دراسة تشكل الهيئة في المركبات الحلقية سنتناول دراسة سايكلو هكسان ومشتقاته لتوضيح أسس هذا التشكل سايكلو هكسان:
ذرات الكربون الست في هذا الجزئ هي ذرات كربون مشبعة و الزوايا بين كل رابطتين لكل منها هي حوالي 109.5 وإذا حاولنا تكوين الحلقة نجدها غير مسطحة ولكن يمكن أن تأخذ عدة صور وهي:

- هيئة الكرسي .
- هيئة القارب .
- هيئة القارب - المنكسفة (هيئة القارب الملتوي) .
- هيئة نصف الكرسي .



هيئة القارب

هيئة الكرسي

سايكلو هكسان



هيئة القارب الملتوي



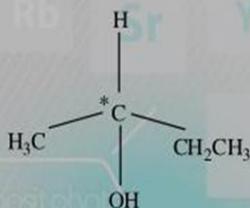
هيئة نصف الكرسي

التشكل الضوئي

المركبات الكيرالية (Molecular Chirality):

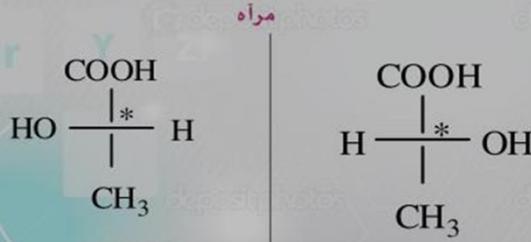
المركب الكيرالي هو المركب الذي يحتوي على ذرة واحدة أو أكثر من ذرات الكربون الكيرالية، وهذه الذرة هي ذرة كربون مشبعة تكون مرتبطة بأربع مجموعات أو ذرات مختلفة.

فمثلاً ذرة الكربون رقم 2 في جزئ



2-بيوتانول ذرة كيرالية (Chiral) لأنها متصلة بأربعة ذرات ومجموعات مختلفة ولذلك فإن 2-بيوتانول يعتبر مركباً كيرالياً

ويتميز المركب الكيرالي بعدم وجود أحد عناصر التماثل (مستوى أو محور أو نقطة) فيه ولذلك فإن المركبات الكيرالية مركبات غير متماثلة 0 وإذا ما فحصنا إمكانية ترتيب المجموعات المختلفة حول ذرة كربون كيرالية نجد أن هناك تشكيلين كما في حالة حامض لاكتيك



متماثلان (نُدان) ..
ENANTIOMERS

إذا أخذت الصورة وأديرته بمقدار 180. تبين لنا أن الجزيء لا يحتوي على مستوى تماثل وأنه لا يتطابق مع صورته في المرآة.

وتسمى التشكيلات الفراغية للمركب الكيرالي التي تكون بينها هذه العلاقة بإسم المتماثلان أو الأنداد وتمتاز هذه المتماثلات عندما تكون في حالة نقية بالنشاط الضوئي "قدرة المركب على تدوير اتجاه شعاع ضوء مستقطب

ويقصد بظاهرة النشاط الضوئي قدرة المركب على تدوير اتجاه شعاع الضوء المستقطب

ويطلق على المتماثل الذي يحرف الضوء المستقطب ناحية اليمين إسم "متشكل يميني"

ويرمزله بالرمز (+) أو "dextno" (d)

أما المتماثل الذي يدير الضوء المستقطب ناحية اليسار بإسم "المتشكل اليساري"

ويرمزله بالرمز (-) أو "laevo" (l)

CHEMISTRY

Be Mg Ca Sr Ba Pb

Na K Rb Cs Ag Cd In Sn

Li Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd

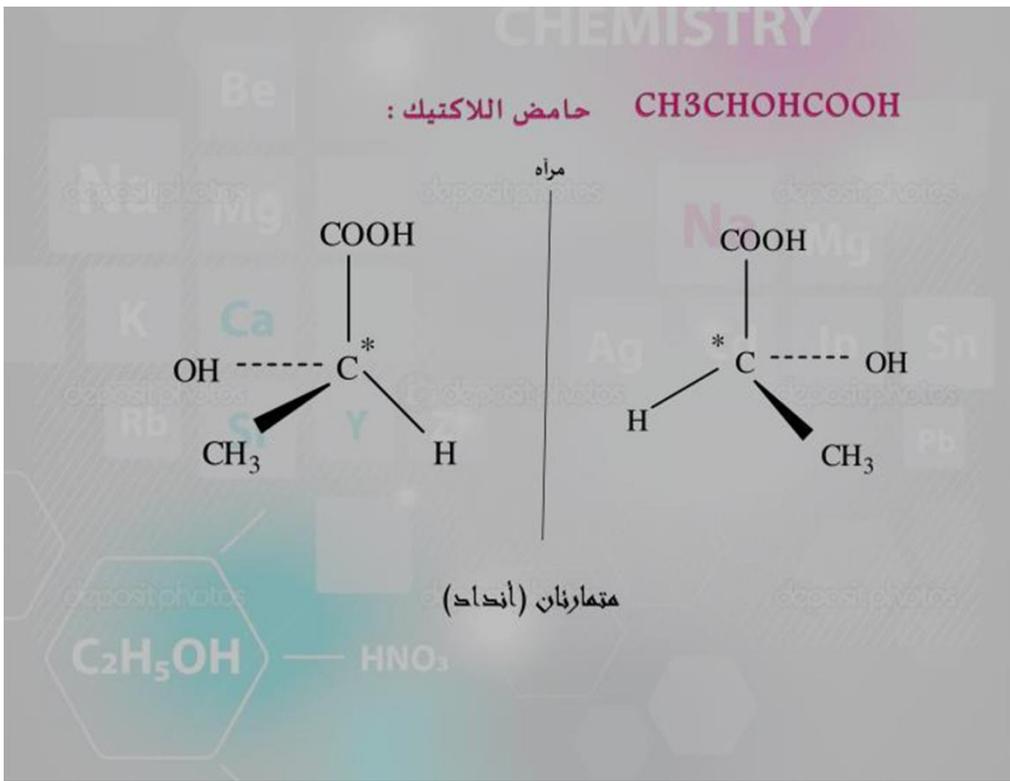
H He

C₂H₅OH — HNO₃

والخليط الذي يحتوي على المركبات المتساوية من
متمارين مركب كيرالي يكون غير نشط ضوئياً ويسمى
خليطاً راسمياً ويرمز له بالرمز (±) أول (dl).

وتكتسب المتمارنات (الأنداد) لمركب ما نفس الصفات
الطبيعية

وكذلك لهمت نفس الصفات الكيميائية ولكنها تختلف في
سلوكها نحو الضوء المستقطب كما تختلف معدلات
التفاعل مع متمارئ نقي لمركب كيرالي آخر.

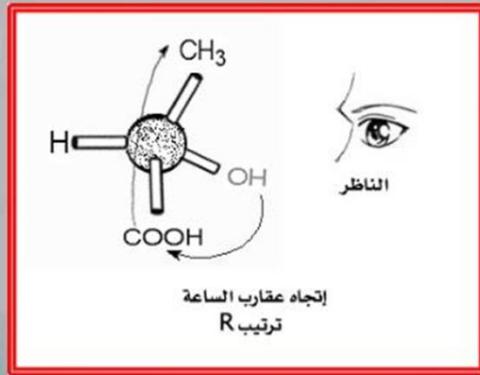


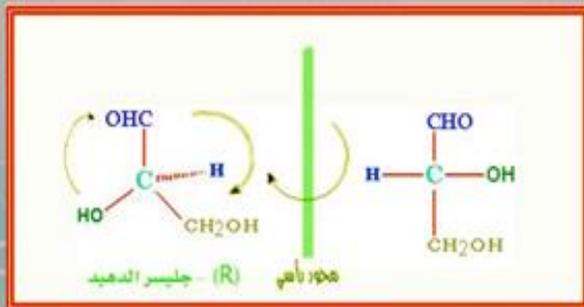
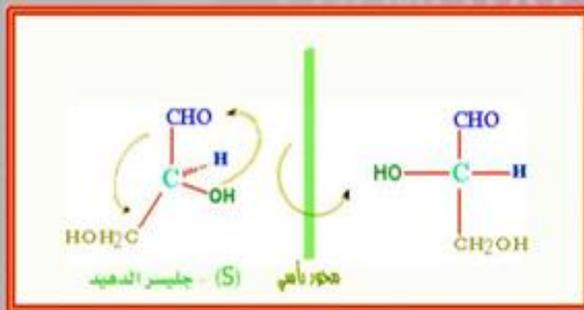
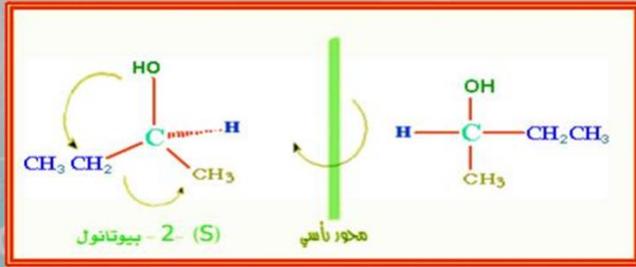
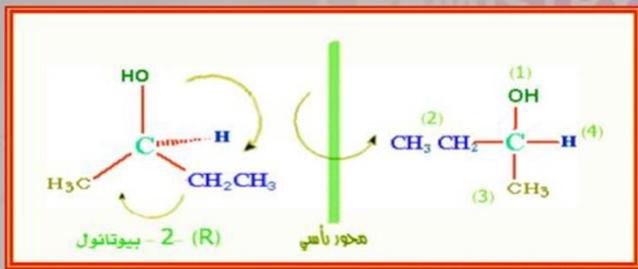
التشكيل المطلق للمتمارنات (الأنداد) :

الطريقة العامة لتصنيف التشكيل المطلق حول ذرة كربون كيرالية تعتمد تعتمد على نظام الأولويات الذي اقترحه (كان_أنجود_بريلوج) ويدعى نظام R-S ويتم تحديد هوية التشكيل حسب القواعد هذا النظام كالآتي :

1- المجموعات المتصلة بذرة الكربون الكيرالية أولويات تعطى أرقام 1,2,3,4 والرقم 1 يعطى للمجموعة ذات الأولوية الأولى والرقم 4 للمجموعة ذات الأولوية الأخيرة

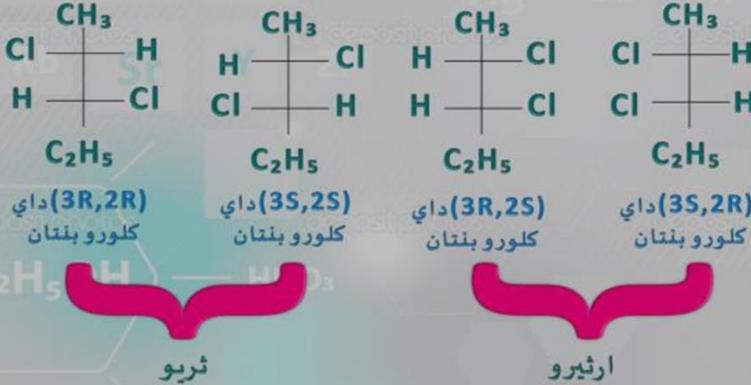
2- نتصور ذرة الكربون الكيرالية في مستوى الصفحة , ثم نتصور أننا نمسك الجري بما عليه المجموعة التي لها أقل الأولويات أي المجموعة رقم 4 بعيداً عن الناظر (ذرة الهيدروجين في حامض الاكتيك) ثم نفحص الترتيب التنازلي للأولويات المتبقية (1,2,3) فإذا كان الترتيب في اتجاه عقارب الساعة سمي التشكيل (R) أما إذا كان التتابع عكس عقارب الساعة سمي التشكيل (S) .





المركبات التي تحتوي على أكثر من ذرة كربون كيراليه :

إذا احتوى المركب على أكثر من ذرة كربون كيرالية ومن أمثلتها : 3.2 داي كلورو بنتان الذي يحتوي على ذرتي كربون كيراليتين هي **c-2 , c-3** فإن عدد التشكيلات الفراغية الممكنة لجزئ يحتوي على عدد n من ذرات الكربون الكيرالية يعطى بالمعادلة : عدد المتشكلات الفراغية الضوئية = 2^n .
فمثلا عدد التشكيلات الفراغية والضوئية الممكنة لجزئ 3.2 - داي كلورو بنتان هي (2^2) أي أربعة متشكلات .



- العلاقة بين المتشككين 2.1 أو بين المتشككين 4.3 هي علاقة متمارنان .
- العلاقة بين المتشككين 3.1 أو بين 4.2 فيطلق عليهم دياستريومرات وهي متشكلات نشطة ضوئيا .

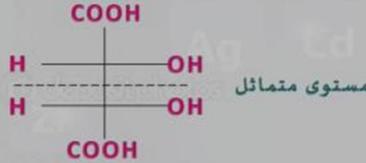
دياستريومرات :

- مركبان يتفقان في الصيغة الجزيئية والبنائية والمجموعات الوظيفية وكل منها يحتوي على نفس العدد من الذرات الكيرالية والتشكل الفراغي حول أحد الذرتين متشابه والآخر مختلف .

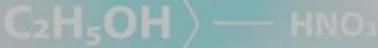
أنواع الدياستريومرات :

- 1 - **أرثيرو دياستريومر**: يكون التشكيل حول أحد المركزين الكيراليين R وحول الثاني S
- 2 - **ثريو دياستريومر** : يكون التشكيل حول أحد المركزين الكيراليين من نفس النوع أي R,R أو S,S .
- 3 - **ميزو دياستريومر** : يكون التماثل حول أحد الذرتين نفس الذرة الأخرى .

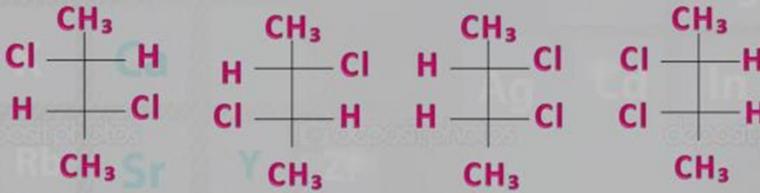
- هناك حالة خاصة وهي حالة دياستريومر أرثيرو حيث يكون فيه ذرتا الكربون الكيراليتين متشابهتين بمعنى أن التشكيل حول الذرتين متشابهتان كما هو الحال في المتشكل لحامض 2R, 3S - داي - هيدروكسي سكسينيك حامض الطرطريك .



- فلقد وجد ان هذا الدياستريومر (متشكل ميزو) غير نشط ضوئيا لوجود مستوى متماثل وعدد المتشكلات حقيقة هي 3 متشكلات فراغية فقط .



ويتضح ذلك اذا ماخضنا التشكيلات الفراغية الضوئية للمركب 3.2 داي كلورو بيوتان فنظريا نتوقع 4 متشكلات كالتالي :



المتشكلان 2.1 يمثلان متشكلا واحدا هو تشكيل ميزو ولا يمكن التفريق بينهما وكلاهما غير نشط ضوئيا .وبالتالي فإن 3.2 داي كلورو بيوتان له 3 متشكلات فراغية ضوئية هي زوج من المتمارنات النشطة ضوئيا هي 4.3 ومتشكل ثالث (2.1) ميزو غير نشط ضوئيا .

