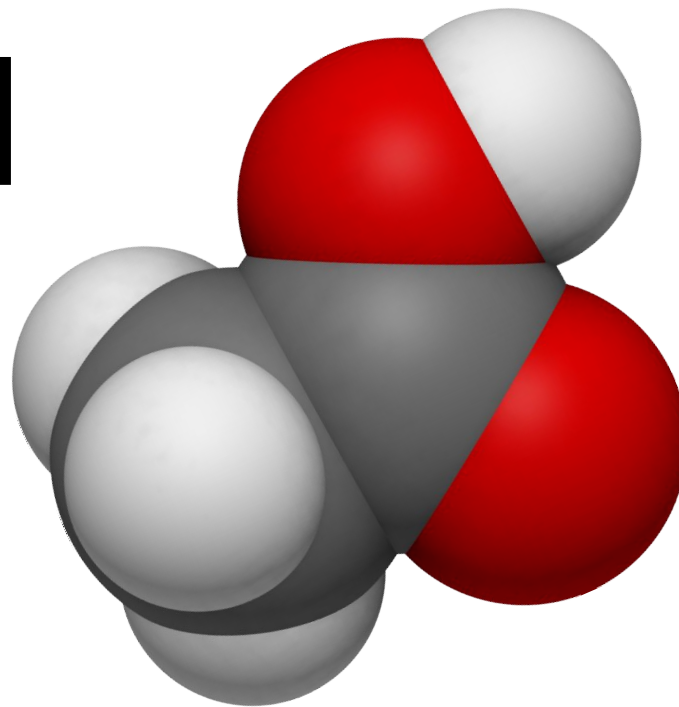
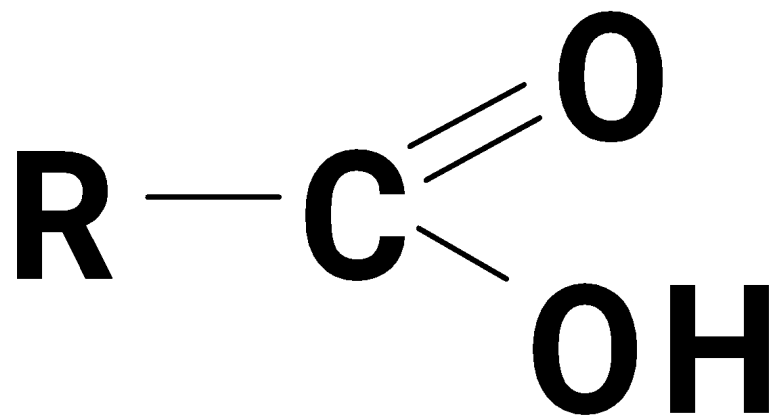
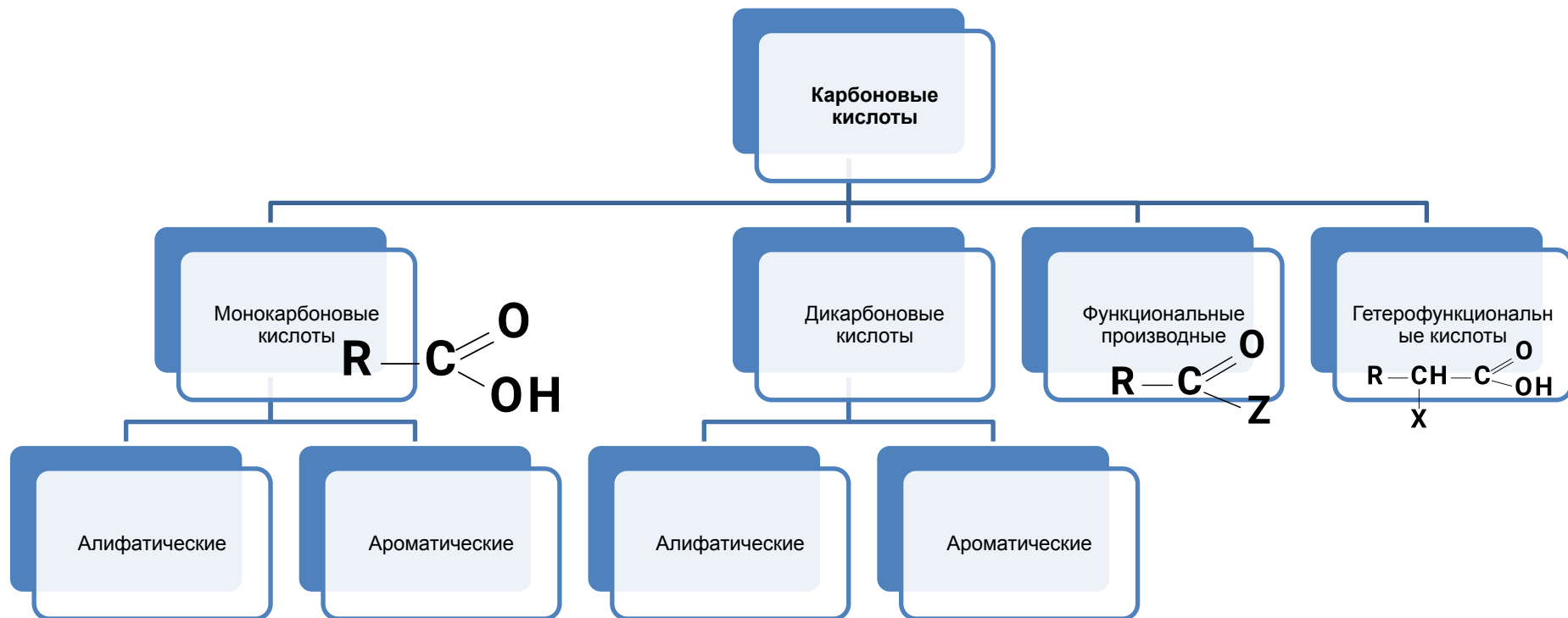


Карбоновые кислоты



Классификация карбоновых кислот



Классификация карбоновых кислот

кислот

- 1. Монокарбоновые

- 1.1. Алифатические, насыщенные C_nH_{2n+1}

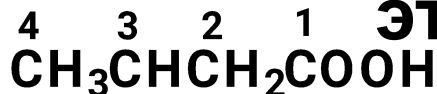


метановая кислота, муравьиная

кислота (формиат)



этановая, уксусная кислота (ацетат)



3-метилбутановая кислота



изовалерьяновая кислота



гексановая кислота

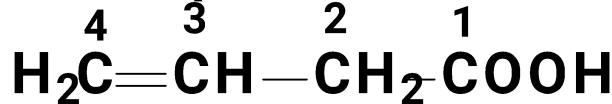
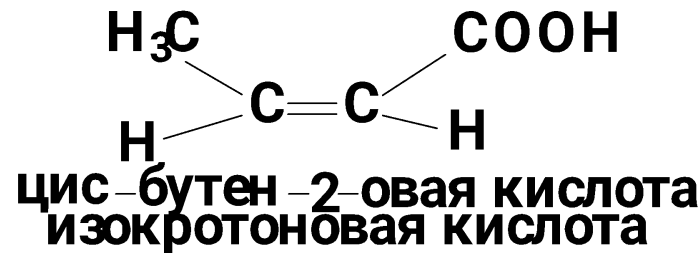
капроновая кислота

(капрат)

Классификация карбоновых кислот

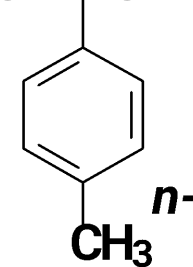
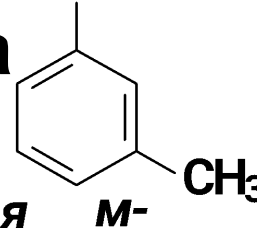
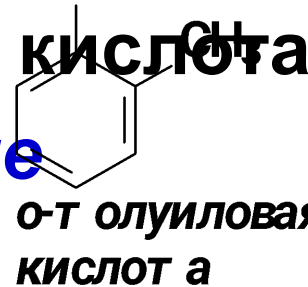
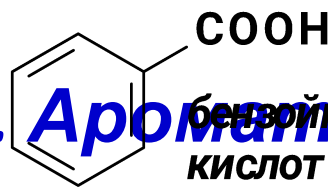
Кислот

- 1.2. Алифатические, ненасыщенные



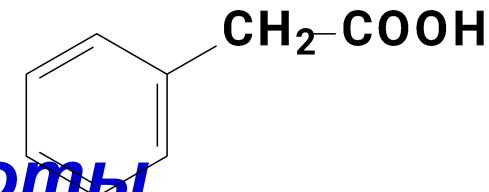
бутен-3-овая, винилуксусная кислота

- 1.3. Ароматические



- 1.4. Жирно-ароматические кислоты

фенилуксусная, фенилуксусная кислота



Классификация карбоновых кислот

- 2. Дикарбоновые

- 2.1. Насыщенные алифатические

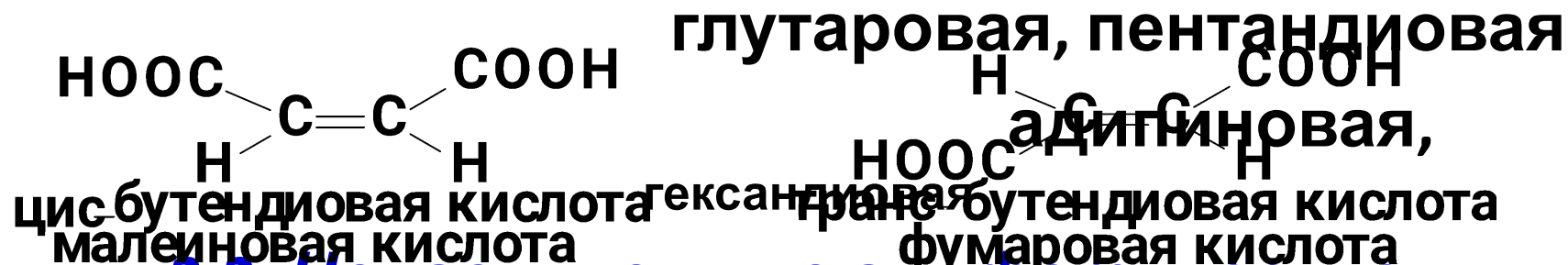
$\text{HOOC}-\text{COOH}$ щавелевая(оксалат) к-та,



$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ малoновая кислота,



янтарная кислота,
 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
бутандиoвая

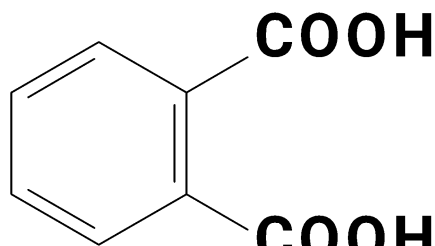


2.2. Ненасыщенные алифатические

Классификация карбоновых кислот

кислот

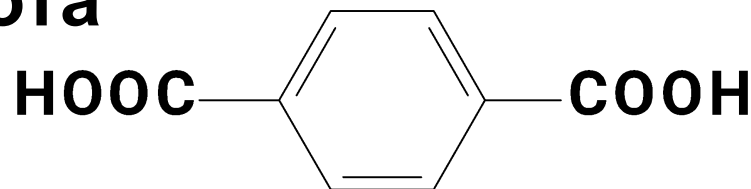
• 2.3. Ароматические



фталевая кислота

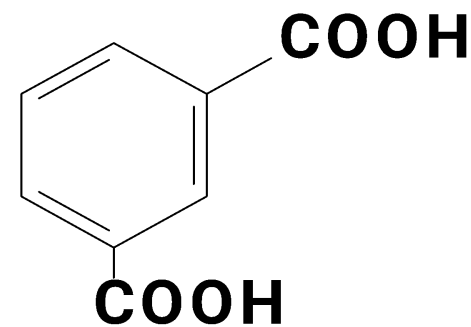
кислота 1,2-бензолдикарбоновая
бензолдикарбоновая

кислота



терефталевая кислота

1,4-бензолдикарбоновая кислота



изофталевая

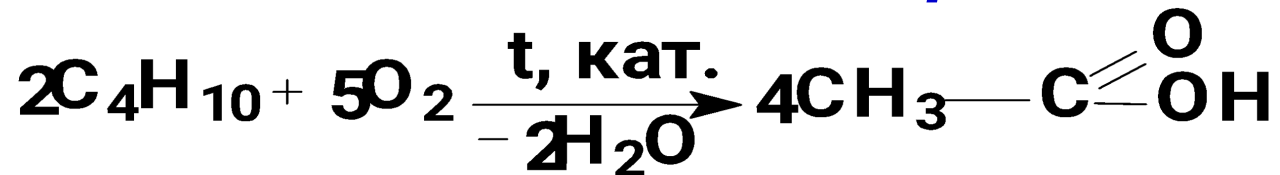
1,3-

кислота

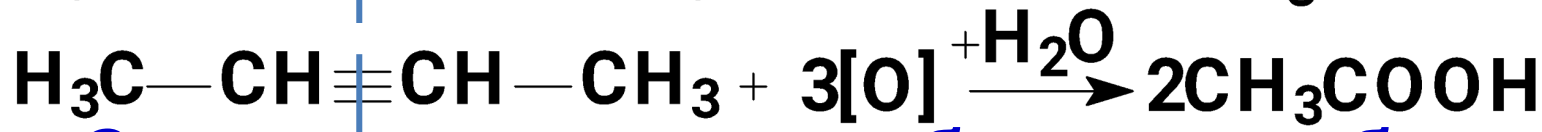
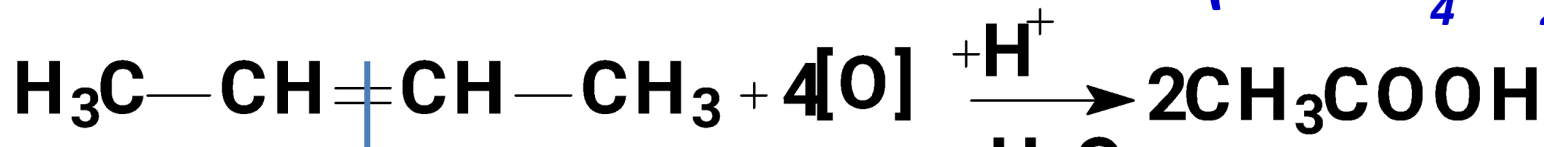
Способы получения

1. Методы окисления:

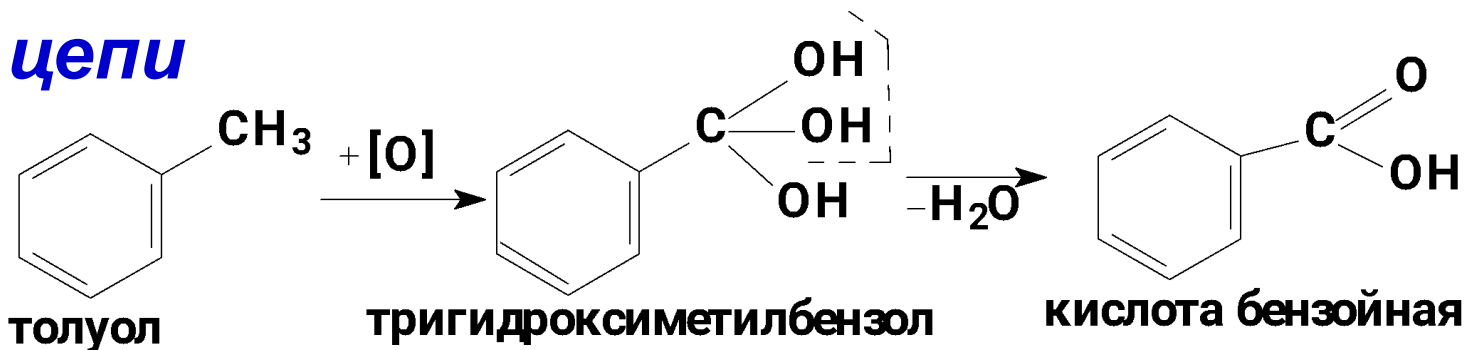
1.1. Окисление алканов кислородом воздуха



