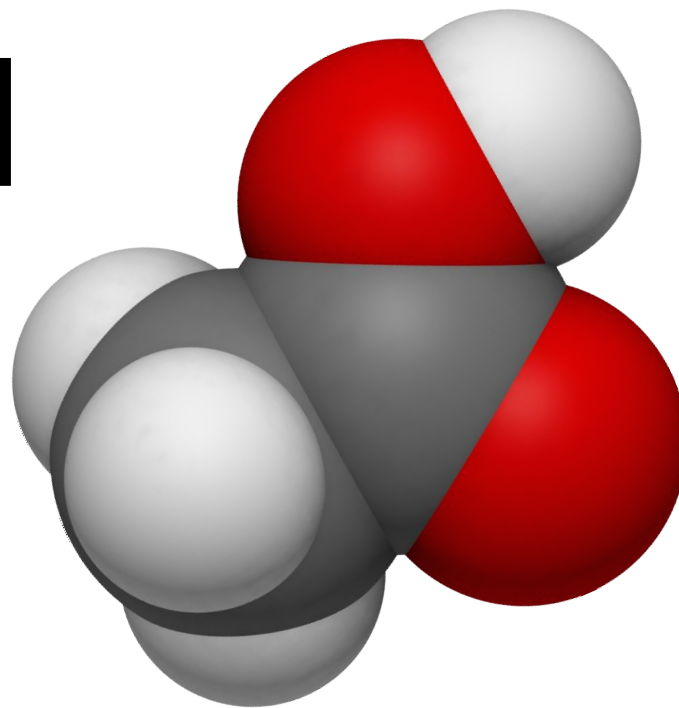
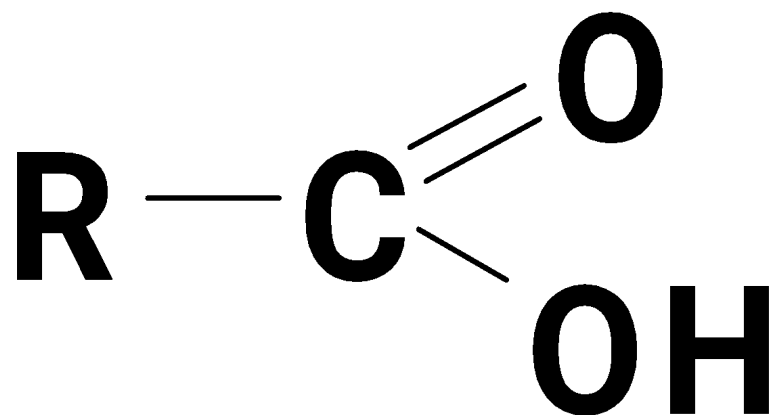
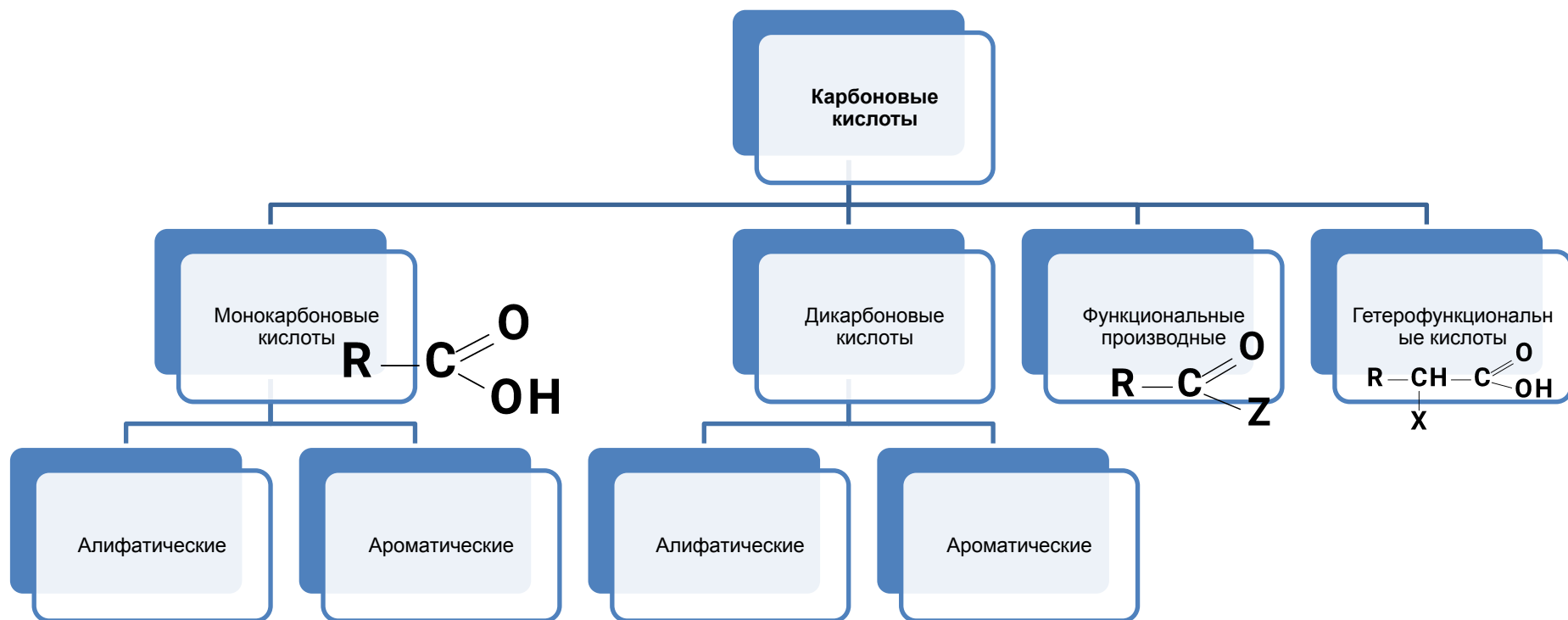


Карбоновые кислоты



Классификация карбоновых кислот



Классификация карбоновых кислот

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

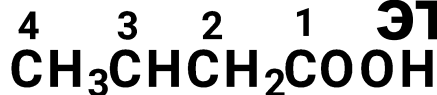


метановая кислота, муравьиная

кислота (формиат)



этановая, уксусная кислота (ацетат)



3-метилбутановая кислота



изовалерьяновая кислота



(изовалерат)

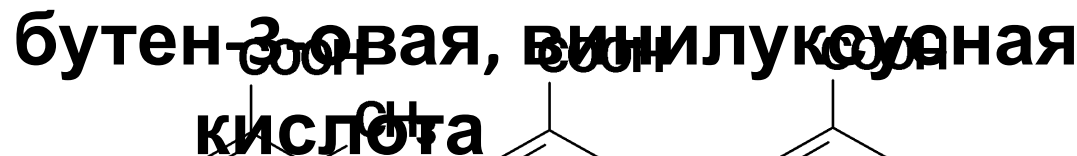
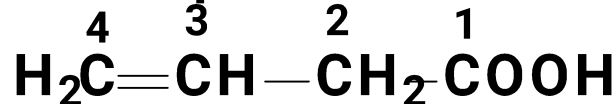
гексановая кислота

капроновая кислота

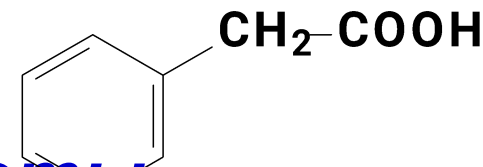
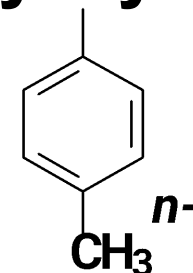
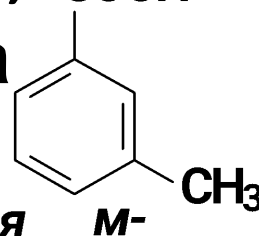
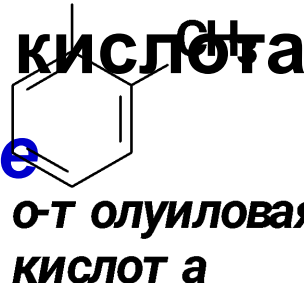
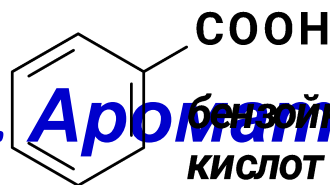
(капрат)

Классификация карбоновых кислот

• 1.2. Алифатические, ненасыщенные



• 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,

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ этандиовая

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

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ пропандиовая

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

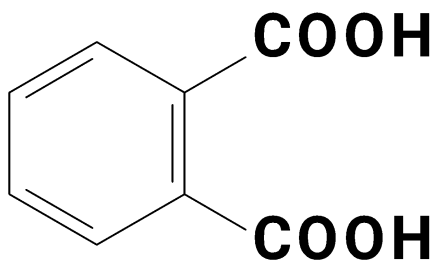
$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ глутаровая, пентандиовая
 $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ адипиновая,
цис-бутендиовая кислота, гександиовая, транс-бутендиовая кислота
малеиновая кислота, фумаровая кислота

2.2. Ненасыщенные алифатические

Классификация карбоновых кислот

кислот

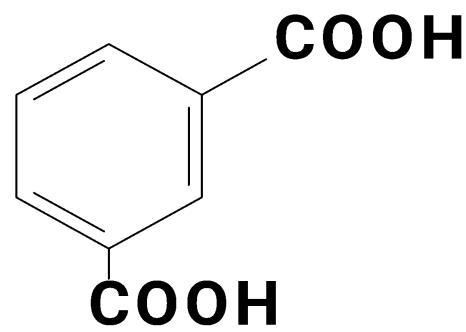
- 2.3. Ароматические



фталевая кислота

кислота 1,2-бензолдикарбоновая
бензолдикарбоновая

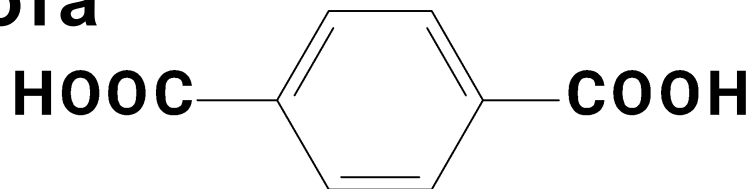
кислота



изофталевая

1,3-

кислота



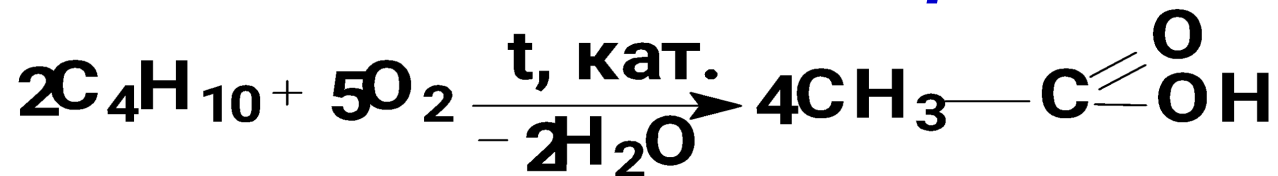
терефталевая кислота

1,4-бензолдикарбоновая кислота

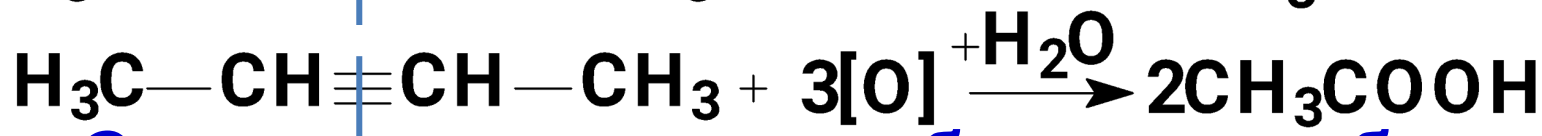
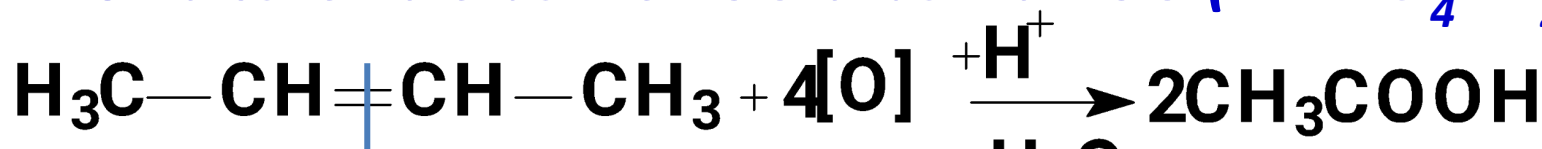
Способы получения

1. Методы окисления:

1.1. Окисление алканов кислородом воздуха



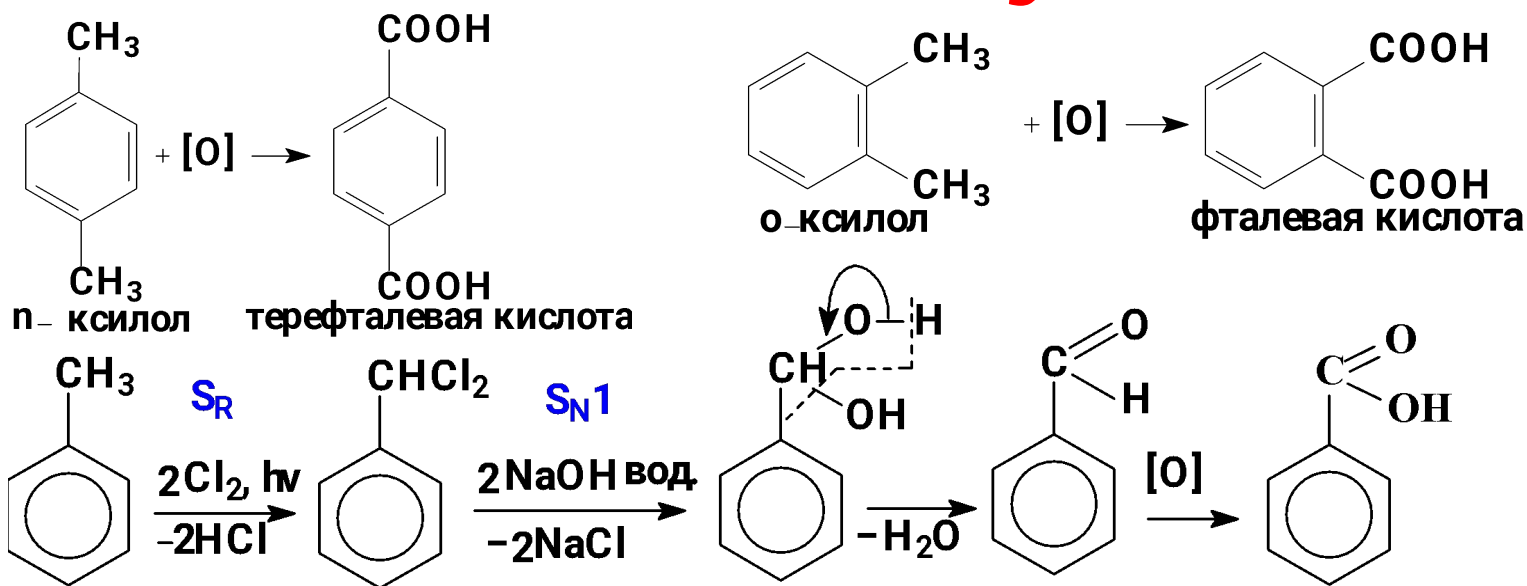
1.2. Окисление алкенов и алкинов ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$)



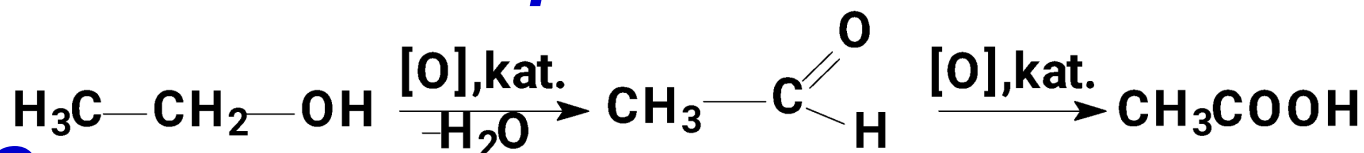
1.3. Окисление гомологов бензола по боковой цепи



