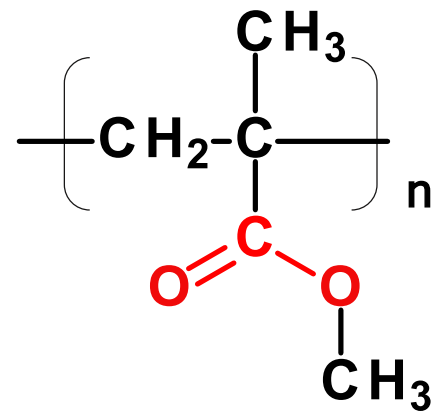
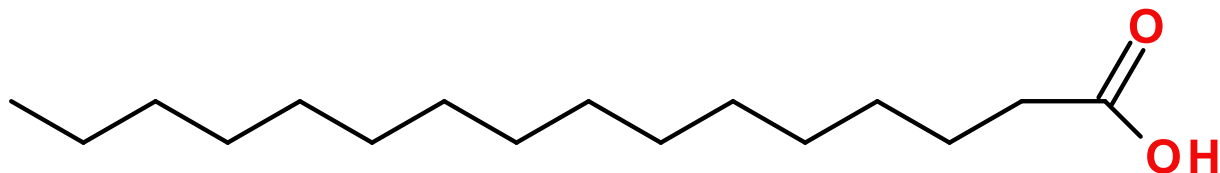
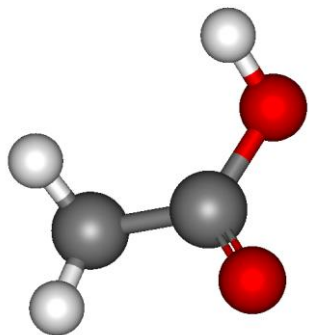




Вступ до Органічної Хімії

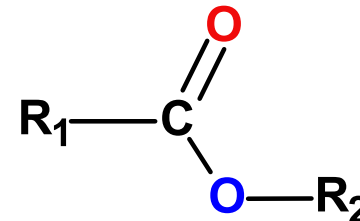
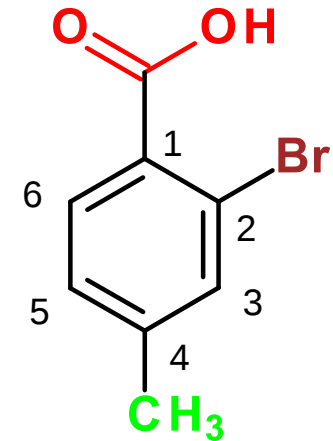
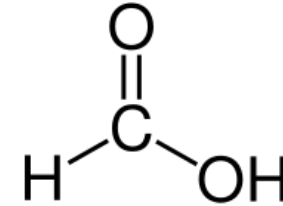


Лекція № 8. Карбонові кислоти.



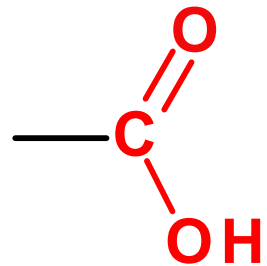
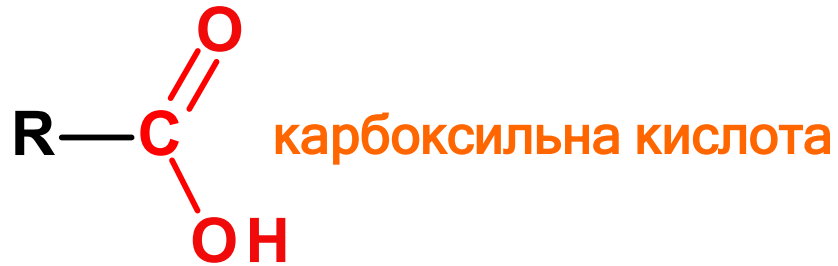
План лекції № 8

- Оксигеновмісні сполуки. Карбонові або карбоксильні кислоти
- Мурашина та оцтова кислоти
- Аліфатичні та ароматичні карбонові кислоти
- Тривіальні назви та номенклатура карбонових кислот
- Фізичні властивості карбонових кислот
- Зв'язок будови та кислотності карбонових кислот
- Лабораторні методи одержання карбонових кислот
- Хімічні властивості карбонових кислот
- Реакція етерифікації



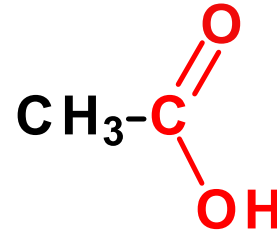
Карбонові або карбоксильні кислоти

Карбовими кислотами називаються органічні кислоти, кислотні властивості яких пов'язані з присутністю в молекулі радикала карбоксилу -**COOH**. Загальна формула карбових кислот в скороченому запису **R-COOH**. За кількістю карбоксильних груп в молекулі їх поділяють на одно-, дво- та трьохосновні.



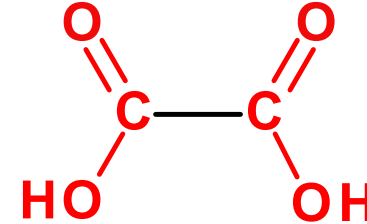
карбоксильна група або -**COOH**

одноосновна



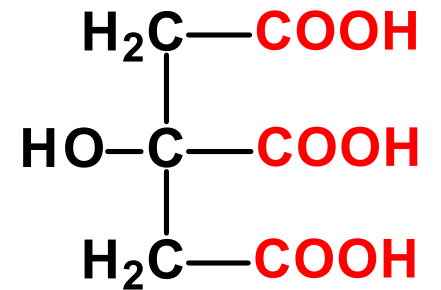
оцтова кислота

двохосновна



щавлева кислота

трьохосновна

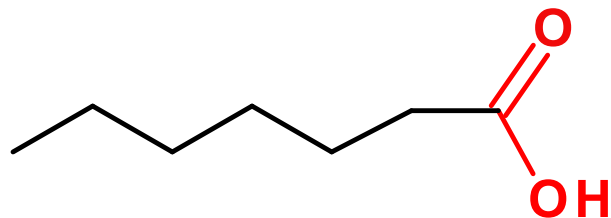


лимона кислота

Класифікація карбонових кислот

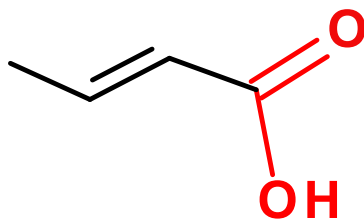
Карбонові кислоти класифікують за характером вуглецевого радикалу.

аліфатична насичена кислота



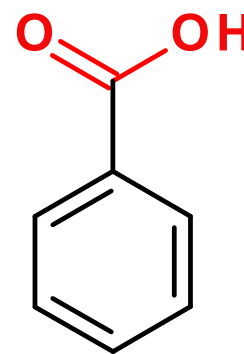
октанова кислота

аліфатична ненасичена кислота



котонова кислота

ароматична кислота

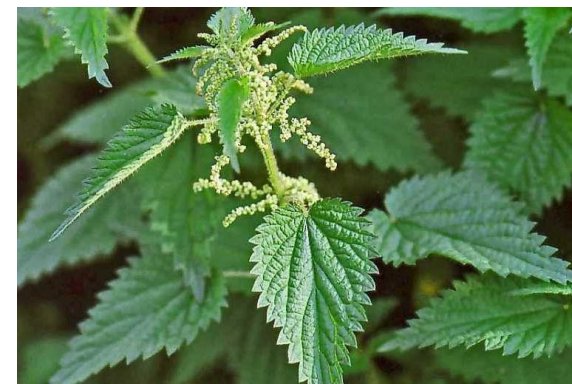
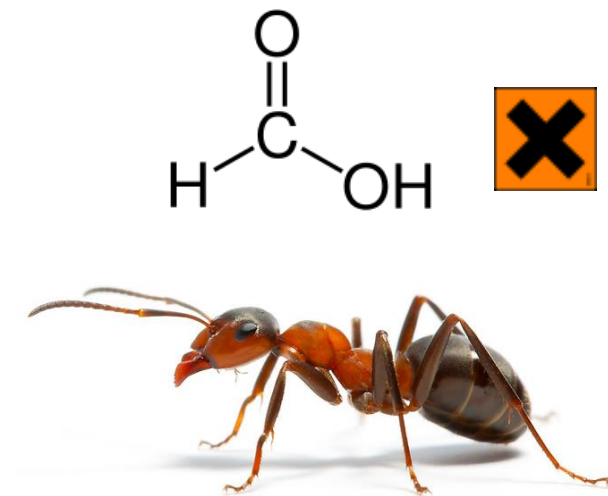
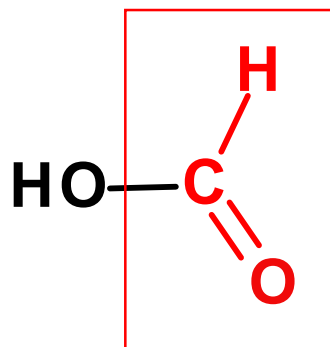


бензойна кислота

Мурашина кислота

Мурашина кислота – (форміатна) систематична назва **метанова кислота**, **H-COOH** – безбарвна рідина з різким запахом, кипить при 101 °С. Свою назву ця кислота одержала в зв'язку з виділенням її вперше із червоних лісових мурах. Звідси і її латинська назва - *acidum formicum*. Розчиняється у воді в будь-яких пропорціях. Викликає опіки на шкірі. Міститься у виділеннях залоз мурашок, а також у деяких рослинах (у листі кропиви).

Мурашина кислота – єдина із карбонових кислот, у молекулі якої міститься альдегідна група -CHO. Тому вона, як і альдегіди, окиснюється KMnO_4 , реактивом Толленса (Ag^+), тобто дає реакцію «**срібного дзеркала**»). При нагріванні з концентрованою H_2SO_4 мурашина кислота розкладається на CO_2 і H_2O .



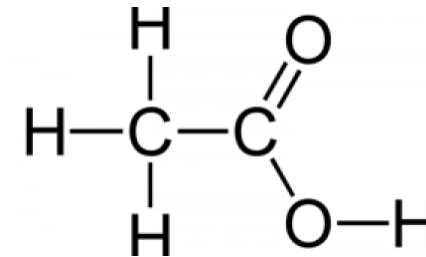
Оцтова кислота

Оцтова кислота – (етанова кислота) одноосновна карбонова кислота складу CH_3COOH . За звичайних умов є безбарвною рідиною із різким запахом. Температура плавлення чистої кислоти дещо нижча від кімнатної температури, при замерзанні вона перетворюється на безбарвні кристали – це дало їй технічне найменування *льодяна оцтова кислота*.

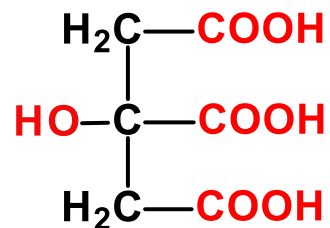
Оцтова кислота — один з базових продуктів промислового органічного синтезу. Більш ніж 65% світового виробництва оцтової кислоти йде на виготовлення полімерів (полівінілацетат), похідних целюлози та вінілацетату.

Оцет - (рос. уксус) 4 – 12 % розчин оцтової кислоти у воді. Оцтова кислота виробляється шляхом бродіння з етанолу за допомогою оцтовокислих бактерій. Відповідно, оцет можна отримувати шляхом бродіння із вина (бактерії *Bacterium xylinoides*).

