Карбоновые кислоты

I. Классификация

1.В зависимости от количества карбоксильных групп карбоновые кислоты бывают:

1) одноосновные кислоты

2) двухосновные кислоты

$HOOC - COOH$ — **щавелевая кислота**
этандиовая кислота

$HOOC - CH_2 - COOH$ — **малоновая кислота**
пропандиовая кислота

$HOOC - CH_2 - CH_2 - COOH$ — **янтарная кислота**
бутандиовая кислота

3) многоосновные кислоты

$$HOOC - CH_2 - \underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - CH_2 - COOH$$

лимонная кислота
3-гидрокси-3-карбокси-пентандиовая

2. В зависимости от строения углеводородного скелета кислоты бывают:

1) алифатические кислоты

- насыщенные

$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = O$$

- ненасыщенные

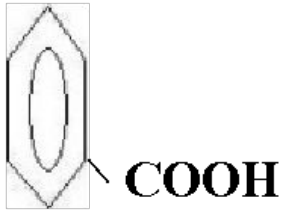
$$CH_2 = CH - COOH$$

акриловая кислота (пропеновая)

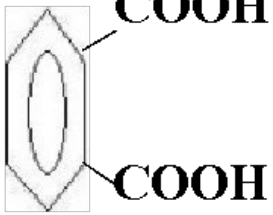
$$CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COOH$$

метакриловая кислота (2-метилпропеновая)

2) ароматические кислоты



бензойная кислота



фталевая кислота

II. Изомерия и номенклатура

1. Тривиальная (эмпирическая) номенклатура:

Насыщенные карбоновые кислоты

$H - COOH$ муравьиная кислота

$CH_3 - COOH$ уксусная кислота

$CH_3 - CH_2 - COOH$ пропионовая кислота

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$ масляная кислота

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$ валериановая кислота

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$ капроновая кислота

$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$ пальметиновая кислота

$CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$ стеариновая кислота

Ненасыщенные карбоновые кислоты

$CH_2 = CH – COOH$ акриловая кислота

$CH_3 – CH = CH – COOH$ кротоновая кислота

$CH_3 – (CH_2)_7 – CH = CH – (CH_2)_7 – COOH$ олеиновая кислота

$CH_3 – (CH_2)_4 – CH = CH – CH_2 – CH = CH – (CH_2)_7 – COOH$

линолевая кислота

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 – CH = CH – CH_2 – CH = CH – CH_2 – CH = CH – (CH_2)_7 – COOH \end{array}$$

линоленовая кислота

Двухосновные карбоновые кислоты

$HOOC – COOH$ щавелевая кислота

$HOOC – CH_2 – COOH$ малоновая кислота

$HOOC – (CH_2)_2 – COOH$ янтарная кислота

$HOOC – (CH_2)_3 – COOH$ глутаровая кислота

$HOOC – (CH_2)_4 – COOH$ адипиновая кислота

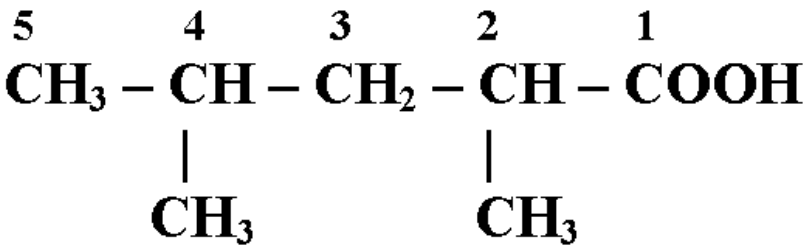
2. Рациональная номенклатура:

$$\overset{\delta}{CH_3} - \overset{\gamma}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}} - \overset{\beta}{CH_2} - \overset{\alpha}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}} - COOH$$

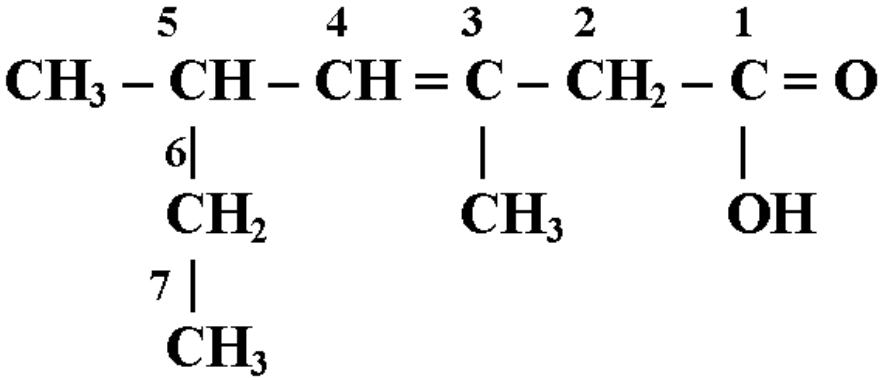
α, γ – диметилвалериановая кислота

α – метилизокапроновая кислота

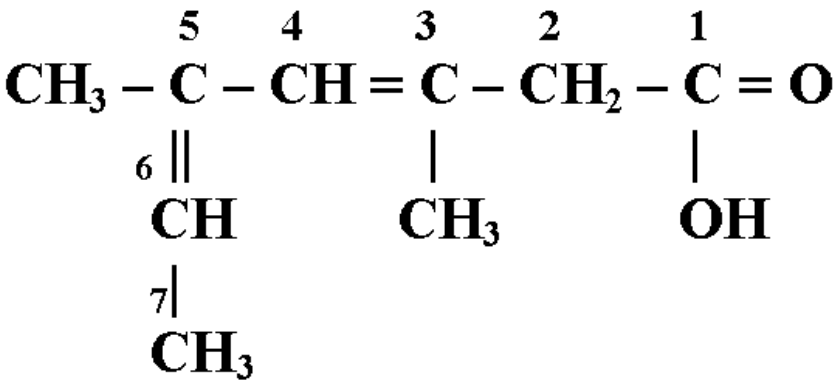
3. Систематическая (ИЮПАК) номенклатура:



