الاحماض الكاربوكسيلية Carboxylic acids :

وتسمى كذلك بالأحماض الشحمية fatty acids وذلك لأن الأحماض ذات الأوزان الجزيئية العالية مثل حامض البالمتيك Palmitic acid وحامض الستايريـــــك Stearic acid موجودة في الشحوم الطبيعية .

ان الصيغة العامة للأحماض الكاربوكسيلية هي $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ وتكتب أيضاً $RCOOH$ أو RCO_2H (R تمثل ذرة هيدروجين ، مجموعة الكيل أو مجموعة أريل)

وتمتاز هذه الأحماض باحتوائها على مجموعة الكاربوكسيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ أو $-COOH$ أو $-CO_2H$ — التي تتكون من دمج مجموعتي الهيدروكسيل OH — والكاربونيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ — لكن صفات هاتين المجموعتين تختلف تماماً عندما تكونان بصورة منفردة

التسمية Nomenclature

يمكن تسمية الاحماض الكربوكسيلية بالطريقة الشائعة أو الطريقة النظامية فعند استخدام الطريقة الاولى تعرف الاحماض الكربوكسيلية باسمائها الدارجة تبعاً لاسماء مصادرها الطبيعية . فمثلاً اعطي اسم حامض الفورميك (النمليك) للحامض الذي تم استخلاصه من تقطير انواع معينة من النمل (L-formica) واسم حامض الخليك لأنه احد المكونات الرئيسية في الخل ... الخ .

$HCOOH$ حامض فورميك

$CH_3(CH_2)_{10}COOH$ $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$

حامض اوليك حامض لوريك

وفي حالة وجود مجاميع معوضة في الحامض أو أن تركيب الحامض سلسلة متفرعة فيتم الدلالة على مواقع المجاميع المعوضة بتأشير ذرات الكربون بالحروف اليونانية الفا α ، بيتا β ، كاما γ و دلتا δ ابتداءً من ذرة الكربون التي يتصل بها مجموعة الكربوكسيل ، ويعطي اسم الحامض العام وعموماً تختار اطول سلسلة من ذرات الكربون وتسمى بعض المركبات كمشتقات لحامض الخليك

$$\overset{\delta}{C}-\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-COOH$$

$CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-COOH$

حامض الفا — برومو بروبيونيك حامض هكسان حلقي فورميك

التسمية النظامية (IUPAC) :—

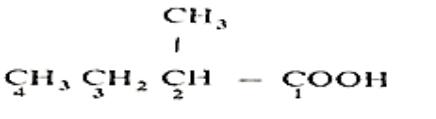
يمكن استعمال هذه الطريقة لتسمية جميع أنواع الحوامض الكاربوكسيلية وذلك باتباع ما يلي : —

أ— يتم اختيار أطول سلسلة من ذرات الكاربون التي تحتوي على مجموعة الكاربوكسيل ويسمى الحامض بحذف الحرف (e) من اسم الهيدروكاربون (alkane) المقابل واضافة المقطع oic— بدلاً عنه وتضاف كلمة حامض في البداية ليصبح الاسم :

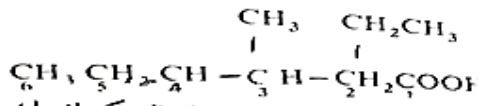
alkane — e + oic — alkanoic acid

حامض الكانويك

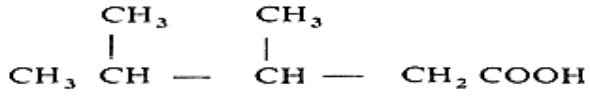
ب- يعطى الرقم (1) لذرة كاربون مجموعة الكاربوكسيل ثم يتم ترقيم السلسلة الكاربونية بالأرقام 4,3,2 ... الخ باتجاه واحد لتعين موقع المجاميع المعوّضة . والأمثلة أدناه توضح لنا كيفية تسمية هذه المركبات : —



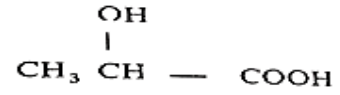
حامض -2- مثيل البيوتانويك
2- methylbutanoic acid



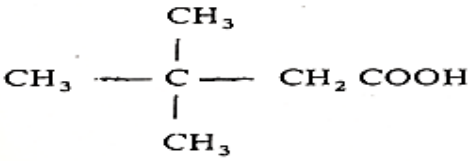
حامض -2-أثيل -3- مثيل الهيكسانويك
3-ethyl -4- methylhexanoic acid



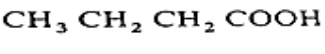
حامض - 3 ، 4 - ثنائي مثيل البنتانويك
3,4 — dimethylpentanoic acid



حامض -2- هيدروكسي البروبانويك
2 – hydroxypropanoic acid



حامض - 3 ، 3-ثنائي مثيل البيوتانويك
3,3 – dimethylbutanoic acid



حامض البيوتانويك
Butanoic acid

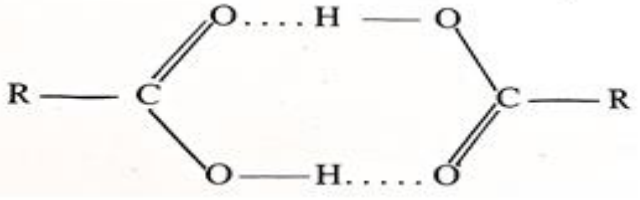
الخواص الفيزياوية Physical Properties

تعتبر جزيئات الاحماض الكربوكسيلية قطبية ويمكن أن تكون آواصر هيدروجينية مع بعضها و مع جزيئات اخرى وهذا مايشابه الكحولا ، حيث قابلية ذوبان الاحماض الاليفاتية مقاربة للكحولات والاحماض التي تحتوي على اربع ذرات كربون تذوب في الماء ، والتي تحتوي على خمس ذرات قليلة الذوبان ولا تذوب الحوامض التي تحتوي على ذرات كربون اكثر في الماء . وبدون شك فإن ذوبان الاحماض في الماء ناتج عن تكوين الآواصر الهيدروجينية بين الحامض اللربوكسيلي والماء ان ابسط انواع الاحماض الاروماتية حامض البنزويك الذي لايذوب في الماء لاحتوائه على عدد كبير من ذرات الكربون . كذلك تذوب الاحماض الكربوكسيلية في المذيبات العضوية القليلة القطبية مثل الايثر والكحول والبنزين .

تعتبر درجة غليان الاحماض الكربوكسيلية اعلى من الكحولات المقابلة التي تحتوي على وزن جزيئي متقارب مثلاً حامض البروبانويك درجة غليانه ١٤١°م ودرجة غليان كحول بيوتيل ١١٨°م وذلك بسبب تكوين آصرتين هيدروجينية تربطان جزيئات الحامض الكربوكسيلي بدلاً من آصرة واحدة في الكحولات .

