



SOUTH VALLY UNIVERSITY



FACULTY OF SCIENCE  
AT QENA

## الكيمياء الفراغية

### مبادئ الكيمياء الفراغية لمركبات الكربون

اعداد

د. امنية سيد زكي

كلية العلوم – قسم الكيمياء

العام الجامعي

٢٠٢٢-٢٠٢٣

## بيانات الكتاب

الكلية :- كلية التربية - التعليم العام

الفرقة :- الثانية

تاريخ النشر :-

عدد الصفحات :-

المؤلف :-

المحتوى :-

٣	مقدمة
٤	التشكل البنائي
٥	التشكل الفراغي
٩	التشكل الهندسي
١١	التشكل الهندسي في المركبات غير المشبعة
١٣	التشكل الهندسي في الاكزيمات
١٧	التشكل الهندسي في الاحماض الكربوكسيلية
٢٠	التشكل الهندسي في المركبات الحلقية
٢٣	طرق تعيين الشكل الفراغي
٢٧	التشكل الضوئي
٣٥	متشكلات الهيئة

## مقدمة :-

### الكيمياء الفراغية (Stereochemistry)

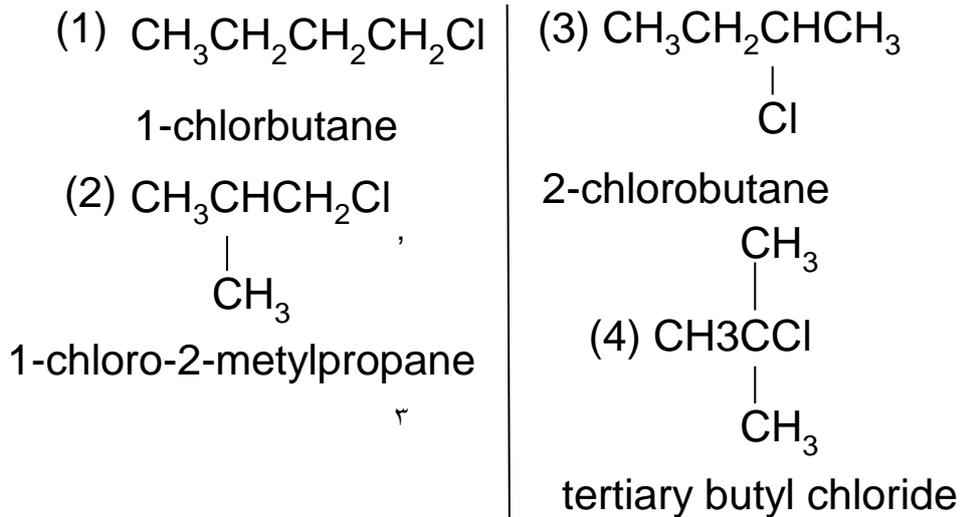
هي فرع من فروع الكيمياء يهتم بدراسة الترتيبات الفراغية للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء وتأثيرها على الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب وكذلك هناك قسم خاص يهتم بدراسة ترتيب الذرات في الابعاد الثلاثة .

ويعتبر لويس باستير أول كيميائي فراغي، يلاحظ أن أملاح حمض الطرطريك يمكن أن يسبب دوران للضوء المستقطب، ولكن الأملاح المكونة من مصدر آخر لا تسبب دورانه. وهذه هي الخاصية الوحيدة فيزيائيا التي يمكن ان تفرق بين ملحي حمض الطرطريك، وهذا راجع (للنشاط الضوئي للمركب).

### الفصل الاول :-

تهدف الكيمياء الفراغية الي دراسة التشكل ويقصد بالتشكل (الايزومرات ) وجود مركبين او اكثر لهما نفس الصيغة الجزيئية ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية مثل وجود صيغة جزيئية واحدة لها اربع صيغ بنائية مثال :-

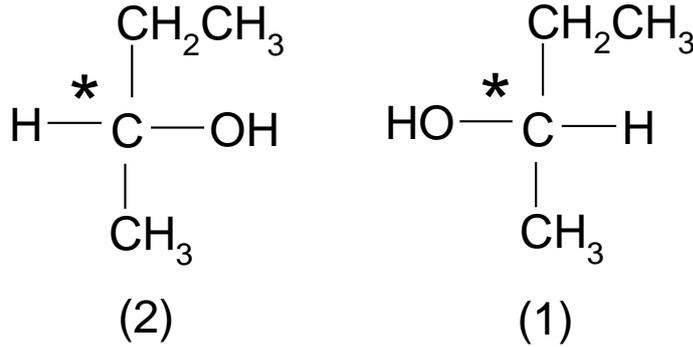
الصيغة الجزيئية  $C_4H_9Cl$  تتواجد في اربع صيغ بنائية هي



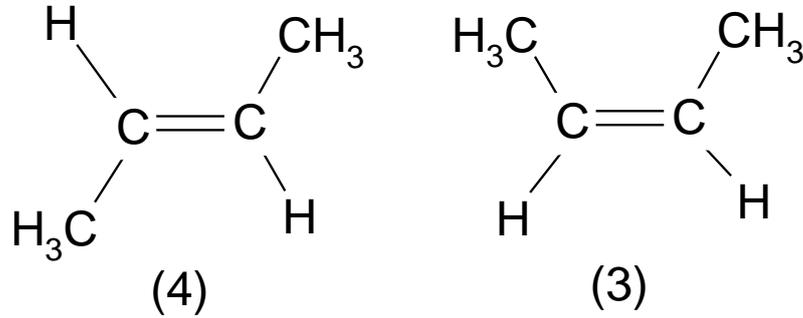
• كذلك يقصد بالتشكيل: - توزيع أو ترتيب الذرات أو المجموعات في الفراغ.

مثال (٢) المركبان متشابهان في عدد الذرات ونوعها ولكن يختلفان في توزيع

المجموعات حول ذرة الكربون\* (C)



كما في هذا المثال المركبان يختلفان في توزيع الذرات حول الرابطة المزدوجة

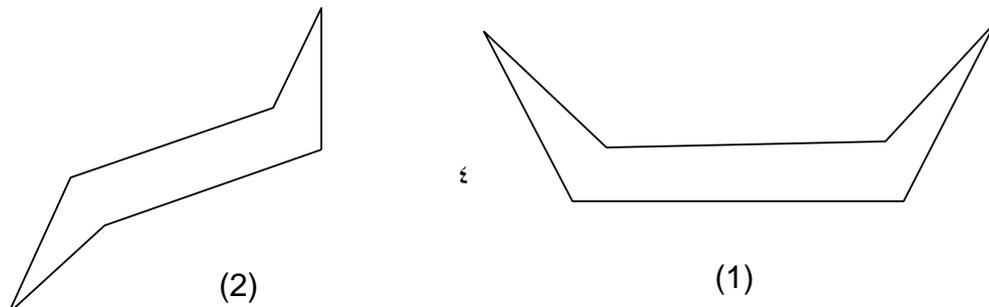


كذلك من انواع التشكل :- الهيئة: - هي الشكل الذي يوجد عليه الجزيء نتيجة

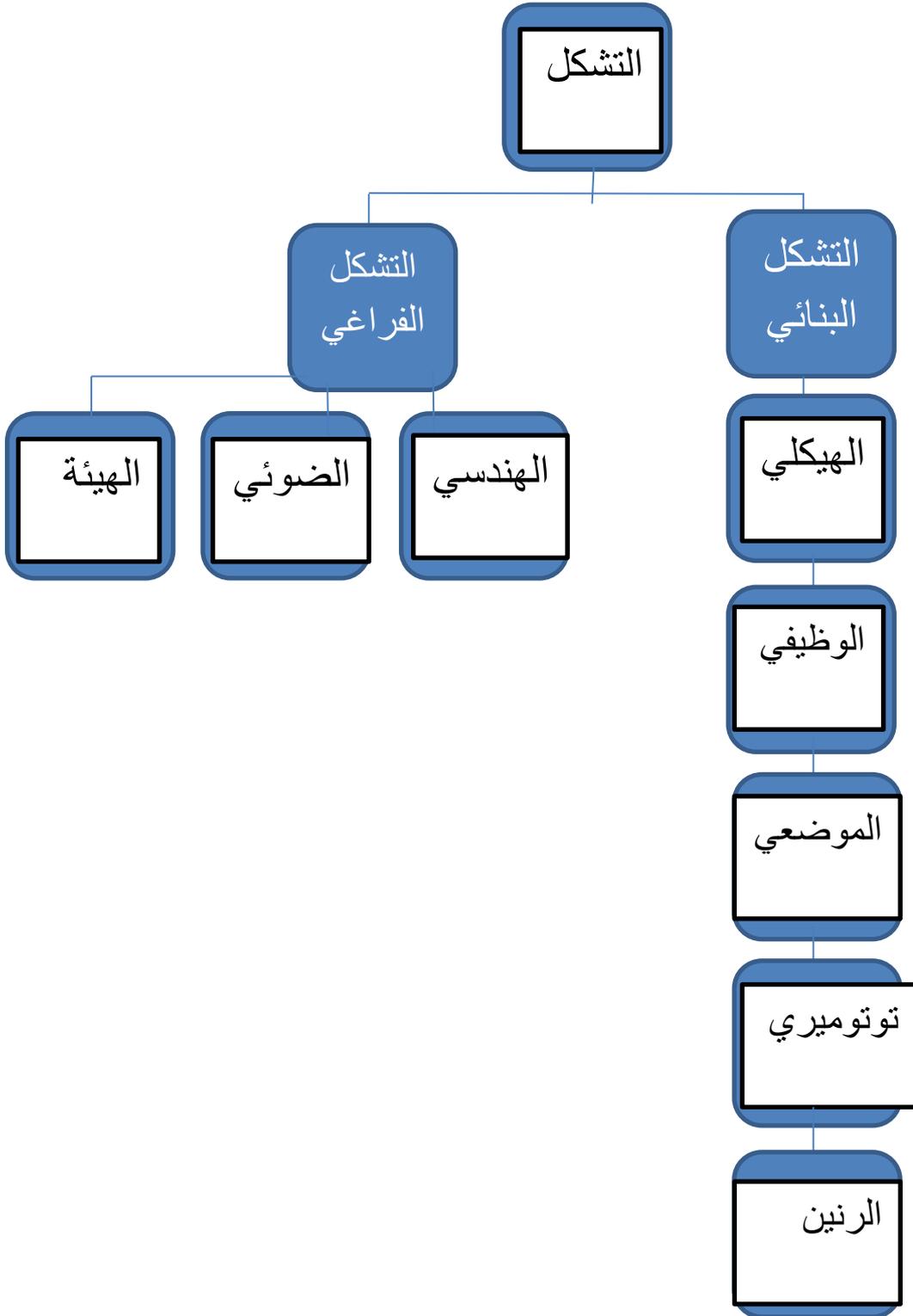
الدوران حول الروابط الاحادية أو الانحناء في المركبات الحلقية.

• مثال :- السيكلوهكسان  $\text{C}_6\text{H}_{12}$

يمكن ان يتواجد في اربع اشكال اشهرهما شكل القارب (1) ، شكل الكرسي (٢)



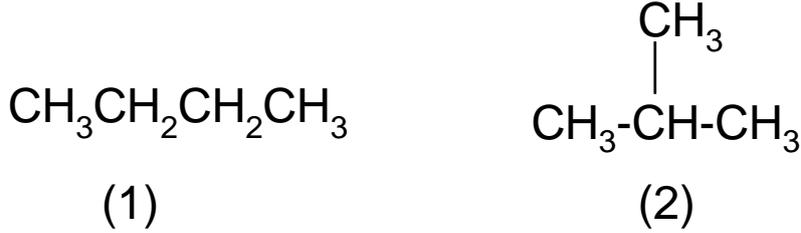
لذلك يقسم التشكل الى هذان النوعان في المركبات العضوية



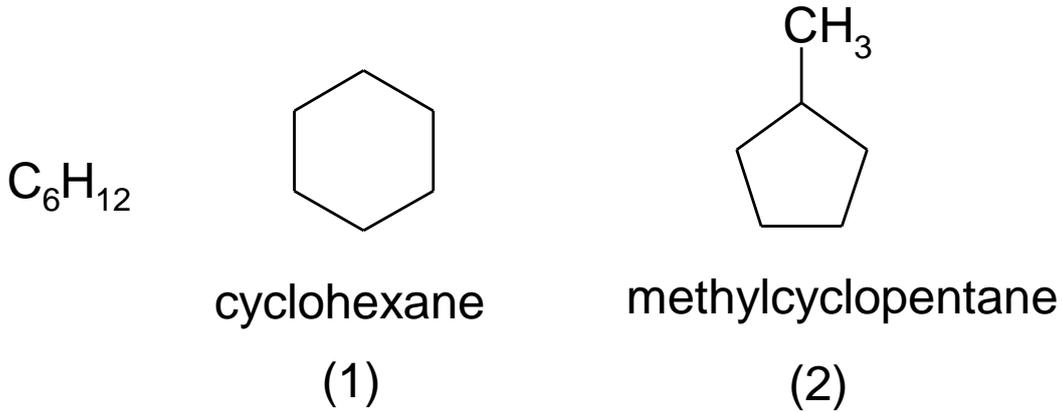
التشكل الهيكلي :- يقصد به أن المركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ونفس المجموعات

الوظيفية ولكنها لها تختلف في ترتيب الهيكل الكربوني.

في هذا المثال المركبان (١) ، (٢) لهما نفس الصيغة الجزيئية  $C_4H_{10}$  ولكن مختلفان في ترتيب الهيكل الكربوني حيث ان المركب (١) هو للبيوتان العادي اما المركب (٢) فهو الايزوبيوتان.



كذلك في المركبات الحلقية المركبان (١) ، (٢) لهما نفس الصيغة الجزيئية  $C_6H_{12}$  ولكن مختلفان في ترتيب الهيكل الكربوني حيث ان المركب (١) الهكسان الحلقي والمركب (٢) ميثل الهكسان الحلقي .

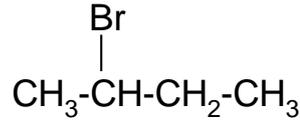


نلاحظ أنه في الالكانات يزداد عدد المتشكلات الهيكلية كلما زاد عدد ذرات الكربون في الجزيء.

ثانياً- التشكل الموضعي:-

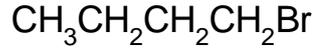
يقصد به أن المركبات لهن نفس الصيغة الجزيئية ونفس المجموعة الوظيفية ونفس الهيكل الكربوني ولكنها تختلف في موضع المجموعة الوظيفية في الهيكل الكربوني.

مثال (١) :- الصيغة الجزيئية  $C_2H_5Br$  هي الصيغة الجزيئية للمركبين (١) ، (٢)



2-bromobutane

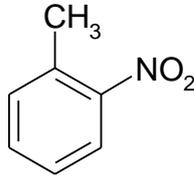
(1)



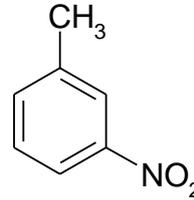
1-bromobutane

(2)

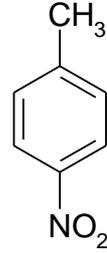
مثال (٢):- الصيغة الجزيئية  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$  هي صيغة لثلاث مركبات



*o*-nitrotoluene



*m*-nitrotoluene



*p*-nitrotoluene

ثالثا:-التشكل البنائي الوظيفي:-

يقصد به أن هناك مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في نوع المجموعة الوظيفية.

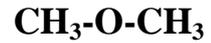
مثال

الصيغة الجزيئية  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  تمثل مركبين (١)، (٢)



(2)

إيثانول



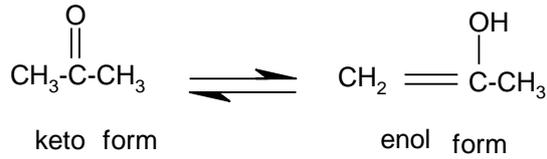
(1)

ثنائي ميثيل إيثير

رابعاً:- التشكل البنائي التوتوميري:-

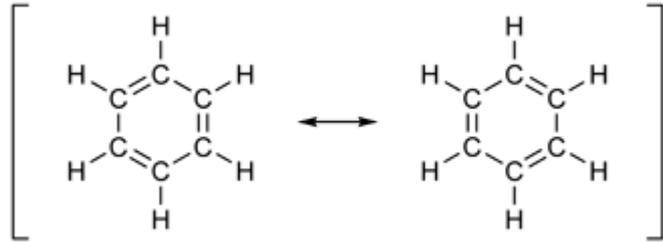
يقصد به أن هناك مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ولكن توجد في حالتين متوازنتين معا هما الكيتو (CO) والينول (OH) ولكي تحدث هذه الظاهرة (كيتو / اينول) لابد من احتواء هذه المركبات على مجموعة ميثيلين (CH<sub>2</sub>) تجاور مباشرة مجموعة كربونيل.

مثال :-



خامساً:- التشكل البنائي الرنيني :-

يقصد به وجود المركب في أكثر من صورة رنينية نتيجة لتغير موقع الرابطة π.



التشكل الهندسي(في المركبات الغير مشبعة )

يحدث هذا النوع من التشكل في المركبات التي تحتوى على ذرتى كربون يربط بينهما رابطة

مزدوجة وهاتين الذرتين يحمل كل منهما مجموعتين مختلفتين كما في مركبات الالكين

الألكين في الكيمياء العضوية هو هيدروكربون غير متشبع يحتوى على الأقل رابطة واحدة

ثنائية بين ذرتي كربون. [1][2][3] تكون الألكينات البسيطة التي تحتوى على رابطة واحدة

مزدوجة سلسلة متجانسة، والألكينات لها الصيغة العامة  $C_nH_{2n}$ .

الهندسة الجزيئية للرابطة المزدوجة بين ذرتى كربون

مثل الرابطة التساهمية الأحادية، فإنه يمكن وصف الرابطة المزدوجة بكيفية التداخل الحادث

بين المدارات الذرية، فيما عدا أنه بعكس الرابطة الأحادية (والتي تتكون من رابطة

سيجما واحدة)، فإن الرابطة المزدوجة بين الكربون تتكون من رابطة سيجما ورابطة باي.

تستعمل كل ذرة كربون في الرابطة المزدوجة مداراتها  $sp^2$  المهجنة لتكون رابطة سيجما

لثلاث ذرات أخرى. بينما المدارات الذرية  $2p$  غير المهجنة، والتي تقع عموديا على مستوى

المتكون من محاور مدارات  $sp^2$  المهجنة، لتكوين رابطة باي.

ونظرا لأنه يتطلب كمية كبيرة من الطاقة لكسر الرابطة باي (٢٦٤ كيلو جول لكل مول في

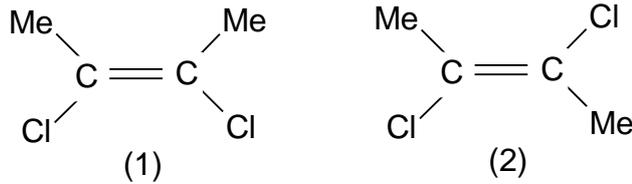
الإثيلين)، فإن الدوران حول الرابطة كربون-كربون المزدوجة صعب للغاية ومقيد بشدة.

ونتيجة عدم قدرة المركب علي الدوران حول الرابطة الثنائية يظهر التشكل الهندسي وهو

محور الدراسة .

مثال (١) :- احد مشتقات الالكين مرتبطة بمجموعتين مختلفتين ويظهر بها التشكل الهندسي

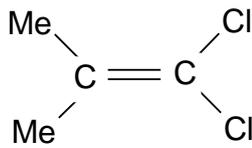
الصيغة الجزيئية مشتركة في المركبين ولكن الاختلاف في توزيع الذرات في الفراغ



يسمى المركب (١) بشكل سيس (cis) حيث ان المجموعات المتشابهة مثل Me او Cl في اتجاة واحد بينما المركب (٢) يسمى بشكل ترانس (trans) حيث نفس هذه المجموعات في اتجاهين مختلفين .

مثال ( ٢ ) :-

المركبات الاتيه لا يتوافر فيها هذا النوع من التشكل حيث ان ذرة الكربون الواحدة مرتبطة بنفس الذرة او المجموعة

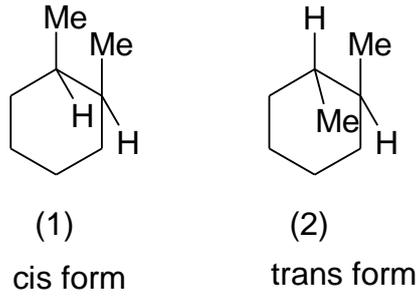


مثال (٣)

المركبات التالية تحتوي علي تشكل هندسي نتيجة وجود مجموعة واحدة متشابهة في كلا من ذرتين الكربون ، فالاول يسمى trans بينما الثاني يسمى cis .

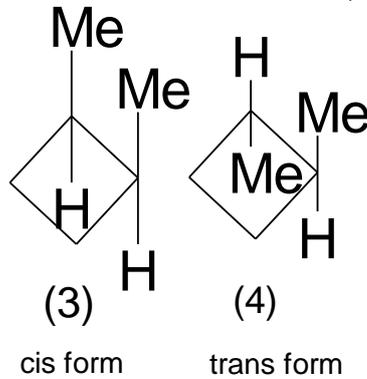


كذلك يحدث هذا التشكل الهندسي في المركبات الحلقية كما في المثال التالي



يسمى المركب (١) بشكل سيس حيث أن مجموعتي الميثيل في نفس الاتجاه ويسمى شكل (٢) ترانس حيث أن مجموعتي الميثيل في اتجاهين مختلفين.