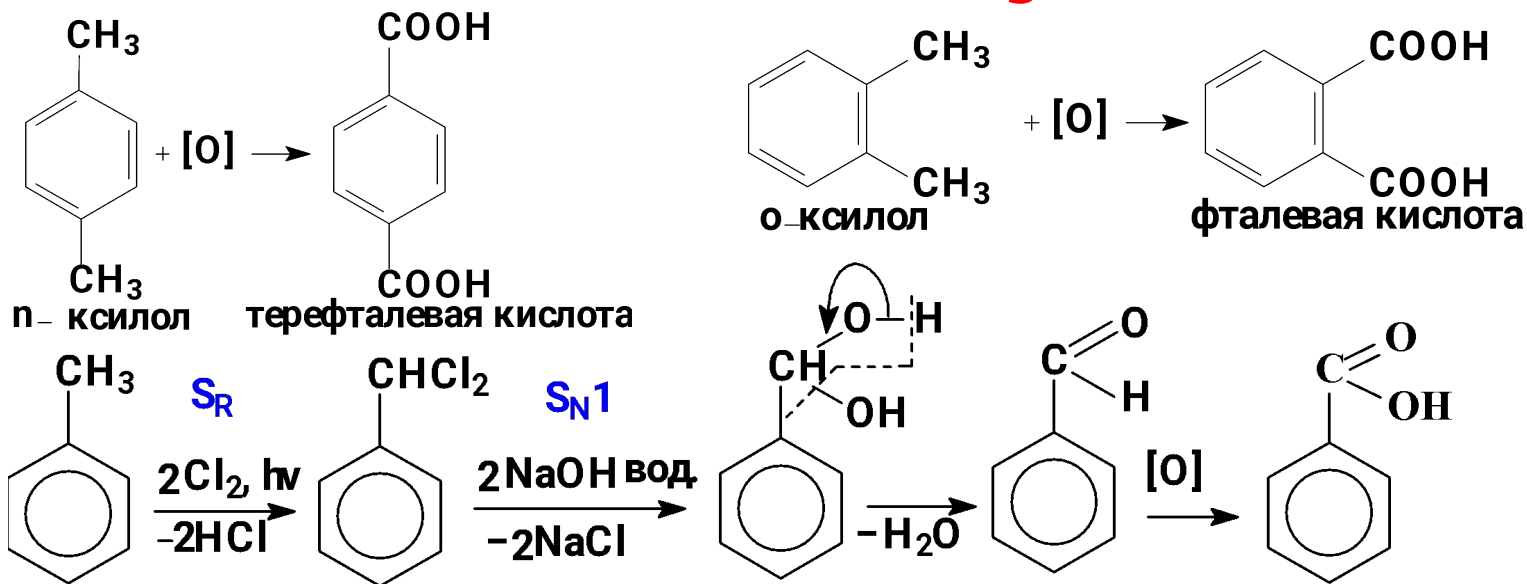
1.2. Окисление алкенов и алкинов ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$)



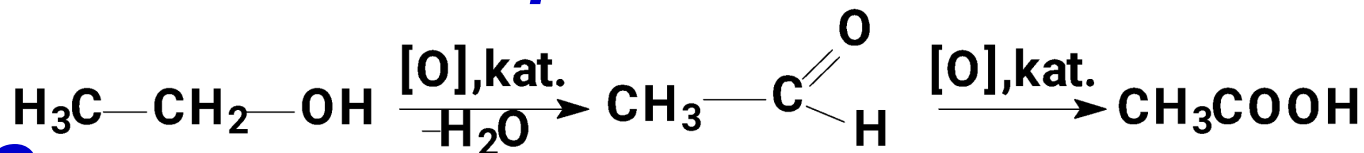
1.3. Окисление гомологов бензола по боковой цепи



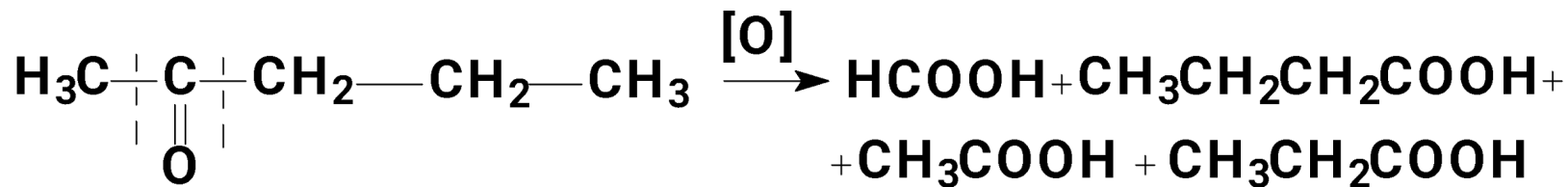
Способы получения



1.4. Окисление спиртов и альдегидов



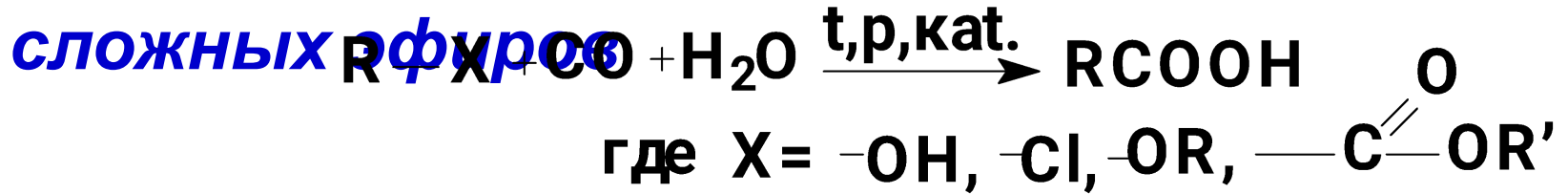
1.5. Окисление кетонов в жестких условиях



Способы получения

2. Методы гидрокарбонилирования:

2.1. из спиртов, галогеналканов, простых и сложных эфиров



2.2. из алкенов и алкинов



3. Металлоорганический синтез

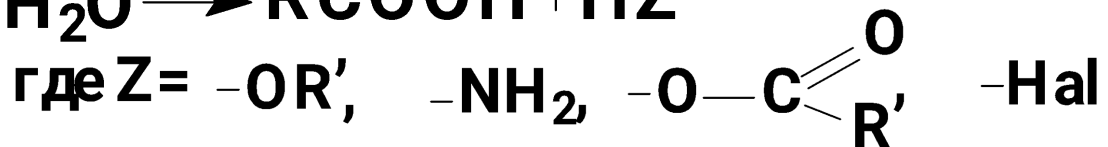
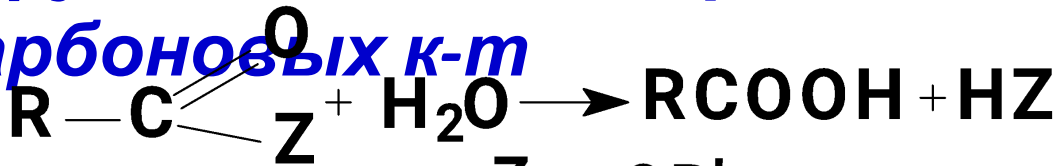


Способы получения

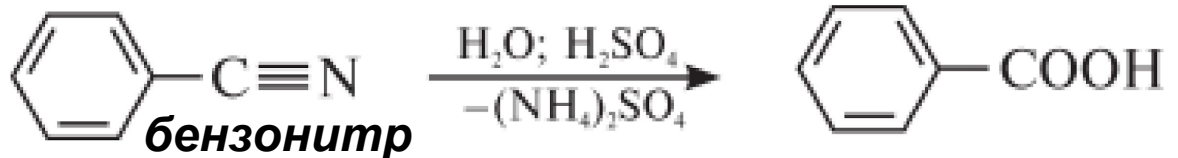
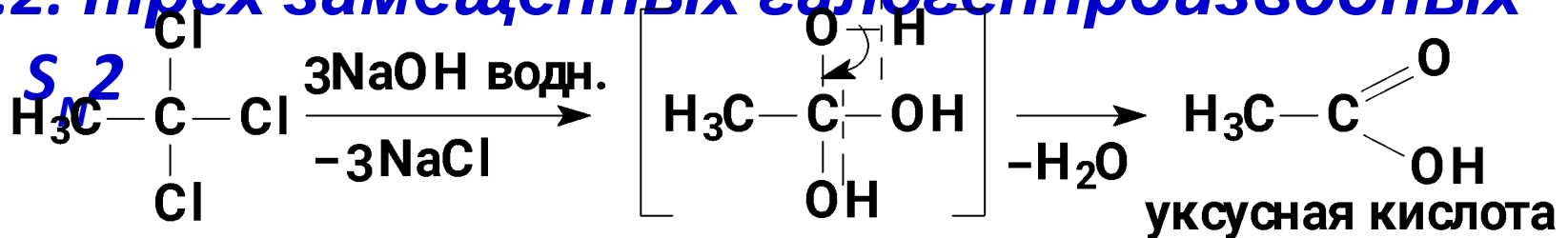
4. Методы гидролиза:

4.1. функциональных производных

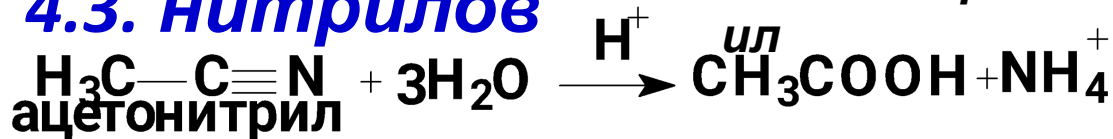
карбоновых к-т



4.2. трех замещенных галогенпроизводных

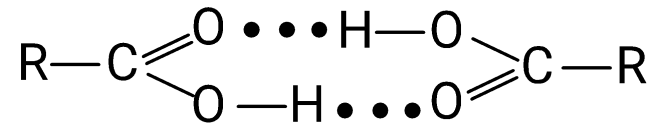


4.3. нитрилов



Физические свойства

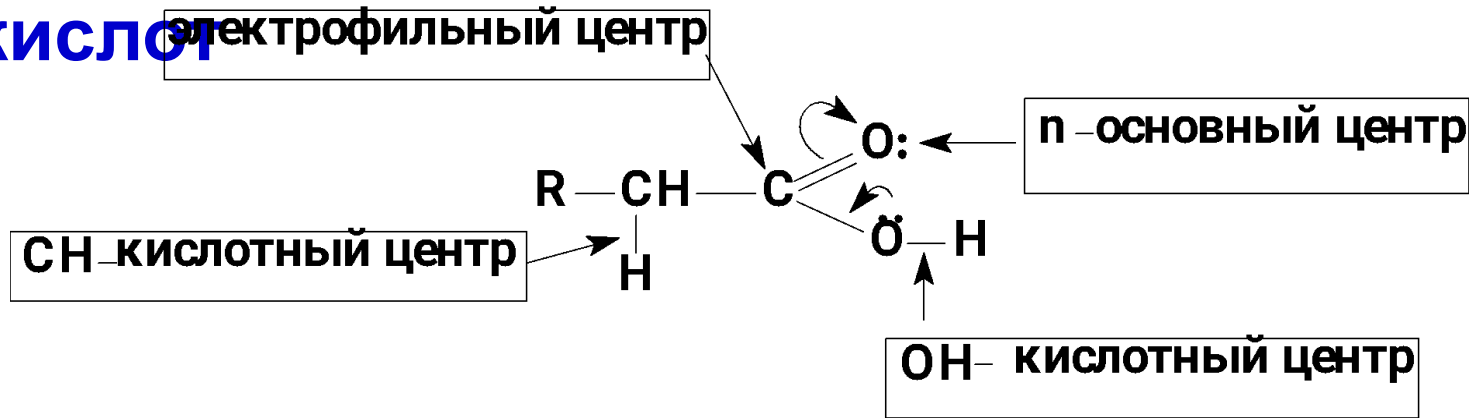
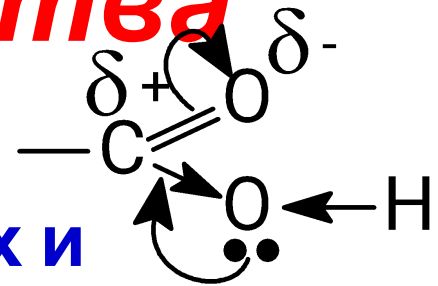
- Начиная с муравьиной кислоты все кислоты жидкости с высокой температурой кипения. Дикарбоновые кислоты – твёрдые вещества.
- Это объясняется наличием водородной связи



- образуются циклические димеры
- Первые представители хорошо растворимы в воде, высшие – нет

Химические свойства

- -C=O мало реакционно способна
- -OH связь длиннее, чем в спиртах и обуславливает химические свойства **ОН-кислот**

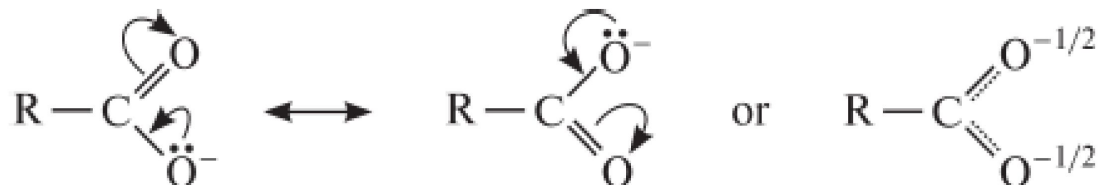


- I. Замещение атома водорода в ОН группе (кислотные свойства)
- II. Нуклеофильное замещение ОН-группы, образуются функциональные производные кислоты
- III. Реакции по углеводородному скелету

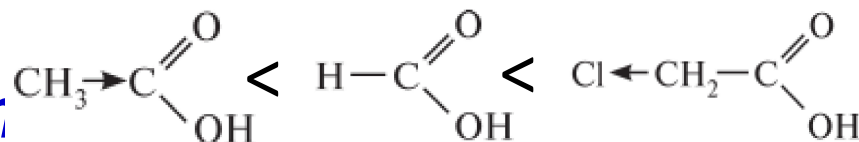
Химические свойства

- **Кислотные свойства: самые сильные OH-кислоты**

Бренстеда



- **Эл/дон. ↓ кислотности**



- **Эл/акц. ↑ кислотность**



Цинка ацетат



Магния ацетат



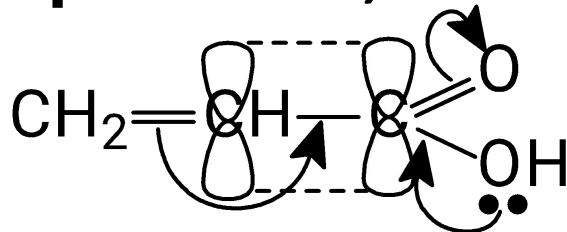
Натрия

ацетат

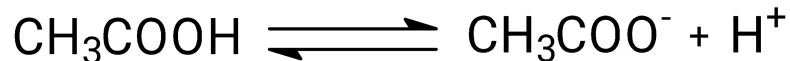
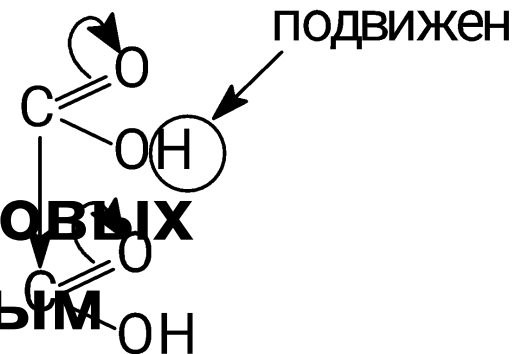


Химические свойства

- Кислотность непредельных выше (\uparrow) из-за π, π -сопряжения, стабилизирующего анион



- Высокая кислотность дикарбоновых кислот обусловлена акцепторным влиянием (*-I эффект*) второй COOH-группы

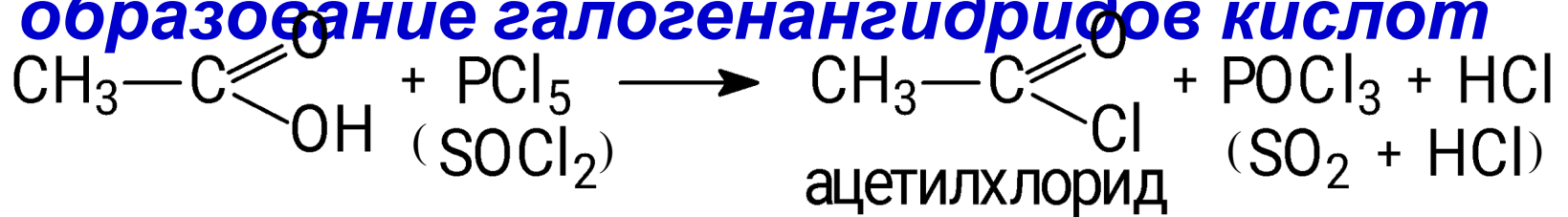


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- для уксусной кислоты $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$; $pK_a = -\lg K_a$; $pK_a = 4,75$
- Сила кислотности характеризуется K_a и pK_a . Чем больше K_a , тем слабее кислота