تتميز الاحماض الدنيا التي تحتوي على عدد قليل من ذرات الكربون برائحتها غير الجيدة والتي قد تكون مخدشة (مهيجة) وقوية . اما الاحماض العليا فتكون رائحتها قليلة نظراً لانها غير طيارة .

ان درجة غليان الاحماض الكاربوكسيلية عالية اذا ماقورنت بالكحولات ذات الوزن الجزيئي المماثل (انها اقل تطايراً من الكحولات) ويعود السبب في ذلك لوجود الاواصر الهيدروجينية كذلك . والتي تربط جزيئتين من الحامض معاً على شكل دايمر dimer

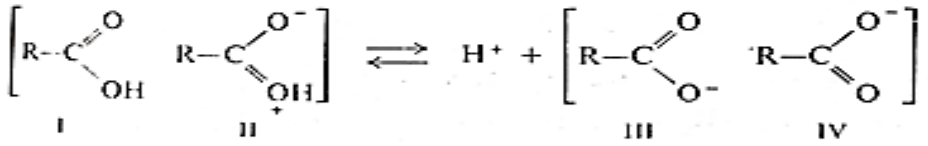


دالة الحامضية

Acidity of carboxylic acids

تعتمد حامضية الاحماض الكربوكسيلية على تركيب الحامض وتقدر بانها الفرق بين استقرارية الحامض والانيون .

يوهب الحامض الكَربوكسيلي ايون الهيدروجين من مجموعة الهيدروكسيل بسهولة اكثر من ايهاب الهيدروجين في حالة الكحولات ، وعند فحص تركيب الكحولات وايون الالكوكسيد فإن لكل منها تركيباً واحداً ، غير انه من الممكن أن ترسم تركيب الحامض الكربوكسيلي بتركيبين (١ ، ٢) ، كذلك يمكن أن يكتب لايون الكربوكسيلات تركيبين (٣ ، ٤) ولكل من الحامض والانيون هجين ريزوناس والريزوناس في التراكيب المتكافئة كما في (٣ ، ٤) اكثر اهمية من الريزوناس في التراكيب غير المتكافئة كما في (١ و ٢) وكنتيجة لذلك فان استقرارية الانيون بالريزوناس اكثر من استقرارية الحامض بالريزوناس .



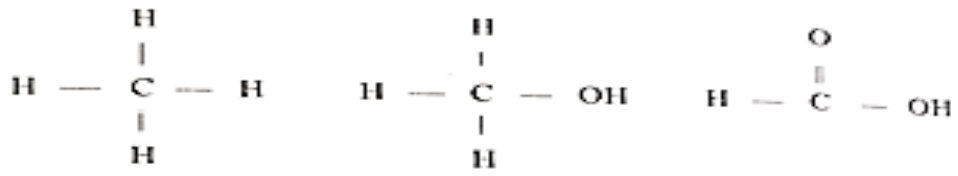
I II III IV

ريزوناس ـ تراكيب متكافئة ريزوناس ـ تراكيب غير متكافئة

وتعزى قلة استقرارية الحامض الكربوكسيلي بالريزوناس الى الاختلاف في استقرارية التركيبين (١ ، ٢) ، التركيب (٢) يحتوي على ذرتين بنفس السالبية الكهربائية وتحمل شحنة موجبة لذلك يجب تجهيز طاقة كافية لفصل الشحنتين المختلفتين اي ان طاقة التركيب (٢) عالية لذلك يكون اقل استقراراً من (١) .

تنتج حامضية الاحماض الكربوكسيلية عن الاستقرارية العالية بالريزوناس للانيون . وهذه الاستقرارية والحامضية تكون ممكنة فقط بوجود مجموعة الكربونيل .

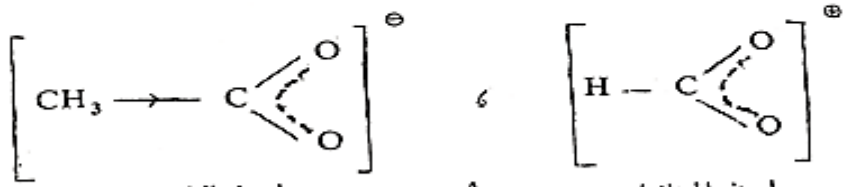
ان قوة الحامض تتناسب عكسياً مع القيمة العددية لـ pka ، فقيمة pka للكحول المثيلي هي 16 بينما pka الميثان هي 43 في حين أن pka لحامض الميثانويك هي 3.77 .



ميثان كحول مثيلي حامض الميثانويك

وتعزى شدة حامضية حامض الميثانويك في الأمثلة المذكورة أعلاه بصورة جزئية الى قابلية السحب الالكتروني لمجموعة الكاربونيل الذي يزيد من الألفة الألكترونية لذرة الأوكسجين التي يتصل بها البروتون . أما السبب الرئيسي لقوة حامض الميثانويك مقارنة بالكحول المثيلي فيعزى الى استقرار أيون الميثانوات السالب Methanoate anion - الناتج عن التراكيب الريزونية مقارنة بجزيئة الحامض غير المتأين .

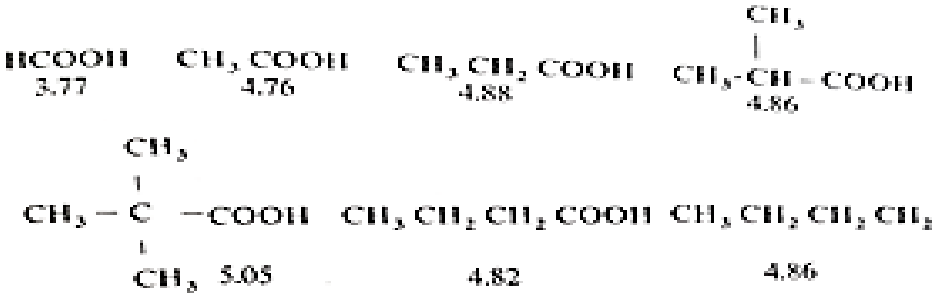
ان استبدال ذرة الهيدروجين غير الهيدروكسيلية في حامض الميثانويك بمجموعة الكيل يؤدي الى إضعاف قوة الحامض . حيث ان قابلية العطاء الألكتروني بمجموعة الألكيل ستقلل من الألفة الألكترونية لاوكسجين مجموعة الهيدروكسيل . أي ان زيادة التواجد الالكتروني على ذرة الاوكسجين في ايون الايثانوات السالب يعمل على زيادة إلتصاقه بالبروتون مقارنة بحامض الميثانويك – ايون الميثانوات ولهذا نتوقع ان ينحرف التوازن نحو الحامض غير المتأين فتقل حامضيتهُ مقارنةً بحامض الميثانويك – إيون الميثانوات .



