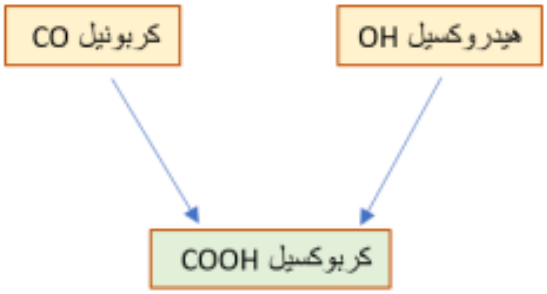
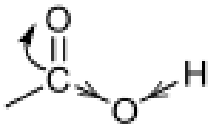
الأحماض الكربوكسيلية

تحتوي الأحماض الكربوكسيلية على مجموعة الكربوكسيل- COOH وهي عبارة عن مجموعتي الهيدروكسيل والكربونيل مرتبطين معاً وقد أشتق اسم كربوكسيل من المقطع الأول لكلمة كربونيل والمقطع الأخير من كلمة هيدروكسيل كما يلي



تتميز الأحماض الكربوكسيلية بأنها أقوى الأحماض العضوية . كما تسمى بالأحماض الدهنية كون الحصول عليها من تميؤ الدهون والزيوت ممكناً .ترتبط ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل بمجموعة الهيدروكسيل بتهجين sp2 ويوجد في مجموعة الكربوكسيل ثلاث روابط قطبية هي الرابطة O=C الثنائية والرابطة الأحادية C-O والرابطةO-H

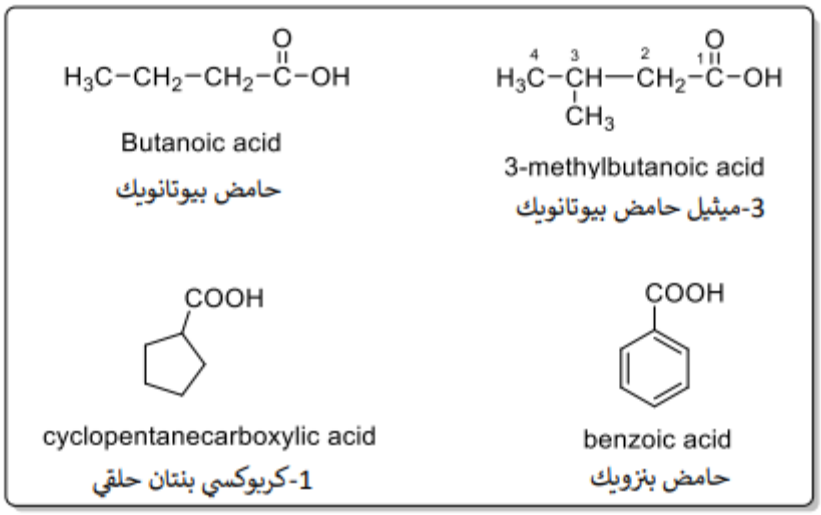


تسميـــــة الأحماض الكربوكسيليـــــــــة

أولا: التسميـــة النظاميـــةIUPAC

يشتق اسم الحمض الكربوكسيلي باستبدال الحرف (e) من اسم الألكان المقابل بالمقطع(oic) (ثم تتبع بكلمة acid يضاف المقطع ويك للألكان المقابل.

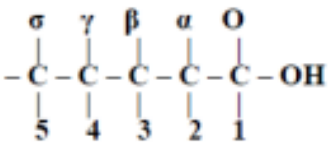
تستخدم الأرقام لتحديد مواقع المستبدلات إن وجدت حيث يبدأ الترقيم من ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل .عند ارتباط مجموعة الكربوكسيل بمركب حلقي فأنها تسمى بطريقة مشابهة لتسمية الألدهيدات حيث يسمى المركب الحلقي ثم يتبع بكلمةcarboxylic acid



ثانيـــا: التسميـــة الشائعـــة:

إن لكثير من الأحماض الكربوكسيلية أسماء شائعة تدل على المصدر الطبيعي لها فمثلاً حمض الميثانويك Methanoic يعرف باسم حامض الفورميك Formic acid المشتق من كلمة لاتينية تعنى النمل لأنه كان يحضر بتقطير نوع من أنواع النمل وحمض الإيثانويك Ethanoic يعرف باسم حامض الأسيتيك Acetic acid أو حامض الخليك ومشتق من كلمة لاتينية تعني الخل حيث كان يحضر من الخل وهكذا.

