+ Chapter 7 :-

Carboxylic Acids and their derivatives

Functional group ⟶ Carboxyl group $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

$\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ or $COOH$ or CO_2H

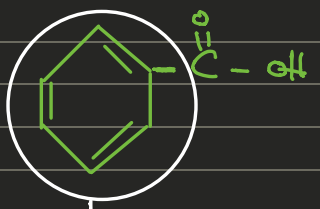
Carboxyl = Carbonyl + hydroxyl

$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ $C-OH$

* تصنف الحموض الكربوكسيلية حسب المركب المرتبط فيه :-

Aliphatic asid ⟶ $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

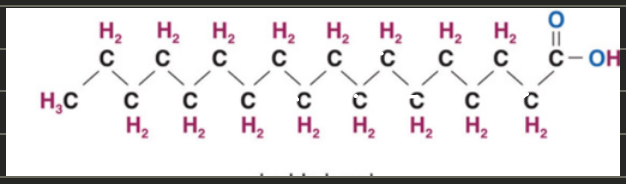
Aliphatic group

Aromatic asid ⟶ 

Aromatic group

Fatty aside :-

1. long Chain سلسلة طويلة
2. Straighr - Chain سلسلة مستقيمة
3. even numbers of Carbons تحتوي على عدد زوجي من C



Ex :-

1. Fats :- تكون في حيوانات
2. waxes :- تكون في نباتات

IUPAC:-

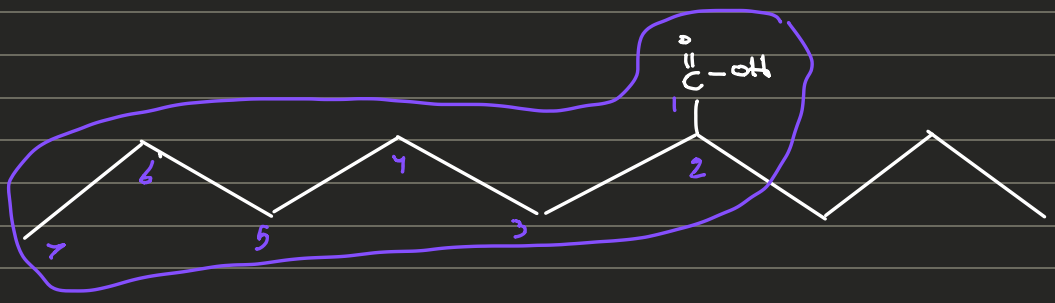
Alkane -e + oic asid ⟶ Alkanioc asid [1]

[2] اطول سلسلة كربونية تحتوي على $-C(=O)-OH$

[3] اذا تتابعت سلسلتين في طول ⟵ سلسلة اكثر تفرع

[4] نأخذ كربونة $-C(=O)-OH$ دائمًا رقم (1)

Ex 1-



2-propyl heptanoic asid

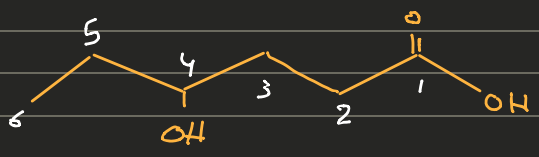
تسمية حسب ⟵ Priority

أهم

Carboxylic asids > aldehyde > ketone > alcohol > amine > alkyne > alkene > ether

Ex

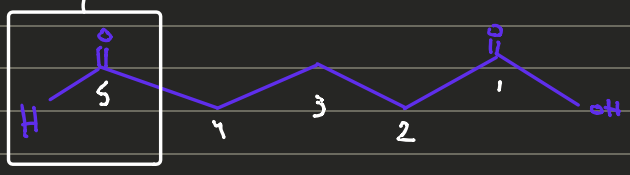
[1]



4-hydroxy hexanoic asid

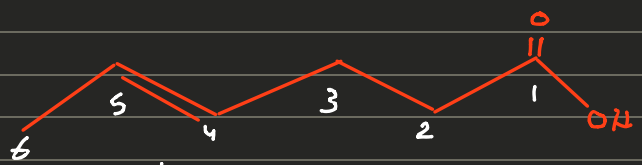
aldehyde ⟵

[2]

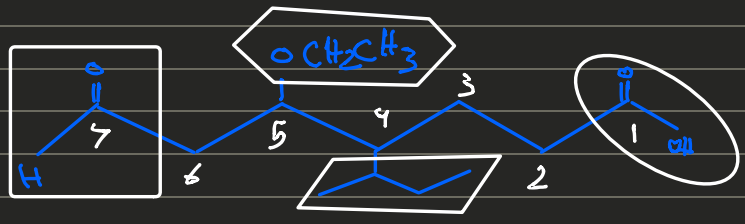


5-oxo pentanoic asid

[3]