ايون الإيثانوات و إيون الميثانوات

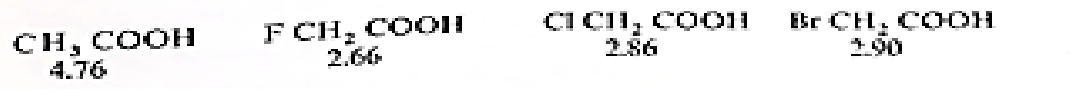
لقد وجد بان ثابت تاين حامض الايثانويك pka = 4.76 مقارنة بـ pka = 3.77 لحامض الميثانويك ، ولكن مع هذا فإن التغيير الحاصل من التركيب في جراء إستبدال مجموعة مثيل بهيدروجين

ان تأثير زيادة تعويض الالكيل في حامض الخليك لها تأثير أقل بكثير من ذلك المسبب بتعويض مجموعة الالكيل الاولى في حامض الميثانويك . كما هو واضح من قيم ثابت التأين للاحماض التالية :–



تزداد الحامضية بوجود آصرة مزدوجة بجوار مجموعة الكاربوكسيل في الحامض العضوي ، فنجد مثلاً ان حامض الأكريليك $CH_2 = CH\ COOH$ (pka = 4.25) أقوى من حامض البروبانويك $CH_3\ CH_2\ COOH$ (pka = 4.88). ويعزى سبب ذلك الى استعمال ذرة الكاربون – α في الحامض غير المشبع الاوربيتالات الهجينة SP^2 وهي اكثر كهرو– سالبية من الاوربيتالات الهجينة SP^3 المستعملة من قبل ذرة الكاربون– α في الحامض المشبع . وتمشياً مع هذه القاعدة يلاحظ ان حامض البروبيوليك propiolic acid $HC \equiv C - COOH$ (PKa = 1.84) الذي تستعمل ذرة الكاربون – α فيه الاوربيتالات الهجينة SP هو أقوى حامضيه من حامض الاكريليك وبعبارة اخرى ان الحامضية تزداد بازدياد الصفة S في الاوربيتالات الهجينة التي تستعمل ذرة الكاربون – α .

كما وتزداد الحامضية أيضاً عند إحتواء جزيئة الحامض على مجاميع ساحبة للألكترونات . فمثلاً نجد أن حامض الخليك المعوّض بذرة هالوجين أقوى من حامض الخليك نفسه وكما مبين أدناه :–



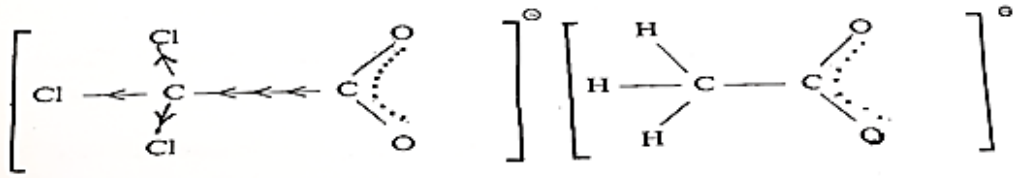
$I-CH_2COOH$ (3.16) $Cl_2CHCOOH$ (1.29) CCl_3COOH (0.65)

ويعتمد تأثير ادخال ذرة الهالوجين على نوع الهالوجين المعوّض ، فنجد ان حامض الفلوروخليك أقوى من حامض الكلوروخليك وهكذا ، ويعود السبب في ذلك الى كون الفلور اكبر كهرو — سلبية من الكلور او البروم أو اليود . ويلاحظ ايضاً بأن هذا التأثير على الحامضية يتناقص بابتعاد الهالوجين المعوض عن المجموعة الكاربوكسيل .

$CH_3CH_2CH_2COOH$ (4.82) $CH_3CH_2\underset{Cl}{CH}COOH$ (2.84) $CH_3\underset{Cl}{CH}CH_2COOH$ (4.06)

$ClCH_2CH_2CH_2COOH$ (4.52)

وادخال اكثر من ذرة هالوجين واحدة يسبّب زيادة أكبر في الحامضية لهذا فان ثلاثي كلورو حامض الخليك هو حامض قوي جداً بسبب الزيادة في استقرارية الايون السالب الناتجة من سحب الالكترونات من قبل مجاميع الكلور الثلاثة والذي بدوره يؤدي الى ازاحة التفاعل نحو الايون السالب وايون الهيدرونيوم .



ومجاميع ساحبة أخرى للألكترونات مثل NO_2 , CN , $^+NR_3R$, SO_2R , $-C(=O)-$, $COOR$, $COOH$, OH و OR هي الأخرى تزيد من شدة الحامضية . ليس هناك تأثير في المجموعتين الاخيرتين OH , OR لمزدوجاتها الألكترونية غير المتآصرة على شدة الحامضية من خلال التأثير الميزوميري Mesomeric effect بسبب وجود ذرات الكاربون المشبعة التي تفصل مابين مجموعة الكاربوكسيل وذرة الاوكسجين لهاتين المجموعتين بينما يبقى تأثير الحث التالية :—

O_2NCH_2COOH (1.68) EtO_2CCH_2COOH (3.35) $Me_3\overset{\oplus}{N}CH_2COOH$ (1.83)

CH_3COCH_2COOH (3.58) $NC-CH_2COOH$ (2.47) CH_3OCH_2COOH (3.53)

$HOCH_2COOH$ (3.83)

C_6H_5COOH (4.20) $o-O_2NC_6H_4COOH$ (2.17) $m-O_2NC_6H_4COOH$ (3.49)

$p-O_2NC_6H_4COOH$ (3.41)

ففي حالة التعويض بمجموعة نايترو من المتوقع أن يتناقص تأثير الحث الألكتروني مع المسافة عندما تنتقل من اورثو الى بارا الى ميتا ، ولكنه يوجد هنالك أيضاً سحب الكتروني بواسطة التأثير الميزوميري عندما تكون مجموعة النايترو معوّضة في المواقع أورثو أو بارا وليس عندما تكون معوّضة في الموقع ميتا ، وهذا بدوره سيحفّز الحامض المعوّض على التأين من خلال الاستقرار الحاصل للايون الناتج وعليه فان الاحماض أورثو — وبارا — نايترو حامض البنزويك هي اكثر حامضية من حامض ميتا — نايترو البنزويك ، والاخير هو بدوره اكثر حامضية من حامض البنزويك نفسه .

طرق تحضير الاحماض الكاربوكسيلية

١ – طرق الاكسدة :

يمكن تحضير الحوامض الكاربوكسيلية وذلك من أكسدة الكحولات الأولية أو الألديهايدات بواسطة العوامل المؤكسدة ككرومات البوتاسيوم . دايكرومات البوتاسيوم أو برمنكنات البوتاسيوم وعوامل مؤكسدة أخرى .

