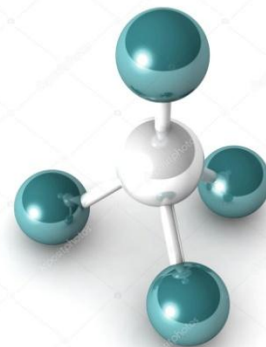




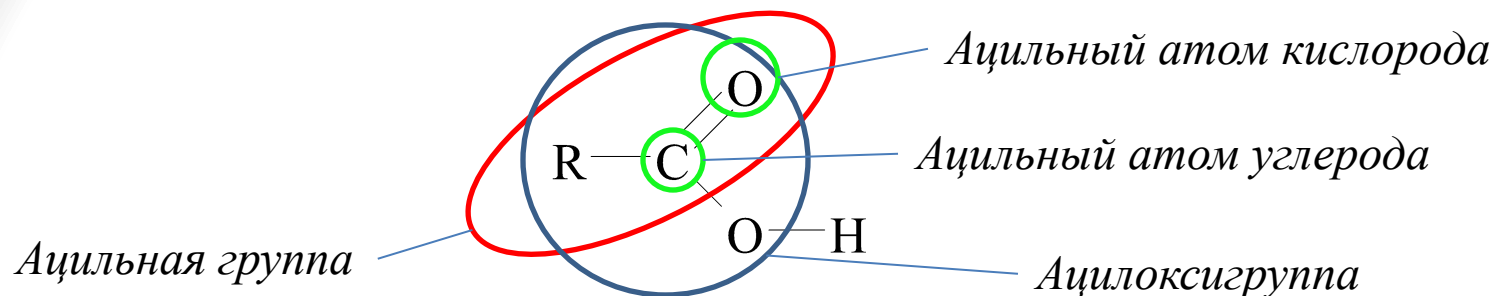
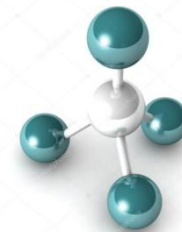
ЛЕКЦИЯ

«Карбоновые кислоты»

*Лектор: старший преподаватель
Оренбургского государственного университета,
канд. хим. наук
Строганова Елена Алексеевна*



Карбоновые кислоты – органические соединения, имеющие в качестве старшей функциональной группы группу -COOH



Классификация :

По природе остова (ранжирование по ряду): - алифатические
- ароматические
- алициклические

По насыщенности углеродного скелета: - предельные алифатические
- непредельные алифатические

По количеству функциональных групп: - дикарбоновые
- трикарбоновые и т.д.

По наличию гетерофункциональных групп: - оксикислоты (гидроксокислоты)
- оксокислоты (кето-, альдокислоты)
- аминокислоты
- галогенкислоты

Номенклатура:

1. Систематическая

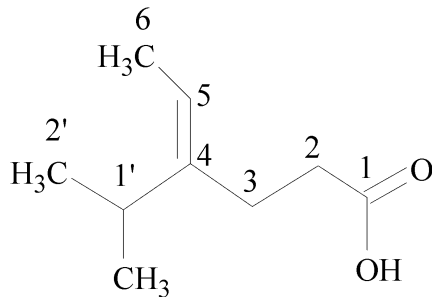
Заместители с указанием местоположения (по возрастанию позиции) + корень названия углеводорода основной цепи + суффикс «**ов**» + окончание «**ая**» + **кислота** (нумерация начинается всегда с карбоксильной группы);

Примечание:

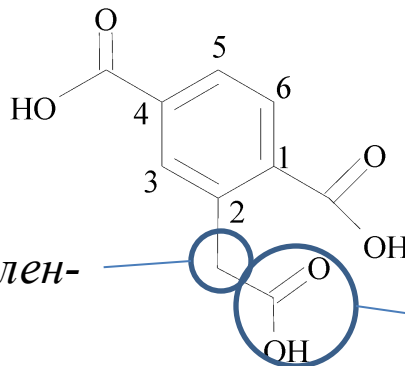
1) В случаях, когда карбоксильная группа связана с алициклом, после названия цикла в конце добавляют «карбоновая кислота».

2) В случаях, когда в веществе 3 и более карбоксильных групп, к общему названию одну или две из них называют в префиксе «карбокиси»

ex:



4-(1'-метилэтил)гексен-4-овая кислота



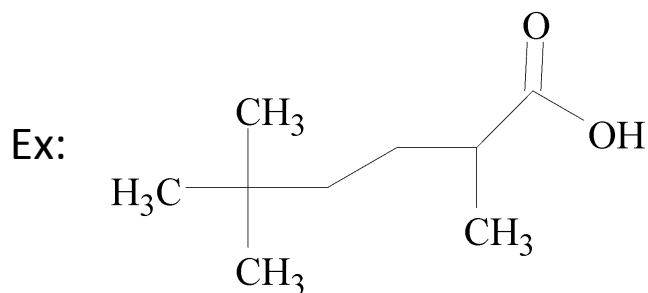
2-карбоксиметилен-1,4-бензолдикарбоновая кислота

Метилен-

Карбокиси-

2. Рациональная

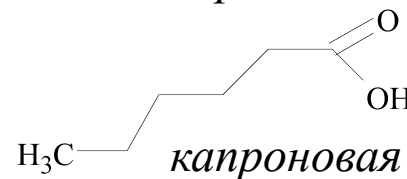
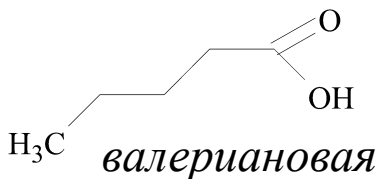
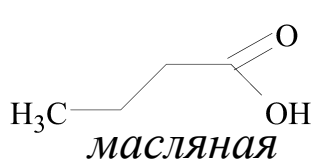
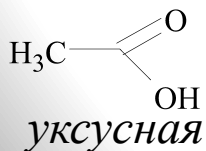
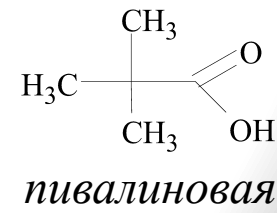
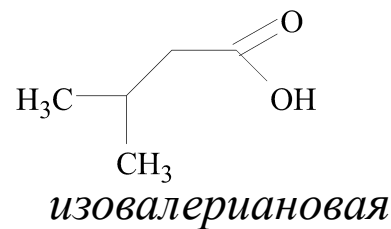
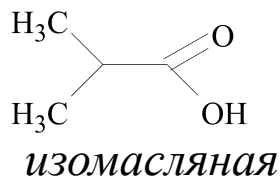
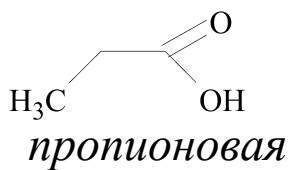
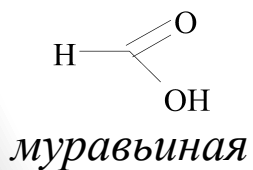
- а) На базе второго гомолога ряда (*уксусная кислота*) путем перечисления связанных со скелетом уксусной кислоты заместителей (в алфавитном порядке);
б) На базе тривиального названия кислоты по основной углеродной цепи с указанием местоположения заместителей с помощью букв греческого алфавита.



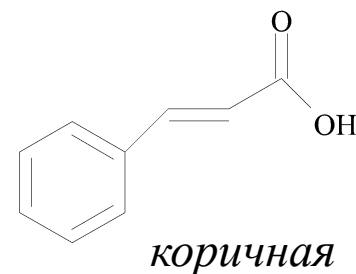
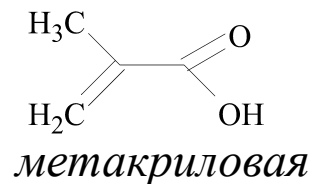
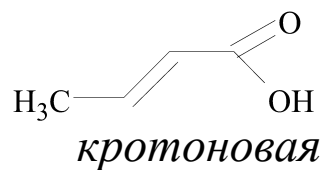
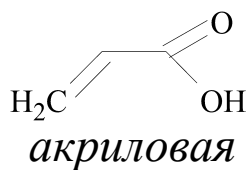
Метил-нео-гексилуксусная кислота
 α, δ, δ -триметилкапроновая кислота

3. Тривиальная

Монокарбоновые, предельные кислоты:



Монокарбоновые, непредельные:

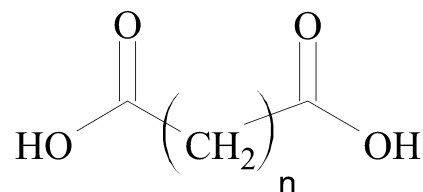


Карбоновые кислоты жирного ряда (жирные кислоты = неразветвленные, алифатические, с четным количеством атомов углерода): $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$

n	Название	Формула
2	Масляная	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOH}$
4	Капроновая	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{COOH}$
6	Каприловая	$\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{COOH}$
8	Каприновая	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{COOH}$
10	Лауриновая	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{COOH}$
12	Миристиновая	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}-\text{COOH}$
14	Пальмитиновая	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{COOH}$
16	Стеариновая	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$
18	Арахинговая	$\text{C}_{19}\text{H}_{39}-\text{COOH}$

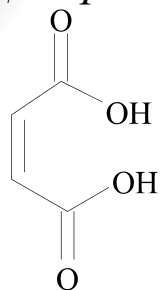
Структура	Название
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Олеиновая
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Линолевая
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-[\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2]_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Линоленовая
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-[\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2]_4-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Арахидоновая

Дикарбоновые, предельные:



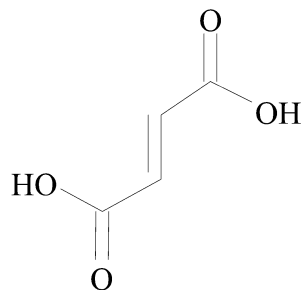
n	Название	n	Название
0	Щавелевая (соли = оксалаты)	7	Азелаиновая (соли = азелаинаты)
1	Малоновая (соли = малонаты)	8	Себациновая (соли = себацинаты)
2	Янтарная (соли = сукцинаты)		
3	Глутаровая (соли = глутараты)		
4	Адипиновая (соли = адипаты)		
5	Пимелиновая (соли = пимелаты)		
6	Субериновая (соли = суберинаты)		

Дикарбоновые, непредельные:



Малеиновая

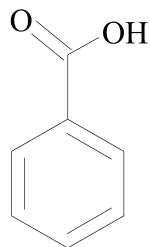
(соли = малеаты)



Фумаровая

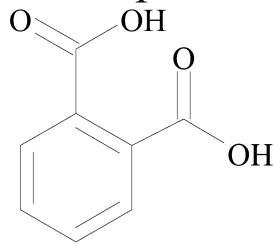
(соли = фумараты)

Ароматические моно-, дикарбоновые кислоты:



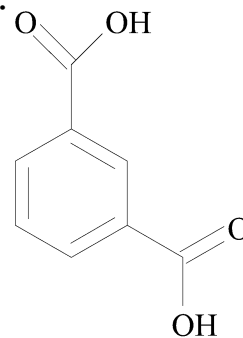
Бензойная

(соли = бензоаты)

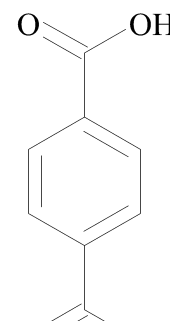


Фталевая

(соли = фталаты)

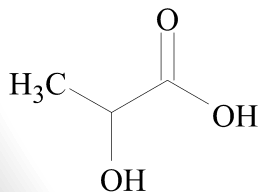


м-Фталевая

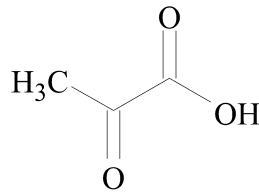


Терефталевая

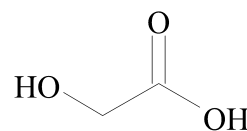
Оксо-, гидроксикислоты:



Молочная = виноградная
(соли = лактаты)

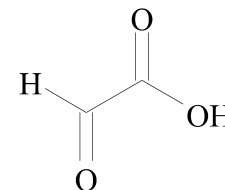


Пировиноградная
(соли = пируваты)



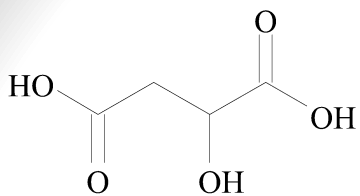
Гликолевая

(соли = гликолаты)

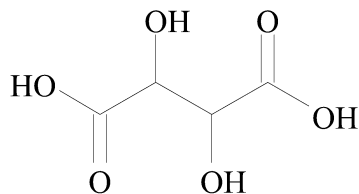


Глиоксальная

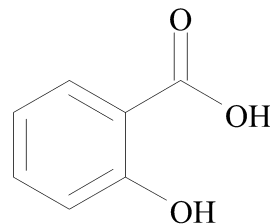
(соли = глиоксалаты)



