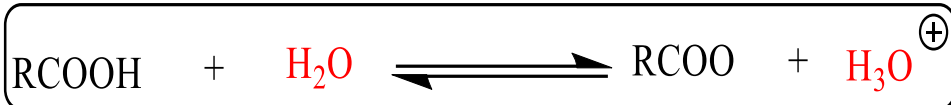
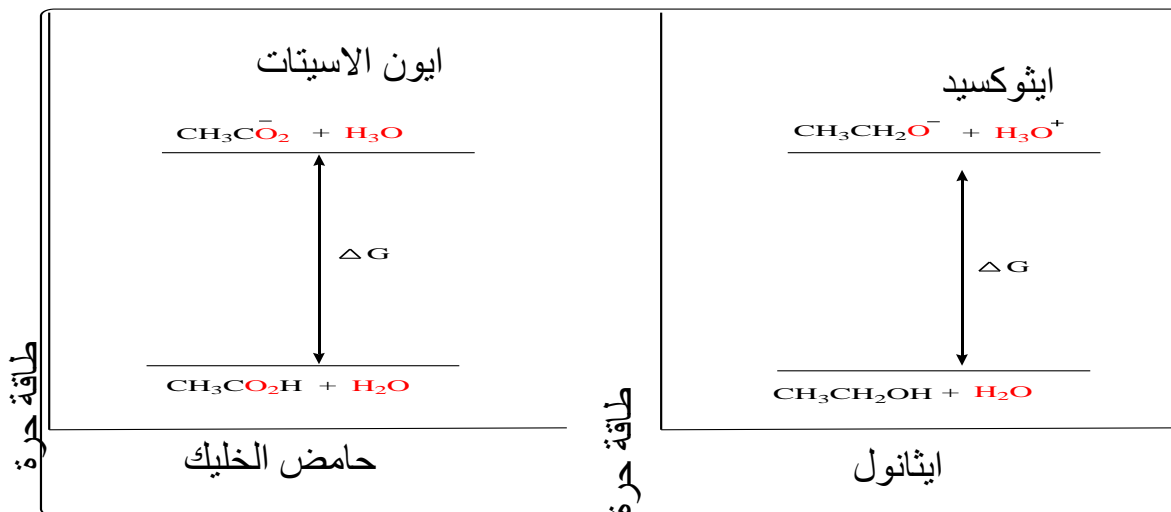


7.1 الحوامض العضوية

أهم صنف من الحوامض العضوية هو الحوامض الكربوكسيلية وتتميز باحتوائها على مجموعة كربوكسيل. يمكن التنبؤ بالحامضية النسبية للحوامض العضوية من فحص تراكيبيها وقواعدها المقترنة فمثلا مقارنة حامض الخليك مع حامضي آخر وليكن الايثانول فكل منهما يمكن أن يعطى بروتون الى الماء .



يميل التوازن في التفاعل الاول الى اليمين وذلك لان ايون الاسيتات يكون مستقرا بسبب الريزونانس بينما هذا لا يحدث لايون الايتوكسيد وعليه يكون الفرق في الطاقة بين حامض الخليك وايون الاسيتات صغيرا بينما يكون الفرق كبيرا بين الايثانول وايون الايتوكسيد كما هو واضح من الشكل (1) وعليه يكون حامض الخليك اكثر حامضية من الايثانول وايون الايتوكسيد أقوى قاعدية من أيون الاسيتات



الشكل (1) فرق الطاقة بين حامض الخليك والايثانول

تعتمد قوة الحامض العضوي كذلك على طبيعة مجموعة R عموما تزيد مجموعة الساحبة للإلكترونات من قوة الحامض وتقل قيمة pK_a فمثلا حامض كلورو الخليك أقوى من حامض الخليك. بالنسبة للحوامض الكربوكسيلية الأروماتية يكون حامض البنزويك $pK_a=4.30$ أكثر حامضية من الحامض المشبع المقابل حامض الهكسان الحلقي الكربوكسيلي $pK_a=4.87$ مما يشير الى ان لمجموعة الفينيل تأثير ساحب للإلكترونات مثل الاصرة الثنائية بالمقارنة مع ذرة الكربون المشبعة المرتبطة الى مجموعة الكربوكسيل وذلك لان ذرة الكربون ذات تهجين (sp^2) تسحب

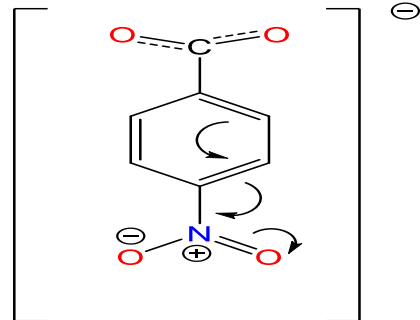
الإلكترونات بقوة أكبر من ذرة الكربون ذات تهجين (sp^3)، وان تعويض مجاميع الألكيل يؤثر على قوة حامض البنزويك وكما موضح من قيم pK_a في الجدول (7) أدناه:

الجدول (7) قيم pK_a لحوامض البنزويك

الحامض	pK_a
حامض البنزويك	4.30
حامض ميتا مثيل بنزويك	4.24
حامض بارا مثيل بنزويك	4.34

