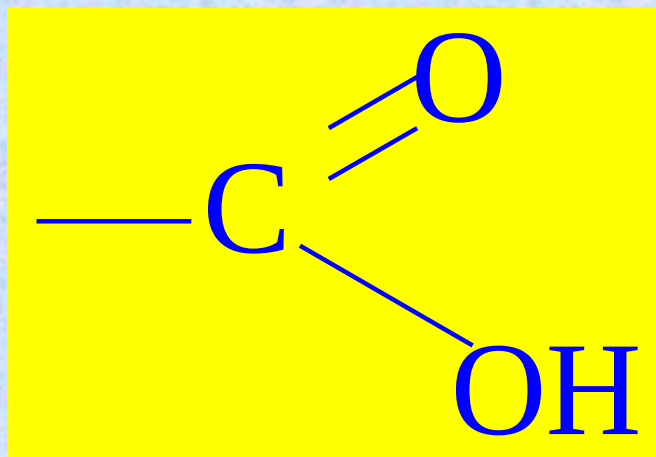


Структура та властивості карбонових кислот. Естери

П Л А Н

- 1) Монокарбонові кислоти. Гомологічний ряд. Фізичні властивості. Хімічні властивості.*
- 2) Ароматичні карбонові кислоти. Особливості властивостей. Бензойна кислота.*
- 3) Ненасичені кислоти. Властивості.*
- 4) Дикарбонові кислоти: гомологічний ряд, будова, властивості.*
- 5) Естери. Характеристика естерів. Будова. Номенклатура. Хімічні властивості*

Карбонові кислоти — це органічні сполуки, у молекулах яких міститься одна або декілька карбоксильних груп (карбоксилів):



*Кількість карбоксильних груп, визначає
основність кислот.*

КЛАСИФІКАЦІЯ

I. За *вуглеводневим радикалом*

- жирні кислоти (насичені і ненасичені);
- ароматичні;
- кислоти ряду циклопарафінів.

II. За *кількістю карбоксильних груп* :

- одноосновні (монокарбонові);
- двоосновні (дикарбонові);
- багатоосновні кислоти (полікарбонові).

III. За *молекулярною масою*:

- нижчі;
- вищі;



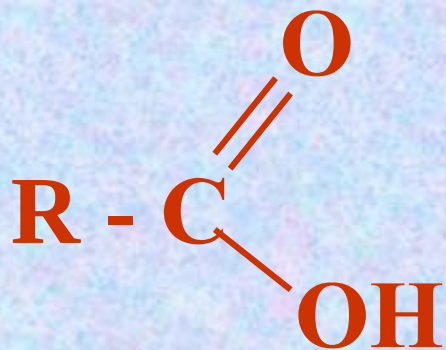
Одноосновні карбонові кислоти

Монокарбонові кислоти



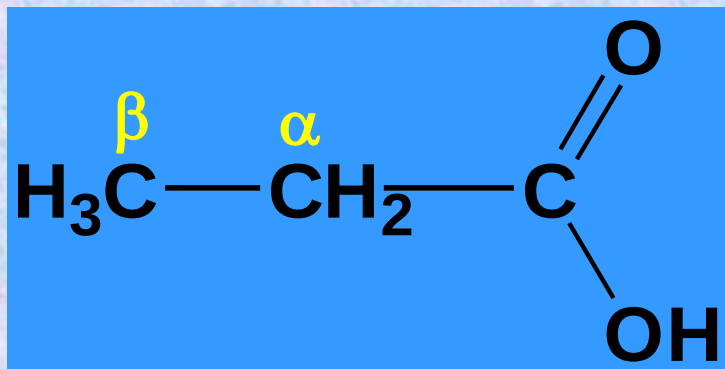
Одноосновні карбонові кислоти це похідні вуглеводнів, у молекулах яких один атом Гідогену заміщений на карбоксильну групу — *COOH*.

Загальна формула насичених одноосновних кислот:

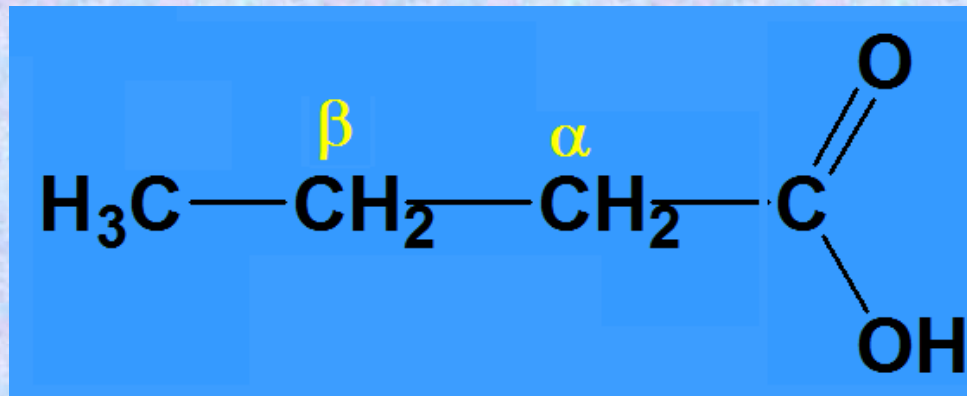


ГОМОЛОГІЧНИЙ РЯД

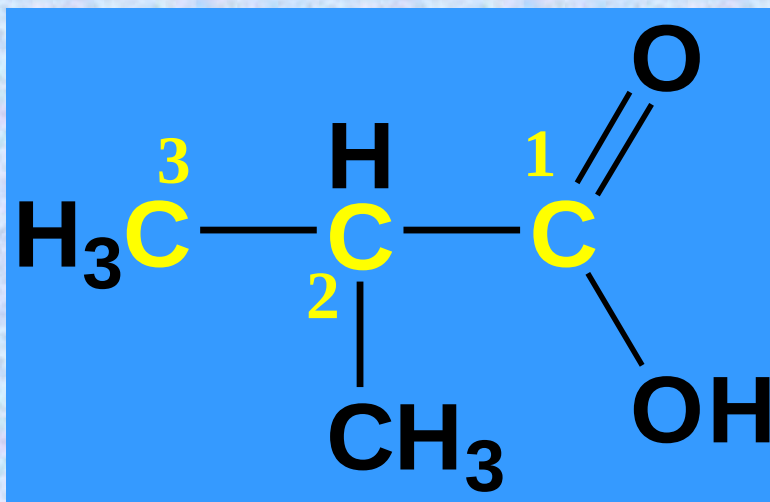
ФОРМУЛА	МІЖНАРОДНА ІУРАС	ТРИВІАЛЬНА
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Метан ова кислота	Мурашина
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Етан ова кислота	Оцтова
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Пропан ова кислота	Пропіонова
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Бутан ова	Масляна



Пропанова кислота



Бутанова кислота



2- метилпропанова кислота (ІЮПАК)

α - метилпропіонова кислота (тривіальна)

Ізомасляна кислота

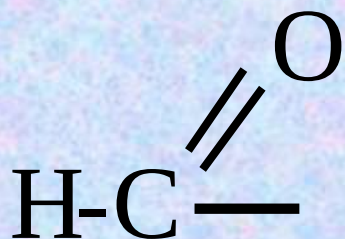
Вищі карбонові кислоти:

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ - ПАЛЬМІТИНОВА КИСЛОТА

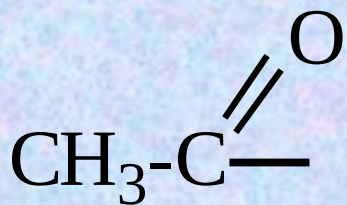
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ - СТЕАРИНОВА КИСЛОТА

РАДИКАЛИ

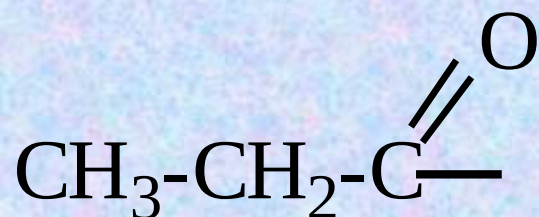
АЦИЛ (радикал кислоти) – утворюється при відщепленні гідроксилу від карбонільної групи



- **форміл**, метаноїл (радикал мурашиної кислоти);