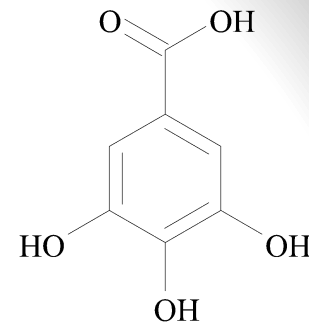
Яблочная
(соли = малаты)



Винная
(соли = тартраты)



Салициловая
(соли = салицилаты)

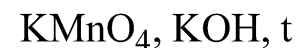
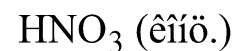
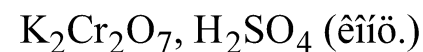


Галловая
(соли = галлаты)

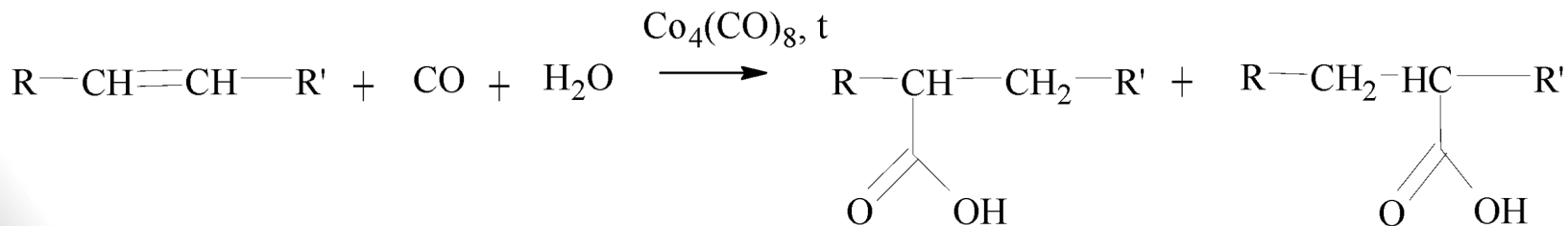
Методы получения

I Предельных monocarboxylic acids

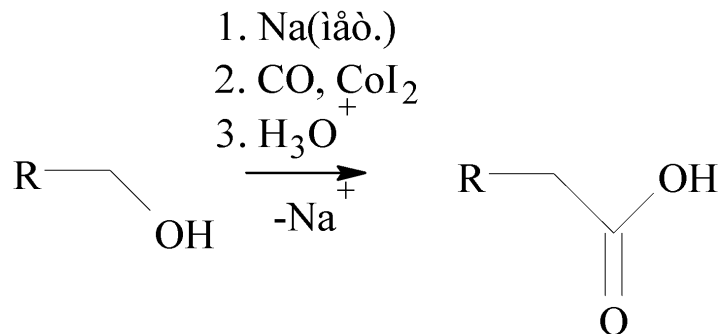
1) Окисление первичных спиртов жесткими окислителями:



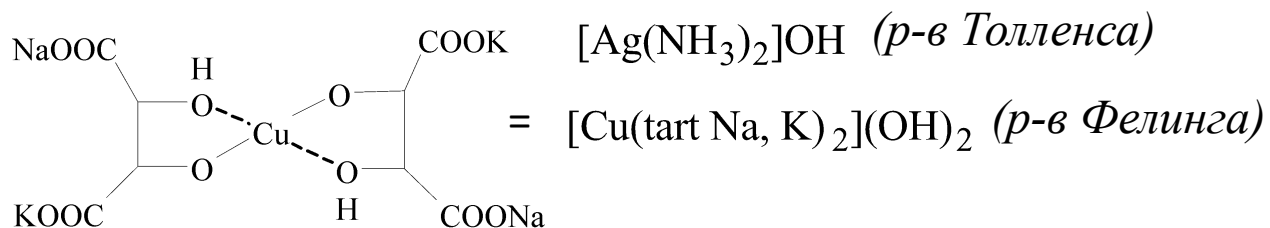
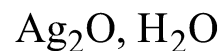
2) Металлокомплексное карбоксилирование:



3) Карбонилирование спиртов



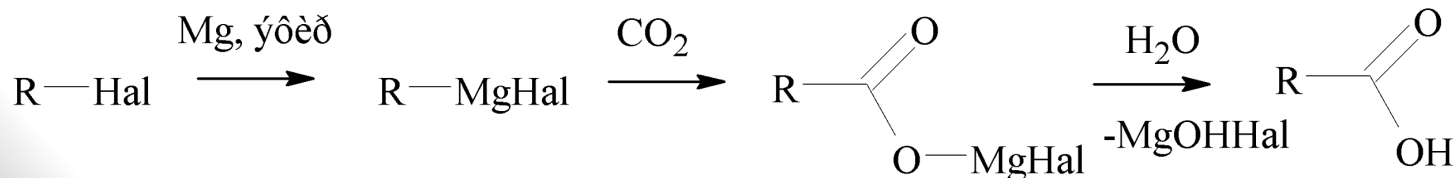
4) Окисление альдегидов мягкими окислителями: $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ [аэри]



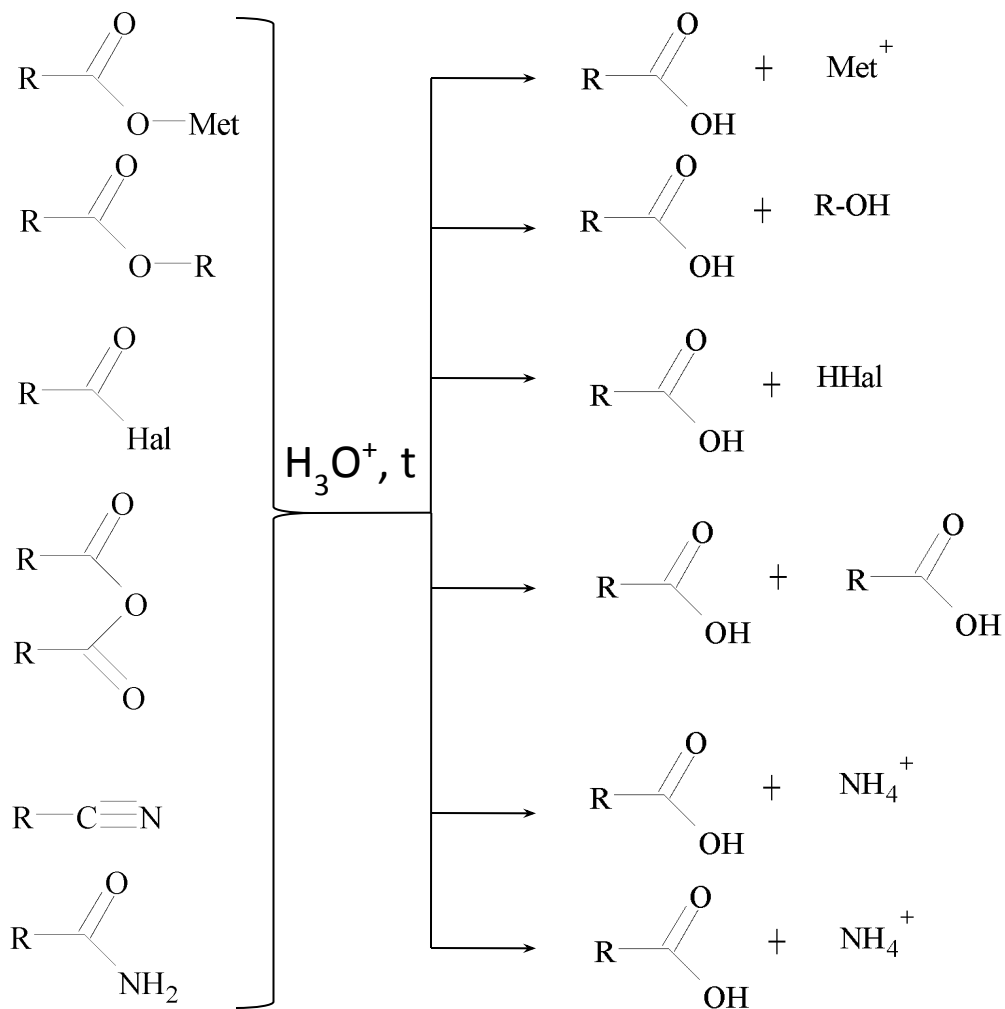
5) Окислительный озонлиз непредельных углеводов

6) Окисление кетонов жесткими окислителями

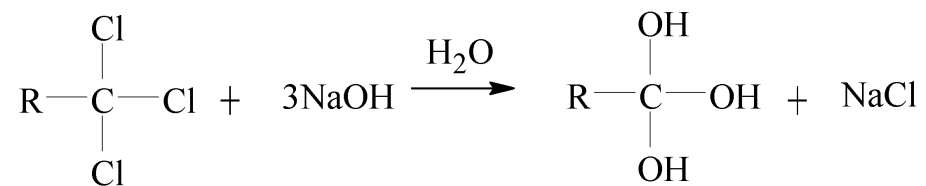
7) Синтез Гриньяра



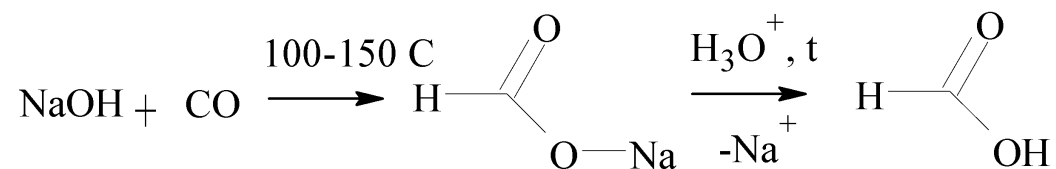
8) Гидролиз производных карбоновых кислот:



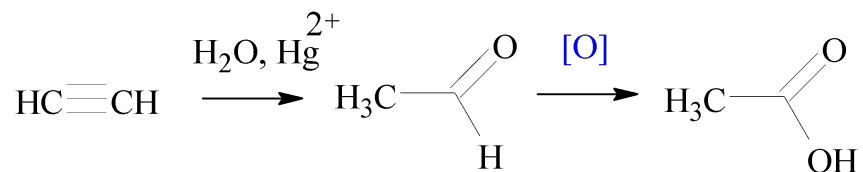
9) Гидролиз геминальных тригалогенпроизводных



