

Carboxylic Acid الاحماض الكربوكسيلية

* هي المركبات العضوية التي لها صفات حامضية وتحتوي على مجموعة الكربوكسيل المتصلة بالمركبات الاروماتية (ArCOOH) او الالفاتية (RCOOH).

* تكون هذه المركبات مشبعة او غير مشبعة او انها تحتوي على مجاميع معوضة ، وتسمى كذلك بالاحماض الشحمية وذلك لان الاحماض ذوي الاوزان الجزيئية العالية مثل حامض البالميتيك وحامض الستايريك موجودات في الشحوم الطبيعية. كما ان هناك مركبات تحتوي على اكثر من مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالاحماض الثنائية والثلاثية...

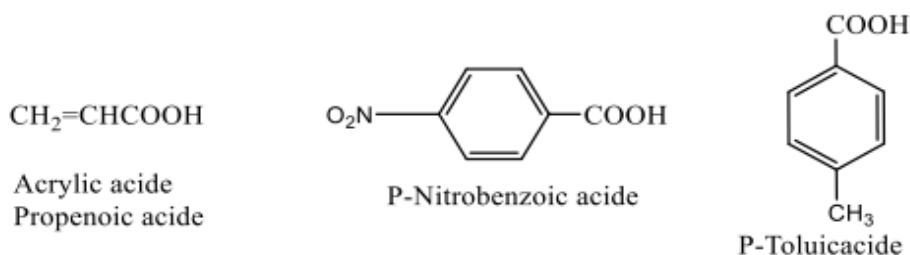
التسمية Nomenclature

يمكن تسمية الاحماض الكربوكسيلية بالطريقة الشائعة او النظامية

* فعند استخدام الطريقة الشائعة تعرف الاحماض الكربوكسيلية بأسمائها الدارجة تبعا لاسماء مصادرها الطبيعية.

HCOOH	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Formicacide	Lauric acide	Oleic acide
Methanoic acide	Dodecanoic acide	

* اما طريقة التسمية النظامية IUPAC يتم اختيار أطول سلسلة كاربون تحتوي على مجموعة الكربوكسيل وتبدل كلمة (الكان) بكلمة (الكانويك) مع إضافة كلمة حامض الى بداية التسمية



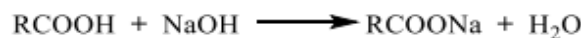
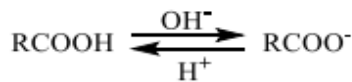
الخواص الفيزيائية

- 1- تكون جزيئة الحامض الكربوكسيلي قطبية وتكون أواصر هيدروجينية مع بعضها ومع جزيئات أخرى وهذا مشابه للكحول.
- 2- قابلية ذوبان الاحماض الالفاتية مقارنة للكحولات ، الاحماض التي تحتوي اربع ذرات كاربون تذوب في الماء والتي تحتوي على خمس ذرات تكون قليلة الذوبان والتي تحتوي على ذرات كاربون اكثر من ذلك لا تذوب في الماء. ويعود سبب ذوبان الاحماض في الماء الى تكوين أواصر هيدروجينية بين الحامض الكربوكسيلي والماء ، كذلك تذوب الاحماض الكربوكسيلية في المذيبات العضوية القليلة القطبية مثل الايثر والكحول والبنزين.
- 3- درجة غليان الاحماض الكربوكسيلية اعلى من الكحول المقابلة التي تحتوي على وزن جزيئي متقارب وذلك بسبب تكوين أوصرتين هيدروجينية تربطان جزيئات الحامض الكربوكسيلي بدلا من أوصرة واحدة في الكحولات.
- 4- تتميز الاحماض التي تحتوي على عدد قليل من ذرات الكاربون برائحتها غير الجيدة والتي قد تكون مخدشة (مهيجة) وقوية. اما الاحماض العليا فتكون رائحتها قليلة نظرا لانها غير طيارة.