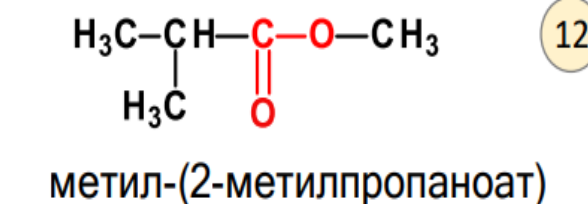
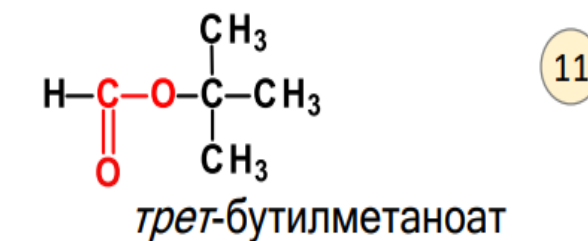
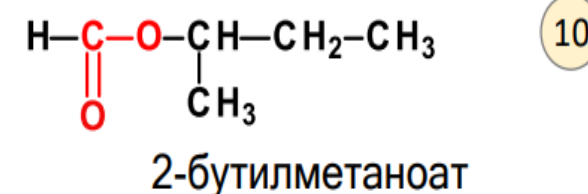
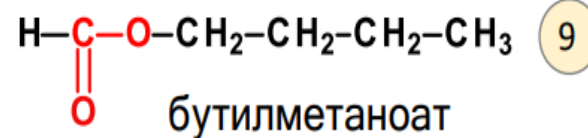
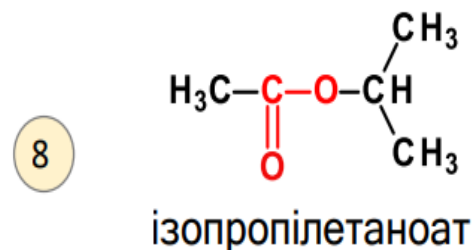
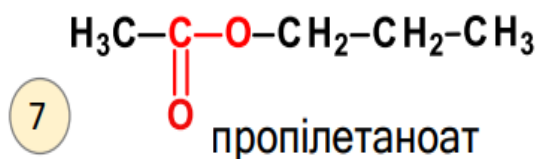
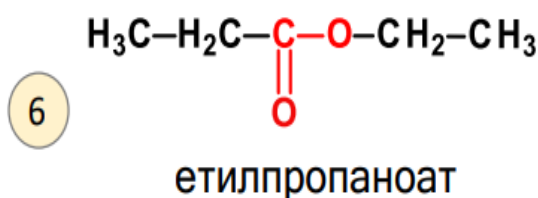
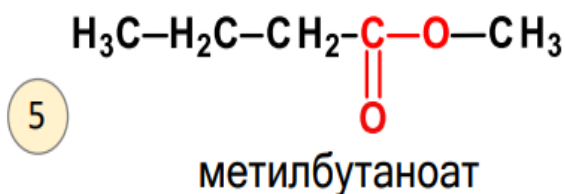
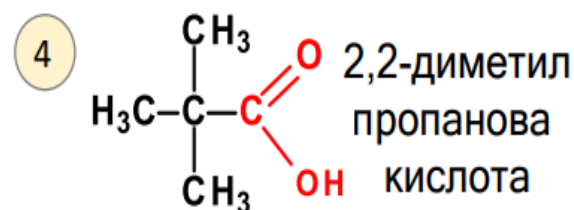
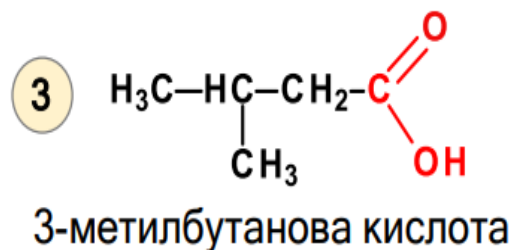
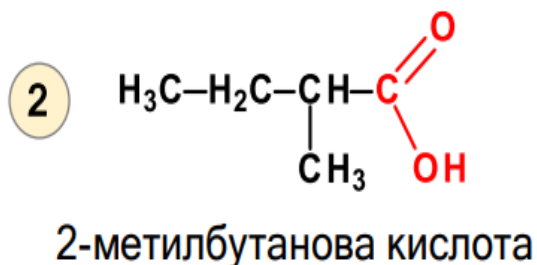
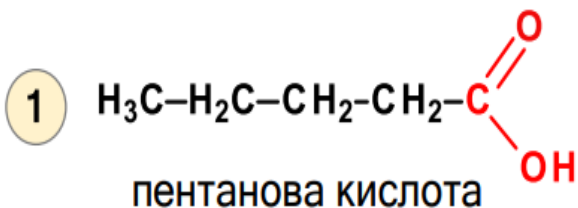


- **ацетил**, етаноїл (радикал оцтової кислоти);

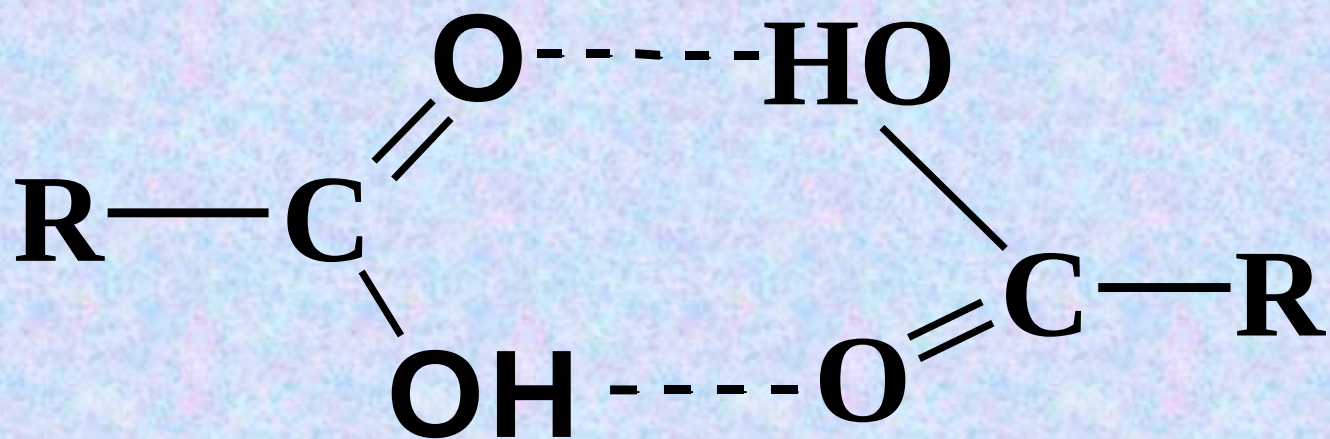


- **пропіоніл**, пропаноїл (радикал пропіонової кислоти).

Міжкласова ізомерія кислот та естерів

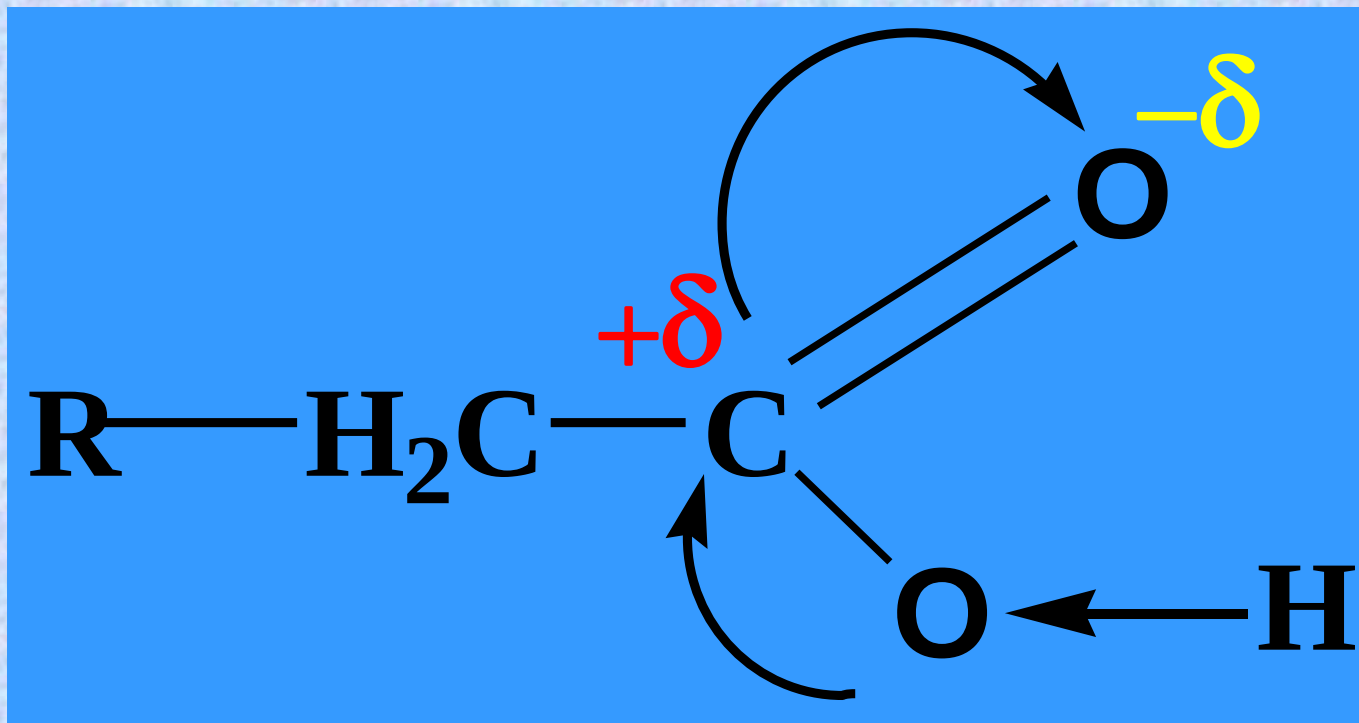


ВЛАСТИВОСТІ



Асоціати молекул кислоти – димери, утворюються за рахунок водневих зв'язків, які більш міцні ніж у відповідних спиртах (зв'язок О – Н більш поляризований).

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ



Кислотні властивості карбонових кислот обумовлені зсувом електронної густини до карбонільного Оксигену й викликаної цим додаткової (у порівнянні зі спиртами) поляризації зв'язку O-H.

Для кислот характерні реакції заміщення:

1. Атому Гідрогену в карбоксильній групі (-Н в COOH);
2. Гідроксигрупи у карбоксильній групі (-ОН в COOH);
3. Атому Гідрогену в вуглеводневому радикалі (-Н в R).

