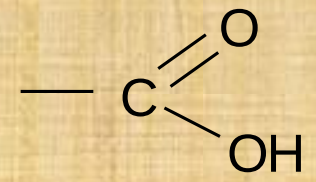
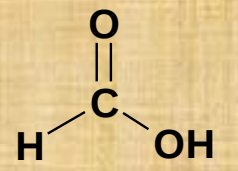
Kwasy karboksylowe

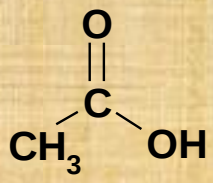
Największą kwasowość spośród związków organicznych wykazują **kwasy karboksylowe**.

Związki te zawierają w cząsteczce grupą karboksylową –COOH,
połączoną albo z grupą alkilową R (RCOOH)
albo grupą arylową Ar (ArCOOH).

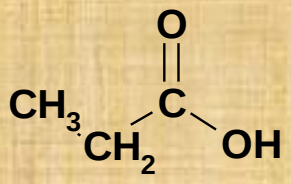




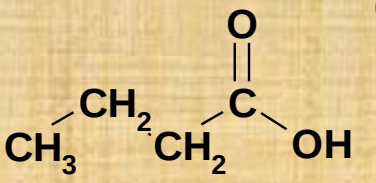
mrówkowy



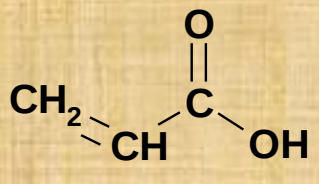
octowy



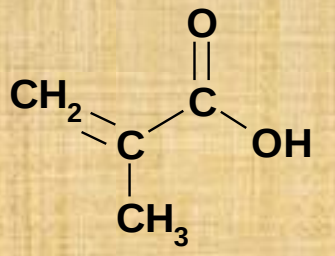
propionowy



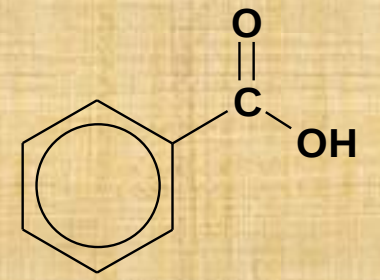
masłowy



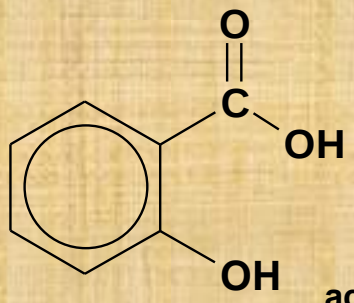
akrylowy



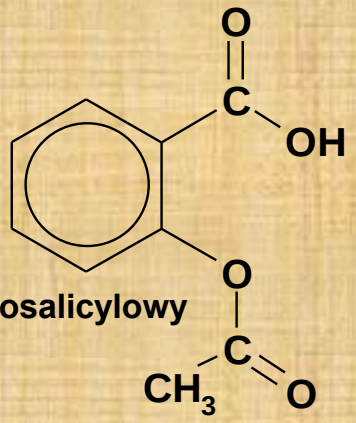
metakrylowy



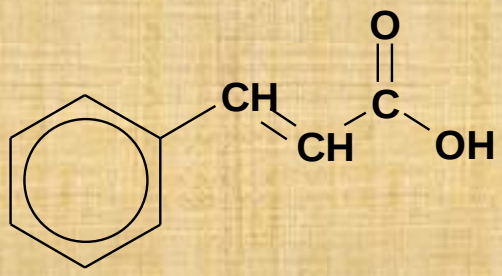
benzoesowy



salicylowy



acetylosalicylowy



cynamonowy

Nazewnictwo

Tworzenie nazw polega na dodaniu do nazwy węglowodoru końcówki –owy i słowa kwas. Szeroko stosowane są też tradycyjne nazwy zwyczajowe tych związków.

$HCOOH$ kwas metanowy (mrówkowy)

CH_3COOH kwas etanowy (octowy)

CH_3CH_2COOH kwas propanowy (propionowy)

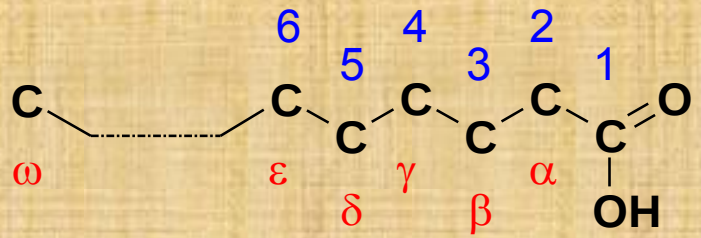
$CH_3CH_2CH_2COOH$ kwas butanowy (masłowy)

$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ kwas pentanowy (walerianowy)

Miejsce przyłączenia podstawnika do łańcucha podstawowego wskazuje się w nazwie liczbą odpowiadającą kolejnemu numerowi wągla w łańcuchu. Za atom C-1 uważa się atom węgla grupy karboksylowej.

W nazewnictwie zwyczajowym kolejne atomy węgla sąsiadujące z węglem grupy karboksylowej oznacza się kolejnymi literami greckimi (α, β, γ itd.).

Atom węgla α w nazwie zwyczajowej odpowiada atomowi C-2 w nazwie systematycznej.



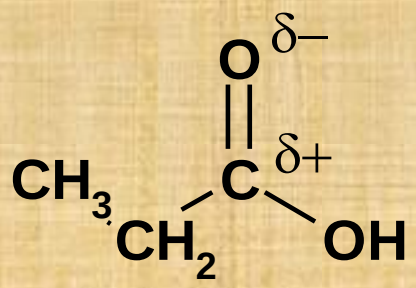
Budowa związku

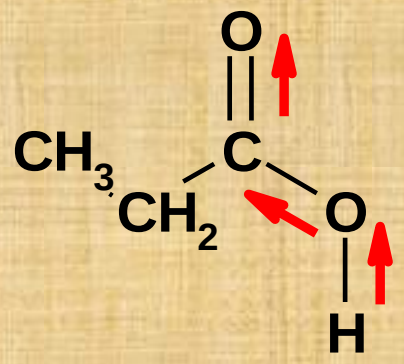
Grupa funkcyjna zbudowana jest z dwóch części:

1. grupy karbonylowej C=O
2. grupy hydroksylowej –OH

Każda z tych grup oddzielnie nie wykazuje własności kwasowych.

Na skutek indukcji zachodzi przesunięcie elektronów od atomu wodoru ku atomowi tlenu. W wyniku tego następuje osłabienie wiązania wodór – tlen, co ułatwia oderwanie protonu.



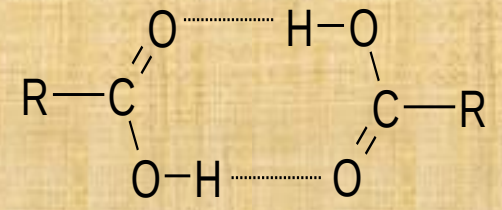


Z reguły kwasy organiczne są kwasami słabymi, ulegającymi tylko w nieznacznym stopniu dysocjacji na jony.

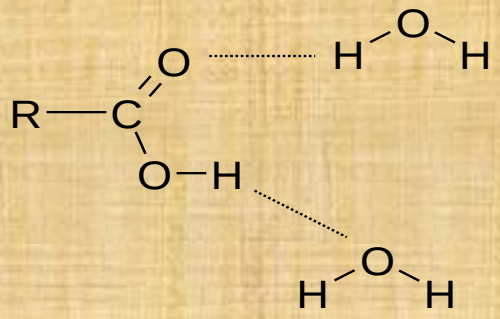
Własności fizyczne

Kwasy karboksylowe są związkami polarnymi i podobnie jak alkohole silnie zasocjowanymi stąd wysoka temperatura wrzenia wywołana tworzeniem wiązań wodorowych.

-asocjacja pomiędzy czasteczkami kwasów karboksylowych



-asocjacja pomiędzy wodą i kwasem

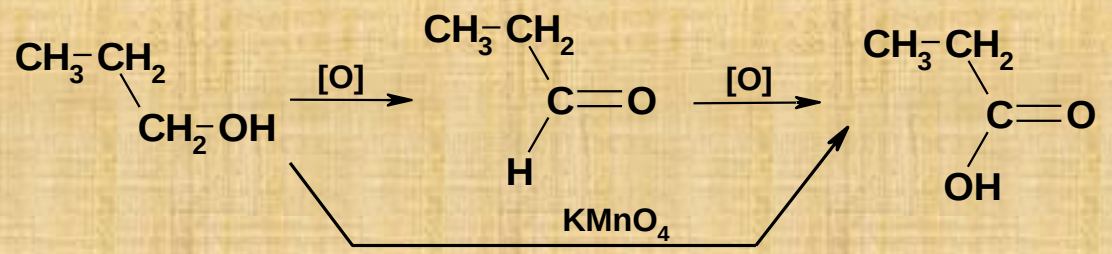


Wskutek możliwości koasocjacji z cząsteczkami wody kwasy karboksylowe C1-C4 łatwo są rozpuszczalne w wodzie kwas walerianowy (C5) rozpuszcza się częściowo,wyższe homologi kwasów są praktycznie nierozpuszczalne.