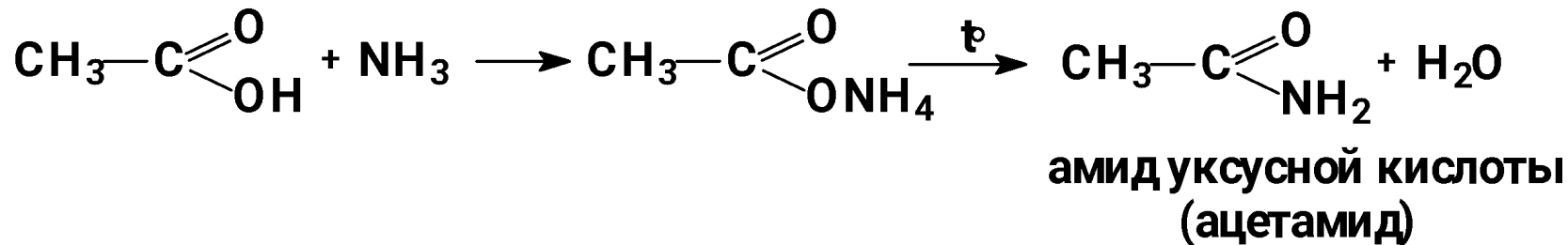
Химические свойства

- 2. Реакции нуклеофильного замещения -ОН (S_N)-функциональные производные карбоновых к-т
- 2.1. Замещение ОН- группы на галоген-
образование галогенангидридов кислот

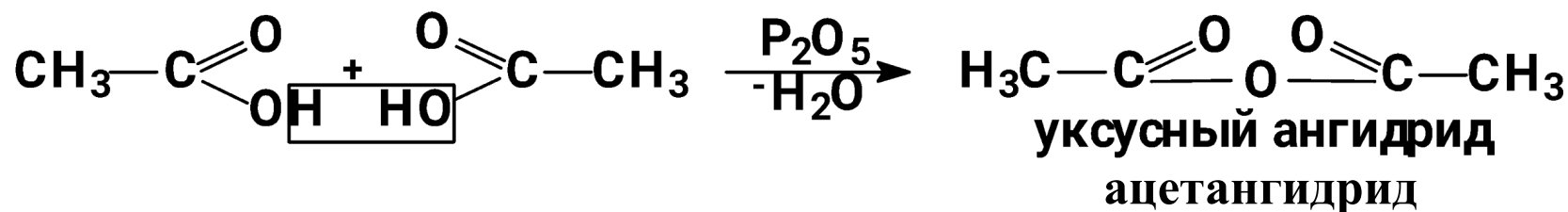


Химические свойства

2.2. Замещение OH - группы на $-NH_2$ - образование амидов кислот

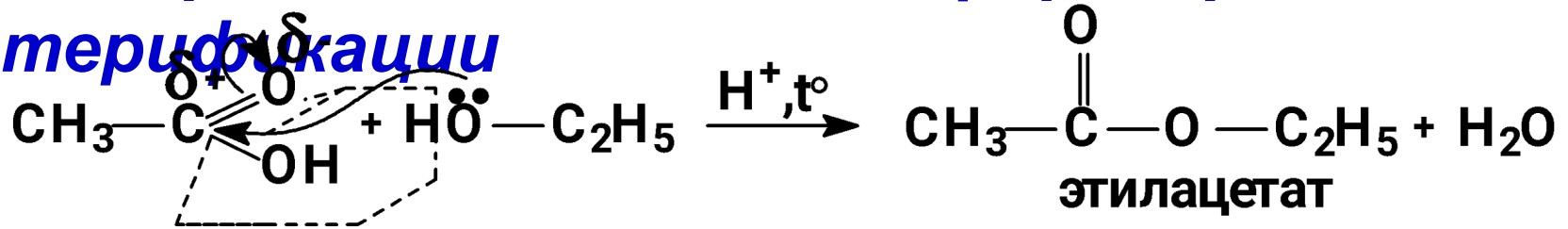


2.3. Замещение OH- группы на $\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ - образование ангидридов кислот

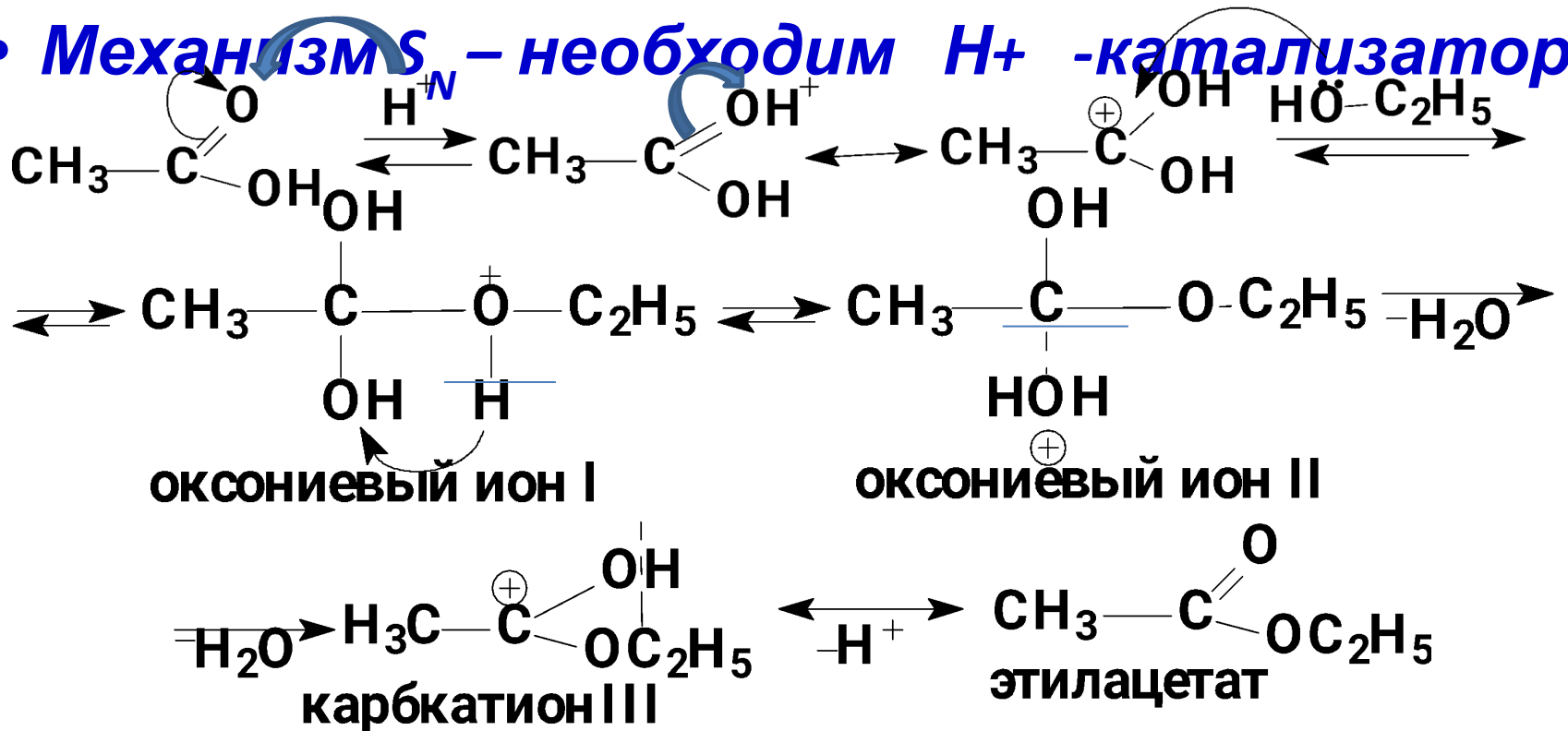


Химические свойства

2.4. Образование сложных эфиров-р-я этерификации



- Механизм S_N – необходим H^+ -катализатор



Химические свойства

3. Реакции идущие по СН-кислотному центру

3.1. Реакция Гелля-Фольгарда-

Зелинского - замещение α-Н на галогены



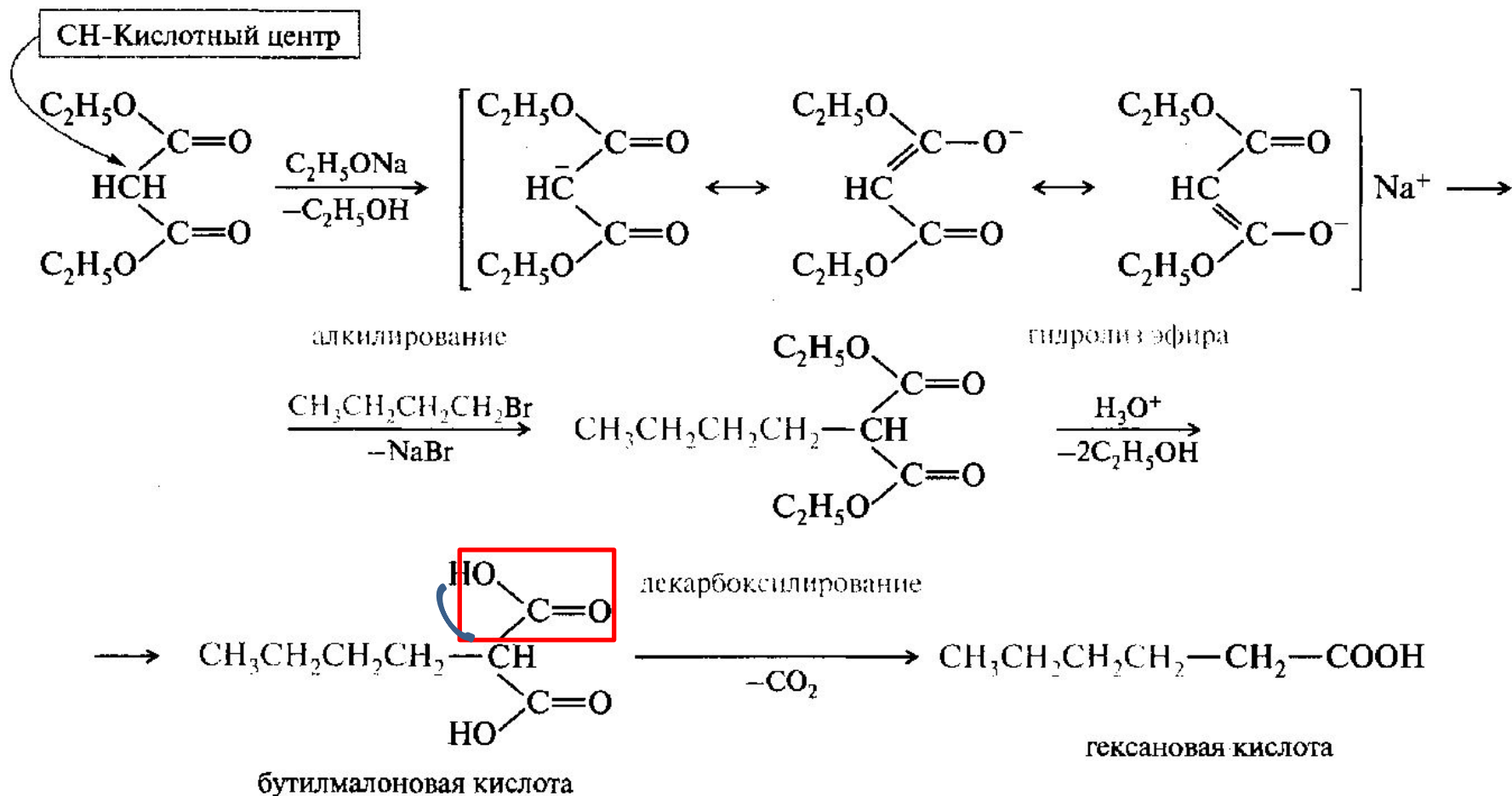
3.2. Реакция присоединения HCl против правила Марковникова



Синтез на основе малонового эфира

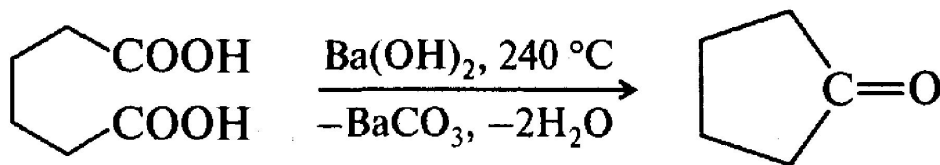
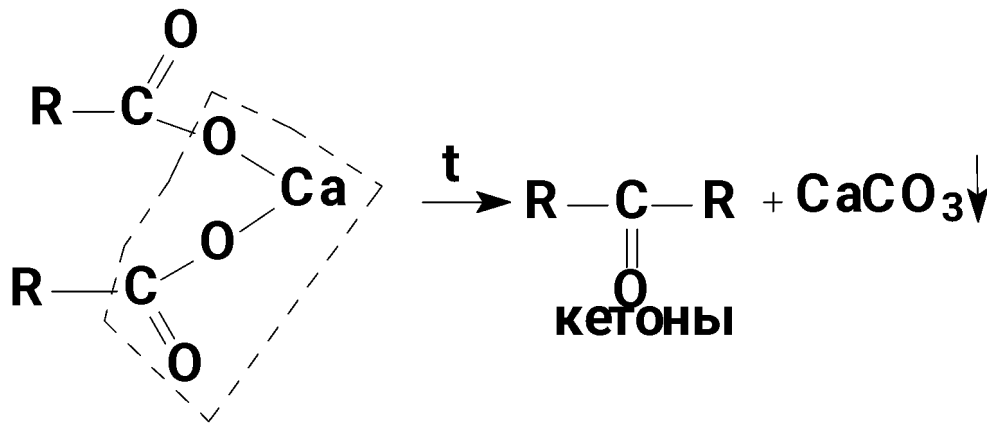
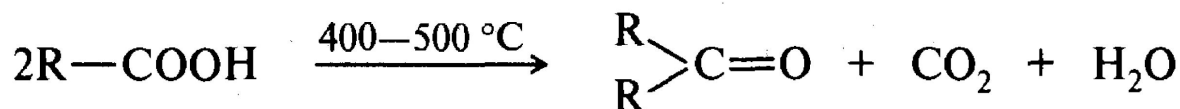
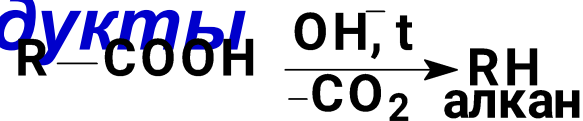
эфира

• 3.3. Алкилирование по СН-кислотному



Химические свойства

- 4. Декарбоксилирование монокарбоновых кислот, при разных условиях образуются разные продукты



