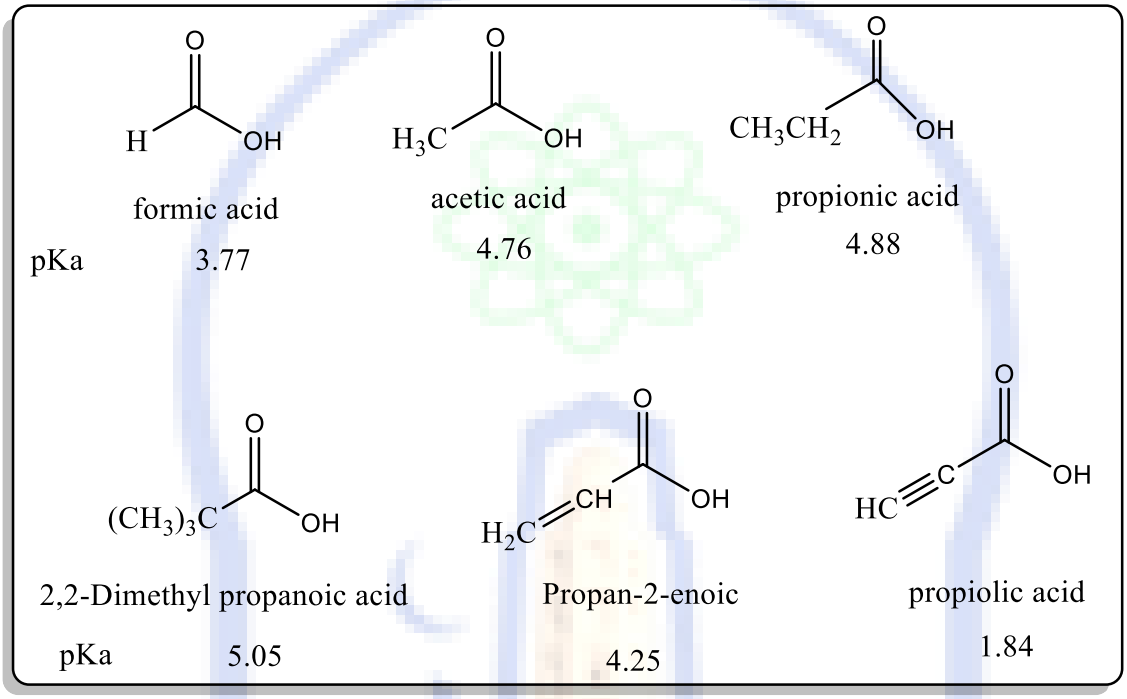
الكلية	التربية للعلوم الصرفة
القسم	الكيمياء
المادة باللغة الانجليزية	Organic Chemistry
المادة باللغة العربية	الكيمياء العضوية
المرحلة الدراسية	الثالثة
اسم التدريسي	د. محمد غنام مخلف
عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية	Simple Aliphatic Acid
عنوان المحاضرة باللغة العربية	الحوامض الاليفاتية البسيطة
رقم المحاضرة	المحاضرة الثانية
المصادر والمراجع	***Organic Chemistry*** 6ed , William H. Brown, Christopher S. Foote, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Bruce M. Novak, 2012 ***Organic Chemistry*** 3ed , Janice Gorzynski Smith, 2011 ***Organic Chemistry"*** by Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren

UNIVERSITY OF ANBAR

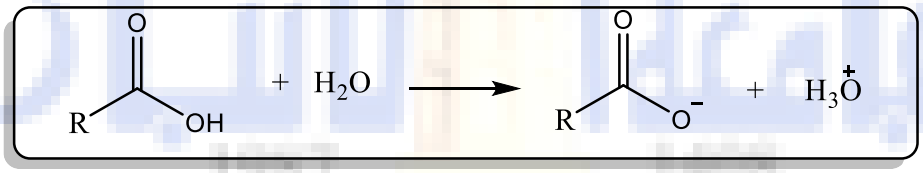
الحوامض الاليفاتية البسيطة

Simple Aliphatic Acid

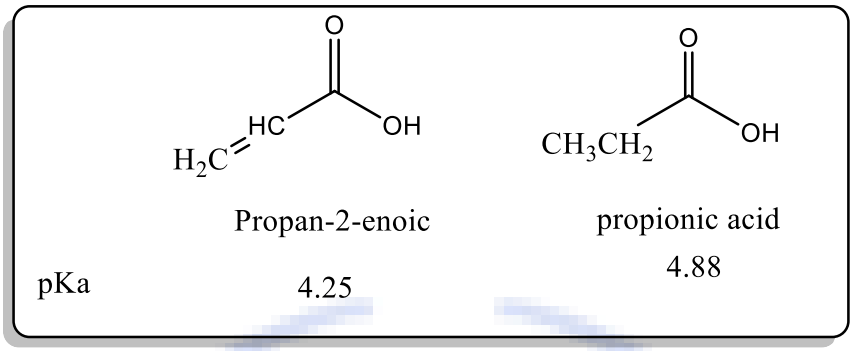
ان ابسط حامض عضوي هو حامض الفوريميكHCOOH , ومن الحوامض الاليفاتية الأخرى هي Acetic Acid, Propanoic Acid وغيرها من الحوامض حيث تختلف قوة حامضيتها من حامض لأخر وكما موضح ادناه:



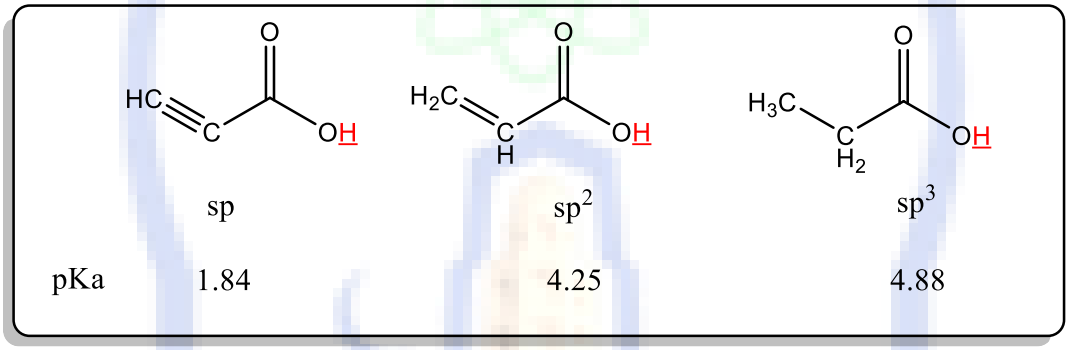
*ان زيادة مجاميع الاكيل والتي تعتبر مجاميع دافعة للالكترونات تقلل من الحامضية وذلك بسبب انها تعمل على زيادة وفرة الالكترونات على ذرة الاوكسجين في الانيون المعوض بالالكيل وهذا ما يسهل التصاقه بالبروتون مرة ثانية



ان اهم العوامل التي تزيد الحامضية هي وجود مجاميع ساحبة للالكترونات مثل مجاميع النايترو NO_2 او الهالوجينات (F, Cl, Br ,I), كذلك ان وجود اصرة مزدوجة مجاورة لمجموعة الكاربوكسيل تعمل على زيادة الحامضية, حيث نلاحظ ان حامض Propenoic Acid هو اعلى حامضية من الحامض Propanoic Acid وكما موضح في ادناه:



ان سبب ذلك هو تهجين ذرة الكاربون α غير المشبعة وهو تهجين من نوع sp^2 وهذا يعني ان الالكترونات تكون منجذبة بصورة اكثر نحو نواة ذرة الكاربون بالمقارنة مع ذرة الكاربون المشبعة والتي يكون تهجينها من نوع sp^3 , ان تزداد الحامضية بسبب زيادة الصفة s حيث كلما تزداد زيادة الحامضية وكما موضح ادناه:



نلاحظ ان قوة الحامضية تزداد كلما زادت الصفة s أي بزيادة السحب الالكتروني.

الحوامض الاليفاتية المعوضة

Substituted Aliphatic Acids

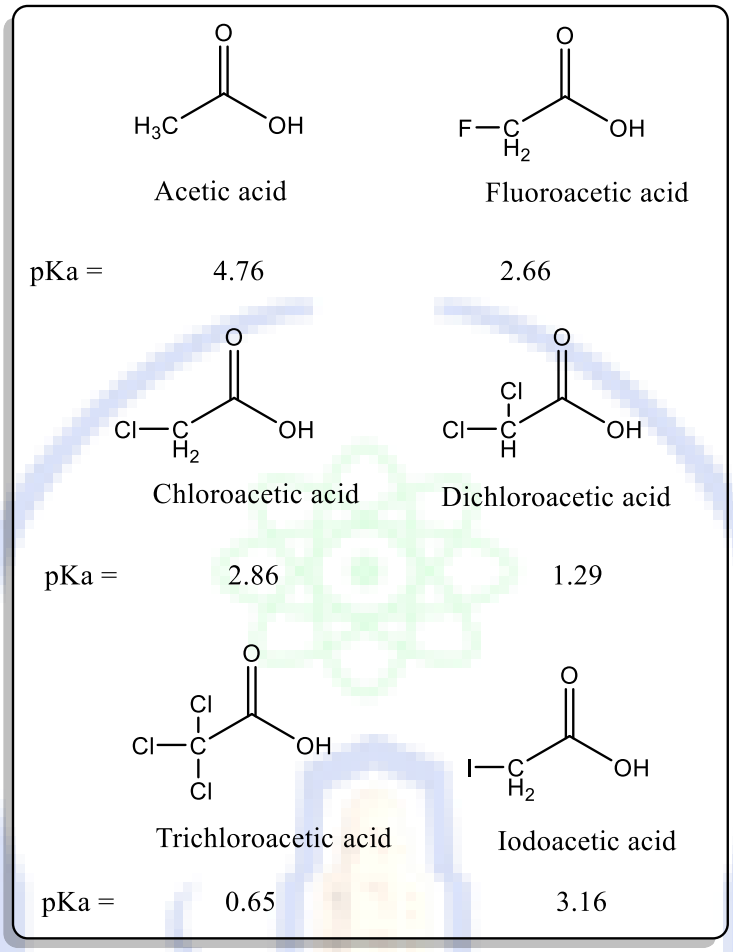
تصنف المجاميع المعوضة الى صنفين هما:

1- مجاميع ساحبة للالكترونات.
2- مجاميع دافعة للالكترونات.

في حالة تعويض مجاميع ساحبة للالكترونات على الحوامض الاليفاتية البسيطة تؤدي هذه المجاميع الى زيادة الحامضية بالمقارنة مع الحوامض غير المعوضة, مثال ذلك الهالوجينات تمتلك حث الكتروني ساحب أي تعتبر مجاميع ساحبة للالكترونات فأنها تعمل على زيادة الحامضية وهذا ما يمكن ملاحظته من خلال قيم pKa :

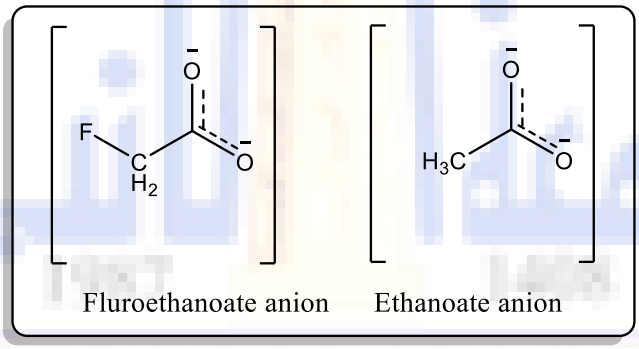
$$X = F > Cl > Br > I$$

زيادة قوة الحث الساحب



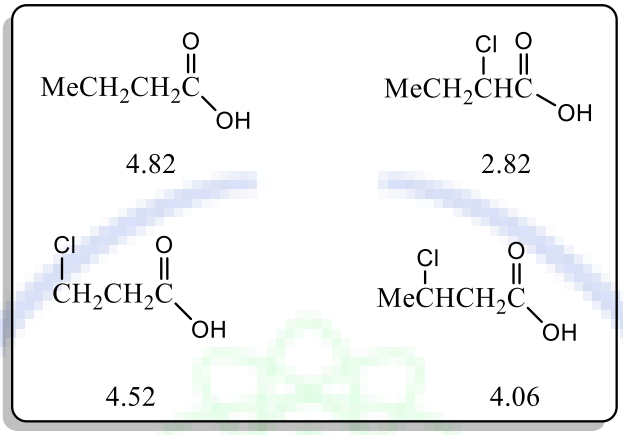
$$FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > ICH_2COOH$$

ان انيون الحامض Fluoro ethanoic acid هو اكثر استقرارا من انيون الحامض Ethanoic Acid



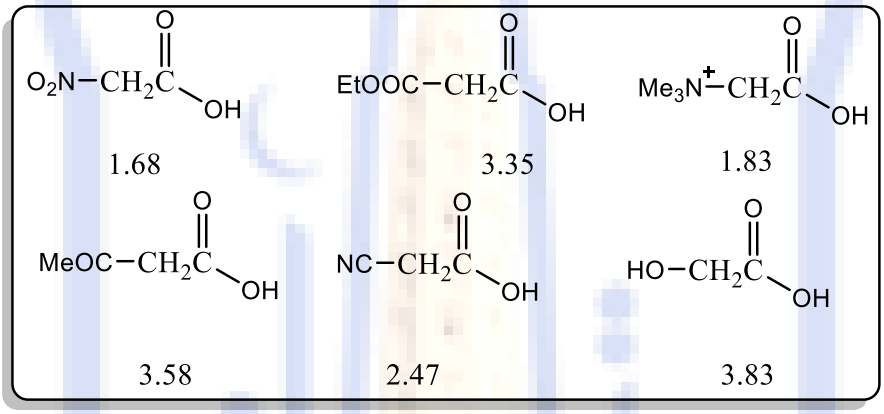
ان انيون الحامض Fluoro ethanoic acid تحدث فيه انتشار للشحنة وذلك لان ذرات الهالوجين المعوضة تلعب دورا مهما في انتشار الشحنة السالبة وبالتالي سوف تكون الطاقة اقل أي استقرارية اكثر اما انيون Ethanoic Acid فان الشحنة السالبة تكون مقتصرة فقط على CO_2^- أي تكون طاقة اعلى وبالتالي استقرارية اقل, عندما يتم تعويض ذرة هالوجين عند موقع ابعد من الموقع α المجاور لمجموعة الكاربوكسيل سوف يكون له تأثير قليل بالمقارنه اذا تم تعويضة على الموقع α وذلك لان الحث الالكتروني له سوف يقل وبسرعة من خلال السلسلة المشبعة وبالتالي يقلل من انتشار الشحنة السالبة, أي انها تكون