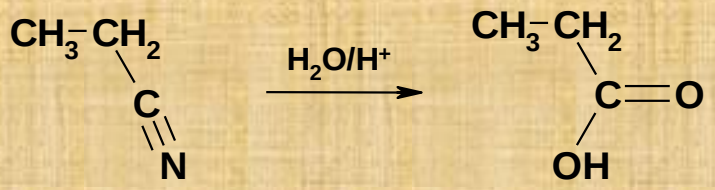
Otrzymywanie kwasów karboksylowych

Utlenianie alkoholi 1°-rzędowych

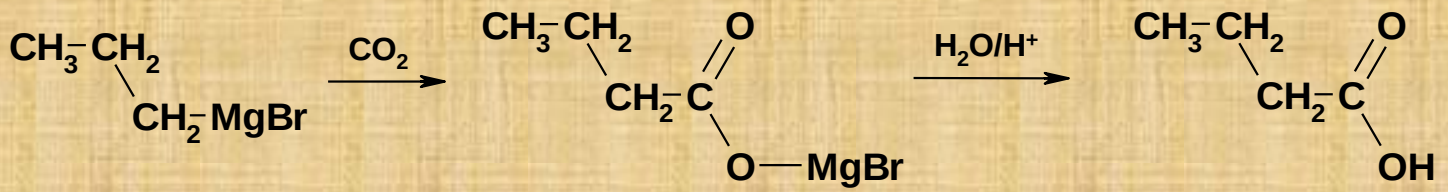
Można utlenić do aldehydów, stosując mieszaninę $K_2Cr_2O_7$ i rozcieńczonego kwasu siarkowego. Utlenianie do kwasu realizuje się przez ogrzewanie z roztworem $KMnO_4$.



Hydroliza nitryli (poprzez ogrzewanie nitrylu z wodnym roztworem kwasu mineralnego)

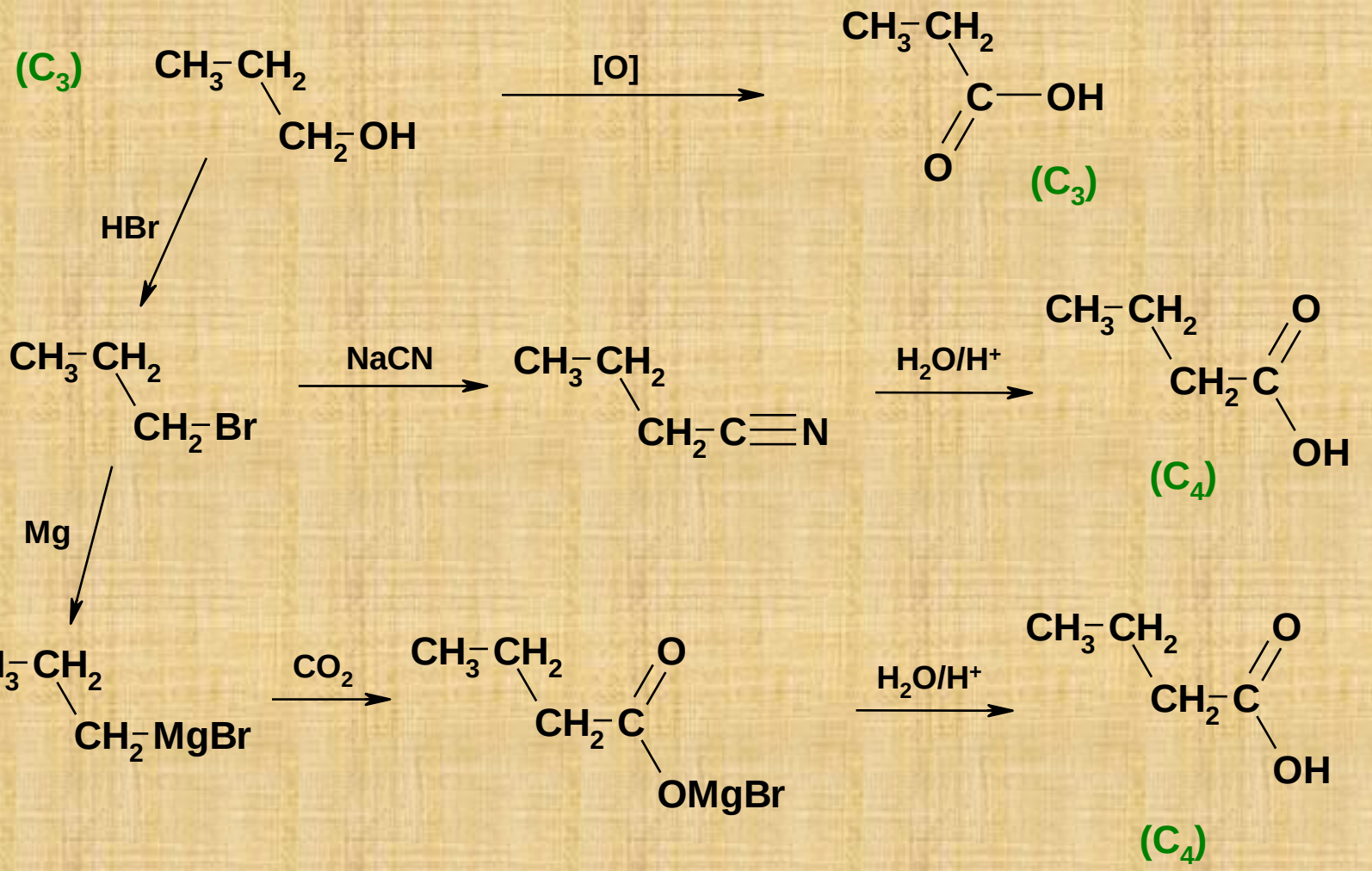


Reakcja związków Grignarda z dwutlenkiem węgla



Otrzymywanie kwasów karboksylowych

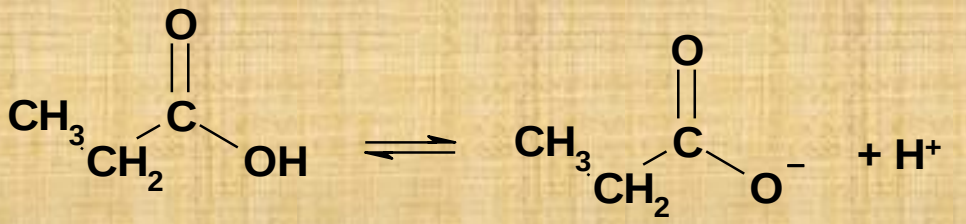
Schemat syntez z alkoholi:

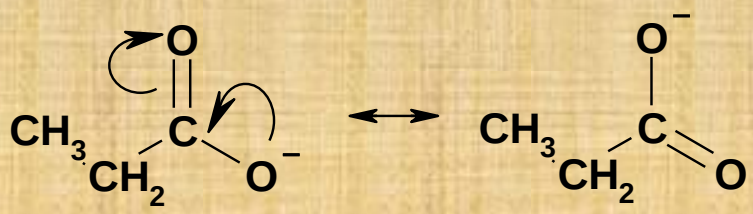


Reakcje kwasów karboksylowych

1.Reakcje wodoru grupy hydroksylowej

Kwasowość kwasów karboksylowych związana jest z ich strukturą (silna stabilizacją ich anionu przez rezonans)



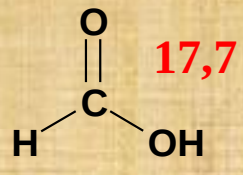


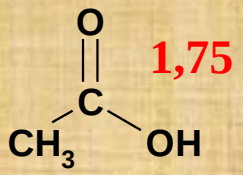
Wpływ podstawników na kwasowość

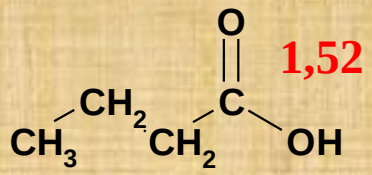
Podstawniki przyciągające elektrony (elektronoakceptorowe) redukują ładunek ujemny anionu karboksylowego – stabilizują go, zwiększając moc kwasów.

