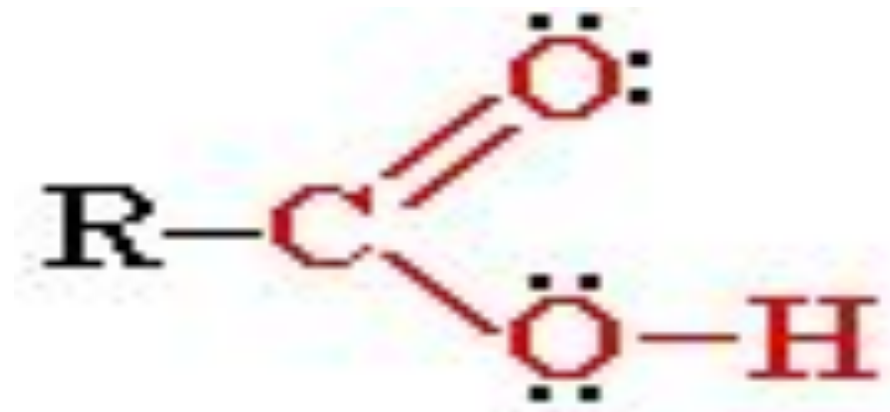


Тема: Карбонові кислоти

1. Номенклатура та ізомерія карбонових кислот.
2. Способи одержання карбонових кислот (створення карбоксильної групи).
3. Фізичні властивості, будова карбоксильної групи.
4. Хімічні властивості.

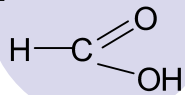
- Карбонові кислоти - органічні сполуки, що містять одну або трохи карбоксильних груп - COOH , пов'язаних з вуглеводневим радикалом.
- Карбоксильна група містить дві функціональні групи - карбоніл $>\text{C}=\text{O}$ і гідроксил $-\text{OH}$, безпосередньо зв'язані один з одним:



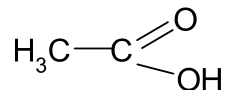
- **Номенклатура карбонових кислот**
- Систематичні назви кислот даються за назвою відповідного вуглеводню з додаванням суфікса **–ова** й слова **кислота**.
- Часто використовуються також тривіальні назви.

Номенклатура кислот

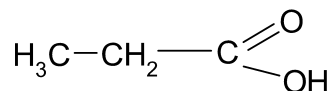
1) Тривіальна



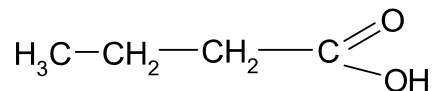
А) Мурашина (форміатна)



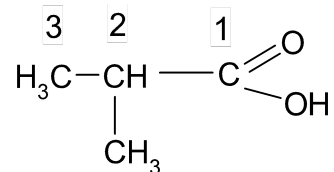
Б) Оцтова (ацетатна)



В) Пропіонова

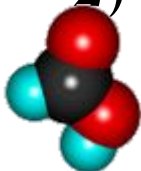


Г) Масляна

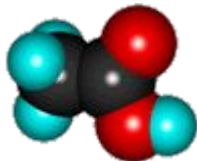


Д) Ізомасляна

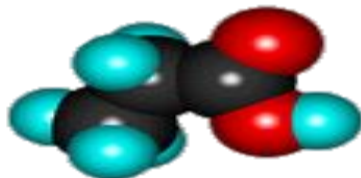
2) Замісникова (IUPAC)



Метанова кислота



Етанова кислота

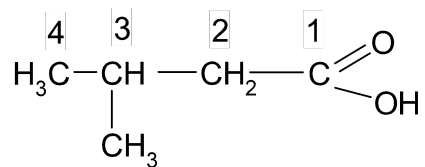
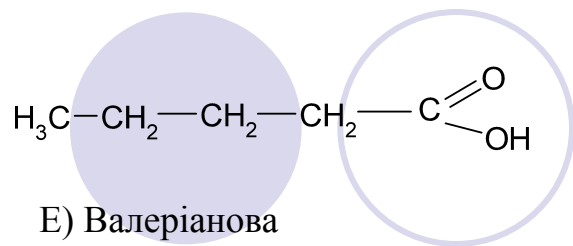


Пропанова кислота

Бутанова кислота

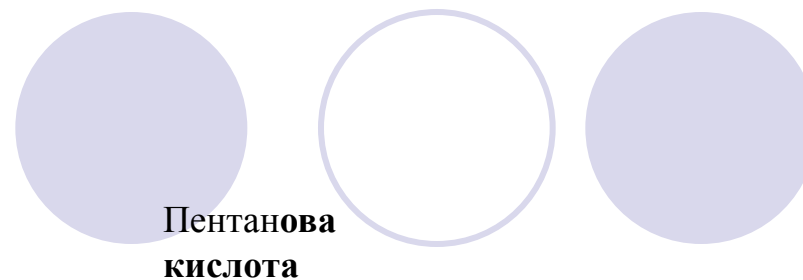
2-метилпропанова

α -метилпропанова



Ізовалеріанова

3-метилбутанова кислота
β-метилбутанова кислота



• Класифікація карбонових кислот

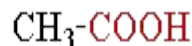
- Карбонові кислоти класифікують по двох структурних ознаках.
- По числу карбоксильних груп кислоти поділяються на:

- одноосновні (монокарбонові)

Наприклад:



Муравьиная
кислота



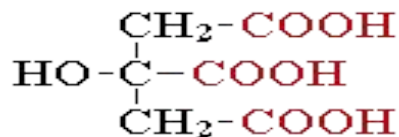
Уксусная
кислота

-

багатоосновні (дикарбонові, трикарбонові й т.д.).



Малоновая
кислота

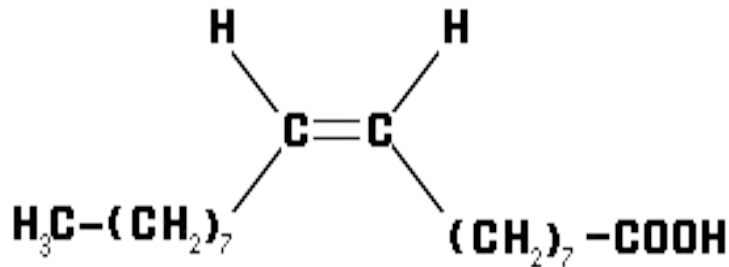


Лимонная
кислота

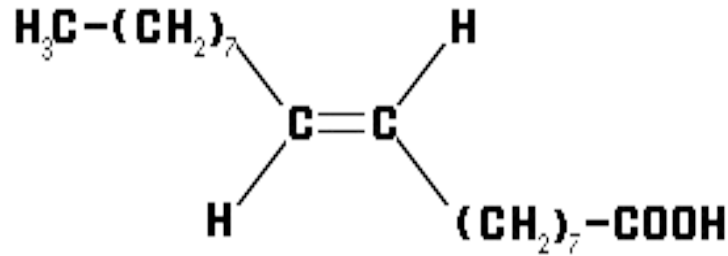
- По характері вуглеводневого радикалу розрізняють кислоти:
 - насичені (наприклад, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$);
 - ненасичені ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$);
 - і ароматичні ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$).

Ізомерія карбонових кислот

- Структурна ізомерія
 - **ізомерія кістяка** в углеводородном радикалі (починаючи з C₄).
- - **міжкласова ізомерія**, починаючи з C₂.
Наприклад, формулі **C₂H₄O₂** відповідають 3 ізомери, що ставляться до різних класів органічних сполук.
- Просторова ізомерія
Можлива **цис-транс ізомерія** у випадку ненасичених карбонових кислот. Наприклад:



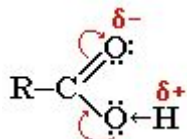
цис-ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА



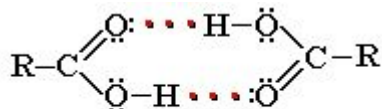
транс-ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА

• Будова карбоксильної групи

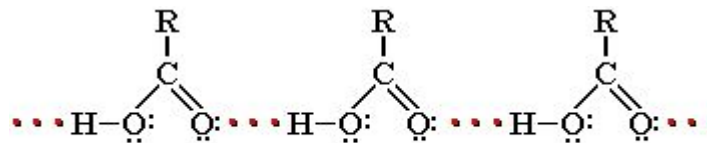
- Карбоксильна група сполучає в собі дві функціональні групи - карбоніл і гідроксил, що взаємно впливають один на одного:



- Кислотні властивості карбонових кислот обумовлені зсувом електронної густини до карбонільного кисню й викликані цим додаткової (у порівнянні зі спиртами) поляризації зв'язку O-H. У водному розчині карбонові кислоти дисоціюють на іони:
- Розчинність у воді й високі температури кипіння кислот обумовлені утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків.



Образование димеров
карбоновых кислот



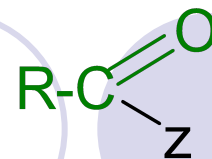
Ассоциация молекул
карбоновых кислот

- Зі збільшенням молекулярної маси розчинність кислот у воді зменшується.

