

# กรดอินทรีย์

## (Carboxylic acids)

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี  
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

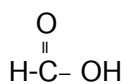
# กรดอินทรีย์

## (Carboxylic acids)

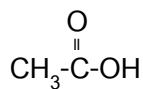
สารประกอบคาร์บอนิลชนิดหนึ่งที่มีหมู่ carboxyl

$-\text{COOH}$  ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ) เป็นหมู่ฟังก์ชัน

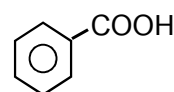
สูตรทั่วไป  $\text{R}-\text{COOH}$ ,  $\text{Ar}-\text{COOH}$



Formic acid



Acetic acid

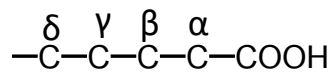


Benzoic acid

## การเรียกชื่อ

### ชื่อสามัญ

- เรียกตามแหล่งที่พบ ลงท้ายด้วย -ic acid
- บอกตำแหน่งหมู่ที่มาเกาะด้วยอักษรภาษากรีก



1

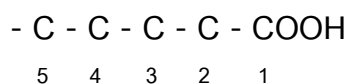
### เช่น

HCOOH	Formic acid (Formica, ant)
CH <sub>3</sub> COOH	Acetic acid
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	Butyric acid (Butyrum, butter)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\alpha$ - Methylbutyric acid
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\beta$ - Hydroxypropionic acid
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CHCH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\alpha, \beta$ - Dimethylbutyric acid

1

## ชื่อ IUPAC

- เรียกโซ่ที่ยาวที่สุดที่มี carboxyl group อยู่ตามชื่อ alkane ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน แต่ตัด -e ทิ้ง เติม -oic acid
- บอกตำแหน่งที่มีหมู่อื่นเกาะด้วยตัวเลข



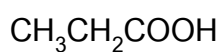
Methanoic acid



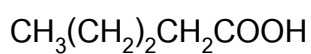
Ethanoic acid

5

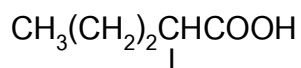
## ตัวอย่าง



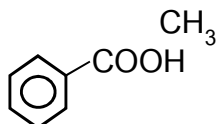
Propanoic acid



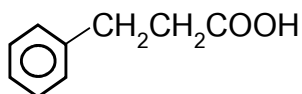
Pentanoic acid



2-Methylpentanoic acid



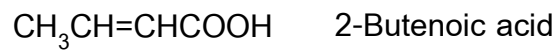
Benzoic acid



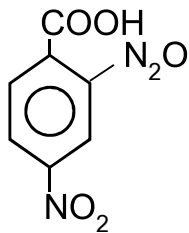
3-Phenylpropanoic acid

6

เมื่อมีพันธะคู่ให้อ่านแบบ alkene ตัด -e เติม -oic acid



aromatic acid เรียกแบบอนุพันธ์ของ benzoic acid



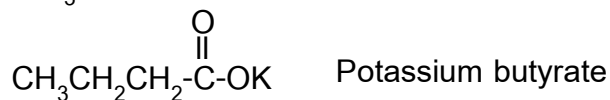
2, 4 – Dinitrobenzoic acid

2

การเรียกชื่อเกลือของกรดอินทรีย์

ชื่อสามัญ

เรียกชื่อแคตไอออนไว้ข้างหน้า ตามด้วยชื่อกรด  
แบบสามัญ แต่ตัด -ic acid ทิ้งเติม -ate

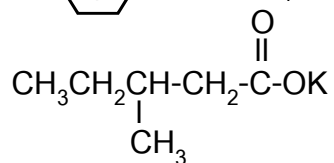
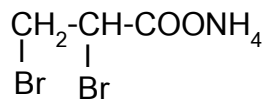
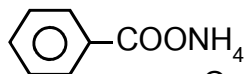
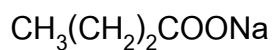


3

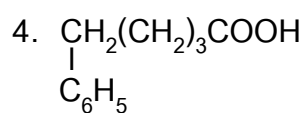
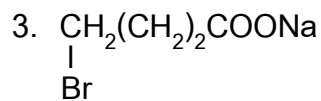
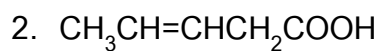
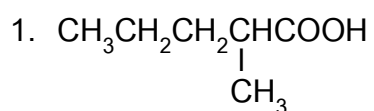
### ชื่อ IUPAC