адипиновая кислота

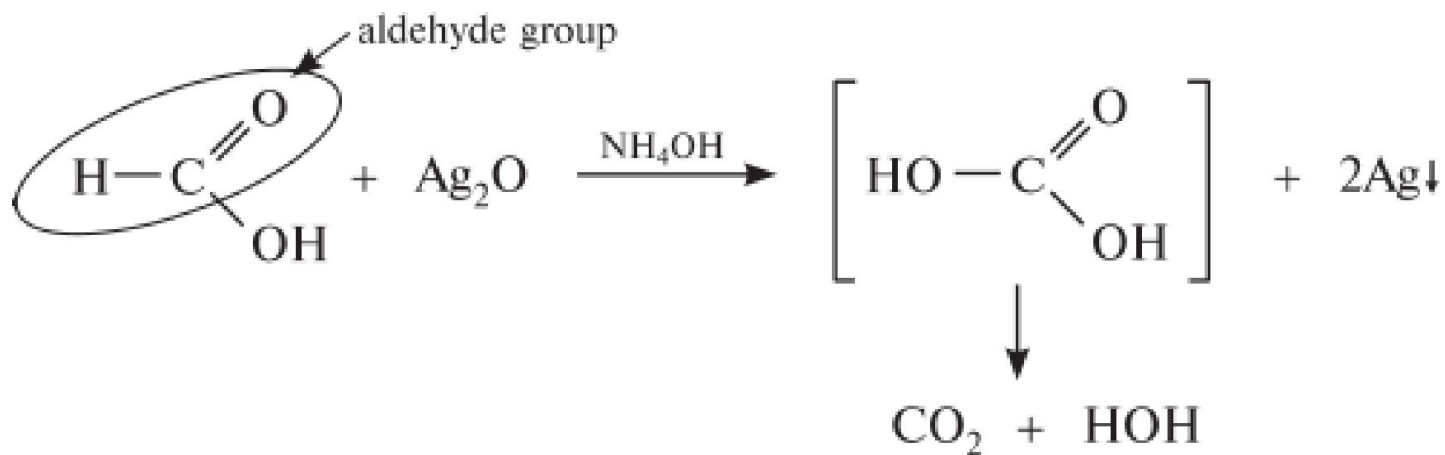
циклопентанон, 80%

Химические свойства

- 5. Окисление



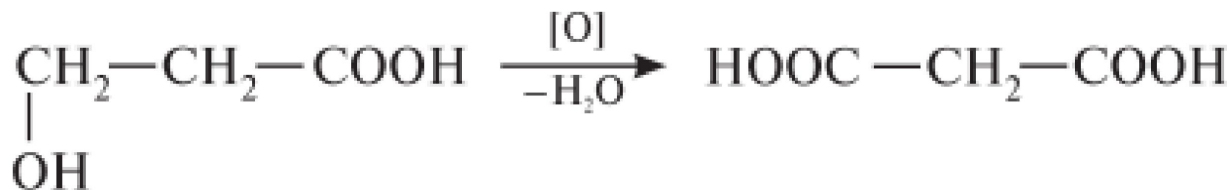
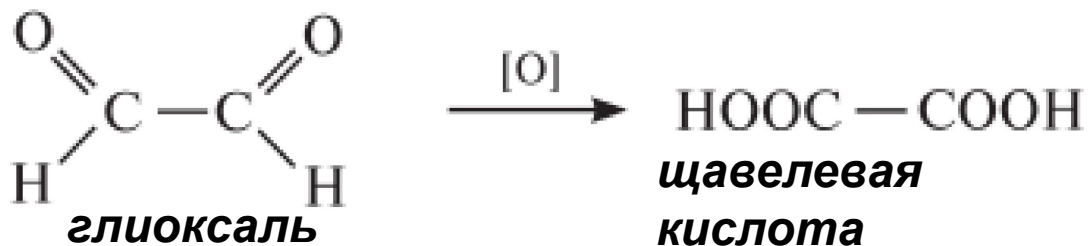
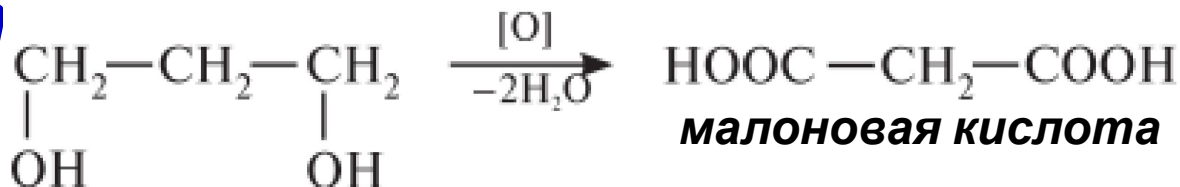
- Реакция «серебряного зеркала» для муравьиной кислоты



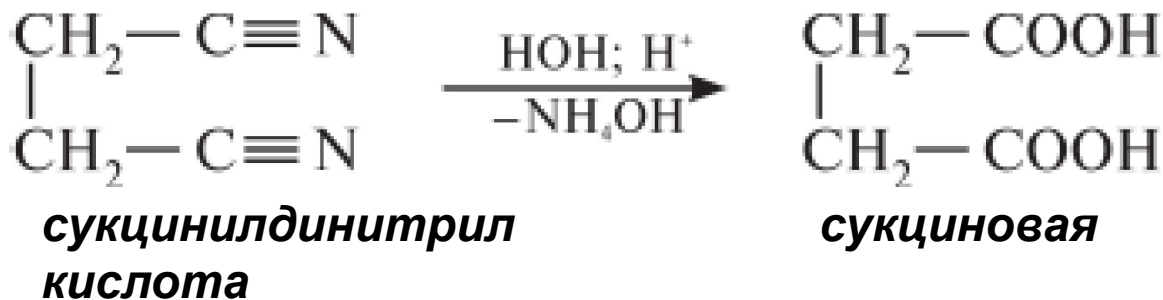
Получение дикарбоновых

кислот

- 1. Окисление диолов, диальдегидов, оксикислот



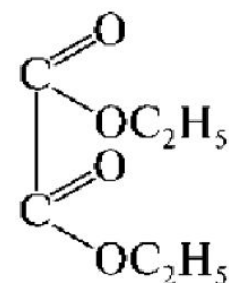
- 2. Гидролиз динитрилов



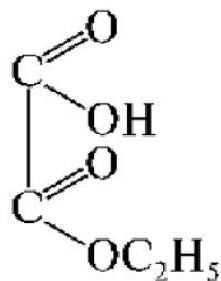
Химические свойства

- 1. Реакции по карбоксильной группе: образование солей, сложных эфиров, галогенангидридов, амидов,

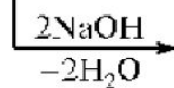
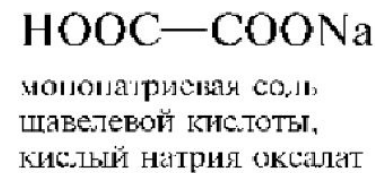
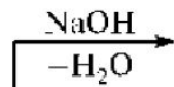
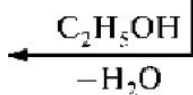
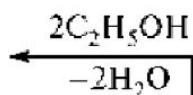
а)



диэтиловый эфир
щавелевой кислоты
(полный эфир)



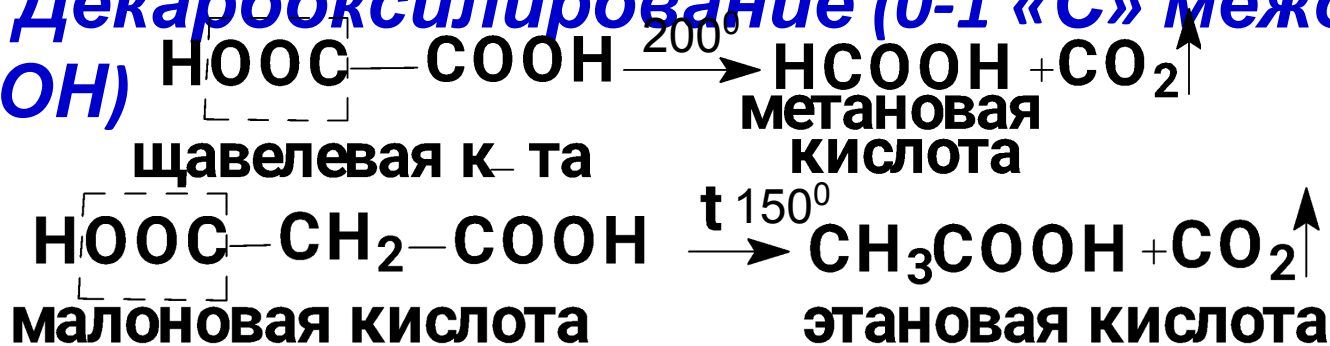
моноэтиловый эфир
щавелевой кислоты
(неполный эфир)



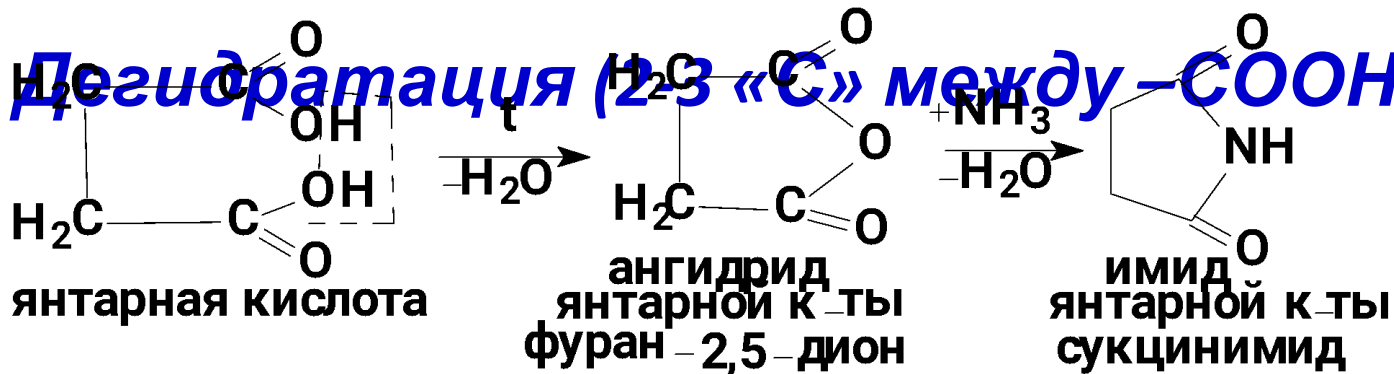
Химические свойства

- 5. Поведение дикарбоновых кислот при нагревании

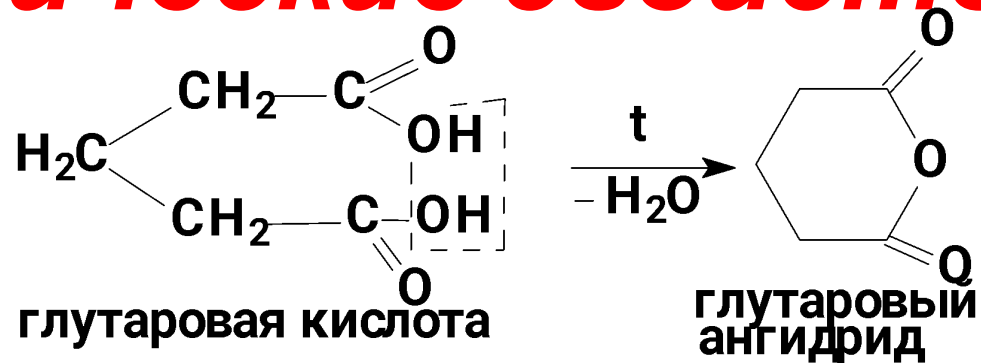
- 5.1. Декарбоксилирование (0-1 «С» между –СООН)



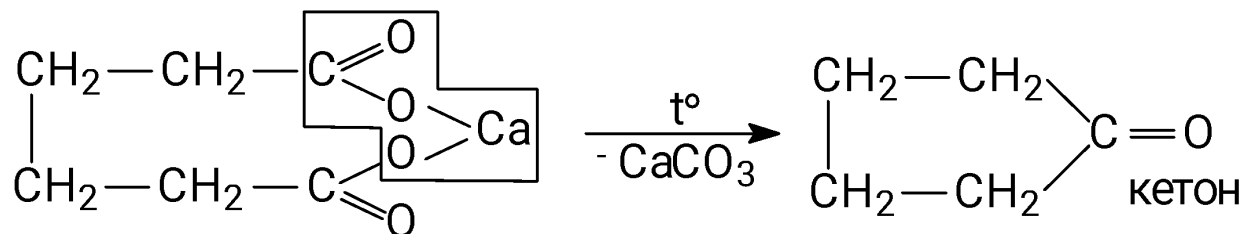
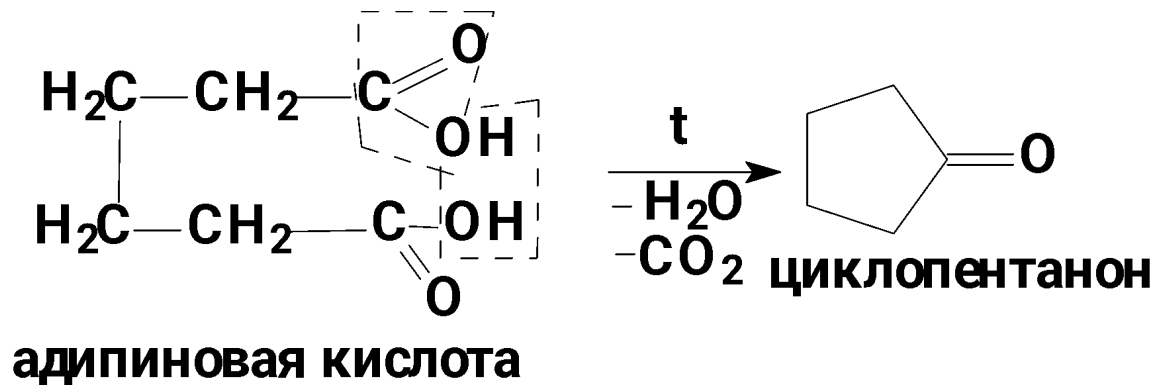
- 5.2. Дегидратация (2-3 «С» между –СООН)



Химические свойства

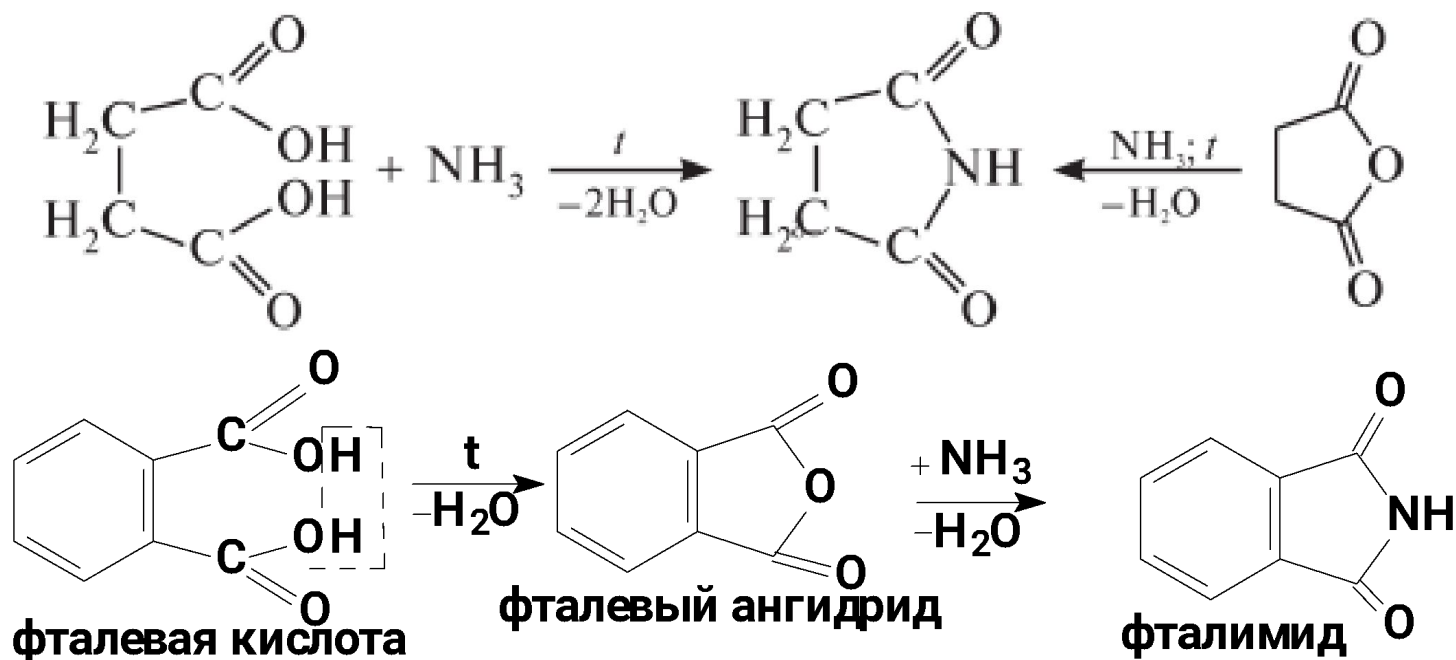


- 5.3. Декарбосилирование и дегидратация (4-5 «С» между $-COOH$)