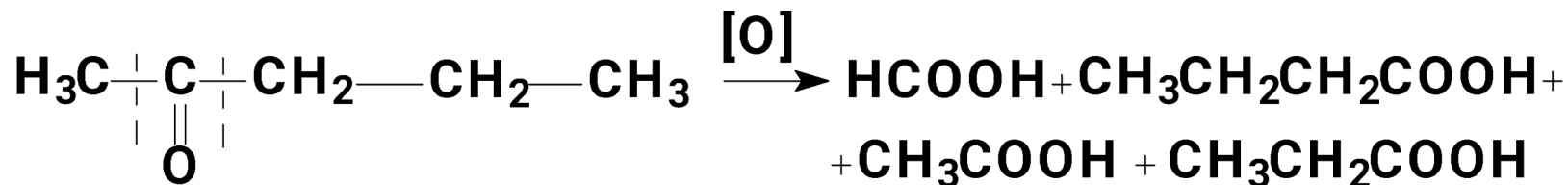
Способы получения



1.4. Окисление спиртов и альдегидов



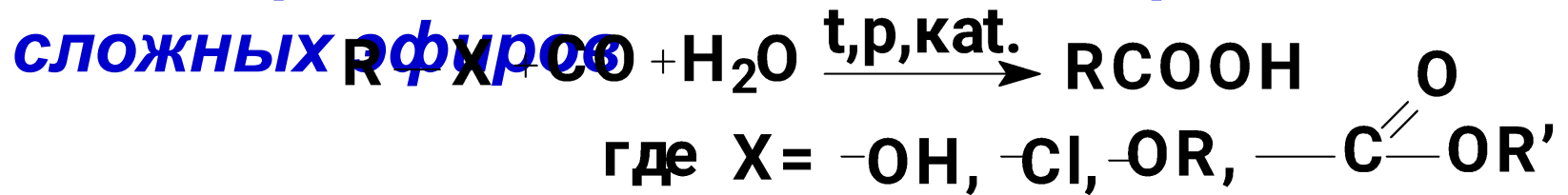
1.5. Окисление кетонов в жестких условиях



Способы получения

2. Методы гидрокарбонилирования:

2.1. из спиртов, галогеналканов, простых и сложных эфиров



2.2. из алкенов и алкинов



3. Металлоорганический синтез

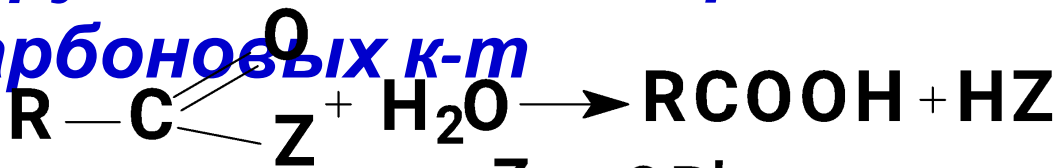


Способы получения

4. Методы гидролиза:

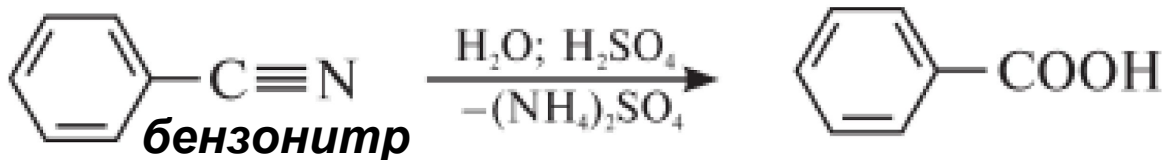
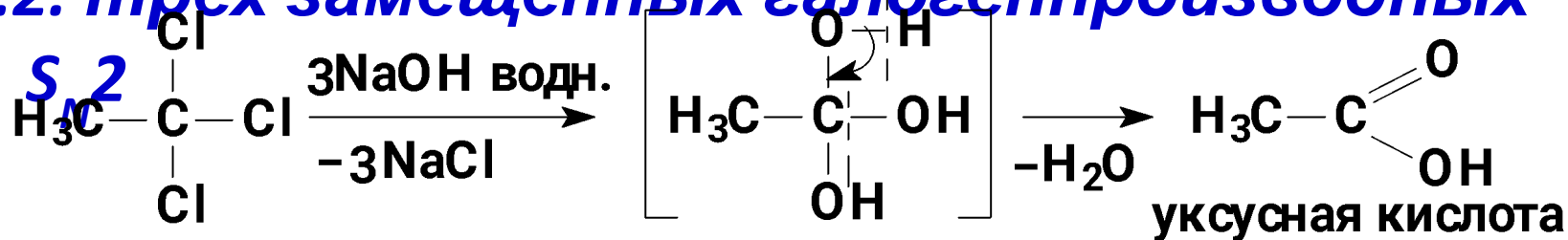
4.1. функциональных производных

карбоновых к-т

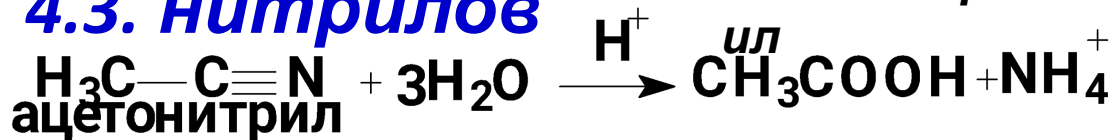


где Z = $-\text{OR}'$, $-\text{NH}_2$, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}}$, $-\text{Hal}$

4.2. трех замещенных галогенпроизводных

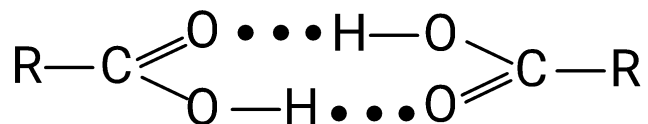


4.3. нитрилов



Физические свойства

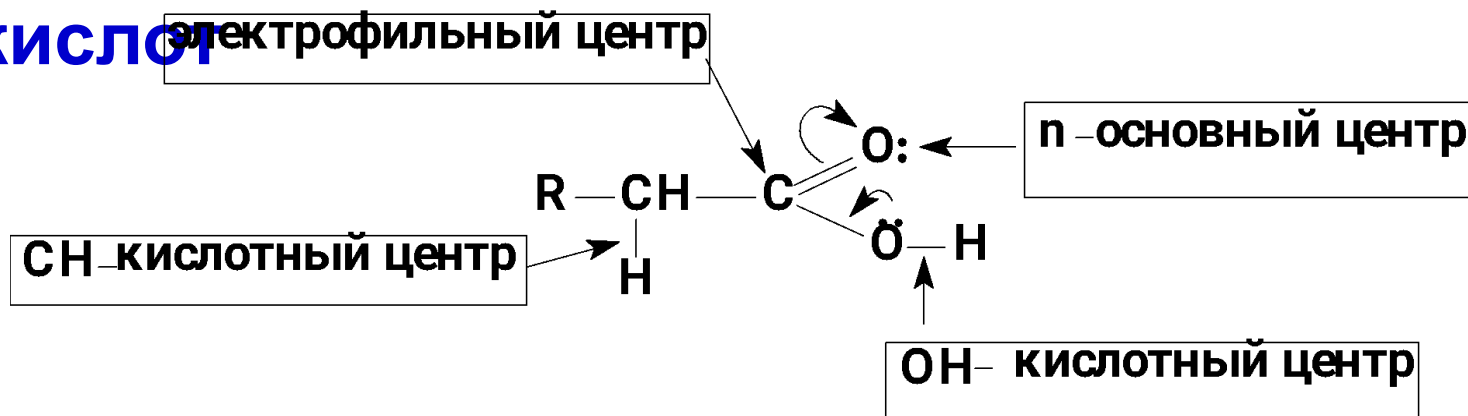
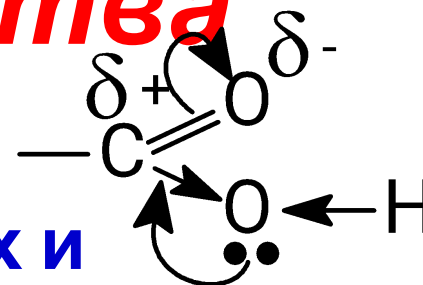
- Начиная с муравьиной кислоты все кислоты жидкости с высокой температурой кипения. Дикарбоновые кислоты – твёрдые вещества.
- Это объясняется наличием водородной связи



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

Химические свойства

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

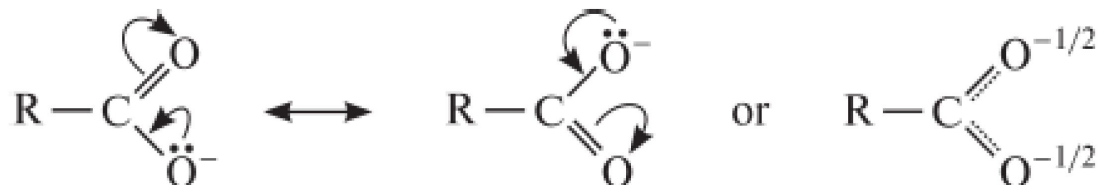


- I. Замещение атома водорода в ОН группе (кислотные свойства)
- II. Нуклеофильное замещение ОН-группы, образуются функциональные производные кислоты
- III. Реакции по углеводородному скелету

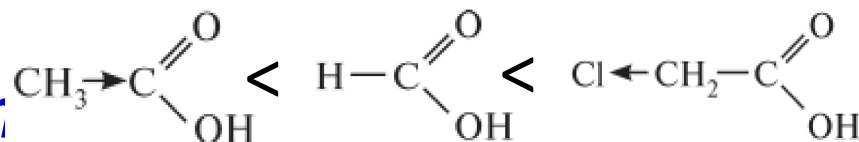
Химические свойства

- Кислотные свойства: самые сильные ОН-кислоты

Бренстеда



- Эл/дон. ↓ кислотности



- Эл/акц. ↑ кислотность



Цинка ацетат



Магния ацетат



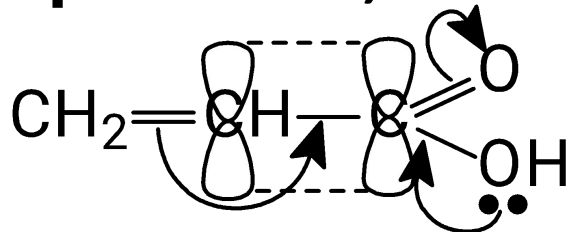
Натрия

ацетат

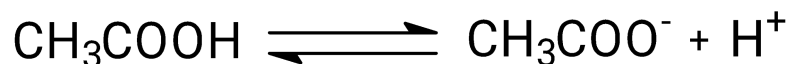
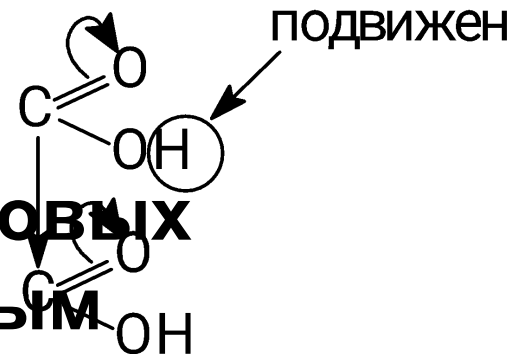


Химические свойства

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



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

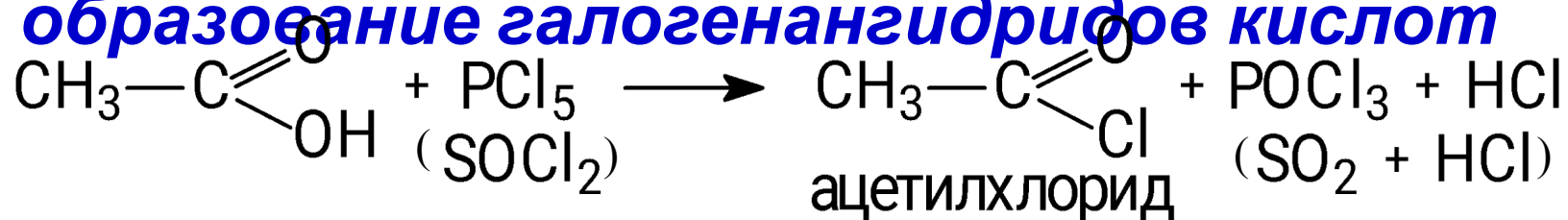


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- 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

