

Лекция 27

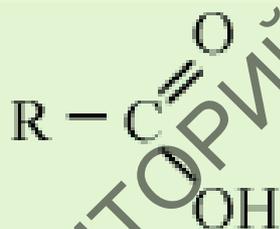
Карбоновые кислоты
Монокарбоновые
(одноосновные) кислоты

РЕПОЗИТОРИЙ ИТГУ

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Структура



Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы - карбонильную и гидроксильную, взаимно влияющие друг на друга. Это предается по системе сопряжения sp^2 атомов O-C-O.

Лекция 27

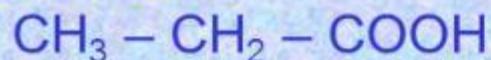
Карбоновые кислоты

Классификация

Классификация карбоновых кислот

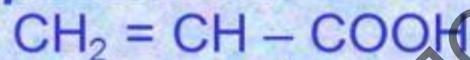
по типу углеводородного радикала

предельные



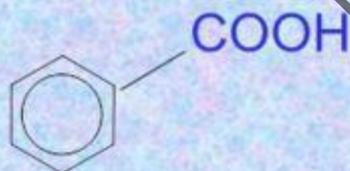
пропановая
(пропионовая)

непредельные



пропеновая (акриловая)

ароматические



бензойная кислота

по числу карбоксильных групп

одноосновные



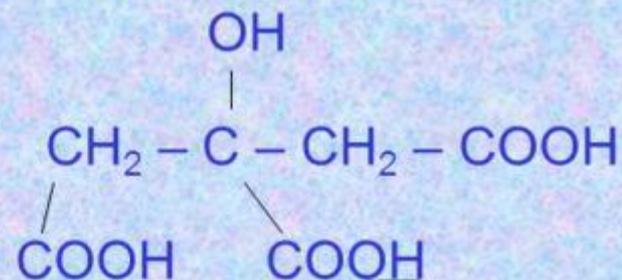
метановая (муравьиная)

двухосновные



этандиовая (щавелевая)

многоосновные

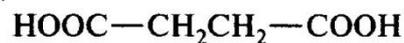
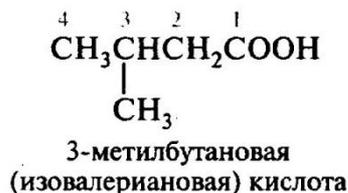


лимонная кислота

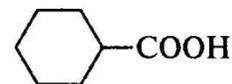
Лекция 27

Карбоновые кислоты

Номенклатура



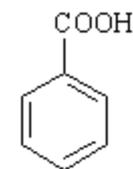
бутандиовая (янтарная)
кислота



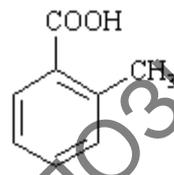
циклогексанкарбоновая
кислота

Номенклатура алифатических и алициклических карбоновых кислот

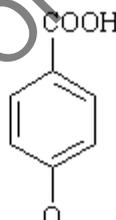
Ароматические карбоновые кислоты называют по заместительной номенклатуре как производные бензойной кислоты, либо кислот других ароматических систем.



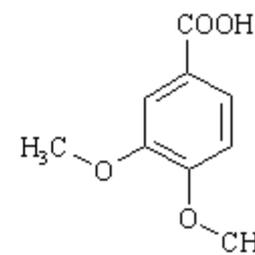
бензойная



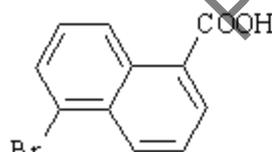
2-метилбензойная
(орто-толуиловая)



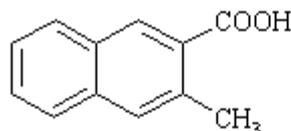
4-метоксибензойная
(анисовая)



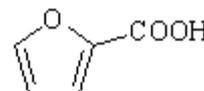
3,4-диметоксибензойная
(вератровая)



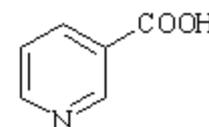
5-бром-1-нафталин
карбоновая
(5-бром- α -нафтойная)



3-метил-2-нафталин
карбоновая
(3-метил- β -нафтойная)



2-фуранкарбоновая
(пиросульфурная)



3-пиридинкарбоновая
(никотиновая)

Номенклатура ароматических карбоновых кислот

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Номенклатура

Номенклатура	карбоновых кислот:	
Формула	тривиальная	систематическая ИЮПАК
HCOOH	муравьиная	метановая
CH_3COOH	уксусная	этановая
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	пропионовая	пропановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	масляная	бутановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	валериановая	пентановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	капроновая	гексановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	энантовая	гептановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	лауриновая	додекановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	стеариновая	октадекановая
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	бензолкарбоновая	бензойная
$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$	пропеновая	акриловая

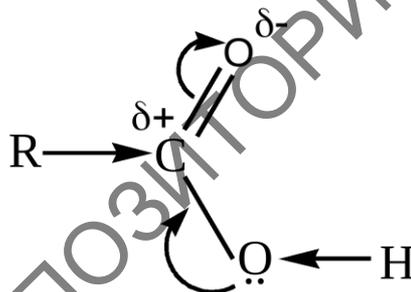
Радикалы кислот - ацилы-, например: H-CO- формил, метаноил (радикал муравьиной кислоты) .