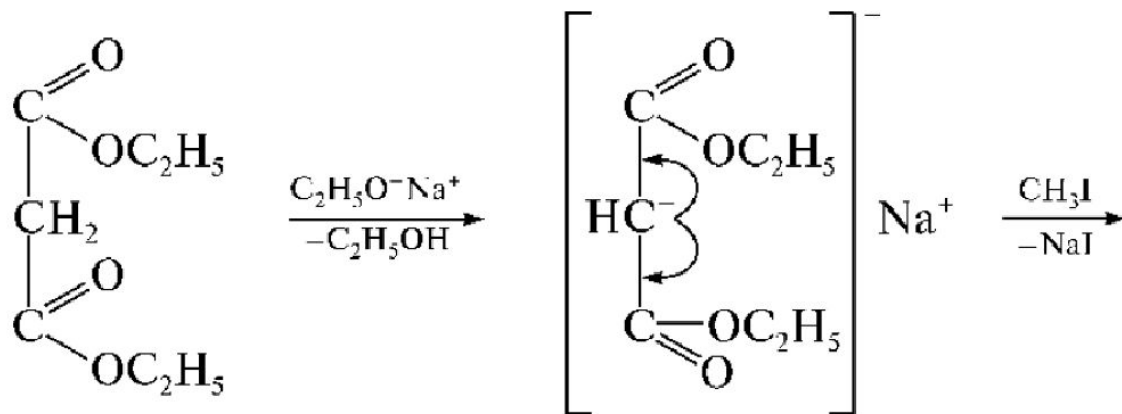
Химические свойства

• 5.4. Образование иминов

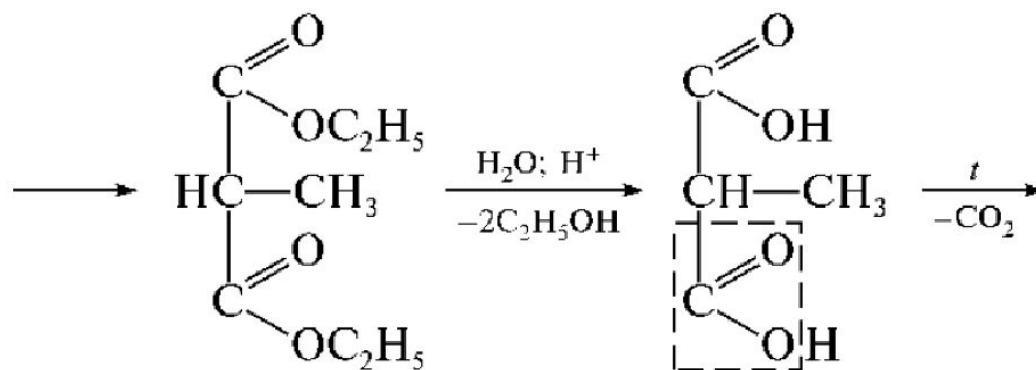


Химические свойства

- Синтез на основе малонового эфира

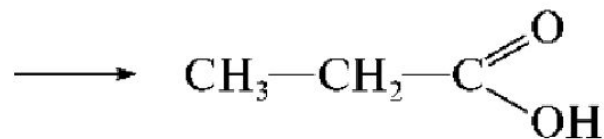


натриймалоновый эфир



метилмалоновый эфир

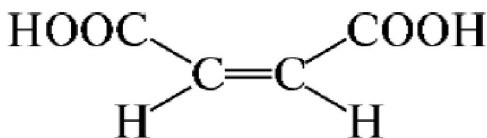
метилмалоновая кислота



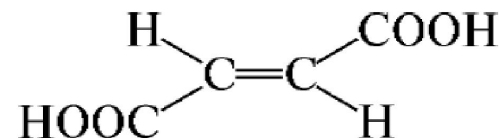
пропионовая кислота

Ненасыщенные дикарбоновые кислоты

Геометрически
изомеры

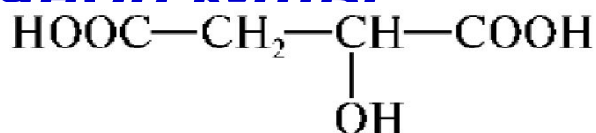


малеиновая кислота,
цис-бутендиовая кислота

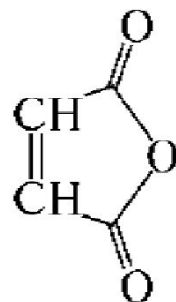
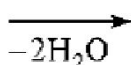


фумаровая кислота,
транс-бутендиовая кислота

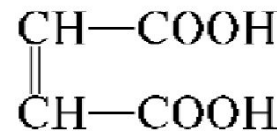
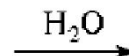
Способы получения: 1. Дегидратацией
яблочной к-ты



яблочная кислота,
гидроксиянтарная кислота



малеиновый
ангидрид

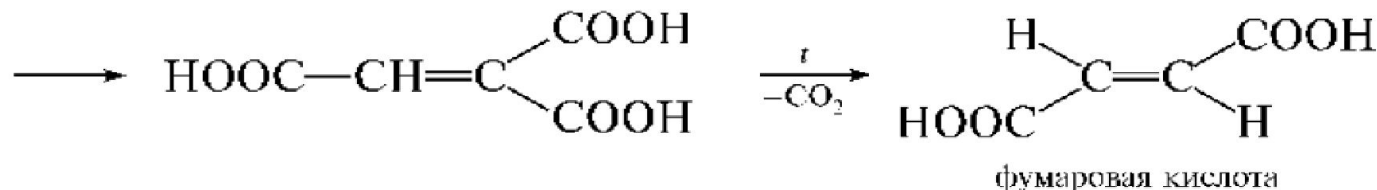
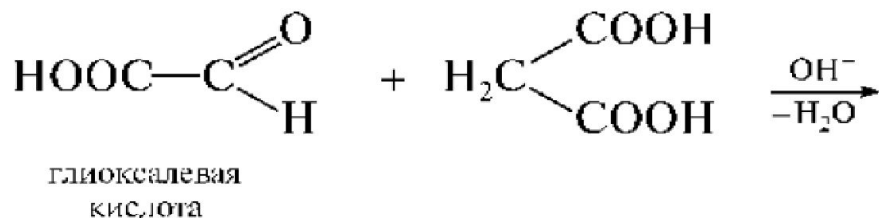


малеиновая
кислота

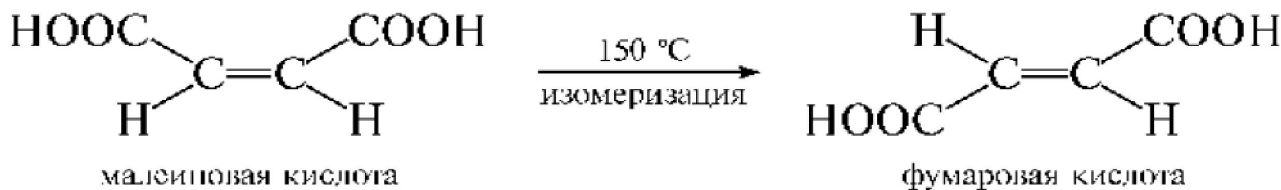
Ненасыщенные дикарбоновые кислоты

- Способы получения
- 2. Конденсацией глиоксальной и малоновой

к-п

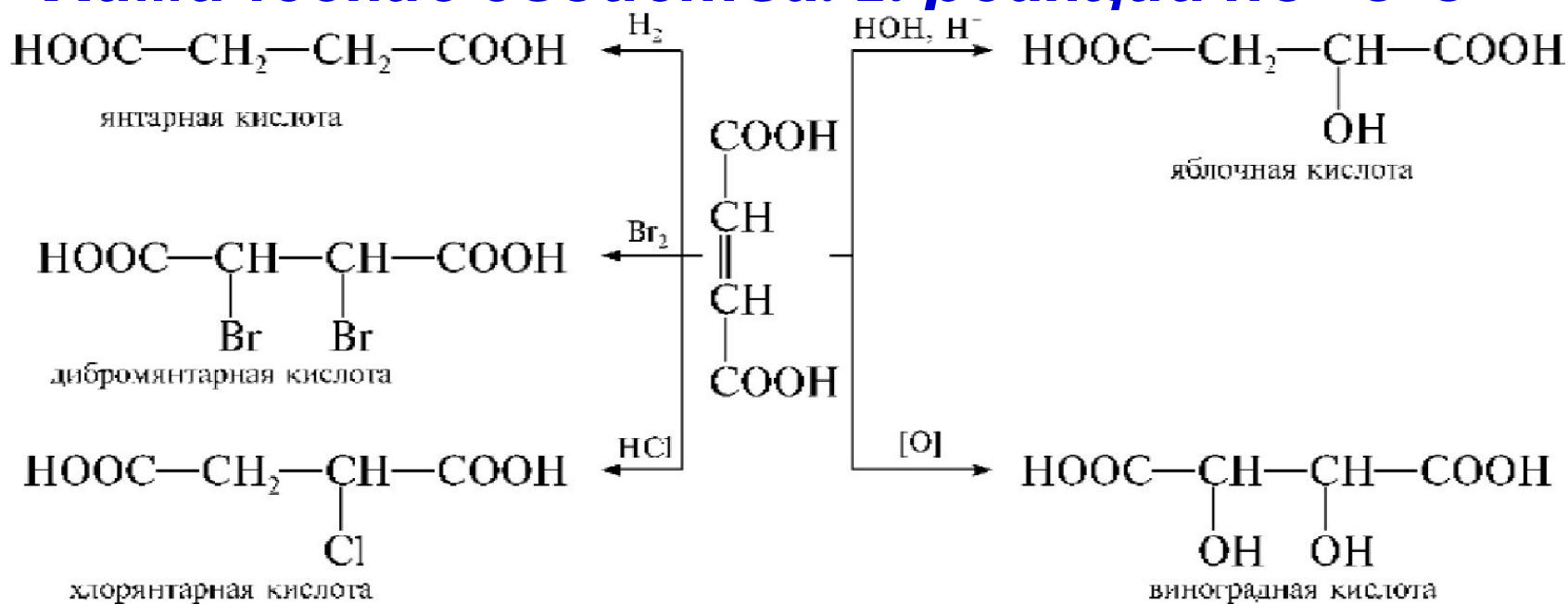


- 3. Изомеризацией малеиновой кислоты

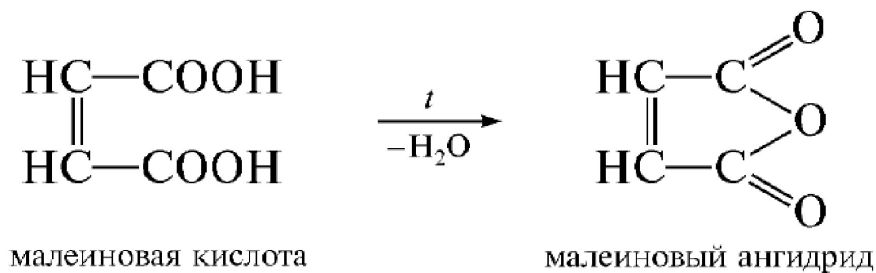


Ненасыщенные дикарбоновые кислоты

- Химические свойства: 1. реакции по $>C=C<$



- 2. Дегидратация при нагревании (фумаровая к-та ангидрид не образует)

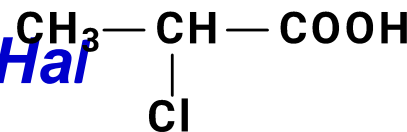


Гетерофункциональные карбоновые

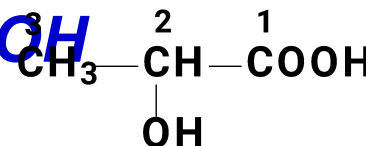
- Общая формула: **кислоты**



- Галогенозамещенные кислоты $X = -\text{Hal}$

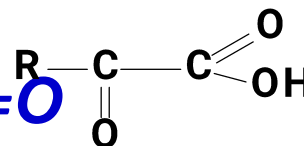


- Гидроксикислоты, фенолокислоты $X = -\text{OH}$

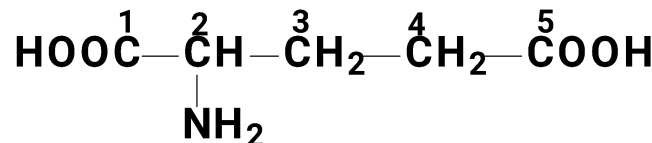


- Оксокислоты

(альдегидо- и кетокислоты) $X = -\text{C}=\text{O}$



- Аминокислоты $X = -\text{NH}_2$



Химические свойства гетерофункциональных карбоновых кислот:

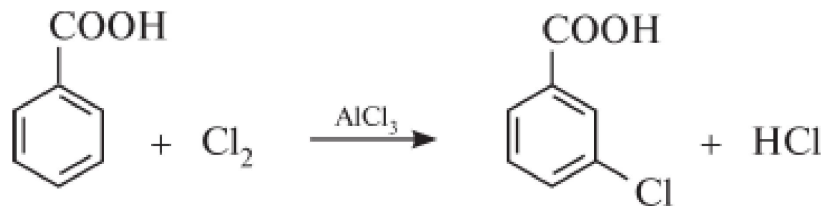
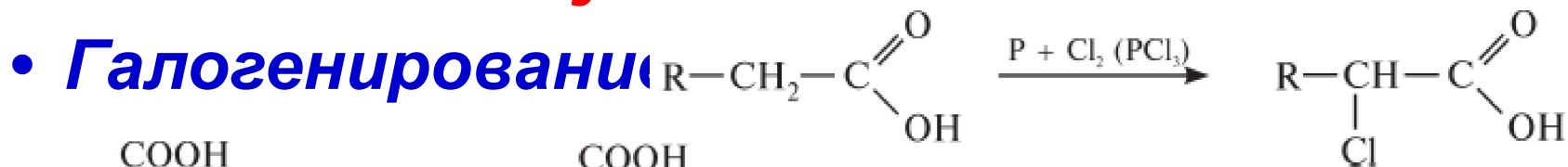
- химические свойства по ФГ
- химические свойства по $-\text{COOH}$
- специфические свойства

I алогенозамещенные карбоновые

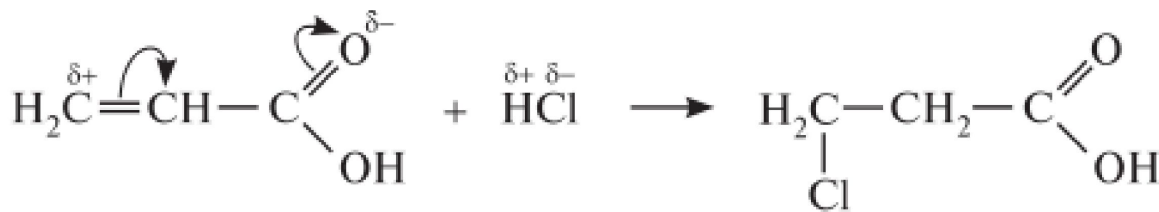
КИСЛОТЫ

- Благодаря -I эффекту карбоксильной группы увеличивается подвижность Hal, он легко замещается на -OH, -CN, -NH₂ группы, особенно, если находится в α положении