Функціональні похідні карбонових кислот

Карбонові кислоти проявляють високу реакційну здатність. Вони вступають у реакції з різними речовинами й утворюють різноманітні сполуки, серед яких велике значення мають **функціональні похідні**, тобто сполуки, отримані в результаті реакцій по карбоксильній групі.

Функціональні похідні карбонових кислот



Z

Типи похідних

Z

Типи похідних

– OR' Складні ефіри
(естери)

–NH₂, –NHR,
–NR₂ Аміди

– OOH Пероксикислоти

–NHOH Гідроксамові
кислоти

– OC(O)R Ангідриди

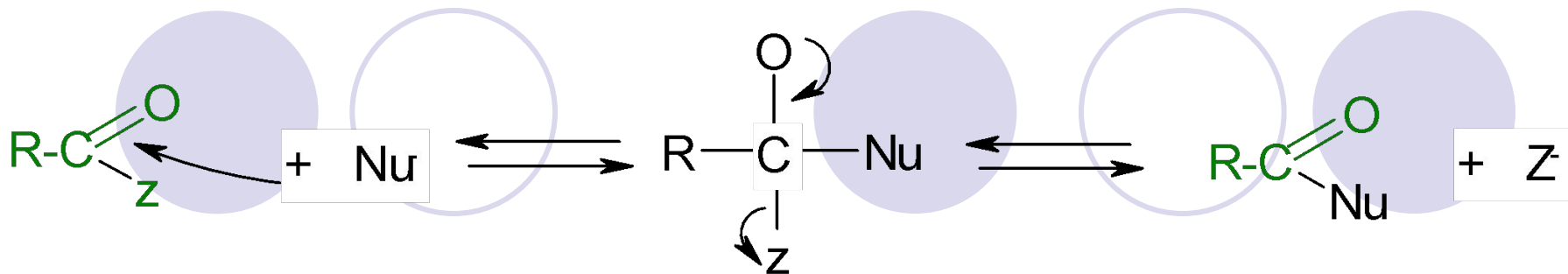
–NHNH₂ Гідразиди

– SR' Тіоестери

–NHC(O)NH₂ Уреїди

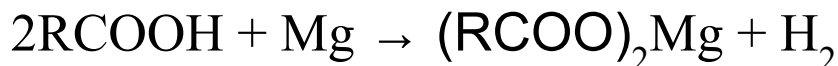
– Hal Галогенангідриди

–N₃ Ацилазиди

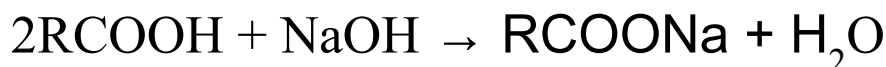


1. Утворення солей

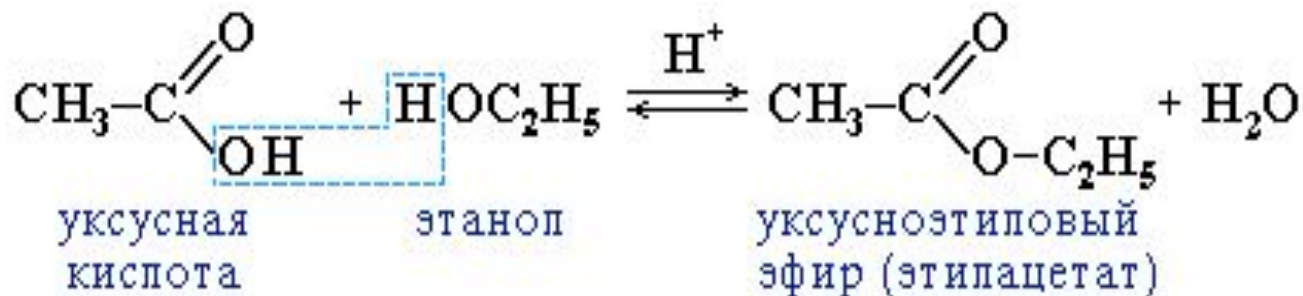
а) при взаємодії з металами:



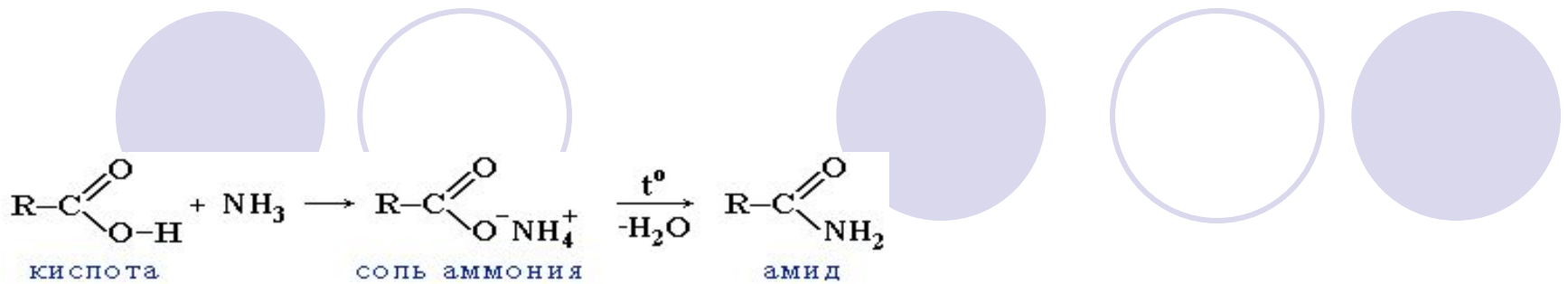
б) у реакціях з гідроксидами металів:



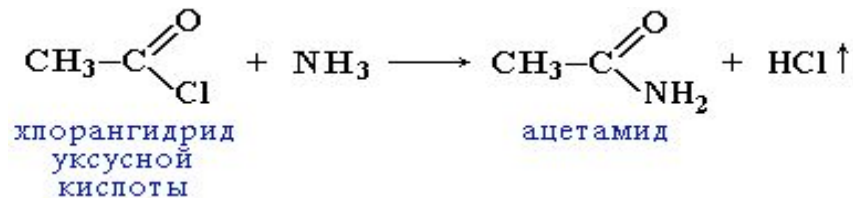
2. Утворення складних ефірів $\text{R}'\text{-COOR}''$:



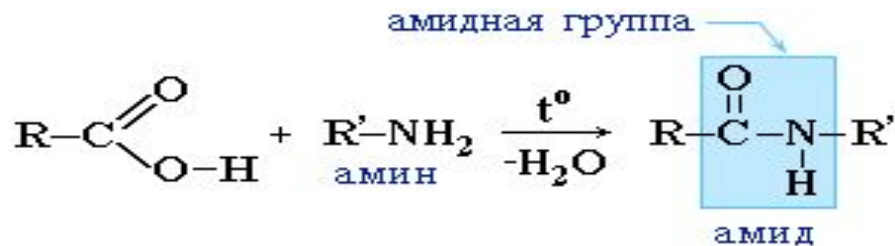
Реакція утворення складного ефіру з кислоти й спирту називається реакцією естерифікації (від лат. *ether* - ефір).



Замість карбонових кислот частіше використовують їх галогенангідриди:



Аміди утворюються також при взаємодії карбонових кислот (їх галогенангідридів або ангідридів) з органічними похідними аміаку (амінами):

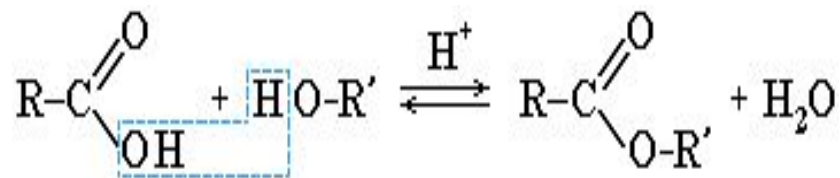


Аміди відіграють важливу роль у природі. Молекули природних пептидів і білків побудовані з α -амінокислот за участю амідних груп - пептидних зв'язків

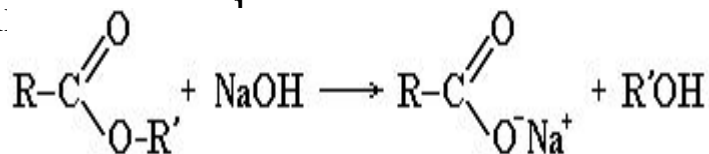
Складні ефіри

Складні ефіри - сполуки із загальною формулою $R-COOR'$, де R й R' - вуглеводневі радикали.

Складні ефіри можуть бути отримані при взаємодії карбонових кислот зі спиртами (*реакція етерифікації*). Каталізаторами є мінеральні кислоти.

