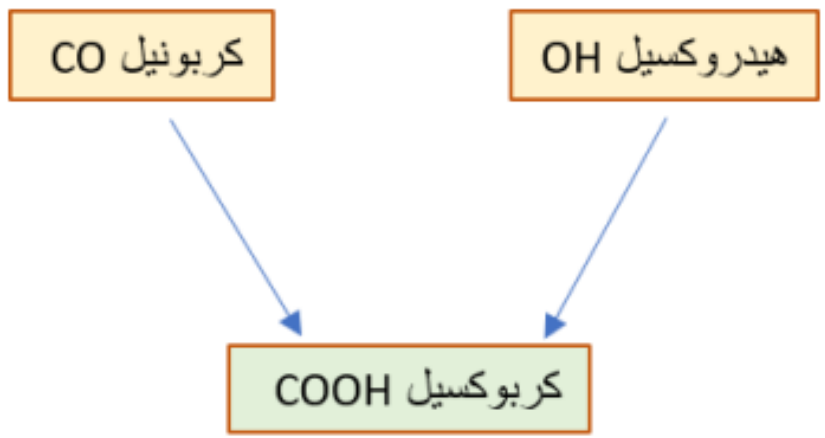
الاحماض الكربوكسيلية

Carboxylic Acids

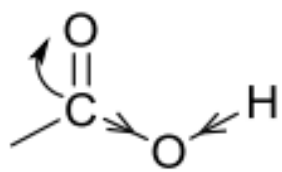
الأحماض الكربوكسيليـــــــــــة Carboxylic acid

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 C=O الثنائية والرابطة C-O الأحادية والرابطة O-H



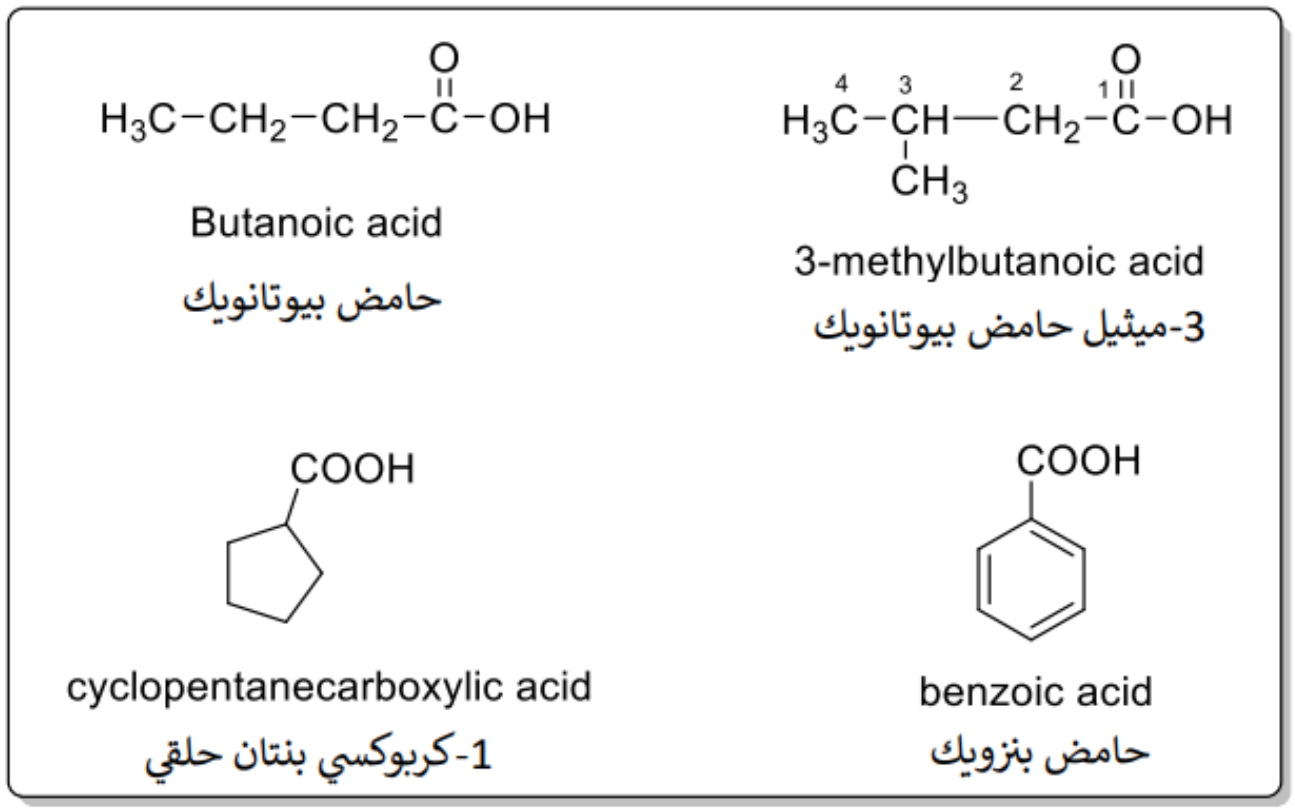
تسميـــة الأحماض الكربوكسيليـــــة

أولا: التسميــة النظاميـــة IUPAC:

يشتق اسم الحمض الكربوكسيلي باستبدال الحرف (e) من اسم الألكان المقابل بالمقطع (oic) ثم تتبع بكلمة (acid)، يُضاف 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 بكلمة Carboxylic acid.