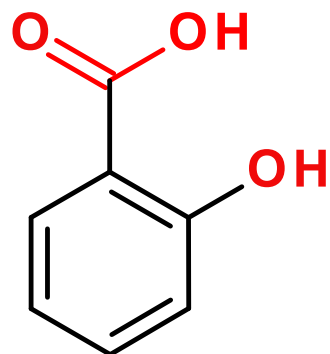
В Україні поширений дешевий оцет, який виробляють з синтетичної оцтової кислоти. В країнах Західної Європи в кулінарії надають перевагу натуральному винному оцету – виготовленому з червоного чи білого винограду.



Деякі важливі природні карбонові кислоти



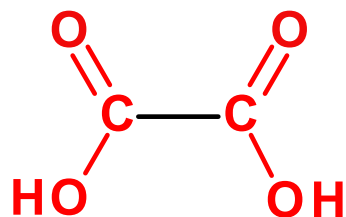
лимона кислота



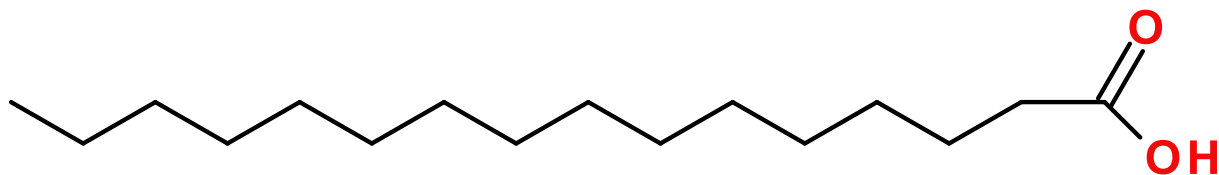
Salix alba

саліцилова
кислота

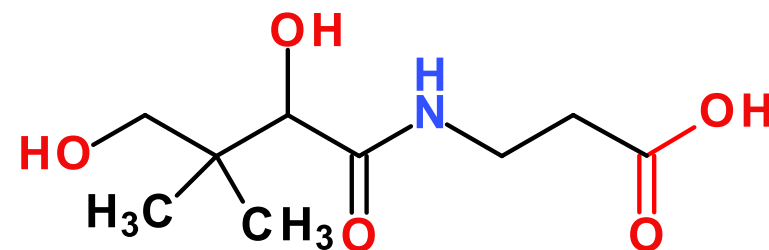
верба



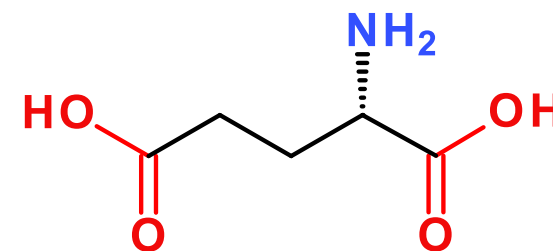
щавлева кислота



пальмітинова кислота



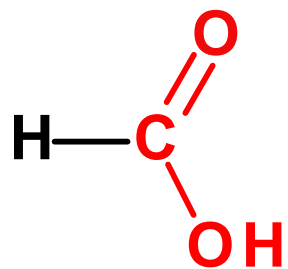
пантотенова кислота
Вітамін B₅



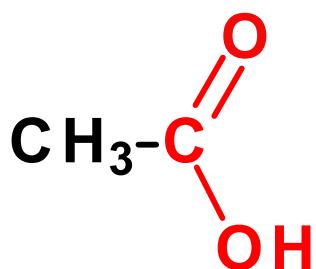
глутамінова кислота

Тривіальні назви карбонових кислот

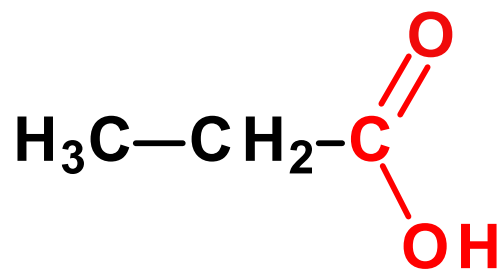
Від тривіальних назв карбонових кислот походять назви для альдегідів (див. Лекцію № 7).



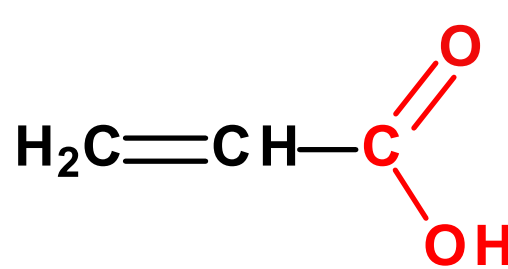
мурашина
кислота



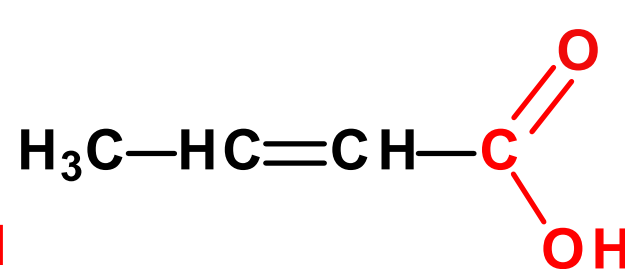
оцтова
кислота



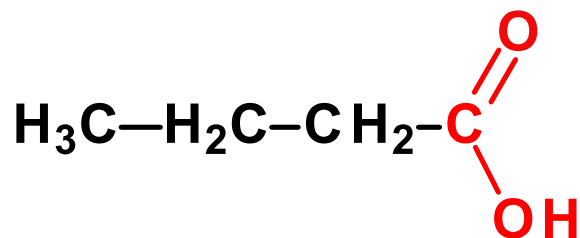
пропіонова кислота



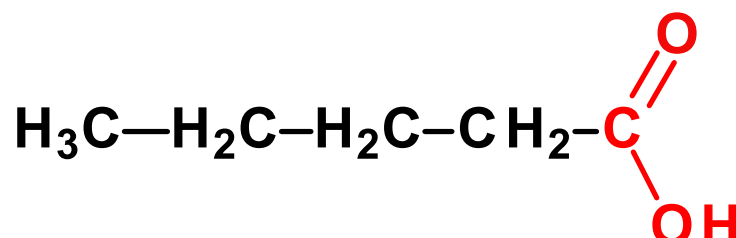
акрилова
кислота



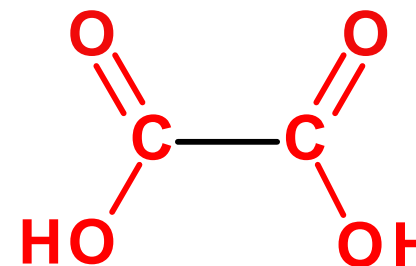
кротонова кислота



масляна кислота



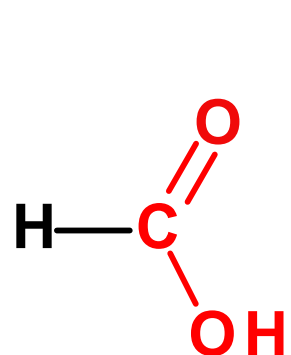
валер'янова кислота



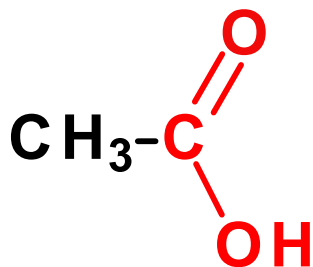
щавлева
кислота

Систематична номенклатура карбонових кислот

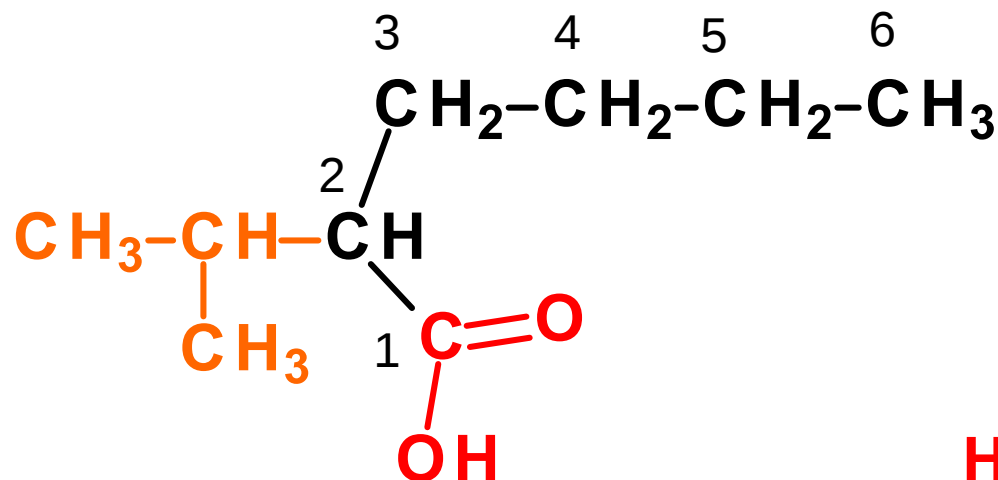
За номенклатурою ІЮПАК назви **аліфатичні кислоти** називають, додаючи до назви родоначального вуглеводню закінчення **-ова** (або **-діова кислота**). Нумерацію аліфатичних кислот завжди проводять таким чином, щоб найменший номер надавався карбоксильній групі.



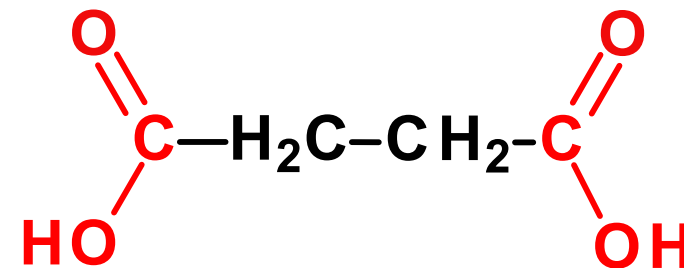
метан**ова**
кислота



етан**ова**
кислота



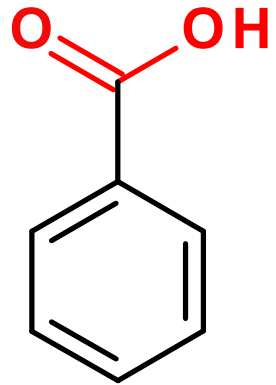
2-ізо**пропил**гексан**ова**
кислота



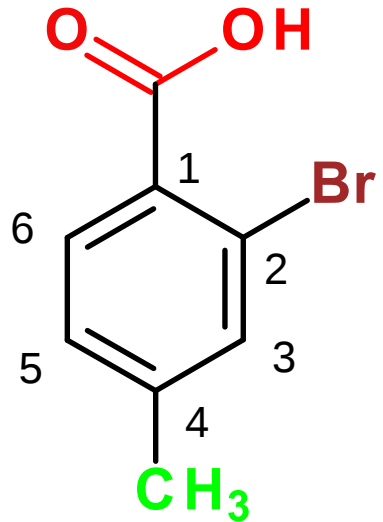
бутан-1,4-ді**ова**
кислота

Номенклатура ароматичних карбонових кислот

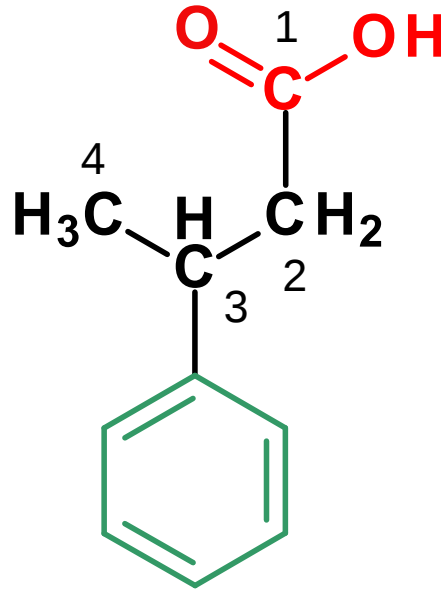
Назви ароматичних альдегідів утворюють від назви бензальдегіду. Циклічні сполуки з альдегідною групою в боковому ланцюгу розглядають як заміщені аліфатичні альдегіди. Назву утворюють від назви аліфатичного альдегіду і радикала в якості префіксу.