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2COOH$$

1– بروبانول — بروبانال — حامض البروبانويك

والحوامل المؤكسدة اعلاه تستطيع كذلك اكسدة المركبات الاوليفينية والاستلينية مكونة الحوامض الكاربوكسيلية .

$$RCH=CH-CH_2R \xrightarrow{[O]} RCOOH + RCH_2COOH$$

$$CH_3CH=CH-CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3COOH + CH_3CH_2CH_2COOH$$

2– هيكسين — حامض الخليك — حامض البيوتانويك

$$R-C\equiv C-R \xrightarrow{[O]} 2RCOOH$$

$$CH_3CH_2C\equiv C-CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} 2CH_3CH_2COOH$$

3–هيكساين — حامض البروبانويك

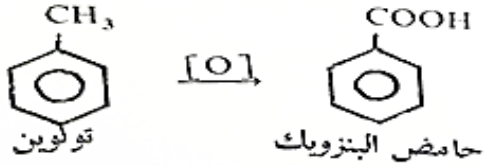
كما يمكن أكسدة الاوليفينات بواسطة الاوزون للحصول على الأوزونايد (Ozonide) والذي يتفكك الى حامض كاربوكسيلي عند معاملته مع بيروكسيد الهيدروجين

$$CH_3CH_2CH=CH-CH_3 \xrightarrow{O_3} CH_3CH_2\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}-O-\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

2– بنتين — أوزونايد

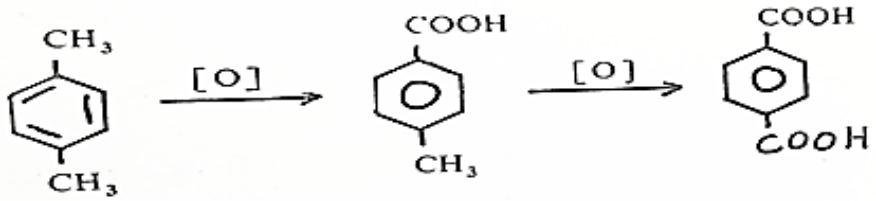
$$\xrightarrow{H_2O_2} CH_3CH_2COOH + CH_3COOH$$

أما الحوامض الكاربوكسيلية الأروماتية فانها تحضر من أكسدة المركبات الأروماتية التي تحتوي على مجموعة الكيل كسلسلة جانبية ، فمثلاً يمكن أكسدة التولوين الى حامض البنزويك بكل سهولة حيث تتأكسد مجموعة المثيل فيه دون أن تتأثر حلقة البنزين بذلك

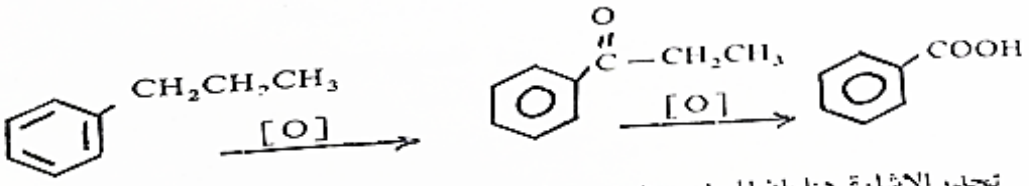


تولوين — حامض البنزويك

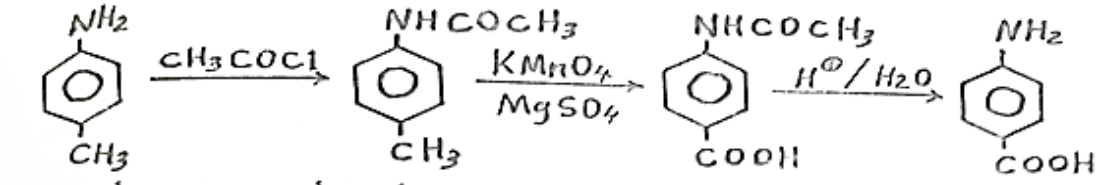
وعند وجود مجموعتي الكيل في الحلقة البنزينية فمن الممكن أكسدتها بصورة متعاقبة



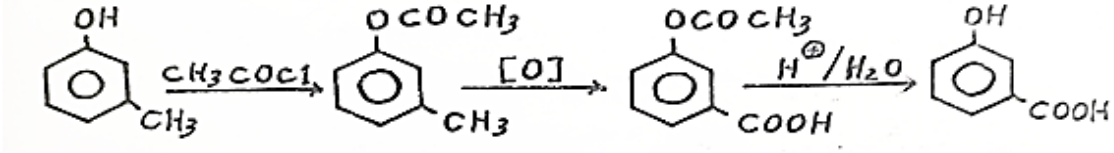
وفي جميع الاحوال المذكورة أعلاه تتأكسد ذرة الكاربون المتصلة مباشرة بحلقة البنزين أولاً . ومهما كان طول السلسلة الالكيلية المتصلة بحلقة البنزين فيتم الحصول دائماً على حامض البنزويك .



تجدر الاشارة هنا بان المجاميع الساحبة للالكترونات المتصلة بحلقة البنزين مثل مجاميع NO_2 ، $COOH$ ، SO_3H لاتتأثر بعملية الأكسدة . لذا يمكن استعمال هذه الطريقة لتحضير حوامض اروماتية معوضة .



حامض – بارا – أمينو البنزويك — حامض – بارا – أسيت أميدو البنزويك — بارا – أسيت أميدو تولوين — بارا – أمينو تولوين



٢ – طرق التحلل المائي :

تتحلل مائيا مركبات مثل النايتريلات Nitriles ، الاسترات Esters ، كلوريدات الحوامض Acidchlorides ، الأميدات Amides ، وأنها يدريدات الحامض Acidanhydrides . وهي من مشتقات الحوامض الكربوكسيلية . ويؤدي مثل هذا التحلل الى تكوين الحوامض الكابوكسيلية . يحدث التحلل المائي للأسترات ، الأميدات ومركبات النايتريل في كلا الوسطين الحامضي والقاعدي كما في الأمثلة التالية :—

$$RCN \xrightarrow{H^+/H_2O} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{H^+/H_2O} RCOOH + NH_4^+$$

نايتريل — أميد — حامض كاربوكسيلي

$$CH_3C\equiv N \xrightarrow{\overset{\ominus}{OH}/H_2O} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{\overset{\ominus}{OH}/H_2O} CH_3\overset{\ominus}{C}OO + NH_3$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' \xrightleftharpoons{H^+/H_2O} RCOOH + R'OH$$

أستر — حامض كاربوكسيلي — كحول

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3 \xrightarrow{\overset{\ominus}{OH}/H_2O} CH_3COO^{\ominus} + CH_3CH_2OH$$

خلات الأثيل

ويعرف التحلل المائي للاسترات في محيط قاعدي بالصوبنة Saponification وذلك لأن أملاح الصوديوم والبوتاسيوم للاحماض العضوية ذات الأوزان الجزيئية العالية هي عبارة عن مواد صابونية .