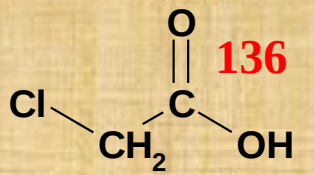
Podstawniki elektronodonorowe powoduja zmniejszenie mocy

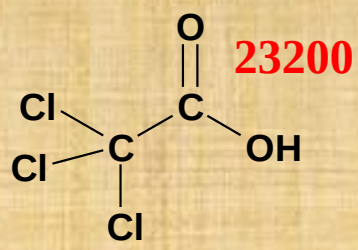
stała kwasowości $K_a \times 10^5$:











Kwasowość kwasów karboksylowych

Kwasowość kwasów karboksylowych jest przyczyną tworzenia soli.

Działanie na metale

Powoduje utlenienie metalu do jonu przez jon wodorowy z jednoczesna redukcją tego ostatniego do wolnego wodoru.

$2CH_3COOH + Zn \rightarrow (CH_3COO)_2Zn + H_2$

Reakcja z wodorotlenkami, tlenkami metali, węglanami

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

$2CH_3COOH + HgO \rightarrow (CH_3COO)_2Hg + H_2O$

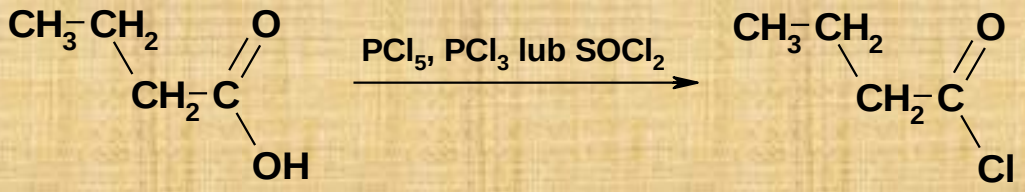
$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O + CO_2$

$CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$

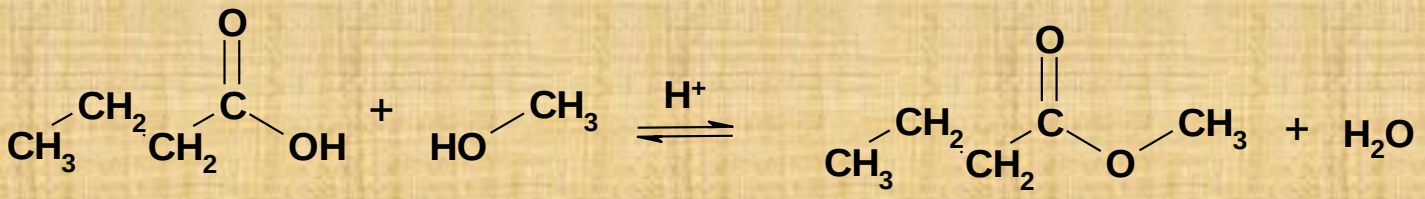
Sole niższych kwasów karboksylowych są łatwo rozpuszczalne w wodzie, co można wykorzystać do wydzielenia kwasów karboksylowych z mieszanin z innymi związkami organicznymi.

Podstawianie grupy hydroksylowej w kwasch

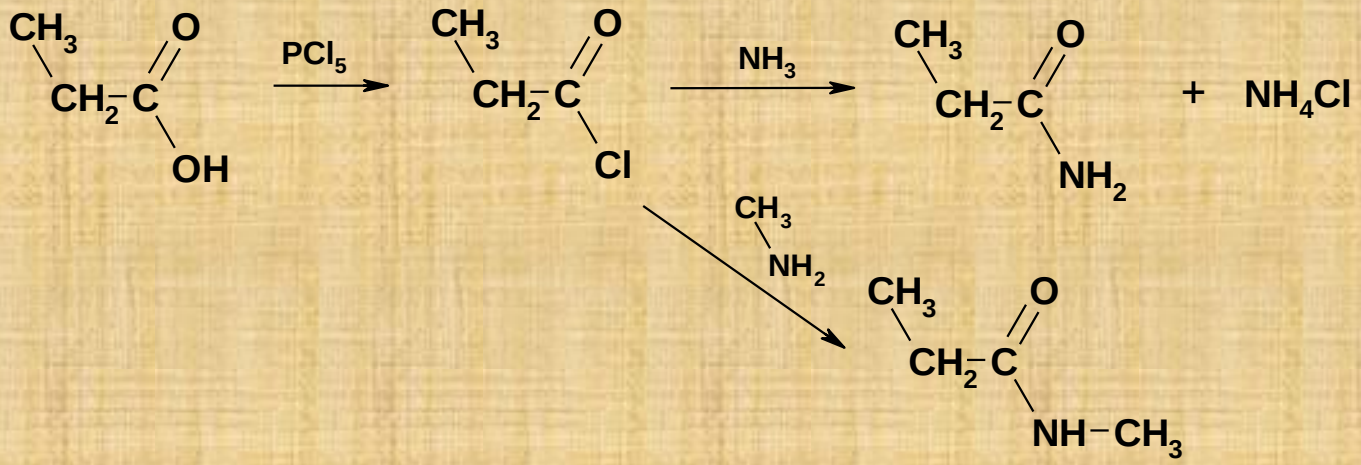
-tworzenie chlorków kwasowych



-tworzenie estrów



-przekształcanie w amidy

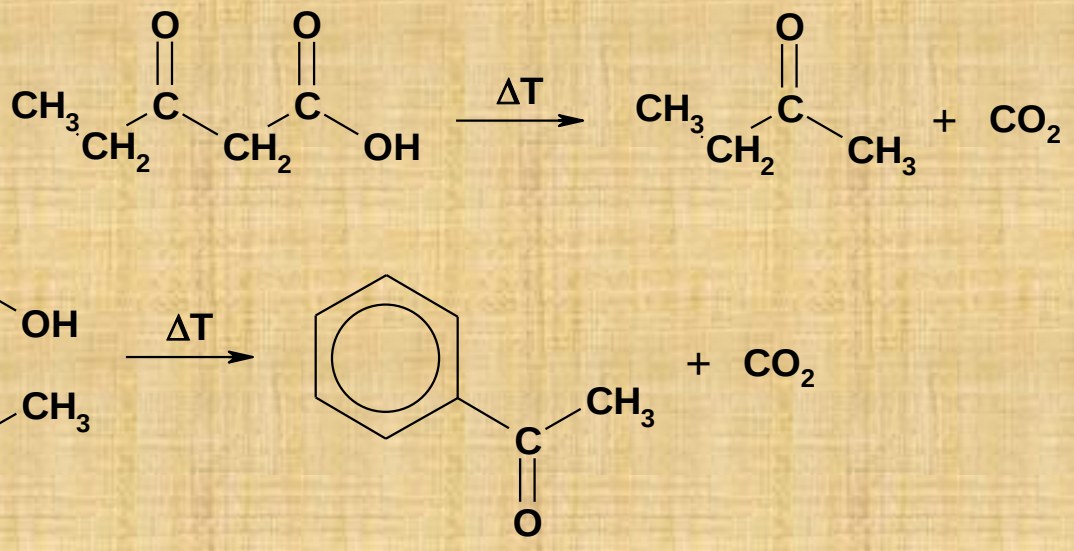


Pozostałe reakcje kwasów karboksylowych

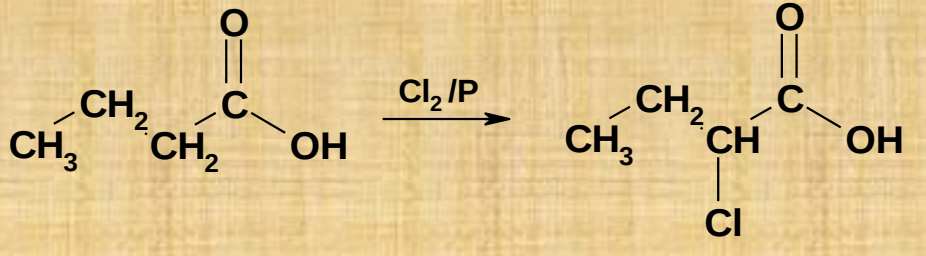
Redukcja kwasów do alkoholi ma znaczenie praktyczne ze względu na dostępność niektórych kwasów w wyniku hydrolizy tłuszczów.

Doskonałym reduktorem jest $LiAlH_4$ **$RCOOH \rightarrow R\,CH_2OH$**

Reakcje dekarboksylacji – są to reakcje w których cząsteczka kwasu rozkłada się z wydzieleniem dwutlenku węgla.



