



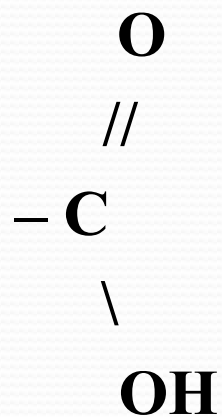
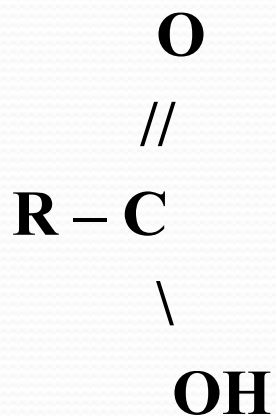
Карбоновые кислоты

План:

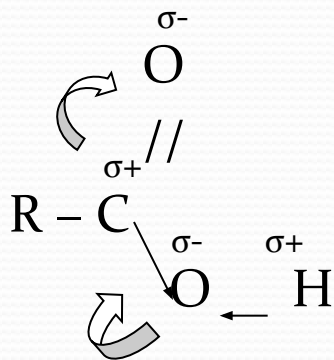
- Способы получения карбоновых кислот.
- Строение карбоксильной группы и карбоксильного иона.
- Реакционная способность кислот.
- Функциональные производные карбоновых кислот:
хлорангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы.

Карбоновые кислоты-это органические соединения, молекулы которых содержат *карбоксильную группу* -COOH.

Общая формула:



Карбоксильная группа относится к сложным функциональным группам, так как содержит карбонильную и гидроксильную группы, которые оказывают взаимное влияние друг на друга. Неподеленная электронная пара атома кислорода в гидроксильной группе смещена в сторону карбонильного углерода, на котором находится частичный положительный заряд. Вследствие этого связь O-H становится менее прочной, что увеличивает кислотные свойства соединения (легче отщепляется протон H^+).



С другой стороны, подача электронной плотности от гидроксильного атома кислорода уменьшает частичный положительный заряд на атоме углерода и тем самым ослабляет активность карбонильной группы C=O.

По числу карбоксильных групп в молекуле карбоновые кислоты делят на **монокарбоновые** или **одноосновные** (*одна карбоксильная группа*), **дикарбоновые** или **двухосновные** (*две карбоксильные группы*) и т.д..

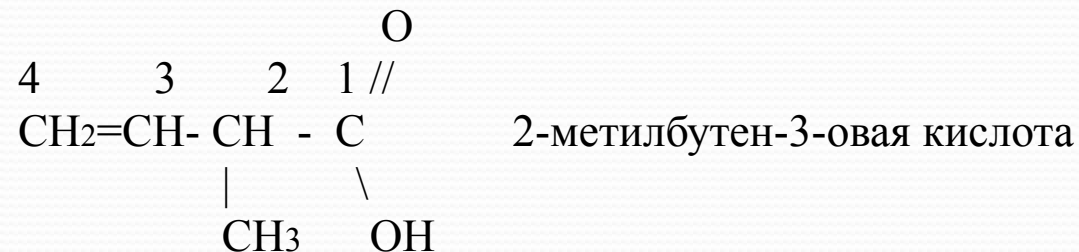
В зависимости от структуры углеводородного радикала кислоты могут быть предельными и непредельными, алифатическими, циклическими, ароматическими:



По номенклатуре ИЮПАК (по международной номенклатуре) карбоновые кислоты рассматриваются как производные углеводородов, названия которых используются как корень слова с прибавлением окончания **-овая кислота** (метановая кислота, пропановая кислота и т.д.). Названия двухосновных карбоновых кислот составляют с использованием окончания **-диовая кислота**

Для органических кислот широко распространены тривиальные названия, которые чаще всего связаны с природными источниками получения соответствующих кислот: масляная, яблочная, щавелевая, молочная, лимонная и т.д.

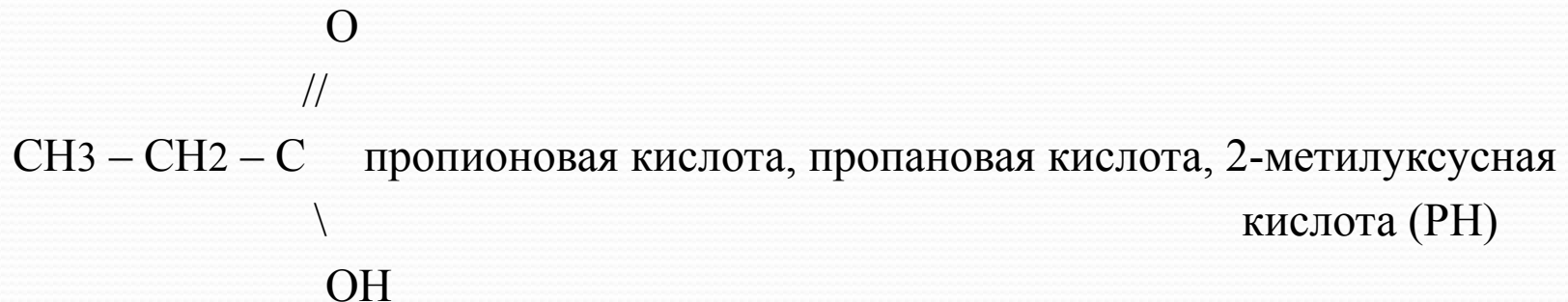
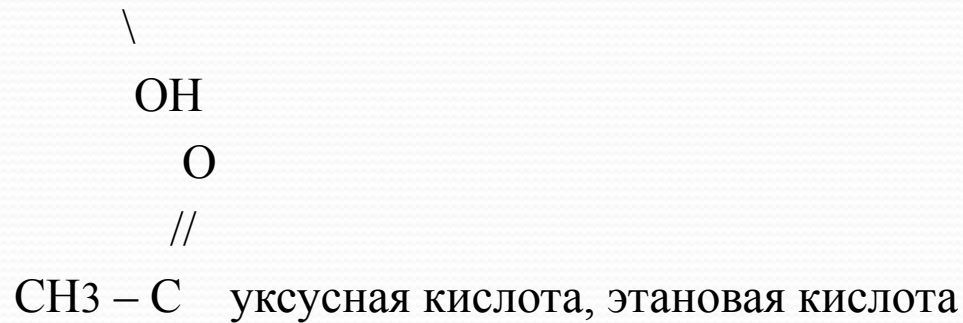
Если в молекуле кислоты есть заместители, то перед названием кислоты цифрой или буквой из греческого алфавита указывают их положение и название. Нумерация атомов углерода производят, начиная с атома углерода карбоксильной группы. Буквой α обозначают атом углерода, непосредственно связанный с карбоксильной группой, следующие за ним атомы обозначают буквой β и т.д.

