



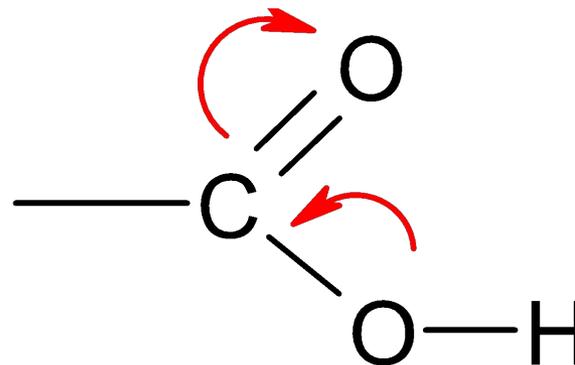
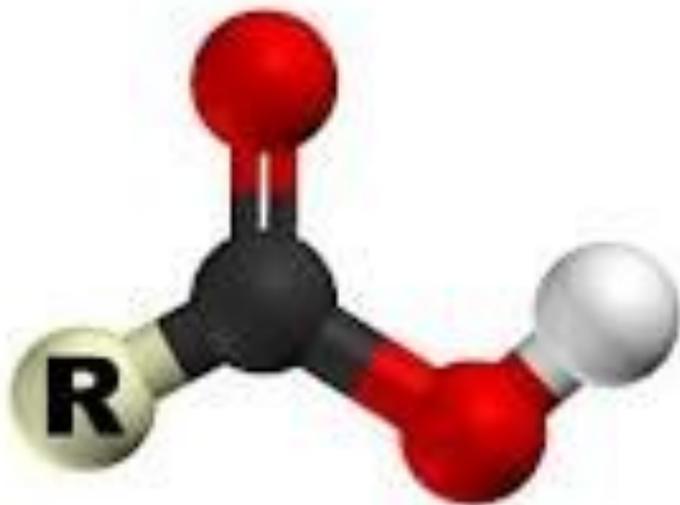
Карбоновые кислоты

План:

- Классификация, номенклатура и строение кислот.
- Физические и химические свойства.
- Применение.

Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты – это органические вещества, содержащие в своем составе карбоксильную группу (-COOH).



Карбоновые кислоты
по числу карбоксильных групп

Одноосновные



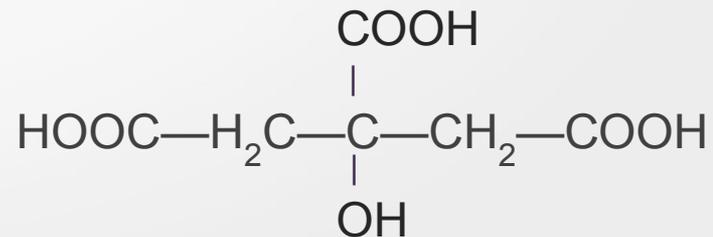
Уксусная кислота

Двухосновные



Щавелевая кислота

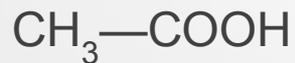
Многоосновные



Лимонная кислота

Карбоновые кислоты
по типу углеводородного
радикала

Предельные



Уксусная кислота

Непредельные

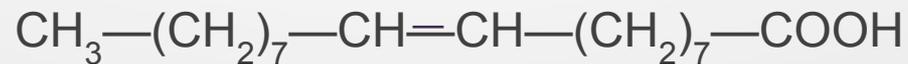


Акриловая кислота

Ароматические



Бензойная кислота



Олеиновая кислота

Классификация карбоновых кислот

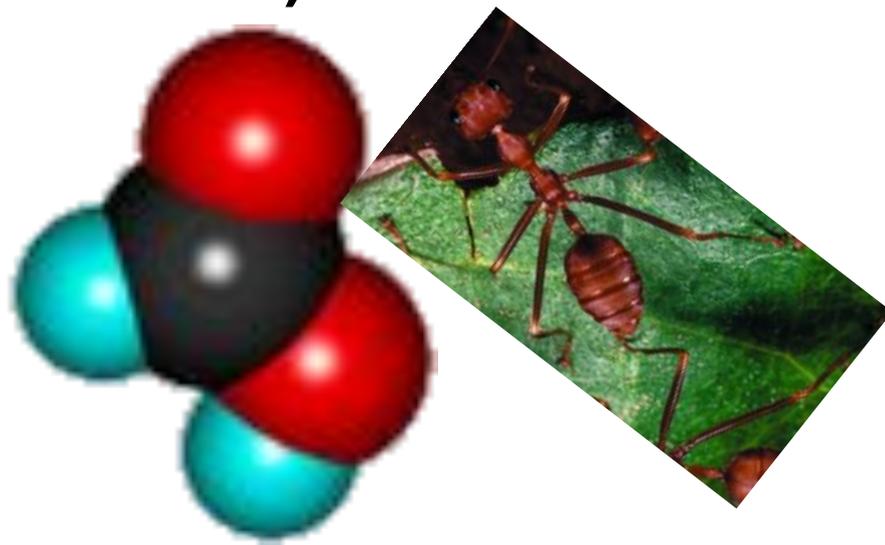
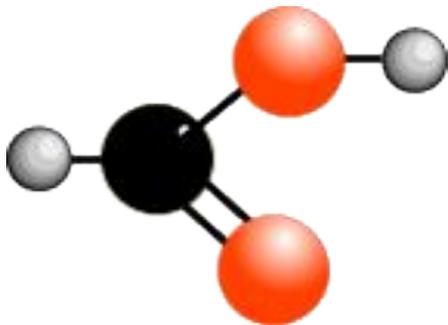
I. По числу карбоксильных групп различают:

а) монокарбоновые – содержат одну карбоксильную группу.

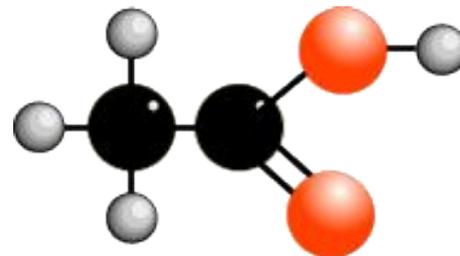
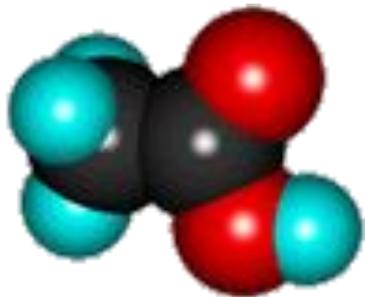
Пример: гомологический ряд предельных одноосновных кислот



**HCOOH муравьиная (метановая) кислота
(соли – формиаты)**

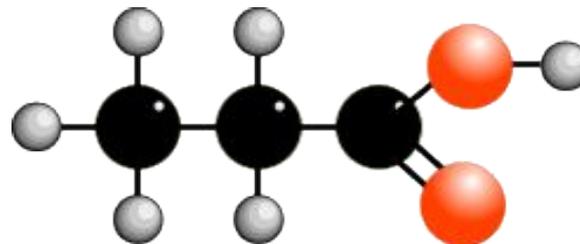
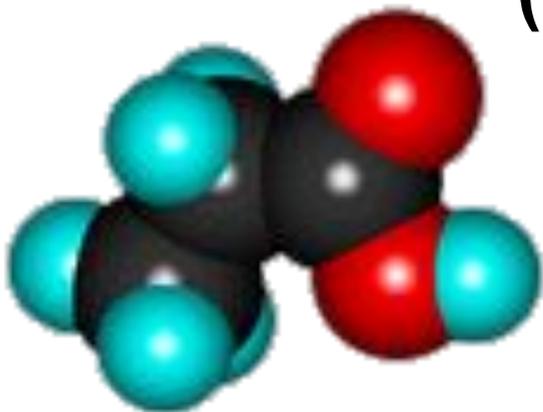


**$\text{H}_3\text{C} - \text{COOH}$ уксусная (этановая) кислота
(соли – ацетаты)**



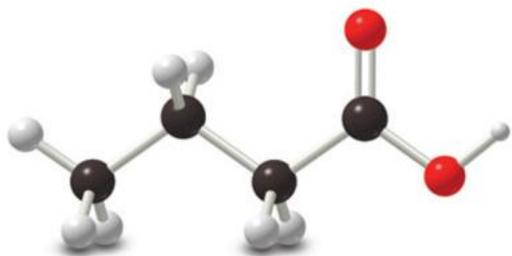
**$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ пропионовая (пропановая)
кислота**

(соли – пропионаты)

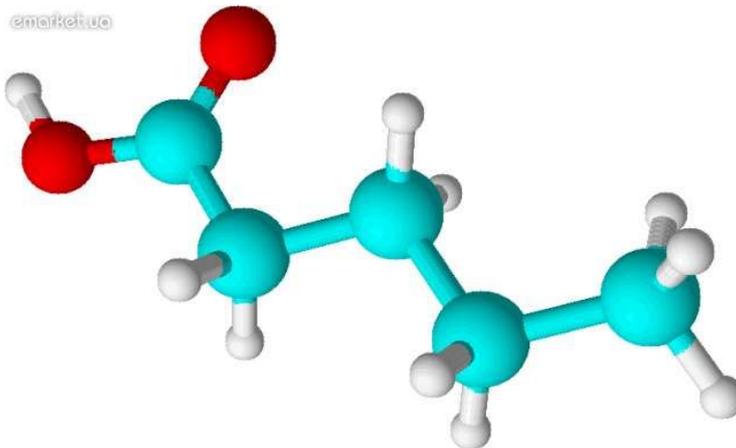


Классификация карбоновых кислот

**$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ масляная
(бутановая) кислота (соли – бутираты)**



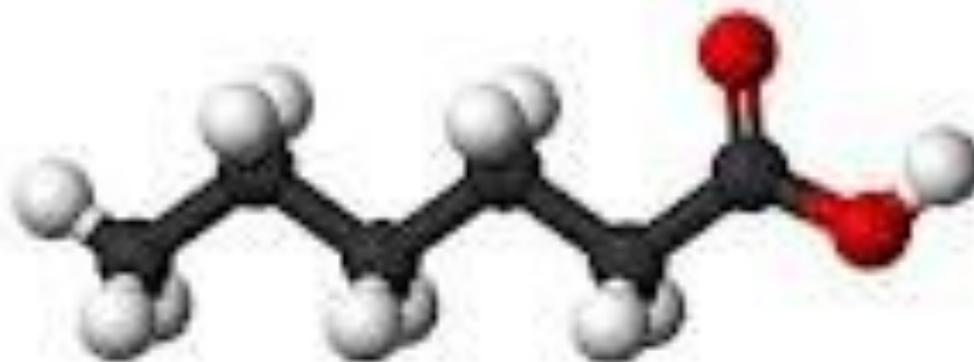
**$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ валериановая
(пентановая кислота) кислота (соли –
валераты)**



Классификация карбоновых кислот



капроновая (гексановая) кислота (соли – гексаноаты)



| | |
|--|---|
| HCOOH | Муравьиная (метановая) - формиат |
| CH_3COOH | Уксусная (этановая) - ацетат |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ | Пропионовая (пропановая) - пропионат |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ | Масляная (бутановая) - бутират |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | Валериановая (пентановая)- валерат |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ | Капроновая (гексановая) - гексанат |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ | Каприловая (октановая) - октаноат |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ | Каприновая (декановая) - деканоат |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ | Акриловая (пропеновая) - акрилат |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | Бензойная (бензойная) - бензоат |
| $\text{HOOC}-\text{COOH}$ | Щавелевая (этандиовая) - оксалат |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ | Пальмитиновая (гексадекановая) - пальмиат |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ | Стеариновая (октадекановая) - стеарат |

в) поликарбоновые – содержат в своем составе две и более карбоксильные группы.