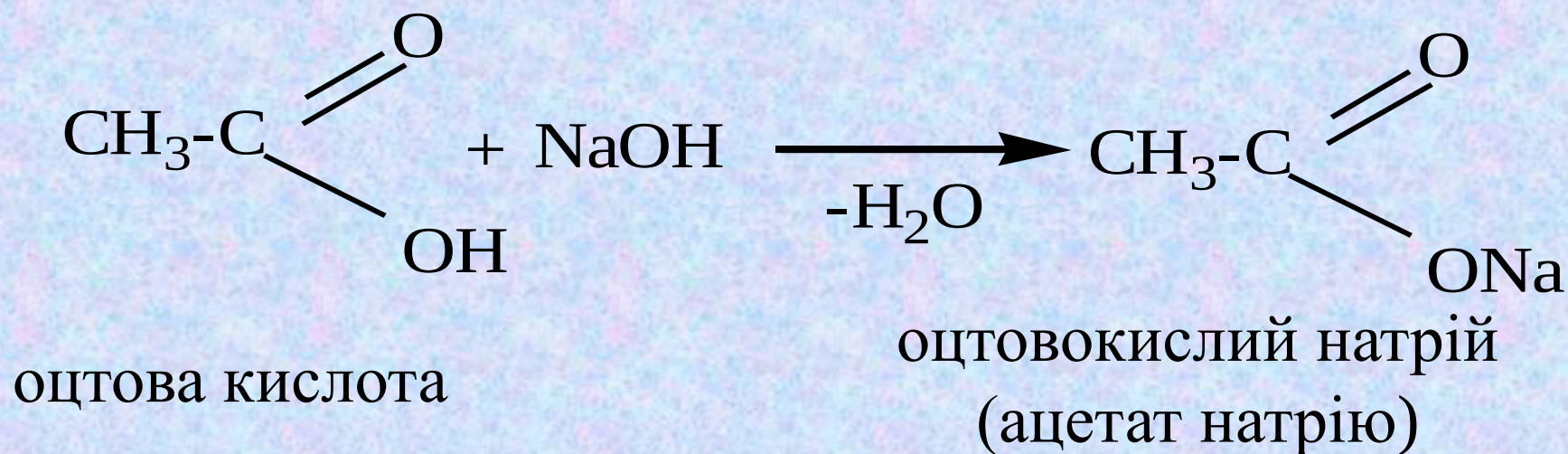
І. Заміщення атому Гідрогену в карбоксильній групі:

1. Дисоціація кислот.

У водному розчині карбонові кислоти дисоціюють на іони:



2. Утворення солей:

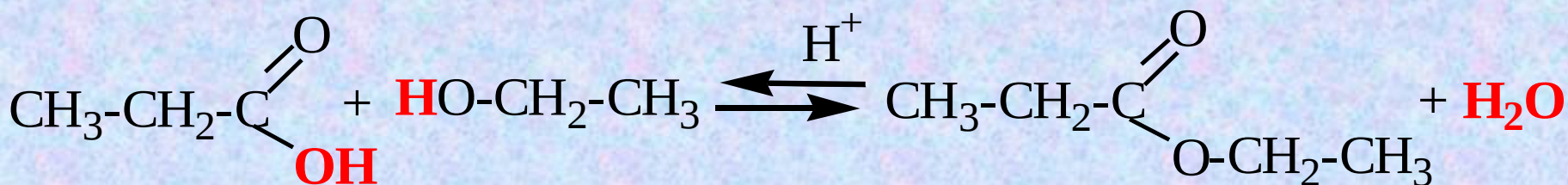


Назви солей утворюються від відповідних радикалів кислот (напр. ацетил) із заміщенням суфікса **-ил (-іл)** на **-ат** (ацетат)

II. Заміщення гідроксилу в карбоксильній групі (*Реакції нуклеофільного заміщення*)

Заміщення гідроксилу карбонових кислот приводить до утворення *функціональних похідних карбонових кислот*.

1. Утворення естерів (складних ефірів) реакція етерифікації:

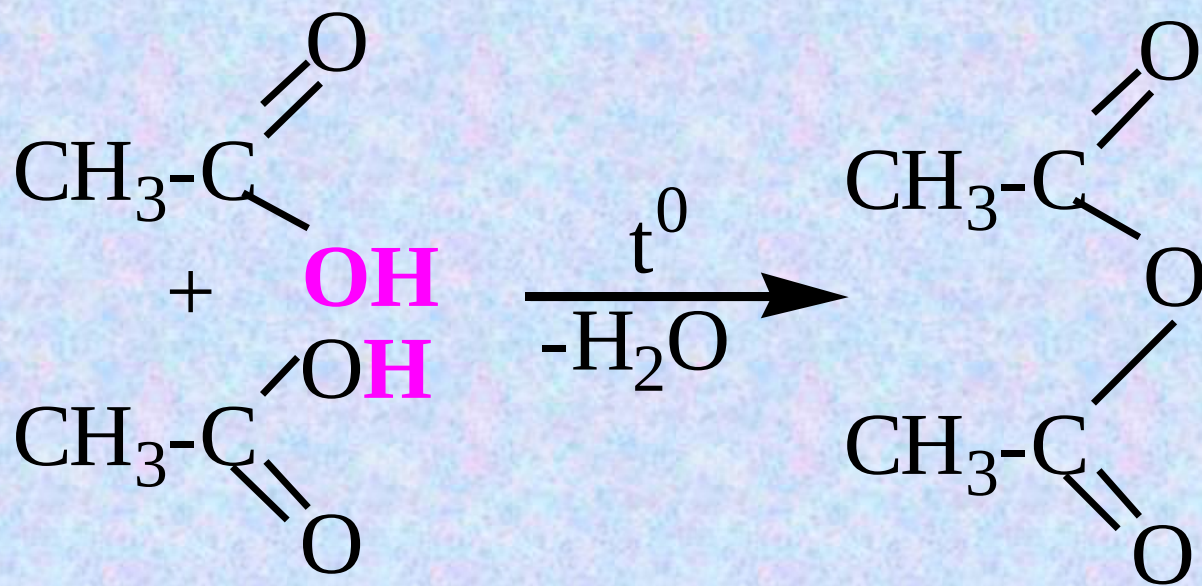


пропіонова кислота

етиловий естер
пропіонової кислоти

2. Заміщення гідроксилу кислотним залишком з утворенням ангідридів кислот.

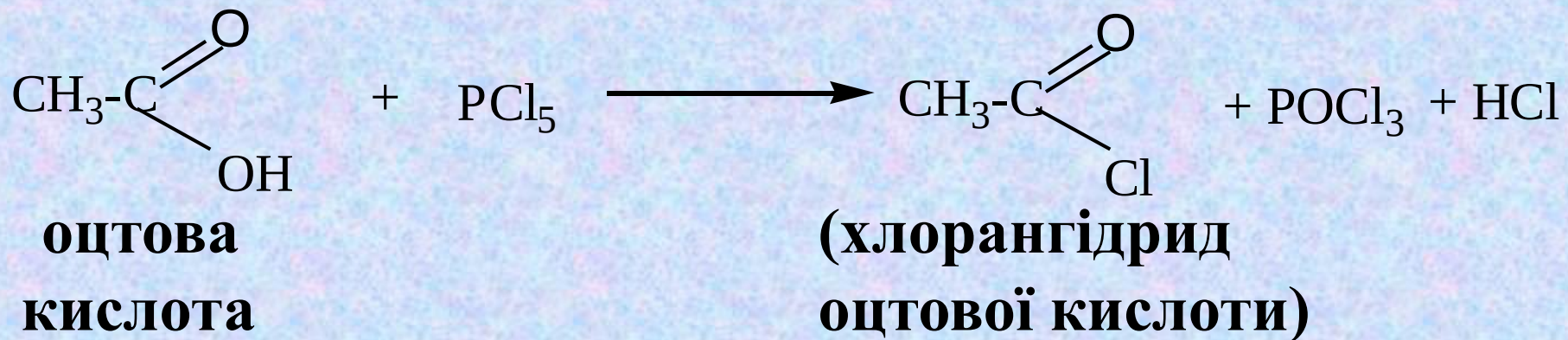
Ангідриди карбонових кислот можна розглядати як продукти, утворені в результаті відщеплення молекули води від двох молекул кислоти:



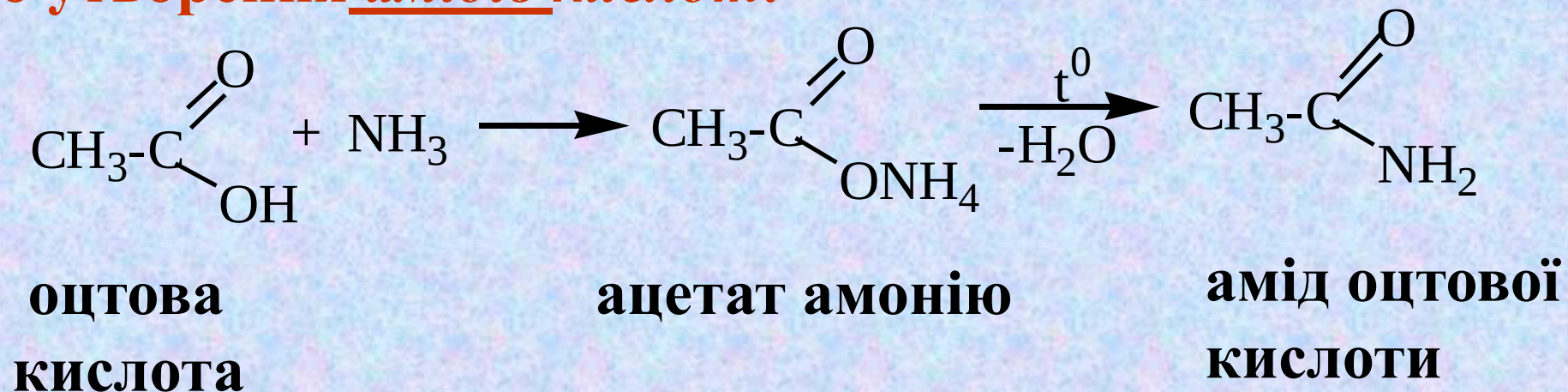
оцтова кислота

ангідрид оцтової кислоти

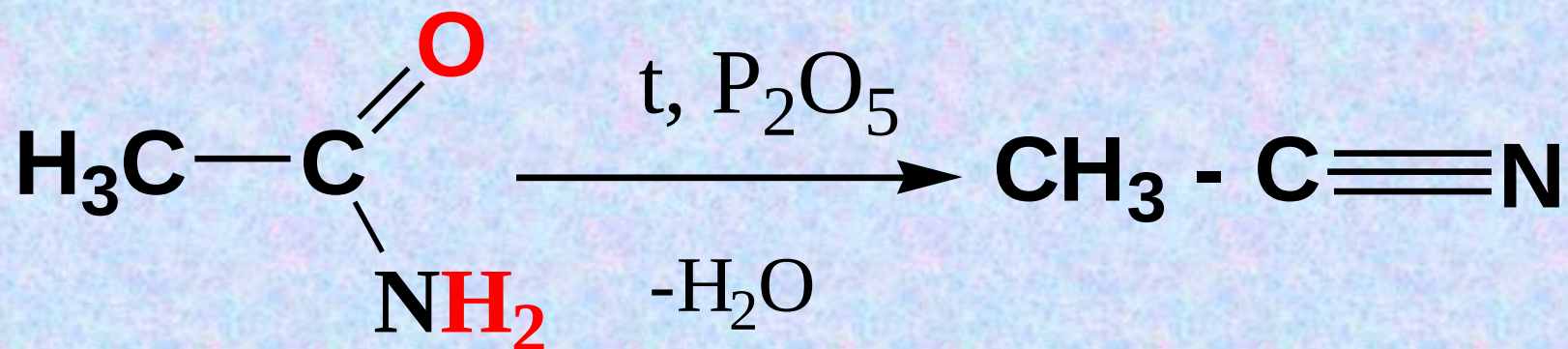
3. Заміщення гідроксилу на галоген з утворенням галогенангідридів.



4. Заміщення гідроксилу залишком аміаку приводить до утворення амідів кислот:



5. Утворення нітрилів кислот відбувається при нагріванні амідів

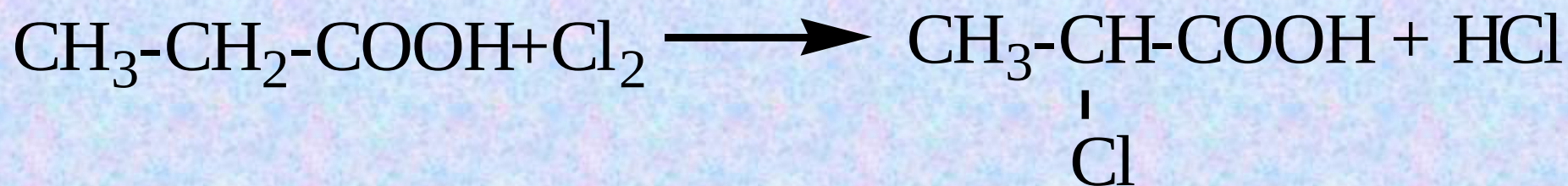


**амід оцтової
кислоти**

**ацетонітрил
оцтової кислоти**

III. Властивості радикалів карбонових кислот.

Карбоксильна група, як і карбонільна, посилює реакційну здатність α -водневих атомів (В. В. Марковников). Тому атоми Гідрогену у радикалах кислот здатні заміщуватися на галогени в α -положенні до карбоксилу з утворенням галогенокислот:



пропіонова кислота

α – хлорпропіонова
кислота

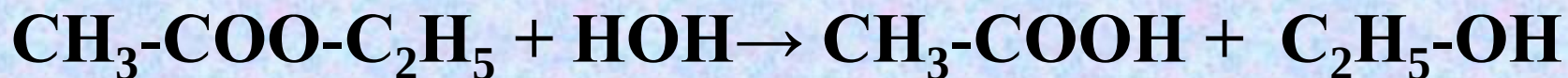
СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

1. Окиснення вуглеводнів (див. тему “АЛКАНИ”).

2. Окиснення спиртів, альдегідів, кетонів.

3. Омилення естерів (складного ефіру).

У результаті омилення або гідролізу естеру в кислому чи лужному середовищі, утворюються кислота і спирт:

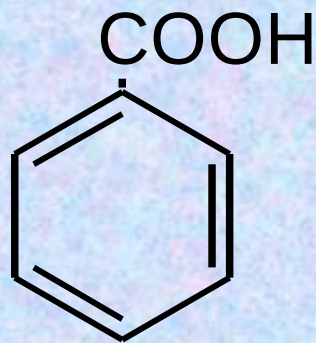


етилацетат

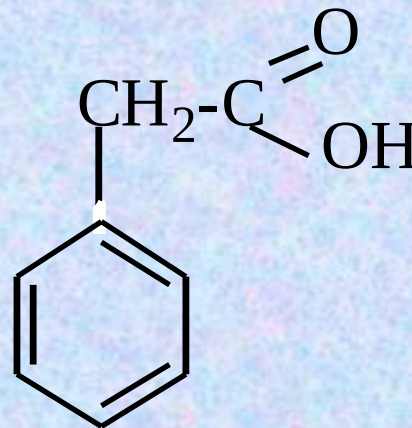
оцтова кислота

етанол

АРОМАТИЧНІ КИСЛОТИ



Бензойна кислота

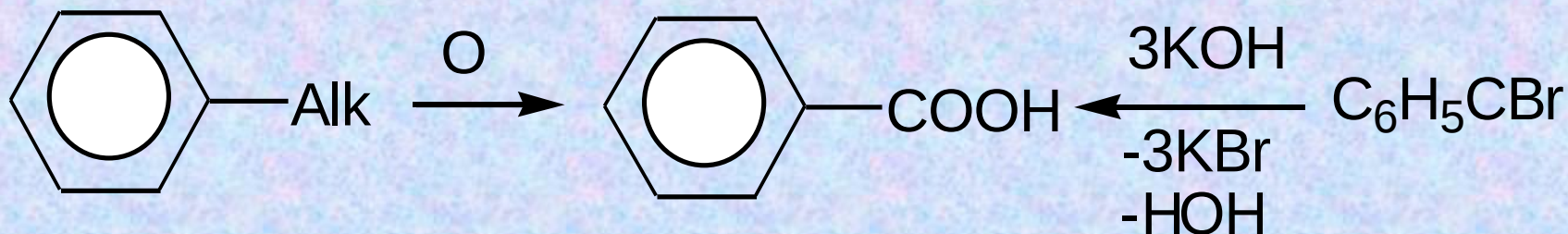


Фенілоцтова кислота

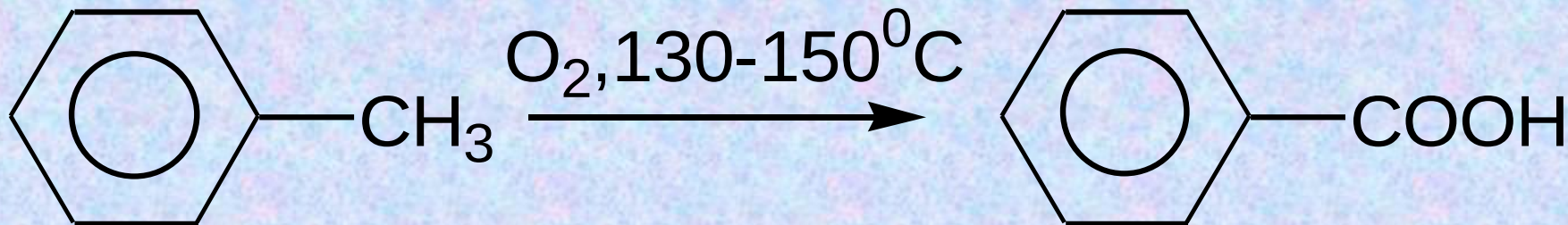
Ароматичні кислоти можуть вступати у різноманітні реакції, як за карбоксильною групою, так і за бензеновим ядром (- COOH замісник II роду).

Бензойна кислота:

1) Окиснення алкілбензенів:



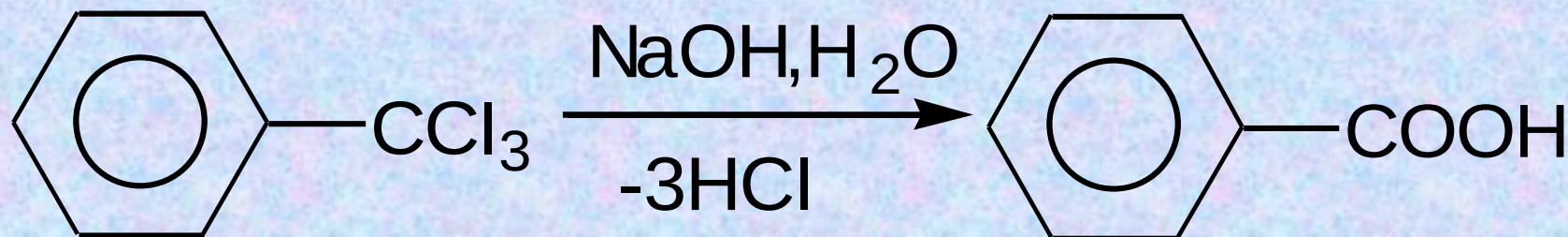
У промисловості бензойну кислоту добувають термічним окисненням толуєну киснем повітря під тиском:



Толуєн

Бензойна кислота

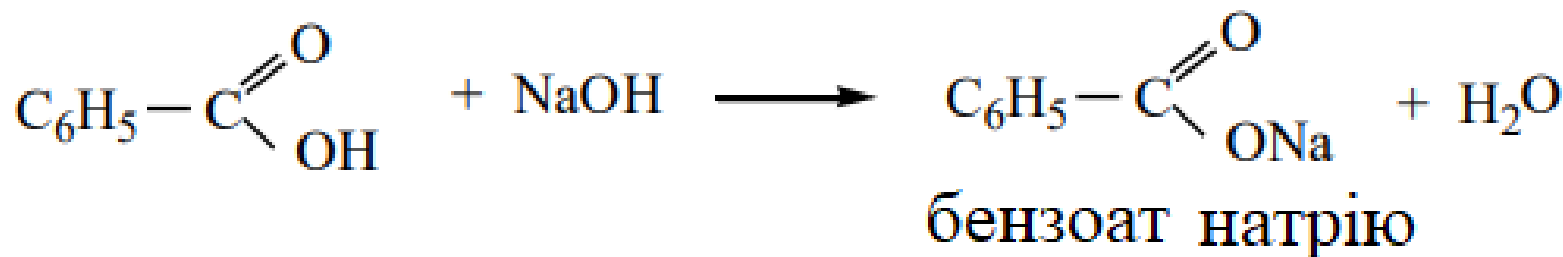
3) Гідроліз бензентрихлориду:



Хімічні властивості

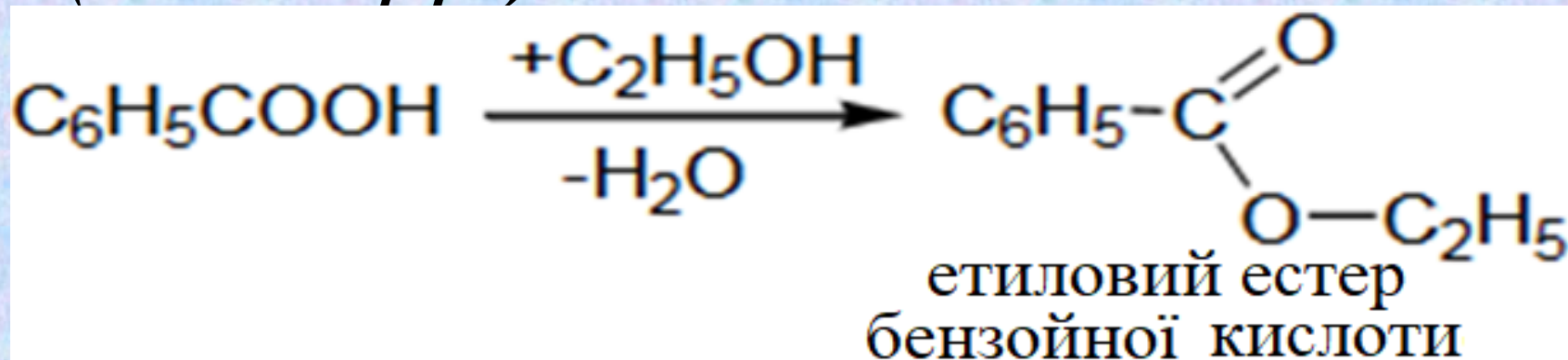
Хімічні властивості ароматичних кислот визначаються наявністю в них карбоксильної групи та ароматичного ядра. Для них характерні всі реакції, що і для насичених карбонових кислот.

1. Утворення солей:

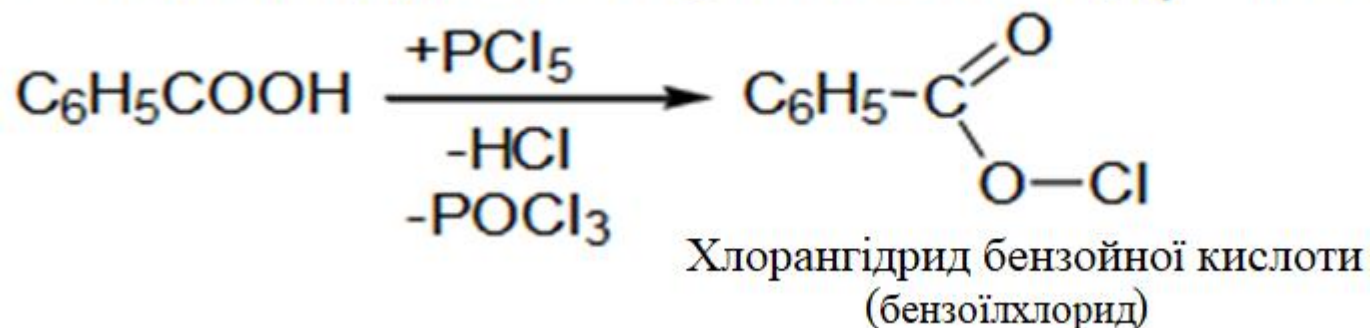


РЕАКЦІЇ З УЧАСТЮ КАРБОКСИЛЬНОЇ ГРУПИ

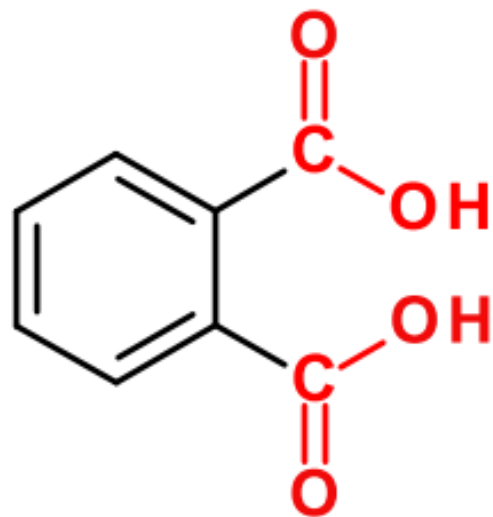
2. При взаємодії зі спиртами утворюють естери (складні ефіри):



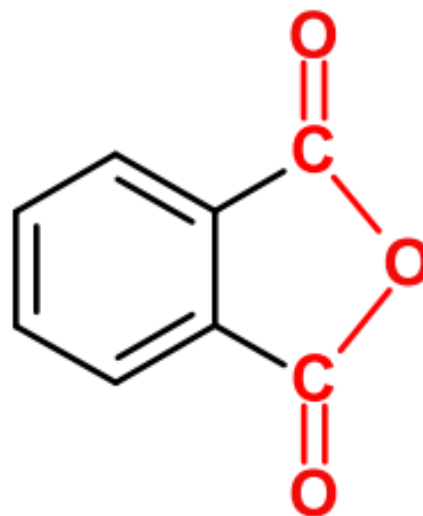
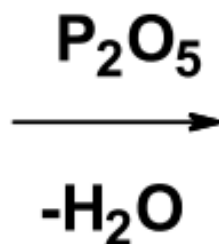
3. Взаємодія з PCl_5 або SOCl_2 (утворення хлорангідридів):



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



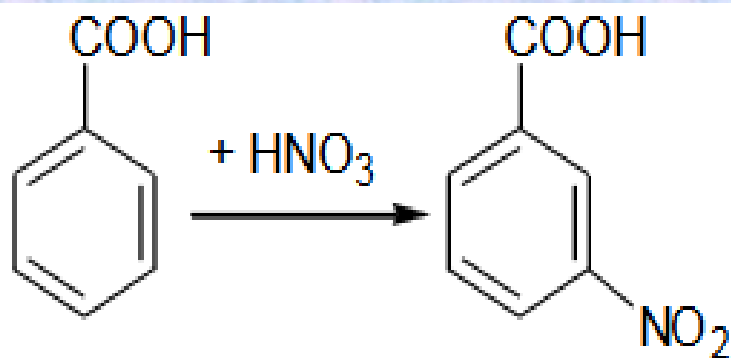
фталева кислота



фталевий ангідрид

РЕАКЦІЇ З УЧАСТЮ АРОМАТИЧНОГО ЯДРА. Ароматичним кислотам, як і бензолу властиві реакції електрофільного заміщення в бензольному ядрі: галогенування, нітрування, сульфонування.

Карбоксильна група – електрофільна і є замісником II роду (мета-орієнтантом). Вона за рахунок $-I$ - та $-M$ -ефектів зменшує електронну густину бензенового ядра і тим самим знижує його активність до реакції S_E .



метанітробензойна кислота.

III. Одноосновні ненасичені карбонові кислоти

***Одноосновні ненасичені карбонові кислоти** - похідні ненасичених вуглеводнів, у молекулах яких атом водню заміщено на карбоксильну групу.*

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ — акрилова (пропенова) кислота;

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — вінілоцтова (бутен-3-ова) кислота;

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ — кротонова (бутен-2-ова) кислота;

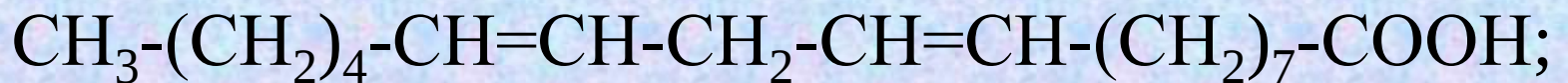
$\text{CH}_2=\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}}-\text{COOH}$ — метакрилова (або 2-метилпропен-2-ова) кислота

Вищі ненасичені одноосновні карбонові кислоти

1. Олеїнова кислота $C_{17}H_{33}COOH$



2. Ліолева кислота $C_{17}H_{31}COOH$



3. Ліноленова кислота $C_{17}H_{29}COOH$



4. Арахідонова кислота $C_{19}H_{31}COOH$

4. Сорбінова кислота C_5H_7COOH

Ізомерія

1. Структурна

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – вінілоцтова кислота;

