# Дисциплина «Органическая химия»

Лекция № 12

Тема:

Карбоновые кислоты

## Цель

Расширить знания студентов по моно- и дикарбоновым кислотам.

Показать зависимость химических свойств карбоновых кислот от их строения.

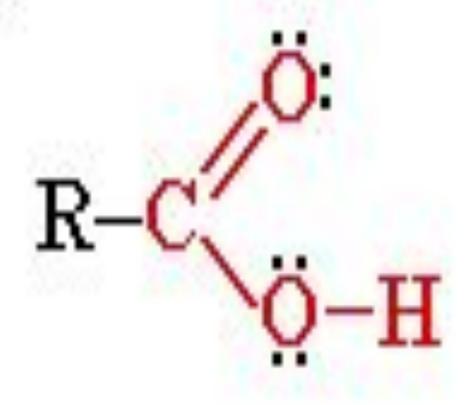
Изучить способы получения карбоновых кислот.

Показать значимость данной темы для фармации.

# Вопросы, рассматриваемые на лекции

- 1.Классификация карбоновых кислот
- 2. Номенклатура и изомерия предельных монокарбоновых кислот
- 3. Номенклатура и изомерия предельных дикарбоновых кислот
- 4. Строение карбоксильной группы
- 5. Функциональные производные карбоновых кислот
  - 1. Образование солей
  - 2. Образование сложных эфиров R'-СООR".
  - 3. Образование амидов RCOONH2
    - 4.Галогенангидриды и ангидриды
- 6.Специфические свойства дикарбоновых кислот
- 7. Получение карбоновых кислот
  - 1. Окисление углеводородов
  - 2. Окисление альдегидов
  - 3. Окисление первичных спиртов
- 7. Значимость изучаемой темы.

# Общая формула карбоновых кислот



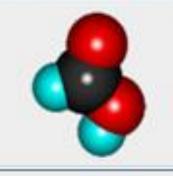
### Простейшие карбоновые кислоты

Название

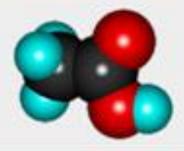
Формула

Модель

Муравьиная кислота (метановая) H-C\_OH

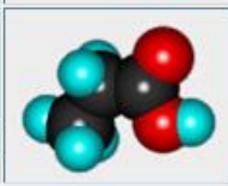


Уксусная кислота (этановая) CH₃-C<sup>∕O</sup>



Пропионовая кислота (пропановая)

CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH



# Многоосновные карбоновые кислоты

HOOC-CH2-COOH

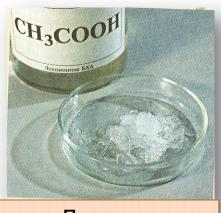
Малоновая киспота CH<sub>2</sub>-COOH HO-C-COOH CH<sub>2</sub>-COOH