المقطاب (البولاريميتير)

يمر الضوء خلال الجهاز بأقصى حد من الشدة اذا كان مسبب الاستقطاب والمحلل في وضع " متواز " ولكن يحجب الضوء تماماً اذا كان محوراها متعامدان ، ويبدأ القياس عادة من الوضع المتعامد (الاظلام التام) . ثم توضع العينة المراد اختبارها فيظهر الضوء لانحراف مستواه . وهنا يدار المحلل باتجاه معين (يمين او يسار) ليستعاد وضع الاظلام التام . وتظهر زاوية الدوران على مقياس زاوي متصل بالمحلل او على شكل رقمي في الاجهزة الاحداث . ويقال بان كلاً من المتماثرين نشط ضوئياً . ويدير كل متماثر مستوى الضوء المستقطب بمقدار مساوي ومضاد في الاتجاه للتدوير الذي يحدثه المتماثر الاخر .



light
source



polarizer

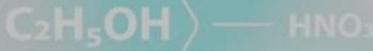
sample
tube

analyzer

viewer

α

- يدور باتجاه عقارب الساعة ويوصف بأن تدويره يميني ويرمز له بالرمز (+) او (d) بينما يكون تدوير المتماري الاخر يساريا او (-) او (l) واذا اعد مخلوط متساوي المولات منها فإن محلوله لا يحدث أثرا في مستوى الضوء المستقطب ويعرف هذا المخلوط باسم المخلوط الراسمي او الصورة الراسمية ويرمز له بالرمز (±) أو (de)
- ويختلف المخلوط الراسمي عن المتمارنات في الخواص الفيزيائية مثل درجتي الانصهار والغليان وذلك لان التجاذب بين الجزيئات المختلفه للمتمارنين مختلف عن التجاذب بين جزيئات متمازي واحد.



التدوير النوعي

يستخدم جهاز المقطاب لقياس التدوير الفعلي الذي تحدده عينة من مركب في مستوى الضوء المستقطب . ويعتمد هذا التدوير على تركيز المحلول ، وطول مسار الضوء خلاله . وتحول قيمة التدوير المعينة بالمقياس إلى كمية أخرى تعدى التدوير النوعي وتستخدم في مقارنة المركبات .

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{d \times l}$$

حيث : = التدوير المعين بالدرجات .

L = طول مسار الضوء بالديسمتر .

d = تركيز المحلول (أو كثافة سائل نقي)

أما t فتشير إلى أن تعيين التدوير يتم عند درجة حرارة معينة وهي عادة 25 م . بينما يشير الحرف D إلى استخدام خط ضوء الصوديوم ذي الطول الموجي 589 nm .



مثال :

استخدمت أنبويه مقطاب طولها 2 دسم ، وأجري القياس عند 25 م . على محلول تركيزه 10 جم . في 50 مل فوجدنا قوسية = -0.4 فكيف نحسب التدوير النوعي .؟

$$10 - = \frac{-4}{\frac{10}{50} \times (2)} = [\alpha]_D^{25}$$



المراجع (References)

- 1- Organic Stereochemistry, Hua-Jie Zhu (2018)
- 2- Stereochemistry of organic compounds, Ernest L. Eliel, Samuel H. Wilen (2015).
- 3- Stereochemistry conformation and mechanism, eighth edition, P. S. Kalsi (2020).
- 4- Stereochemistry of organic compounds principles and applications, D. Nasipure (2019).
- 5- Guide to stereochemistry, A Detailed Guide, Bishal Bashya, (2014).

الأحماض الكربوكسيلية

ثنائية القاعدة

إعداد

أعضاء هيئة التدريس بقسم الكيمياء

الفصل الأول

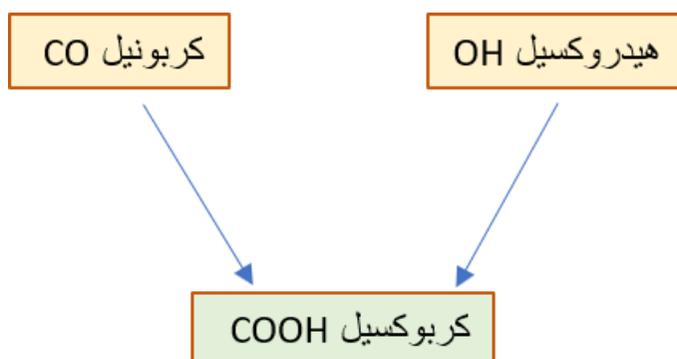
مقدمة ..

الأحماض الكربوكسيلية

تسميتها - تصنيفها - الطرق العامة لتحضيرها -
خواصها الكيميائية والفيزيائية

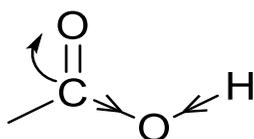
الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic acid

تحتوي الأحماض الكربوكسيلية على مجموعة الكربوكسيل - COOH وهي عبارة عن مجموعتي الهيدروكسيل والكربونيل مرتبطين معاً وقد أشتق اسم كربوكسيل من المقطع الأول لكلمة كربونيل والمقطع الأخير من كلمة هيدروكسيل كما يلي :-



تتميز الأحماض الكربوكسيلية بأنها أقوى الأحماض العضوية . كما تسمى بالأحماض الدهنية كون الحصول عليها من تميؤ الدهون والزيوت ممكناً.

ترتبط ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل بمجموعة الهيدروكسيل بتهجين sp^2 ويوجد في مجموعة الكربوكسيل ثلاث روابط قطبية هي الرابطة $C=O$ الثنائية والرابطة $C-O$ الأحادية والرابطة $O-H$



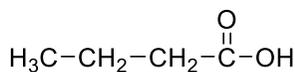
تسمية الأحماض الكربوكسيلية

أولا: التسمية النظامية IUPAC:

يشتق إسم الحمض الكربوكسيلي بإستبدال الحرف (e) من اسم الألكان المقابل بالمقطع (ويك) (oic) ثم تتبع بكلمة حمض (acid)، يُضاف المقطع (ويك) للألكان المقابل.

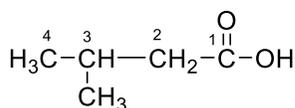
تستخدم الأرقام لتحديد مواقع المستبدلات إن وجدت حيث يبدأ الترقيم من ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل.

عند ارتباط مجموعة الكربوكسيل بمركب حلقي فإنها تسمى بطريقة مشابهة لتسمية الألهيدات حيث يسمى المركب الحلقي ثم يتبع بكلمة حمض كربوكسيلي Carboxylic acid.



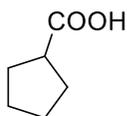
Butanoic acid

حامض بيوتانويك



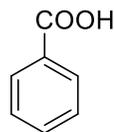
3-methylbutanoic acid

3-ميثيل حامض بيوتانويك



cyclopentanecarboxylic acid

1-كربوكسي بنتان



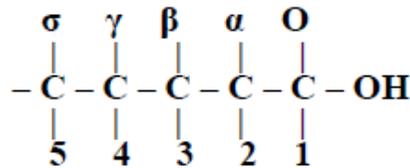
benzoic acid

حامض بنزويك

ثانياً: التسمية الشائعة:

إن لكثير من الأحماض الكربوكسيلية أسماء شائعة تدل على المصدر الطبيعي لها فمثلاً حمض الميثانويك Methanoic يعرف باسم حامض الفورميك Formic acid المشتق من كلمة لاتينية تعنى النمل لأنه كان يحضر بتقطير نوع من أنواع النمل وحمض الإيثانويك Ethanoic يعرف باسم حامض الأسيتيك Acetic acid أو حامض الخليك ومشتق من كلمة لاتينية تعني الخل حيث كان يحضر من الخل وهكذا .

عند وجود ذرات أو مجموعات تفرع على السلسلة الكربونية فيُشار إليها وإلى مواقعها باستخدام الأرقام ابتداءً بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل أو باستخدام الحروف اليونانية (ألفا وبيتا وجاما) α , β , γ في تحديد مواقع المستبدلات ابتداءً من ذرة كربون رقم 2 أي الكربون المجاور لمجموعة الكربوكسيل كما يلي:



الجدول التالي يوضح الأسماء الشائعة لبعض الأحماض ومصادرها الطبيعية والكلمة اللاتينية المشتقة منها.

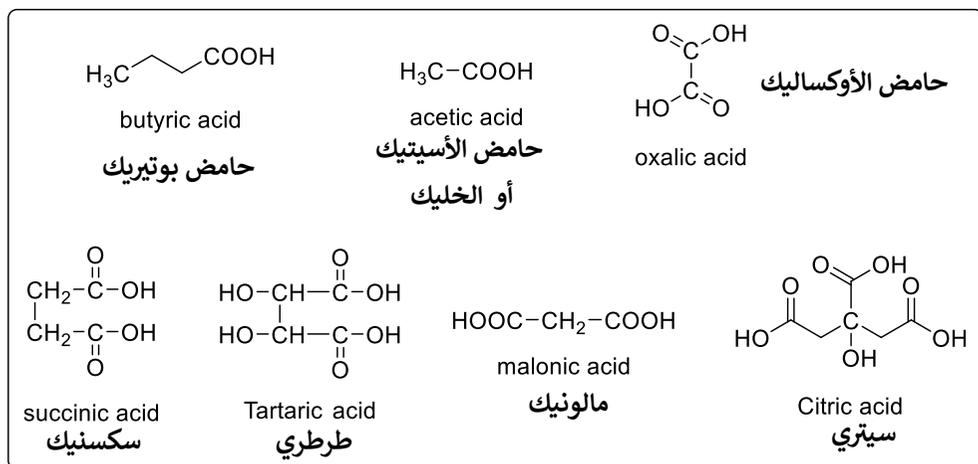
المركب	الإسم الشائع	إشتقاق الإسم
HCO ₂ H	Formic acid	تعني النمل Formica
CH ₃ COOH	Acetic acid	تعني الخل Acetum
CH ₃ CH ₂ COOH	Propionic acid	تعني الدهن Proto
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Butyric acid	تعني الزبدة Butyrum
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Valeric acid	تعني زهرة الناردين Valere
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Caproic acid	تعني الماعز Caper

تصنيف الأحماض الكربوكسيلية

أولاً: حسب عدد مجموعات الكربوكسيل

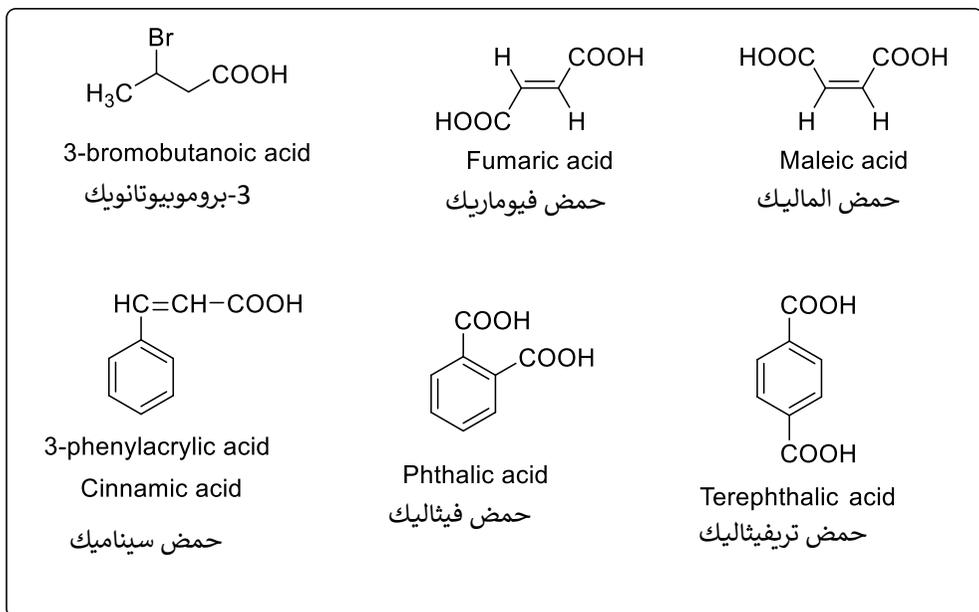
- 1- أحماض أحادية الكربوكسيل Monocarboxylic acid
وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية.
- 2- أحماض ثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acid
وهي التي تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدية
- 3- أحماض ثلاثية الكربوكسيل Tricarboxylic acid

وهي التي تحتوي على ثلاث مجموعة كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثلاثية القاعدية.



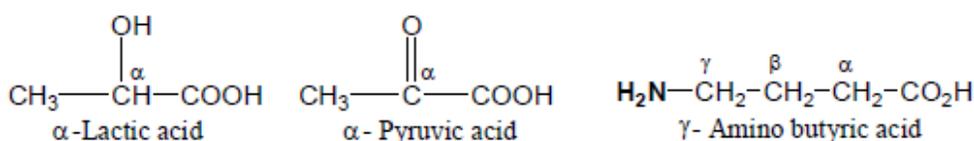
ثانياً: حسب نوع المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل

- أحماض كربوكسيلية أليفاتية (مشبعة و غير مشبعة)
 - أحماض كربوكسيلية أروماتية
- كما هو موضح بالأمثلة في الشكل التالي:

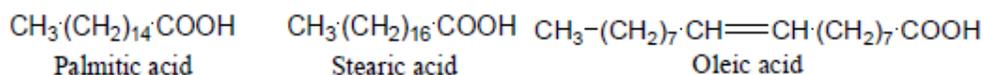


ثالثاً: حسب نوع المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة في جزيئاتها

أحماض كربوكسيلية أمينية تحتوي على مجموعة أمين ، أحماض كربوكسيلية كيتونية تحتوي على مجموعة كيتون وهكذا.

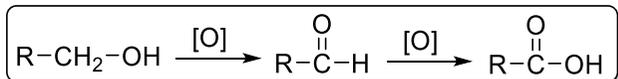


ملاحظة: تُعرف الأحماض الكربوكسيلية ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة بالأحماض الدهنية وذلك لأن مصدرها الدهون والزيوت، وتحتوي علي عدد زوجي من ذرات الكربون.