เรียกเคตไอออนไว้ข้างหน้าตามด้วยชื่อกรดแบบ

IUPAC แต่ตัด -oic acid เติม -oate



### จงอ่านชื่อสารต่อไปนี้แบบ IUPAC

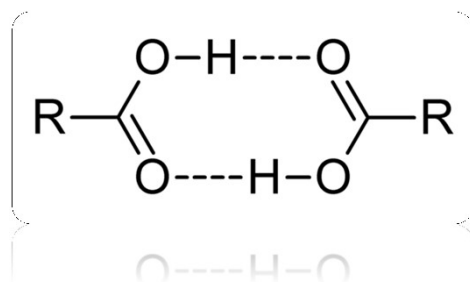


### สมบัติทางกายภาพ

- กรดคาร์บอกซิลิกเป็นโมเลกุลมีขั้ว โมเลกุลที่มี  $C_1-C_4$  ละลายน้ำได้ เมื่อโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นการละลายลดลง
- Carboxylic acid ละลายในตัวทำละลายที่มีขั้วน้อย เช่น อีเทอร์ ( $C_2H_5-O-C_2H_5$ ), chloroform ( $CHCl_3$ ), alcohol ได้
- มีจุดเดือดสูงกว่า alcohol, aldehyde, ketone, alkane ที่มี MW. ใกล้เคียงกันเพราะเกิด H-bond ระหว่างโมเลกุลแบบ “cyclic dimer”

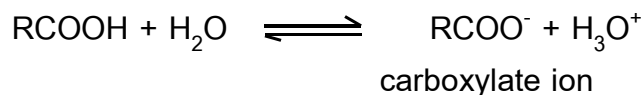
11

Cyclic dimer คือ 2 โมเลกุลที่  
เชื่อมโยงเป็น 1 โมเลกุลด้วย H-bond



12

## สภาพความเป็นกรด

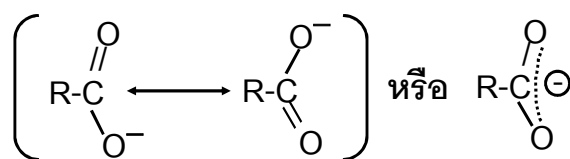


$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

ถ้ากรดคาร์บอกซิลิกมีความเป็นกรดสูง ( $K_a$  สูง)  
สารนั้นจะแตกตัวให้โปรตอน และ carboxylate ion มาก

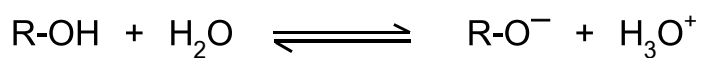
๒๕

สภาพกรดของ carboxyl group อธิบายได้จาก  
เรโซแนนซ์ ของ carboxylate ion

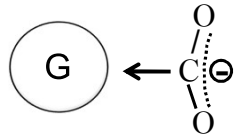


resonance stabilization

Carboxylate ion สามารถเกิด resonance stabilization  
จึงทำให้ carboxylic acid เป็นกรดมากกว่า alcohol

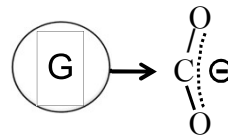


## Effects of substitutions on acidity



G =  $\bar{e}$ -withdrawing group

- stabilizes anion
- strengthens acid

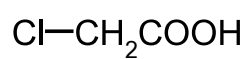


G =  $\bar{e}$ -releasing group

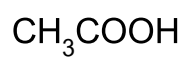
- destabilizes anion
- weakens acid

15

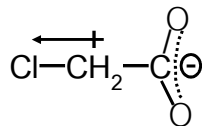
## ตัวอย่าง



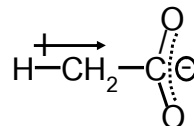
$$K_a = 136 \times 10^{-5}$$



$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$



chloroacetate anion



acetate anion

- จะได้ว่า chloroacetate anion เสถียรกว่า (เป็นกรดแรงกว่า)

16



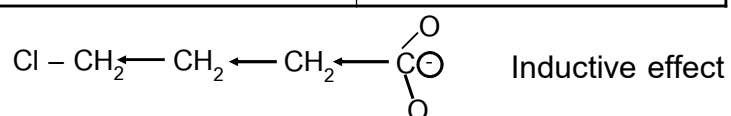
ตารางเปรียบเทียบค่าความแรงของ acetic acid  
และ chlorinated acids

acid	$K_a(x10^{-5})$
$CH_3COOH$	1.8
$Cl - CH_2COOH$	136
$\begin{array}{c} Cl - CHCOOH \\   \\ Cl \end{array}$	5530
$\begin{array}{c} Cl \\   \\ Cl - C - COOH \\   \\ Cl \end{array}$	23,200