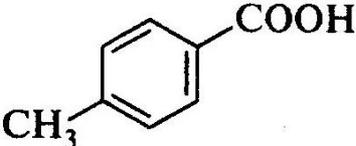
Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Структура

- В карбоксильной группе происходит смещение электронной плотности в сторону карбонильного атома кислорода, что вызывает сильную поляризацию связи O-H.
- В результате этого атом водорода гидроксильной группы получает значительную подвижность и может образовывать межмолекулярные водородные связи.

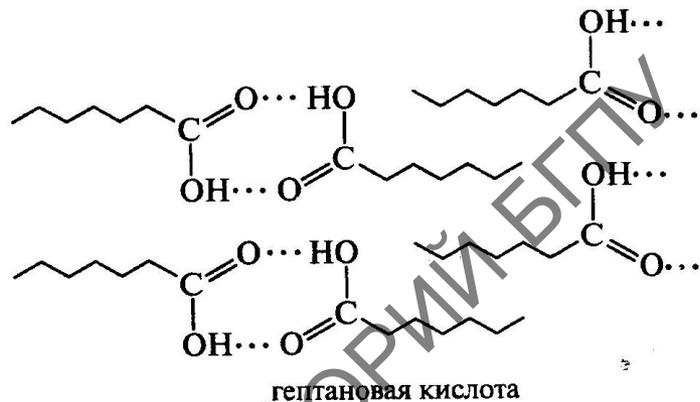


Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С***	pK _a ****
Монокарбоновые				
<i>Алифатические</i>				
Метановая (муравьиная)	HCOOH	8	101	3,75
Этановая (уксусная)	CH ₃ COOH	17	118	4,76
Пропановая (пропионовая)	CH ₃ CH ₂ COOH	-21	141	4,87
Бутановая (масляная)	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-5	164	4,81
Пентановая (валериановая)	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-34,5	185	4,82
Гексановая	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-3	205	4,82
2-Метилпропановая (изомасляная)	(CH ₃) ₂ CHCOOH	-46	154	4,84
3-Метилбутановая (изовалериановая)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	-29	177	4,77
Пропеновая (акриловая)	CH ₂ =CHCOOH	12	141	4,25
(E)-Бутен-2-овая (кротоновая)	CH ₃ CH=CHCOOH	71	185	4,69
(E)-3-Фенилпропеновая (коричная)	(E)-C ₆ H ₅ CH=CHCOOH	135	300	4,44
Гексадиен-2,4-овая (сорбиновая)	CH ₃ CH=CHCH=CHCOOH	134	228*, 153 (50)	4,76
<i>Ароматические</i>				
Бензойная	C ₆ H ₅ COOH	122	249	4,19
4-Метилбензойная (p-толуиловая)		180	275	4,36

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Физические свойства: образование димеров твёрдой фазе



Образование межмолекулярных водородных связей между молекулами карбоновых кислот в твердой фазе

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Способы получения: гидрокарбонилирование алкенов и алкинов

- Атом углерода карбонильной группы находится в наивысшей степени окисления для всех органических соединений.
- Методы получения карбоновых кислот основаны на окислении углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов и др.
- Условия окисления могут быть жесткими, т.к. карбоновые кислоты устойчивы к окислению.

Монокарбоновые кислоты получают в результате присоединения оксида углерода(II) и воды к алкенам и алкинам при повышенной температуре (150 атм, 250-300°C) в присутствии тетракарбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$:

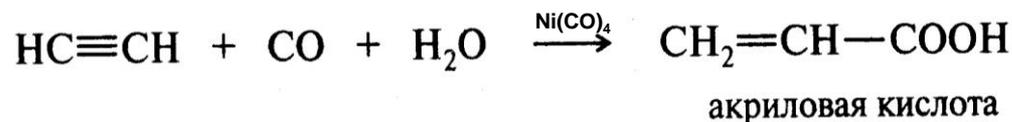
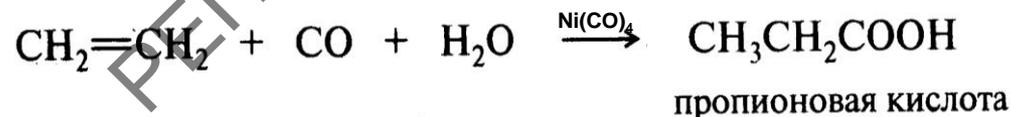