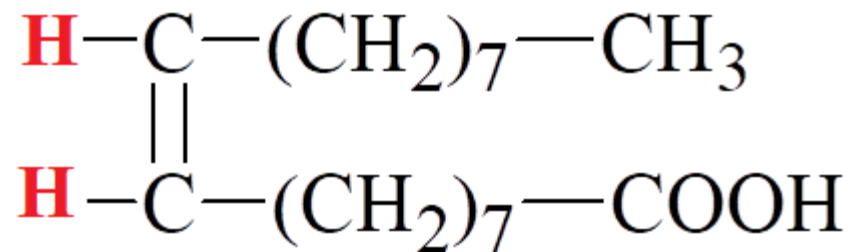
$\text{CH}_2=\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}}-\text{COOH}$ – метакрилова кислота;

2. Положення подвійного зв'язку

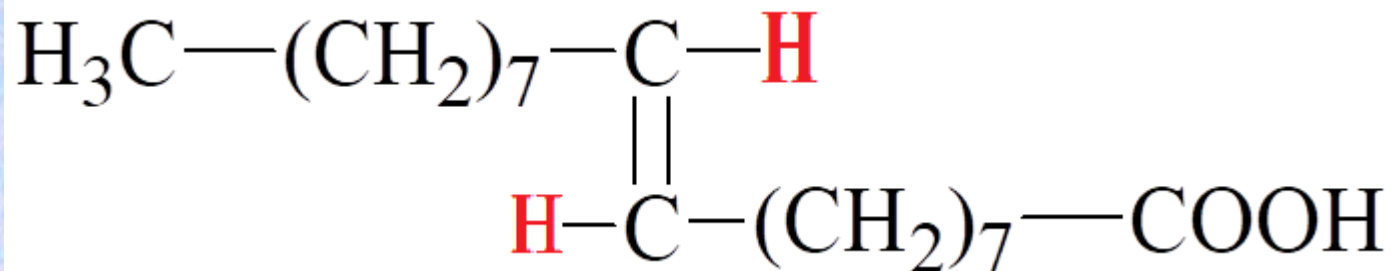
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – вінілоцтова кислота;

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ – кротонова кислота;

3. Геометрична ізомерія

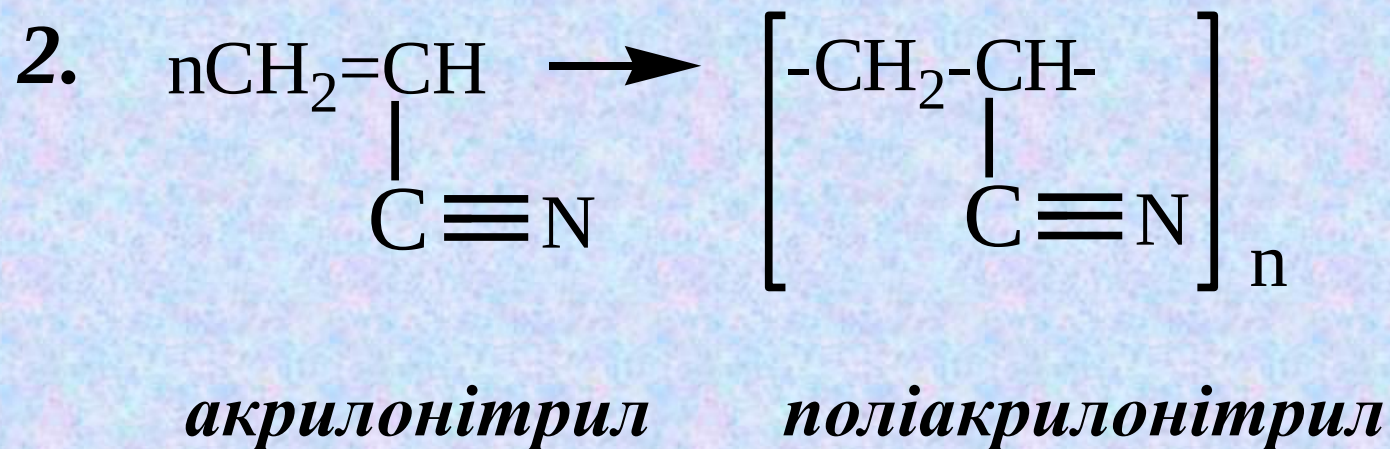
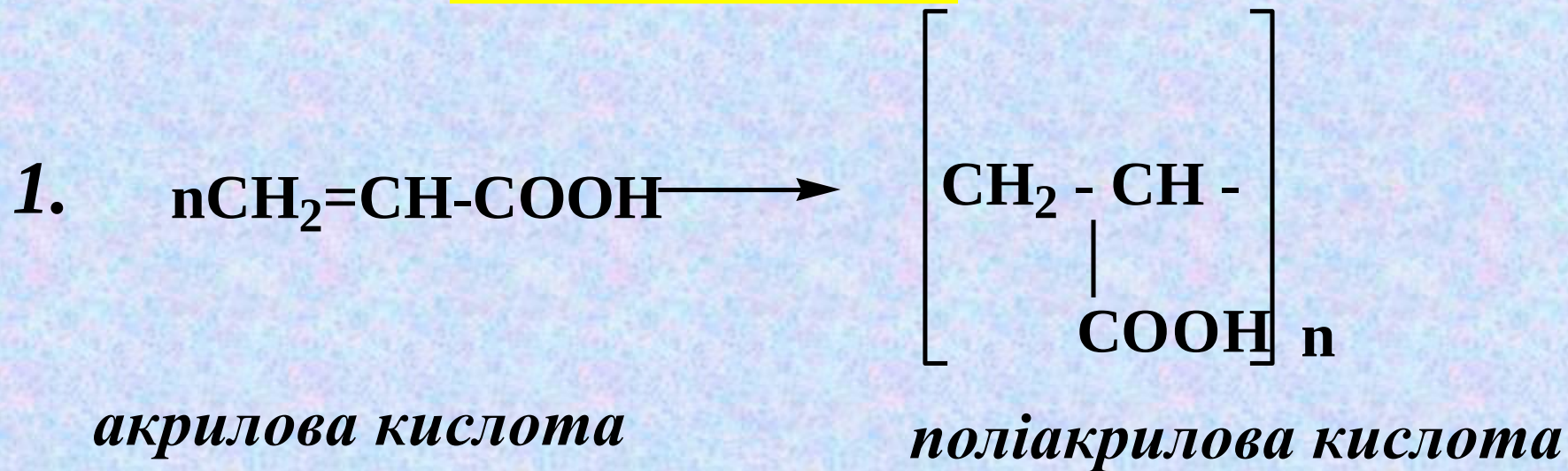


цис -ізомер
олеїнова кислота

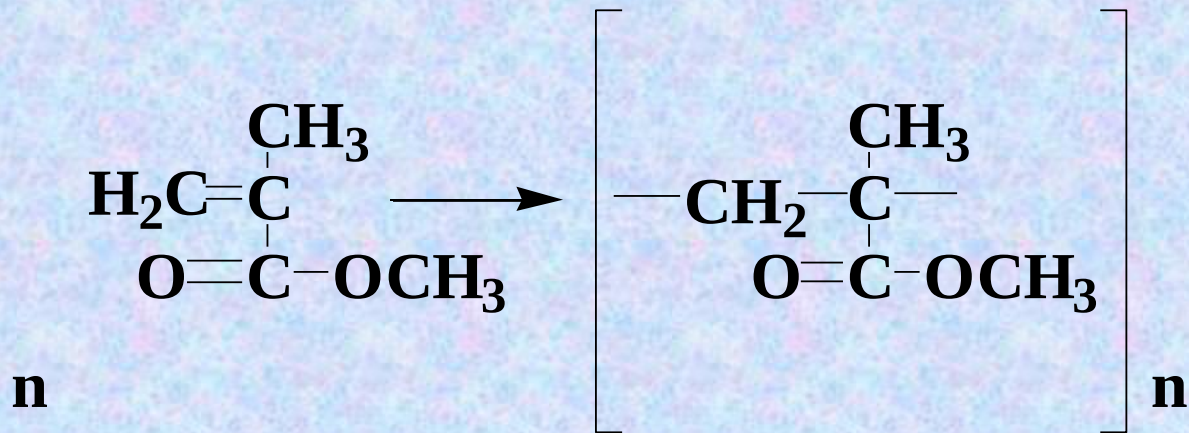


транс – ізомер
єлаїдинова кислота

полімеризація



3.



метилметакрилат

поліметилметакрилат

ДВОХОСНОВНІ КИСЛОТИ

(ДИКАРБОНОВІ)

Номенклатура

Формула	Назва за номенклатурою	
	систематичною	історичною
HOOC-COOH	етандіова	щавлева (оксалатна)
$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$	пропандіова	малонова
$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_3\text{COOH}$	бутандіова	янтарна
$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{COOH}$	пентандіова	глутарова

Дикарбоновими (або двохоосновними) кислотами
називають органічні сполуки, молекули яких
містять дві карбоксильні групи.

Класифікують за типом вуглеводневого радикалу:

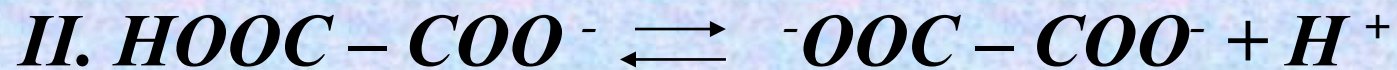
- насичені;
- ненасичені;
- циклічні;
- ароматичні.