12

ตารางเปรียบเทียบค่าความแรงของ monochlorobutyric acids

acid	$K_a(x10^{-5})$
$CH_3CH_2CH_2COOH$	1.5
$\begin{array}{c} CH_3CH_2CHCOOH \\   \\ Cl \end{array}$	139
$\begin{array}{c} CH_3CHCH_2COOH \\   \\ Cl \end{array}$	8.9
$\begin{array}{c} CH_2CH_2CH_2COOH \\   \\ Cl \end{array}$	3.0



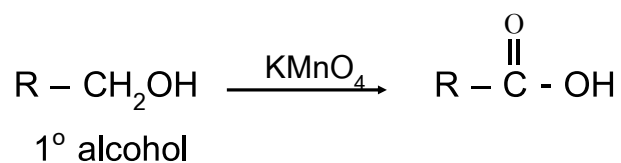
13

## การเตรียมกรดอินทรีย์

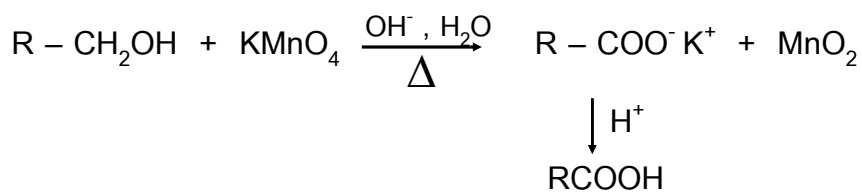
1. Oxidation of primary alcohols and aldehydes
2. Oxidation of alkylbenzenes
3. Carbonation of Grignard reagents
4. Hydrolysis of nitriles
5. Oxidation of alkenes

19

### 1. Oxidation of primary alcohols and aldehydes

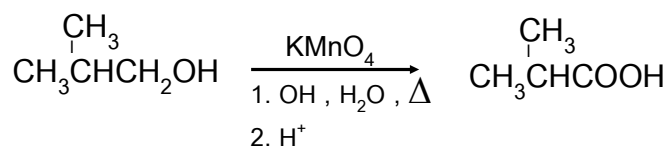
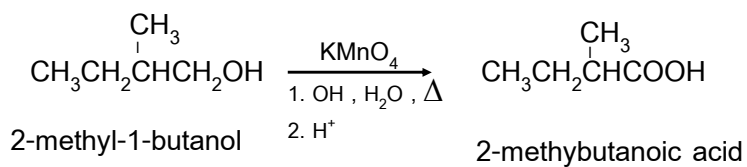
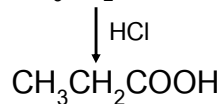
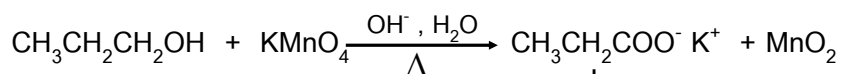


การเกิดปฏิกิริยา



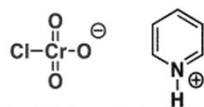
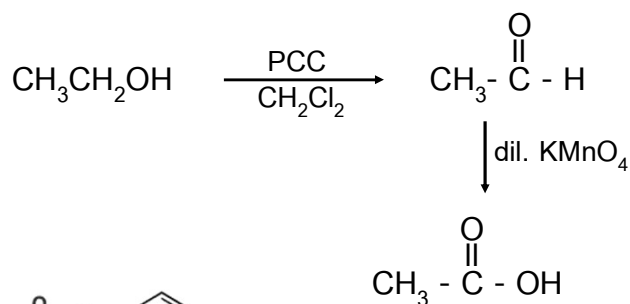
20

เช่น



21

ถ้าเตรียมผ่าน aldehyde ต้องใช้ oxidizing agent ที่อ่อน

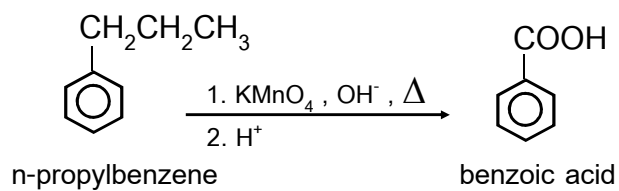
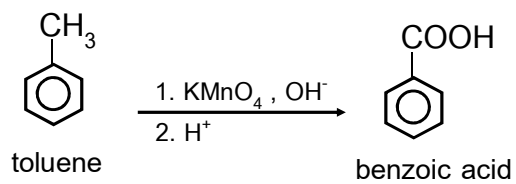
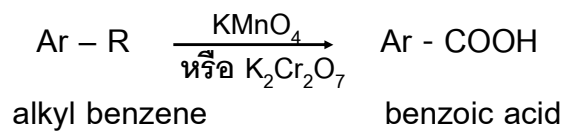


