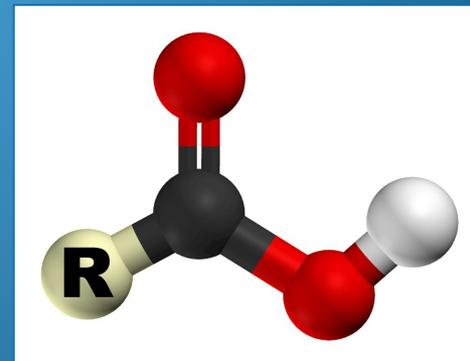
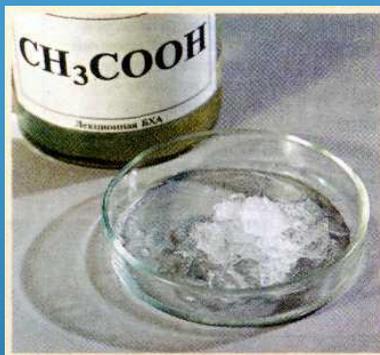
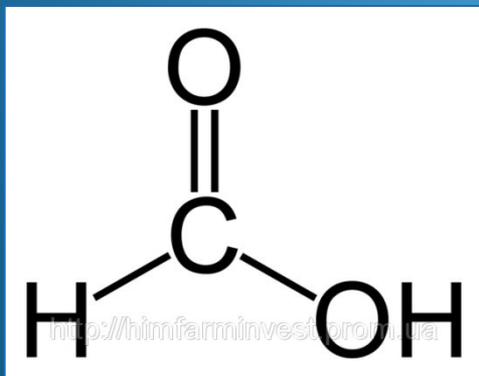


Тема: Кислородсодержащие органические соединения.

Занятие 4 : Карбоновые кислоты.



Цель занятия:

Дать характеристику карбоновым кислотам, как представителю кислородсодержащих соединений.

Задачи:

Образовательные:

- рассмотреть строение карбоновых кислот;
- познакомить курсантов с классификацией и номенклатурой карбоновых кислот;
- изучить физические свойства;
- рассмотреть химические свойства и способы получения карбоновых кислот;
- изучить область применения карбоновых кислот.

Воспитывающие:

- воспитывать дисциплинированность, ответственное отношение к учебному труду;
- вырабатывать личностные качества: аккуратности, внимательности при заполнении тетрадей, точности ответов;
- формировать умение работать самостоятельно.

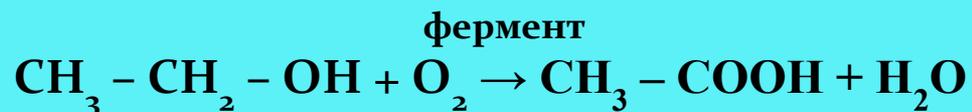
Развивающие:

- развивать творческую активность и самостоятельность курсантов;
- развивать умения выделять главное, существенное.

План занятия:

1. *Определение карбоновых кислот*
2. *Классификация*
3. *Электронное строение*
4. *Изомерия и номенклатура*
5. *Нахождение в природе*
6. *Получение*
7. *Физические свойства*
8. *Химические свойства*
9. *Применение*

- С древнейших времен использовали уксус, образующийся при скисании вина, листья щавеля, стебли ревеня, сок лимона, листья кислицы в качестве кислой приправы



- Уксусная кислота CH_3COOH – известна с 8 века
- Безводная уксусная кислота – 1789г., Товий Егорович Ловиц, обезвоживал активированным углем
- При $t=16,5^\circ\text{C}$ кристаллизуется, напоминает лед → «*ледяная кислота*»



Муравьиная кислота

- 16 век – обнаружено, что «кислый пар» из муравейников изменяет цвет растительных красителей на красный
- Дж. Рей – получил муравьиную кислоту перегонкой муравьев и дал ей название



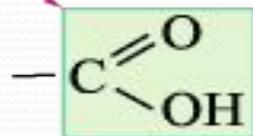
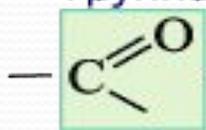
Карл Вильгельм Шееле

- *Конец 18 века – выделил и описал лимонную, молочную, бензойную, щавелевую и другие кислоты*
- *Но до 60-х годов 19 века химическое строение карбоновых кислот оставалось невыясненным*

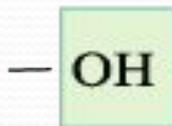


Карбоновые кислоты — класс органических соединений, молекулы которого содержат карбоксильную группу - COOH. Состав предельных одноосновных карбоновых кислот соответствует общей формуле

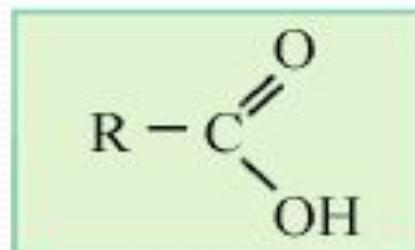
Карбонильная группа



Карбоксильная группа

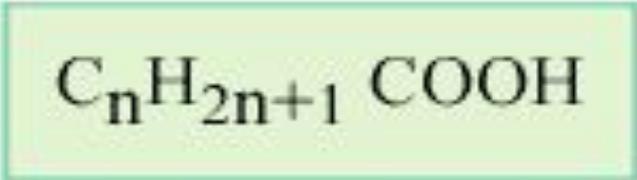


Гидроксильная группа

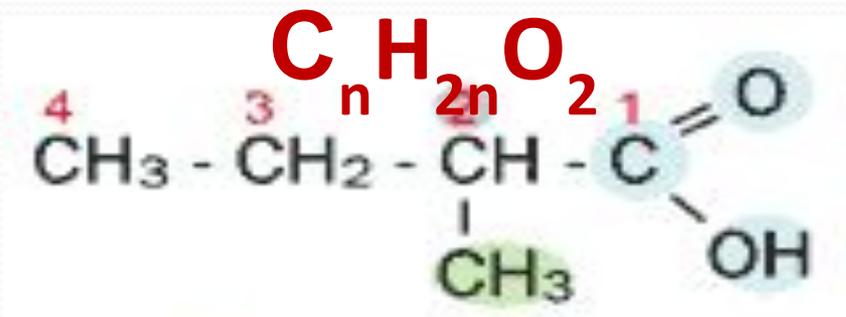


Номенклатура IUPAC для карбоновых кислот

1. Главную цепь выбирают таким образом, чтобы атом углерода карбоксильной группы оказался в ней.
2. Нумерация атомов углерода главной цепи начинается с атома углерода карбоксильной группы.
3. Полное название данной кислоты образуется от названия алкана с тем же числом атомов углерода в молекуле с добавлением **«-овая кислота»**.
4. Если углеводородный радикал разветвлен, то сначала называют номер атома углерода, при котором находится радикал, затем через дефис называют сам радикал.
5. Отсутствие дефиса считается за ошибку. Если с основной цепью соединены два различных радикала, то первым из них указывается наиболее простой.
6. Если с основной цепью соединены два или более одинаковых радикалов, то их количество указывается с использованием соответствующих префиксов: **-ди, -три, -тетра и т. д.**