عند وجود ذرات أو مجموعات تفرع على السلسلة الكربونية فيشار إليها وإلى مواقعها باستخدام الأرقام ابتداءاً بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل أو باستخدام لحروف اليونانية ألفا وبيتا وجاما (α , β , γ)في تحديد مواقع المستبدلات ابتداءاً من ذرة كربون رقم ٢ أي الكربون المجاور لمجموعة الكربوكسيل كما يلي:



تصنيـــــــف الأحماض الكربوكسيليـــــــــة

أولا: حسب عدد مجوعات الكربوكسيل

1-أحماض أحاديـــة الكربوكسيل Monocarboxylic acid وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية

2 -أحماض ثنائيـــة الكربوكسيلDicarboxylic acid وهي التي تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدية

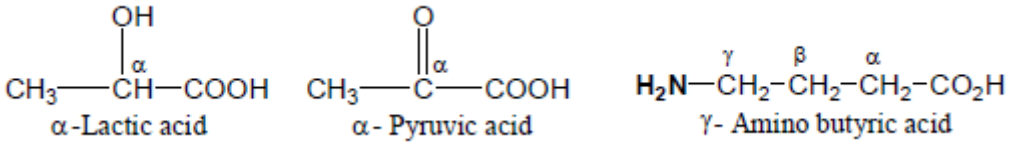
3- أحماض ثلاثيـــة الكربوكسيلTricarboxylic acid وهي التي تحتوي على ثلاث مجموعة كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثلاثية القاعدية.

ثانيا :حسب نوع المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل

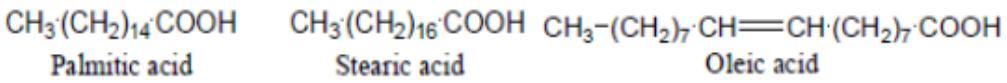
- أحماض كربوكسيلية أليفاتية(مشبعة و غير مشبعة)
- أحماض كربوكسيلية أروماتية

ثالثا :حسب نوع المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة في جزيئاتها

أحماض كربوكسيلية أمينية تحتوي على مجموعة أمين ، أحماض كربوكسيلية كيتونية تحتوي على مجموعة كيتون وهكذا.

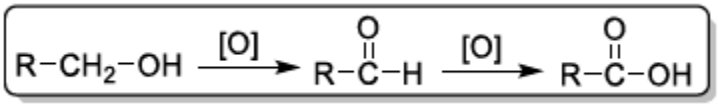


ملاحظة: تعرف الأحماض الكربوكسيلية ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة بالأحماض الدهنية وذلك لأن مصدرها الدهون والزيوت