4-hexenoic asid

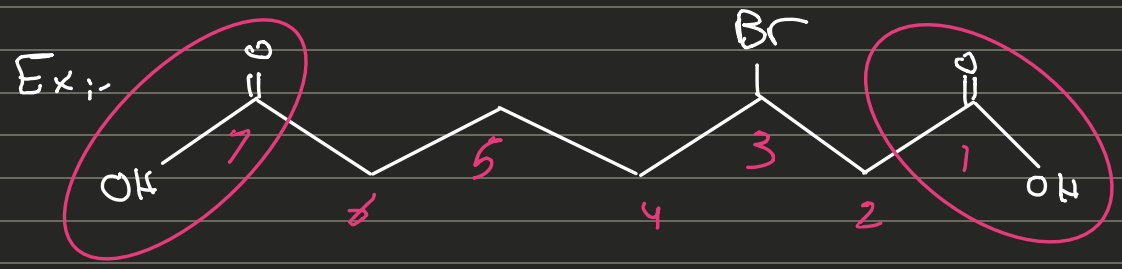


4-Secbutyl-5-ethoxy-7oxo-heptanoic asid

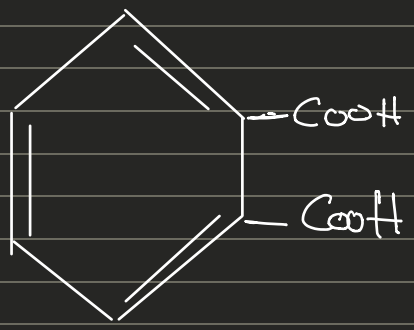
Dicarboxylic asids:-

Two $\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ مركب عضوي يحتوي على

Ex:-



3-bromo heptan dioic asid

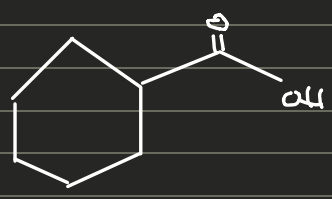


Benzene 1,2 dicarboxylic asid

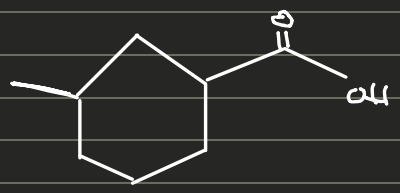
IUPAC :-

cyclo carboxylic aside

- Cycloalkane + Carboxylic aside



Cyclohexane Carboxylic aside



3-methyl Cyclohexane Carboxylic aside

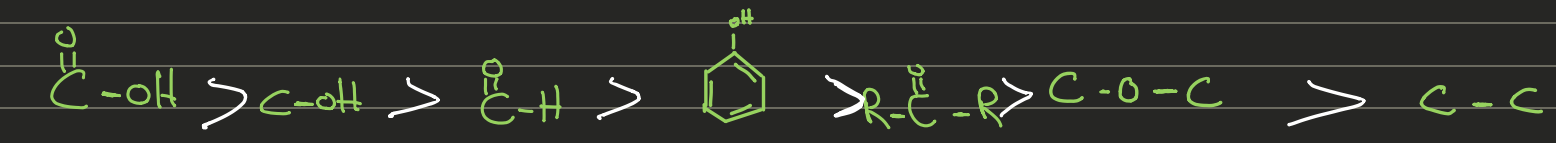
تأخذ OH ترقيم 1 وبأخذ التفرع اقل ترقيم

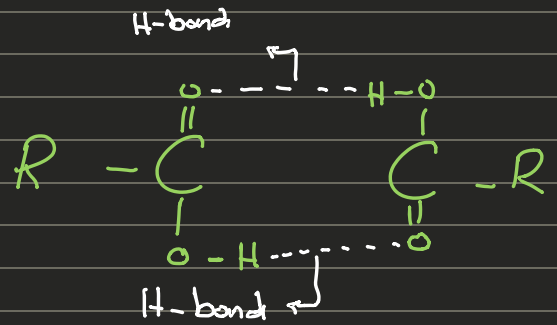
* Physical properties go

- Carboxylic acids :- 1) polar

2) Form H-bonds → Themselves (مع نفسها)
→ other molecules (مع مركب آخر)

