

กรดอินทรีย์ (Carboxylic acids)

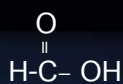
โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

กรดอินทรีย์ (Carboxylic acids)

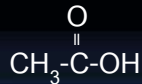
สารประกอบคาร์บอนิลชนิดหนึ่งที่มีหมู่ carboxyl

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

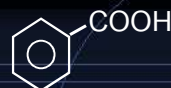
สูตรทั่วไป $\text{R}-\text{COOH}$, $\text{Ar}-\text{COOH}$



Formic acid



Acetic acid

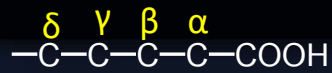


Benzoic acid

การเรียกชื่อ

ชื่อสามัญ

- เรียกตามแหล่งที่พบ ลงท้ายด้วย -ic acid
- บอกตำแหน่งหมู่ที่มาเกาะด้วยอักษรภาษากรีก



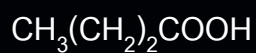
เช่น



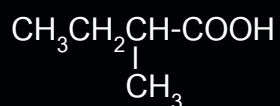
Formic acid (Formica, ant)



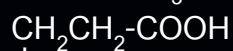
Acetic acid



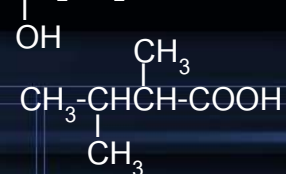
Butyric acid (Butyrum, butter)



α - Methylbutyric acid

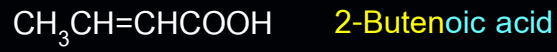


β - Hydroxypropionic acid

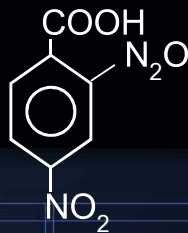


α, β - Dimethylbutyric acid

เมื่อมีพันธะคู่ให้อ่านแบบ alkene ตัด -e เติม -oic acid



aromatic acid เรียกแบบอนุพันธ์ของ benzoic acid

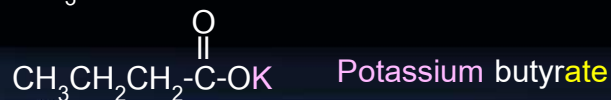
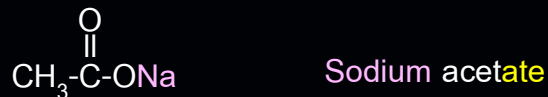


2, 4 – Dinitrobenzoic acid

การเรียกชื่อเกลือของกรดอินทรีย์

ชื่อสามัญ

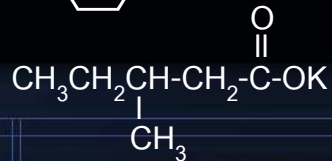
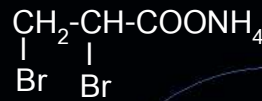
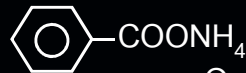
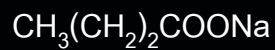
เรียกชื่อแคตไอออนไว้ข้างหน้า ตามด้วยชื่อกรด
แบบสามัญ แต่ตัด -ic acid ทิ้งเติม -ate



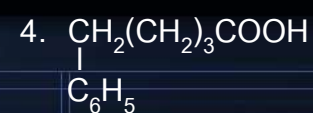
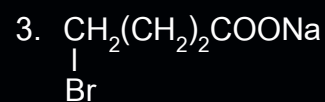
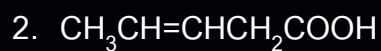
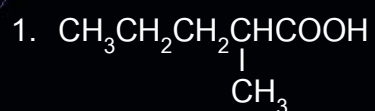
ชื่อ IUPAC

เรียกแคตไอออนไว้ข้างหน้าตามด้วยชื่อกรดแบบ

IUPAC แต่ตัด **-oic acid** เติม **-oate**



จงอ่านชื่อสารต่อไปนี้แบบ IUPAC

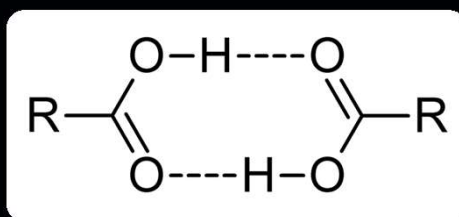


สมบัติทางกายภาพ

- 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 ระหว่างโมเลกุล แบบ "cyclic dimer"

