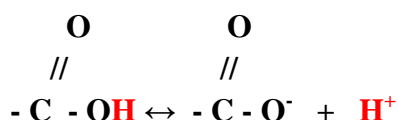


Cz. XXV - Kwasy karboksylowe

Def. Kwasy karboksylowe to związki, których cząsteczki zawierają jedną lub więcej grup

karboksylowych - COOH ($-\text{C}-\text{OH}$), atom C w grupie funkcyjnej jest na hybrydyzacji sp^2 , również tlen w grupie karbonylowej ($=\text{C}=\text{O}$) jest również na hybrydyzacji sp^2 , tlen ten zwiększa polaryzację wiązana $-\text{O}-\text{H}$, co ułatwia **rozpad heterolityczny grupy hydroksylowej** z odszczepieniem kationu H^+ :



1. Klasyfikacja kwasów karboksylowych:

a) *Nasycone alifatyczne* $\text{C}_{n-1}\text{H}_{(2n-1)}-\text{COOH}$

- $\text{H}-\text{COOH}$ - kwas metanowy (mrówkowy),
- CH_3-COOH - kwas etanowy (octowy),
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ - kwas propanowy (propionowy)
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ - kwas butanowy (masłowy),
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ - kwas pentanowy (walerianowy).

*Uwaga ; węgiel w grupie karboksylowej należy do głównego łańcucha węglowego i ma przypisany **lokant 1**.*

b) *Nienasycone alifatyczne*

- $^3\text{CH}_2 = ^2\text{CH} - ^1\text{COOH}$ - kwas prop-**2**-enowy (akrylowy),
- $^4\text{CH}_2 = ^3\text{CH} - ^2\text{CH}_2 - ^1\text{COOH}$ - kwas but-**3**-enowy,
- $^4\text{CH} \equiv ^3\text{C} - ^2\text{CH}_2 - ^1\text{COOH}$ - kwas but-**3**-ynowy

c) *Dikarboksylowe*

- COOH kwas szczawiowy (etanodiowy)

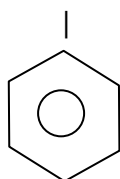


- COOH

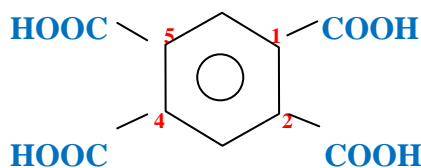


kwas propanodiowy (malonowy)

d) *Aromatyczne*



Kwas benzoesowy
(benzenokarboksylowy)



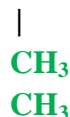
Kwas benzeno-**1,2,4,5**-tetrakarboksylowy

e) *Izomeria konstytucyjna - łańcuchowa (szkieletowa) kwasów*

- ${}^5\text{CH}_3 - {}^4\text{CH}_2 - {}^3\text{CH}_2 - {}^2\text{CH}_2 - {}^1\text{COOH}$ - kwas pentanowy (walerianowy).
- ${}^4\text{CH}_3 - {}^3\text{CH}_2 - {}^2\text{CH} - {}^1\text{COOH}$ - kwas 2-metylobutanowy



- ${}^4\text{CH}_3 - {}^3\text{CH} - {}^2\text{CH}_2 - {}^1\text{COOH}$ - kwas 3-metylobutanowy

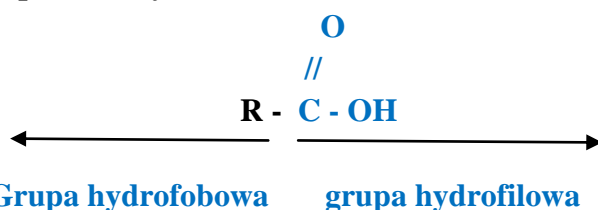


- ${}^3\text{CH}_3 - {}^2\text{C} - {}^1\text{COOH}$ - kwas 2,2-dimetylopropanowy