املاح الاحماض الكربوكسيلية

* تكون الاحماض الكربوكسيلية املاحا مع القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم المائي حيث ان حامضية الاحماض الكربوكسيلية اقل بكثير من الاحماض المعدنية مثل حامض الكبريتيك وحامض الهيدروكلوريك وحامض النتريك واكثر حامضية من الاستيلينات والكحولات.

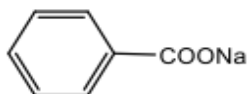
* تعطي املاح الاحماض الكربوكسيلية المتكونة من الحامض وهيدروكسيد الصوديوم المائي الاحماض الكربوكسيلية ثنائية عند إضافة حامض معدني مائي الى الملح.



حامض لا يذوب
في الماء

* املاح الاحماض الكربوكسيلية بلورية الشكل وغير متطايرة وتتكون من ايونات موجبة وايونات سالبة ويمكن التغلب على القوى الالكتروستاتيكية العالية التي تربط بين الايونات في البلورة بالتسخين الى درجات عالية او باستعمال مذيب قطبي جدا. ودرجة الحرارة اللازمة للانصهار عالية جدا بحيث تنكسر أسرة كاربون-كاربون وتتحطم الجزيئة.

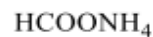
التسمية : تأخذ اسم الحامض الكربوكسيلي مع تبديل (ic) الى (ate) ويسبقه اسم الكاتيون



Sodium benzoate



Calcium acetate



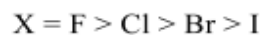
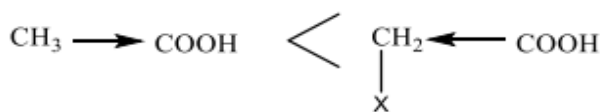
Ammonium formate

دالة الحامضية

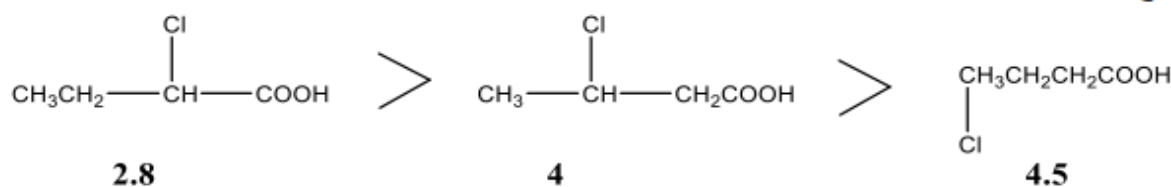
تتأثر درجة حامضية الاحماض الكربوكسيلية عند احتوائها على مجاميع معوضة وان هذا التأثير يعتمد على نوعية المجاميع المعوضة وقربها او بعدها عن مجموعة الكربوكسيل وبصورة عامة فان المجموعة التي تؤثر في زيادة استقرار الانيون تزيد من حامضية الحامض الكربوكسيلي والمجاميع التي تقلل من استقرارية الانيون تقلل من حامضية الحامض الكربوكسيلي فـ.

- ☞ المجاميع الساحبة للالكترونات تنتشر الشحنة السالبة وتزيد من استقرارية الانيون وتزيد الحامضية
- ☞ المجاميع الدافعة للالكترونات تتركز الشحنة السالبة وتقلل من استقرارية الانيون وتقلل الحامضية

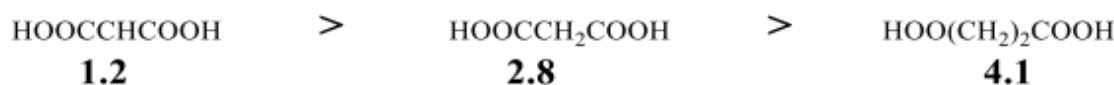
* تعمل الهالوجينات على سحب الالكترونات بسبب حثها الالكتروني عكس مجموعة المثلل وبذلك تزيد الحامضية



