

Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Тема 7. Алифатические карбоксильные (карбоновые) кислоты

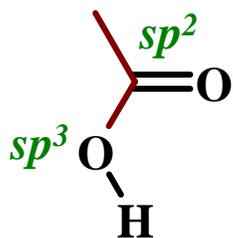
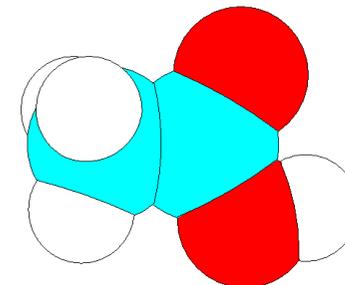
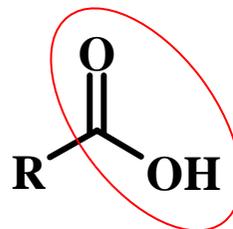
1. Строение молекул и номенклатура карбоксильных (карбоновых) кислот.
2. Методы получения алифатических карбоксильных (карбоновых) кислот.
3. Реакционная способность карбоксильных (карбоновых) кислот: кислотные свойства; образование и взаимопревращения функциональных производных.
4. Непредельные карбоксильные (карбоновые) кислоты.
5. Двухосновные карбоксильные (карбоновые) кислоты
6. Карбамид (мочевина) как производное угольной кислоты

Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

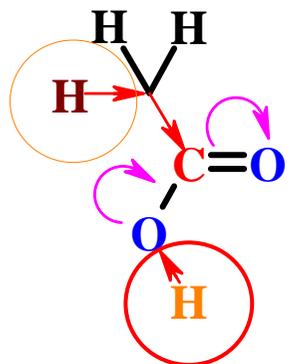
Функциональная группа карбоксильных (карбоновых) кислот – **COOH**

«**Карбоксил** = **карбонил** + **гидроксил**»

Карбоксильные (карбоновые) кислоты:

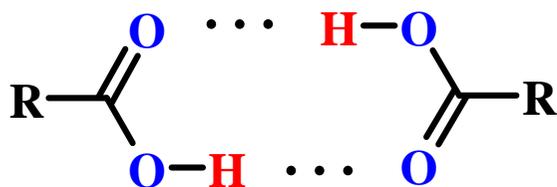


Атомы углерода и кислорода *карбонильной группы* находятся в sp^2 -гибридном состоянии, *гидроксильный атом кислорода* – в sp^3 -гибридном состоянии. Карбонильная группа и две ее σ -связи **C-C** и **C-O** лежат в одной плоскости



Электронная плотность в **карбоксильной группе** перераспределена таким образом, что она обеспечивает увеличенную подвижность *гидроксильного атома водорода (кислотные свойства)*.

Электроноакцепторность ее *карбонильной группы* обуславливает также повышенную подвижность *атомов водорода в α -положении*.

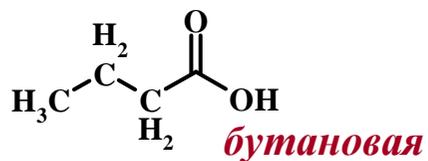


Образование *дважды H-связанных димеров* обуславливает повышенные температуры плавления и кипения карбоксильных кислот

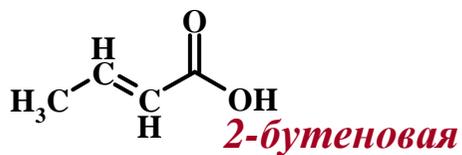
Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Классификация карбоксильных (карбоновых) кислот:

Насыщенные /



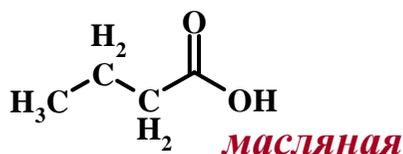
ненасыщенные /



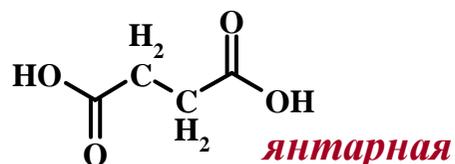
алициклические



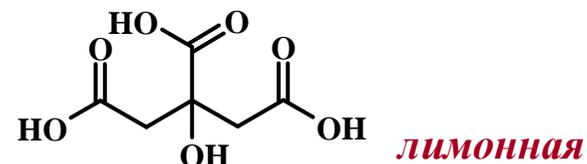
Одно- /



двух- /



трех- и более основные

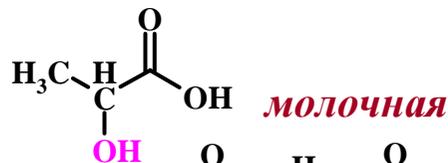


С дополнительной функциональной группой:

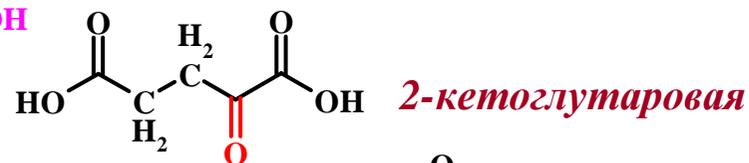
• галогензамещенные



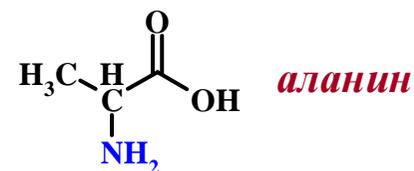
• гидроксикислоты



• оксо(кето)кислоты



• аминокислоты



Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

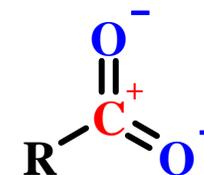
Номенклатура карбоксильных кислот

Карбоксильная группа **начинает** главную углеродную цепь молекулы

Название = родоначальный углеводород + -овая кислота

Алициклы: **Название** = родоначальный углеводород + карбоновая кислота

Группа **-COOH** как заместитель: карбокси-



Кислотные остатки карбоксильных кислот (в солях и эстерах):

Название кислотного остатка = родоначальный углеводород + -оат

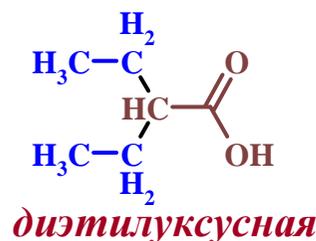
Алициклы:

Название кислотного остатка = родоначальный углеводород + -карбоксилат

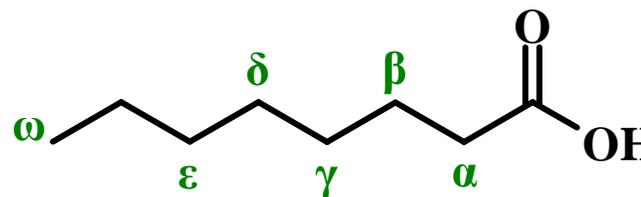
ИЮПАК разрешает использование тривиальных названий
большинства *карбоксильных кислот*, НО НЕ их солей и эстеров