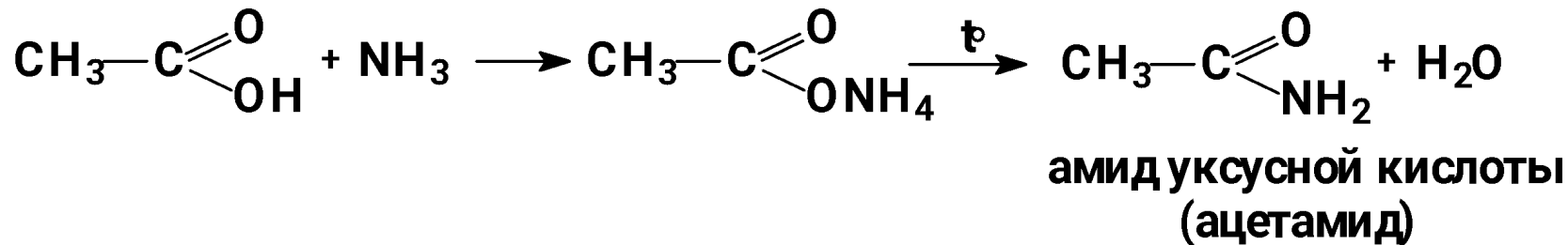
Химические свойства

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

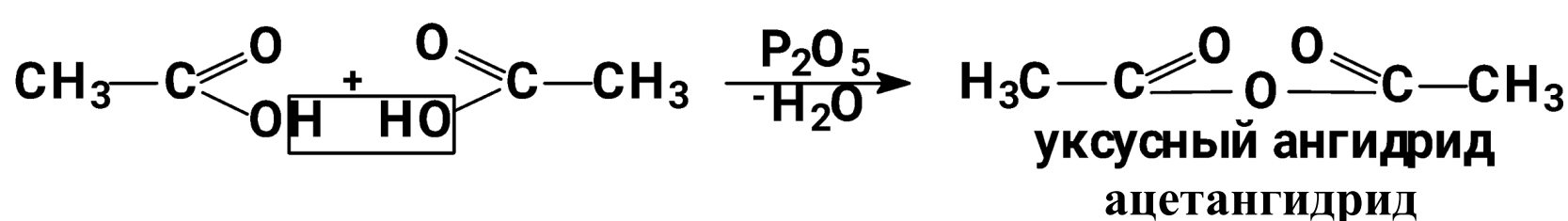


Химические свойства

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

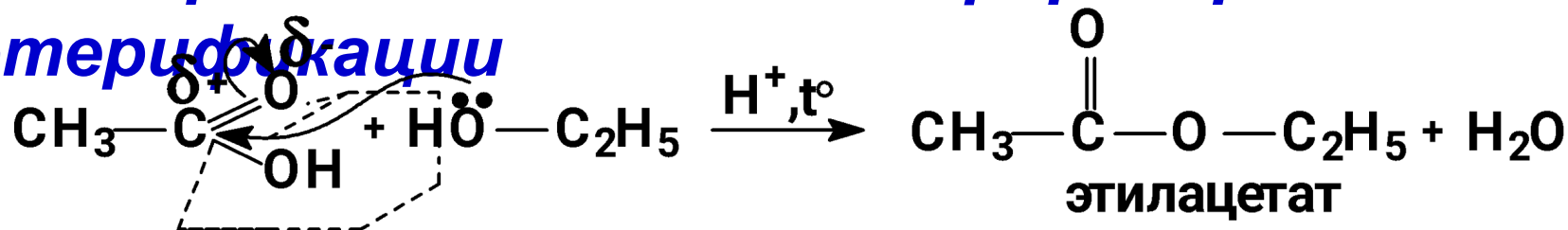


2.3. Замещение OH- группы на O—C(=O)—R — образование ангидридов кислот

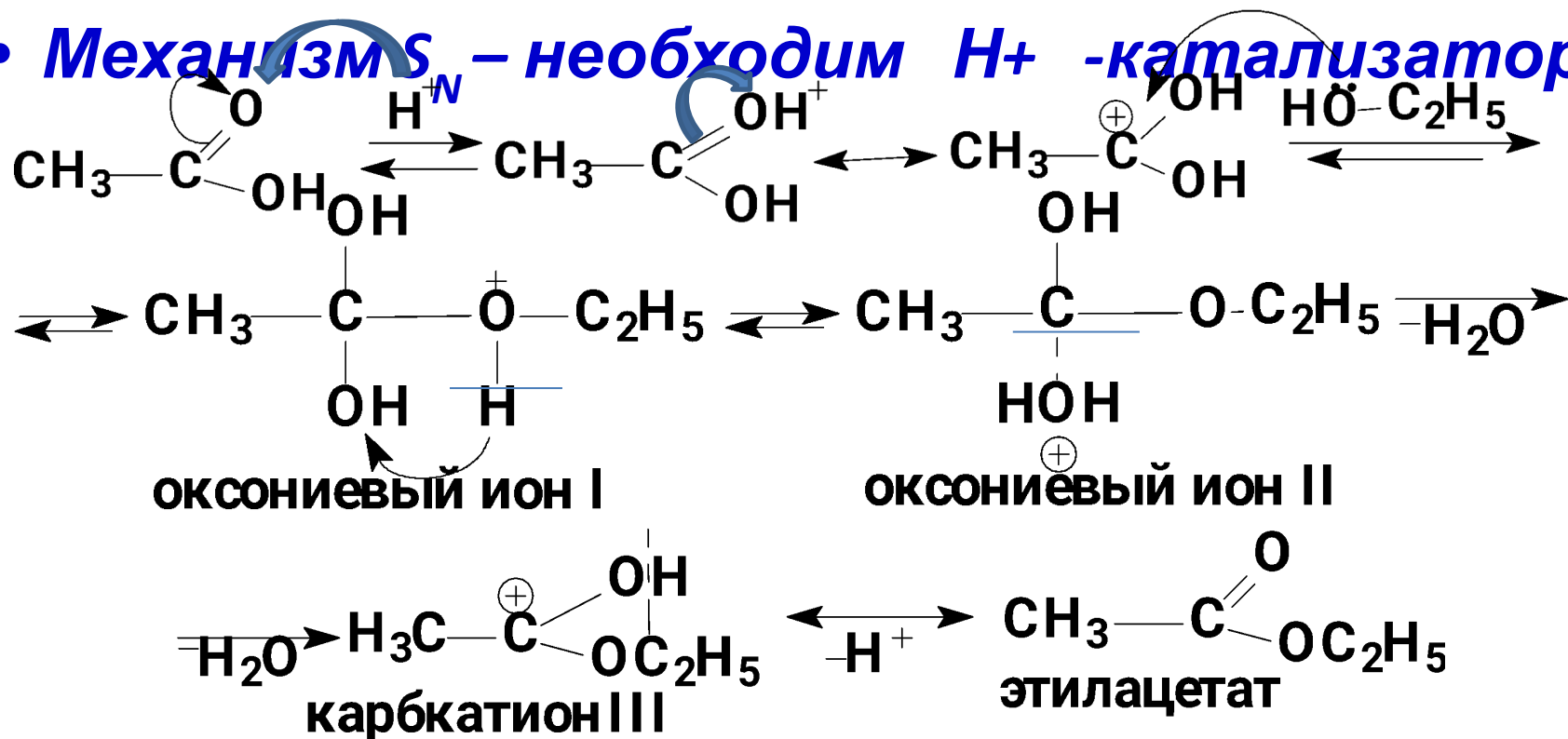


Химические свойства

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

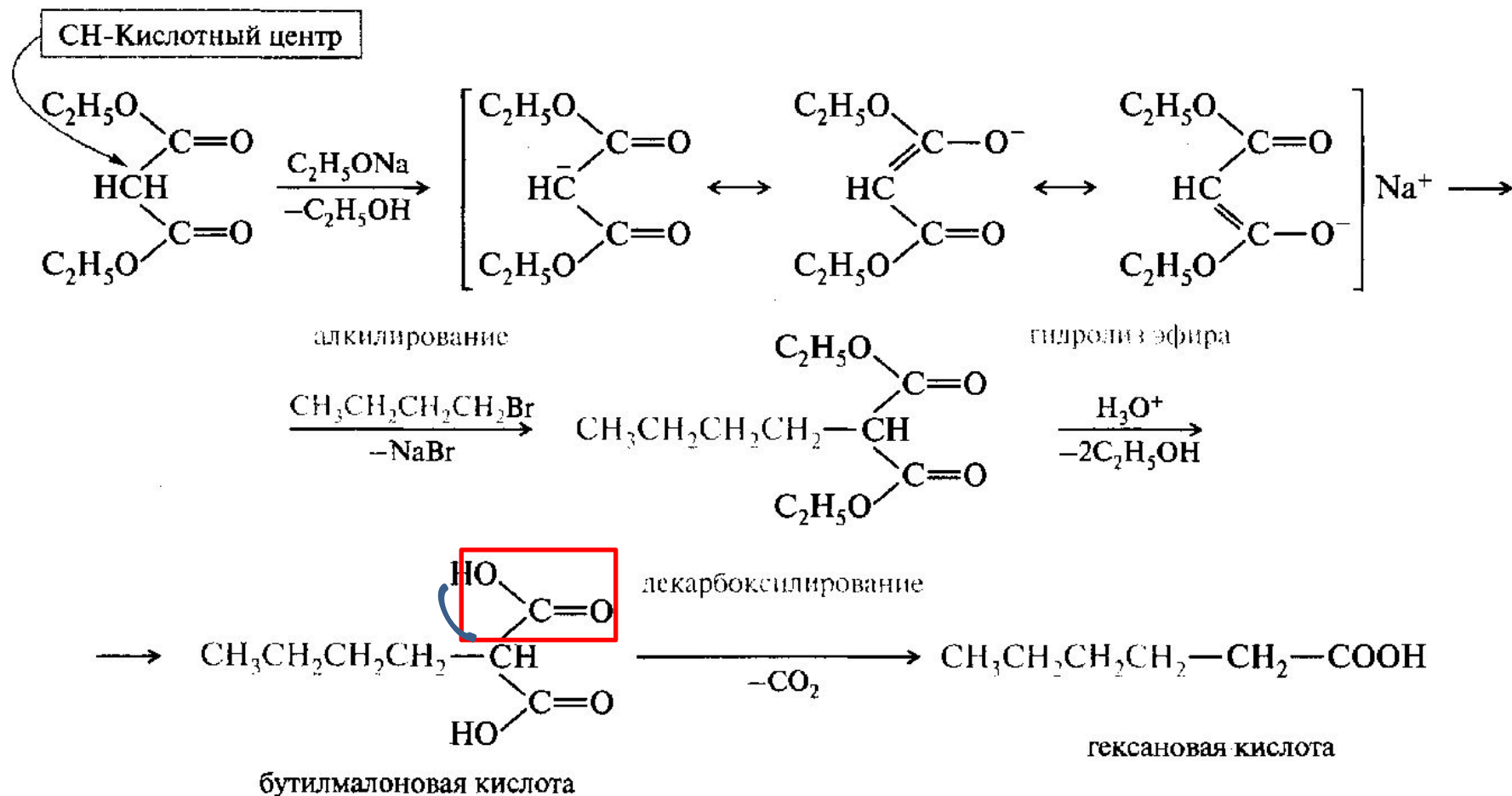


3.2. Реакция присоединения HCl против правила Марковникова



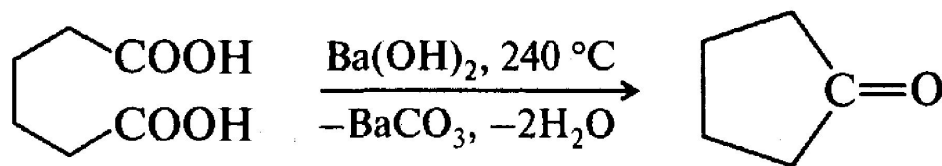
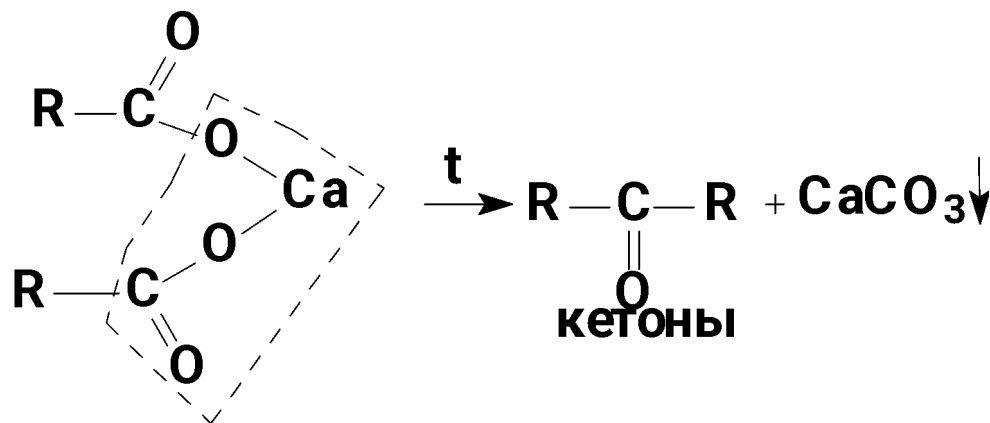
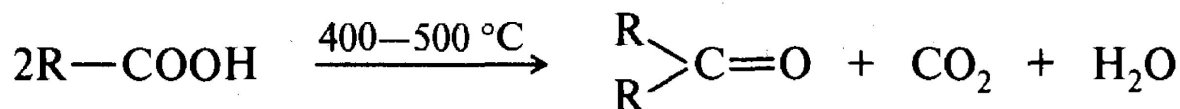
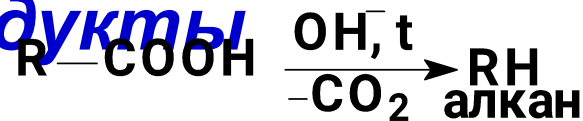
Синтез на основе малонового эфира

• 3.3. Алкилирование по СН-кислотному



Химические свойства

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



адипиновая кислота

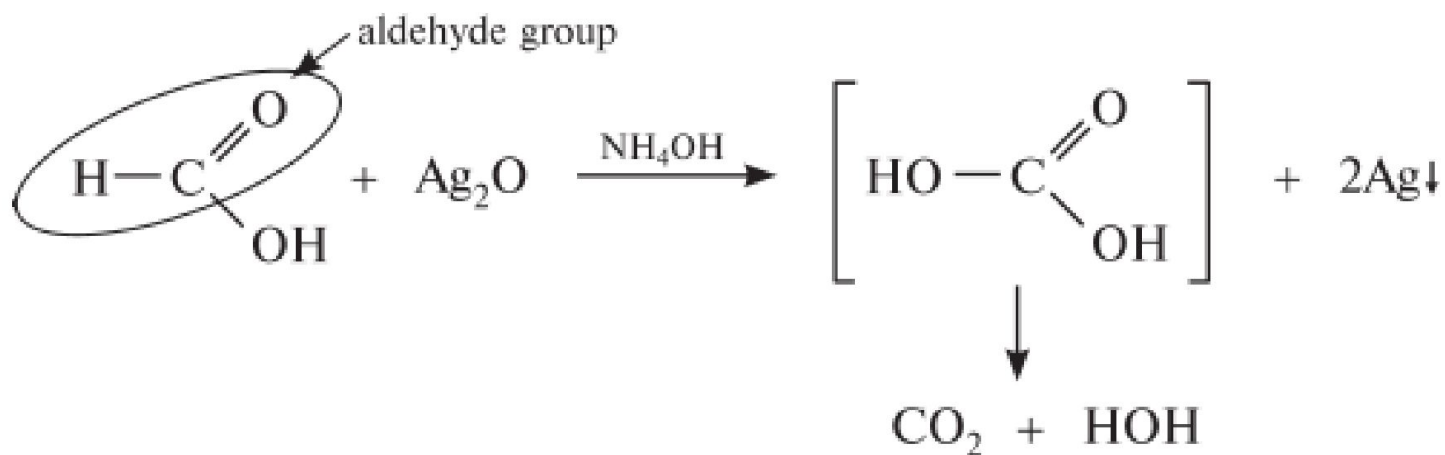
циклопентанон, 80%

Химические свойства

- 5. Окисление



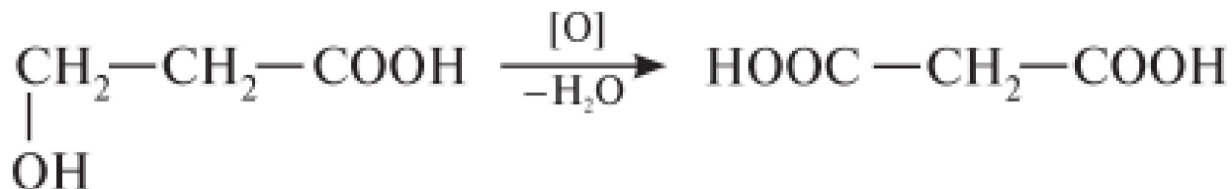
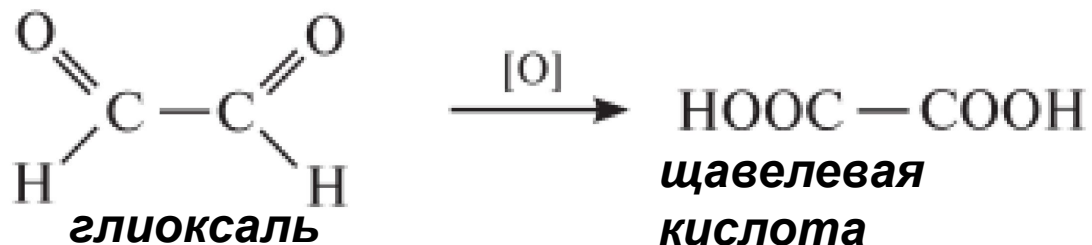
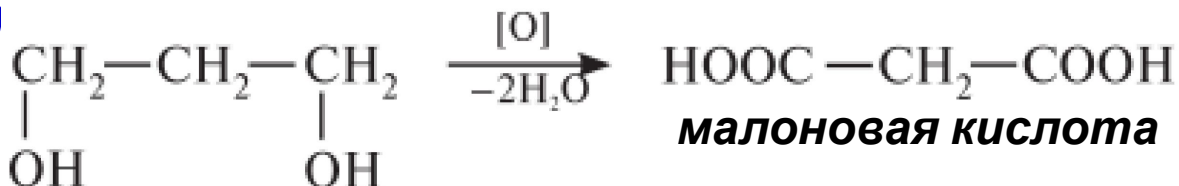
- Реакция «серебряного зеркала» для муравьиной кислоты