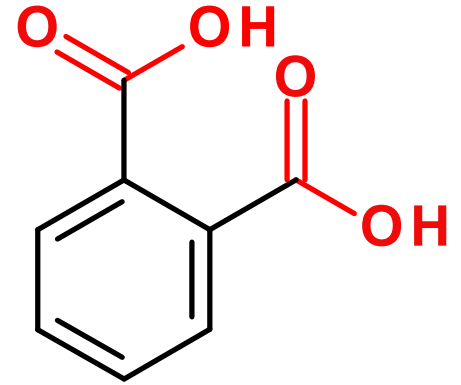
бензойна кислота



2-бромо-4-метил
бензойна кислота



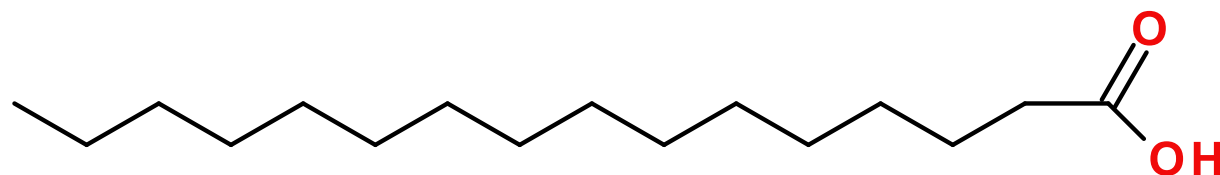
3-фенілбутанова кислота



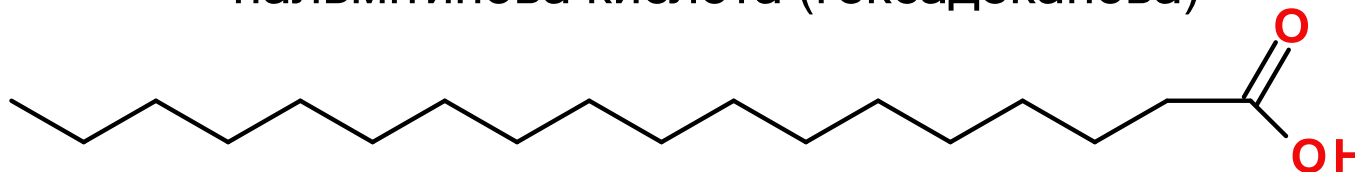
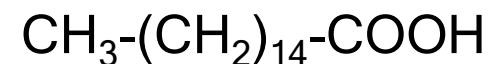
фталева кислота

Жирні кислоти

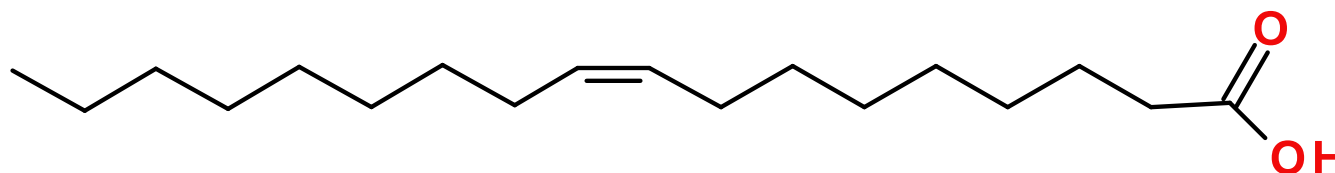
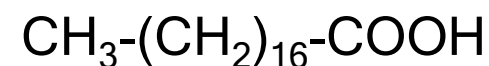
Оскільки багато з кислот аліфатичного ряду були відкриті при гідролізі жирів, їх часто називають жирними кислотами. **Жі́рні кислоти́** – карбонові кислоти, що складаються з вуглецевого ланцюжка, довжиною до 24 атомів вуглецю з карбоксильною групою (-COOH) на одному кінці.



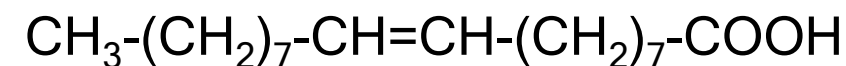
пальмітинова кислота (гексадеканова)



стеаринова кислота (октадеканова)



олеїнова кислота (*цис*-9-октадеценова кислота)



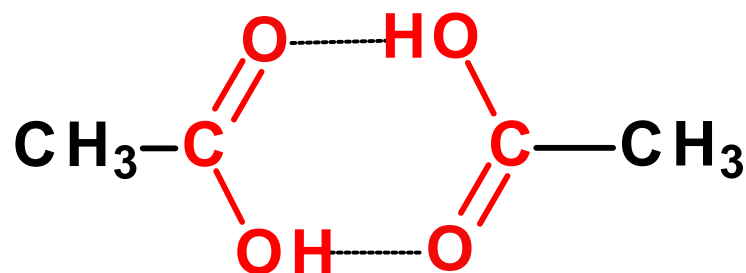
Фізичні властивості карбонових кислот

Перші три кислоти в гомологічному ряду за стандартних умов - рідини, добре розчинні у воді; наступні шість - олійсті рідини; починаючи з кислоти з десятьма атомами Карбону в молекулі - тверді речовини.

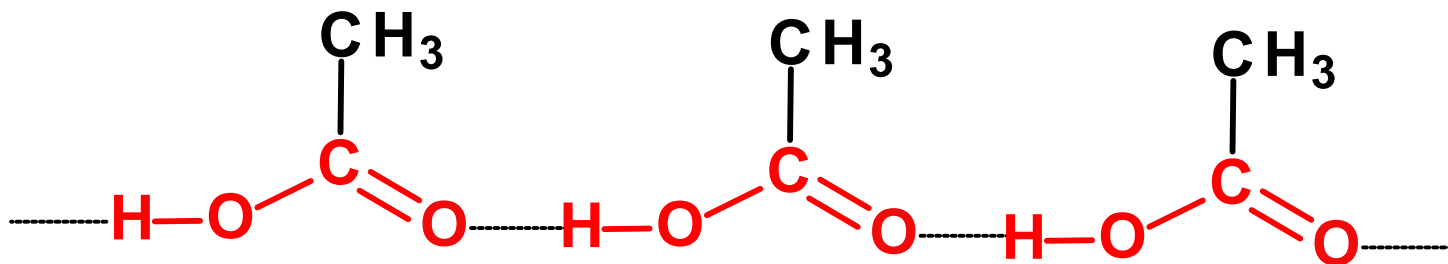
№	Формула	Назва	Температура кипіння, °C	Агрегатний стан
1	HCOOH	мурашина (метанова)	101	рідина
2	CH_3COOH	оцтова (етанова)	118	рідина
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	пропіонова (пропанова)	141	рідина
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	масляна (бутанова)	164	рідина
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	валеріанова (пентанова)	185	рідина
6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	капронова (гексанова)	205	рідина
...	...			
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	пальмітинова (гексадеканова)	215	тверда речовина
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	стеаринова (октадеканова)	232	тверда речовина

Фізичні властивості карбонових кислот

Порівнюючи температури кипіння карбонових кислот і близьких за відносними молекулярними масами спиртів та альдегідів, можна виявити, що кислоти киплять за значно вищих температур, отже вони ще більш асоційовані, ніж спирти.



циклічний димер

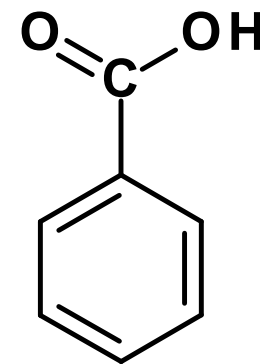


міжмолекулярні водневі зв'язки

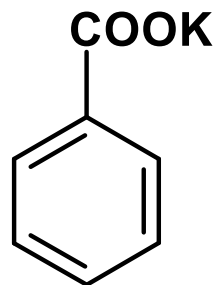
Водневі зв'язки між молекулами карбонових кислот установлюються за двома центрами, внаслідок чого утворюються димери. На розрив таких зв'язків і руйнування асоціатів треба затратити додаткову енергію, що спричиняє підвищення температур кипіння кислот.

Бензойна кислота

Бензойна кислота (бензолкарбонова) - найпростіша ароматична одноосновна карбонова кислота складу C_6H_5COOH . За звичайних умов кислота є безбарвними кристалами, добре розчинними в більшості органічних розчинників, мало розчинними у воді. $T_{пл}=122,5\text{ }^{\circ}C$.



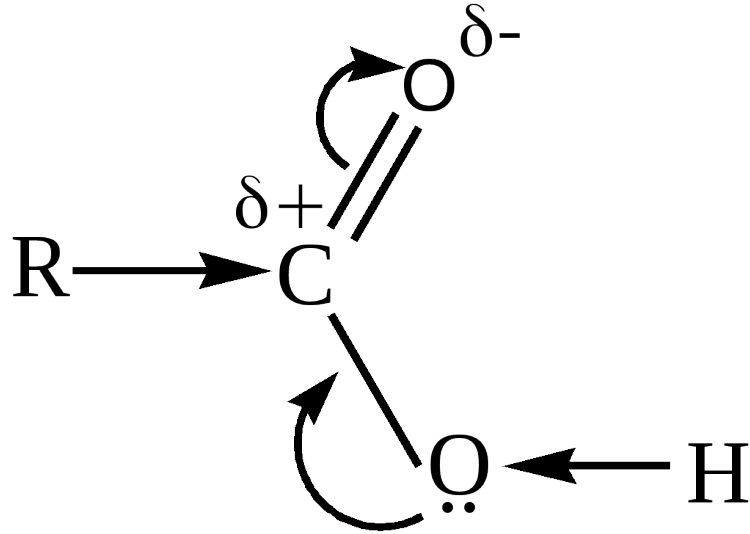
Основна частина отримуваної **бензойної кислоти** застосовується у виробництві капролактаму і віскози; деякі підприємства, що синтезують дані речовини мають власні потужності для отримання бензойної кислоти. Також значним є використання кислоти у виробництві її солей – **бензоатів**:



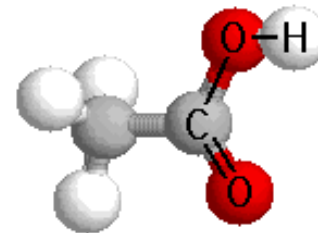
бензоат калію
(бензойнокислий калій)



Будова карбоксильної групи



Карбоксильна група поєднує в собі дві окремі функціональні групи – **карбоніл** $>\text{C}=\text{O}$ і **гідроксил** $-\text{OH}$, які взаємно впливають одна на одну. Карбоксильна група являє собою спряжену систему, в якій неподілена пара електронів атома Оксигену гідроксильної групи вступає в спряження з п-елекtrонами карбонільної групи (р, п-спряження). Електронна густина в спряженій системі зміщена в бік атома Оксигену карбонільної групи, неподілені пари електронів якого не беруть участі в процесі. Внаслідок зміщення електронної густини зв'язок O-H виявляється сильно поляризованим, що призводить до появи в карбоксильній групі *ОН-кислотного центру*.