PCC (Pyridinium Chlorochromate)

<http://www.masterorganicchemistry.com>

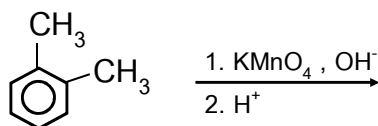
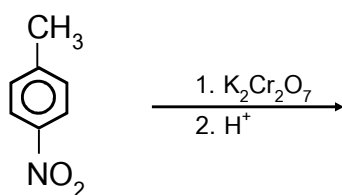
22

## 2. Oxidation of alkylbenzenes



21

## แบบฝึกหัด



21

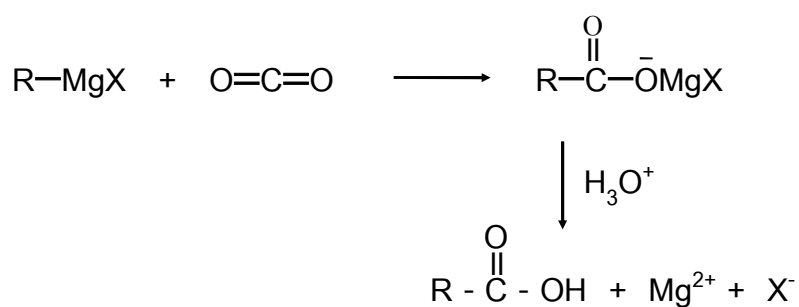
### 3. Carbonation of Grignard reagents

Grignard reagent ทำปฏิกิริยากับ  $\text{CO}_2$  ได้ magnesium carboxylate และเกิด hydrolysis ต่อ ได้ carboxylic acid



25

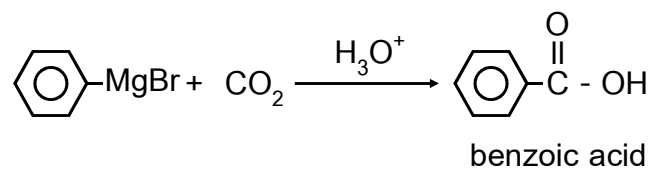
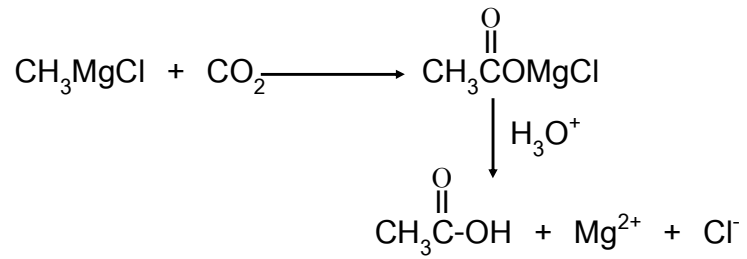
### การเกิดปฏิกิริยา



\* ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมี carbon เพิ่ม 1 อะตอม

26

ตัวอย่าง



22

แบบฝึกหัด

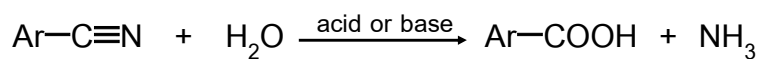
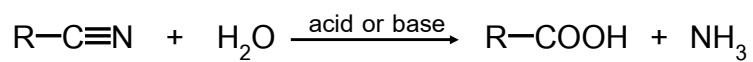
1. จงเตรียมกรดอินทรีย์ต่อไปนี้ โดยผ่าน Grignard reagent

ก. 3-Butenoic acid

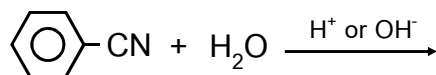
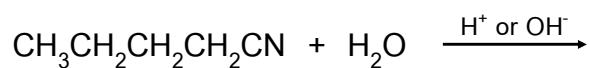
ข. 4-Nitrobenzoic acid