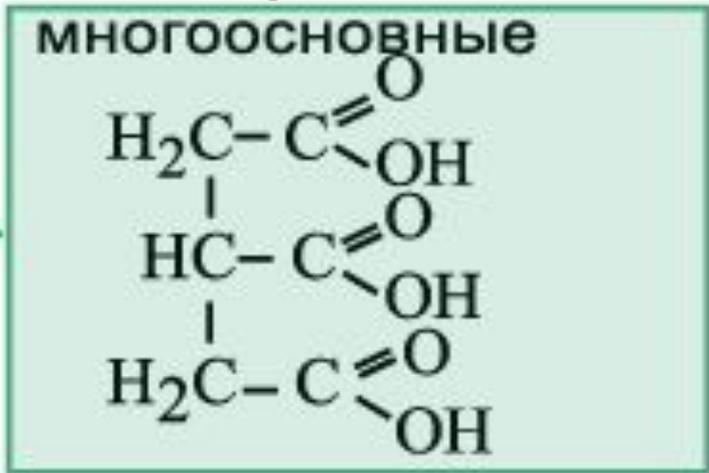
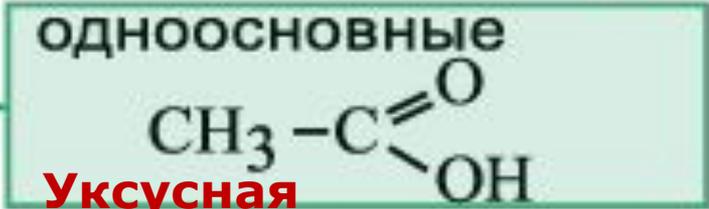


Общая формула предельных одноосновных карбоновых кислот –



2-метилбутановая кислота

Классификация кислот по числу карбоксильных групп



Лимонная

Классификация кислот в зависимости от природы радикала



Алифатические

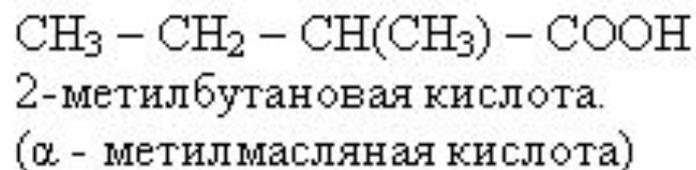
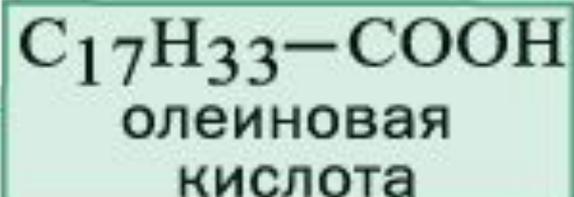
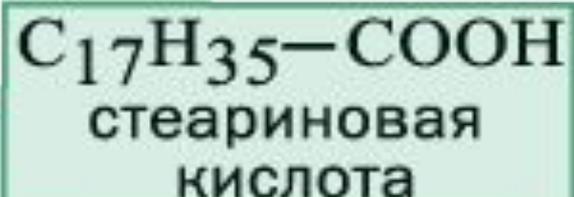
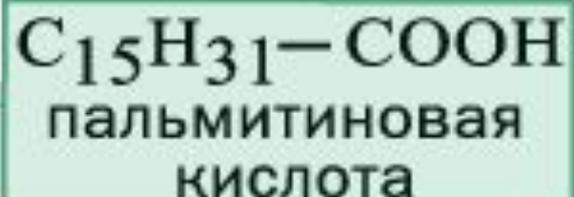
Алициклические
(циклогексанкарбоновая кислота)



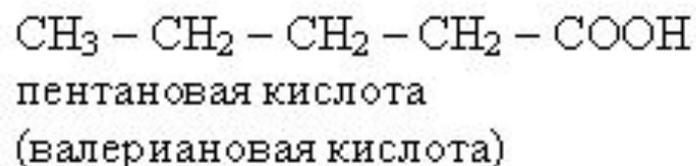
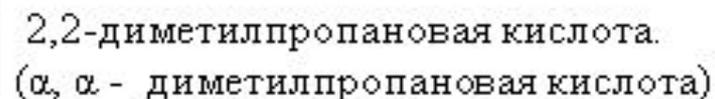
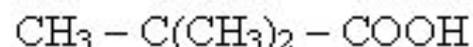
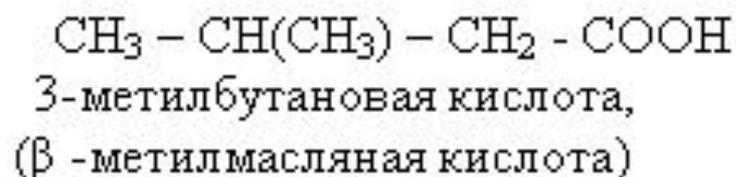
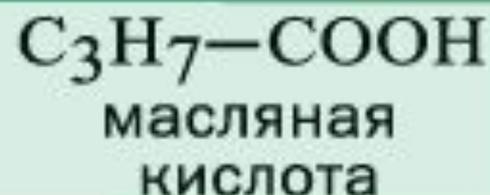
Гексагидробензойная кислота



Высшие кислоты

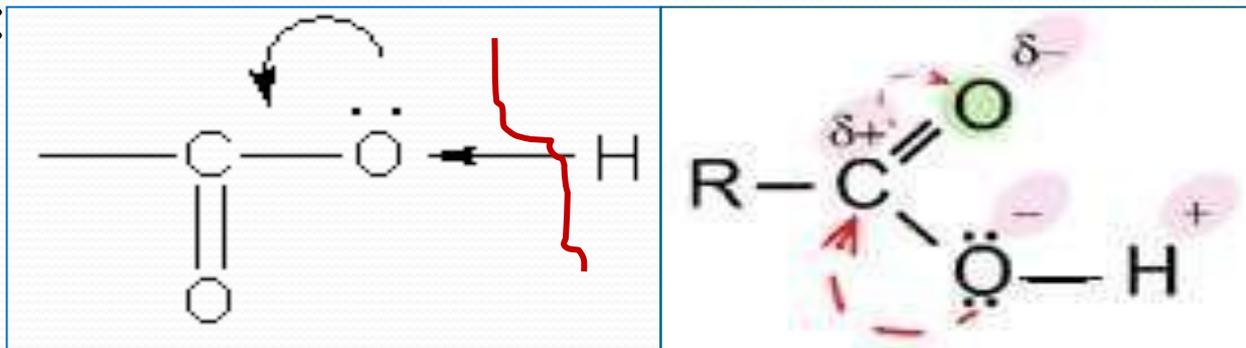


Низшие кислоты



Строение карбоксильной группы

- Карбоксильная группа **COOH** состоит из карбонильной группы **C=O** и гидроксильной группы **OH**.
- В группе CO атом углерода несет частичный положительный заряд и притягивает к себе электронную пару атома кислорода в группе OH. При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается, и связь O-H ослабляется:



- В свою очередь, группа OH "гасит" положительный заряд на группе CO.