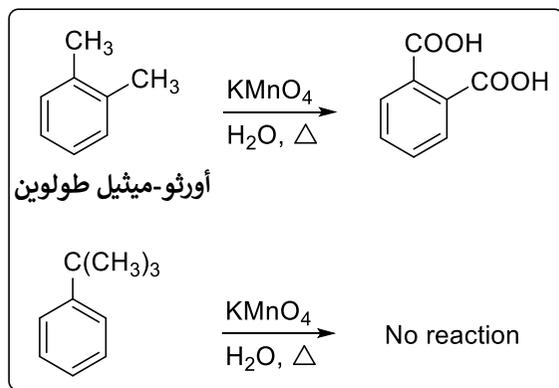
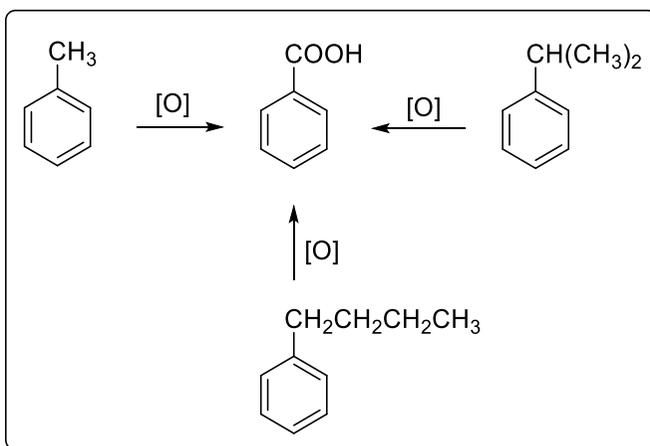
طرق تحضير الأحماض الكربوكسيلية

1- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات



2- أكسدة الألكيل بنزين

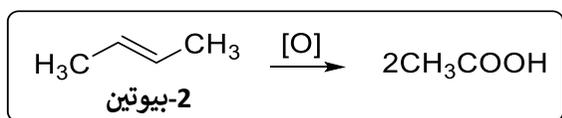
يمكن أن تؤكسد مجموعة الألكيل في البنزين إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام برمنجنات البوتاسيوم في وسط قاعدي.



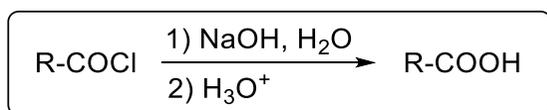
في المعادلة الأخيرة لم يحدث تفاعل لأن عملية الأكسدة تتم في ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة مباشرة Benzylic carbon شرط وجود ذرة هيدروجين بنزيلية وهذا غير متوفر في مجموعة البيوتيل الرباعية t-Butyle

3- أكسدة الألكينات

الألكينات ثنائية أو ثلاثية التفرع يمكن أن تتأكسد بإستخدام كرومات البوتاسيوم أو الأوزون، لتعطي أحماض كربوكسيلية.

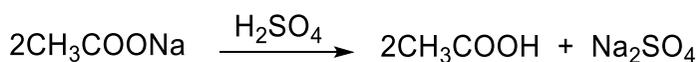


4- أكسدة كلوريدات الأحماض



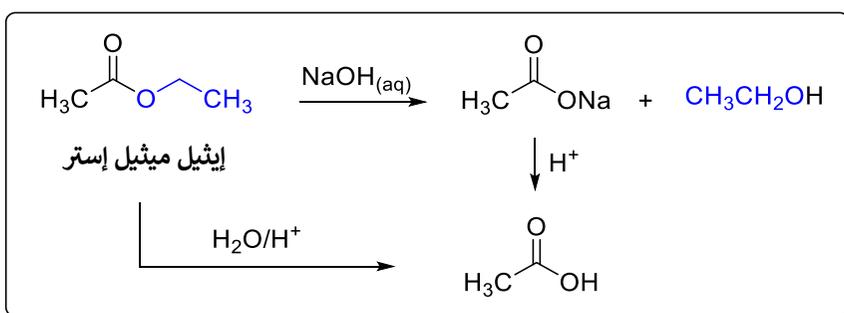
5- من أملاح الأحماض

يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية البسيطة بإضافة حمض الكبريتيك إلى الملح لحمض، ثم يقطر المخلوط ، وتحضر الأحماض الكبيرة بإضافة حمض الكبريتيك إلى محلول مائي للملح ثم يستخلص الحمض بمذيب عضوي مثل ايثيل ايثر أو مذيب آخر.

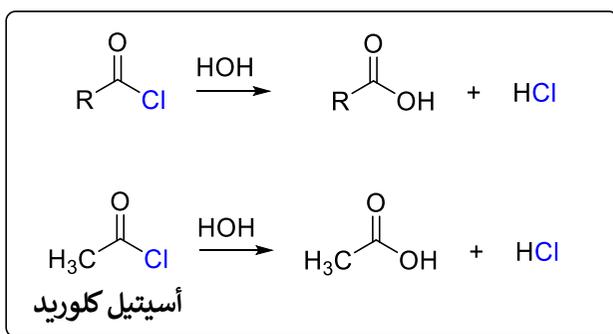


6- تميؤ الإسترات

عند غليان استر معين في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم يتكون ملح صوديومي لحمض ونجد أنه عند معالجته بحمض HCl مخفف يعطي الحمض الكربوكسيلي. جدير بالذكر هنا أن الزيوت والدهون تعتبر إسترات للأحماض الدهنية ومن ثم يمكن تحضير الأحماض الدهنية من تميؤ الدهون.

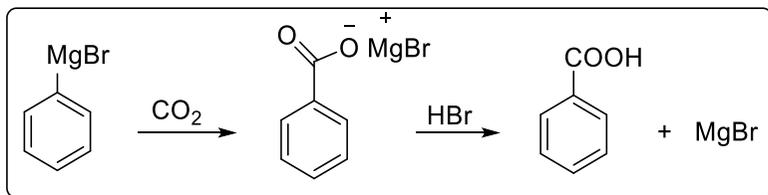


7- التحلل المائي لكلوريدات الأحماض وانهيدريدات الأحماض

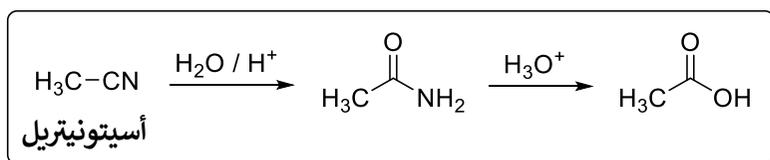


8- تفاعل متفاعلات جرينارد مع CO_2 (Carbonation of Grignard)

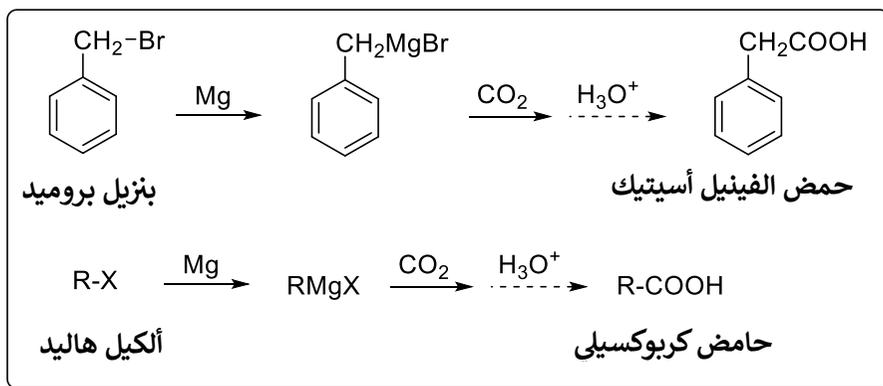
(reagent



9- إِمَاهة النيتريلات



تمرين: كيف تحصل على حمض الفينيل أسيتيك من البنزيل بروميد؟



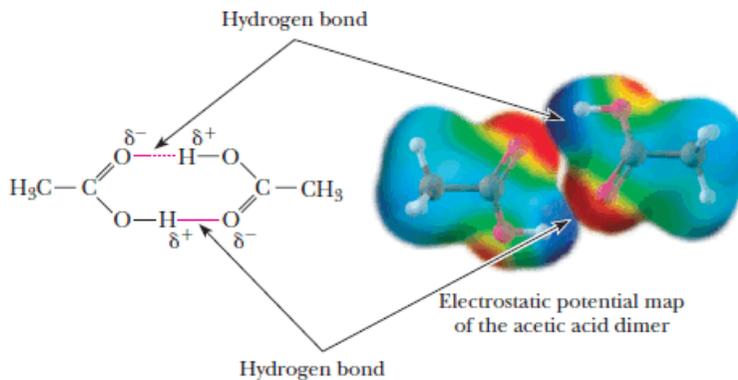
الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية

1- الحالة الفيزيائية:

الأحماض التي تحتوي على ذرة كربون واحدة إلى أربع ذرات كربون تكون سوائل خفيفة، أما التي تحتوي على خمس إلى تسع ذرات كربون تكون سوائل ثقيلة، بينما الأحماض التي تتكون من عشر ذرات كربون فأكثر تكون في الحالة الصلبة.

2- درجة الغليان:

بسبب القطبية العالية لجزيئات الأحماض الكربوكسيلية ومقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها تكون ذات درجات غليان عالية جداً حيث تكون جزئياً يعرف بالجزء المضاعف dimer وهو عبارة عن ترابط جزيئين من جزيئات الأحماض الكربوكسيلية برابطة هيدروجينية فتصبح كأنها جزئاً واحداً.



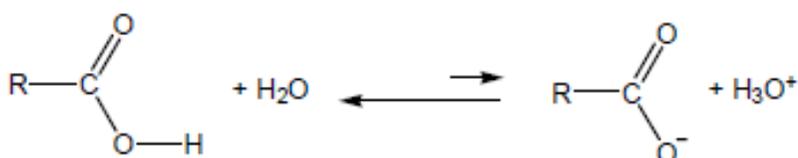
3- الذوبانية:

الأحماض الكربوكسيلية الأربعة الأولى تذوب بأي كمية في الماء بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء. تقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي إلى أن تصبح عديمة الذوبان في الماء.

تذوب جميع الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم لتعطي أملاح الصوديوم.

الخواص الكيميائية للأحماض الكربوكسيلية

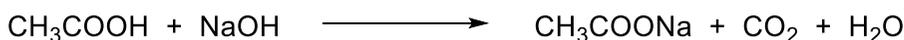
1- الحامضية: تُصنف الأحماض الكربوكسيلية كأحماض ضعيفة بسبب تأينها الضعيف في الماء.



تزداد قوة الحامضية بوجود المجموعات 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 إلكترونات الرابطة O-H نحوها لتعويض النقص الإلكتروني فيسهل فقد البروتون.

تقل الحامضية بوجود المجموعات المعطية للإلكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين.

2- **تفاعل تكوين الأملاح:** تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية بسهولة مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات وكربونات الصوديوم وتكون أملاح صوديوم ذائبة 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 بيكربونات الصوديوم (معدا Nitrophenol) والكحولات التي لا تذوب في الماء لا تتفاعل مع المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم. ولأملاح الأحماض الكربوكسيلية أهمية كبيرة حيث يمكن تحضير الألكان المقابل بتسخينها مع الجير الصودي (NaOH/CaO).

عند تأثير حمض على المعدن يتأكسد المعدن الى أيون معدني بواسطة أيون الهيدروجين الذي يُختزل بدوره الى هيدروجين منفرد وحيث ان تأين الاحماض الكربوكسيلية يكون ضعيفا، لذلك نجد ان التفاعل بين هذه الاحماض والمعادن كالزنك مثلا يسير ببط



ولايؤكسد أيون الهيدروجين المعادن التي تقع تحت الهيدروجين فى سلسلة الدوافع الكهربائية وفى وجود الهواء يحدث تفاعل بين النحاس وحمض الخليك وتتكون خلات نحاس قاعدية بدون تصاعد اى هيدروجين.



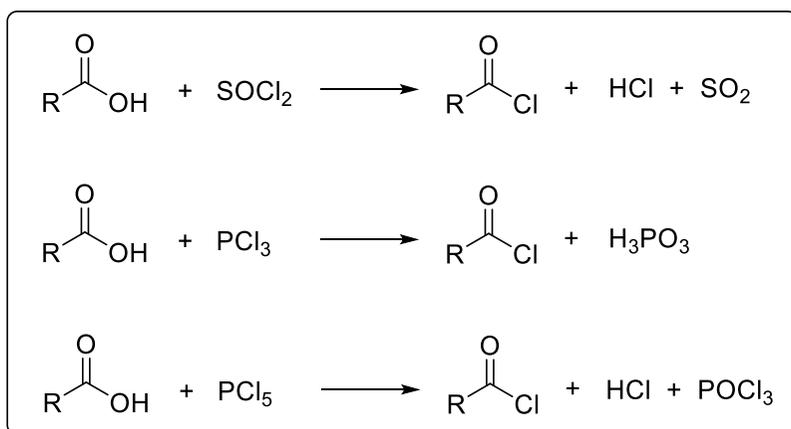
وكثير من أملاح الأحماض العضوية لها أهمية كبيرة فخلات الصوديوم كاشف معملى معروف كما أنها تستعمل كثير كقاعد ضعيفة لمحلولها تأثير قلوى ضعيف فى عباد الشمس وتتفاعل خلات الزئبقيك مع كثير من المواد الاروماتية وتكون مركبات زئبقية يتصل الزئبق فيها مباشر بالكربون.

أما الأحماض الدهنية العليا فتكون أملاحها الصابون، وقطعة الصابون العادية تحتوى أساسا على خليط من بالميتات الصوديوم ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$) و ستيارات الصوديوم ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$) وأوليات الصوديوم ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$) وحمض الأوليك هذا من الأحماض الدهنية غير المشبعة.

3- تفاعلات الإستبدال

• تكوين كلوريدات الحمض: وذلك بتفاعل الأحماض

الكربوكسيلية مع عدة كواشف مثل SOCl_2 , PCl_3 , PCl_5



وعادة ما يفضل إستخدام كلوريد الثيونيل Thionyl Chloride

SOCl_2 لسهولة التخلص من النواتج الجانبية الغازية مثل HCl , SO_2

• تكوين أنهيدريدات الحمض: وذلك عن طريق نزع الماء من

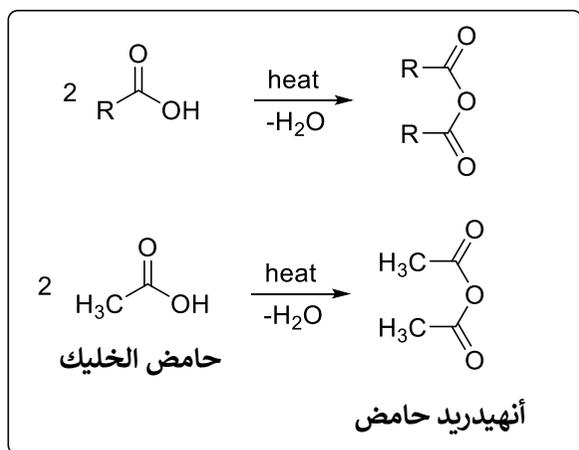
الأحماض الكربوكسيلية Dehydration of carboxylic acids

حيث يمكن لجزيئي حمض كربوكسيلي عند تسخينها فقد جزيئ

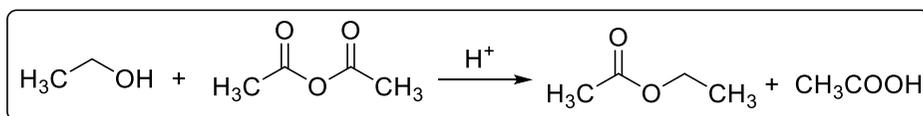
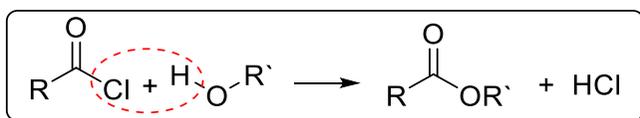
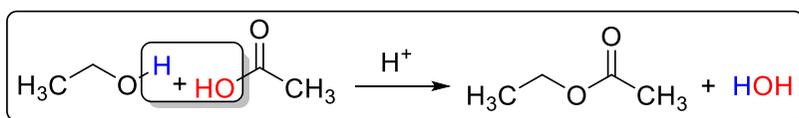
ماء (في وجود خماسي أكسيد الفوسفور) لتعطي أنهيدريد،

ويمكن الحصول على أنهيدريد متماثل أو غير متماثل اعتماداً

على الحمض أو الأحماض المستخدمة.

