

11. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Карбоновыми кислотами называются производные углеводов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на карбоксильную группу – COOH.

Классифицируют кислоты:

а) по числу карбоксильных групп в молекуле – одно-, двух- и многоосновные;

б) по виду радикала – алифатические предельные, непредельные; циклические; ароматические; гетероциклические.

11.1. ОДНООСНОВНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

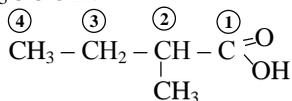
Алифатические одноосновные карбоновые кислоты еще называют кислотами жирного ряда, так как многие представители этого ряда кислот впервые были выделены из жиров. Общая формула – $C_nH_{2n}O_2$ или $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$.

Изомерия кислот связана со строением радикала.

Для наименования карбоновых кислот очень широко используются тривиальные названия: муравьиная, уксусная, масляная, валиериановая, стеариновая и т.д. (см. табл. 15).

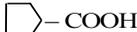
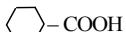
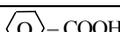
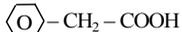
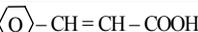
Для м.н. карбоновых кислот группа COOH называется "овая кислота", ее название добавляется к полному названию углеводорода углеродной цепи кислоты, включая и карбоксильный углерод. Нумерация цепи – со стороны карбоксила.

Для р.н. структура кислоты представляется как продукт замещения на радикалы атомов водорода в метильной группе молекулы уксусной кислоты CH_3COOH .

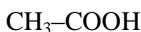


м.н. [2-метилбутановая кислота]; р.н. (метилэтилуксусная кислота)
Названия и формулы некоторых карбоновых кислот даны в табл. 15.

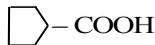
11.1.1. Физические свойства

	(гексадиен-2,4-овая)	$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{COOH}$	134	228	1,20	4,77
3	Пропаргиловая, [пропиновая], (ацетиленкарбоновая)	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	18	83	1,14	1,84
	Циклопропанкарбоновая		18	184	1,09	4,83
	Циклопентанкарбоновая		–8	215	1,051	4,61
	Циклогексанкарбоновая		31	233	1,048	4,49
	Бензойная		122	249	1,27	4,20
	Фенилуксусная		76,7	265	1,23	4,22
	Коричная (транс), 3-фенилпропеновая]		133	300	1,31	4,44

Употребимой для названия кислот является также карбоно-
вая система. Здесь кислота рассматривается как продукт замеще-
ния атома водорода в углеводороде на карбоксильную группу



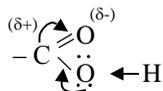
метанкарбоновая



циклопентанкарбоновая

11.1.2. Химические свойства

Значительное влияние друг на друга близко расположенных
карбонила (C=O) и гидроксила (OH) карбоксильной группы
(–COOH) определяет отличие свойств карбоновых кислот как от
альдегидов и кетонов, так и от спиртов. Делокализация электронной
плотности в карбоксиле обуславливает повышенную
подвижность карбоксильного водорода.



Карбоновые кислоты диссоциируют с образо-
ванием карбоксилат-иона

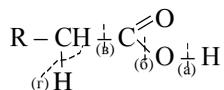


т.е. водные растворы кислот изменяют окраску индикаторов, являясь электролитами.

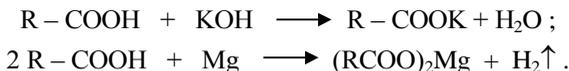
Карбоновые кислоты (по сравнению с минеральными) являются слабыми кислотами (ис-
ключение – средней силы муравьиная кислота). Увеличение силы (степени диссоциации) кар-
боновой кислоты может быть вызвано введением в α -положение радикала электроноакцептор-
ных групп, например, атомов галогена или наличием кратной связи в α , β -положении. Арома-

тические кислоты также являются более сильными, чем уксусная кислота и ее гомологи (см. рКа в табл.15).

Свойства карбоновых кислот можно подразделить на группы по видам связей, разрывающихся в их молекулах (а,б,в,г), и, кроме того, реакции восстановления (д) и окисления (е) – всего 6 групп свойств.



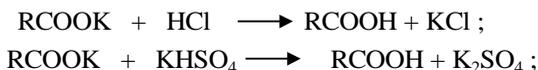
а) **собственно кислотные свойства.** Ион водорода карбоксильной группы легко замещается на ион металла при реакциях кислот с основаниями, основными оксидами, со свободными металлами, образуются соли