وتتفاعل هاليدات الحوامض مع الماء بشدة مكونة الأحماض الكاربوكسيلية في حين ان تفاعل الانهايدريدات مع الماء أقل شدة .

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{H_2O} RCOOH + HCl$$

كلوريد الحامض

$$CH_3COCl \xrightarrow{H_2O} CH_3COOH + HCl$$

كلوريد الأستيل

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{H_2O} 2CH_3COOH$$

انهايدريد الاستيك

4- باستعمال المواد العضوية المعدنية : —

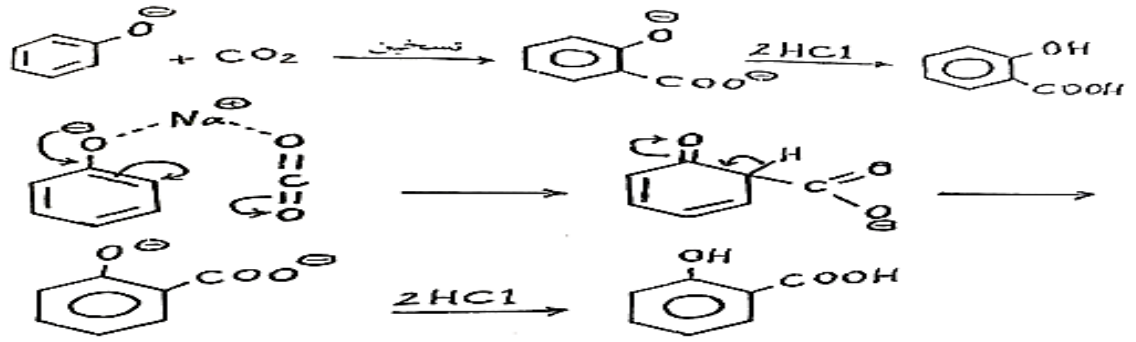
وتعتبر هذه الطريقة من أحسن الطرق لتحضير الاحماض الكاربوكسيلية . ويجري هذا التفاعل عادة باضافة كاشف كرينيارد الى مسحوق اوكسيد الكاربون الصلب (الثلج الجاف dry ice) كما ويمكن تمرير غاز ثاني اوكسيد الكاربون على كاشف كرينيارد . وتكون كمية الناتج من الحالة الثانية أقل بكثير عنها من الاولى .

$$RMgX + CO_2 \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMgX \xrightarrow{H_2O} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

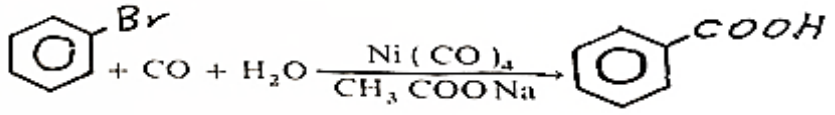
$$C_6H_5MgBr + CO_2 \longrightarrow C_6H_5COOMgBr \xrightarrow{HCl} C_6H_5COOH$$

5- طريقة كولب– شمت : Kolbe-Schmitt reaction

يتفاعل فينوكسيد الصوديوم مع ثاني اوكسيد الكاربون عند تسخينهما تحت الضغط . لدرجة 140م مكوناً بذلك حامض اورثو — هيدروكسي البنزويك بصورة رئيسية . كما ويتكون كذلك حامض بارا — هيدروكسي البنزويك .



كما ويمكن تحضير الأحماض الكاربوكسيلية كذلك من التفاعل بين بروميدات الأريل Aryl bromides وأول اوكسيد الكاربون بوجود الماء وكمية قليلة من رابع كاربونيل النيكل كعامل مساعد ويفضل استعمال خلات البوتاسيوم أو الصوديوم لمعادلة حامض HBr المتكون اثناء التفاعل .



التفاعلات الكيميائية :-

تشترك مجموعة الكاربوكسيل بانواع مختلفة من التفاعلات الكيميائية نذكر منها مايلي :

أ- التفاعلات التي تتضمن كسر الآصرة O — H لمجموعة الكاربوكسيل.

ب- التفاعلات التي تشمل مجموعة الكاربونيل فيها $\left(-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\right)$.

جـ- التفاعلات التي تتضمن ازالة جزيئة ثاني اوكسيد الكاربون .

د- التعويض في الموقع $-\alpha$ بالنسبة لها .

هـ- تفاعلات الاكسدة .

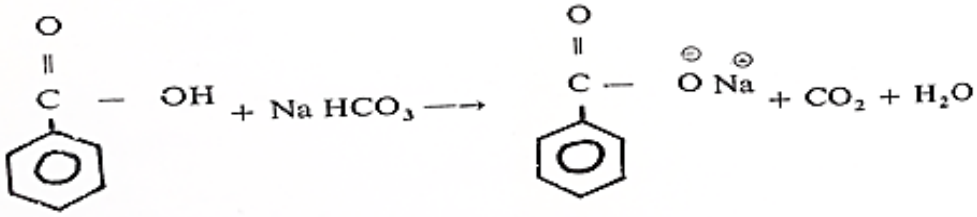
١- تتفاعل الاحماض الكاربوكسيلية مع الفلزات الموجبة كهربائياً electropositive القوية محررة الهيدروجين ومكونة الاملاح .

$$R-COOH + Na \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{\ominus}Na^{\oplus} + \frac{1}{2}H_2$$

كما أن املاح الحوامض الكاربوكسيلية تتكون كذلك عند معاملة هذه الحوامض مع القواعد.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + NaOH \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{\ominus}Na^{\oplus} + H_2O$$

والتفاعل مع بيكاربونات الصوديوم يؤدي الى تكون ملح الحامض كذلك وتحرر غاز ثاني اوكسيد الكاربون .