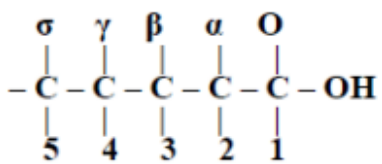


ثانيـــا: التسميـــة الشائعـــة:

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

الحروف اليونانية (ألفا وبيتا وجاما) α , β , γ في تحديد مواقع المستبدلات ابتداءاً من ذرة كربون رقم 2 أي الكربون المجاور لمجموعة الكربوكسيل كما يلي:



الجدول التالي يوضح الأسماء الشائعة لبعض الأحماض ومصادرها الطبيعية والكلمة اللاتينية المشتقة منها.

المركب	الإسم الشائع	إشتقاق الإسم
HCO_2H	Formic acid	تعني النمل Formica
CH_3COOH	Acetic acid	تعني الخل Acetum
CH_3CH_2COOH	Propionic acid	تعني الدهن Proto
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Butyric acid	تعني الزبدة Butyrum
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Valeric acid	تعني زهرة الناردين Valere
$CH_3(CH_2)_4COOH$	Caproic acid	تعني الماعز Caper

تصنيـــــف الأحماض الكربوكسيليـــــة

أولا: حسب عدد مجوعات الكربوكسيل

1- **أحماض أحاديــة الكربوكسيل** Monocarboxylic acid

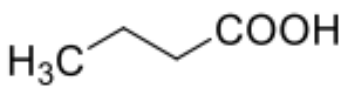
وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية.

2- **أحماض ثنائيــة الكربوكسيل** Dicarboxylic acid

وهي التي تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدية

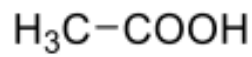
3- **أحماض ثلاثيــة الكربوكسيل** Tricarboxylic acid

وهي التي تحتوي على ثلاث مجموعة كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثلاثية القاعدية.