مركزة اكثر في انيون الكاربوكسيلات وبالتالي فان قوة الحامض سوف تكون متقاربة من قوة الحوامض الاليفاتية غير المعوضة.



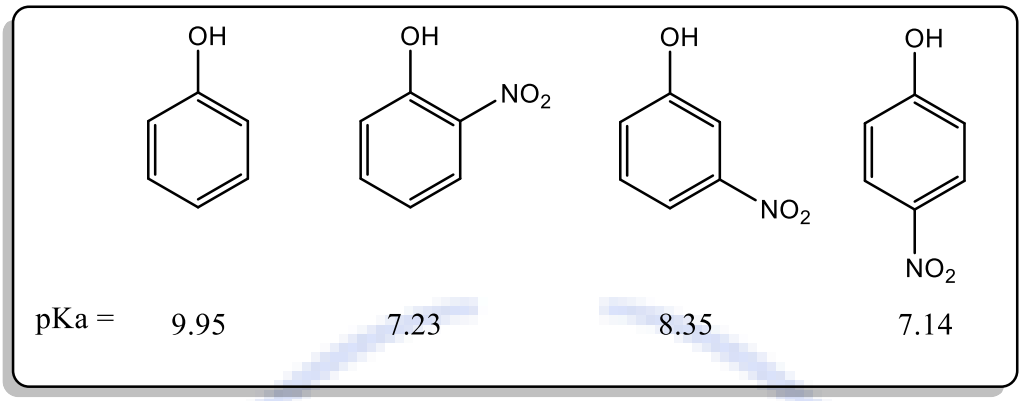
كلما ابتعدت المجاميع الساحبة للالكترونات عن مجموعة الحامض سوف تقل الحامضية (أي تزداد قيمة pKa)من المجاميع الساحبة هي:

NO_2, CN ,R_3N^+, SO_2R, -COO, -COOR, OH, OCH_3



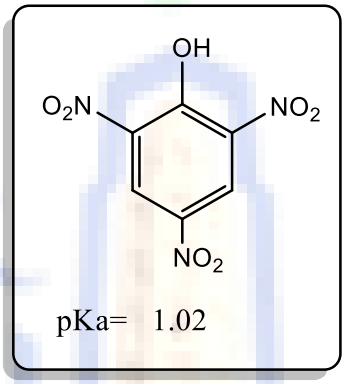
الفينولات Phenols

ان قوة حامضية الفينولات تتأثر بوجود المجاميع المعوضة , اذ ان وجود المجاميع الساحبة للالكترونات تؤدي الى زيادة حامضية الفينولات, مثال ذلك في حالة وجود مجاميع النايترو المعوضة نلاحظ ان تأثير الحث الالكتروني الساحب لمجاميع النايترو سوف يتضاءل مع بعد المسافه أي عند الانتقال من الموقع اورثو- ثم ميتا m- ثم بارا *p*- ولكن بنفس الوقت هنالك تأثير ميزوميري ساحب للالكترونات عندما تكون مجموعة النايترو في الموقع اورثو- او بارا *p*-وليس في الموقع ميتاm- وهذا يسهل التأين من خلال استقرار الانيون الناتج من خلال انتشار الشحنه عن طريق الرنين (اللاموضعية) وعلية فمن المحتمل ان نتوقع ان يكون كل من المركب o-and *p*-nitrophenol اكثر حامضية من المركب m-nitrophenol وحسب ما موضح ادناه:

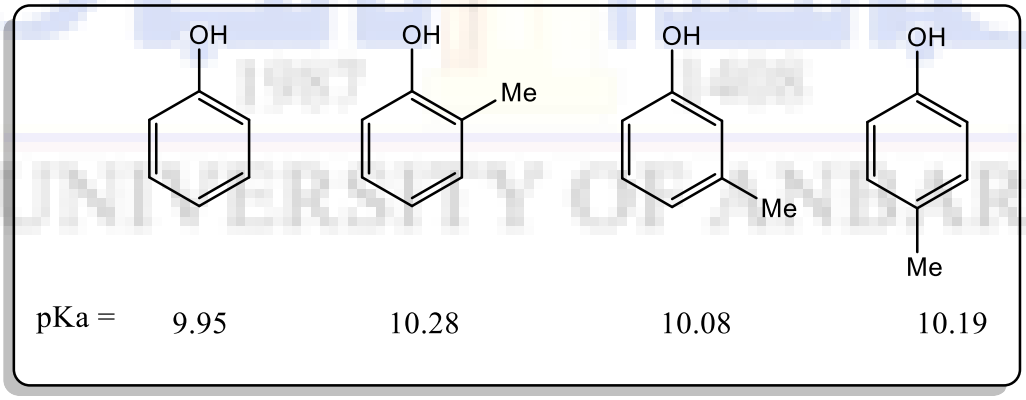


ان o-nitrophenol اكثر اســتقرار من المركب *p*-nitrophenol وهذا يعود للتأصــر الهيدروجيني الضمني الذي يكون في الموق -o ولايوجد عند الموقع -*p* .

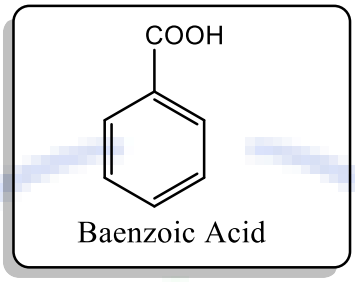
ان حامض البكريك (2,4,6-trinitrophenol = picric acid) حامض قوي جدا, حيث ان السبب في ذلك هو وجود ثلاث مجاميع نايترو معوضة اثنين منها على الموقه اورثو والثالثة تكون عند الموقع بار.



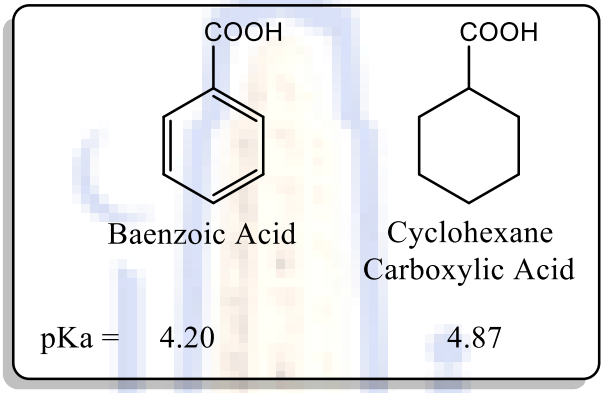
ان وجود مجاميع دافعة للالكترونات تعمل على تقليل الحامضية مثال ذلك وجود مجاميع الالكيل والتي تعتبر مجاميع دافعة للالكترونات سوف تعمل على تقليل الحامضية حيث تعمل هذه المجاميع على تقليل الاستقرارية لايون الفينوكسيد من خلال عرقلة تداخل الشحنة السالبة مع الاوربتالات π اللاموضعية للجزيئة الاروماتية.



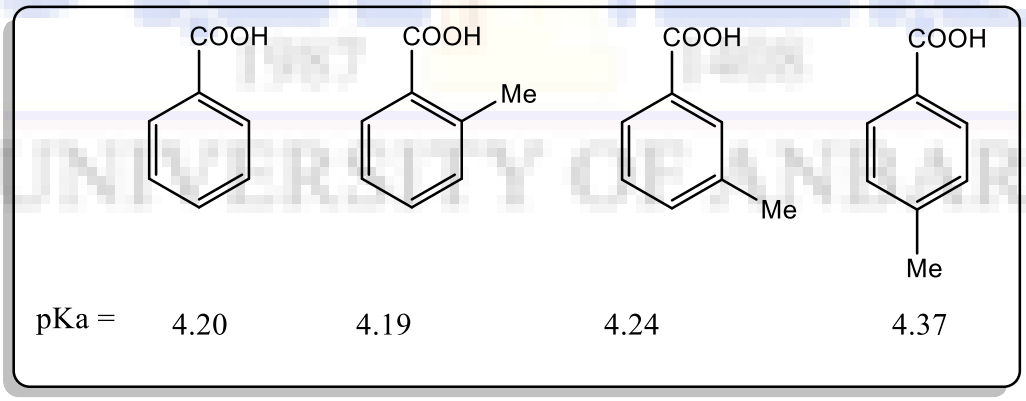
ان ابسط حامض عضوي اروماتي هو حامض البنزويك والذي يمتلك الصيغة التالية:



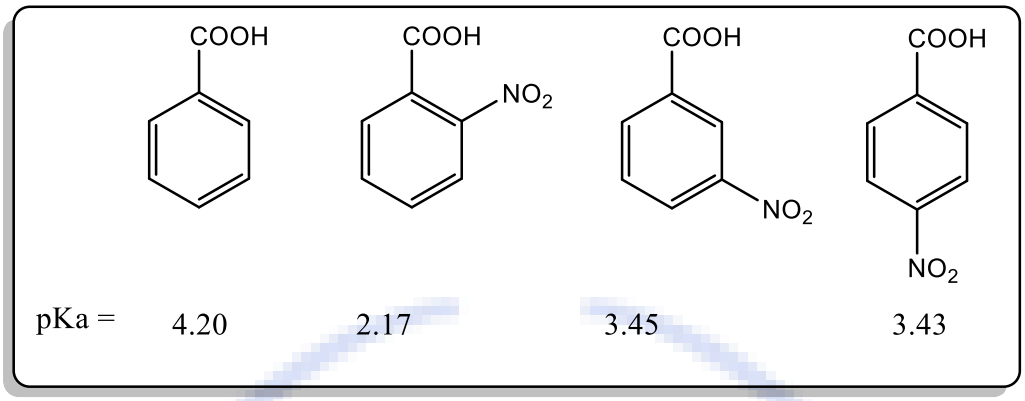
ان حامض البنزويك هو اقوى حامضية من الحامض الذي يكون شبيه لكنه يكون مشبع وهو الحامض الكاربوكسيلي السايكلوهكسان Cyclohexane Carboxylic Acid وذلك لان مجموعة الفنيل (الحلقة الاروماتية) سوف تكون عباره عن مجموعة ساحبة للالكترونات حيث يكون تهجين ذرات الكاربون فيها من نوع SP^2 والتي تكون متصلة بمجموعة الكاربوكسيل وبالتالي سوف تزيد من الاستقرارية بالمقارنه مع الحلقة السداسية المشبعة والذي يكون تهجينها من نوع SP^3



ان وجود مجاميع الكيل تعمل على تقليل قوة الحامضية من خلال الدفع الالكتروني, حيث نلاحظ ان حامض البنزويك الغير معوض يكون اكثر حامضية من المعوض بمجاميع الكيل على مواقع مختلفة وكما موضح ادناه:

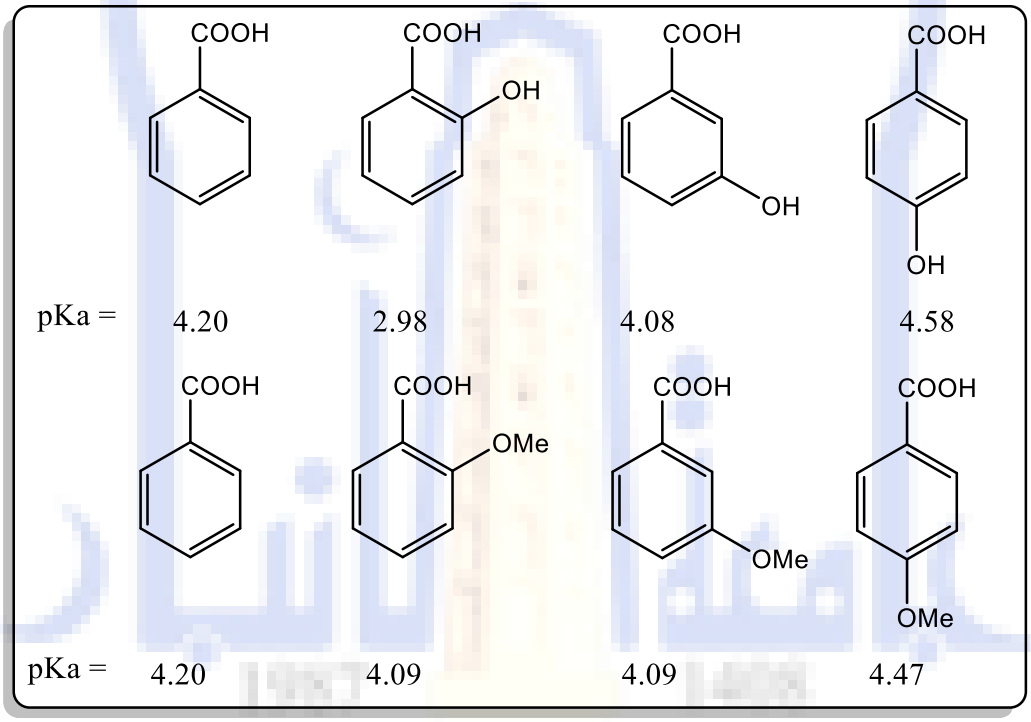


اما عند وجود معوضة مجاميع ساحبة للالكترونات في الموقع اورثو وبار فان الحامضية سوف تزداد وهذا يعود الى استقرارية الانيون وبالتالي زيادة الحامضية وحسب ما موضح ادناه:

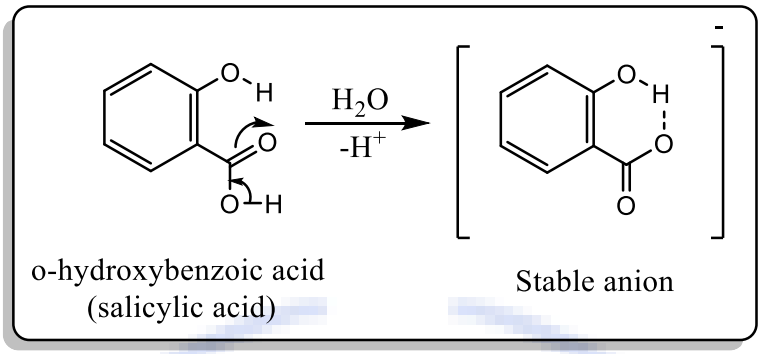


- ان حامض o-nitrobenzoic acid هو حامض قوي جدا؟ ما السبب؟

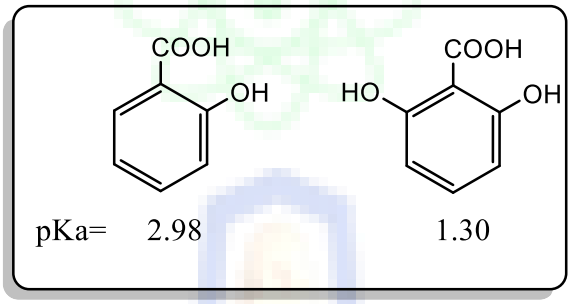
عند وجود مجاميع مثل -OMe, -OH او هالوجين (-X) فان هذا المجاميع سوف يكون لها تأثيرين الأول هو تأثير الكتروني ساحب للالكترونات, اما الثاني فان لها تأثير ميزوميري دافع للالكترونات (من خلال المزدوج الالكتروني الذي يدخل برنين مع اوربتالات π للحلقة الاروماتية) عند الموقع o-,*p*- بالمقارنه مع الحامض المعوض عن الموقع m- وكما موضح ادناة:

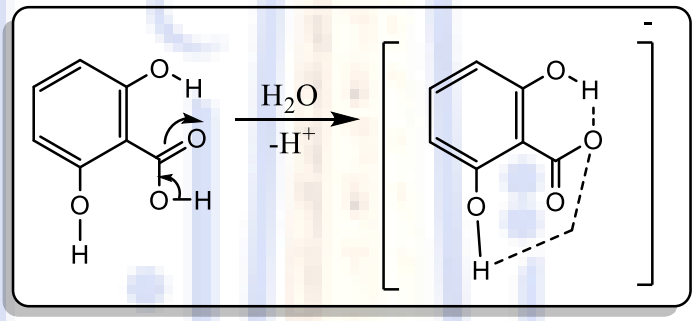


ان o-hydroxybenzoic acid هو اكثر حامضية واكثرا استقرار من الايزومرين m-, *p*- وكذلك هو اقوى حامضية من الحامض o-methoxybenzoic acid حيث ان سبب ذلك هو التداخل المباشر بين المجاميع المعوضة وعليه فأن التاصر الهيدروجيني الضمني سوف يعمل على زيادة استقرارية الانيون الناتج من o-methoxybenzoic acid من خلال انتشار الشحنة السالبة عن طريق اللاموضوعية.



عند تعويض موقعي -o اورثو بمجاميع هيدروكسيل وجد ان للحامض 2,6-dihydroxybenzoic acid له pKa= 1.30 أي انه حامض قوي جدا, وهذا يعود الى الاستقرارية العالية للانيون المتكون عن طريق الرنين (أي اللاموضعيه للشحنة) بالاضافى الى التأصر الهيدروجيني الضمني