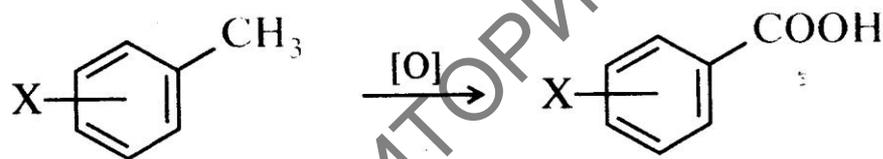
Схема реакции гидрокарбонилирования алкенов и алкинов

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Способы получения: окисление алкилбензолов

- Окисление алкилбензолов и других алкиларенов — самый распространённый способ получения ароматических карбоновых кислот.
- При этом первичные и вторичные алкильные группы окисляются до карбоксильной.
- В качестве окислителя применяются растворы перманганата калия (KMnO_4), кислый бихромат натрия (NaHCr_2O_7) или водная азотная кислота.



X — неокисляемая группа

Схема реакции окисления алкилбензолов

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Способы получения: окисление первичных спиртов, альдегидов и кетонов

- Первичные спирты и альдегиды окисляются в карбоновые кислоты:



Схема реакций окисления первичных спиртов и альдегидов до монокарбоновых кислот

- При окислении кетонов пероксидными соединениями получают сложные эфиры, которые легко могут быть превращены в карбоновые кислоты:

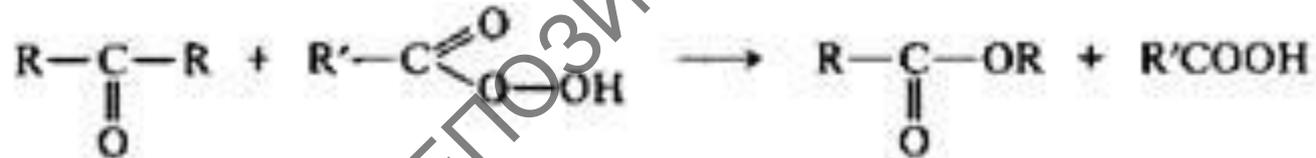
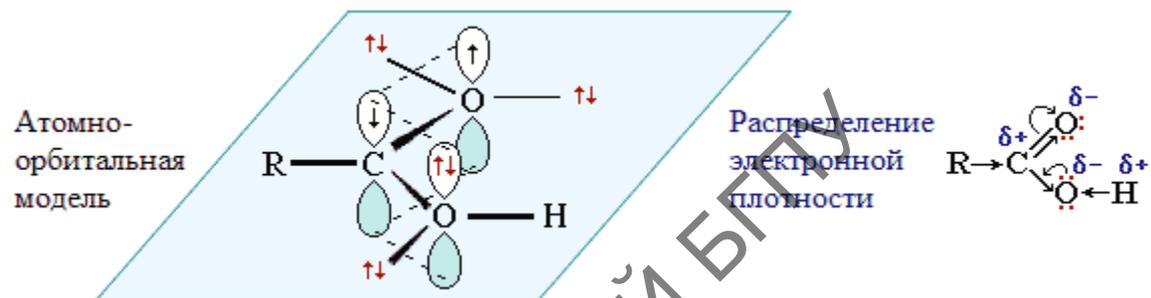


Схема реакции окисления кетонов пероксидными соединениями

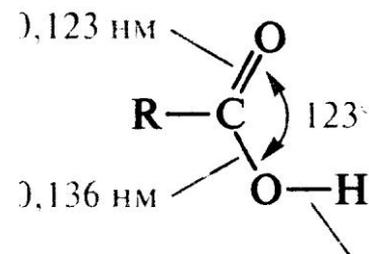
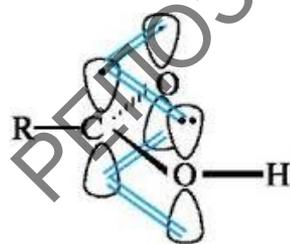
Лекция 27

Монокарбоновые кислоты: химические свойства

Электронное строение карбоксильной группы



- Карбоксильная группа представляет собой p, π -сопряженную систему, возникающую в результате взаимодействия p-орбитали атома кислорода карбоксильной группы с p-орбиталью атома углерода карбонильной группы.