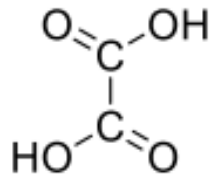
butyric acid

حامض بوتيريك



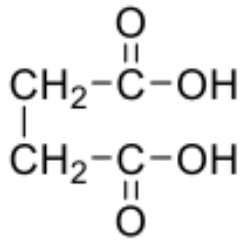
acetic acid

حامض الأسيتيك



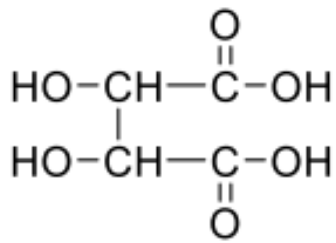
oxalic acid

حامض الأوكساليك



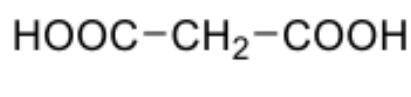
succinic acid

سكسنيك



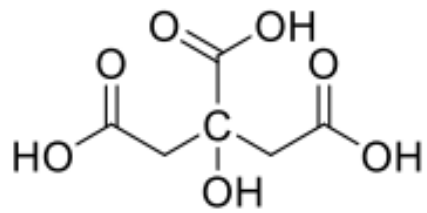
Tartaric acid

طرطريك



malonic acid

مالونيك

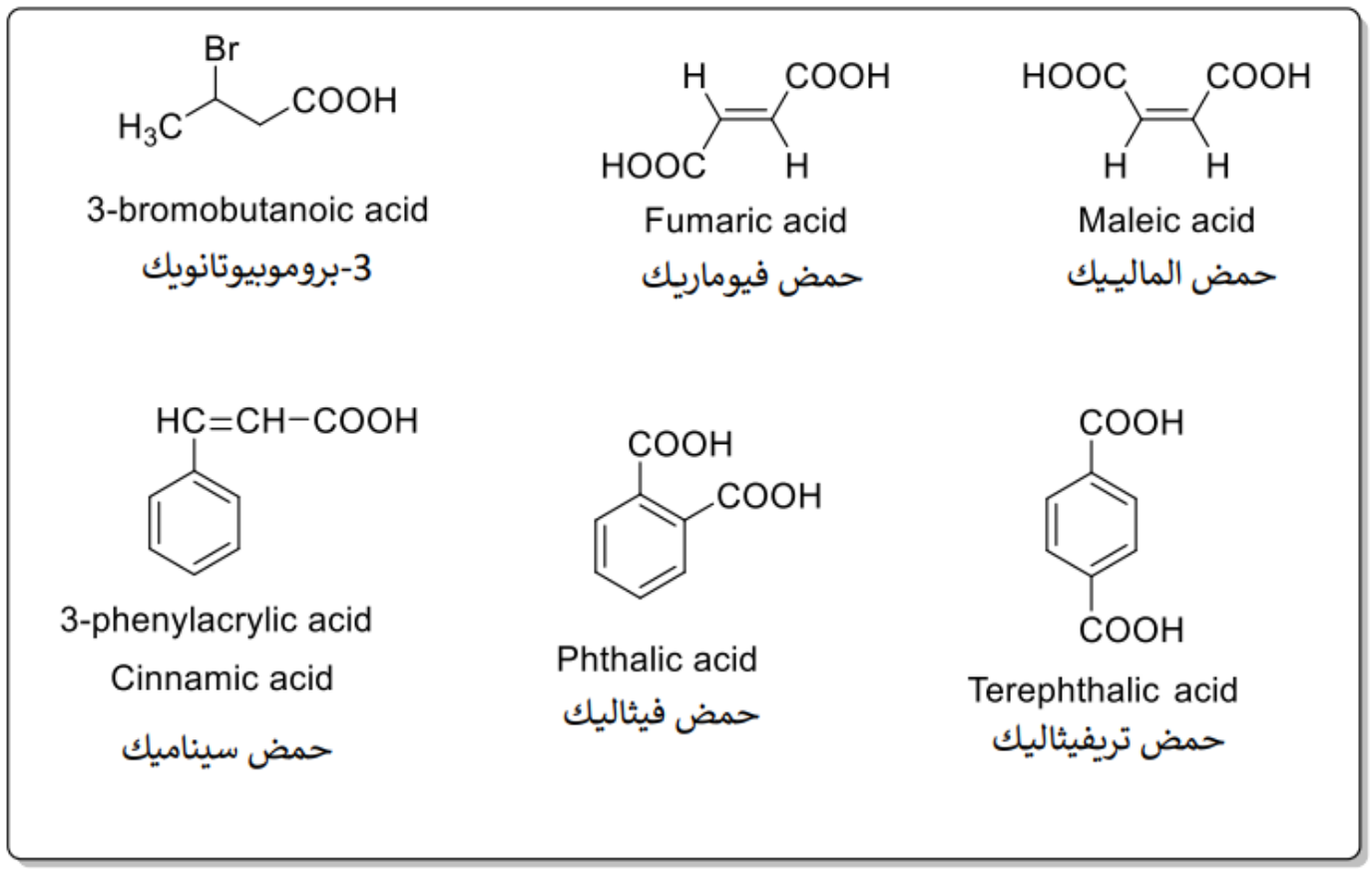


Citric acid

سيتريك

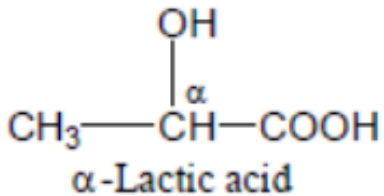
ثانيـــــا: حسب نوع المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل

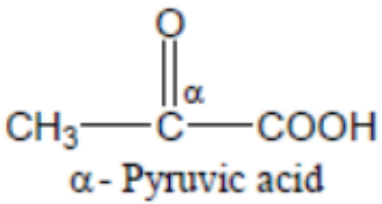
- أحماض كربوكسيلية أليفاتيــة (مشبعة و غير مشبعة)
- أحماض كربوكسيلية أروماتيـــة

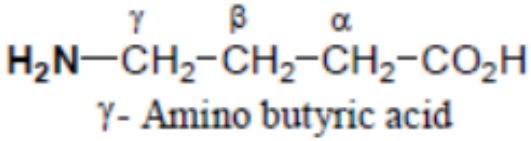


ثالثـــا: حسب نوع المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة في جزيئاتها

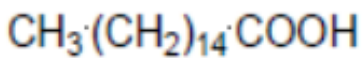
أحماض كربوكسيلية أمينية تحتوي على مجموعة أمين ، أحماض كربوكسيلية كيتونية تحتوي على مجموعة كيتون وهكذا.