* يؤثر موقع الهالوجين على درجة الحمضية كلما زاد بعد الكلور عن المجموعة الكربوكسيلية تقل الحمضية



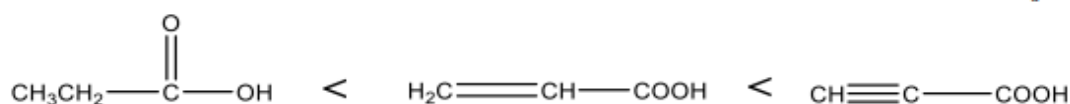
* الحوامض ثنائية الكربوكسيل لها تأثير على الحمضية ، حيث مجموعة الكربوكسيل الثانية هي مجموعة ساحبة للإلكترونات وبهذا تزيد من الحمضية ويضمحل هذا التأثير كلما فصلت المجاميع بأكثر من ذرة كربون مشبعة



* يزداد تأثير الحث الساحب في حالة ازدياد ذرة هالوجين



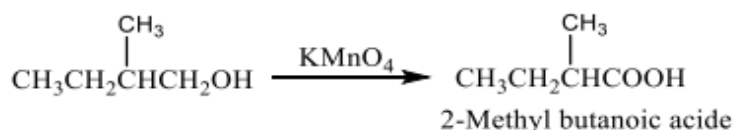
* تأثير الرزوناس في الحوامض الكربوكسيلية تعمل على زيادة الحمضية



تحضير الاحماض الكربوكسيلية

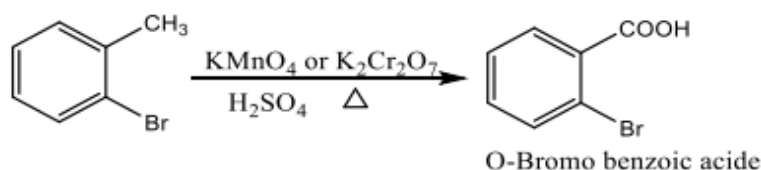
① أكسدة الكحولات الأولية : Oxidation of primary alcohols

تتأكسد الكحولات الأولية الى احماض كربوكسيلية بتسخينها مع المحلول المائي لبرمنغنات البوتاسيوم ، داكرومات البوتاسيوم لينتج عن التفاعل ملح البوتاسيوم للحمض والذي يحرر الحمض الكربوكسيلي عند إضافة حامض عضوي



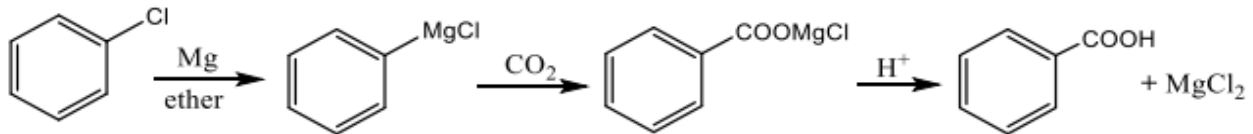
② أكسدة الكيل بنزين Oxidation of alkyl benzenes

تتأكسد المركبات الأروماتية الحاوية على مجموعة الكيل جانبية الى احماض كربوكسيلية أروماتية بتسخينها مع محلول برمنغنات البوتاسيوم ، تتحول السلسلة الأليفاتية الجانبية (مجموعة الألكيل) الى مجموعة كربوكسيل ومنها يستدل على موقع مجموعة الألكيل على الحلقة الأروماتية.