- **Методы получения:**

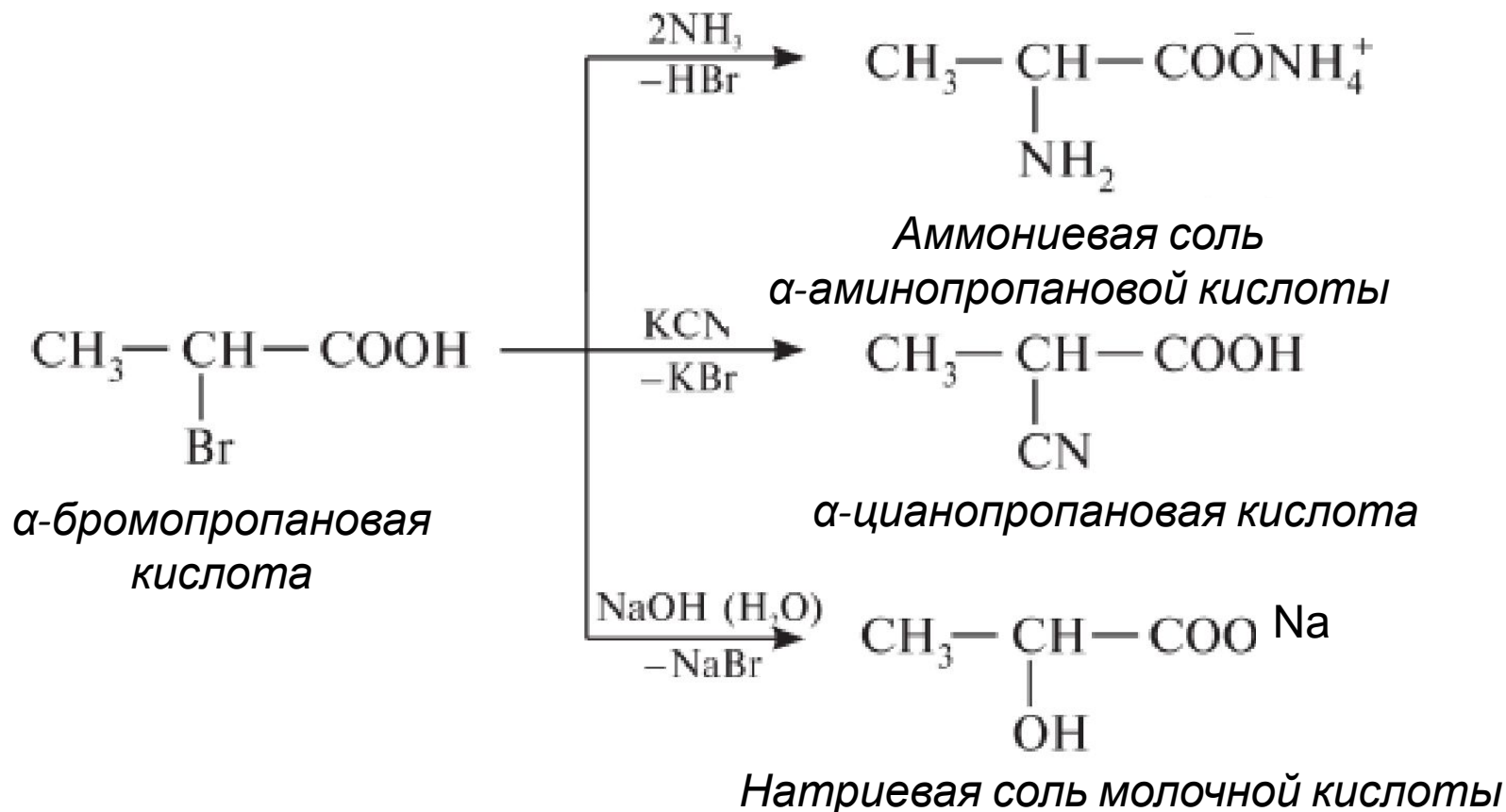


- **Гидрогалогенирование непредельных кислот**



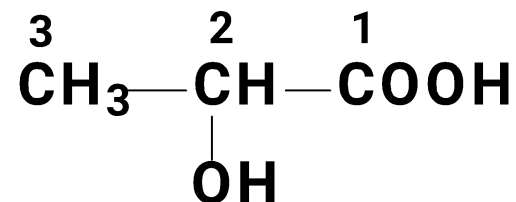
Галогенозамещенные карбоновые кислоты

- Реакции замещения галогена S_N1



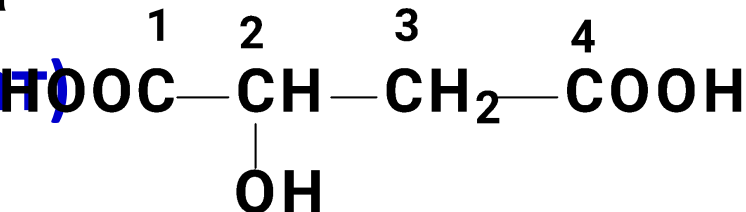
Гидроксикислоты

- **молочная кислота (лактат)**



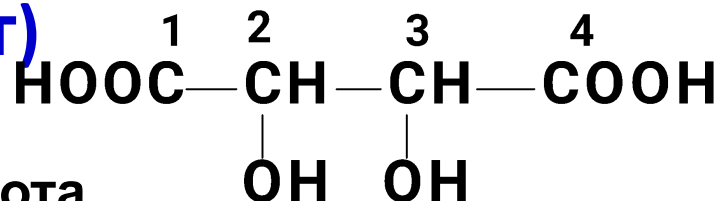
- 2-гидроксипропановая кислота
- α – гидроксипропионовая кислота

- **яблочная кислота (малат)**



- 2-гидроксипропанандиовая кислота
- α – гидроксиянтарная кислота

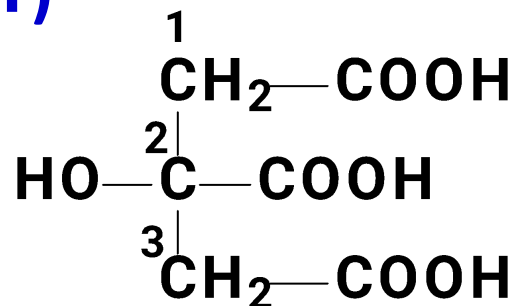
- **винная кислота (тартрат)**



- дигидроксиянтарная кислота
- 2,3- дигидроксипропанандиовая кислота

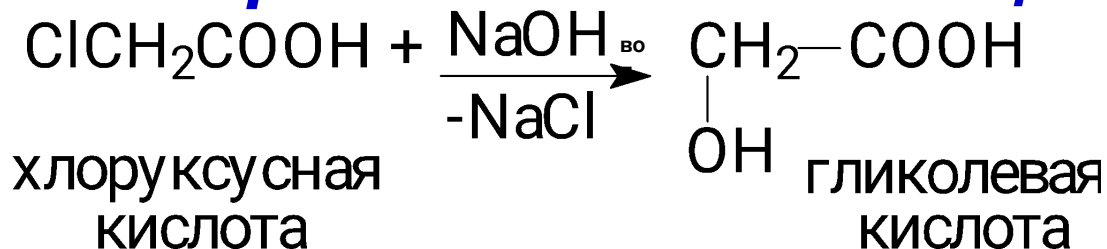
- **лимонная кислота (цитрат)**

- 2-гидрокси-1,2,3-трикарбоновая к-та

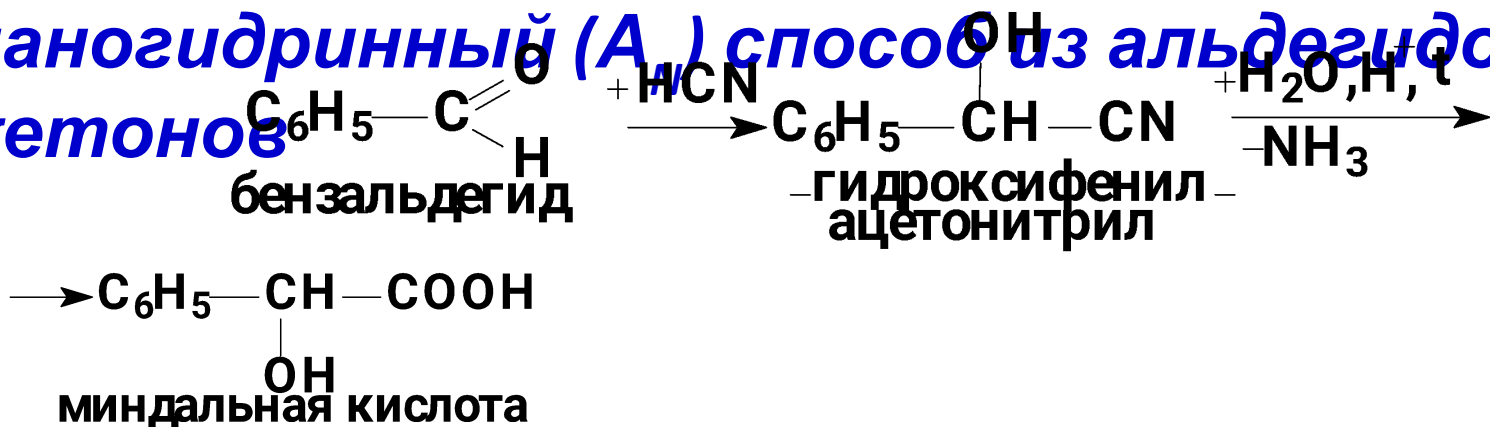


Получение

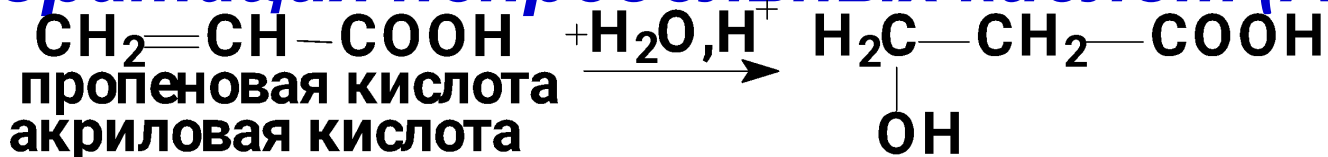
1. Щелочной гидролиз галогензамещенных к-т (S_N2)



2. Цианогидринный (A_N) способ из альдегидов и кетонов



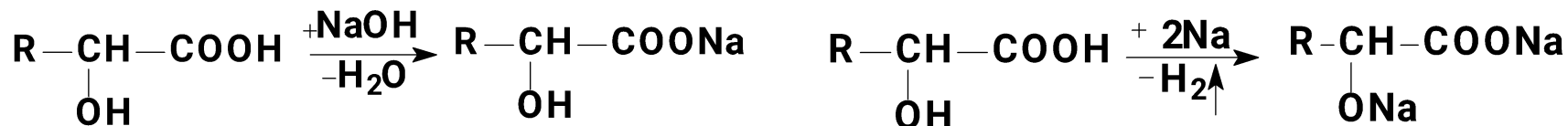
3. Гидратация непредельных кислот (A_E)



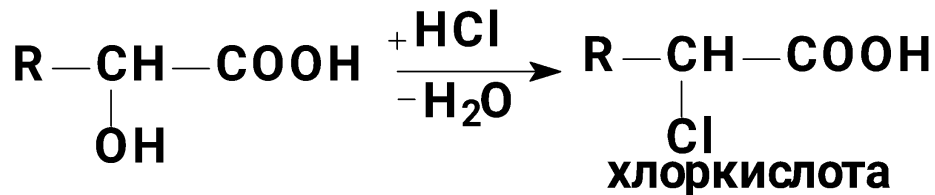
Химические свойства

гидроксикислот

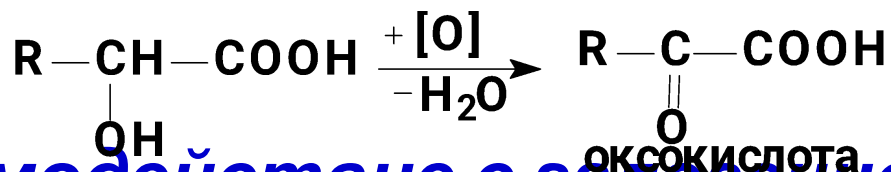
1. Взаимодействие со щелочью, с натрием



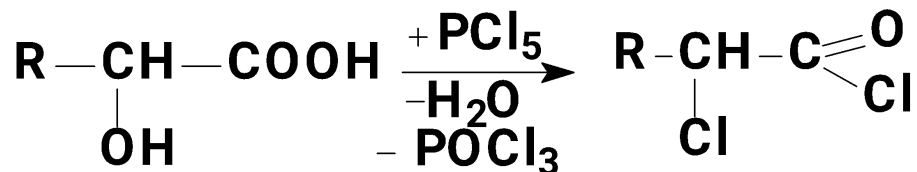
2. Взаимодействие с кислотой



3. Окисление

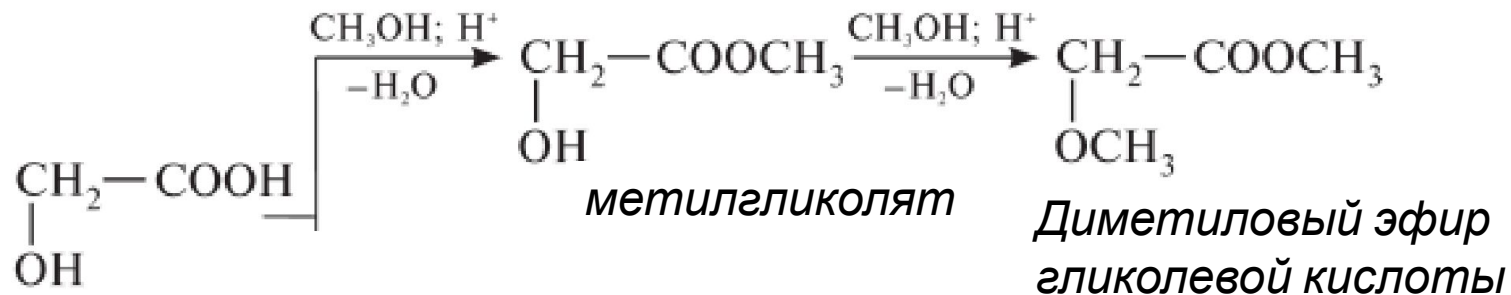


4. Взаимодействие с галогенидами фосфора

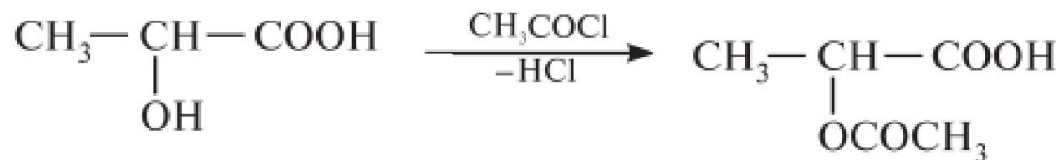


Химические свойства гидроксикислот

- 5. Взаимодействие со спиртами

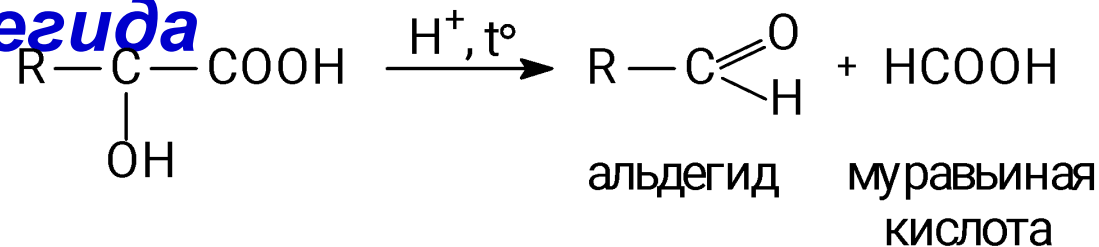


- 6. Взаимодействие с галогенангидридами кислот

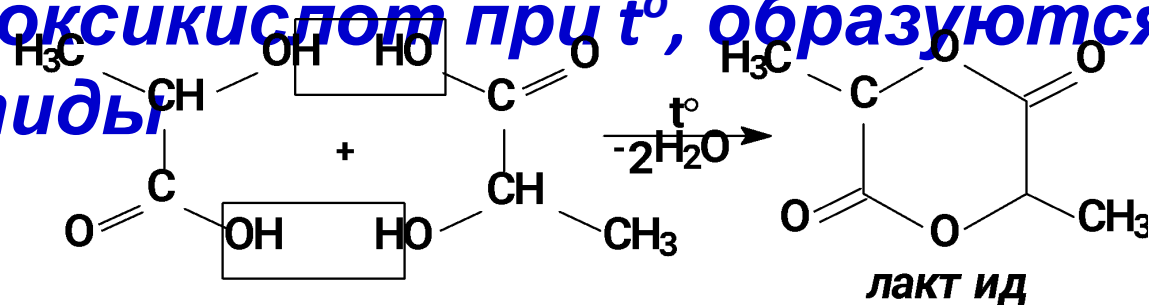


Особенности химических свойств:

- Расщепление в присутствии минеральных кислот до муравьиной кислоты и альдегида



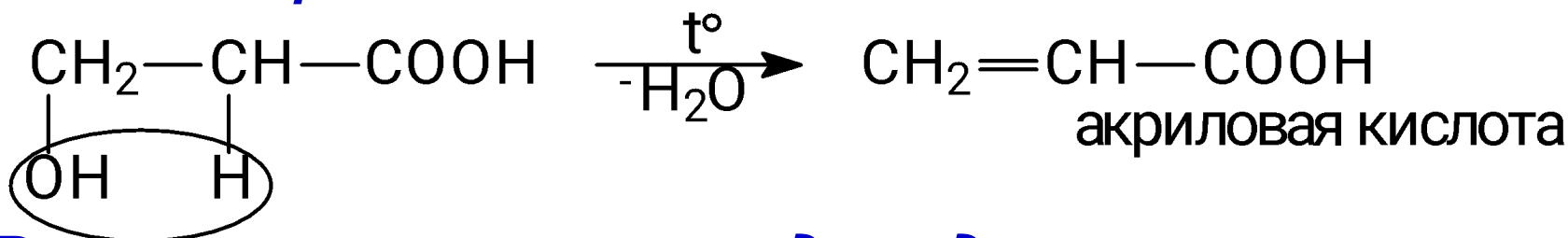
- Межмолекулярная дегидратация α -гидроксикислот при t° , образуются лактиды