Рецидивы рациональной номенклатуры:

карбоксильные кислоты рассматриваются
как производные *уксусной кислоты*

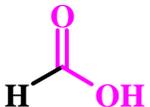
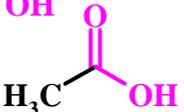
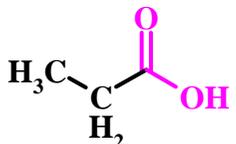
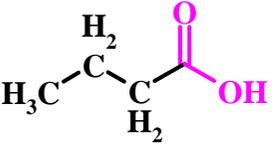
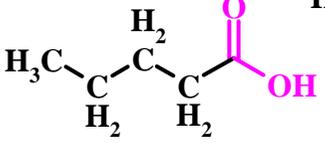
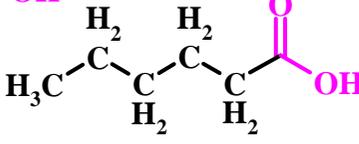


Применение букв греческого алфавита
(устаревшее):



Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Номенклатура карбоксильных кислот

	<u>ИЮПАК:</u>	<u>Тривиальное:</u>	<u>Соль / эстер:</u>
	метановая	муравьиная	формиат
	этановая	уксусная	ацетат
	пропановая	пропионовая	пропионат
	бутановая	масляная	бутаноат
	пентановая	валериановая	пентаноат
	гексановая	капроновая	...
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	додекановая	лауриновая	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	тетрадекановая	миристиновая	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	гексадекановая	пальмитиновая	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	октадекановая	стеариновая	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	эйкозановая	арахиновая	

Одноосновные
насыщенные
карбоксильные
кислоты

Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Номенклатура карбоксильных кислот

	<u>ИЮПАК:</u>	<u>Тривиальное:</u>	<u>Соль / эстер:</u>
	пропеновая	акриловая	акрилат
	метилпропеновая	метакриловая	метакрилат
	3-бутеновая	винилуксусная	3-бутеноат
	2-бутеновая	кротоновая	2-бутеноат
	пропиновая	пропиоловая	пропиноат
	2-бутиновая	тетроловая	2-бутиноат

Все двойные связи – в *цис*-конфигурации:



олеиновая



линолевая

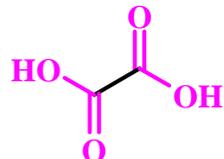
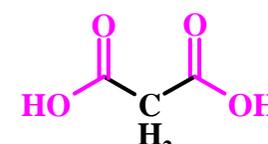
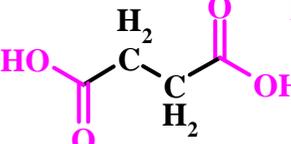
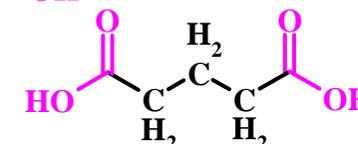
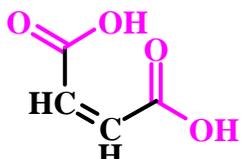


линоленовая

Одноосновные
ненасыщенные
карбоксильные
кислоты

Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Номенклатура карбоксильных кислот

	<u>ИЮПАК:</u>	<u>Тривиальное:</u>	<u>Соль / эстер:</u>
	этандиовая	щавелевая	оксалат
	пропандиовая	малоновая	малонат
	бутандиовая	янтарная	сукцинат
	пентандиовая	глутаровая	пентандиоат, глутарат
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	гександиовая	адипиновая	адипинат
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	гептандиовая	пимелиновая	
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	октандиовая	пробковая	
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	нонандиовая	азелаиновая	
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	декандиовая	себациновая	
	<u>цис</u> -бутендиовая	малеиновая	малеинат
	<u>транс</u> -бутендиовая	фумаровая	фумароат

Двухосновные
карбоксильные
кислоты

Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

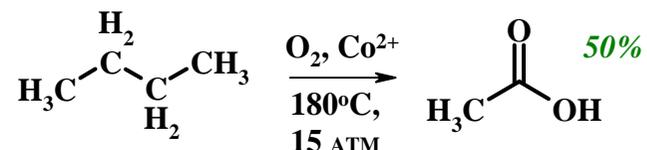
Способы получения карбоксильных кислот

1. Промышленные методики

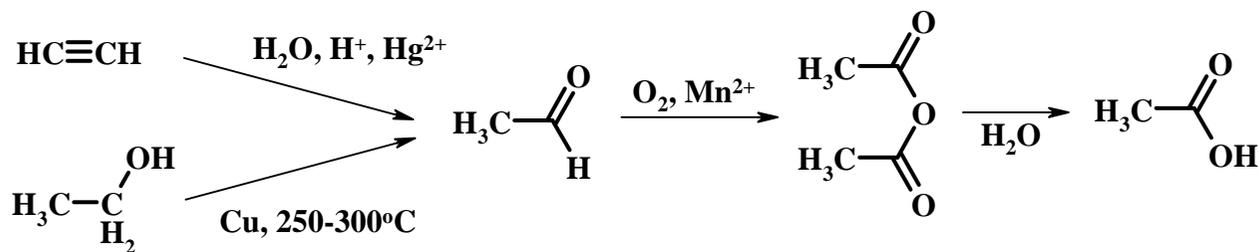
Окисление углеводородов кислородом воздуха (MnO_2 , 100-500°C, 1-200 атм)

Фракция C_4 - C_8 : $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \dots$

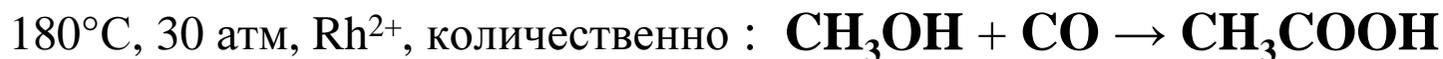
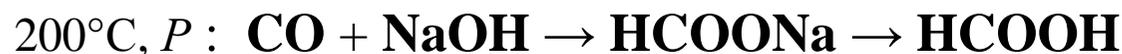
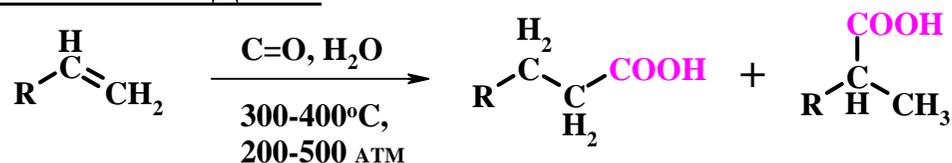
Фракция C_{16} - C_{30} : смесь высших кислот C_{10} - $\text{C}_{20} \rightarrow$ производство мыла