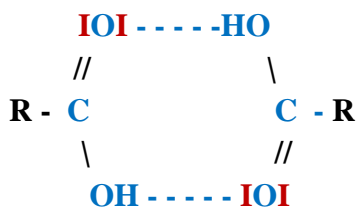


2. *Właściwości fizyczne kwasów karboksylowych*

- Kwas metanowy, etanowy i propanowy są cieciami o ostrym zapachu, dobrze rozpuszczalne w wodzie,
- Kwasy od 4 do 9 at. C w cząsteczce są oleistymi cieciami nierozpuszczalnymi w wodzie, natomiast od 10 at. C są ciałami stałymi, bezwonnymi, również nierozpuszczalnymi w wodzie:



- wraz ze wzrostem liczby at. C w cząsteczce wzrasta temp. topnienia i wrzenia, temp. są wyższe niż w przypadku odpowiednich węglowodorów, ponieważ kwasy występują w postaci dimerów;

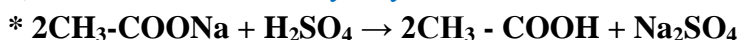


I - wolne pary elektronowe na atomie O,

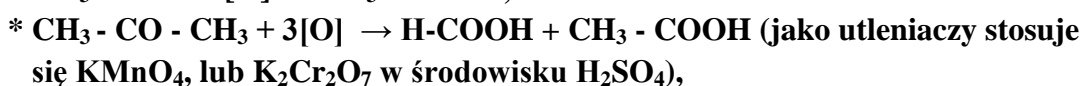
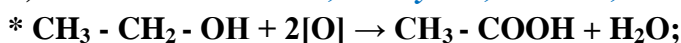
--- : wiązanie wodorowe

3. *Otrzymywanie kwasów karboksylowych*

a) *z soli kwasów karboksylowych*



b) *utlenianie alkoholi 1°, aldehydów, ketonów, alkanów:*



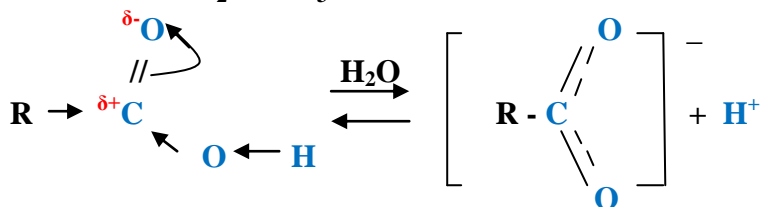
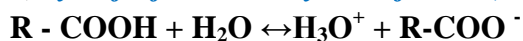
c) *reakcja alkenów z CO i H₂O_(g), temp., kat.*



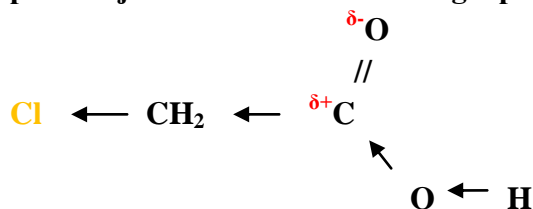
d) *hydroliza tłuszczów.*

4. Właściwości chemiczne kwasów karboksylowych

a) *dysocjacja elektrolityczna (jonowa)*

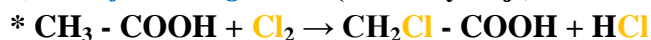


b) *podstawnik w łańcuchu kwasowym zwiększa stałą dysocjacji (kwasowość), ponieważ gęstość elektronowa przesunęła się w kierunku podstawnika (Cl, Br), co powoduje ruchliwość wodoru w grupie - OH:*



- im większa liczba podstawników tym większa stała dysocjacji, im bliżej podstawnik grupy karboksylowej tym większa stała dysocjacji.

c) *reakcja z halogenami* (r. substytucji, w obecności **uv**)



Kwas etanowy

kwas **chloro**etanowy (chlorooctowy)

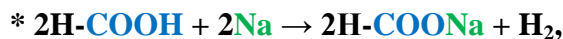
d) *dekarboksylacja kwasów karboksylowych* - usunięcie cząsteczki CO₂ (reakcja Kolbego w trakcie elektrolizy)