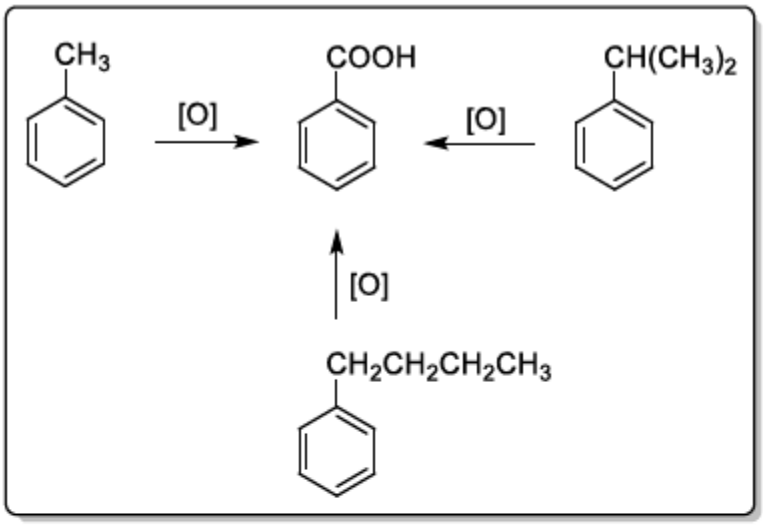
طرق تحضير الأحماض الكربوكسيلية

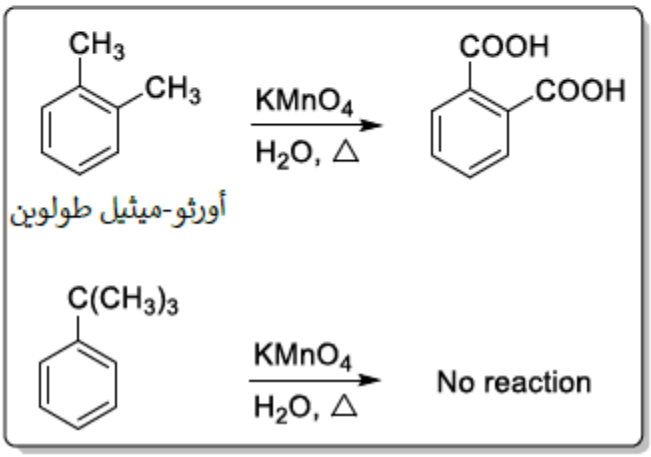
١- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات



٢- أكسدة الألكيل بنزين

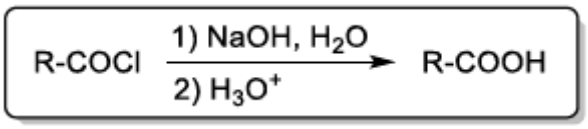
يمكن أن تؤكسد مجموعة الألكيل في البنزين إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام برمنكنات البوتاسيوم في وسط قاعدي.





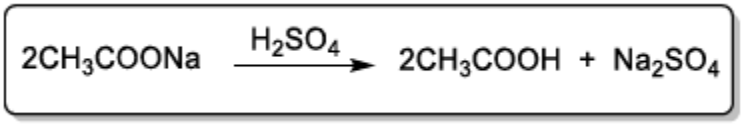
في المعادلة الأخيرة لم يحدث تفاعل لأن عملية الاكسدة تتم في ذرة الكاربون المرتبطة بالحلقة مباشرة Benzylic carbon شرط وجود هيدروجين بنزيلية وهذا غير متوفر في مجموعة البيوتيل الثالثي

٣-أكسدة كلوريدات الأحماض



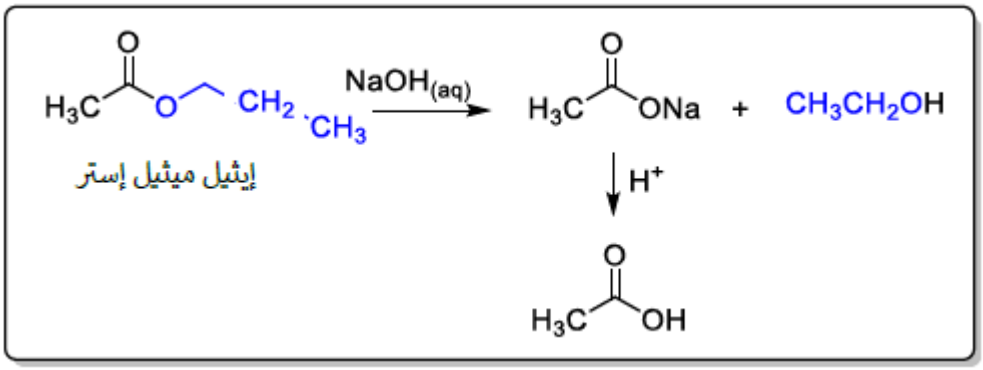
٤-من أملاح الأحماض

يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية البسيطة بإضافة حمض الكبريتيك إلى ملح الحامض، ثم يقطر المخلوط ، وتحضر الأحماض الكبيرة بإضافة حمض الكبريتيك إلى محلول مائي للملح ثم يستخلص الحمض بمذيب عضوي مثل ايثيل ايثر أو مذيب آخر.

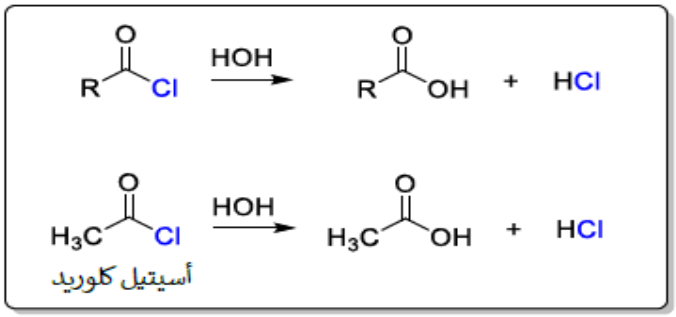


٥-تميؤ الإسترات

عند غليان استر معين في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم يتكون ملح صوديومي للحامض ونجد أنه عند معالجته بحامض HCl المخفف يعطي الحامض الكابوكسيلي.