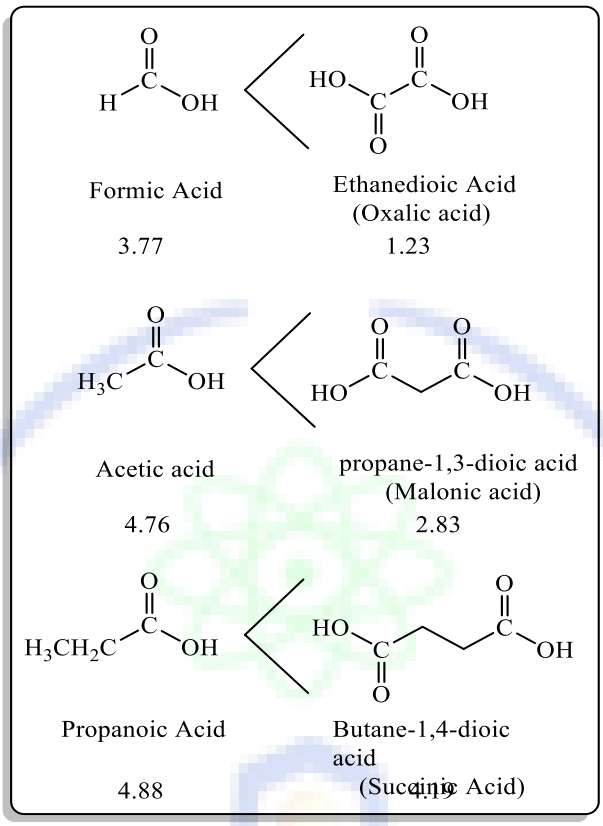


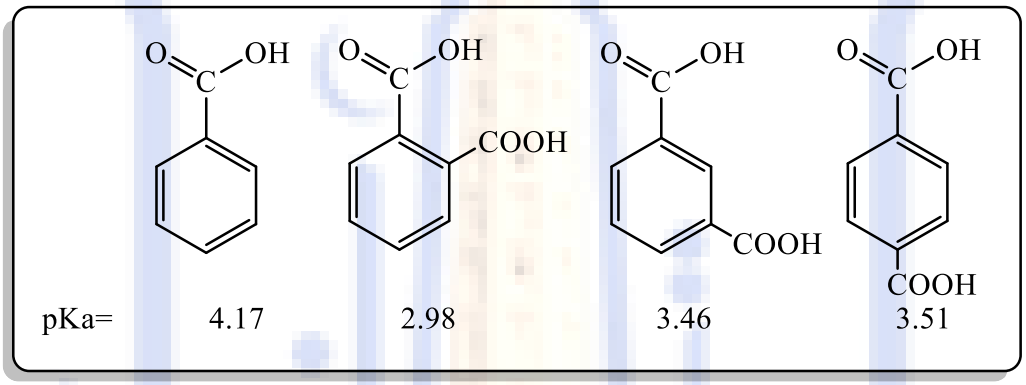


الحوامض ثنائية الكاربوكسيل Dicarboxylic Acids

وهي الحوامض التي تمتلك مجموعتين كاربوكسيل, وبما انه مجموعة الكاربوكسيل تعتبر مجموعة ساحبة للالكترونات أي تمتلك حث الكتروني ساحب فأن وجود مجموعة ثانية في الحامض فأنه من المتوقع ان تعمل على زيادة قوة الحامض كما موضح ادناه:

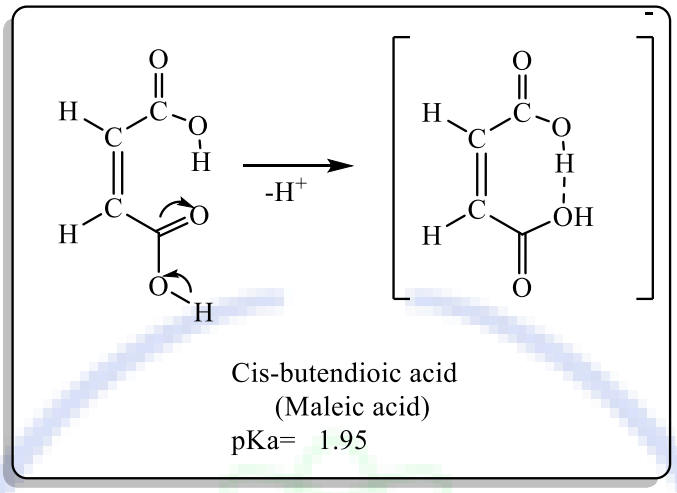
UNIVERSITY OF ANBAR



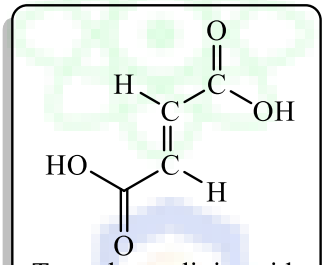


ان الحامض maleic (Cis-butendioic acid) هو اقوى حامضية بكثير من الحامض Fumaric (Trans-butendioic acid) وهذا يعود الى التأصر الهيدروجيني الضمني الذي يمكن ان يحصل في Maleic acid ولايحصل في Fumaric acid , والذي يعمل على زيادة الاستقراريه النسبية للانيون احادي الشحنة.

UNIVERSITY OF ANBAR



Cis-butendioic acid
(Maleic acid)
pKa= 1.95



Trans-butendioic acid
(Fumaric acid)
pKa= 3.02

UNIVERSITY OF ANBAR