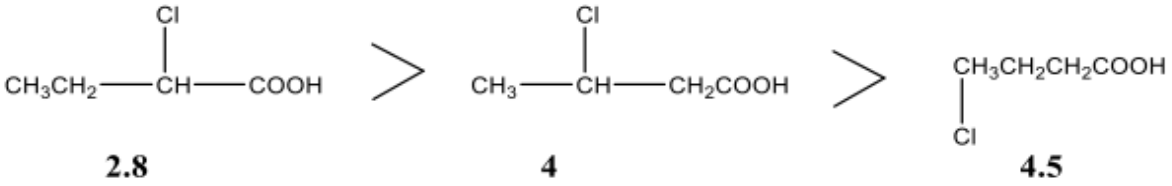
* يؤثر موقع الهالوجين على درجة الحامضية كلما زاد بعد الكلور عن المجموعة الكاربوكسيلية تقل الحامضية



2.8 **4** **4.5**

* الحوامض ثنائية الكاربوكسيل لها تأثير على الحامضية ، حيث مجموعة الكاربوكسيل الثانية هي مجموعة ساحبة للالكترونات وبهذا تزيد من الحامضية ويضمحل هذا التأثير كلما فصلت المجاميع بأكثر من ذرة كاربون مشبعة

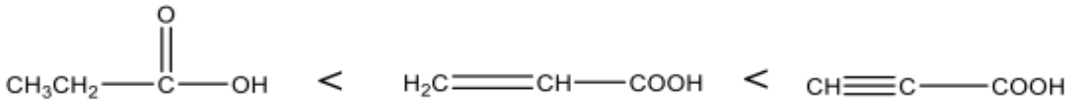
$HOOCCHCOOH$ > $HOOCCH_2COOH$ > $HOO(CH_2)_2COOH$

1.2 **2.8** **4.1**

* يزداد تأثير الحث الساحب في حالة ازدياد ذرة هالوجين

CH_3COOH < $ClCH_2COOH$ < $Cl_2CHCOOH$ < Cl_3CCOOH

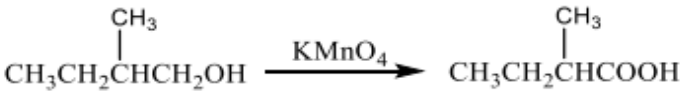
* تأثير الرزوناس في الحوامض الكاربوكسيلية تعمل على زيادة الحامضية



تحضير الاحماض الكاربوكسيلية

① اكسدة الكحولات الأولية Oxidation of primary alcohols :

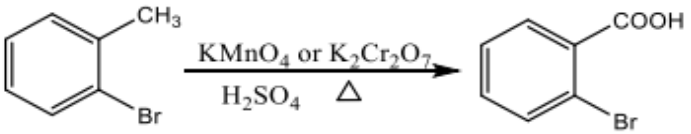
تتأكسد الكحولات الأولية الى احماض كاربوكسيلية بتسخينها مع المحلول المائي لبرمنكنات البوتاسيوم ، دايكرومات البوتاسيوم لينتج عن التفاعل ملح البوتاسيوم للحامض والذي يحرر الحامض الكاربوكسيلي عند إضافة حامض عضوي



2-Methyl butanoic acide

② اكسدة الكيل بنزين Oxidation of alkyl benzenes :

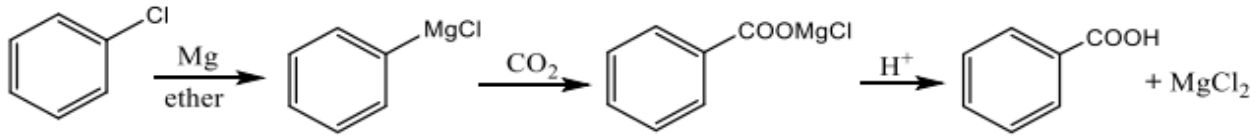
تتأكسد المركبات الاروماتية الحاوية على مجموعة الكيل جانبية الى احماض كاربوكسيلية اروماتية بتسخينها مع محلول برمنكنات البوتاسيوم ، تتحول السلسلة الاليفاتية الجانبية (مجموعة الالكيل) الى مجموعة كاربوكسيل ومنها يستدل على موقع مجموعة الالكيل على الحلقة الاروماتية.



