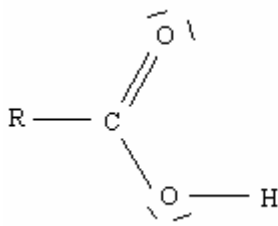


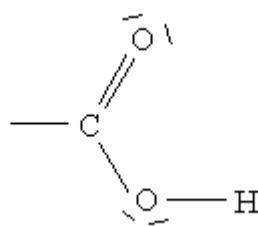
## VII. Karbonsavak

A disszociáció révén protonszolgáltatásra képes szerves vegyületek jellegzetes és fontos csoportját képezik a -COOH karboxilcsoportot tartalmazó karbonsavak. A funkciós csoport szerkezete formálisan a karbonil- és a hidroxilcsoport kombinációja.

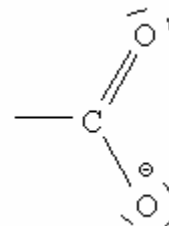
A karboxilcsoport O-H kötésének disszociációja nyomán (a hidrogén proton formában szakad le) savmaradékion v. acilácion keletkezik. Ha az acilácionból elveszük a karboxil-szénatomhoz kapcsolódó szénláncot, a karboxilácion marad vissza. Ha a karbonsav karboxilcsoportjából formálisan eltávolítjuk az -OH csoportot, acilcsoport (acilgyök) keletkezik. A karbonsavakból tehát a következő csoportok és ionok vezethetők le:



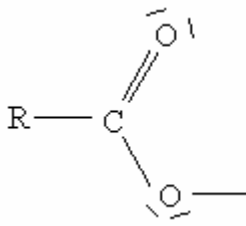
karbonsav



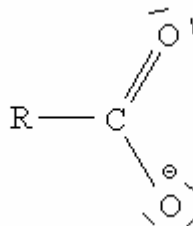
karboxilcsoport



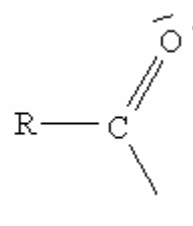
karboxilácion



acilátcsoport



acilácion



acilcsoport

### A karbonsavak csoportosítása történhet

1. a szénlánc szerkezete szerint:
  - telített karbonsavak
  - telítetlen karbonsavak
  - aromás karbonsavak
2. a karboxilcsoportok száma szerint: egy-, két- vagy többértékű karbonsavak
3. a szénlánchoz kapcsolódó egyéb funkciós csoportok szerint:
  - halogénezett karbonsavak
  - hidroxikarbonsavak
  - oxo-karbonsavak,
  - aminosavak, stb.

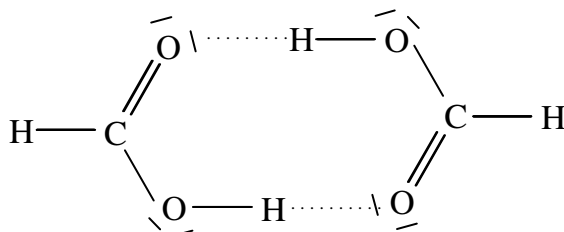
## A karbonsavak fizikai tulajdonságai

A normál láncú telített karbonsavak homológ sorának kisebb szénatomszámú tagjai szúrós szagú, a közepes szénatomszámú tagok kellemetlen (avas vajra emlékeztető) szagú folyadékok. A tíznél nagyobb szénatomszámúak (a szénatomszám növekedésével egyre gyengébb szagú) kristályos anyagok.

A karboxil-szénatom oxo- és hidroxil-oxigénatomokkal létesített kettős és egyes kötése az oxigénatomok irányában polározott, emiatt eredő dipólmomentummal rendelkeznek. A karboxilcsoport poláros funkciócsoport. A karbonsavak valamivel erősebben hidratálódnak és így vízben jobban oldódnak, mint az alkoholok. Egy  $C_n$  karbonsav (= egyértékű nyíltláncú telített zsírsav) vízdoldhatósága körülbelül az analóg  $C_{n-1}$  alkoholénak felel meg. A több hidrofíll karboxilcsoportot tartalmazó többértékű savak vízben természetesen jobban oldódnak. A vízben nem oldódó karbonsavak vízfelületre cseppentve monomolekuláris réteget alkotnak, amelynek vastagsága a molekulatömeggel arányos. A rétegben a hidrofób szénlánc a víz felületén marad, csak a karboxilcsoport épül be hidratáció (és szolvólízis) révén a vízmolekulák közé (a vízmolekulák energetikailag kedvezőbb kölcsönhatásba lépnek egymással ill. a karboxilcsoportokkal, mint az apoláros szénláncsal).