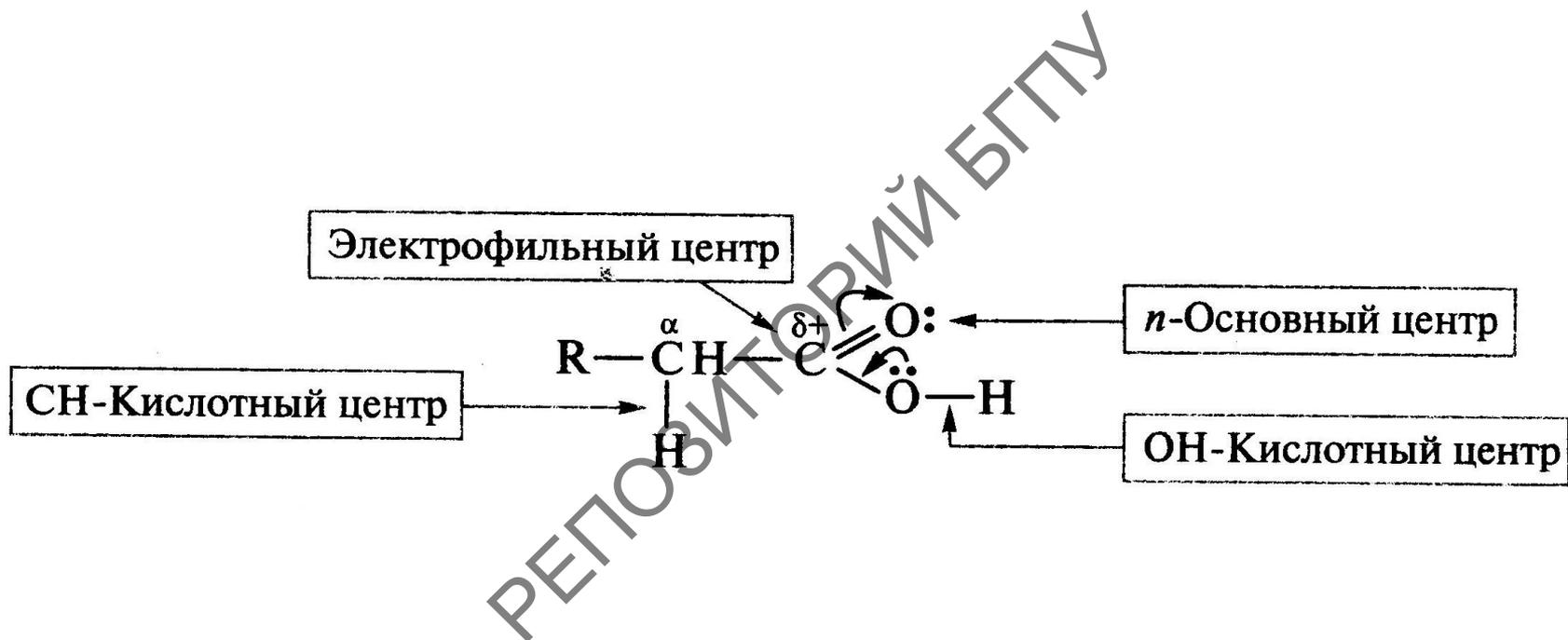


- В результате сопряжения происходит некоторое выравнивание длин связей в карбоксильной группе – двойная связь C=O длиннее таковой в альдегидах и кетонах, а одинарная связь C-O, наоборот, короче связи C-O в спиртах или простых эфирах.

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Реакционные центры

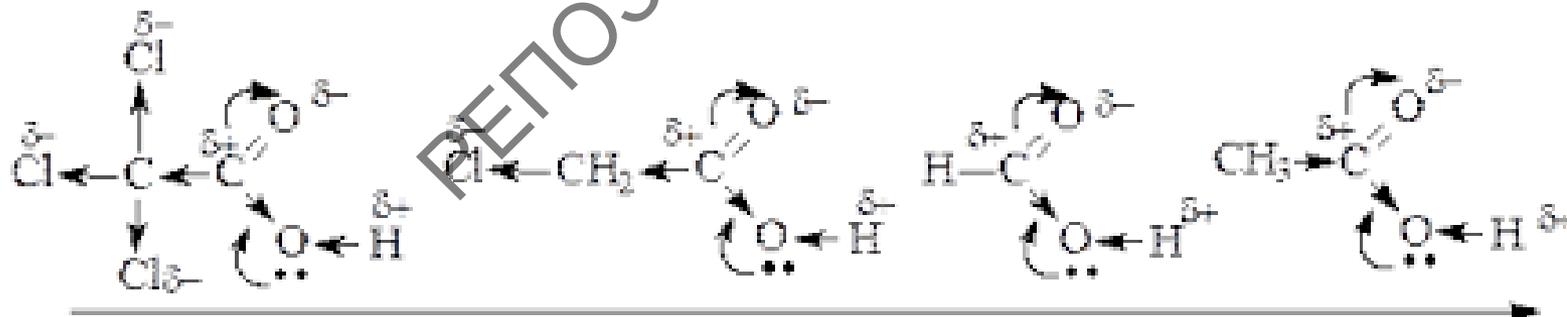


Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Кислотные свойства

- Карбоновые кислоты являются более сильными кислотами по сравнению с другими –ОН кислотами – спиртами и фенолами.
- **Усиление** кислотных свойств обусловлено стабилизацией **карбоксилатанионов** за счет сопряжения.
- В **карбоксилатанионе** происходит полная **делокализация** π-электронной плотности вследствие чего отрицательный заряд поровну распределяется между двумя атомами кислорода:



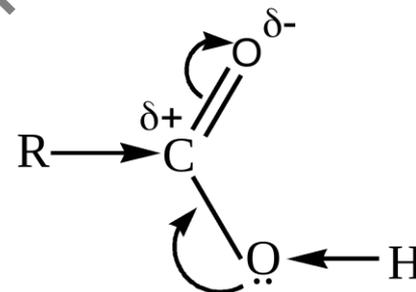
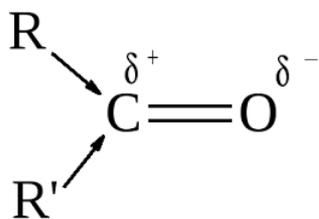
уменьшение δ^+ на атоме углерода карбоксильной группы
увеличение прочности связи O-H, убывание кислотных свойств

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Реакции нуклеофильного замещения

Одну из важнейших групп реакций, характерных для *карбоновых кислот*, составляют реакции нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридизованного атома углерода *карбоксильной* группы, в результате которых гидроксильная группа замещается на другой нуклеофил.



РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Гидроксильная группа является электроннодонорной группой, поэтому электрофильность атома углерода карбоксильной группы значительно меньше электрофильности атома углерода карбонильной группы ($\delta^+ > \delta^-$).

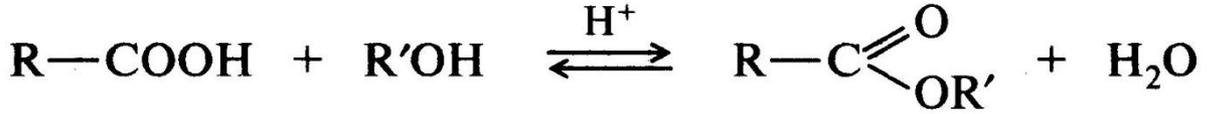
В связи с тем, что монокарбоновые кислоты являются слабыми электрофилами, реакции нуклеофильного замещения по гидроксильной группе проводят в условиях кислотного катализа.

В результате реакций нуклеофильного замещения образуются *функциональные производные карбоновых кислот* – *сложные эфиры* (реакция этерификации), *амиды*, *ангидриды*, *галогенангидриды* и др.