10) Промышленное получение муравьиной кислоты

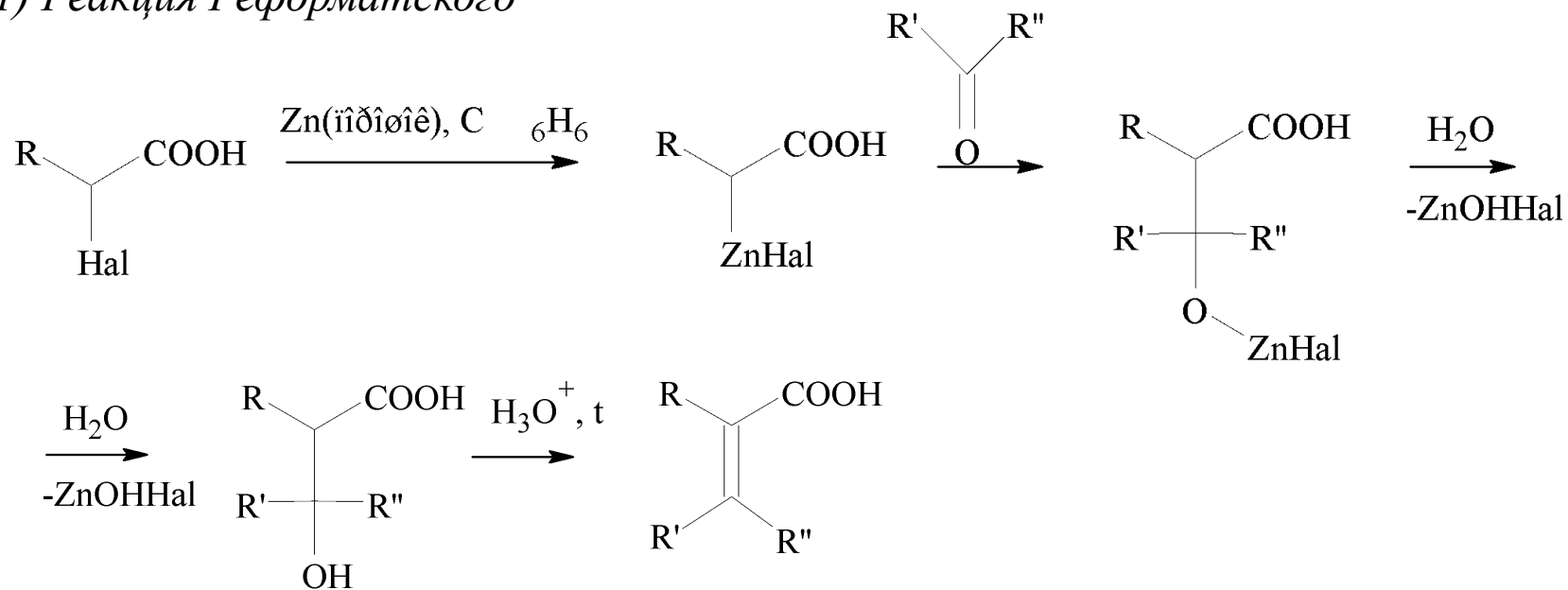


11) Промышленное получение уксусной кислоты

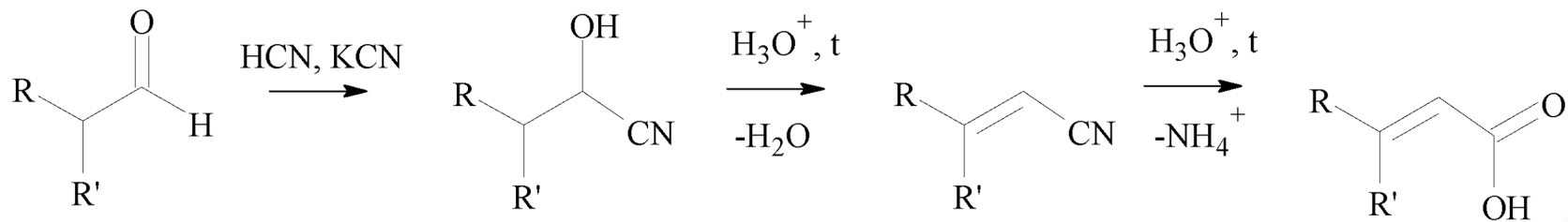


II Непредельных монокарбоновых кислот

1) Реакция Реформатского

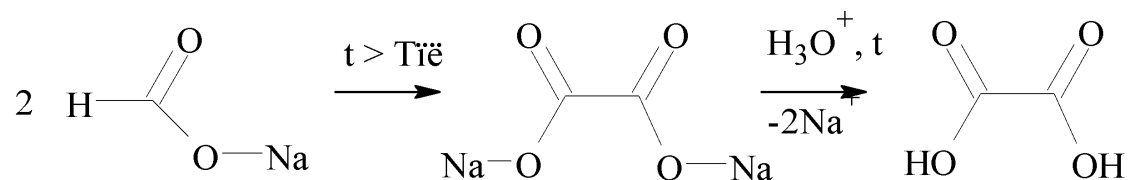


2) Циангидринный синтез

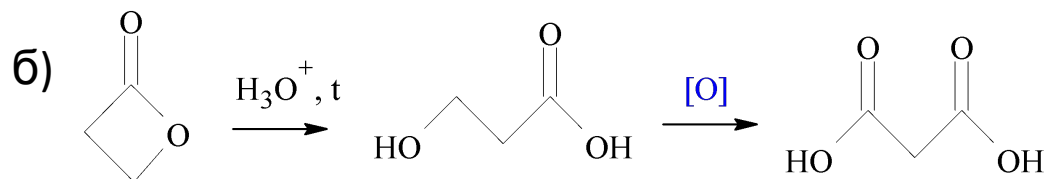
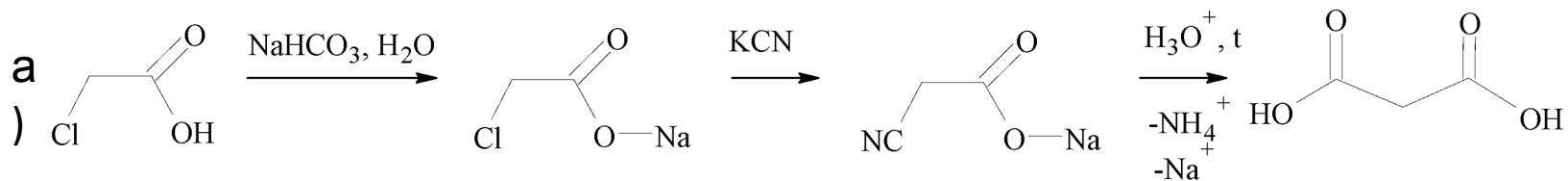


III Дикарбоновых кислот

1) Промышленный синтез щавелевой кислоты



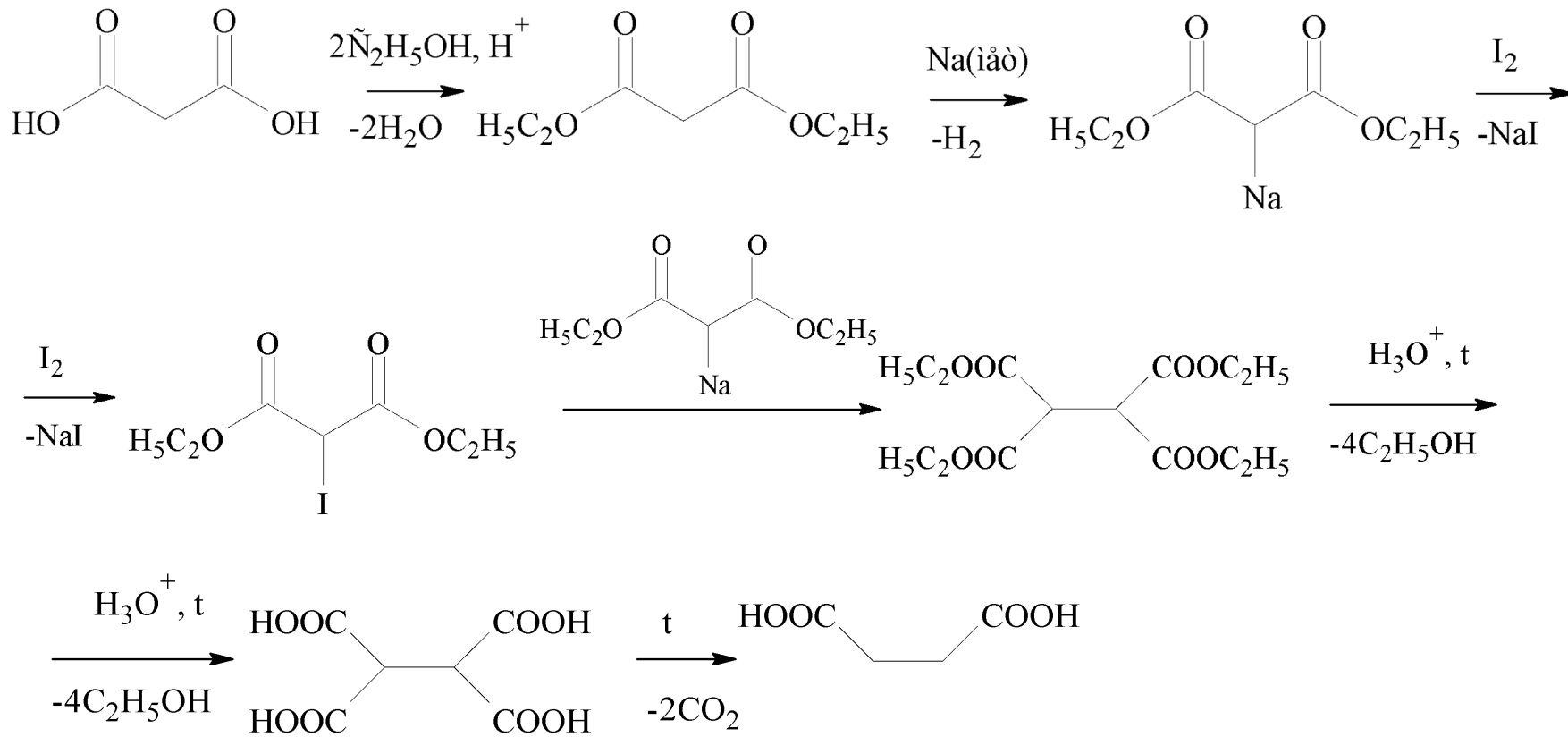
2) Препаративный синтез малоновой кислоты



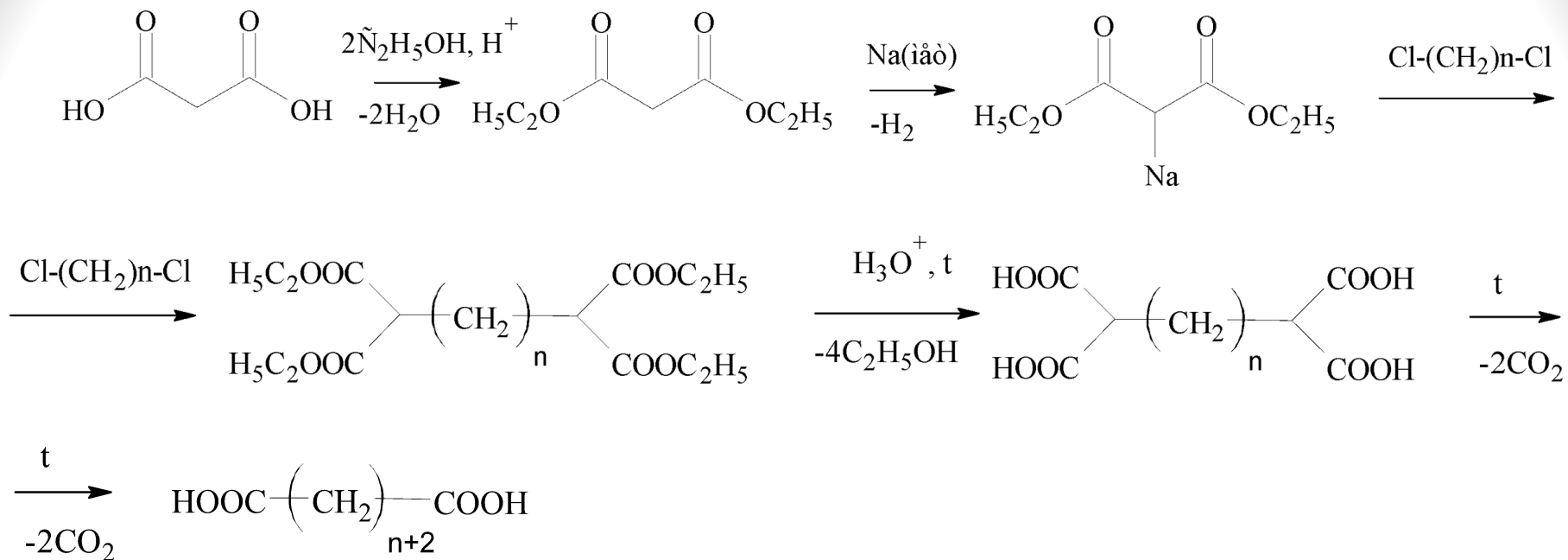
пропиолакто

н

3) Малоновый синтез янтарной кислоты

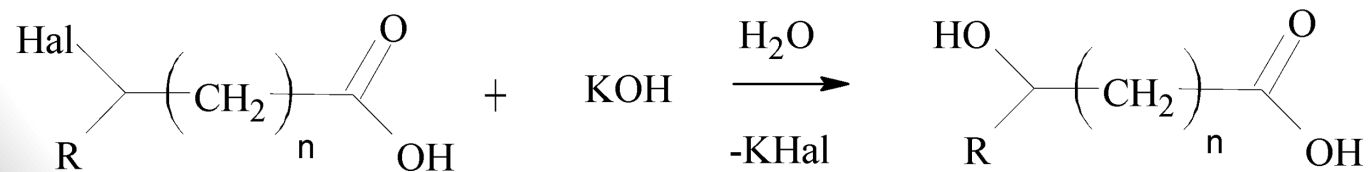


3) Малоновый синтез других дикарбоновых кислот



IV Оксикарбоновых кислот

1) Гидролиз галогенпроизводных кислот





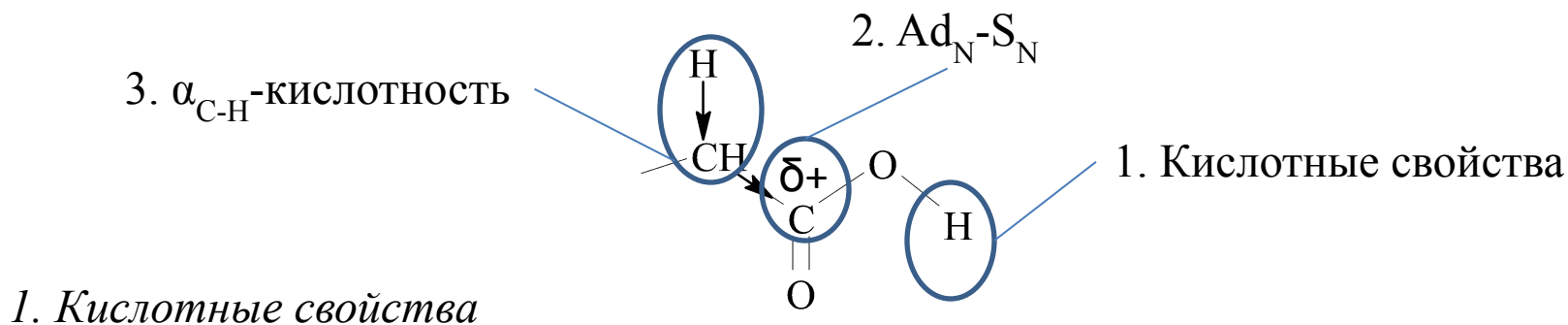
В молекулах карбоновых кислот присутствуют подвижные атомы водорода в составе $-\text{COOH}$ групп, способные к образованию водородных связей. Поэтому их температуры кипения гораздо выше, чем у соответствующих альдегидов и спиртов. Алифатические кислоты C_1-C_3 — жидкости, высшие — твердые вещества. Низшие гомологи очень хорошо растворимы в воде, высшие гомологи — плохо и только при нагревании. В целом КК растворимы в полярных органических растворителях.