Пример: гомологический ряд предельных дикарбоновых кислот

$\text{HOOC} - \text{C}_n\text{H}_{2n} - \text{COOH}$, $n = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$

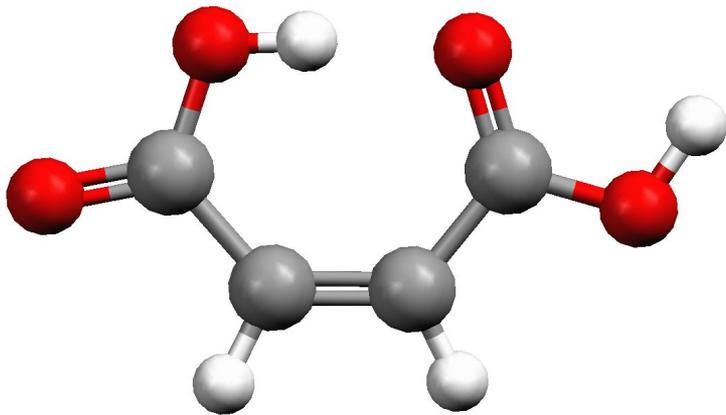
**$\text{HOOC} - \text{COOH}$ щавелевая (этандиовая) кислота
(соли – оксалаты),**

**$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ малоновая (пропандиовая)
кислота (соли – малонаты),**

**$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ янтарная (бутандиовая)
кислота (соли – сукцинаты),**

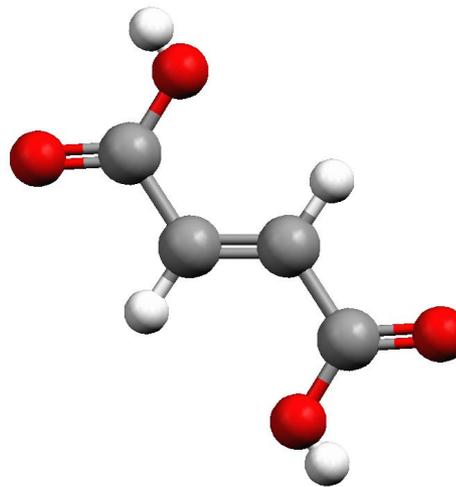
**$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ глутаровая
(пентандиовая) кислота (соли – глутараты).**

Пример: непредельная дикарбоновая кислота
бутендиовая кислота



малеиновая кислота
(цис-бутендиовая кислота)

Токсична, в природе не встречается.

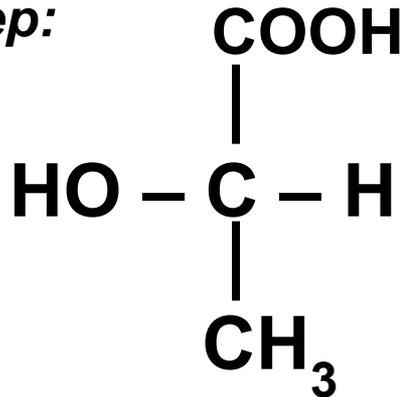


фумаровая кислота
(транс-бутендиовая кислота)

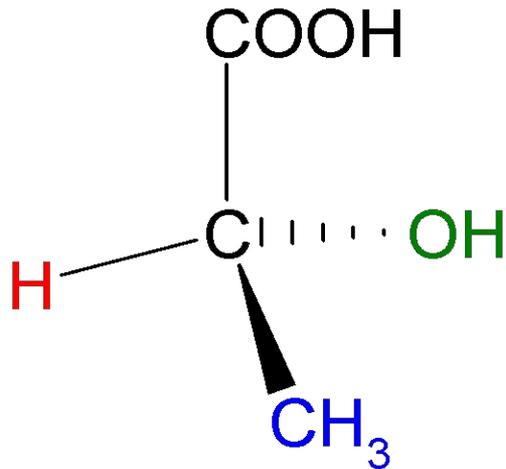
Продукт обмена углеводов в анаэробных условиях.

II. В зависимости от наличия младших функциональных групп различают: **а) гидроксикислоты**

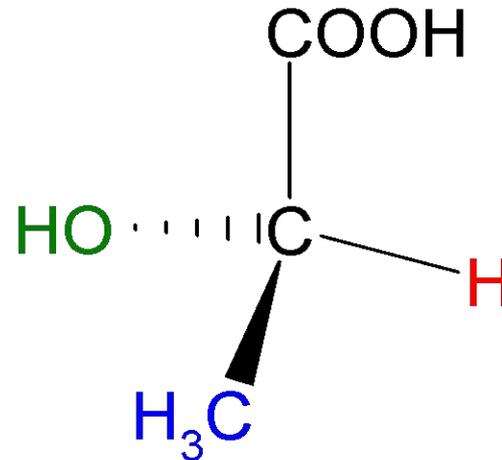
Пример:



L (+) - молочная
(2 – гидроксипропановая) кислота
(соли – лактаты)

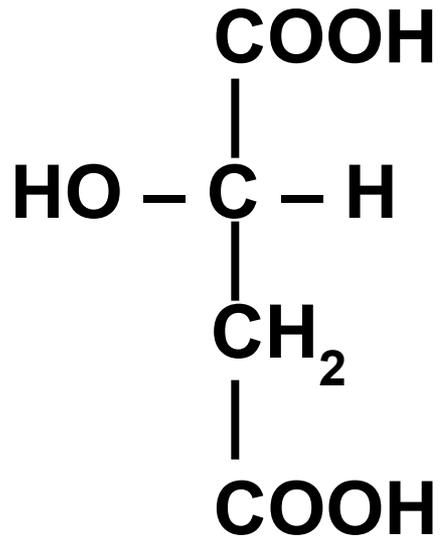


L – молочная кислота



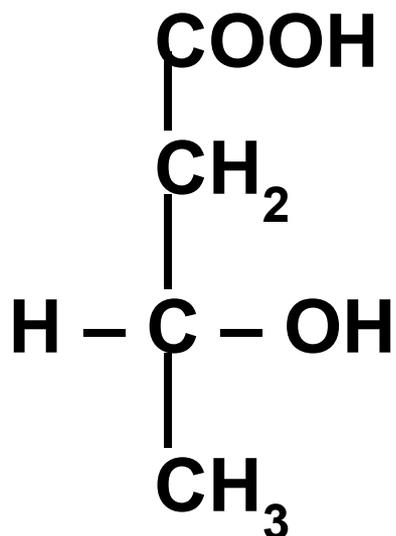
D – молочная кислота

Классификация карбоновых кислот

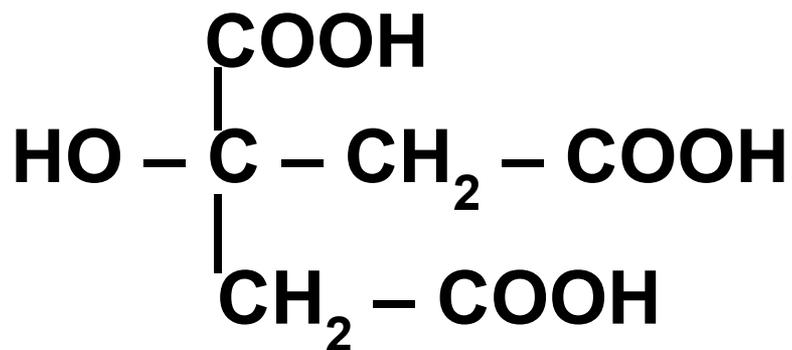


**L (-) –яблочная кислота
(2- гидроксипутандиовая) кислота
(соли – малаты)**

Классификация карбоновых кислот



D(+) – β-гидроксимасляная
(2-гидроксипропановая) кислота,
соли – β-гидроксипропанаты



лимонная
(2-гидроксипропан-
1,2,3-трикарбоновая)
кислота, соли –
цитраты

Классификация карбоновых кислот

Гидроксикислоты являются, как правило, твёрдыми телами. Рацемическая молочная кислота может быть жидкой (т. пл. 18°C).

Запахом гидроксикислоты почти не обладают.

Гидроксикислоты имеют очень большое значение в биологической химии; их можно встретить во многих очень важных метаболических путях – цикле Кребса, гликолизе, пентозофосфатном цикле, β -окислении жирных кислот, биосинтезе жирных кислот и т.д.

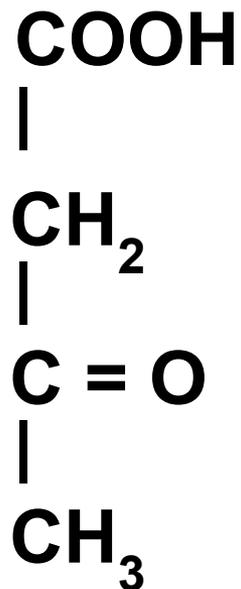
в) оксо- (кетано-) кислоты – содержат в своем составе карбонильную группу. Пример:



пировиноградная (2-оксопропановая) кислота (ПВК), соли – пируваты

щавелевоуксусная (2-оксобутандиовая) кислота (ЩУК), соли – соли щавелевоуксусной кислоты

Классификация карбоновых кислот



**ацетоуксусная (3-оксобутановая)
кислота,
соли – соли ацетоуксусной кислоты**

III. Особую группу составляют высшие (жирные) карбоновые кислоты (ВЖК); входят в состав липидов.

Различают ВЖК:

а) предельные.

Пример: $C_{15}H_{31}COOH$ – пальмитиновая кислота,

$C_{17}H_{35}COOH$ – стеариновая кислота,

$C_{23}H_{47}COOH$ – лигноцириновая кислота,

$C_{23}H_{46}(OH)COOH$ – цереброновая кислота;

в) непредельные.