Chlorowanie kwasów w grupie alkilowej lub arylowej



Pochodne kwasów karboksylowych

Są to związki, w których grupa –OH w grupie karboksylowej została zastąpiona odpowiednim ugrupowaniem –Cl (chlorki kwasowe), –OCOR (bezwodniki), $–NH_2$ (amidy), –OR’ (estry).

Chlorki kwasowe (R–COCl) podobnie jak inne pochodne kwasów karboksylowych ulegają substytucji nukleofilowej. Następuje odszczepienie jonu chlorkowego, a jego miejsce zajmuje grupa o charakterze zasadowym.

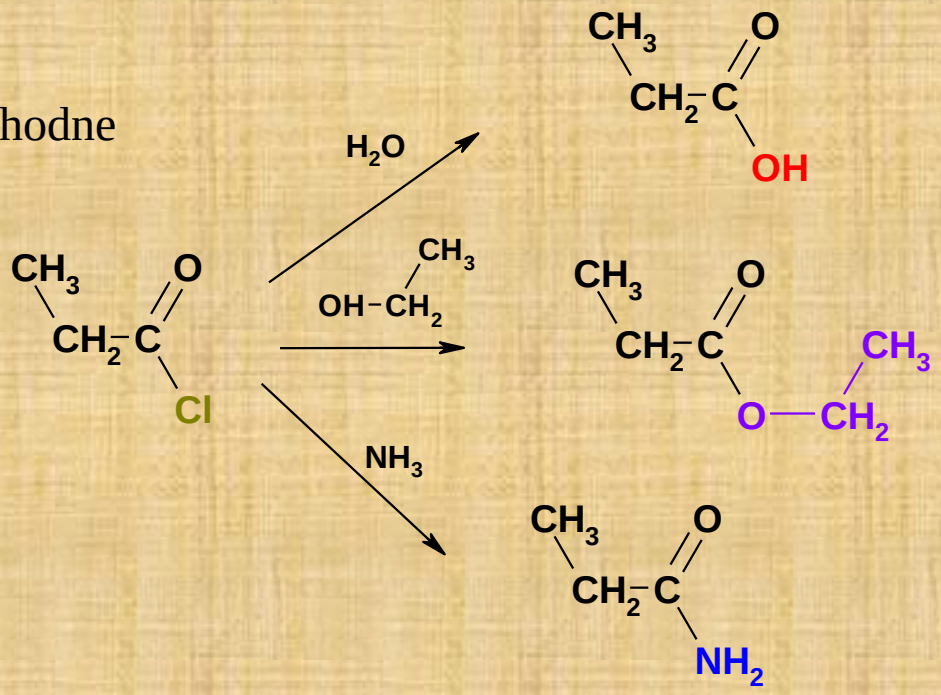
Chlorki kwasowe są bardzo reaktywne.
Ich podstawowe reakcje to:

1)przemiana w kwasy i ich pochodne

-hydroliza

-alkoholiza

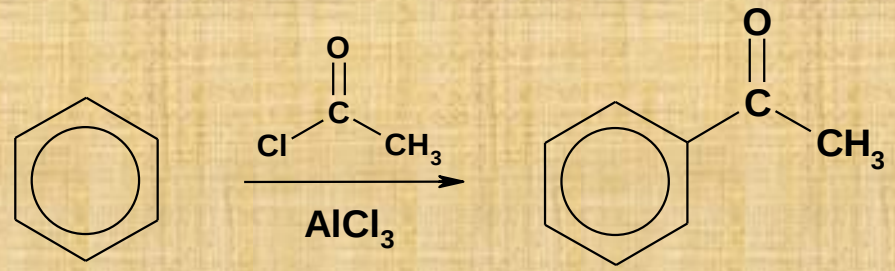
-amonoliza



Pochodne kwasów karboksylowych

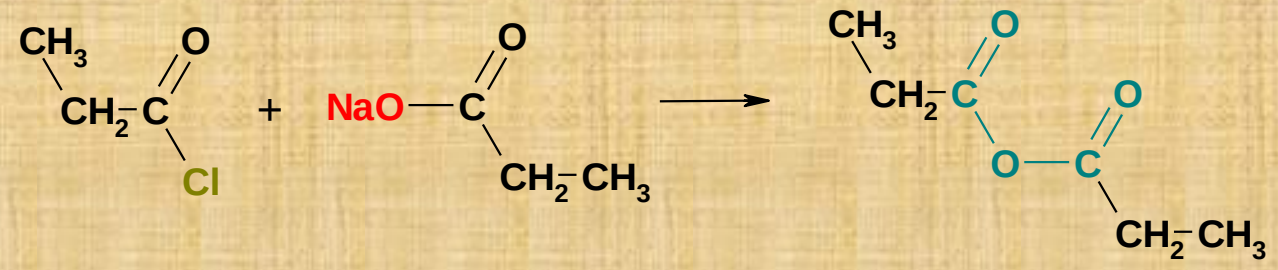
Reakcje chlorków kwasowych:

2) Acylowanie metodą Friedla -Craftsa

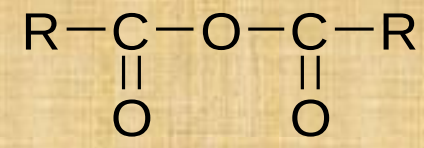


3) Tworzenie bezwodników kwasowych

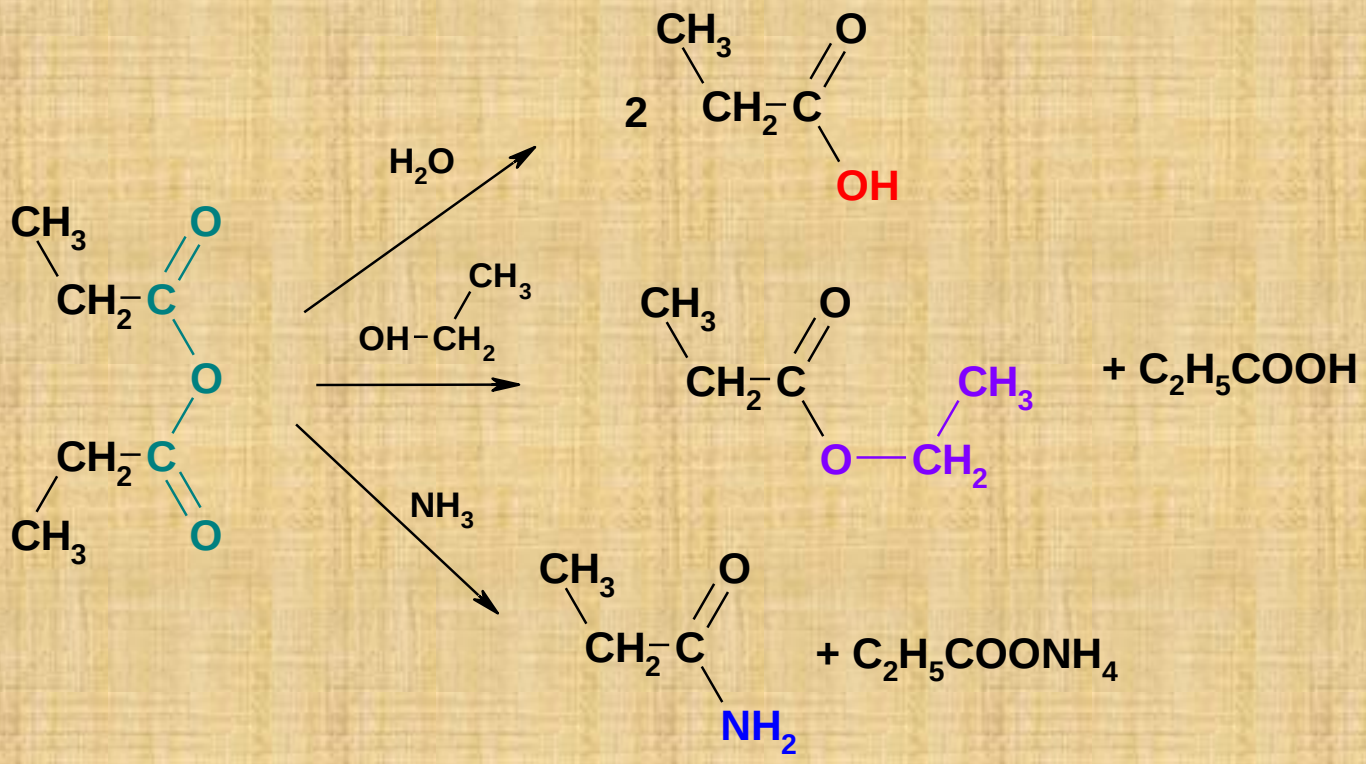
Są to pochodne kwasów karboksylowych, w których dwie grupy hydroksylowe (OH) podstawione są atomem tlenu. Otrzymywane są najczęściej w reakcji:



Bezwodniki kwasowe

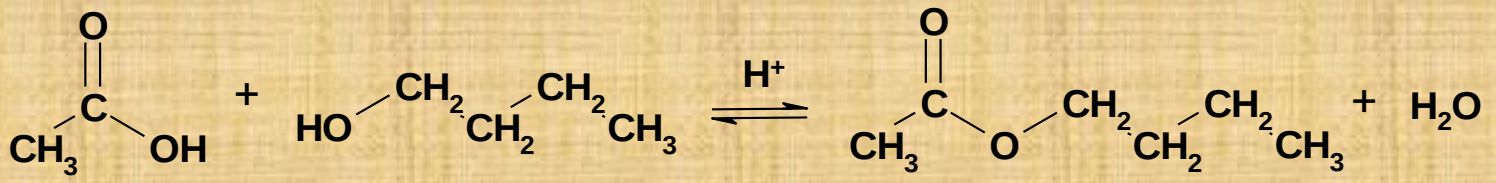


Bezwodniki kwasowe ulegają takim samym reakcjom jak chlorki kwasowe, przy czym zamiast cząsteczki HCl w reakcjach tworzy się cząsteczka kwasu karboksylowego.



Estry (RCOOR’)

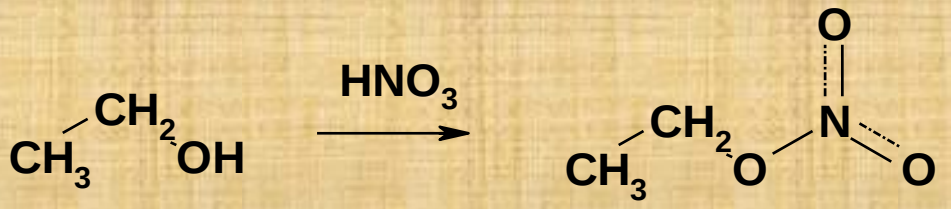
Estry są związkami powstałymi przez eliminację wody w reakcji alkoholu z kwasem.



Reakcje te mają charakter **odwracalny** Zamiast kwasów w reakcji estryfikacji można wykorzystać bezwodniki lub chlorki kwasowe. **Np.**

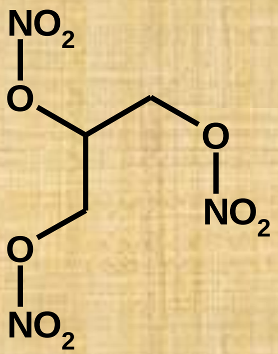
RCOCl + R’OH → RCOOR’ + HCl reakcja ma charakter **nieodwracalny**.

Jeśli w reakcji bierze udział alkohol i kwas nieorganiczny, powstaje **ester nieorganiczny.**

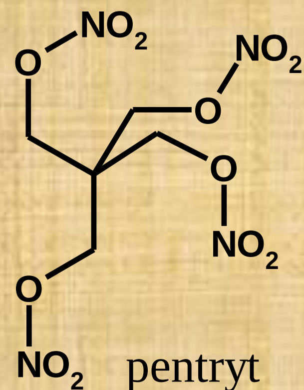


Nitroestry (azotany) mają właściwości wybuchowe.

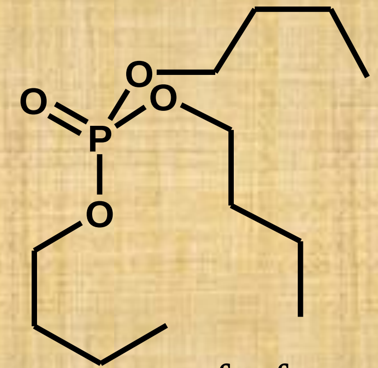
Estry nieorganiczne



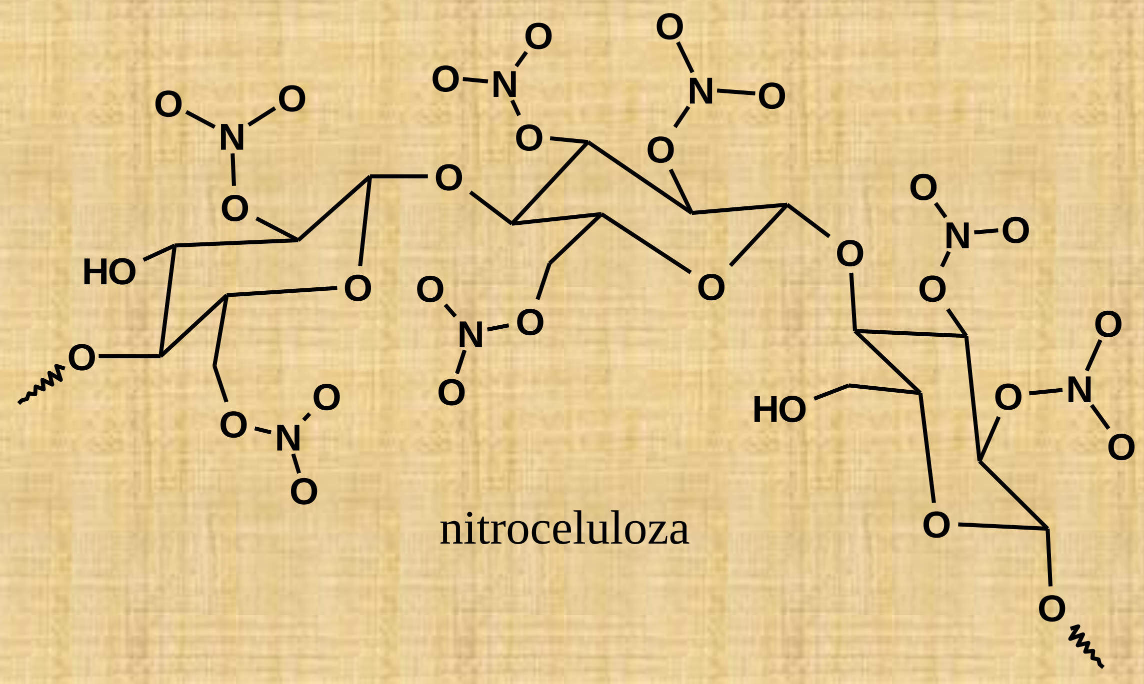
nitrogliceryna



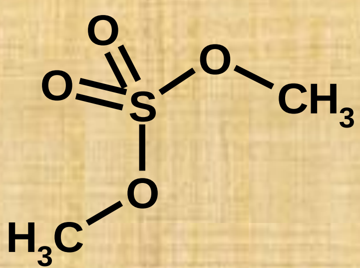
pentryt



fosforan tributylu



nitroceluloza

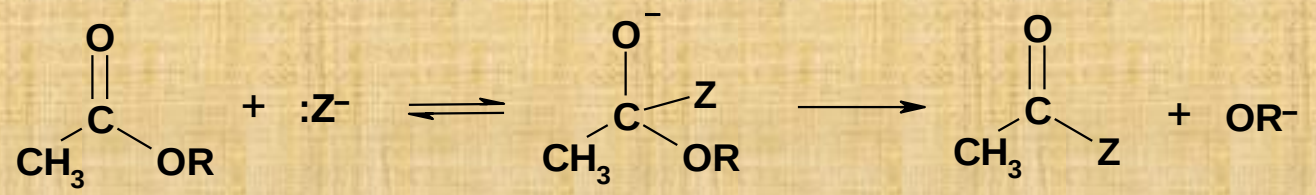


siarczan dimetylu

Podstawowe reakcje estrów

Estry ulegają substytucji nukleofilowej.

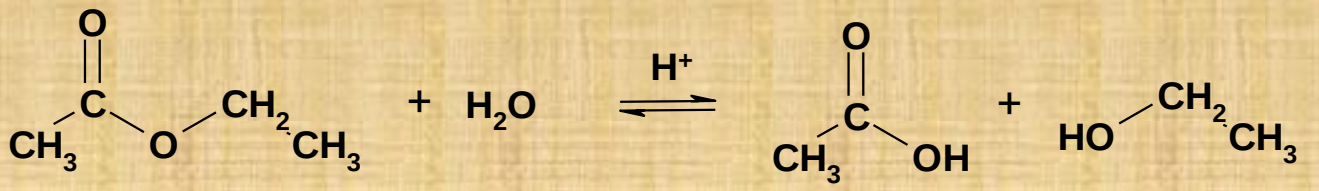
W wyniku reakcji grupa –OR’ zostaje zastąpiona grupą –OH, –OR’’ lub –NH_2.