O-Bromo benzoic acide

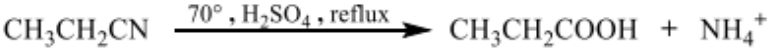
③ تفاعل كاشف كرينيارد مع ثاني أوكسيد الكاربون Carbonaton of Grignard reagents :

تستعمل طريقة كرينيارد لتحضير الاحماض الكاربوكسيلية بإمرار غاز ثاني أوكسيد الكاربون في محلول الايثر لكاشف كرينيارد او بإضافة كاشف كرينيارد الى الثلج الجاف (ثاني أوكسيد الكاربون الصلب) وفي هذه الطريقة يستعمل الثلج الجاف لتحرير CO_2 وللتبريد أيضا. يضاف كاشف كرينيارد الى الآصرة المزدوجة كربون-اوكسجين ليعطي ملح المغنيسيوم للحامض ويتحرر الحامض بإضافة حامض معدني



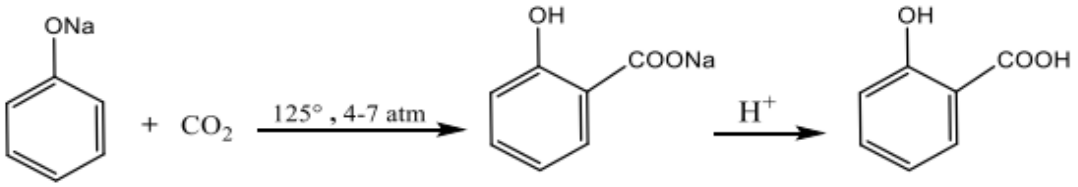
④ تحلل النتريل Hydrolysis of nitriles :

تتحلل النتريلات (المركبات الاروماتية الحاوية على مجموعة CN-) بالغليان في المحلول المائي للحوامض او القواعد الى احماض كاربوكسيلية.



⑤ تحضير فينول حامض البنزويك – طريقة كولب – شمت Kolbe-Schmite reaction :

يتفاعل ملح الفينول فينوكسيد الصوديوم مع ثاني أوكسيد الكاربون عند تسخينها تحت ضغط ، حيث يحدث تعويض هيدروجين الحلقة الاروماتية بمجموعة الكاربوكسيل وتطبق هذه الطريقة لتحضير اورثو-هيدروكسي حامض البنزويك (حامض السالسليك) بصورة رئيسية وتنتج كمية قليلة من بارا-هيدروكسي حامض البنزويك ويمكن فصل المادتين بالتقطير البخاري. ويتبخر الايزومر اورثو اسرع ويعرف هذا التفاعل بـ(تفاعل كولب-شمت)



تفاعلات الاحماض الكاربوكسيلية

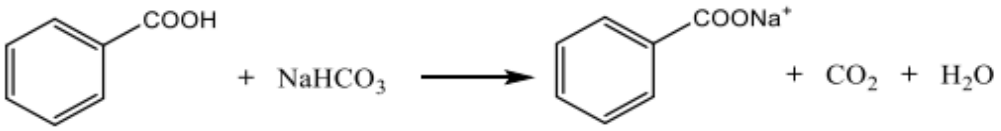
تشترك مجموعة الكاربوكسيل بأنواع مختلفة من التفاعلات الكيمياوية ونذكر منها ما يأتي:

أ) التفاعلات التي تتضمن كسر الآصرة O-H لمجموعة الكاربوكسيل.
ب) التفاعلات التي تشمل مجموعة الكاربونيل.
جـ) التفاعلات التي تتضمن إزالة جزيئة ثاني أوكسيد الكاربون.
د) التعويض على الموقع الفا بالنسبة لمجموعة CO_2.
هـ) تفاعلات الاكسدة.

ونذكر بعض الأمثلة على هذه التفاعلات

❶ تكوين الاملاح Formation of salts :

تتكون املاح الاحماض الكاربوكسيلية من تفاعل الحامض مع القاعدة او الفلزات الموجبة كهربائيا القوية محررة الهيدروجين

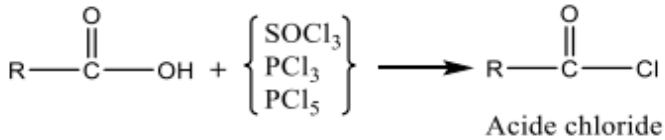


❷ تكوين مشتقات الاحماض الكاربوكسيلية :

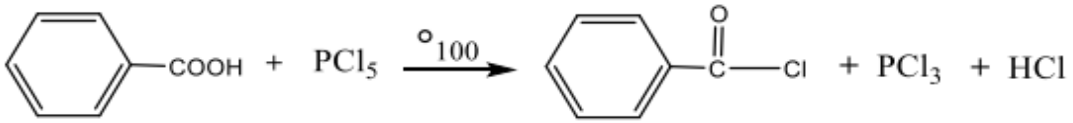
ادناه بعض التفاعلات التي يدخلها الحامض بمجموعة الهيدروكسي

◀ أ ◀ هاليد الحامض :

تتحول الاحماض الكاربوكسيلية الى هالياداتها بتعويض ذرة الكلور بدل مجموعة (OH) في الحامض ، الكواشف المستعملة بشكل عام كلوريد الثايونيل وثلاثي كلوريد الفسفور وخماسي كلوريد الفسفور في تحضير كلوريد الحامض. يفضل استعمال كلوريد الثايونيل وذلك لسهولة فصل الزيادة منه عند انتهاء التفاعل بالتقطير حيث ان درجة غليانه (79 °C) والنواتج الأخرى التي تتكون مع كلوريد الحامض هي غازات وتفصل بسهولة.