Пищевой уксус (9% водный р-р CH_3COOH) - окисление этанола кислородом воздуха с помощью ферментов бактерий *Acetobacter*



Оксосинтетические методики



Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Способы получения карбоксильных кислот

2. Лабораторные методики

Окисление (и/или озонирование) алкенов и алкинов

ТЕМА 3

10°C, спирт, $\text{KMnO}_4 + \text{KIO}_4$, количественно:



азелаиновая

Галоформная реакция

ТЕМЫ 4-6



Окисление первичных спиртов

ТЕМА 5

Окисление альдегидов

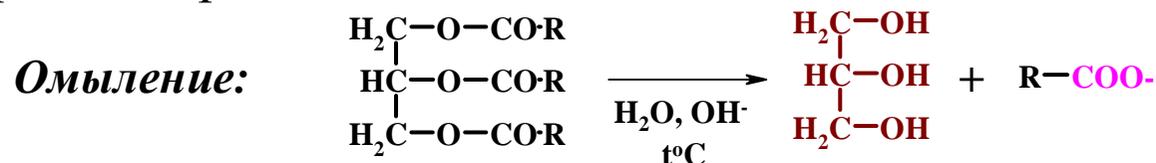
ТЕМА 6

Гидролиз нитрилов



Гидролиз жиров

ТЕМА 4



Натриевые и калиевые соли высших карбоксильных кислот

(стеариновой, пальмитиновой и т.п.) – мыла.

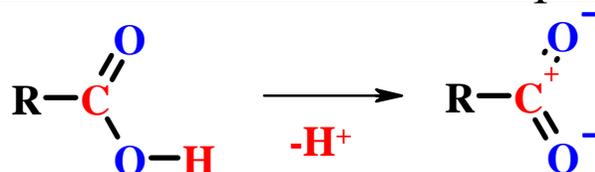
До середины XX века получались гидролизом природных жиров.



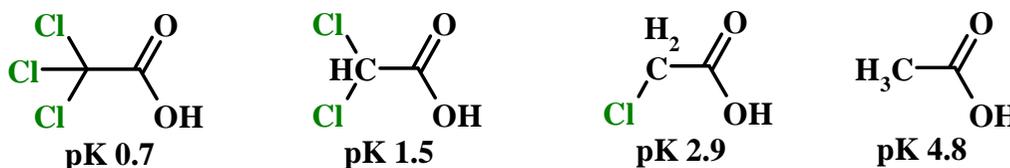
Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Реакционная способность карбоксильных кислот

1. Кислотные свойства – диссоциация и солеобразование

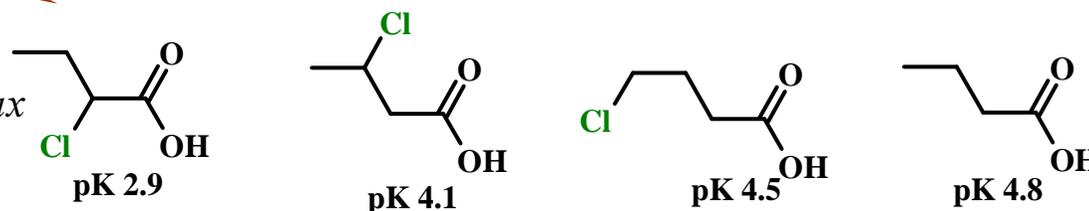


Увеличение числа
электроноакцепторных
групп:

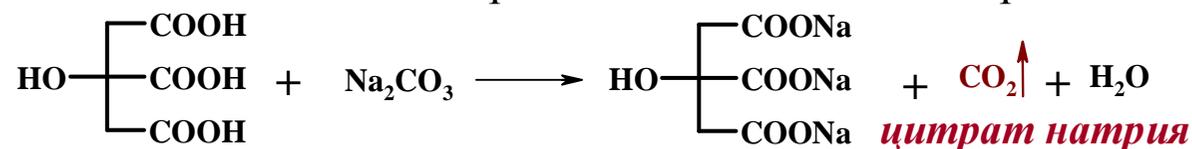


Увеличение
кислотности

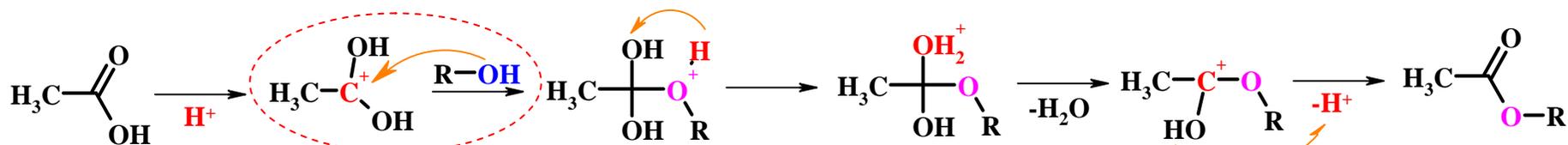
Приближенность
электроноакцепторных
групп к COOH :



Соли получают взаимодействием карбоксильных кислот с карбонатами металлов:



2. Реакция эстерификации. Эстеры = сложные эфиры

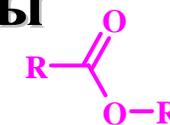


Стадия, определяющая
скорость реакции

Мостиковый атом кислорода в молекуле 10
эстера ранее принадлежал молекуле спирта!!!

Органическая химия (Б/Т) – карбоксильные кислоты

Реакционная способность карбоксильных кислот



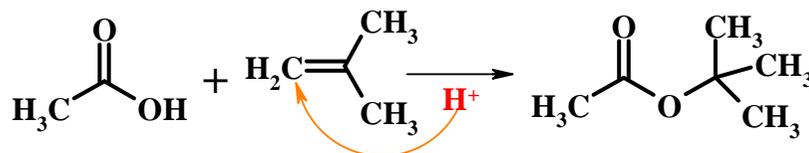
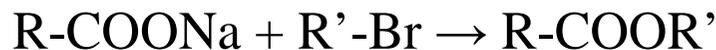
2. Реакция эстерификации. *Эстеры* = сложные эфиры

Эстерификация сильно замедляется при наличии **стерических затруднений**.

Скорость эстерификации: *метанол* > *первичные* > *вторичные* > *третичные* спирты

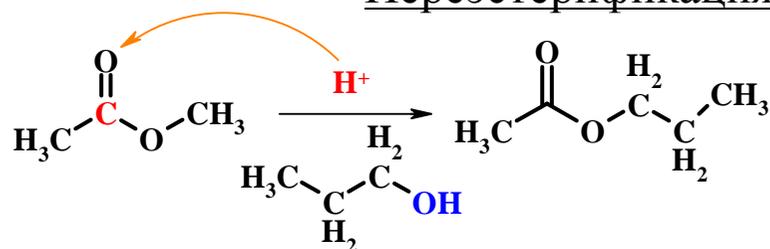
Эстерификация обратима: в присутствии избытка воды эстеры подвергаются гидролизу (омылению).