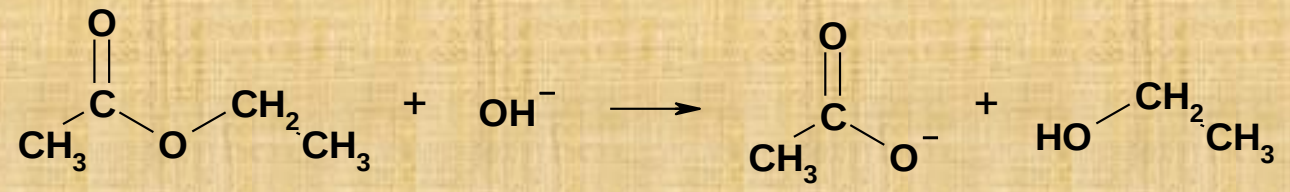
:Z = :OH^-, :OR''^-, :NH_3

1.Hydroliza

kwasowa odwracalna

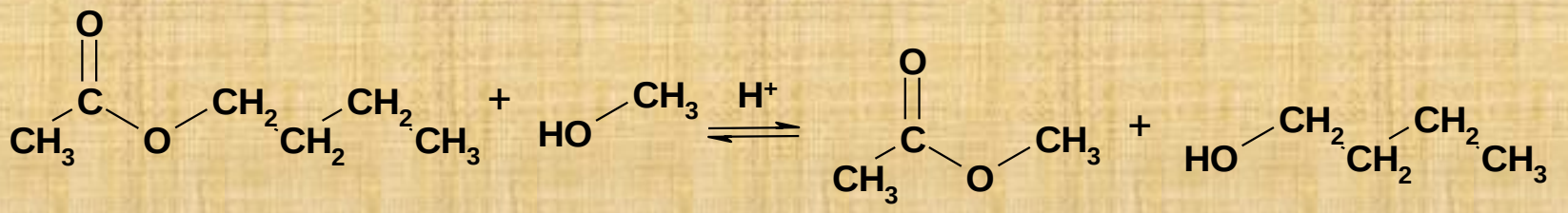


zasadowa nieodwracalna

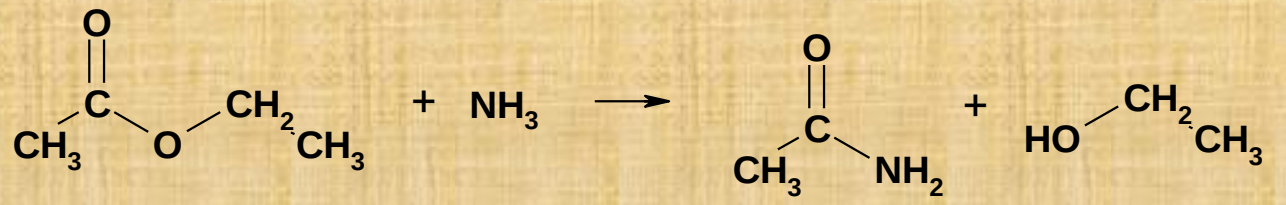


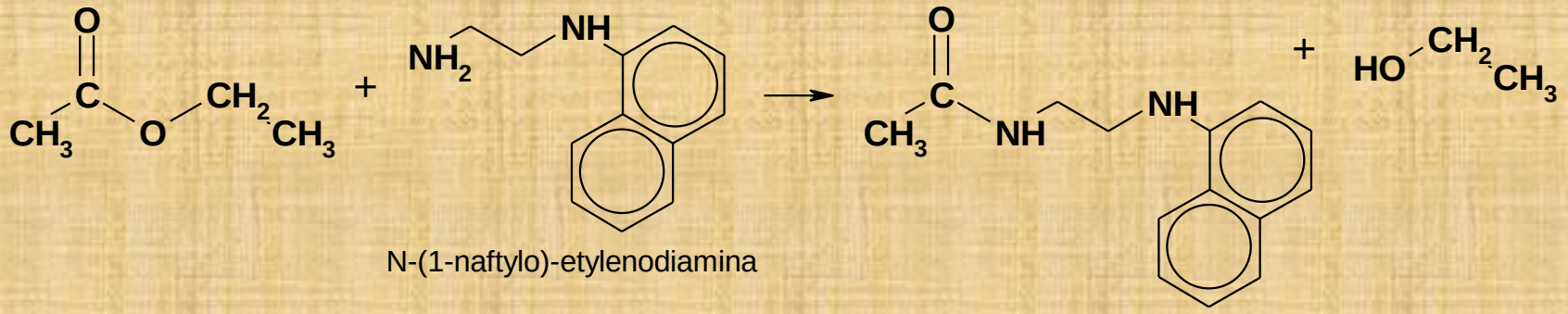
Podstawowe reakcje estrów

2.**Transestryfikacja** - czynnikiem nukleofilowym jest cząsteczka alkoholu.



3. **Amonoliza**

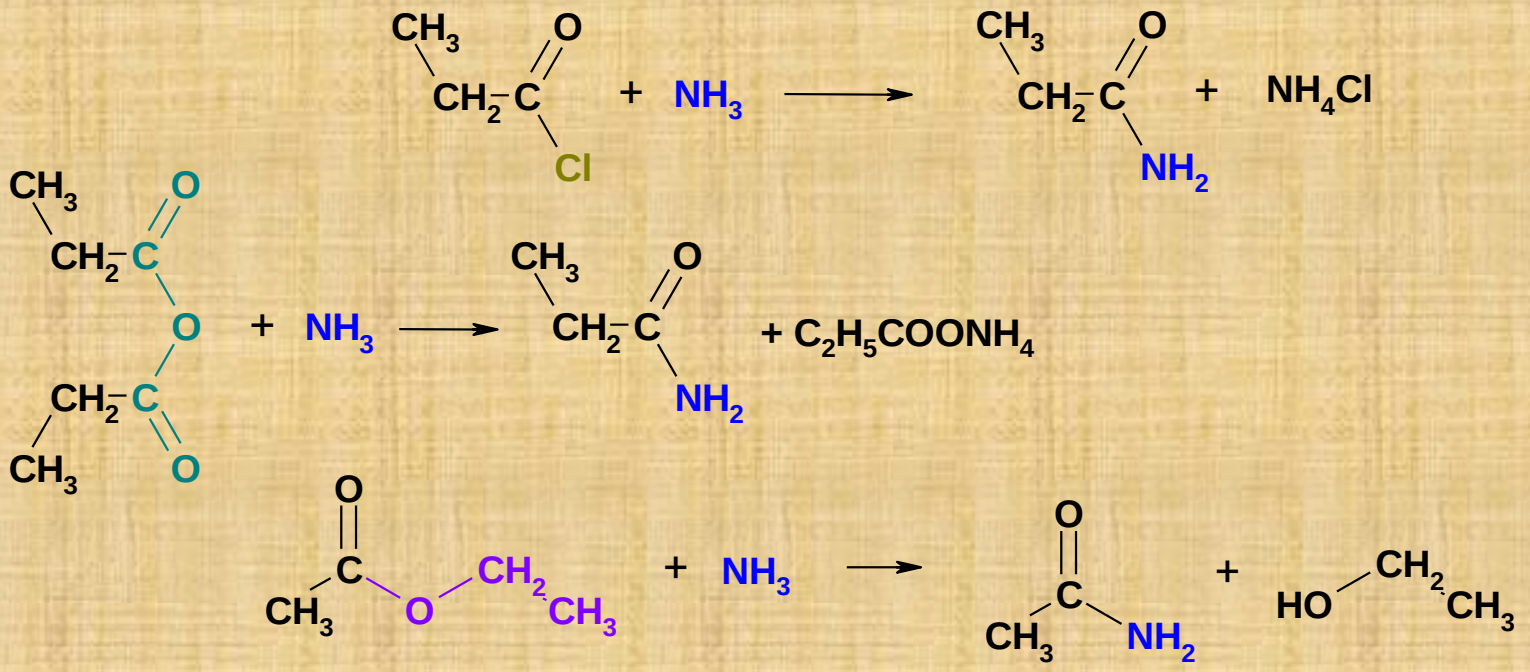




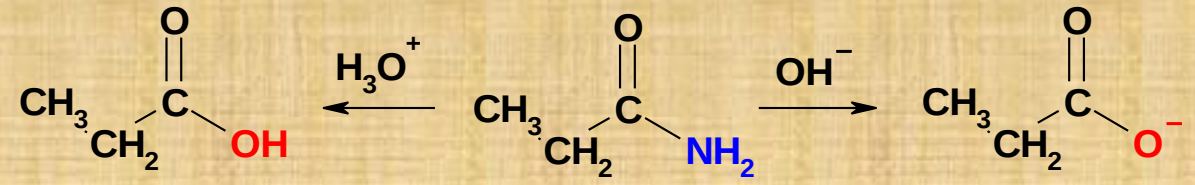
N-(1-naftylo)-etylenodiamina

Amidy ($RCONH_2$)