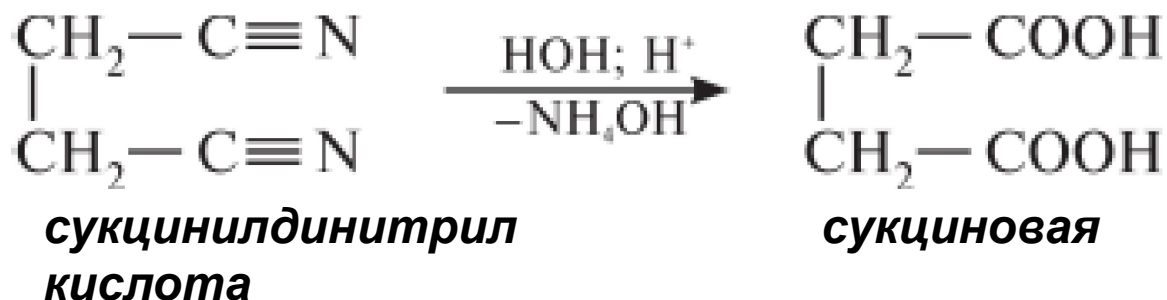
Получение дикарбоновых

кислот

- 1. Окисление диолов, диальдегидов, оксикислот



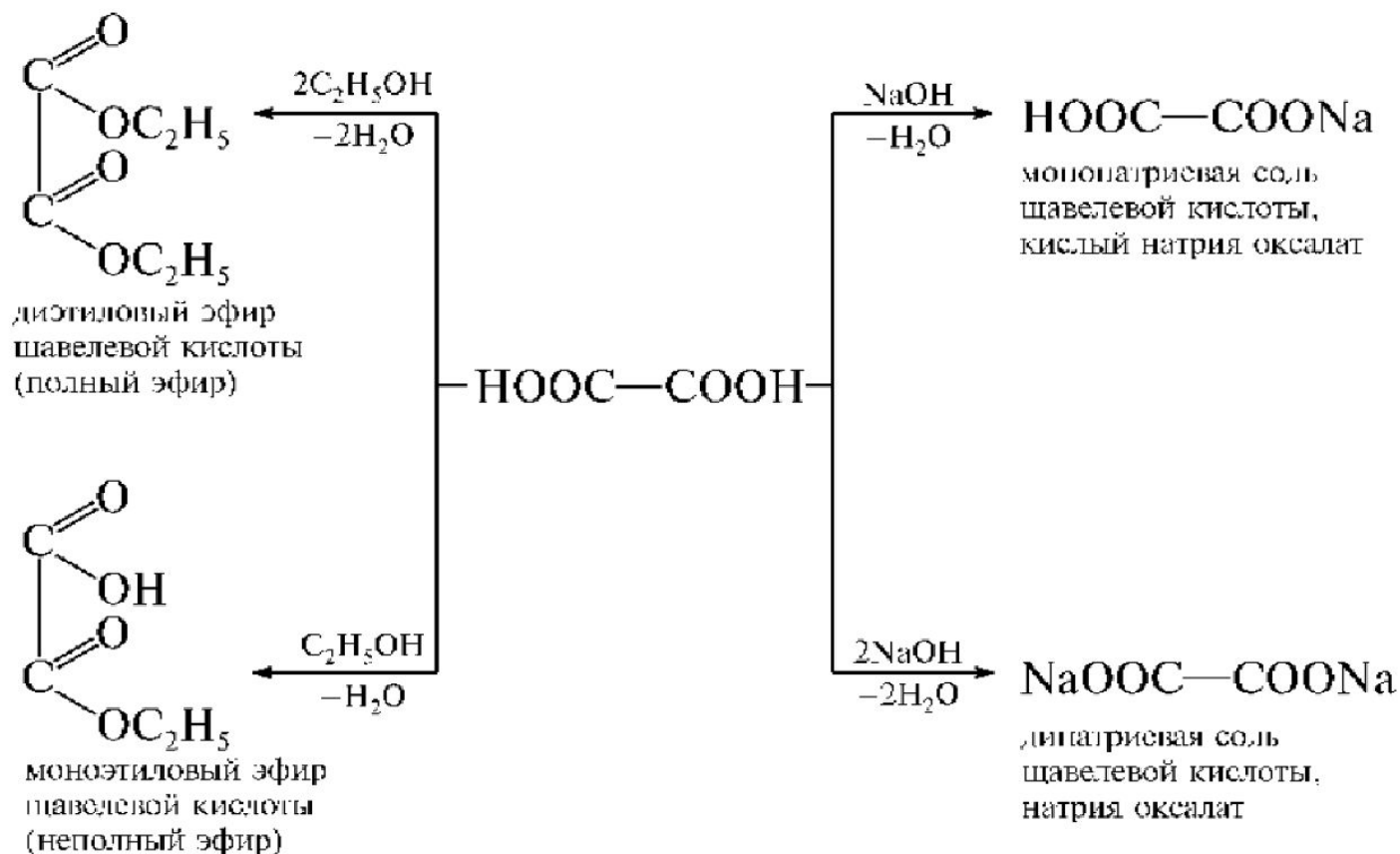
- 2. Гидролиз динитрилов



Химические свойства

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

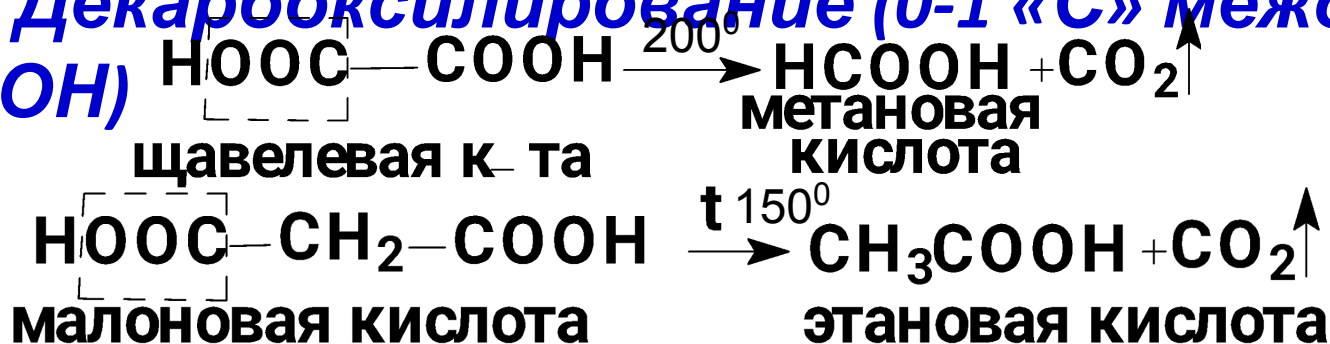
а)



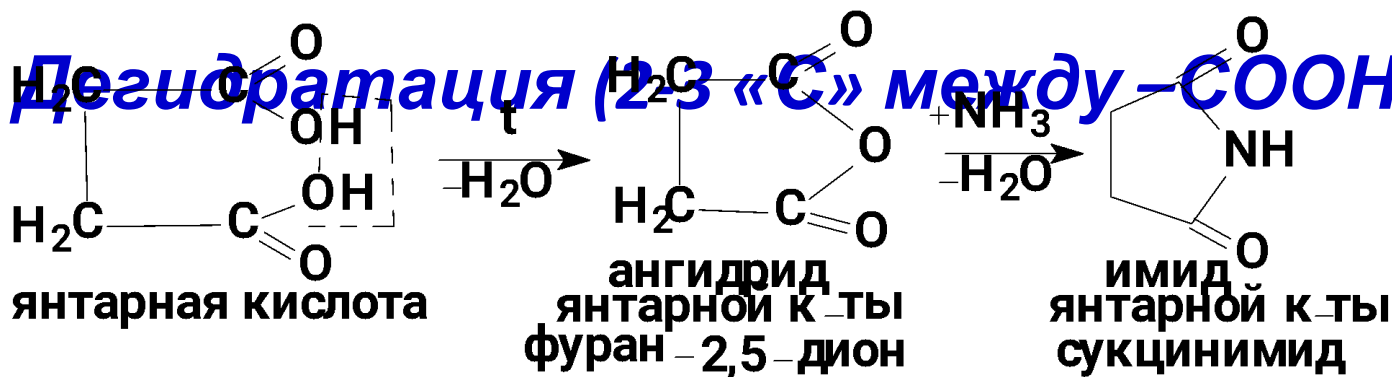
Химические свойства

- 5. Поведение дикарбоновых кислот при нагревании

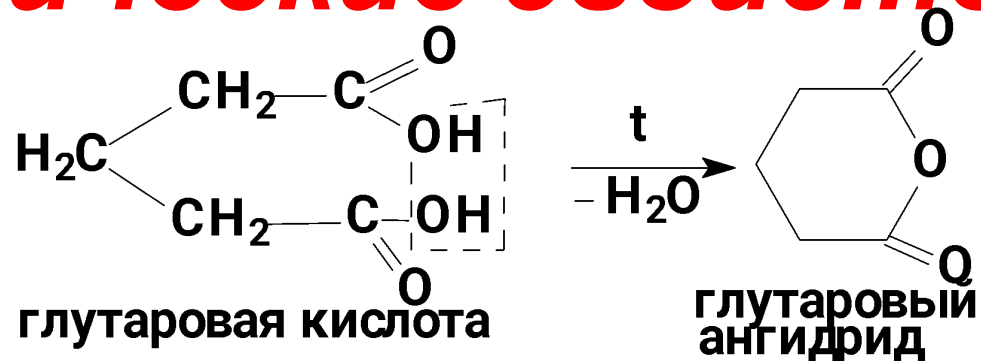
- 5.1. Декарбоксилирование (0-1 «С» между –COOH)



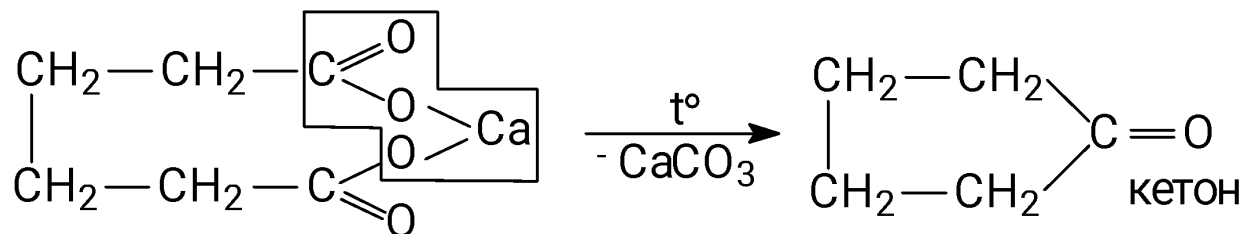
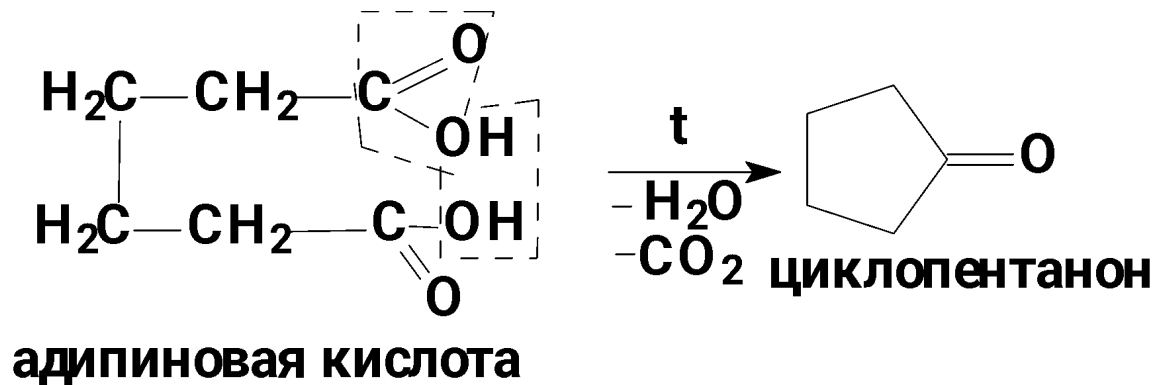
- 5.2. Дегидратация (2-3 «С» между –COOH)



Химические свойства

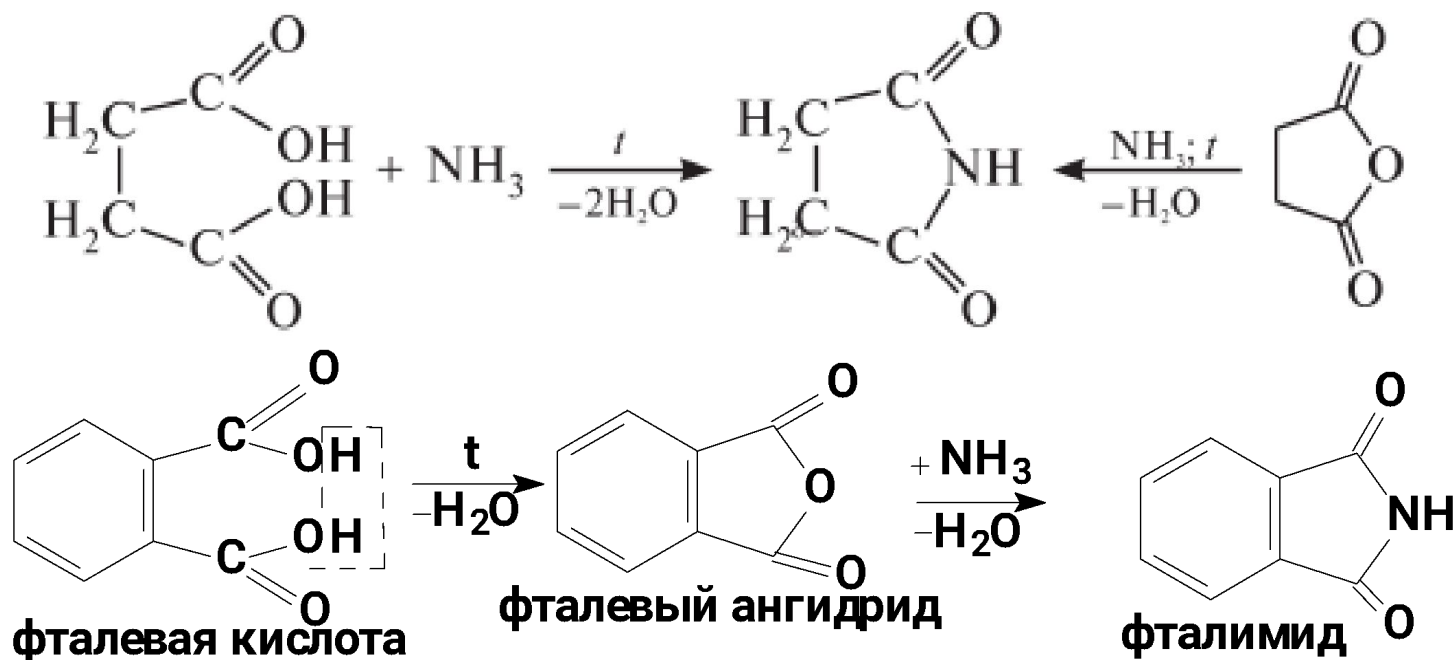


- 5.3. Декарбоксилирование и дегидратация (4-5 «С» между $-COOH$)