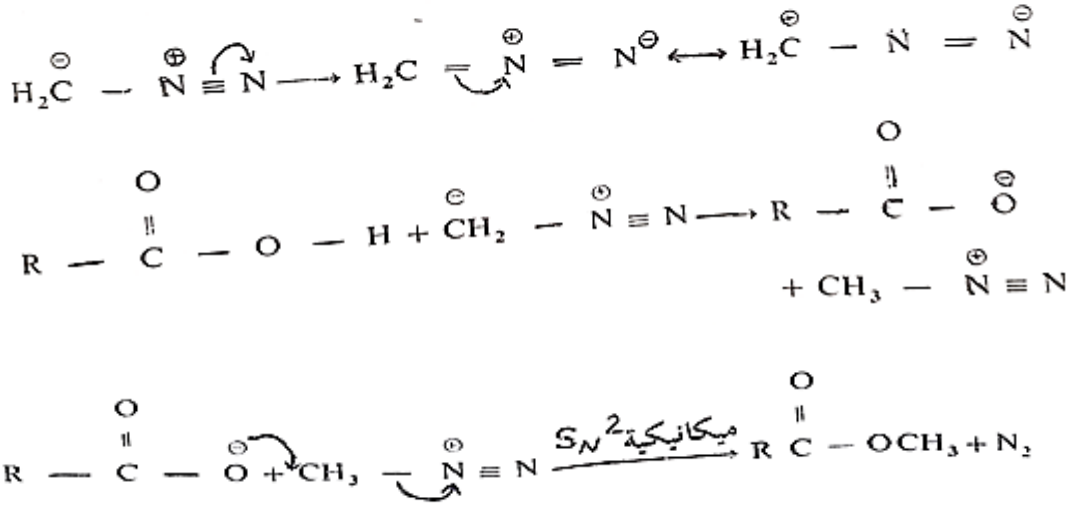
ويعتبر التفاعل المذكور اعلاه كشفاً مميزاً لمجموعة الكاربوكسيل في الحوامض العضوية الاروماتية والاليفاتية .

وتتكون أسترات المثيل عند معاملة الاحماض الكاربوكسيلية ، في درجة حرارة الغرفة . مع ثنائي أزوميثان .

$$RCOOH + CH_2N_2 \longrightarrow RCOOCH_3 + N_2$$

أستر المثيل

ويستفاد من هذه الطريقة لتحضير أسترات يكون الحامض المستعمل فيها قلق لدرجات الحرارة المستعملة في الطرق الأخرى ، أوعندما يراد الحصول على حصيلة كبيرة من الأستر. ولقد تم اقتراح الميكانيكية التالية لهذا التفاعل :



ب – التفاعلات التي تشمل مجموعة الكاربونيل في الحوامض الكاربوكسيلية : –

١– تستطيع الأحماض الكاربوكسيلية ان تقاوم الاختزال اذا كان العامل المختزل ضعيفاً أومعتدلاً ، ولكنها تختزل الى المركبات البارافينية عندما تسخن تحت الضغط لفترة طويلة وذلك باستعمال حامض الهيدرو أيوديك HI وبوجود كمية قليلة من الفوسفور .

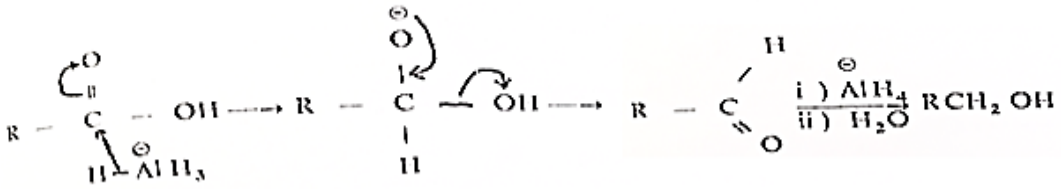
$$RCOOH + HI \xrightarrow{P} RCH_3$$

أما اذا كان العامل المختزل قوياً جداً مثل هيدريد ليثيوم المنيوم فانها تختزل بسهولة الى الكحولات الأولية .

$$RCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2OH$$

وفي هذا التفاعل يجهز هيدريد ليثيوم المنيوم ايون هيدريد يعمل كمادة نيوكليوفيلية تهاجم مجموعة الكاربونيل في تفاعل تعويض نيوكليوفيلي (بالحقيقة ان هذه الخطوة

تشمل على تفاعل اضافة / حذف) كما مبين أدناه :–



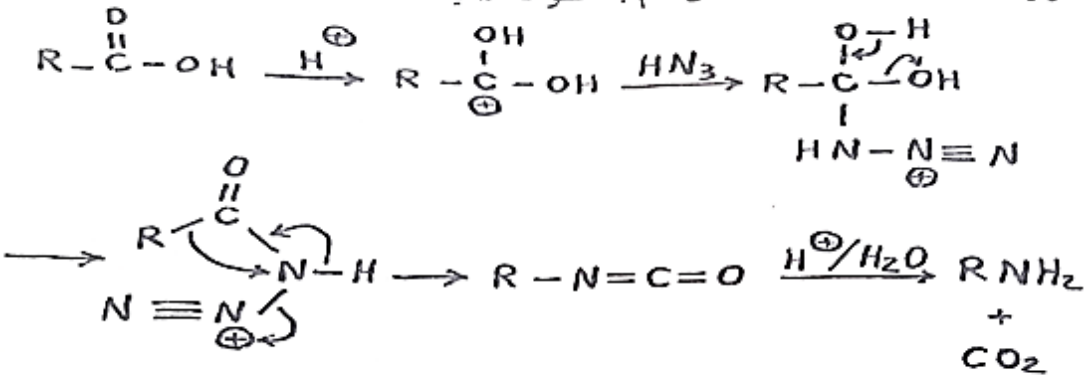
2 – تفاعل شمدت : Schmidt reaction

تتفاعل الأحماض الكاربوكسيلية مع حامض الهيدرازويك Hydrazoic acid بوجود حامض الكبريتيك عادة مكونة بذلك الأمينات بعد فقدان جزيئة ثاني اوكسيد الكاربون .

$$RCOOH + HN_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} R - N = C = O \xrightarrow{H^{\oplus}/H_2O} R NH_2 + CO_2$$

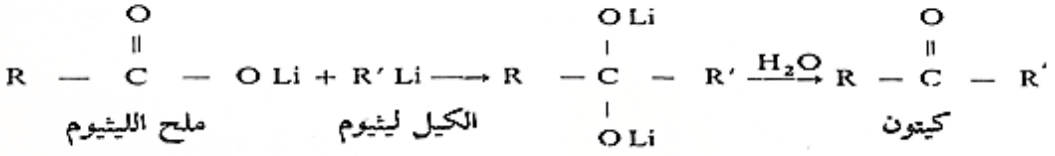
ويمكن استعمال اي حامض لويس آخر بدل حامض الكبريتيك ، ولكن استعمال الأخير يؤدي بالحصول على حصيلة جيدة من الأمين عندما تكون R مجموعة أريل فان الحصيلة الناتجة تكون متغيرة . وتكون الحصيلة جيدة كذلك عندما يكون الحامض الأروماتي معاق فراغياً . كما في حالة حامض ميزيتويك mesitoic acid

والميكانيكية المقترحة لهذا التفاعل تتم بالخطوات التالية : –

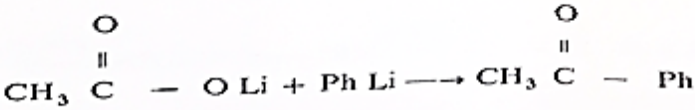


3 – التحويل الى كيتون : –

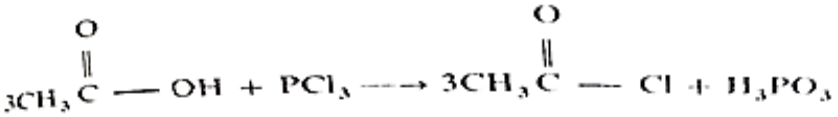
يتم الحصول على حصيلة جيدة من الكيتونات عند معاملة الكيل ليثيوم مع املاح الليثيوم للحوامض الكاربوكسيلية .