Сила карбонових кислот



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

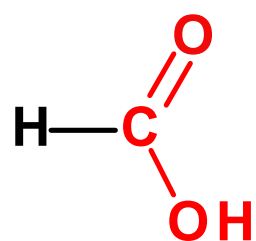
Кислотні властивості. Особливістю карбонових кислот, є їхня здатність відщеплювати протон під дією сильних основ, тобто проявляти кислотні властивості. (див. кислотність алкінів Лекція № 4)

Мурашина кислота - найбільш активна в ряду карбонових кислот. Це пояснюється тим, що її карбоксильна група пов'язана не з радикалом, а з атомом водню, який не зменшує (але й не збільшує) кислотні властивості цієї групи: її $\text{p}K_a=3,75$. **Оцтова кислота** - слабша кислота за рахунок електронодонорних властивостей метильної групи, її $\text{p}K_a=4,75$.

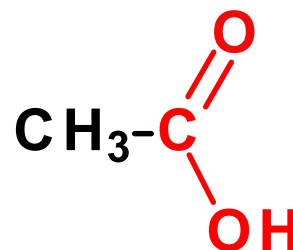


вода

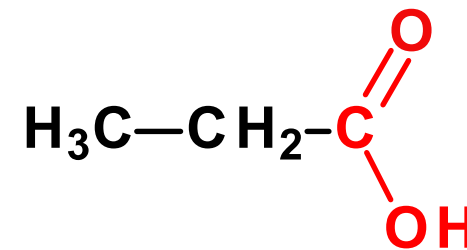
$$\text{p}K_a=14$$



$$\text{p}K_a=3,75$$



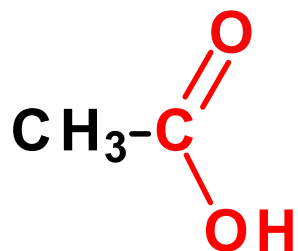
$$\text{p}K_a=4,75$$



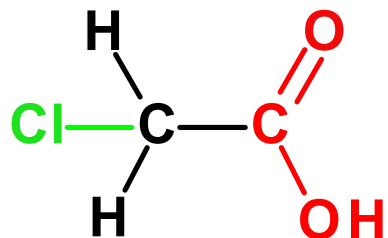
$$\text{p}K_a=4,88$$

Сила карбонових кислот

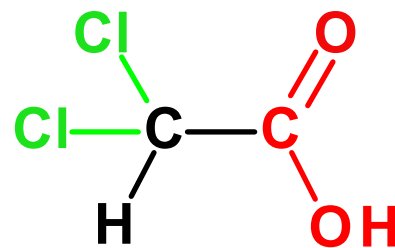
Оцтова кислота - слаба кислота за рахунок електронодонорних властивостей метильної групи, її $pK_a=4,75$. Але введення електроноакцепторних замісників суттєво збільшує її кислотні властивості.



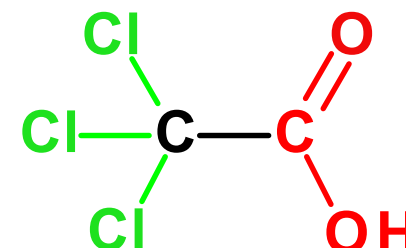
$pK_a=4,75$



$pK_a=2,8$



$pK_a=1,3$



$pK_a=0,66$

Оцтова кислота Хлороцтова кислота Дихлороцтова кислота Трихлороцтова кислота

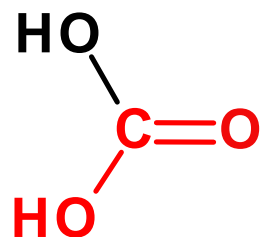
Сила кислоти збільшується

Чим менше значення pK_a , тим сильніша кислота!

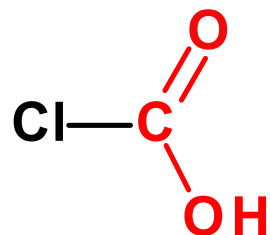
Вугільна або карбонатна кислота

Вугільна або карбонатна кислота слабка двохосновна кислота H_2CO_3 . У чистому вигляді нестійка. Утворюється в малих кількостях при розчиненні вуглекислого газу у воді, в тому числі і вуглекислого газу з повітря. Вугільна кислота вступає в реакції нейтралізації з розчинами основ, утворюючи середні та кислі солі карбонати та гідрокарбонати відповідно.

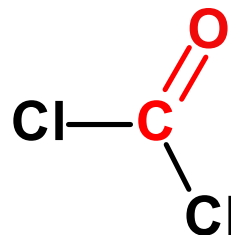
Стабільними є деякі важливі похідні вугільної кислоти (Лекція № 9)



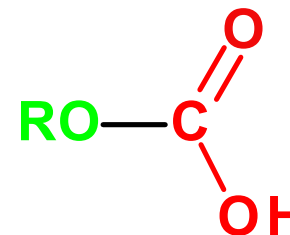
$\text{p}K_{\text{a}1}=6,3$



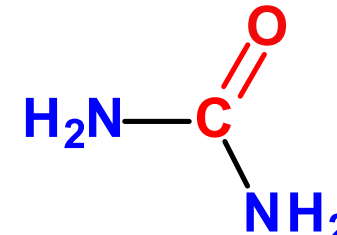
монохлорагідрид



дихлорагідрид
(фосген)



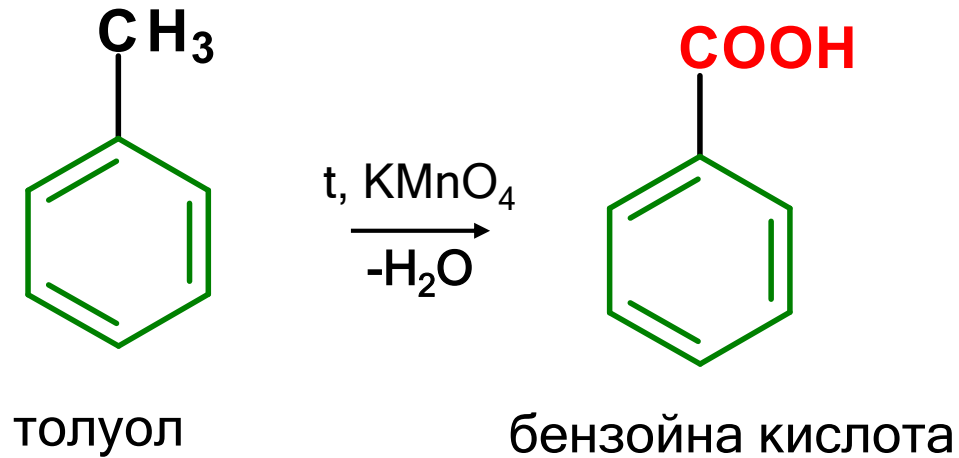
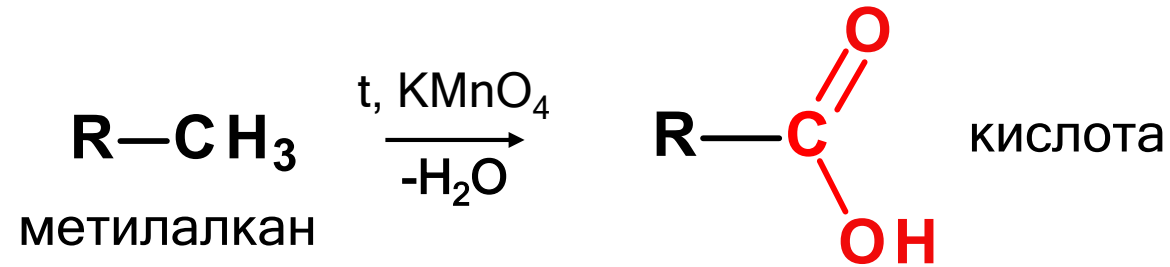
алкилкарбонати



карбамід
(сечовина)

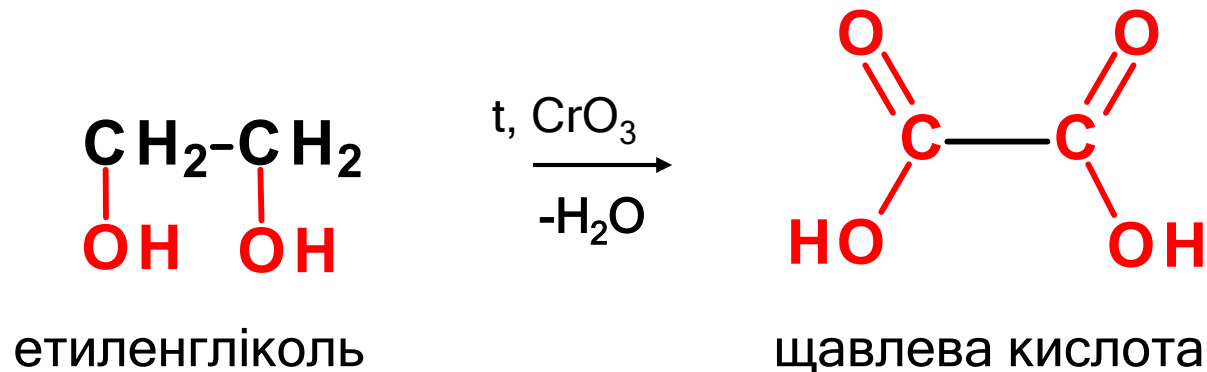
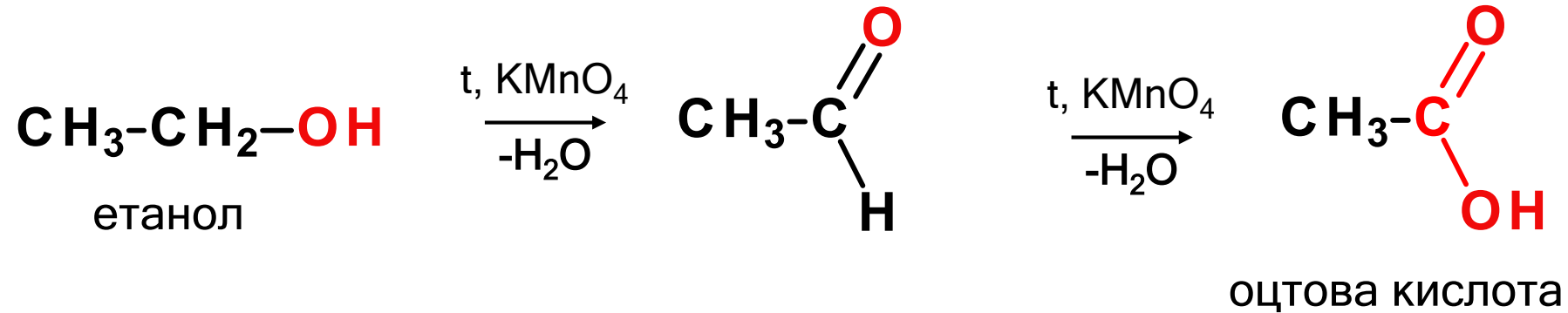
Утворення карбонових кислот

1) **Окиснення вуглеводнів.** Кінцевим продуктом окиснення вуглеводнів є карбонові кислоти. Окисниками можуть бути HNO_3 , KMnO_4 та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