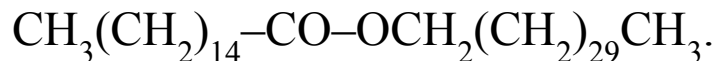


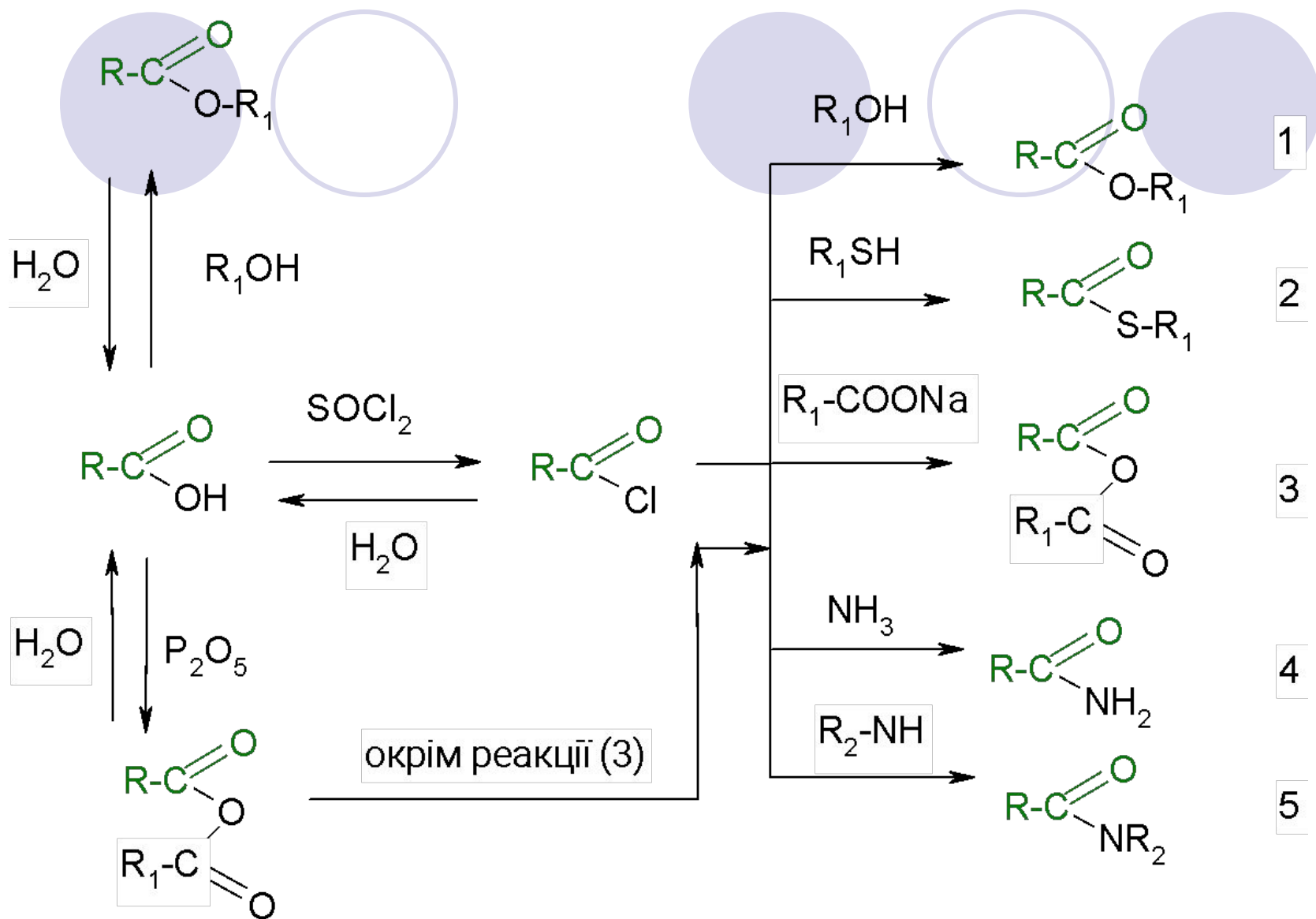
Дана реакція оборотна. Зворотний процес - розщеплення складного ефіру при дії води з утворенням карбонової кислоти й спирту - називають гідролізом складного ефіру. Гідроліз у присутності лугу протікає необоротньо (тому що утворений негативно заряджений карбоксилат-аніон RCOO^- не вступає в реакції зі спиртом).



Ця реакція називається *омиленням* складного ефіру.

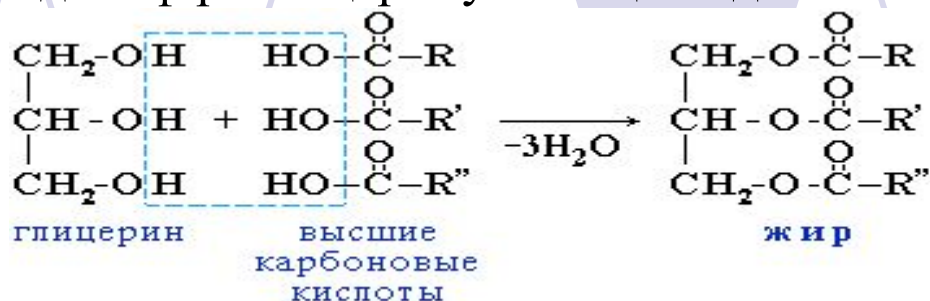
Ефіри нижчих карбонових кислот і нижчих одноатомних спиртів мають приємний запах квітів, ягід і фруктів. Ефіри вищих одноосновних кислот і вищих одноатомних спиртів - основа природних восків. Наприклад, бджолиний віск містить складний ефір пальмітинової кислоти й мірицилового спирту (мірицилпальмітат)





Жири

Жири - складні ефіри гліцерину й вищих одноатомних карбонових кислот.



Загальна назва таких сполук - тригліцериди або триацилгліцерини, де ацил - залишок карбонової кислоти $-\text{C}(\text{O})\text{R}$.

До складу природних тригліцеридів входять залишки насичених кислот (пальмітинової $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеаринової $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) і ненасичених (олеїнової $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, лінолевої $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$).

Жири містяться у всіх рослинах і тваринах.

Тваринні жири (баранячий, свинячий, яловичий і т.п.), як правило, є твердими речовинами з невисокою температурою плавлення (виключення - риб'ячий жир). Жири складаються головним чином із тригліцеридів насичених кислот.

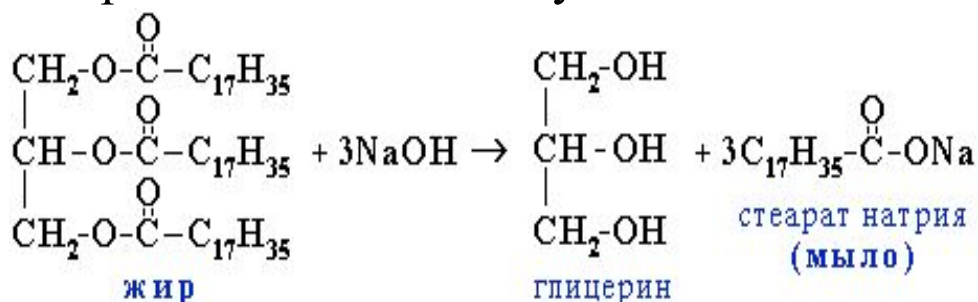
Рослинні жири - масла (соняшникове, соєве, бавовняне й ін.) - рідини (виключення - кокосове масло). До складу тригліцеридів масел входять залишки ненасичених кислот.



Продукт гідрогенізації масел - твердий жир (штучне сало, *саломас*).

Маргарин - харчовий жир, складається із суміші гідрогенізованих масел (соняшникового, кукурудзяного, бавовняного й ін.), тваринних жирів, молока й смакових добавок (солі, цукру, вітамінів й ін.).

Жирам як складним ефірам властива оборотна реакція гідролізу, що каталізується мінеральними кислотами. При участі лугів гідроліз жирів відбувається необоротньо. Продуктами в цьому випадку є **мила** - солі вищих карбонових кислот і лужних металів.