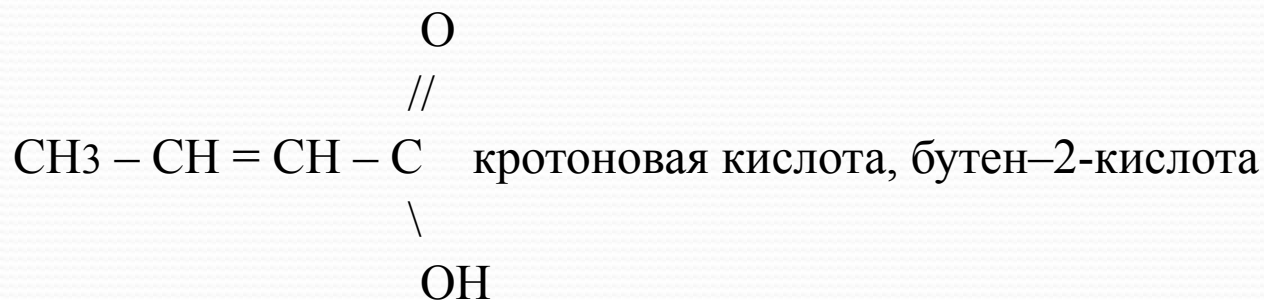
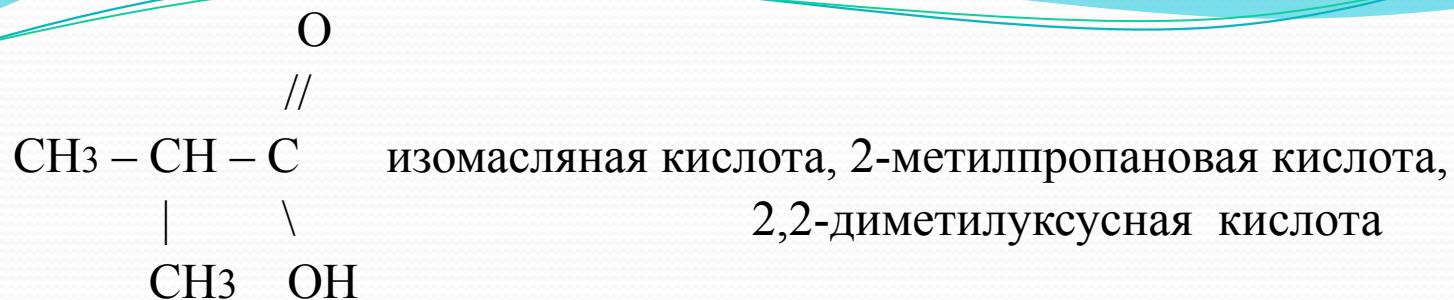


По рациональной номенклатуре карбоновые кислоты являются производными уксусной кислоты.

Например:

Монокарбоновые кислоты

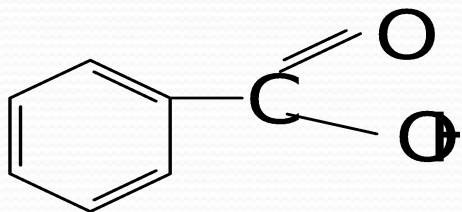




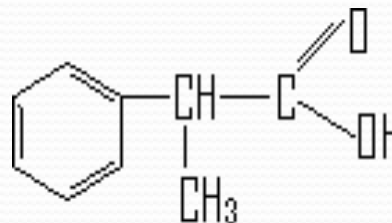
Дикарбоновые кислоты

$\text{HOOC} - \text{COOH}$	этандикарбоновая кислота, щавелевая кислота
$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	пропандиовая кислота, малоновая кислота
$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	бутандиовая кислота, янтарная кислоты
$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	пентандиовая кислота, глутаровая кислота
$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$	гександиовая кислота, адипиновая кислота

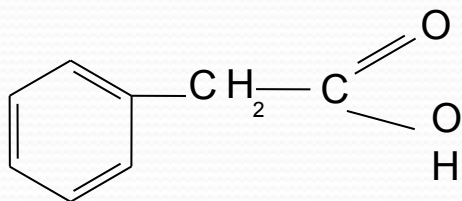
Ароматические кислоты



Бензойная кислота



метилфенилуксусная кислота
2-метил-2-фенилэтановая кислота

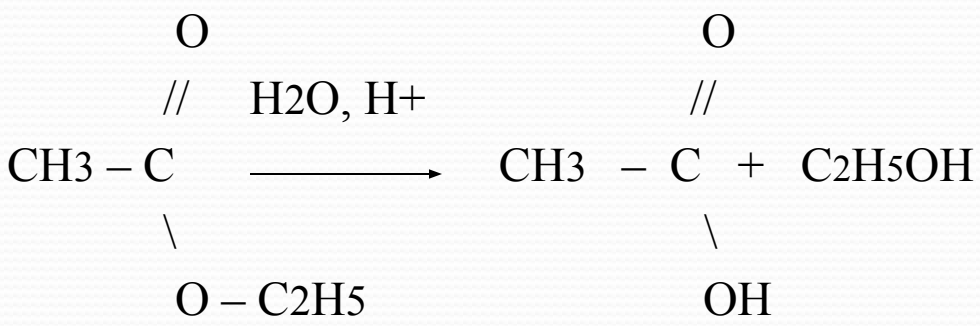


Фенил уксусная кислота

п- метилбензойная кислота,
п- толуиловая кислота

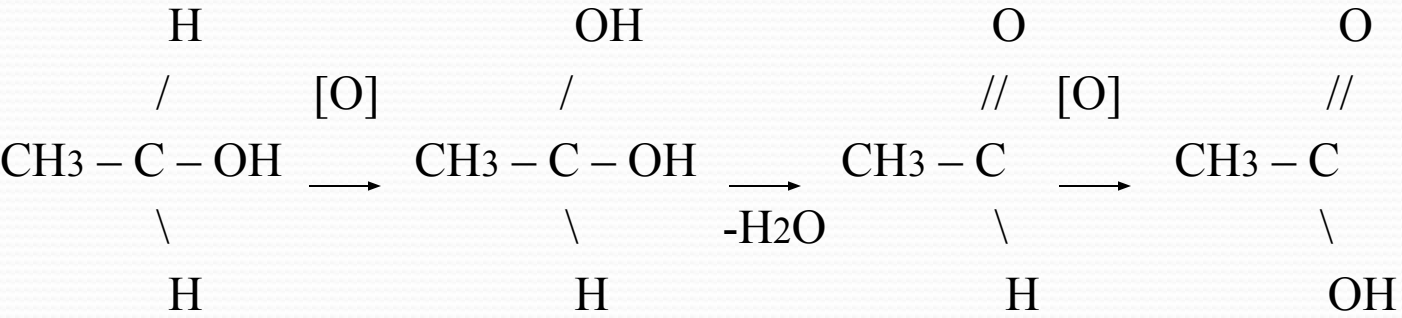
Способы получения:

1) Гидролиз сложных эфиров:

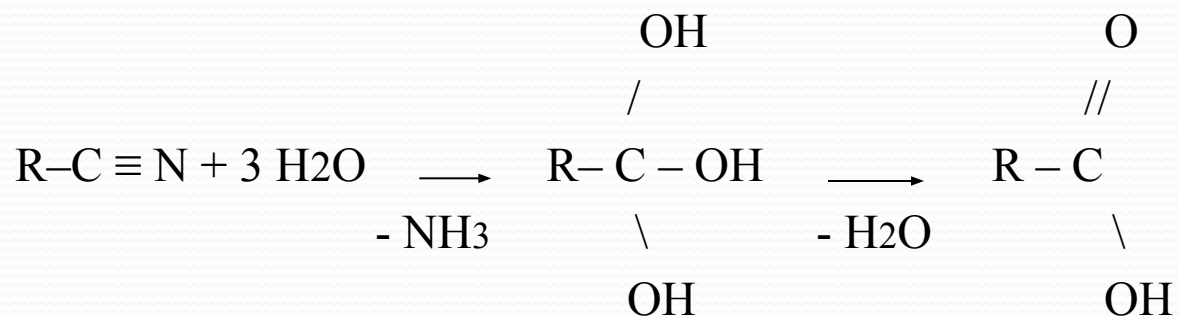


этилэтаноат или этилацетат

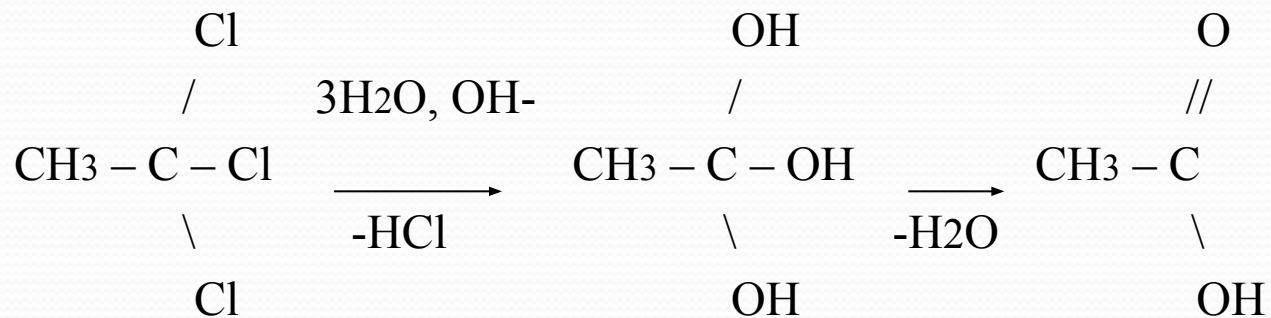
2) Окисление альдегидов и первичных спиртов:



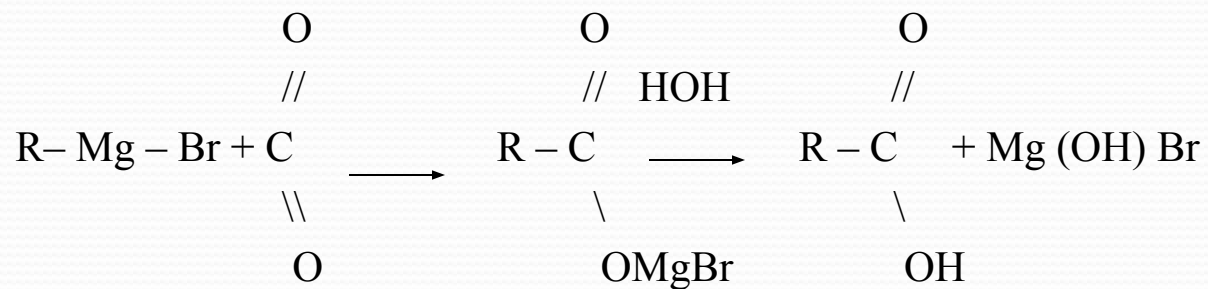
3) Гидролиз нитрилов



4) Гидролиз тригалогенпроизводных

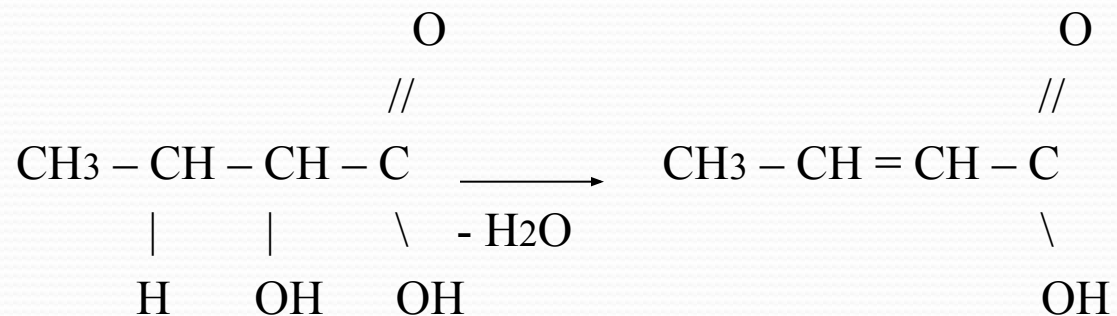
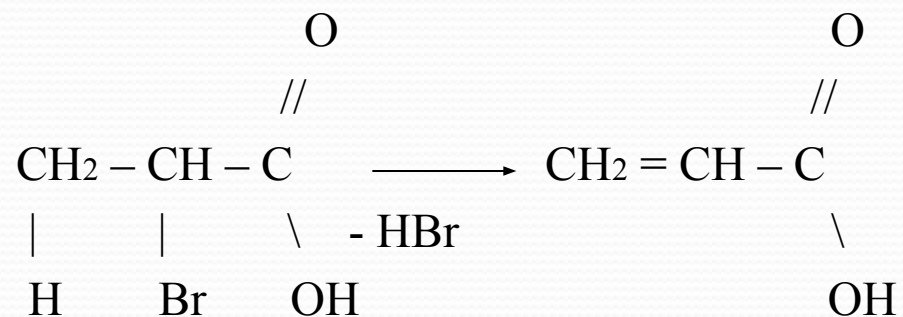


5) Получение с помощью реактива Гриньяра и CO₂



6) Ароматические кислоты получают из гомологов бензола:

8) Непредельные кислоты получают:

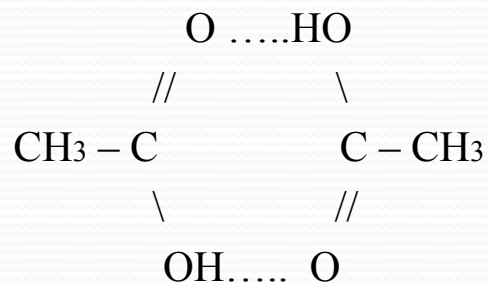


Физические свойства:

Карбоновые кислоты до C_3 – легкоподвижные жидкости, с резким запахом, с водой смешиваются в любых соотношениях. С бутановой кислоты (C_4) до ($-C_9$) – маслянистые жидкости, с неприятным запахом. С C_{10} – и выше твердые вещества, не растворимые в воде. С увеличением молярной массы карбоновых кислот растворимость в воде уменьшается. Плотность уксусной и муравьиной кислот выше 1, у других – ниже 1.

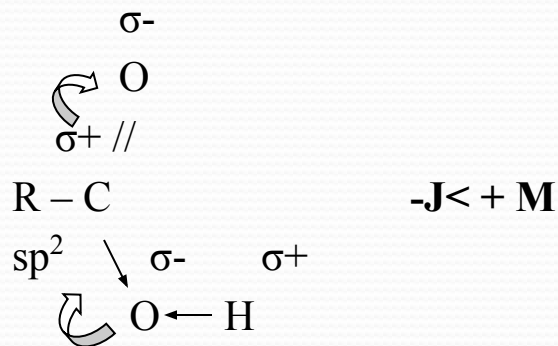
В сравнение со спиртами у карбоновых кислот температуры кипения выше, так как образуются прочные ассоциаты за счет межмолекулярных водородных связей:

Межмолекулярные связи:



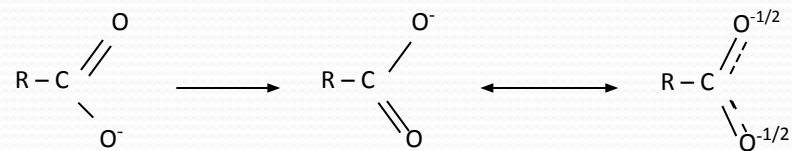
Образование ассоциатов

Химические свойства карбоновых кислот зависят от электронного строения карбоксильной группы: атом углерода в карбоксиле находится в sp^2 гибридном состоянии, связь между атомами углерода и кислорода одна σ ; другая π . Электроотрицательность атома кислорода выше, чем у атома углерода, поэтому π - электроны смещены в сторону атома кислорода. p-электроны атома кислорода в гидроксильной группе перекрываются с π -электронами карбонильной группы, в связи с чем образуется p, π -перекрывание (мезомерный эффект $+M$).



Благодаря этому электронному эффекту связь между атомом водорода и кислорода еще больше поляризуется. Поэтому карбоновые кислоты легко отдают протон, проявляя кислотные свойства.