> Лимонная киспота

| Название           |                    |                    | Формула   |                  |               |                        | Раство-                            | 17   |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|------------------|---------------|------------------------|------------------------------------|--|
| кислоты            |                    | её соли<br>(эфиры) | Формула кислоты                                       | тпл.<br>°С       | tкип.<br>°C   | r<br>r/cm <sup>3</sup> | (г/100мл<br>H <sub>2</sub> O;25°C) | Ка<br>(при 25°C)                                       |
| Муравьиная         | метановая          | Форми-             | НСООН   | 8,3              | 100,5         | 1,22                   | ¥                                  | 1,77·10-4  |
| Уксусная           | этановая           | ацетат             | CH <sub>3</sub> COOH                                  | 16,8             | 118           | 1,05                   | ¥                                  | 1,7·10 <sup>-5</sup>                                   |
| Пропионо-          | пропановая         | Пропио-            | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH                  | -21              | 141           | 0,99                   | ¥                                  | 1,64·10-5  |
| Масляная           | бутановая          | бутират            | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH  | -6               | 164           | 0,96                   | ¥                                  | 1,54·10 <sup>-5</sup>                                  |
| Валериано-         | пентановая         | валерат            | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH  | -34              | 187           | 0,94                   | 4,97                               | 1,52·10-5  |
| Капроновая         | гексановая         | Гекса-             | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH  | -3               | 205           | 0,93                   | 1,08                               | 1,43·10-5  |
| Каприловая         | октановая          | Октано-            | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH  | 17               | 239           | 0,91                   | 0,07                               | 1,28·10-5  |
| Каприновая         | декановая          | Декано-<br>ат      | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH  | 32               | 269           | 0,89                   | 0,015                              | 1,43·10 <sup>-5</sup>                                  |
| Акриловая          | пропеновая         | акрилат            | CH <sub>2</sub> =CH-COOH                              | 13               |               | 1,05                   |                                    |  |
| Бензойная          | бензойная          | бензоат            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH                    | 122              | 250           | 1,27                   | 0,34                               | 1,43·10 <sup>-5</sup>                                  |
| Щавелевая          | этандиовая         | оксалат            | COOH<br>I<br>COOH                                     | 189,(с<br>разл.) |               | 1,65                   |                                    | $K_1 = 5.9 \cdot 10^{-2}$<br>$K_2 = 6.4 \cdot 10^{-5}$ |
| Пальмити-<br>новая | гексадеканов<br>ая | Пальми-<br>тат     | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH | 63               | 219<br>(17мм) |                        | 0,0007                             | 3,46·10 <sup>-7</sup>                                  |
| Стеарино-          | октадеканов        | стеарат            | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH | 70               | 383           |                        | 0,0003                             |  |



Адипиновая, пробковая кислоты.



Ледяная уксусная кислота



Кристаллы монохлоруксусной кислоты.



Производные уксусной кислоты – ацетамид и ацетонитрил



Масляная, капроновая, маргариновая, стеариновая кислоты



Игольчатые кристаллы бензойной кислоты

# Изомерия скелета в углеводородном радикале, начиная с C4

Бутановая киспота (маспяная)

б) СН<sub>3</sub> – СН – СООН

 СН<sub>3</sub>
 2- метиштропановая киспота
 (изомасляная, α-метиппропионовая)

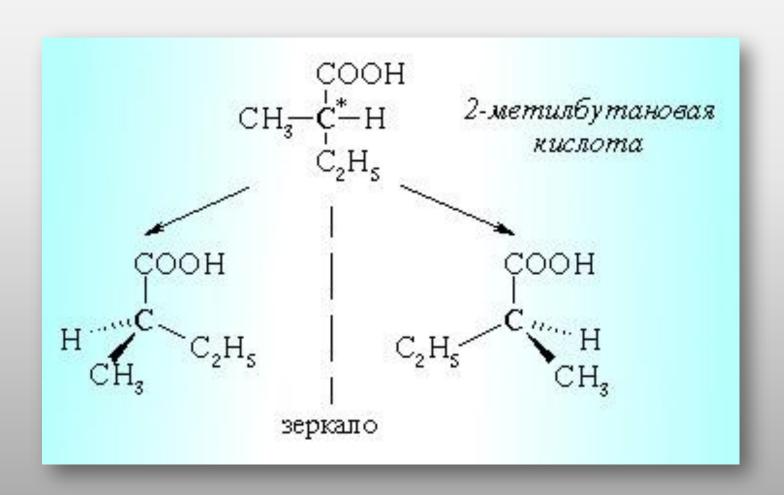
# Межклассовая изомерия С<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

```
О
Н−С-осн₃
Метилформиат
(сложный эфир)
```

# Межклассовая изомерия С<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

## Пространственная изомерия

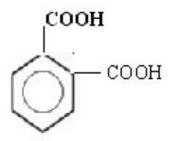
### Оптическая изомерия



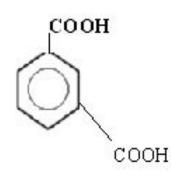
#### HOOC - COOH

Этандиовая (щавелевая)кислота

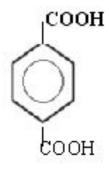
#### НООС – СН<sub>2</sub> – СН<sub>2</sub> – СООН Бутандиовая (янтарная) кислота