11

Cyclic dimer คือ 2 โมเลกุลที่
เชื่อมโยงเป็น 1 โมเลกุลด้วย H-bond



12

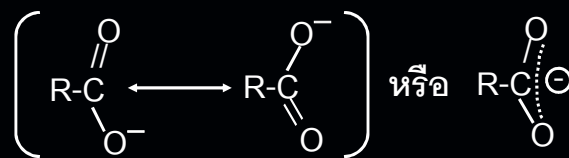
สภาพความเป็นกรด



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

ถ้ากรดคาร์บอกซิลิกมีความเป็นกรดสูง (K_a สูง)
สารนั้นจะแตกตัวให้โปรตอน และ carboxylate ion มาก

สภาพกรดของ carboxyl group อธิบายได้จาก
เรโซแนนซ์ ของ carboxylate ion



resonance stabilization

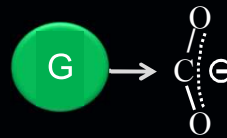
Carboxylate ion สามารถเกิด resonance stabilization
จึงทำให้ carboxylic acid เป็นกรดมากกว่า alcohol



Effects of substitutions on acidity



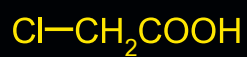
G = \bar{e} -withdrawing group
- stabilizes anion
- strengthens acid



G = \bar{e} -releasing group
- destabilizes anion
- weakens acid

15

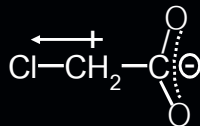
ตัวอย่าง



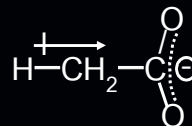
$$K_a = 136 \times 10^{-5}$$



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



chloroacetate anion



acetate anion

- จะได้ว่า chloroacetate anion เสถียรกว่า (เป็นกรดแรงกว่า)

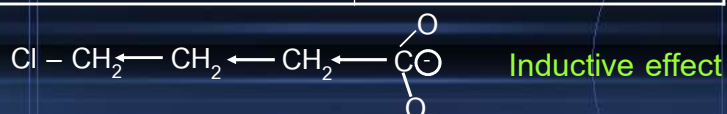
16

ตารางเปรียบเทียบค่าความแรงของ acetic acid
และ chlorinated acids

acid	$K_a (\times 10^{-5})$
CH_3COOH	1.8
$\text{Cl} - \text{CH}_2\text{COOH}$	136
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{CHCOOH} \end{array}$	5530
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	23,200

ตารางเปรียบเทียบค่าความแรงของ monochlorobutyric acids

acid	$K_a (\times 10^{-5})$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1.5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	139
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	8.9
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3.0

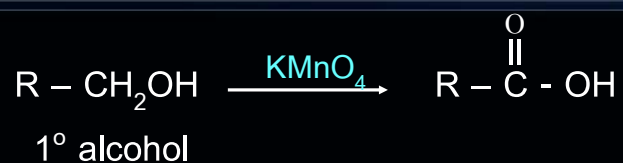


การเตรียมกรดอินทรีย์

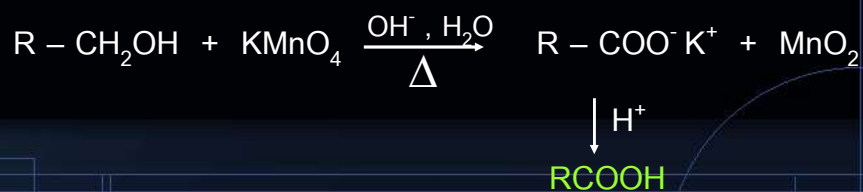
1. Oxidation of primary alcohols and aldehydes
2. Oxidation of alkylbenzenes
3. Carbonation of Grignard reagents
4. Hydrolysis of nitriles
5. Oxidation of alkenes