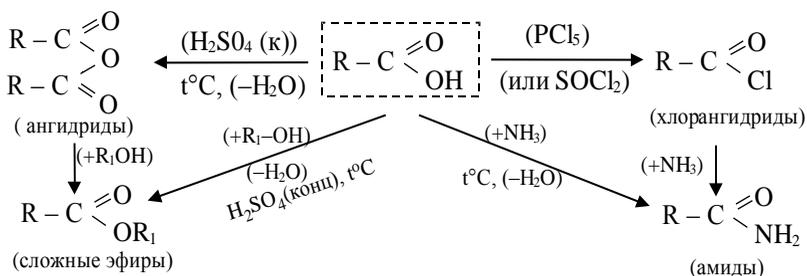
Соли карбоновых кислот легко гидролизуются, как и вообще соли слабых кислот, т.е. водные растворы солей карбоновых кислот имеют щелочной характер среды



Карбоновые кислоты вытесняются из их солей не только самими минеральными кислотами, но даже их кислыми солями



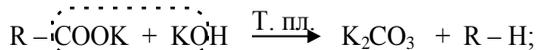
б) **образование функциональных производных кислот** (замещение ОН в карбоксиле). Гидроксил карбоксильной группы может замещаться на другие группы атомов с образованием различных производных карбоновых кислот



Все эти производные карбоновых кислот при гидролизе вновь образуют карбоновые кислоты (см. 11.1.3) и являются высокореакционноспособными соединениями и широко используются в различных органических синтезах (см. п.11.4);

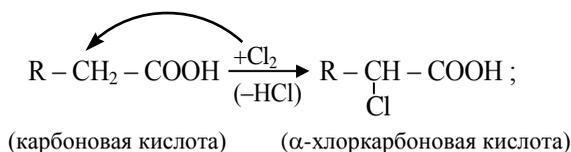
в) **декарбоксилирование карбоновых кислот** осуществляется в двух вариантах:

– сплавление солей со щелочами с образованием углеводородов

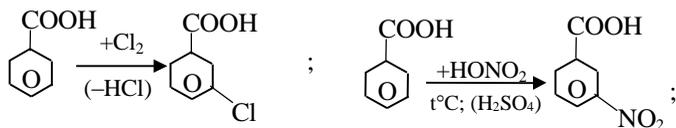


– сухая перегонка солей двухвалентных металлов с образованием карбонильных соединений;

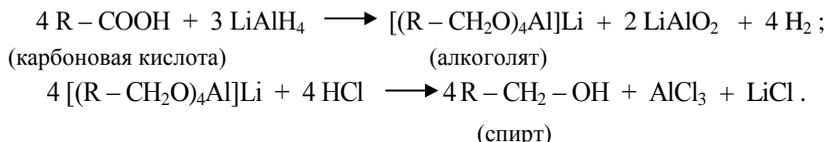
г) **реакции с участием радикала.** Галогенирование алифатических кислот (хлорирование или бромирование) идет исключительно в α -положение



Замещение водорода в бензольном ядре ароматической кислоты происходит в метаположение относительно COOH (ориентанта второго рода). Нитрование затруднено и протекает только при нагреве



д) **восстановление карбоновых кислот** в лаборатории может быть осуществлено действием литийалюминийгидрида LiAlH_4 (до спиртов)



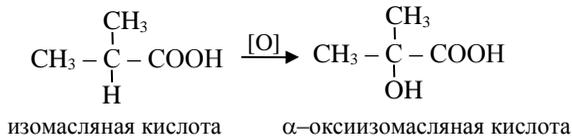
Восстанавливаются карбоновые кислоты с трудом. Гораздо легче их производные – сложные эфиры



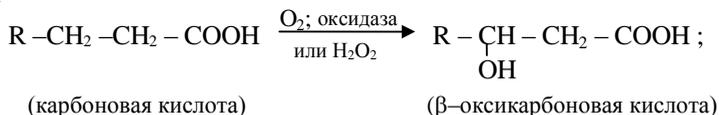
Галогенангидриды восстанавливаются до альдегидов;

е) **окисление карбоновых кислот.** Одноосновные кислоты нормального строения (кроме муравьиной) устойчивы к окислению.

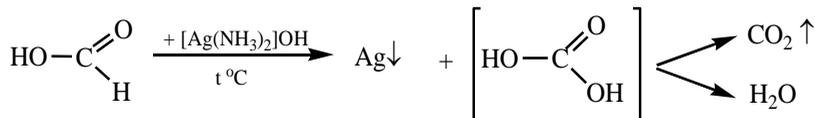
Легко окисляются карбоновые кислоты с третичным α -водородом с образованием α -оксикислот



Под действием фермента (оксидазы) или H_2O_2 окисляется β -углеродный атом



Муравьиная кислота, в отличие от всех остальных карбоновых, обладает свойствами и карбоновой кислоты, и альдегида, т.е. легко окисляется, в том числе дает реакцию "серебряного зеркала"

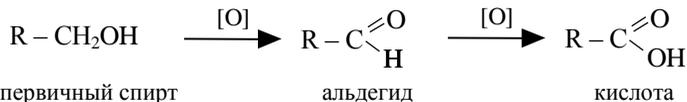


11.1.3. Способы получения

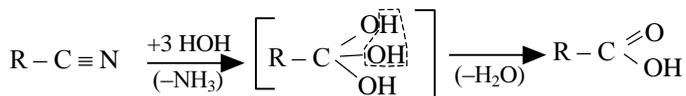
Получение кислот из природных соединений большого практического значения не имеет, за исключением жирных кислот, образующихся при гидролизе жиров.