**Пример: $C_{17}H_{33}COOH$ – олеиновая кислота
(одна двойная связь),**

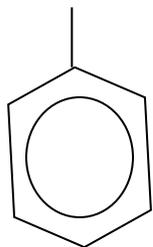
**$C_{17}H_{31}COOH$ – линолевая кислота (две
двойных связи),**

**$C_{17}H_{29}COOH$ – линоленовая кислота (три
двойных связи),**

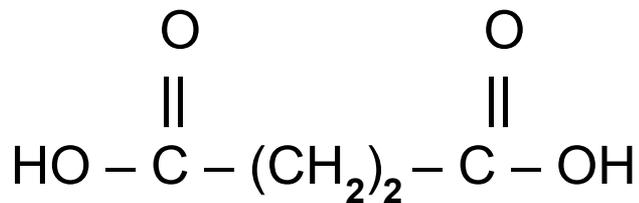
**$C_{23}H_{45}COOH$ – нервоновая кислота (одна
двойная связь).**

Дайте классификацию следующим кислотам:

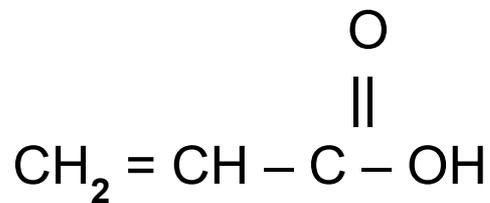
COOH



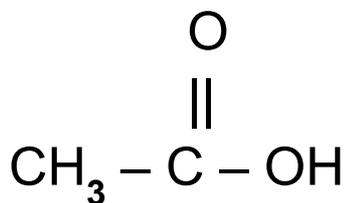
бензойная



янтарная



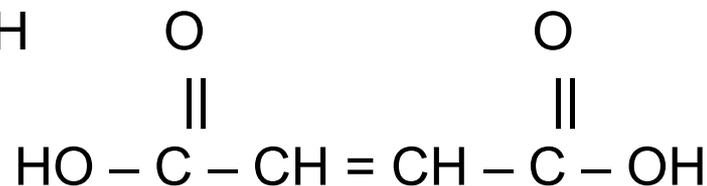
акриловая



уксусная



терефталевая

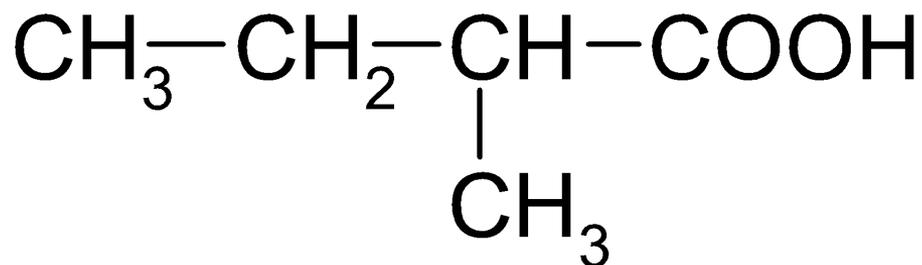
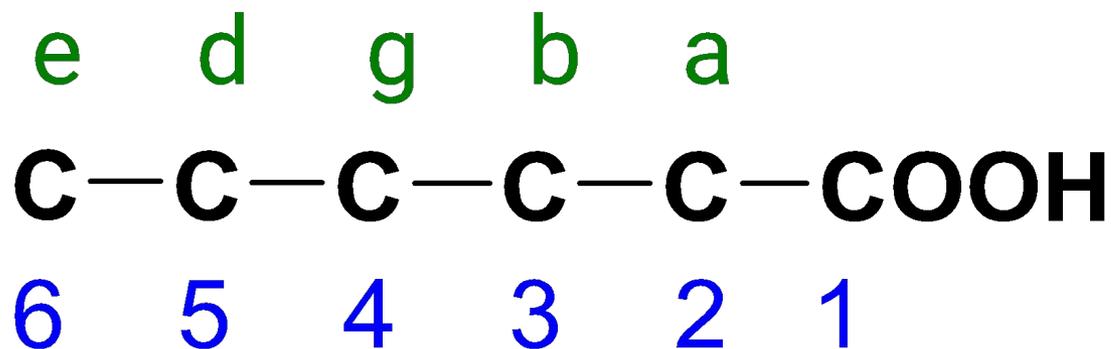


малеиновая



| Формула | Номенклатура | | |
|--|---------------|-----------------|-------------------|
| | Историческая | Рациональная | ЮПАК |
| HCOOH | Муравьиная | — | Метановая |
| CH_3COOH | Уксусная | Уксусная | Этановая |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ | Пропионовая | Метилуксусная | Пропановая |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ | Масляная | Этилуксусная | Бутановая |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ | Изомасляная | Деметилуксусная | 2-Метилпропановая |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | Валериановая | Пропилуксусная | Пентановая |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ | Капроновая | Бутилуксусная | Гексановая |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ | Энантовая | Амилуксусная | Гептановая |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ | Каприловая | — | Актановая |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | Пеларгоновая | — | Нонановая |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ | Каприновая | — | Декановая |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ | Пальмитиновая | — | Гексадекановая |

Номенклатура карбоновых кислот

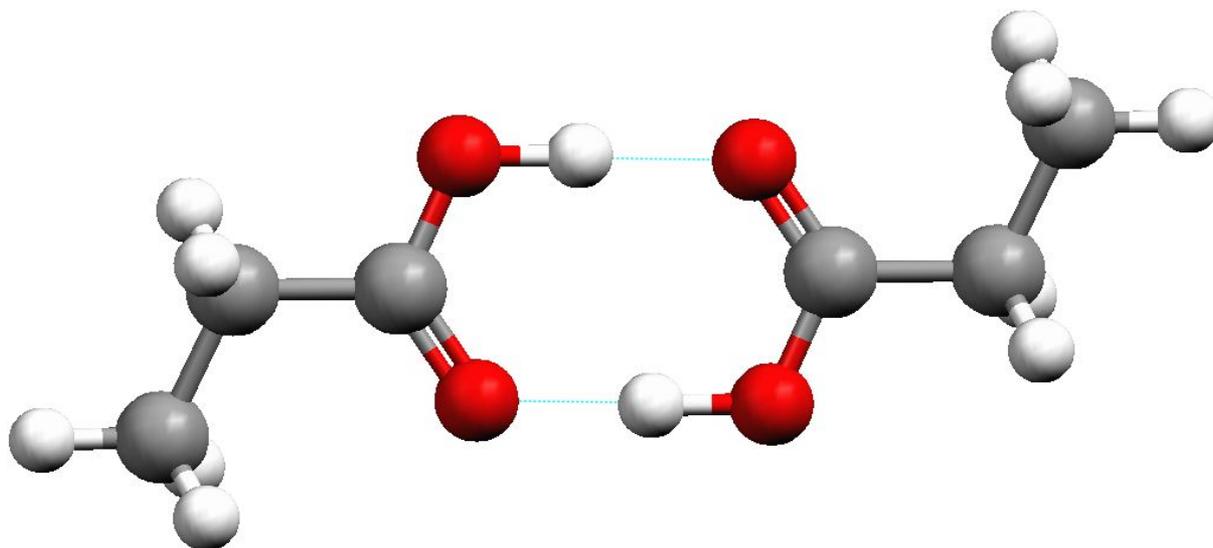
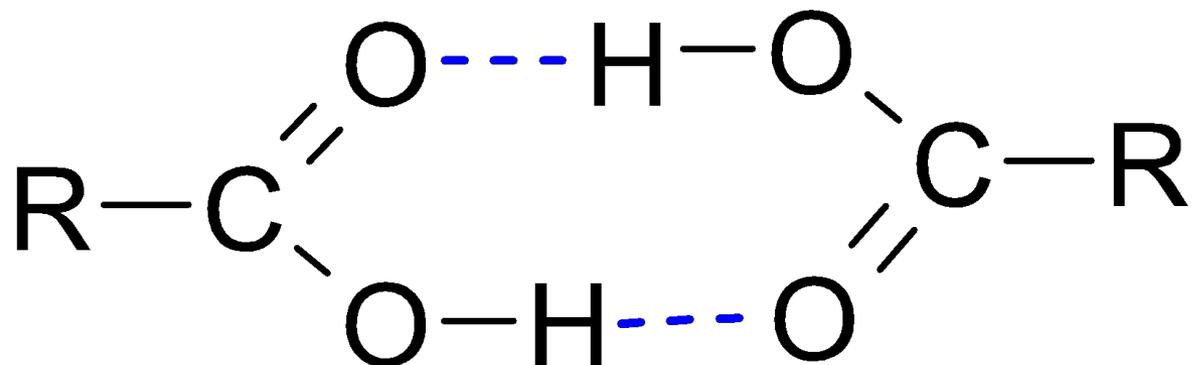


α -метилмасляная кислота

2-метилбутановая кислота

Физические свойства

Карбоновые кислоты в растворе находятся в виде димеров.



Низшие жирные кислоты представляют собой легкоподвижные жидкости, средние члены – масла, высшие – твёрдые кристаллические вещества.

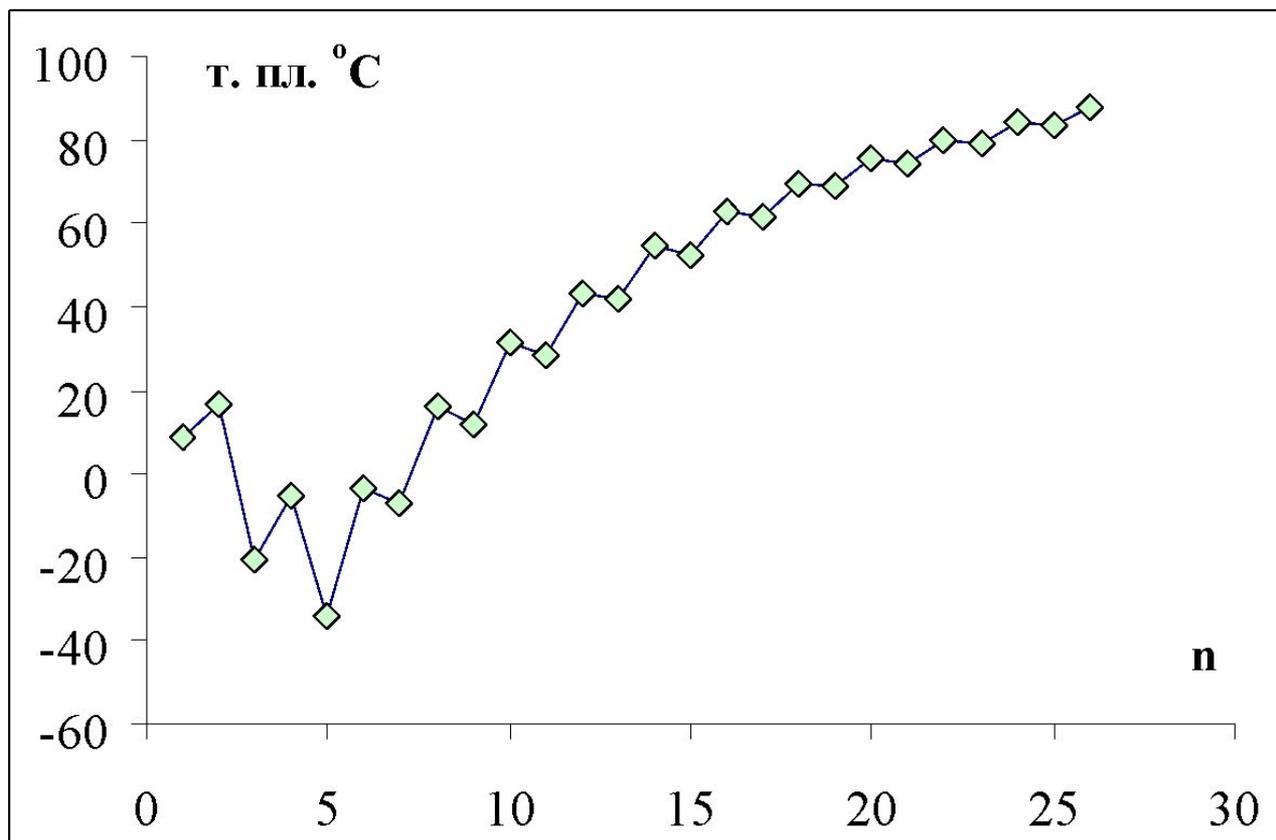


Рис. 1. Температуры плавления карбоновых кислот.