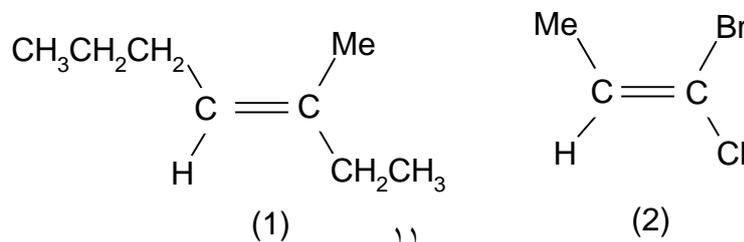
وكذلك في المثال (٣) و (٤)



### تصنيف التشكيلات الهندسية (E-Z)

يوجد مركبات يصعب فيها تحديد cis أو trans حيث أن ذرة الكربون مرتبطة بأربع

مجموعات مختلفة كالتالي

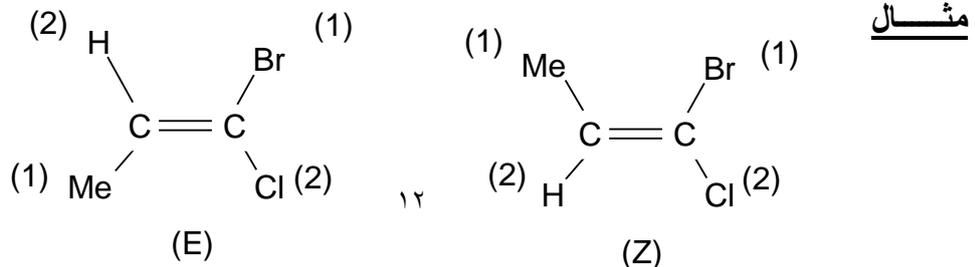


• لذلك تسمى بطريق (E-Z)

وهنا ننظر الى احدي ذرات الكربون وننظر الي الذرة المتصلة بها فان الذرة ذات الوزن الذري الاعلى المتصلة بذرة الكربون على احدي جانبي الرابطة المزدوجة ونعطيها رقم (1) وننظر الى الذرة ذات الوزن الذري الاقل ونعطيها رقم (2) ثم نطبق نفس الطريقة علي ذرة الكربون المجاورة وعلي المجموعات المتصلة بها فاذا كانت المجموعة (1) الاولى في اتجاه المجموعة (1) الثانية فان المركب يسمى (Z) واذا كانت في اتجاهين مختلفين فان المركب يسمى (E).

ببساطة، يتم تطبيق هذه القاعدة (قاعدة أولويات كان-إنغولد-بريلوغ لمعرفة اتجاه الجزيء في المركبات العضوية) لأي ذرة مرتبطة لمركز فراغي أو أي نظام به نظام يشبه الألكين (في وجود رابطة مزدوجة)، وتحدد الأولوية طبقا للوزن الذري للذرات المرتبطة بالمركز الفراغي، فكلما زاد الوزن الذري، زادت الأولوية.

وفي حالة أن أكبر ذرتين مرتبطتين بالمركز الفراغي لهما نفس العدد الذري، يتم عندها مقارنة الوزن الذري للذرات الأخرى المرتبطة بالمركز الفراغي. وفي حالة تساويها أيضا يتم ملاحظة الوزن الذري للذرات المرتبطة بأول ذرة في الترتيب لكلا المجموعتين وهكذا. على أن الروابط الثنائية والثلاثية تقيم على أن الذرة مرتبطة لاثنين أو ثلاثة من الذرات المرتبطة بالرابطة الثنائية أو الثلاثية. أمثلة:



Decreasing priority



Atoms: I, Br, Cl, S, P, F, O, N, C, H, lone-pair electrons.

Groups: -OCOR, -OR, OH.

-NO<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub>, -NHCOR, -NHR, -NH<sub>2</sub>.

-COCl, -COOR, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -COR, -CHO.

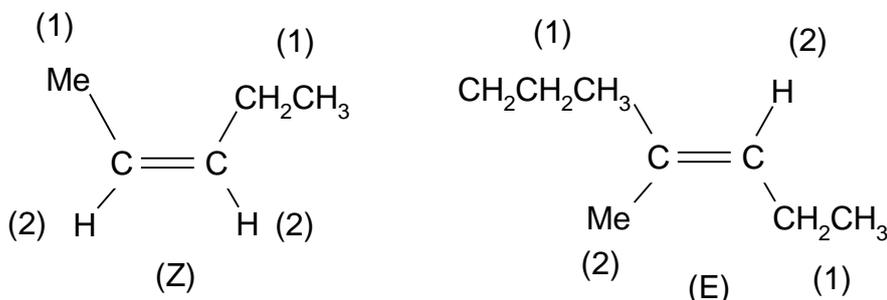
-C(R)<sub>2</sub>OH, -CH(R)OH, -CH<sub>2</sub>OH.

-CN, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -C≡CR, -C≡CH, -C=CH<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

-C(R)<sub>3</sub>, -CH(R)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>R, -CH<sub>3</sub>.

الوزن الذري الاعلى هو صاحب الافضية

مثال اخر :



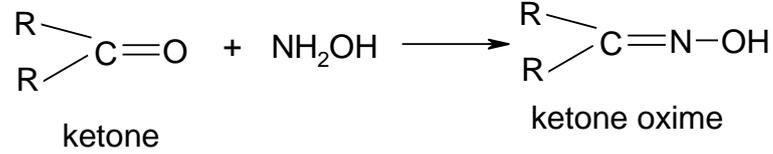
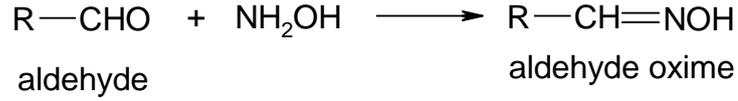
التشكل الهندسي في الاكزيمات

الأكزيمات : هي مركبات كيميائية تنتمي الي مجموعة ايمين ( imine ) والصيغة العامة لها

هي  $RR'C=NOH$  حيث  $R'$  هي هيدروجين في حالة الدواكزيم .... ومجموعة الكيل في

حالة كيتواكزيم .... وهي تنتج من تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع هيدروكسيل أمين

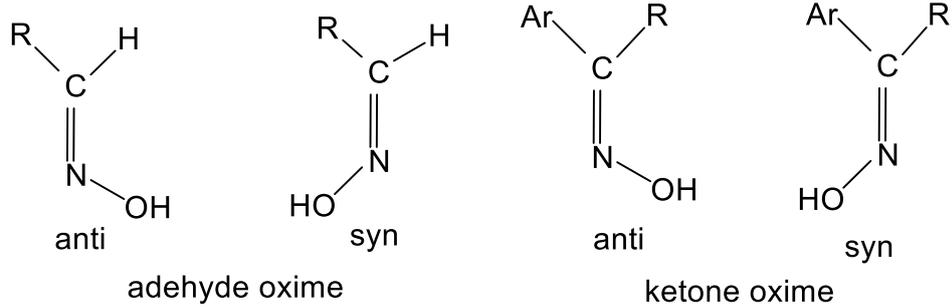
هيدروكلوريد  $(NH_2OH \cdot HCl)$ .



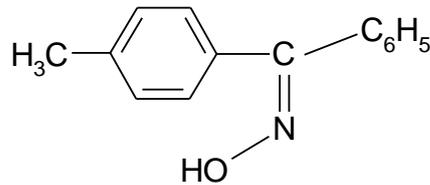
تسمية اكزيم الالدهيد واكزيم الكيتون:-

بالنسبة للاكزيم اذا وجدت ال (OH) في نفس اتجاه المجموعة الكبيرة فان المركب يسمى

(سن) أما اذا وجدت متعاكستين فان المركب يسمى (أنتي).



مثال :-



يسمى هذا المركب سن- باراطولويل - فينيل - كيتو اكزيم

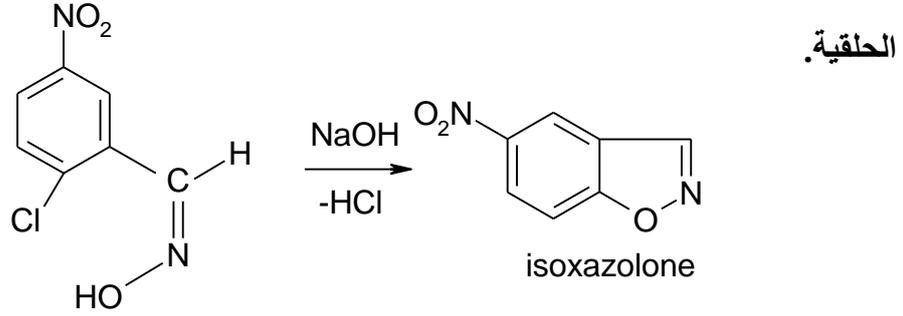
أو أنتي - فينيل - باراطولويل - كيتو اكزيم

ويلاحظ ان (سن) اكزيم الدهيد و اكزيم الكيتون أنشط من (anti) لهذه المركبات.

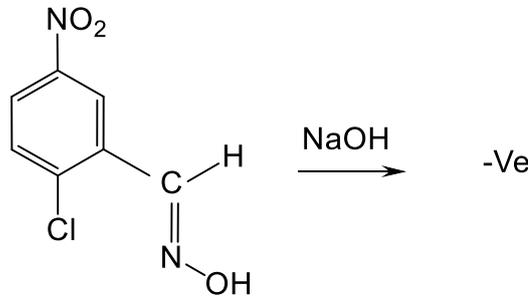
ويستدل على ذلك من التفاعلات الآتية:-

حيث أن ذرة الكلور قريبة من ال (OH) سن فهو نشيط ولكنها بعيدة في حالة (انتى) فلا يحدث

مثل هذا التفاعل تحت هذه الظروف لذلك فإن الاكزيمات (سن) هي التي تعطى المركبات



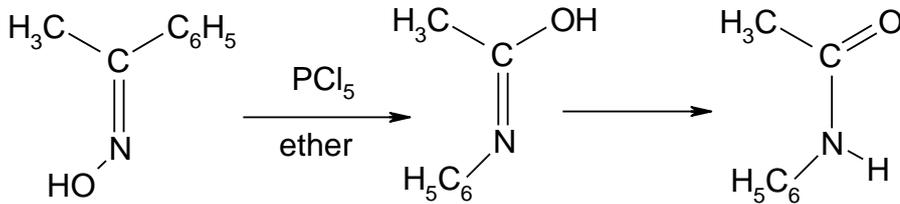
في حين ان نفس المركب في صورة (انتى) لا يعطى نفس التفاعل



اعادة ترتيب بكمان في الكيتونات:-

حيث انه اذا عولج اكزيم الكيتونات بخامس كلوريد الفسفور في الايثير فان الاكزيم يتحول الى

شكل آخر او يعانى من تغير في ترتيب الذرات ويتحول الاكزيم الى الاميد المقابل .

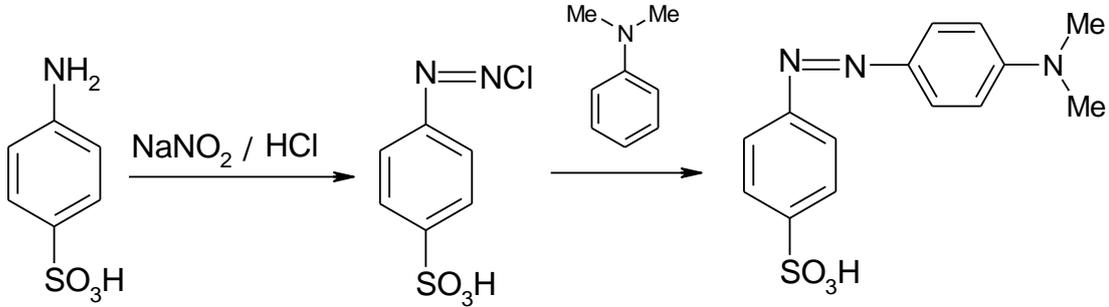


التمائل (التشكل) الهندسى في مركبات الازو (N=N)

مركبات الازو هي صبغات عضوية تحضر من تفاعل الامين الاروماتي مع حمض

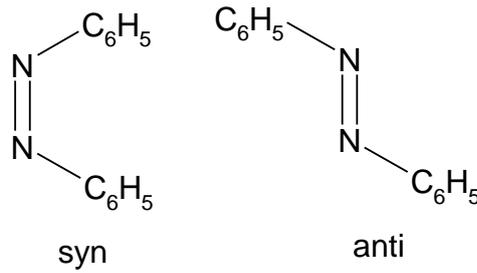
الهيدروكلوريد وملح نيتريت الصوديوم ثم دمجها مع الفينول او اي مركب يحتوي علي

مجموعة مثيلين نشطة ومن امثلتها صبغة الميثيل البرتقالي المستخدمة للتعرف علي نوع الوسط هل هو حامضي او قاعدي او متعادل .



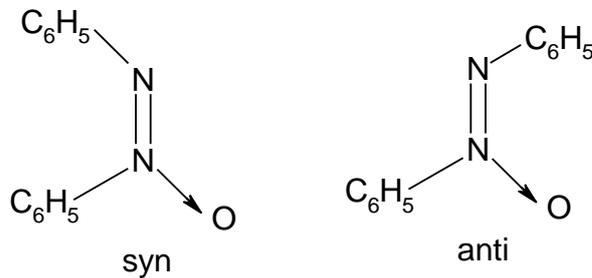
مثال (١):

أزو بنزول يوجد في صورتين (سن) و(أنتي)



مثال (٢):

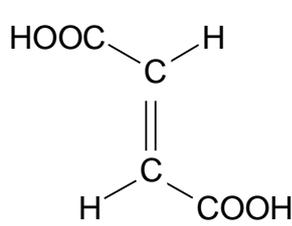
أزوكسي بنزول فيوجد أيضا في صورتين (سن) و(أنتي)



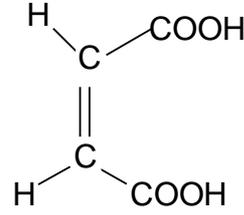
### التمائل (التشكل) الهندسي في الاحماض الكربوكسيلية

يوجد بعض المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية و تتواجد في حالة تماثل ايزوميري هندسي من بين هذه المركبات حمض المالبيك وحمض الفيوماريك وصيغتهما الجزيئية هي

$C_4H_4O_4$  و يوجد أحدهما في الشكل سيس ويسمى حمض الماليك والآخر في الشكل ترانس ويسمى حمض الفيوماريك.



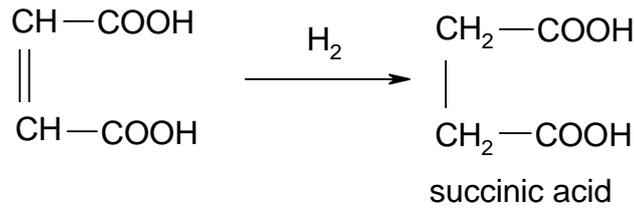
fumaric acid



maleic acid

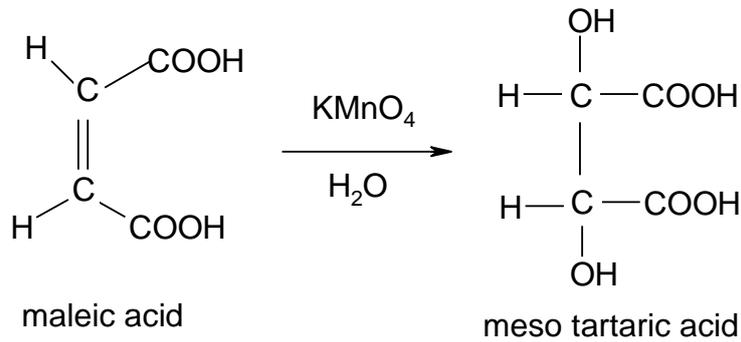
وبالتجربة نجد أن لهما الخصائص الآتية

١- بالاختزال نحصل على حمض السكسينك.



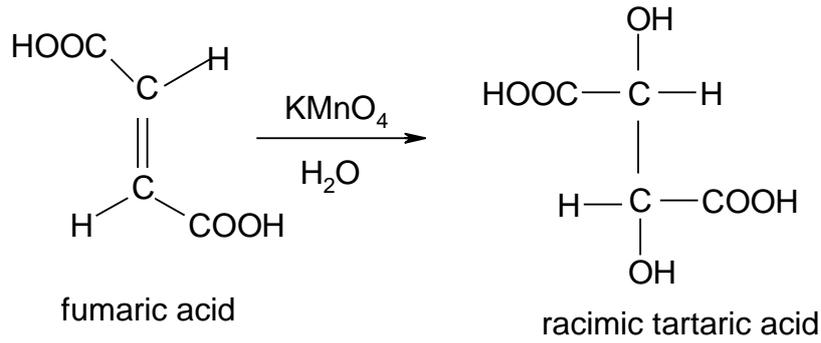
٢- بالأكسدة بيرمنجنات البوتاسيوم المخففة نحصل على حمض ميزو طرطريك (وهو

حمض ليس له نشاط ضوئي) وحمض راسيمي طرطريك (وهو حمض نشط ضوئياً).



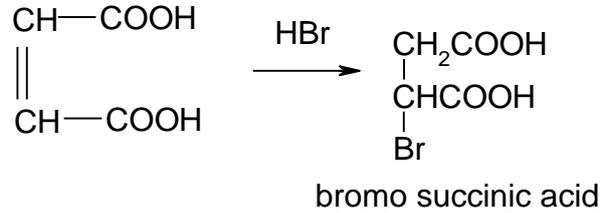
وسبب عدم النشاط الضوئي هو امكانية مرور مستوي (خط) يقسم المركب الي نصفين

متشابهين .

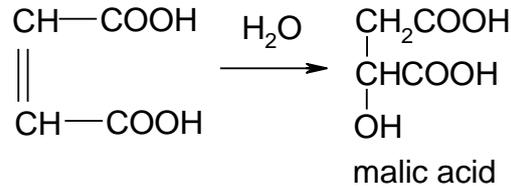


اما هذا المركب فهو نشط ضوئيا ( قدرة المركب علي تدوير الضوء الساقط عليه تجاه اليمين او اليسار ) لانه عند مرور مستوي فان المركب يقسم الي نصفين غير متشابهين .

٣- بالتفاعل مع HBr يعطيان نفس المركب الهالوجيني وهو برومو حمض السكسنيك



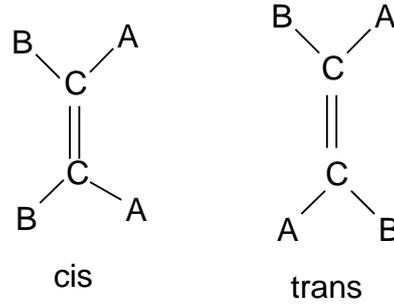
٤- بالتفاعل مع الماء نحصل على مركب واحد وهو حمض المالك.



تسمية المركبات ذات الروابط الثنائية في التماثل الايزوميري الهندسي:-

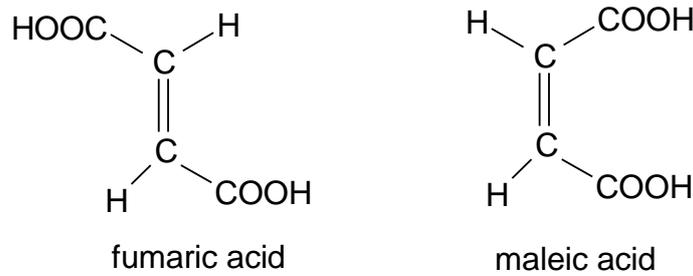
١- التسمية (سيس - ترانس)

وذلك فى المركبات التى تحتوى على رابطة مزدوجة تربط بين ذرتى كربون متصلتان بنفس النوع من الذرات وفى اتجاه واحد فان المركب يسمى (سيس) اما اذا اتصلت ذرتى الكربون على جانبي الرابطة المزدوجة بنفس النوع من الذرات ولكن فى اتجاهين متضادين سمي المركب (ترانس).

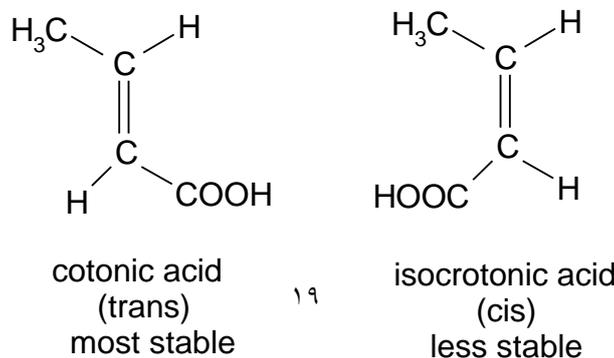


## ٢- الاحماض الكربوكسيلية المحتوية على رابطة مزدوجة:-

اذا عرف شكل الاحماض المتشابهة فى الصيغة الجزيئية ولكن مختلفة فى الشكل الهندسى فمن الممكن تمييزها باسمااء خاصة بكل شكل هندسى ( أى بدون وضع أى مقطع أمام اسم الحمض) فمثلا:- حمض المالىيك والفيوماريك.