ويمكن اجراء هذا التفاعل عندما تكون R′ مجموعة الكيل اولية ، ثانوية ، ثالثية أو أن تكون مجموعة أريل ، علماً بأنه قد تم استعمال مثيل ليثيوم CH_3 Li وفنيل ليثيوم Ph Li بكثرة لهذا الغرض . ويتم هذا التفاعل باضافة 2 مول من الكيل ليثيوم الى الحامض نفسه أو عند معاملة ملح الليثيوم للحامض الكاربوكسيلي مع مول واحد من الكيل ليثيوم .



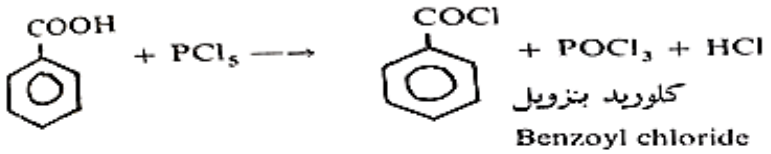
4 – التحويل الى هاليد الحامض : – تتفاعل الأحماض الكاربوكسيلية مع ثالث كلوريد الفوسفور ، خامس كلوريد الفوسفور . أو كلوريد الثايونيل Thionyl chloride مكونة بذلك كلوريدات الحامض .



كلوريد ايثانويل Ethanoyl chloride

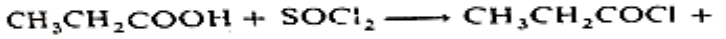
او

كلوريد استيل Acetyl chloride



كلوريد بنزويل

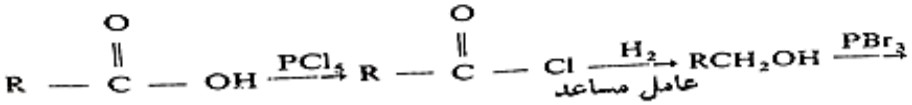
Benzoyl chloride



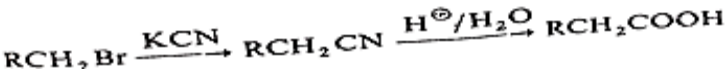
كلوريد بروبانويل كلوريد ثايونيل

Propanoyl chloride

ويمكن زيادة عدد ذرات الكاربون في الحامض الكاربوكسيلي بذرة كاربون واحدة عند استعمال هذه الطريقة ، وكما في المثال التالي :



عامل مساعد



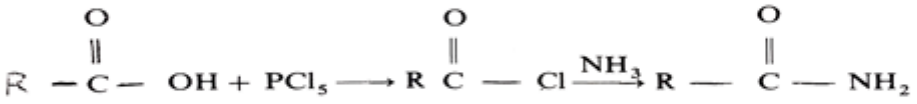
5– التحويل الى الأسترات : –

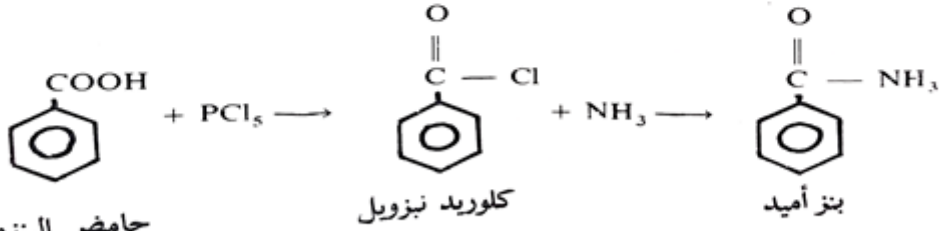
تتفاعل الأحماض الكاربوكسيلية مع الكحولات بوجود كمية قليلة من حامض عضوي كعامل مساعد مكونة بذلك الأسترات والماء .

6- التحويل الى الاميدات : –

يمكن تحويل الأحماض الكاربوكسيلية الى أميدات وذلك من خلال :

أ – تحويلها الى هاليد الحامض ومن ثم معاملتها مع الأمونيا .





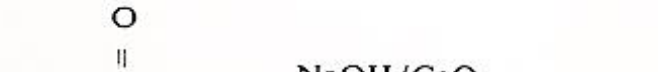
حامض البنزويك كلوريد نبزويل بنز أميد

ب – من تسخين ملح الأمونيوم للحامض الكاربوكسيلي تسخيناً شديداً .

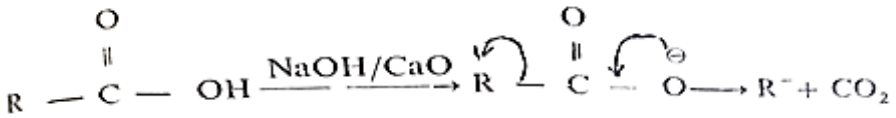
تسخين شديد

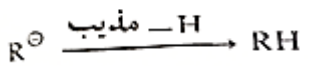
ج – التفاعلات التي تتضمن ازالة جزيئة ثاني اوكسيد الكاربون : –

1 – تفقد جميع الأحماض الكاربوكسيلية تقريباً جزيئة ثاني اوكسيد الكاربون عند تسخينها بوجود الصودا – لايم soda-lime مكونة مركبات بارافينية .

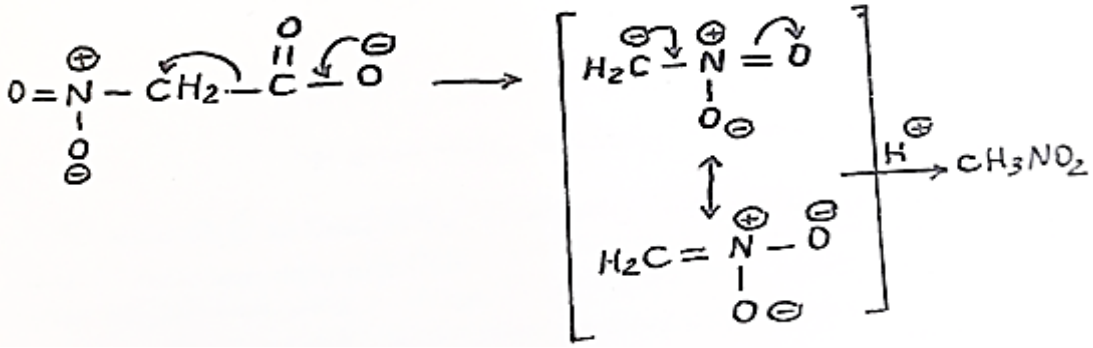


وميكانيكية هذا التفاعل تحصل من خلال تكوين كاربانيون وسطي يسحب بدوره بروتوناً من المذيب مكوناً المركب البارافيني .