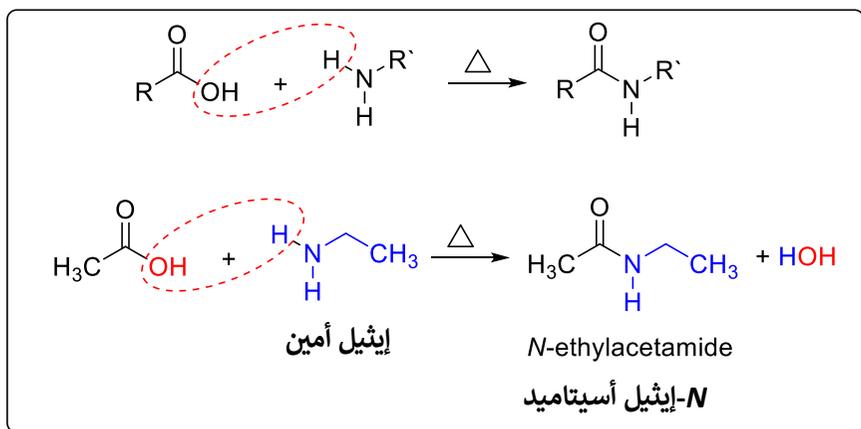


- **تكوين الإسترات:** عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها مع الكحولات في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو HCl الغازي لتعطي أسترات، والإسترات هي مركبات أغلبها روائح محببة وعادة ما تستخدم كنكهات في كثير من أنواع العصائر المختلفة.

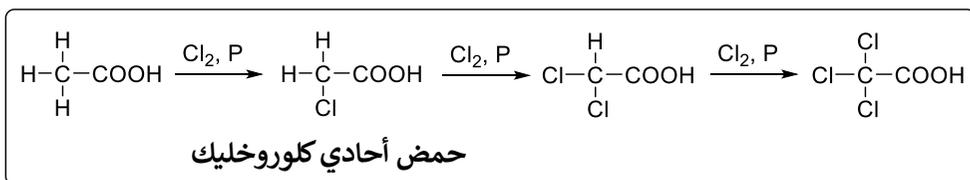
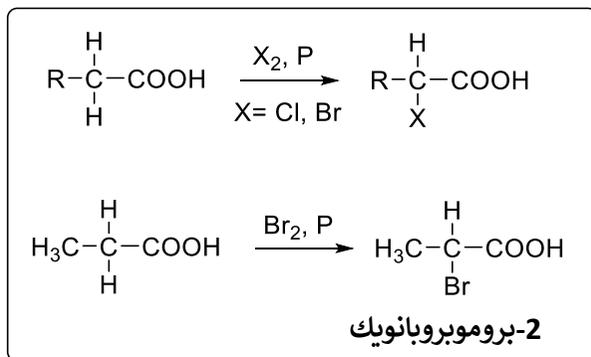


وهذا التفاعل عكسي لذا يجب إضافة مادة نازعة للماء مثل حمض الكبريتيك أو سحب الإستر المتكون من وعاء التفاعل أو عن طريق زيادة تركيز إحدى المتفاعلات.

- **تكوين الأميدات:** عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا أو الأمينات Reaction with Ammonia or Amines حيث تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع النشادر لتعطي أملاح أمونيوم في المرحلة الأولى التي تعطي أميدات عند تسخينها.

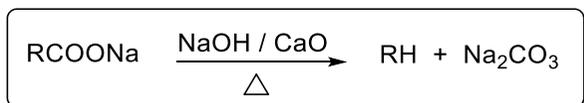


- **تفاعل إستبدال هيدروجين ألفا:** حيث يتفاعل الهالوجين مع الحمض الكربوكسيلي في وجود الفوسفور الأحمر كعامل حفاز أو PBr_3 وهو الحفاز الفعلي لأن الفوسفور يتفاعل مع X_2 ويعطي PX_3 .

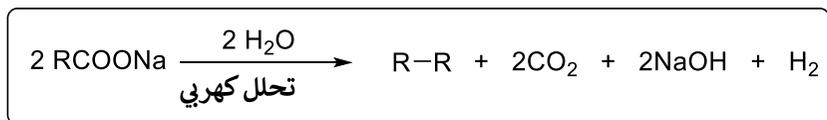


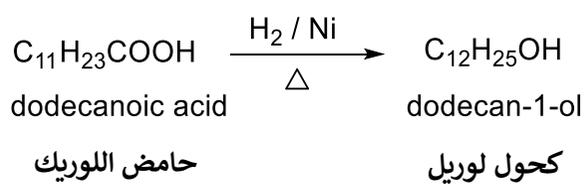
4- تفاعلات نزع مجموعة الكربوكسيل:

- نزع مجموعة الكربوكسيل من أملاح الأحماض: بتسخينها مع الجير الصودي تم شرحها سابقا في تحضير الألكانات.



- التحليل الكهربائي - تفاعل كولب: تتحلل أملاح الأحماض الكربوكسيلية تحللاً كهربياً لتعطي الكانات بهيكل كربوني أكبر.





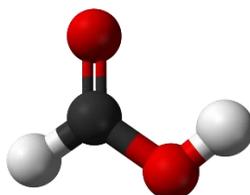
الفصل الثاني

الأحماض أحادية الكربوكسيل

Monocarboxylic acids

سنتناول باختصار شرح خواص وطرق تحضير بعض الأحماض أحادية الكربوكسيل

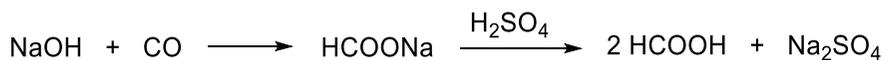
حمض الفورميك أو الميثانويك HCOOH



أُستخرج حمض الفورميك لأول مرة سنة 1670 م بتقطير النمل الاحمر (RDE ANTS) ومن ذلك اشتق اسم (FORMICUS=ANTS باللاتيني) ويوجد ايضا فى وخذ (لدغ) النحل والزنانير.

تحضيره :

1- يحضر فى الصناعة بإمرار أول أكسيد الكربون على الجير الصوديومى عند درجة حراره وتحت ضغط جوى حوالى 8 جوى.



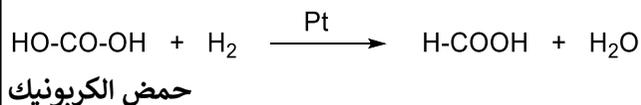
2- أكسدة الكحول المثيلى أو الفورمالدهيد فى وجود البلاتين كعامل مساعد.



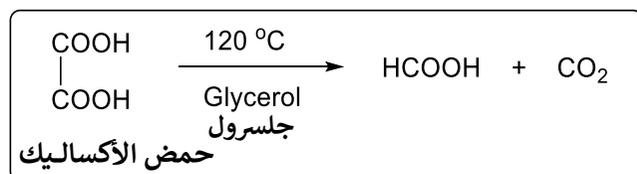
3- التحلل المائى لسيانيد الهيدروجين فى وجود حمض الهيدروكلوريك HCl.



4- بإختزال محلول ثانى أكسيد الكربون فى الماء (حمض الكربونيك) بواسطة الهيدروجين فى وجود البلاتين كعامل مساعد.



5- بتسخين حمض الاكساليك المتبلور فى وجود الجلسرين كعامل مساعد.



خواصه: عديم اللون ولة رائحة نفاذه و يغلى عند درجة 100.8م°، يمتزج بالماء بجميع النسب كذلك يمتزج بالكحول والإثير.

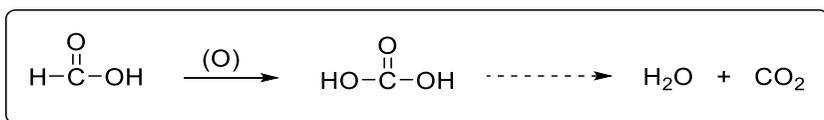
تفاعلاته: يختلف حمض الفورميك فى التفاعلات عن كثير من الأحماض الدهنية وإحتواء جزىء الحمض على ذرة هيدروجين بدلا

من مجموعة الألكيل فنجد الحمض لة كلا تركيبى الحمض والألدهيد ويتبعها فى تفاعلاته

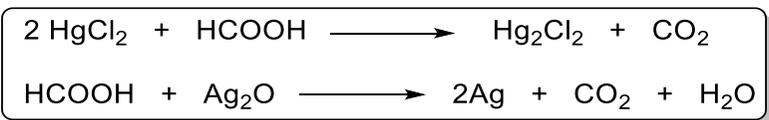


أولاً: تفاعلات متصلة بذرة الهيدروجين المجاورة لمجموعة الكربوكسيل

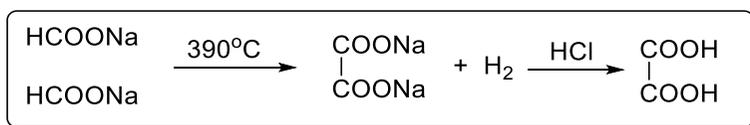
1- الأكسدة : يتأكسد حمض الفورميك الى ثانى أكسيد الكربون وماء



ويتمثل فى تفاعلاته مع الألدهيد فى اختزاله محلول فهلنج ، محلول نترات الفضة النشارية ومحلول برمنجنات البوتاسيوم كذلك يختزل أملاح الزئبقيك الى الزئبقوز.



2- التحول الى حمض الاوكساليك : بتسخين فورمات الصوديوم عند درجة 390 م° تعطى أوكسالات الصوديوم.

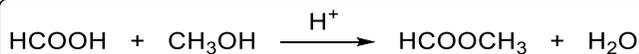


ثانيا : تفاعلات متصلة بمجموعة الهيدروكسيل -OH - بمجموعة الكربوكسيل فى الحمض

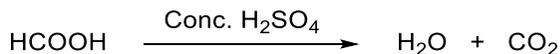
1- تكوين أملاح مع هيدروكسيد الصوديوم أو كربونات الصوديوم



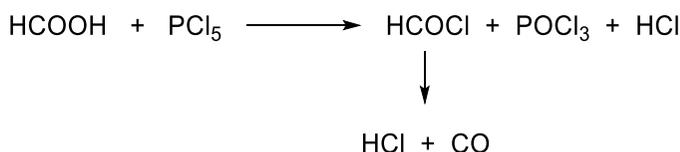
2- تكوين الإسترات



3- التكسير بواسطة حمض الكبريتيك المركز



4- التفاعل مع خامس كلوريد الفوسفور

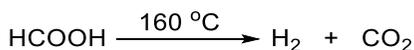
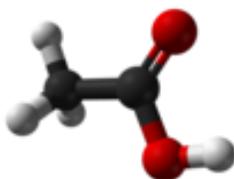


5- التفاعل مع الأمونيا



ثالثا : تفاعلات نزع مجموعة الكربوكسيل COOH

يعطى حمض الفورميك بتسخينة عند درجة 160م° ثانى أكسيد الكربون والهيدروجين

**حامض الخليك او إيثانويك CH₃COOH****تحضيره:**

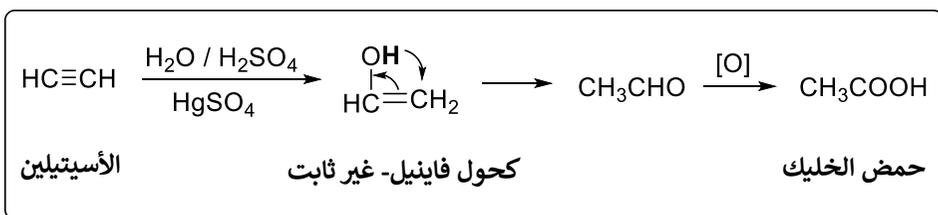
يُستخلص حمض الخليك من مَوردين طبيعيين هما الخل وحمض البيروليجينيني الخام (Pyreligneous acid) الذى يتكون كنتاج ثانوى أثناء تحضير الفحم النباتى.

1- حمض الخليك من الخل : يحتوى الخل على حوالى 5% من وزنة حمض خليك ولايمكن عمليا فصل هذا الحمض بالتقطير التجزئى للخل، بل يجب أولا معادلة الحمض بماء الجير ثم بتبخير المحلول الى الجفاف وتقطير المادة المتخلفة والمحتوية على خلاص كالسيوم بعد إضافة حمض كبريتيك اليها.

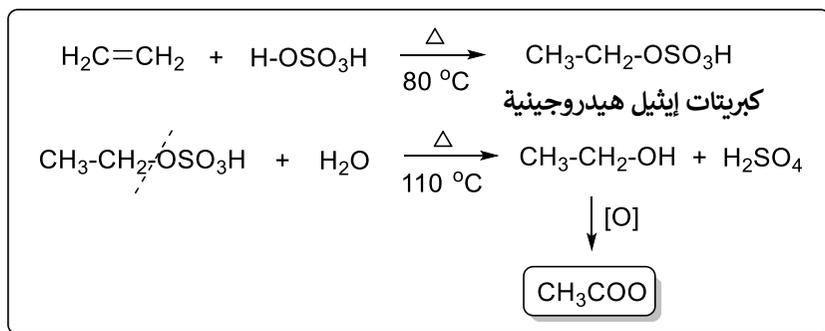
2- حمض الخليك من حمض السروليجينى : يتكون حمض البيروليجينى (باللاتينى) (pyro = نار، lignum = خشب) الذى يتصاعد فى عملية تحويل الخشب الى فحم من حمض الخليك وكحول الميثيل والأسيتون وماء ومواد اخرى . ويمكن الحصول على الميثانول والأسيتون بالتقطير التجزيئى للمحلول بعد معادلتة بماء الجير وللحصول على حمض الخليك يُضاف حمض كبريتيك الى المادة الصلبة المتخلفة من التقطير والمحتوية على خلات كالسيوم ثم يُقطر الناتج فيتصاعد حمض الخليك.

تحضيره صناعيا:

1- يُحضّر حمض الخليك بكميات كبيرة وبشمن زهيد من الأسيتيلين، اذ يتحد الأسيتيلين مع الماء فى وجود كبريتات الزئبقيك وحمض الكبريتيك مكونا أستيالدهيد ويتأكسد الألدheid بالهوء فى وجود عامل حفّاز ويتحول الى حمض الخليك.