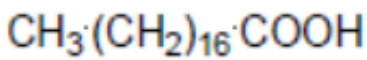

α-Lactic acid

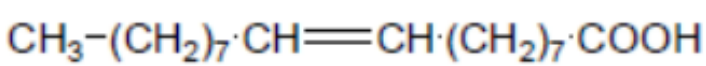

α- Pyruvic acid


γ- Amino butyric acid

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

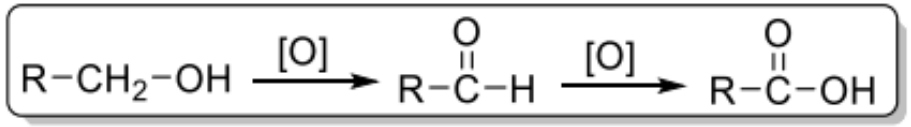

Palmitic acid


Stearic acid


Oleic acid

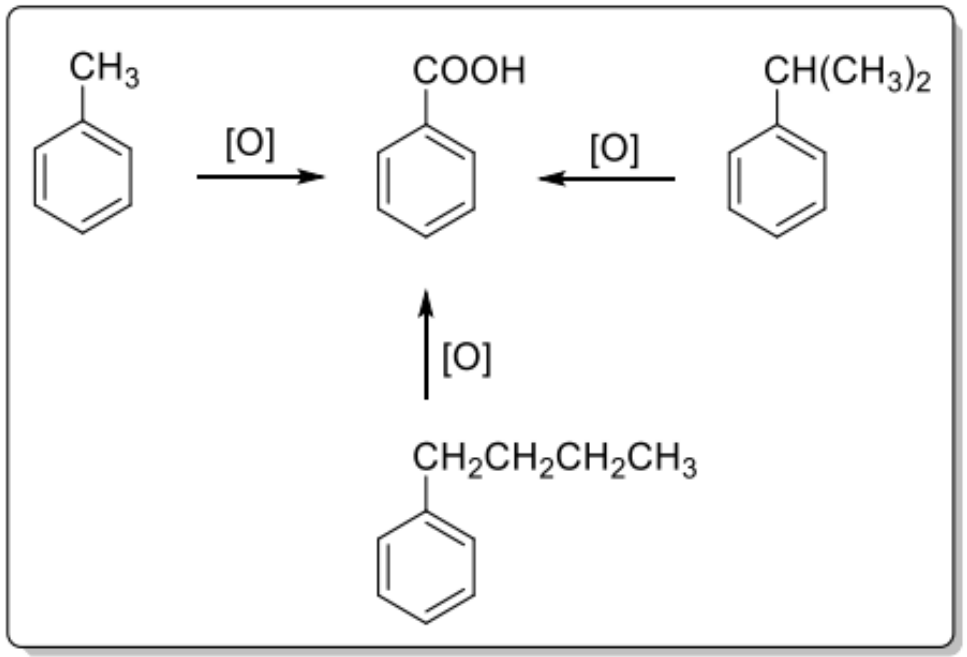
طرق تحضير الأحماض الكربوكسيليـــــــة

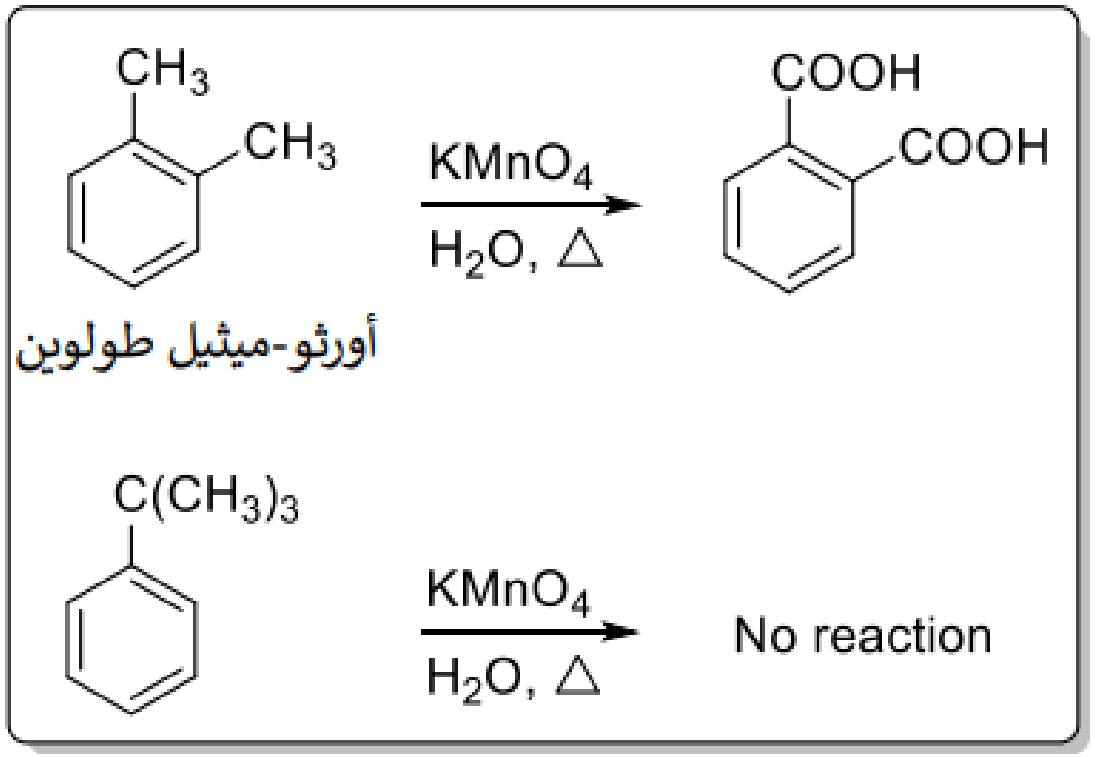
1- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات



2- أكسدة الألكيل بنزين

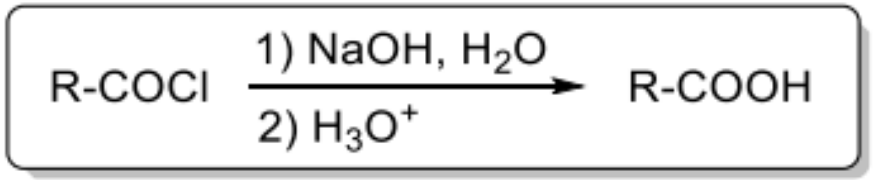
يمكن أن تؤكسد مجموعة الألكيل في البنزين إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام برمنجانات البوتاسيوم في وسط قاعدي.