Лекция 27

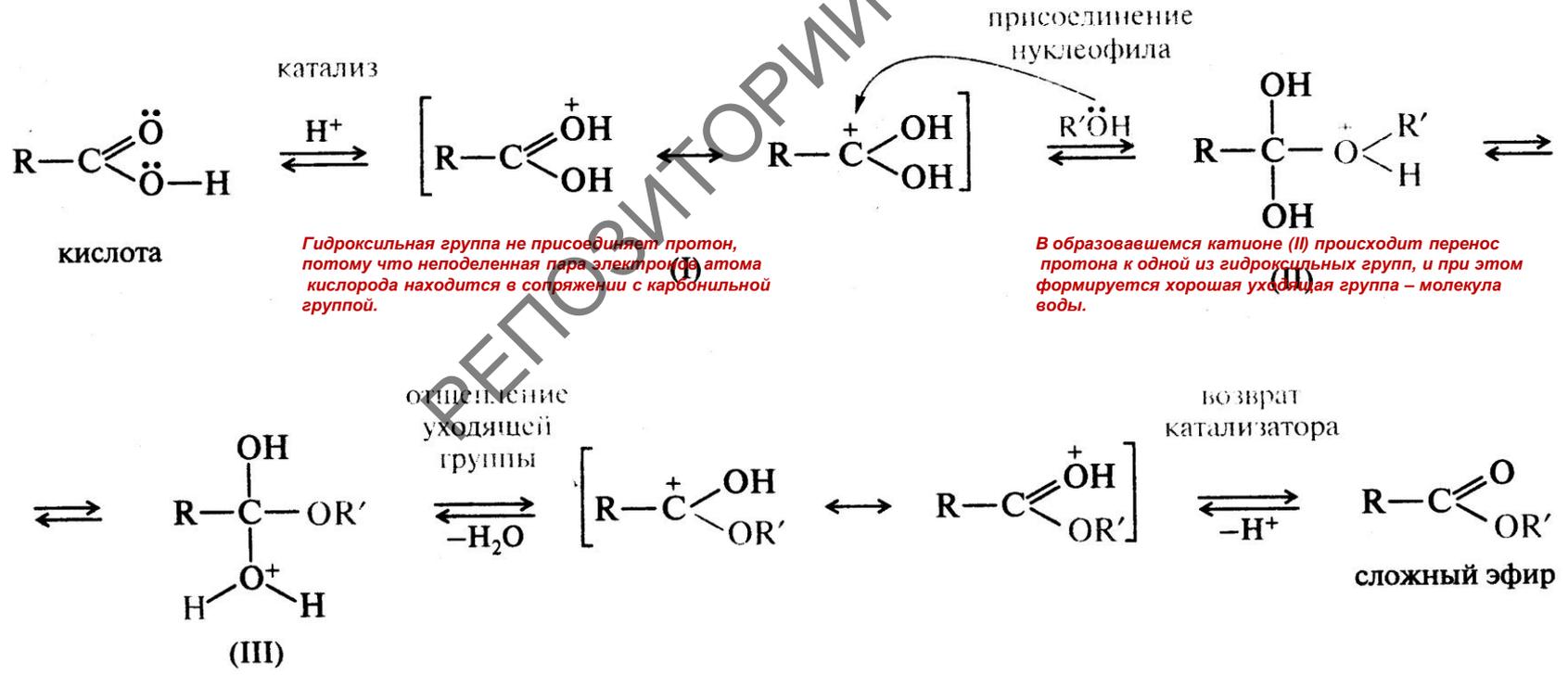
Монокарбоновые кислоты

Реакции нуклеофильного замещения



сложный эфир

Схема реакции этерификации карбоновых кислот в присутствии кислотного катализатора (минеральная кислота)



Механизм реакции этерификации

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Получение галогенангидридов и ангидридов