Бензол -1,2- <mark>дикарбоновая</mark> (фтали*е*вая) кислота



Бензол -1,3- <mark>дикарбоновая</mark> (изофталиевая) кислота

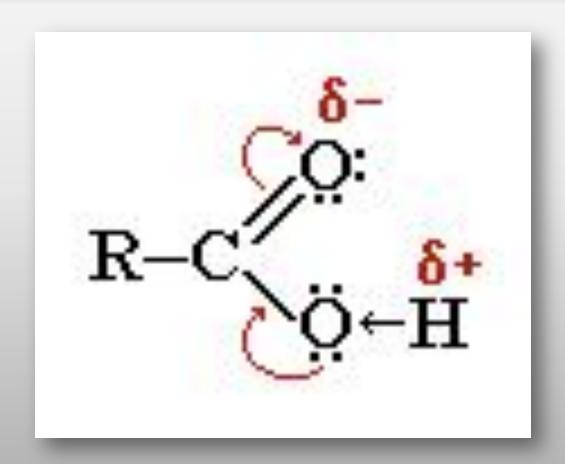


Бензол -1,4- <mark>дикарбоновая</mark> (терефталиевая) кислота

| Формула   | Тривиальное<br>название к-ты | Т пл.,<br>°C | d <sub>4</sub> <sup>25</sup> | P-римость в воде,<br>при 20°C, г/100г | Константы диссоциации (вода, 25°C) |                                |
|---|------------------------------|--------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
|   |                              |              |                              | _                                     | K <sub>1</sub> 10 <sup>5</sup>     | K <sub>2</sub> 10 <sup>5</sup> |
| нооссоон  | Щавелевая                    | 179,5        | 1,653                        | 8,0                                   | 5900                               | 6,4                            |
| нооссн,соон   | Малоновая                    | 135          | 1,619                        | 73,5                                  | 177                                | 0,47                           |
| HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH            | Янтарная                     | 188          | 1,572                        | 5,8                                   | 6,89                               | 0,25                           |
| HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH            | Глутаровая                   | 97,5         | 1,424                        | 63,9                                  | 4,58                               | 0,53                           |
| HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH            | Адипиновая                   | 153          | 1,344                        | 1,6                                   | 3,7                                | 0,53                           |
| HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH            | Пимелиновая                  | 105,7        | 1,291                        | 5,0                                   | 3,3                                | 0,48                           |
| HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH            | Пробковая                    | 144          | 1,266                        | 0,16                                  | 3,07                               | 0,47                           |
| HOOC(CH,),COOH                                      | Азелаиновая                  | 106,5        | 1,225                        | 0,24                                  | 2,82                               | 0,38                           |
| HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH            | Себаниновая                  | 134.5        | 1,207                        | 0,1                                   | 2,82                               | 0.26**                         |
| nuc-HOOCCH=CHCOOH                                   | Малеиновая                   | 140          | 1.590                        | 78,8*                                 | 1240                               | 0,059                          |
| mpane-HOOCCH=CHCOOH                                 | Фумаровая                    | 296          | 1,635                        | 0,69*                                 | 93                                 | 4,13                           |
| HOOCC ≡ CCOOH                                       | Ацетилендикарбоновая         | 179          |                              |                                       | 1850                               | 4,02                           |
| 2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> | Фталевая                     | 234          | 1,593                        | 0,57                                  | 122                                | 0,39                           |
| w-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> | Изофталевая                  | 348          | 1,507                        | 0,013                                 | 29                                 | 2,40                           |
| n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> | Терефталевая                 | Возг         | 1,510                        | 0,0019*                               | 29                                 | 3,47                           |