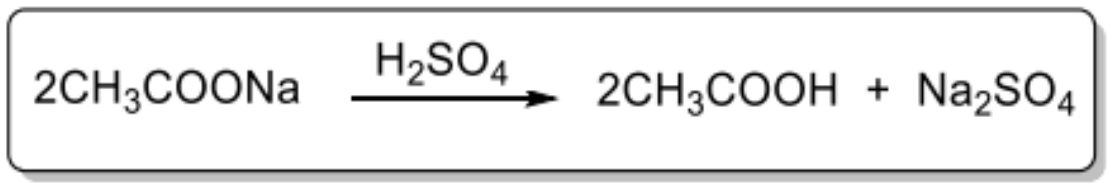
في المعادلة الأخيرة لم يحدث تفاعل لأن عملية الأكسدة تتم في ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة مباشرة Benzylic carbon شرط وجود ذرة هيدروجين بنزيلية وهذا غير متوفر في مجموعة t-Butyle

3- أكسدة كلوريدات الأحماض



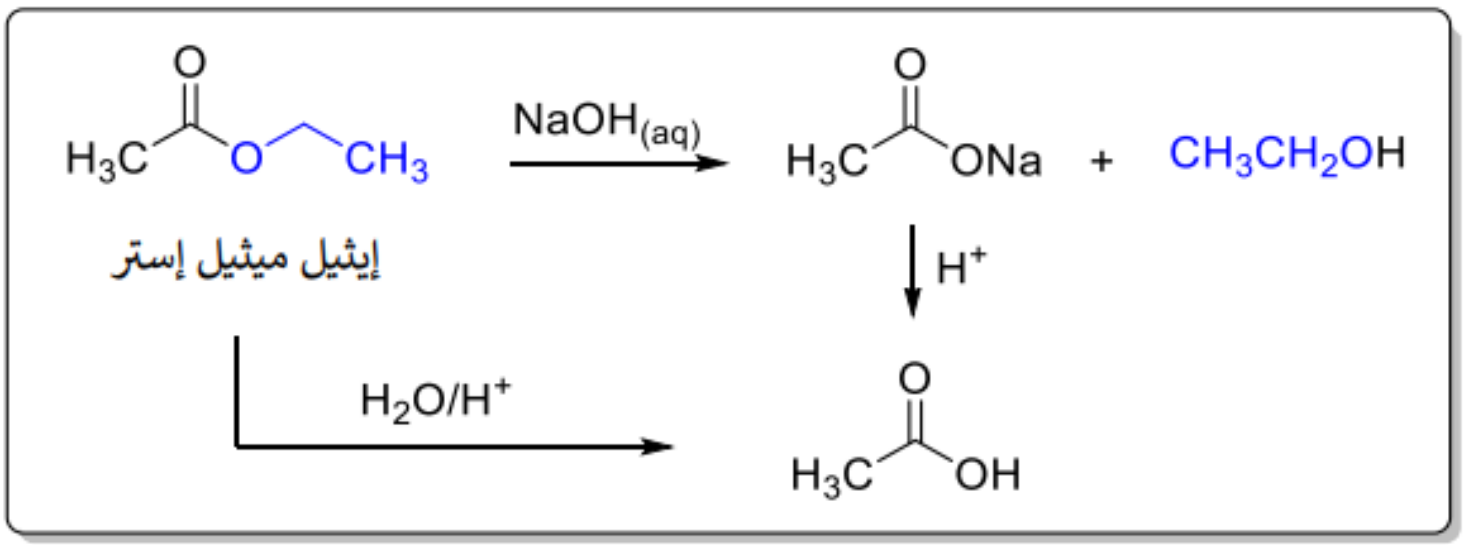
4- من أملاح الأحماض

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

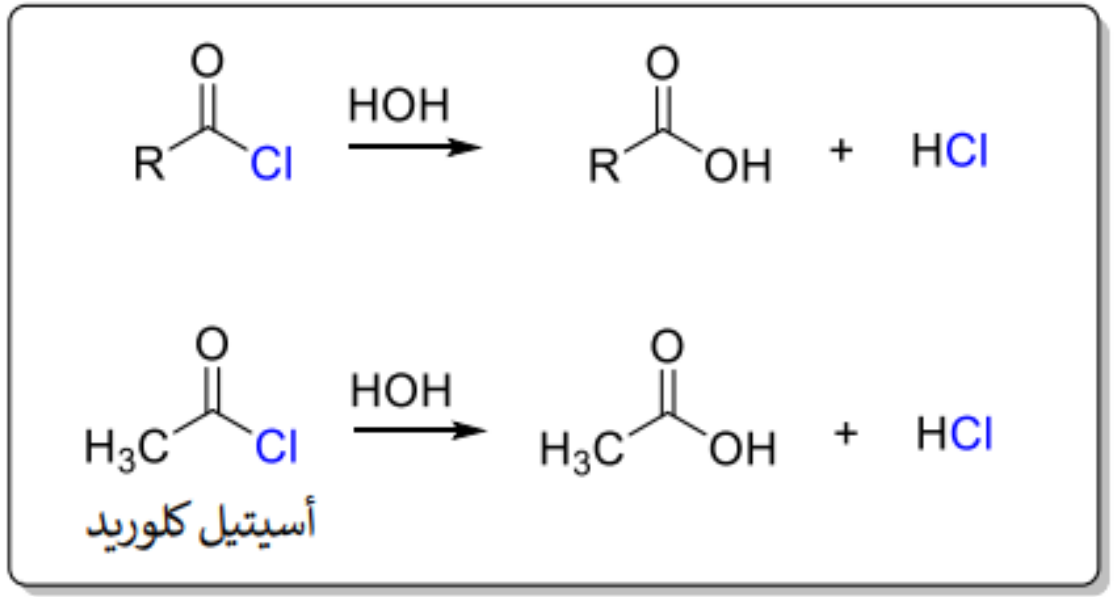


5- تميؤ الإسترات

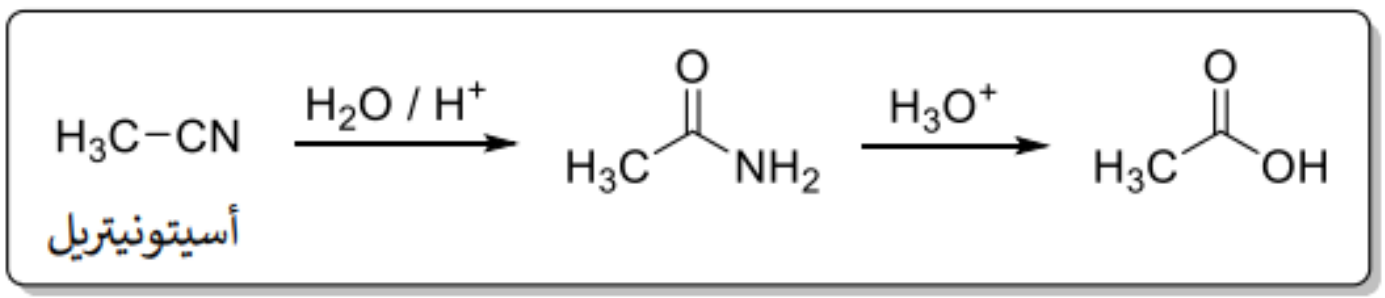
عند غليان استر معين في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم يتكون ملح صوديومي لحمض ونجد أنه عند معالجته بحمض HCl مخفف يعطي الحمض الكربوكسيلي. جدير بالذكر