Основное количество карбоновых кислот получают синтетически.

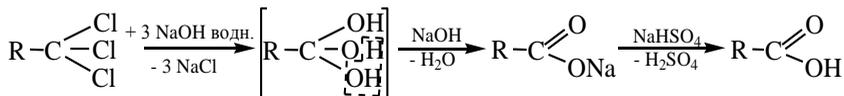
1. Окисление спиртов, альдегидов



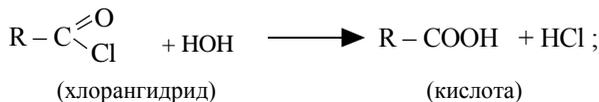
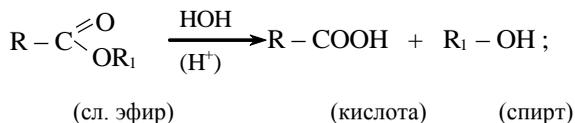
2. Гидролиз нитрилов

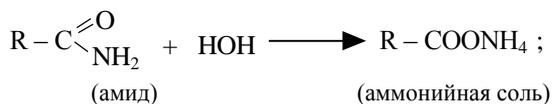


3. Гидролиз геминальных тригалогенидов



4. Гидролиз производных карбоновых кислот – солей, сложных эфиров, хлорангидридов, амидов

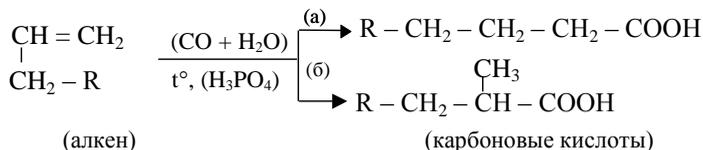




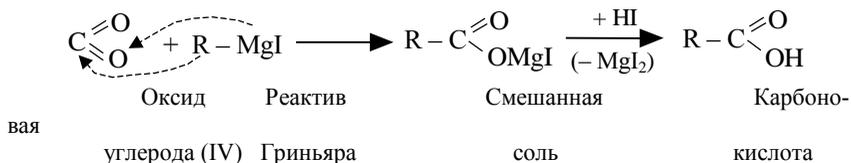
5. Жесткое окисление непредельных углеводородов с разрывом углеродной цепи.

6. Окисление производных бензола для получения ароматических кислот.

7. Оксосинтез, – взаимодействие алкенов с СО и водой



8. Методом В.Гриньяра

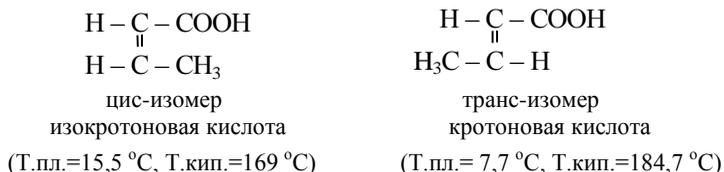


9. Декарбокислированием 1,3 – дикарбоновых кислот, в том числе синтез с помощью малонового эфира (см. п.11.3.1).

11.2. ОДНООСНОВНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

В молекуле карбоновой кислоты может содержаться одна или несколько кратных связей. Состав и физические свойства некоторых из них приведены в табл.15. Эти соединения относятся к числу бифункциональных.

Изомерия таких кислот связана со строением углеродного скелета и положением кратных связей в С-цепи, а также возможна цис-транс-изомерия



При наименовании ненасыщенных кислот широко используются тривиальные названия (акриловая, сорбиновая и др.).

Международные названия строятся по обычным правилам

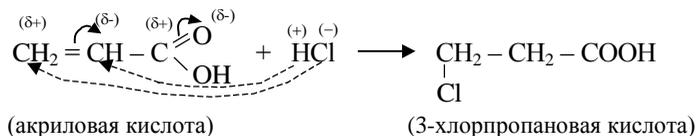


11.2.1. Свойства непредельных кислот

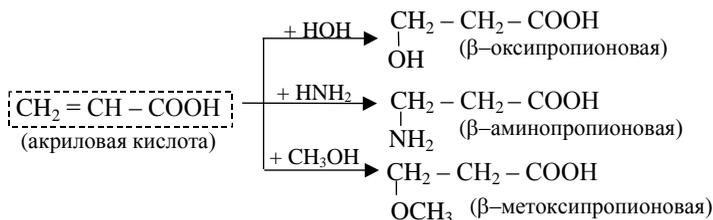
Химическое поведение этих соединений обусловлено наличием в них двух видов функциональных групп:

– собственно кислотные свойства (образование солей, сложных эфиров, хлорангидридов, амидов) усиливаются наличием кратных связей, особенно в α-положении относительно карбоксила;

– реакции присоединения по кратной связи в α-положении, по причине эффекта сопряжения связей (C=C) и (C=O) идут вопреки правилу Марковникова, водород присоединяется к менее гидрогенизированному углероду



По этому же принципу идет присоединение воды, спирта, аммиака.