Другие
способы
получения
эстеров:

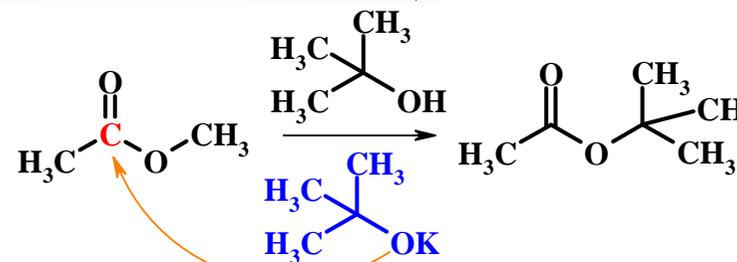


Номенклатура **эстеров**:
спиртовый остаток +
кислотный остаток +
-(о)ат

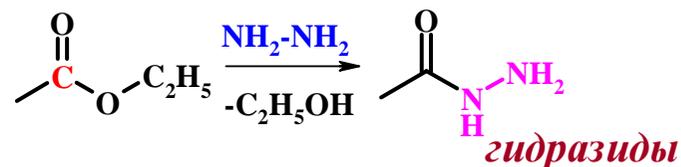
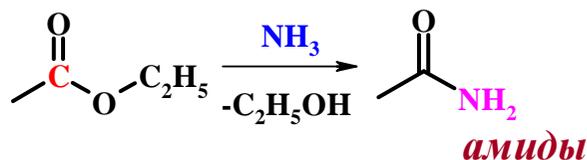
Переэстерификация (**кислотный** или **щелочной** катализ):



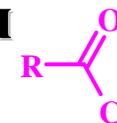
*Регулируется
правилом
Ле-Шателье!*



Взаимодействие с **нуклеофильными** реагентами:



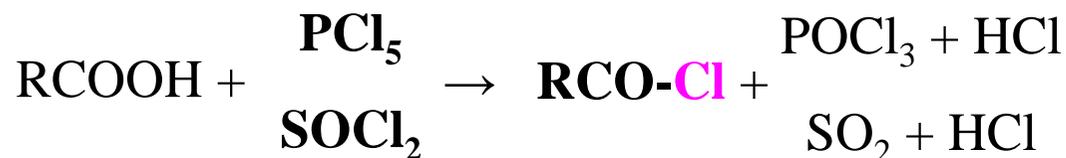
Органическая химия (Б/Т) – карбоксильные кислоты



Реакционная способность карбоксильных кислот

3. Образование и химические свойства галогенангидридов карбоксильных К-Т

Получаются при
взаимодействии кислот с
галогенидами фосфора и серы:

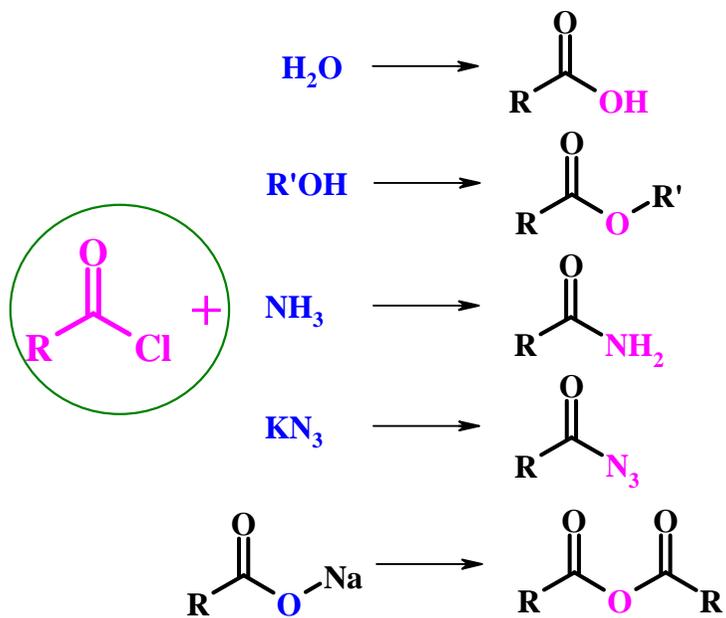


Как вариант: PCl_3 , PBr_3 , PI_3 , $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, SO_2Cl_2 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3/\text{CCl}_4 \dots$

Номенклатура: **родоначальный углеводород** + **-ойл хлорид/бромид/...**

Или: **хлор/бром/...** **ангидрид** ... **кислоты**

Используются для введения ацильного остатка **R-CO-**



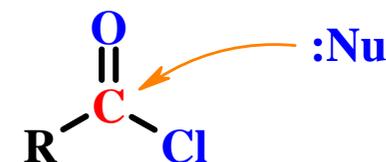
кислоты

эстеры

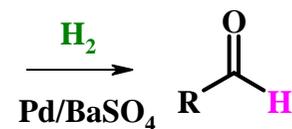
амиды кислот

азиды кислот

ангидриды кислот



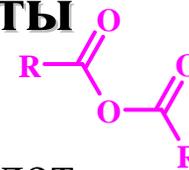
Электрофильность карбонильного углерода в хлорангидридах увеличена



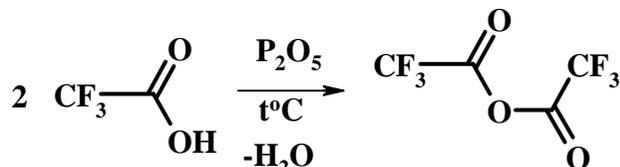
альдегиды по Роземунду

Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Реакционная способность карбоксильных кислот



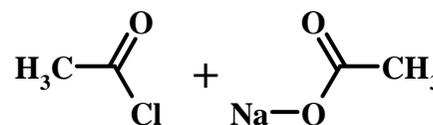
4. Образование и химические свойства ангидридов карбоксильных кислот



трифторуксусный ангидрид

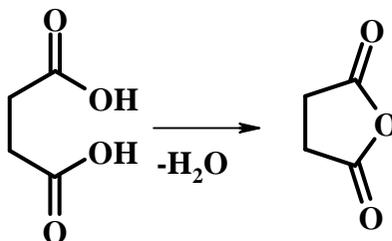
Название – по карбоксильной кислоте

Чтобы избежать образования побочных продуктов конденсации:



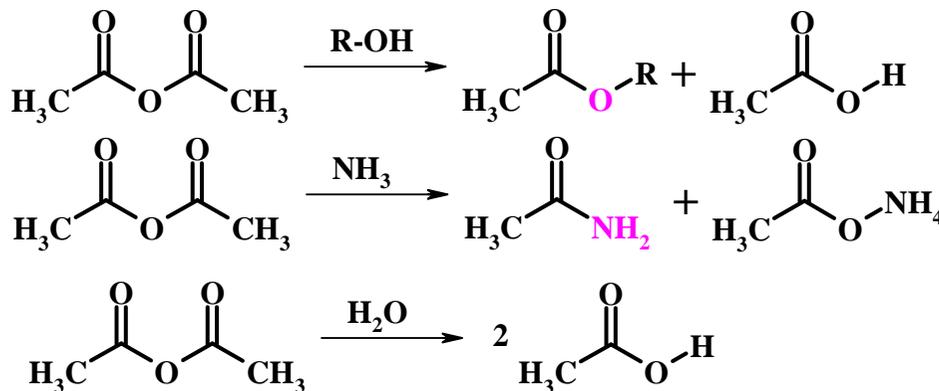
уксусный ангидрид

Двухосновные кислоты образуют циклические ангидриды:

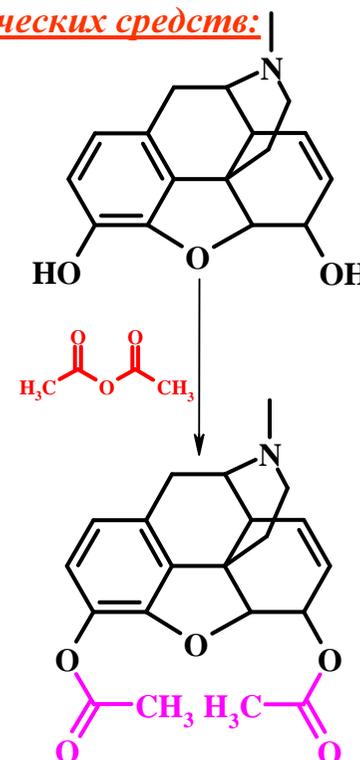


Входит в список прекурсоров наркотических средств:

Используются для введения ацильного остатка R-CO-, менее активны по сравнению с *хлорангидридами*

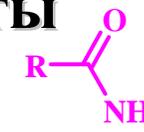


Достаточно легко гидролизуются



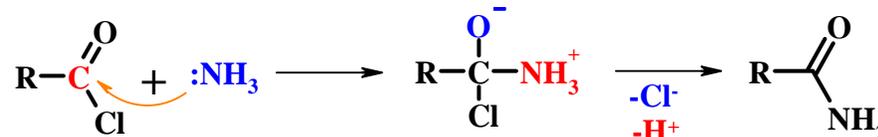
Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Реакционная способность карбоксильных кислот

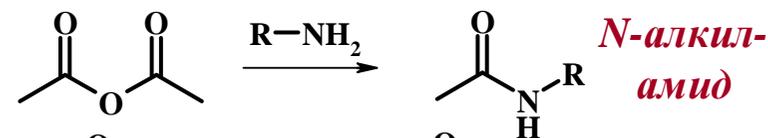


5. Образование и химические свойства амидов карбоксильных кислот

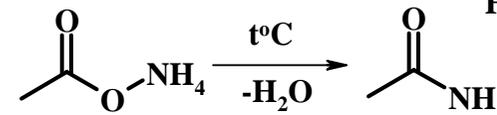
Ацилирование
аммиака/аминов



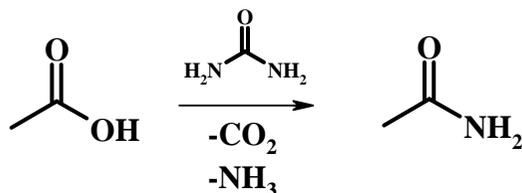
Вместо *хлорангидрида* может использоваться **ангидрид**,
вместо *аммиака* – **первичные** и **вторичные** амины:



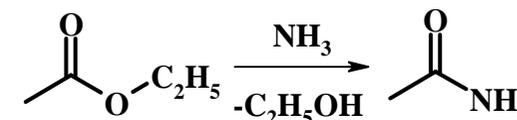
Амиды получают пиролизом аммонийных солей:



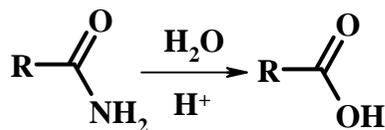
Переамини-
рование:



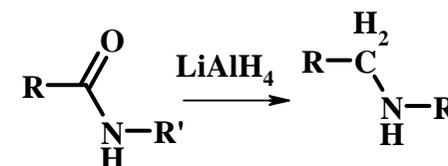
Аммонолиз
эстеров:



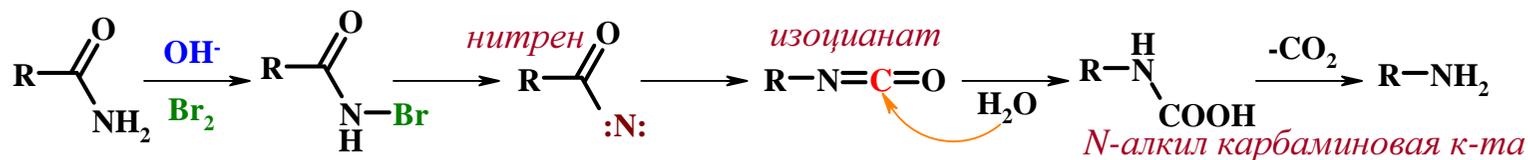
Гидролиз
амидов:



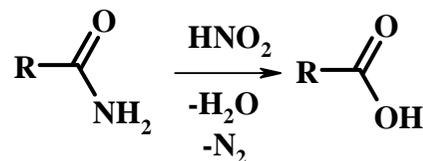
Восстановле-
ние амидов:



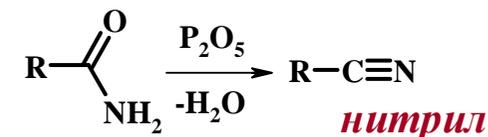
Окислительное
расщепление
по Гоффману:



Дезаминирование:

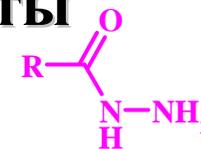


Дегидратация:



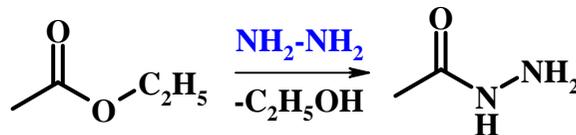
Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Реакционная способность карбоксильных кислот