2,4 – диметилпентановая кислота



3,5 – диметилгептен – 3 – овая кислота



3, 5 – диметилгептадиен – 3, 5 – овая кислота

При отщеплении -OH от карбоксильной группы образуются - ацилы

$H - C = O$ — формил, метаноил

$CH_3 - C = O$ — ацетил, этаноил

$CH_3 - CH_2 - C = O$ — пропиоил, пропаноил

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C = O$ — бутирил, бутаноил

При отщеплении H^+ образуются карбоксилат – анионы

$$H-C(=O)-O^-$$

формиат, метаноат

$$CH_3-C(=O)-O^-$$

ацетат, этаноат

$$CH_3-CH_2-C(=O)-O^-$$

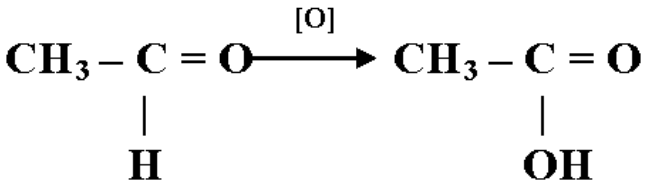
пропионат, пропаноат

$$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-O^-$$

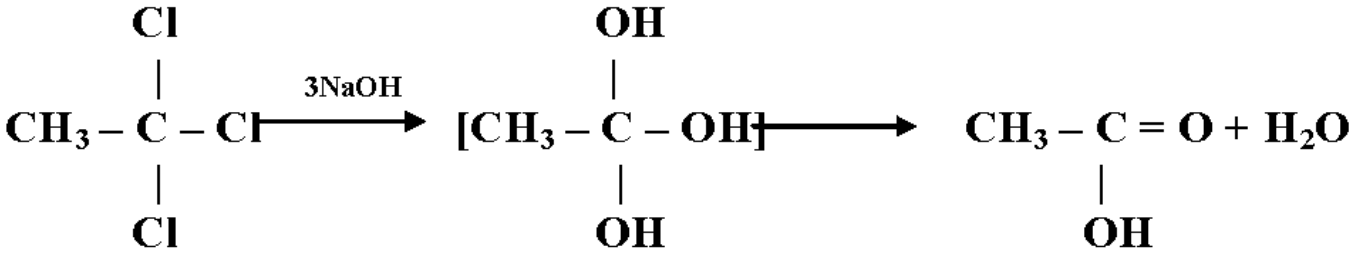
бутират, бутаноат

III. Способы получения

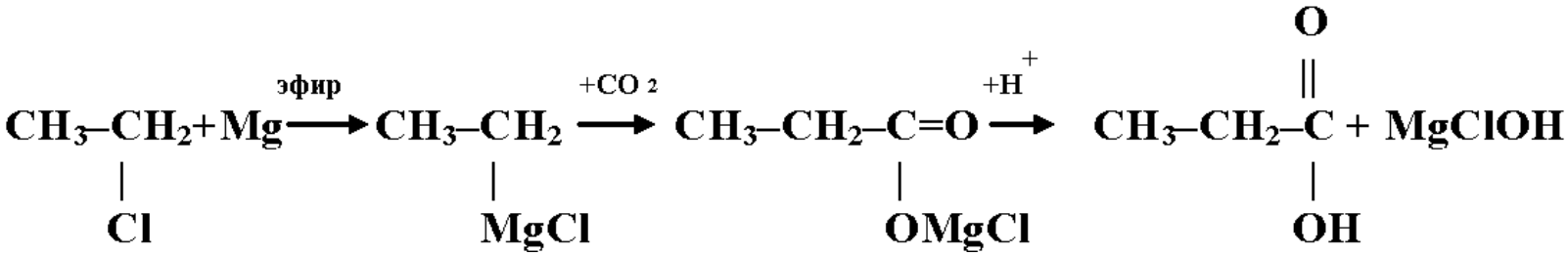
1. окисление альдегидов:



2. гидролиз тригалогенопроизводных углеводородов:



3. реакция карбоксилирования:



4. Реакция оксосинтеза:

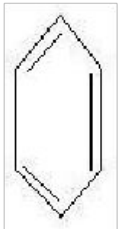
$$CH_2 = CH - CH_3 + CO + H_2O \longrightarrow \begin{cases} CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH \\ CH_3 - \underset{\underset{COOH}{|}}{CH} - CH_3 \end{cases}$$

5. Омыление нитрилов:

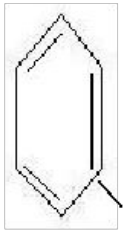
$$CH_3 - C \equiv N + 2H_2O \longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = O + NH_3 \uparrow$$