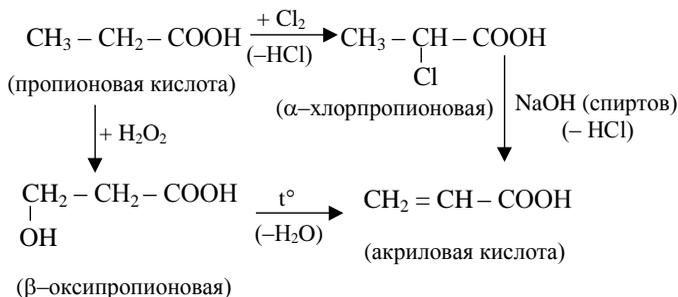


Как и другие непредельные, эти соединения легко окисляются и полимеризуются; являются хорошими диенофилами для синтезов Дильса-Альдера.

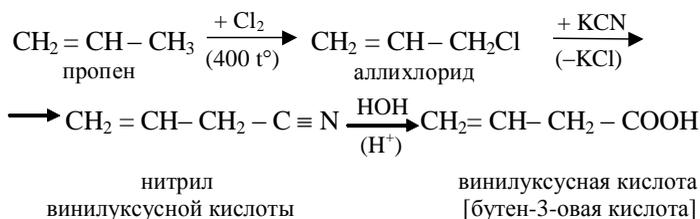
11.2.2. Получение непредельных кислот

Для получения ненасыщенных карбоновых кислот обычно используют соединение, уже содержащее одну из функциональных групп – (C=C) или COOH, в котором и создается вторая (недостающая) функциональная группа.

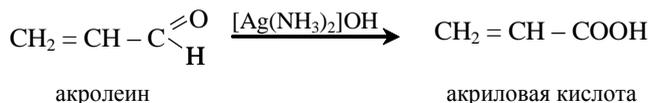
1. Получение кратной связи в предельной кислоте.



2. Получение непредельных карбоновых кислот из алкенов:



3. Окисление непредельных альдегидов



4. Альдольно-кетоновой конденсацией малоновой кислоты с альдегидами и кетонами по Кневенагелю.

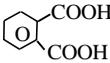
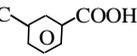
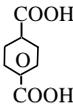
11.3. ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

В зависимости от строения радикала, с которым соединены две карбоксильные группы, различают насыщенные, ненасыщенные, ароматические и другие двухосновные (диовые) кислоты. Наиболее важные представители и некоторые их физические свойства приведены в табл.16.

Таблица 16

Физические свойства некоторых двухосновных карбоновых кислот

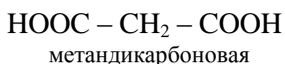
Число угле-родов	Название кислоты	Формула	Т.пл., °С	Т.кип., °С	Растворимость г/100 мл H ₂ O	d, г/см ³	pKa
2	Щавелевая, [этандиовая]	HOOC-COOH	101	157	9,5	1,90	1,23
3	Малоновая, [пропандиовая]	HOOC-CH ₂ -COOH	136	140	73,5	1,63	2,80

4	Янтарная, [бутандиовая]	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	188	235	6,8	1,57	4,17
5	Глутаровая [пентандиовая]	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	99	302	63,9	1,43	4,34
6	Адипиновая [гександиовая]	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	153	205	1,5	1,36	4,43
4	Малеиновая [цис-бутендиовая]	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	130	135 (переходит в ангидрид)	78,8	1,59	1,84
4	Фумаровая [транс-бутендиовая]	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	287	290	0,72	1,63	3,02
	Фталевая, [бензол-1,2-дикарбоновая]		200 (с разложением)	200 (с разложением)	0,57	1,59	2,82
	Изофталевая, [бензол-1,3-дикарбоновая]		348	348	0,013	–	3,18
	Терефталевая, [бензол-1,4-дикарбоновая]		300	300	не р-рима	–	3,54

* Приведена первая константа диссоциации двухосновных кислот.

Для наименования дикарбоновых кислот широко используются тривиальные названия (щавелевая, янтарная и др.) (см.табл.16). При использовании м.н. нумеруемая углеродная цепь должна включать оба карбоксила; родовое окончание названий – "диовая кислота".