<sup>•</sup> При 25°C ••При 100°C

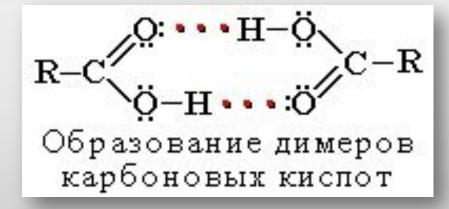
## Строение карбоксильной группы

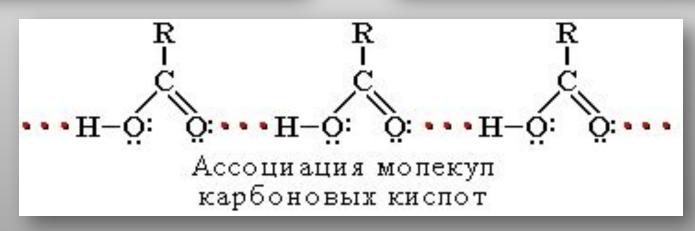


#### <u> Диссоциация кислот в водном</u>

#### растворе

$$R-COOH = RCOO^- + H^+$$





# Функциональные производные карбоновых кислот

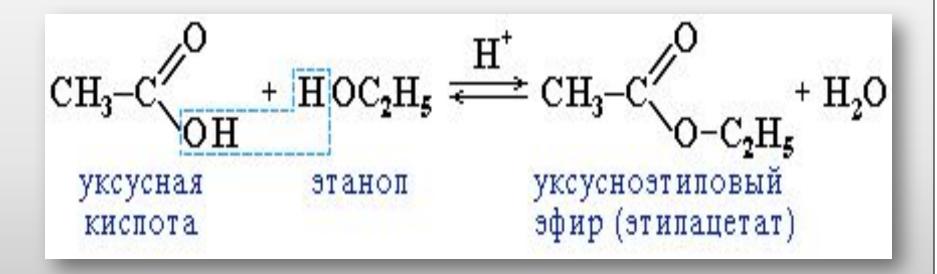
Ангидриды

### Химические свойства кислот

# Образование солей

$$2CH_3COOH + Mg \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2$$
  
 $2CH_3COOH + CaO \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O$   
 $H-COOH + NaOH \rightarrow H-COONa + H_2O$   
 $2CH_3CH_2COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3CH_2COONa + H_2O + CO_2$   
 $2CH_3CH_2COOH + NaHCO_3 \rightarrow CH_3CH_2COONa + H_2O + CO_2$ 

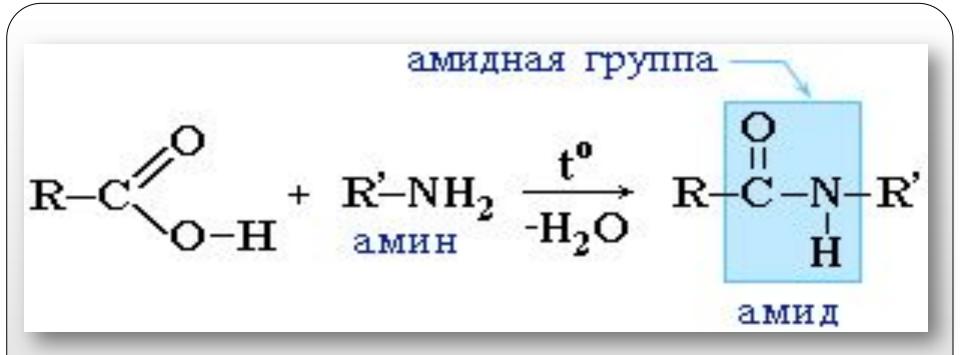
### Образование сложных эфиров R'-COOR"