нитрил уксусной кислоты

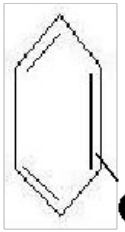
6. Получение карбоксильной группы в ароматическом кольце:



$$+ \quad CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3}$$



$$CH_3 \xrightarrow{KMnO_4 + H_2O}$$



$$COOH$$

IV. Химические свойства

1. Кислотные свойства: расщепление $O \overset{|}{\underset{|}{-}} H$

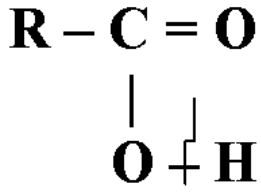
$$H-\overset{\delta_1^+}{C}=\overset{\delta_1^-}{O}\ (-O-H) \quad > \quad CH_3-\overset{\delta_2^+}{C}=\overset{\delta_2^-}{O}\ (-O-H) \quad > \quad CH_3-CH_2-\overset{\delta_3^+}{C}=\overset{\delta_3^-}{O}\ (-O-H) \quad > \quad CH_3-CH(CH_3)-\overset{\delta_4^+}{C}=\overset{\delta_4^-}{O}\ (-O-H)$$

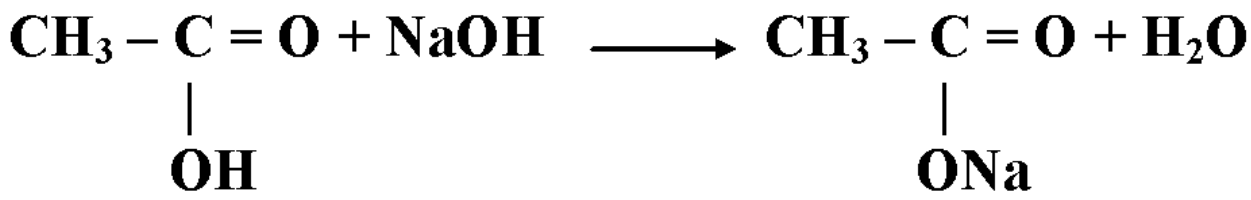
$$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+ > \delta_4^+$$

Кислоты слабые электролиты

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O \quad + \quad H_2O \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O^-}{|}}{C}=O \quad + \quad H_3O^+$$

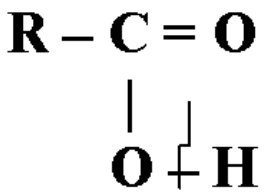
1) образование солей:





натриевая соль уксусной кислоты,
ацетат натрия

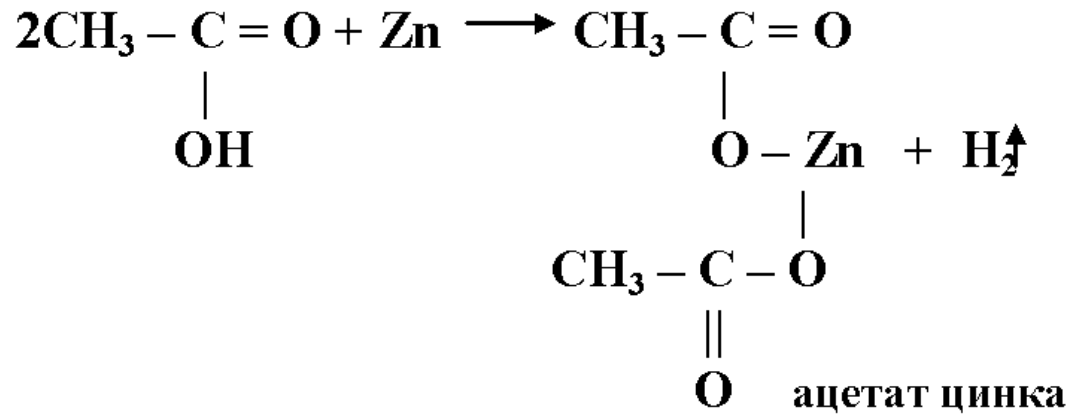
Взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом натрия