Все ароматические КК — кристаллические вещества, очень плохо растворимые в воде. Температура кипения ароматических кислот выше температуры кипения алифатических.

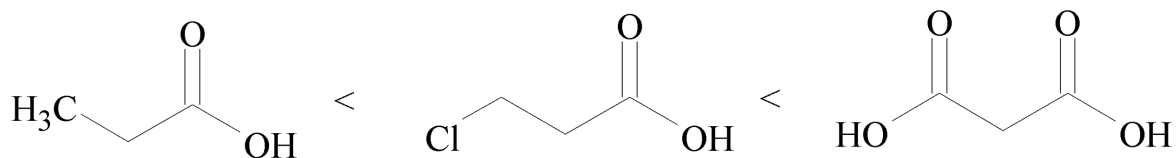
В ИК спектре карбоксильная группа проявляет 2 характерных полосы поглощения: $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{R}} = 1740-1700 \text{ см}^{-1}(\text{c})$, $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{R}} = 1800-1740 \text{ см}^{-1}(\text{c})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{O}-\text{H}) = 3300-2500 \text{ см}^{-1}(\text{c})$. Поглощение $-\text{OH}$ группы проявляется в виде уширенной полосы в результате образования водородной связи.

Химические свойства

I Алифатических монокарбоновых кислот

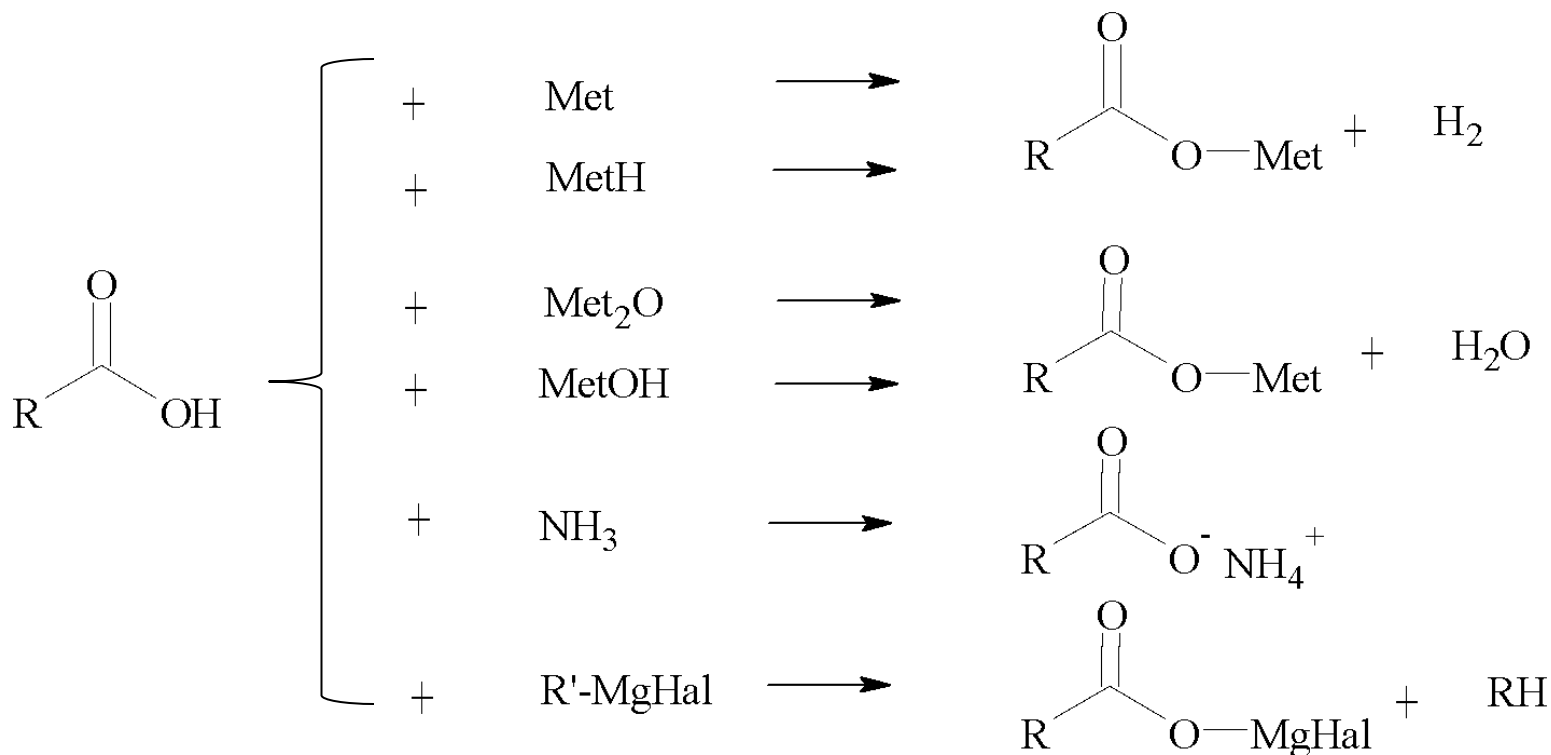


Карбоновые кислоты являются яркими представителями кислот Бренстеда-Лоури. В межклассовом ряду кислотности занимают лидирующую позицию. Внутри класса сила кислот тем выше, чем больше самих карбоксильных групп или чем больше отрицательных эффектов со стороны скелета.



Результатом проявления кислотных свойств является образование **соли**.

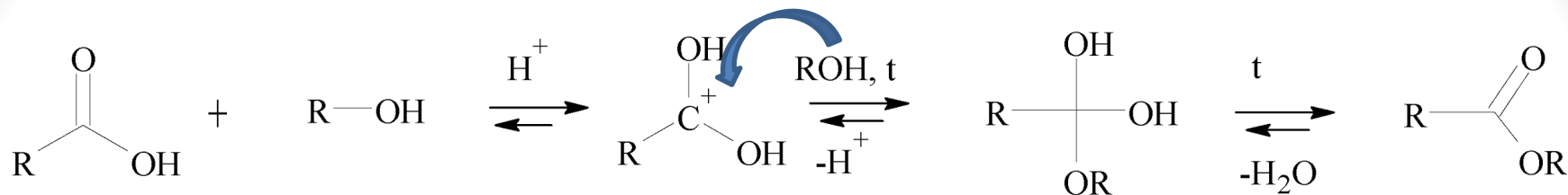
Солеобразование происходит при взаимодействии с сильными нуклеофилами, основаниями Бренстеда-Лоури, металлами, гидридами и оксидами металлов



2. Реакции Ad_N-S_N

Ad_N-S_N - нуклеофильное присоединение с последующим замещением. Осуществляется при взаимодействии со слабыми нуклеофилами в присутствии кислот Льюиса (обычно в среде минеральных кислот)

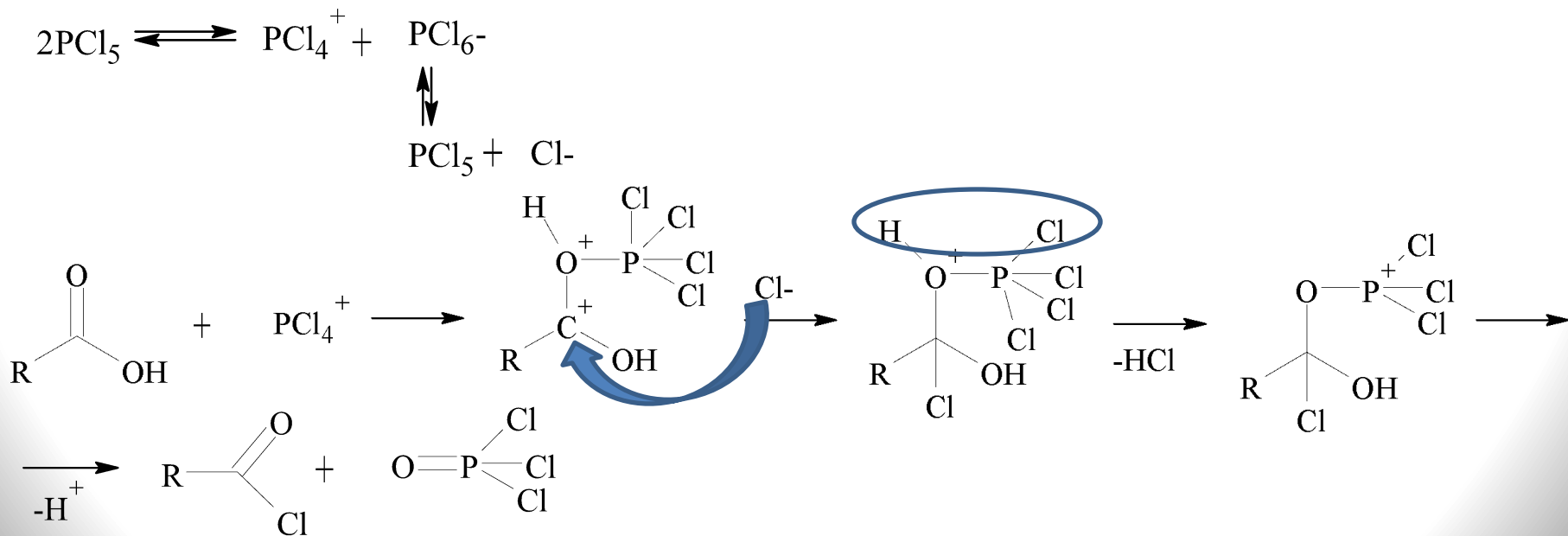
1) Этерификация по Фишеру



2) Образование галогенангидридов

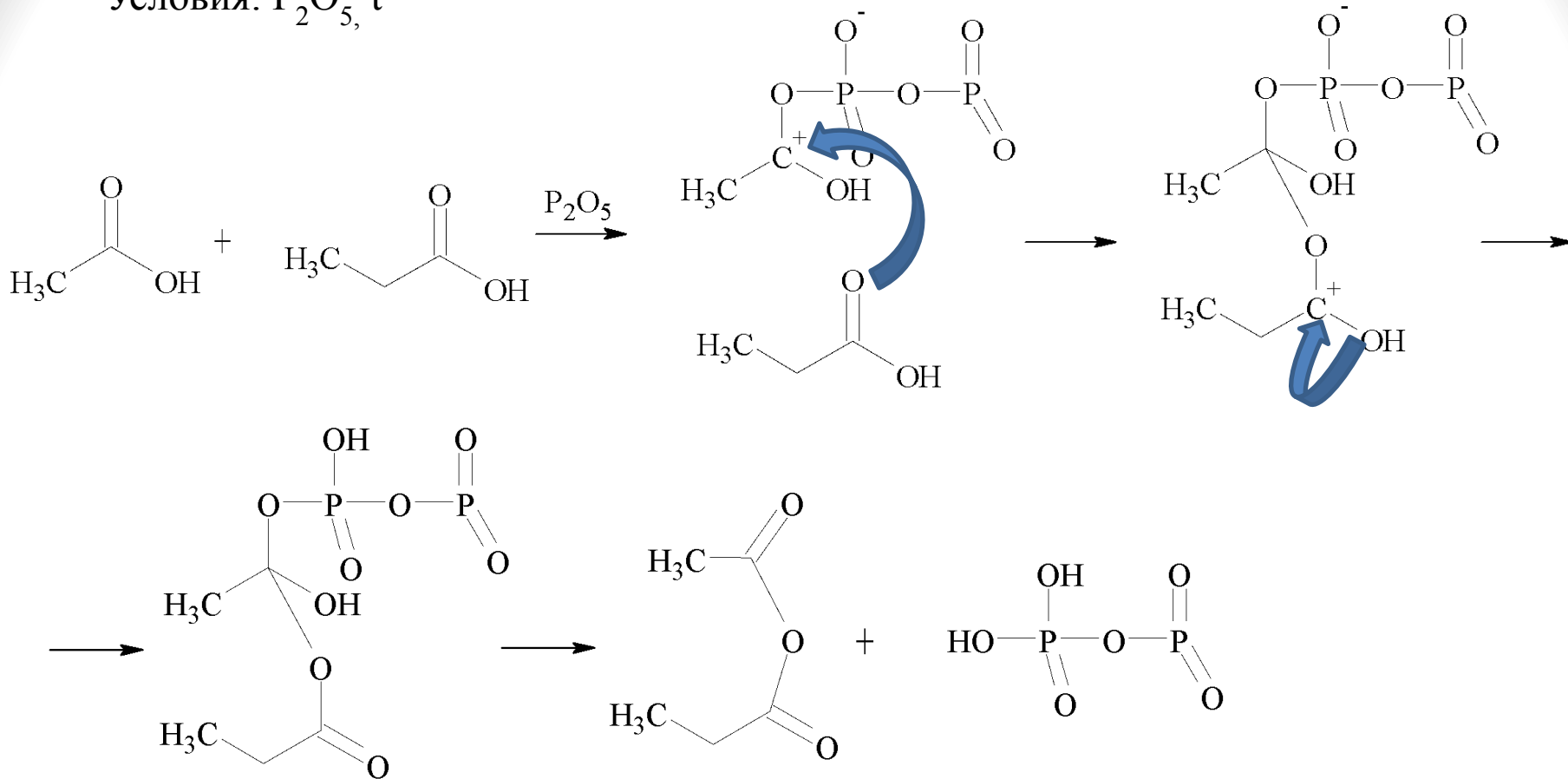
Галогенирующие агенты: SOCl₂, SO₂Cl, PCl₅, PBr₅