Физические свойства

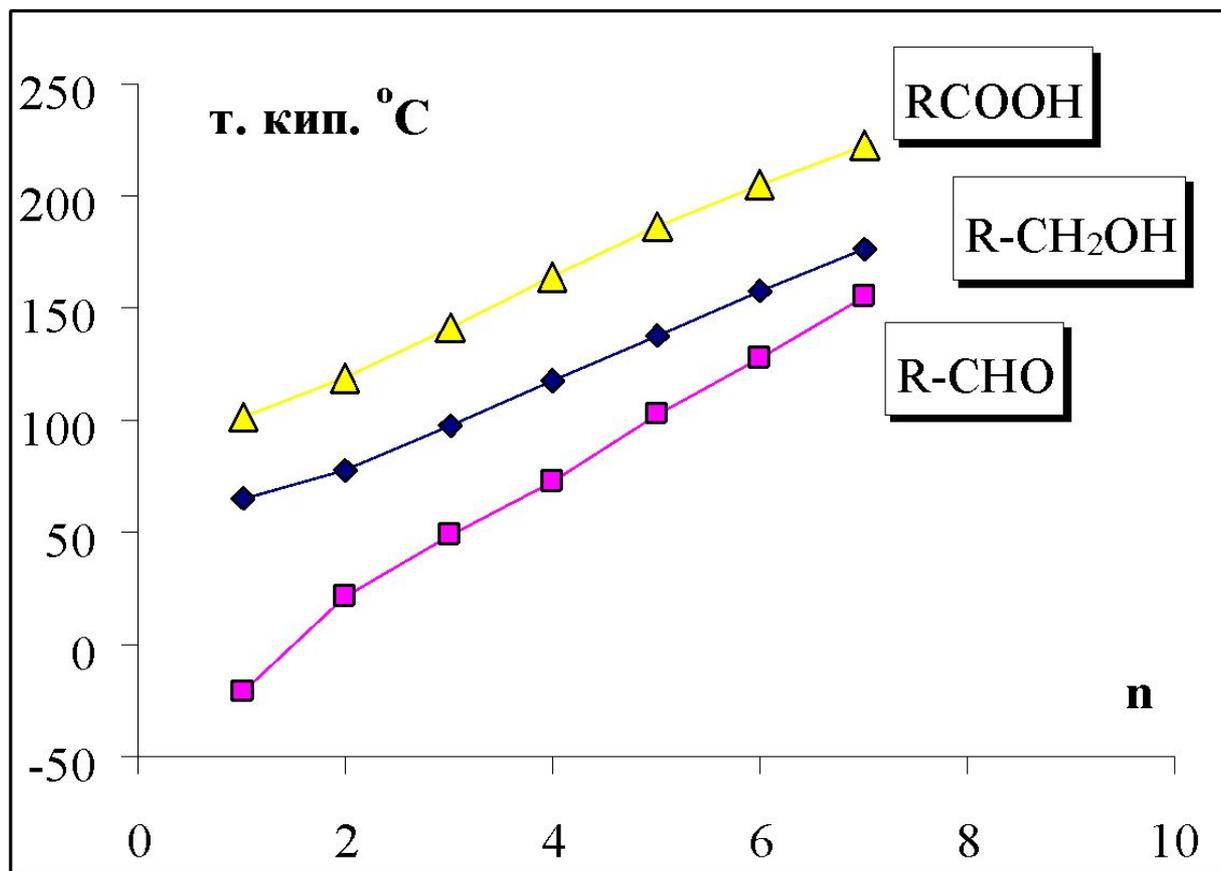
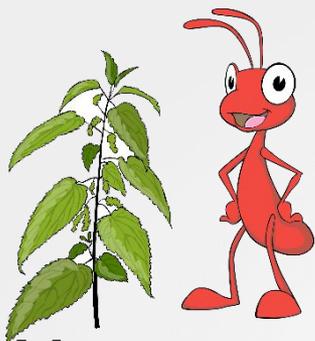


Рис. 2. Температуры кипения в гомологическом ряду карбоновых кислот, альдегидов и спиртов.

Физические свойства

Первые члены гомологического ряда карбоновых кислот обладают резким запахом, средние – прогорклым, неприятным, например, масляная кислота пахнет потом, высшие карбоновые кислоты вследствие нелетучести лишены запаха.

Карбоновые кислоты, как правило, не ядовиты, однако приём внутрь концентрированных растворов (например, уксусной эссенции) вызывает тяжёлые ожоги. Нежелательно попадание этих растворов на кожу и тем более внутрь.



Муравьиная
кислота



масляная
кислота



уксусная
кислота

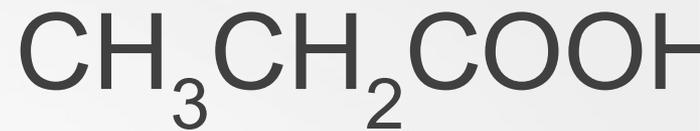




Муравьиная кислота



Уксусная кислота



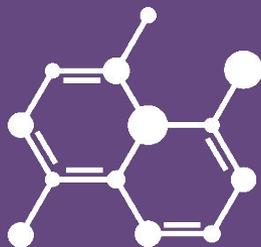
Пропионовая кислота



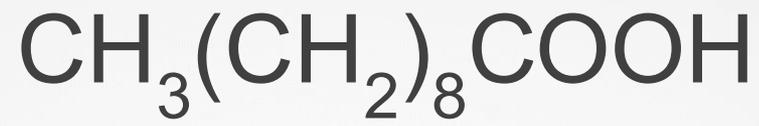
Первые три члена гомологического ряда — это бесцветные жидкости с острым раздражающим запахом, которые смешиваются с водой в любых соотношениях.



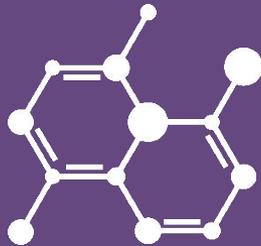
Масляная кислота



Начиная с масляной кислоты — маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде, с приятным запахом.

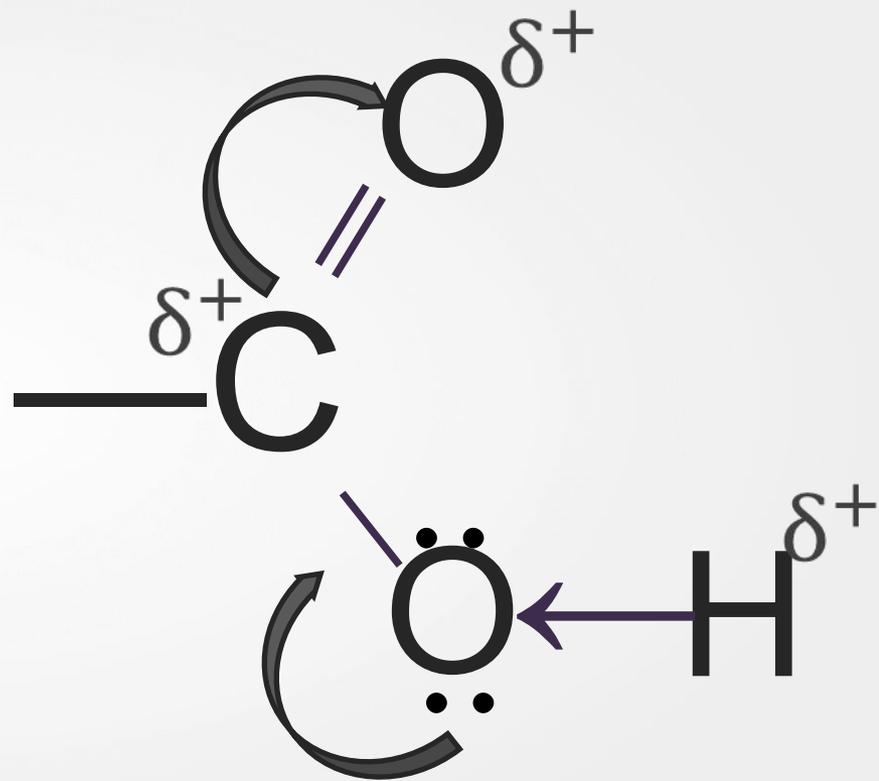


Декановая кислота

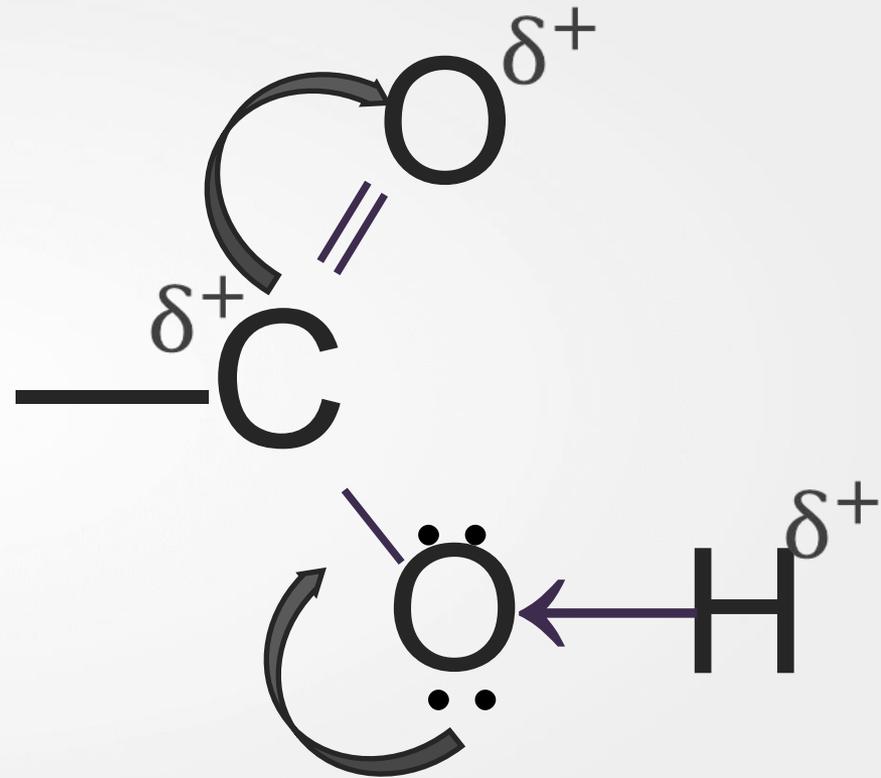


Высшие кислоты, начиная с декановой,
— твёрдые соединения,
лишённые запаха.

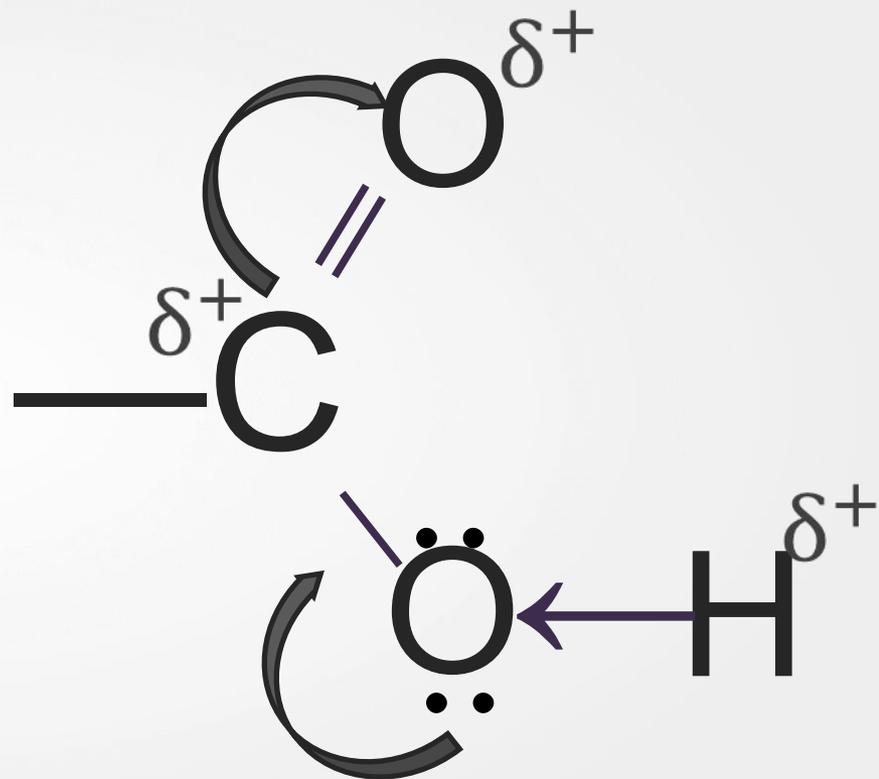
В молекулах карбоновых кислот p -электроны атомов кислорода гидроксильной группы взаимодействуют с электронами π -связи карбонильной группы.