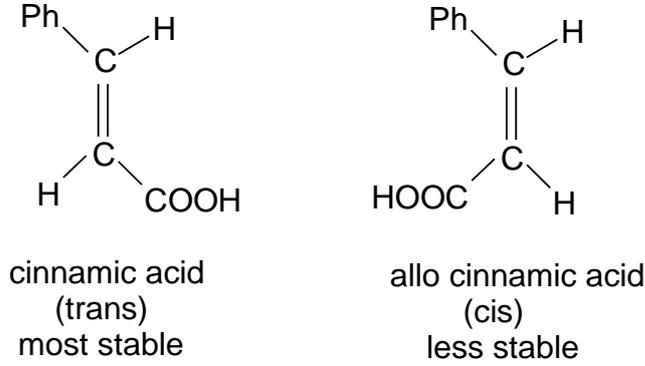


ب- اذا وضع المقطع (أيزو) امام اسم الحمض الاليفاتى ميزه من حيث الثبات حيث أن المقطع (أيزو) يدل على الصورة الاقل ثباتا.



ج - اذا وضع المقطع (اللو) امام اسم الحمض فى الاحماض الاروماتية ميزه من حيث

الثبات ودل على الصورة الاقل ثباتا



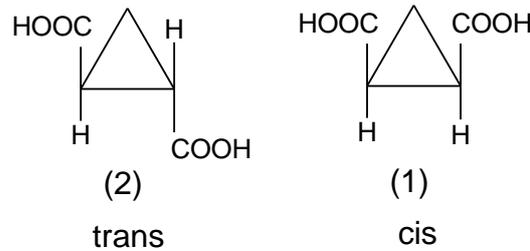
### التمائل الايزوميرى الهندسى للمركبات الحلقية

المركبات الحلقية والتي تبدأ بالسيكلو بروبان (البروبان الحلقى) توجد فى حالة تماثل هندسى ومن الممكن أن تكون هذه الصور الهندسية فى هذه المركبات لها أيضا نشاط ضوئى.

### مثال (١)

أبسط المركبات الحلقية السيكلوبروبان ناخذ منه مشتق مثل حمض ١, ٢- سيكلوبروبان (المركبات ١, ٢)

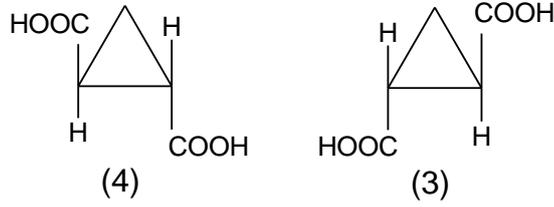
يوجد فى شكلين احدهما يسمى (سيس) والاخر (ترانس).



(سيس) (يسمى أيضا ميزو) وهو غير نشيط ضوئيا.

(ترانس) نشيط ضوئياً ويوجد منه صورتين (٣ ، ٤) حيث تديران الضوء يساراً (L)

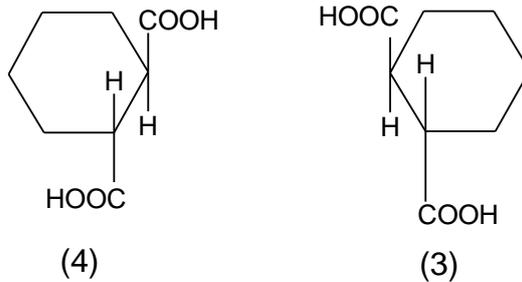
ويميناً (D)



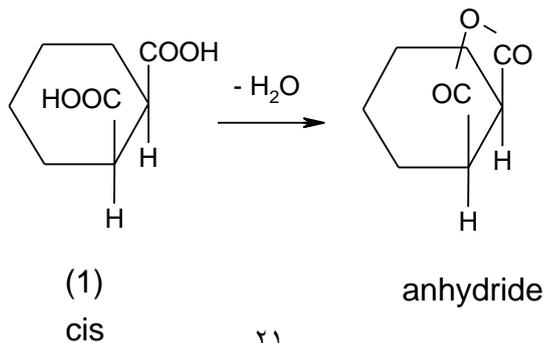
مثال (٢)

السيكلوهكسان اذا دخلت عليه مجموعتي كربوكسيل ليصبح حمض ثنائي الكربوكسيل فاننا نحصل على الاتي:-

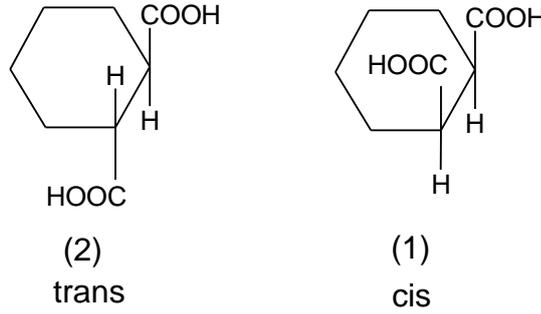
(أ) - مجموعتي الكربوكسيل على ذرتين متجاورتين في هذه الحالة نحصل على الشكلين (١ ، ٢) ويسميان ١,٢- سداسي هيدروحمض فيثاليك (سيس و ترانس) .



المركب (١) يسمى (سيس) وهو ليس له نشاط ضوئي ويعطى الانهيدريد بسهولة.



المركب (٢) يسمى ترانس وهو نشيط ضوئيا ويوجد منه صورتين (D, L).

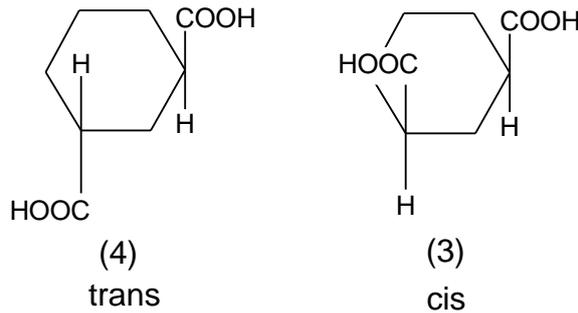


(ب) - مجموعتي الكربوكسيل على ذرتي الكربون (١ ، ٣).

يسمى المركب سداسي هيدروحمض ايزو فيثاليك ويوجد منه صورتين (٣ ، ٤).

المركب (٣) يسمى (سيس) و ليس نشاط ضوئى ، المركب (٤) يسمى (ترانس) وهو نشيط

ضوئيا. المركب (٣) يعطى أنهيدريد بسرعة على عكس (٤) الذى يعطى بصعوبة.

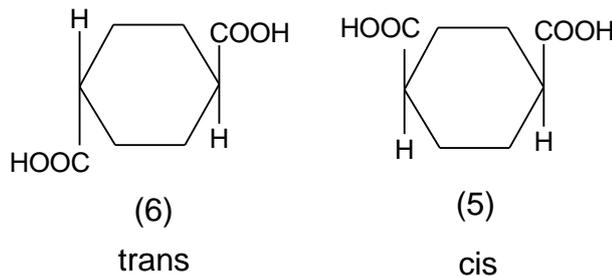


(ج) - مجموعتي الكربوكسيل على ذرتي الكربون (١ ، ٤).

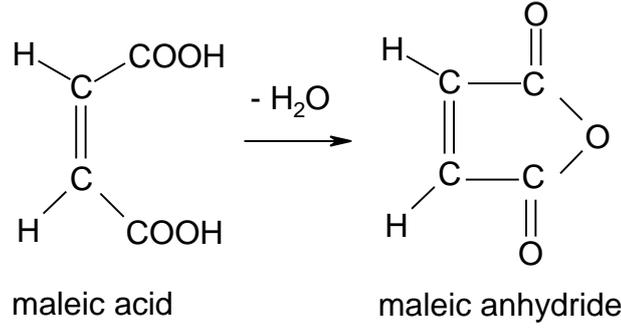
ويسمى المركب سداسي هيدروحمض تير فيثاليك ويوجد منه صورتين (٥ ، ٦).

المركب (٥) يسمى (سيس) و ليس نشاط ضوئى ، المركب (٦) يسمى (ترانس) وهو أيضا

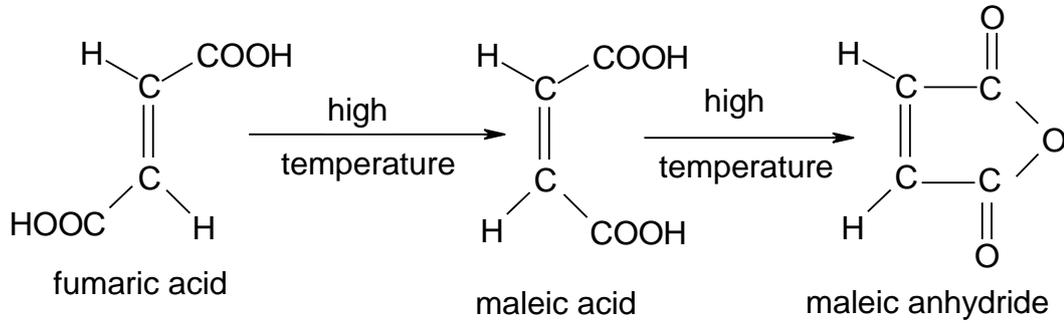
ليس نشيط ضوئيا. المركب (٥) يعطى أنهيدريد بسرعة ولكن (٦) لا يعطى أنهيدريد مطلقا.





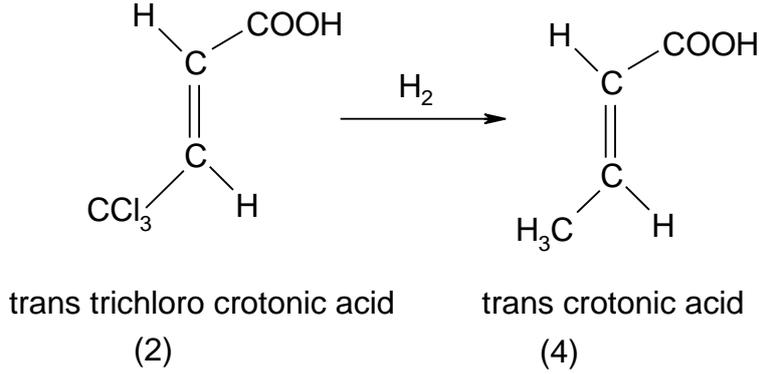
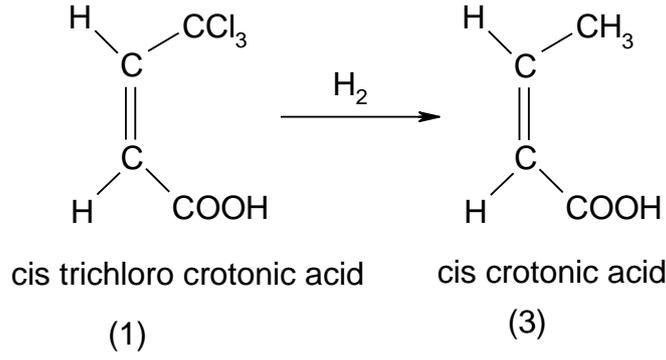


ومع ذلك إذا تعرض هذا حمض الفيوماريك للحرارة الشديدة عند درجة ٢٧٦ درجة مئوية وهي دجة انصهاره فإنه يتحول إلى حمض المالك ثم إلى الانهيدريد.



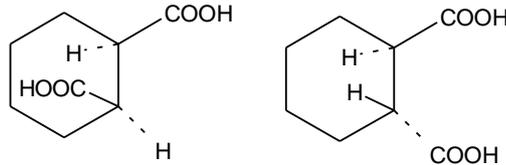
## ٢- تحويل المادة إلى مركب ذو تركيب فراغي معلوم.

المادة (٣) ، (٤) اثبت أنهما بهذا الشكل (مواد معروفة الشكل الفراغي) حيث أن أحدهما يسمى سيس حمض الكروتونيك والآخر يسمى ترانس حمض كروتونيك. وقد تم الحصول عليهما باختزال سيس وترانس ثلاثي كلورو حمض كروتونيك (١) ، (٢) وهي مواد غير معروفة الشكل الفراغي باستخدام مملغم الصوديوم والماء.



٣- الاسترشاد ببعض الخواص الفيزيائية مثل:-

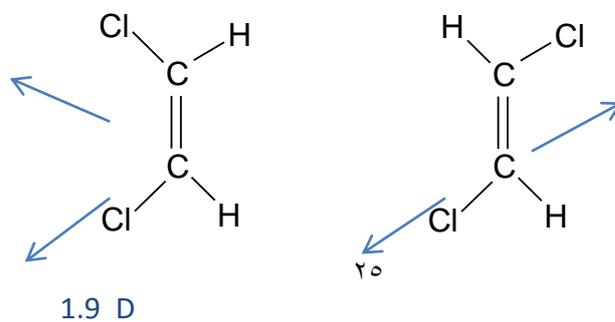
١ - النشاط الضوئي : المركبات المتماثلة هندسيا (ذات الشكل سيس ) تكون غير نشيطة ضوئيا اما ذات الشكل ترانس فتكون نشيطة ضوئيا لانها غير متماثلة (غير متطابقة).



ترانس سداسي هيدرو حمض  
فيثاليك (نشط)

سيس سداسي هيدرو حمض فيثاليك (غير نشط)

ب - المحصلة القطبية : تكون في حالة الشكل (سيس) أكبر وبالتالي فهي صفر في حالة



الشكل (ترانس).

ج- درجة الانصهار وشدة الامتصاص للمركبات التي لها الصورة (سيس) تكون أقل من تلك التي لها الصورة (ترانس).

د - درجة الغليان و الذوبان و الكثافة وثابت التفكك ( في حالة الاحماض) للمركبات التي لها الصورة (سيس) تكون أكبر من تلك التي لها الصورة (ترانس).

### تحويل المتماثلات الايزوميرية الهندسية بعضها الى البعض الاخر

المركبات (سيس) تكون غير مستقرة على العكس من المركبات (ترانس).

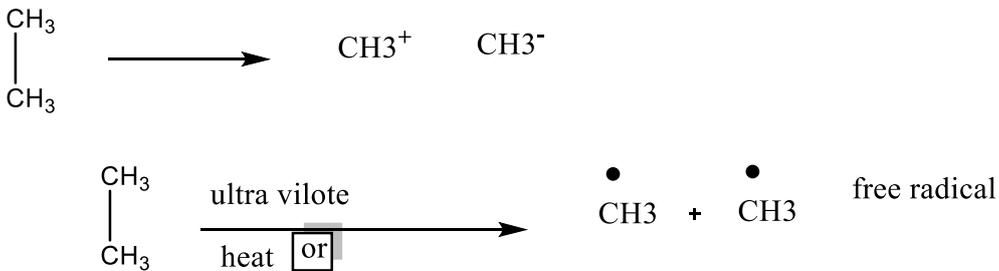
تحول المركبات (سيس) الى (ترانس) يكون سهلا تحت الظروف المناسبة مثل تعرض المركبات (سيس) للهالوجينات أو حمض النيتروزو (HNO<sub>2</sub>) أو بالتسخين.

أما تحول المركبات (ترانس) الى (سيس) يكون صعبا.

### نظرية الشقوق الحرة

وضعت لتفسير تحول المركبات (سيس) الى (ترانس) وهي تذكر أن المركب (سيس) يتحول الى (ترانس) عن طريق تكوين شقوق حرة باستخدام عوامل مساعدة مثل BF<sub>3</sub> ( ثالث فلوريد البورون).

### خطوة تكوين الشق الحر



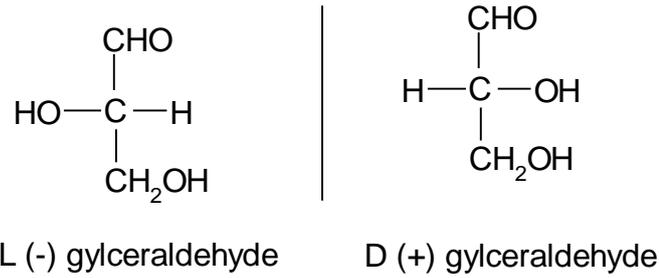


التسمية :-

يوضع الحرف (D) أو (+) أمام المركبات التي تدير الضوء يمينا او (L) أو (-) أمام اسم

المركبات التي تدير الضوء يسارا أو D مع + او L مع -

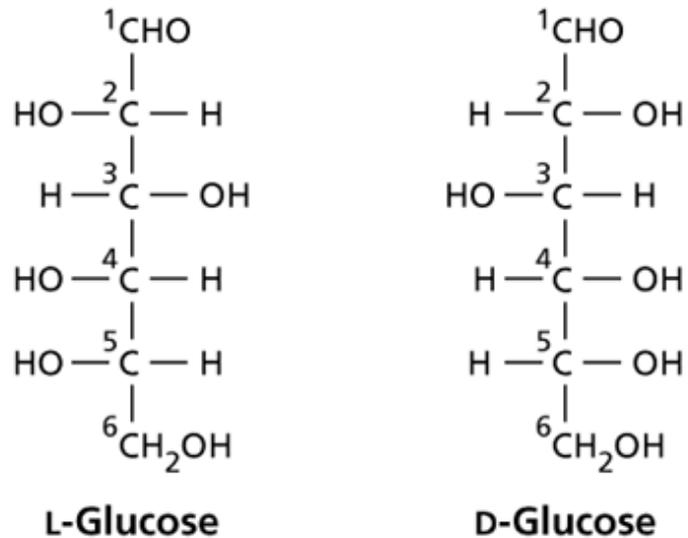
مثال :- D, L جلسرالدهيد



المركبات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن واحدة غير متماثلة (كيرالية) ينظر فيها فقط

الى اخر ذرة كربون من اسفل ونقارنها بالجلسرالدهيد.

مثال :- الجلوكوز



ذرات الكربون الكيرالية هي (C2-C3-C4-C5) لأنها تتصل بذرات او مجموعات غير متشابهة اما C1-C6 فهي غير كيرالية لأنها تتصل بذرات متشابهة .

اما بالنسبة الي التسمية فينظر الي اخر ذرة كربون كيرالية وهي C5 اذا كانت OH تجاة اليمين يصبح الاسم D-glucose اما اذا كان العكس فيسمى L-glycose .

عدد الايزومرات (المتشكلات) الضوئية التي من الممكن ان تكون من هذا الشكل تعرف من هذا القانون  $2^n = 2^4 = 16$  حيث n هي عدد ذرات الكربون الكيرالية .

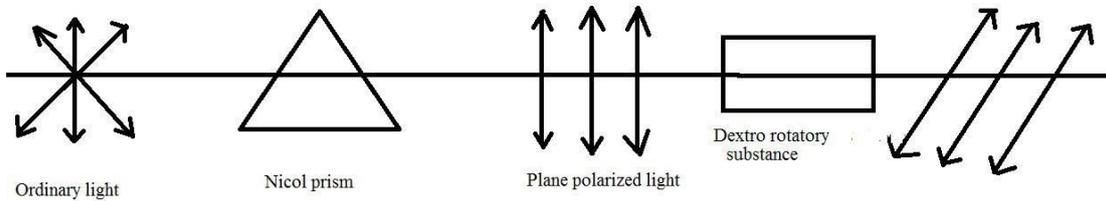
### النشاط الضوئي

النشاط الضوئي هو قدرة المركب علي تدوير الضوء المستقطب الساقط عليه

يطلق مصطلح الضوء المستقطب على تلك الموجات الضوئية التي تخضع لترتيب بسيط ومنظم، أما في حال كانت مُعقّدة وغير منتظمة فتعتبر بمثابة ضوء عادي.

يشار إلى أنه من الممكن خلق ضوء مستقطب من الضوء غير المستقطب بالاعتماد على ما

يُسمى بمرشح الاستقطاب، وهو عبارة عن عدسات خاصة بهذا الأمر



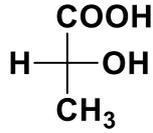
ويسمى الجهاز المستخدم لقياس النشاط الضوئي باسم البوليرميتر (مقياس الاستقطاب) وهو أداة علمية تستخدم لقياس مقدار دوران مستوى الضوء المستقطب عند مروره خلال عينة من المركب الذي به نشاط ضوئي

ويتكون من أنبوبة طويلة من الزجاج المستوي، ويتم وضع محلول من العينة. وفي آخر كل نهاية من الأنبوبة يوجد منشور نيكول. هذه الأنبوبة عبارة عن أسطوانة مجوفة موجودة بين صفيحتين من فلتر مستقطبة إحداها مثبتة والأخرى يمكن التحكم بزواوية دورانها مع جهة دوران عقارب الساعة أو عكسها؛ ويتم معرفة مقدار هذه الزاوية من خلال مقياس درجات زاوي، وخلف الفلتر المثبت يوجد مصدر ضوئي.

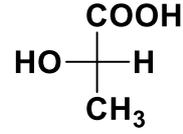
إذا ضبط المستوي المتحرك بشكل يعامد المستوي الثابت فإننا لن نشاهد سوى حقل مظلم أو معتم بشكل كبير، إلا أننا إذا وضعنا مركبات نشطة ضوئياً فإن لها القدرة على تدوير مستوي استقطاب الضوء المستقطب بزواوية يتم تحديدها بتدوير المستوي المتحرك بزواوية محددة تتعلق بالبنية الجزيئية للمركب اليدوي وتركيزه ودرجة الحرارة وطول أسطوانة جهاز الاستقطاب. إلا أن اتجاه الدوران يعتمد فقط على أي من يتم قياسه؛ يميني التدوير (D) أو يساري التدوير (L). مع العلم أن أي مادة قادرة على تدوير مستوي الاستقطاب تدعى مادة فعالة ضوئية.