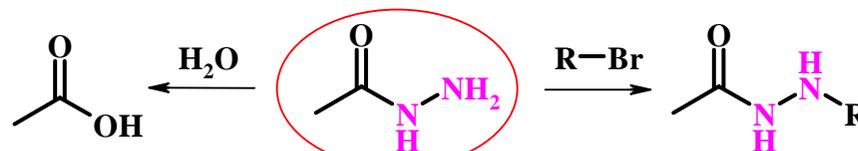


6. Образование и химические свойства гидразидов карбоксильных кислот

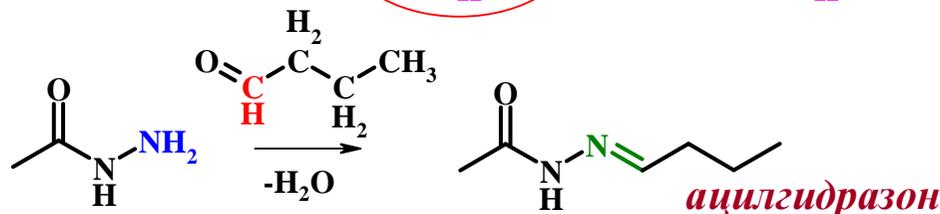
Получение на основе эстеров:



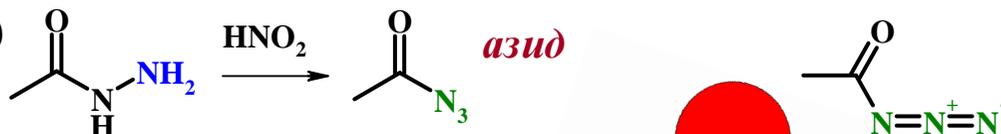
Гидразиды можно гидролизовать и алкилировать по β -атому азота:



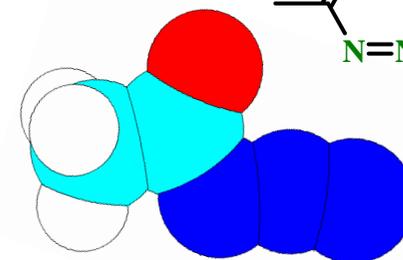
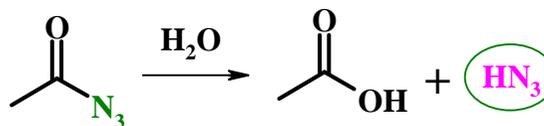
Гидразиды конденсируются с карбонильными соединениями:



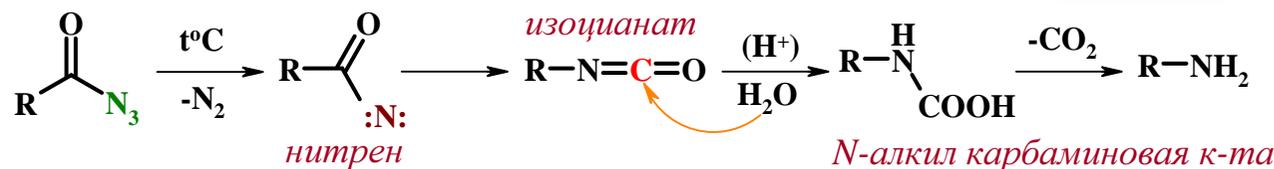
При обработке **азотистой** (нитритной) кислотой переходят в **азиды** кислот



Гидролиз азидов – способ получения **азидной кислоты**:

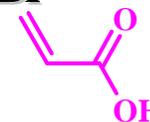


Перегруппировка Курциуса подобна р-ии Гоффмана:



Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

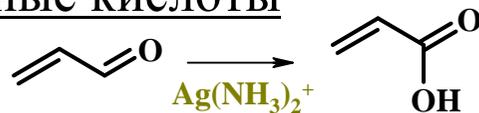
Реакционная способность карбоксильных кислот



7. Непредельные одноосновные карбоксильные кислоты

Получение:

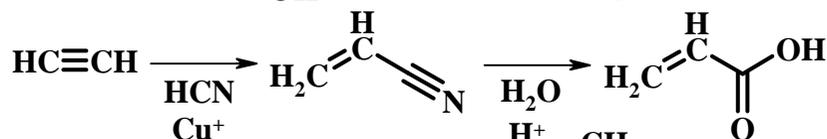
окисление непредельных альдегидов:



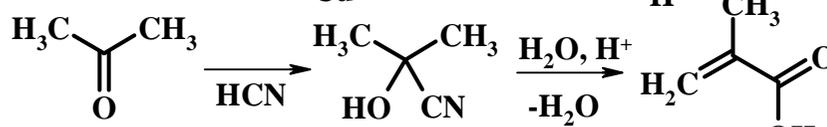
дегидрогалогенирование или дегидратация:



гидролиз нитрилов:

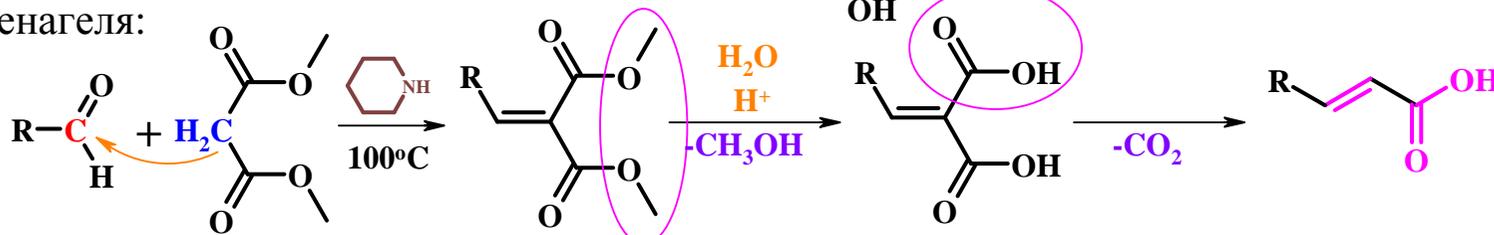


акриловая кислота



метакриловая кислота

реакция Кневенагеля:



Свойства:

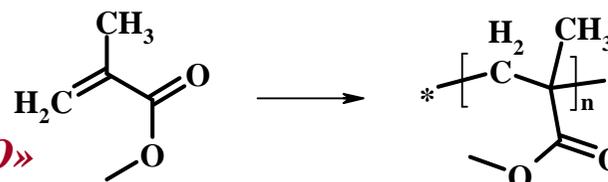
Более сильные кислоты по сравнению с насыщенными

Реакция присоединения по двойной связи α, β -ненасыщенных кислот – против правила Марковникова

α, β -ненасыщенные кислоты – эффективные диенофилы в р-ии Дильса-Альдера

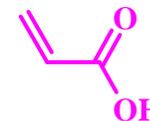
α, β -ненасыщенные кислоты и их функциональные производные – основа многих полимерных материалов

полиметилметакрилат, «ОРГАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛО»