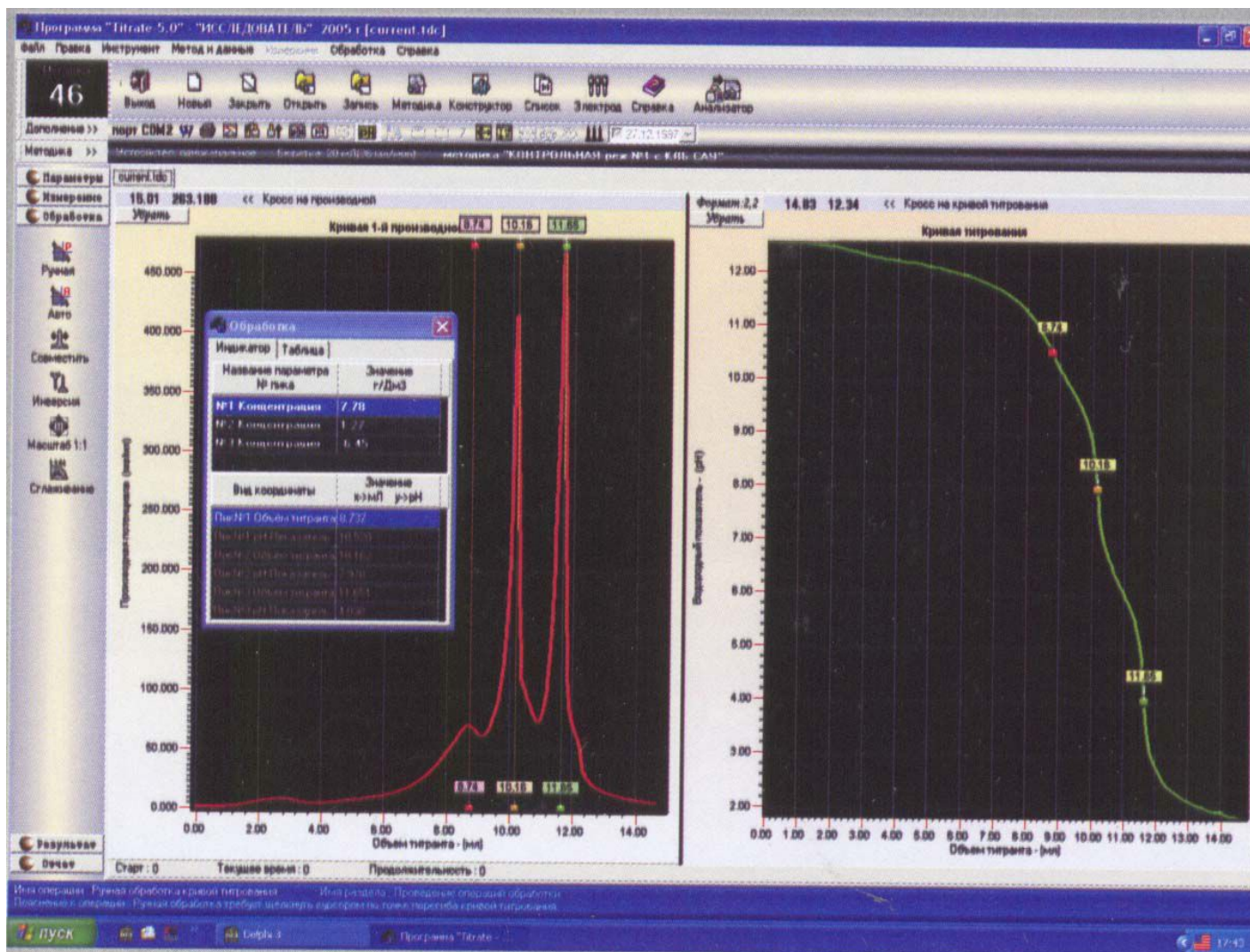


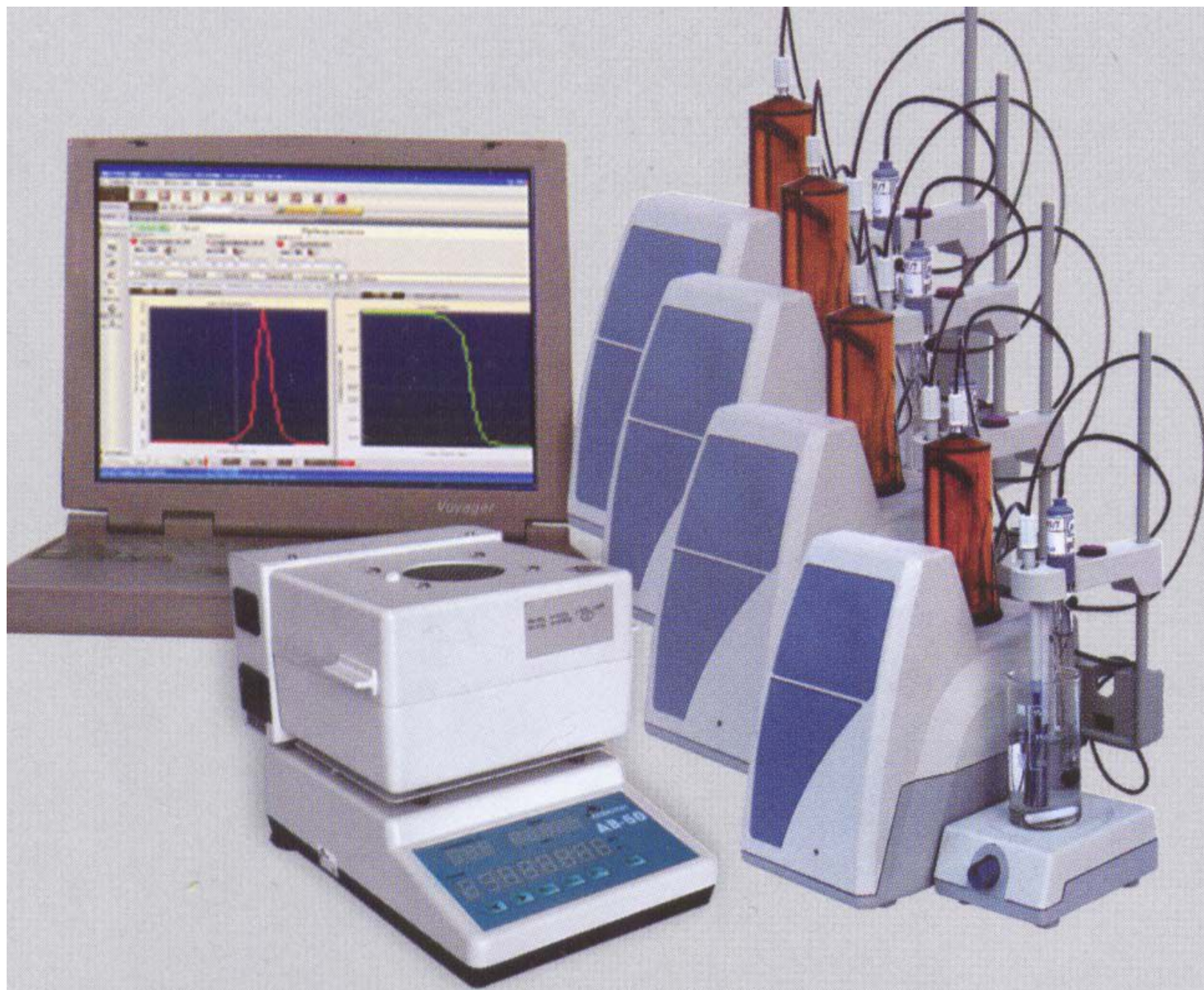
Натрієві солі - тверді мила, калієві - рідкі. Реакція лужного гідролізу жирів, і взагалі всіх складних ефірів, називається також *омиленням*.

Установка для отримання води очищеної з кондуктометричним датчиком для контролю якості води очищеної



Інтегральні і диференціальні криві титрування при потенціометричній фіксації точки еквівалентності



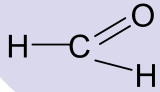


Тема: Альдегіди і кетони

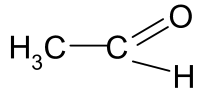
1. Номенклатура та ізомерія насичених альдегідів і кетонів.
2. Способи одержання альдегідів і кетонів.
3. Фізичні властивості, будова карбонільної групи.
4. Хімічні властивості.
 - 4.1. Реакції приєднання:
 - а) приєднання водню (гідрування) – відновлення оксосполук.
 - 4.2. Реакції нуклеофільного приєднання:
 - а) реакції простого приєднання;
 - б) реакції приєднання – відщеплення;
 - в) приєднання вуглецевих нуклеофілів:
 - альдольна конденсація;
 - кротонова конденсація;
 - реакції диспропорціонування;
 - естерова конденсація.
 - г) реакції заміщення;
 - д) реакції окиснення;
 - е) реакції полімеризації.