مثال :-



D- حمض لاكتيك

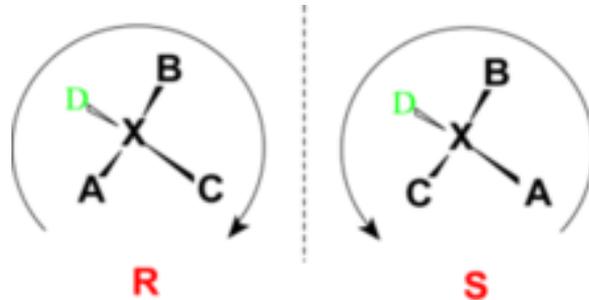


L- حمض لاكتيك

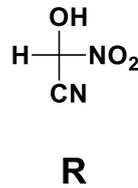
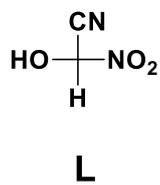
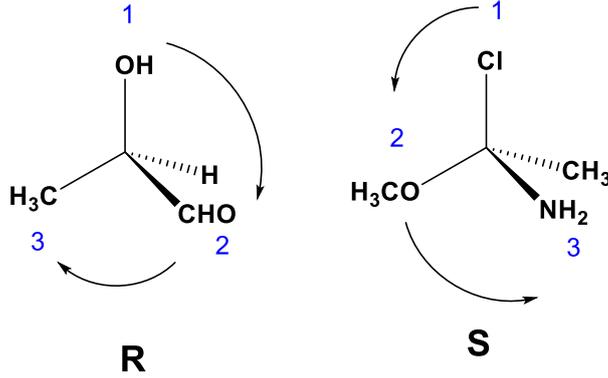
### Rectus (R) and sinister (S) طريقة العالم

- نظام ال R و S هو نظام تسمية مهم لللايزومرات الضوئية. لقواعد العالمان أولوية خان-انجولد-بريلوج اعتمادا على الوزن الذري للذرات . عندما تتصل ذرة الكربون الكيرالية بأربع مجموعات مختلفة، سوف يرى الناظر أحد الخيارين: إذا كانت الأولوية للدوران في اتجاه عقارب الساعة سوف تكون R، وإذا كانت عكس عقارب الساعة فتكون S

- نظام ال R و S ليس له علاقة ثابتة مع نظام ال D و L المعتمد علي موقع مجموعه هيدروكسيل يمين او يسار



امثلة :-

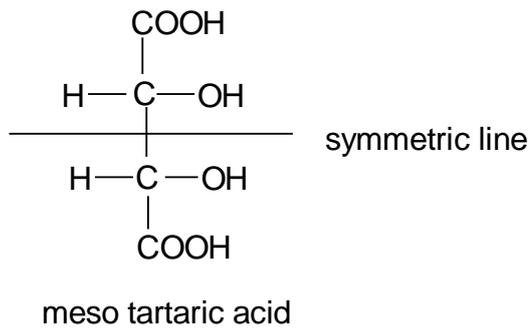


### عناصر التناسق

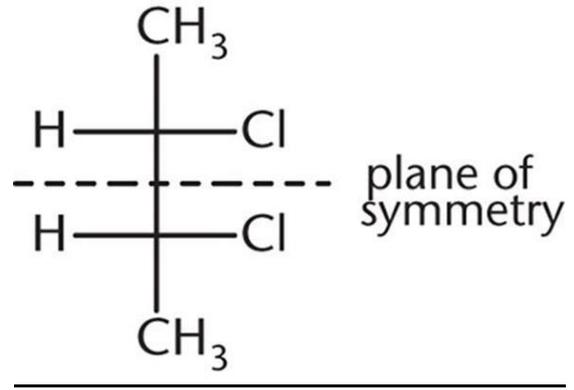
الجزء يصبح متناسقا وغير نشيط ضوئيا اذا وجد به :-

(١) مستوى للتناسق مثال على ذلك حمض ميزو طرطريك.

مثال (١)

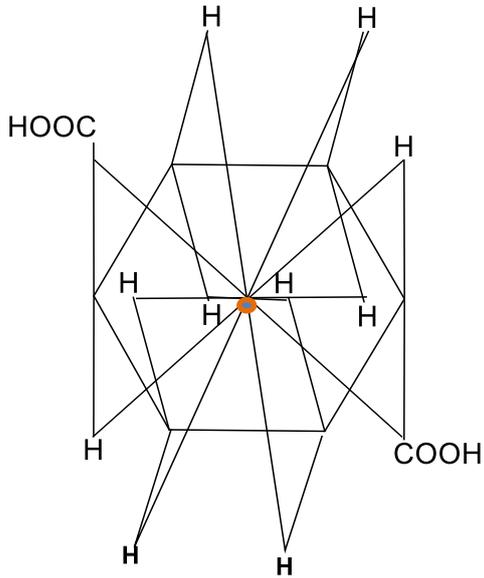


مثال (٢)



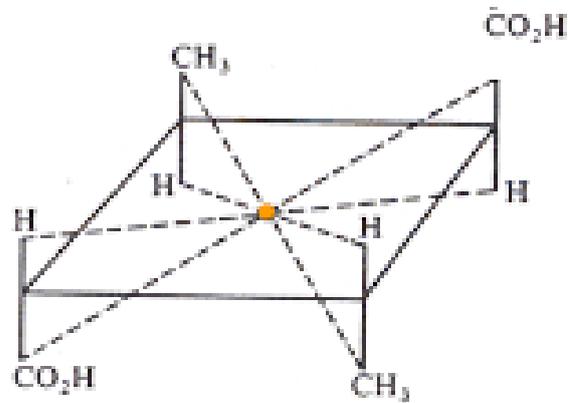
(٢) اذا وجدت نقطة بالمركب تمثل مركز يصل بين المجموعات المتشابهة مثل

ترانس ١,٤- حمض سداسي هيدروفيثاليك.



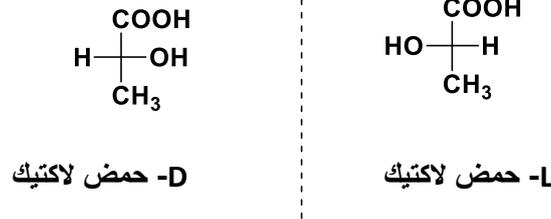
مثال (٢)

**trans-2,4-dimethylcyclobutane-1,3-dicarboxylic acid**



الايپانشومر :-

الايپانشومر :- هو الصورة المرآتية في الكيمياء يقال لإثنين من المصاوغات الفراغية بأنها متخاللة أو "متقابلة ضوئية" كأن كل واحدة منهما صورة مرآة للأخرى. ويعرفا أيضا بالمتخايل الأيمن والأيسر وهما لهما نفس الخواص الكيميائية و الفيزيائية باستثناء تدوير الضوء

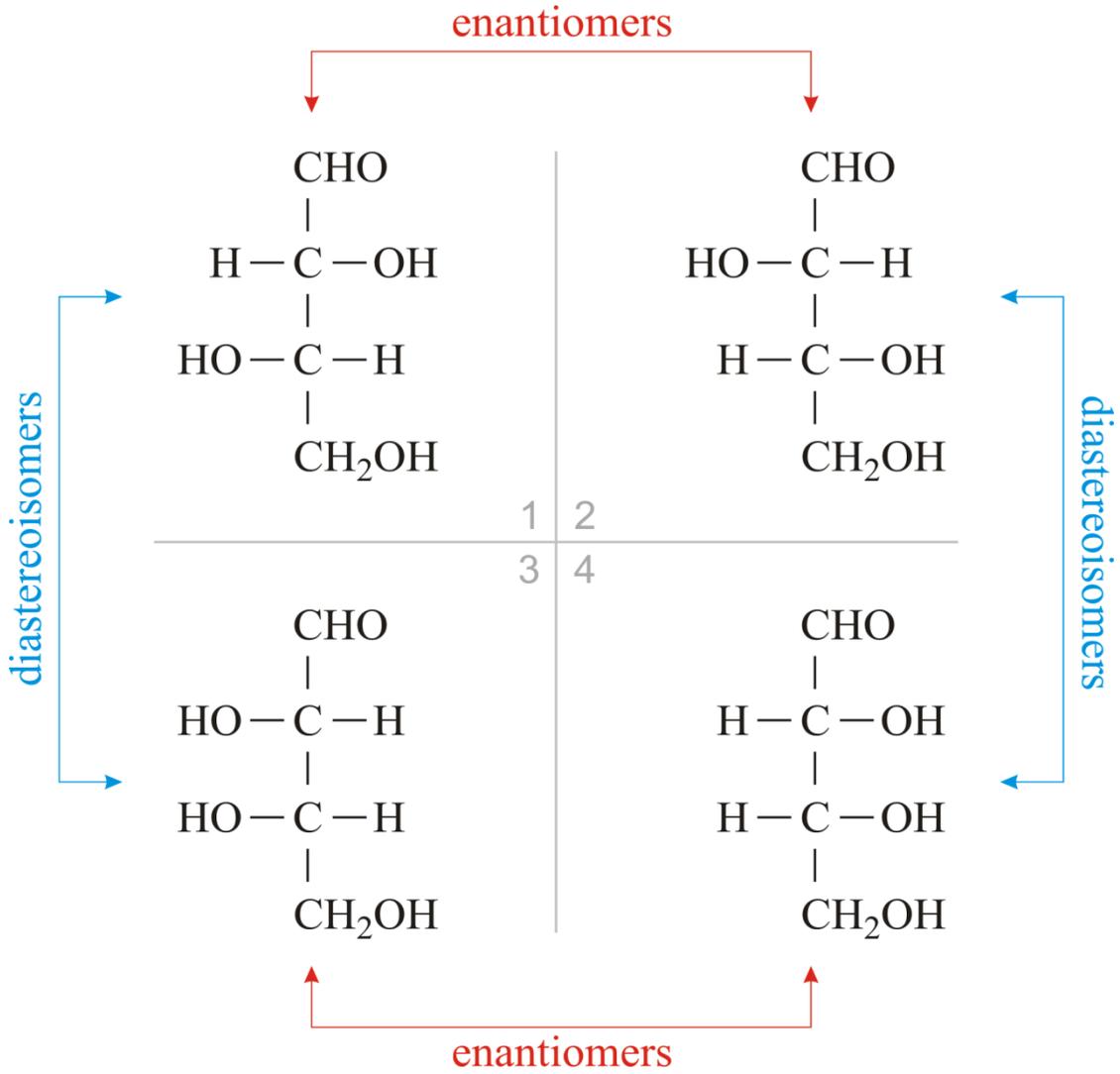


الداياستريوايزومر :-

تعرف بانها ايزمرات غير متطابقة الصورة وليست صورة المرآة لبعضها البعض لكنها متشابهة في معظم الشكل الفراغي ولكن هناك تغير واحد او اكثر عن الشكل الثاني كما انها مختلفة عن بعضها في الخصائص الفيزيائية و الكيميائية كما ان الذرات الكيرالية ليست صورة المرآة لبعضها البعض .

المثال التالي يوضح الفرق بين الايپانشومر كما في الشكل (١) و (٢) وكذلك (٣) و (٤).

والداياستريوايزومر في الشكل (١) و (٣) و كذلك (٢) و (٤) بالنسبة الي بعض .



الايزومرات (الشكلية) الهيئه

conformational isomers

هي ايزومرات فراغية تصف ظاهرة الجزيئات التي لها نفس الصيغه البنائية ولكن لها تشكـل

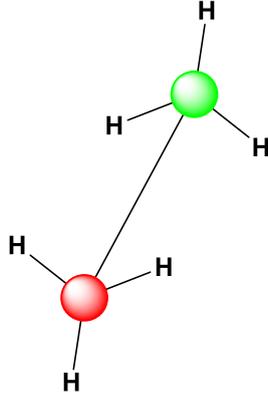
كيميائي مختلف نظرا لدوران الذرات حول الرابطة الاحادية  $\sigma$  سيجمـا. ونتيجة لهذا الدوران

يتواجد المركب في اكثر من شكل ، هذه الاشكال تسمى ايزومرات الهيئه (الشكلية).

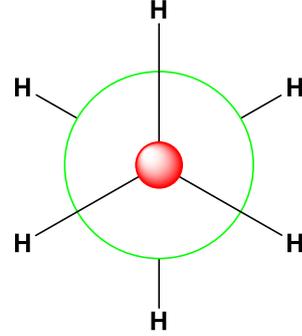
التشكل في الايثان  $CH_3CH_3$

بعض اشكال جزي الايثان تم التعبير عنها بطريقة (اسقاط العالم سورز والعالم نيومان )

نتيجة الدوران الحر حول الرابطة الاحادية كربون - كربون



اسقاط سورز

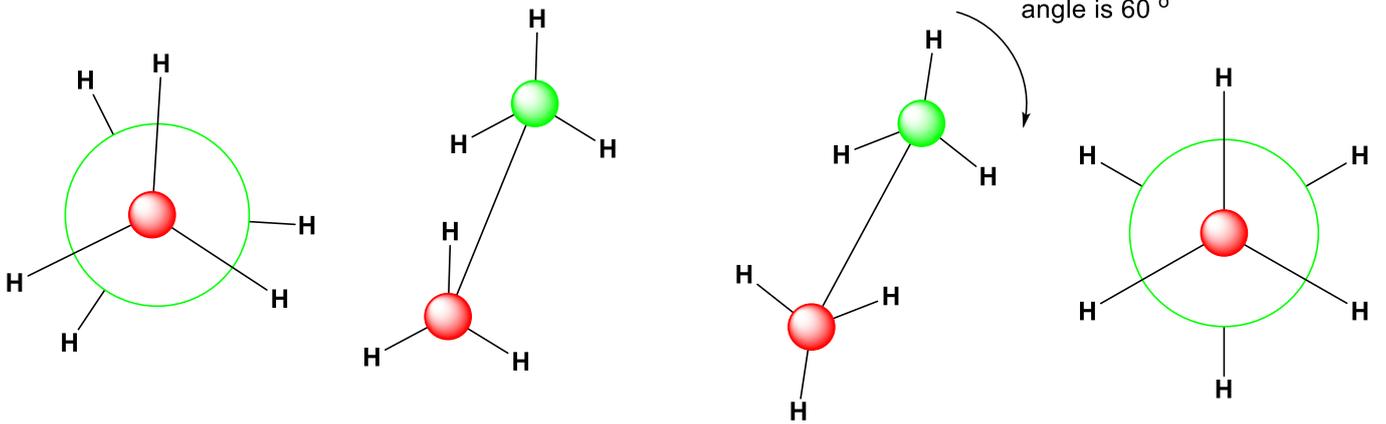


اسقاط نيومان

حيث يوجد الايثان يوجد في ٦ ايزومرات شكلية

(الشكل المتجاور )

( الشكل المتداخل )



ونلاحظ ان الشكل المتداخل هو الشكل الاكثر ثباتا حيث ان الزاوية بين المجموعات او الذرات

تكون ٦٠ درجة اما في الشكل المتجاور تكون الزاوية صفر .

التشكل في الهكسان الحلقي :-

الهكسان الحلقي كل الروابط بة احادية وبالتالي هناك اربعة من الاشكال الحرة وهي :

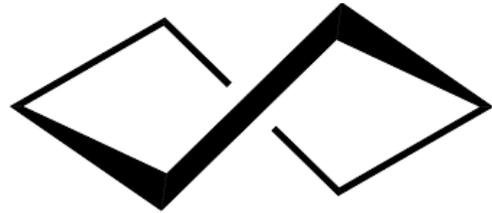


١- شكل الكرسي :-

تشكل كرسي هو مصطلح يستخدم لأكثر أنواع التشكل الكيميائي ثباتا لحلقات الكربون السداسية الروابط مثل الهكسان الحلقي. فعند ترابط الذرات معا، فإن الإلكترونات تميل للانتشار بعيدا عن بعضها قدر المستطاع.

نظرا للحاجة الطبيعية للمدار المهجن  $sp^3$  بمعنى آخر الروابط كربون-هيدروجين) الموجودة في ذرات الكربون الرباعية التكافؤ للوصول إلى  $109.5^\circ$ ، فإن الهكسان الحلقي ليس جزيء مستوي. يتواجد الهكسان الحلقي في شكل مقعد وشكل مفتول، ويمثل شكل المقعد أكثر الأشكال استقرارا، والإجهاد في هذا الشكل يجعل الزاوية  $C-C-C$   $111.5^\circ$ .

٢- شكل القارب الملفوف :-



ويتواجد الهكسان الحلقي أيضا في متشاكلات (conformer) على هيئة نصف مقعد مفتول أو قارب. والمتشاكل المفتول هي الوحيد الذي يمكن عزله مثل المتشاكل المقعدي، لأنه

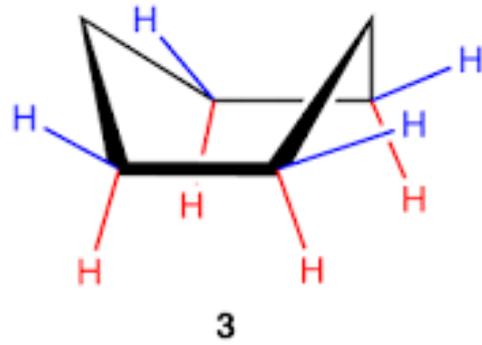
يمثل طاقة منخفضة، وإن كانت طاقته أعلى من البناء المقعدي (الكرسي)، نظرا لوجود **إجهاد**

**فتل** غير موجود في البناء المقعدي.

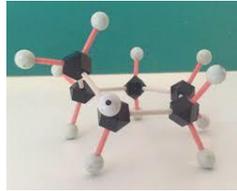
٣- شكل القارب :-

يمثل البناء القاربي والنصف مقعدي (كرسي) **حالة انتقالية** بين البناء المفتول والبناء المقعدي

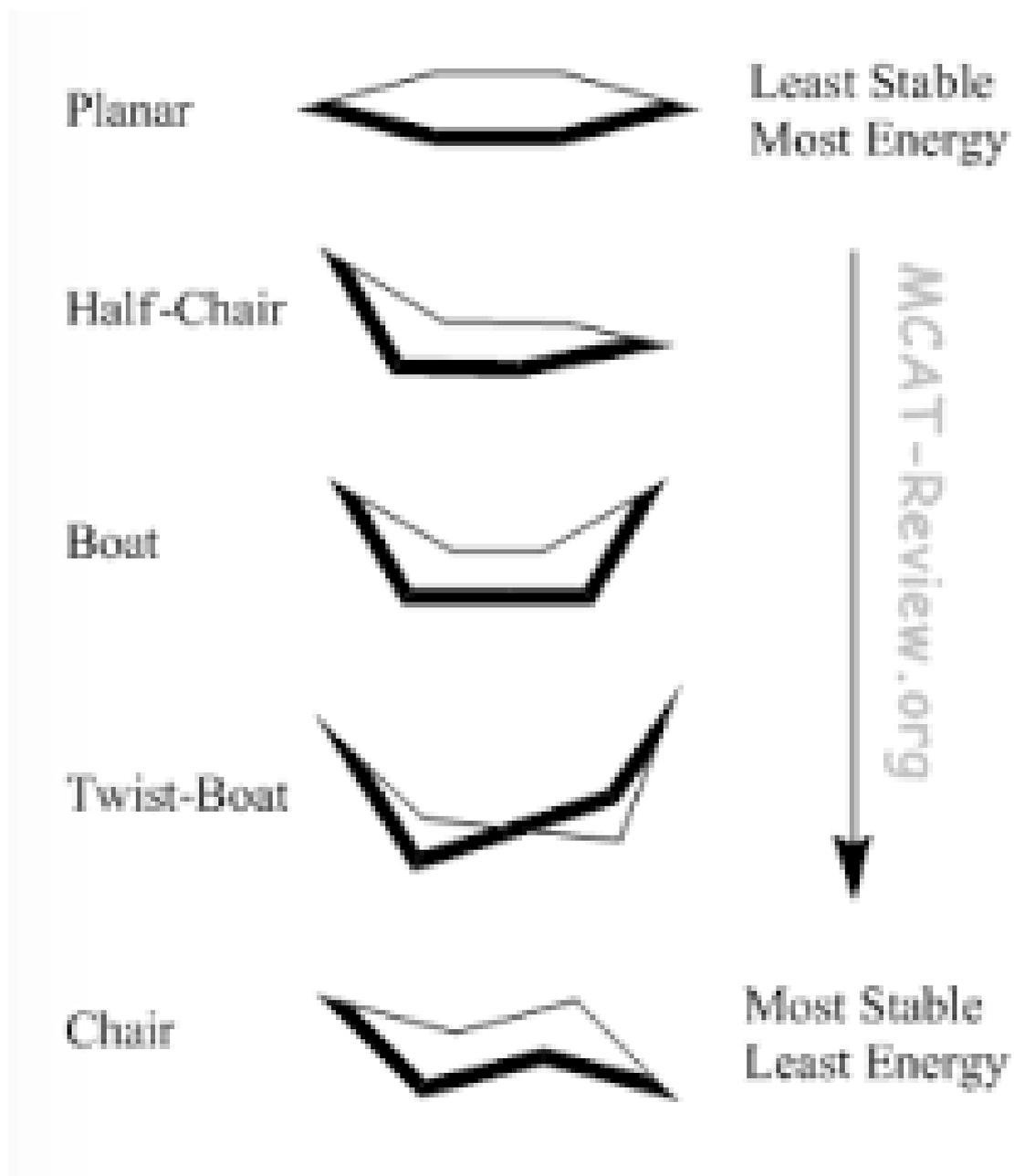
على الترتيب، ولا يمكن فصلهما



٤- شكل نصف الكرسي (المقعد) :-



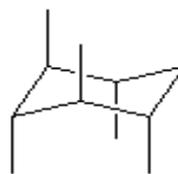
وهو الشكل الاعلي في الطاقة



اما بالنسبة لتوزيع المجموعات فانها تكون افقيا وراسيا كما في الصورة



**equatorial bonds**



**axial bonds**

المراجع :-

- ١- كتاب الكيمياء العضوية الفراغية
- ٢- كتاب اسس الكيمياء العضوية

# الأحماض الكربوكسيلية

## ثنائية القاعدة

إعداد

د. محمد يوسف محجوب

كلية العلوم - قسم الكيمياء

# الفصل الأول

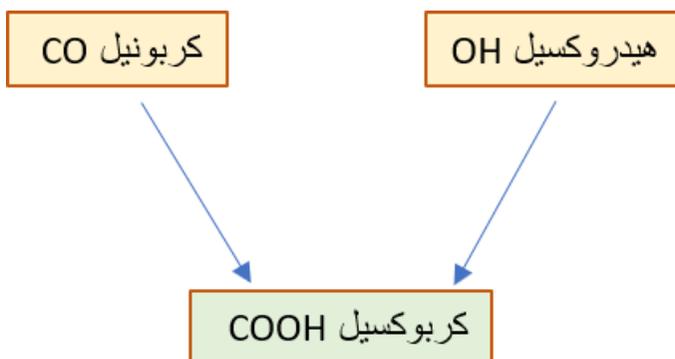
مقدمة ..