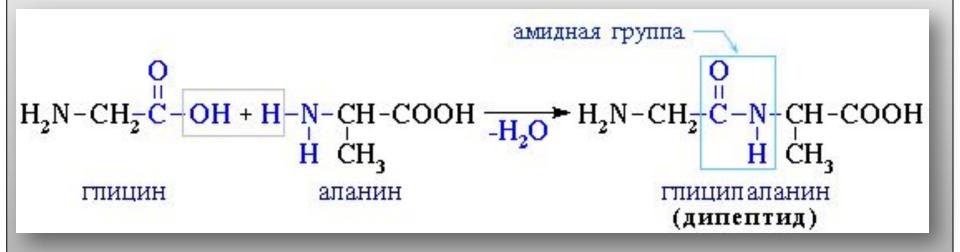


# Образование амидов RCOONH<sub>2</sub>

$$R-C \stackrel{O}{\searrow}_{O-H} + NH_3 \longrightarrow R-C \stackrel{O}{\searrow}_{O^-NH_4^+} \xrightarrow{t^0} R-C \stackrel{O}{\searrow}_{NH_2}$$
 киспота сопь аммония амид

$${
m CH_3-C}$$
  ${
m CH_3-C}$   ${
m CH_3-C}$   ${
m NH_2}$   ${
m HCl}^{\uparrow}$  хлорангидрид ацетамид уксусной кислоты





 $({
m NH_2})_2{
m C}{=}{
m O}$ карбамид (мочевина)

### Галогенангидриды и ангидриды

Образование галогенангидридов:

R-CO-OH + PCl<sub>5</sub> 
$$\longrightarrow$$
 R-CO-Cl + POCl<sub>3</sub> + HClî  
R-CO-OH + SOCl<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  R-CO-Cl + SO<sub>2</sub>î + HClî

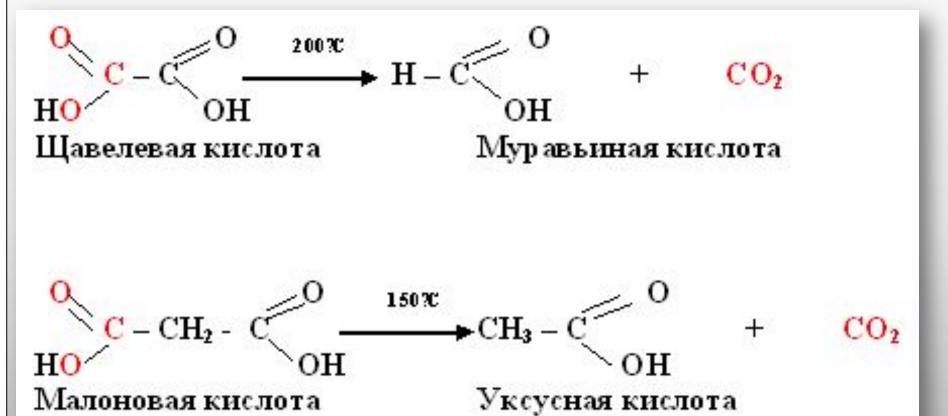
Получение ангидридов:

$$P_2O_5$$
  
R-CO-OH + HO-CO-R  $\longrightarrow$  R-CO-O-CO-R + H $_2$ O  
R-CO-Cl + R'-COONa  $\longrightarrow$  R-CO-O-CO-R' + NaCl

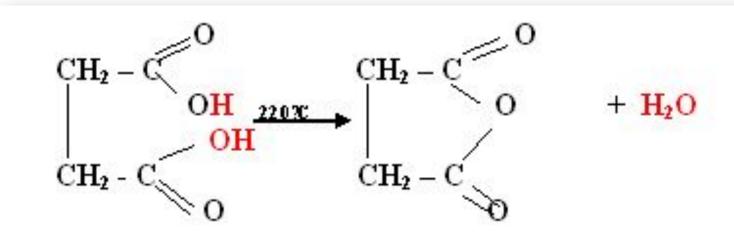
# Галогенирование

# Полное окисление (горение) карбоновых кислот

$$\begin{array}{c} \textbf{CH}_{3}\textbf{COOH} + \textbf{2O}_{2} & \rightarrow & \textbf{2CO}_{2} + \\ \textbf{2H}_{2}^{3}\textbf{O} \end{array}$$

