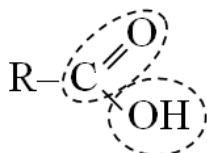


## КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

**Карбоновые кислоты** – это органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп (-COOH), соединённых с углеводородным радикалом. Карбоксильная группа или *карбоксил* представляет собой сочетание карбонильной и гидроксильной группы:



Взаимное влияние атомов карбонила и гидроксила определяет свойства карбоксильной группы.

### Классификация карбоновых кислот

Карбоновые кислоты можно классифицировать по разным признакам.

#### 1. По строению углеводородного радикала:

- *предельные*, содержащие предельные углеводородные радикалы;
- *непредельные*, содержащие непредельные углеводородные радикалы;
- *ароматические*, содержащие ароматические углеводородные радикалы в главной цепи.

#### 2. По числу карбоксильных групп:

- *одноосновные*, содержащие одну функциональную группу;
- *многоосновные*, содержащие две и более функциональные группы.

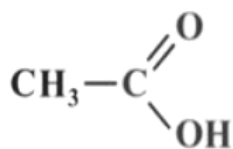
### Номенклатура, изомерия и гомологические ряды карбоновых кислот

Систематические названия карбоновых кислот образуются от названий соответствующих алканов с добавлением суффикса *-овая* и слова «кислота». Карбоксильная группа всегда находится у первого углеродного атома в цепи. В таблице 1 приведены названия первых пред-

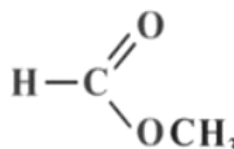
## Раздел 5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ставителей гомологических рядов одно- и многоосновных карбоновых кислот.

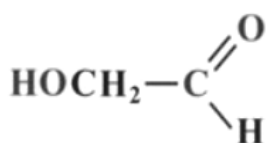
Для карбоксильных соединений характерны два вида изомерии: структурная изомерия углеродной цепи, изомерия положения карбоксильной группы и межклассовая изомерия. Например:



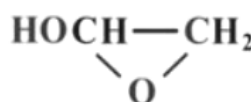
этановая кислота



метиловый эфир метановой кислоты



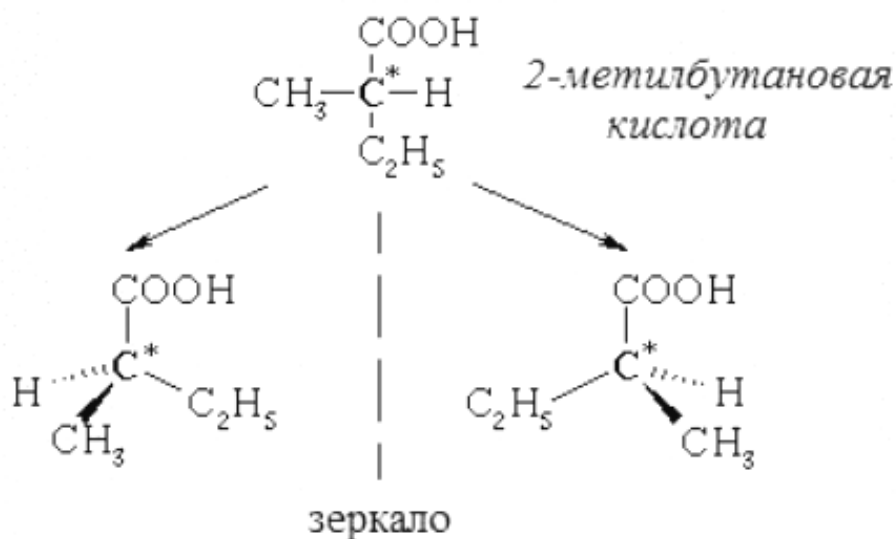
2-оксиметаналь



гидроксиэтиленоксид

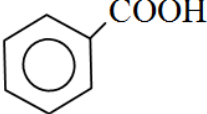
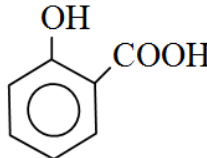
Если в углеводородном радикале появляются двойные связи, то возникает изомерия положения кратной связи и возможность существования пространственных *цис*- и *транс*- изомеров.