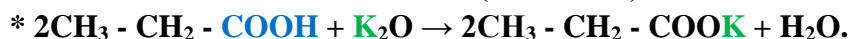
e) *reakcje z metalami, tlenkami metali, wodorotlenkami*, reakcje podstawiania - powstają odpowiednie sole



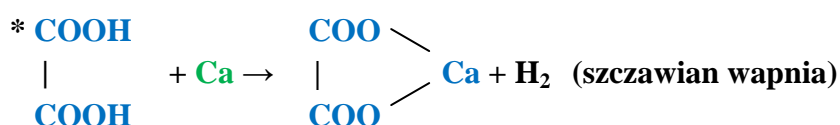
Etanian (octan) miedzi(II)



Metanian (mrówczan) sodu

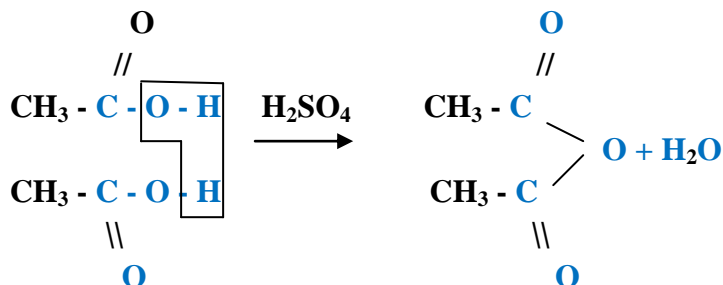


Propanian potasu

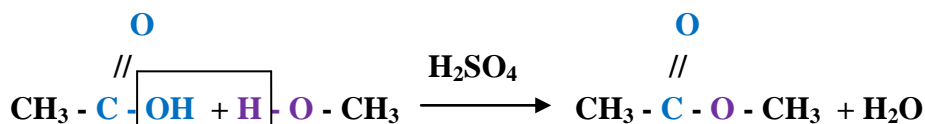


- Octany i mrówczany są dobrze rozpuszczalne w wodzie, jako sole słabych kwasów i mocnych zasad **ulegają hydrolizie anionowej**, natomiast szczawiany wapnia i magnezu **nie są rozpuszczalne** w wodzie.

f) **tworzenie bezwodników kwasowych** (w obecności substancji silnie odwadniających, np. H_2SO_4)



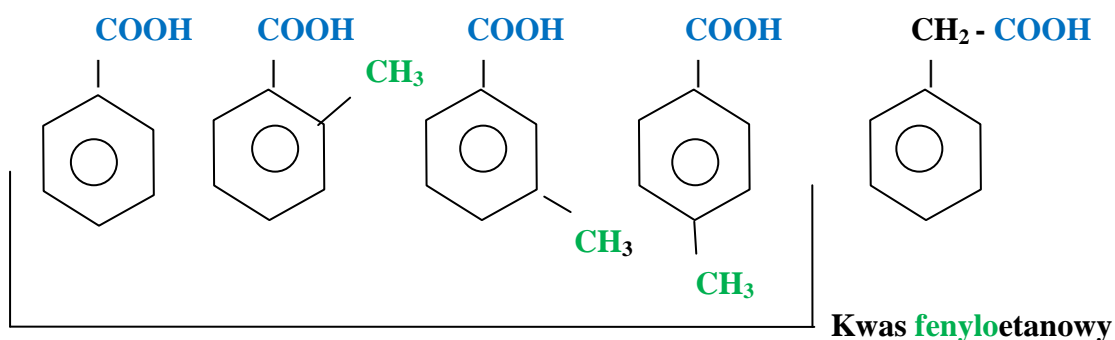
g) **reakcje w alkoholami i fenolami w obecności H^+ - reakcje estryfikacji**