Употребимой является также карбоновая система названий:



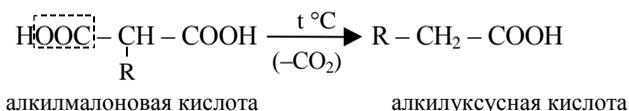
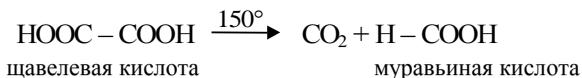
11.3.1. Свойства диовых кислот

Двухосновные кислоты – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, растворимость их ухудшается с ростом молярной массы.

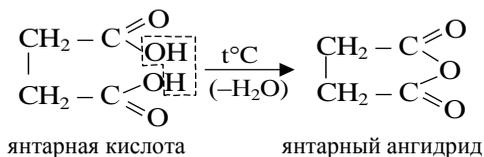
В водном растворе диссоциируют в две ступени. Двухосновные кислоты сильнее соответствующих монокарбоновых примерно вдвое.

Двухосновные кислоты вступают во все химические реакции, характерные для одноосновных карбоновых кислот, образуют соли, сложные эфиры, амиды, хлорангидриды и т.д. В реакциях может участвовать одна или обе карбоксильные группы (соответственно образуются кислые или средние соли, эфиры и т.д.).

С п е ц и ф и к а в свойствах диовых кислот проявляется, прежде всего, в различном отношении к нагреванию 1,2- и 1,3-дикарбоновых кислот по сравнению с 1,4- и 1,5-дикарбоновыми. Диовые кислоты с близким друг к другу расположением карбоксил-ов при нагреве декарбоксилируются, превращаясь в монокарбоновые кислоты

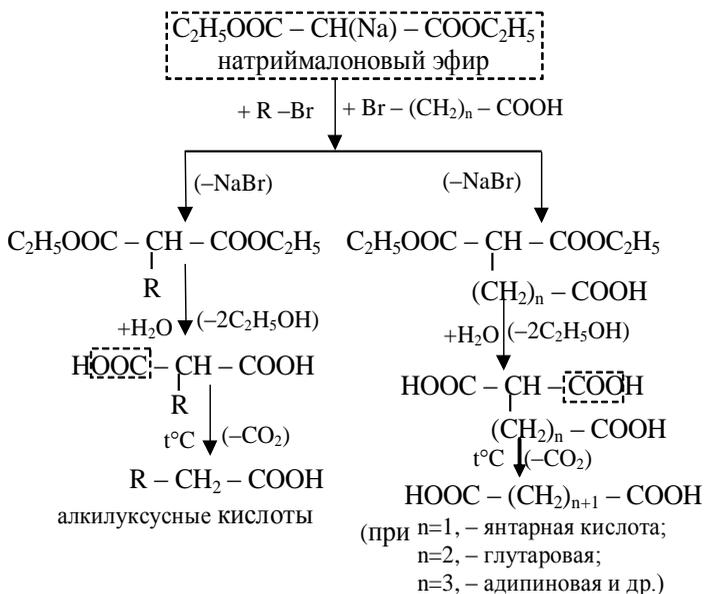


Диовые кислоты с далеко друг от друга расположенными карбоксил-ами при нагревании дегидратируются, образуя внутренние циклические ангидриды (циклодегидратация)



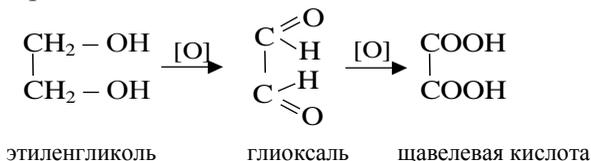
Циклодегидратации также легко подвергаются о-фтатевая и малеиновая кислоты, образуя соответствующие ангидриды

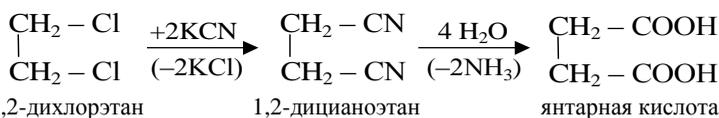
Взаимодействие последнего с галогеналкилами или галогензамещенными карбоновыми кислотами и последующий гидролиз и декарбоксилирование образующихся затем соединений приводят к получению различных одно- и двухосновных карбоновых кислот:



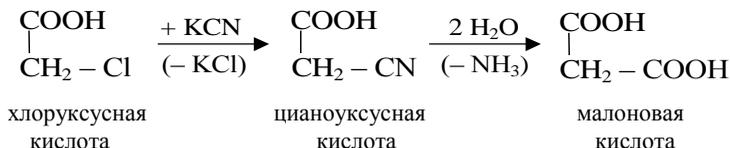
11.3.2. Получение двухосновных кислот

Принцип получения двухосновных карбоновых кислот тот же, что и одноосновных. Отличие: в качестве исходных применяют соединения с двумя функциональными группами, способными превращаться в карбоксильные





Двухосновные кислоты образуются также из соединений, уже имеющих одну карбоксильную группу

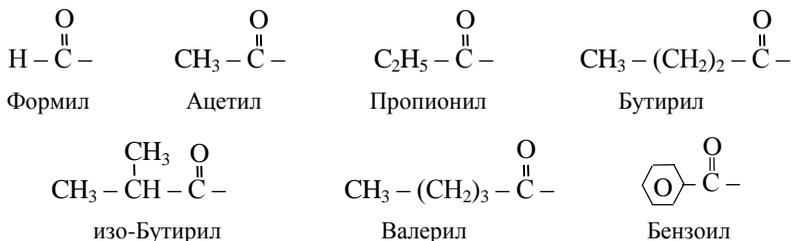


Широко используются для получения двухосновных кислот синтезы с натриймалоновым эфиром.