19

1. Oxidation of primary alcohols and aldehydes

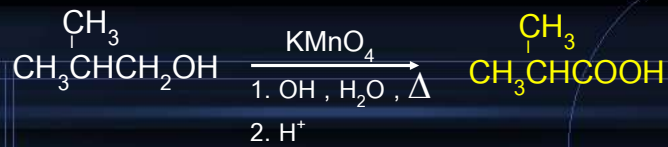
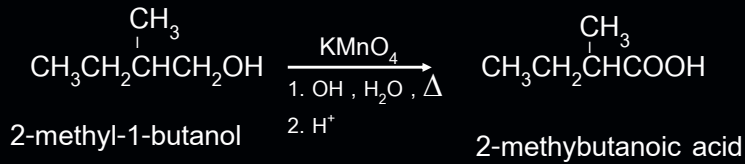
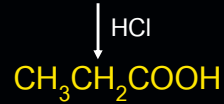
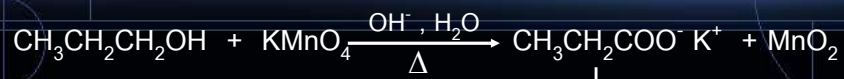


การเกิดปฏิกิริยา



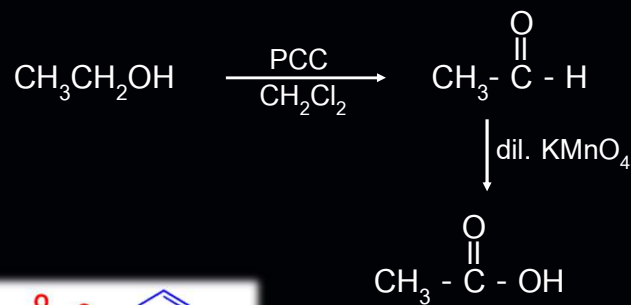
20

เช่น



21

ถ้าเตรียมผ่าน aldehyde ต้องใช้ oxidizing agent ที่อ่อน

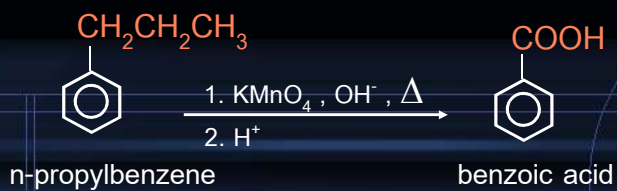
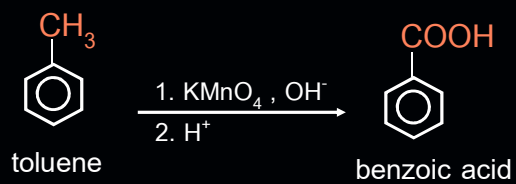
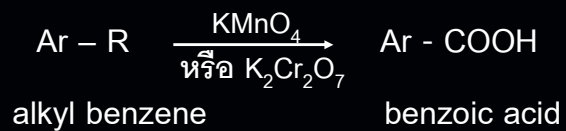


PCC (Pyridinium Chlorochromate)

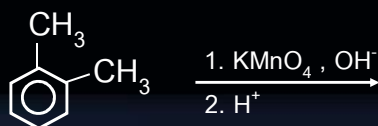
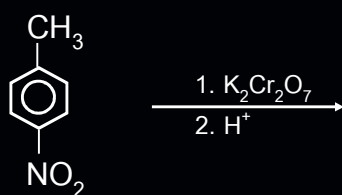
<http://www.masterorganicchemistry.com>

22

2. Oxidation of alkylbenzenes



แบบฝึกหัด

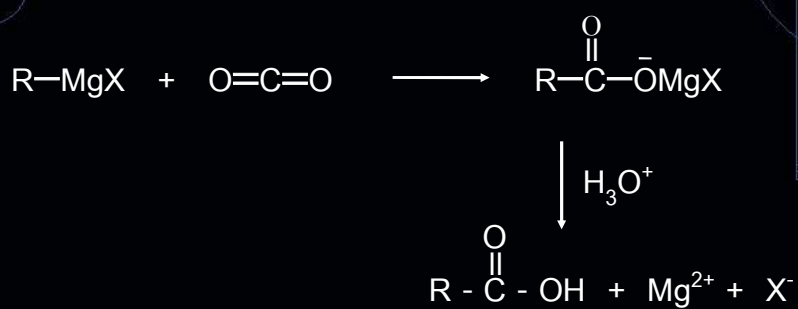


3. Carbonation of Grignard reagents

Grignard reagent ทำปฏิกิริยากับ CO_2 ได้ magnesium carboxylate และเกิด hydrolysis ต่อ ได้ carboxylic acid