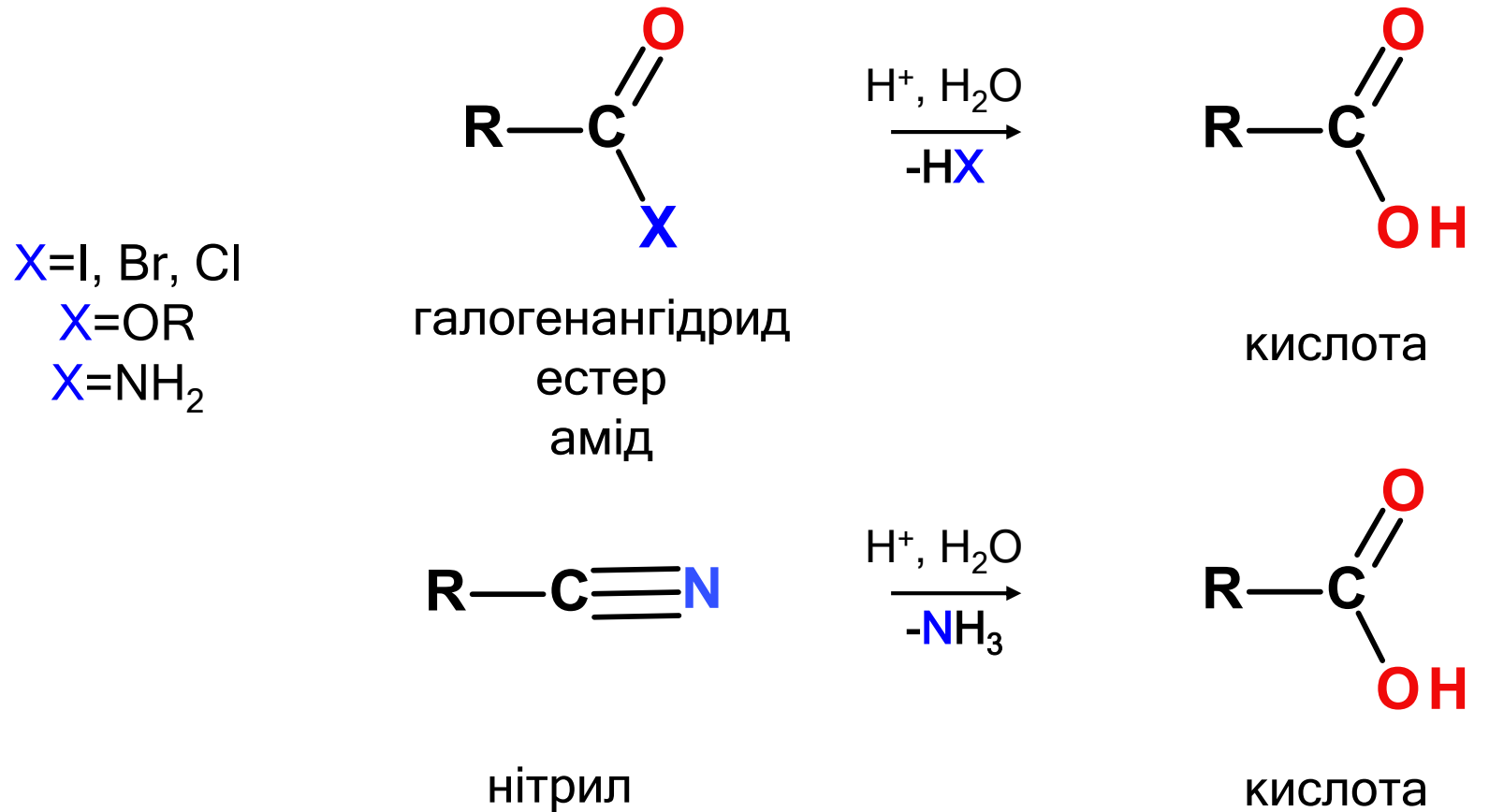
Утворення карбонових кислот

2) Окиснення спиртів та альдегідів. Первинні спирти легко окислюються через стадію альдегіду (або безпосередньо) в кислоти з тією ж кількістю вуглецевих атомів. Окиснення проводиться сильним окиснювачем, таким, як KMnO_4 та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



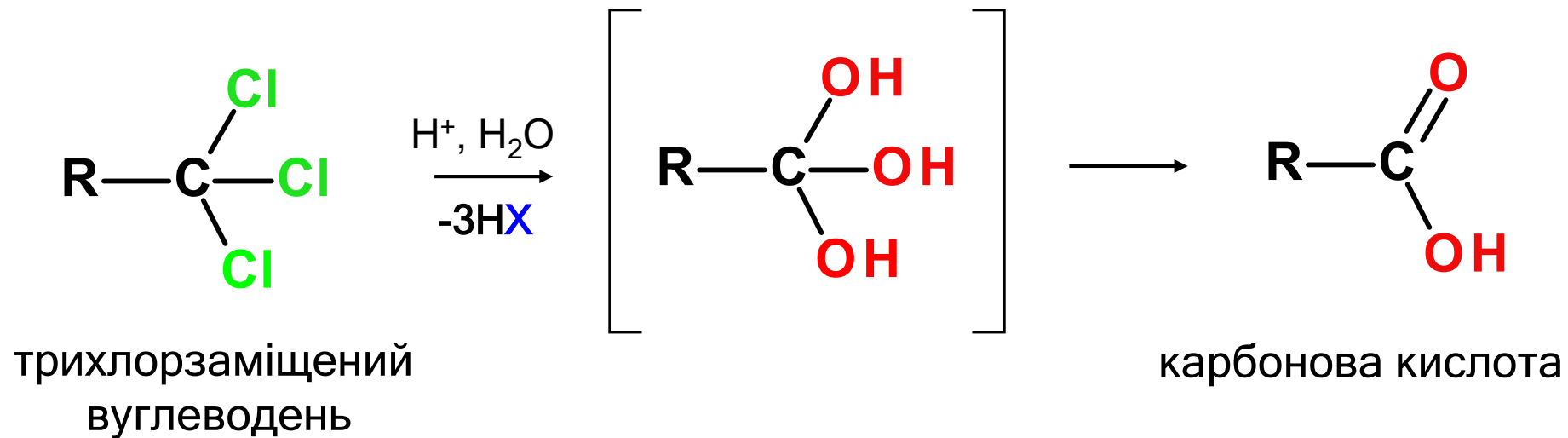
Утворення карбонових кислот

3) Гідроліз похідних карбонових кислот. Будь-які сполуки типу: $R-CX=O$ де X, Y, Г - атоми галогену, кисню та азоту (в останніх двох випадках пов'язані з воднем або якими-небудь групами атомів), при гідролізі утворюють кислоту (Лекція № 9).



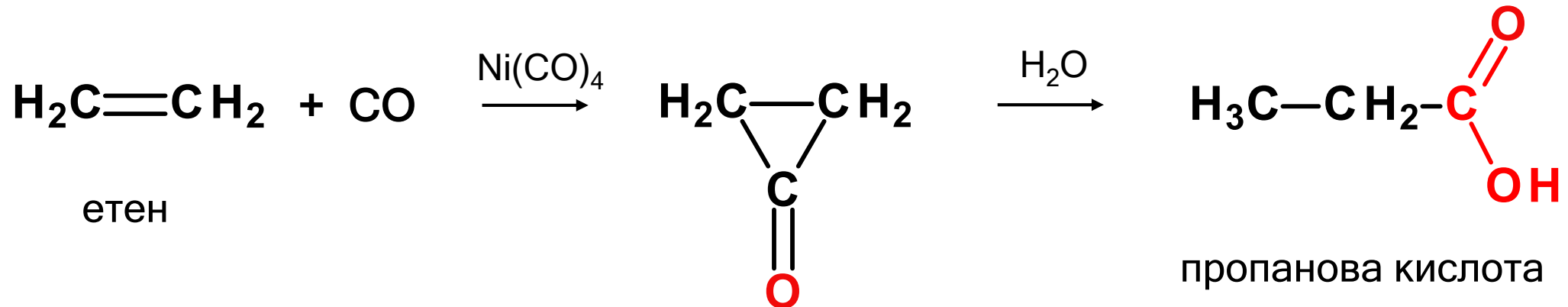
Утворення карбонових кислот

4) Гідроліз тризаміщених галогенпохідних вуглеводнів. Будь-які сполуки типу: $R-CX_3$ де $X=I, Br, Cl$ при гідролізі утворюють кислоту.

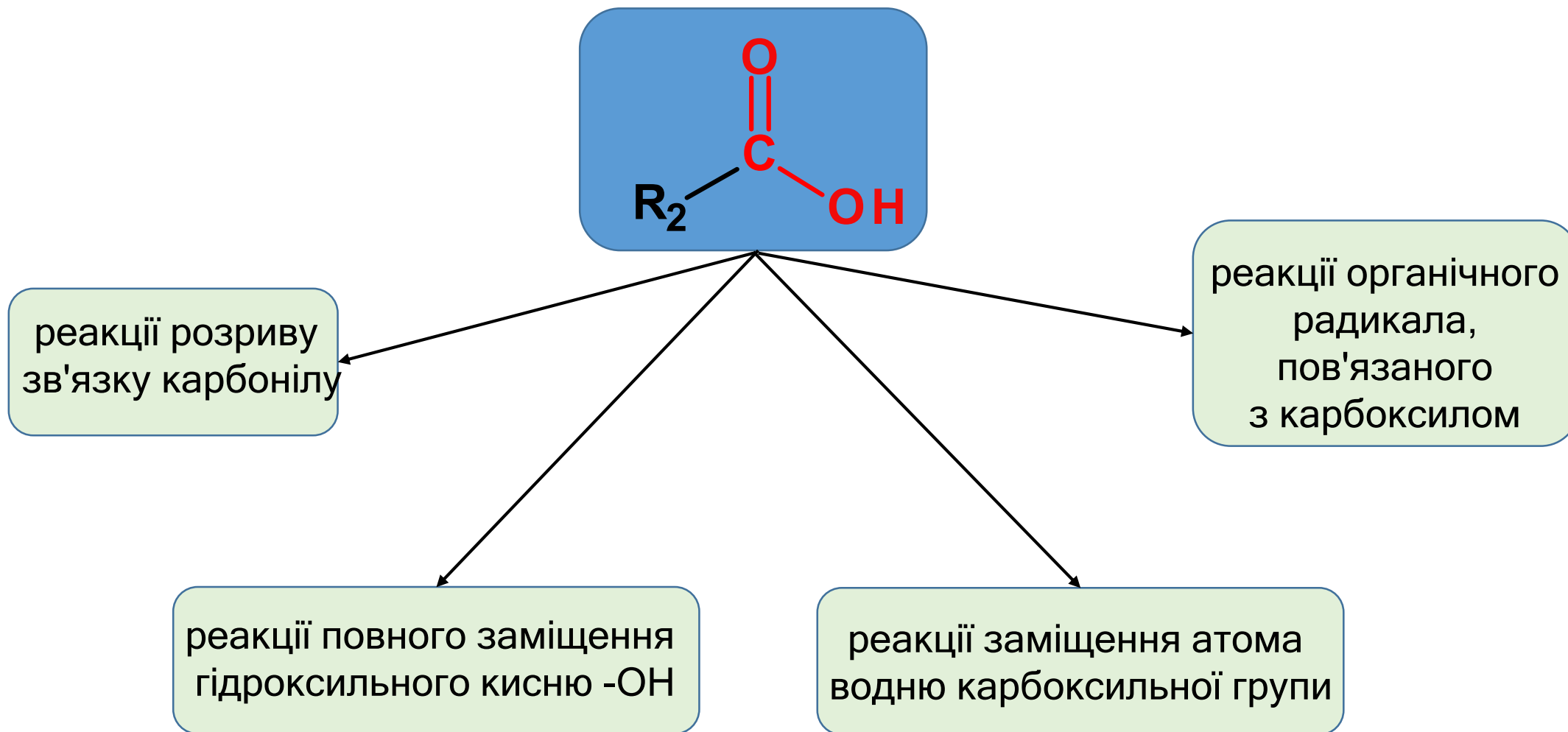


Утворення карбонових кислот

5) Синтез з олефінів та оксиду вуглецю. Важливе промислове значення має синтез кислот (починаючи з пропіонової) дією на олефіни оксиду вуглецю та води в присутності карбонілу нікелю як каталізатора (**синтез В. Реппе**):