В результате возрастает полярность связи между кислородом и водородом, упрочняется пи-связь карбонильной группы.



Уменьшается частичный заряд
(сигма положительный заряд)
на атоме углерода и
увеличивается частичный заряд
(сигма отрицательный заряд)
на атоме водорода.



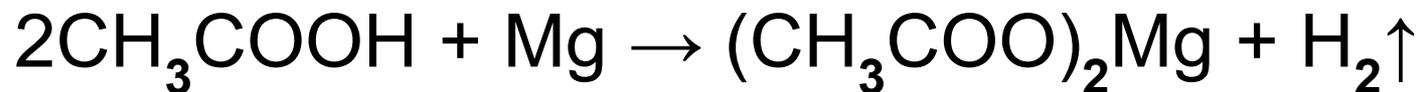
Химические свойства

I. Карбоновые кислоты обладают свойствами, характерными **для минеральных кислот.**

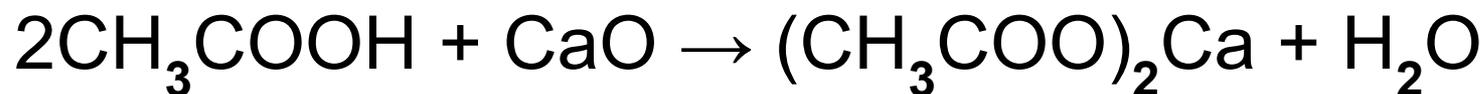
1. Из-за смещения электронной плотности от гидроксильной группы O–H к сильно поляризованной карбонильной группе C=O молекулы карбоновых кислот способны к **электролитической диссоциации:**



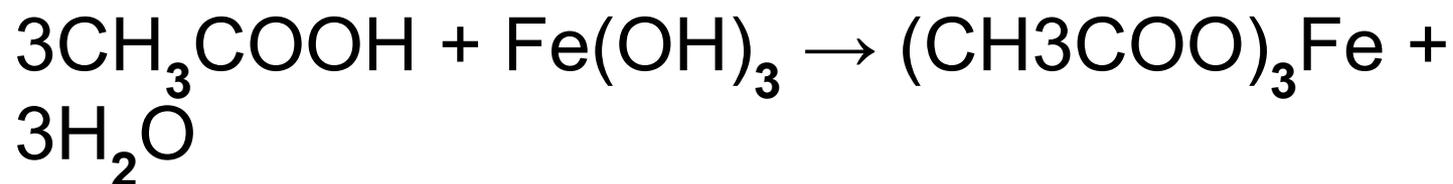
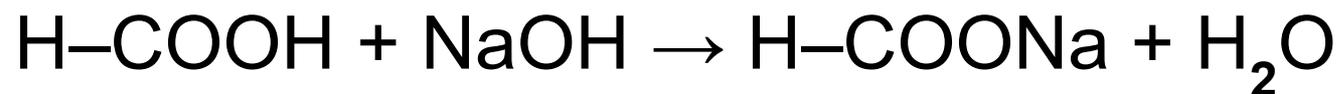
2. Они реагируют **с активными металлами.**



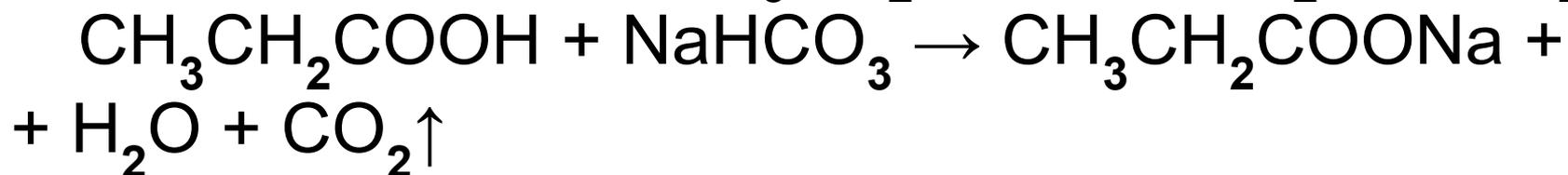
3. Реагируют **с основными оксидами.**



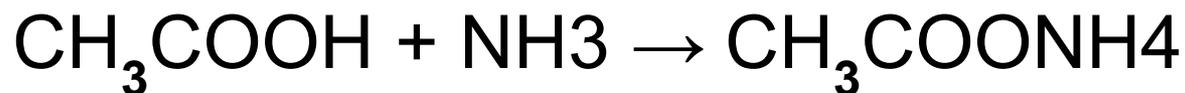
4. Реагируют **с основаниями.**



5. Реагируют **с солями слабых кислот**.

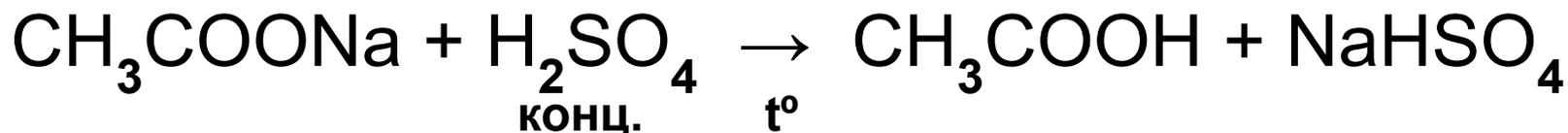


6. Реагируют **с аммиаком** (как основанием)



ацетат аммония

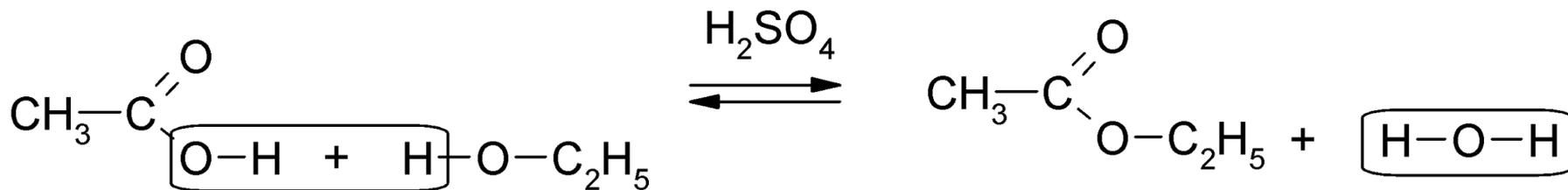
Карбоновые кислоты слабее многих сильных минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 и т.д.) и поэтому вытесняются ими из солей:



II. Специфические свойства карбоновых кислот.

7. Реакция этерификации (реакция Фишера-Шпайера, 1895)
(или нуклеофильного замещения (S_N) у sp^2 -гибридизованного атома углерода)

Пример:



уксусная кислота

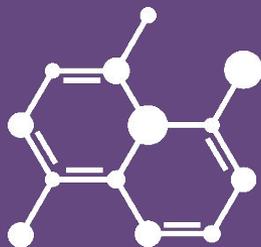
этиловый спирт

этилацетат

вода

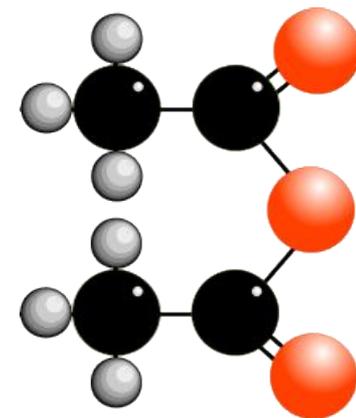
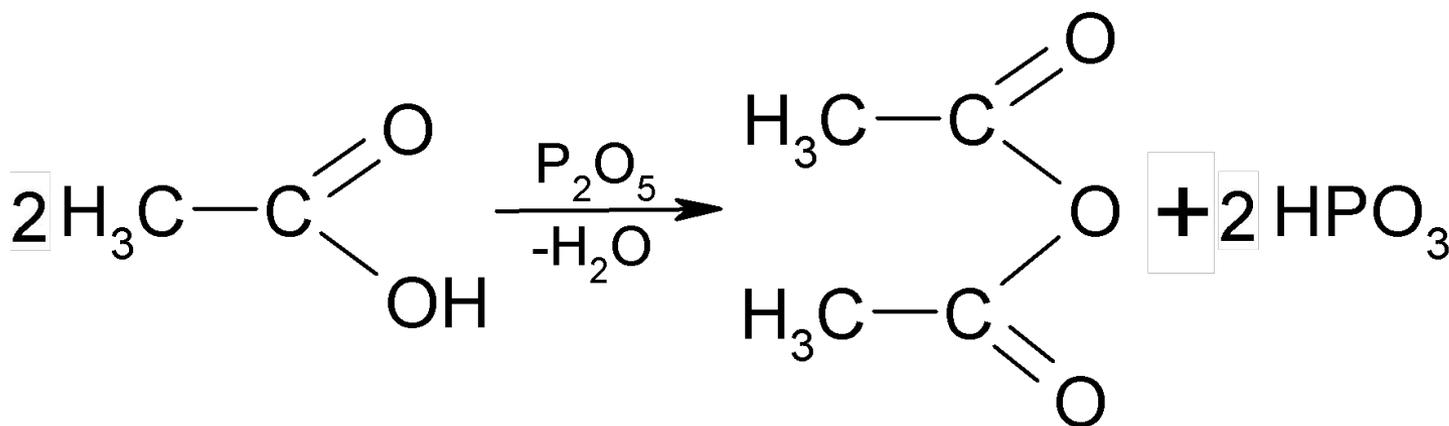


этилацетат



Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется **реакцией этерификации.**

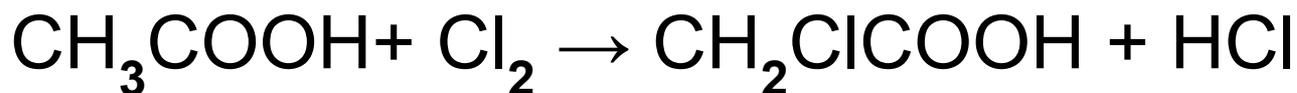
8. Межмолекулярная дегидратация с образованием ангидридов (при пропускании паров кислот над водоотнимающими средствами P_2O_5 , $H_2SO_{4\text{конц}}$:



уксусный ангидрид

“Ангидрид” (*an* – отрицающая частица, греч. *idor* – вода) означает **“лишённый воды”**.