23

#### 4. Hydrolysis of nitriles



เช่น

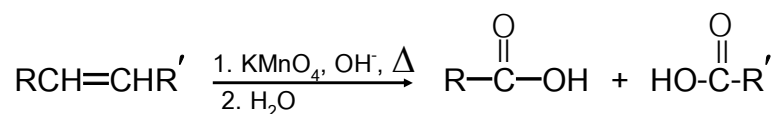


benzonitrile

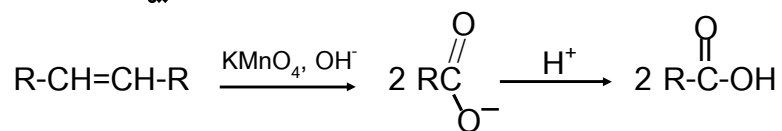
22

#### 5. Oxidation of alkenes

alkene ถูก oxidized เป็นกรดอินทรีย์ด้วย  $\text{KMnO}_4$  ในเบส

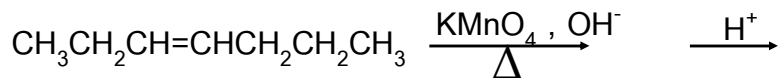
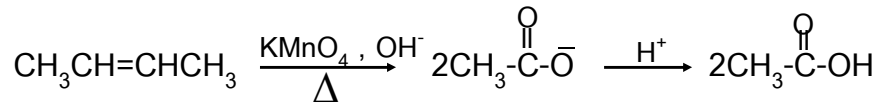


การเกิดปฏิกิริยา

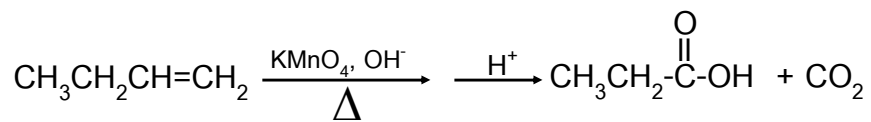


23

เช่น



ยกเว้น

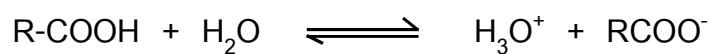


๒๑

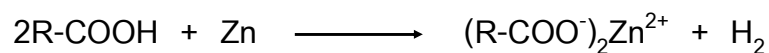
## ปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิก

### 1. Salt formation

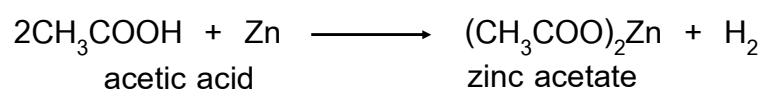
- carboxylic acid เป็นกรดอ่อนเมื่อละลายน้ำ ให้  $\text{H}^+$



- ทำปฏิกิริยากับโลหะ เช่น Zn ให้เกลือ carboxylate และ  $\text{H}_2$



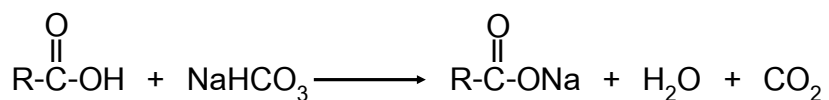
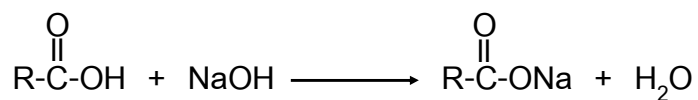
เช่น



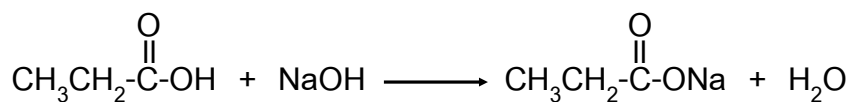
๒๒



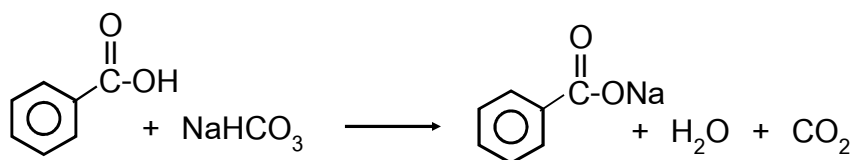
กรดทำปฏิกิริยากับเบส เช่น NaOH, NaHCO<sub>3</sub> เกิดเกลือ



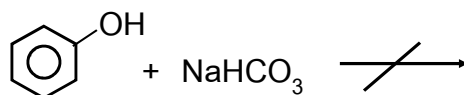
เช่น



๓๓



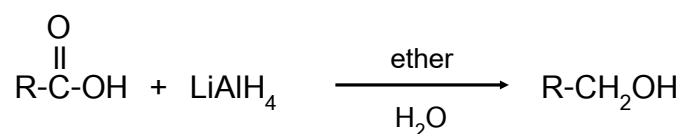
- ปฏิกิริยากับ NaHCO<sub>3</sub> ใช้ออกความแตกต่างระหว่างสารประกอบฟีนอลกับกรดอินทรีย์