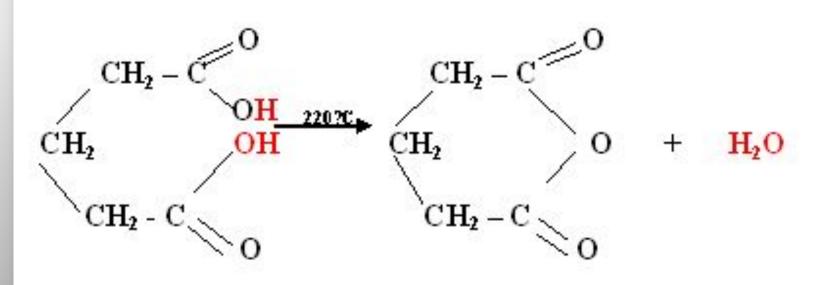


Уксусная кислота



Янтарная кислота

Янтарный ангидрид



Глутаровая кислота

Глутаровый ангидрид

# Получение карбоновых кислот

### 1.Окисление углеводородов:

a)  $R-CH_2-CH_2-R' \xrightarrow{6[O], \text{ Kat.}} R-COOH + HOOC-R'$   $-2H_2O$ 

$$KMnO_4(H^{\dagger}), t ^{\circ}C$$
  
 $R-CH=CH-R' \longrightarrow R-COOH + HOOC-R'$ 

в) окисление ароматических углеводородов

б)

Толуол обесцвечивает раствор КМпО4 (Н+) при нагревании.

#### Окисление алкилбензолов



$$_{\text{CH}_{3}}^{\text{CH}_{3}}$$
  $_{0}$   $_{\text{COOH}}^{\text{COOH}}$   $_{\text{COOH}}^{\text{COOH}}$   $_{0$ 

2. Окисление альдегидов:

$$R-CH=O \longrightarrow R-COOH$$

3. Окисление первичных спиртов:

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} R-CH=O \xrightarrow{[O]} R-COOH$$

• Взаимодействие реактива Гриньяра с диоксидом углерода СО2

$$R-Br$$
  $Mg$   $\delta-\delta+$   $R-MgBr$   $0=C=0$   $\rhoeanmus$   $\Gamma punb яра$ 

 Щелочной гидролиз галогензамещенных углеводородов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода:

$$R-CCl_3 \xrightarrow{3NaOH} [R-C(OH)_3] \xrightarrow{} R-COOH + H_2O$$
 $-3NaC1$ 

 Муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода (П) с порошкообразным гидроксидом натрия:

 $200 \,^{\circ}\text{C, P}$   $H_2\text{SO}_4$ NaOH + CO  $\longrightarrow$  H-COONa  $\longrightarrow$  R—COOH

-NaH SO<sub>4</sub>

## Значимость изучаемой темы

- •Широкое распространение в природе и участие в обменных процессах, протекающих в организме
- •Конечные продукты распада жиров уксусная и другие кислоты.
- •Соли щавелевой кислоты оксалаты. Некоторые из них (например, оксалат кальция) трудно растворимы и часто образуют камни в почках и мочевом пузыре.

### Значимость изучаемой темы

- •Карбоновые
- килоты
  - •Валериановая кислота •Витамин Н (биотин)
  - Арахидоновая кислота
    - Простагландины сильнодействующие биорегуляторы.