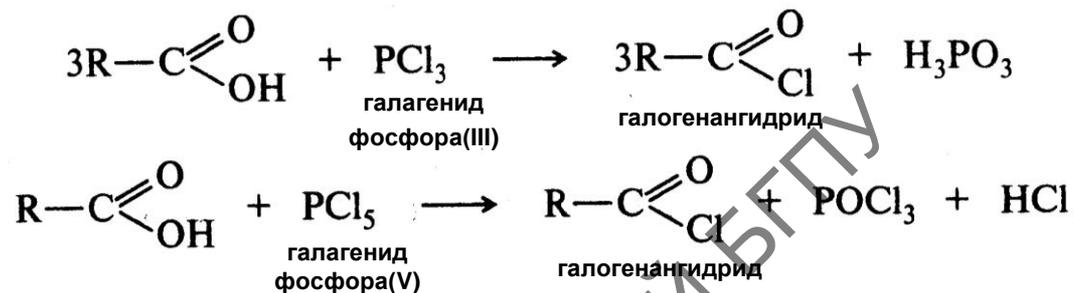


Схема реакции образования галогенангидридов

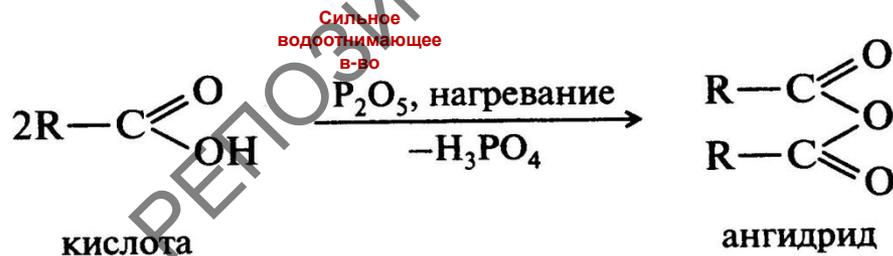


Схема реакции образования ангидридов

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Получение амидов

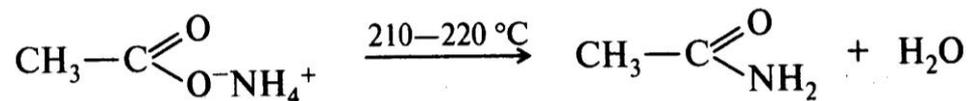


Схема реакции образования амидов при разложении аммониевых солей

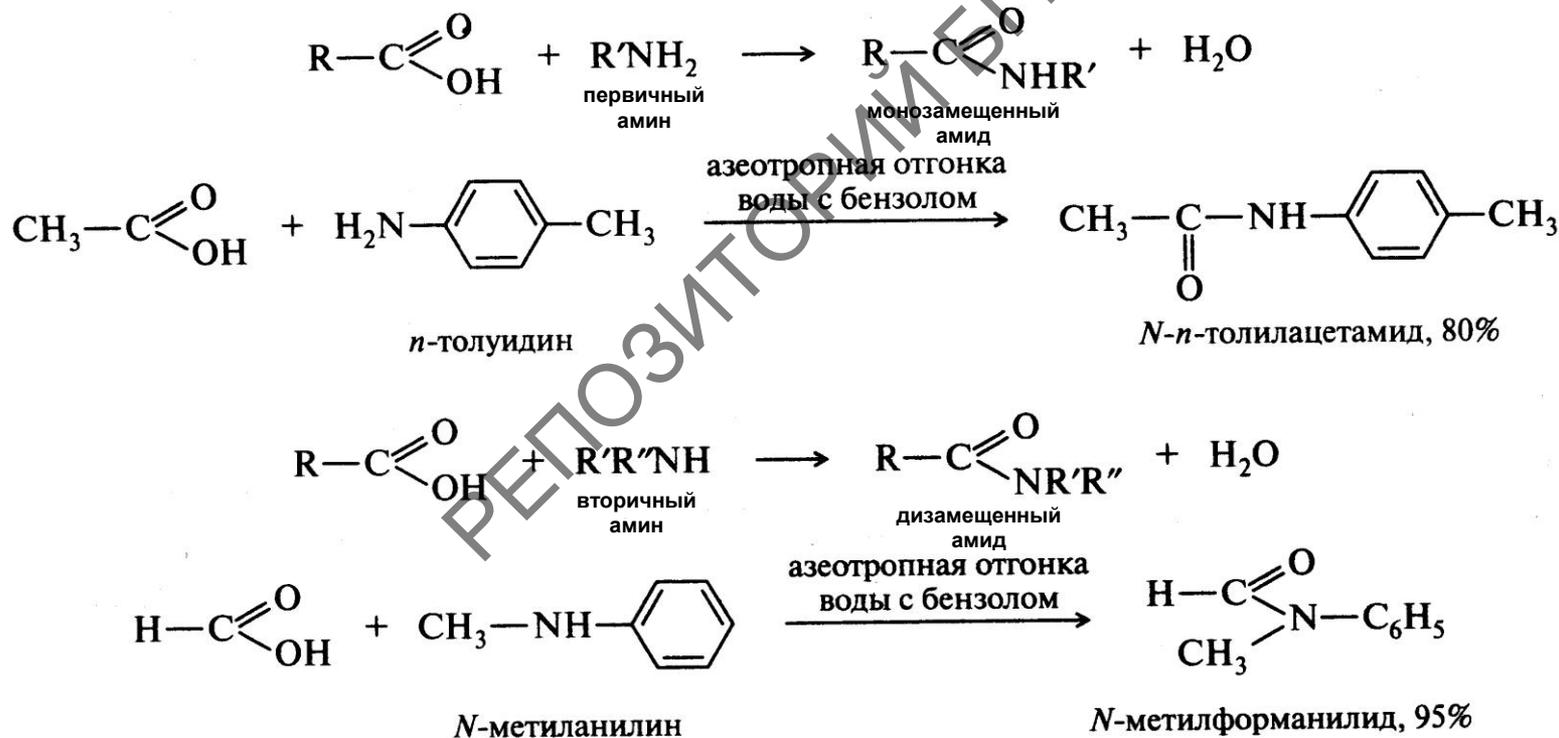


Схема реакции образования моно- и дизамещённых амидов при взаимодействии карбоновых кислот с первичными и вторичными аминами

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Реакции декарбоксилирования

В процессе декарбоксилирования карбоновые кислоты отщепляют оксид углерода (IV) и превращаются в соединения разных классов в зависимости от условий проведения реакции.

Алифатические кислоты при пропускании их паров над оксидами тория и марганца превращаются в кетоны:

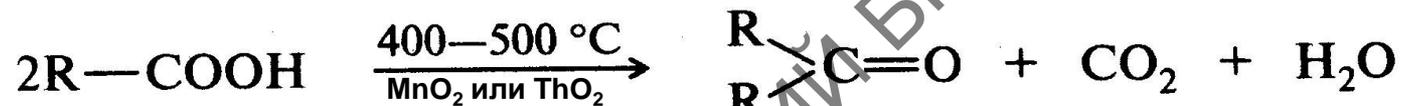


Схема реакции декарбоксилирования карбоновых кислот

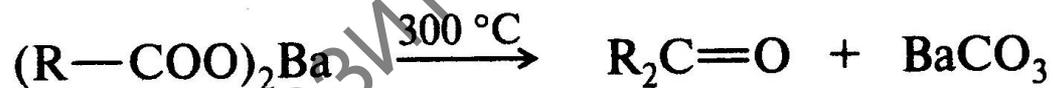


Схема реакции декарбоксилирования кальциевых, бариевых или ториевых солей карбоновых кислот

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Реакции декарбоксилирования

При термическом электролизе растворов карбоновых кислот или их солей на аноде образуются соответствующие углеводороды. Реакцию проводят в водных, этанольных или метанольных электролитах на гладких анодах из платины или анодах из непористого угля при температуре 20 -50 С (синтез Кольбе):

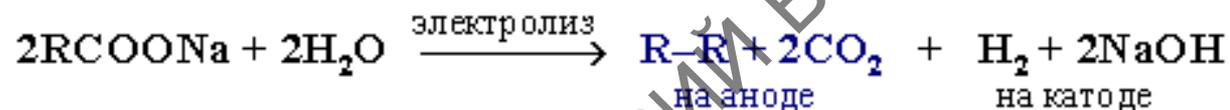


Схема реакции декарбоксилирования по Кольбе или реакции анодного окисления карбоксилат- анионов

При нагревании серебряных или ртутных солей карбоновых кислот с бромом или йодом образуются алкилбромиды или алкилиодиды (реакция Бородина-Хунсдиккера).