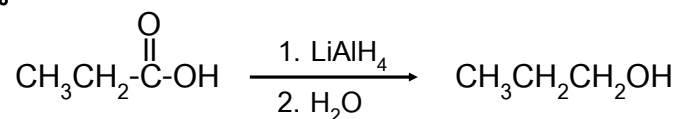
๓๔

## 2. Reduction to alcohols

carboxylic acid ถูกรีดิวซ์ด้วย reducing agent เช่น lithium aluminium hydride ( $\text{LiAlH}_4$ ) ได้  $1^\circ$  alcohol

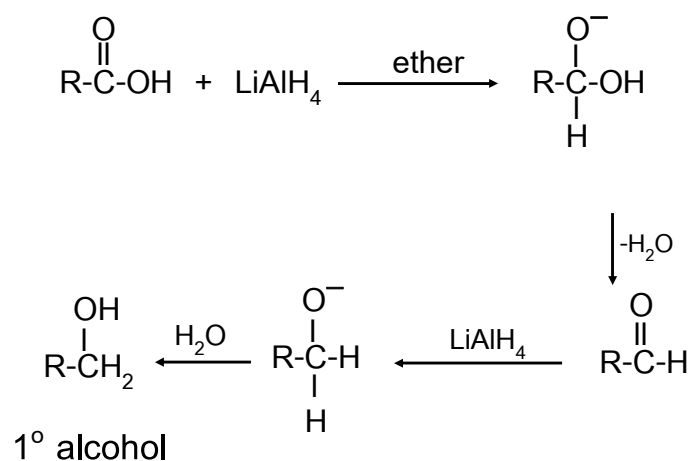


เช่น

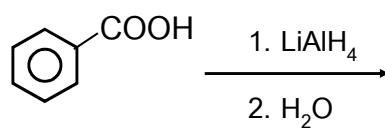
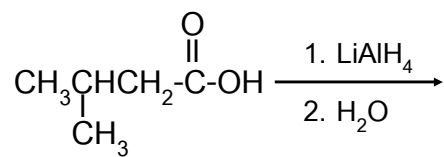


35

การเกิดปฏิกิริยา (ให้ข้อสังเกต สารโดยปกติมีประจุเป็นกลาง)



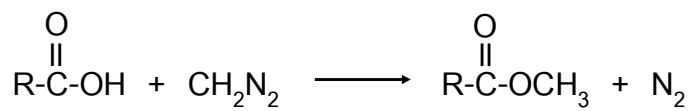
36



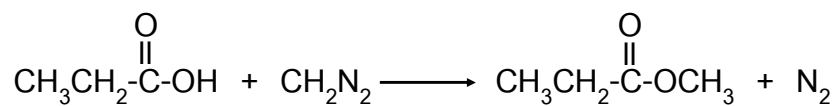
11

### 3. Reaction with diazomethane

carboxylic acid ทำปฏิกิริยากับ diazomethane,  $\text{CH}_2\text{N}_2$  ได้ methyl ester