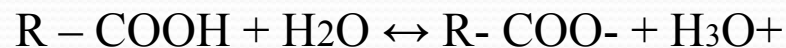
Строение карбоксилат- иона:



Заряды равномерно распределены между связями, поэтому карбоксилат-ионы устойчивы.

По теории Бренстеда- Лоури карбоновые кислоты относятся к ОН -кислотам .

В водных растворах карбоновые кислоты диссоциируют :



карбоксилат гидроксоний

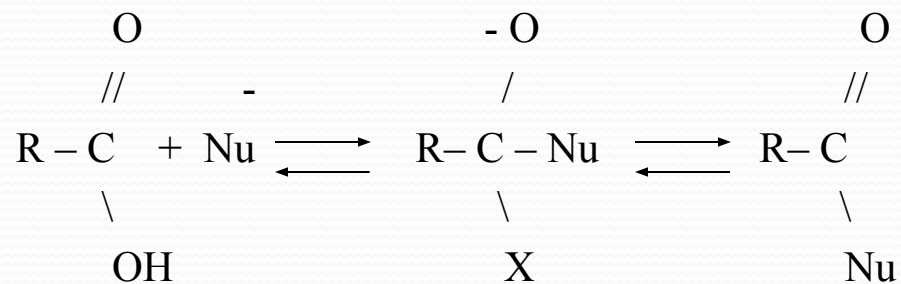
ион катион

Карбоновые кислоты являются слабыми кислотами.

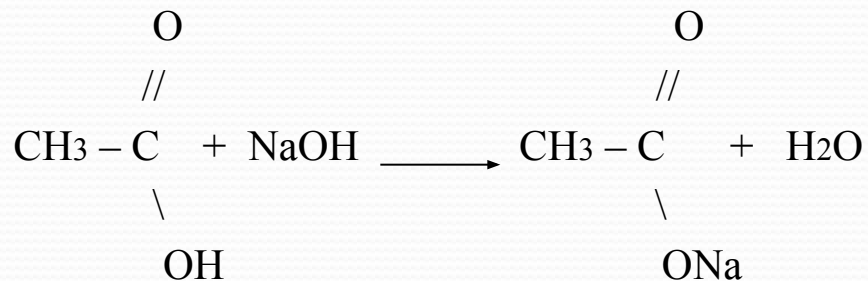
Сила кислоты определяется величиной константы ионизации, которая зависит от природы заместителя R, связанного с карбоксильной группой.

- **Электронодонорные заместители**, подавляя электронную плотность на атоме углерода карбоксильной группы, уменьшают частичный положительный заряд на нем. Следствием этого является уменьшение поляризации связи О-Н и ослабление силы кислоты. С увеличением предельного алифатического радикала сила кислот и константа диссоциации уменьшается .
- **Электроноакцепторные заместители** , оттягивая на себя электронную плотность, способствуют большей поляризации связи О-Н, что приводит к повышению кислотных свойств .

Карбоновые кислоты по своему электронному строению склонны к реакциям **нуклеофильного замещения (S_N)** (реакции этерификации, получение галоген ангидридов, ангидридов, амидов, гидразидов).

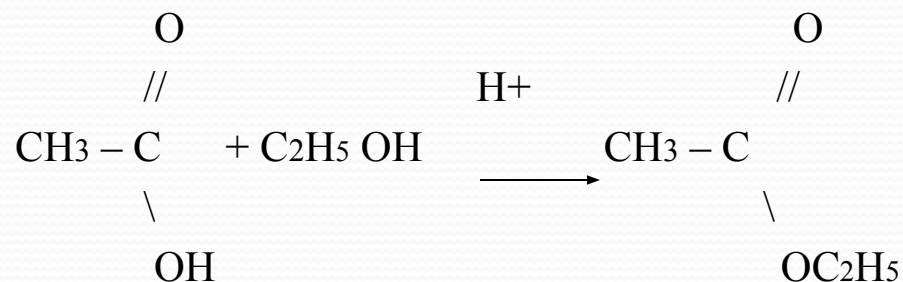


1) Кислотные свойства проявляются в образовании солей (с металлами, оксидами , гидроксидами, карбонатами, гидрокарбонатами)

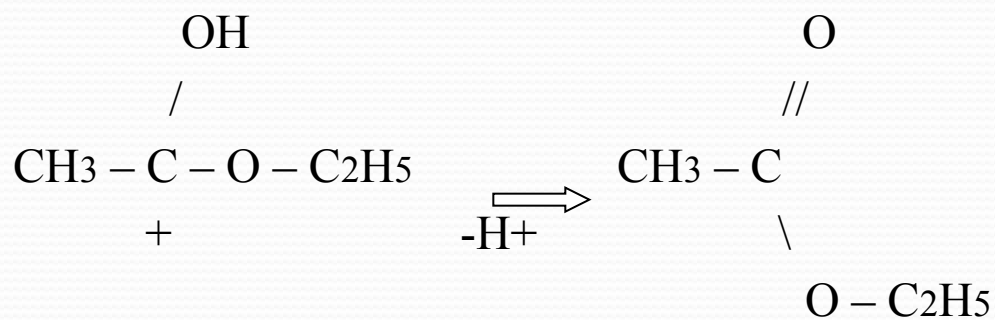
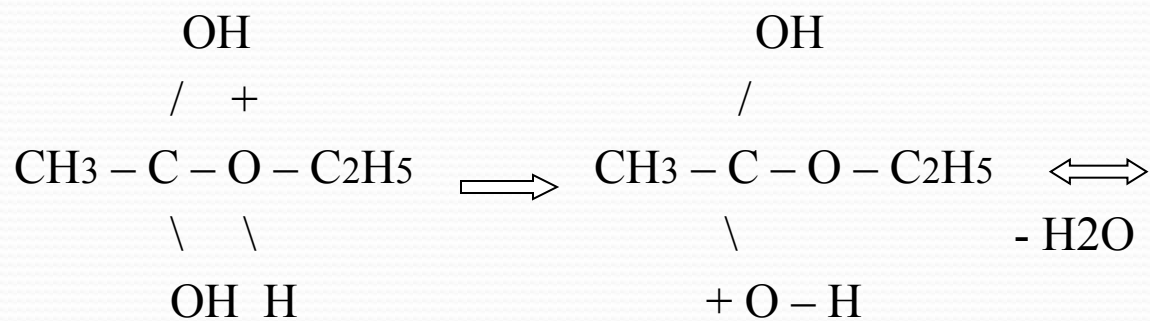
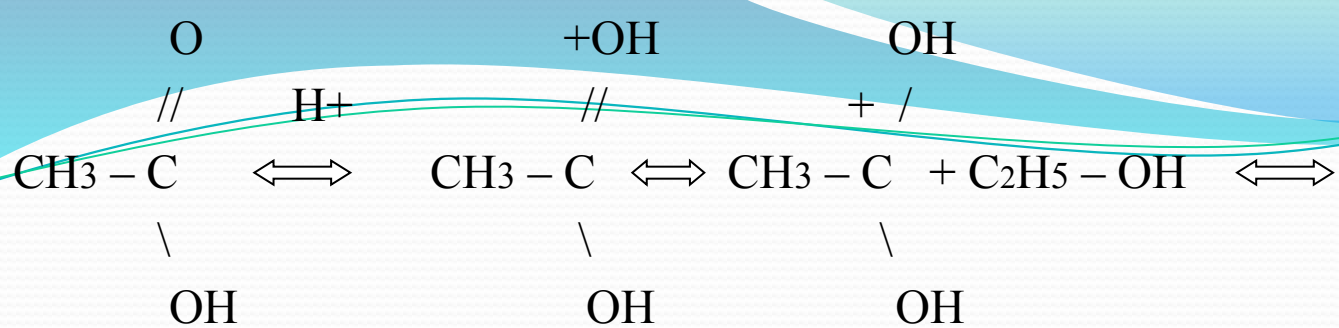