- **Влияние атома С на ОН-группу.**

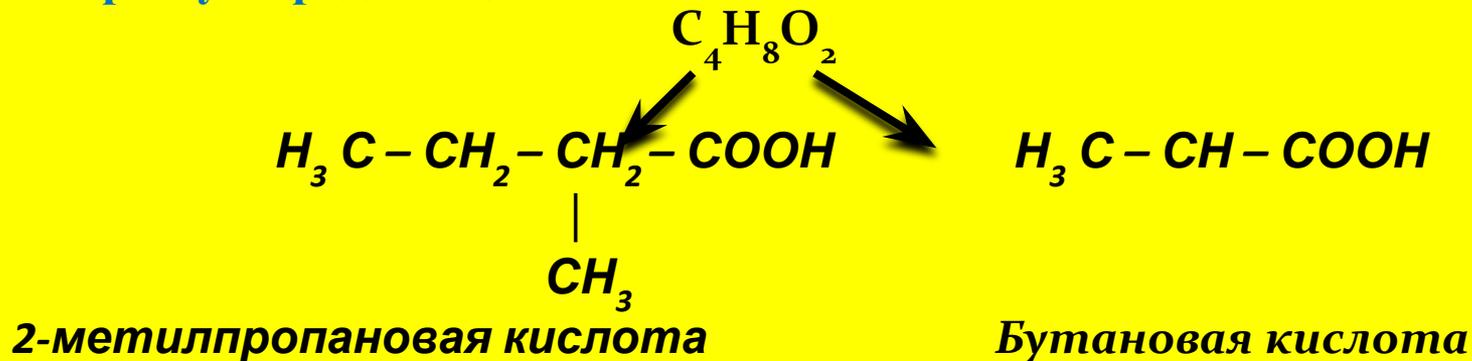
Электронная плотность в карбонильной группе (особенно σ -связи) смещена в сторону О, как более электроотрицательного элемента. Карбонильный атом С приобретает частичный положительный заряд. Чтобы его компенсировать, он притягивает к себе электроны атома О ОН-группы. Электронная плотность на атоме О понижается и он смещает в свою сторону электронную плотность связи О – Н. Полярность связи в ОН-группе возрастает, ***Н становится подвижнее и легче отщепляется в виде протона***, что обуславливает общие свойства карбоновых кислот.

- **Влияние радикала на карбоксильную группу** объясняется сдвигом электронной плотности к центральному атому С. В результате его частичный положительный заряд уменьшается и его действие на электронную плотность атома кислорода –ОН- группы ослабляется, а, значит, отщепление ионов Н затрудняется. Как следствие – самая сильная органическая кислота -муравьиная кислота.

- **Карбоксильная группа влияет на радикал** таким образом, что наиболее легко замещаемым становится водород при ***α -углеродном атоме***.

Изомерия

1. Изомерия углеродной цепи:



2. Геометрическая (цис-, транс-) изомерия:



3. Межклассовая изомерия: например: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$



№	Формула кислоты	Название кислоты по номенклатуре	Тривиальное название кислоты	Название соли
1	HCOOH	Метановая	Муравьиная	Формиат
2	CH_3COOH	Этановая	Уксусная	Ацетат
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	Пропановая	Пропионовая	Пропионат
4	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	Бутановая	Масляная	Бутират
5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	Пентановая	Валериановая	Валериат
6	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	Гексановая	Капроновая	Капронат
7	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	Гептановая	Энантовая	Энтинат
8	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	Октановая	Каприловая	Каприлат
9	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$	Нонановая	Пеларгоновая	Пеларгонат
10	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$	Декановая	Каприновая	Капринат
11	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	Октадекановая	Стеариновая	Стеарат
12	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	Гексадекановая	Пальмитиновая	Пальмитат
13	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	Цис-9-деценвая	Олеиновая	Олеат
14	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Пропеновая	Акриловая	Акрилат
15	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	2-метилпропеновая	Метакриловая	Метакрилат
16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Бензойная	Бензойная	Бензоат
17	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Бутандиовая	Янтарная	Сукцинат



соли - лактаты

Оксифенилуксусная, фенилгликолевая,
фенилэтиловая

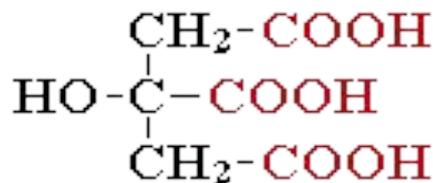
бутанолдикислота
соли - малаты



Малоновая
кислота

Метандиовая кислота

(дикарбоновая кислота)



