

Глава 12. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Здесь функциональной является карбоксильная группа – COOH (карбоксил), - самая "старшая" функциональная группа органической химии.

Классифицируются карбоновые кислоты:

- а) по числу карбоксил в молекуле – одно-, двух- и многоосновные кислоты;
- б) по виду радикала, с которым связан карбоксил – предельные, непредельные, ароматические, карбоциклические, гетероциклические.

Общая формула гомологического ряда одноосновных, предельных карбоновых кислот: $C_mH_{2m+1}COOH$, где $m=n-1$.

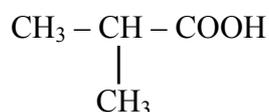
Источник изомерии этих кислот единственный: изомерия C – скелета.

Для [М.н.] наличие карбоксила в углеродной цепи обозначается окончанием "-овая кислота" (цепь нумеруется начиная с карбоксильного углерода). Многие низшие кислоты имеют тривиальные названия (см. таблицу 11).

Для [Р.н.] карбоновые кислоты представляются, как производные уксусной кислоты:



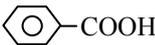
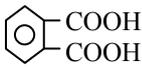
[бутановая кислота]
(этилуксусная кислота)
масляная кислота



[2 – метилпропановая кислота]
(диметилуксусная кислота)
изомасляная кислота

Таблица 11.

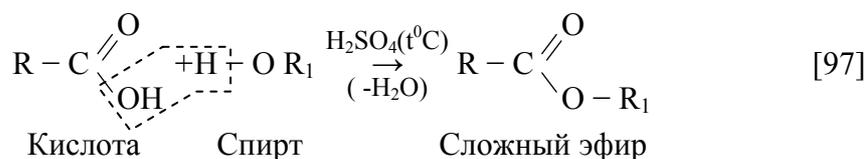
Некоторые карбоновые кислоты

n	Формула	Названия кислот		Название солей и сложных эфиров
		Международное	Тривиальное	
1	H-COOH	Метановая	Муравьиная	Формиаты
2	CH ₃ -COOH	Этановая	Уксусная	Ацетаты
3	CH ₃ - CH ₂ -COOH	Пропановая	Пропионовая	Пропионаты
4	CH ₃ - (CH ₂) ₂ -COOH	Бутановая	Масляная	Бутираты
5	CH ₃ - (CH ₂) ₃ -COOH	Пентановая	Валериановая	Валераты
3	CH ₃ = CH-COOH	Пропеновая	Акриловая	Акрилаты
4	CH ₃ =C(CH ₃)-COOH	2-метилпропеновая	Метакриловая	Метакрилаты
2	HOOC-COOH	Этандиовая	Щавелевая	Оксалаты
3	HOOC-CH ₂ -COOH	Пропандиовая	Малоновая	Малонаты
4	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	Бутандиовая	Янтарная	Сукцинаты
7	 -COOH	Карбоксибензол	Бензойная	Бензоаты
8		1,2 - дикарбоксибензол	Фталевая	Фталаты
9	HOOC-  -COOH	1,4 - дикарбоксибензол	Терефталевая	Терефталаты

12.1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

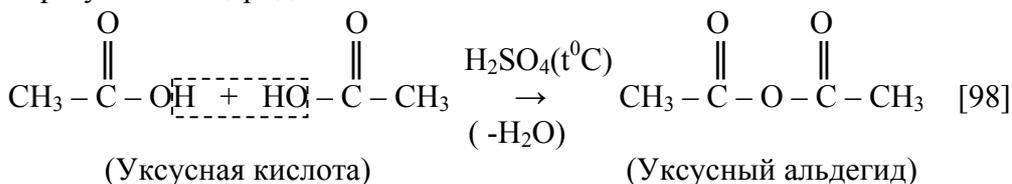
Б) РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ОН – ГРУППЫ КАРБОКСИЛА

Одним из важнейших свойств карбоновых кислот является их взаимодействие со спиртами, с образованием сложных эфиров - реакции этерификации:

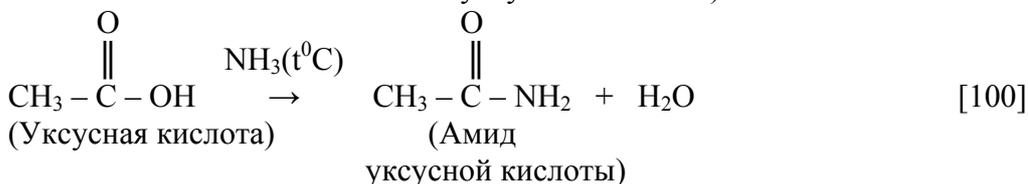
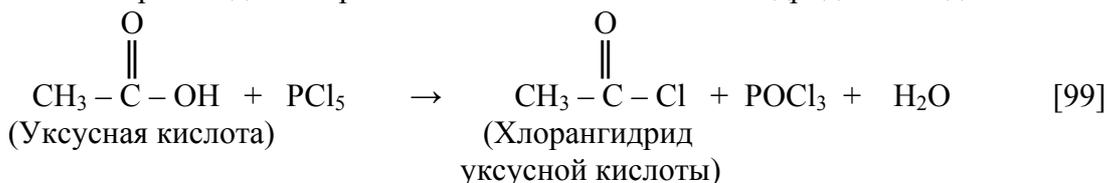


Межмолекулярное отщепление воды реализуется действием на смесь карбоновой кислоты со спиртом концентрированной серной кислоты, при нагревании (см. также реакцию 63).

Возможна также межмолекулярная дегидратация кислоты. В этом случае образуется ангидрид кислоты:

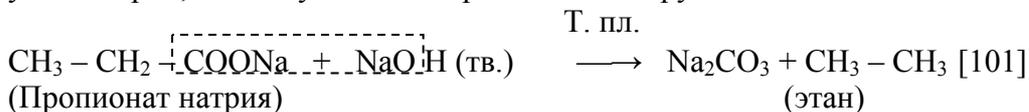


Замещением ОН – группы карбоксила на галоген или аминогруппу образуются важные производные карбоновых кислот – галогенангидриды и амиды кислот:



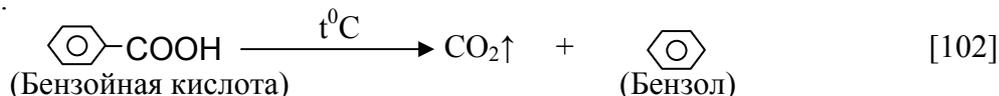
В) РЕАКЦИЯ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ

Сплавлением смеси соли карбоновой кислоты с твердой щелочью получают углеводород, за счет удаления карбоксильной группы:



Углеродная цепь исходного вещества укорачивается на один атом.

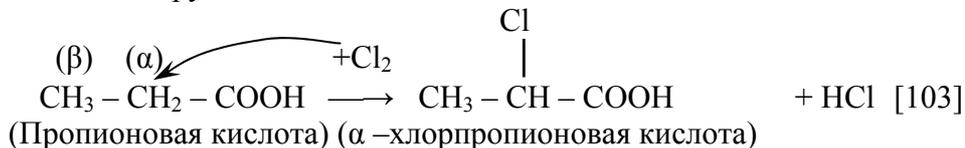
Некоторые кислоты способны терять карбоксил просто при нагревании (без щелочи):



Г) РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА

Любые органические молекулы реагируют с галогеном своей углеводородной частью (радикалом).

В молекулах предельных алифатических карбоновых кислот при этом замещение атома водорода на галоген происходит в α -положении, у углерода, соседнего с карбоксильной группой.



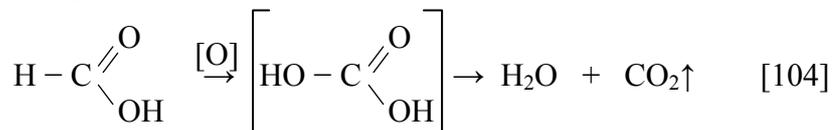
Появление высоко электроотрицательного атома в α -положении усиливает диссоциацию карбоновой кислоты (так, монохлоруксусная кислота значительно сильнее уксусной, а трихлоруксусная $\text{CCl}_3 - \text{COOH}$ по силе приближается к серной). В свою очередь, атом галогена легко замещается на другие функциональные группы, чем пользуются, например, при синтезе α -аминокислот (см. "Белки") и других ценных соединений.

СПЕЦИФИКА МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

По структуре метановая кислота, одновременно, и кислота, и альдегид:

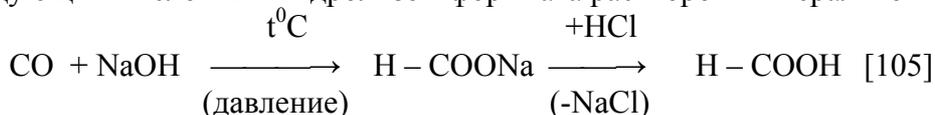


Имея альдегидную группу, муравьиная кислота очень легко окисляется (в отличие от любых других карбоновых кислот):