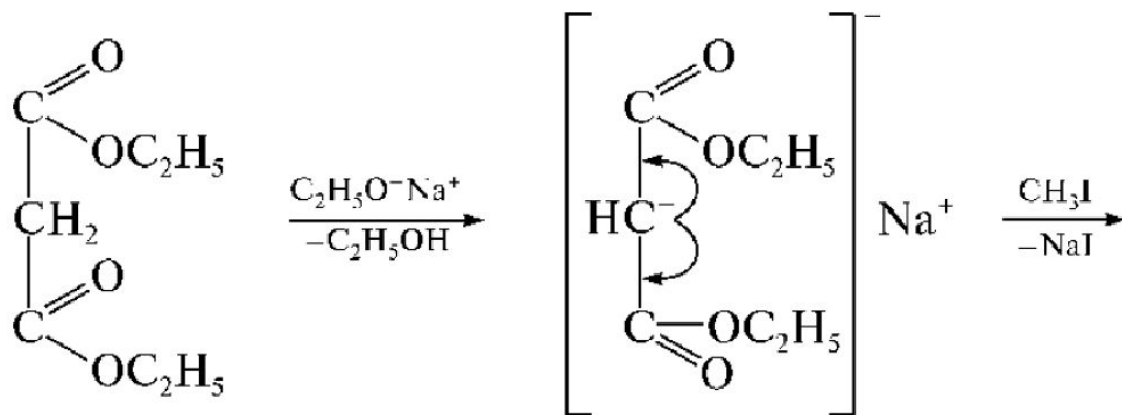
Химические свойства

• 5.4. Образование иминов

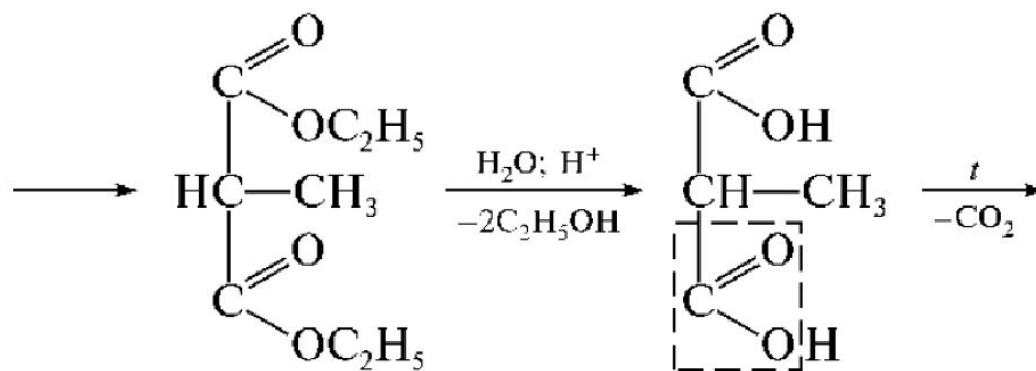


Химические свойства

- Синтез на основе малонового эфира

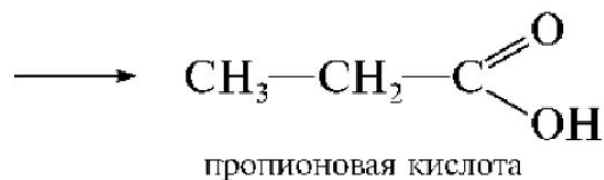


натриймалоновый эфир



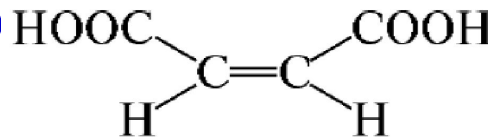
метилмалоновый эфир

метилмалоновая кислота

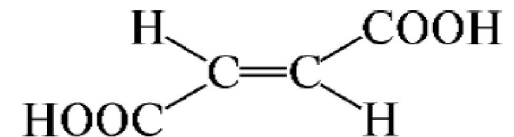


Ненасыщенные дикарбоновые кислоты

Геометрически
изомеры

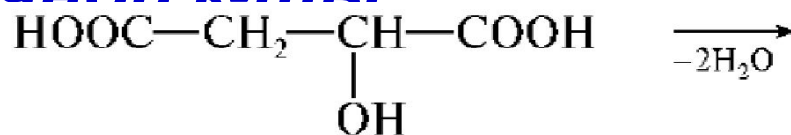


малеиновая кислота,
цис-бутендионовая кислота

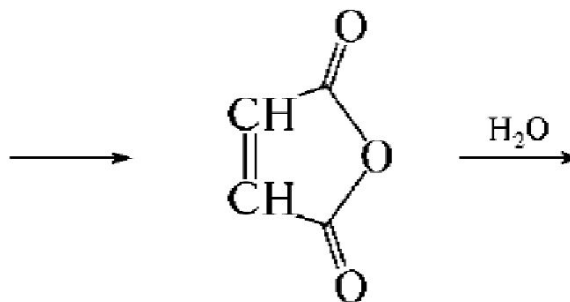


фумаровая кислота,
транс-бутендионовая кислота

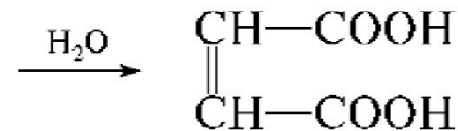
Способы получения: 1. Дегидратацией
яблочной к-ты



яблочная кислота,
гидроксиянтарная кислота



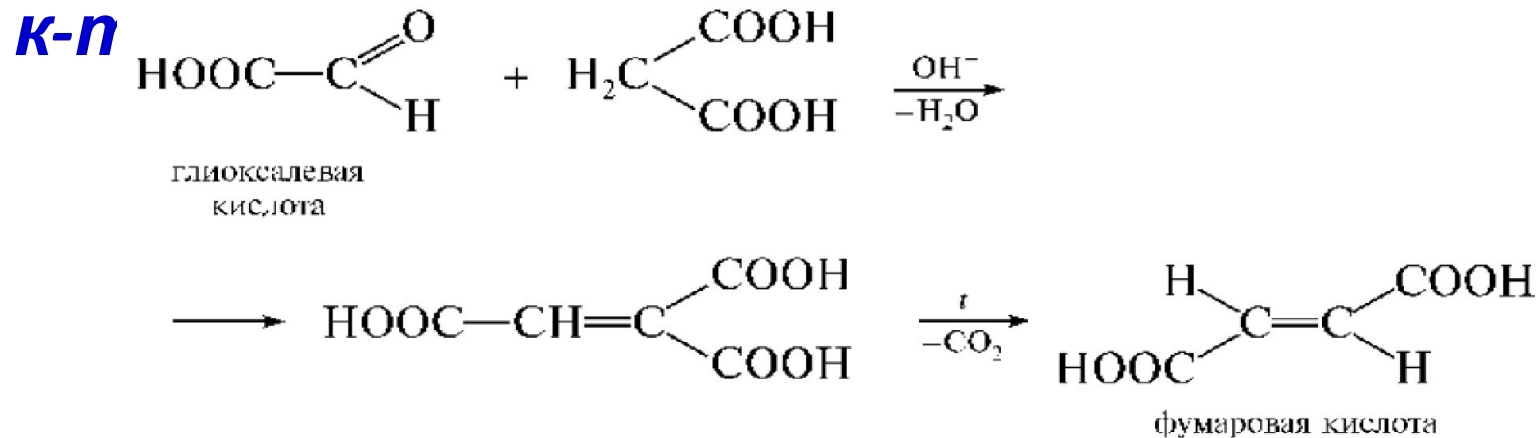
малеиновый
ангидрид



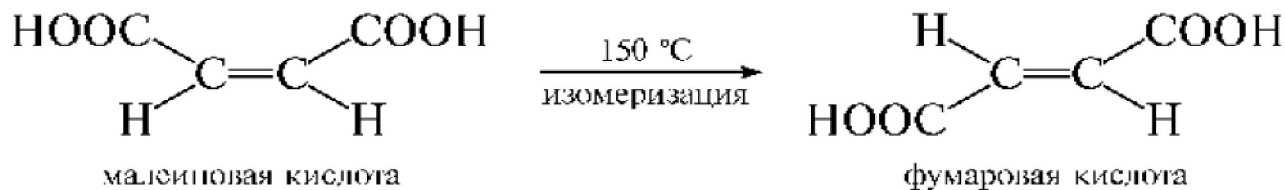
малеиновая
кислота

Ненасыщенные дикарбоновые кислоты

- Способы получения
- 2. Конденсацией глиоксалевой и малоновой

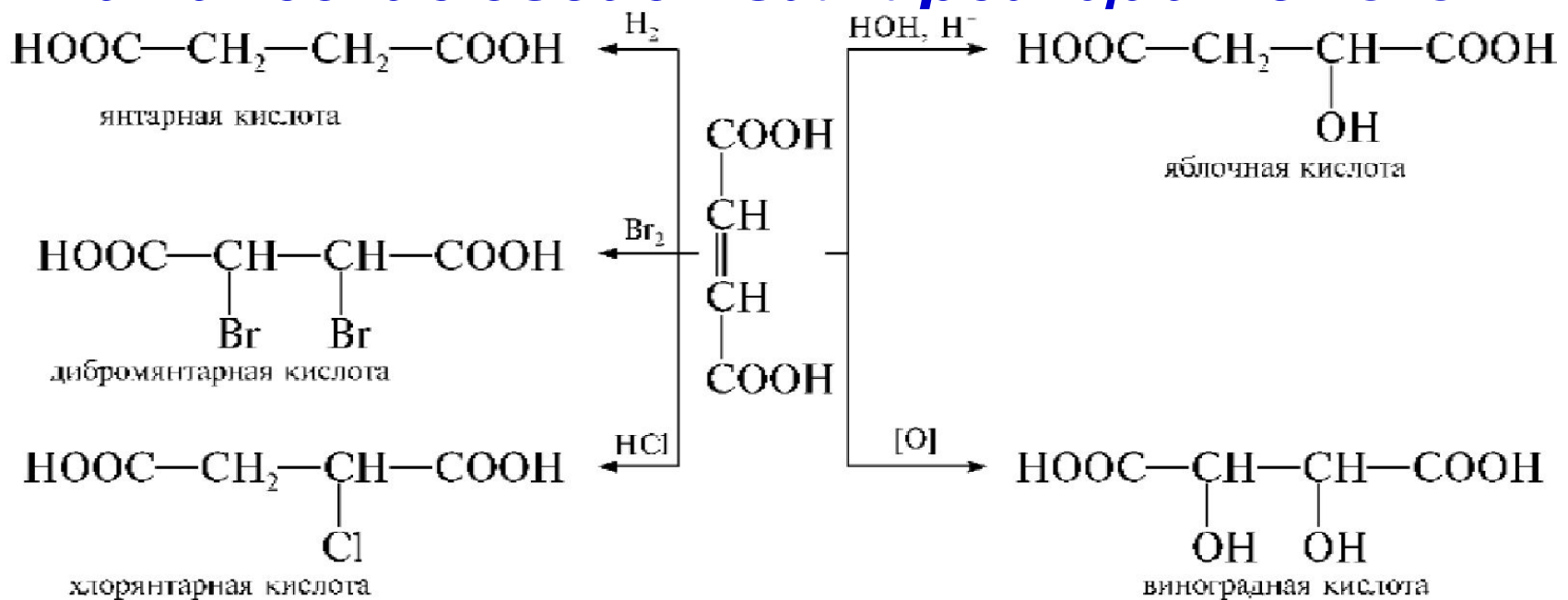


- 3. Изомеризацией малеиновой кислоты

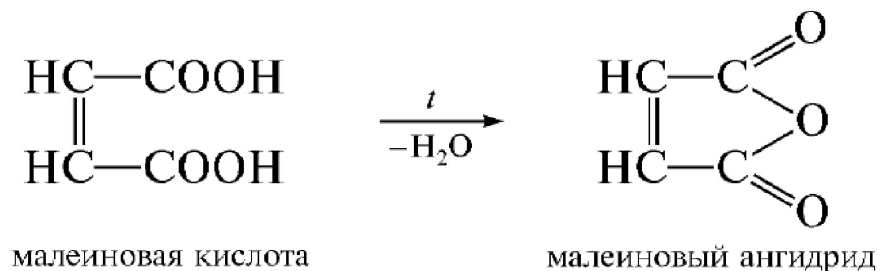


Ненасыщенные дикарбоновые кислоты

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

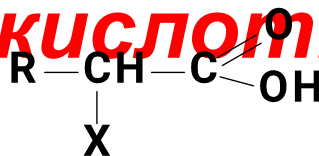


- 2. Дегидратация при нагревании (фумаровая к-та ангидрид не образуется)

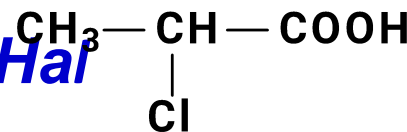


Гетерофункциональные карбоновые

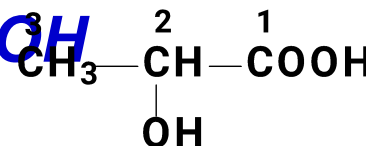
- Общая формула: **кислоты**



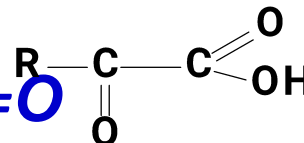
- Галогенозамещенные кислоты **$X = -\text{Hal}$**



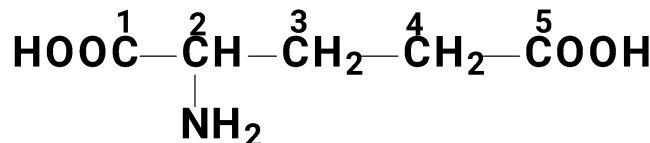
- Гидроксикислоты, фенолокислоты **$X = -\text{OH}$**



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



- Аминокислоты **$X = -\text{NH}_2$**



Химические свойства гетерофункциональных карбоновых кислот:

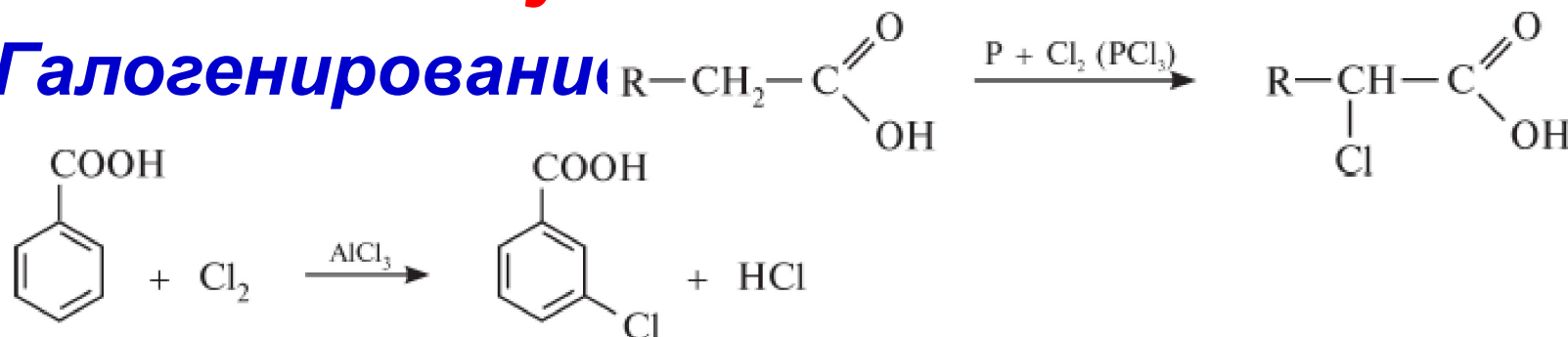
- химические свойства по ФГ
- химические свойства по $-\text{COOH}$
- специфические свойства

I алогенозамещенные карбоновые кислоты

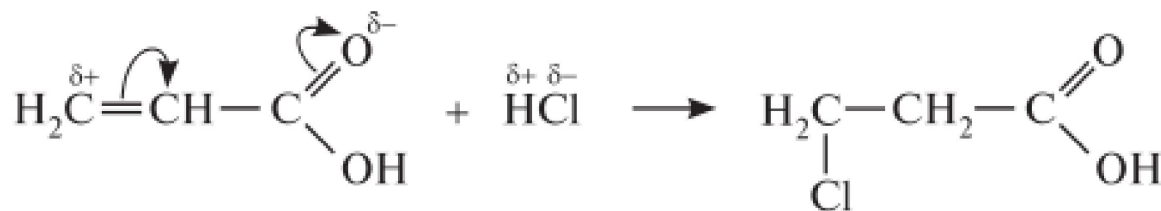
- Благодаря -I эффекту карбоксильной группы увеличивается подвижность Hal, он легко замещается на -OH, -CN, -NH₂ группы, особенно, если находится в α положении

Методы получения:

- Галогенирование

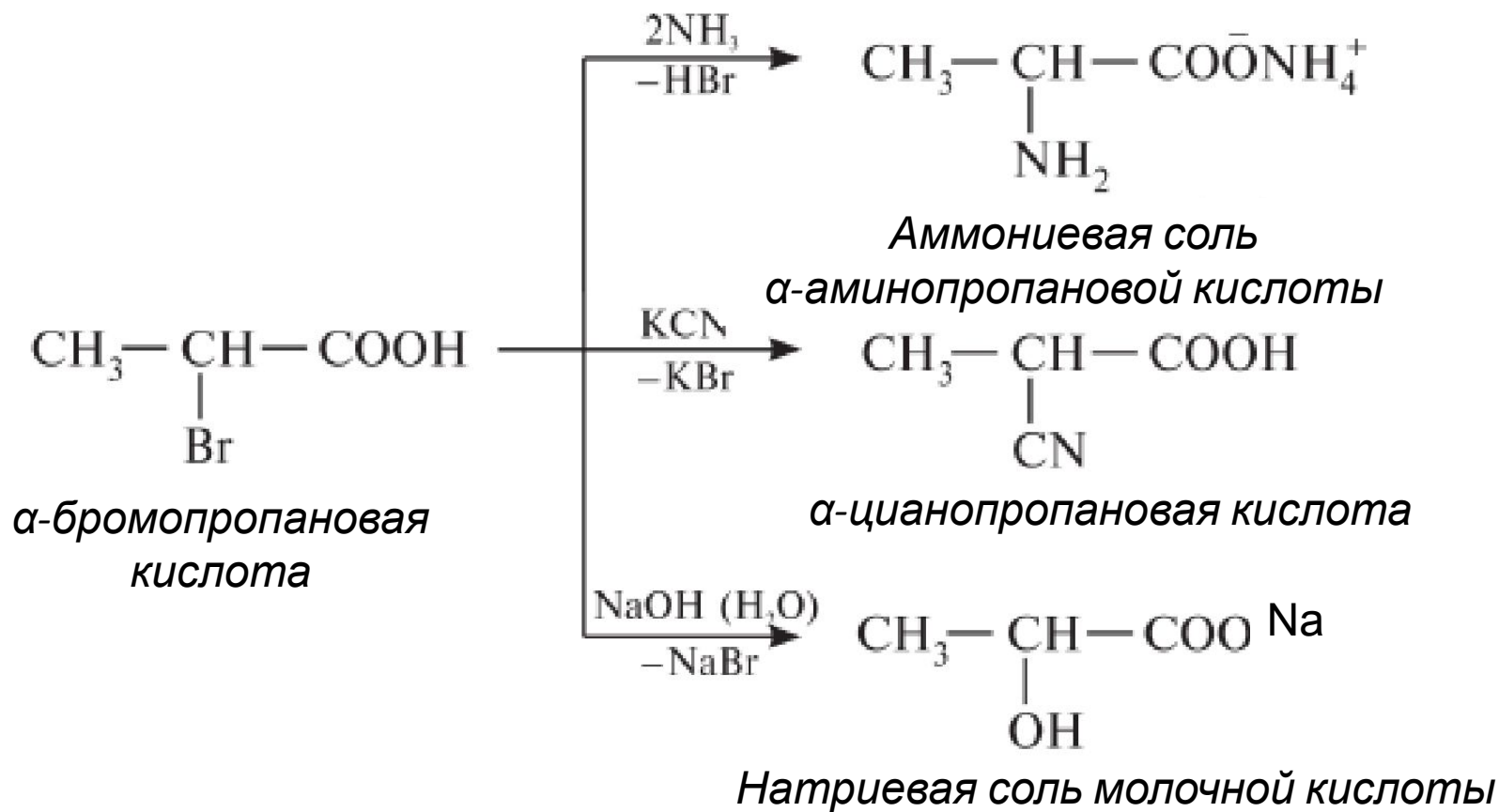


- Гидрогалогенирование непредельных кислот



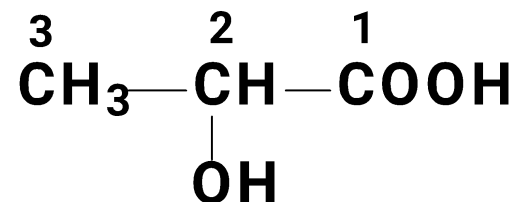
Галогенозамещенные карбоновые кислоты

- Реакции замещения галогена S_N1



Гидроксикислоты

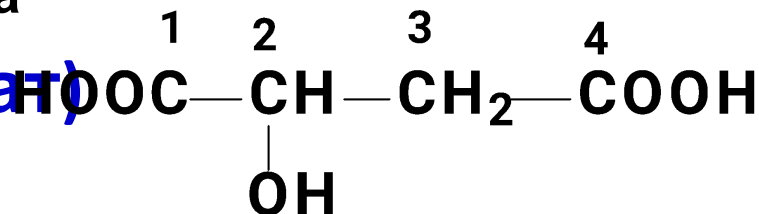
- **молочная кислота (лактат)**



- 2-гидроксипропановая кислота

- α – гидроксипропионовая кислота

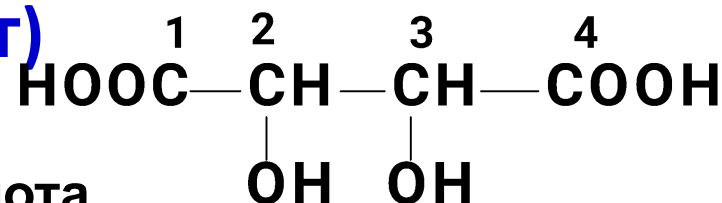
- **яблочная кислота (малат)**



- 2-гидроксипропандиовая кислота

- α – гидроксиянтарная кислота

- **винная кислота (тартрат)**

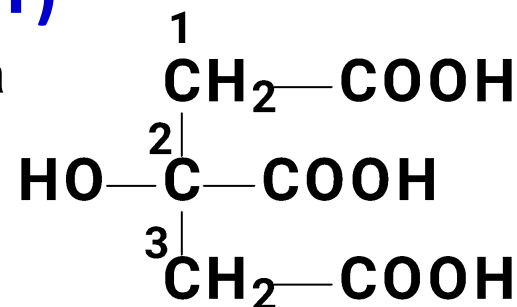


- дигидроксиянтарная кислота

- 2,3- дигидроксипропандиовая кислота

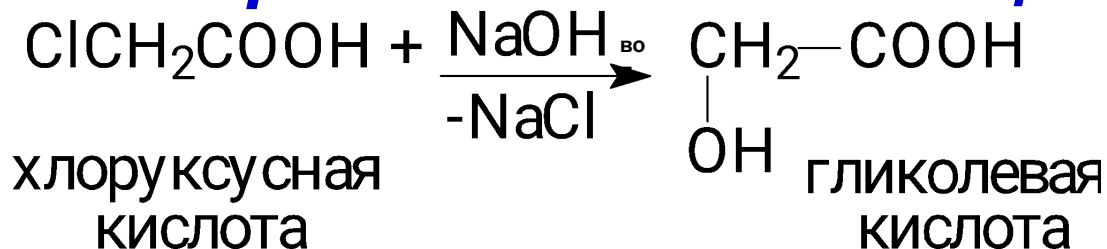
- **лимонная кислота (цитрат)**

- 2-гидрокси-1,2,3-трикарбоновая к-та

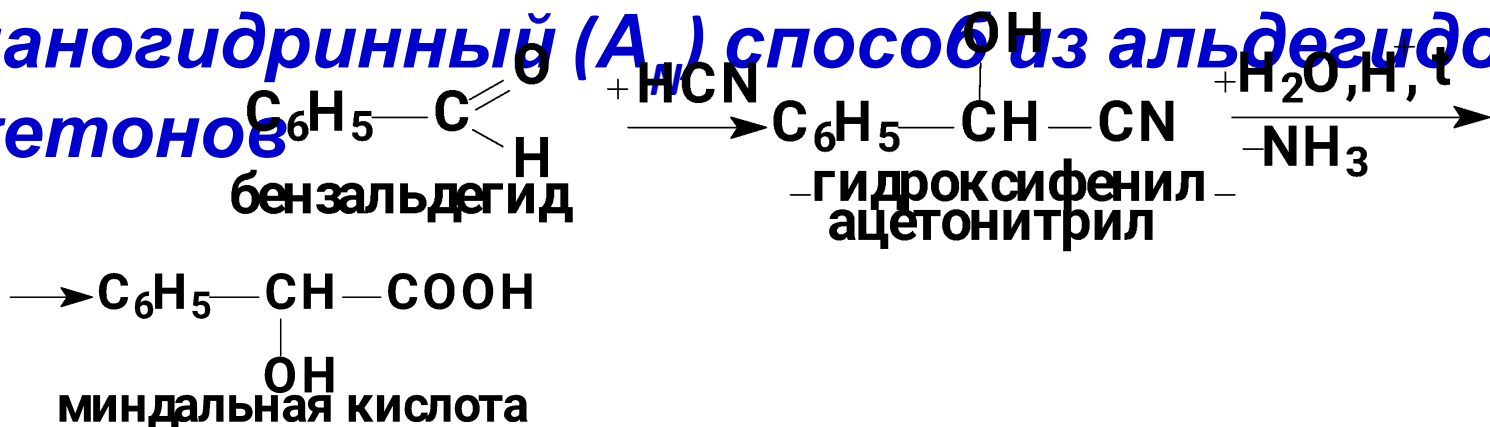


Получение

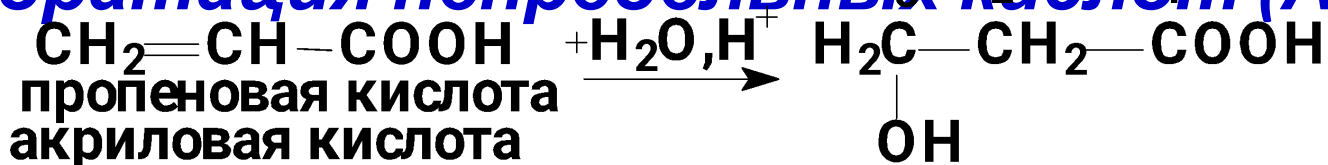
1. Щелочной гидролиз галогензамещенных к-т (S_N2)



2. Цианогидринный (A_N) способ из альдегидов и кетонов



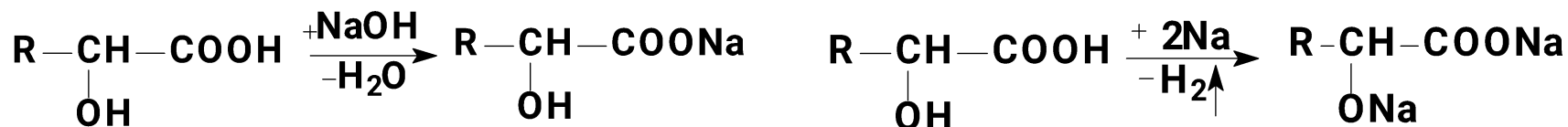
3. Гидратация непредельных кислот (A_E)



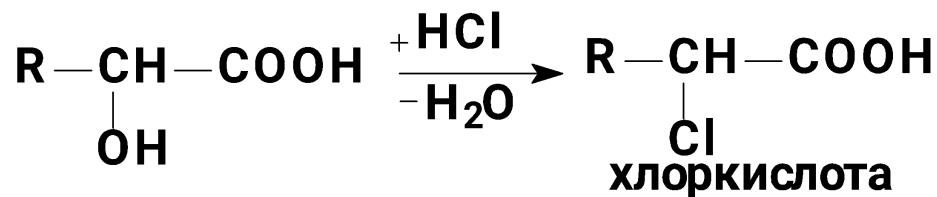
Химические свойства

гидроксикислот

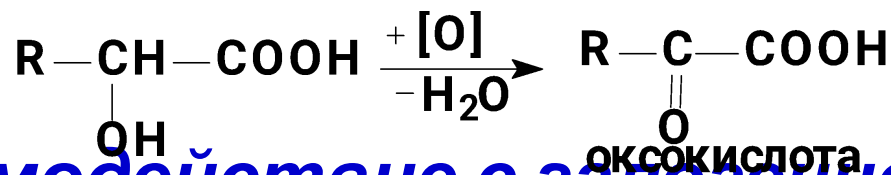
1. Взаимодействие со щелочью, с натрием



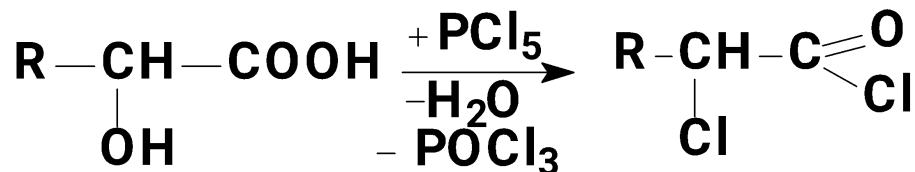
2. Взаимодействие с кислотой



3. Окисление

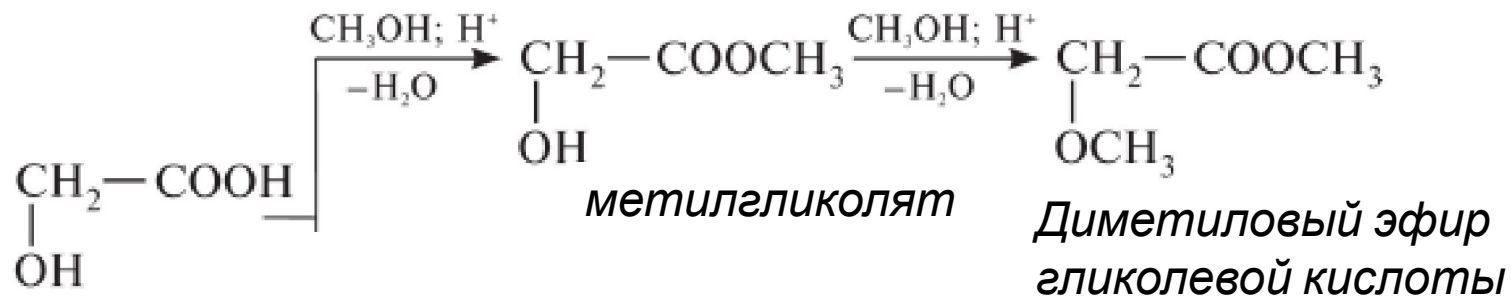


4. Взаимодействие с галогенидами фосфора

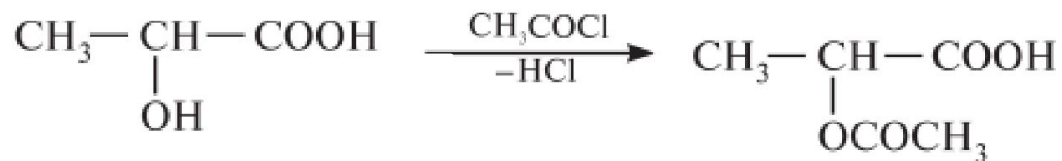


Химические свойства гидроксикислот

- 5. Взаимодействие со спиртами



- 6. Взаимодействие с галогенангеридами кислот



свойств:

- альдегида**



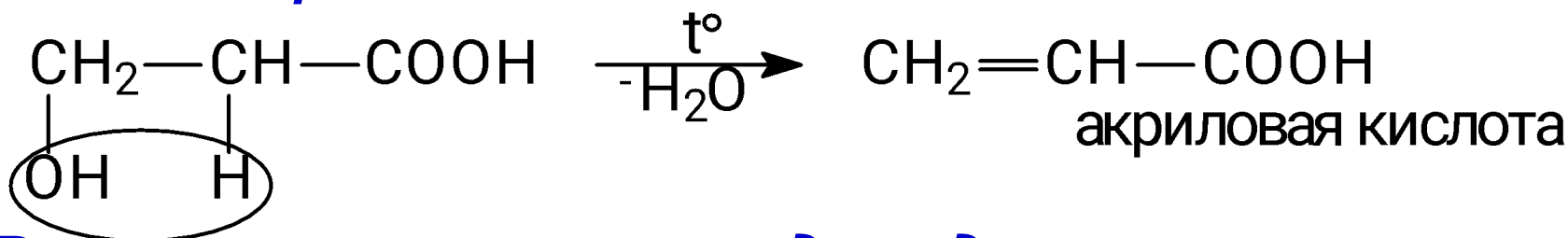
муравьиная
кислота

- гидроксикислот при t° , образуются лактиды

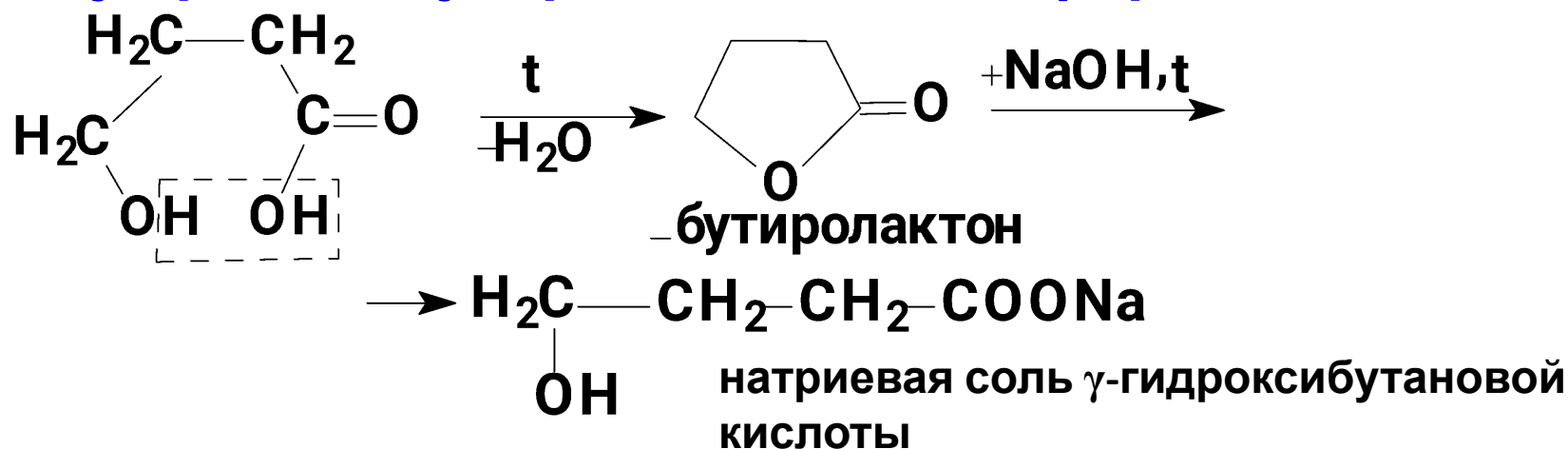


Особенности химических свойств:

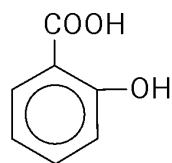
- Внутримолекулярная дегидратация β -гидроксикислот при t° , образуются α,β -ненасыщенные кислоты



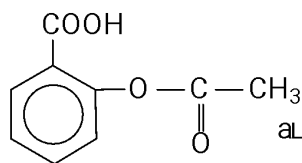
- Внутримолекулярная дегидратация γ, δ -гидроксикислот, образуются внутримолекулярные сложные эфиры – лактоны



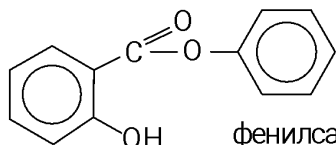
Фенолокислоты



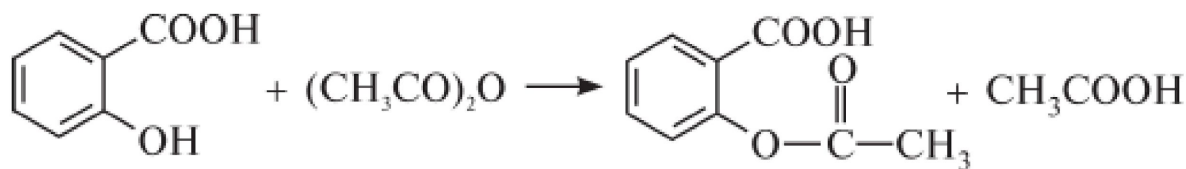
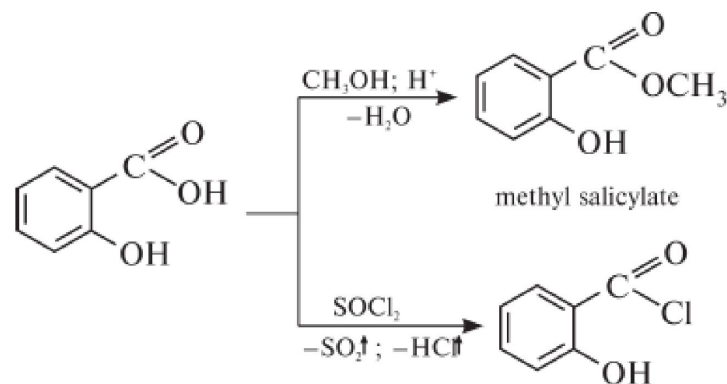
салициловая
кислота



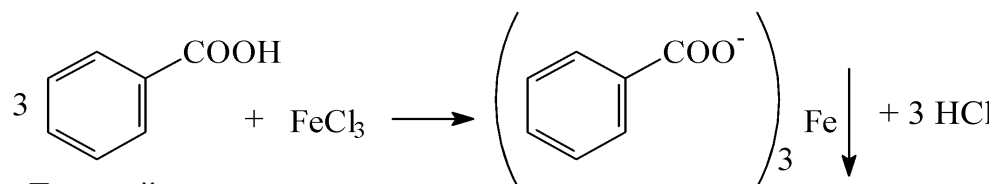
ацетилсалициловая
кислота



фенилсалицилат

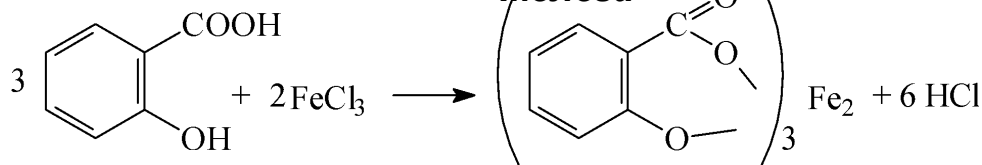


Реакции с хлоридом железа



**Бензойная
кислота**

**Бензоат
железа**

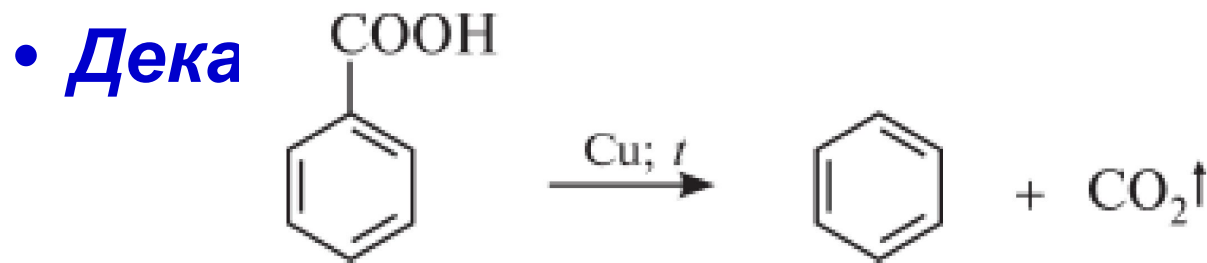
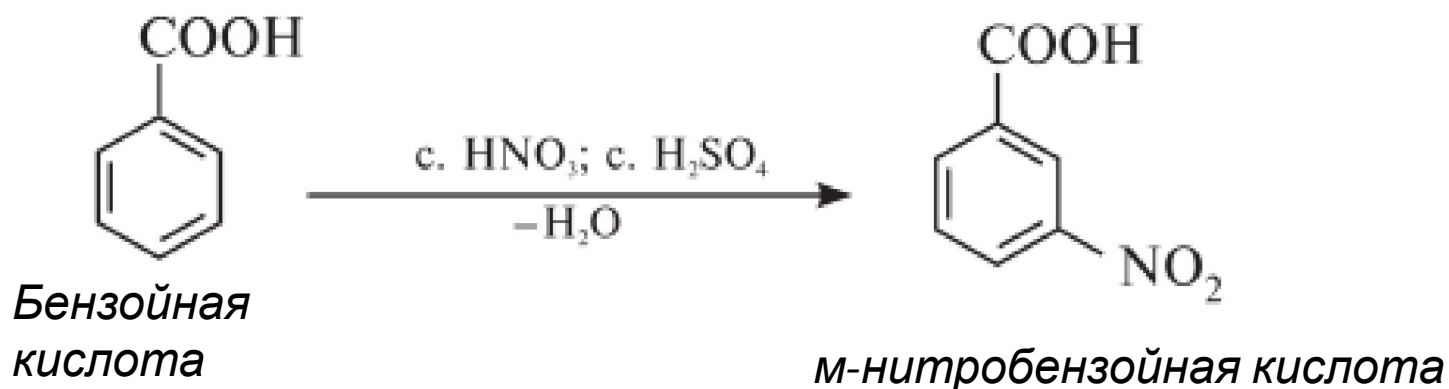


**Салициловая
кислота**

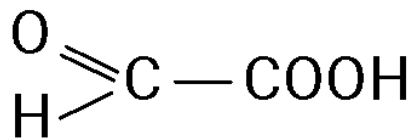
**Салицилат
железа**

Химические свойства ароматических кислот

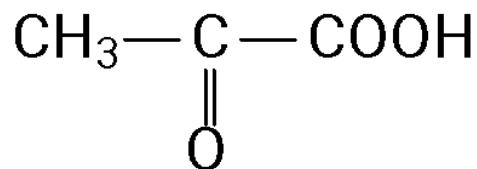
- **-COOH** мета-ориентант S_E



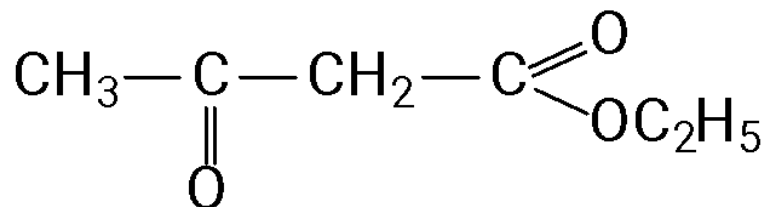
Оксокислоты (альдегидо- и кето-)



глиоксиловая в незрелых фруктах
(глиоксалева)

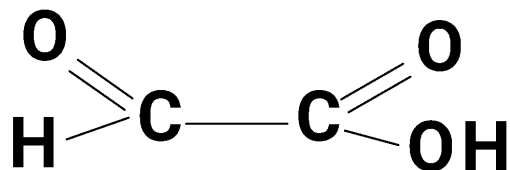


пировиноградная
из (пируват)

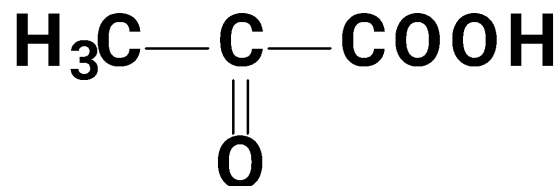


ацетоуксусный эфир (кислота)
 β -оксокислота

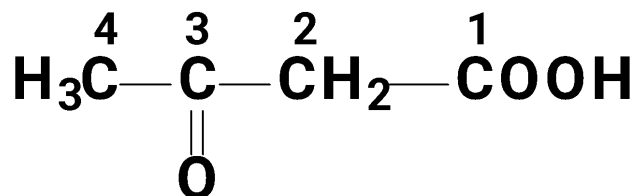
Альдегидо- и кетокислоты



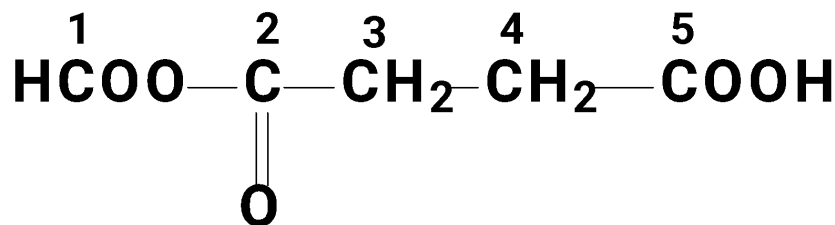
оксоэтановая к-та
глиоксальная
формилметановая
формилмуравьиная



2-оксопропановая
-кетопропионовая
пировиноградная



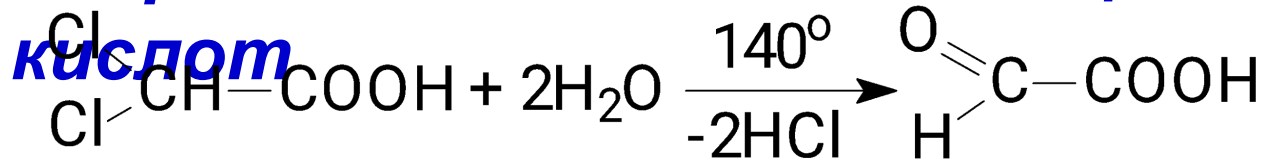
3-оксобутановая к-та
-кетомасляная
ацетилуксусная



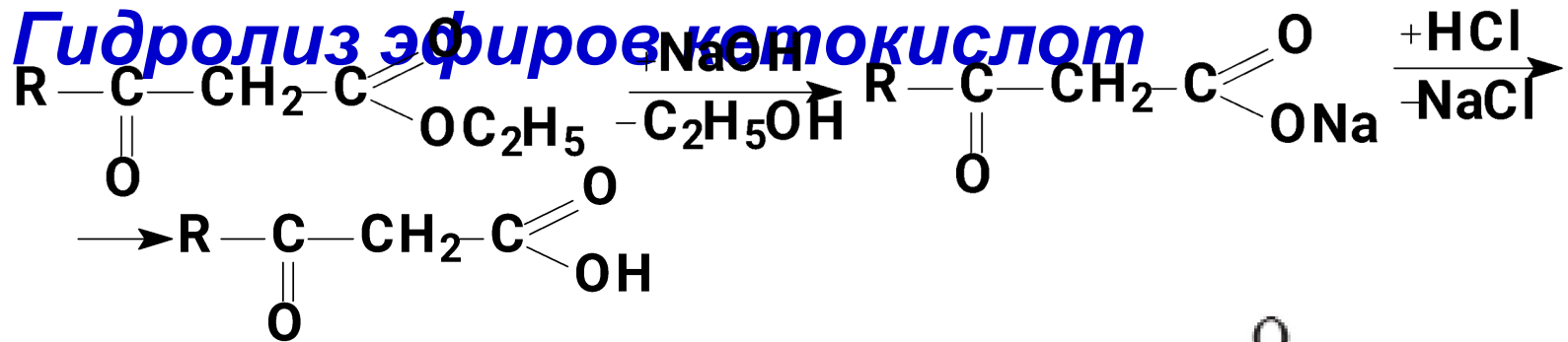
2-оксопентандиовая кислота
-кетоглутаровая кислота

Получение альдегидо- и кетокислот

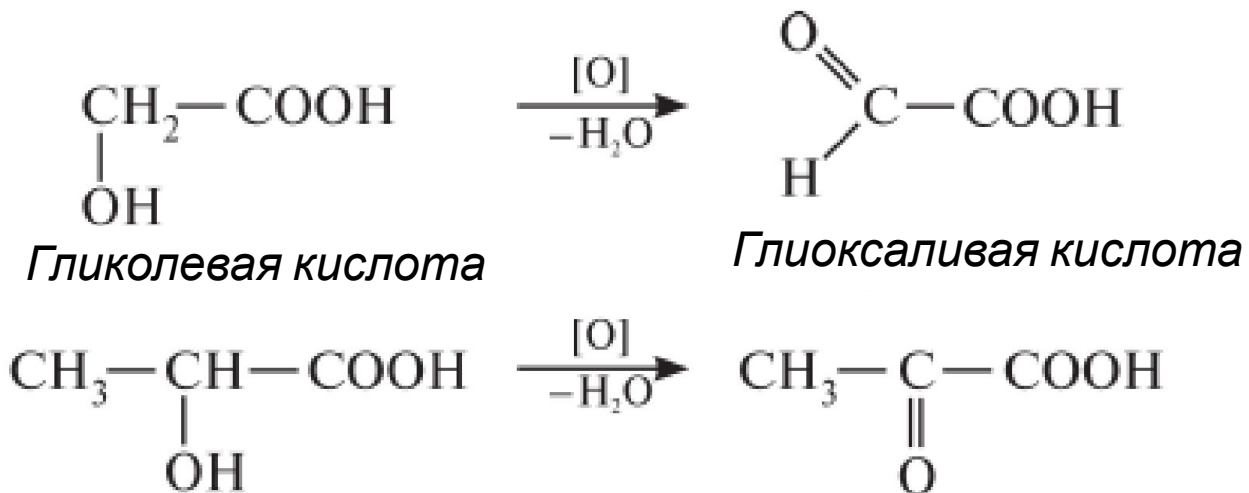
1. Гидролиз из дигалогензамещенных кислот