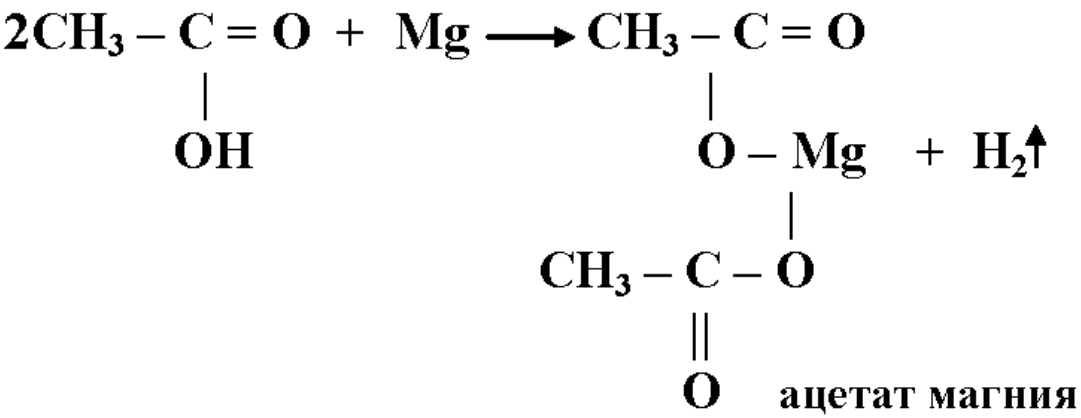


$$2\,CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=O + H_2O + CO_2$$

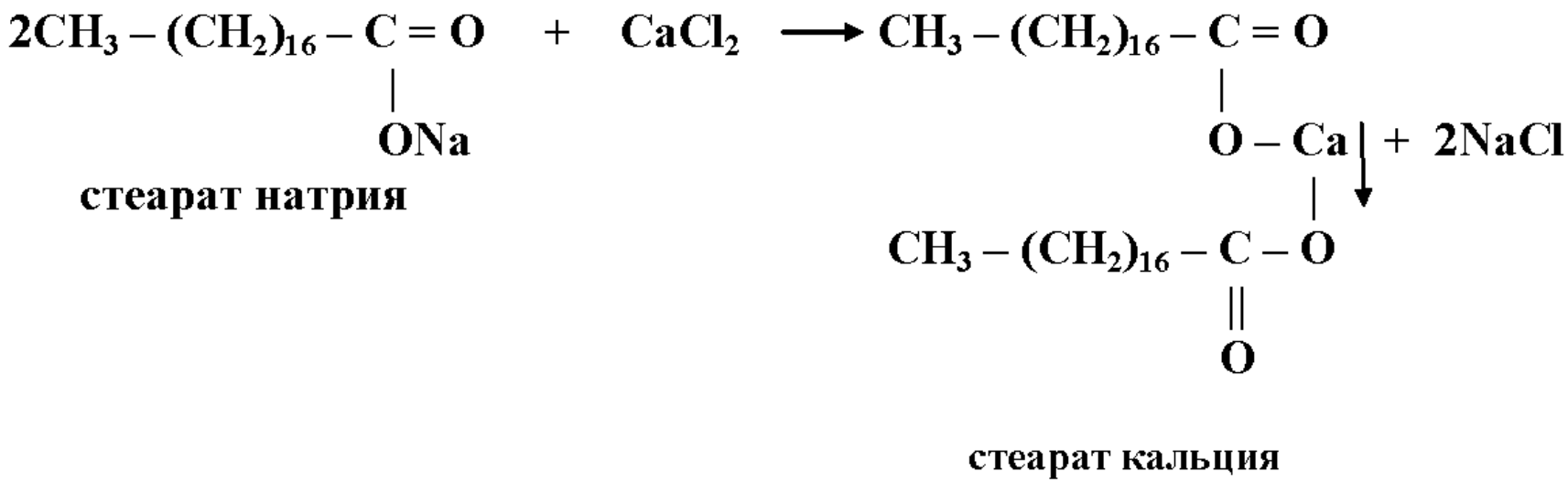
натриевая соль уксусной кислоты,
ацетат натрия

Взаимодействие уксусной кислоты с металлами





Образование кальциевых солей жирных кислот

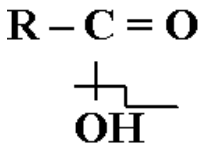


Выделение жирных кислот из мыла

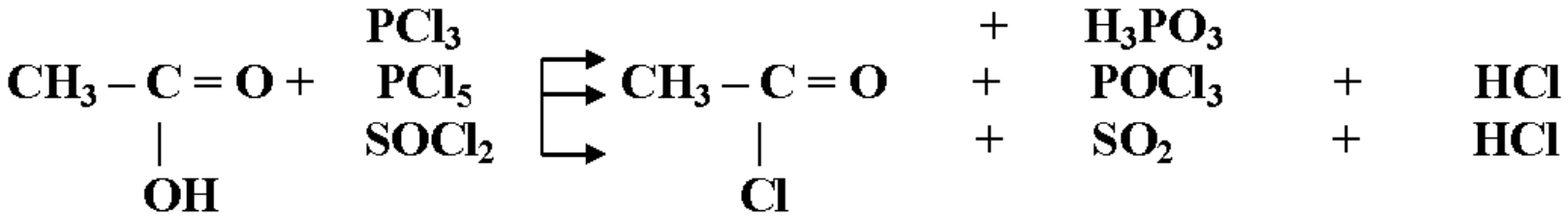
$$2CH_3-(CH_2)_{16}-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=O + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3-(CH_2)_{16}-COOH + Na_2SO_4$$

стеарат натрия

2. Образование функциональных производных карбоновых кислот:

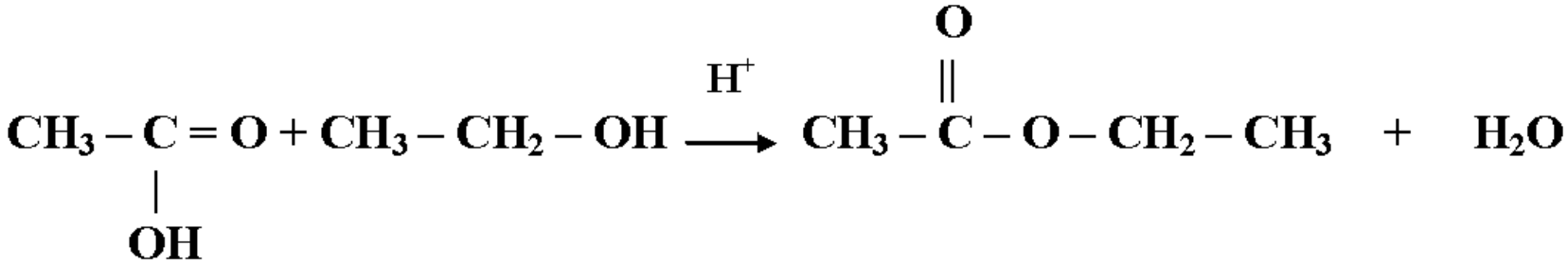


а) образование галогенангидридов карбоновых кислот



хлорангидрид уксусной кислоты
(ацетилхлорид)

б) образование сложных эфиров



этиловый эфир уксусной кислоты
этилацетат

в) образование амидов:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O \quad + \quad NH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{\underset{ONH_4}{|}}{C}=O \xrightarrow{t^\circ} CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}=O$$