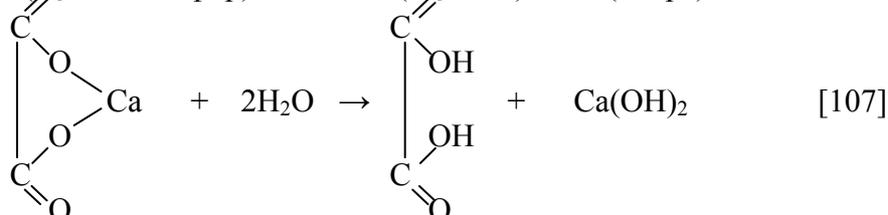
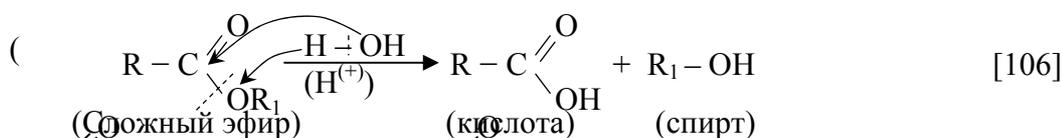
Как и свойственно альдегидам, муравьиная кислота дает реакцию "серебряного зеркала" (см. реакцию 86).

Получают муравьиную кислоту в виде соли (формиата) взаимодействием оксида углерода (II) с концентрированным раствором при нагревании, под давлением, с последующим кислотным гидролизом формиата раствором минеральной кислоты:



12.3. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

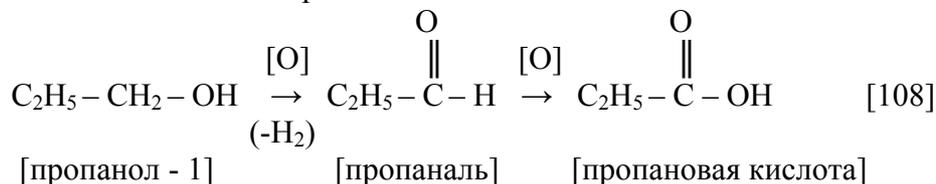
В природе карбоновые кислоты широко распространены, в основном, в виде соединений – сложных эфиров и солей, из которых могут быть получены гидролизом:



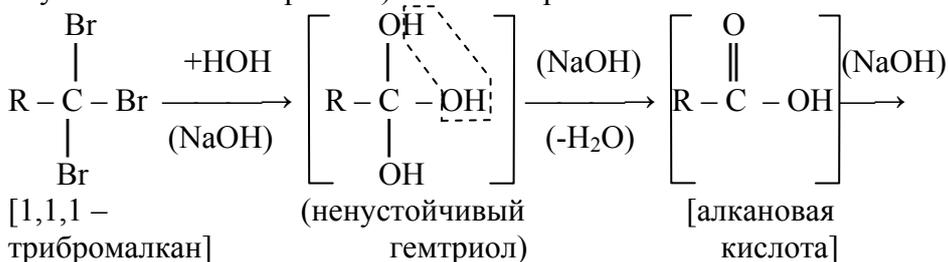
Оксалат кальция)

(Щавелевая кислота)

Общий синтетический способ получения алифатических карбоновых кислот – окисление альдегидов и спиртов:



Щелочной гидролиз геминальных тригалогенидов приводит (через образование неустойчивых гем-триолов) к солям карбоновых кислот:



Ароматические карбоновые кислоты (бензойная, фталевые – см. табл. 11) получают окислением гомологов бензола (см. реакцию 47).

Различные карбоновые кислоты очень широко используются как непосредственно, так и для получения различных химических продуктов.

– Муравьиная кислота содержится в выделениях желез муравьев и в соке крапивы. Применяют ее в медицине (для лечения ревматизма); для дезинфекции пивных и винных бочек; для пропитывания тканей и кож перед их окрашиванием; для получения растворителей, лекарств, пестицидов; в изготовлении зеркал.

– Уксусная кислота – один из "многоотнажных" химических продуктов (ок. 4 млн. т/год). Используется как консервант в пищевой промышленности; в производстве ацетатного щелка (триацетат целлюлозы), кино- и фотопленки (диацетат целлюлозы – см. "Полисахориды"), лекарств (ацетилсалициловая кислота - аспирин) и мн. др..

– Фталевые кислоты – в производстве различных пластмасс и химволокон (например, лавсан – полиэтилентерефталат), для получения красителей.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

13-1. Дайте определения понятиям:

(а) карбоксил;

(б) карбоновые кислоты.

13-2. Два способа классификации карбоновых кислот.

13-3. В чем причина высокой температуры кипения карбоновых кислот?

13-4. В чем причина специфических свойств муравьиной кислоты?