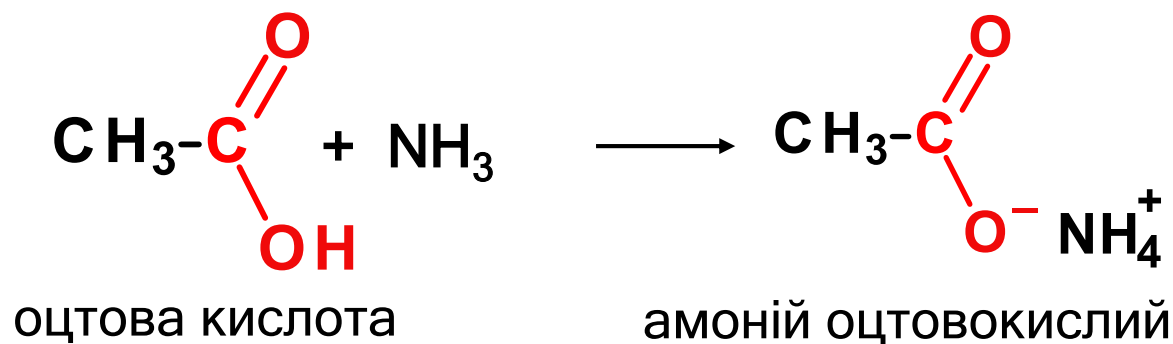
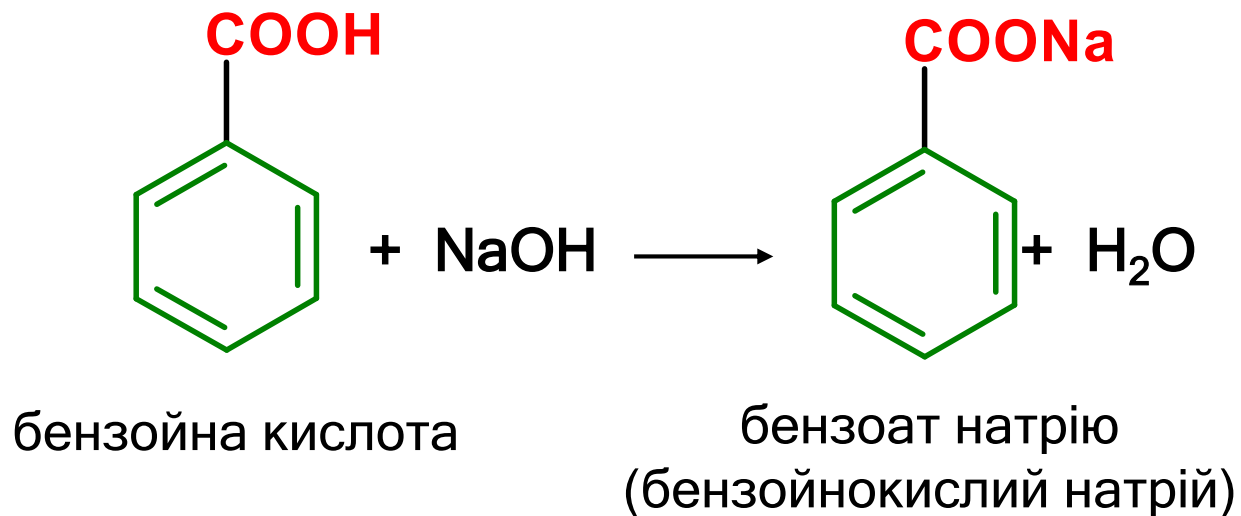


Реакційна здатність карбонових кислот



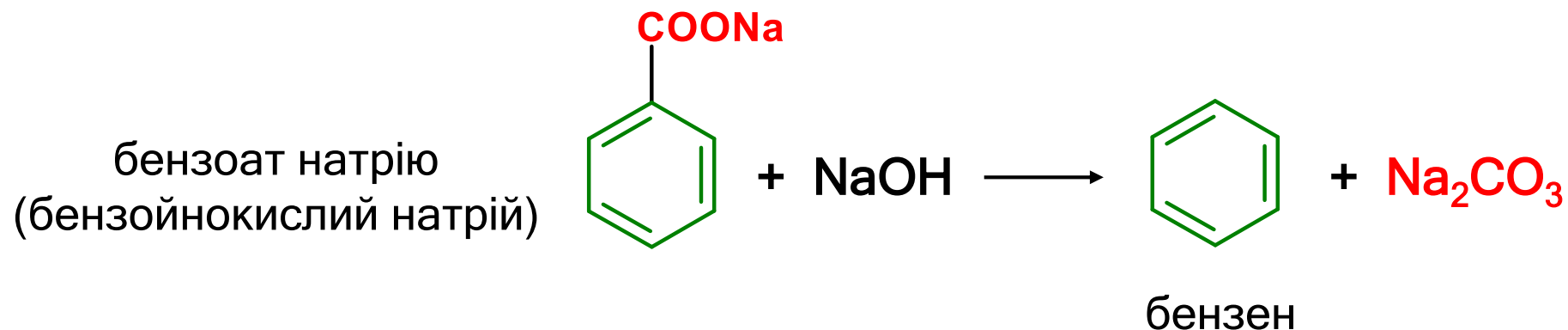
Хімічні властивості карбонових кислот

1) Утворення солей. Маючи кислий характер (виявляється індикаторами), карбонові кислоти легко утворюють солі дією на них гідроксидів або карбонатів металів чи дією аміаку та амінів.

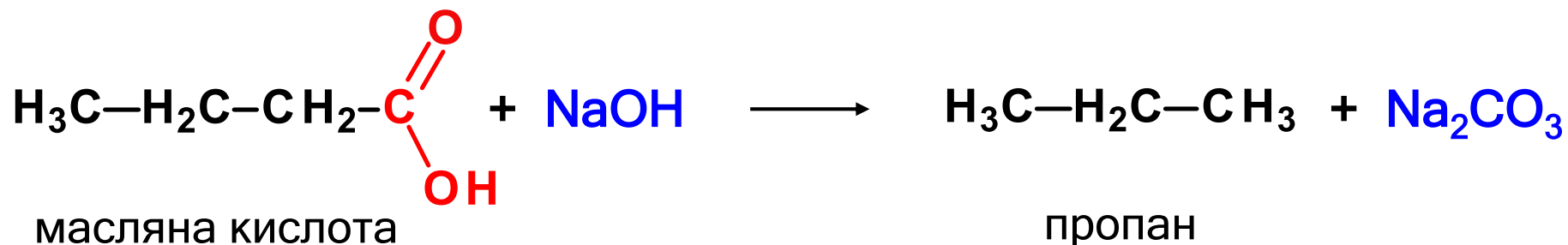


Хімічні властивості карбонових кислот

2а) Декарбоксилювання кислот. Для отримання чистих ароматичних вуглеводнів часто користуються реакцією відщеплення CO_2 від ароматичних кислот при нагріванні їх солей з їдкими лугами та вапном.

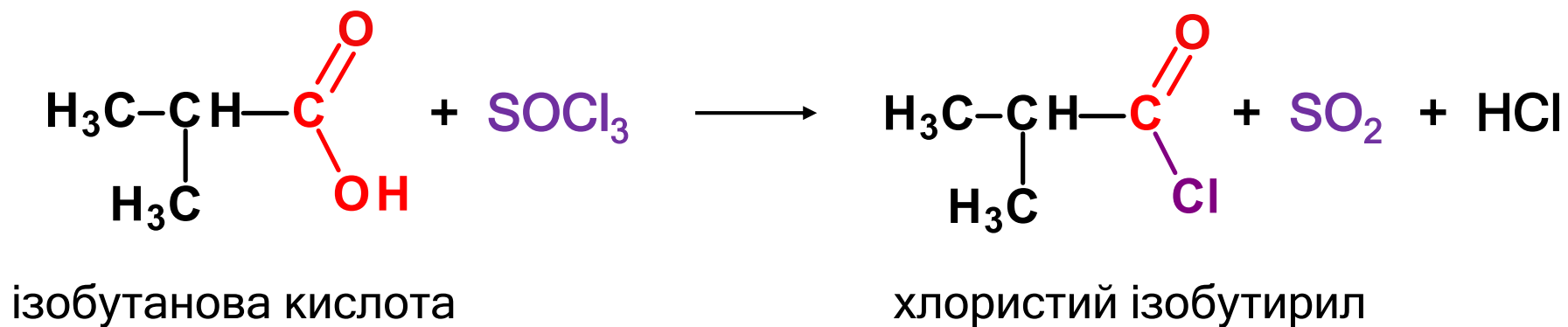
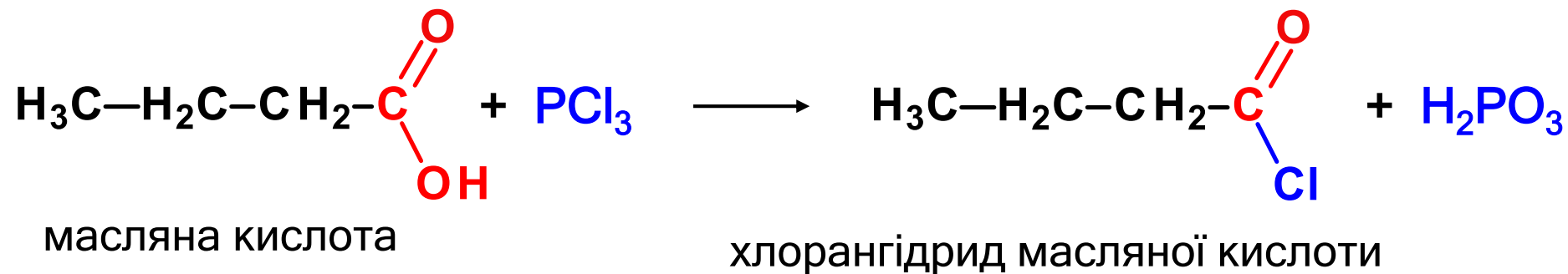


2б) Гідроліз солей лужних металів. При сплавленні солей лужних металів карбонових кислот з лугами проходить розщеплення вуглецевого ланцюга і декарбоксилювання, в результаті чого із вуглецевого радикала кислоти утворюється відповідний вуглеводень.