Хлористый тионил Хлористый сульфурил



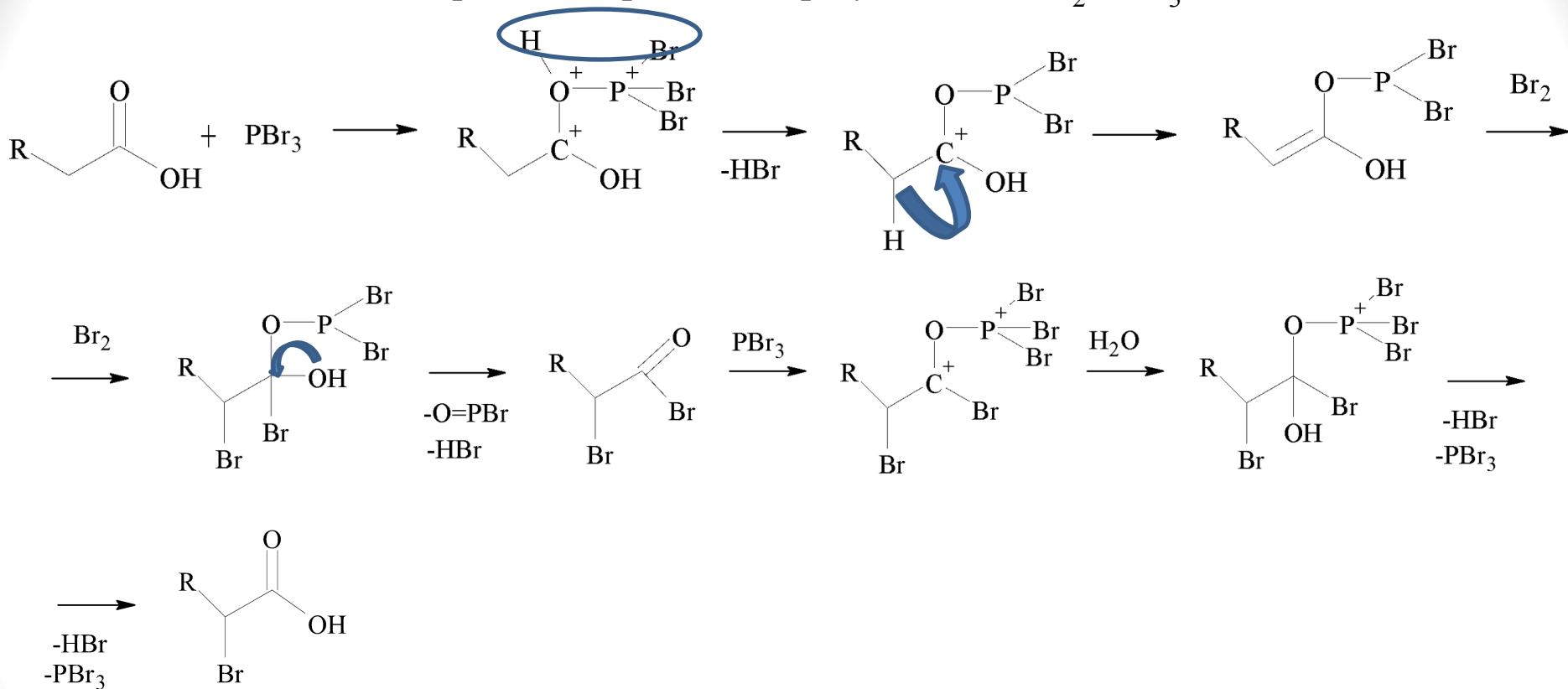
3) Образование ангидридов карбоновых кислот (межмолекулярная дегидратация)

Условия: P_2O_5 , t



3. *СН-кислотность проявляется в реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского*

Реакция α -галогенирования протекает при условиях: Br_2 , PBr_3

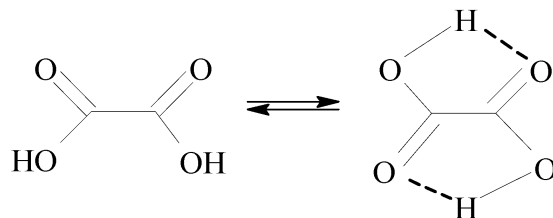


4. *Восстановление карбоновых кислот (до спиртов)*

Восстановители: LiAlH_4 , NaBH_4

II Алифатических дикарбоновых кислот

1. Щавелевая кислота

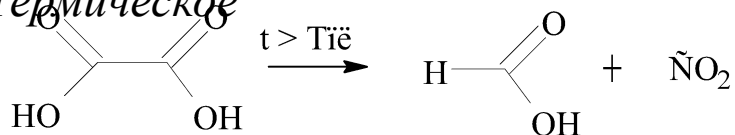


Прямая связь карбоксильных групп приводит к эффекту взаимного стягивания электронной плотности, что способствует легкому протеканию процессов декарбоксилирования и реакций AdN-SN (без активации).

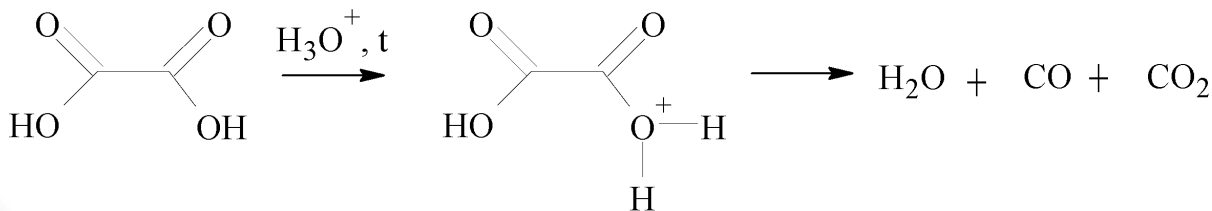
1) Декарбоксилирование

а)

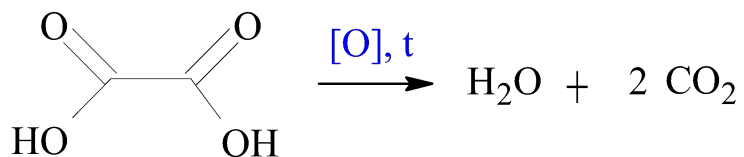
Термическое



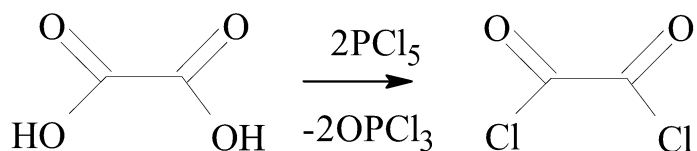
б) *Кислотное*



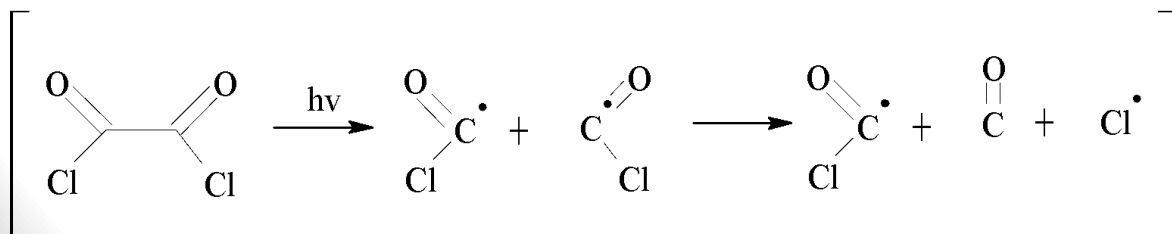
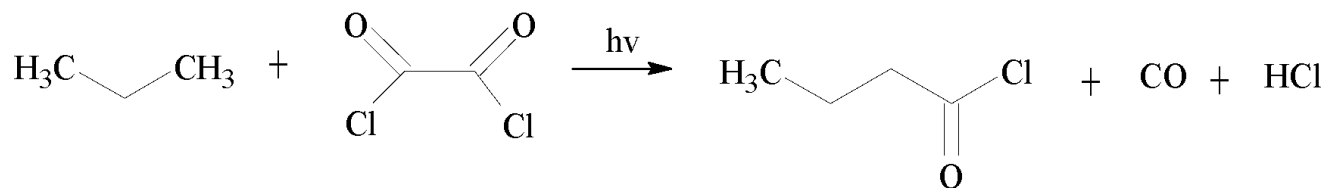
в) Окислительное



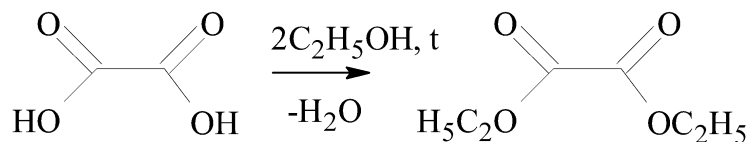
2) Образование оксалилхлорида



Оксалилхлорид склонен к гомолитическому типу расщепления С-С связи, что используется в реакциях радикального образования хлорангидридов карбоновых кислот из алканов

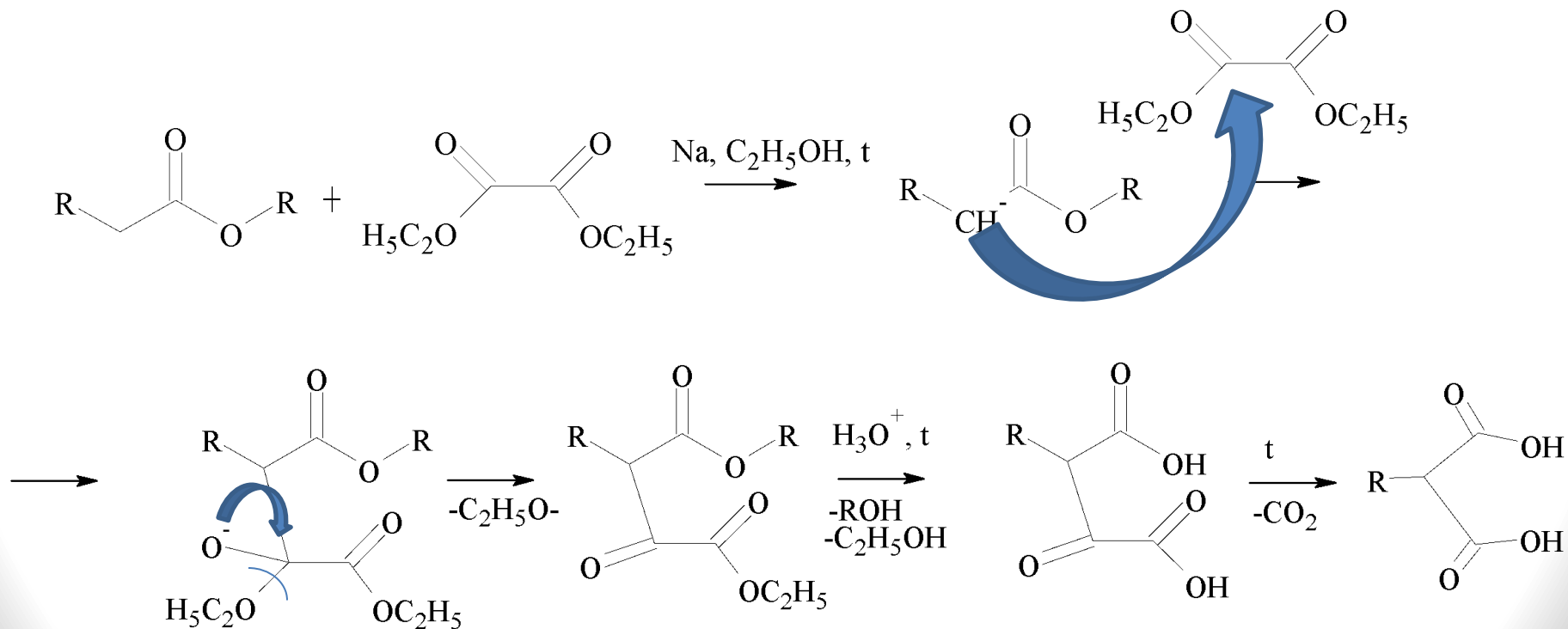


3) Образование диэтилоксалата

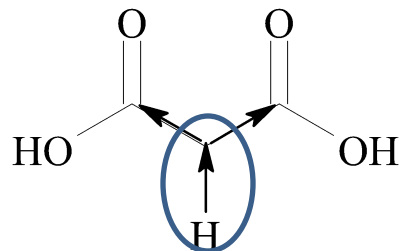


- Без активации; азеотропная отгонка воды

Диэтилоксалат – сильнейший ацилирующий агент, применяемый в т.ч. в реакциях сложноэфирной конденсации Кляйзена