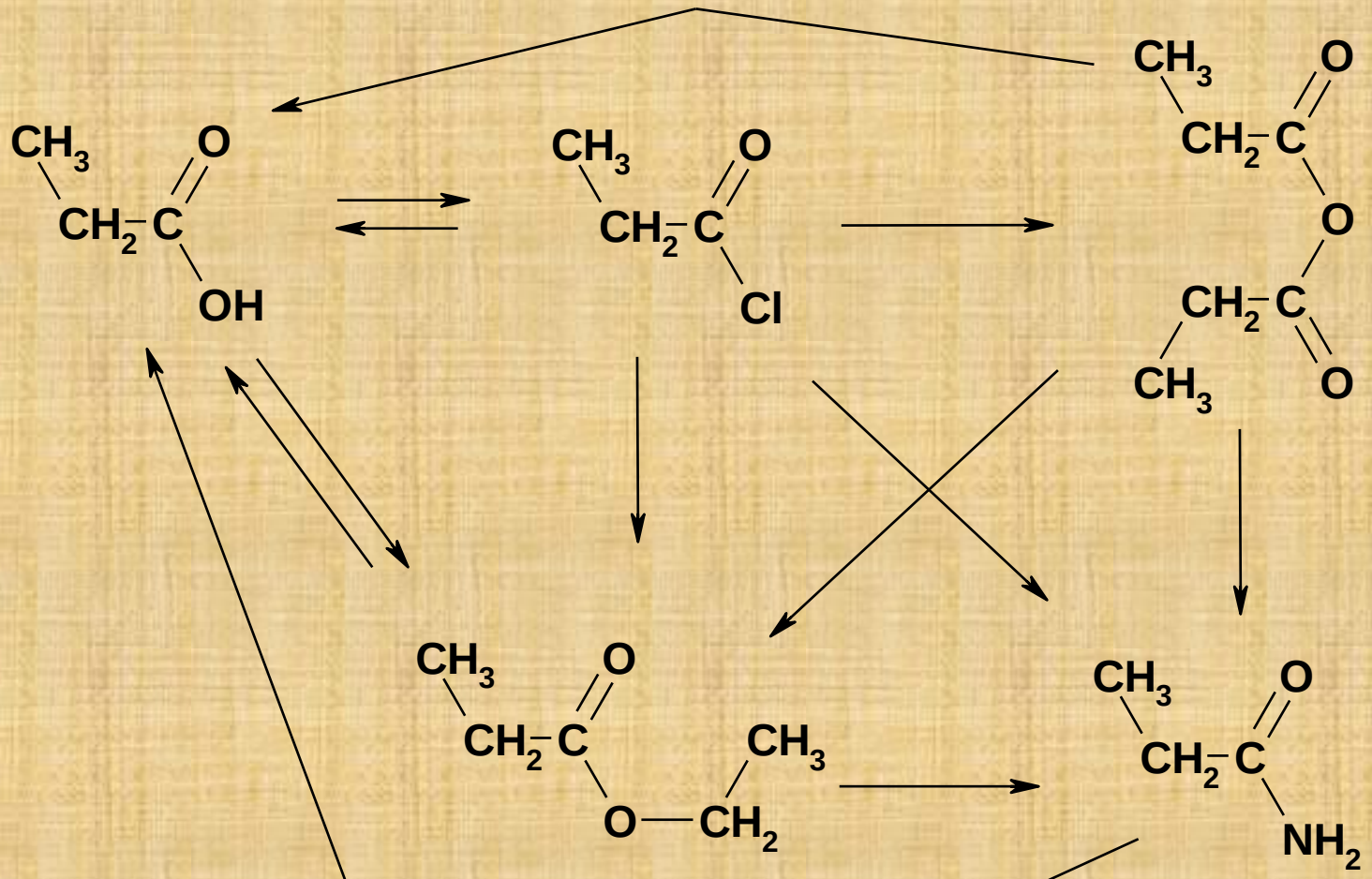
Amidy otrzymuje się w reakcji amoniaku z chlorkami kwasów karboksylowych lub odpowiednimi bezwodnikami.



Najważniejszą reakcją amidów jest hydroliza do kwasów karboksylowych



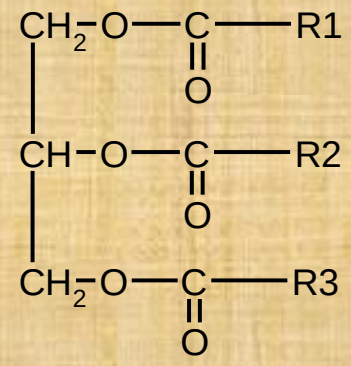
Podsumowanie



Tłuszcze

Tłuszcze pod względem chemicznym są **estrami różych kwasów karboksylowych oraz jednego tylko alkoholu trójwodorotlenowego – gliceryny**. Stąd ogólna ich nazwa **glicerydy**.

Są to więc dokładnie triacylowe pochodne gliceryny.



triacylowy ester gliceryny
(gliceryd)

R1 ≠ R2 ≠ R3 (przeważnie)

Proporcje różnych kwasów zmieniają się w zależności od rodzaju tłuszczu.

W zależności od składu chemicznego tłuszcze mają charakter stały, półstały (mazisty) lub ciekły.

Otrzymywanie

1) Tłuszcze zwierzęce (głównie stałe) otrzymuje się z tkanek tłuszczowych na drodze wytapiania, obecnie zwykle przez ekstrakcję – rozpuszczenie tłuszczów w benzynie a następnie jej oddestylowanie..

2) **Tłuszcze roślinne (oleje)** – poprzez wyciskanie, na zimno lub na gorąco.

Tłuszcze ciekłe można obecnie przeprowadzić w stałe drogą katalitycznego procesu zwanego **utwardzaniem**.

Tłuszcz ciekły $\rightarrow$ **Tłuszcz stały**

Reakcja biegnie w procesie uwodornienia, jako katalizatora używamy Ni Raney`a w temperaturze ~200°C i ciśnieniu ~2 atm.

Proces utwardzenia tłuszczu ciekłego (oleju) prowadzi się do uzyskania produktu o pożądanym stopniu nienasycenia.

Stopień nienasycenia określa tzw. **liczba jodowa**. (Określa ilość gramów I_2, która przyłącza się do wiązań podwójnych w 100g tłuszczu).

Kwasy tłuszczowe

Podstawowe kwasy wchodzące w skład tłuszczów

Nasycone np. kwas palmitynowy $C_{15}H_{31}COOH$, kwas stearynowy $C_{17}H_{35}COOH$. Są to kwasy stałe, T_{topn} poniżej 100°C, powyżej 12 atomów węgla w cząsteczce, nierozpuszczalne w wodzie.

Nienasycone

a. Jedno podwójne wiązanie – np. kwas oleinowy $C_{17}H_{33}COOH$, kwas erukowy $C_{22}H_{43}COOH$
b. Dwa podwójne wiązania – np. kwas linolowy $C_{18}H_{31}COOH$
c. Więcej niż dwa podwójne wiązania – np. kwas linolenowy.

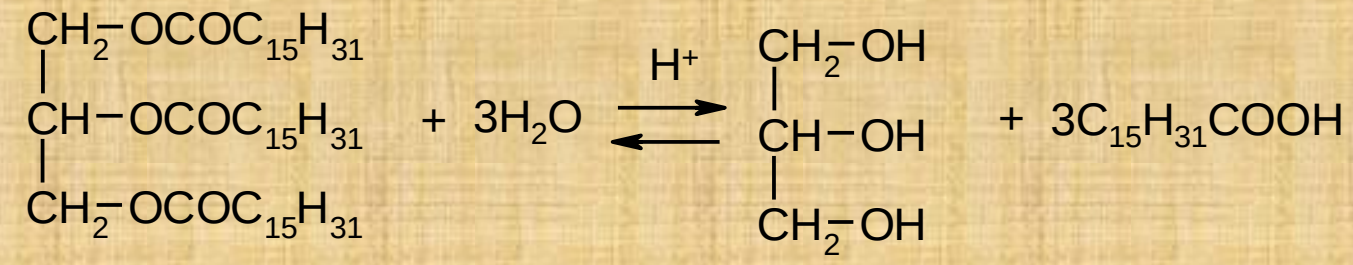
Kwasy z podwójnym wiązaniem są bardzo reaktywne. **Ulegają reakcjom**:

– uwodornienia

– utlenienia.