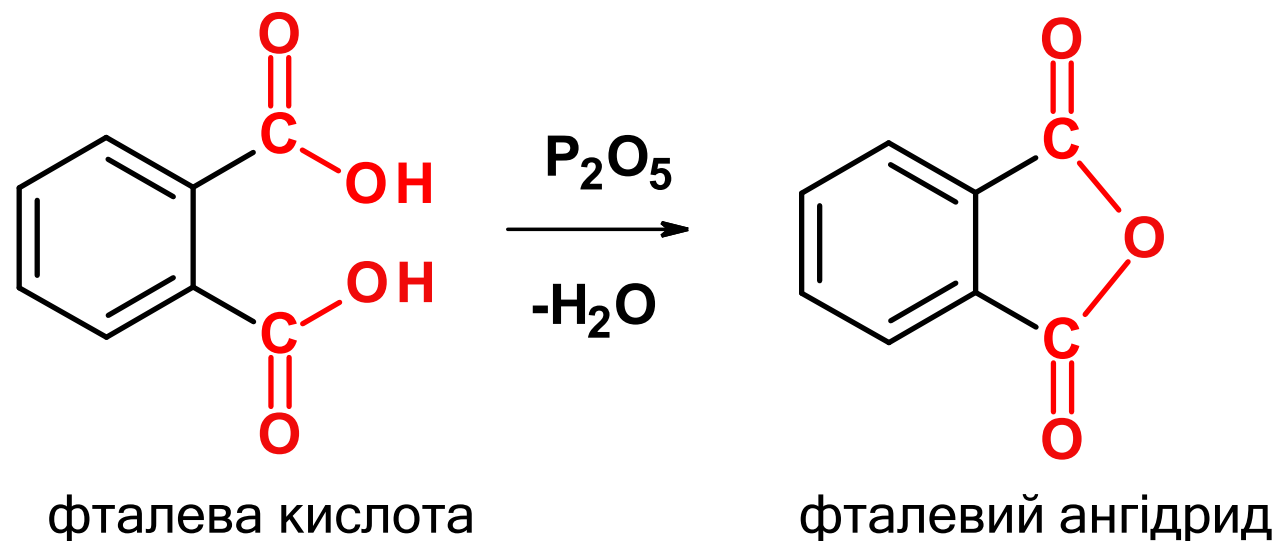
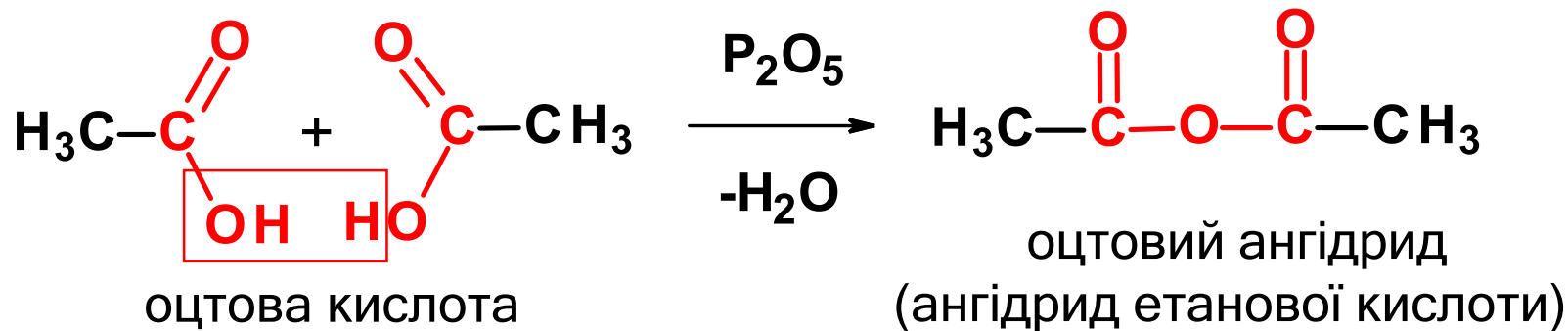
Хімічні властивості карбонових кислот

3) Дія галогенуючих агентів. Дією на кислоти галогенідів фосфору PCl_3 чи SOCl_2 утворюють галогенангідриди кислот



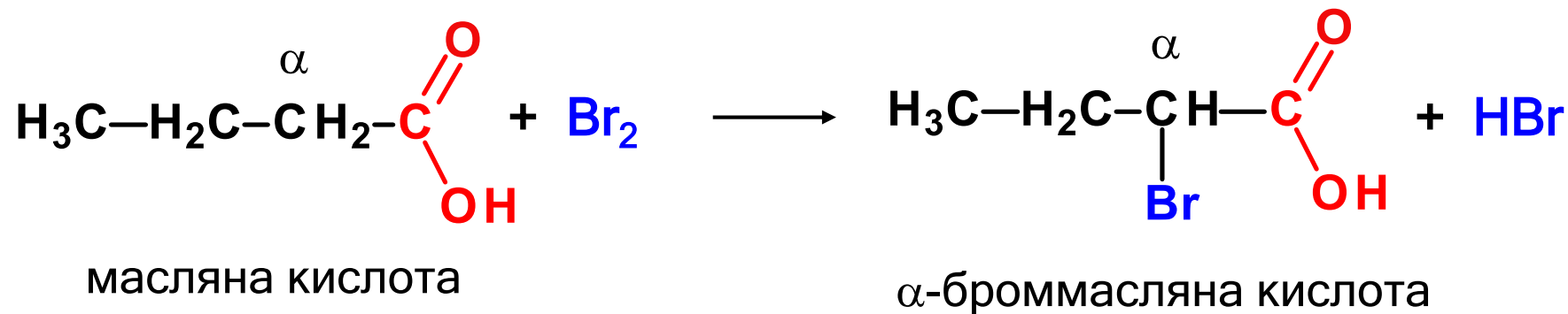
Хімічні властивості карбонових кислот

4) **Утворення ангідридів.** Утворення ангідридів - це реакція міжмолекулярної дегідратації, що відбувається за наявності водовбирних засобів, наприклад, фосфор(V) оксиду.



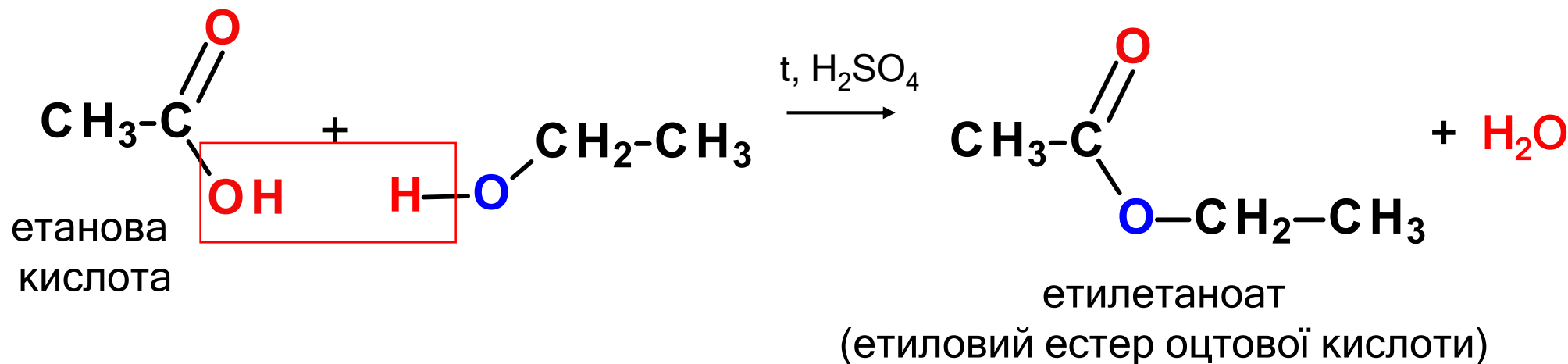
Хімічні властивості карбонових кислот

5) Галогенування кислот. Водневі атоми вуглецевих радикалів в кислотах по реакційній здатності подібні атомам водню в алканах. Виняток складають атоми водню, розміщені біля α -вуглецевого атома (котрий пов'язаний з карбоксилем). Так, при дії хлору чи броду, в присутності переносників галогенів (PCl_3 , I_2 та інші), на карбонові кислоти проходить заміщення саме α -водневих атомів.



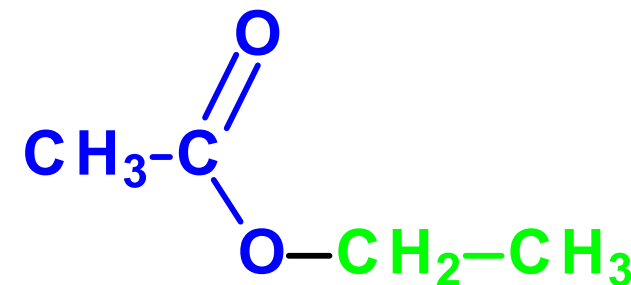
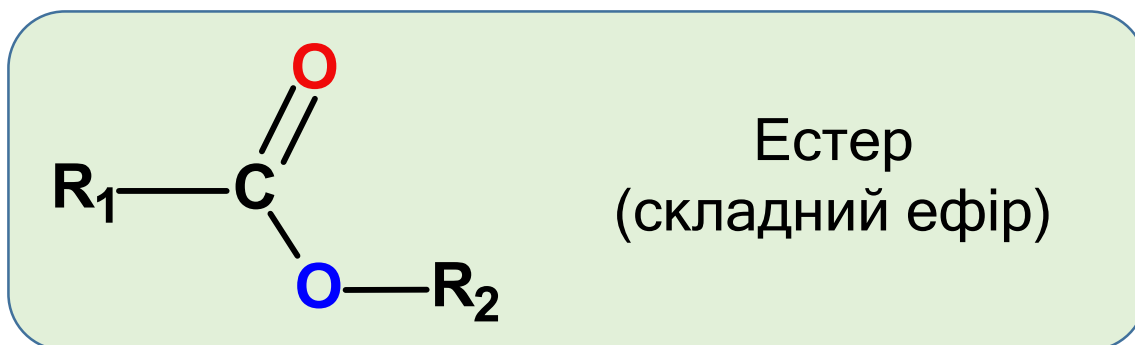
Хімічні властивості карбонових кислот

6) Реакція міжмолекулярної дегідратації (Реакція естерифікації). При нагріванні надлишку спирту з сірчаною кислотою із етиленовими вуглеводнями утворюється простий ефір. Реакція зворотна, і вода у кислому середовищі легко гідролізує ефіри, тому воду, що утворюється в процесі реакції, необхідно видаляти водовіднімаючими агентами (H_2SO_4 , CaCl_2).

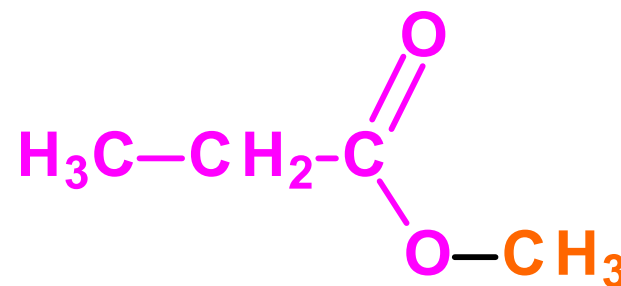


Хімічні властивості карбонових кислот

Складним ефіром карбонової кислоти називають продукт заміщення гідроксильної групи кислоти на залишок спирту -OR. Назви естерів походять від назв кислот і спиртів (або фенолів)
(Лекція № 9)