2. Гидролиз эфиров кетокислот



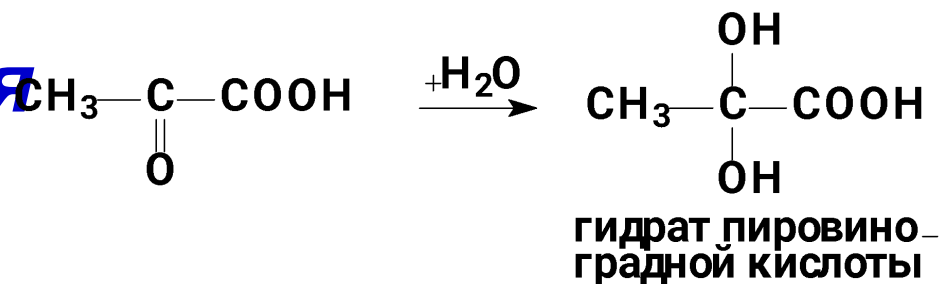
3. Окисление гидроксикисл



Химические свойства альдегидо- и кетокислот

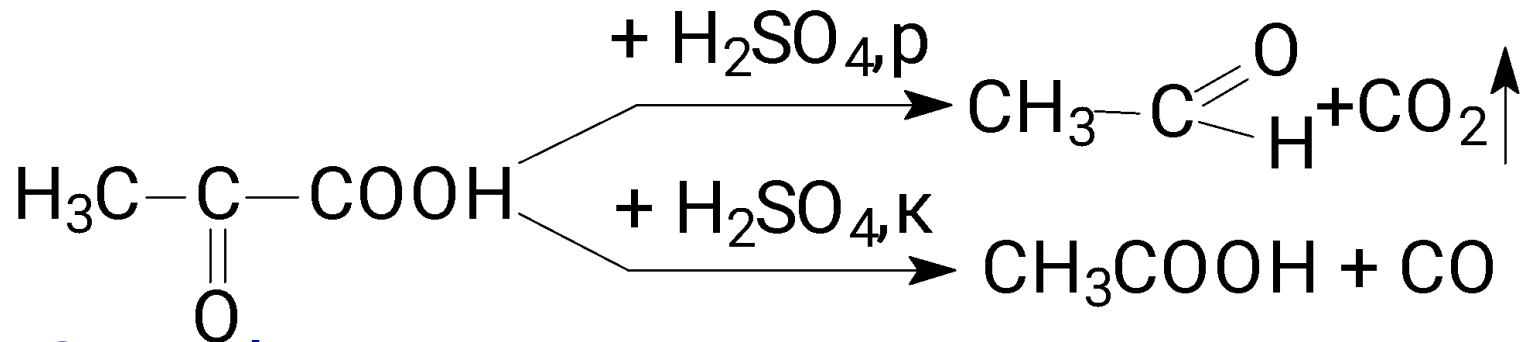
- Реакции АН

- 1.1. Гидратация

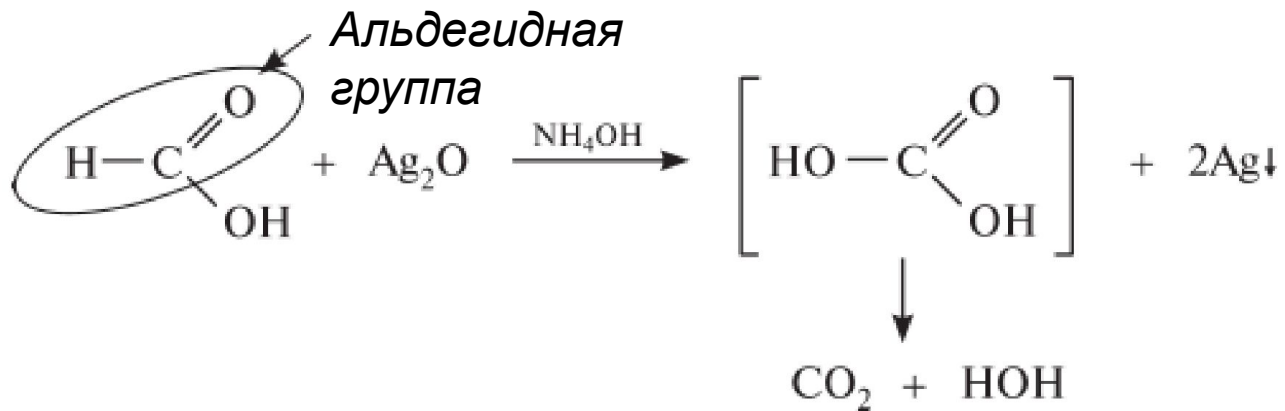


Химические свойства альдегидо- и кетокислот

- Ращепление серной кислотой



- Серебряное зеркало



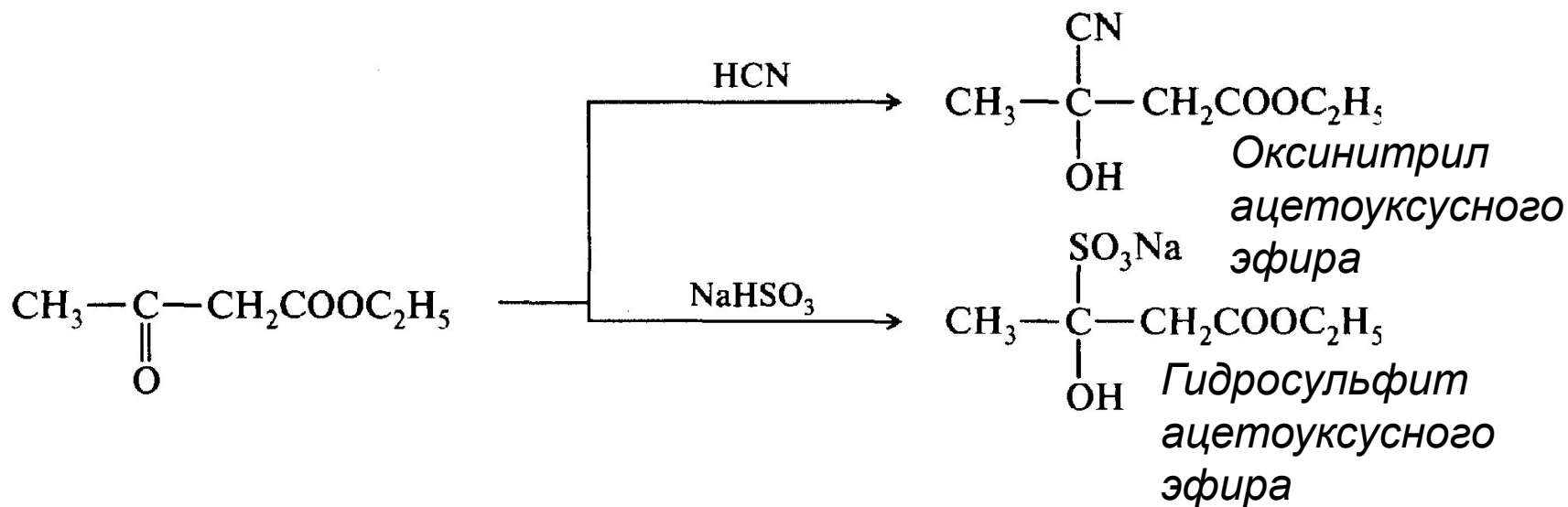
Химические свойства β-

ОКСОКСЛОТ

- Кето-енольная таутомерия
ацетс

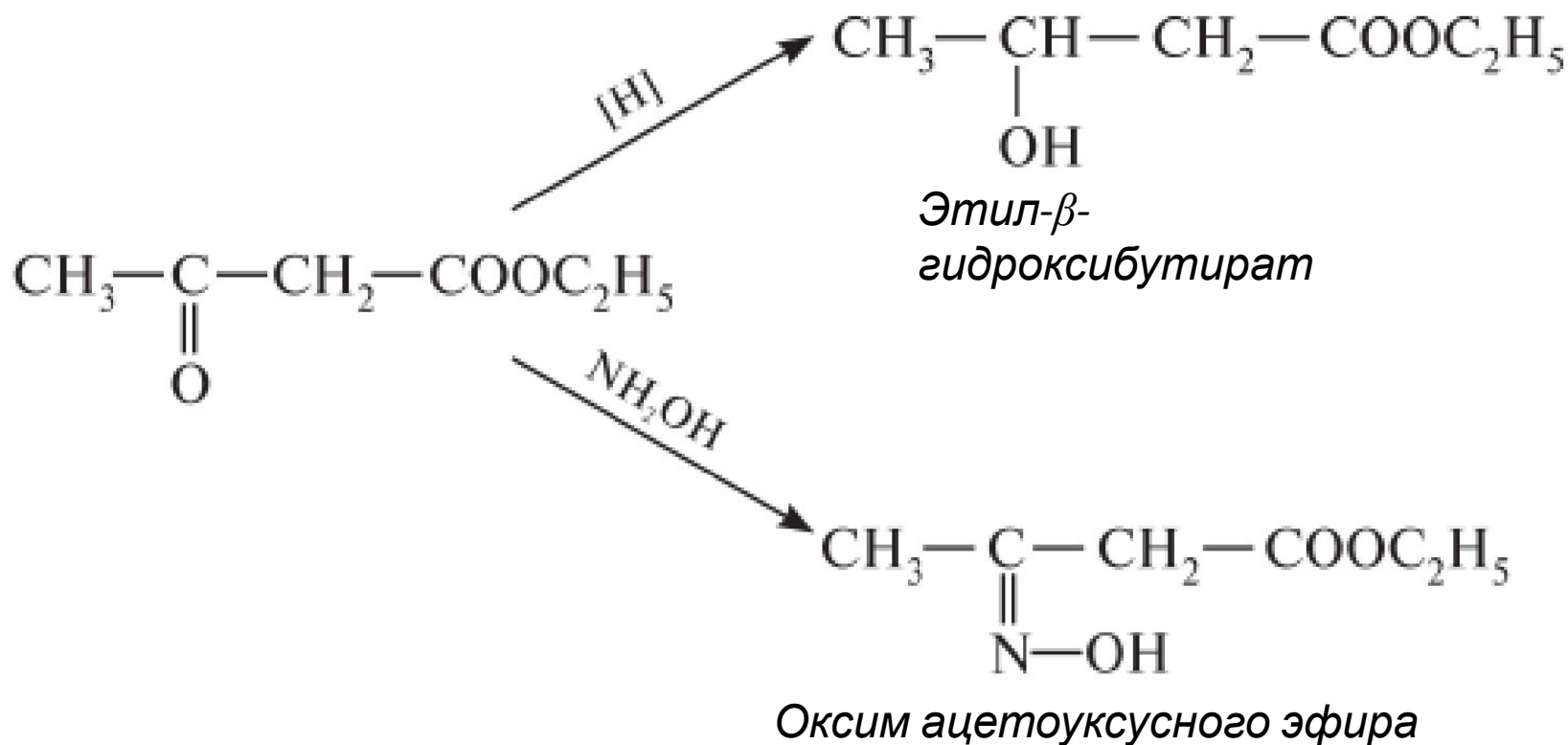


- Реакции по кето-форме:
- С HCN , NaSO_3H (A_N)



Химические свойства β - ОКСОКСЛОТ

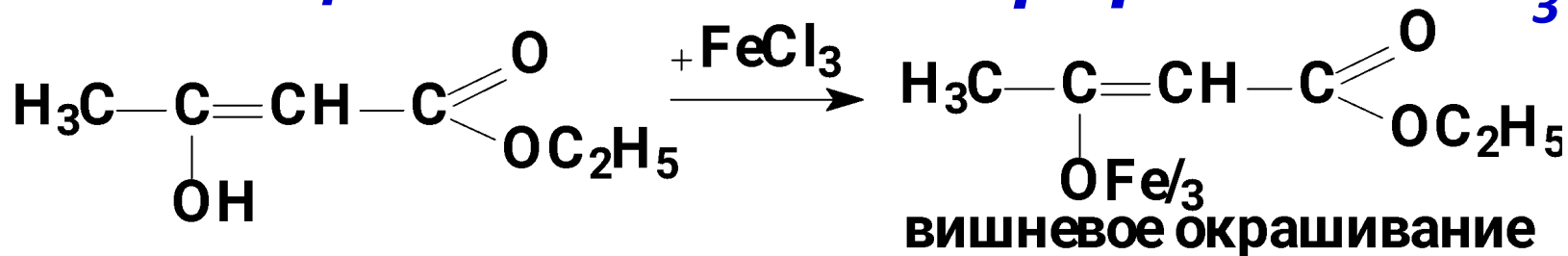
- с $H_2(A_N)$
- с гидроксилами, гидразинами (A_N-H_2O)



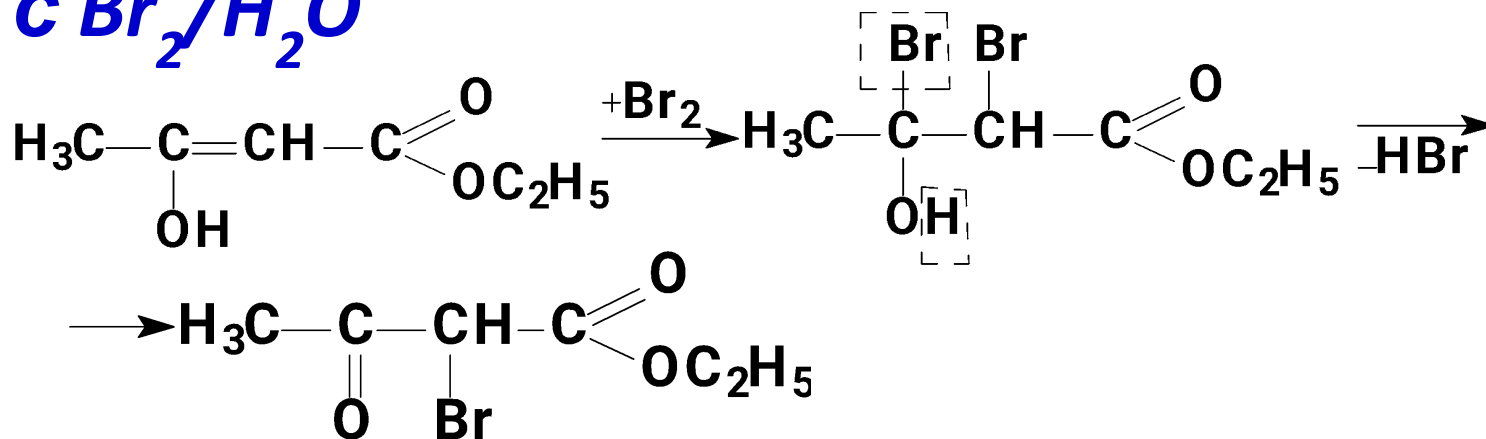
Химические свойства β -

ОКСОКСЛОТ

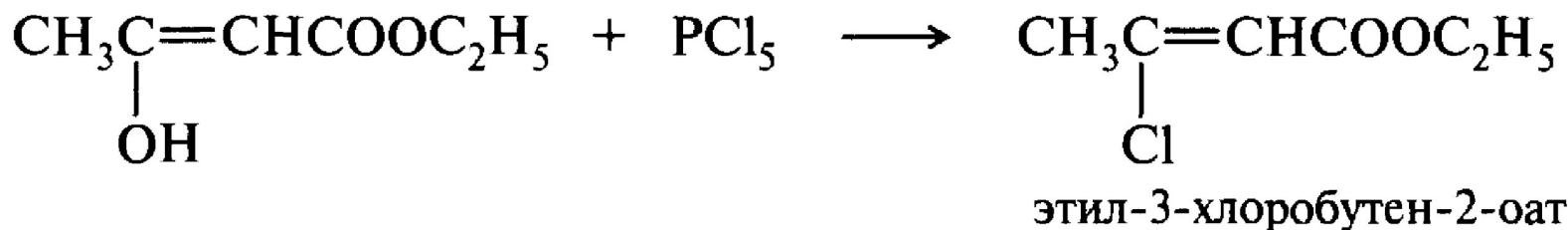
- Реакции по енольной форме: с $FeCl_3$



- с Br_2/H_2O



- с PCl_5



Синтез на основе ацетоуксусного эфира