Лимонная
кислота

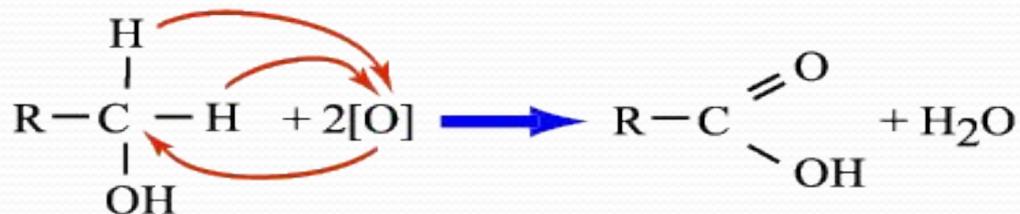
2-гидроксипропантриовая кислота

**(2-гидрокси – 1,2,3 -
пропантрикарбоновая кислота)**

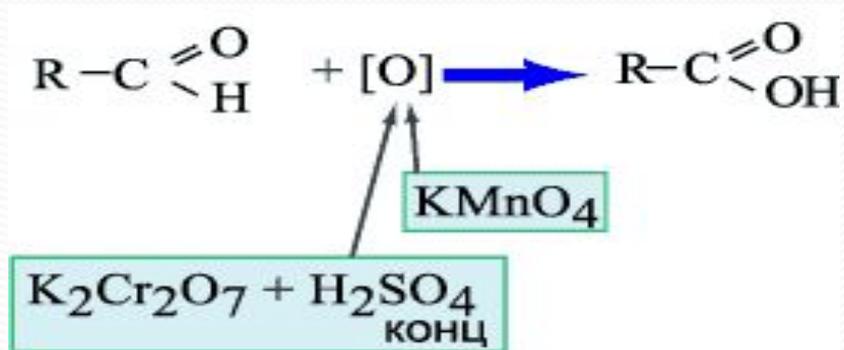
Получение карбоновых кислот

1. Окислением спиртов

[O] – оксид хрома (VI) в H_2SO_4



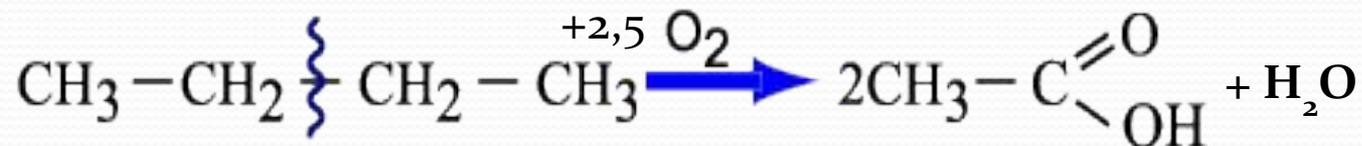
2. Окислением альдегидов



Существуют и другие способы получения карбоновых кислот

Получение карбоновых кислот

3. Окислением углеводородов



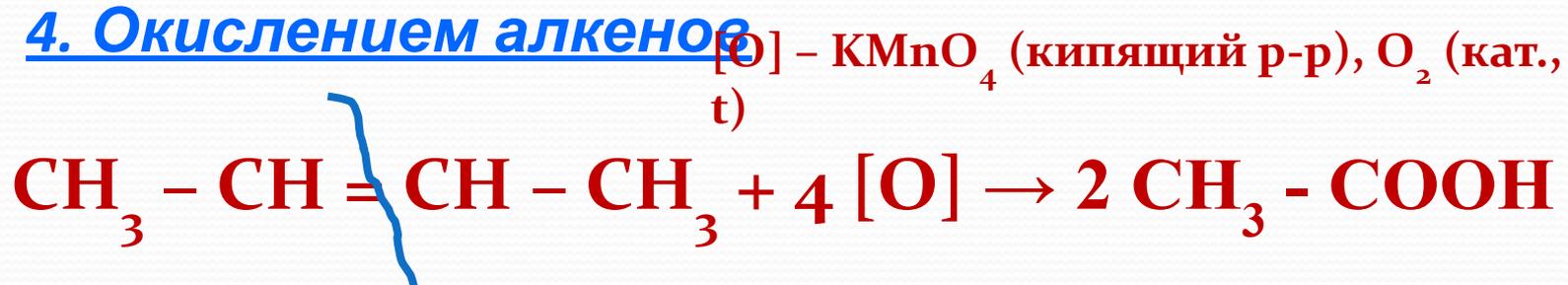
- Практическое значение имеет каталитическое окисление метана до муравьиной кислоты. Другие алканы при окислении претерпевают разрыв C-C цепи примерно посередине.
- УВ с длинной цепью ($>C_{25}$) под действием O_2 воздуха в (ж) фазе в присутствии солей тяжелых Me превращаются в смесь к/кислот с $C_{12} - C_{18} \rightarrow$ **МЫЛО** и **ПАВ**
kat.



*Николай Маркович Эмануэль
– получил уксусную кислоту
окислением бутана*

Получение карбоновых кислот

4. Окислением алкенов

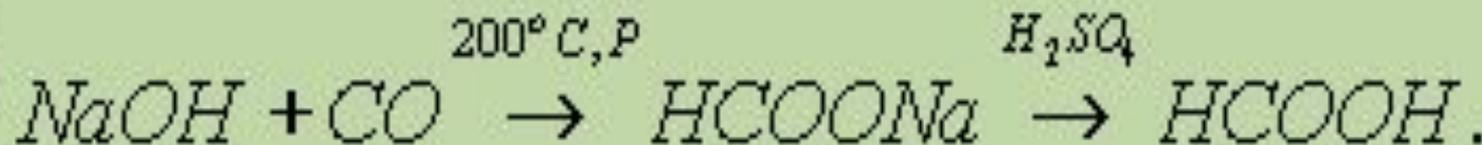


5. Реакции гидролиза производных кислот



Существуют и другие специфические способы получения карбоновых кислот

Специфические способы получения отдельных кислот



Для получения
**бензойной
кислоты**

можно использовать
окисление
монозамещенных
гомологов бензола
кислым
раствором
перманганата калия

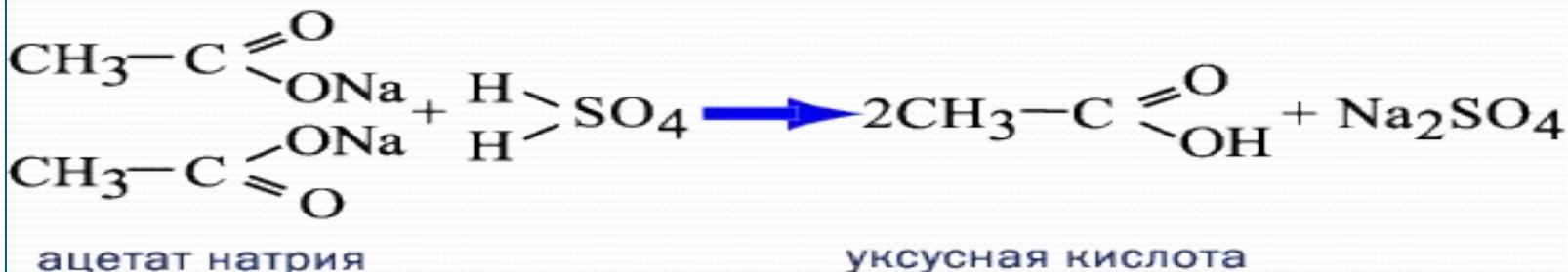
**Уксусную
кислоту**

получают в
промышленных
масштабах
каталитическим
окислением бутана
кислородом воздуха