## الأحماض الكربوكسيلية

تسميتها - تصنيفها - الطرق العامة لتحضيرها -  
خواصها الكيميائية والفيزيائية

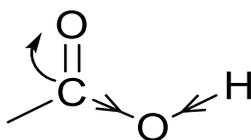
## الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic acid

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  $O-H$



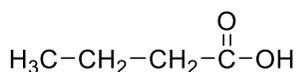
## تسمية الأحماض الكربوكسيلية

### أولاً: التسمية النظامية IUPAC:

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

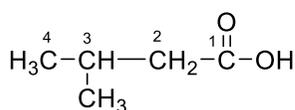
تستخدم الأرقام لتحديد مواقع المستبدلات إن وجدت حيث يبدأ الترقيم من ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل.

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



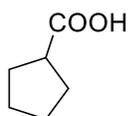
Butanoic acid

حامض بيوتانويك



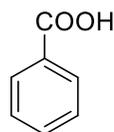
3-methylbutanoic acid

3-ميثيل حامض بيوتانويك



cyclopentanecarboxylic acid

1-كربوكسي بنتان حلقي



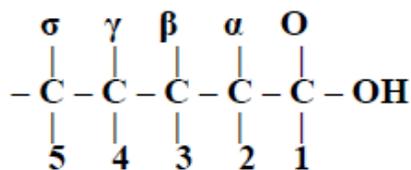
benzoic acid

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 )  $\alpha$  ,  $\beta$  ,  $\gamma$  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 <sub>2</sub> H	Formic acid	تعني النمل Formica
CH <sub>3</sub> COOH	Acetic acid	تعني الخل Acetum
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Propionic acid	تعني الدهن Proto
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	Butyric acid	تعني الزبدة Butyrum
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	Valeric acid	تعني زهرة الناردين Valere
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	Caproic acid	تعني الماعز Caper

### تصنيف الأحماض الكربوكسيلية

أولاً: حسب عدد مجموعات الكربوكسيل

1- أحماض أحادية الكربوكسيل Monocarboxylic acid

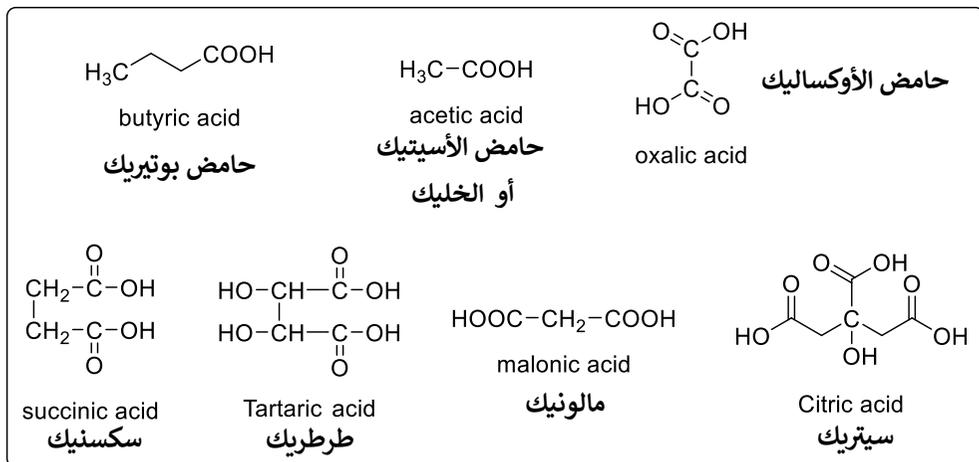
وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية.

2- أحماض ثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acid

وهي التي تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدية

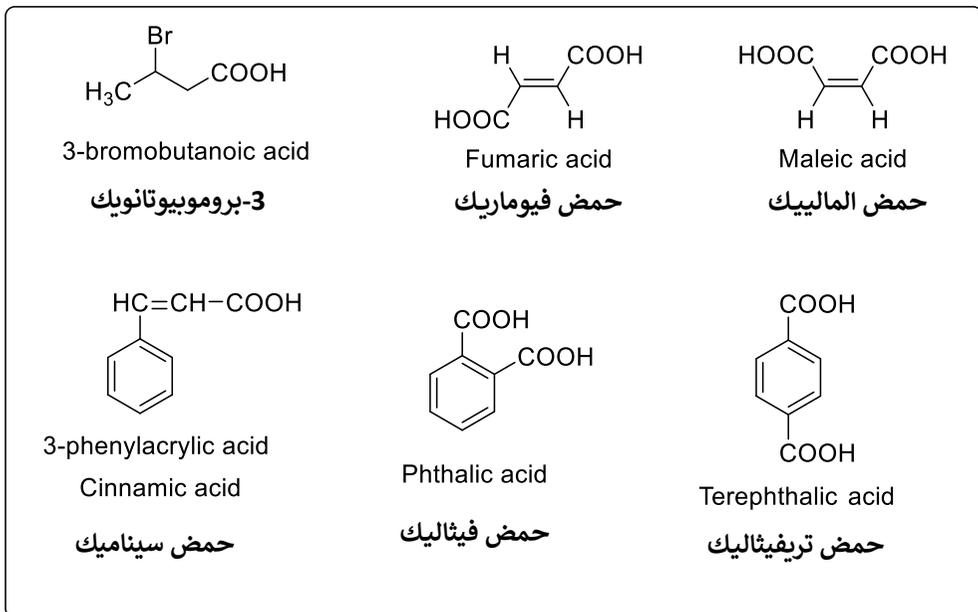
3- أحماض ثلاثية الكربوكسيل Tricarboxylic acid

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



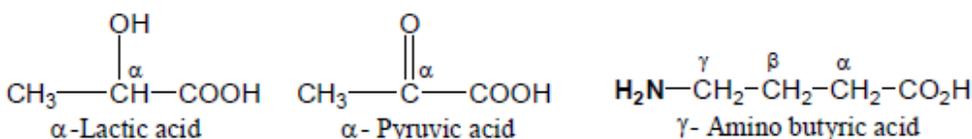
ثانياً: حسب نوع المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل

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

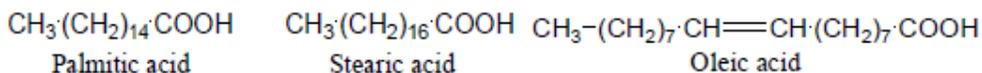


ثالثاً: حسب نوع المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة في جزيئاتها

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

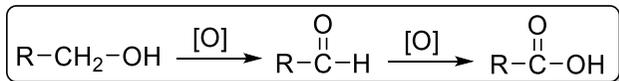


ملاحظة: تُعرف الأحماض الكربوكسيلية ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة بالأحماض الدهنية وذلك لأن مصدرها الدهون والزيوت، وتحتوي علي عدد زوجي من ذرات الكربون.



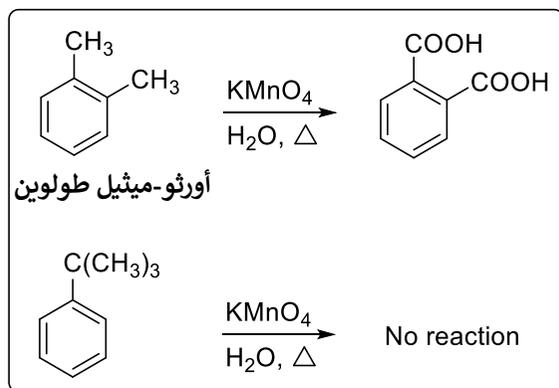
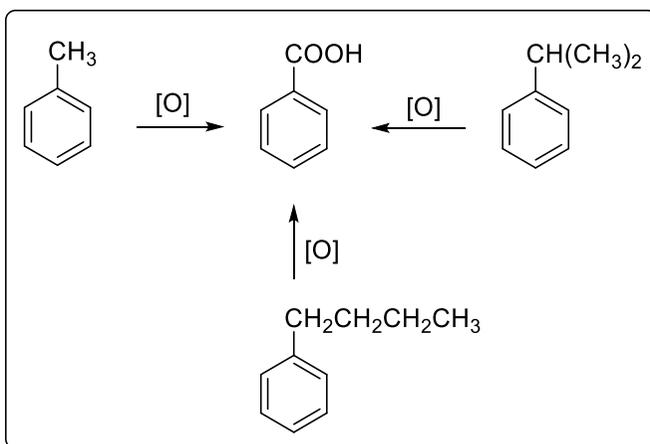
## طرق تحضير الأحماض الكربوكسيلية

### 1- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات



### 2- أكسدة الألكيل بنزين

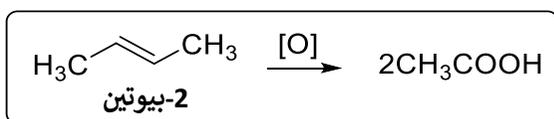
يمكن أن تؤكسد مجموعة الألكيل في البنزين إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام برمنجنات البوتاسيوم في وسط قاعدي.



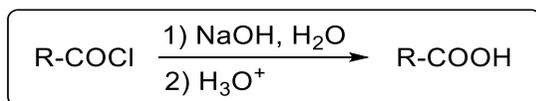
في المعادلة الأخيرة لم يحدث تفاعل لأن عملية الأكسدة تتم في ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة مباشرة Benzylic carbon شرط وجود ذرة هيدروجين بنزيلية وهذا غير متوفر في مجموعة البيوتيل الرباعية t-Butyle

### 3- أكسدة الألكينات

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

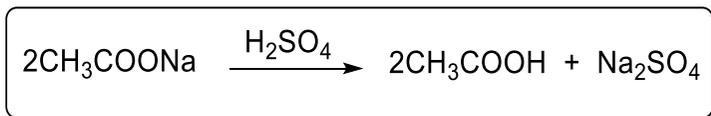


### 4- أكسدة كلوريدات الأحماض



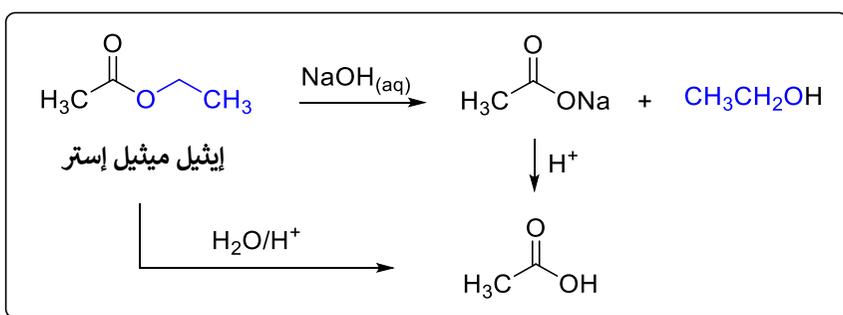
### 5- من أملاح الأحماض

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.

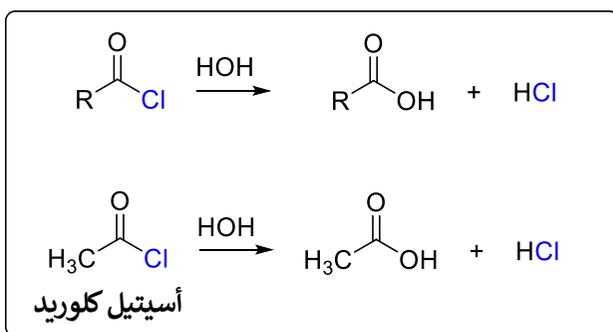


## 6- تميؤ الإسترات

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.

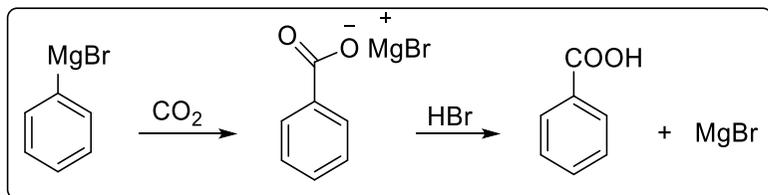


## 7- التحلل المائي لكلوريدات الأحماض وانهيدريدات الأحماض

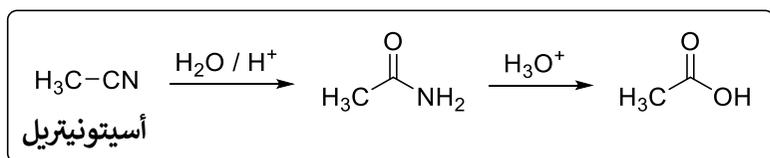


### 8- تفاعل متفاعلات جرينارد مع $\text{CO}_2$ (Carbonation of Grignard)

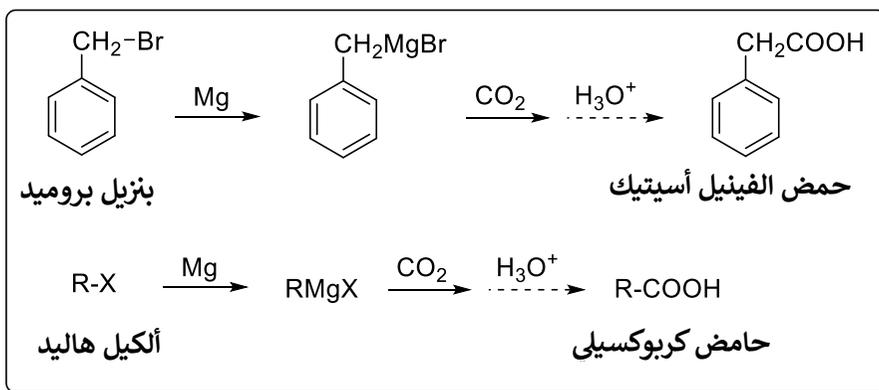
(reagent



### 9- إِمَاهة النيتريلات



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



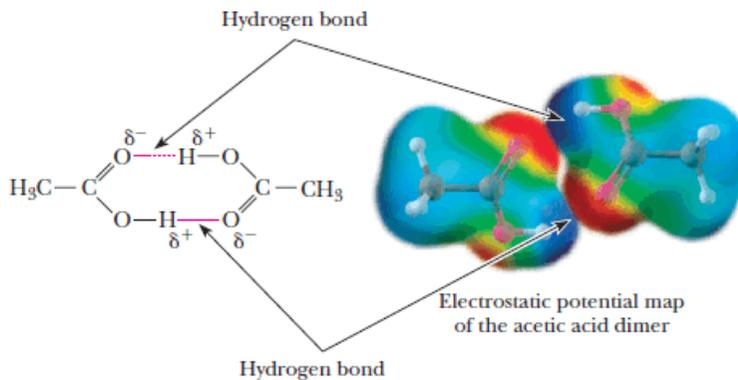
## الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية

### 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 جزئ واحد.



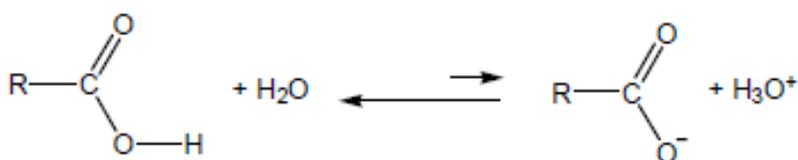
## 3- الذوبانية:

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

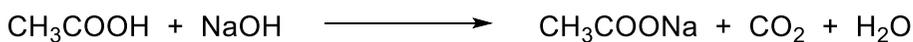
1- الحامضية: تُصنف الأحماض الكربوكسيلية كأحماض ضعيفة بسبب تأينها الضعيف في الماء.



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.

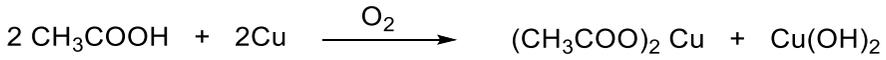


يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين الأحماض الكربوكسيلية التي لا تذوب في الماء وبين الكحولات والفينولات التي لا تذوب في الماء أيضاً وذلك لأن الفينولات لا تتفاعل مع بيكربونات الصوديوم (معدا Nitrophenol) والكحولات التي لا تذوب في الماء لا تتفاعل مع المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم. 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 خلاص نحاس قاعدية بدون تصاعد اى هيدروجين.



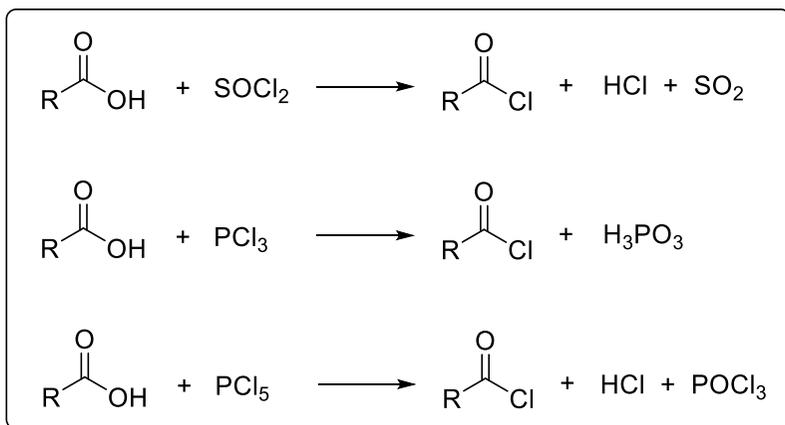
وكثير من أملاح الأحماض العضوية لها أهمية كبيرة فخلاص الصوديوم كاشف معملى معروف كما أنها تستعمل كثير كقاعد ضعيفة لمحلولها تأثير قلوى ضعيف فى عباد الشمس وتتفاعل خلاص الزئبقيك مع كثير من المواد الاروماتية وتكون مركبات زئبقية يتصل الزئبق فيها مباشر بالكربون.

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  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$



وعادة ما يفضل إستخدام كلوريد الثيونيل Thionyl Chloride

$\text{SOCl}_2$  لسهولة التخلص من النواتج الجانبية الغازية مثل  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$

• تكوين أنهيدريدات الحمض: وذلك عن طريق نزع الماء من

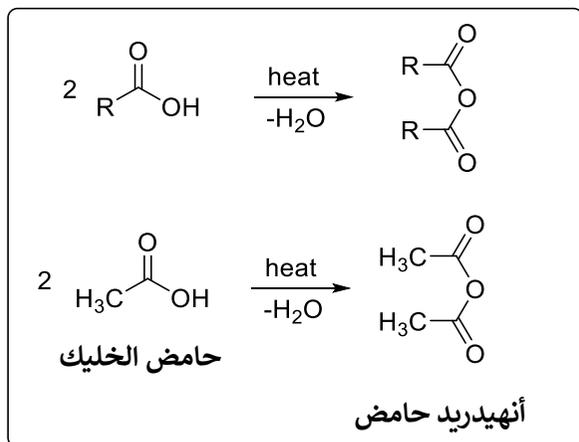
الأحماض الكربوكسيلية Dehydration of carboxylic acids

حيث يمكن لجزيئي حمض كربوكسيلي عند تسخينها فقد جزيئ

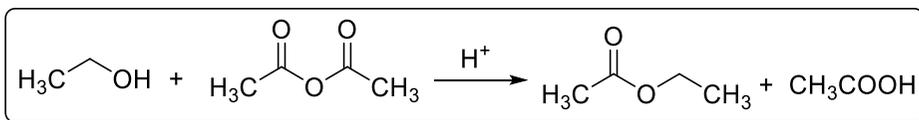
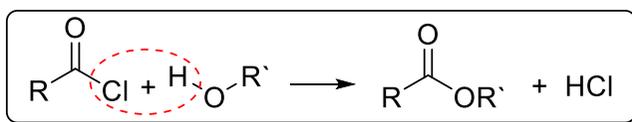
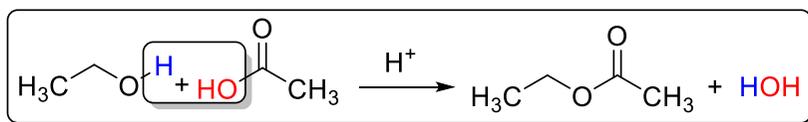
ماء ( في وجود خماسي أكسيد الفوسفور ) لتعطي أنهيدريد،

ويمكن الحصول على أنهيدريد متماثل أو غير متماثل اعتماداً

على الحمض أو الأحماض المستخدمة.