٦-التحلل المائي لكلوريدات الأحماض



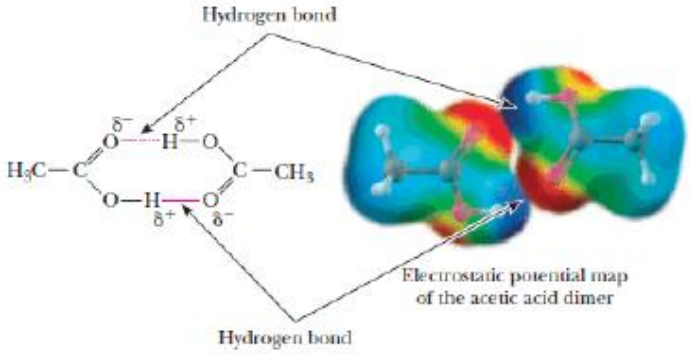
الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية

١-الحالة الفيزيائية:

الأحماض التي تحتوي على ذرة كربون واحدة إلى أربع ذرات كربون تكون سوائل خفيفة، أما التي تحتوي على خمس إلى تسع ذرات كربون تكون سوائل ثقيلة، بينما الأحماض التي تتكون من عشر ذرات كربون فأكثر تكون في الحالة الصلبة.

٢- درجة الغليان:

بسبب القطبية العالية لجزئيات الأحماض الكربوكسيلية ومقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزئياتها تكون ذات درجات غليان عالية جداً وهو عبارة عن ترابط dimer حيث تكون جزئ يعرف بالجزيء المضاعف جزيئين من جزئيات الأحماض الكربوكسيلية برابطة هيدروجينية فتصبح كأنها جزئ واحد.



٣-الذوبانية:

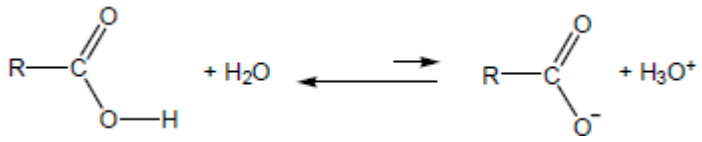
الأحماض الكربوكسيلية الأربع الأولى تذوب بأي كمية في الماء بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء تقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي إلى أن تصبح عديمة الذوبان في الماء. تذوب جميع الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم لتعطي أملاح الصوديوم.

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

$$RCOOH + NaHCO_3 \longrightarrow RCOONa + H_2O + CO_2$$

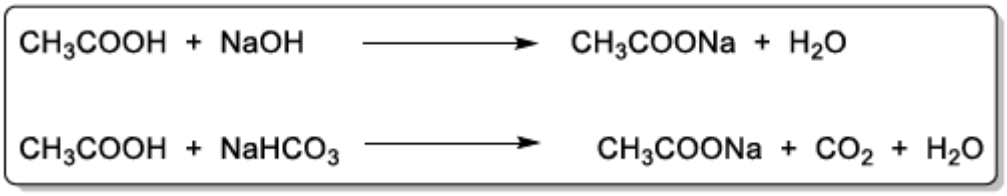
الخواص الكيميائية للأحماض الكربوكسيلية

1-**الحامضية** :تصنف الأحماض الكربوكسيلية كأحماض ضعيفة بسبب تأينها الضعيف في الماء.



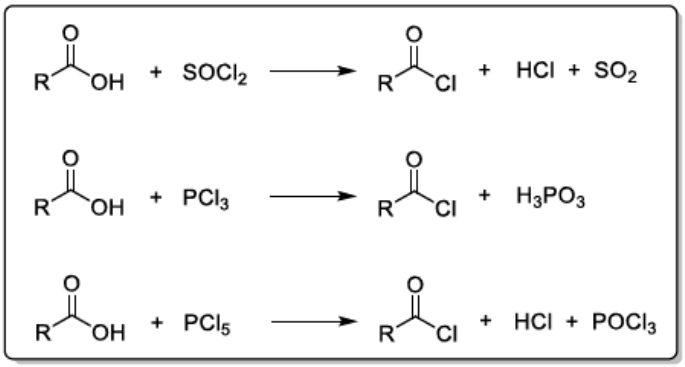
تزداد قوة الحامضية بوجود المجموعات الساحبة للإلكترونات لأنها تعمل على زيادة استقرار الأنيون حيث تقلل من تركيز الشحنة السالبة على ذرة الاو كسجين في مجموعة الهيدروكسيل مما يجعل ذرة الاوكسجين تسحب إلكترونات الرابطةO-H نحوها لتعويض النقص الإلكتروني فيسهل فقد البروتون . تقل الحامضية بوجود المجموعات المعطية للإلكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الاوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين.