Номенклатура альдегідів

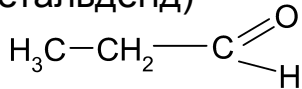
1) Тривіальна



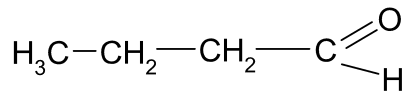
А) Мурашиний (формальдегід)
– 40 % розчин – формалін



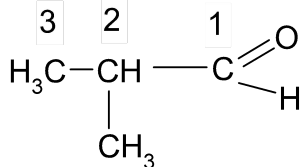
Б) Оцтовий
(ацетальдегід)



В) Пропіоновий



Г) Масляний,
бутиральдегід



Д)
Ізомасляний

2) Замісникова (IUPAC)

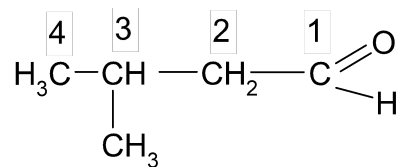
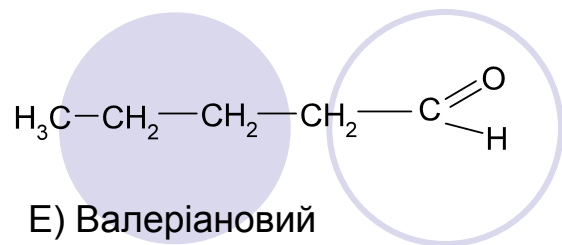
Метаналь

Етанал
ь

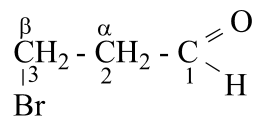
Пропанал
ь

Бутанал
ь

2-метилпропаналь
α-метилпропаналь



Ізовалеріановий
β-метилбутаналь



β-бромпропіоновий альдегід
3-бромпропаналь



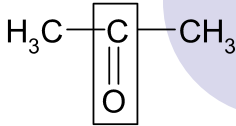
3-метилбутаналь

та кетонів:

1) Замісник (IUPAC)

2) Радикально-функціональна

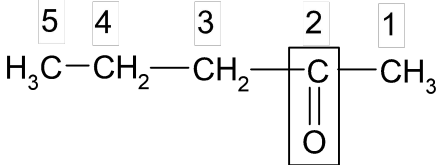
3) Тривіальна



Пропанон

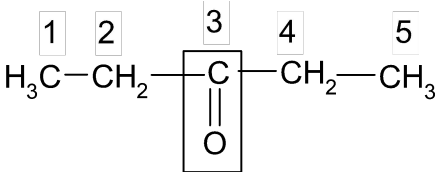
Диметилкетон

Ацетон



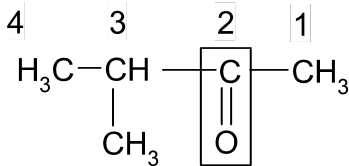
Пентанон-2

Метилпропілкетон



Пентанон-3

Діетилкетон



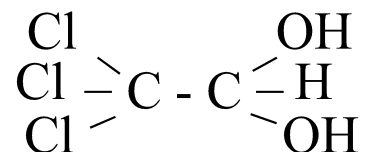
3-Метилбутанон-2

Метилізопропілкетон

Введення альдегідної групи обумовлює наркотичну дію і дезинфікуючі властивості сполук.

Препарати: 40 % р-н формальдегіду – формалін

Хлоральгідрат - 1,2-диокси-2,2,2-трихлоретан – заспокійливий, снодійний, анальгезуючий засіб, викликає наркотичну залежність.



Гексаметилентетрамін – уротропін

Дезинфікант, консервант, дубильна речовина

При взаємодії з HNO_3 конц. – утворює 1,3,5-тринітрогексагідро-1,3,5-триазин – або гексоген (циклоніт) – вибухова речовина.

Ізомерія альдегідів та кетонів:

Ізомерія вуглецевого скелету

Для кетонів – положення функціональної групи.

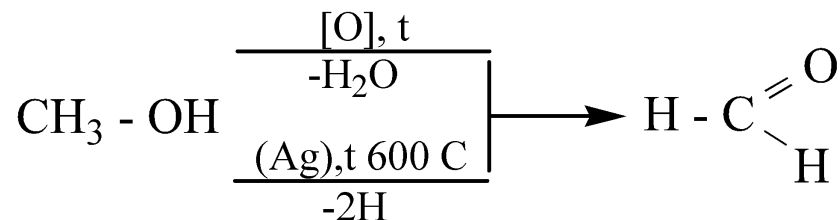
Міжкласова ізомерія між альдегідами та кетонами – метамерія

Способи одержання

1. Окиснення спиртів, або їх каталітичне дегідрування

Первинні – альдегіди; $[O]$ або $\underline{CuO}$

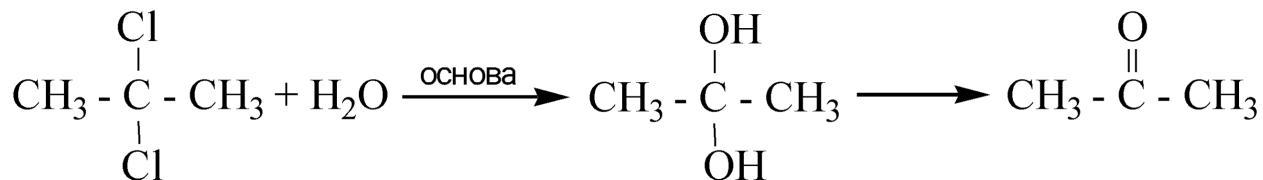
Вторинні – кетони: $\underline{Cu}$



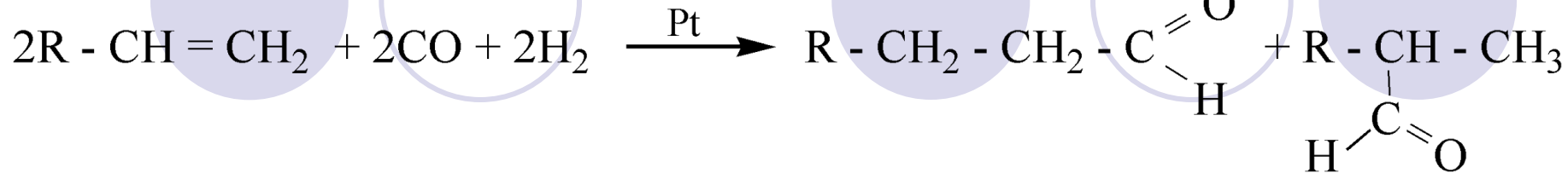
1. Окислення та озоноліз алкенів:

1. Гідратація алкінів (реакція Кучерова) **ацетилен – оцтовий альдегід**

інші алкіни – кетони
гідроліз гемінальних дигалогенпохідних.

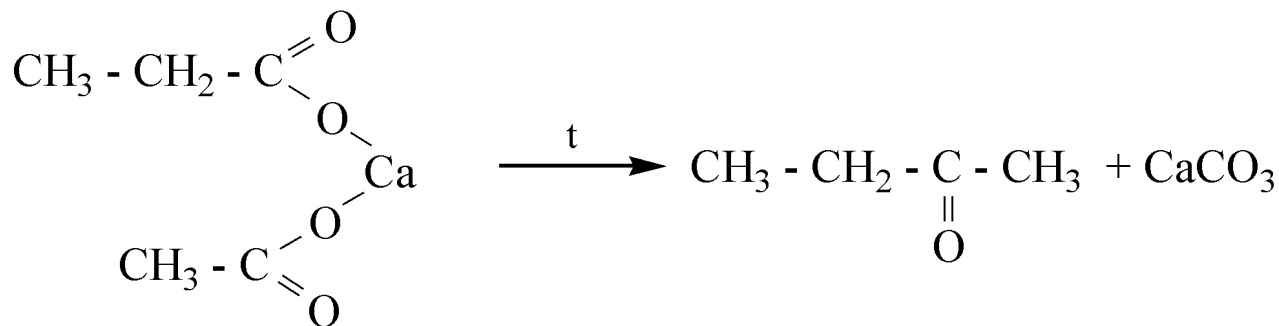
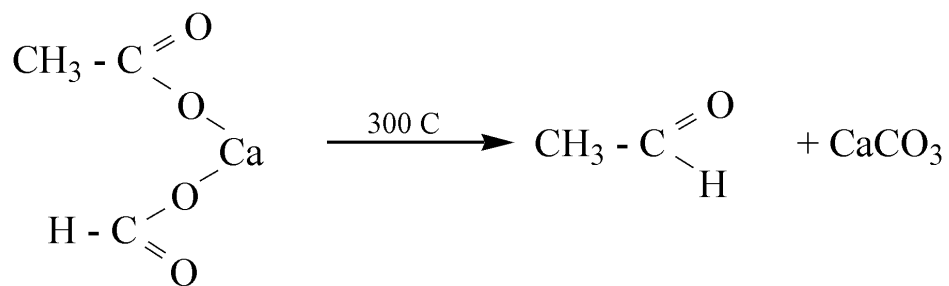


Для альдегідів – оксосинтез:



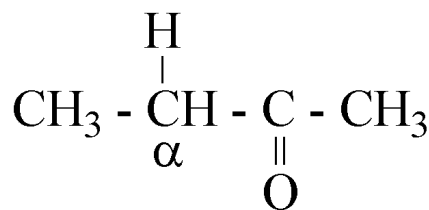
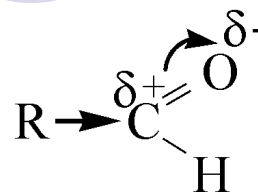
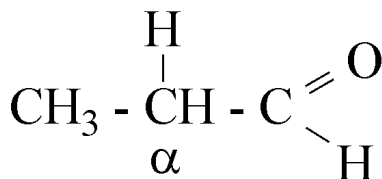
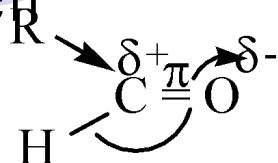
Піроліз солей карбонових кислот: Сіль суміші мурашиної
кислоти та іншої кислоти – альдегід

Солі інших кислот – кетони



Окиснення α-гліколів HJO_4 :

III. Будова карбонільної групи і хімічні властивості



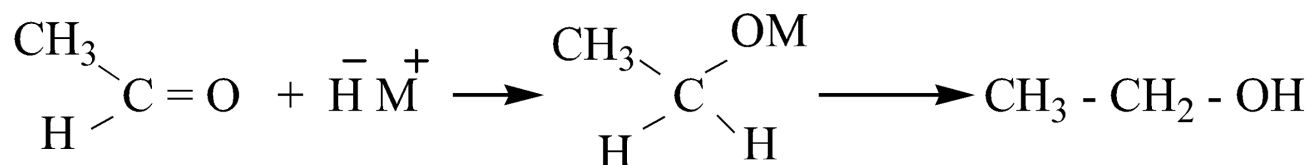
1. Реакції A_N
 2. Реакції приєднання – відщеплення
 3. Конденсації
 4. За участю α-вуглецевого атома
 5. Полімеризації (є подвійний зв'язок)
- Окиснення та відновлення

А. Реакції нуклеофільного приєднання (A_N) синильної кислоти, NaHSO_3 , H_2O , спиртів, реактивів Грін'єра, гідридів металів.