11.4. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

При замене в карбоксильной группе карбоновой кислоты иона H^+ на ион металла или при замене гидроксила на галоген (F; Cl; Br), на группы OCOR , OR_1 , NH_2 образуются разнообразные функциональные производные кислот: соли, галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды кислот.

Одновалентный остаток кислоты, образовавшийся после удаления гидроксильной группы ($\text{R}-\text{C}(\text{O})-$), называется кислотным радикалом или ацилом (обозначается Ac). Название наиболее часто встречающихся ацилов



Основные химические превращения ацильных соединений связаны с заменой группы А в $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{A} \end{smallmatrix}$ на другие группировки. Во

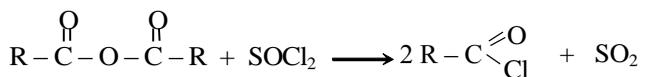
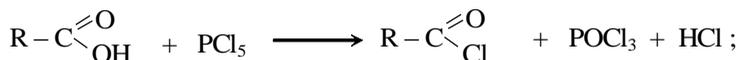
всех этих превращениях функциональные производные выступают в качестве ацилирующих агентов, в ходе которых происходит введение в молекулу ацильного остатка – р е а к ц и и а ц и л и р о в а н и я. Кроме реакций ацилирования производные кислот способны восстанавливаться, галогенироваться и вступать в некоторые другие реакции.

11.4.1. Галогенангидриды

Общая формула: $R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X} \end{matrix}$, где X-фтор, хлор, бром, иод. Название их строится по принципу галогеналкилов: называется ацил и атом галогена, например:

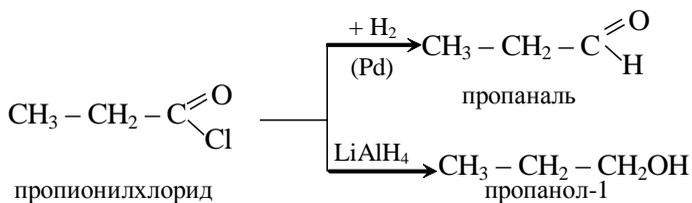
$H-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{matrix}$ формилхлорид; $CH_3-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Br} \end{matrix}$ ацетилбромид и т.д. Используются и полные названия: соответственно хлорангидрид муравьиной кислоты; бромангидрид уксусной кислоты и т.д.

Получают галогенангидриды действием галогенидов фосфора (PCl_5 , PCl_3), тионилхлорида $SOCl_2$ на кислоты или их ангидриды

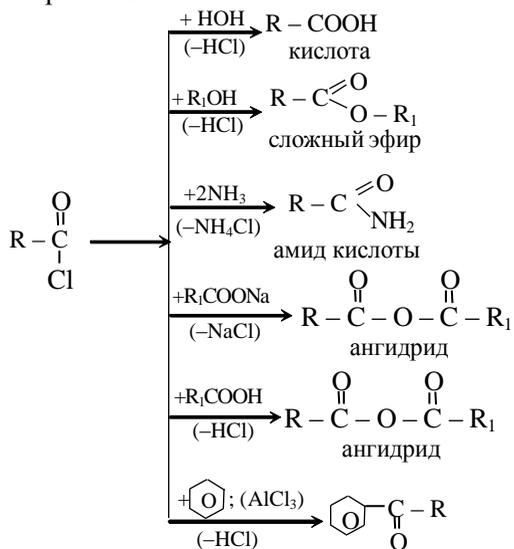


Галогенангидриды – наиболее реакционноспособные производные карбоновых кислот. Хлорангидриды ароматического ряда менее активны, чем алифатического.