1) Boiling points :-





2) Solubility in water :-

* حمض الكربوكسيلي قابل الذوبان في الماء لديه ميتي كل H-bonds

- كلما قلت (C) ← تزداد ← علاقة عكسية بين ذائبية وعدد (C)

لـ لديه ← non polar ← R ← لـ

عند زيادة R ↑ ← polarity ← ↓ ← ↓

Aliphatic asid ⟶ Completely miscibe in water

Aromatic asid ⟶ insoluble in water

∴ Note

1. كلما زاد عدد C ↑B.p ↓S
2. كلما زاد عدد مجموعات OH ↑B.p ↑S بسبب زيادة H-bond
3. كلما زاد عدد التفرعات ↓BP ↑S

+ Acid strength and structure :-

عند تفاعل Carboxylic acids - water + hydronium ion → RCOO⁻

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\overset{(H^+}{\curvearrowleft} + H_2O \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + H_3O^+$$

Carboxylate anion — Hydronium ion

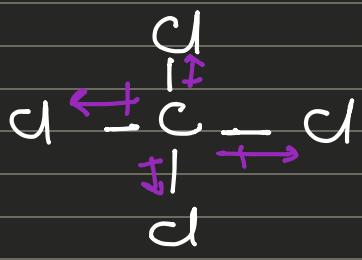
Carboxylic asid > phenols > alcohols

- القاعدة المرافقة للكحول أكثر قاعدية من Carboxylate لان شحنة سالبة على $R-C-O^-$ تكون على ذرة اكسجين وحدة لكنه في $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-$ تتوزع شحنة سالبة على (2) ← اقل قاعدة في Resonance

*Acidity :-

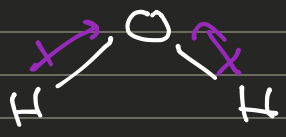
- Electron withdrawing group :- (EWG)

هي المجموعات اللي تسحب الإلكترونات الرابطة في اتجاه نفسها



- Electron donating groups : (EDG)

هي المجموعات اللي تدفع الإلكترونات إتجاه ذرة اخرى



كلما زاد مجموعات ساحبه (EWG) ← acidity ←

كلما زاد مجموعات دافعه (EDG) ← acidity ↓

عند زيادة الديونات سحب acidity تزداد بس حسب شحنة سالبة ف (O)

- يزيد استقرار - اقل طاقة - تقل قوة قاعدة مرافقة سهم كلاقة عكسية بين قاعدة مرافقة و H2O

حمض قوي ← قاعدة مرافقة ضعيفة

حمض ضعيف ← قاعدة مرافقة قوية

$OCH_3 < OH < NH_2 < COOR < COOH < SO_3H < CN < NO_2$ ← (EWG) ← Ph

$I < Br < Cl < F$ ← X

CH_3O, C_2H_5, CH_3 ← (EDG)

Preparation of acid :-

[1] Hydrolysis of Cyanides :

H_2O عامل ← (In acid)

$$R-C^{\delta+}\equiv N^{\delta-} + 2H_2O \xrightarrow[\text{في وسط حمضي}]{H^+\ OH^-,\ HCl} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_4Cl$$

Carboxylic acid

(In base)

$$R-C^{\delta+}\equiv N^{\delta-} + 2H_2O \xrightarrow[H^+\ OH^-]{NaOH} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-Na^+ + NH_3$$

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-Na^+$ → (+ H^+) → Carboxylate Salt

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

Carboxylic acid

[2] Reaction of grignard reagent with Co_2 :-

$$R^{\delta-}-Mg^{\delta+}X + O^{\delta-}=C^{\delta+}=O^{\delta-} \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgX \xrightarrow{H_3O^+} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

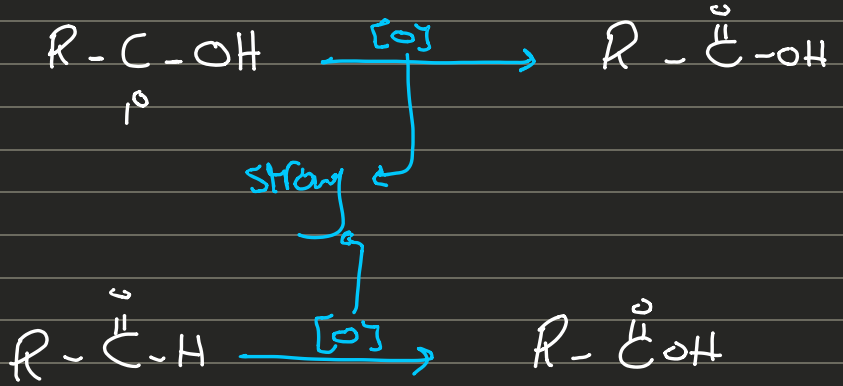
($O^{\delta-}=C^{\delta+}=O^{\delta-}$ = Co_2)