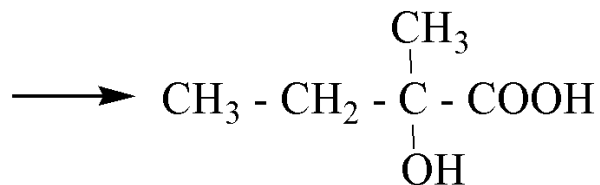
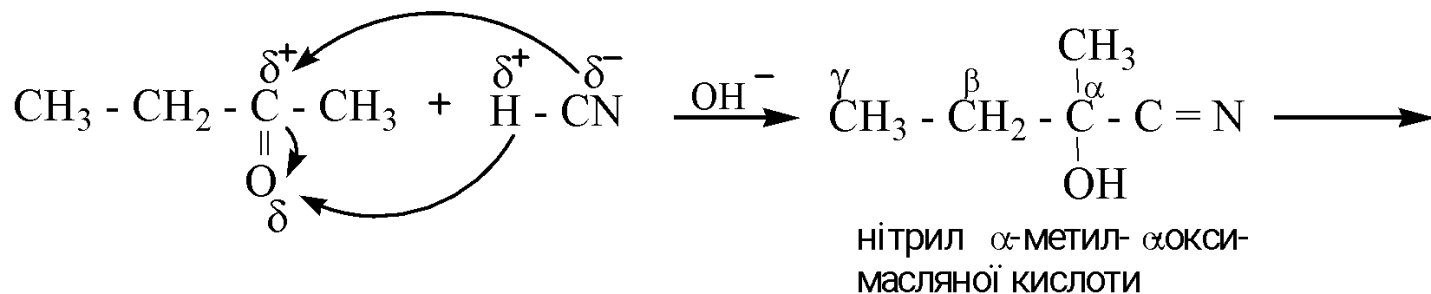
1. 2. Приєднання гідридів металів – реакція відновлення LiH , LiAlH_4 , NaH , NaBH_4

первинні спирти утворюються з альдегідів,

В вторинні спирти утворюються з кетонів.



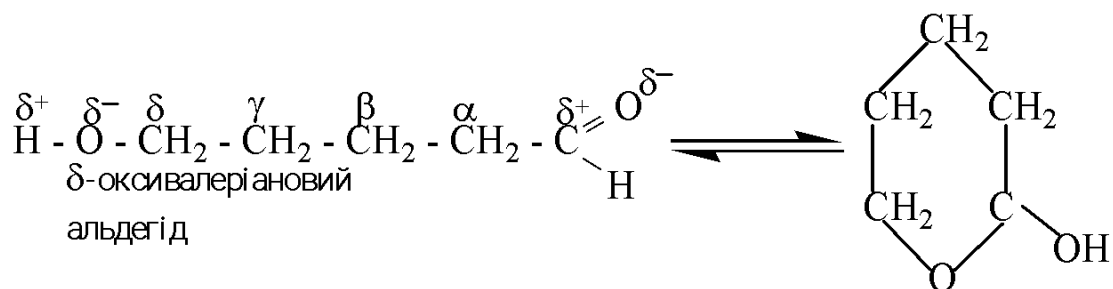
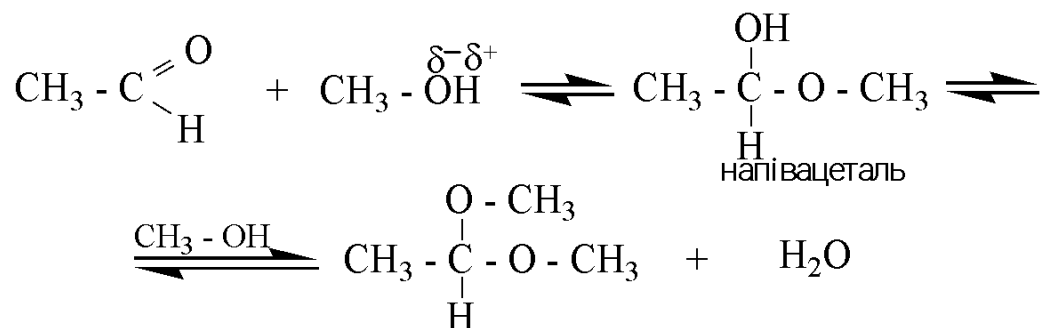
Приєднання HCN – утворення α -гідроксинітрилів (ціангідридів) – проміжних сполук для одержання α -гідроксикислот



Якщо карбонільна група з'єднана з сильним електроноакцепторним замісником, то можна виділити гідрат, що утворився.

В основі фармакологічного ефекту лежить наркотична дія на організм альдегідної групи, заспокоюючий та протисудорожний засіб, що підсилюється наявністю галогенів, гідратація альдегідної групи знижує токсичність речовини.

Приєднання спиртів до альдегідів – утворення напівацеталів та ацеталів - спосіб захисту альдегідної групи.



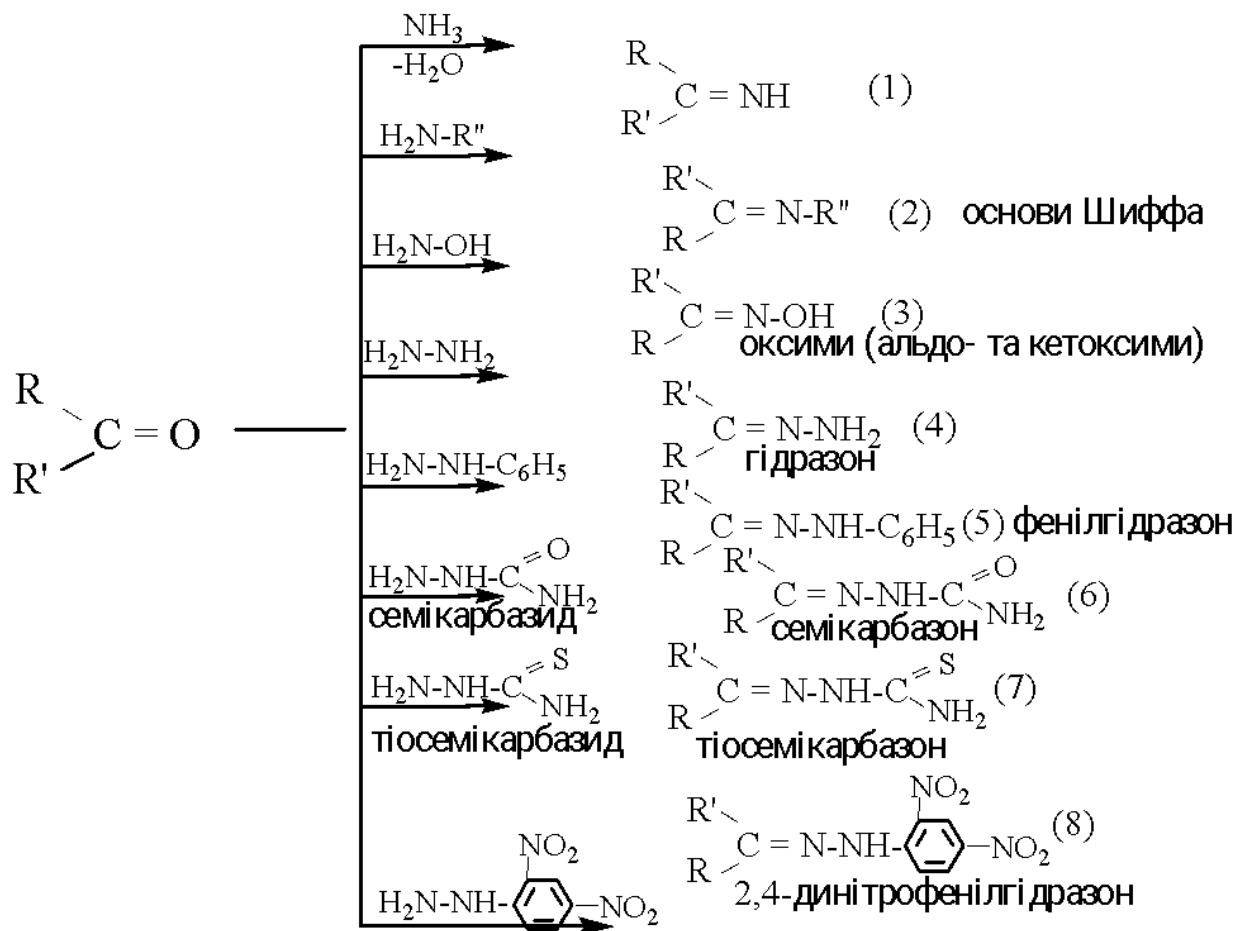
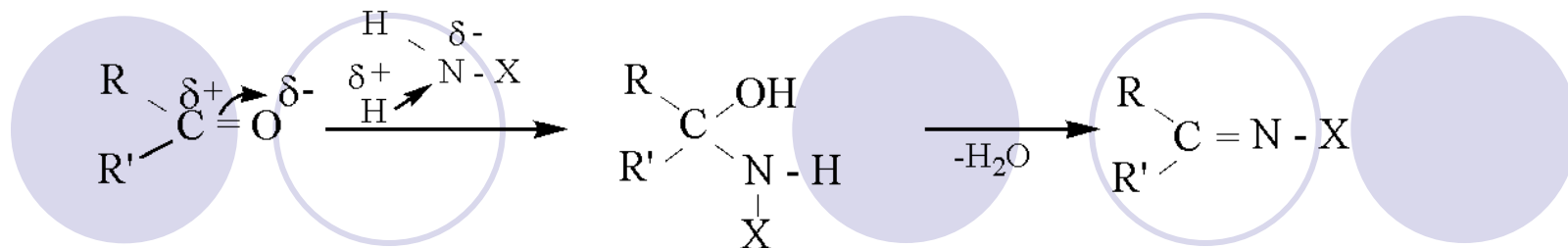
Ацеталі – стійкі в лужному середовищі, але легко гідролізуються до вільного альдегіду у вільних кислотах. Якщо альдегідна група і спиртова знаходяться в одній молекулі, то за рахунок внутрішньомолекулярної реакції вони утворюють циклічні напівацеталі – стійкі, 5- та 6-ти членні.