Натриевая соль уксусной кислоты
ацетат натрия
натрия этаноат

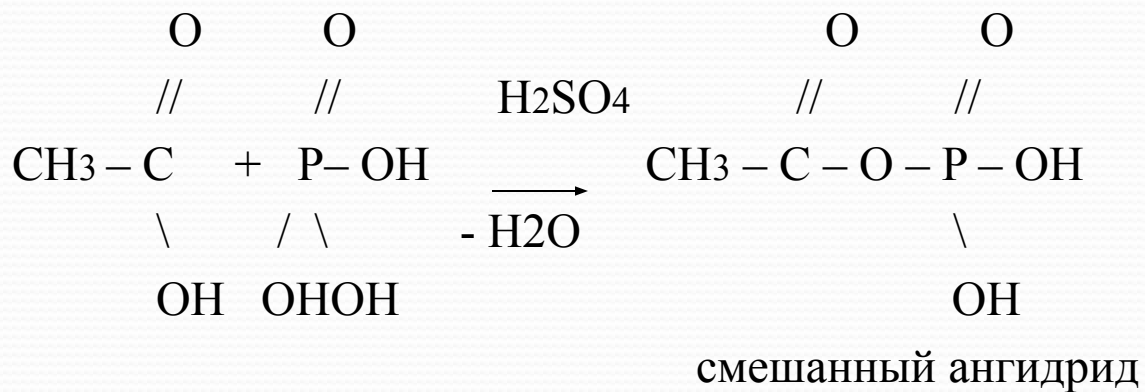
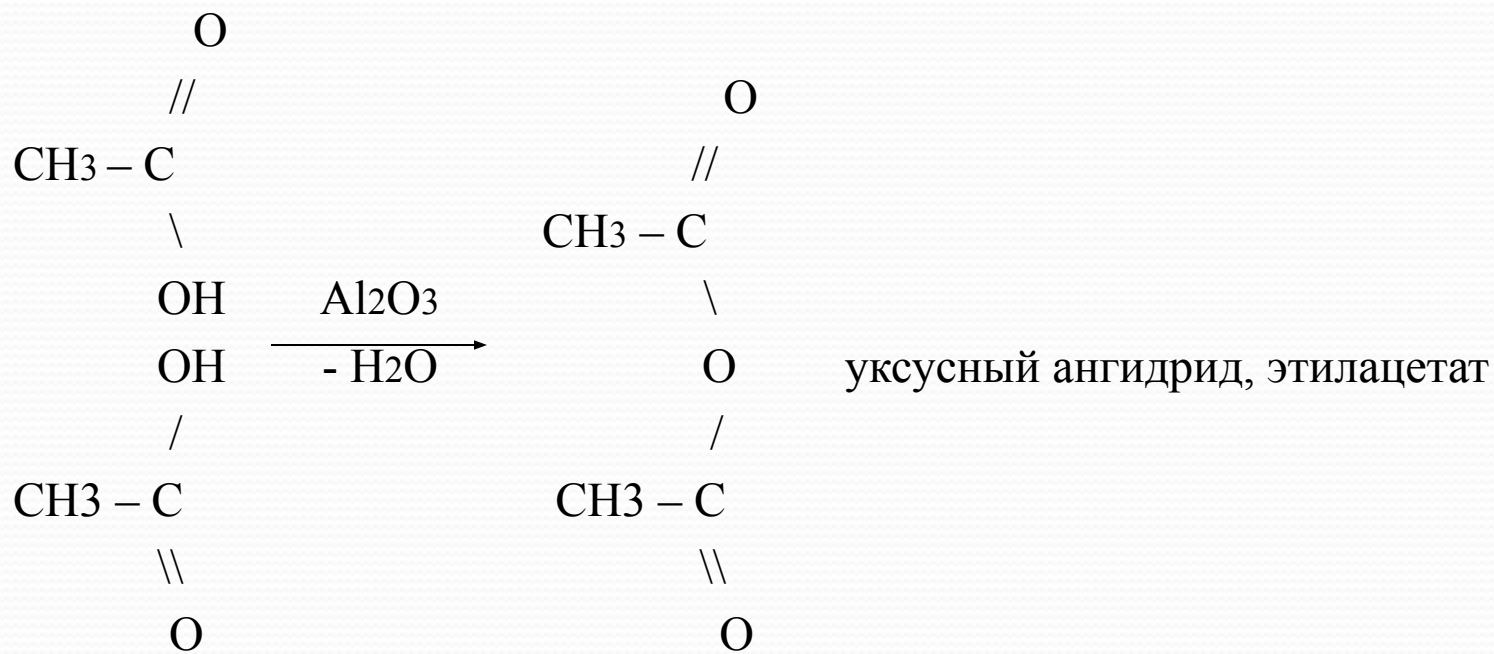
2) Со спиртами карбоновые кислоты образуют сложные эфиры (Все карбоновые кислоты взаимодействуют по этому механизму):



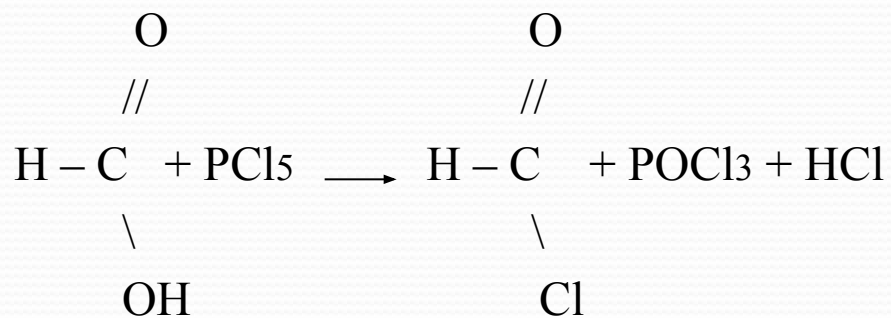
Этиловый эфир уксусной кислоты
этил этаноат
этилацетат



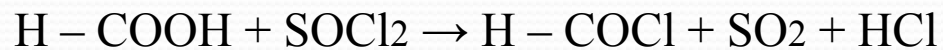
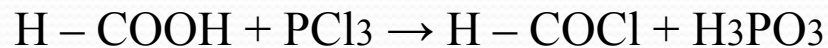
3) Получение ангидридов с органическими и неорганическими кислотами:



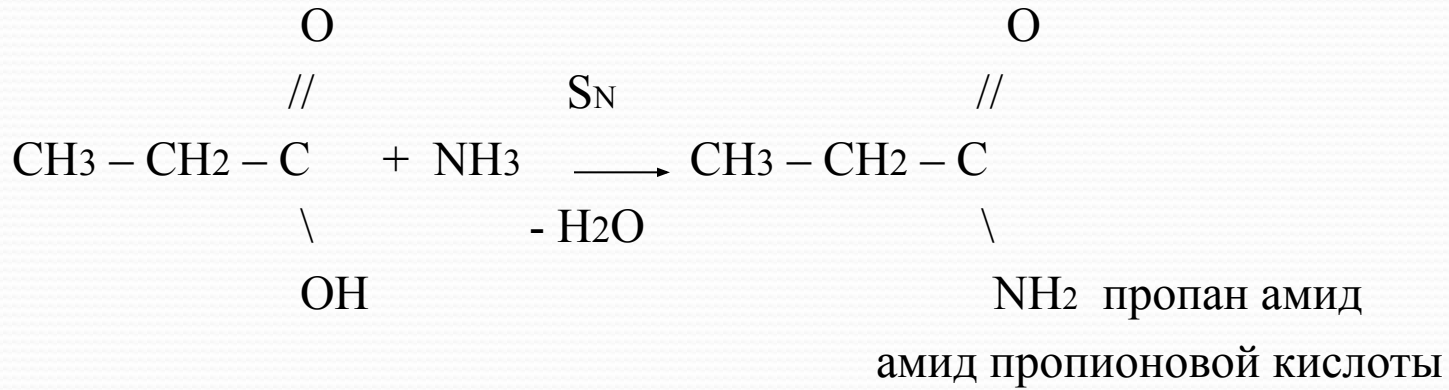
4) Получение галогенангидридов:



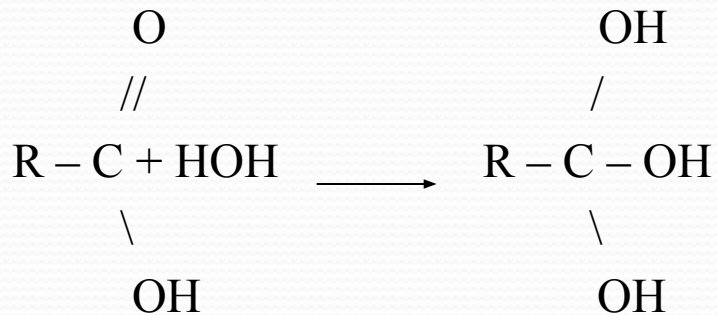
(H-COCl-хлорный метаноил
формил хлорид
хлорангидрид муравьиной кислоты



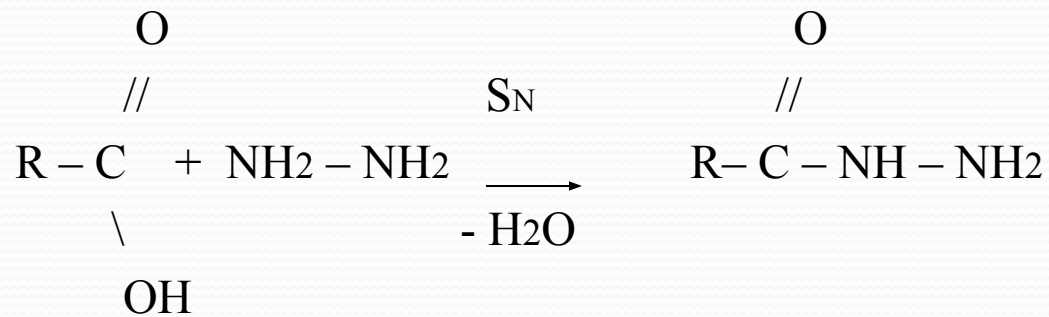
5) Получение амидов.



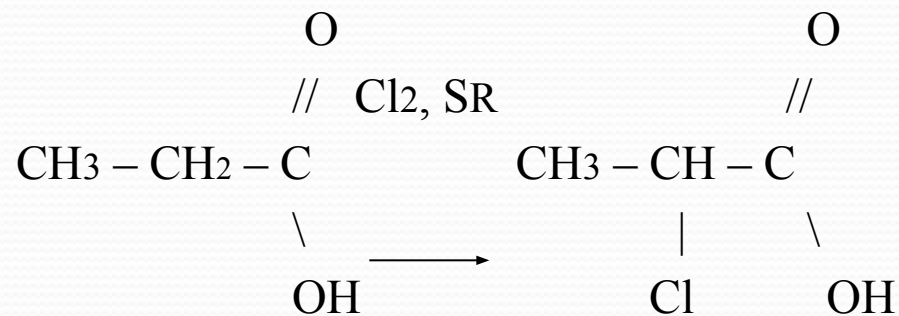
б) С водой образуют неустойчивые гидраты (орто гидраты, эфиры более устойчивы- ортоэфиры).



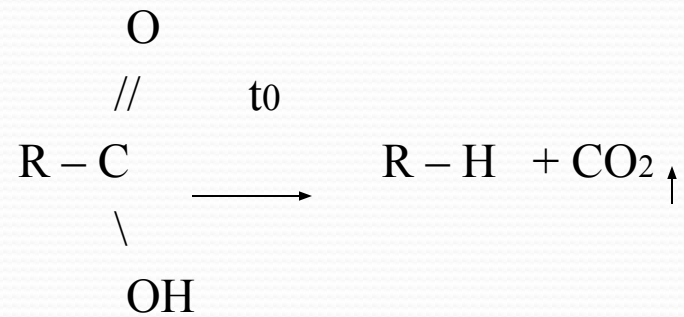
7) С гидразином образует гидразид



8) Замещение галогена в α -положении

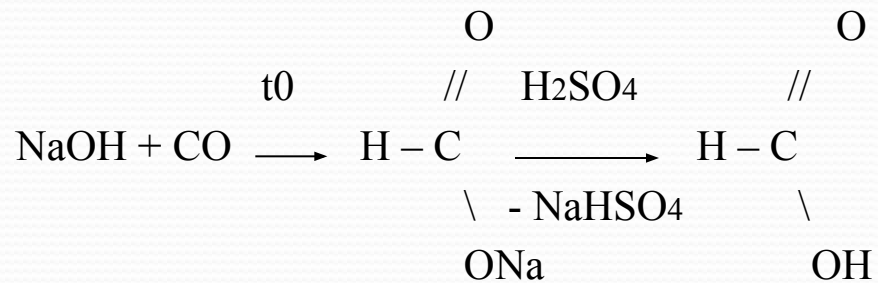


9) Под действием ферментов при нагревании карбоновые кислоты подвергаются декарбоксилированию.