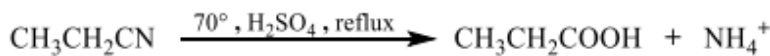
③ تفاعل كاشف كرينيارد مع ثاني أكسيد الكربون : Carbonation of Grignard reagents

تستعمل طريقة كرينيارد لتحضير الاحماض الكربوكسيلية بإمرار غاز ثاني أكسيد الكربون في محلول الايثر لكاشف كرينيارد او بإضافة كاشف كرينيارد الى الثلج الجاف (ثاني أكسيد الكربون الصلب) وفي هذه الطريقة يستعمل الثلج الجاف لتحرير CO₂ وللتبريد أيضا. يضاف كاشف كرينيارد الى الأصرة المزوجة كربون-اوكسجين ليعطي ملح المغنيسيوم للحامض ويتحرر الحامض بإضافة حامض معدني



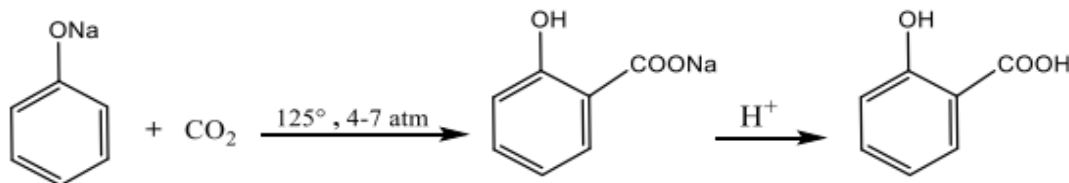
④ تحلل النتريل Hydrolysis of nitriles

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



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

يتفاعل ملح الفينول فينوكسيد الصوديوم مع ثاني أكسيد الكربون عند تسخينها تحت ضغط ، حيث يحدث تعويض هيدروجين الحلقة الاروماتية بمجموعة الكربوكسيل وتطبق هذه الطريقة لتحضير أورثو-هيدروكسي حامض البنزويك (حامض السالسليك) بصورة رئيسية وتنتج كمية قليلة من بارا-هيدروكسي حامض البنزويك ويمكن فصل المادتين بالتقطير البخاري. ويتبخرايزومر أورثو اسرع ويعرف هذا التفاعل ب(تفاعل كولب-شمت)



تفاعلات الاحماض الكربوكسيلية

تشارك مجموعة الكربوكسيل بأنواع مختلفة من التفاعلات الكيميائية ونذكر منها ما يأتي:

(أ) التفاعلات التي تتضمن كسر الأصرة O-H لمجموعة الكربوكسيل.

(ب) التفاعلات التي تشمل مجموعة الكربونيل.

(ج) التفاعلات التي تتضمن إزالة جزيئة ثاني أكسيد الكربون.

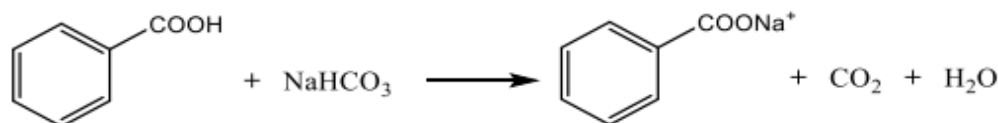
(د) التعويض على الموقع الفا بالنسبة لمجموعة CO₂.

(هـ) تفاعلات الاكسدة.

ونذكر بعض الأمثلة على هذه التفاعلات

1 تكوين الاملاح : Formation of salts

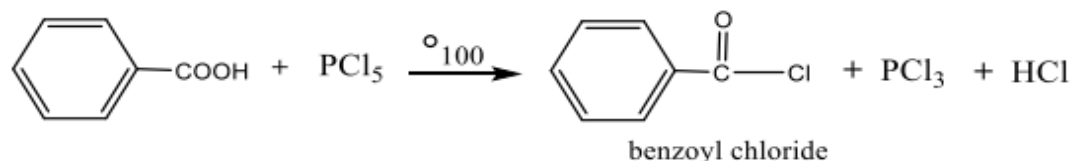
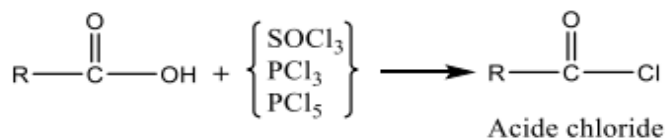
تتكون املاح الاحماض الكربوكسيلية من تفاعل الحامض مع القاعدة او الفلزات الموجبة كهربائيا القوية محررة الهيدروجين