هنا أن الزيوت والدهون تعتبر إسترات للأحماض الدهنية ومن ثَم يمكن تحضير الأحماض الدهنية من تميؤ الدهون.



6- التحلل المائي لكلوريدات الأحماض وانهيدريدات الأحماض



7- إماهة النيتريلات



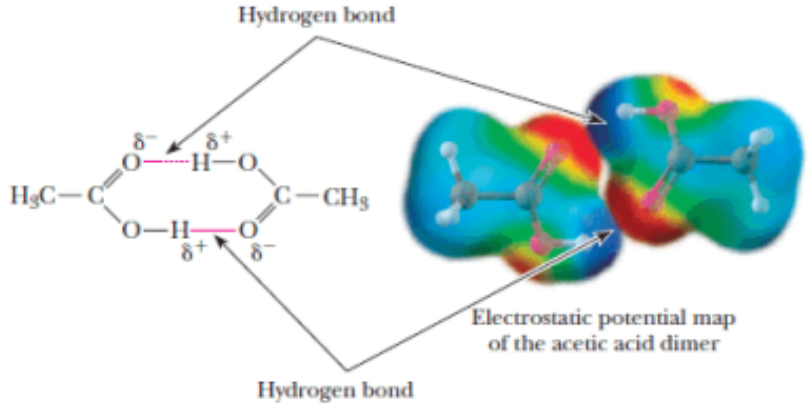
الخواص الفيزيائيـــة للأحماض الكربوكسيليـــة

1- **الحالة الفيزيائيـــــة:**

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.

2- **درجـــة الغليـــان:**

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



3- **الذوبانيـــــــة**:

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.

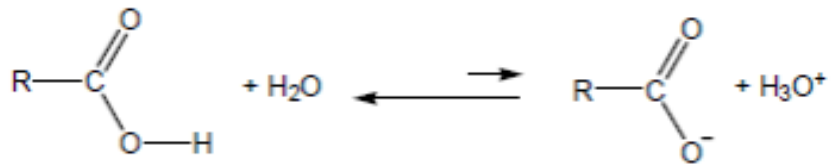
تذوب جميع الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم لتعطي أملاح الصوديوم.