2- يُحضّر من الإيثيلين بتحويله إلى الكحول الإيثيلي ثم أكسدته



خواصة:

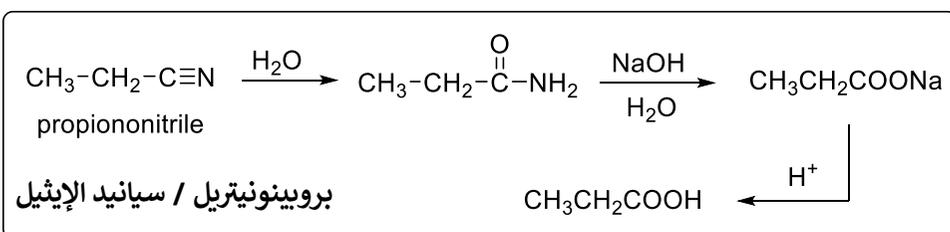
حامض الخليك سائل له رائحة نفاذة، درجة انصهاره 16.6 م°، درجة غليانه 118 م°، يمتزج بالماء بأي نسبة. محلوله بتركيز 6% يعرف بالخل كذلك يمتزج بالكحول والايثير ولايختلف حمض الخليك فى تفاعلات الكيمياءية عن التفاعلات العامة للأحماض أحادية الكربوكسيل المشبعة . اى فى التفاعلات مع الكلور، تكوين الاملاح، تكوين الاسترات، تكوين الانهدريدات، تكوين الاميدات، تفاعلاته مع خامس كلوريد الفوسفور، التحليل الكهربى، وفى نزع المجموعة الكربوكسيل بالجير الصوديومى.

حمض البروبيونيك أو البروبانويك $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

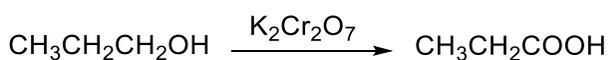


تحضيره

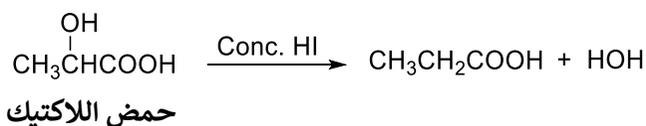
1- التحلل المائي لسيانيد الإيثيل



2- أكسدة كحول البروبانول العادي بواسطة بيكرومات البوتاسيوم المحمضه



3- إختزال حمض اللاكتك بواسطة حمض الهيدروايوديك المركز

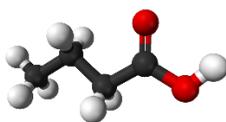


4- يُحضّر بكميات كبيرة بتسخين أول أكسيد الكربون والكحول الإيثيلي في وجود عامل الحافز

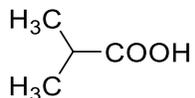


خواصه: يوجد المركب على شكل سائل زيتي عديم اللون سهل الإنحلال والإمتزاج مع الماء، درجة غليانه 141 م°، يخضع المركب إلى التفاعلات النمطية للأحماض الكربوكسيلية من تشكيل الأميدات والإسترات والأنهيدريدات والمشتقات الكلورية، كما يمكن أن يخضع المركب لتفاعل هلجنة على الموقع ألفا يعطي α-كلورو حمض البروبيونيك. أما أملاحه فيطلق عليها إسم بروبيونات.

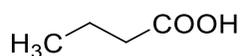
حمض البيوتيريك أو البيوتانويك $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$



يوجد طبيعياً في الحليب والزبدة؛ حيث يتشكل ويتحرر على السطح عند ترنخ الزبدة (إسترات الجلسرين) كنتيجة لتحلل الجليسريدات، وهو سائل لزج لة رائحة غير مقبولة، يغلي عند 164 م° وينصهر عند 6 م°، يمتزج بالماء والكحول والإيثير. يوجد متشابهين منه وهما حمض البوتيريك العادي وحمض الأيزوبيوتيريك كما يلي

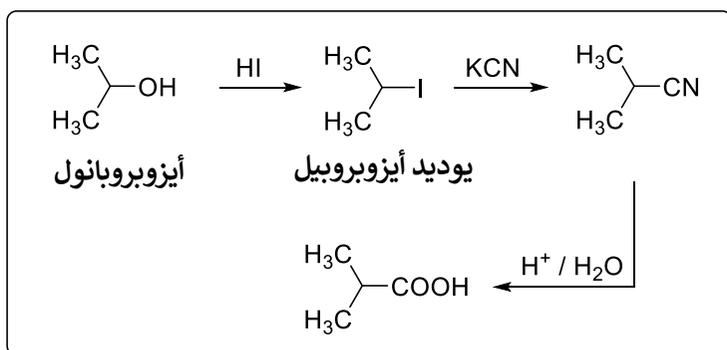
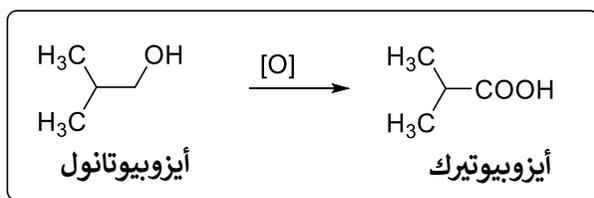


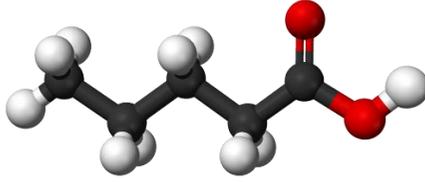
isobutyric acid



butyric acid

يوجد حمض الأيزوبيوتيريك على هيئة إسترات فى كثير من الفواكة ويُحضّر بأكسدة الايزوبيوتانول



حمض الفاليريك أو البنتانويك / Pentanoic acid

س/ إرسم أربع متشكلات لحمض الفاليريك $C_5H_{10}O_2$ ؟

الفصل الثالث

الأحماض ثنائية الكربوكسيل

Dicarboxylic acids

الأحماض المشبعة ثنائية القاعدة

الحمض ثنائي الكربوكسيل: هو مركب عضوي يحتوي علي مجموعتي كربوكسيل (COOH) الوظيفية، وله الصيغة الجزيئية العامة $C_nH_{2n}(COOH)_2$ ، ماعدا حامض الأكساليك حيث n تساوي صفر. للأحماض ثنائية الكربوكسيل خواص وصفات كيميائية شبيهة بالأحماض الكربوكسيلية الأحادية. تستخدم الأحماض ثنائية الكربوكسيل في تحضير البوليميرات المشتركة مثل مركبات بولي أميد (متعددات الأميد) والبوليستر (متعددات الإستر).

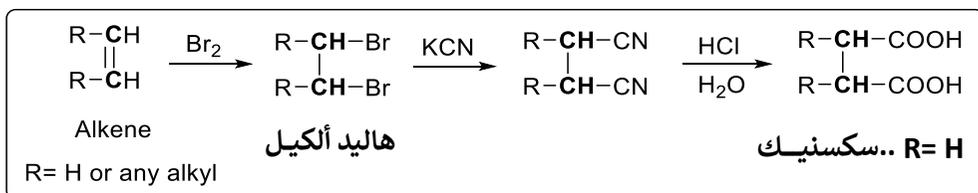
التسمية

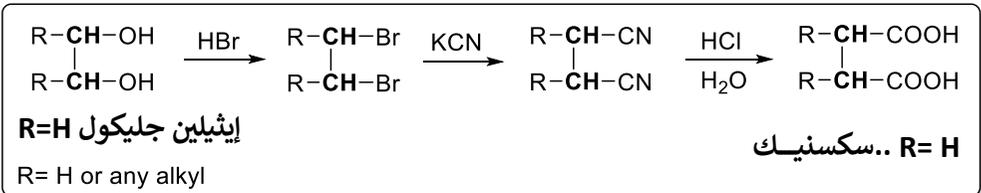
تُسمى هذه الأحماض بطريقة الأيوباك IUPAC بذكر إسم الألكان المقابل لعدد ذرات الكربون مع إضافة المقطع (ديويك dioic) وينتهي الإسم بكلمة حمض acid، وإن كان من المعتاد تسمية هذه الأحماض بأسماء تدل علي مصدر وجودها في الطبيعة. بين الجدول التالي الأسماء النظامية والشائعة لبعض الأحماض ثنائية القاعدة المشبعة طبقا للصيغه العامة السابق ذكرها.

الصيغة البنائية	تسمية IUPAC الأيوباك	الإسم الشائع	n
	حمض الإيثانديويك	حمض الأكساليك	0
	بروبانديويك	المالونيك	1
	بيوتانديويك	السكسينك	2
	بتتانديويك	الجلوتاريك	3
	هكسانديويك	الأديبيك	4

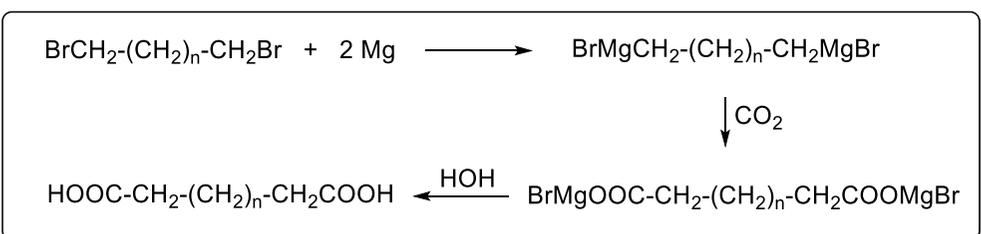
تحضيرها :

1) من الألكينات والجليكولات بتحويلها الى هاليدات الكيل ثنائية الهالوجين ثم الى نتريلات ثم تحليلها مائياً.

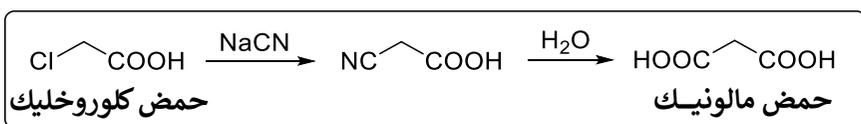




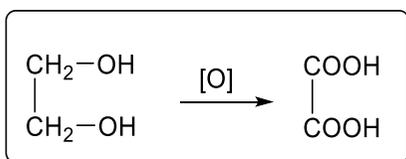
(2) من هاليدات الألكيل ثنائية الهالوجين، وذلك بإتباع الطريقة السابقة أو بإتباع طريقة جرينيارد

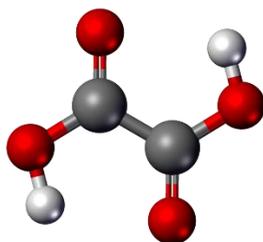


(3) من المشتقات الهالوجينية للأحماض أحادية الكربوكسيل بمعاملتها بسيانيد الصوديوم ثم يُسخن الناتج مع قلوبى لإجراء التحليل المائى.

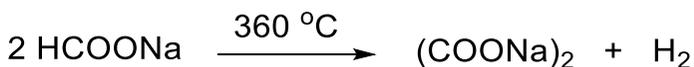


(4) أكسدة الكحولات التي تحتوى على مجموعتى كحول أولى



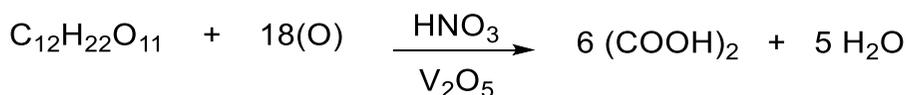
حامض الأكساليك Oxalic acidتحضيره:

(1) يُحضّر فى الصناعة بتسخين فورمات الصوديوم عند 360 م°

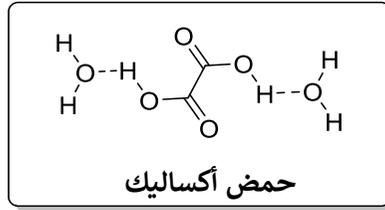


ثم يُحلل الملح الناتج بكمية محسوبة من حامض الكبريتيك بعد تحويله الى أكسالات كالسيوم.

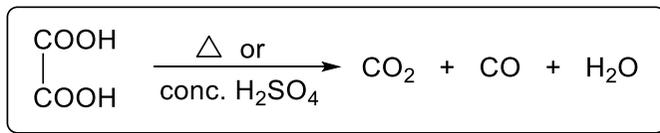
(2) يحضر فى المعمل من أكسيد السكوزز بواسطة حمض نترك فى وجود عامل مساعد من خامس اكسيد الفانديوم .

خواصه:

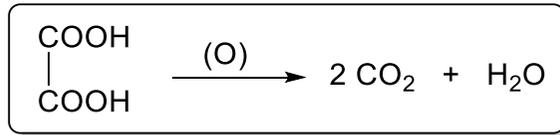
يتبلر من محاليله المائية فى صورة بلورات ثنائى الهيدرات ودرجة انصهارها 101.5 م° والحمض اللامائى درجة انصهاره 189.5 م°



1- يتحلل بالتسخين بمفرده أو مع حامض الكبريتك المركز

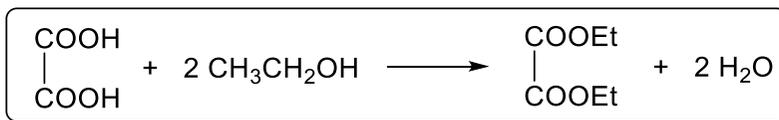


2- يتأكسد بفعل البرمنجنات الى ثانى أكسيد الكربون

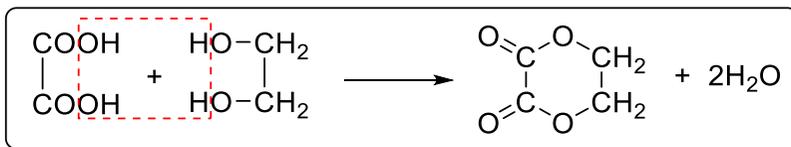


3- لا يكون انهيدريدات

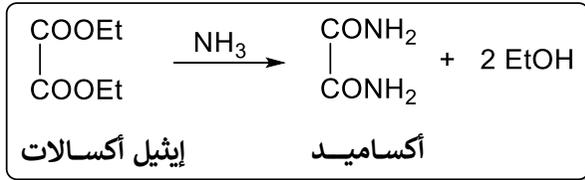
4- بالغليان مع الكحول الإيثيلي يتكون إيثيل أكسالات



5- بالغليان مع الاثيلين جليكول يتكون إثيل أكسالات



6- تتفاعل إيثيل أوكسالات مع النشادر لتكوين أوكساميد

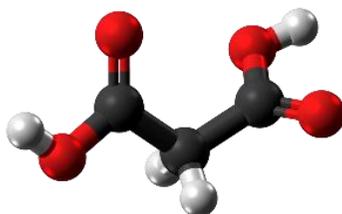


إستخداماته الرئيسية في الصناعة

- ❖ التنظيف أو التبييض، وخصوصا لإزالة الصدأ.
 - ❖ حمض الأوكساليك هو أيضا مهم في الكيمياء - كاشف اللانثينيدات.
 - ❖ يستخدم حمض الأوكساليك في ترميم الخشب القديم.
 - ❖ يفرك حمض الأوكساليك على التماثيل الرخامية لزيادة اللمعان
- كذلك يدخل الاكساليك فى صناعة الحبر وأملاحه مع الأنتيمون تُستخدم فى الصباغة والطباعة.