$R-MgX$ ← ... → Co_2 من

* note : يعمل التفاعل على زيادة طول سلسلة

$$CH_3CH_2Cl + Mg \xrightarrow{Ether} CH_3CH_2MgCl + Co_2 \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

[3] Oxidation of primary alcohol and aldehyde ⟶ with strong oxidizing

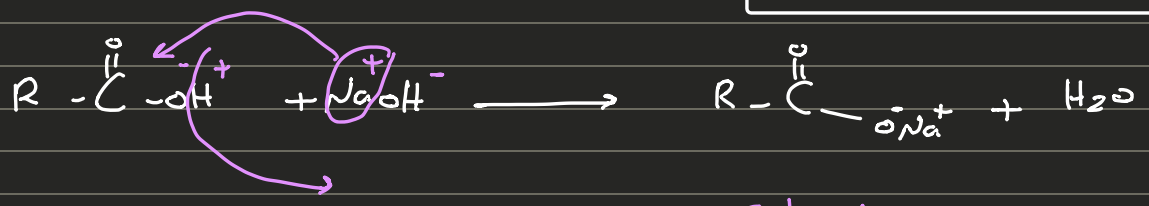


ملحوظة :- عامل مؤكسد قوي يؤكسد الالدهايد فقط ليؤكسد الكحول Ag_2O

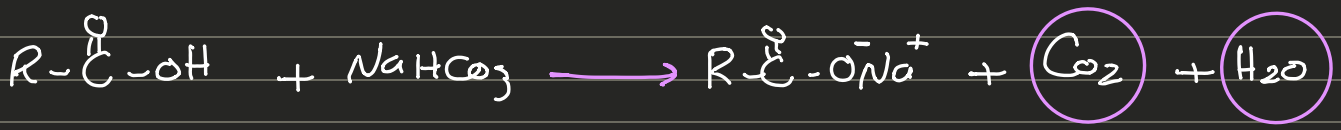
- Reaction of carboxylic acids :-

ملحوظة :-
Strong → Na , K

[1] Reaction with Base salt :-



Carboxylate salt



ملح

ملحوظة :- عند تفاعل ROH , phenols , RCOOH

NaOH ⟶ no rxn $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-Na^+ + H_2O$

$NaHCO_3$ ⟶ no rxn no rxn $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-Na^+$ عند تفاعل

2) Nucleophilic substitution (استبدال)

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{Nu} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Nu$$

A

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{+}{O}H^{-} + CH_3\bar{O}H^{+} \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 + H_2O$$

Ester

B

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3NH_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHCH_3 + H_2O$$

$CH_3NH_2 \rightarrow CH_3\bar{N}H^{+}H$ (protonation)

2° Amide

3

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + SOCl_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$$

$SOCl_2$ or PCl_5 or PCl_3

$Cl-\overset{O}{\overset{\|}{S}}^{+}-\bar{Cl}$

4

$$2\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$$

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$[J] ← leaving group

leaving group ← J

* note: ترتيب حسب Reactivity يعتمد على كلما زادة قاعدة leaving group ← Reactivity قل

$$NH_2^{-} > OH^{-} > OR^{-} > SR > O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR > Cl^{-}$$

← كل ما زاد عدد (C) قل نشاط لان EDG تقل نشاط

↑ Basicity

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X > R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R > R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SR > R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR > R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$$

← ↑ Reactivity

* note: يمكن تحضير المركبات الاقل نشاط من مركبات اكثر نشاط

* Carboxylic acid derivatives:

hydroxy part (-OH) replaced other groups

Acid Chloride:-

Acyl Chlorides → $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$

→ more Common and less expensiv Br, I

→ لازم تكون Cl مرنين

تسمية

✱ Nomenclature:-

Alkanoic acid − ic acid + yl Chloride ⟶ Alkanoyl Chloride

preparation :-

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + SOCl_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$$

$SOCl_2$ ↓ $SOCl^+ \; Cl^-$

Reactions :-

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$

- H^+, OH^- → $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HCl$
- CH_3OH → $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 + HCl$ (Ester)
- $2NH_3$ → $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + NH_4Cl$ (Amide)