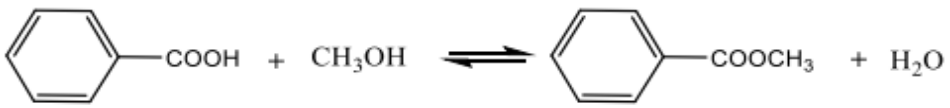
Acide chloride



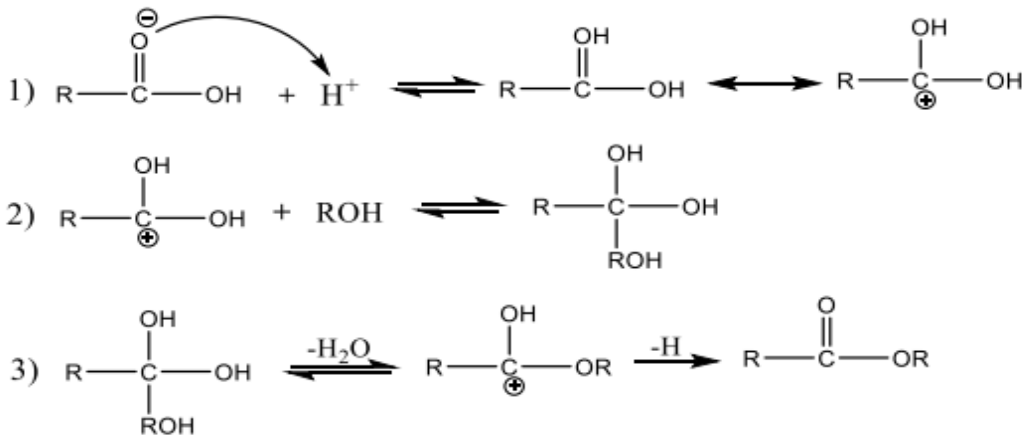
benzoyl chloride

◀ ب ◀ تكوين الاسترات :

تتكون الاسترات من تفاعل الاحماض الكاربوكسيلية مع الكحولات بوجود كمية قليلة من حامض معدني مثل حامض الكبريتيك المركز او حامض الهيدروكلوريك الجاف.

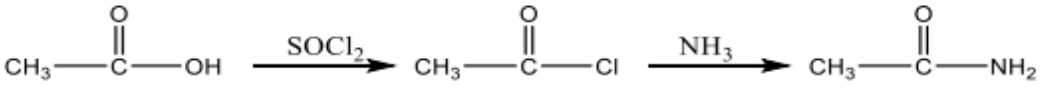


الميكانيكية



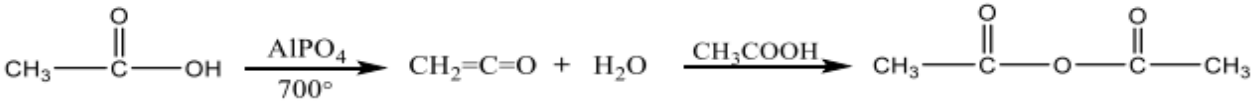
◄ جـ ► تكوين الاميدات :

تتكون الاميدات من تفاعل الامونيا مع كلوريد الحامض وفيها تحل مجموعة (NH2) محل مجموعة (OH) في الحامض المقابل.



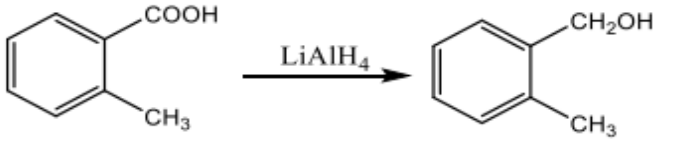
◄ د ► تكوين الانهدريدات :

يتكون الانهدريد من تفاعل حامض الخليك مع كيتين والذي يحضر أيضا من تسخين حامض الخليك في درجات حرارة عالية.



❸ اختزال الاحماض الكاربوكسيلية (تفاعل مجموعة الكاربونيل) :

يستفاد من اختزال الاحماض الكاربوكسيلية للحصول على الكحولات ويستعمل ليثيوم هيدريد الالمنيوم او كواشف مختزلة أخرى لإختزال الاحماض الى كحولات ، يتكون في البداية الكوكسيد ثم يتحلل الى كحول.



toluic acide m-methyl benzyl alchohol