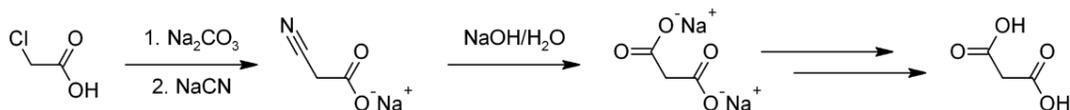
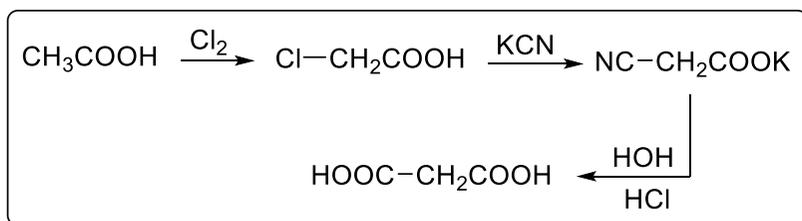
تدريب عملي

حامض المالونيك Malonic acid

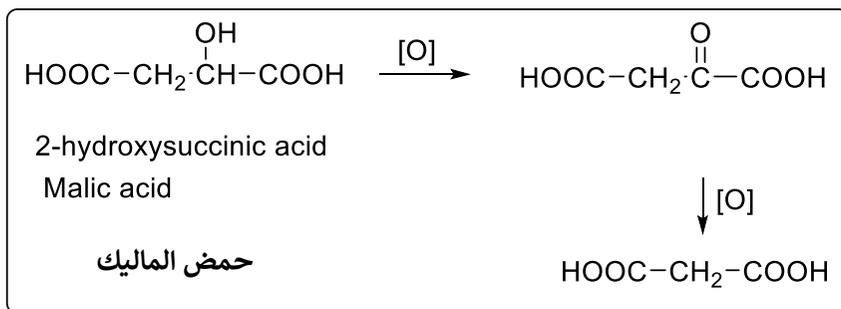


تحضيره:

(1) من حمض كلوروكليك



(2) من اكسدة حمض الماليك بواسطة ثاني كرومات البوتاسيوم الحمضة.

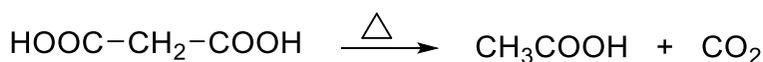


الخواص الفيزيائية: مادة صلبة درجة إنصهارها 135.5 م°

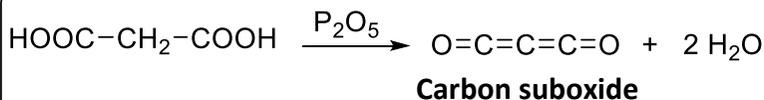
يذوب في الماء والكحول

الخواص الكيميائية

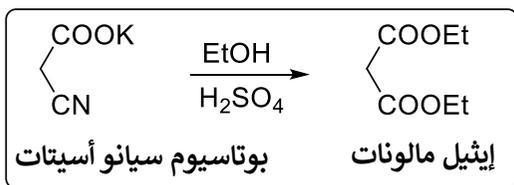
1- يفقد ثاني أكسيد الكربون بالتسخين والغليان مع حامض الكبريتيك المركز عند درجة 130-150 م° ويعطي حامض الخليك.



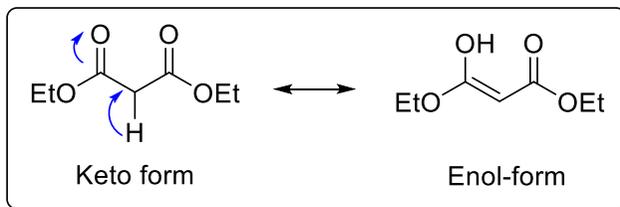
2- بالتسخين مع خامس أكسيد الفوسفور يتكون تحت أكسيد الكربون



3- تكوين إستر المالونيك ..مثال : ثنائي إيثيل مالونات
يعتبر إستر المالونيك ذو أهمية كبيرة أكثر من الحامض نفسه لإستخدامة فى تخليق كثير من البوليمرات ويحضّر من تفاعل الملح البوتاسيومى لحامض السيانوخليلك مع الكحول الايثلى وحمض الكبريتيك.



ويوجد إستر المالونيك على صورتين بسبب التوتوميرزم (كيو - إينول)

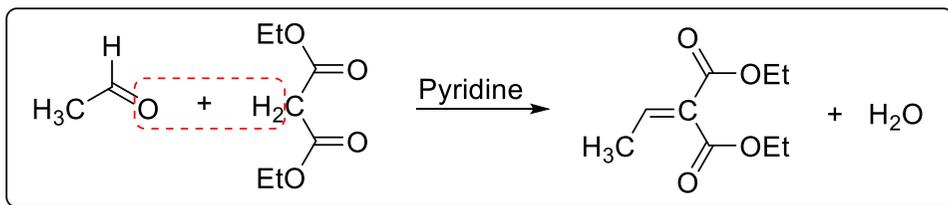


ونظرا لوجود مجموعتي كربونيل على جانبي مجموعة الميثيلين (CH₂) فإن هذا المجموعة تكون على درجة كبيرة من النشاط .

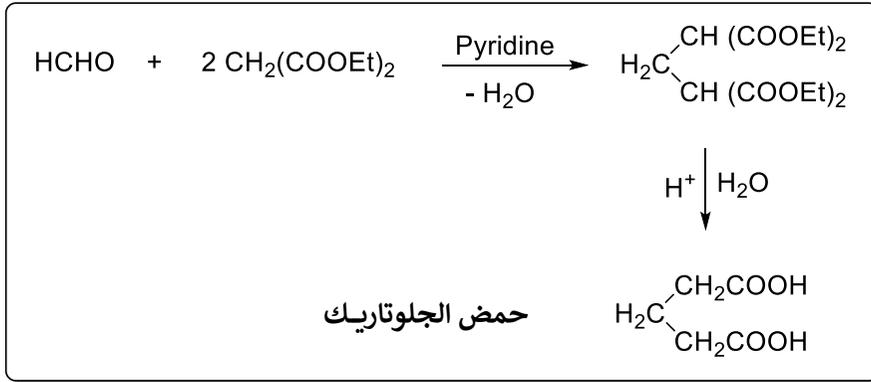
ومن أهم تفاعلات إستر المالونيك تحضير الاحماض العضوية :

(1) تفاعل كيوفيناغل **knoevenagel reaction** :

وهو عبارة عن تفاعل تكثيف بين إستر المالونيك والالدهيدات في وجود عامل مساعد قاعدي خفيف مثل البيريدين

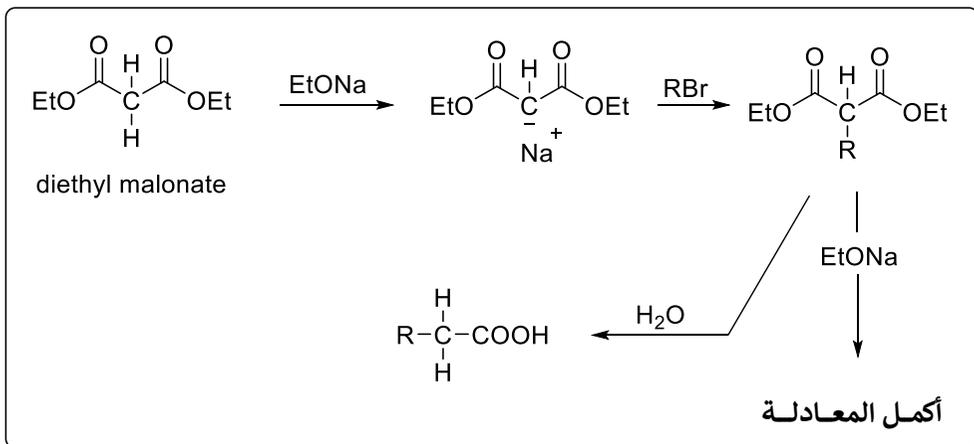


يمكن تحضير حمض الجلوتاريك بتفاعل الفورمالدهيد مع ثنائي إيثيل مالونات

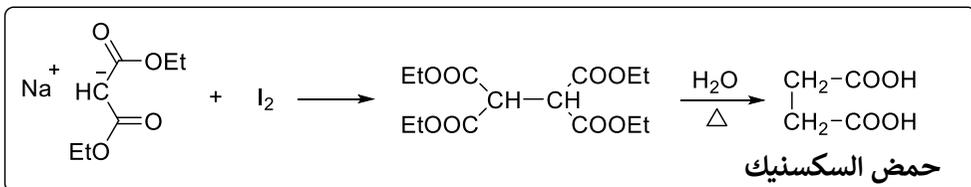


(2) بادخال مجموعات الكيل فى جزئ الإستر :

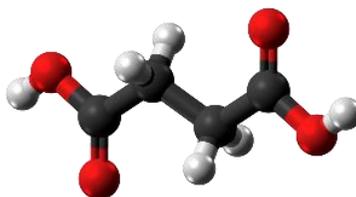
يتفاعل استر المالونيك مع ايثوكسيد الصوديوم فتستبدل ذرة هيدروجين من مجموعة المثيلين بالصوديوم ثم يتفاعل مع هاليد الاكيل تدخل مجموعة الكيل فى تركيب إستر المالونيك بتكرار العملية تُستبدل ذرة الهيدروجين بمجموعة الكيل ثم يُميؤ الاستر ويحلل بالتسخين فيحصل على مشتق حمض الخليك.



كما يمكن تحضير حمض السكسينيك من إستر المالونيك بتفاعل مشتق أحادي الصوديوم لإستر المالونيك مع اليود

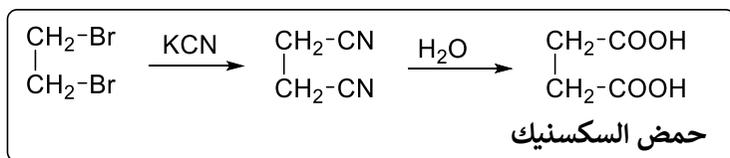


حامض السكسينيك Succinic acid / Butanedioic



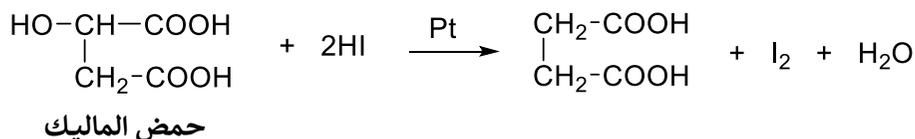
تحضير

(1) من اثيلين بروميد

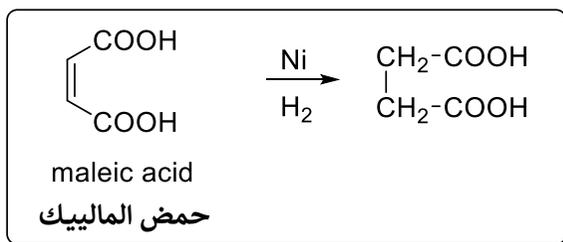


(2) تفاعل إستر المالونيك مع اليود كما سبق شرحه.

(3) بإختزال حامض الماليك



(4) أو بإختزال حامض الماليك فى وجود عامل مساعد من النيكل

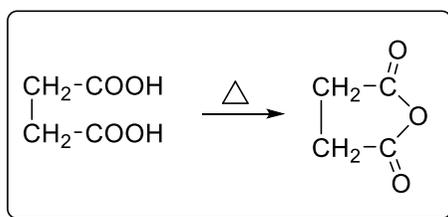


خواصه الفيزيائية: بلورات بيضاء درجة إنصهارها 185 م°،

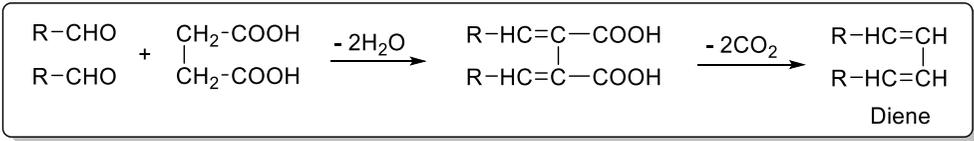
يذوب فى الماء والكحول

خواصة الكيميائية :

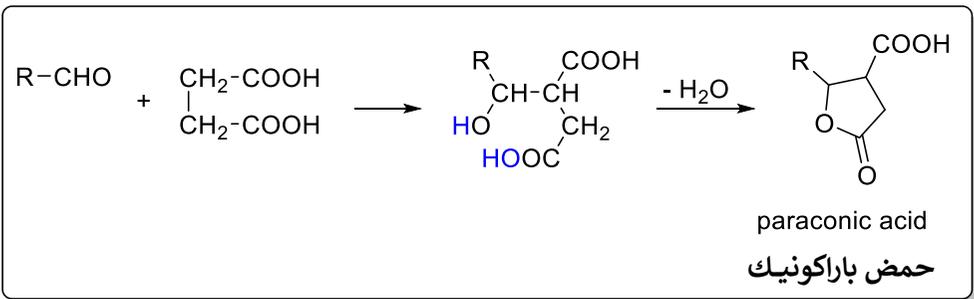
(1) عندما يسخن يتحول جزء كبير منه الى أنهيدريد



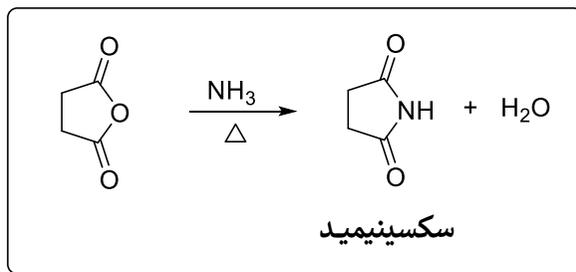
(2) يتكثف مع الألدهيدات



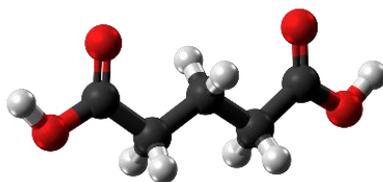
أما إذا لم تشترك في التكثيف إلا مجموعة ميثيلين واحدة فإنه يتكون حمض باراكونيك



(3) يتكون السكسينيميد بتسخين أنهيدريد السكسينيك في تيار من غاز النشادر الجاف.