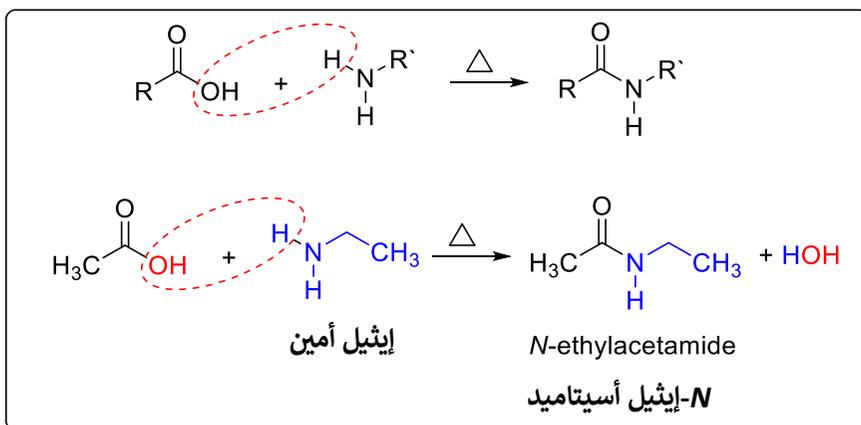


- **تكوين الإسترات:** عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها مع الكحولات في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو HCl الغازي لتعطي أسترات، والإسترات هي مركبات أغلبها روائح محببة وعادة ما تستخدم كنكهات في كثير من أنواع العصائر المختلفة.

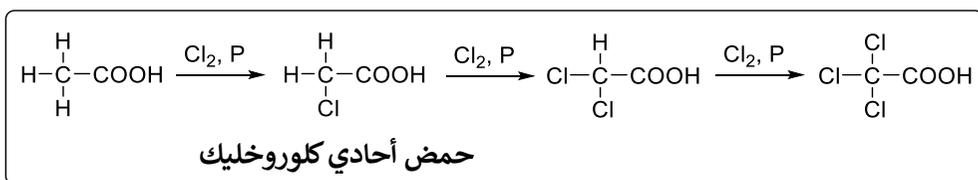
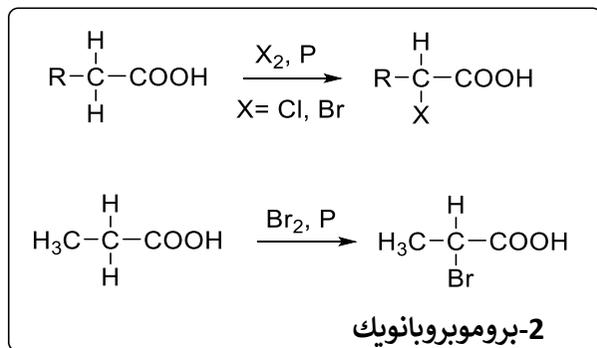


وهذا التفاعل عكسي لذا يجب إضافة مادة نازعة للماء مثل حمض الكبريتيك أو سحب الإستر المتكون من وعاء التفاعل أو عن طريق زيادة تركيز إحدى المتفاعلات.

- **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.

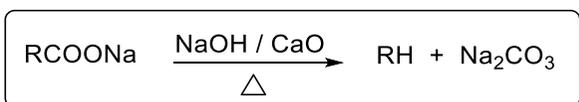


- **تفاعل إستبدال هيدروجين ألفا:** حيث يتفاعل الهالوجين مع الحمض الكربوكسيلي في وجود الفوسفور الأحمر كعامل حفاز أو  $\text{PBr}_3$  وهو الحفاز الفعلي لأن الفوسفور يتفاعل مع  $\text{X}_2$  ويعطي  $\text{PX}_3$ .

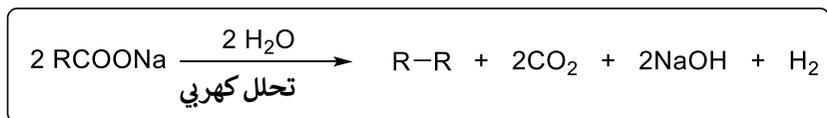


#### 4- تفاعلات نزع مجموعة الكربوكسيل:

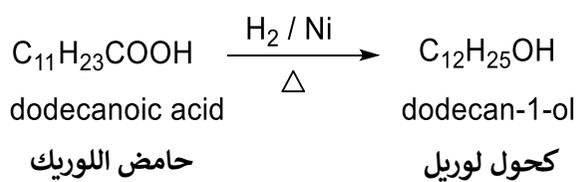
- نزع مجموعة الكربوكسيل من أملاح الأحماض: بتسخينها مع الجير الصودي تم شرحها سابقا في تحضير الألكانات.



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







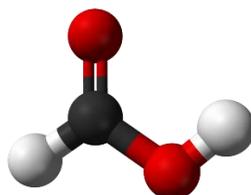
الفصل الثاني

الأحماض أحادية الكربوكسيل

**Monocarboxylic acids**

سنتناول باختصار شرح خواص وطرق تحضير بعض الأحماض أحادية الكربوكسيل

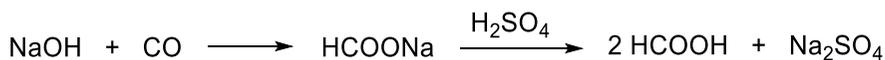
### حمض الفورميك أو الميثانويك HCOOH



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.



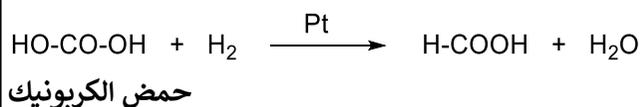
2- أكسدة الكحول المثيلى أو الفورمالدهيد فى وجود البلاتين كعامل مساعد.



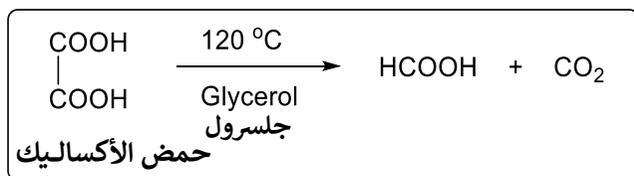
3- التحلل المائى لسيانيد الهيدروجين فى وجود حمض الهيدروكلوريك HCl.



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.

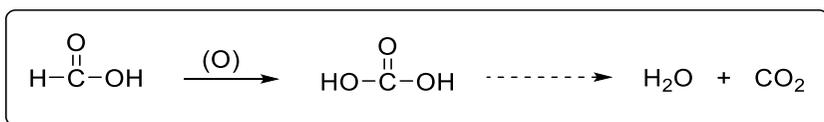
**تفاعلاته:** يختلف حمض الفورميك فى التفاعلات عن كثير من الأحماض الدهنية وإحتواء جزىء الحمض على ذرة هيدروجين بدلا

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

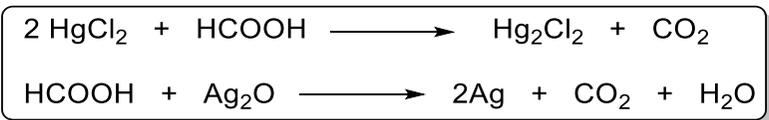


### أولاً: تفاعلات متصلة بذرة الهيدروجين المجاورة لمجموعة الكربوكسيل

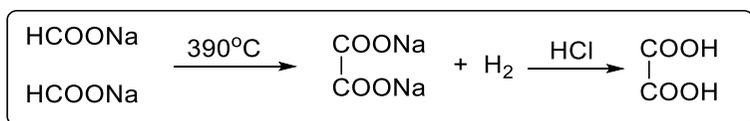
1- الأكسدة : يتأكسد حمض الفورميك الى ثانى أكسيد الكربون وماء



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.

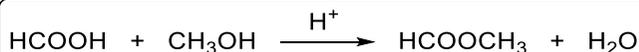


**ثانيا : تفاعلات متصلة بمجموعة الهيدروكسيل -OH - بمجموعة الكربوكسيل فى الحمض**

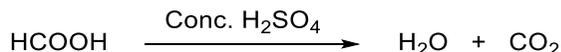
1- تكوين أملاح مع هيدروكسيد الصوديوم أو كربونات الصوديوم



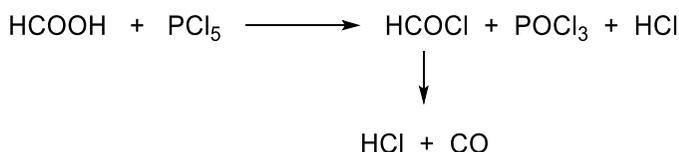
2- تكوين الإسترات



3- التكسير بواسطة حمض الكبريتيك المركز



4- التفاعل مع خامس كلوريد الفوسفور

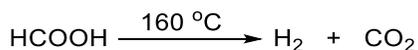
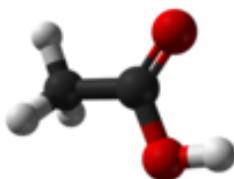


5- التفاعل مع الأمونيا



**ثالثا : تفاعلات نزع مجموعة الكربوكسيل COOH**

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

**حامض الخليك او إيثانويك CH<sub>3</sub>COOH****تحضيره:**

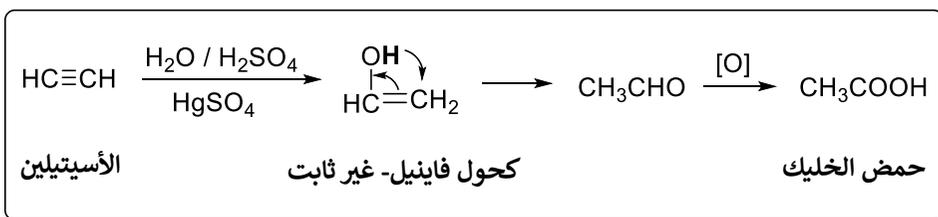
يُستخلص حمض الخليك من مَوردين طبيعيين هما الخل وحمض البيروليجينيني الخام (Pyreligneous acid) الذي يتكون كنتاج ثانوي أثناء تحضير الفحم النباتي.

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.

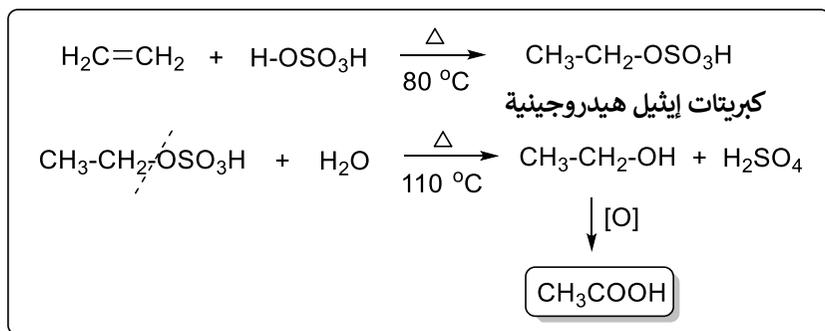
2- حمض الخليك من حمض السروليجينى : يتكون حمض البيروليجينى ( باللاتينى ) ( pyro = نار، lignum = خشب ) الذى يتصاعد فى عملية تحويل الخشب الى فحم من حمض الخليك وكحول الميثيل والأسيتون وماء ومواد اخرى . ويمكن الحصول على الميثانول والأسيتون بالتقطير التجزيئى للمحلول بعد معادلته بماء الجير وللحصول على حمض الخليك 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.



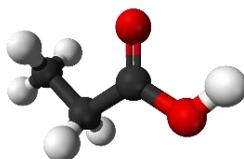
2- يُحضّر من الإيثيلين بتحويله إلى الكحول الإيثيلي ثم أكسدته



### خواصة:

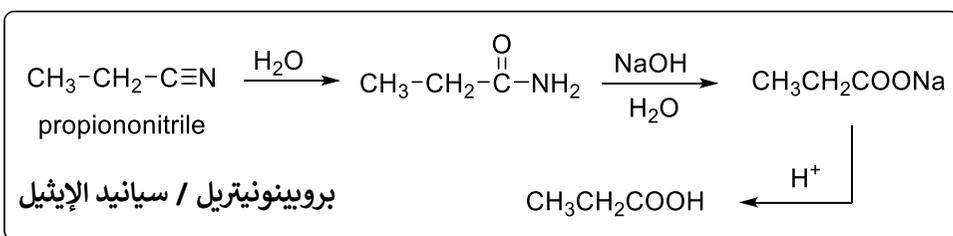
حامض الخليك سائل له رائحة نفاذة، درجة انصهاره 16.6 م°، درجة غليانه 118 م°، يمتزج بالماء بأي نسبة. محلوله بتركيز 6% يعرف بالخل كذلك يمتزج بالكحول والايثير ولايختلف حمض الخليك فى تفاعلات الكيمياءية عن التفاعلات العامة للأحماض أحادية الكربوكسيل المشبعة . اى فى التفاعلات مع الكلور، تكوين الاملاح، تكوين الاسترات،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

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

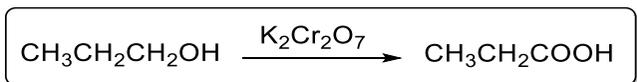


### تحضيره

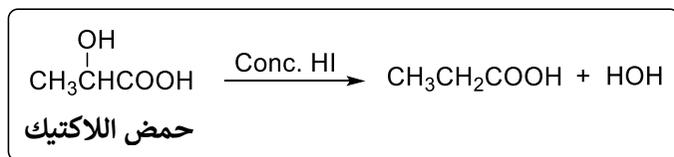
#### 1- التحلل المائي لسيانيد الإيثيل



#### 2- أكسدة كحول البروبانول العادي بواسطة بيكرومات البوتاسيوم المحمضه



#### 3- إختزال حمض اللاكتك بواسطة حمض الهيدروايوديك المركز

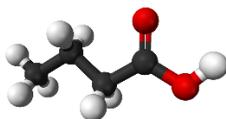


4- يُحضّر بكميات كبيرة بتسخين أول أكسيد الكربون والكحول الإيثيلي فى وجود عامل الحافز

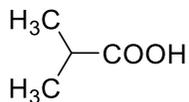


**خواصه:** يوجد المركب على شكل سائل زيتي عديم اللون سهل الإنحلال والإمتزاج مع الماء، درجة غليانه 141 م°، يخضع المركب إلى التفاعلات النمطية للأحماض الكربوكسيلية من تشكيل الأميدات والإسترات والأنهيدريدات والمشتقات الكلوريه، كما يمكن أن يخضع المركب لتفاعل هلجنة على الموقع ألفا يعطي α-كلورو حمض البروبيونيك.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

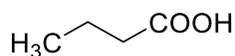
### حمض البيوتيريك أو البيوتانويك $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$



يوجد طبيعياً في الحليب والزبدة؛ حيث يتشكل ويتحرر على السطح عند ترزخ الزبدة (إسترات الجلسرين) كنتيجة لتحلل الجليسيريدات، 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

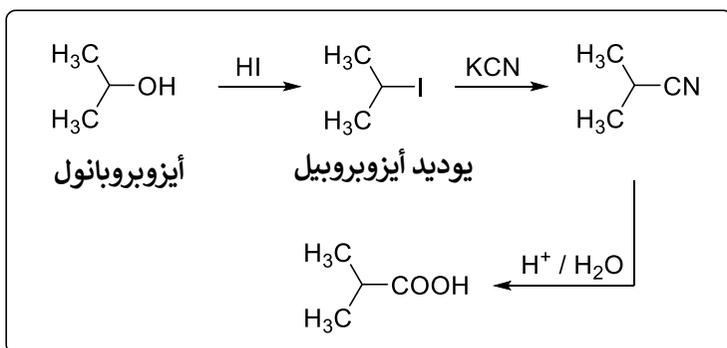
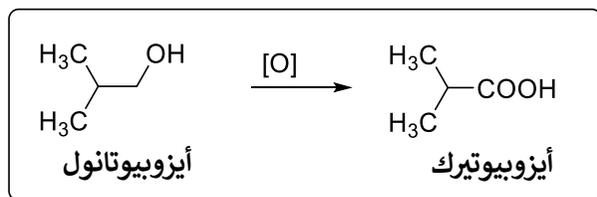


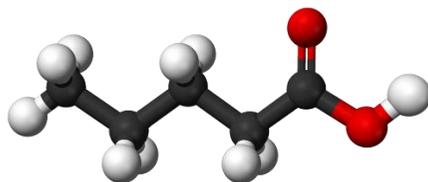
isobutyric acid



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).

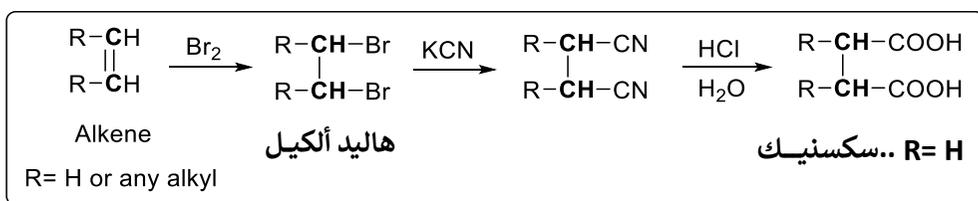
### التسمية

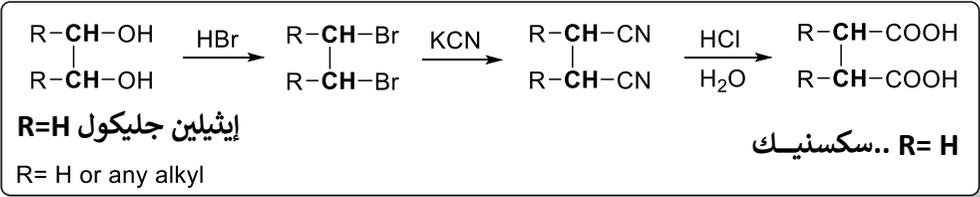
تُسمي هذه الأحماض بطريقة الأيوباك IUPAC بذكر إسم الألكان المقابل لعدد ذرات الكربون مع إضافة المقطع (ديويك dioic) وينتهي الإسم بكلمة حمض acid، وإن كان من المعتاد تسمية هذه الأحماض بأسماء تدل علي مصدر وجودها في الطبيعة. بين الجدول التالي الأسماء النظامية والشائعة لبعض الأحماض ثنائية القاعدة المشبعة طبقا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

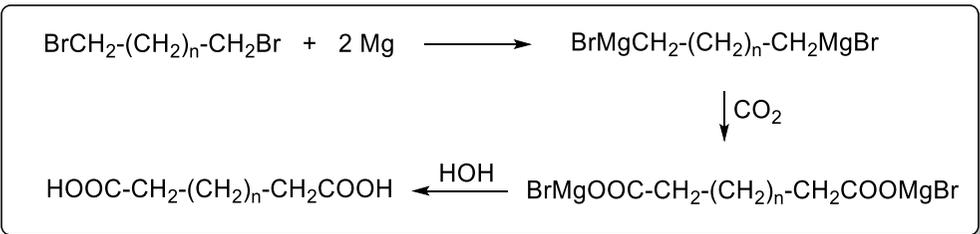
### تحضيرها :

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

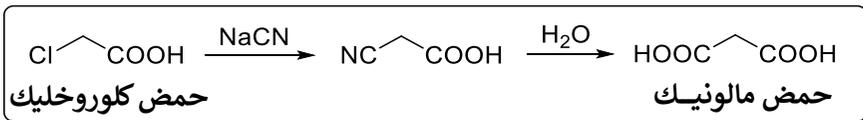




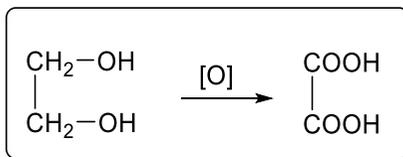
(2) من هاليدات الألكيل ثنائية الهالوجين، وذلك بإتباع الطريقة السابقة أو بإتباع طريقة جرينيارد



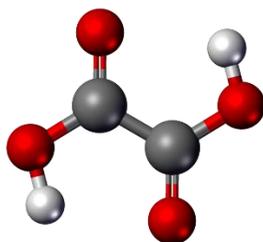
(3) من المشتقات الهالوجينية للأحماض أحادية الكربوكسيل بمعاملتها بسيانيد الصوديوم ثم يُسخن الناتج مع قلوئ لإجراء التحليل المائي.



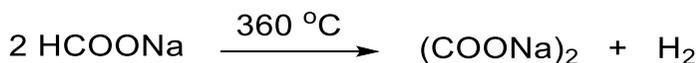
(4) أكسدة الكحولات التي تحتوى على مجموعتى كحول أولى





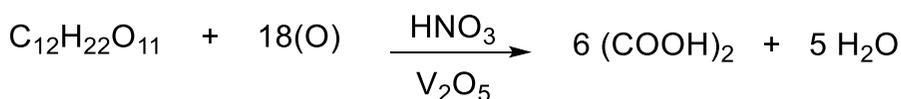
حامض الأكساليك Oxalic acidتحضيره:

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

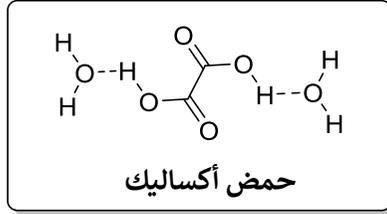


ثم يُحلل الملح الناتج بكمية محسوبة من حامض الكبريتيك بعد تحويله الى أكسالات كالسيوم.

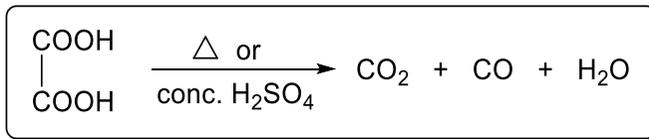
(2) يحضر فى المعمل من أكسدة السكروز بواسطة حمض نيتريك فى وجود عامل مساعد من خامس اكسيد الفانديوم.