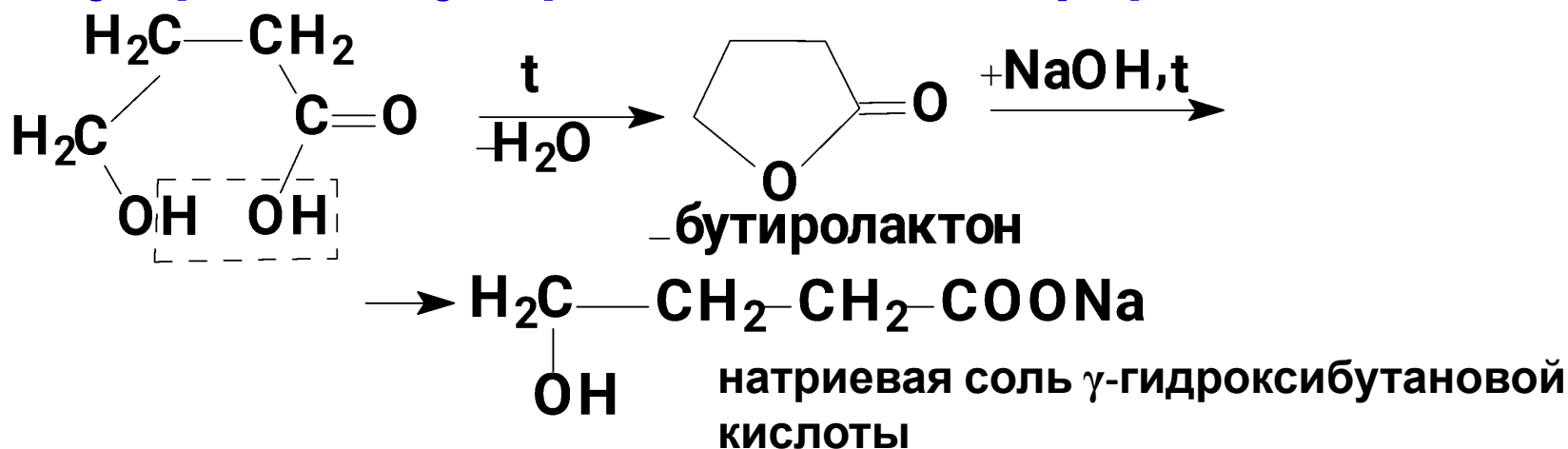
Особенности химических

свойств:

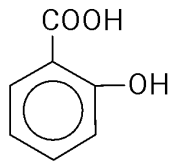
- Внутримолекулярная дегидратация β -гидроксикислот при t° , образуются α, β -ненасыщенные кислоты



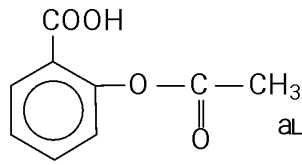
- Внутримолекулярная дегидратация γ, δ -гидроксикислот, образуются внутримолекулярные сложные эфиры – лактоны



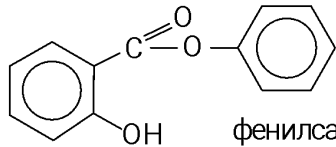
Фенолокислоты



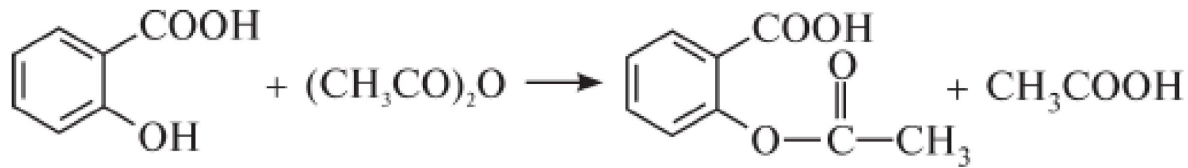
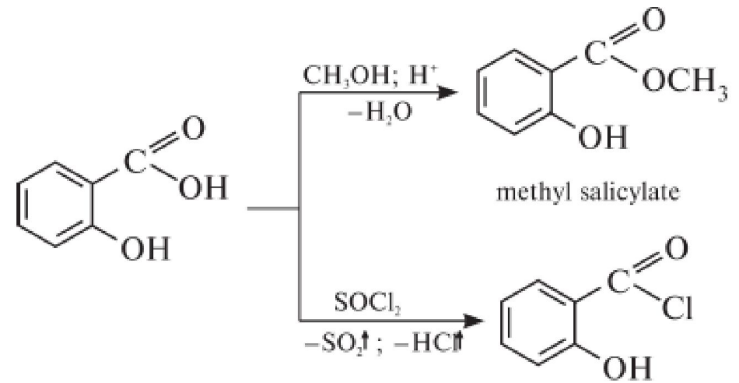
салициловая кислота



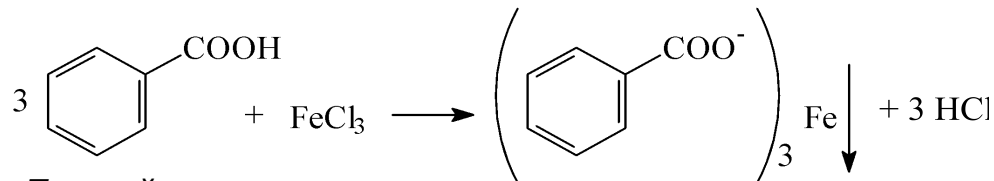
ацетилсалициловая кислота



фенилсалицилат

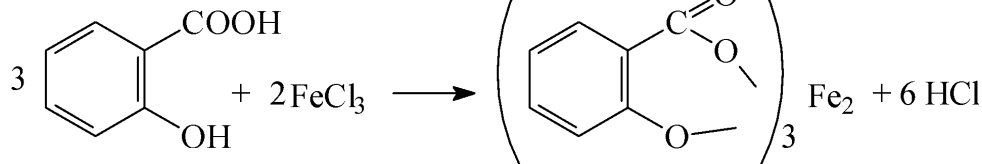


Реакции с хлоридом железа



Бензойная кислота

Бензоат железа

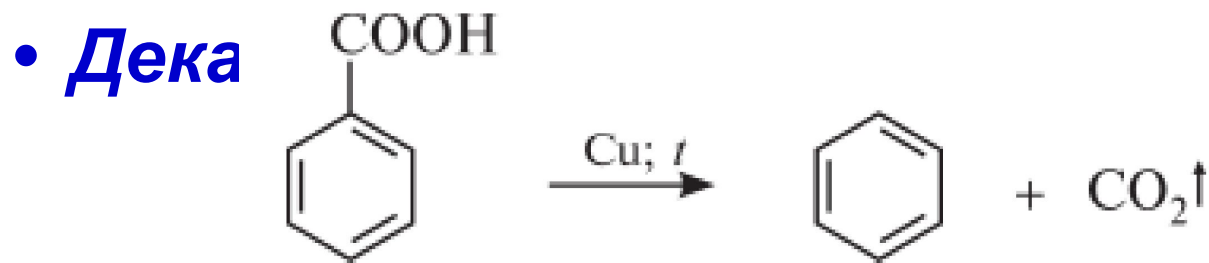
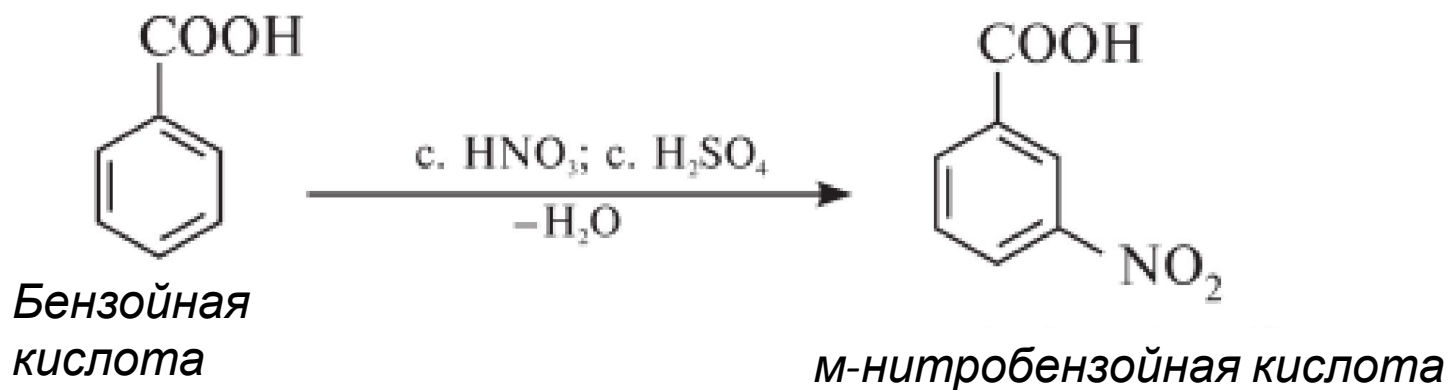


Салициловая кислота

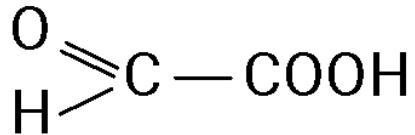
Салицилат железа

Химические свойства ароматических кислот

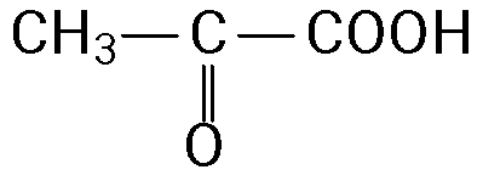
- **-COOH** мета-ориентант S_E



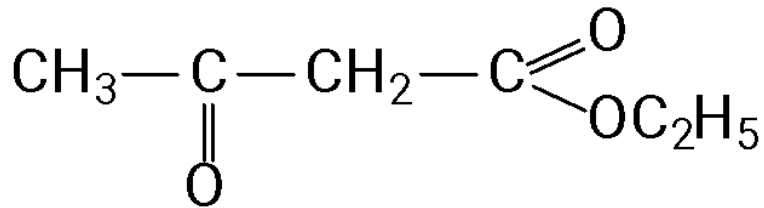
Оксокислоты (альдегидо- и кето-)



глиоксиловая в незрелых фруктах
(глиоксалева)

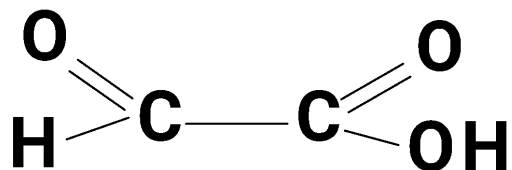


пировиноградная
ИЗ (пируват)

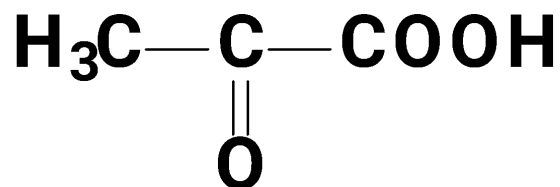


ацетоуксусный эфир (кислота)
 β -оксокислота

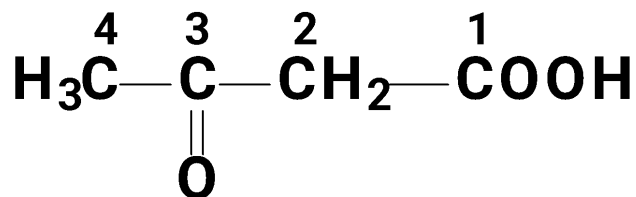
Альдегидо- и кетокислоты



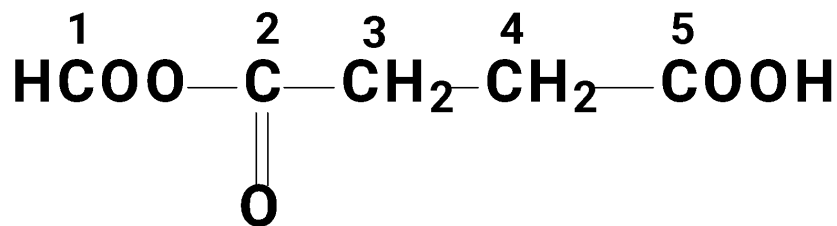
оксоэтановая к-та
глиоксальная
формилметановая
формилмуравьиная



2-оксопропановая
-кетопропионовая
пировиноградная



3-оксобутановая к-та
-кетомасляная
ацетилуксусная

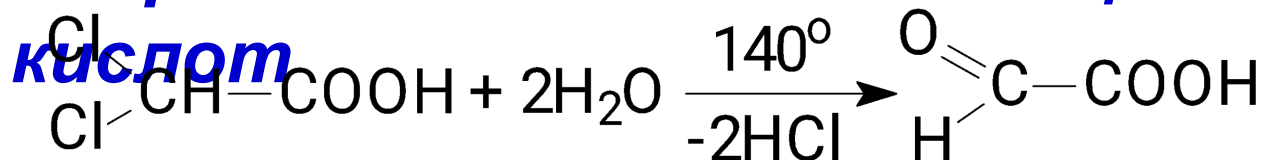


2-оксопентандиовая кислота
-кетоглутаровая кислота

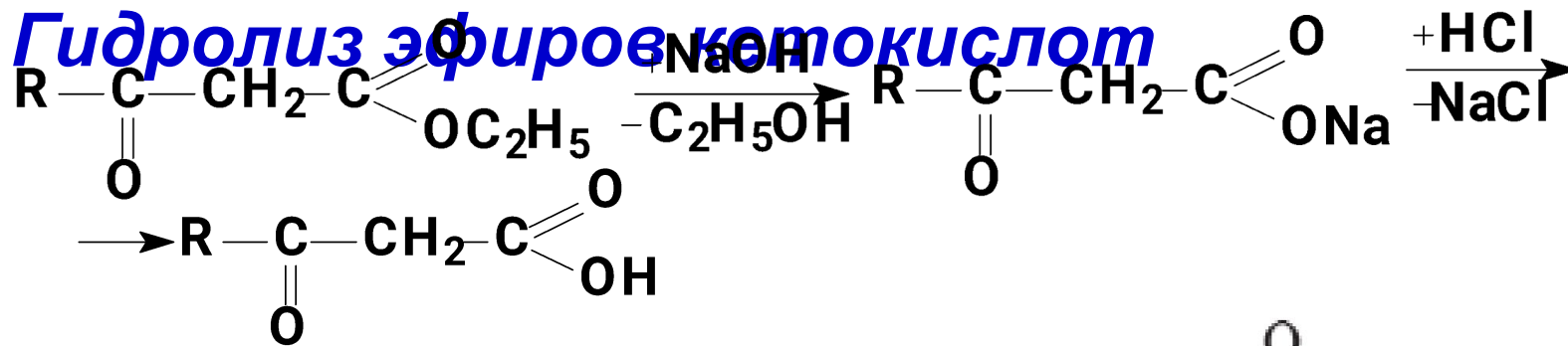
Получение альдегидо- и

кетокислот

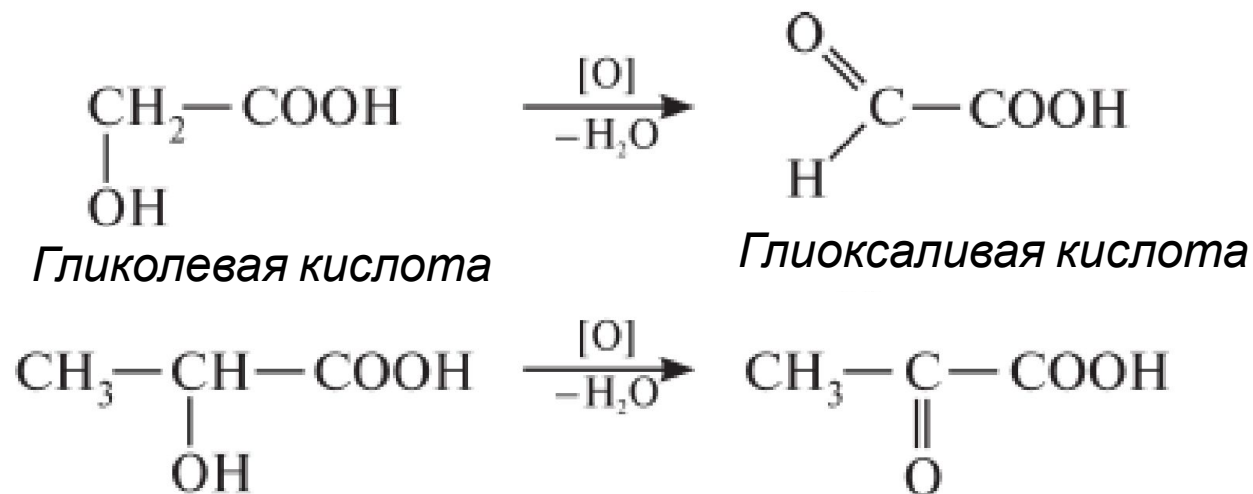
1. Гидролиз из дигалогензамещенных кислот