A karbonsavak forráspontja molekulatömegükhöz képest magas. Ennek oka az, hogy a karbonsav-molekulák karboxilcsoportjai dipólorientáción és hidrogénhidakon keresztül erősen kapcsolódnak egymáshoz. (Az alkoholok molekuláinak asszociálódásánál a hidrogénhid-kölcsönhatás mértéke kisebb, ugyanis az alkoholos hidroxilcsoport O-H kötése kisebb polaritású, ezért a karbonsavak az alkoholoknál stabilisabb asszociátumokat képeznek). A karbonsavak hidrogénhidak révén főleg páronként kapcsolódnak össze. Ennél fogva a hangyasav forráspontja (101 °C) körülbelül megegyezik a kétszer akkora molekulatömegű n-heptánéval (98 °C).

A dimer hangyasav szerkezete:



Az alábbi táblázatban megadott forráspontok összehasonlításából látható, hogy a hidrogénhidas szerkezet kialakulása esetén a forráspont ugrásszerűen emelkedik. A hidrogénhidak - a karbonil-oxigének parciális negatív töltéseinek lekötése révén - döntően befolyásolják a karbonsavak karbonilcsoportjának tulajdonságait, így érthető, hogy a szabad karbonsavak sem adják a szokásos karbonil-reakciókat.

### Forráspontok összehasonlítása

Asszociáció	Vegyület	Molekulatömeg(g/mol)	Fp. (°C)
Akadályozott	n-heptán	100,2	98,4
	n-butyl-formiát	102,1	106,9
	n-propil-acetát	102,1	101,6
	etil-propionát	102,1	99,1
Hidrogénhid-kötések révén	<b>1-hexanol</b>	102,1	<b>157,5</b>
	<b>pentánsav</b>	102,0	<b>186,0</b>

## Kémiai tulajdonságok

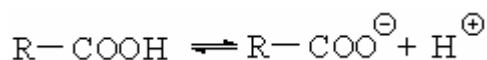
### karboxilcsoport savas jellege

A karboxilcsoport O-H kötése a karboxil-szénatomhoz kapcsolódó oxo-helyzetű oxigén jelenléte miatt az alkoholokénál polárosabb, ezért a proton lehasadása sokkal könnyebben bekövetkezhet.

A karboxilcsoport O-H kötésének disszociációjakor vizes oldatban



körülbelül öt nagyságrenddel nagyobb hidrogénion-koncentráció alakul ki, mint az alkoholos hidroxilcsoport O-H kötésének disszociációjakor. Ha az oldószer szerepét nem vesszük figyelembe:



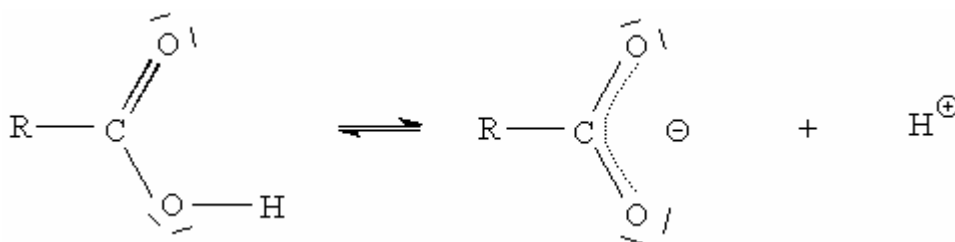
A sav erőssége annál nagyobb, minél nagyobb része kerül a molekuláknak ionos állapotba, vagyis minél nagyobb a

$$K_a = \frac{[\text{R}-\text{COO}^{\ominus}][\text{H}^{\oplus}]}{[\text{R}-\text{COOH}]}$$

disszociációs egyensúlyi állandó értéke (minél kisebb a  $\text{p}K_a = -\lg K_a$  disszociációs exponens értéke). A karbonsavak disszociációs egyensúlyi állandója  $10^{-5}$  nagyságrendű. Az ecetsav  $1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú (6 %-os) vizes oldatában például a  $\text{p}K_a \approx 5$  (az ásványi savakra  $\text{p}K_a < 1$ , alkoholok esetében  $\text{p}K_a \approx 16$ ).