# Значимость изучаемой темы

- •Линетол
- •Веронал
- •Валидол

- •ацетат натрия •ацетат свинца (II)
- •бензоат натрия

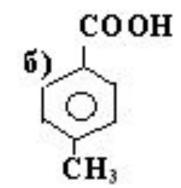
- 1. Функциональную группу СООН содержат молекулы . . .
- Ответ 1 : сложных эфиров
- Ответ 2 : простых эфиров
- Ответ 3 : спиртов
- Ответ 4 : альдегидов
- Ответ 5 : кетонов
- Ответ 6 : карбоновых кислот

- 2. Какое вещество образуется при окислении пропаналя?
- Ответ 1 : пропанол
- Ответ 2 : пропиловый эфир уксусной кислоты
- Ответ 3 : пропионовая кислота
- Ответ 4 : метилэтиловый эфир

- З. Этилацетат можно получить при взаимодействии . . .
- Ответ 1 : метанол + муравьиная кислота
- Ответ 2 : этанол + муравьиная кислота
- Ответ 3: метанол + уксусная кислота
- Ответ 4 : этанол + уксусная кислота

- 4. Для получения 1,5 моль этилового эфира муравьиной кислоты
- израсходовано 138 г этанола. Какова массовая доля выхода эфира
- в % от теоретически возможного?
- Ответ 1 : 50%
- Ответ 2 : 75%
- Ответ 3 : 85%
- Ответ 4 : 95%

#### 1. Назовите соединение по номенклатуре ІИРАС:



а) 3-метилпентановая кислота б) 4-метилбензойная кислота

2. Назовите соединение по номенклатур е ІИРАС, дайте тривиальное название:

a) 
$$CH_2CI - CH_2 - COOH$$

- a)  $CH_2CI CH_2 COOH$
- а) 3-хлорпропановая кислота
- ( β хлорпропионовая)

- б) HOOC CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> COOH
  - б) бутандиовая кислота (янтарная)

 Почему хлорангидриды карбоновых кислот более энергичные ацилирующие реагенты, чем сами кислоты?

 Чем объясняются более кислые (по сравнению со спиртами) свойства карбоновых кислот?

#### Самостоятельная внеаудиторная работа студентов:

Составить 10 тестов первого уровня, 5 тестов второго уровня по тексту лекции.

#### Литература:

#### Основная литература:

- Л.М.Пустовалова
   «Органическая химия» стр.
   174-195
- Дополнительная литература:
- А.С. Егоров и др. «Химия».
   Ростов на Дону «Феникс»,
   2005.
- «Органическая химия».
   Основной курс. Под ред.
   Тюкавкиной Н.А. Москва.
   Дрофа.2003

# Пример выполнения внеаудиторного задания

#### Тесты 1 уровня

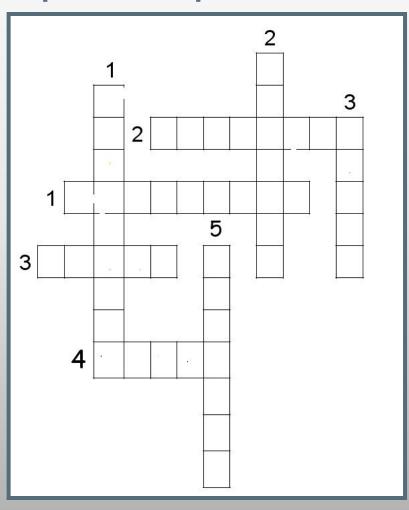
- 1.Среди перечисленных веществ выберите те, которые являются изомерами масляной (бутановой) кислоты:
- -2-метилпропаналь;
- -метилформиат;
- +этилацетат;
- -2-этилпропаналь;
- 2.Укажите гомолог щавелевой кислоты.
- -молочная кислота;
- -муравьиная кислота;
- +2-метилпропандиовая кислота;
- -метакриловая кислота.

#### Тесты 2 уровня

+метанолом

| 1. Олеиновая кислота является |
|-------------------------------|
|                               |
|                               |
| жирной кислотой:              |
| +ненасыщенной.                |
| 2. Метилацетат можно          |
| получить при                  |
| взаимодействии                |
| уксусной кислоты с            |

# Образец – составление кроссворда.



- По вертикали:
- 1.Дикарбоновая кислота
- 🕨 (щавелевая)
- По горизонтали:
- 1. Простейшая монокарбоновая кислота
- (метановая)