Взаємодія з магнійорганічними сполуками (реактивом Гріньяра) – спосіб одержання одноатомних спиртів.

Б. Реакції приєднання – відщеплення.

Альдегіди та кетони взаємодіють з аміаком та амінами типу $\text{H}_2\text{N} - \text{x}$ (де $\text{x} = \text{Alk}, \text{OH}, \text{Ar}, \text{NH}_2$ та ін.) з утворенням на першій стадії нестійких продуктів приєднання, які стабілізуються за рахунок відщеплення води (II стадія)

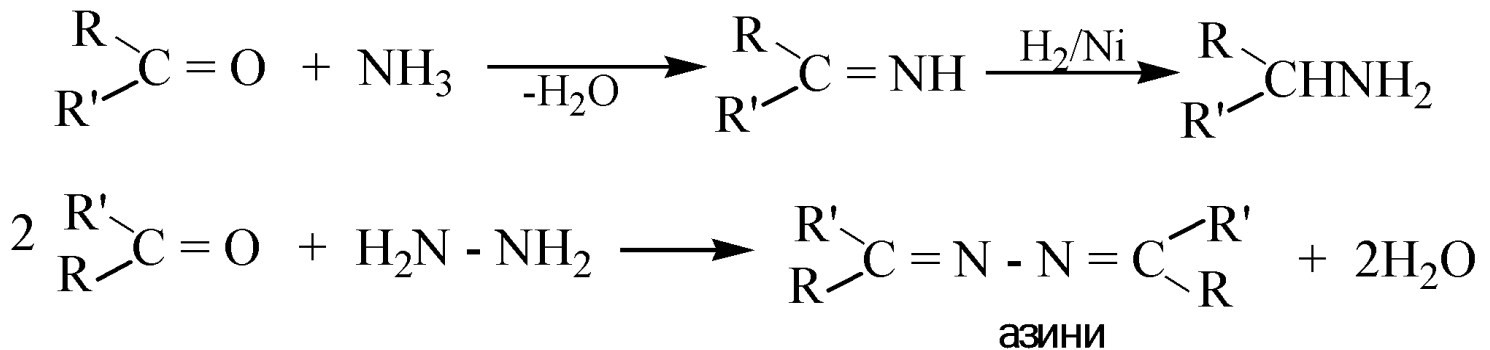
Ці реакції використовують для виділення альдегідів та кетонів з реакційної суміші та їх ідентифікації, оскільки утворені похідні, як правило, є кристалічними речовинами з чіткими $t_{\text{пл}}$.



В результаті реакції (1) утворюються альдіміни, які полімеризуються – так Бутлеров одержав при взаємодії формальдегіду з аміаком у співвідношенні 6:4 – уротропін (гексаметилентетрамін) – дезинфікуючий засіб при запаленні сечовивідних шляхів – в кислому середовищі розщеплюється з виділення формальдегід.

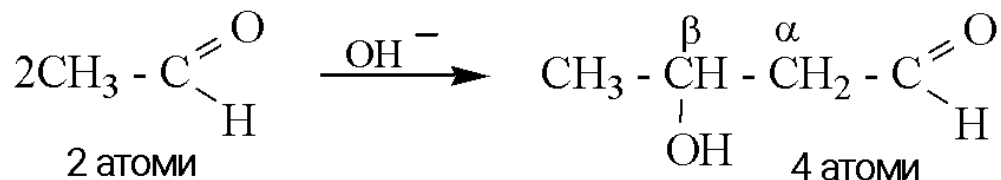
Іміни (реакція 2) – основи Шиффа – проміжні продукти в багатьох ферментативних процесах, біосинтезі α -амінокислот в організмі, синтезі амінів з альдегідів і кетонів з подальшим відновленням імінів

Реакція (4) дозволяє окрім гіdraзонів одержувати ще й азини:

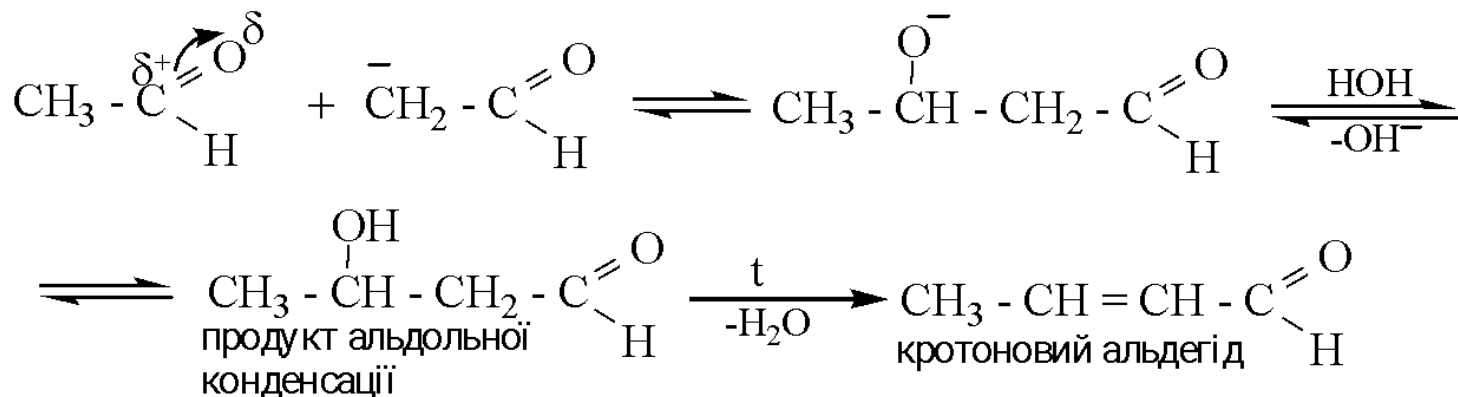
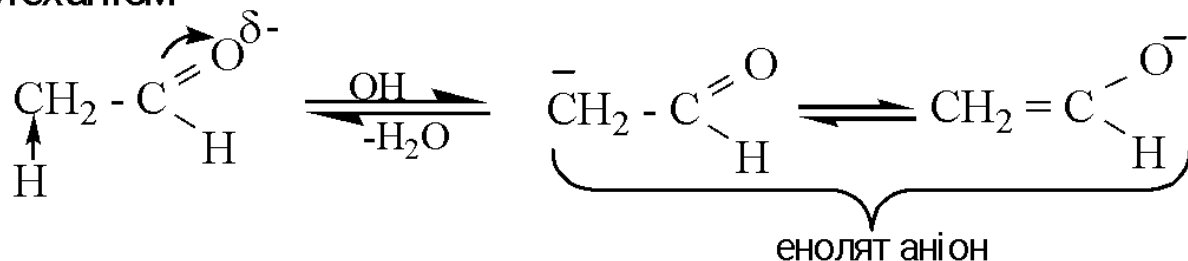