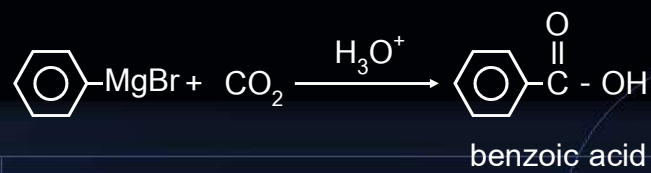
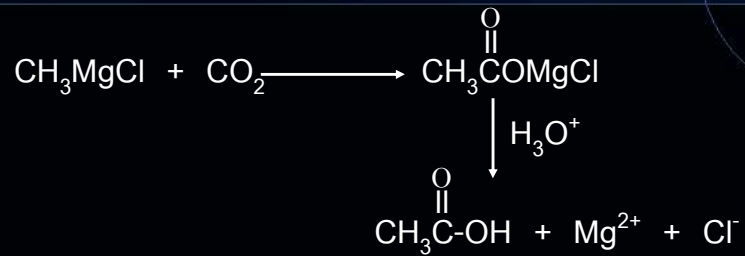


การเกิดปฏิกิริยา



* ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมี carbon เพิ่ม 1 อะตอม

ตัวอย่าง

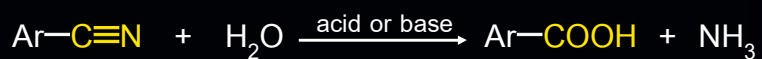
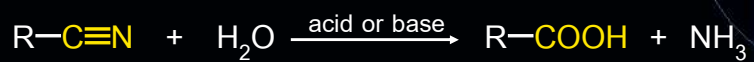


แบบฝึกหัด

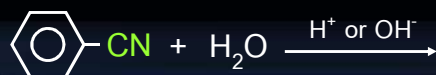
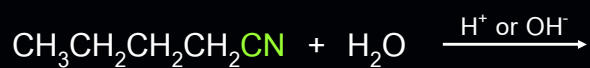
1. จงเตรียมกรดอินทรีย์ต่อไปนี้ โดยผ่าน Grignard reagent

- ก. 3-Butenoic acid
- ข. 4-Nitrobenzoic acid

4. Hydrolysis of nitriles



เช่น

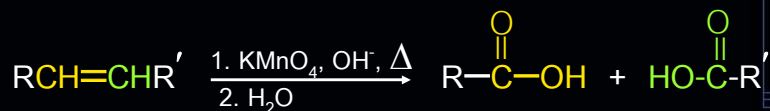


benzonitrile

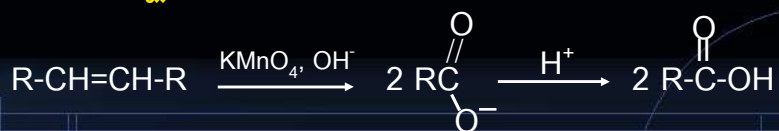
29

5. Oxidation of alkenes

alkene ถูก oxidized เป็นกรดอินทรีย์ด้วย $KMnO_4$ ในเบส

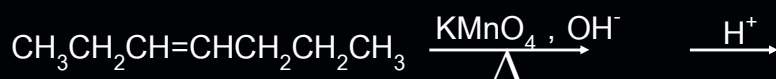
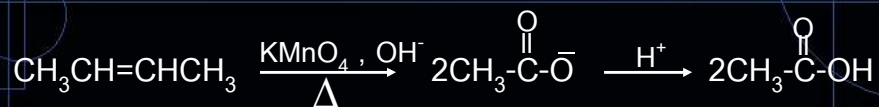