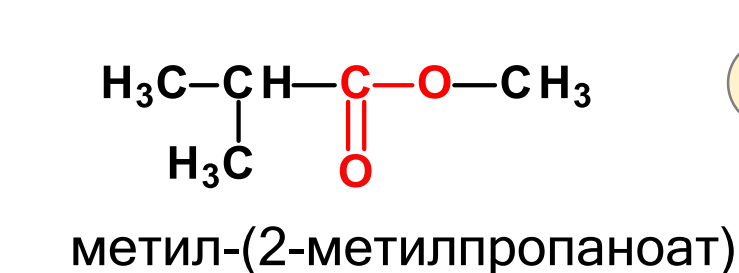
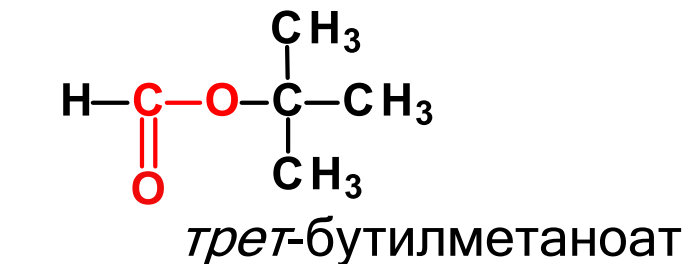
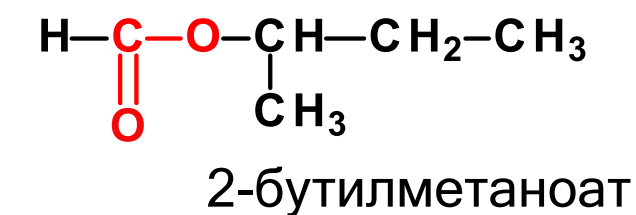
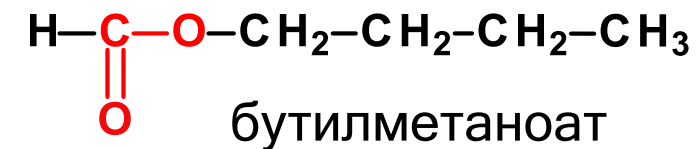
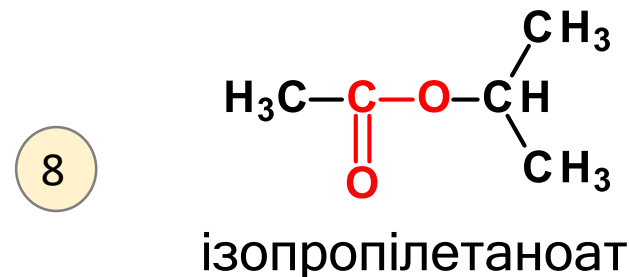
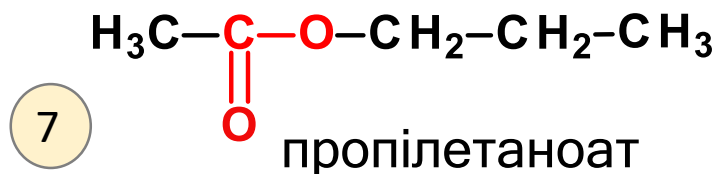
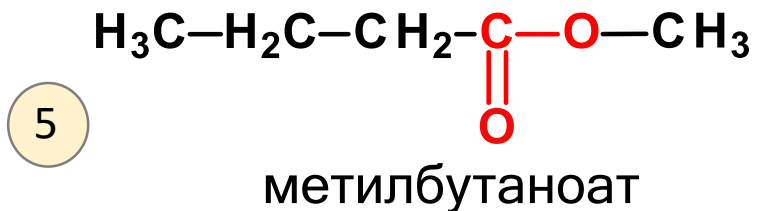
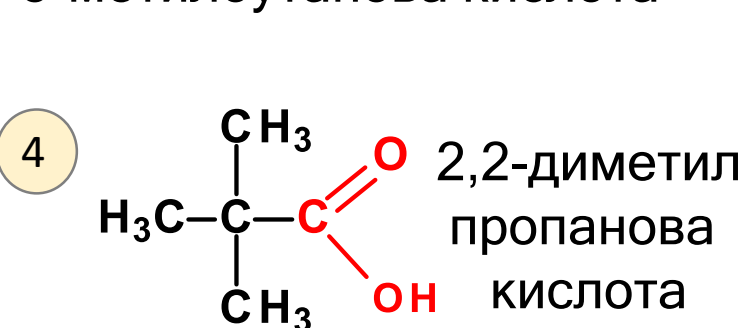
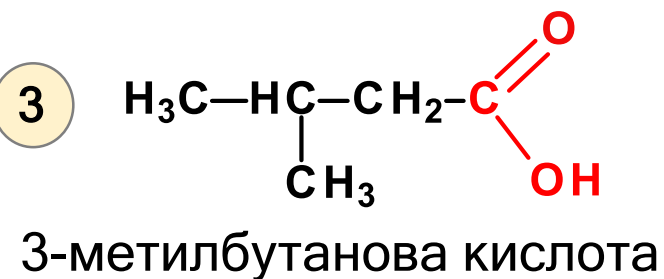
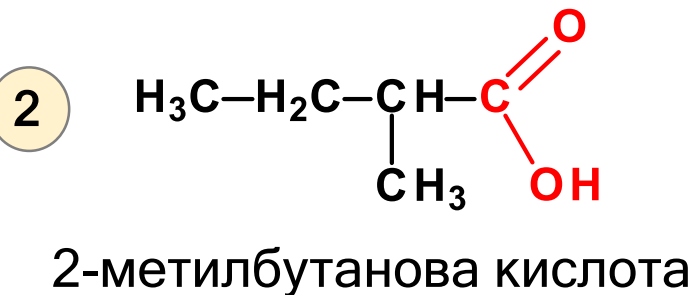
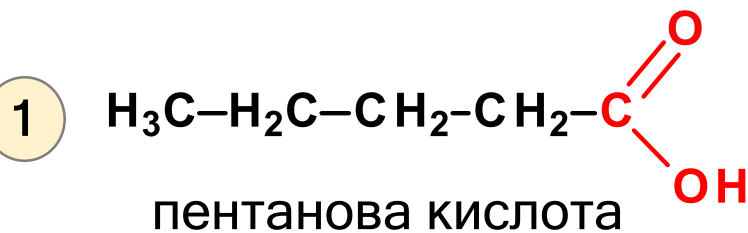


етилетаноат
(**етиловий** естер **оцтової** кислоти
етилацетат)



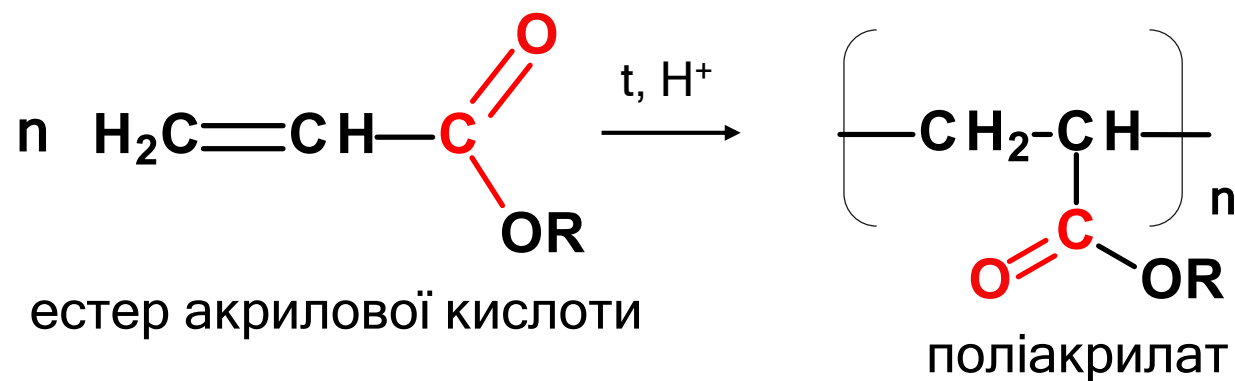
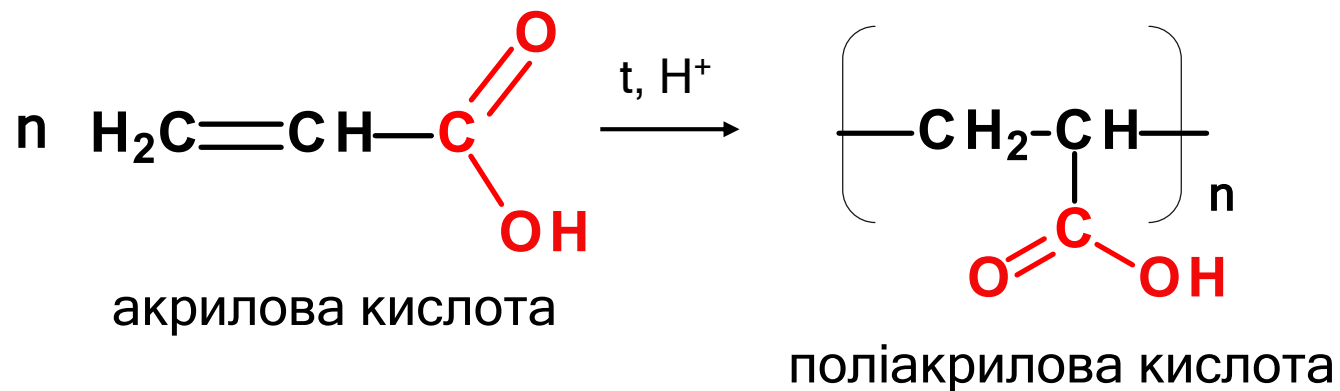
метилпропаноат
(**метиловий** естер **пропанової** кислоти)

Міжкласова ізомерія кислот та естерів



Хімічні властивості карбонових кислот

7) **Реакція полімеризації.** Ненасичені кислоти можуть утворювати полімери. Важливими полімерами на основі естерів акрилової кислоти є поліакрилати



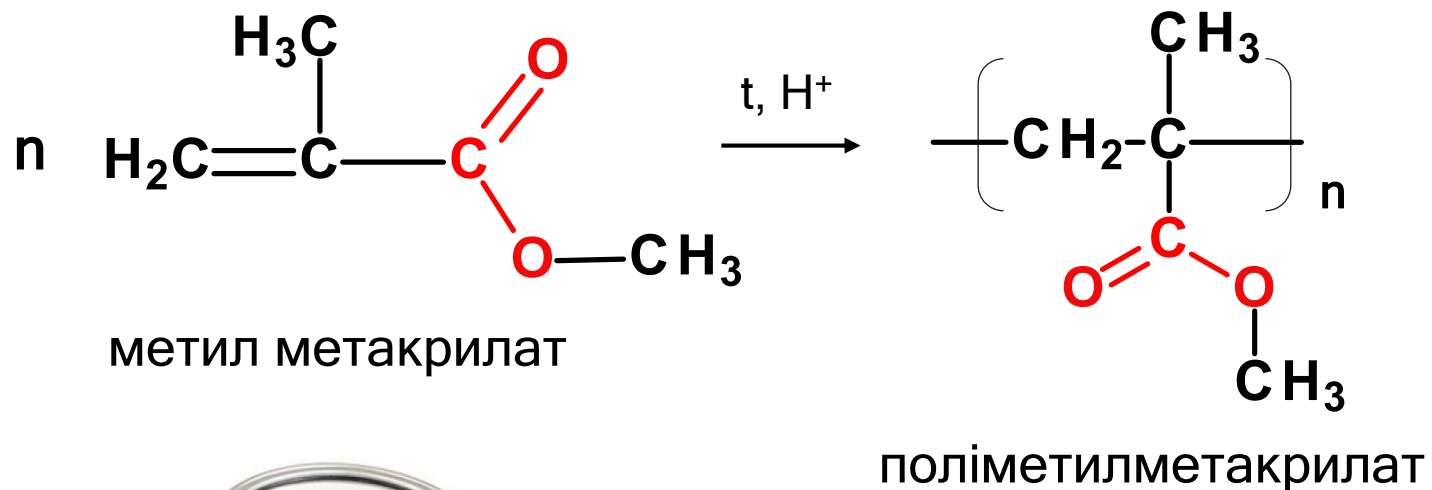
поліакрилові тканини

акрилові фарби

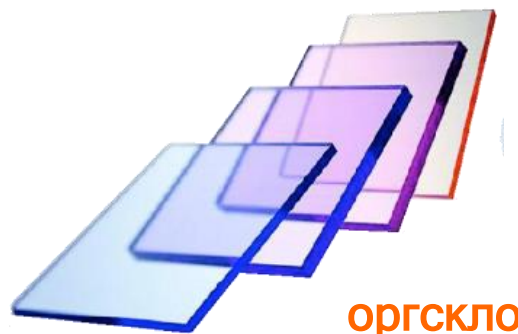


Хімічні властивості карбонових кислот

8) Реакція полімеризації. Важливим полімером на основі метилового естеру метакрилової кислоти є поліметилметакрилат (ПММА).



дешеві
оптичні
прилади



оргскло

Органічне скло
(в побуті часом **оргскло**) –
прозорі пластмаси на
основі поліметилметакрилату
(плексиглаз).



пластмасові лінзи

Наступна Лекція № 9. Похідні карбонових кислот: солі, ангідриди, галогенангідриди, естери, амідни. Жири. ...