Схема реакции декарбоксилирования карбоновых кислот по Бородину-Хунсдиккеру

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Реакции восстановления

Восстановление карбоксильной группы может происходить последовательно: сначала с образованием альдегидов и кетонов в присутствии литийалюминий гидроксида (LiAlH_4), а затем до первичных спиртов.



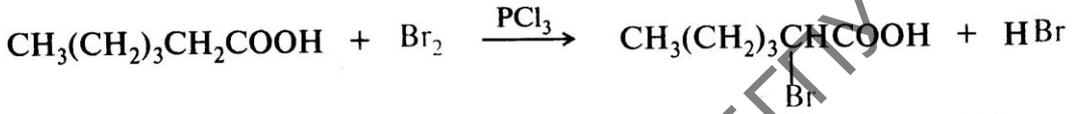
Схема реакций восстановления карбоновых кислот гидридными комплексами металлов до первичных спиртов

Лекция 27

Монокарбоновые кислоты

Реакция галогенирования по углеводородному радикалу

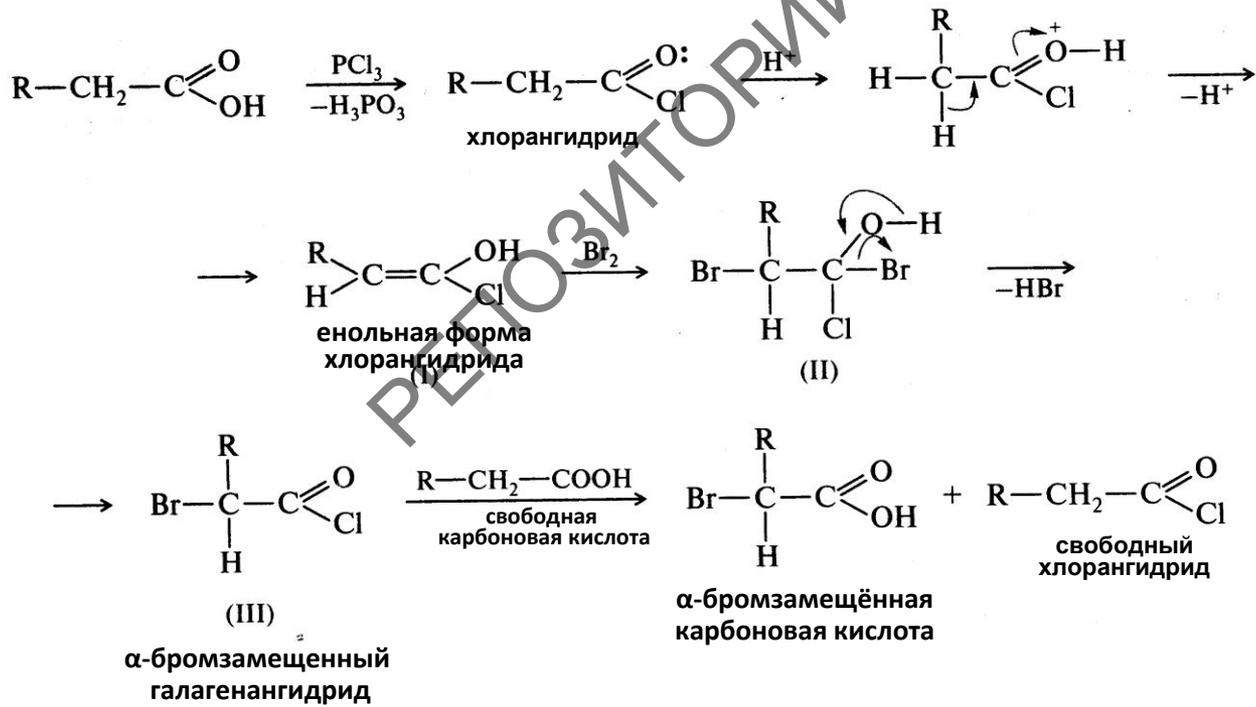
Карбоксильная группа - электроноакцепторная группа, вызывает дополнительную поляризацию связи C-H в соседнем α-положении и увеличивает подвижность α-водородного атома в реакциях замещения по углеводородному радикалу.



гексановая кислота

2-бромогексановая кислота, 90%

Схема реакции галогенирования алифатических карбоновых кислот



Механизм реакции галогенирования алифатических карбоновых кислот