การเกิดปฏิกิริยา

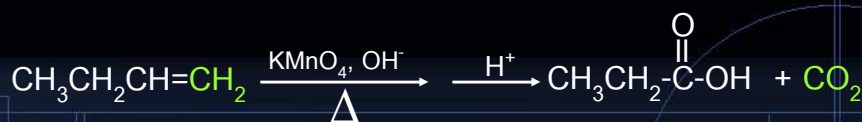


30

เช่น



ยกเว้น



ปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิก

1. Salt formation

- carboxylic acid เป็นกรดอ่อนเมื่อละลายน้ำ ให้ H^+



- ทำปฏิกิริยากับโลหะ เช่น Zn ให้เกลือ carboxylate และ H_2



เช่น



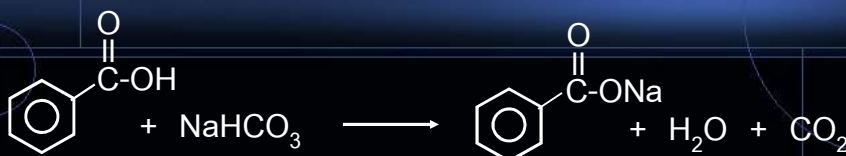
กรดทำปฏิกิริยากับเบส เช่น NaOH, NaHCO₃ เกิดเกลือ



เช่น



33



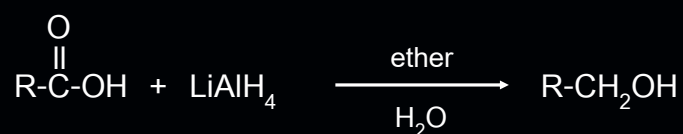
- ปฏิกิริยากับ NaHCO₃ ใช้บอกความแตกต่างระหว่างสารประกอบฟีนอลกับกรดอินทรีย์



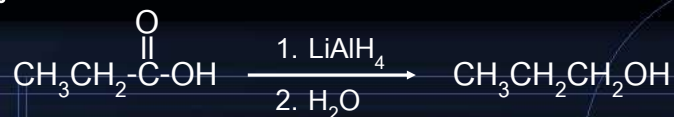
34

2. Reduction to alcohols

carboxylic acid ถูกรีดิวซ์ด้วย reducing agent เช่น lithium aluminium hydride (LiAlH_4) ได้ 1° alcohol