**Муравьиную
кислоту**

получают нагреванием
оксида углерода (II) с
порошкообразным
гидроксидом натрия под
давлением и обработкой
полученного формиата
натрия сильной
кислотой

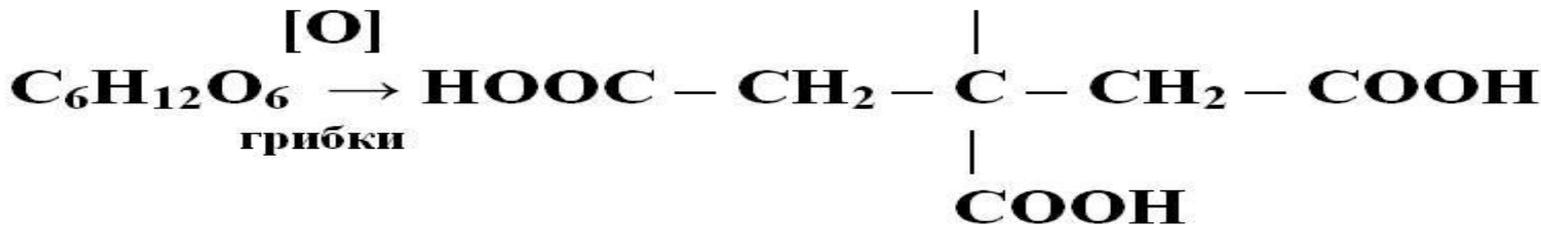
Получение карбоновых кислот



Молочную кислоту получают молочнокислым брожением глюкозы (ферментативная реакция):



лимоннокислое брожение



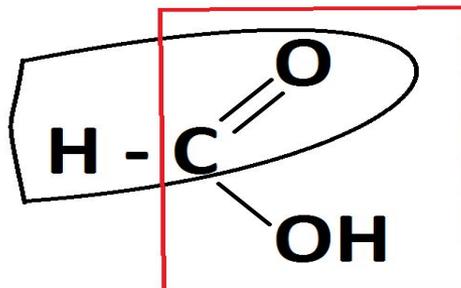
ЛИМОННАЯ КИСЛОТА

Особенности муравьиной кислоты

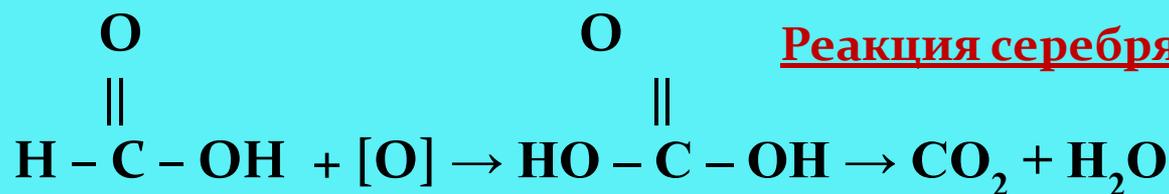


Двойственность свойств - альдегидокислота

Альдегидная
группа



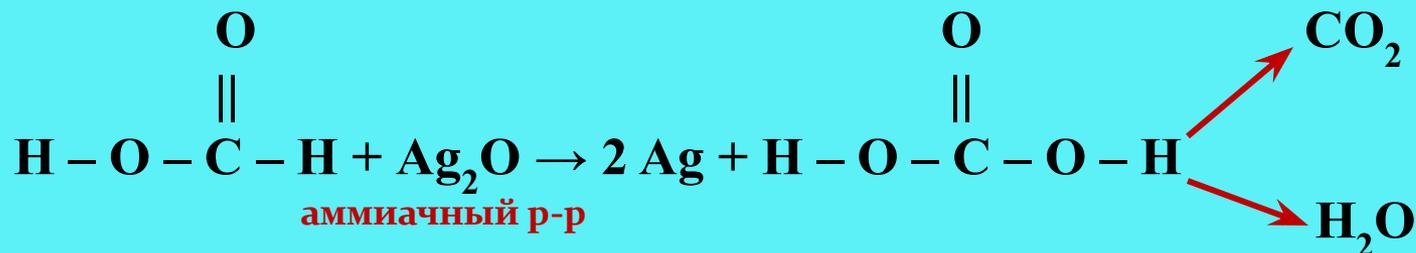
Карбоксильная
группа



Сильный восстановитель

угольная кислота

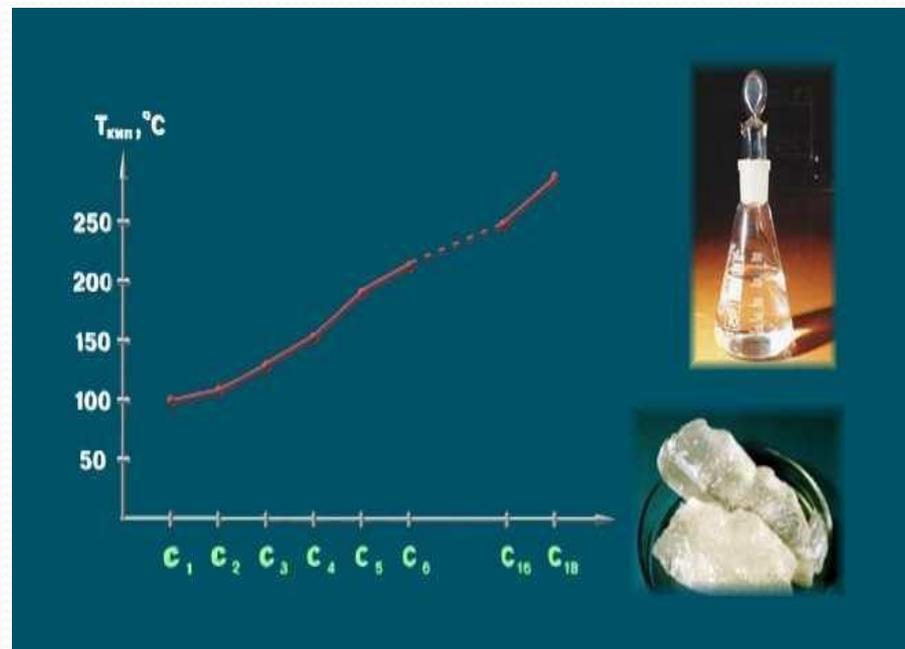
Реакция серебряного зеркала



аммиачный р-р

Физические свойства

- Низшие карбоновые кислоты — жидкости с острым запахом, хорошо растворимые в воде.
- С повышением относительной молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается, а температура кипения повышается.
- Высшие кислоты, начиная с пеларгоновой $C_{17}H_{35}COOH$ — твердые вещества, без запаха, нерастворимые в воде.