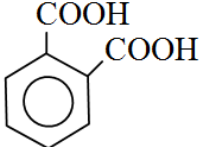
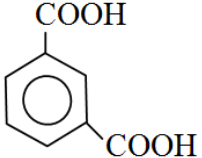
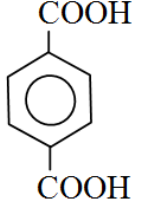
Оптическую изомерию проявляют карбоновые кислоты, в молекулах которых присутствует **асимметрический атом углерода** ( $sp^3$ -атом углерода, связанный с 4-мя различными заместителями). Соединения, содержащие такой атом углерода, могут существовать в виде 2-х пространственных изомеров, которые называются **оптическими изомерами**. Например, 2-метилбутановая кислота  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$  существует в виде двух оптических изомеров:



Раздел 5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Таблица 1. Систематические и тривиальные названия некоторых карбоновых кислот

Систематическое название	Тривиальное название, краткое обозначение	Формула
<b>Одноосновные кислоты</b>		
метановая	муравьиная	$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
этановая	уксусная	$\text{CH}_3-\text{COOH}$
пропановая	пропионовая, $\text{C}_{3:0}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$
бутановая	масляная, $\text{C}_{4:0}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
пентановая	валериановая, $\text{C}_{5:0}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$
гексановая	капроновая, $\text{C}_{6:0}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
бутен-2-овая	кротоновая	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
бензолкарбоновая	бензойная	
2-оксибензойная	салициловая (оксикислота)	
<b>Высшие жирные кислоты</b>		
гексадекановая	пальмитиновая, $\text{C}_{16:0}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
октадекановая	стеариновая, $\text{C}_{18:0}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
октадеценовая-9-цис	олеиновая, $\text{C}_{18:1}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
октадекадиеновая-9-цис-12-цис	линолевая, $\text{C}_{18:2}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
октадекатриеновая-9-цис-12-цис-15-цис	линоленовая, $\text{C}_{18:3}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
<b>Многоосновные кислоты</b>		
этандиовая	щавелевая	$\text{HOOC}-\text{COOH}$
пропандиовая	малоновая	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
бутандиовая	янтарная	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Систематическое название	Тривиальное название, краткое обозначение	Формула
бензол-1,2-дикарбоновая	фталевая	
бензол-1,3-дикарбоновая	изофталевая	
бензол-1,4-дикарбоновая	терефталевая	
2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота	лимонная (оксикислота)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$

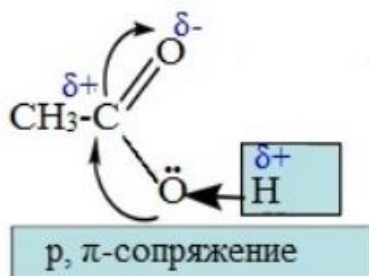
### Реакционная способность карбоксильной группы

Свойства карбоновых кислот определяются: строением карбоксильной группы, строением углеводородных радикалов, а также их взаимным влиянием.

Атом углерода в карбоксильной группе находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и образует три  $\sigma$ -связи, расположенные в одной плоскости, угол между ними близок к  $120^\circ$ . С атомом кислорода карбонильной группы атом углерода образует еще одну  $\pi$ -связь. Из-за разнй электроотрицательности связь  $\text{C}=\text{O}$  сильно поляризована, электронная плотность смещена к атому кислорода. Вследствие этого на карбонильном атоме углерода возникает частичный положительный заряд. Атом углерода стремится компенсировать положительный заряд и притягивает к себе неподеленную пару электронов атома кислорода гидроксильной группы. В свою очередь, атом кислорода оттягивает на себя электронную плотность по связи  $\text{O}-\text{H}$  от атома водорода гидроксогруппы. Вследствие этого связь между атомами кислорода и водорода в гидроксильной группе становится более полярной и атом водорода приобретает повышенную подвижность, что существенно упрощает его отрыв в виде *протона* ( $\text{H}^+$ ).

## Раздел 5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Неподеленная электронная пара атома кислорода гидроксильной группы вовлекается в сопряжение с  $\pi$ -связью карбонильной группы. В результате возникает  $p, \pi$ -сопряженная система. Взаимное влияние карбоксильной и гидроксильной групп передается по системе сопряжения  $sp^2$ -атомов O-C-O.

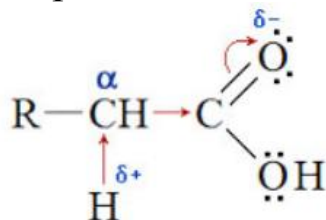


В результате взаимного влияния атомов в карбоксильной группе связь C=O более прочная, чем в карбонильной группе альдегидов, а связь O-H менее прочная, чем в спиртах.