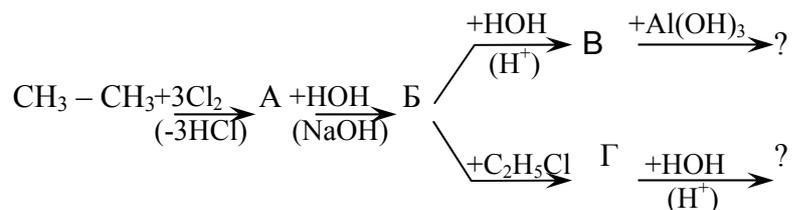
13-5. К каким типам реакций относятся:

(а) Собственно кислотные свойства?

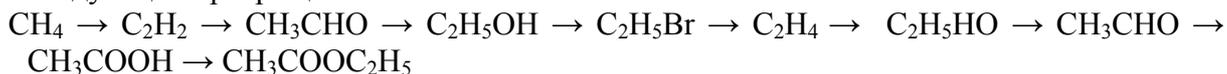
(б) Реакции этерификации?

(в) реакции декарбоксилирования?

13-6. Назовите продукты и типы реакций:



13-7. Составьте уравнения реакций при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Приведите названия участников и типов реакций.

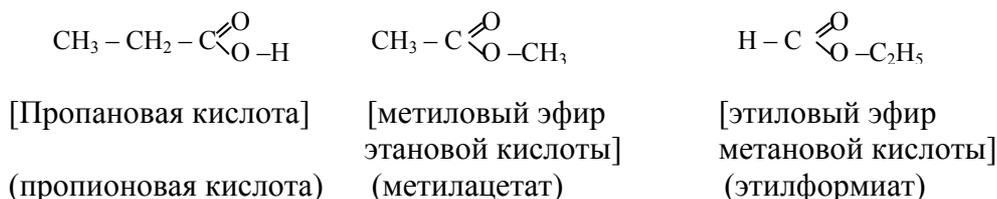
13-8. Какая соль и сколько граммов ее получится, если для нейтрализации 112г. 10 % - ного раствора KOH израсходовали щавелевой кислоты 18г.? (Ответ: KHC_2O_4 ; 29 г.)

Глава 13. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И ЖИРЫ

Сложные эфиры – очень распространенные в природе органические соединения. Общая их формула $R-C(=O)O-R_1$, где R – радикал карбоновой кислоты, а R_1 – радикал спирта, которые образуются при кислотном гидролизе эфира (см. реакцию 110). [М.н.] сложных эфиров – [алкиловый эфир алкановой кислоты].

Сложный эфир может быть представлен (формально) как продукт замещения "кислотного" атома водорода в карбоксиле кислоты на углеводородный радикал – как "соль", где вместо иона металла – радикал. Отсюда принцип наименования сложных эфиров, по принципу наименования солей (см. таблицу 10).

Сложные эфиры одноосновных карбоновых кислот и одноатомных предельных спиртов имеют общий состав $C_nH_{2n}O_2$. При этом кислоты и сложные эфиры с одинаковым числом атомов углерода являются между собой изомерами, например, $C_3H_6O_2$:



13.1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сложные эфиры "низших" кислот и спиртов (до C_8 , включая некоторые ароматические) – фруктово-цветочные эфиры – низкокипящие жидкости с запахами фруктов и цветов. Например:

- Этилбутират – запах абрикоса;
- *Изоамилизовалерат – запах яблок;
- *Изоааилацетат – запах груши;
- Бензилацетат – запах жасмина;
- *Изоааилсалицилат – запах орхидеи.

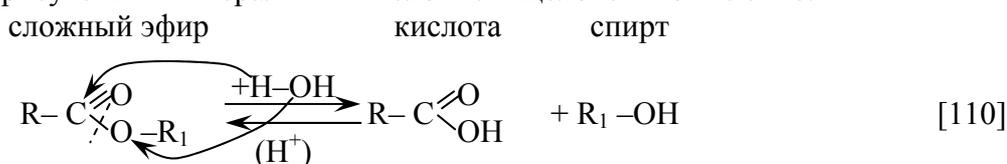
Сложные эфиры "средних" кислот и спиртов ($C_8 \div C_{12}$) – компоненты эфирных масел (например, розового).

Эфиры "высших" (жирных) кислот и спиртов ($C_{14} \div C_{30}$) – воски.

Самые низшие эфиры ограниченно растворимы в воде (метилформиат до 30%; этилацетат – 8,5%). Далее растворимость в воде ухудшается. Растворяются в органике и многие сами используются как органические растворители.

13.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

"Главное" свойство сложных эфиров – их способность к гидролизу, который в живой природе идет под каталитическим действием ферментов, а в технике – в присутствии минеральных кислот или щелочей – омыление.