9. Галогенирование. У карбоновых кислот под влиянием карбоксильной группы увеличивается подвижность атомов водорода, стоящих при атоме углерода, соседним с карбоксильной группой. Поэтому они могут быть легко замещены на атомы хлора или брома:



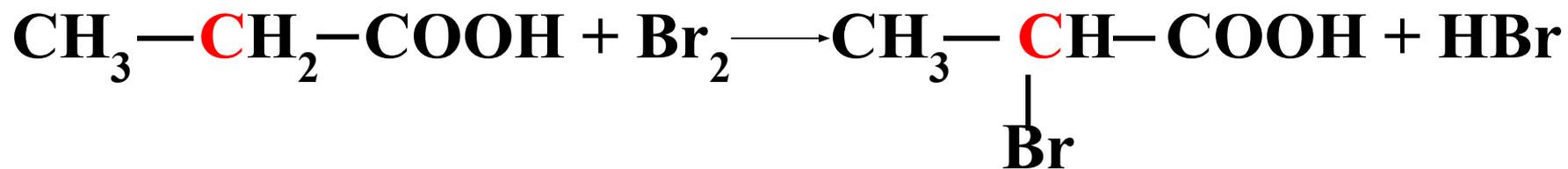
2-хлорэтановая кислота
(хлоруксусная кислота)

α -Галогензамещённые кислоты – более сильные кислоты, чем карбоновые.

Хлоруксусная кислота в 100 раз сильнее уксусной.

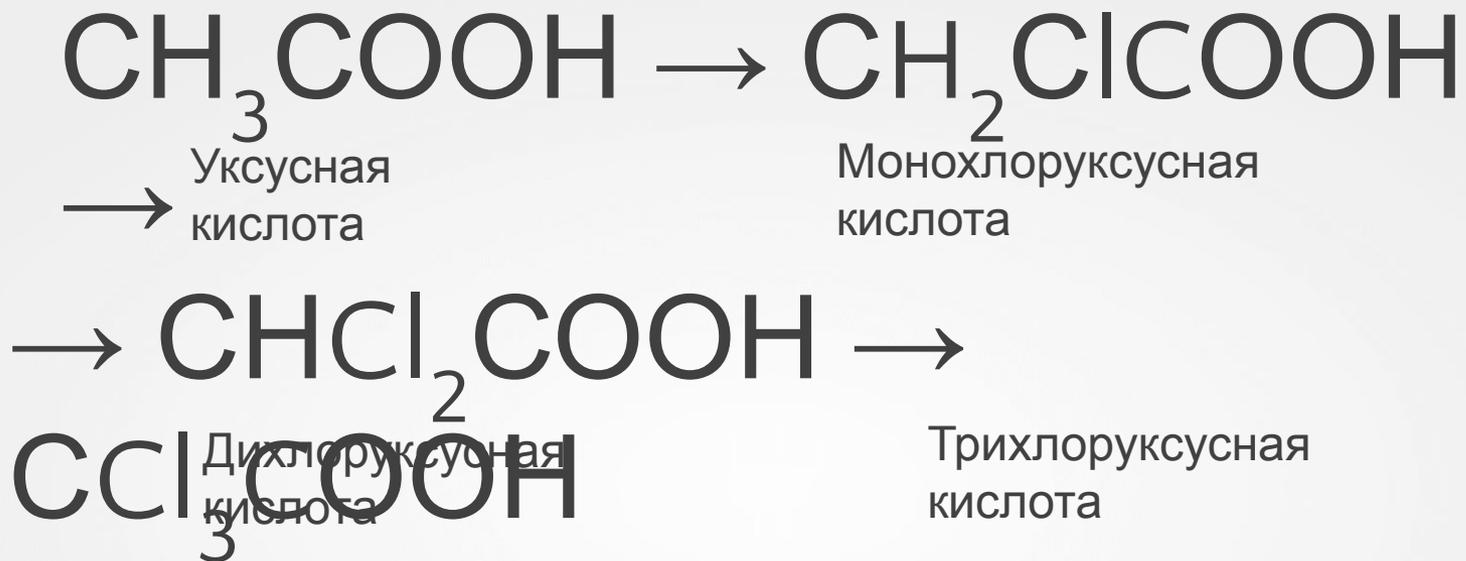
Галогенирование

(α -галогензамещённые кислоты):



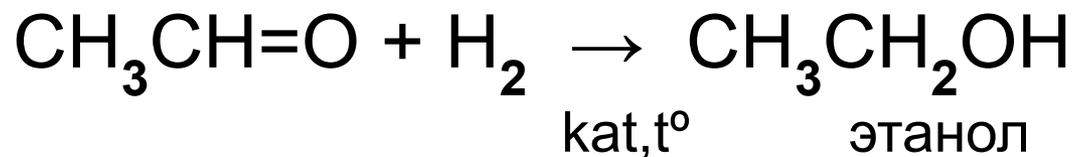
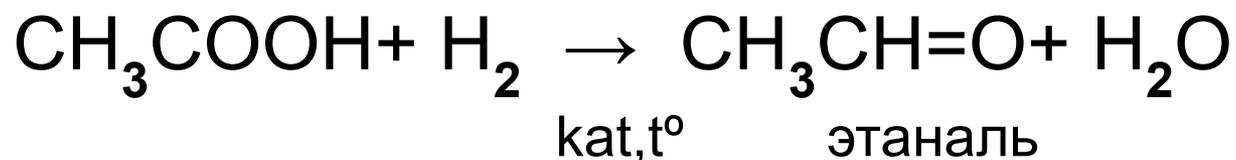
пропионовая кислота

α - бромпропионовая кислота



Введение атомов галогена в углеводородный радикал приводит к возрастанию силы кислоты.

10. Восстановление и каталитическое гидрирование (с большим трудом).



11. Реакции декарбоксилирования

In vitro реакции протекают при нагревании, in vivo с участием ферментов декарбоксилаз.



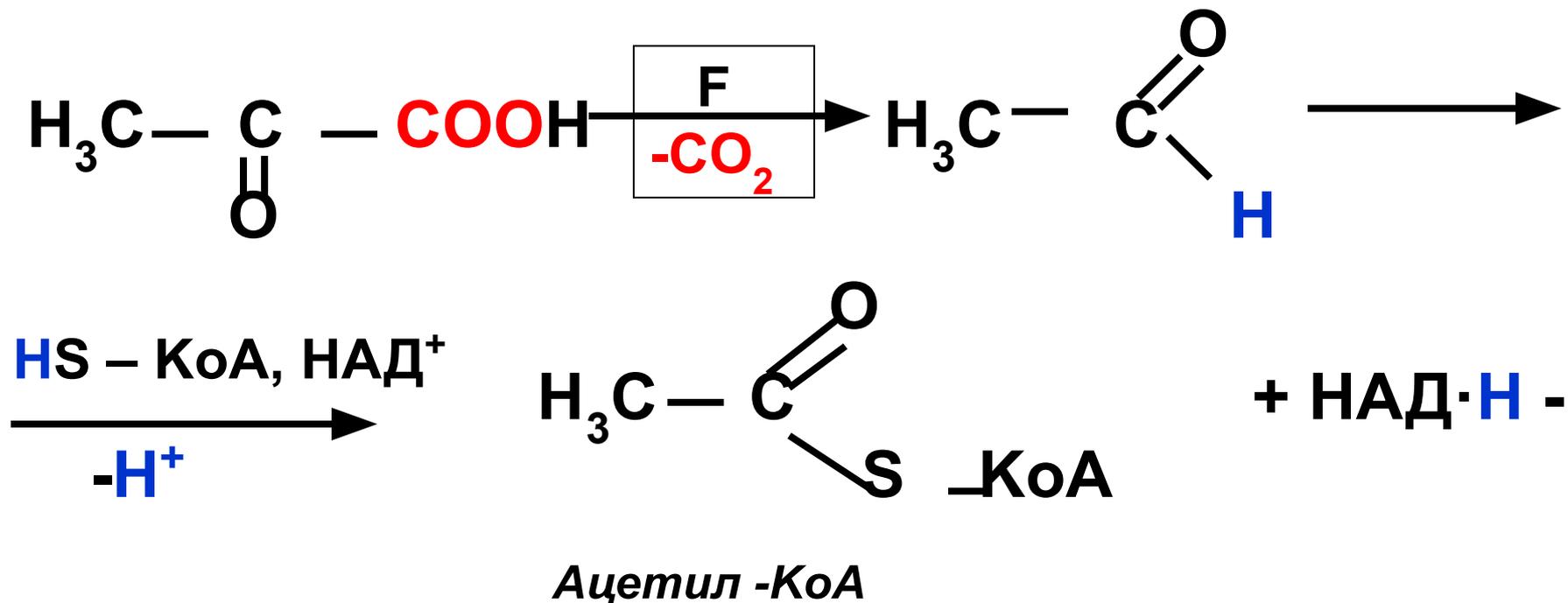
Декарбоксилирование серебряных солей под действием галогенов в

безводном растворителе (реакция Бородина-Хунсдиккера, 1861)



12) Реакции окислительного декарбоксилирования

Пример: Превращение ПВК в митохондриях с участием декарбоксилазы (F), дегидрогеназы (НАД⁺) и кофермента А (HS – КоА).

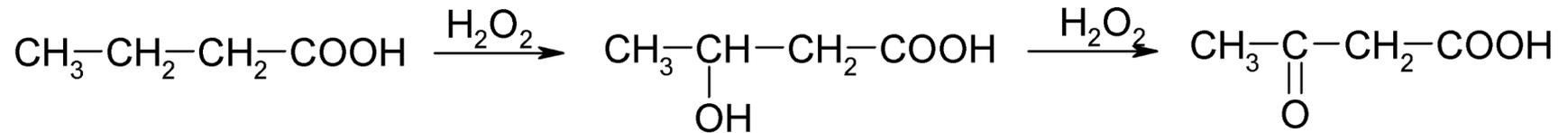


Ацетилкофермент А вовлекается в цикл трикарбоновых кислот или цикл Кребса.

13. Окисление карбоновых кислот

В организме карбоновые кислоты окисляются в основном за счёт т.н. β -окисления. Кроме того *in vivo* встречается также α - и ω -окисление.

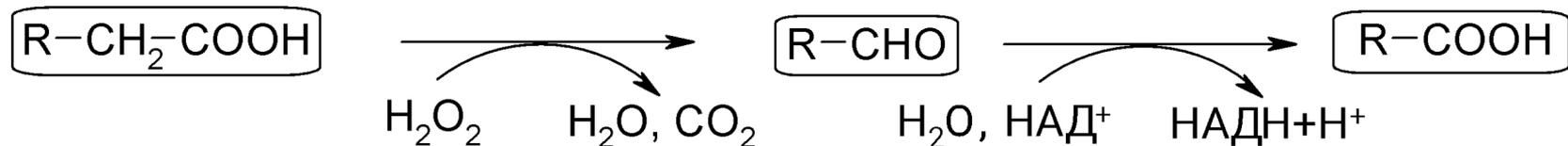
In vitro некоторые аналогичные реакции β -окисления можно осуществить с помощью 3% перекиси водорода.



Роль карбоновых кислот в организме человека

Процесс α -окисления идёт в пероксисомах. При нарушении этого процесса развивается синдром Рефсума, характеризующийся накоплением фитановой кислоты в мозге.