2-**تفاعل تكوين الأملاح :**تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية بسهولة مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات وكربونات الصوديوم وتكون أملاح صوديوم ذائبة في الماء.

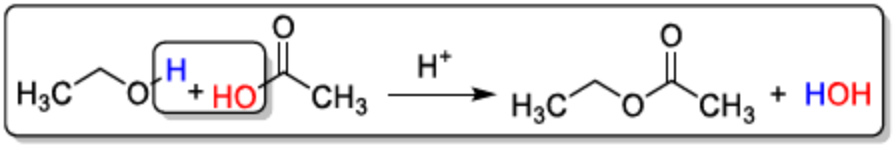


3-**تفاعلات الإستبدال**:

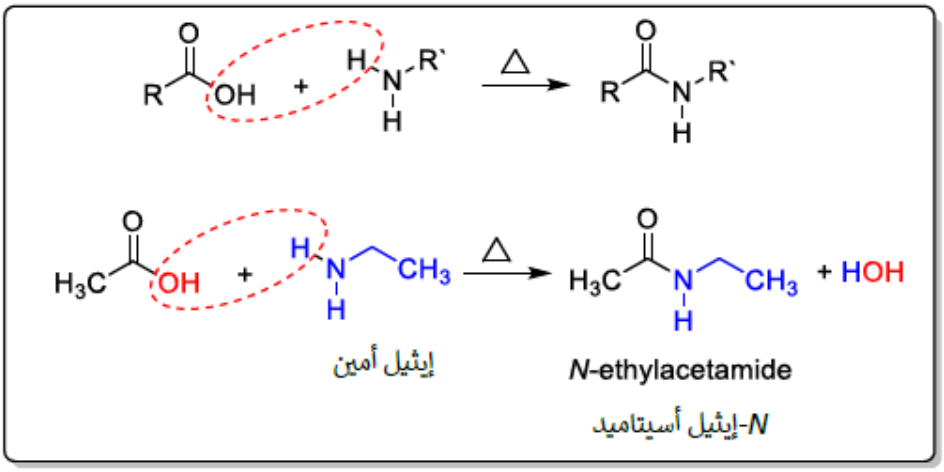
•**تكوين كلوريدات الحمض** :وذلك بتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع عدة كواشف مثل ($SOCl_2$, PCl_3, PCl_5)



•**تكوين الإسترات** :عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها مع الكحولات في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو HCl الغازي لتعطي أسترات،، والأسترات هي مركبات أغلبها روائح محببة وعادة ما تستخدم كنكهات في كثير من أنواع العصائر المختلفة.

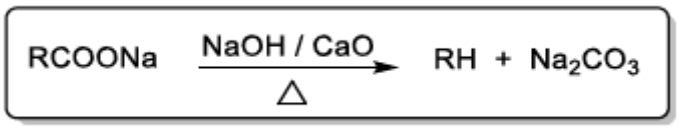


•**تكوين الأميدات :**عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا اوالامينات

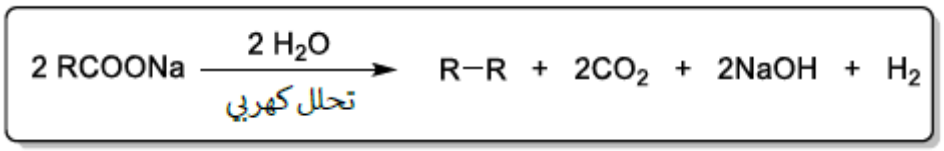


4-تفاعلات نزع مجموعة الكربوكسيل:

-نزع مجموعة الكربوكسيل من أملاح الأحماض :بتسخينها مع الجير الصودي(تحضير الألكانات).



-**التحليل الكهربي** :تتحلل أملاح الأحماض الكربوكسيلية تحللاً كهربياً لتعطي الكانات بهيكل كاربوني أكبر.



5-**إختزال مجموعة الكربوكسيل**

يتم اختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية باستخدام $LiAlH_4$ ولا يستخدم $NaBH_4$ لانه اقل حامضية من $LiAlH_4$(رابطة Al-H اكثر قطبية من رابطة B-H).