2. Гидролиз эфиров кетокислот



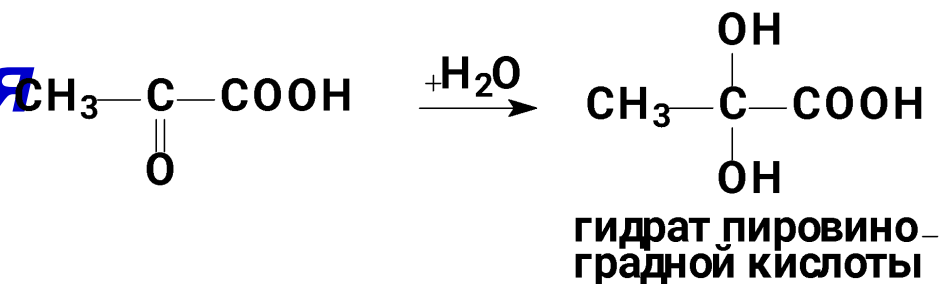
3. Окисление гидроксикислс



Химические свойства альдегидо- и кетокислот

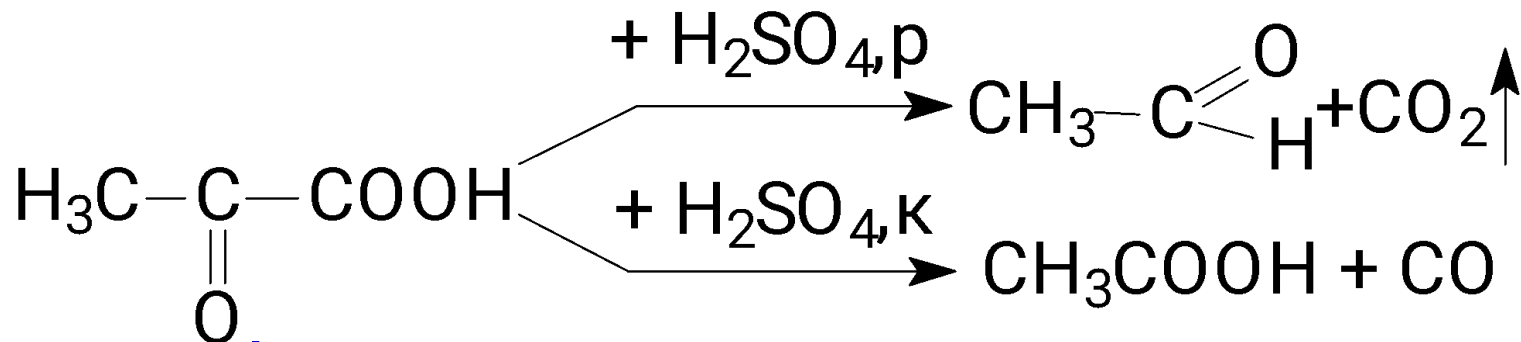
- Реакции АН

- 1.1. Гидратация

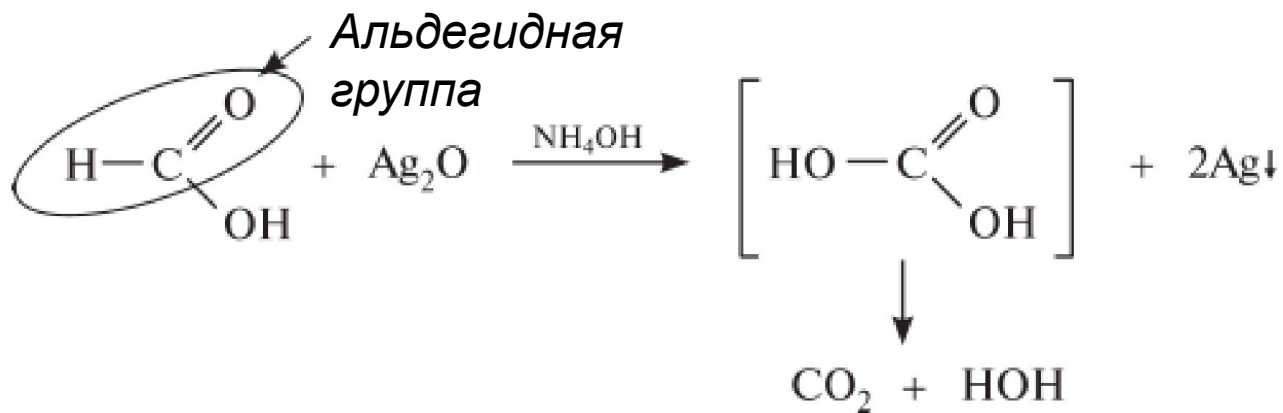


Химические свойства альдегидо- и кетокислот

- **Ращепление серной кислотой**



- **Серебряное зеркало**



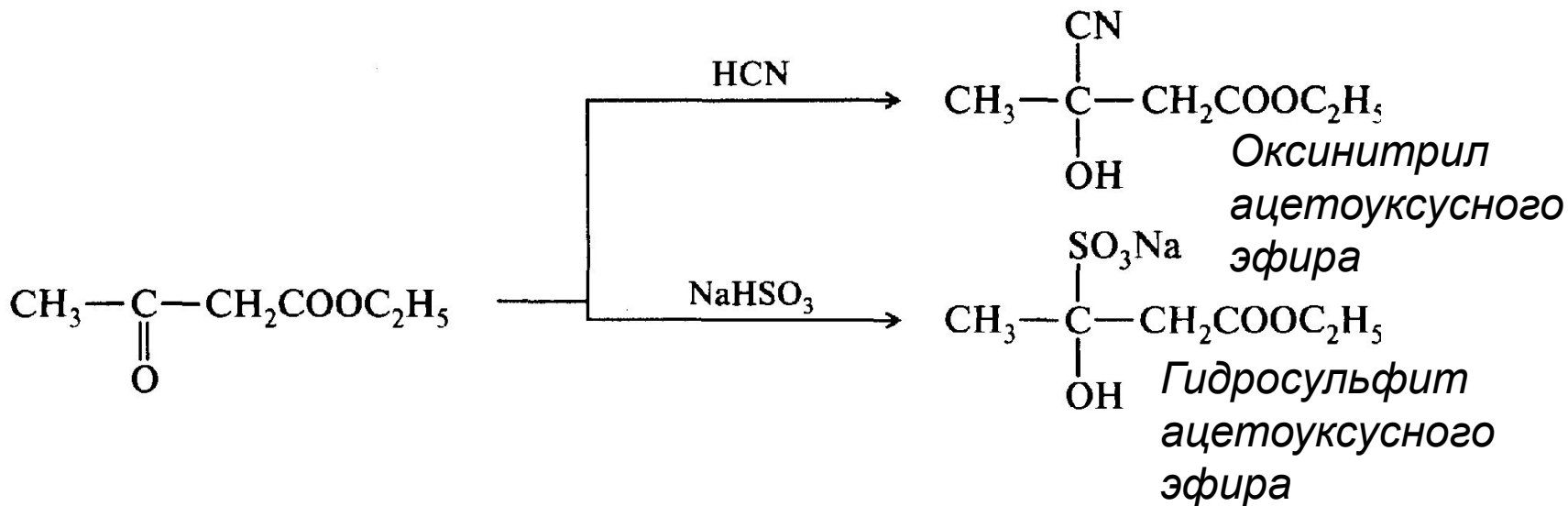
Химические свойства β-

ОКСОКСЛОТ

- Кето-енольная таутомерия ацетс

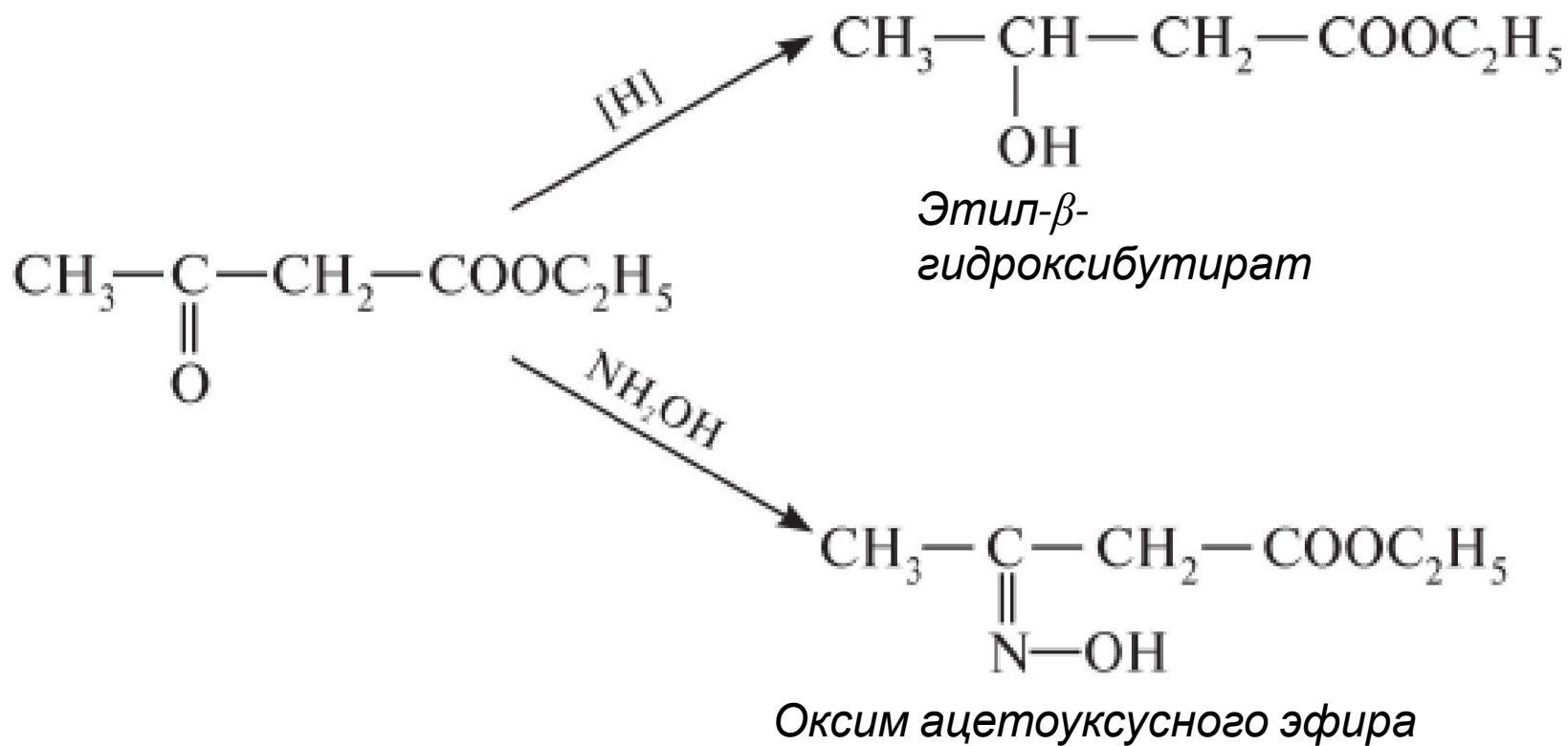


- Реакции по кето-форме:
- С HCN, NaSO₃H (A_N)



Химические свойства β - ОКСОКСЛОТ

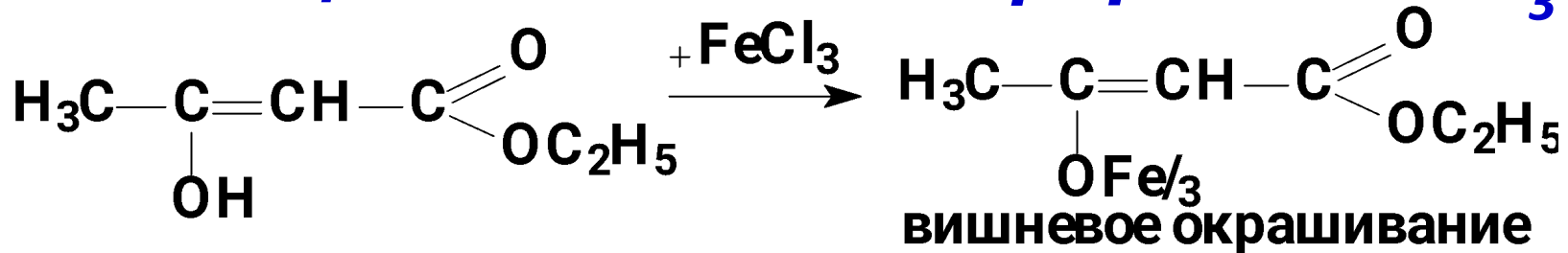
- с H_2 (A_N)
- с гидроксилами, гидразинами (A_N-H_2O)



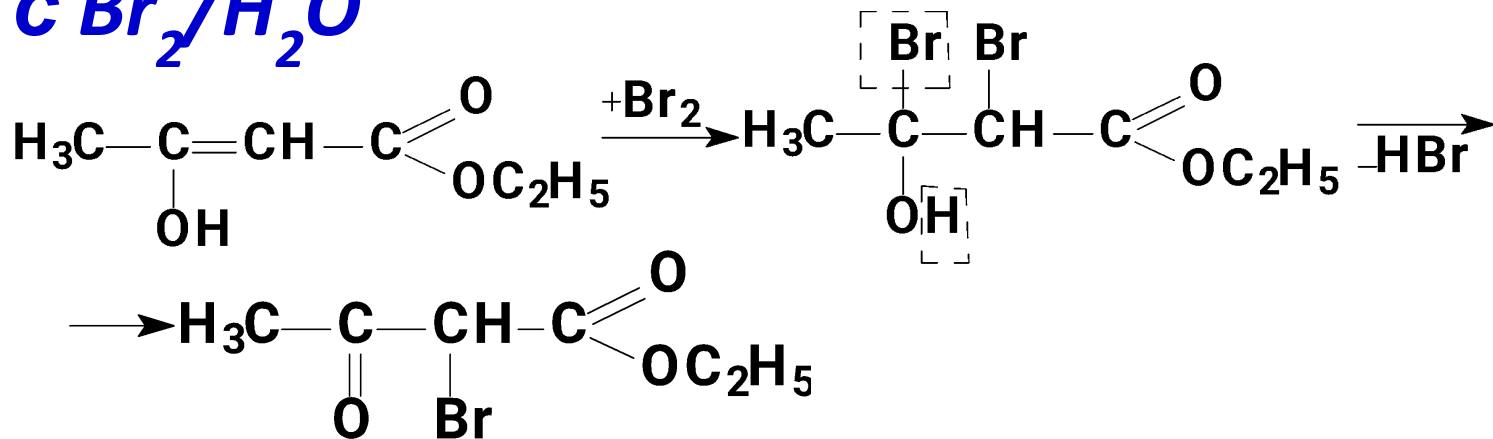
Химические свойства β-

ОКСОКСЛОТ

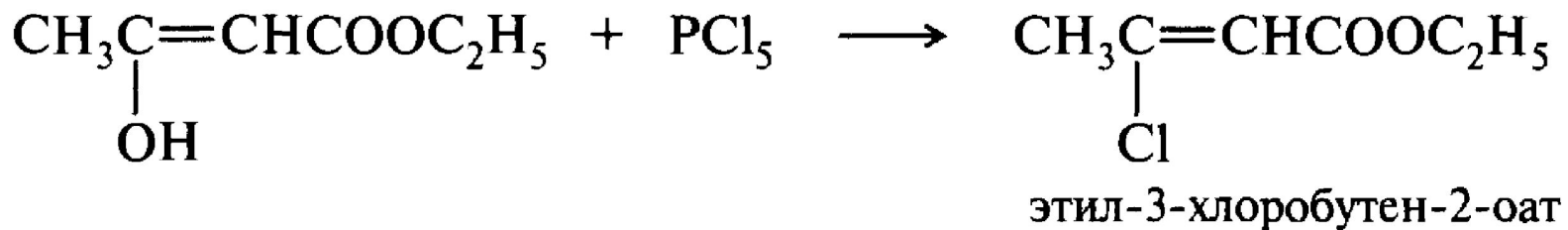
- Реакции по енольной форме: с $FeCl_3$



- с Br_2/H_2O



- с PCl_5



Синтез на основе ацетоуксусного эфира