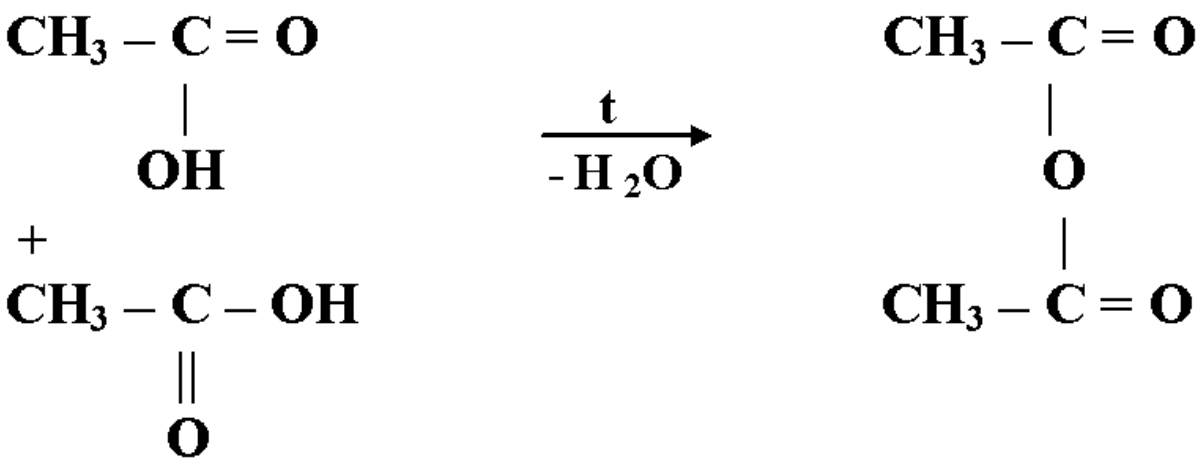
ацетат аммония — амид уксусной кислоты ацетамид

г) образование нитрилов:

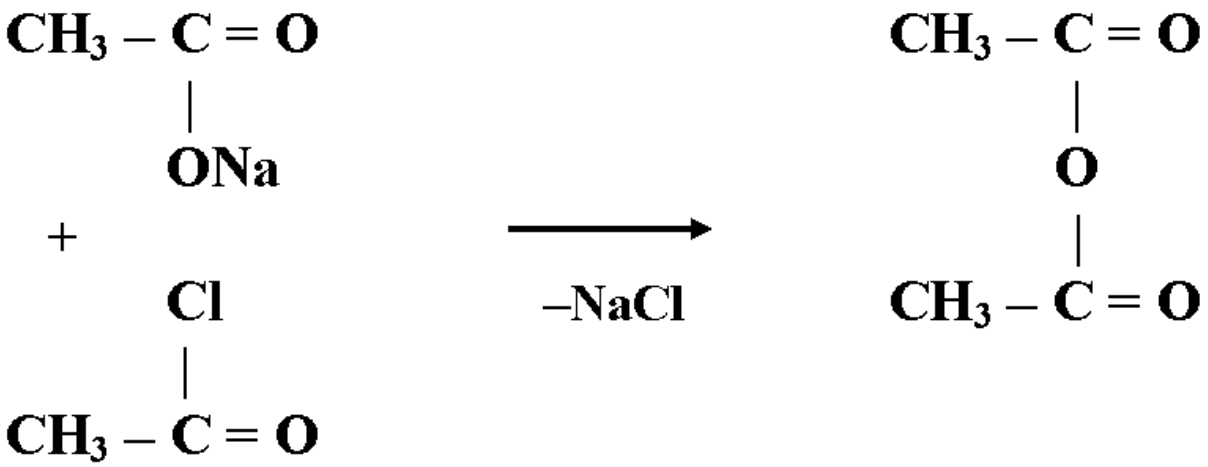
$$CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}=O \xrightarrow{P_2O_5} CH_3-C\equiv N \quad + \quad H_2O$$

нитрил уксусной кислоты
этаннитрил

д) образование ангидридов карбоновых кислот:



андигид уксусной кислоты



3. Реакции функциональных производных карбоновых кислот:

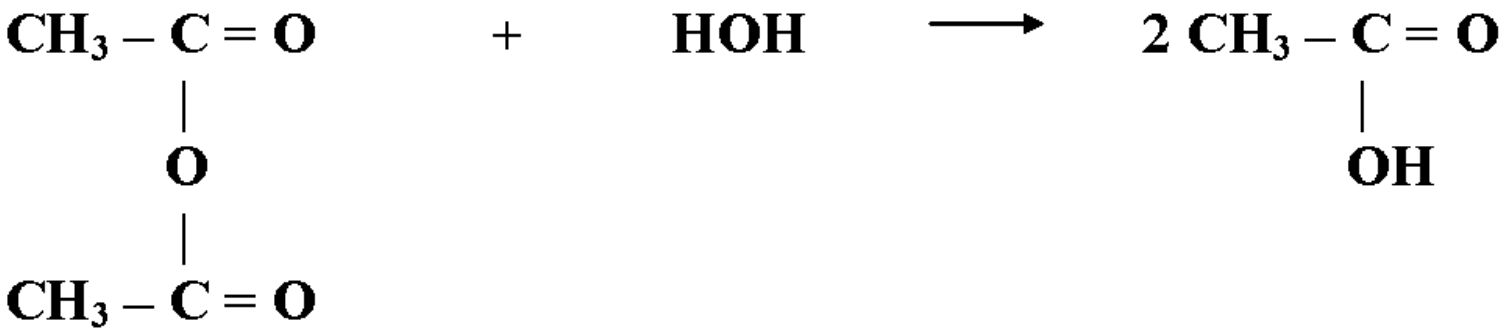
1) реакции галогенангидридов

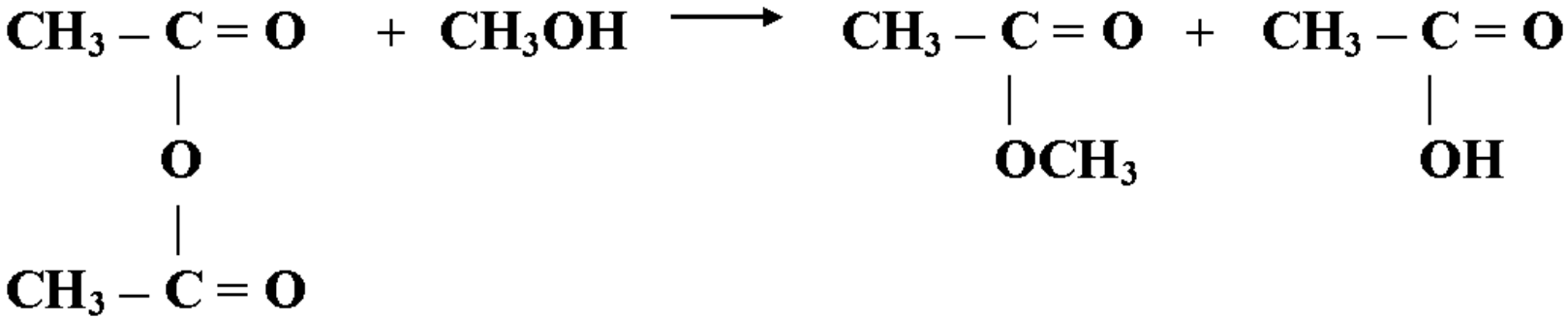
$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=O + HOH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O + HCl$$

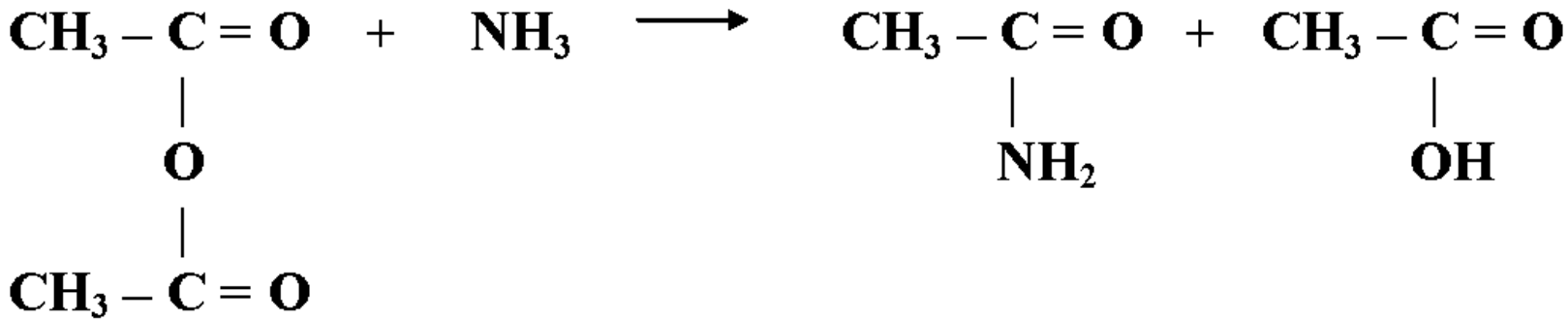
$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=O + CH_3OH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{C}=O + HCl$$

$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=O + 2NH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}=O + NH_4Cl$$

2) реакции ангидридов карбоновых кислот







3) реакции солей карбоновых кислот

$$CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=O + HOH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O + NaOH$$

4. Реакции восстановления:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O \xrightarrow{[H]} CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O \xrightarrow{[H]} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} \xrightarrow{[H]} CH_3-CH_3$$

5. Реакции окисления:

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{[O]} \overset{\gamma}{CH_3}-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\alpha}{\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}}-COOH$$

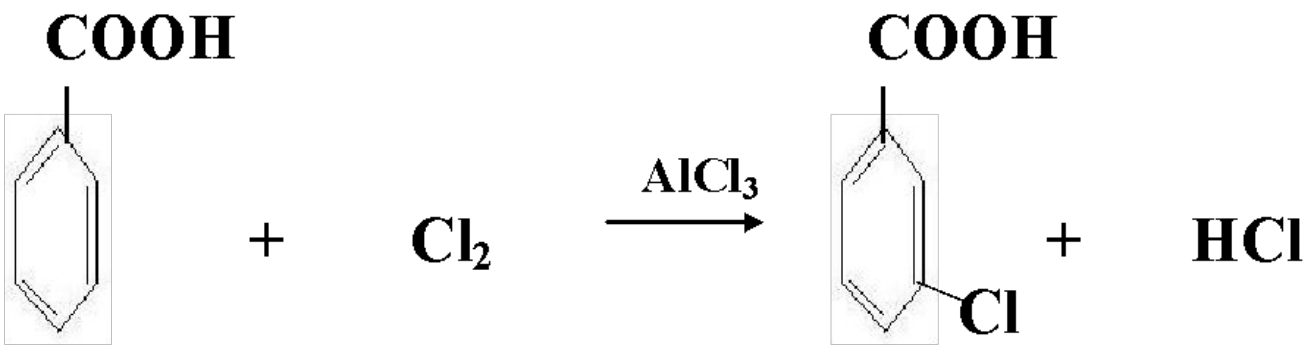
α – гидрокси – α – метилмасляная кислота

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O \xrightarrow[\text{оксидаза}]{[O]\ \text{фермент}} \overset{\gamma}{CH_3}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\beta}{CH}}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\alpha}{CH_2}}-C=O$$