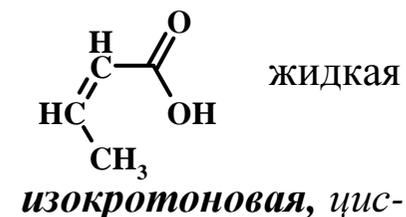
Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Реакционная способность карбоксильных кислот

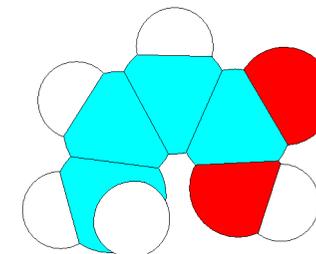
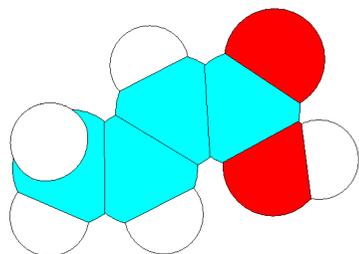


8. Непредельные одноосновные карбоксильные кислоты

Кроотоновая кислота – первая из ненасыщенных карбоксильных кислот, для которой возможна геометрическая изомерия



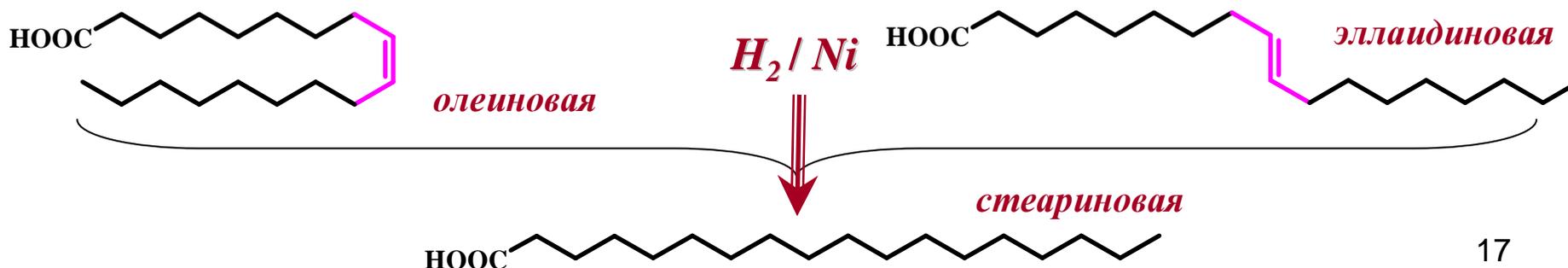
$$\Delta\Delta H_{обр} \sim 33.5 \text{ кДж/моль}$$



← при освещении, в присутствии следов Br_2 , H^+ , $t^\circ\text{C}$

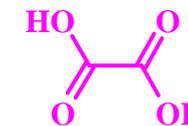
Из высших непредельных кислот наибольшее значение имеет **олеиновая кислота** (жидкая, *цис-*), у которой имеется *транс*-изомер – **эллаидиновая кислота** (твердая).

При гидрогенизации обе переходят в насыщенную **стеариновую кислоту**



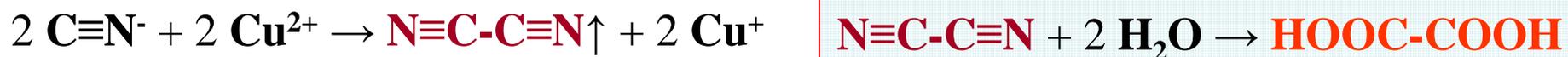
Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Реакционная способность карбоксильных кислот

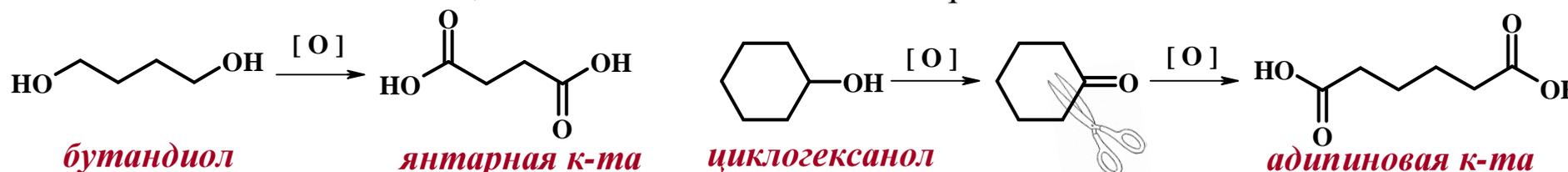


9. Насыщенные двухосновные карбоксильные кислоты

Исторически первый синтез двухосновной карбоксильной кислоты (Ф. Велер, 1824 г.):



Синтезировать **дикарбоксильные кислоты** можно окислением соответствующих гликолей, а также – циклических спиртов и/или кетонов:

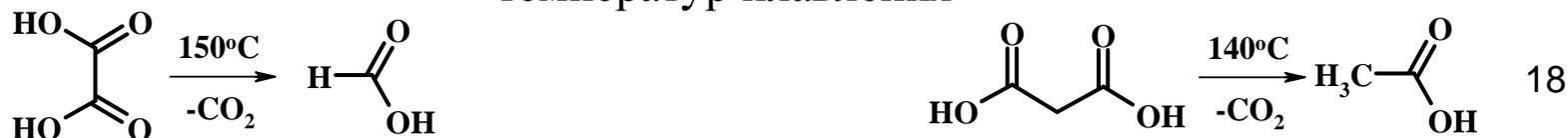


Химические свойства

Щавелевая и *малоновая* – более сильные по сравнению с одноосновными кислотами

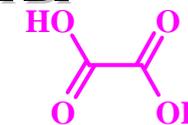


Щавелевая и малоновая кислоты декарбоксилируются при нагревании выше их температур плавления



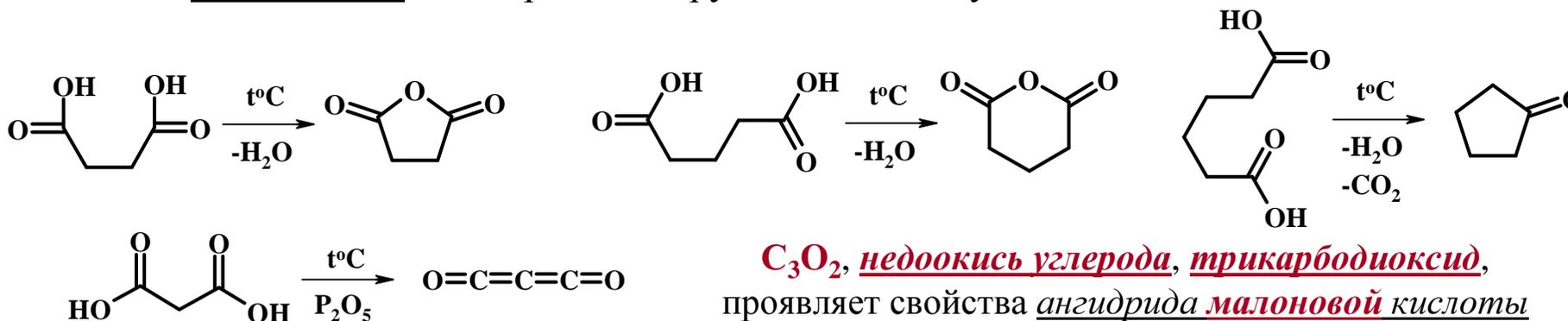
Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