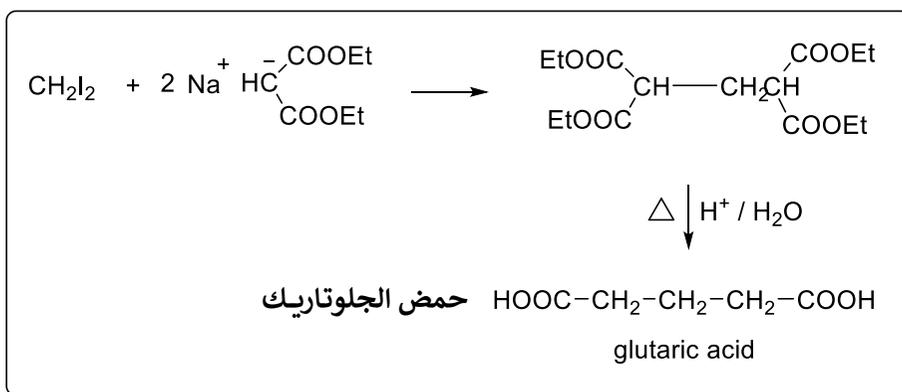


حمض الجلوتاريك / Pentanedioic acid / Glutaric acid



تحضيره :

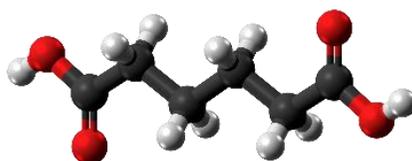
- 1- من التحلل المائي للسيانيد المناظر.
- 2- من تكثيف الفورمالدهيد مع استر المالونيك.
- 3- من تفاعل مشتق أحادي الصوديوم لإستر المالونيك مع مثيلين يوديد.



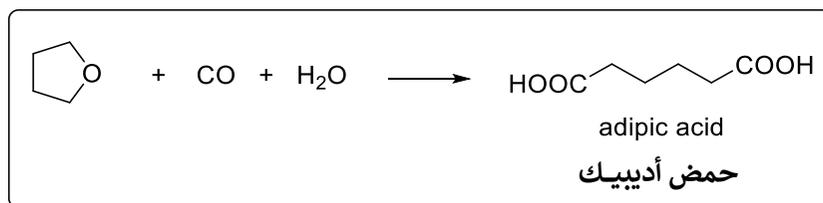
خواصة : بلورات بيضاء درجة انصهارها 97 م°

لـ جميع الخواص السابقة للأحماض اى يكون أنهيدريد - استرات -
 أميد الخ

حمض الأديبيك / Hexanedioic acid / Adipic acid

تحضيره

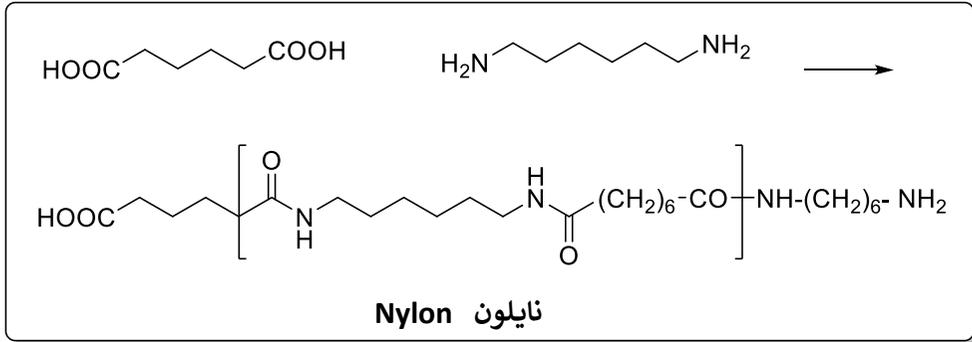
بالإضافة الى الطرق العامة السابقة وهى تخليقة من إستر المالونيك وأكسدة الهكسانون الحلقى يُحضّر فى الصناعة من رباعى هيدروفيوران وأول أكسيد الكربون والماء.



خواصه الفيزيائية: بلورات بيضاء درجة انصهارها 150 م°

خواصه الكيميائية:

تكوين النايلون: من أهم تفاعلاته - وذلك بتكاثف حمض الأديبيك مع هكسامثيلين داي أمين



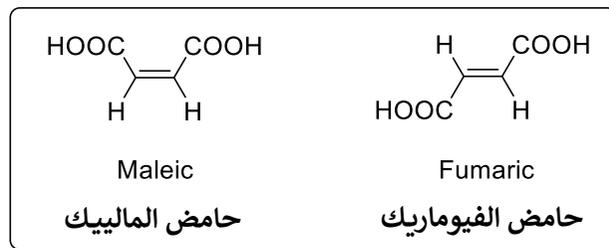
ويُحضَّر هكسامثيلين داي أمين (سداسي مثيلين ثنائي الأمين) بإختزال
أميد حمض الاديبيك.

نشاط:

" اكتب مقالا عن تحضير الألياف الصناعية "

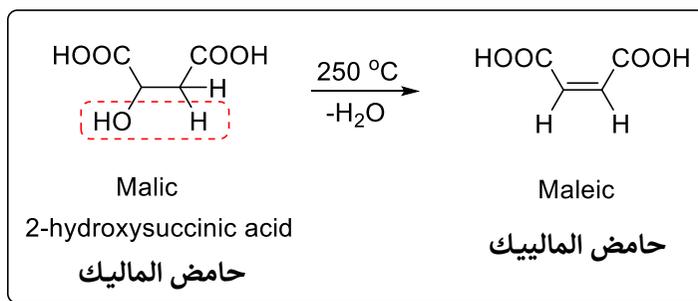
الأحماض العضوية غير المشبعة ثنائية القاعدة

أبسط حامض في هذه المجموعة قانونه $\text{HOOC}-\text{HC}=\text{CH}-\text{COOH}$ وهى صيغة تمثل متشابهين وهما حامض الماليك والفيوماريك وعادة أثناء تحضير حامض الماليك يتكون حامض الفيوماريك نظر لأن الأخير أكثر ثباتا من الأول ويمكن تحويلهما الى بعضهما اذا عرفنا العلاقة التي تربطهما ببعض.



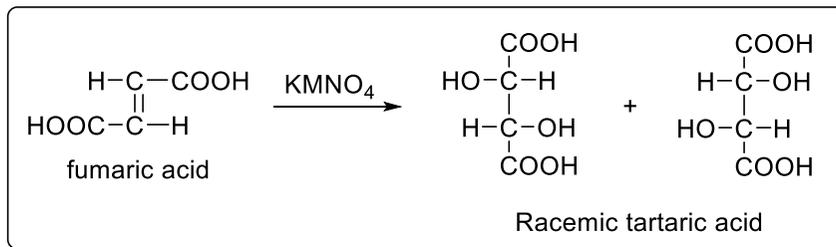
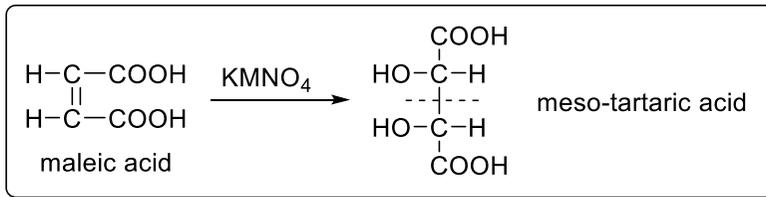
تحضير حمض الماليك

(1) تسخين حمض الماليك عند 250 م°



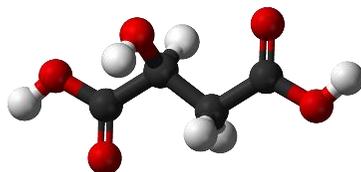
خواصة

حمض المالبك درجة إنصهاره 130 م° والفيوماريك 287 م° يمكن إختزالة الى حمض السكسنيك فى وجود عامل مساعد أو كهربيا. يُكون أنهيدريد بالتسخين، أما حمض الفيوماريك فلا يُكون أنهيدريد خاص بة بل يُكوّن أنهيدريد المالبك. يتأكسد حامض المالبك بالبرمنجنات المخففة ويعطي حامض الطرطريك الميزو أما الفوماريك فيكون حامض الطرطريك الراسمى.



الأحماض الهيدروكسيلية ثنائية وثلاثية القاعدية

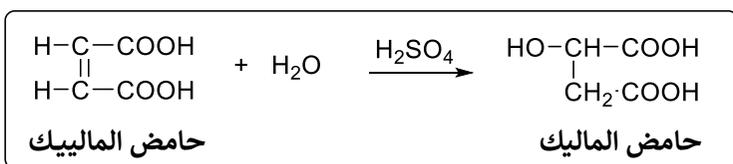
حامض المالك 2-hydroxysuccinic acid / Malic acid



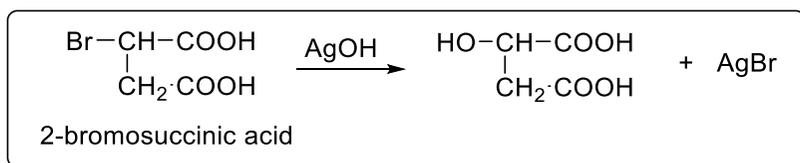
يوجد في التفاح وغيره من الفواكة غير الناضجة.

تحضيره

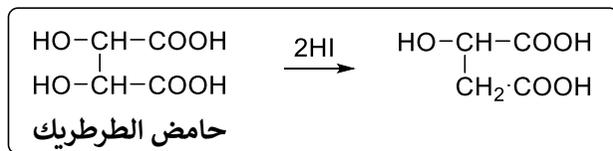
(1) إضافة الماء على جزئ حامض المالك



(2) تفاعل حمض بروموسكسنيك مع هيدروكسيد الفضة الرطب.



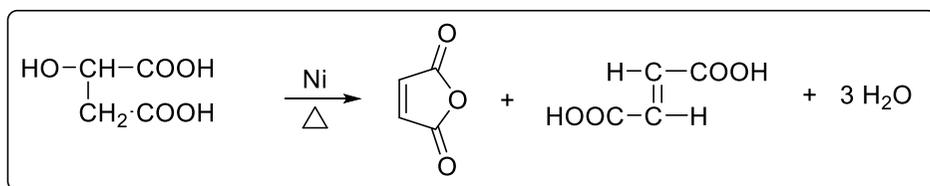
(3) بالتحكم فى اختزال حمض الطرطريك بواسطة يوديد الهيدروجين.



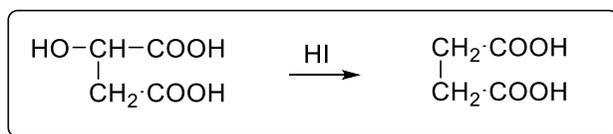
خواصه

يحتوى حمض المالكى على ذرة كربون غير متماثلة ولذلك يمكن وجوده فى شكل يمينى وآخر يسارى وثالث راسيمى، والصورة الموجودة فى الطبيعة هى الأيزومر اليسارى (L) وهو بلورات منوعة ودرجة إنصهاره 100 م°، يذوب بسهولة فى الماء أو الكحول ويسلك فى تفاعلاته مسلك الكحولات :

بالتسخين يتحول الى أنهيدريد حمض المالكى وحمض الفيوماريك (حيث أنه لا يُكوّن أنهيدريد).

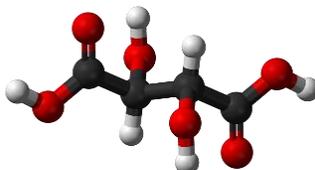


يمكن اختزاله بواسطة حامض الهيدروبيوديك الى حامض سكسينيك.



حامض الطرطريك / 2,3-Dihydroxybutanedioic acid

Tartaric acid

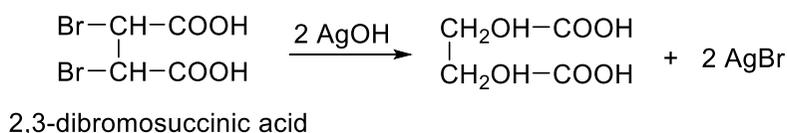


يحتوى جزيء حامض الطرطريك على ذرتين متشابهتين غير متماثلتين ولذلك يوجد فى الأشكال اليمينية واليسارى والراسيمى والميزو (تم إستعراض هذه الأشكال سابقا).

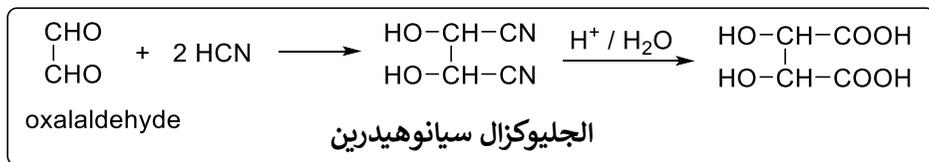
تحضيره

(1) بتأثير البرمنجنات الباردة على حمض الفيوماريك يتكون حمض الطرطريك الراسيمى ومع حمض المالبيك يتكون حمض الطرطريك الميزو (تم شرحه سابقا).

(2) بفعل هيدروكسيد الفضة الرطب فى حمض ثنائى بروموسكسنيك يتكون كل من المخلوط الراسيمى والحمض الميزو.



(3) من تيمؤ الجلوكزال سيانوهدرين يتكون المخلوط الراسيمي والميزو.



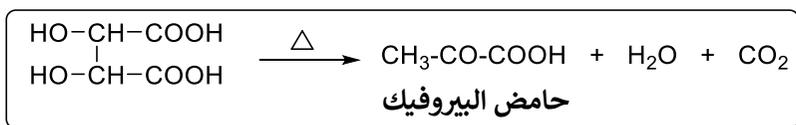
(4) يتكون من تخمير عصير العنب طرطرات البوتاسيوم الحامضية على هيئة راسب يعرف باسم كريم الطرطير تُفصل بالترشيح ويضاف اليها جير مطفى فتتحول الى طرطرات الكالسيوم وتحلل بكمية محسوبة من حامض الكبريتيك المخفف وتُفصل كبريتات الكالسيوم بالترشيح ويركز المحلول الناتج فنحصل على حمض الطرطريك اليميني.

خواصة

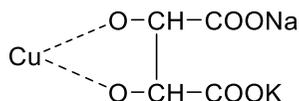
الحمض اليميني أو اليسارى درجة انصهاره 170 م° والراسيمي درجة انصهاره 206 م° والميزو درجة انصهاره 140 م°

(1) يُختزل بواسطة حامض الهيدروبيوديك الى حمض المالبك ثم السكسينك (تم شرحه سابقا).

(2) بالتسخين يتحول الى حمض البيروفيك Pyruvic acid.

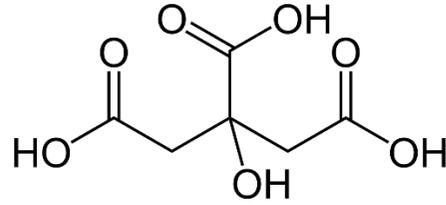
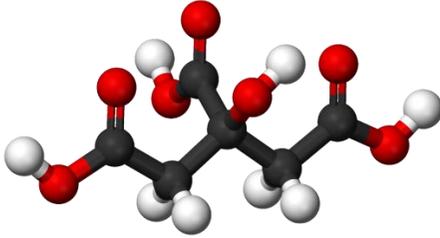


وأهم أملاحه طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم ويعرف بإسم ملح روشيل **Rochelle salt** ويستخدم فى تحضير محلول فهلنج الذى يعتبر متراكب لة الصيغة.



وطرطرات البوتاسيوم الانتيمونى ويعرف بإسم الطرطرات المقيئ. كما يستخدم كريم الطرطير فى عمل المساحيق الفواره ومساحيق الخبز.