В связи с этим для карбоксильной группы характерны реакции:

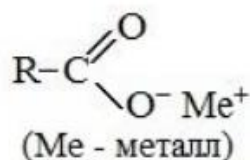
- **реакции по связи O-H** с отщеплением протона ( $H^+$ ) и образованием карбоксилат-иона;
- **реакции с разрывом связи C-OH** под действием реагента, который замещает OH-группу;
- **реакции по связи R – C**, сопровождающиеся отщеплением  $CO_2$  (декарбоксилирование).

Углеводородные радикалы в составе карбоновых кислот сохраняют свои свойства. Влияние карбоксильной группы проявляется в том, что реакции замещения в углеводородном радикале наиболее активно протекают на ближайшем к функциональной группе атоме углерода, это положение в углеродной цепи называют  $\alpha$ -положением.

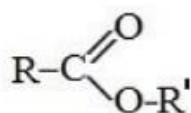


### Некоторые химические свойства карбоновых кислот

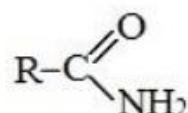
Карбоновые кислоты вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют **функциональные производные**, т.е. соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе.



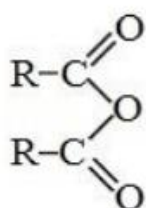
Соли



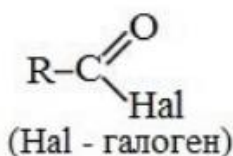
Сложные эфиры



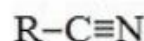
Амиды



Ангидриды



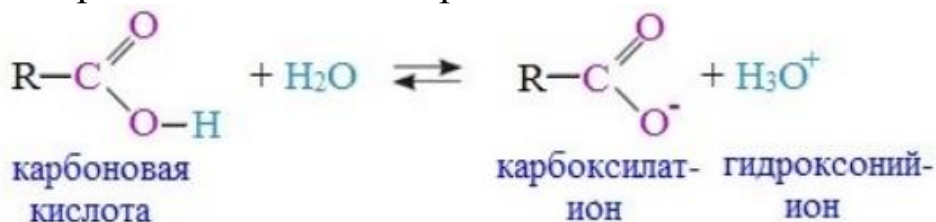
Галогенангидриды



Нитрилы

#### 1. Реакции с разрывом связи О-Н.

– Образование солей и проявление кислотных свойств:



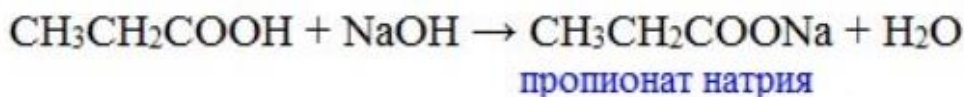
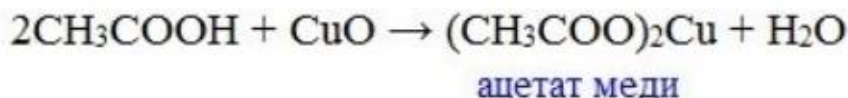
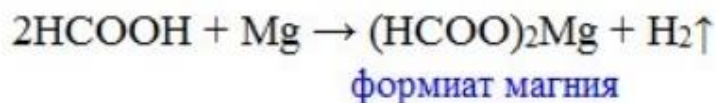
Одноосновные карбоновые кислоты являются **слабыми кислотами**. Наиболее сильной в гомологическом ряду насыщенных кислот является муравьиная кислота. С увеличением длины углеводородного радикала сила кислот в гомологическом ряду падает:



Появление в углеводородном радикале электрофильного заместителя (например, галогена) приводит к усилению кислотных свойств соединения.

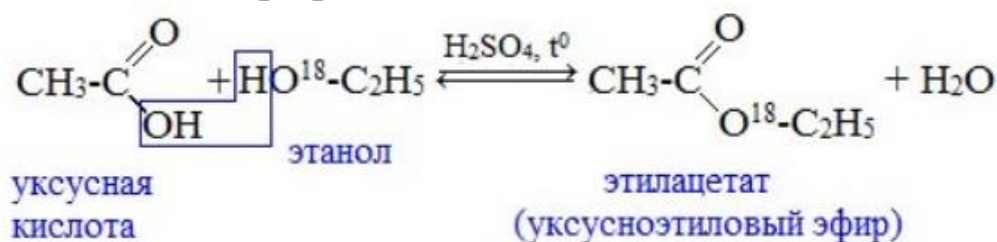
## Раздел 5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Проявляя кислотные свойства карбоновые кислоты взаимодействуют с металлами, основными оксидами, основаниями, а также солями более слабых кислот с образованием солей:



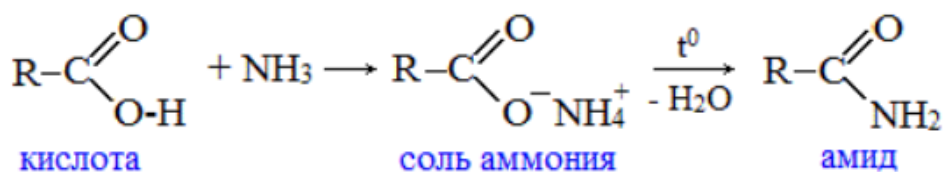
### 2. Реакции с разрывом связи С-ОН.