6. Реакции замещения:

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O + Cl_2 \xrightarrow{P} CH_3-\overset{\overset{Cl}{|}}{CH}-COOH + HCl$$

7. Реакции ароматических карбоновых кислот:



Карбоксильная группа – заместитель II рода, в реакциях электрофильного замещения направляет следующий заместитель в мета-положение

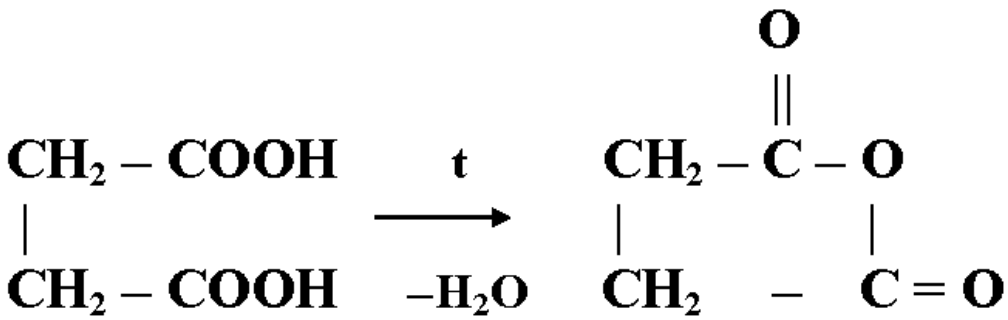
8. Реакции двухосновных карбоновых кислот:

1) реакции декарбоксилирования

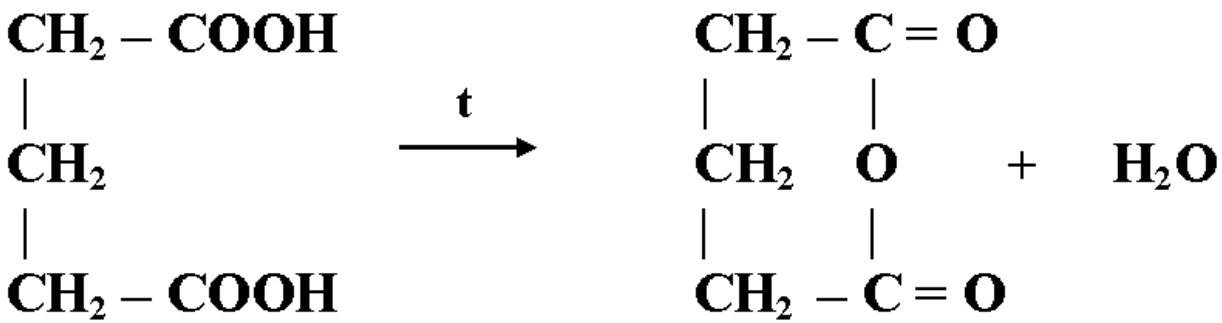
$$HOOC - COOH \xrightarrow[-CO_2]{t} H - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = O$$

$$HOOC - CH_2 - COOH \xrightarrow[-CO_2]{t} CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = O$$

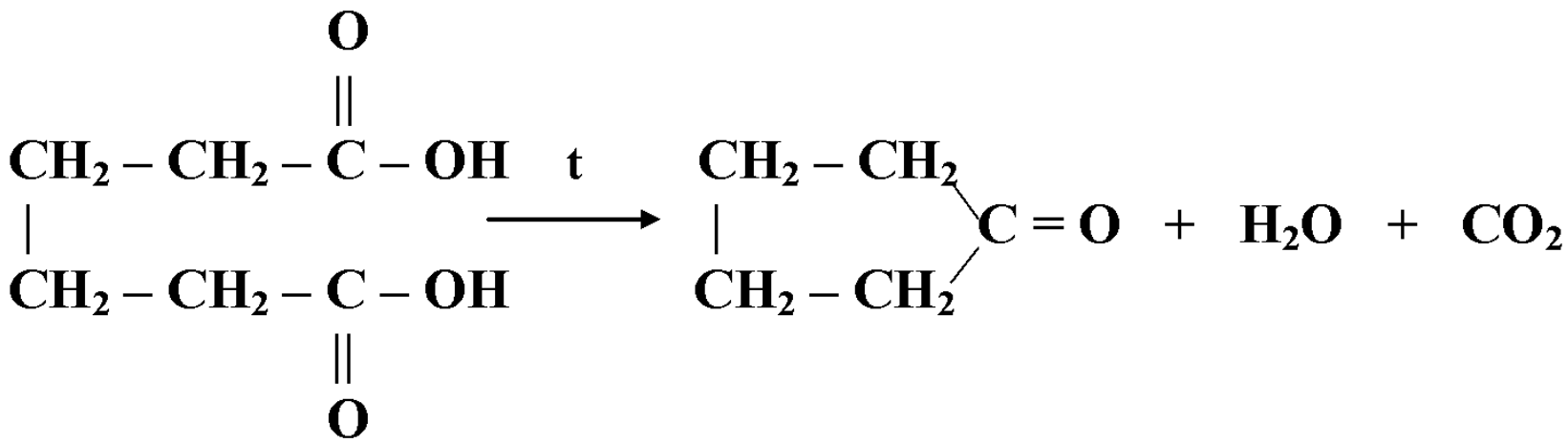
2) реакции дегидратации:



янтарная кислота ангидрид янтарной кислоты



глутаровая кислота ангидрид глутаровой кислоты



адипиновая кислота **циклопентанон**

Синтез карбоновых кислот при помощи малоновой кислоты:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} + 2C_2H_5OH \xrightarrow{H^+} \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{C_2H_5ONa}$$

$$\left[\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CH \\ COOC_2H_5 \end{array}\right]^- Na^+ + CH_3-CH_2Cl \xrightarrow[-\,NaCl]{} \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH-CH_2-CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow[-\,2C_2H_5OH]{+H_2O}$$

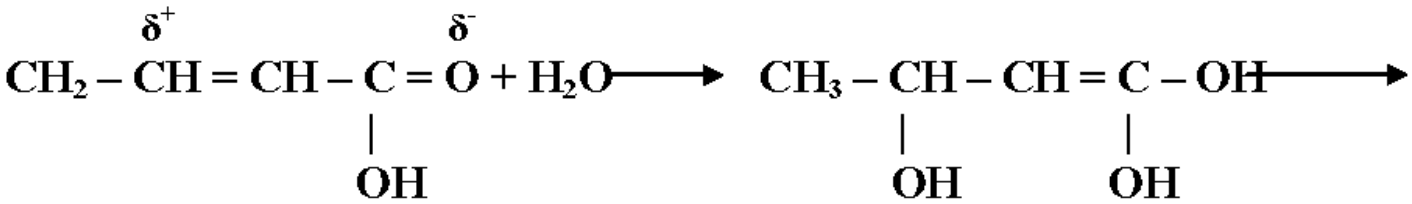
натрий малоновый эфир

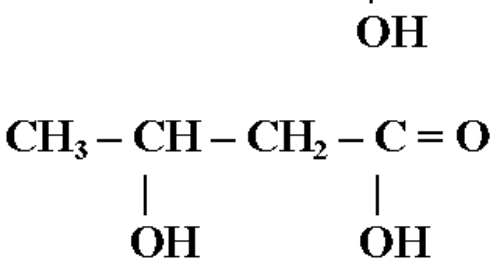
этилмалоновая кислота

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH-CH_2-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} \xrightarrow[-\,CO_2]{t} CH_3-CH_2-CH_2-COOH$$

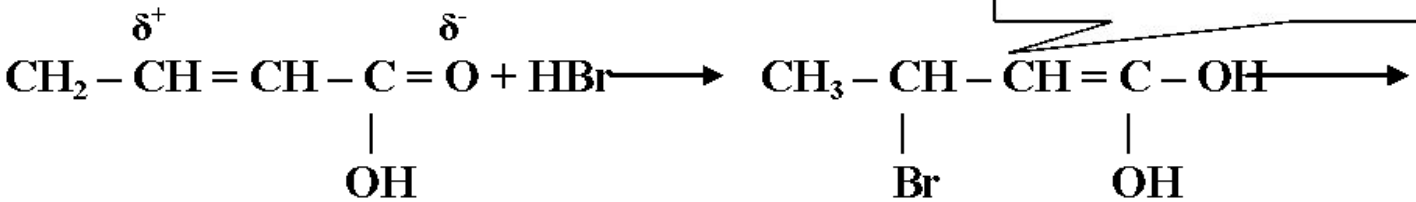
масляная кислота

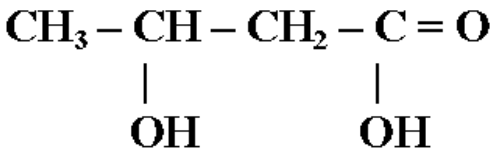
9. Реакция ненасыщенных карбоновых кислот (двойные связи в сопряжении относительно друг друга)

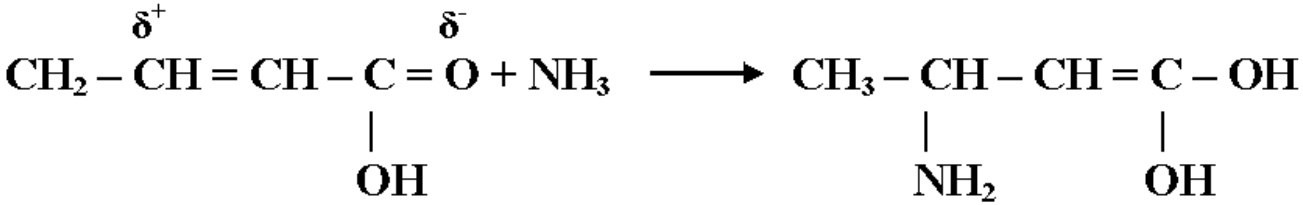




В этом случае водород всегда направляется в α- положение относительно углерода карбоксильной группы







Если двойные связи изолированные относительно друг друга, то реакция идёт по правилу Марковникова

$$CH_2 = CH - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = O + HBr \longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = O$$

Взаимодействие олеиновой кислоты с бромной водой

$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH + Br_2 \longrightarrow$$

олеиновая кислота

$$\longrightarrow CH_3 - (CH_2)_7 - CHBr - CHBr - (CH_2)_7 - COOH$$

Происходит обесцвечивание раствора

Реакция разложения муравьиной кислоты

$$H-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

Определение непредельности жиров

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - CH_2 - CH{=}CH - R_1 \\ | \\ CH - O - CO - CH_2 - CH{=}CH - R_2 \\ | \\ CH_2 - O - CO - CH_2 - CH{=}CH - R_3 \end{array} + Br_2 \longrightarrow$$

Жир – сложный эфир глицерина и высших карбоновых кислот

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 - O - CO - CH_2 - CHBr - CHBr - R_1 \\ | \\ CH - O - CO - CH_2 - CHBr - CHBr - R_2 \\ | \\ CH_2 - O - CO - CH_2 - CHBr - CHBr - R_3 \end{array}$$

Происходит обесцвечивание раствора