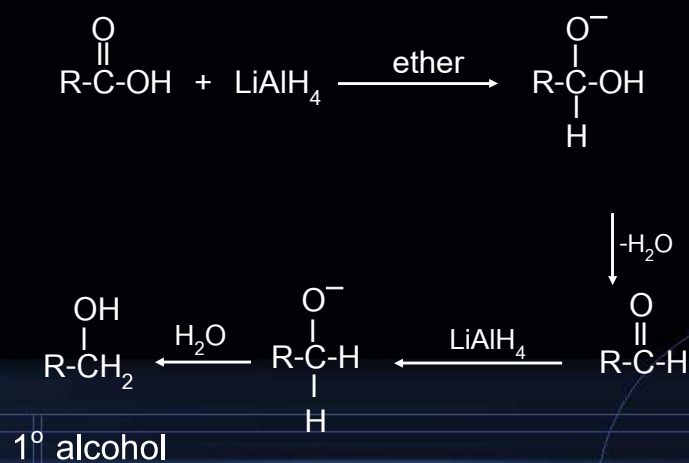


เช่น

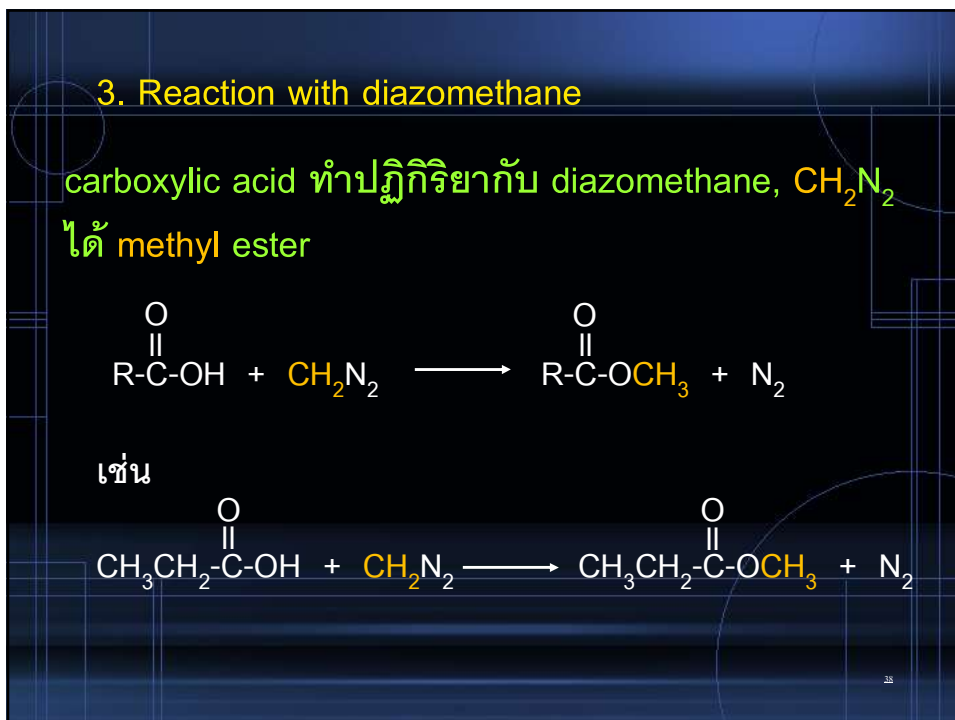
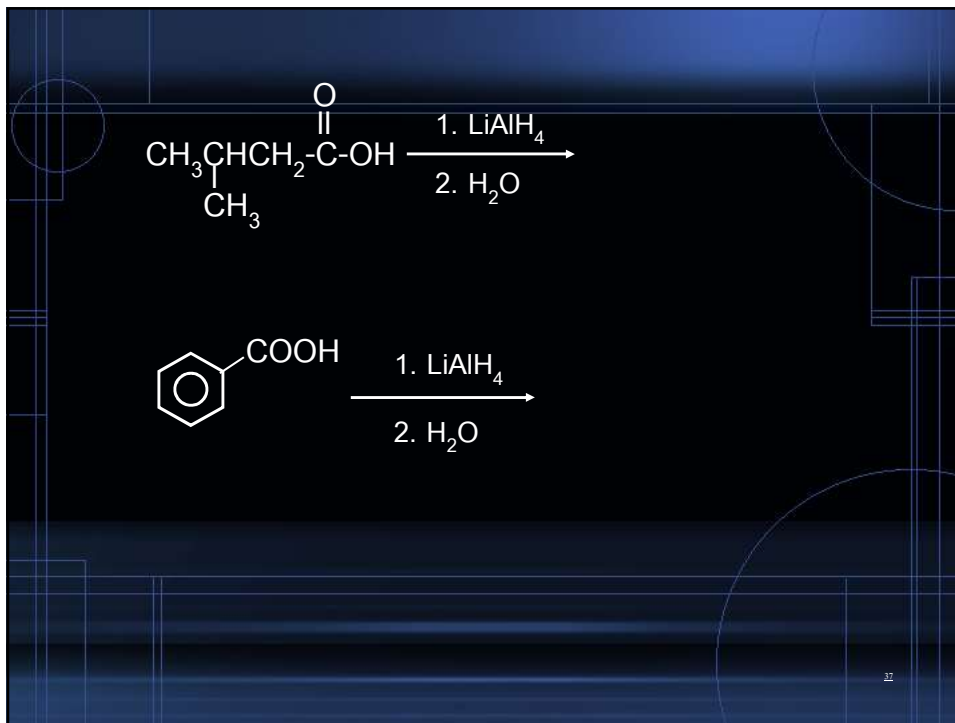


35

การเกิดปฏิกิริยา (ให้ข้อสังเกต สารโดยปกติมีประจุเป็นกลาง)