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

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

الخواص الكيميائيـــــة للأحماض الكربوكسيليـــــة

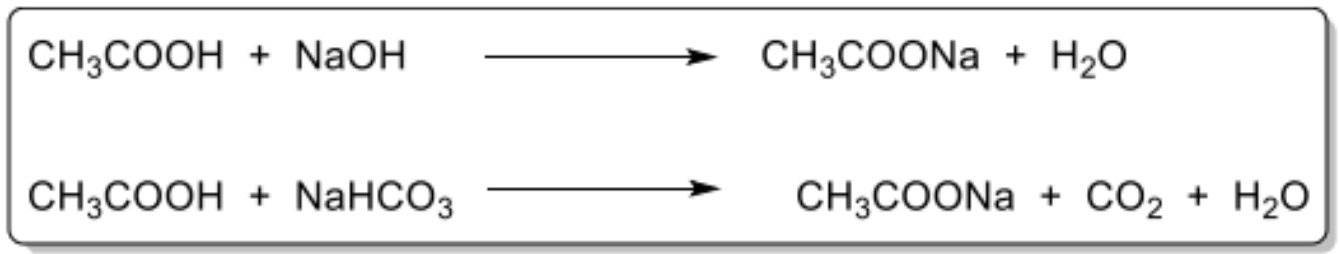
1- **الحامضيـــــــة**: تصنف الأحماض الكربوكسيلية كأحماض ضعيفة بسبب تأينها الضعيف في الماء.



تزداد قوة الحامضية بوجود المجموعات الساحبة للإلكترونات لأنها تعمل على زيادة استقرار الأنيون حيث تقلل من تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل مما يجعل ذرة الأكسجين تسحب إلكترونات الرابطة O-H نحوها لتعويض النقص الإلكتروني فيسهل فقد البروتون.

تقل الحامضية بوجود المجموعات المعطية للإلكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين.

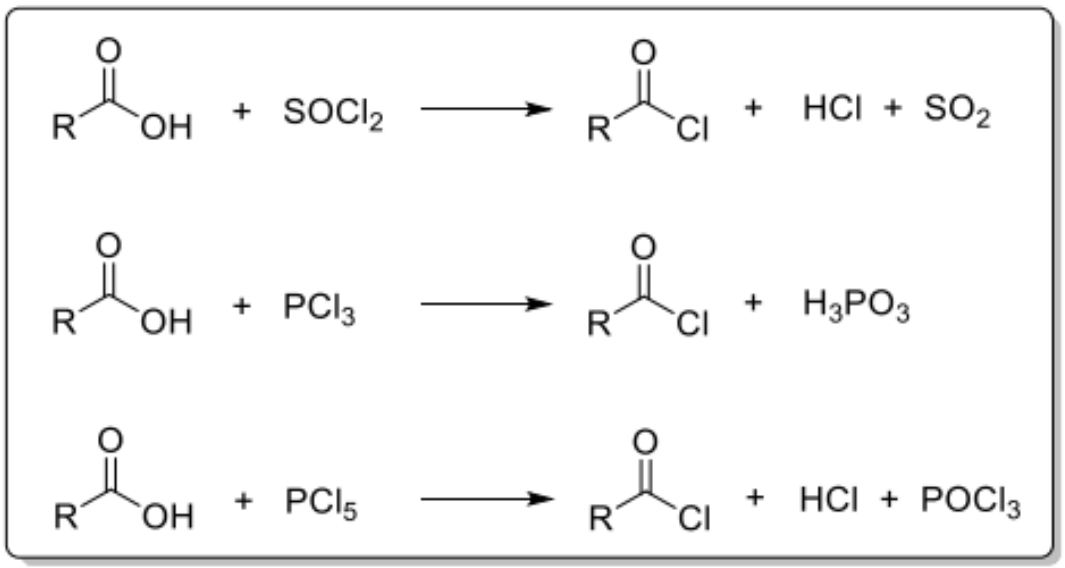
2- **تفاعل تكوين الأملاح:** تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية بسهولة مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات وكربونات الصوديوم وتكون أملاح صوديوم ذائبة في الماء.



يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين الأحماض الكربوكسيلية التي لا تذوب في الماء وبين الكحولات والفينولات التي لا تذوب في الماء أيضاً وذلك لأن الفينولات لا تتفاعل مع بيكربونات الصوديوم (ماعدا Nitrophenol) والكحولات التي لا تذوب في الماء لا تتفاعل مع المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم. ولأملاح الأحماض الكربوكسيلية أهمية كبيرة حيث يمكن تحضير الألكان المقابل بتسخينها مع الجير الصودي (NaOH/CaO).

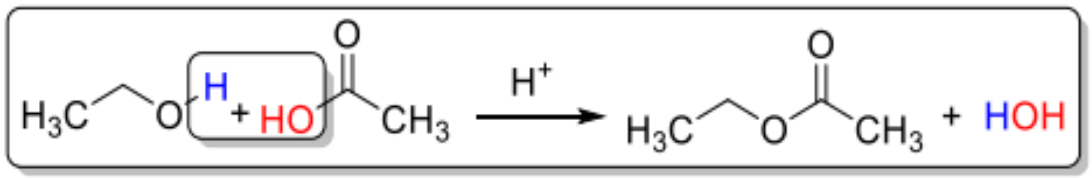
3- تفاعلات الإستبدال

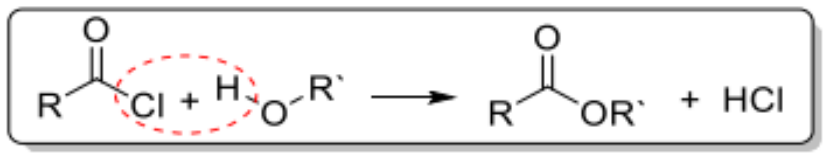
- **تكوين كلوريدات الحمض**: وذلك بتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع عدة كواشف مثل $SOCl_2$, PCl_3, PCl_5