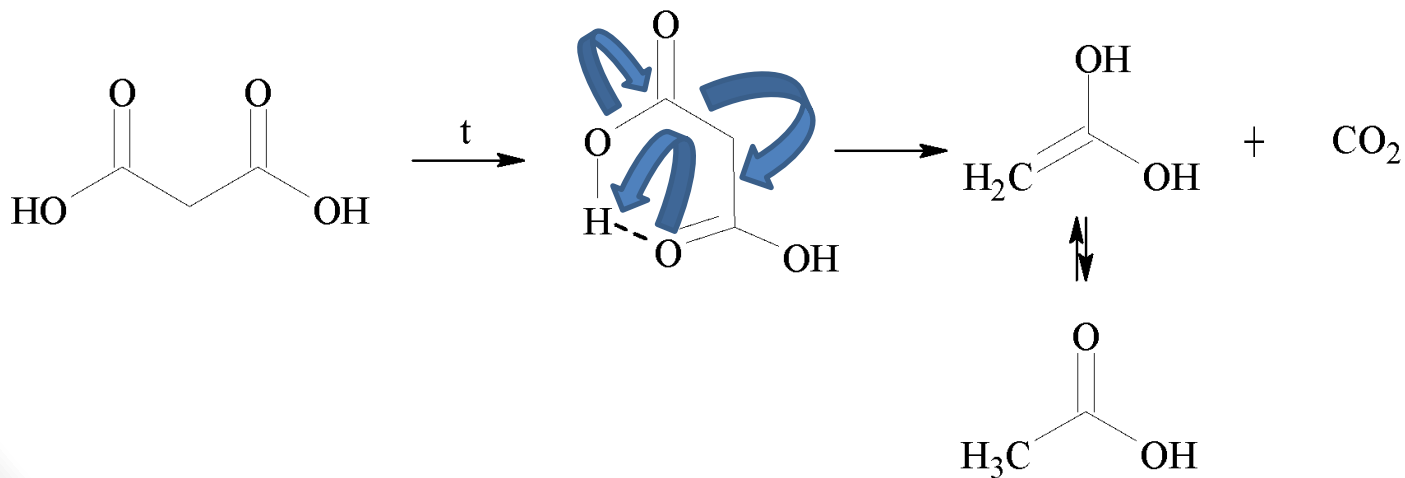
2. Малоновая кислота



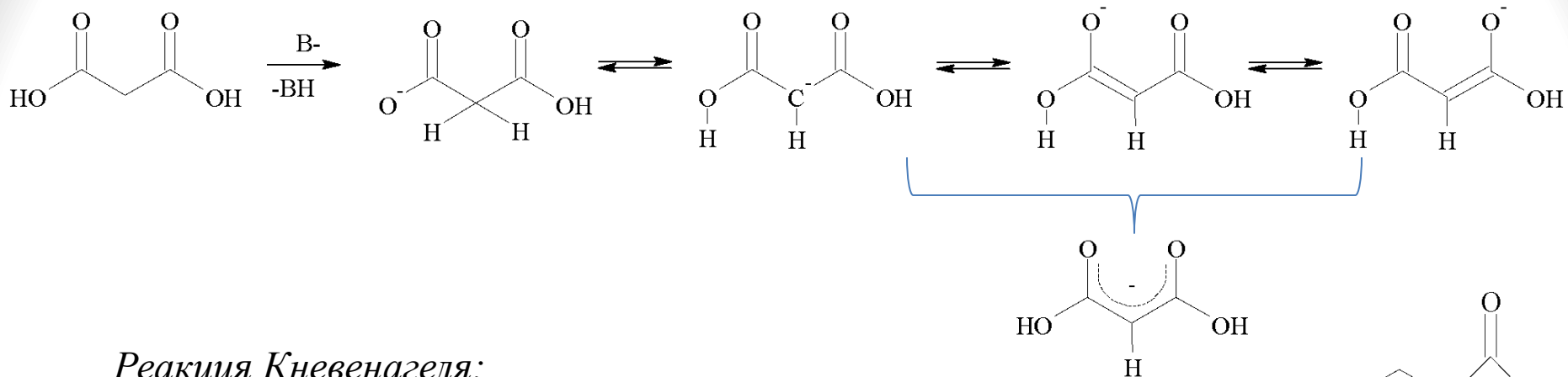
Повышенная α -СН-кислотность

Карбоксильные группы по-прежнему оказывают взаимный отрицательный индуктивный эффект, что приводит к реакциям декарбоксилирования. А кроме того, повышенная подвижность протона в α -положении приводит к возможности проводить синтезы с малоновым эфиром.

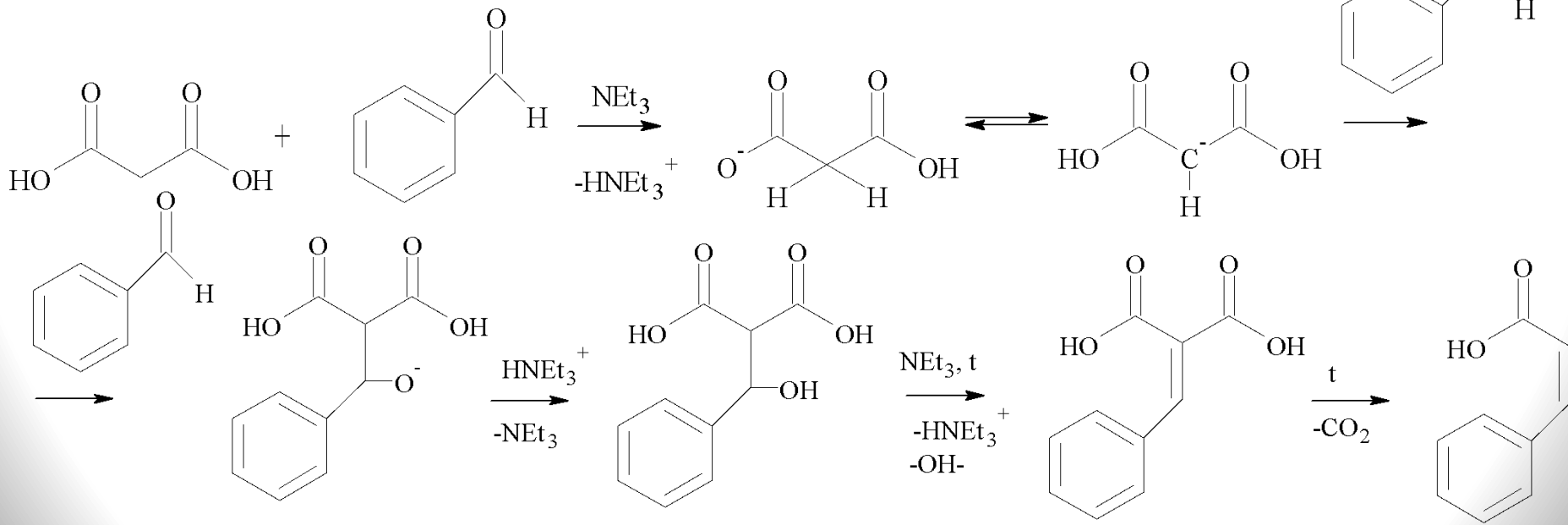
1) Термическое декарбоксилирование



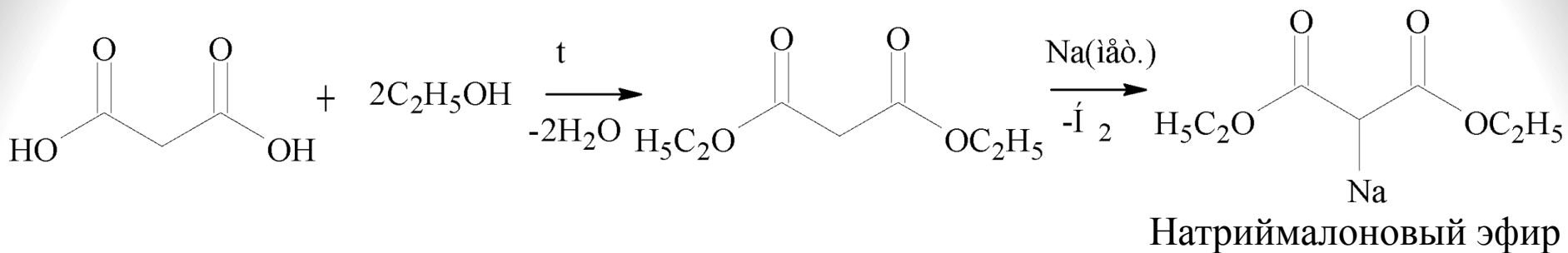
2) Проявление α -СН-кислотности



Реакция Кневенагеля:

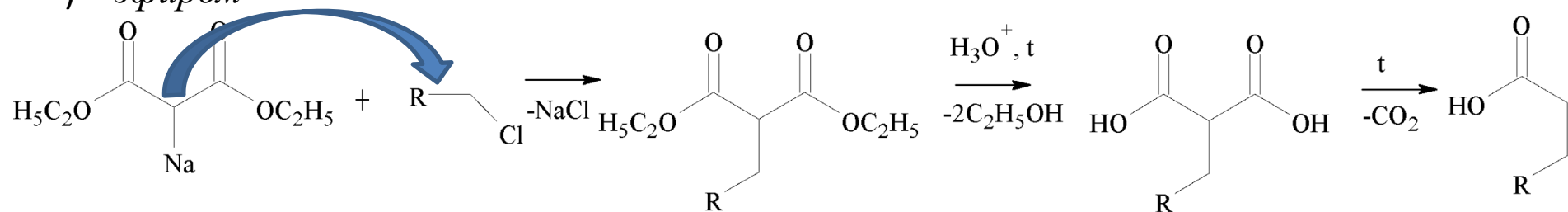


Синтезы с малоновым эфиром

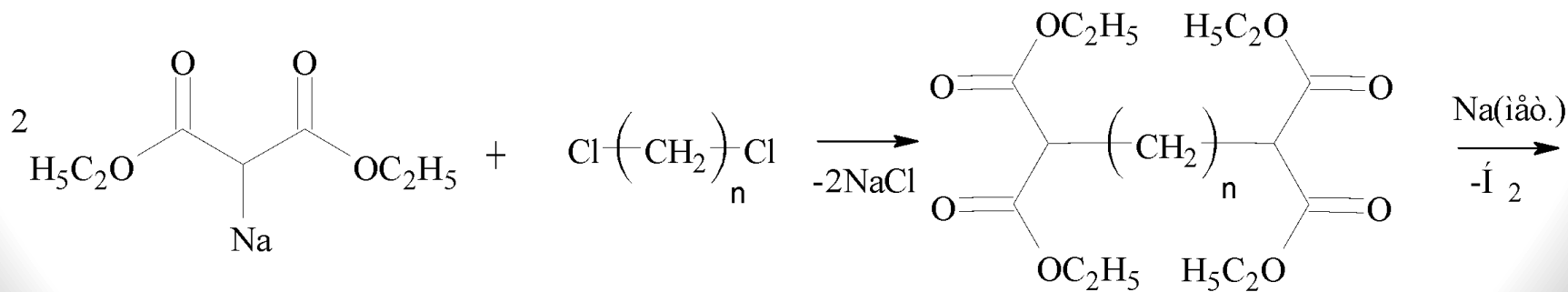


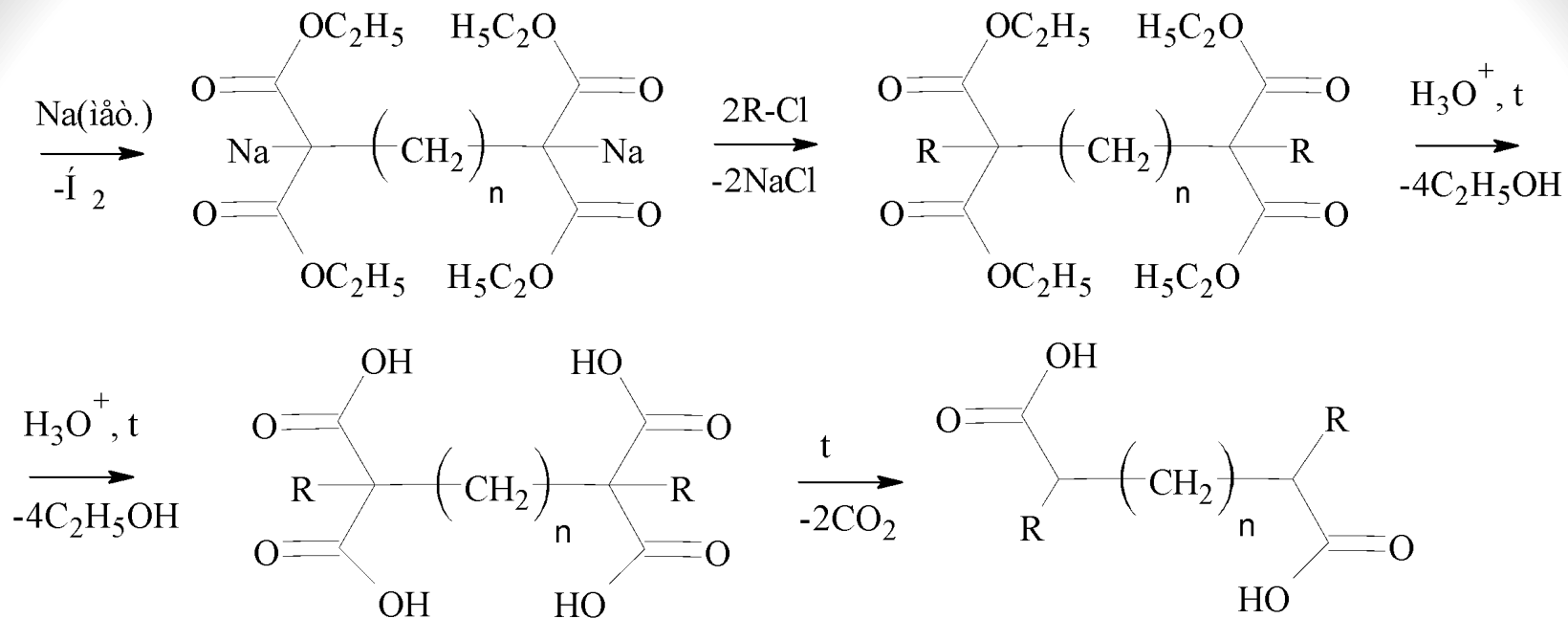
а) Синтез одноосновных кислот с натриймалоновым эфиром