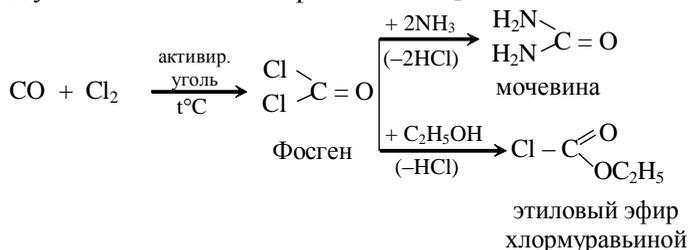
Галогенангидриды восстанавливаются до альдегидов или спиртов:



Реакции ацилирования:

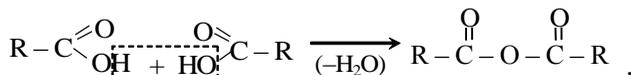


Важным для органических синтезов является полный хлорангидрид угольной кислоты – фосген COCl_2

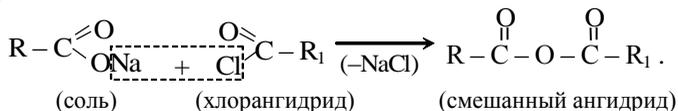


11.4.2. Ангидриды карбоновых кислот

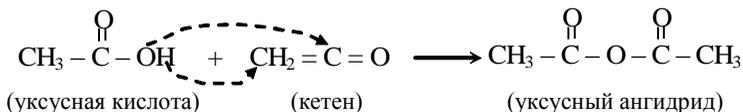
Получаются межмолекулярной дегидратацией карбоновых кислот



Смешанные ангидриды получают взаимодействием солей с хлорангидридами

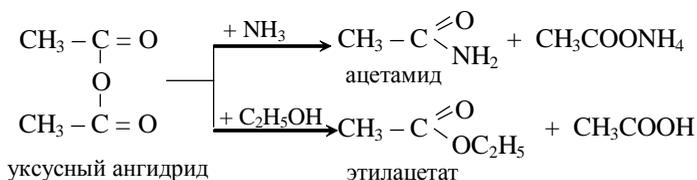


Ангидрид может быть получен взаимодействием кетена с карбоновой кислотой



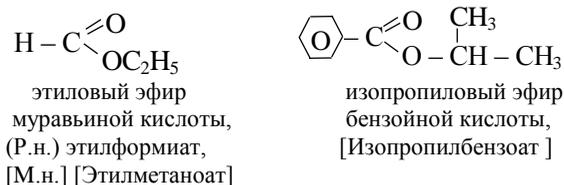
Реакция используется в промышленности.

По химическим свойствам ангидриды напоминают хлорангидриды, но реакции ацилирования с ними протекают более мягко, чем с хлорангидридами



11.4.3. Сложные эфиры органических и минеральных кислот

Сложные эфиры являются наиболее важными функциональными производными кислот. Общая формула $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}-\text{R}_1 \end{array}$. Формально эти соединения могут рассматриваться как соли алкилов (продукты замещения кислотного водорода на углеводородный радикал), откуда и их названия. Рациональное название строится также по принципу "алкиловый эфир карбоновой кислоты"

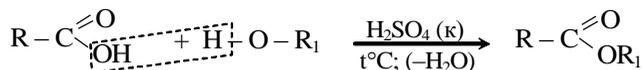


Сложные эфиры широко распространены в природе. Аромат многих плодов, цветов обусловлен присутствием в них сложных эфиров. Так, этилформиат имеет запах рома, изоамилацетат – груш, этилбутират – абрикосов, изоамилбутират – ананасов, изоамиловый эфир изовалериановой кислоты имеет запах яблок, бензилацетат – запах жасмина и др. Они используются в пищевой промышленности как "фруктовые эссенции" и в парфюмерии.

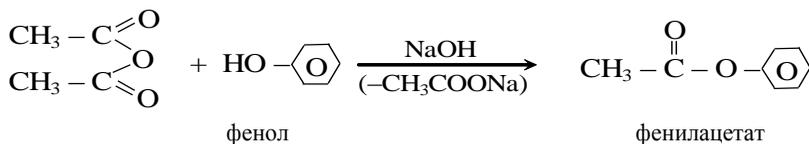
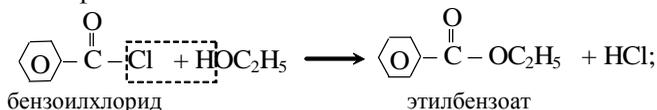
Чрезвычайно широко распространены в природе сложные эфиры высокомолекулярных кислот и спиртов – воски; жиры – сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот.

Получают сложные эфиры или из природных продуктов (жиры, растительные и эфирные масла), или синтетически:

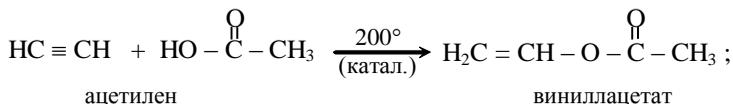
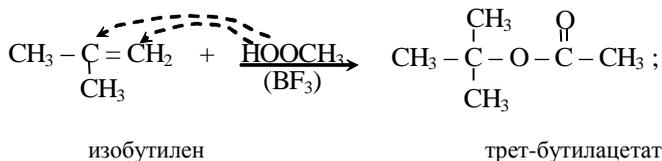
– реакция этерификации



– взаимодействие хлорангидридов и ангидридов кислот со спиртами или фенолами

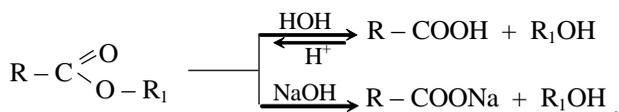


– промышленное значение имеют реакции присоединения карбоновых кислот к алкенам и к ацетилену

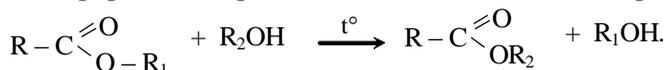


Винилацетат является промышленным продуктом для получения полимеров (ПВА).