NH_2^- , NH_4^+

Esters

Esters → OR^- ← OH^- في مستخدمات الكحول عند استبدال

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR$ or $R-COOR$ or $R-CO_2R$

Nomenclature:-

جزء R من $-OR$ هنسميه الأول

Ex: $CH_3COOCH_2CH_3$

Ethanoate Ethyl

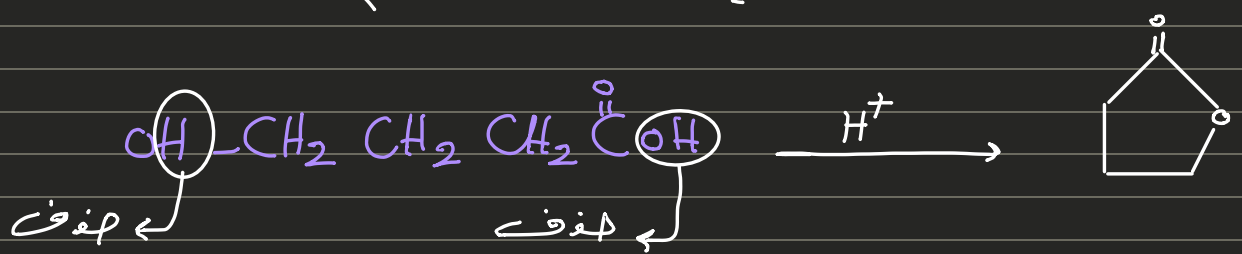
⟶ Ethyl Ethanoate

Preparation:-

[1] حمض كربوكسيلي + كحول ← حرارة ← وسط حمضي (H^+, HCl, H_2SO_4) ← Esters

* يحتاج تفاعل الى حرارة ووسط حمضي لتحضير مركب اكثر نشاطاً من مركب اقل نشاط

[2] اذا احتوى الحمض كربوكسيلي على (OH) في نفس سلسلة ← يحدث له تفاعل داخلي بوجود H^+ ← Lactones



Reactions:-

[1] تصبين ← Esters + قاعدة ← حرارة هاي ← ملح + كحول

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R + NaOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-Na^+ + ROH$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-Na^+ + H^+ \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

ملح كربوكسيلي — حمض كربوكسيلي

كول + $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ ← NH_3 + Esters [2]

1° 2° 3°

$R-NH_2$ $R-NH-R$ $R-\underset{R}{\underset{|}{N}}-R$

لا يتفاعل لعدم وجود هيدروجين على N

$R-\overset{O^+}{\overset{\|}{C}}-O\,R^-$ + NH_3 ⟶ $R\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$ + ROH

NH_2^- H^+

Amides

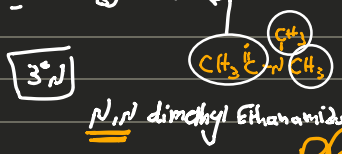
→ least reactive

→ $R-CONH_2$

Nomenclature :-

Alkanoic acid -oic acid + amide → Alkanamide

* عند تسمية 1°, 2°, 3° لم نستخدم N بدل استخدام ت



Preparation :-

1) حمض كربوكسيلي + NH_3 ← NH_3 + $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_3$

Reactions :-

1) $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H^+OH^- \xrightarrow[OH^-]{H^+} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

2) اختزال ← $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow[Ether]{LiAlH_4} R-\overset{H}{\overset{H}{C}}-NH_2$

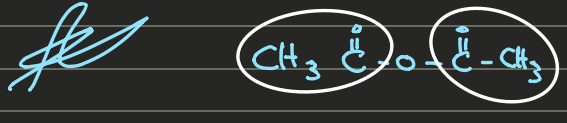
كسر رابطة π واضافة H_2

* acid anhydrides so

→ $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$ or $RCOOCOR$ or RCO_2COR

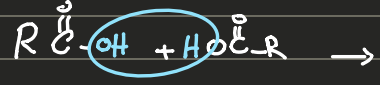
→ IUPAC :-

Alkanoic acid - acid + anhydride

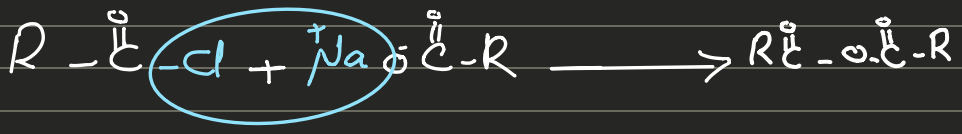


Preparation:-

1) حمض كربوكسيلي + حمض كربوكسيلي ← نزف H_2O



2) Carboxylic salts + acid Chlorides ← نزف Cl + Na



Reactions:-