– Реакция этерификации:



Механизм этой реакции был установлен методом меченых атомов. С этой целью использовали спирт, меченный изотопом кислорода  $^{18}\text{O}$ . После реакции изотоп кислорода был обнаружен в молекуле сложного эфира.

– Образование амидов:



Амиды образуются также при взаимодействии карбоновых кислот с органическими производными аммиака (аминами):

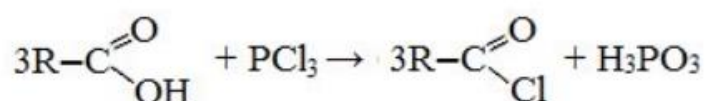
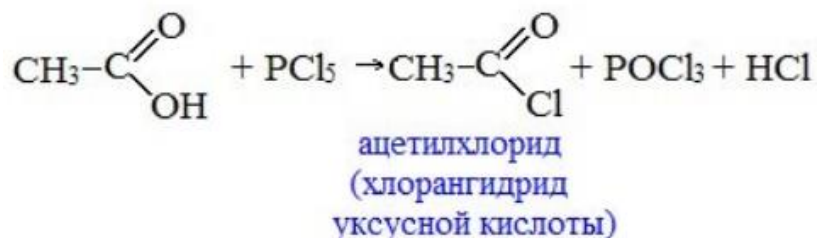




## Раздел 5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

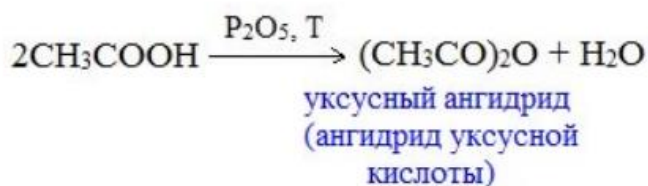
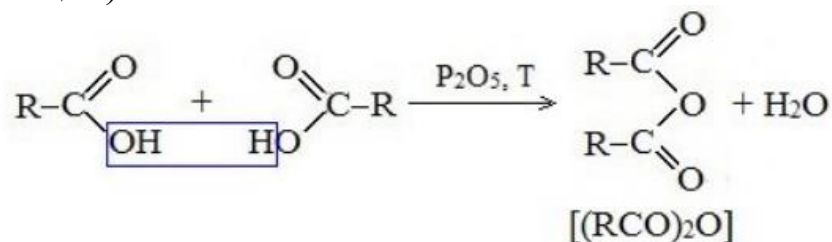
Амиды играют важную роль в природе. Молекулы природных пептидов и белков построены из  $\alpha$ -аминокислот с участием амидных групп – пептидных связей.

– Взаимодействие с галогенидами фосфора:



Галогенангидриды карбоновых кислот – весьма реакционноспособные вещества, широко применяемые в органическом синтезе.

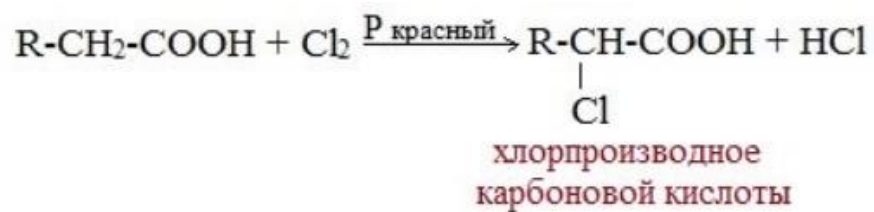
– Образование ангидридов кислот (межмолекулярная дегидратация):



Наиболее широкое применение находит уксусный ангидрид. Большое количество его расходуется для синтеза ацетилцеллюлозы, которая идет на изготовление искусственного шелка. Уксусный ангидрид используется также для получения аспирина.



**3. Реакции с разрывом связи С-Н у  $\alpha$ -углеродного атома.**



Атомы водорода у  $\alpha$ -углеродного атома более подвижны, чем другие атомы водорода в радикале кислоты и могут замещаться на атомы галогена с образованием  $\alpha$ -галогенкарбоновых кислот.