1) эфиром

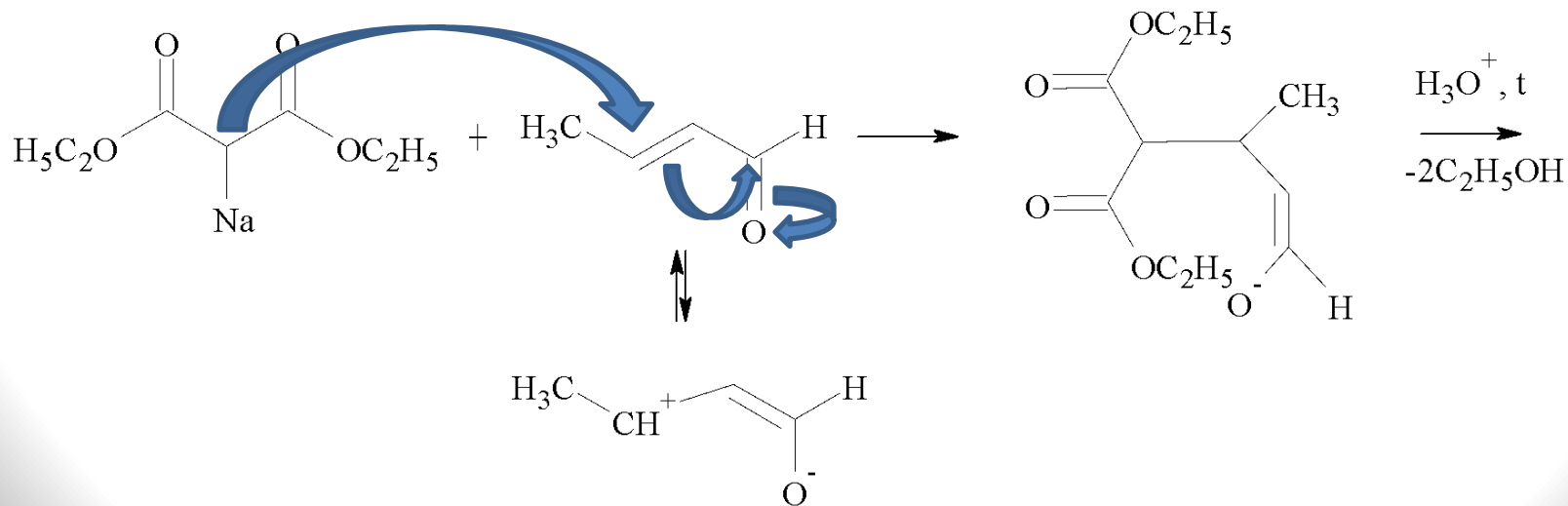


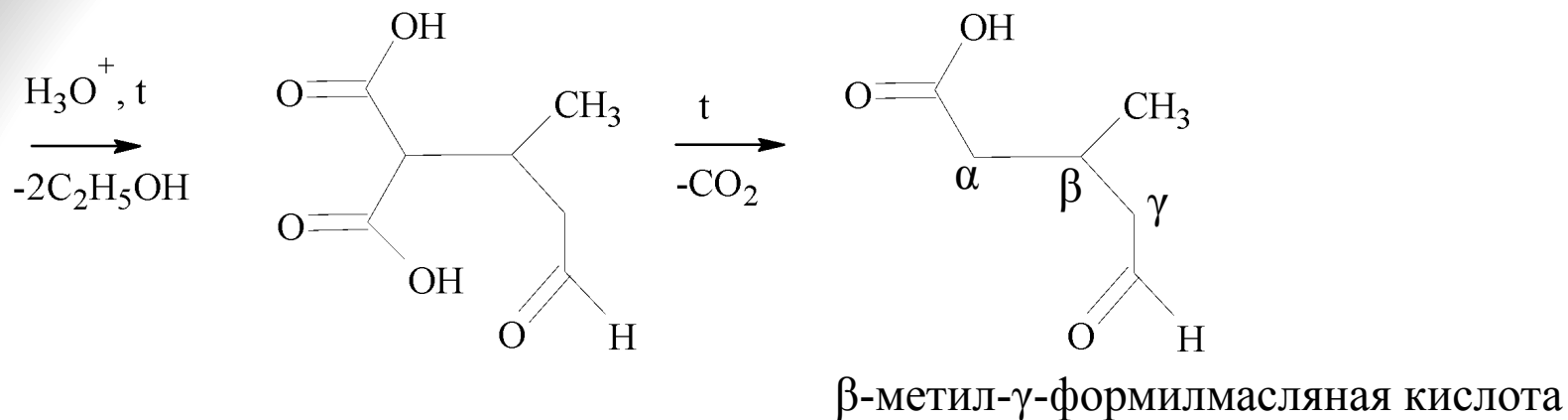
б) Синтез двухосновных кислот с натриймалоновым эфиром





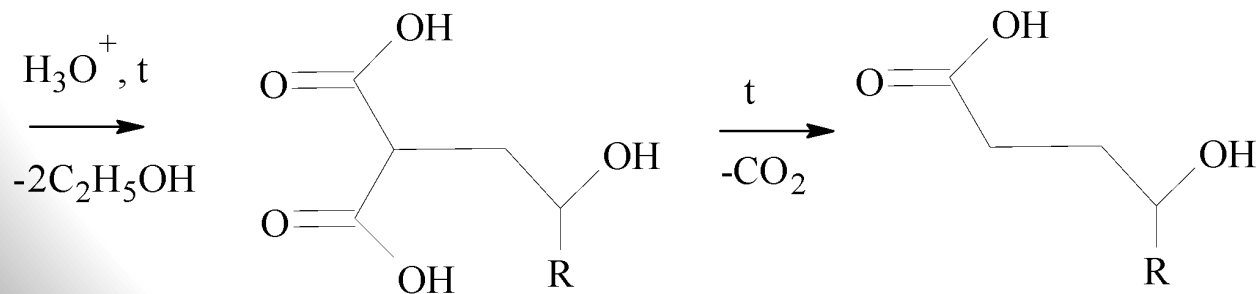
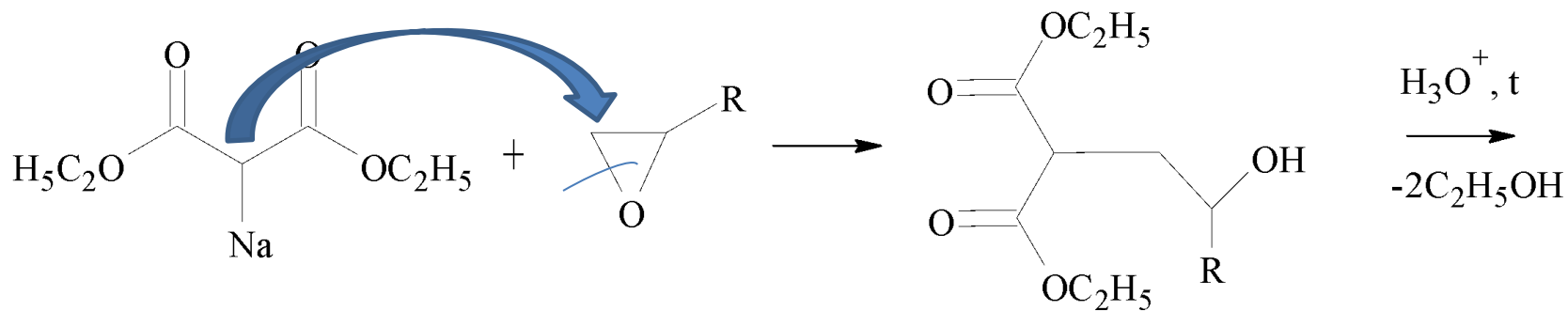
В) Синтезы Михаэля (сопряженное присоединение натриймалонового эфира к винил-функциональным производным)





Этот метод подходит для синтеза γ -оксокислот, γ -альдокислот, γ -нитрилкарбоновых кислот, γ -алкоксиоксокислоты

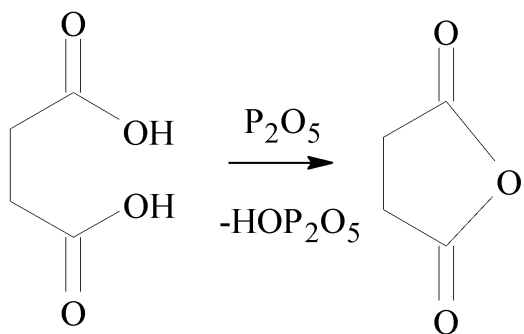
г) Синтез γ -оксокислот



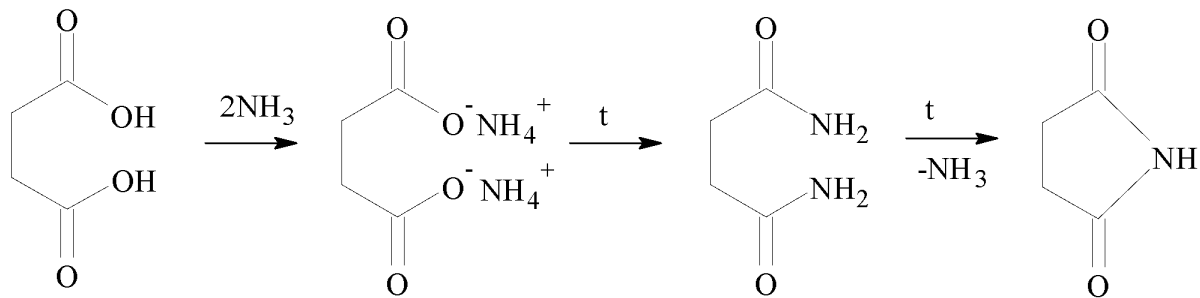
3. Янтарная кислота

Во многом свойства янтарной кислоты схожи со свойствами монокарбоновых кислот. Начиная с янтарной способность дикарбоновых кислот к **декарбоксилированию** исчезает. При этом появляется способность к **образованию циклических производных**