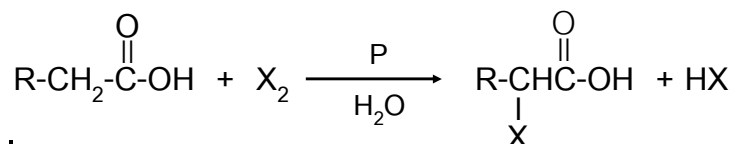
เช่น



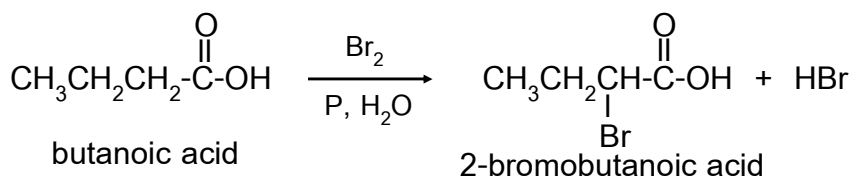
12

#### 4. Alpha – halogenation of aliphatic acids

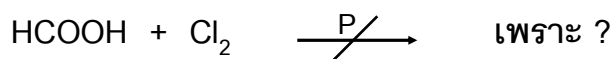
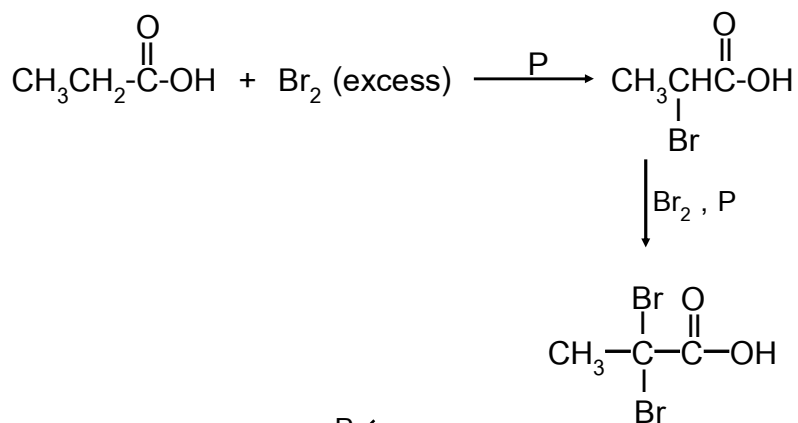
aliphatic acid ทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  ได้  $\alpha$ -halo acid โดย halogen เข้าแทนที่ H-atom ตรง  $\alpha$ -hydrogen



เช่น

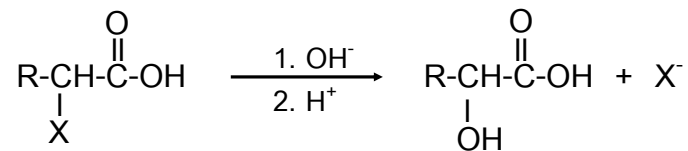


ถ้ามี  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  มากเกินพอปฏิกิริยาจะได้  $\alpha,\alpha$ -dihalo acid หรือ  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trihalo acid



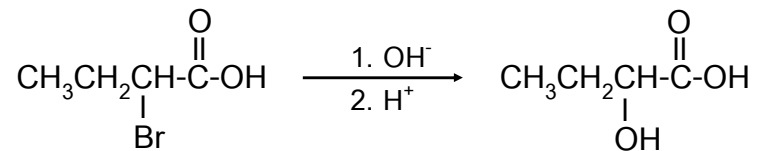
**$\alpha$ -halo acid** สามารถทำปฏิกิริยาต่อโดย

1. เปลี่ยนเป็น  **$\alpha$ -hydroxy acid** (ทำไมต้อง 2 steps)



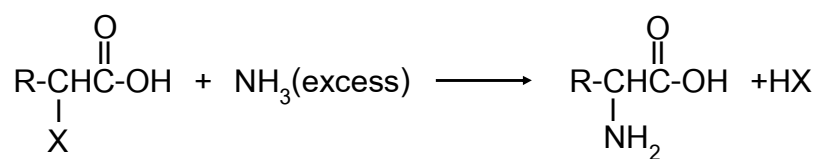
**$\alpha$ -hydroxy acid**

เช่น

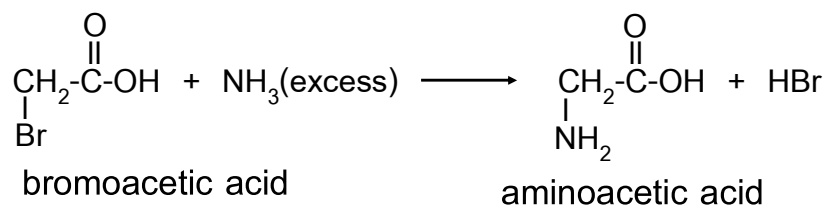


๕

2. เปลี่ยนเป็น  **$\alpha$ -amino acid**



เช่น



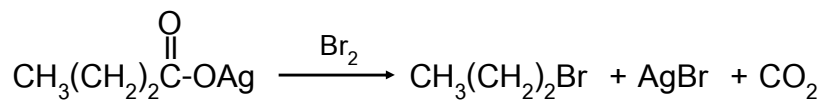
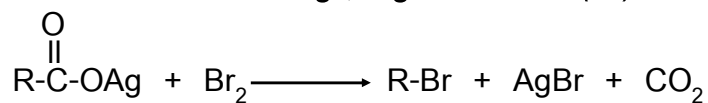
๖

## 5. Decarboxylation

(Hunsdiecker reaction)

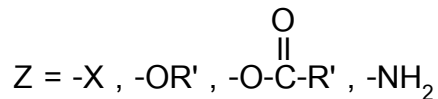
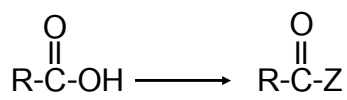
เกลือโลหะหนักของกรดอินทรีย์ ทำปฏิกิริยากับ  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  จะให้  $\text{CO}_2$  และ alkyl halide ที่มี carbon น้อยลง 1 อะตอม