Reakcje tłuszczów

1. **Hydroliza tłuszczów** – reakcja odwracalna



trójpalmitynian gliceryny
(tłuszcz stały)

Reakcja biegnie w autoklawach

Z otrzymanych w ten sposób kwasów karboksylowych można otrzymać mydła.

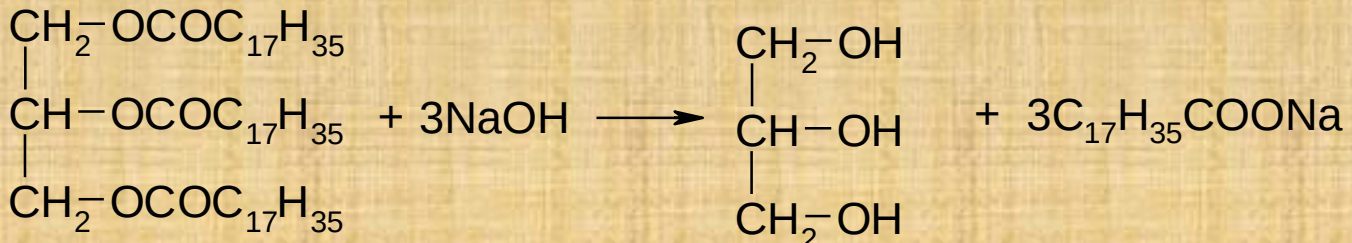
$C_{15}H_{31}COOH + NaOH \rightarrow C_{15}H_{31}COONa + H_2O$

Palmitynian sodu (mydło twarde)

Reakcje tłuszczów cd.

2. **Zmydlanie tłuszczów**

Mydło można otrzymać podczas alkalicznej hydrolizy tłuszczów – tzw. reakcji zmydlania



trójstearynian gliceryny (tłuszcz stały)

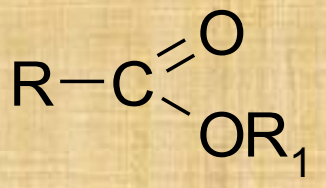
stearynian sodu

Oddzielanie mydła od gliceryny odbywa się przez dodanie NaCl. Proces taki nazywamy **wysalaniem mydła.**

Mydła stosowane są jako m.in. składniki środków czystości oraz materiałów smarnych, a także jako substancje zagęszczające w bojowych środkach zapalających (napalm).

Woski

Woski są to estry nasyconych kwasów tłuszczowych (często ponad 20 atomów węgla) i alkoholi o nierozgałęzionych długich łańcuchach (do ponad 30 atomów węgla).



R i R_1 - C_{16} do C_{31}

Np.:wosk pszczeli zawiera głównie palmitynian mircylu $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$

Woski u roślin i zwierząt spełniają funkcję ochronną.

Powlekają cienką warstwą liście, owoce lub pióra, skórę chroniąc przed działaniami bodżców zewnętrznych lub zbytnią utratą wody drogą parowania.

Zastosowanie

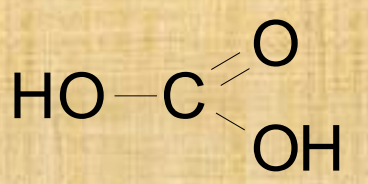
Przemysł włókienniczy –powłoki wodoodporne,

farmaceutyczny,kosmetyczny (kremy, maści).

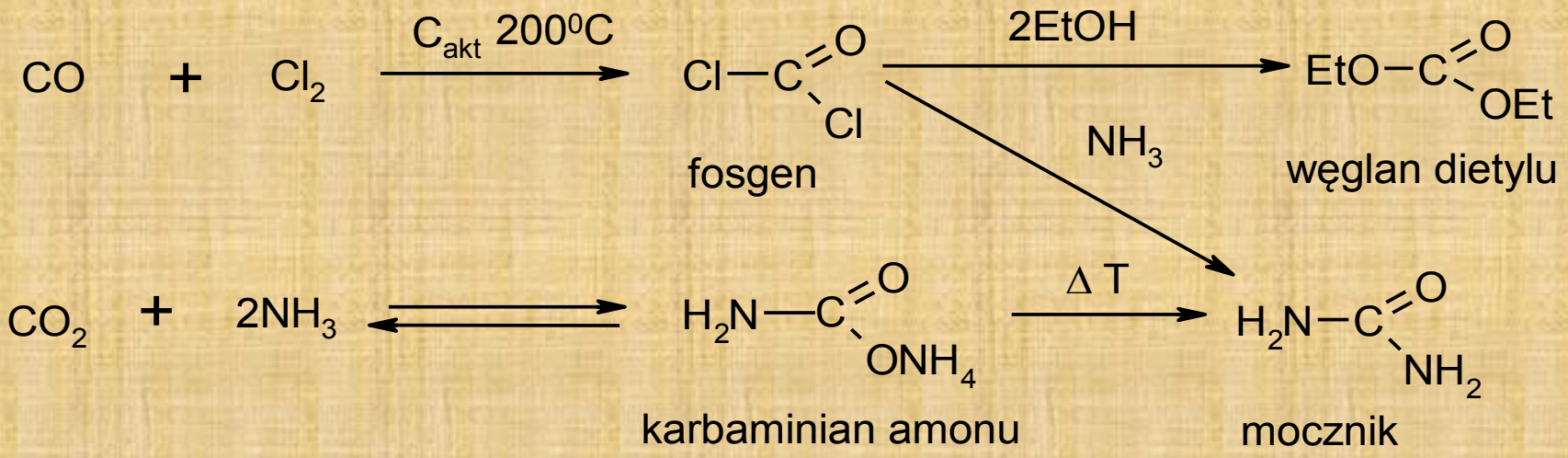
Pochodne kwasu węglowego

Podstawowe właściwości chemiczne pochodnych kwasu węglowego są podobne do właściwości kwasów karboksylowych.

Trwałe są odmiany w których podstawione są dwie grupy OH.



Najprostsze przemiany:

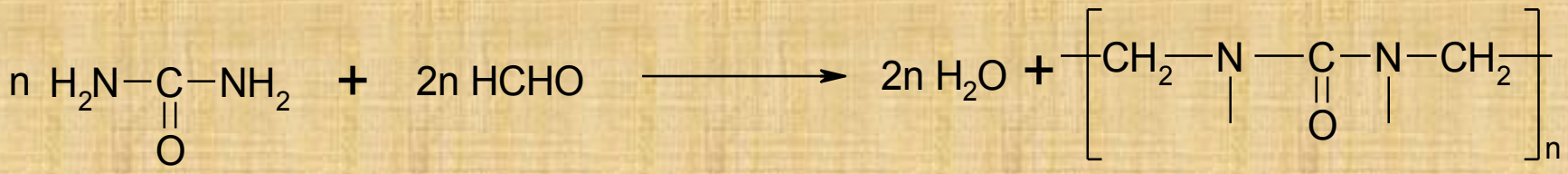


Mocznik

Zastosowanie

Nawóz sztuczny –w skład mocznika wchodzi ok..46.6%azotu a więc jako nawóz sztuczny przewyższa on zawartością azotu takie nawozy azotowe jak azotan i siarczan amonowy.

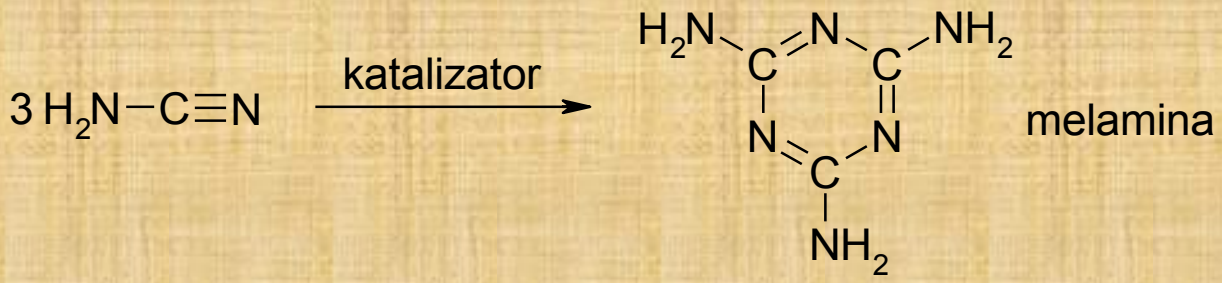
Do produkcji żywic mocznikowo –formaldehydów



Do produkcji leków-barbiturany (środki nasenne)

Melamina

Przez polimeryzację cyjanoamidu powstaje jego trimer zwany zwyczajowo-melaminą



W wyniku kondensacji melaminy z formaldehydem otrzymuje się tzw. żywice melaminowe