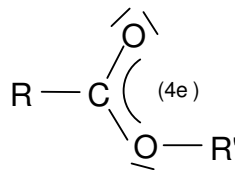
A karboxilcsoport alkoholokhoz viszonyított fokozott disszociációs készsége az oxo-oxigénatom jelenlétéből származik. Az oxo-oxigén induktív effektuson keresztül csökkenti a hidroxilcsoportot is hordozó karboxilszénatom elektronsűrűségét, ami a hidroxilcsoport irányában a C-O  $\sigma$ -kötés alkoholokhoz viszonyított polaritását csökkenti. A C-O  $\sigma$ -kötés polaritáscsökkenése az O-H-kötés polaritásának növekedését idézi elő. Az induktív effektus mellett a  $\pi$ -kötés a hidroxilcsoport oxigénjének magános párjával p- $\pi$  konjugációt képez, ami - hasonlóan az enolok ill. a fenolok p- $\pi$  konjugációjához - hozzájárul az O-H kötés polaritásának növekedéséhez.

Az  $\text{sp}^2$  hibridállapotú karboxilszénatom p-atomorbitálján keresztül konjugálódik a C=O kötés két p-elektronja és a másik oxigénatom magános elektrópárja; háromcentrumos, négy elektront tartalmazó  $(3\text{C},4\pi)$ -delokalizált elektronrendszer alakul ki.



Az elektrondelokalizáció végeredményben azzal a következménnyel jár, hogy a karboxilátionban a két oxigénatom jellege azonos lesz. Ezt bizonyítja többek között az a tény is,





## Az észterek fontosabb képviselői

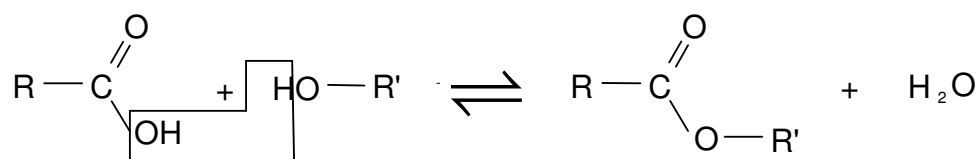
Nagyon sok észter fordul elő a természetben. Élettani szempontból is kiemelkedő jelentőségűek a glicerin zsírsav- és foszforsav észterei. A kisebb molekulájú alkoholoknak (etanol, butanol) kis szénatomszámú karbonsavakkal (elsősorban ecetsavval) alkotott észterei kellemes illatanyagok, amelyek számos gyümölcs (pl: körte, málna) jellegzetes aromáját adják. Szintetikusan előállított hasonló észtereket nagy mennyiségben használnak fel illatszerek, mesterséges szeszes italok és főleg oldószerkeverégek készítéséhez. A lakkipari oldószerkeverékek (hígítók) jellegzetes komponensei az etil-, butil- és pentil-acetátok.

## Fizikai tulajdonságok

A monokarbonsavak egyszerűbb alkoholokkal alkotott kis és közepes szénatomszámú észterei kellemes szagú folyadékok. Vízben rosszul vagy alig oldódnak. Mivel hidrogénhíd-kötés révén nincs lehetőség a molekulák asszociációjára, az észterek forráspontja alacsonyabb, mint a velük azonos szénatomszámú alkoholoké és karbonsavaké, alig magasabb, mint az azonos molekulatömegű szénhidrogéneké. A nagyobb szénatomszámú észterek kristályosak.