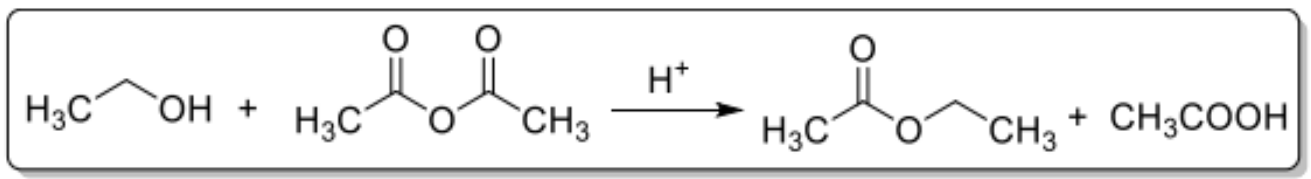


وعادة ما يفضل استخدام Thionyl Chloride $SOCl_2$ لسهولة التخلص من النواتج الجانبية الغازية مثل SO_2 , HCl

- **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.

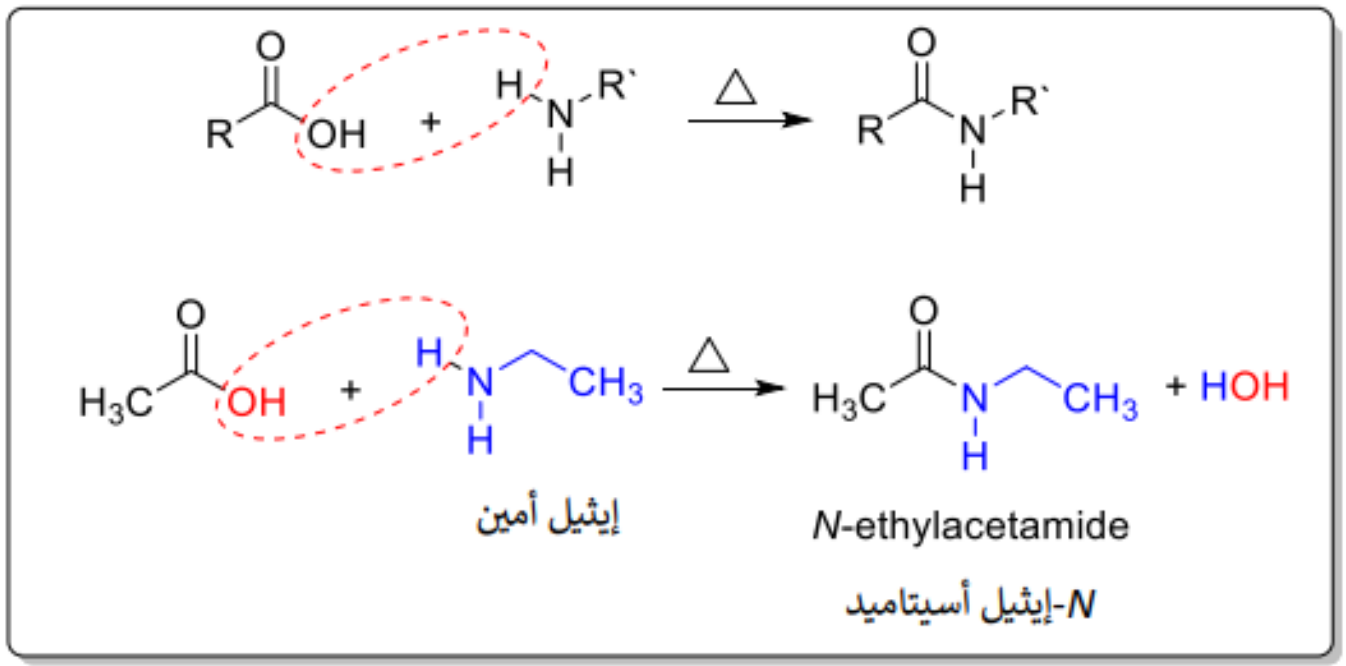






وهذا التفاعل عكسي لذا يجب إضافة مادة نازعة للماء مثل حمض الكبريتيك أو سحب الإستر المتكون من وعاء التفاعل أو عن طريق زيادة تركيز إحدى المتفاعلات.

- **تكوين الأميدات:** عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا أو الأمينات Reaction with Ammonia or Amines حيث تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع النشادر لتعطي أملاح امونيوم في المرحلة الأولى التي تعطي اميدات عند تسخينها.



5- إختزال مجموعة الكربوكسيل

يتم اختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية باستخدام $LiAlH_4$ ولا يستخدم $NaBH_4$ لأنه أقل حمضية من $LiAlH_4$ وذلك لأن الرابطة Al-H تكون أكثر قطبية من الرابطة B-H