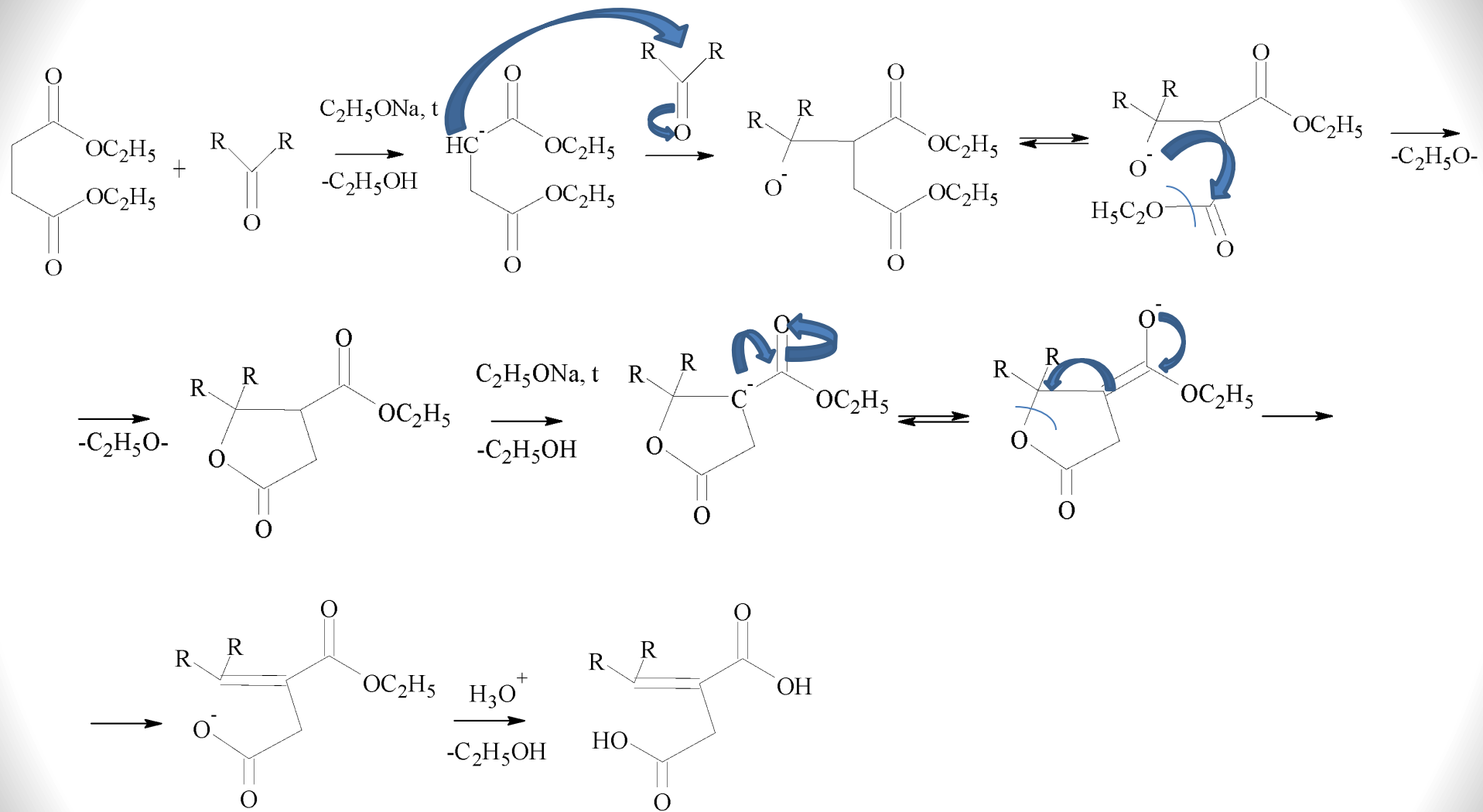
1) Образование циклического ангидрида янтарной кислоты



2) Образование циклического амида янтарной кислоты (сукцинимида)

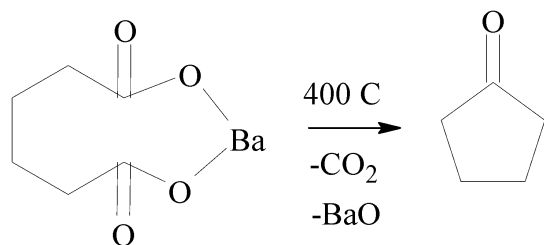


3) Конденсация диэтилсукцината с альдегидами/кетонами (реакция Штоббе)

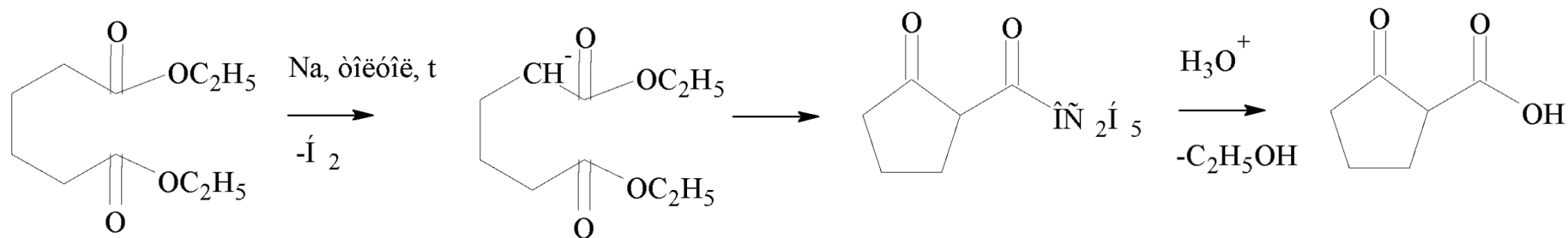


4. Адипиновая кислота

1) Образование циклопентанона



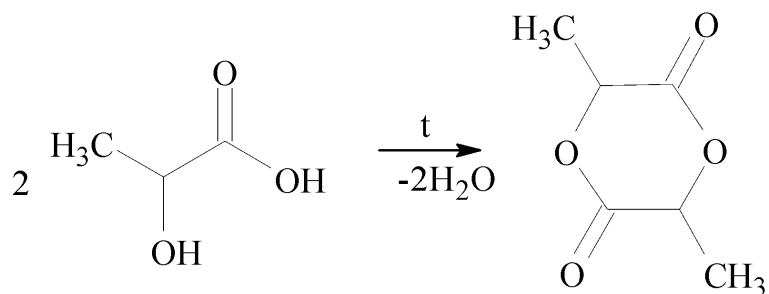
2) Реакция Дикмана (внутримолекулярная сложноэфирная конденсация)



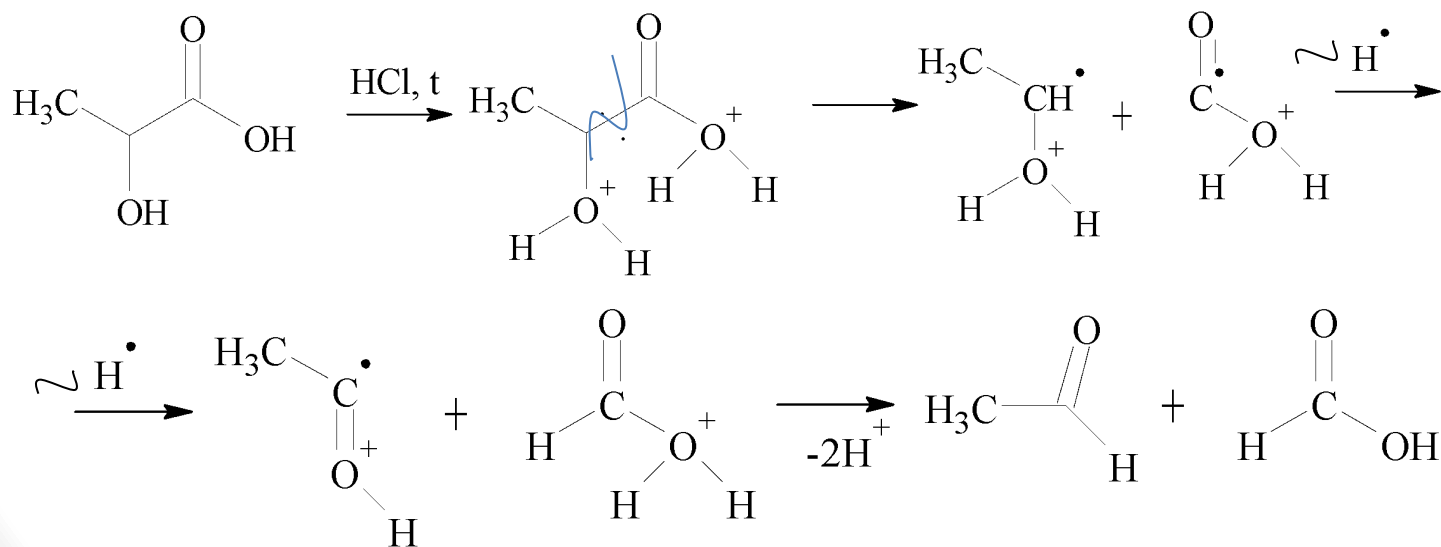
III Оксикислот

1) Особенности химических свойств α -оксикислот

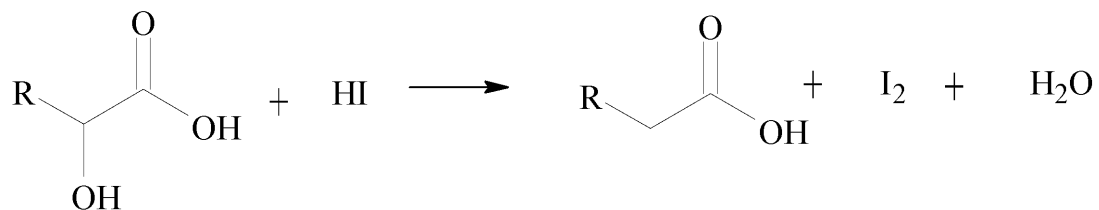
а) Образование лактидов



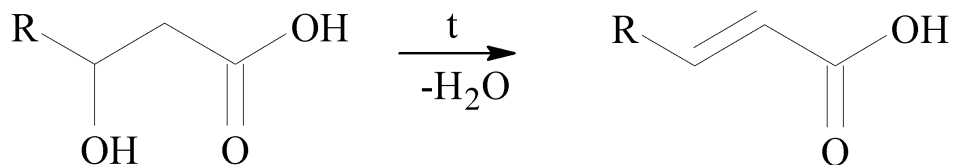
б) Кислотное расщепление



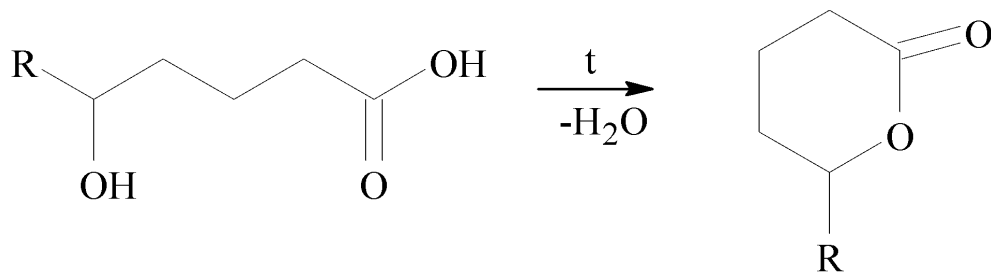
в) Восстановление OH-группы



2) Особенности химических свойств β -оксикислот - образование α,β -непредельных кислот



3) Особенности химических свойств γ,δ -оксикислот – образование лактонов

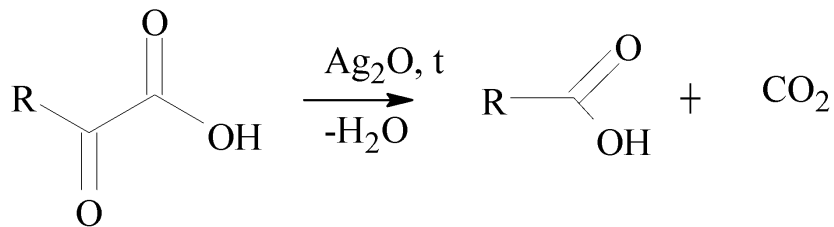


В целом для всех оксикислот характерны реакции, связанные с проявлением свойств вторичных спиртов (S_N , образование простых эфиров) и предельных монокарбоновых кислот

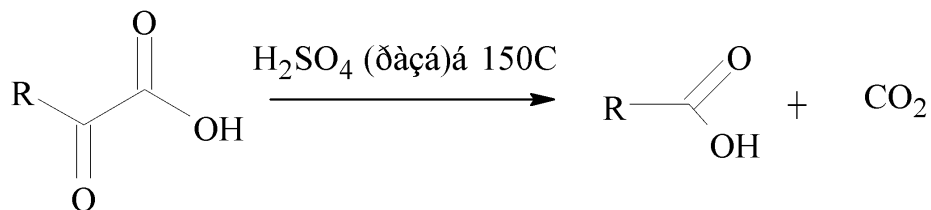
IV Оксокислот

1) Особенности химических свойств α -оксокислот

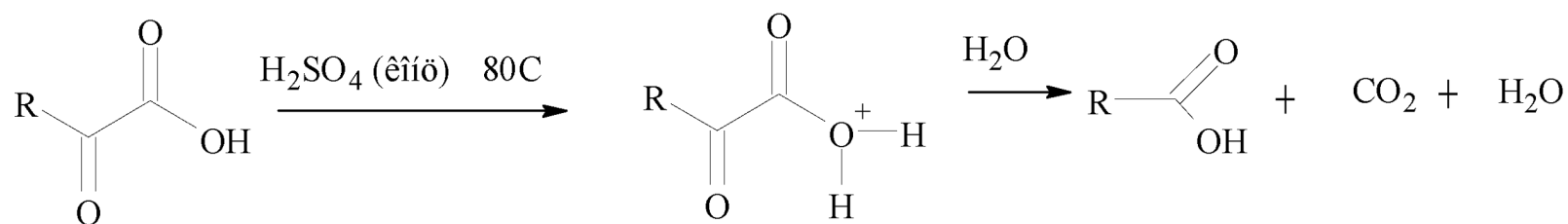
а) Окислительное декарбоксилирование



б) Кислотное декарбоксилирование (H_2SO_4 разб., 150 C)



б) Кислотное декарбоксилирование (H_2SO_4 конц., 80 C)



2) Особенности химических свойств β -оксокислот – кетонное расщепление