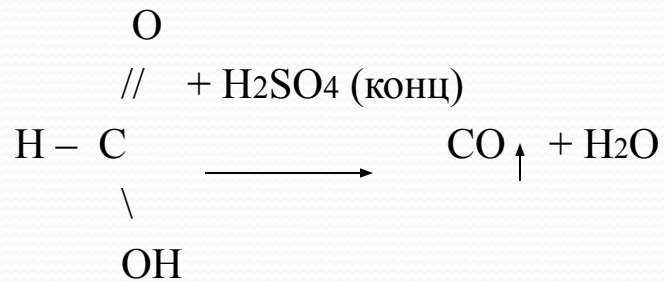


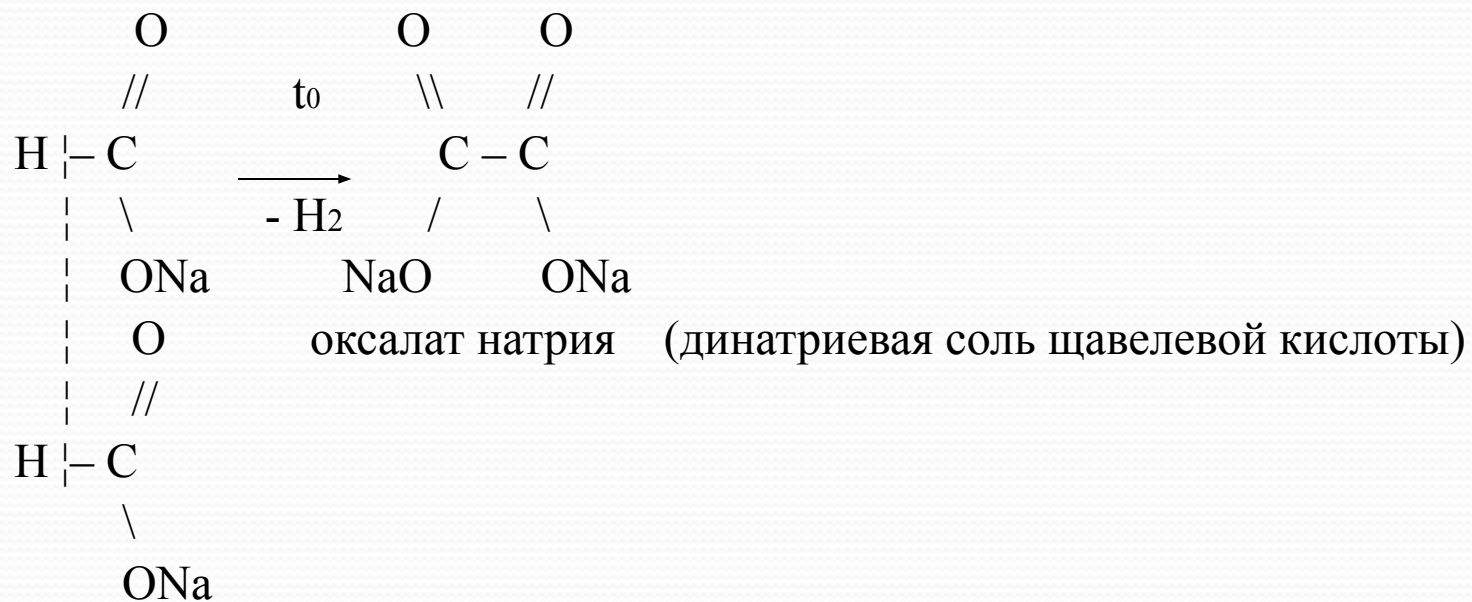
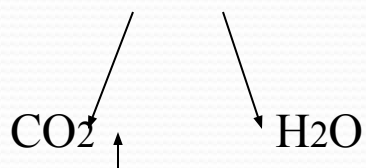
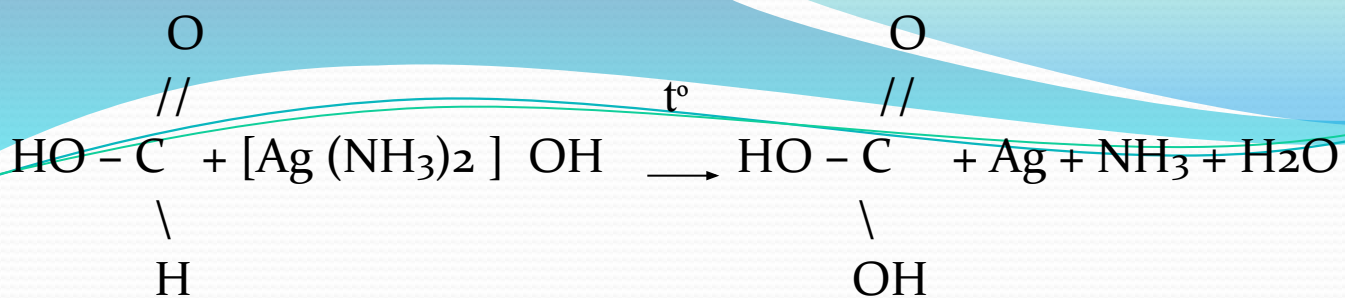
Особые свойства муравьиной кислоты.

1. Получение:



2. Свойства:

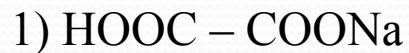




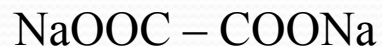
Дикарбоновые кислоты

Дикарбоновые кислоты проявляют все химические свойства монокрбоновых кислот. Они образуют моно- и дизамещенные производные.

Дикарбоновые кислоты диссоциируют ступенчато:

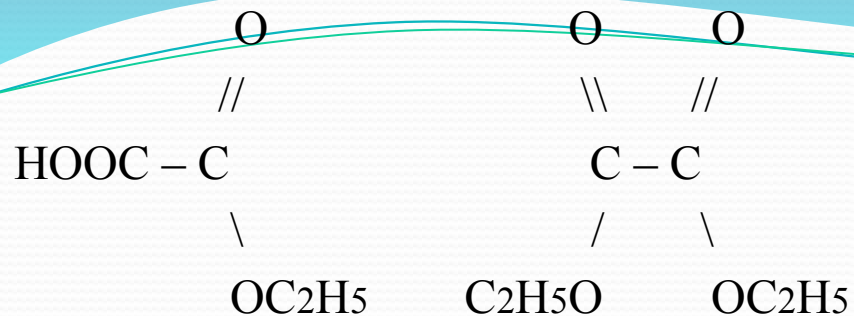


моно Na соль



ди Na соль

2)



моноэтиловый эфир

диэтиловый эфир

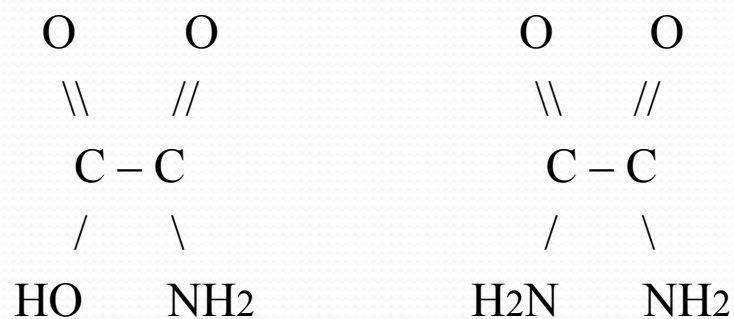
3)



моноклор ангидрид

дихлор ангидрид

4)

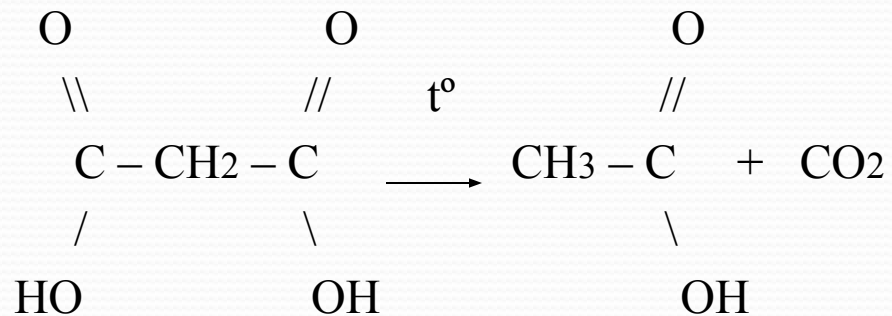
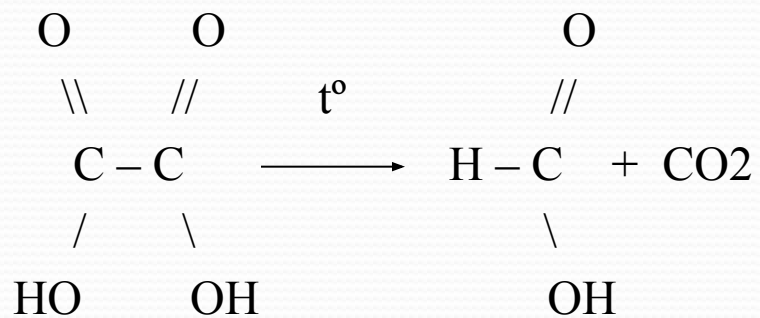