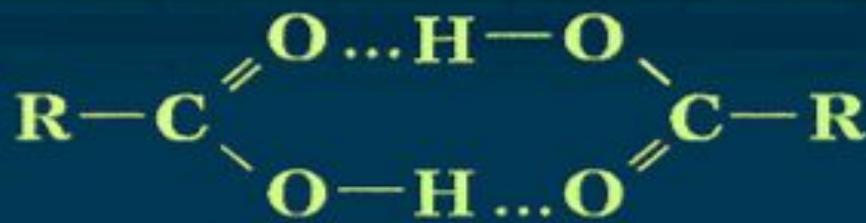


Возгонка – переход вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое

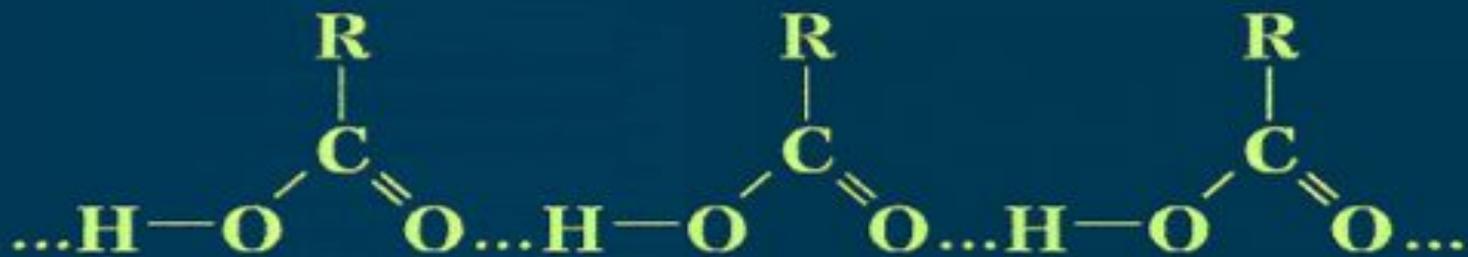


Бензойная кислота и некоторые другие сублимируют

Межмолекулярная водородная СВЯЗЬ



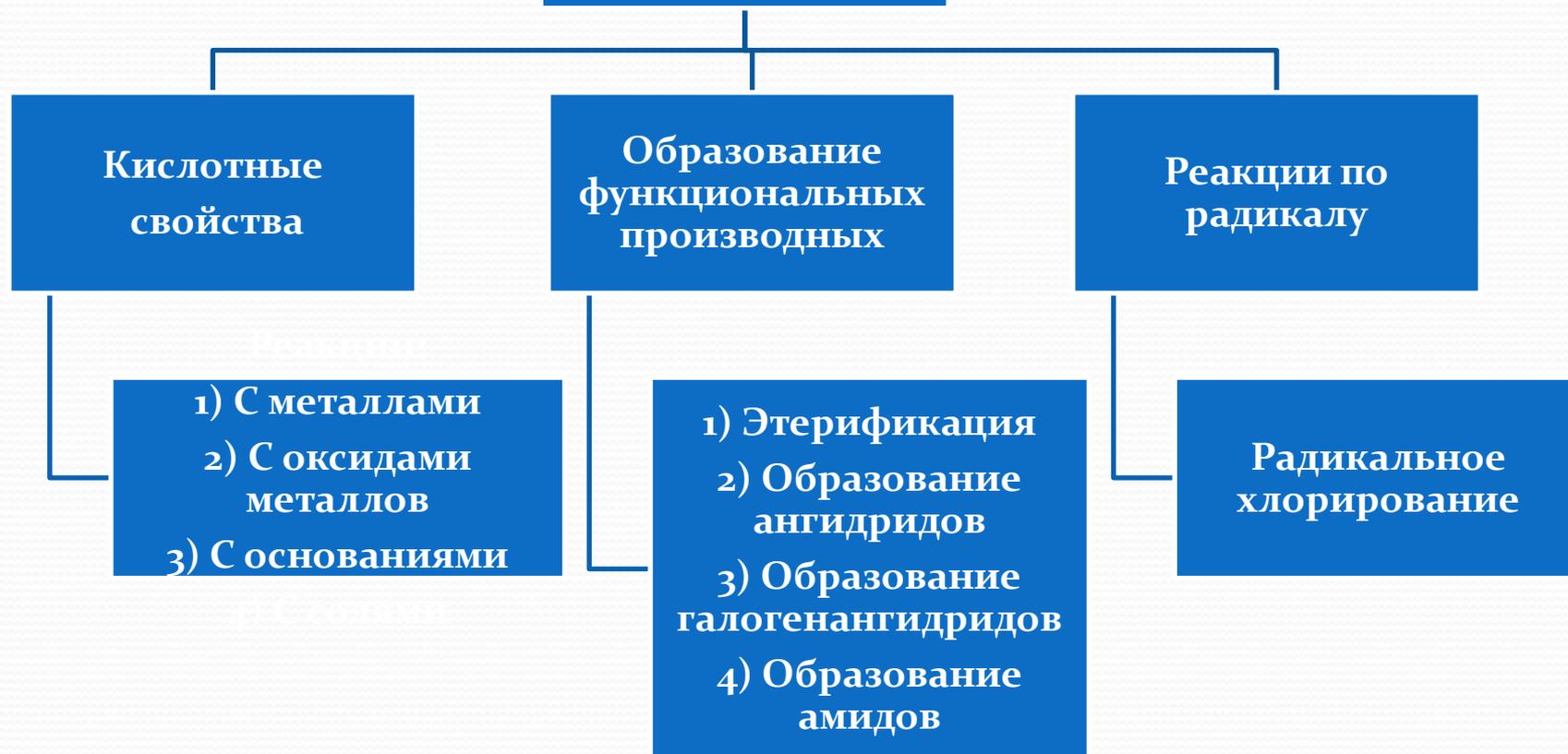
циклический димер



линейный олигомер

Весьма высокие температуры кипения карбоновых кислот (выше чем у спиртов и альдегидов) объясняются значительной межмолекулярной ассоциацией вследствие образования межмолекулярных водородных связей, причем образуются как циклические димеры, так и линейные олигомеры.