خواصه:

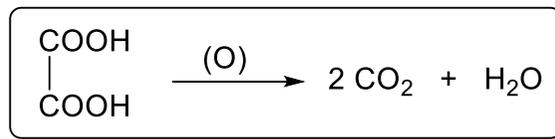
يتبلر من محاليله المائية فى صورة بللورات ثنائى الهيدرات ودرجة انصهارها 101.5 م° والحمض اللامائى درجة انصهاره 189.5 م°



1- يتحلل بالتسخين بمفرده أو مع حامض الكبريتك المركز

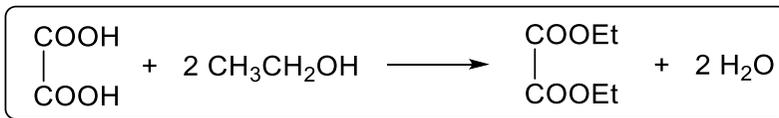


2- يتأكسد بفعل البرمنجنات الى ثانى أكسيد الكربون

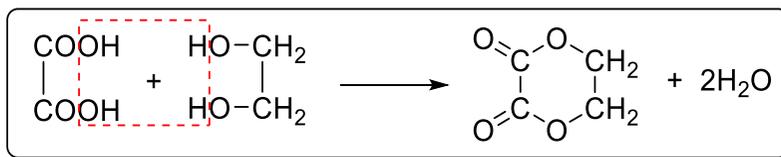


3- لا يكون انهيدريدات

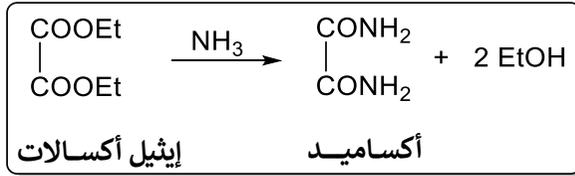
4- بالغليان مع الكحول الإيثيلي يتكون إيثيل أكسالات



5- بالغليان مع الاثيلين جليكول يتكون إثيل أكسالات



6- تتفاعل إيثيل أكسالات مع النشادر لتكوين  
أكساميد

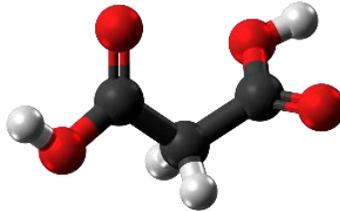


### إستخداماته الرئيسية في الصناعة

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

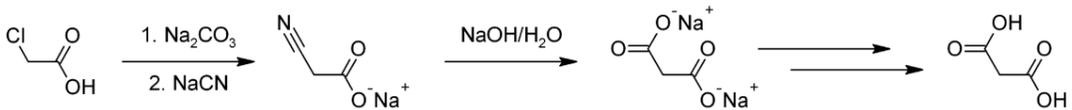
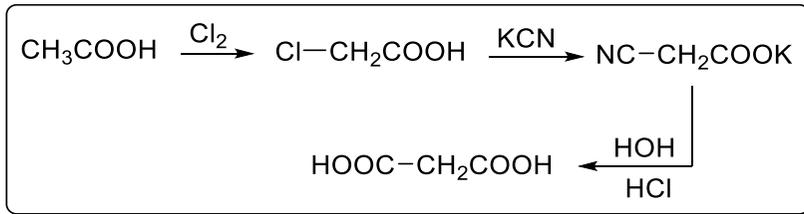
تدريب عملي .....

## حامض المالونيك Malonic acid

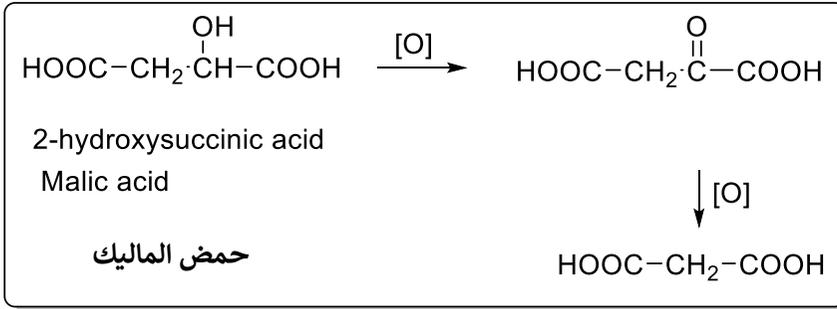


### تحضيره:

(1) من حمض كلوروكليك



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



**الخواص الفيزيائية:** مادة صلبة درجة إنصهارها 135.5 م°

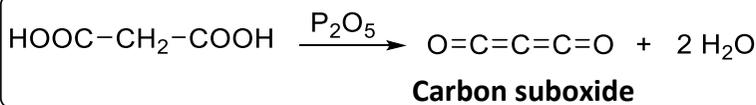
يذوب في الماء والكحول

**الخواص الكيميائية**

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

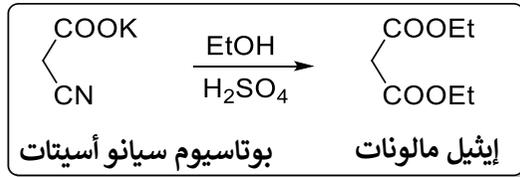


2- بالتسخين مع خامس أكسيد الفوسفور يتكون تحت أكسيد الكربون

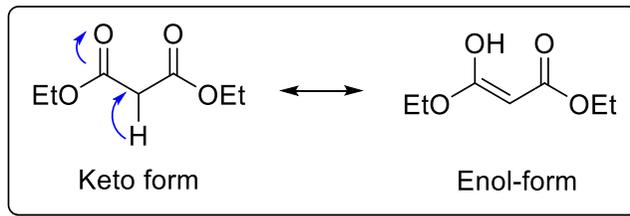


3- تكوين إستر المالونيك.. مثال : ثنائي إيثيل مالونات  
يعتبر إستر المالونيك ذو أهمية كبيرة أكثر من الحامض نفسها  
لإستخدامة فى تخليق كثير من البوليمرات ويحضّر من تفاعل

الملح البوتاسيومي لحمض السيانوخليل مع الكحول الايثيلي  
وحمض الكبريتيك.



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

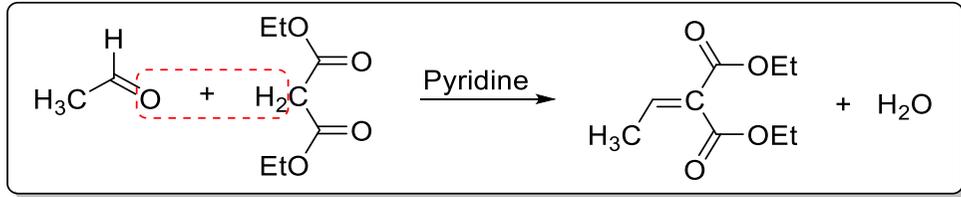


ونظرا لوجود مجموعتي كربونيل على جانبي مجموعة الميثيلين (CH<sub>2</sub>)  
فإن هذا المجموعة تكون على درجة كبيرة من النشاط .

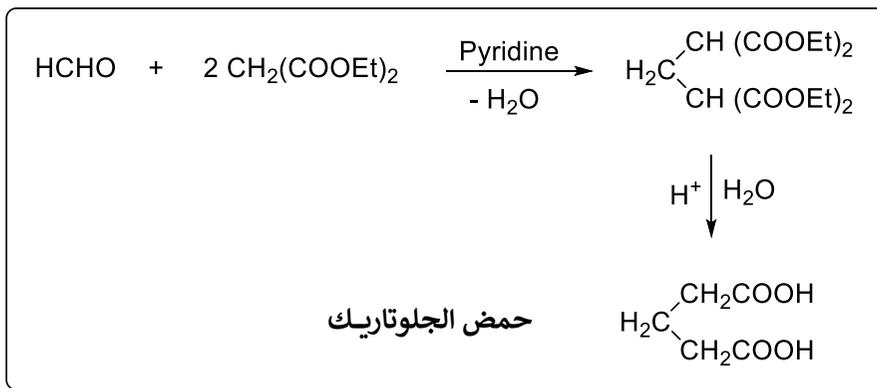
ومن أهم تفاعلات إستر المالونيك تحضير الاحماض العضوية :

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

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

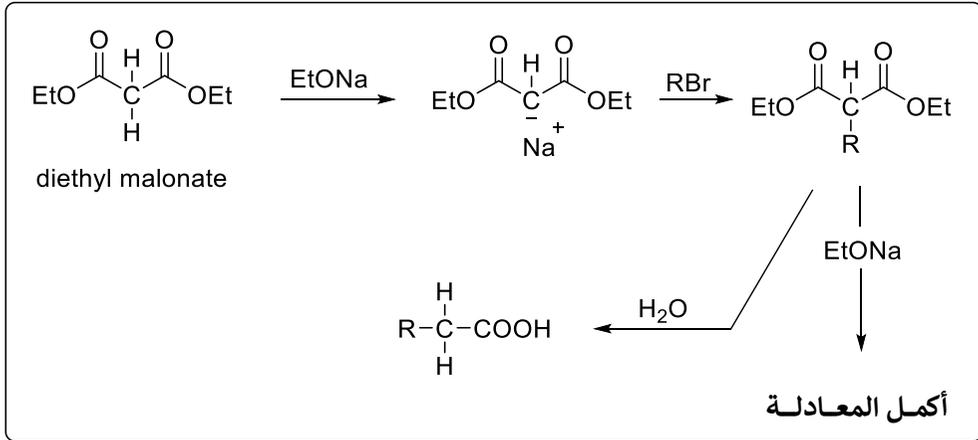


يمكن تحضير حمض الجلوتاريك بتفاعل الفورمالدهيد مع ثنائي إيثيل مالونات

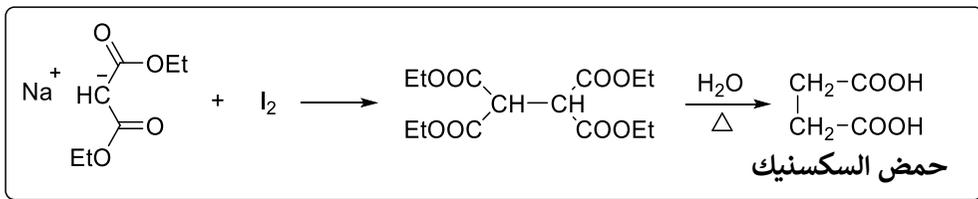


## (2) بادخال مجموعات الكيل فى جزئ الإستر :

يتفاعل استر المالونيك مع ايتوكسيد الصوديوم فتُستبدل 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

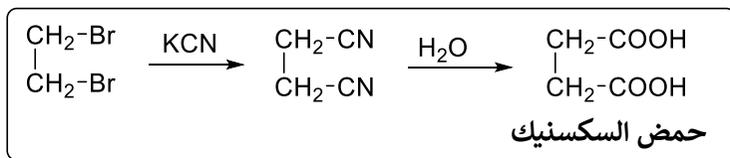


حامض السكسينيك Succinic acid / Butanedioic



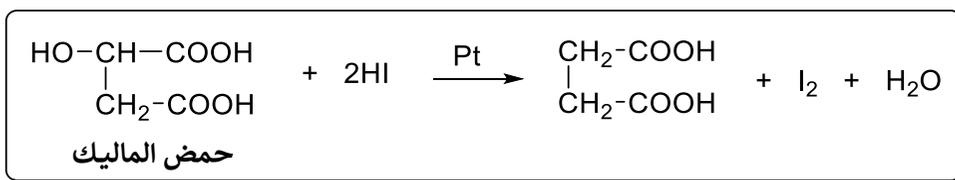
تحضير

(1) من اثيلين بروميد

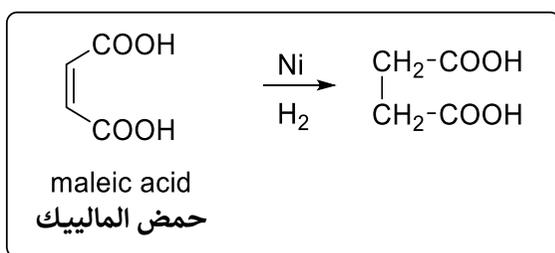


(2) تفاعل إستر المالنك مع اليود كما سبق شرحه.

(3) بإختزال حامض المالك



(4) أو بإختزال حامض المالك في وجود عامل مساعد من النيكل

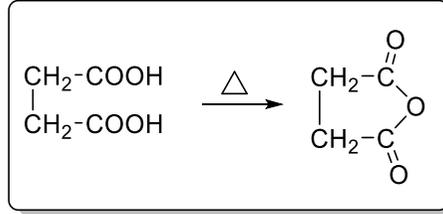


**خواصه الفيزيائية:** بلورات بيضاء درجة إنصهارها 185 م°،

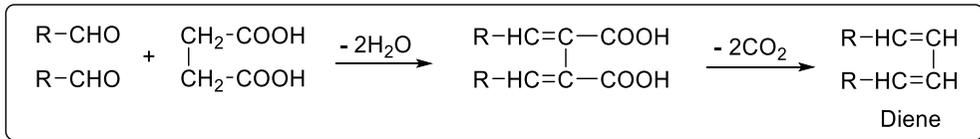
يذوب في الماء والكحول

**خواصه الكيميائية:**

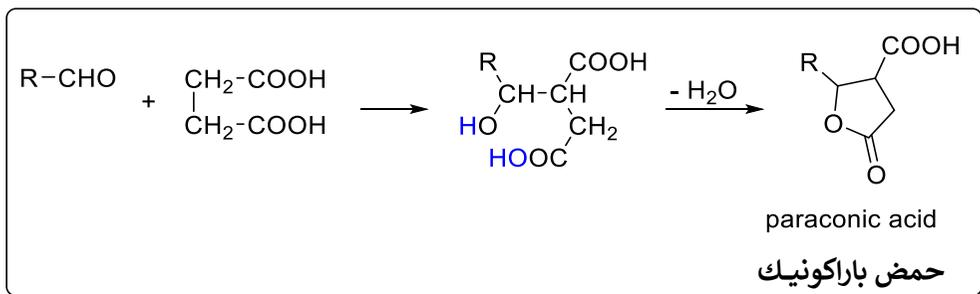
(1) عندما يسخن يتحول جزء كبير منه الى أنهيدريد



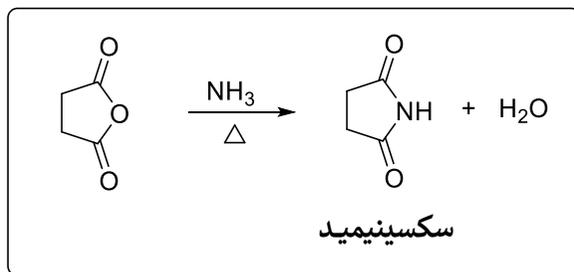
## (2) يتكثف مع الألهيدات



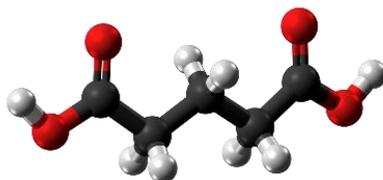
أما إذا لم تشترك في التكثيف إلا مجموعة ميثيلين واحدة فإنه يتكون حمض باراكونيك



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

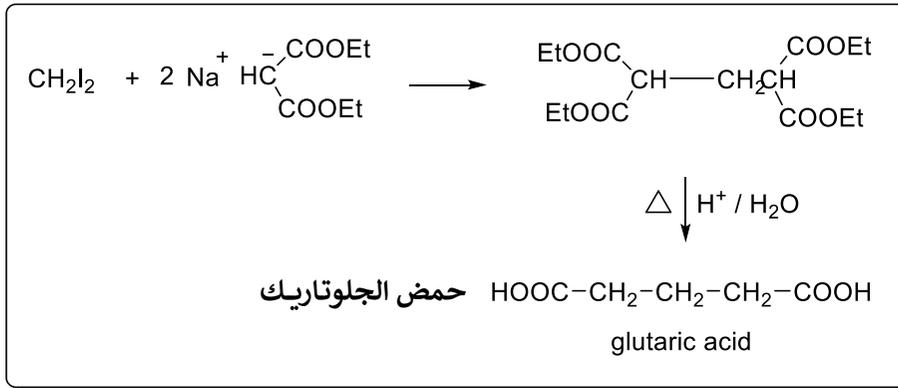


### حمض الجلوتاريك / Pentanedioic acid / Glutaric acid



تحضيره :

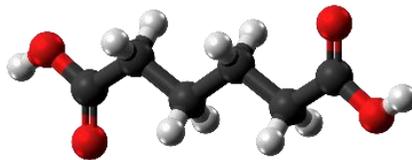
- 1- من التحلل المائي للسايانيد المناظر.
- 2- من تكثيف الفورمالدهيد مع استر المالونيك.
- 3- من تفاعل مشتق أحادي الصوديوم لإستر المالونيك مع مثيلين يوديد.



**خواصة:** بللورات بيضاء درجة انصهارها 97 م°

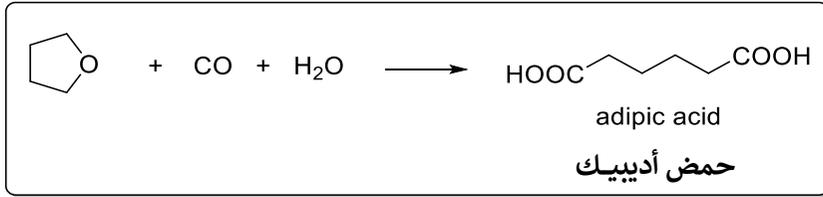
لجميع الخواص السابقة للأحماض اى يكون أنهيدريد - استرات -  
 أميد ..... الخ

### حمض الأديبيك Hexanedioic acid / Adipic acid



#### تحضيره

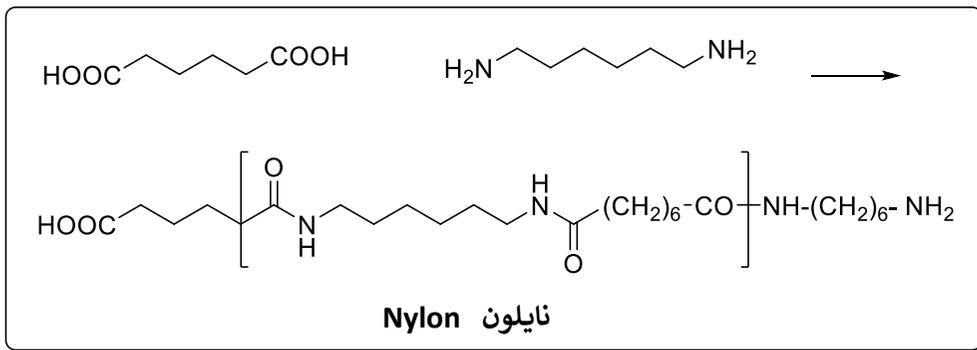
بالإضافة الى الطرق العامة السابقة وهى تخليقة من إستر المالونيك  
 وأكسدة الهكسانون الحلقى يُحضّر فى الصناعة من رباعى  
 هيدروفيوران وأول أكسيد الكربون والماء.



خواصه الفيزيائية: بلورات بيضاء درجة انصهارها 150 م°

خواصه الكيميائية:

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



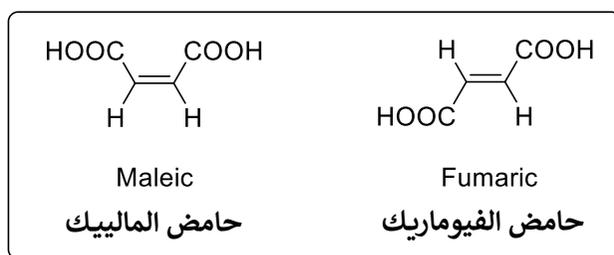
ويُحضّر هكسامثيلين داي أمين (سداسي مثيلين ثنائي الأمين) باختزال أميد حمض الأديبيك.

**نشاط:**

" اكتب مقالا عن تحضير الألياف الصناعية "

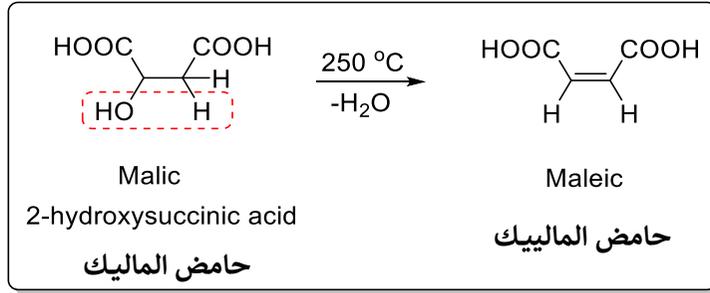
### الأحماض العضوية غير المشبعة ثنائية القاعدة

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 التى تربطهما ببعض.