โลหะหนักอาจเป็น  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  หรือ  $\text{Pb}(\text{IV})$



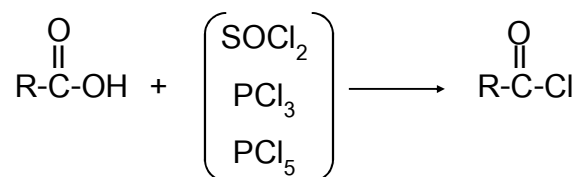
44

## 6. Conversion into acid derivatives



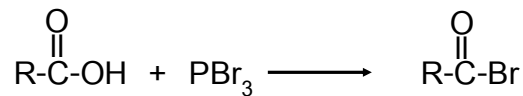
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ Nucleophilic substitution

### 6.1 Acid halides, Acid chlorides

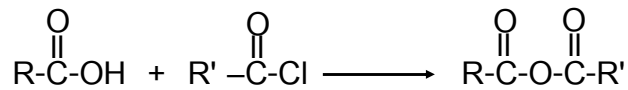


44

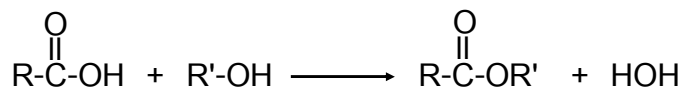
เช่น



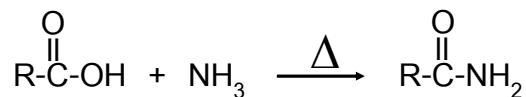
### 6.2 Acid anhydrides



### 6.3 Esters



### 6.4 Amides



45

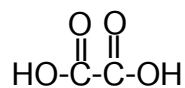
## Dicarboxylic acids

คือ carboxylic acid 1 โมเลกุลที่มี  $-\text{COOH}$  (carboxyl group) 2 หมู่

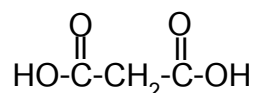
การเรียกชื่อ

แบบสามัญ

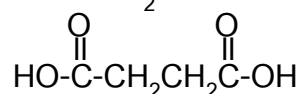
- เป็นชื่อเฉพาะใช้กับโมเลกุลเล็กๆ



oxalic acid



malonic acid

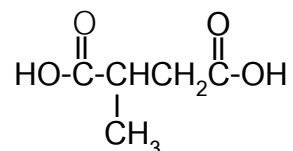
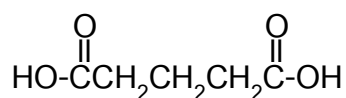


succinic acid

46

## แบบ IUPAC

- เรียกแบบ alkane ลงท้าย “dioic acid” และระบุตำแหน่งด้วยตัวเลขน้อยที่สุด

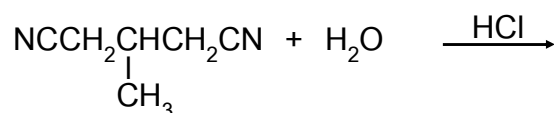
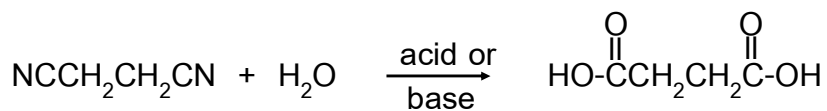


45

## การเตรียม Dicarboxylic acid

เตรียมจากวิธีที่ดัดแปลงมาจากวิธีเตรียม monocarboxylic acid

### 1. Hydrolysis of dinitriles

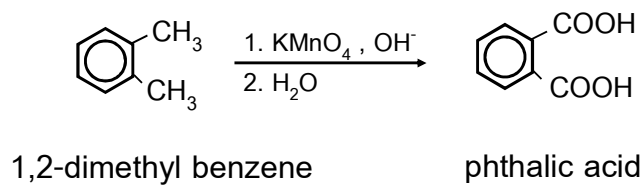


46



## 2. Oxidation of dimethylbenzene

dimethylbenzene ทำปฏิกิริยากับ  $\text{KMnO}_4$   
-CH<sub>3</sub> จะถูก oxidized เป็น -COOH



## ปฏิกิริยาของ Dicarboxylic acid

Dicarboxylic acid หรือ Diacid เกิดปฏิกิริยาเหมือน  
monocarboxylic acid โดยเกิดเฉพาะ carbonyl group