В. реакції конденсації

Альдольна конденсація – в альдольну конденсацію вступають альдегіди і кетони (важче), які мають атоми гідрогену при α -вуглецевому атомі, в присутності каталітичних к-стей основи – альдоль – сполуки, які містять і групу - і -ОН



Механізм



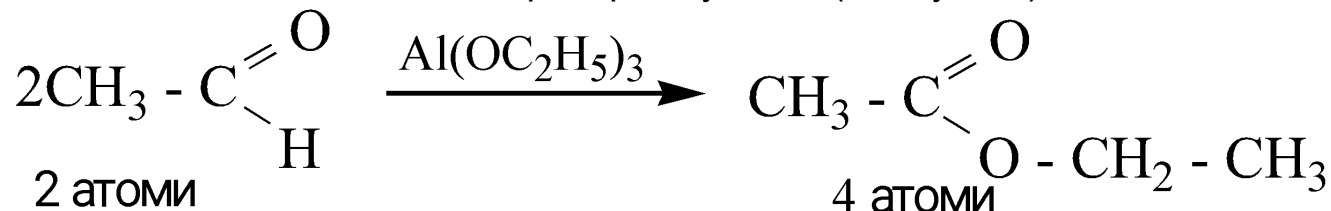
1. Реакція Канніцаро – дисмутації – самоокиснення-самовідновлення – диспропорціонування для мурашиного альдегіду



1. Складноєфірна конденсація Тищенко 1906 р. рос. хімік В.Є.

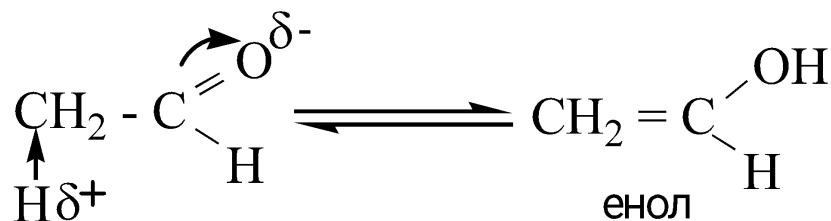
Тищенко

відновлення – окиснення – диспропорціонування (дисмутації)

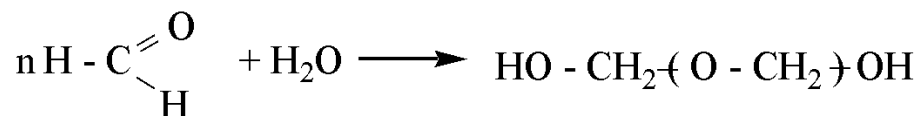
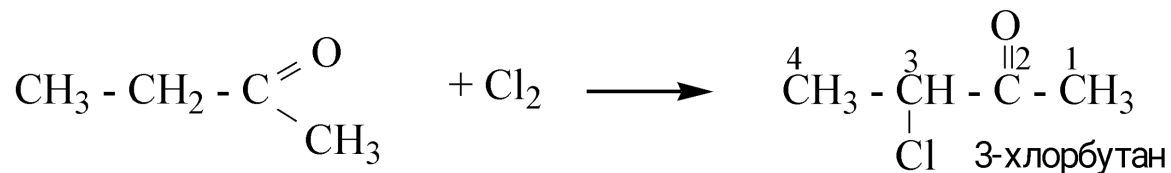
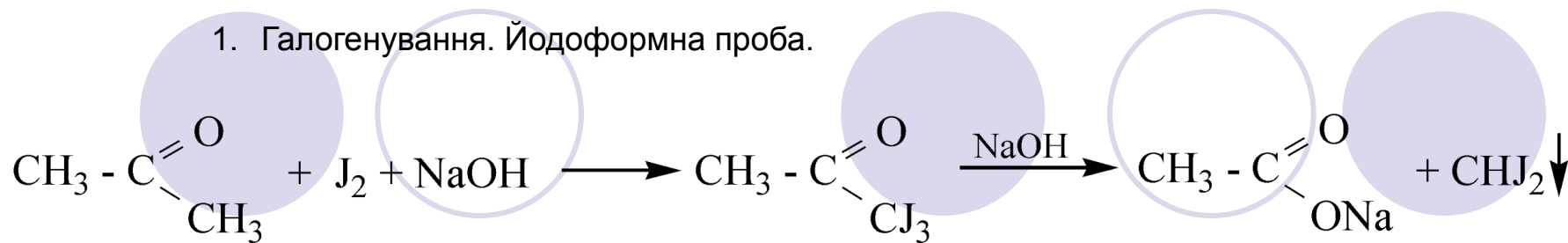


Г. реакції, які проходять за участю α-вуглецевого атома.

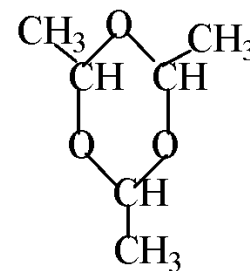
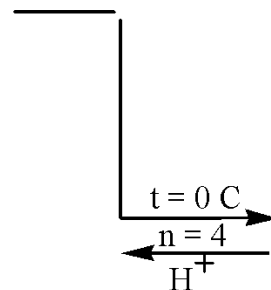
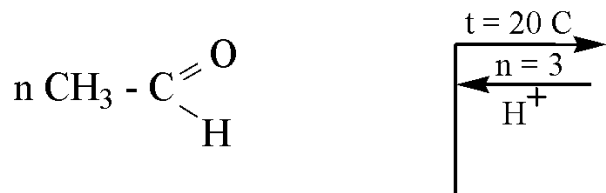
Кето-енольна таутомерія



1. Галогенування. Йодоформна проба.



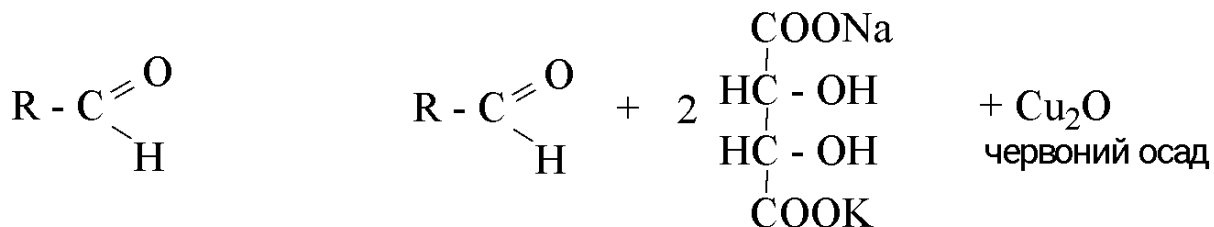
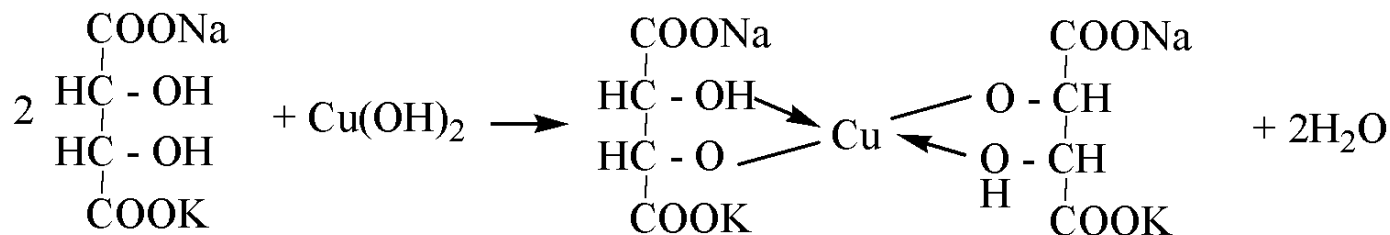
Д. Реакції полімеризації.
Альдегіди полімеризуються в
присутності мінеральних кислот



Е. Реакції окиснення та відновлення.

Реакція “срібного дзеркала” з реактивом Толленса – якісна реакція на альдегіди:

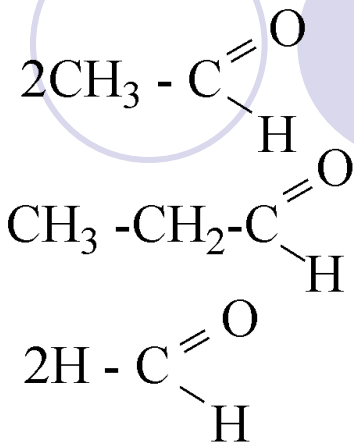
З реактивом Фелінга (суміш CuSO_4 з лужним розчином калій-натрієвої солі виннокам'яної кислоти):



Окиснення кетонів



[O]



Установка для отримання води очищеної з кондуктометричним датчиком для контролю якості води очищеної