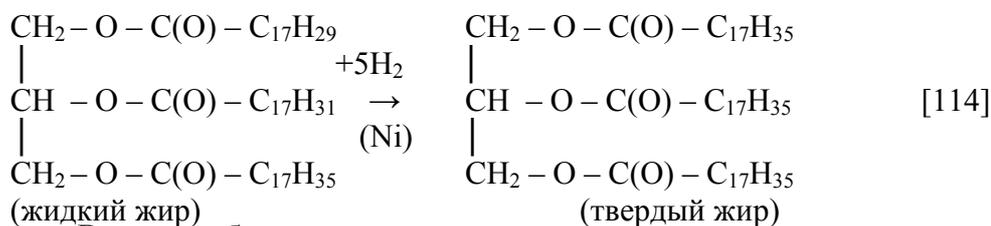


Кислотный гидролиз сложных эфиров – обратимый процесс.

* Амиловыми называются пентилловые спирты. Изоамиловый – [3- метил бутанол –1].

использовать в жесткой воде, содержащей ионы Ca^{+2} и Mg^{+2} , т.к. Ca и Mg дают соли жирных кислот, нерастворимые в воде.

Химическая суть превращения жирных растительных масел в твердые жиры (маргариновая промышленность) – гидрогенизация масел, т.е. насыщение водородом остатков непредельных кислот в составе масел:

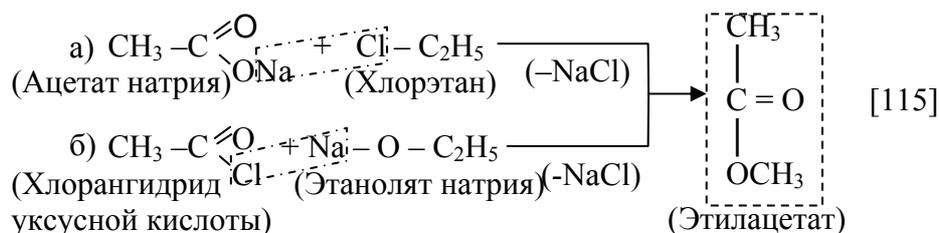


Важная область применения жидких растительных масел (высыхающих) – изготовление олифы и масляных красок.

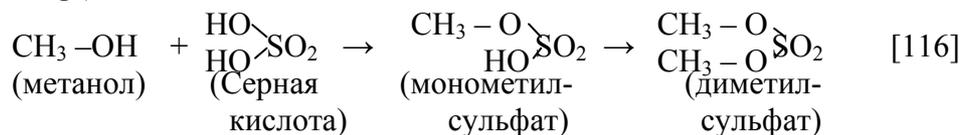
13.4. ПРИМЕНЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Реакции этерификации (см. реакции 97 и 63) для получения сложных эфиров дают сравнительно невысокие выходы продукта по причине обратимости (см. реакцию 110).

Более надежными являются реакции между металл- и галогенпроизводными органических соединений:



Образуют эфиры и неорганические кислородсодержащие кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.).



Эфиры азотной кислоты (нитраты) и спиртов, особенно многоатомных, являются взрывчатыми веществами (см. реакцию 73), а многие фосфаты – важные биологически активные соединения (АТФ, нуклеиновые кислоты и мн. др.).

Используются сложные эфиры в качестве фруктовых эссенций и в парфюмерии, а так же, в качестве органических растворителей.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- 13-1. Приведите общую структурную формулу сложных эфиров карбоновых кислот.
- 13-2. Два варианта наименования сложных эфиров.
- 13-3. Дайте определение жиров и приведите их общую структурную формулу.
- 13-4. В чем сходство и в чем различия продуктов (а) кислотного и (б) щелочного гидролизом сложных эфиров?
- 13-5. Постройте структурные формулы всех изомерных карбоновых кислот (две) и сложных эфиров (четыре) состава $C_4H_8O_2$. Назовите каждое соединение двумя способами.
- 13-6. Для двух сложных эфиров $C_4H_8O_2$ напишите реакции (а) кислотного и (б) щелочного гидролиза (всего четыре реакции). Назовите продукты.
- 13-7. Напишите реакцию образования молекулы жира из глицерина и трех жирных кислот: пальмитиновой, линолевой и линоленовой.
- 13-8. Имеется 1 тонна жира вышеприведенного состава:
(а) какая масса NaOH нужна для его омыления?
(б) какой объем H_2 нужен для его гидрогенизации (насыщения)?
(Ответ: (а) 140,845 кг NaOH, (б) 131,5 м³ H_2).