**2 تكوين مشتقات الاحماض الكربوكسيلية :**

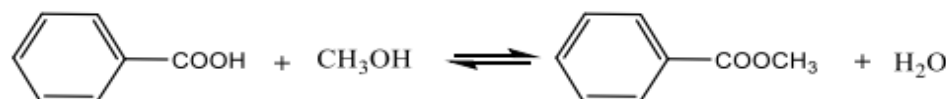
ادناه بعض التفاعلات التي يدخلها الحامض بمجموعة الهيدروكسي

أ ▶ هاليد الحامض :

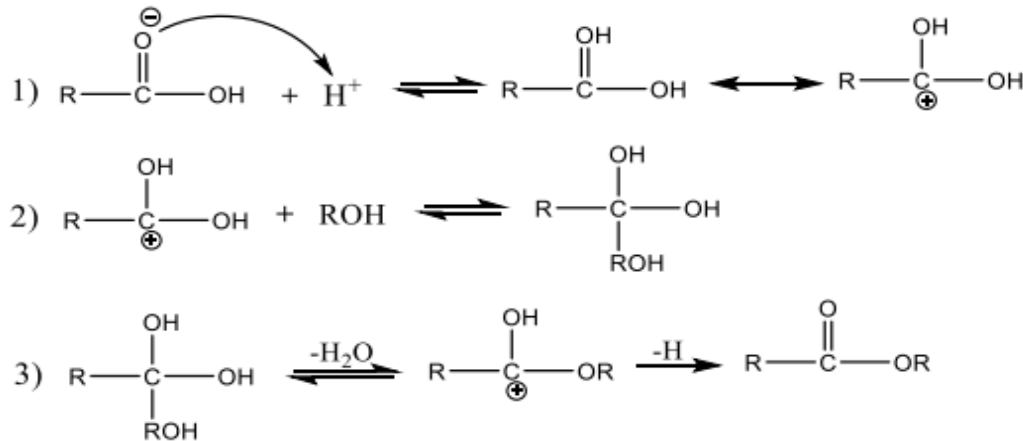
تتحول الاحماض الكربوكسيلية الى هاليدات بتعويض ذرة الكلور بدل مجموعة (OH) في الحامض ، الكواشف المستعملة بشكل عام كلوريد الثايونيل وثلاثي كلوريد الفسفور وخماسي كلوريد الفسفور في تحضير كلوريد الحامض. يفضل استعمال كلوريد الثايونيل وذلك لسهولة فصل الزيادة منه عند انتهاء التفاعل بالتقطير حيث ان درجة غليانه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

**ب ▶ تكوين الاسترات :**

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

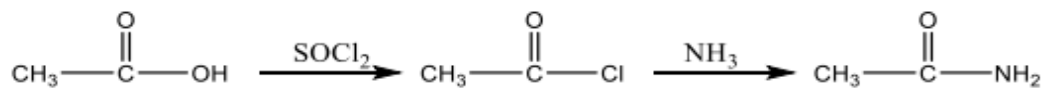


الميكانيكية



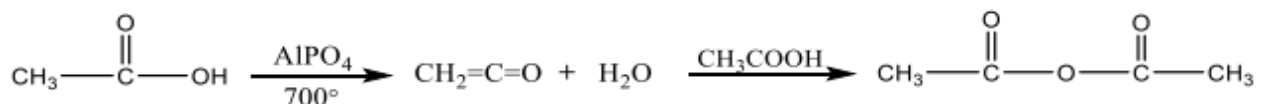
ج ▶ تكوين الاميدات :