## Kémiai tulajdonságok

### *Karbonsavészterek képződése egyensúlyi reakcióban karbonsavakból és primer alkoholokból*



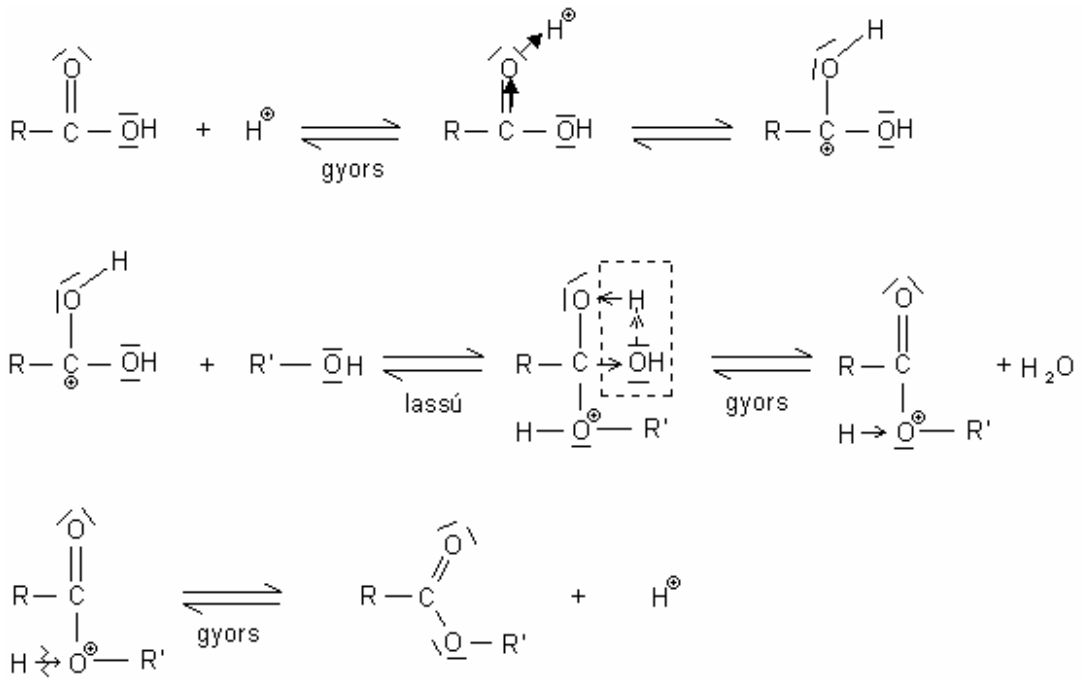
A folyamatot proton katalizálja (néhány % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ill. HCl).

Katalizátor nélkül az egyensúly rendkívül lassan áll be. A hőmérséklet növelése az egyensúly beállítását gyorsítja, az egyensúlyi helyzetet azonban kismértékben befolyásolja.

Az egyensúly a tömeghatás törvénye alapján eltolható az észterképződés felé, ha az egyik reakciópartnert (rendszerint az alkoholt) feleslegben alkalmazzuk, vagy a keletkező termékek valamelyikét folyamatosan eltávolítjuk.

### *Az észterképzés S<sub>N</sub>1 mechanizmusa:*

A karbonsavak alkoholokkal való sav katalizálta észterezési reakciója egyensúlyi folyamat, ellentéte az egyensúlyi észterhidrolízisnek. A reakciónak összesen négyféle mechanizmusa lehetséges, amelyek közül a leggyakoribbat, az S<sub>N</sub>1 mechanizmust szemlélteti a következő oldalon látható reakcióséma:



### Észterhidrolízis és elszappanosítás

Az észterhidrolízis a karbonsavészterek savval vagy lúggal katalizált hidrolitikus reakciója. Az észterhidrolízist elszappanosításnak is nevezik, a folyamat legjellemzőbb mechanizmusa S<sub>N</sub>1 típusú. Savas katalízis esetén a reakció megfordítható. Az észterek sztöchiometrikus mennyiségű lúggal irreverzibilisen is elbonthatók. Ebben a reakcióban a bázis katalizátorként is működik, a reakció só képződése miatt nem vezet egyensúlyra. Ezen reakció lényegében azonos a szappangyártás klasszikus folyamatával (zsírsavas glicerínészter megbontása lúggal, glicerín és szappan keletkezése közben.)