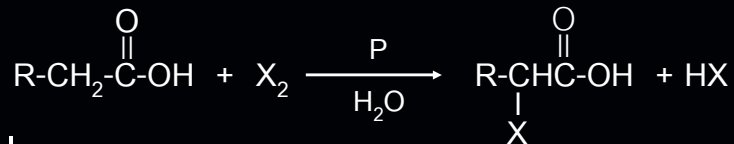


36

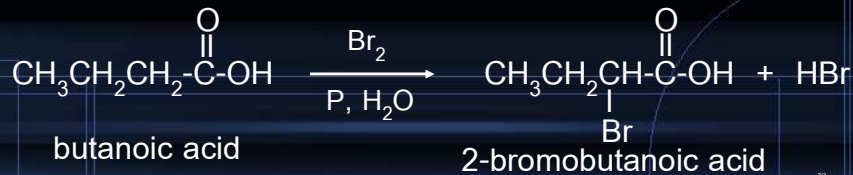


4. Alpha – halogenation of aliphatic acids

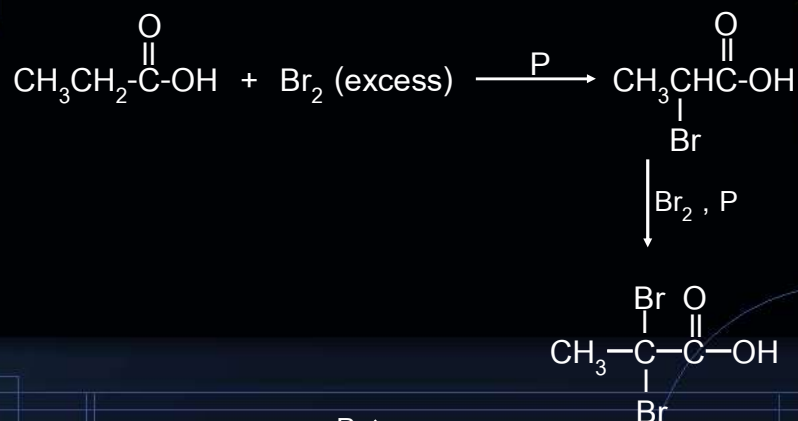
aliphatic acid ทำปฏิกิริยากับ Cl_2 , Br_2 ได้ α -halo acid โดย halogen เข้าแทนที่ H-atom ตรง α -hydrogen



เช่น

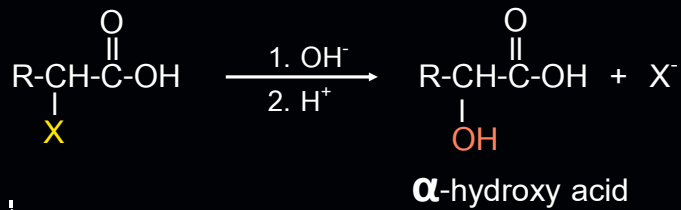


ถ้ามี Br_2 , Cl_2 มากเกินพอปฏิกิริยาจะได้ α,α -dihalo acid หรือ α,α,α -trihalo acid

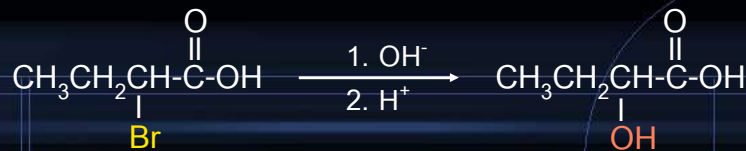


α -halo acid สามารถทำปฏิกิริยาต่อโดย

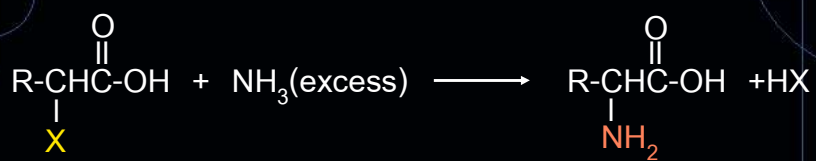
1. เปลี่ยนเป็น **α -hydroxy acid** (ทำไมต้อง 2 steps)



เช่น



2. เปลี่ยนเป็น **α -amino acid**



เช่น

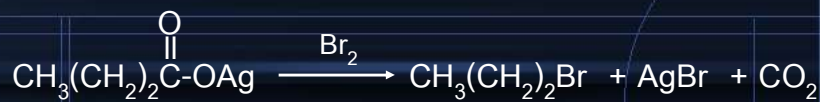


5. Decarboxylation

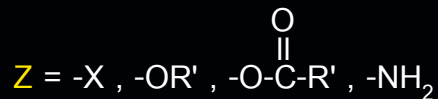
(Hunsdiecker reaction)