**Загальна формула насичених двохоосновних
кислот:**



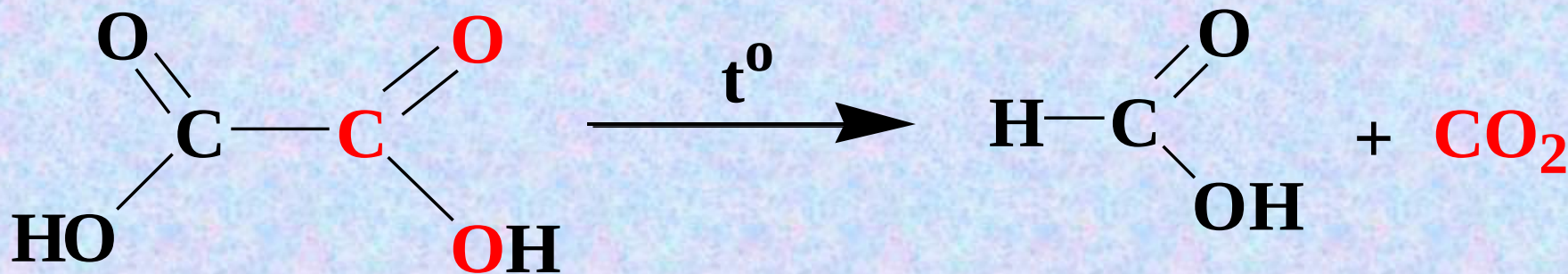
Дисоціація

Щавелева кислота



Реакції, характерні **лише для двохосновних** кислот, які відбуваються при їх нагріванні:

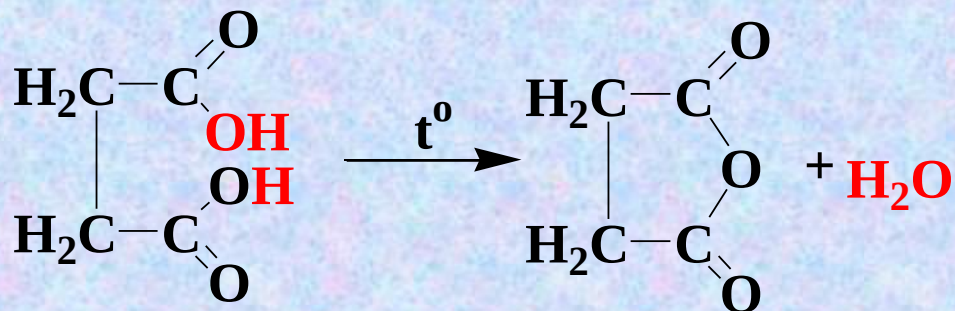
1. Розкладання з виділенням Карбон (II) діоксиду і перетворенням на одноосновну кислоту.



щавлева кислота

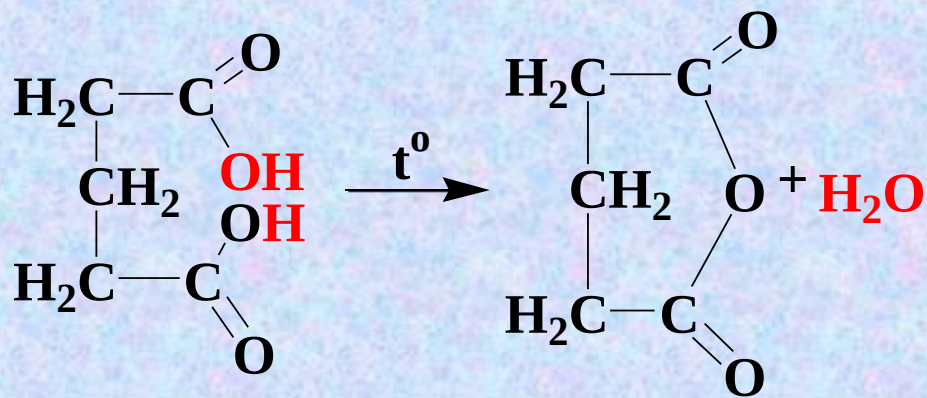
мурашина кислота

2. Утворення циклічних похідних (ангідридів):



янтарна
кислота

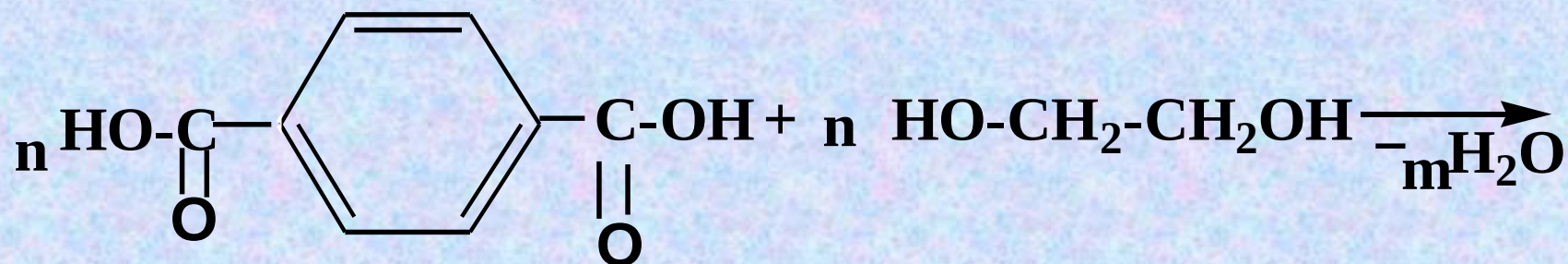
янтарний
ангідрид



глутарова
кислота

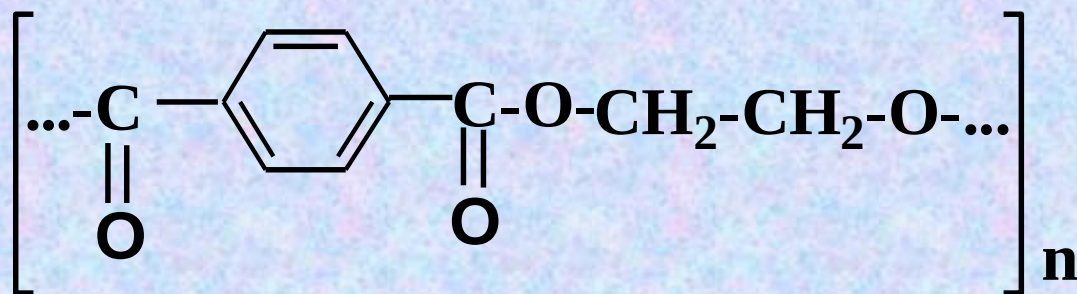
глутаровий
ангідрид

Застосування:

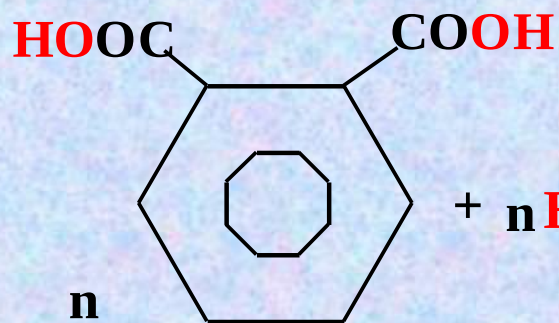


терефталева кислота

етиленгліколь



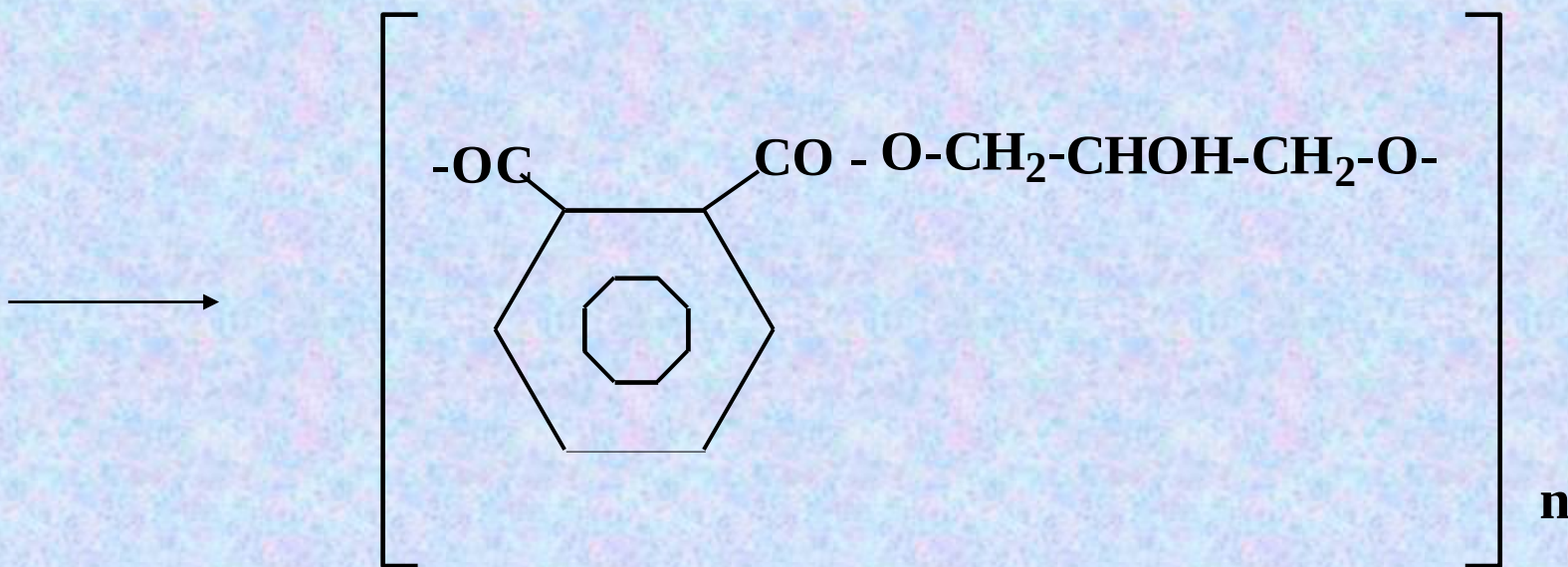
поліетилентерефталат (лавсан)