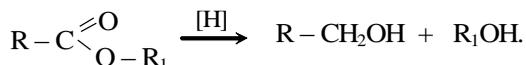
1. **Гидролиз (омыление)** сложных эфиров – важнейшее их свойство (реакция, обратная реакция этерификации). Протекает в кислой среде (обратимо) или в щелочной среде (необратимо). В последнем случае одним из продуктов реакции является соль. Соли высших (жирных) кислот являются мылами, – отсюда название реакции – омыление.



2. **Перетерификация** – замена спиртового остатка в молекуле сложного эфира на другой спиртовой остаток, происходящая при нагревании эфиров со спиртами в кислой или щелочной среде



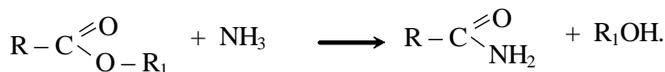
3. **Восстановление** сложных эфиров протекает легче, чем самих кислот. В результате образуется смесь спиртов



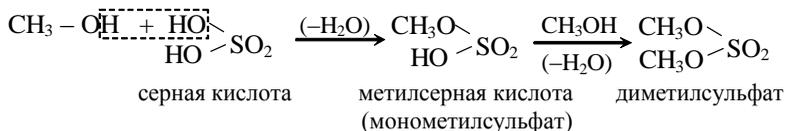
Восстановители – натрий в кипящем спирте или литийалюминийгидрид.

4. **К окислению** сложные эфиры **устойчивы**. Это используется в реакциях окисления для защиты от окисления альдегидных спиртовых или фенольных групп, которые предварительно этирифицируются. После проведения окисления других фрагментов молекул альдегидные, фенольные или спиртовые группы регенерируются гидролизом.

5. **Действие аммака** (аммонолиз) приводит к образованию амидов кислот



В образовании сложных эфиров могут участвовать и минеральные кислородсодержащие кислоты (HNO_3 ; H_2SO_4 ; H_3BO_3 ; H_3PO_4)



Эти соединения играют очень важную роль как в технике, так и в биологии. Так, алкилсульфаты используют как сильные алкилирующие реагенты. Через алкилсерные кислоты идет образование

простых эфиров. Из эфиров азотной кислоты практическое значение имеют нитраты глицерина и этиленгликоля – взрывчатые вещества.

Огромное биологическое значение имеют эфиры фосфорной кислоты – АТФ, нуклеиновые кислоты, фосфолипиды и др.

11. 5. ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Карбоновые кислоты и их производные, особенно сложные эфиры, чрезвычайно широко распространены в природе и выполняют важные биохимические роли. Так, высоконепредельные жирные кислоты (линолевая, линоленовая, арахионовая) являются незаменимыми для всех живых организмов (витамин F). Некоторые из кислот являются естественными консервантами, обладают значительной бактерицидной активностью. Так, бензойная кислота, содержащаяся в мякоти клюквы, брусники, рябины, обуславливает способность их к длительному хранению. Хорошим и безвредным антисептиком является сорбиновая кислота, широко используемая для консервирования мясных и рыбных изделий, сыра, плодово-ягодных пюре, соков, овощей, фруктово-ягодных компотов.

Сложные эфиры карбоновых кислот формируют запахи многих пищевых продуктов и ароматы цветов, что широко используется в пищевой и в парфюмерной промышленности.

Исключительно разнообразны технические направления применения карбоновых кислот и их производных:

- производство искусственных волокон (ацетатный шелк, капрон; нейлон и др.) и пластмасс (полиакрилаты и полиметилметакрилаты – оргстекло) – уксусная, капроновая, адипиновая, акриловая и метакриловая кислоты;

- в текстильной промышленности – протравители при крашении шерстяных и хлопчатобумажных пряжи и тканей – муравьиная, уксусная, щавелевая и их соли;

- в производстве красителей для текстиля и печатных красок – бензойная, коричная, акриловая и их производные;

- в производстве лекарственных препаратов – бензойная кислота и бензоаты, уксусная и коричная;

- промышленные органические растворители, пластификаторы пластмасс, олифы, лаки – сложные эфиры уксусной, масляной, maleиновой, фталевой кислот;
- мыла – соли высших жирных кислот и т.д.