5. Właściwości kwasów kwasu metanowego i etanowego :

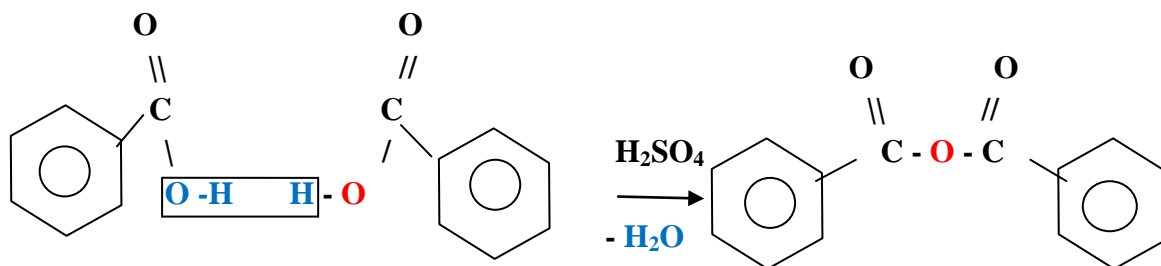
- kwas metanowy jest kwasem najsilniejszym w szeregu homologicznym nasyconych kwasów alifatycznych,
- cząsteczka **kwasu metanowego zawiera grupę aldehydową** i w odróżnieniu od pozostałych kwasów karboksylowych **daje pozytywną próbę Tollenasa i Trommera.**

6. Aromatyczne kwasy karboksylowe



- Benzoesowy,
- **o-metylo**benzoesowy,
- **m-metylo**benzoesowy,
- **p-metylo**benzoesowy
- kwasy są ciałami stałymi, słabo lub nierozpuszczalnymi w wodzie, kwas benzoesowy dobrze rozpuszcza się w gorącej wodzie,

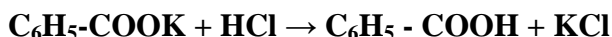
- kwasy aromatyczne są kwasami silniejszymi od kwasów alifatycznych, ponieważ w ich cząsteczkach występuje silniejsza polaryzacja wiązania O - H w grupie hydroksylowej w wyniku oddziaływania pierścienia π
- wchodzi w reakcje z metalami, wodorotlenkami i tlenkami metali tworząc odpowiednie sole, reagują z alkoholami tworząc estry,
- kwas benzoowy ma właściwości bakteriobójcze, benzoan sodu jest stosowany do konserwacji przetworów mięsno-warzywnych, jako sól słabego kwasu i silnej zasady ulega hydrolizie anionowej,
- tworzą bezwodniki, tak jak kwasy alifatyczne:



Kwas benzoowy

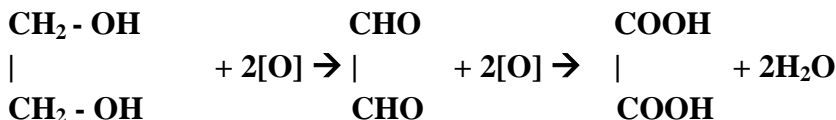
bezwodnik kwasu benzoowego

- otrzymywanie kwasu benzoowego
 - * katalityczne utlenienie toluenu (metylobenzenu):



7. Kwas szczawiowy

- substancja stała, krystaliczna, rozpuszczalna w wodzie, jest kwasem silniejszym niż kwasy monokarboksylowe,
- otrzymywanie - katalityczne utlenianie glikolu (etano-1,2-diolu)



- kwas szczawiowy ma zastosowanie do bielenia tkanin, usuwania rdzy, kamienia kotłowego, w przemyśle farbiarskim i skórzanym, przeróbce drewna.

8. Wyższe kwasy karboksylowe:

a) nasycone:

- $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ - palmitynowy (heksadekanowy),
- $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ - stearynowy (oktadekanowy),
- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$ - heptadekanowy.

b) nienasycone:

- $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ - oleinowy (cis-oktadec-9-enowy),
- $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ - linolowy (cis,cis- oktadeka-9,12-dienowy)
- $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ - linolenowy (cis, cis, cis - 9,12,15-trienowy).