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



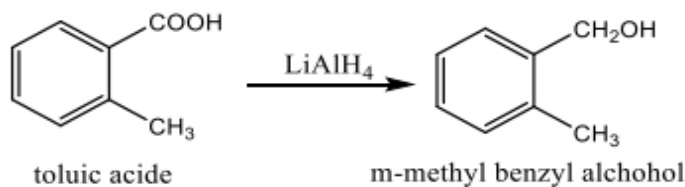
د ▶ تكوين الانهريديات :

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



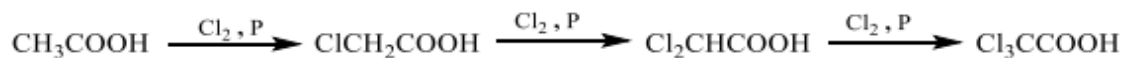
3 اختزال الاحماض الكربوكسيلية (تفاعل مجموعة الكربونيل) :

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



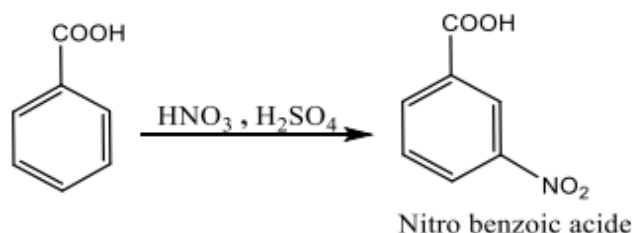
4 Substitution in alkyl group التعويض في مجموعة الألكيل

يمكن إزاحة ذرة هيدروجين الفا بالنسبة لمجموعة الكربوكسيل بذرة كلور أو بروم وذلك من تفاعل الاحماض الكربوكسيلية الأليفاتية مع الكلور أو البروم بوجود كمية قليلة من الفسفور ويدعى هذا التفاعل بتفاعل (هيل-فولهارد-زيلنسكي) ولا يحصل هذا التفاعل اذا كان الهالوجين بروم أو فلور. ولهذا التفاعل أهمية في تحضير المركبات العضوية لخصوصية التعويض في موقع الفا.



5 التعويض في الحلقة الأروماتية :

تتعرض الاحماض الكربوكسيلية الأروماتية للتعويض الألكتروفي الأروماتي ويؤثر وجود مجموعة الكربوكسيل (الساحبة للإلكترونات) على الحلقة الأروماتية لتوجيه التعويض نحو موقع ميتا وكذلك يقلل من فعالية الحلقة الأروماتية تجاه هذا النوع من التفاعل.



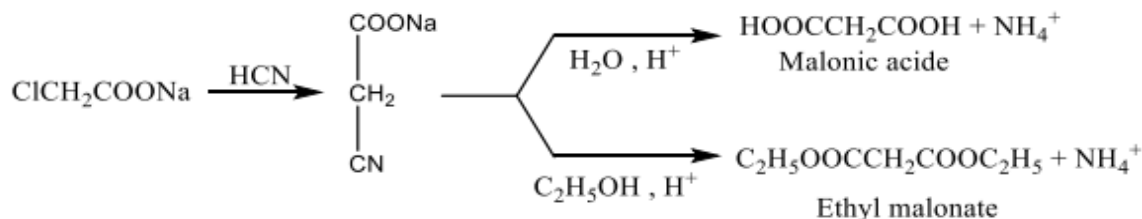
الاحماض الكربوكسيلية الثنائية Dicarboxylic acid :

التسمية :

HOOC-COOH	HOOC-CH ₂ -COOH	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH
Oxalic Methanedioic acid	Malonic acid Propanedioic acid	Succinic acid Butanedioic acid	Adipic acid Hexanedioic acid

تحضيرها :-

تحضر الاحماض الأليفاتية الثنائية عن طريق تحلل مركبات ثنائي النتريل أو مركبات النتريل لحمض الكربوكسيلي



** تحضر الاحماض ثنائية الكربوكسيلي الاروماتية، مثل حامض الفثاليك عن طريق اكسدة ثنائي الكيل بنزين