เกลือโลหะหนักของกรดอินทรีย์ ทำปฏิกิริยากับ Br_2 , Cl_2 ใน CCl_4 จะให้ CO_2 และ alkyl halide ที่มี carbon น้อยลง 1 อะตอม

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

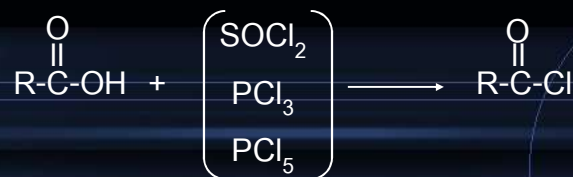


6. Conversion into acid derivatives



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ Nucleophilic substitution

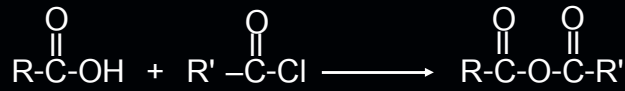
6.1 Acid halides, Acid chlorides



เช่น



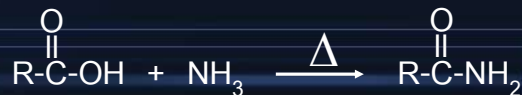
6.2 Acid anhydrides



6.3 Esters



6.4 Amides



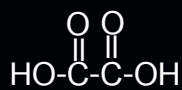
Dicarboxylic acids

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

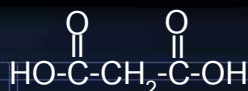
การเรียกชื่อ

แบบสามัญ

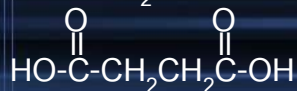
- เป็นชื่อเฉพาะใช้กับโมเลกุลเล็กๆ



oxalic acid



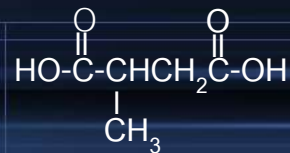
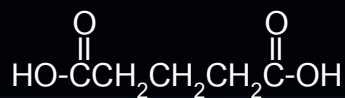
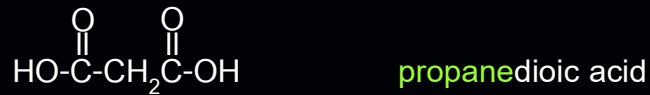
maloic acid



succinic acid

แบบ IUPAC

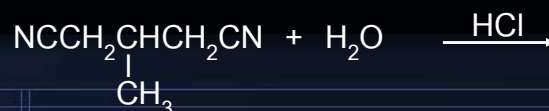
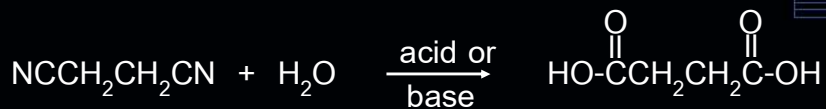
- เรียกแบบ alkane ลงท้าย “dioic acid” และระบุตำแหน่งด้วยตัวเลขน้อยที่สุด



การเตรียม Dicarboxylic acid

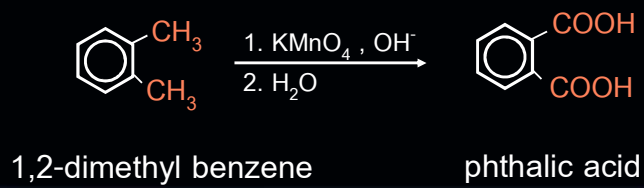
เตรียมจากวิธีที่ดัดแปลงมาจากวิธีเตรียม monocarboxylic acid

1. Hydrolysis of dinitriles



2. Oxidation of dimethylbenzene

dimethylbenzene ทำปฏิกิริยากับ KMnO_4
-CH₃ จะถูก oxidized เป็น -COOH



ปฏิกิริยาของ Dicarboxylic acid

Dicarboxylic acid หรือ Diacid เกิดปฏิกิริยาเหมือน
monocarboxylic acid โดยเกิดเฉพาะ carbonyl group