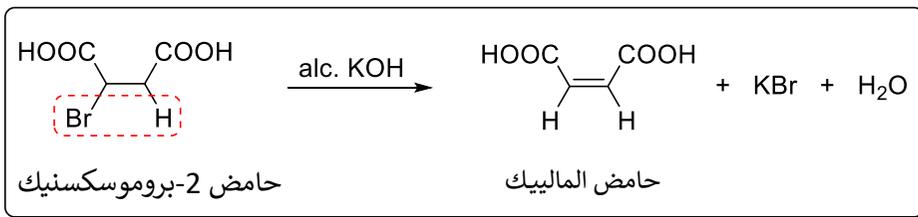


### تحضير حمض الماليك

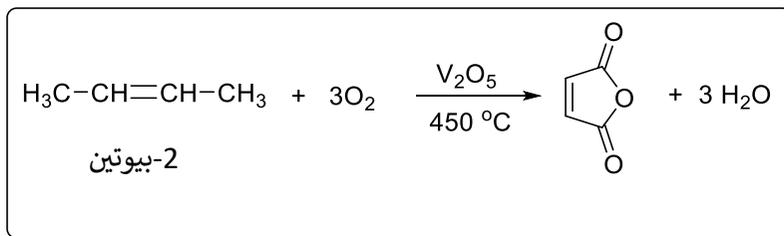
(1) تسخين حمض الماليك عند 250 م°



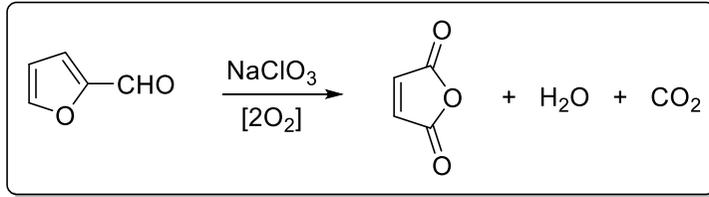
(2) تسخين حمض بروموسكسينيك مع القلويات



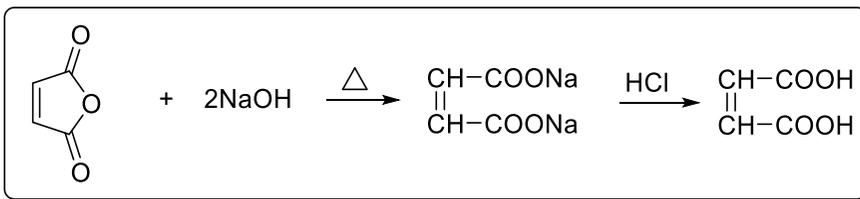
(3) أكسدة 2-بيوتين بخامس أكسيد الفانديوم



(4) أكسدة الفورفيورال بكلورات الصوديوم

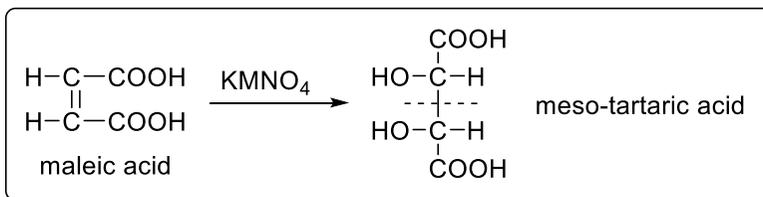


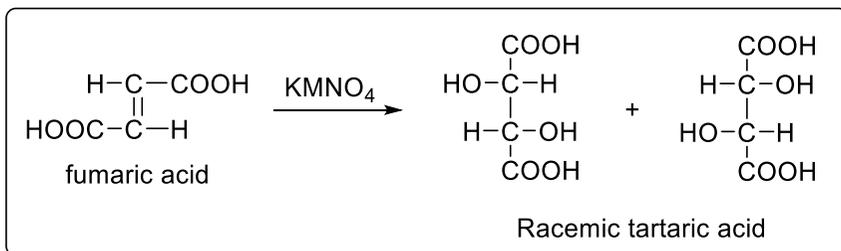
يتحول الانهيدريد بسهولة الى الحامض بغليانة مع القلويات ثم تحميضة.



### خواصة

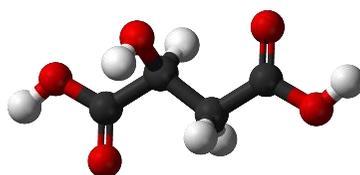
حمض المالبىك درجة إنصهاره 130 م° والفيوماريك 287 م° يمكن إختزاله الى حمض السكسنيك فى وجود عامل مساعد أو كهربيا. يُكون أنهيدريد بالتسخين، أما حمض الفيوماريك فلا يُكون أنهيدريد خاص به بل يُكوّن أنهيدريد المالبىك. يتأكسد حمض المالبىك بالبرمنجنات المخففة ويعطي حامض الطرطريك الميزو أما الفوماريك فيكون حامض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





## الأحماض الهيدروكسيلية ثنائية وثلاثية القاعدية

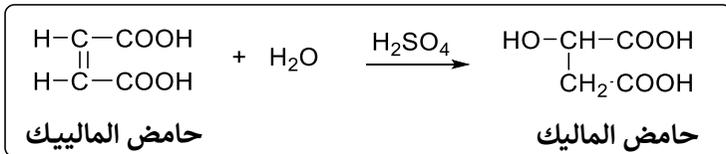
### حامض المالك 2-hydroxysuccinic acid / Malic acid



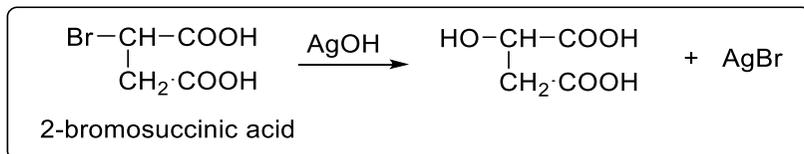
يوجد في التفاح وغيره من الفواكة غير الناضجة.

#### تحضيره

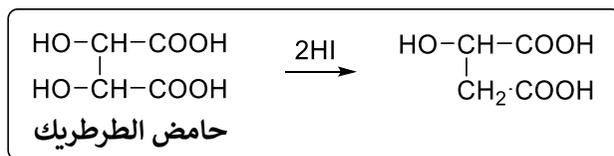
(1) إضافة الماء على جزئ حامض المالك



(2) تفاعل حمض بروموسكسينيك مع هيدروكسيد الفضة الرطب.



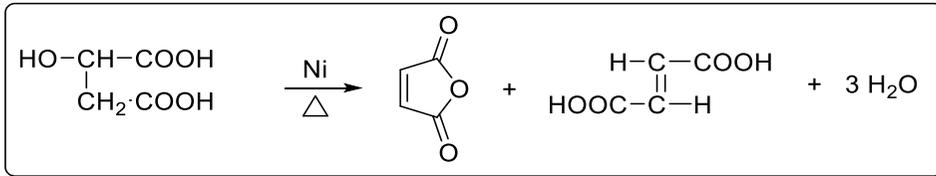
(3) بالتحكم فى اختزال حمض الطرطريك بواسطة يوديد الهيدروجين.



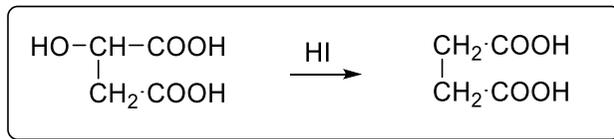
### خواصه

يحتوى حمض المالك 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 المالبيك وحمض الفيوماريك (حيث أنه لا يُكوّن أنهيدريد).

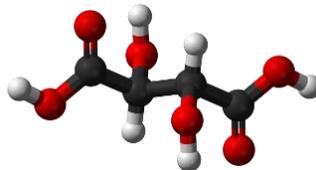


يمكن اختزاله بواسطة حمض الهيدرويويديك الى حامض سكسينيك.



حامض الطرطريك / 2,3-Dihydroxybutanedioic acid

**Tartaric acid**

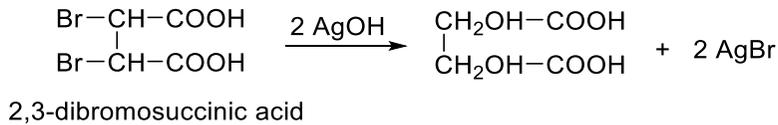


يحتوى جزيء حامض الطرطريك على ذرتين متشابهتين غير متماثلتين ولذلك يوجد فى الأشكال اليميني واليسارى والراسيمى والميزو (تم إستعراض هذه الأشكال سابقا).

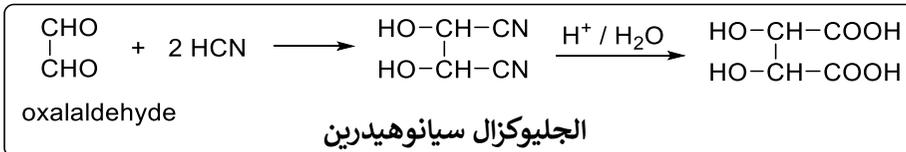
**تحضيره**

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

(2) بفعل هيدروكسيد الفضة الرطب في حمض ثنائي بروموسكسينك يتكون كل من المخلوط الراسيمي والحمض الميزو.



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

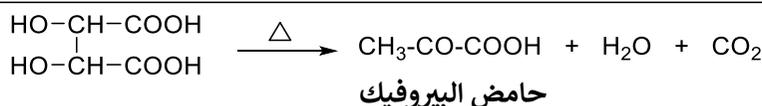


(4) يتكون من تخمير عصير العنب طرطرات البوتاسيوم الحامضية على هيئة راسب يعرف باسم كريم الطرطير تُفصل بالترشيح ويضاف إليها جير مطفى فتتحول الى طرطرات الكالسيوم وتحلل بكمية محسوبة من حامض الكبريتيك المخفف وتُفصل كبريتات الكالسيوم بالترشيح ويركز المحلول الناتج فنحصل على حمض الطرطريك اليميني.

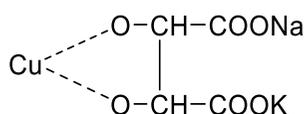
خواصة

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 المالبيك ثم السكسينك (تم شرحه سابقا).
- 2) بالتسخين يتحول الى حمض البيروفيك Pyruvic acid.

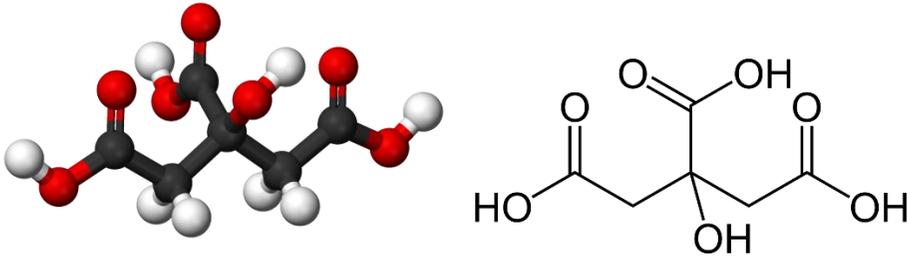


وأهم أملاحه طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم ويعرف بإسم ملح روشيل **Rochelle salt** ويستخدم فى تحضير محلول فهلنج الذى يعتبر متراكب لة الصيغة.



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

## حامض الستريك / Citric acid

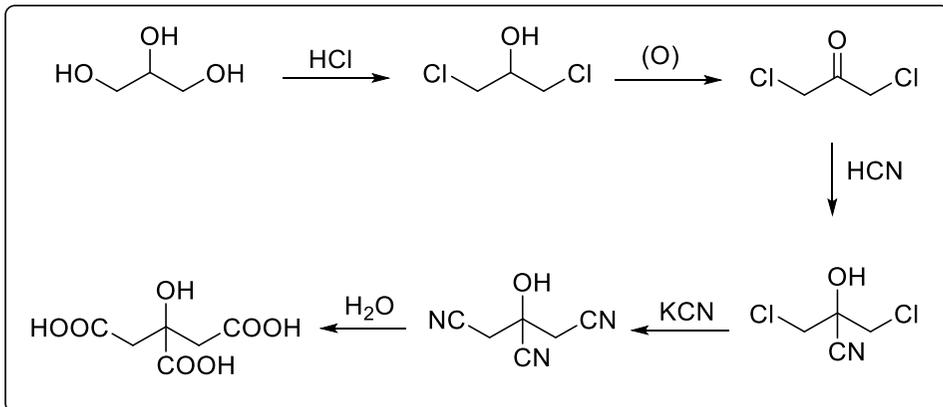


حامض الليمون أو حامض الستريك (أو ملح الليمون) هو حمض عضوي ضعيف يوجد في الموالج. وهو مادة حافظة طبيعية. ويستخدم لإضافة مذاق حمضي للأطعمة والمشروبات. في الكيمياء الحيوية هو وسيط مهم في دورة حمض الستريك وبالتالي فهو يتكون

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 المطفى ويُخل الملح الناتج بنسبة محسوبة من حامض الكبريتك المخفف فيترسب كبريتات الكالسيوم وتُفصل بالترشيح ويُركّز محلول حامض الستريك حتى يبدأ في التبلور،

ويُحضر في الصناعة من الجلوسرين كما يلي:



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 في الهواء الجاف، وهي شديدة الانحلال بالماء، وتنحل بسهولة في الكحول، ويمتاز بطعمه الحامضي الشديد.

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

إستعمالته

يستعمل حمض الليمون صيدلانياً كمادة محمضة ومضادة للأكسدة، كما يُستعمل أيضاً كمادة موقية، وكعامل ممخلب. وكذلك يضاف 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

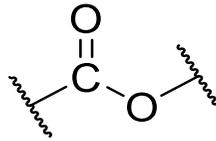
الإسترات - Esters

## الإسترات Esters

### تعريف الإسترات

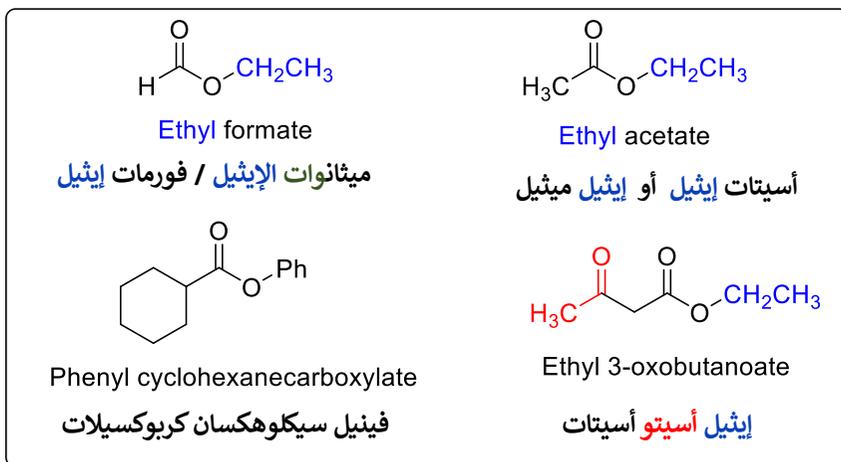
تُعتبر الإسترات من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية وذلك لأنه عند التحلل المائي للأسترات فإنها تعطي أحماضاً كربوكسيلية.

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



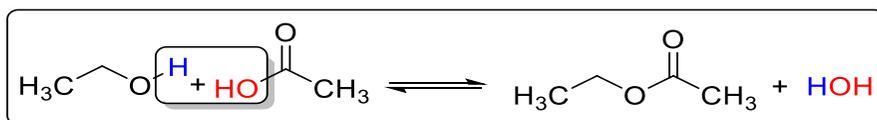
### تسمية الإسترات

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

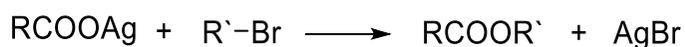


### طرق تحضير الإسترات

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:

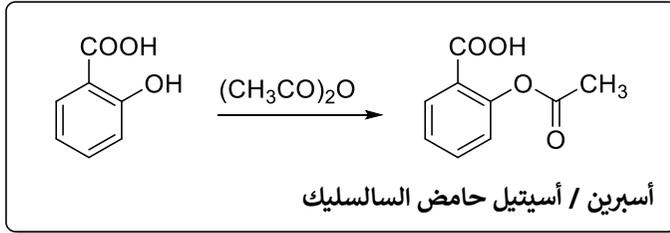


كذلك يمكن تحضير الإسترات من تفاعل كلوريدات الأحماض والأنهيدريدات مع الكحولات، تم شرح المعادلات سابقا.

## تحضير بعض الإسترات الهامه

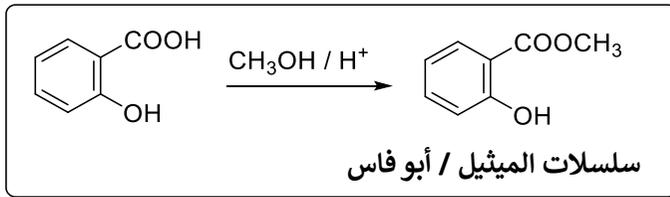
### 1- تحضير الأسبرين

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.

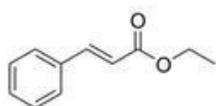
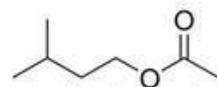


### 3- تحضير الإسترات كمكسبات طعم ورائحة

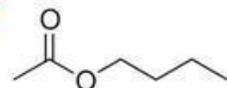
فمثلا فورمات الأيزوبيوتيل لها رائحة الكريز ... بيوتات الميثيل لها رائحة الأناناس ... فورمات البروبيل لها رائحة التفاح ... وهكذا

## الإسترات وروائحها

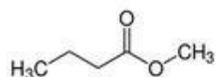
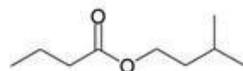
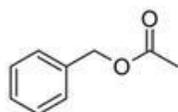
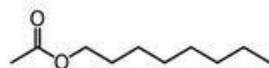
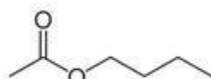
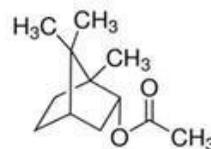
## الأسترات و روائحها ١

سينامات الأيثيل  
(رائحة القرفة)

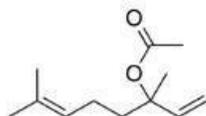
أسيئات الأيزوأميل



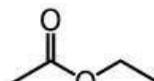
أيثانوات البيوتيل

بيوتيرات الميثيل  
(رائحة الأناناس)بيوتيرات الأيزوأميل  
(رائحة الكمثرى)أسيئات البنزويل  
(رائحة الفراولة)أسيئات الأوكثيل  
(رائحة البرتقال)أسيئات البيوتيل  
(رائحة العسل)أسيئات البرونيل  
(رائحة الصنوبر)

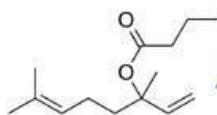
## الأسترات و روائحها ٢



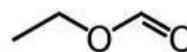
أسيتات اللينائل  
(رائحة اللافندر)



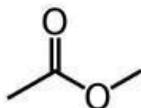
أسيتات الإيثيل  
(رائحة الغراء)



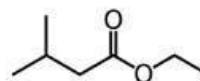
بيوتيرات اللينائل  
(رائحة الدراق)



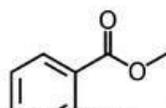
فورمات الأيثيل  
(رائحة الليمون)



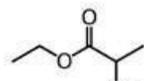
أسيتات الميثيل  
(رائحة طلاء الأظافر)



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.

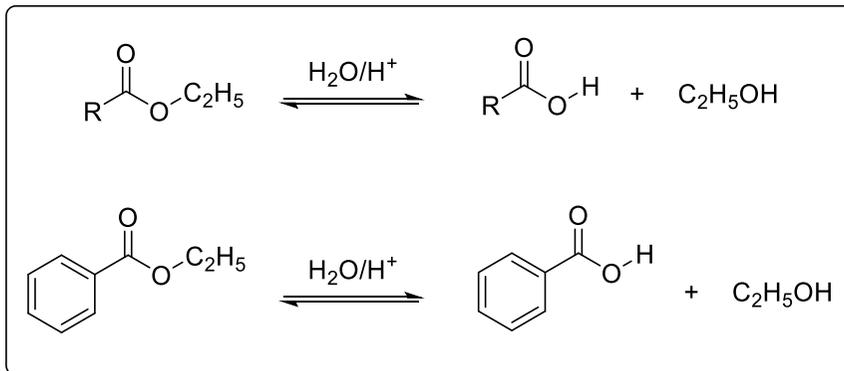
### الخواص الفيزيائية

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.

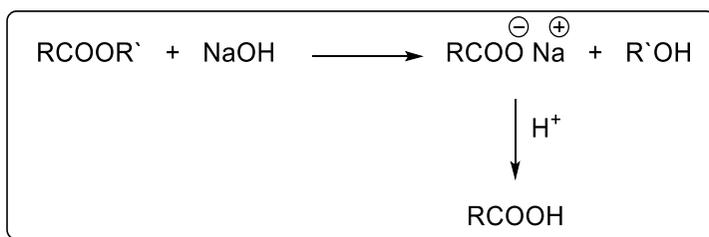
### الخواص الكيميائية

#### أولا: التحلل المائي

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

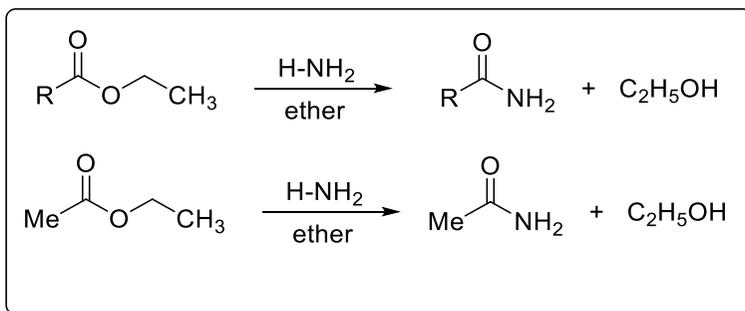


## (2) تحليل في الوسط القاعدي (التصبن)



### ثانياً: التحلل الأمونيومي (النشادري)

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



هناك تفاعلات أخرى تم ذكرها سابقاً كإختزال الإسترات بإستخدام  $\text{LiAlH}_4$  لتحضير الكحولات، كذلك تفاعل الإسترات مع كواشف جرينارد لتحضير الكحولات.