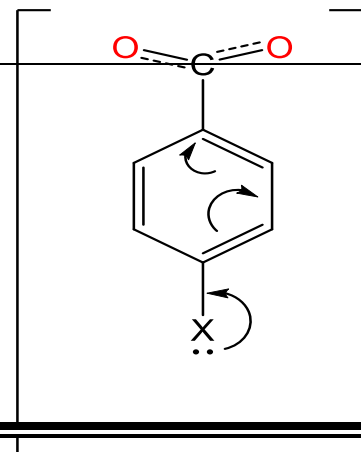
ولكن المجاميع الساحبة للإلكترونات تزيد من حامضيتها ويكون التأثير أكثر وضوحا عندما تكون هذه المجاميع معوضة في المواقع أورثو بارا .

	pK_a
$C_6H_5CO_2H$	4.20
<i>o</i> - $O_2NC_6H_4CO_2H$	2.17
<i>m</i> - $O_2NC_6H_4CO_2H$	3.45
<i>p</i> - $O_2NC_6H_4CO_2H$	3.43
$3,5(O_2N)_2C_6H_3CO_2H$	2.83



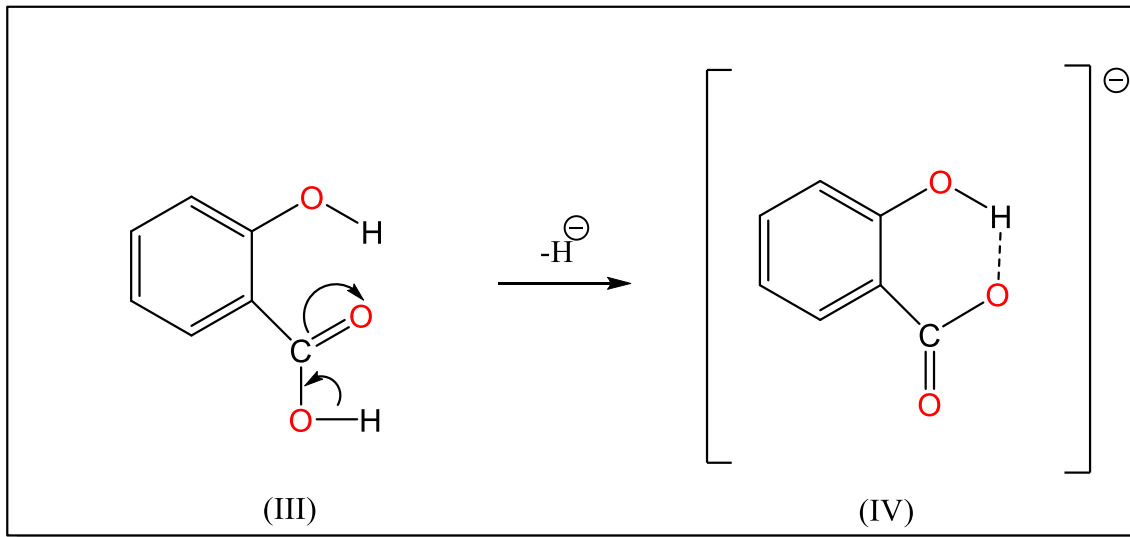
التأثير الواضح في حالة أورثو نيترو ربما يكون بسبب قصر المسافة الذي يعمل خلالها التأثير الحاث. وجود مجاميع أخرى مثل مجاميع الهيدروكسيل والميثوكسي أو الهالوجين التي لها تأثير حاث صاحب وتأثير ميزوميري دافع للإلكترونات في المواقع أورثو بارا يؤدي إلى أن تكون الحوامض المعوضة في الموقع بارا أقل حامضية من تلك المعوضة في الموقع ميتا وفي بعض الحالات قد تكون أضعف من الحامض غير المعوض نفسه كما هي الحال مع حامض بارا هيدروكسي بنزويك قيم pK_a الآتية توضح ذلك .

pK_a of $XC_6H_4CO_2H$		H	Cl	Br	OMe	OH
	<i>o</i> -	4.20	2.94	2.85	4.09	2.98
<i>m</i> -	4.20	3.83	3.81	4.09	4.08	



	p-	4.20	3.99	4.00	4.47	4.58
--	----	------	------	------	------	------

تكون حامضية الحوامض المعوضة في الموقع أورثو اعلى مما خو في متوقع وسبب ذلك هو التأثير الفوقي وذلك لقرب المسافة. يضاف إلى ذلك الترابط الهيدروجيني في حالة الهيدروكسيل حيث يريد من استقرارية الأنيون كما هو موضح ادناه و حامض الترابط لا يحدث مع ايزوميرات الميتا أو البارا ولا يحدث كذلك في حامض أورثو ميتوكسي بنزويك.



يكون تأثير الترابط الهيدروجيني أكثر وضوحا في حامض 6,2 - ثنائي هيدروكسي بنزويك ولذلك تكون قيمة pK_a هي (1.30). يظهر المركب صفة حامضية في حالة احتوائه على مجموعة كربوكسيل . ولكن وجود مجموعة ثنائية في نفس المركب يجعله أكثر حامضية ويدعى هذا الصنف من المركبات ب المركبات ثنائية الكربوكسيل في الجدول (8) قيم pK_a لبعض الحوامض ثنائية الكربوكسيل .

الجدول (8) قيم pK_a لبعض الحوامض ثنائية الكربوكسيل

pK_a	الحامض
1.23	HO ₂ C.CO ₂ H