α -Окисление:



Окисление дикарбоновых кислот *in vivo*:



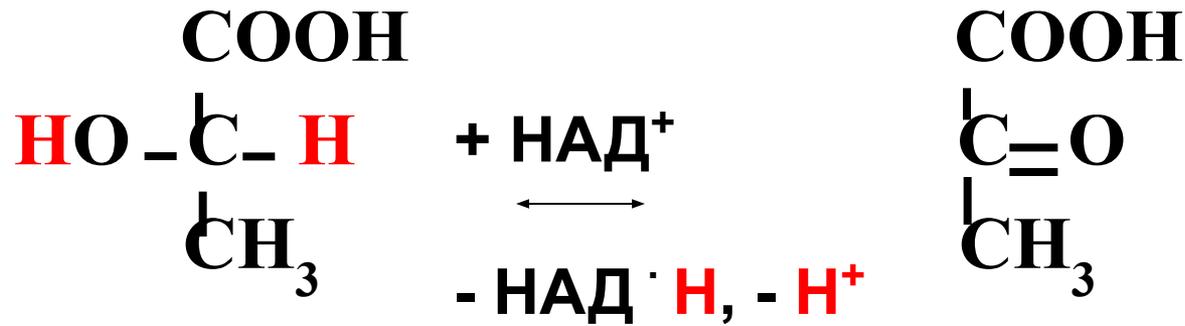
янтарная кислота

фумаровая кислота

Роль карбоновых кислот в организме человека

Реакции окисления гидроксикислот

а) Окисление молочной кислоты



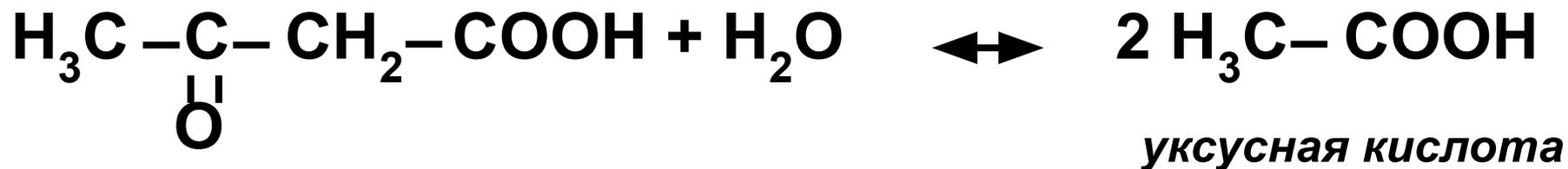
молочная кислота

пировиноградная кислота

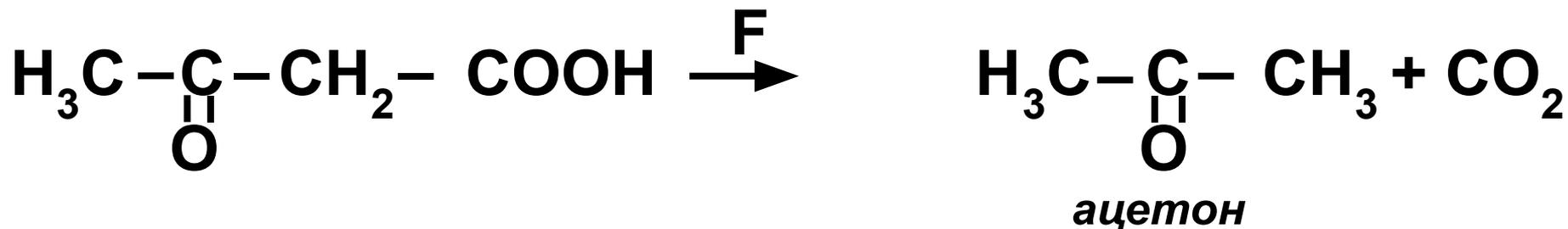


Роль карбоновых кислот в организме человека

В норме ацетоуксусная кислота подвергается гидролитическому расщеплению с образованием двух молекул уксусной кислоты.

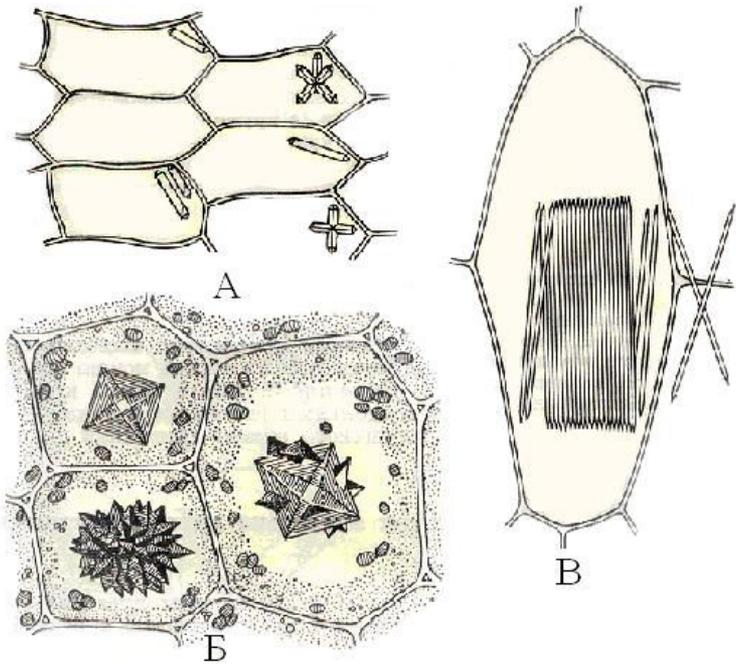


Уксусная кислота, вовлекаясь в обменные процессы, окисляется до конечных продуктов CO_2 и H_2O . При патологии (сахарном диабете) идет декарбоксилирование уксусной кислоты.



В крови больных накапливаются кетоновые тела:
 β -гидроксимасляная кислота, ацетоуксусная кислота, ацетон.

Роль карбоновых кислот в организме человека



Около 80% почечных камней образуется из оксалата кальция.

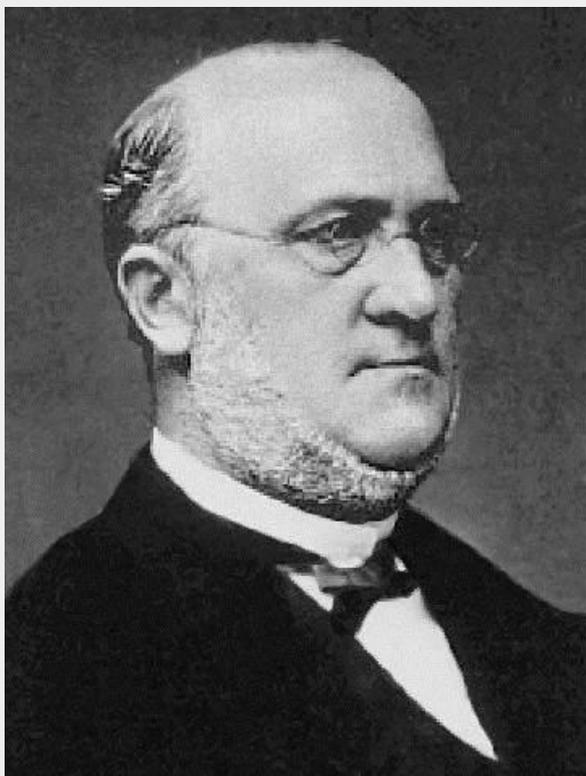


**Благодаря работам
выдающегося
шведского
химика Карла
Вильгельма Шееле к
концу XVIII в
стало известно
около
десяти различных
органических кислот.
Он
выделил и описал
лимонную, молочную,
щавелевую и другие
кислоты**



**Й.Я.
Берцелиус
1779–1848 гг.**

Йенс Якоб Берцелиус в 1814 году определил состав уксусной кислоты.



**А.В.Г.
Кольбе
1818–1884 гг.**

В 1845 году немецким химиком Адольфом Вильгельмом Германом Кольбе был осуществлён полный синтез уксусной кислоты из угля.



**М.Г.
Кучеров**
1850–1911 гг.

Уксусную кислоту в промышленности получают окислением уксусного альдегида, который в свою очередь синтезируют гидратацией ацетилена по реакции Кучерова.

Получение карбоновых кислот

Окисление
альдегидов
(в промышленности)



Лабораторные окислители



Оксид
серебра

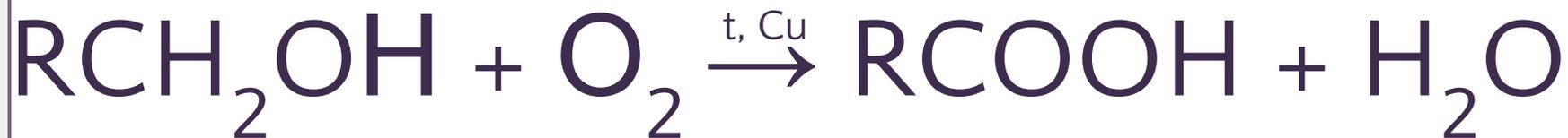


Перманганат
калия



Дихромат
калия

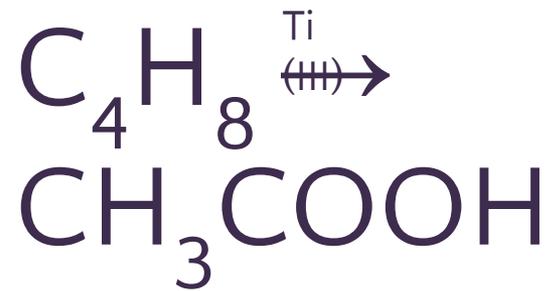
Окисление спиртов



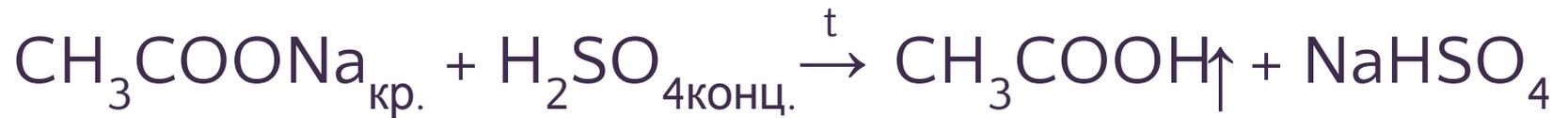
Окисление предельных углеводородов

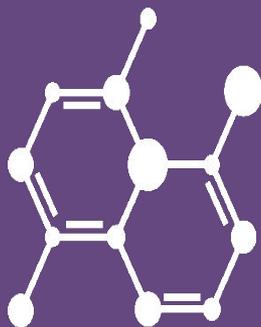


Окисление непредельных углеводородов



Нагревание солей (лабораторный способ)





Хорошо знакомая людям с древности уксусная кислота получается при сухой перегонке.