Реакционная способность карбоксильных кислот



9. Насыщенные двухосновные карбоксильные кислоты

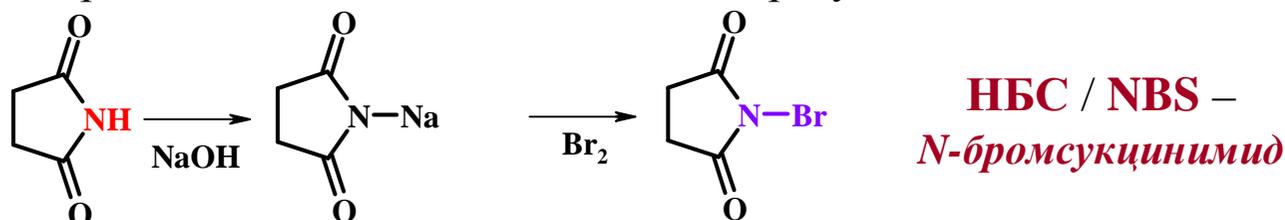
Янтарная и глутаровая кислоты при нагревании образуют циклические ангидриды,
адипиновая – декарбоксилируется и циклизуется в циклопентанон



Циклические ангидриды при нагревании с аммиаком переходят в циклические имиды:



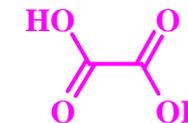
Имидный атом водорода достаточно подвижен – образует соли с едкими щелочами:



N-бромсукцинимид – реагент для свободно-радикального бромирования
(например, проведения р-ии аллильного замещения в мягких условиях)

Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты

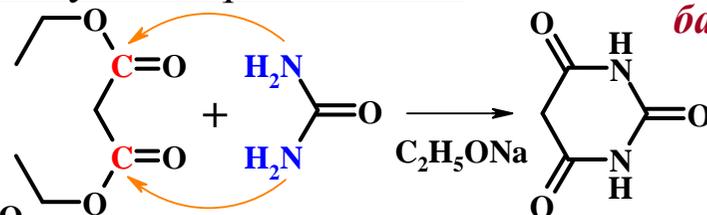
Реакционная способность карбоксильных кислот



9. Насыщенные двухосновные карбоксильные кислоты

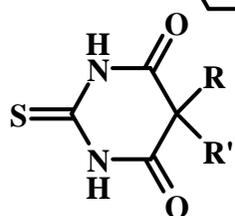
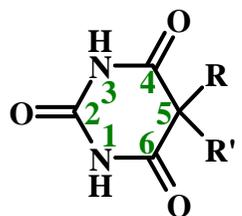
На основе эстера малоновой кислоты получают лекарственные препараты – барбитуровую кислоту и ее производные

А. фон Байер,
1864 г.:



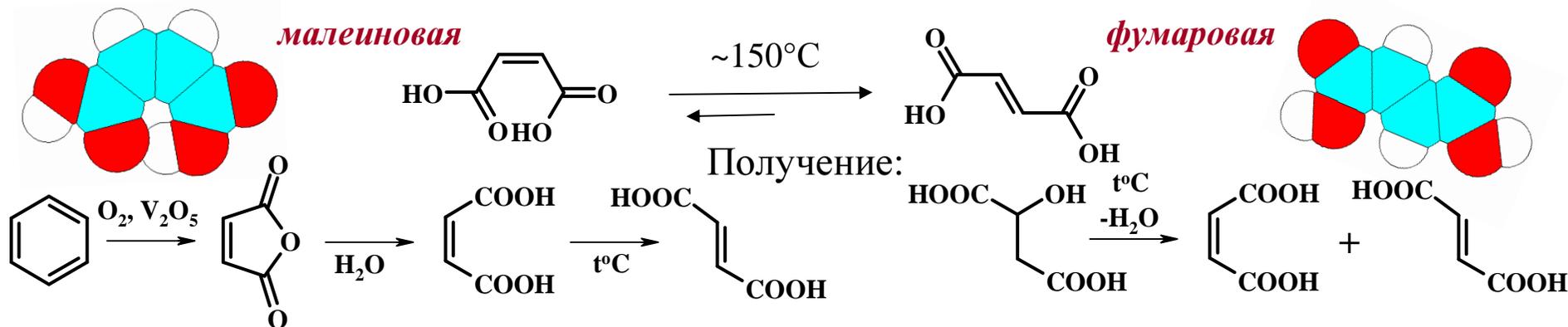
*барбитуровая
кислота*

Более современная методика:
малоновая кислота + мочевины + POCl₃



Производные *барбитуровой* и *тиобарбитуровой* кислот с алкильными/арильными заместителями *в положении 5* – эффективные транквилизаторы и снотворные средства

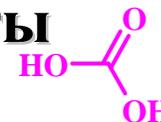
10. Ненасыщенные двухосновные карбоксильные кислоты



Проявляют все свойства непредельных соединений и карбоксильных кислот

Малеиновая – более кислая, при умеренном нагревании образует *циклический ангидрид*, – эффективный *диенофил*, при более высоком – переходит в *транс*-изомер

Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты



Реакционная способность карбоксильных кислот

11. Угольная кислота

Амид угольной кислоты:



В чистом виде – бесцветные кристаллы с $T_{\text{пл}} \sim 133^\circ\text{C}$

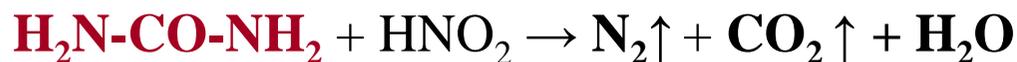
Одна из конечных форм *метаболизма Нитрогена* в организме человека и животных:
содержание в моче до 2% (*осаждение в виде малорастворимого нитрата*)

Применяется как *полупродукт* в синтезе различных химических соединений и как *азотное удобрение* и *пищевая добавка* в корм с/х животных.

Получение *мочевины*:



Химические свойства *мочевины*:



биурет

Органическая химия (Б/Т-7) – карбоксильные кислоты



Следующая тема –
алифатические амины