моно амид

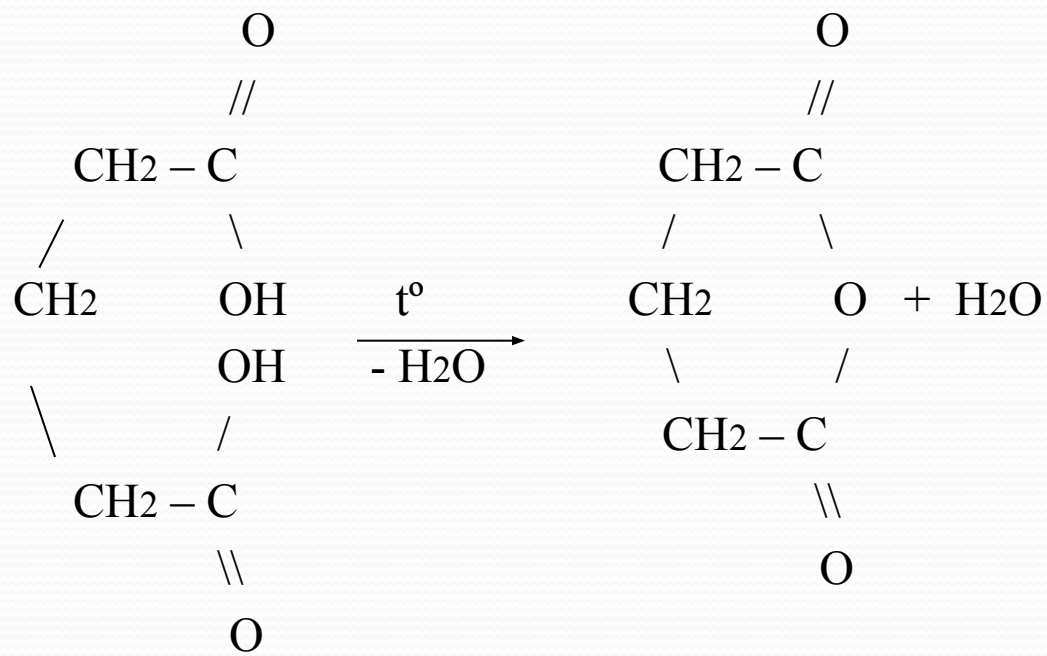
диамид щавелевой кислоты

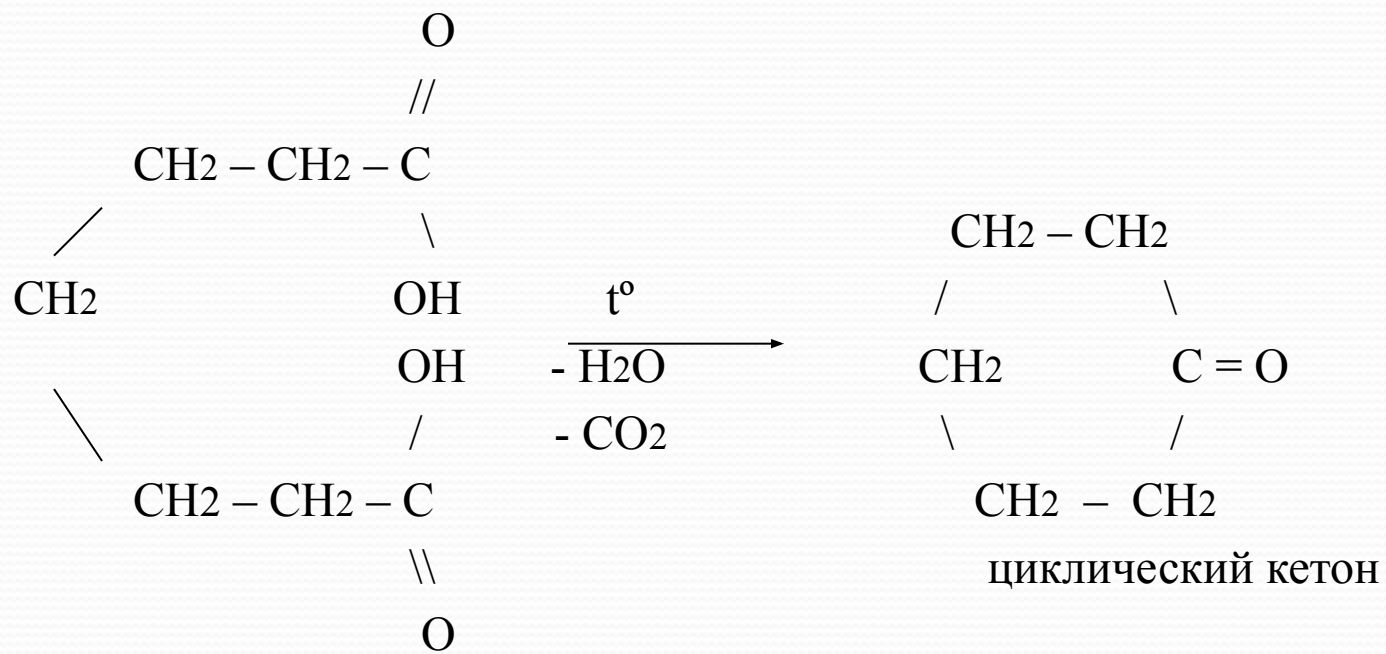
Дикарбоновые кислоты проявляют особые свойства:

При высокой температуре щавелевая и малоновая кислоты декарбоксилируются с образованием монокарбоновых кислот.



Янтарная и глутаровая кислоты при высокой температуре выделяют воду и образуют циклические ангидриды.

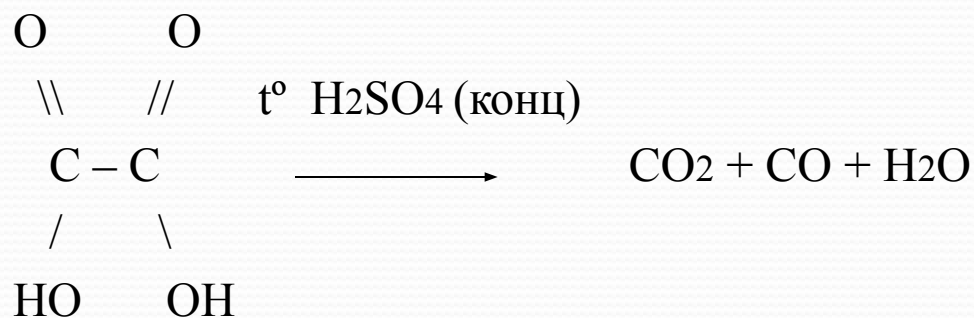




Гептандиовая кислота

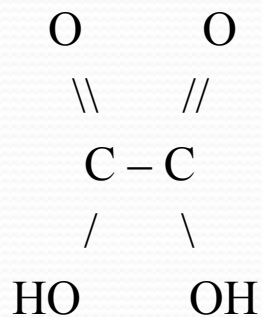
При нагревание с концентрированной H_2SO_4

Щавелевая кислота при нагревании с концентрированной H_2SO_4 кислотой разлагается на CO_2 , CO и H_2O .



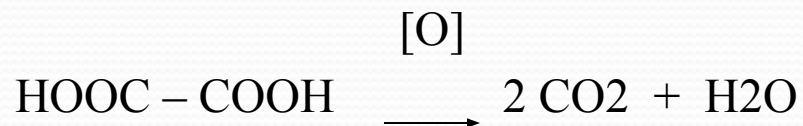
Отдельные представители :

Щавелевая кислота

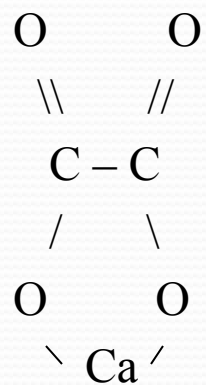


соли оксалаты

Окисление щавелевой кислоты



Ионы кальция Ca²⁺ образуют нерастворимые оксалаты с щавелевой кислотой



Эта реакция используется в аналитической химии для открытия ионов кальция и оксалат-ионов.