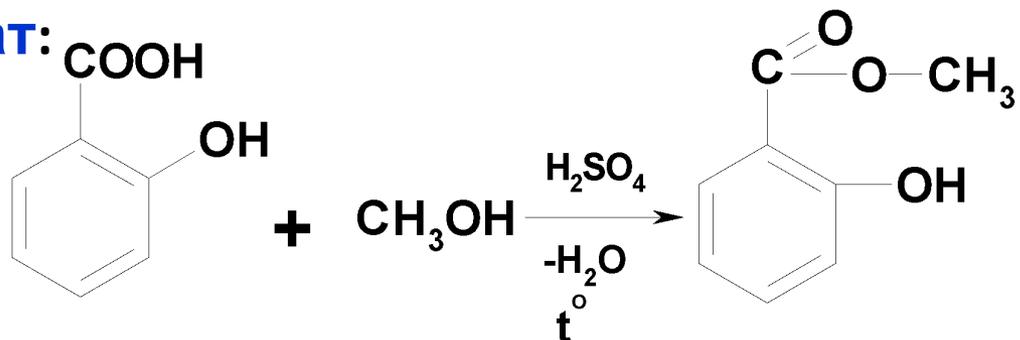
Применение карбоновых кислот и её производных

Салициловая кислота
применяется в медицине в виде
спиртовых растворов и мазей
как антисептическое
лекарственное средство.



Применение карбоновых кислот и её производных

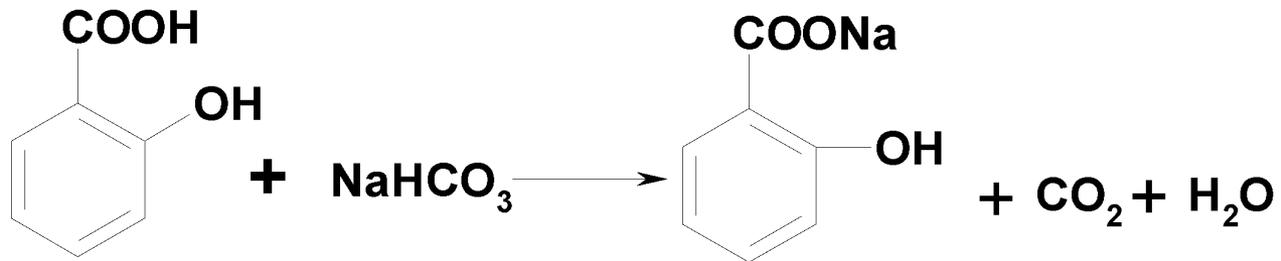
1) Метилсалицилат:



Используется как противовоспалительное, анальгетическое средство наружно (в виде мазей).



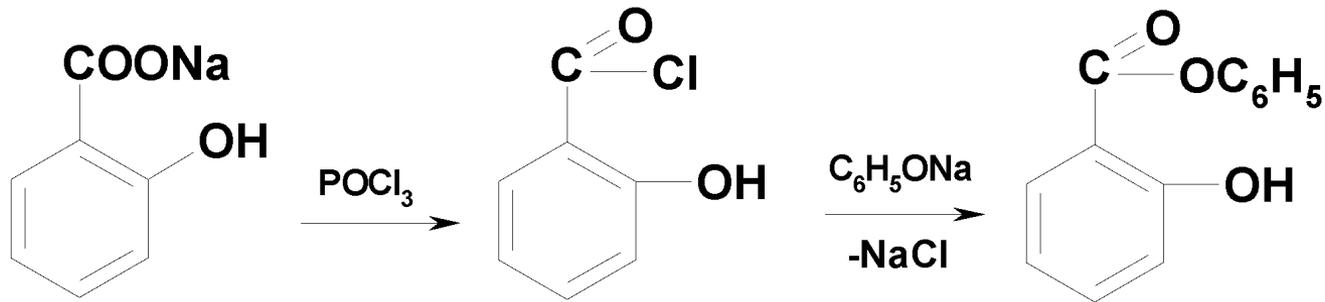
2) Салицилат натрия:



Применяется в качестве анальгетического, противовоспалительного, жаропонижающего средства.



3) Фенилсалицилат:



салицилат

хлорангидрид

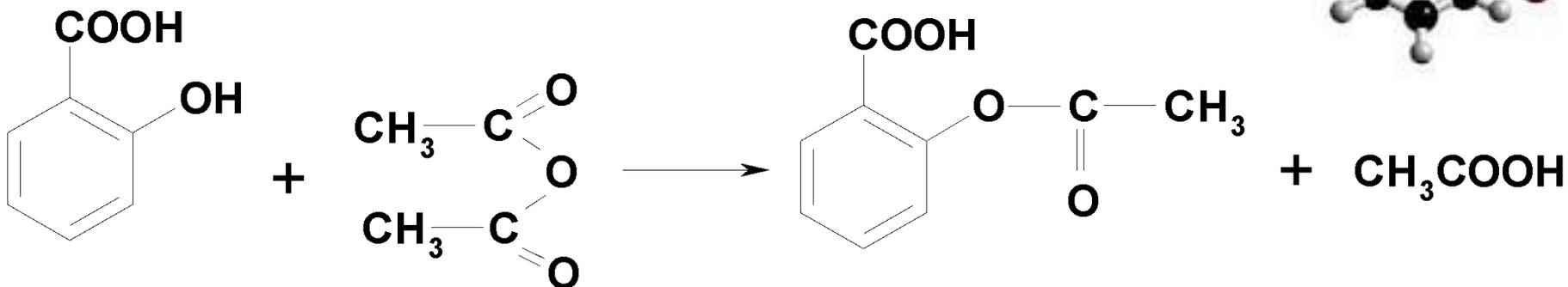
фенилсалицилат

натрия салициловой кислоты

Фенилсалицилат входит в состав фарм. препаратов.



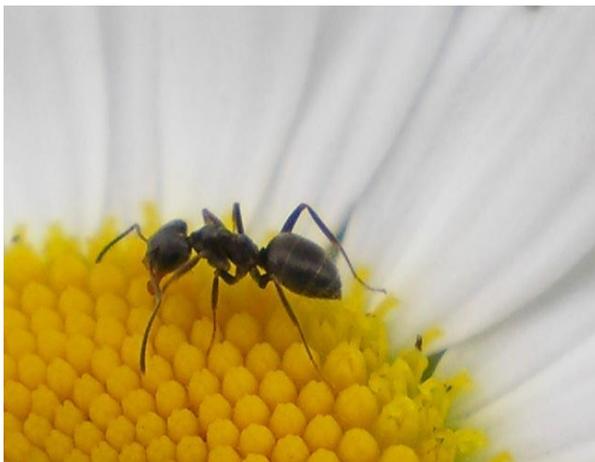
4) Ацетилсалициловая кислота (аспирин)



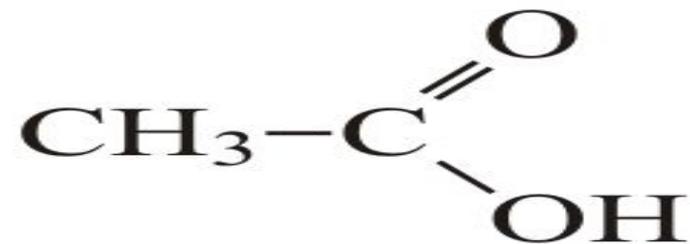
Ацетилсалициловая кислота используется в качестве анальгетического, жаропонижающего средства.



HCOOH



CH₃COOH



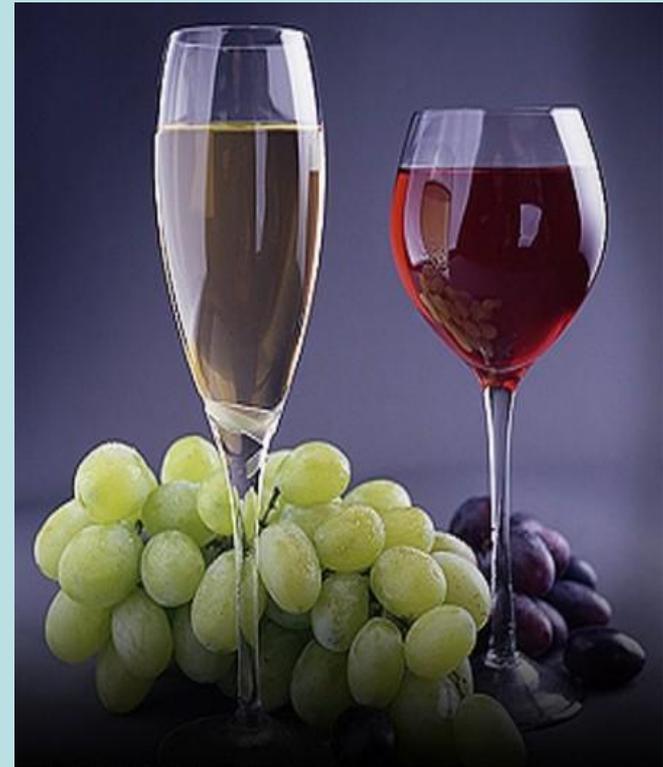
Яблочная кислота

(НООС-СН(ОН)-СН₂-СООН)



Винная кислота

HOOC - CH(OH) - CH(OH) - COOH



Молочная кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$



Щавелевая кислота HOOC - COOH

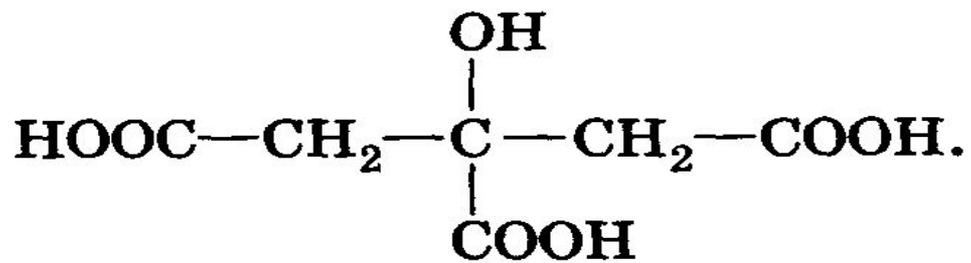
• Щавель



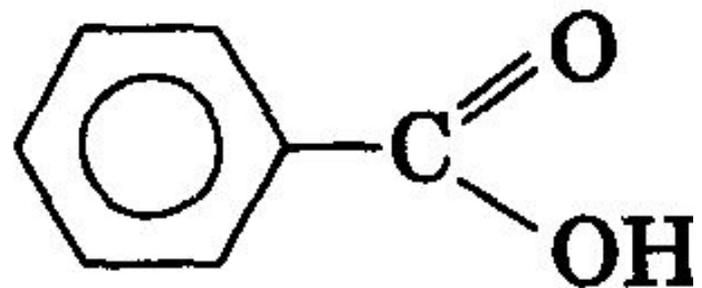
Ревень



Лимонная кислота

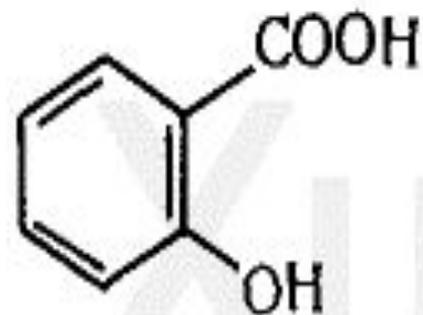


Бензойная кислота $C_6H_5 - COOH$



Салициловая кислота

$C_6H_5(OH) - COOH$



Салициловая кислота



- Придают продуктам определенный вкус.
- Могут накапливаться в продуктах, при хранении вызывая их порчу, (прокисание молочных продуктов).
- Некоторые обладают антисептическим действием:
бензойная, сорбиновая - удлиняют сроки хранения брусники и клюквы, применяются в качестве консервантов в пищевой промышленности;
- салициловая** – оказывает лечебные свойства малины при простудных заболеваниях.
- Высшие карбоновые кислоты входят в состав жиров.