Химические свойства карбоновых кислот

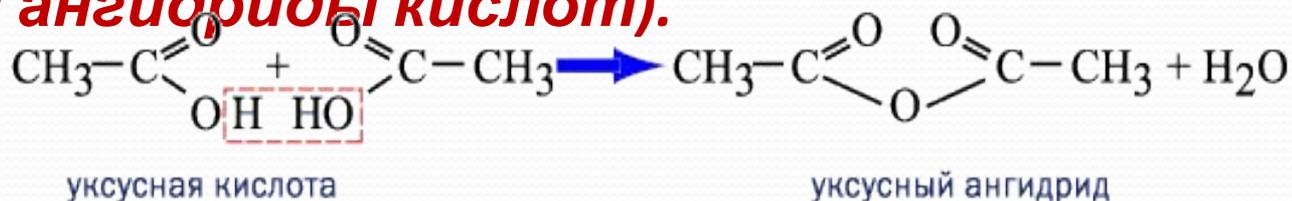


С увеличением углеводородного радикала сила кислот уменьшается

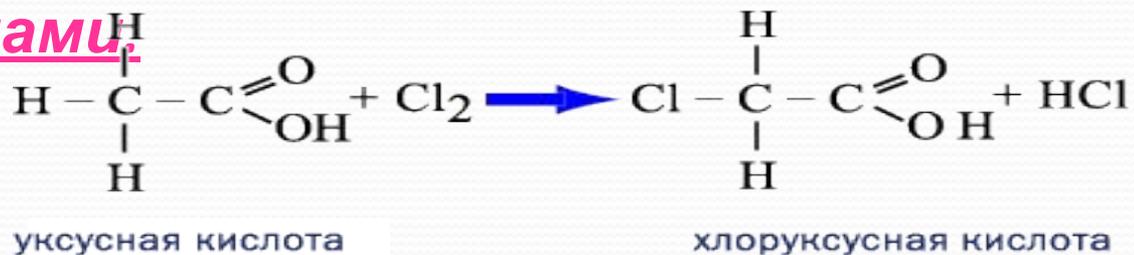
Химические свойства карбоновых кислот

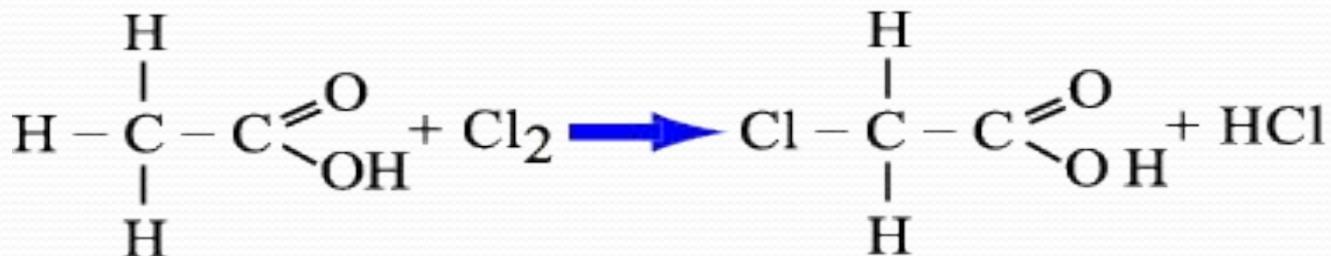
7. Кислоты могут образовывать кислотные оксиды

(или ангидриды кислот).



Особые свойства кислот, обусловленных наличием в их молекулах радикалов. Реакция с галогенами.

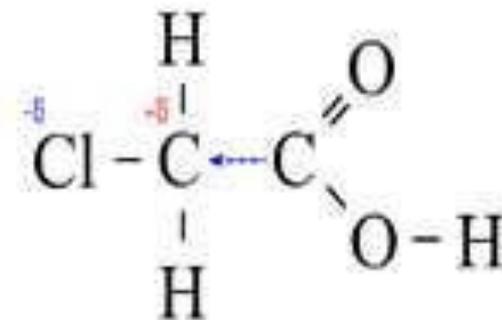




уксусная кислота

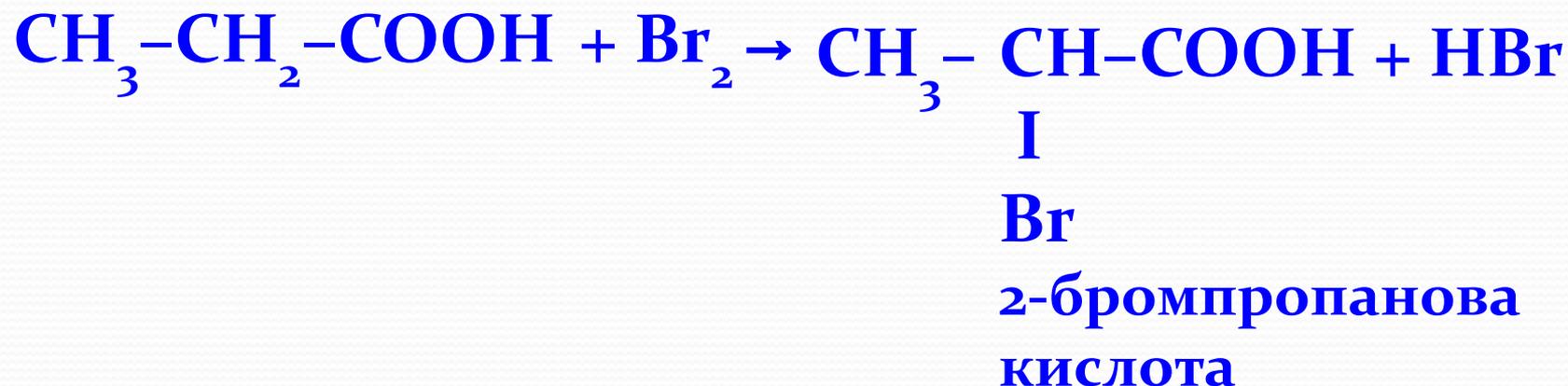
хлоруксусная кислота

Хлоруксусная кислота сильнее уксусной, так как за счет атома хлора происходит перераспределение электронной плотности в молекуле и водород в виде протона отщепляется легче, а, значит, кислота будет более



Галогензамещённые кислоты – более сильные кислоты, чем карбоновые, за счёт **-I эффекта атома галогена**

Галогензамещенные КИСЛОТЫ



**Образуются при замещении водорода на
галоген в углеводородном радикале
(в α -положении)**

Высшие карбоновые КИСЛОТЫ

- Число атомов С – больше 10
- Обычно имеют четное число атомов С
- Встречаются обычно в виде сложных эфиров с низшими спиртами – в эфирных маслах, с высшими спиртами – в воске, с глицерином – в жирах
- Важнейшие: стеариновая, пальмитиновая с неразветвленной цепью, нерастворимые в воде
- Получают каталитическим окислением парафина или гидролизом жиров
- Используются: изготовление мыла, ПАВ, стеариновых свечей
- Кислотные свойства можно обнаружить, если капнуть расплавленную свечу на индикаторную бумагу → покраснеет
- Получение стеариновой кислоты из мыла:
р-р мыла + HCl = белые хлопья на поверхности жидкости