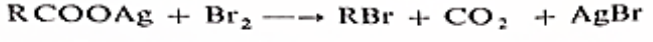


وعليه فمن المتوقع اذاً أن تفقد الحوامض الكاربوكسيلية جزيئة ثاني اوكسيد الكاربون بسهولة اكثر كلما كان الكاربانيون المتكون اكثر استقراراً ، وهذا ما تم ملاحظته فعلاً عند أجراء هذا التفاعل باستعمال نايترو حامض الخليك بدل حامض الخليك نفسه .

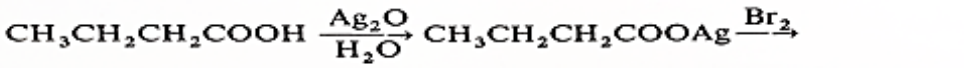


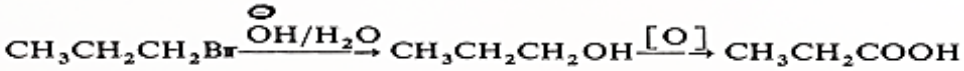
3 –تفاعل هند سديكر : Hundsdiecker reaction

يدعى التفاعل الحاصل بين ملح الفضة لحامض كاربوكسيلي وهالوجين بتفاعل هند سديكر . ويؤدي هذا التفاعل الى تكوين هاليد الكيل بعد فقدان جزيئة ثاني اوكسيد الكاربون .



ويعتبر هذا التفاعل من التفاعلات المهمة لتقصير السلسلة الهيدروكاربونية بذرة كاربون واحدة ، فمثلاً يمكننا الحصول على حامض البروبانويك من حامض البيوتانويك عند القيام بالخطوات التالية .





5- تفاعلات التعويض في الموقع α بالنسبة لمجموعة الكاربوكسيل :-

١ - الهلجنة :

يمكن ازاحة ذرة هيدروجين α- بالنسبة لمجموعة الكاربوكسيل بذرة كلور أوبروم وذلك عند تفاعل الحامض الكاربوكسيلي مع الهالوجين بوجود الفوسفور الأحمر ، ويعرف هذا التفاعل بتفاعل هيل-فوهارد-زيلنسكي . Hell-Volhard-Zelinsky reaction

ولا يحصل هذا التفاعل اذا كان الهالوجين أيوداً أو فلوراً .

$$RCH_2COOH \xrightarrow{P/Br_2} R\underset{Br}{\underset{|}{C}}H - COOH$$

ويستطيع الهالوجين ازاحة أكثر من ذرة هيدروجين الفا واحدة عند وجودها ، وفي هذه الحالة تصعب السيطرة على ايقاف التفاعل عند مرحلة معينة . وتشمل ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :-

$$2P + 3Cl_2 \longrightarrow 3PCl_3$$

$$RCH_2COOH + PCl_3 \longrightarrow RCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}} - Cl$$

$$RCH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \rightleftharpoons RCH=\overset{OH}{\overset{|}{C}}-Cl \xrightarrow{Cl_2} \longrightarrow R-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\overset{O-H}{\overset{|}{\overset{\oplus}{C}}}-Cl \longrightarrow R-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{RCH_2COOH}$$

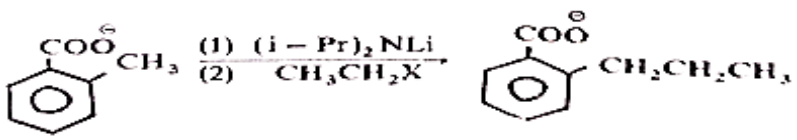
$$R-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

2- تفاعل الالكلة :

من الممكن الكلة الحوامض الكاربوكسيلية في الموقع α- بالنسبة الى مجموعة الكاربوكسيل وذلك من خلال أملاحها التي تتحول الى ملح ثنائي الشحنة السالبة dianions عند معاملتها مع قواعد قوية مثل ليثيوم ثنائي أيزوبروبيل أميد Lithium diisopropyl amide.

$$RCH_2COO^{\ominus} \xrightarrow{(i-Pr)_2NLi} R\overset{\ominus}{C}HCOO^{\ominus} \xrightarrow{R'-X} R-\underset{R'}{\underset{|}{CH}}-COO^{\ominus}$$

واستعمال ايون الليثيوم هنا مهم لأنه يزيد من قابلية ذوبان ملح ثنائي الشحنة السالبة ولقد تم تجربة هذا التفاعل ايجابياً عندما كانت R مجموعة الكيلية ، مجموعة بنزيلية benzylic او مجموعة اليلية allylic .



3 - التحويل الى كيتون :

يمكن سحب جزيئة ماء من الاحماض الكاربوكسيلية لتكوين كيتينات، وذلك عند تسخينها تسخيناً شديداً .

$$R-\underset{H}{\overset{|}{CH}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow{\text{تسخين شديد}} RCH=C=O$$

الكيل كيتين

ان الكيتين نفسه يحضر صناعياً بهذه الطريقة وذلك بتسخين حامض الخليك تسخيناً شديداً .

$$H_2C-\underset{H}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow{\text{تسخين}} H_2C=C=O$$

هـ - تفاعلات الاكسدة : -

ان جميع الحوامض الكاربوكسيلية باستثناء حامض الفورميك تقاوم الأكسدة جيداً . ولكنها تتأكسد مكونة ثاني اوكسيد الكاربون والماء وذلك عند تسخينها لفترة طويلة وبوجود عوامل مؤكسدة قوية .

ومما يجدر ذكره أن الحواض العضوية الأروماتية تشترك في تفاعلات التعويض الألكتروفيلي في حلقة البنزين . اذ أن مجموعة الكاربوكسيل في مثل هذه الأحماض توجه الألكتروفيل المتفاعل الى الموقع ميتا ، هذا من ناحية أما من الناحية الأخرى فان وجود هذه المجموعة متصلة بحلقة البنزين يقلل من فعالية المركب العضوي الأروماتي للتفاعل مع الألكتروفيلات المختلفة . والأمثلة التالية توضح لنا التعويض الالكتروفيلي في مثل هذه المركبات .