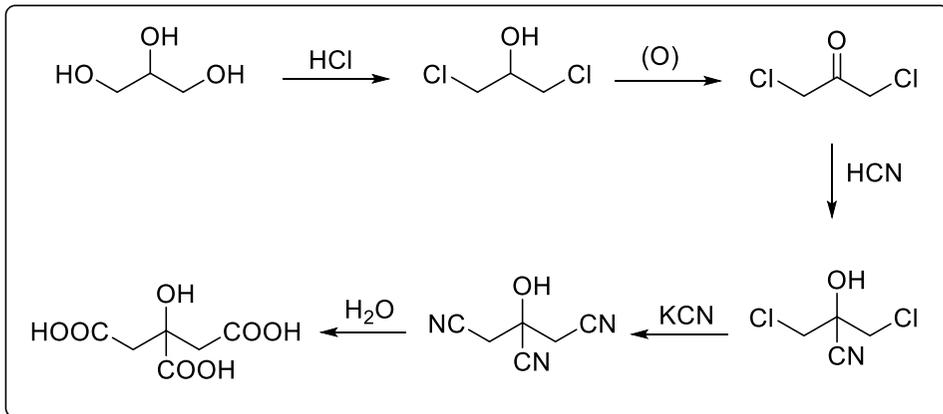
حامض الستريك / Citric acid



حامض الليمون أو حامض الستريك (أو ملح الليمون) هو حمض عضوي ضعيف يوجد في الموالج. وهو مادة حافظة طبيعية. ويستخدم لإضافة مذاق حمضي للأطعمة والمشروبات. في الكيمياء الحيوية هو وسيط مهم في دورة حمض الستريك وبالتالي فهو يتكون في كل التمثيل الغذائي لكل شيء حي تقريباً. ويخدم أيضاً كعامل منظف للبيئة ويعمل كمضاد للأكسدة.

يوجد في عصير الليمون بنسبة من 6-10% يُفصل في صورة سترات كالسيوم بمعاملة العصير بالجير المطفئ ويُحل الملح الناتج بنسبة محسوبة من حامض الكبريتك المخفف فيترسب كبريتات الكالسيوم وتُفصل بالترشيح ويُركّز محلول حامض الستريك حتى يبدأ في التبلور،

ويُحضّر فى الصناعة من الجلسرين كما يلى:



ويعتبر هذا التخليق اثبات لتركيب حامض الستريك.

خواصة:

حمض الستريك - عبارة عن بلورات عديمة اللون شفافة، عند طحنه؛ يتحول إلى حبيبات بلورية بيضاء أو مسحوق أبيض ناعم تتزهر فى الهواء الجاف، وهى شديدة الانحلال بالماء، وتنحل بسهولة فى الكحول، ويمتاز بطعمه الحامضي الشديد.

تحفظ المادة عادة فى عبوات محكمة الإغلاق فى أماكن جافة وباردة. وهو عديم النشاط الضوئى نظر لعدم احتوائه على ذرة كربون غير متماثلة. ويسلك مسلك الكحولات والاحماض ثلاثية القاعدية، فيكون مشتق أستيلى ويكون ثلاث انواع من الاملاح بالتسخين يتحول الى خليط من عدة مركبات كما يلى :

إستعمالاته

يستعمل حمض الليمون صيدلانياً كمادة محمضة ومضادة للأكسدة، كما يُستعمل أيضاً كمادة موقية، وكعامل مخلب. وكذلك يُضاف إلى بعض الأغذية بغرض إضافة الطعم الحامضي لها، وكذلك يُضاف إلى الصلصة الخاصة بالسلطات لتعزيز النكهة، ويستخدم أيضا في منتجات المنظفات ومستحضرات التجميل بصورة واسعة. كما يستخدم في ضبط درجة الحموضة في هذه الصناعات.

الفصل الرابع

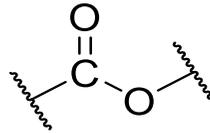
الإسترات - Esters

الإسترات Esters

تعريف الإسترات

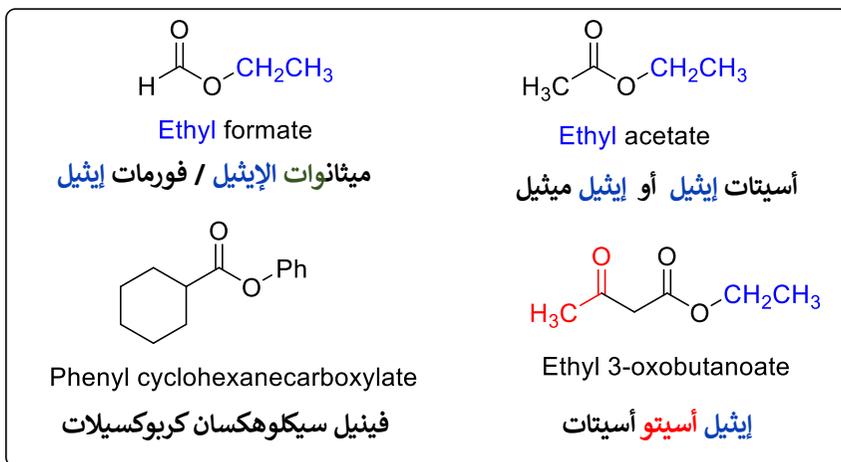
تُعتبر الإسترات من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية وذلك لأنه عند التحلل المائي للأسترات فإنها تعطي أحماضاً كربوكسيلية.

المجموعة الوظيفية للإسترات هي مجموعة Acyl group ولها الصيغة (-CO-R) مرتبطة بـ -OR أو -OAr أي أن الصيغة العامة للأسترات (R-COOR) أو (R-COOAr):



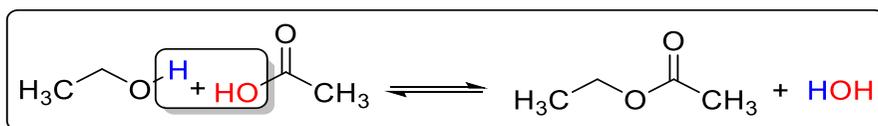
تسمية الإسترات

يسمى الإستر بالتسمية النظامية بإضافة المقطع (وات) إلي الألكان المقابل لجزء الحمض ثم تُكتب مجموعة الألكيل الخاصه بجزء الكحول، كذلك يسمى بإسم الشق الحامضي وإسم الألكيل من الكحول، أو تسمية مجموعات الألكيل الطرفية ثم كتابة كلمة إستر وبراغي في ذلك الترتيب الأبجدي الأجنبي.

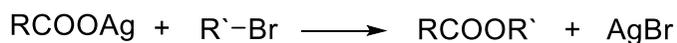


طرق تحضير الإسترات

الطريقة المباشرة لتحضير الإستر هي بتفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الكحول ..مثال:



كما يمكن تحضير الإسترات من أملاح الفضة للأحماض الكربوكسيلية وذلك بغليها مع هاليدات الألكيل في محلول كحولي كما يلي:

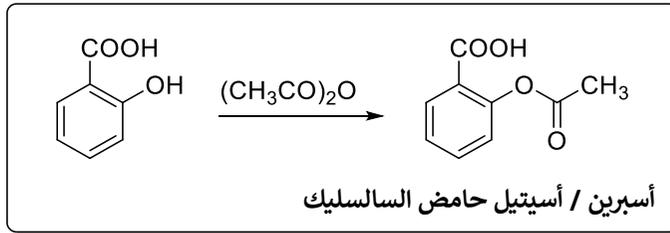


كذلك يمكن تحضير الإسترات من تفاعل كلوريدات الأحماض والأنهيدريدات مع الكحولات، تم شرح المعادلات سابقا.

تحضير بعض الإسترات الهامه

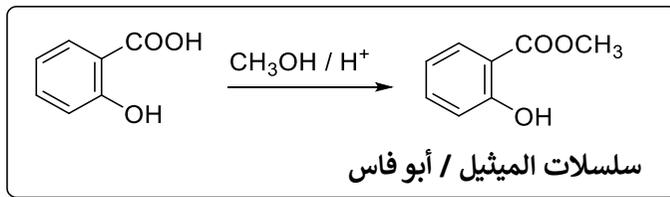
1- تحضير الأسبرين

للأسبرين استعمالات طبية كثيرة فمثلاً يستخدم ضد الالتهابات ولتخفيف الآم الروماتيزم



2- تحضير زيت وتترجرين - المروخ (أبو فاس)

يستخدم في صناعة العديد من المراهم المختلفة ويعمل كمسكن موضعي.

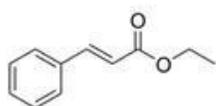
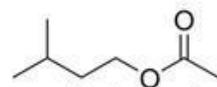


3- تحضير الإسترات كمكسبات طعم ورائحة

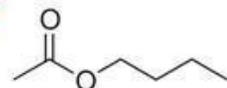
فمثلا فورمات الأيزوبيوتيل لها رائحة الكريز ... بيوتات الميثيل لها رائحة الأناناس ... فورمات البروبيل لها رائحة التفاح ... وهكذا

الإسترات وروائحها

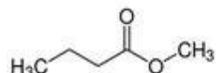
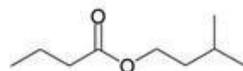
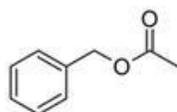
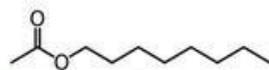
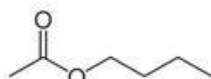
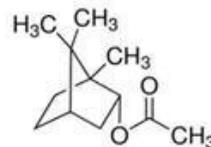
الأسترات و روائحها ١

سينامات الأيثيل
(رائحة القرفة)

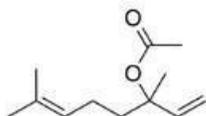
أسيئات الأيزوأميل



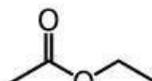
أيثانوات البيوتيل

بيوتيرات الميثيل
(رائحة الأناناس)بيوتيرات الأيزوأميل
(رائحة الكمثرى)أسيئات البنزيل
(رائحة الفراولة)أسيئات الأوكتيل
(رائحة البرتقال)أسيئات البيوتيل
(رائحة العسل)أسيئات البرونيل
(رائحة الصنوبر)

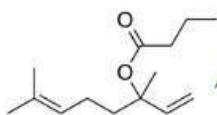
الأسترات و روائحها ٢



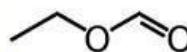
أسيتات اللينائل
(رائحة اللافندر)



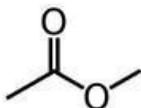
أسيتات الإيثيل
(رائحة الغراء)



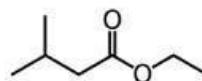
بيوتيرات اللينائل
(رائحة الدراق)



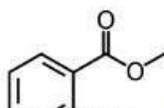
فورمات الأيثيل
(رائحة الليمون)



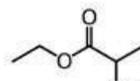
أسيتات الميثيل
(رائحة طلاء الأظافر)



أيزوفانيرات الأيثيل
(رائحة التفاح)



أنترانيت الميثيل
(رائحة العنب/الياسمين)



لاكتات الأيثيل
(رائحة الكريمة)

4- الإسترات كدهون وزيوت

الدهون والزيوت عبارته عن إسترات ناتجة من تفاعل الجلسرول (كحول ثلاثي الهيدروكسيل) مع الأحماض الدهنية لذا تسمى جزيئاتها بثلاثي الجلسريد. جدير بالذكر هنا أن التحلل المائي للدهن أو الزيت في وجود مادة قلوية قوية مثل هيدروكسيد

5- الإسترات كبوليمرات (البولي إستر)

البولي إستر هي بوليمرات تنتج من عملية تكاثف مشتركة لمونومرين أحدهما لجزيء ثنائي الحامضية والأخر كحول ثنائي الهيدروكسيل، وأشهر أنواع البولي إسترات المعروفة هو نسيج الداكرون تم عرض تحضيره سابقا.

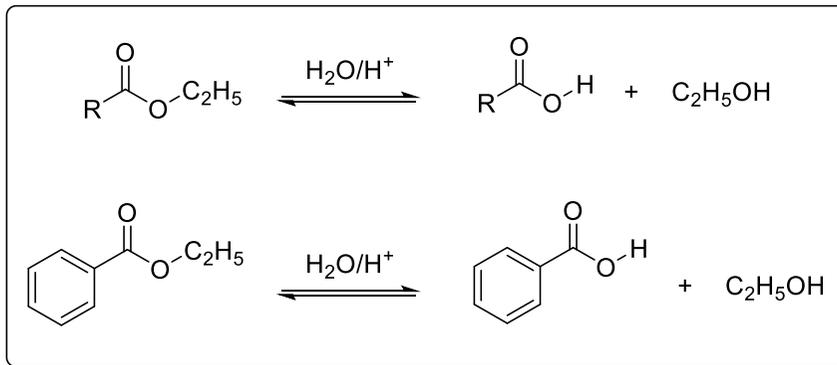
الخواص الفيزيائية

الإسترات معظمها سوائل - تقل درجة غليانها كثيرا عن الأحماض والكحولات المتساوية معها في الكتلة الجزيئية وذلك لعدم إحتوائها علي مجموعة الهيدروكسيل القطبية التي تتسبب في تكوين الروابط الهيدروجينية في حالة الأحماض والكحولات - لها رائحة مميزة.

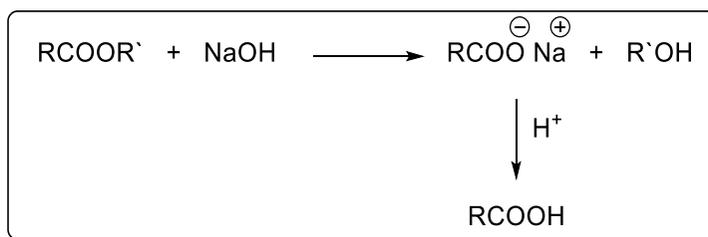
الخواص الكيميائية

أولا: التحلل المائي

(1) تحلل في الوسط الحامضي - حمض مخفف مثل HCl : ينتج عنه كحول وحمض (عكس عملية الأستره)

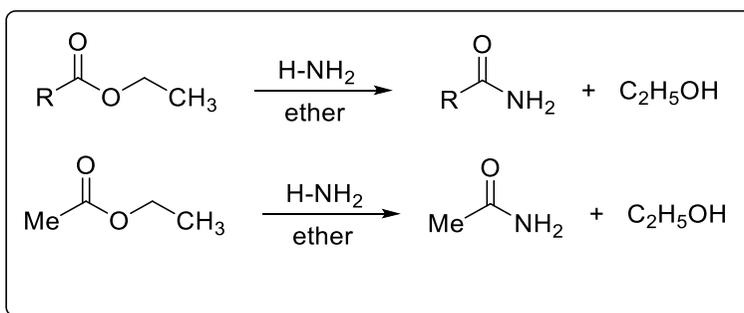


(2) تحليل في الوسط القاعدي (التصبن)



ثانياً: التحلل الأمونيومي (النشادري)

تتفاعل الإسترات (أليفاتية أو أروماتية) مع الأمونيا لتكون أميد الحامض والكحول



هناك تفاعلات أخرى تم ذكرها سابقاً كإختزال الإسترات بإستخدام LiAlH_4 لتحضير الكحولات، كذلك تفاعل الإسترات مع كواشف جرينارد لتحضير الكحولات.