Высшие карбоновые КИСЛОТЫ

- Высшие непредельные карбоновые кислоты:
- $C_{17}H_{33}COOH$ – олеиновая (1 двойная связь)
- $C_{17}H_{31}COOH$ – линолевая (2 двойные связи)
- $C_{17}H_{29}COOH$ – линоленовая (3 двойные связи)
- Имеют цис-расположение заместителей при двойных связях
- Проявляют свойства карбоновых кислот и алкенов:
 - Реагируют по карбоксильной группе (св-ва кислот)
 - Реагируют по двойной связи (св-ва алкенов)
- Линоленовая и линолевая кислоты не синтезируются в организме, поступают с растительными маслами, способствуют снижению уровня холестерина
- Способность окисляться используется при изготовлении олифы из льняного и конопляного масла (в составе сложных эфиров олеиновая и линолевая кислоты)

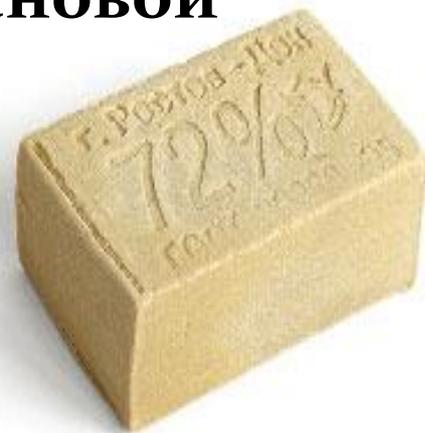


Стеариновая кислота и ее соли

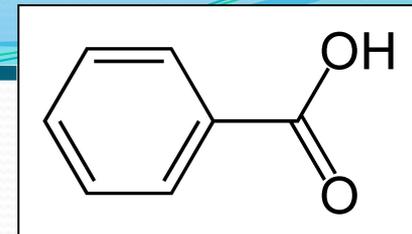
стеараты



- $C_{17}H_{35}COOH$ относится к высшим карбоновым кислотам
- Стеараты кальция, магния и железа, как и кислота, в воде нерастворимы.
- Стеараты щелочных металлов, например, стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$, хорошо растворимы в воде. Они являются основой мыл: хозяйственного, банного, туалетного, детского.



Бензойная кислота



- C_6H_5-COOH , в составе природных смол, в плодах, ягодах, **сильнее алифатических кислот**
- Применяется в органическом синтезе для получения лекарств, душистых в-в, красителей, в качестве консерванта (пищевая промышленность)
- **Соли - бензоаты**
- В промышленности получают каталитическим окислением толуола:

t, P, kat. (соли Co)



- Склонность к декарбоксилированию (t)



Щавелевая кислота

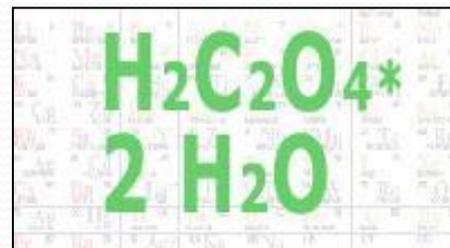
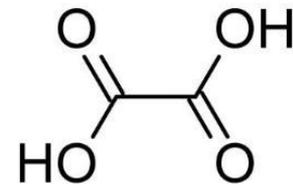
- **HOOC-COOH** – двухосновная кислота, содержится в листьях щавеля, ревеня, кислицы
- Соли – оксалаты
- Оксалат Ca – образуется в виде камней в почках при нарушении обмена в-в
- Сильнее, чем монокарбоновые кислоты
- Окисляется р-ром перманганата калия в кислой среде:



- При нагревании с H_2SO_4 (к) разлагается:



- Применяется в текстильной, кожевенной, пищевой промышленности



Применение карбоновых кислот



Гербициды



Консервант,
приправа



Парфюмерия, косметика





Муравьиный бальзам МУРАВЬВИТ
(содержит муравьиную кислоту)



В состав средств для наружного применения **Торговой Марки МУРАВЬВИТ** входит муравьиная кислота и муравьиный спирт. **Муравьиная кислота и Муравьиный спирт:**

- способствуют снятию воспалений,
- обладают противомикробным антисептическим действием,
- улучшают микроциркуляцию.



МУРАВЬВИТ
Лёд
гель-бальзам для ног охлаждающий



МУРАВЬВИТ
с норковым жиром
гель-бальзам для ног

МУРАВЬВИТ
Массажный
РАЗОГРЕВАЮЩИЙ
крем для разогрева мышц во время противорадикулитного массажа и массажа ног



МУРАВЬВИТ
Энергия Вулкана
крем-бальзам с пчелиным ядом и красным Кайенским перцем



Муравьиная кислота - в качестве восстановителя, в медицине - муравьиный спирт (**1,25% спиртовой раствор муравьиной кислоты**) – дезинфицирующее ср-во, протрава при крашении шерсти, консервант фруктовых соков, отбеливатель, пропитка тканей (**формиат алюминия**), сложные эфиры – растворители, душистые в-ва.

синтез красителей
(индиго)



ацетатное волокно

Синтез
медицинских препаратов



Синтез
сложных эфиров



Негорючая
кинопленка



ядохимикаты



2,4 - Д

Консервант,
вкусовое ср-во



оргстекло

Выводы:

- 1. Карбоновыми кислотами называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом.**
- 2. Для карбоновых кислот, как и для альдегидов, характерна изомерия углеродного скелета.**
- 3. Молекулы карбоновых кислот образуют димеры.**
- 4. Общие свойства, характерные для класса карбоновых кислот, обусловлены наличием в молекулах гидроксильной группы, которая содержит резко полярную связь между атомами водорода и кислорода. Для карбоновых кислот характерны свойства как общие с неорганическими кислотами, так и специфические, присущие только для органических кислот.**

Задание для самостоятельной ПОДГОТОВКИ:

1. § 12, лекция, повторите изученный материал, оформите конспект.
2. В какие реакции могут вступать олеиновая и линолевая кислоты как непредельные органические соединения? Как называют эти реакции? Запишите их уравнения.
3. В уксусной кислоте растворили 450 г известняка, содержащего 20% примесей, и получили при этом 44,6 л (н. у.) углекислого газа. Какую объемную долю составляет выход углекислого газа от теоретически возможного?
4. Напишите формулы следующих кислот: 2-метилпропановая; 3-хлорбутановая; 2,4- диметилгексановая.