*о-фталева
кислота*

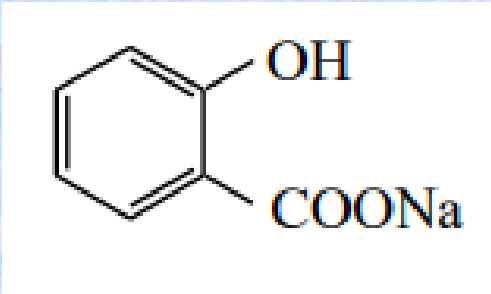


гліцерин

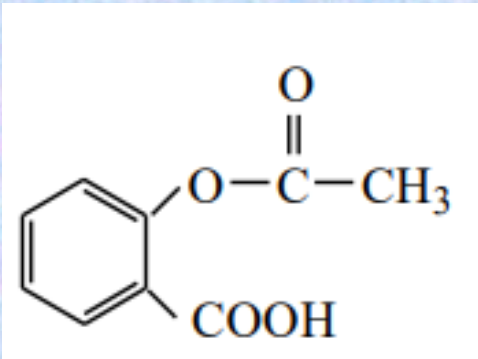


Гліфталі – поліефірні смоли

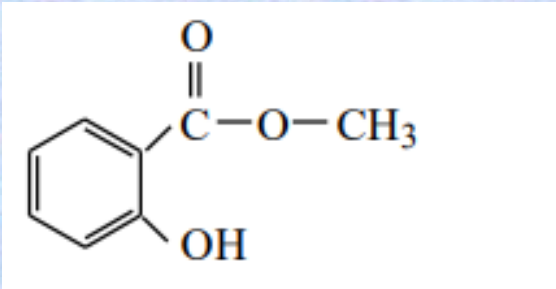
Саліцилову кислоту (о-гідроксибензойну) використовують у медицині у вигляді:
а) саліцилату натрію:



б) ацетилсаліцилової кислоти (аспірину):

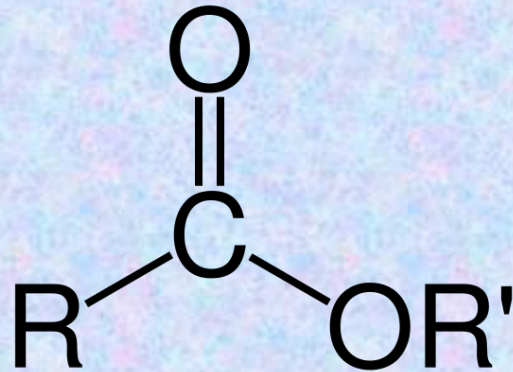


в) метилового естеру саліцилової кислоти:



ЕСТЕРИ

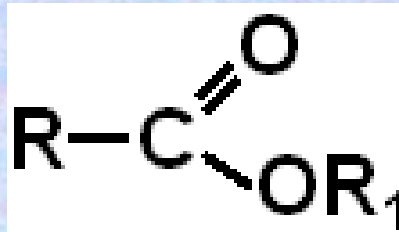
Молекули естерів складаються з двох структурних елементів – радикалів кислоти та спирту (чи фенолу). Атом кисню, що їх з'єднує, походить від спирту (або фенолу).



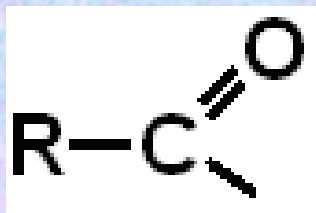
Залишки R та R' можуть бути однаковими або різними.

Естери – це похідні оксигеновмісних кислот, у яких гідроксигрупи кислоти заміщені залишками спирту чи фенолу

Загальна формула $C_nH_{2n}O_2$ – або



, де



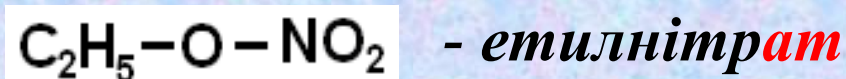
- залишок
кислоти,



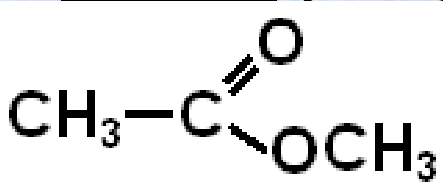
- залишок спирту

Номенклатура

Естери, утворені мінеральними кислотами. Наприклад,



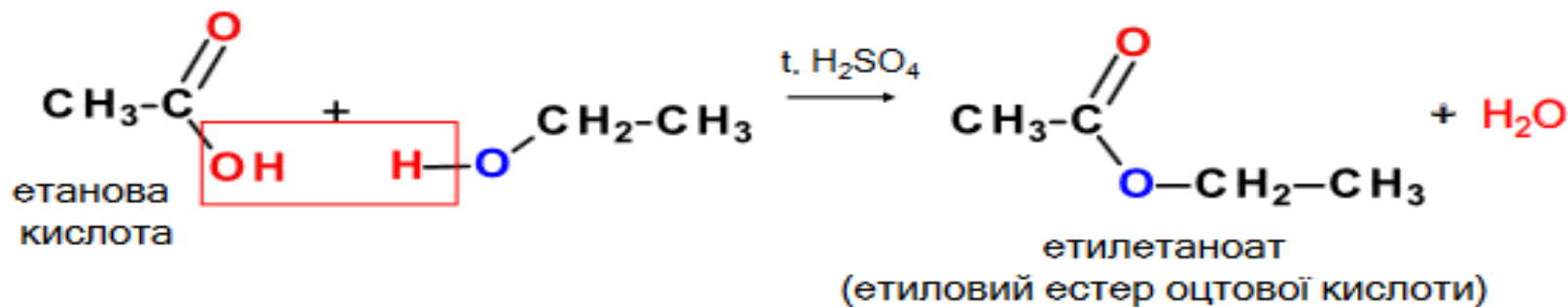
Естери, утворені спиртами та карбоновими кислотами



- метилетанат (метилацетат або метиловий естер оцтової кислоти)

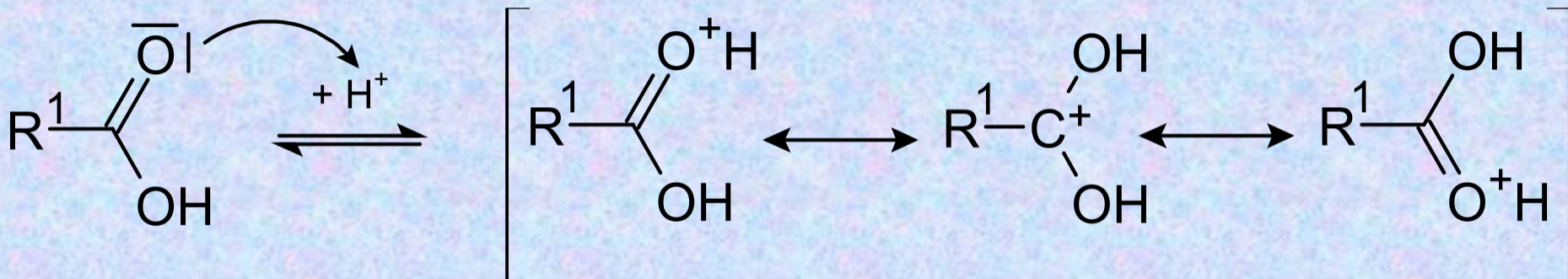
ОДЕРЖАННЯ

Реакція естерифікації - при нагріванні надлишку спирту з сульфатною 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)

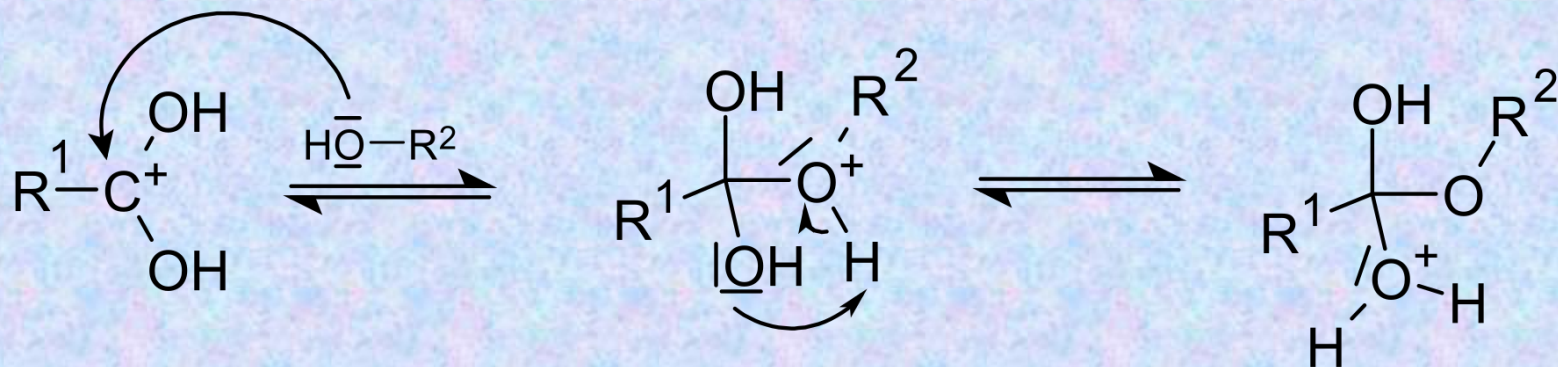


Механізм реакції

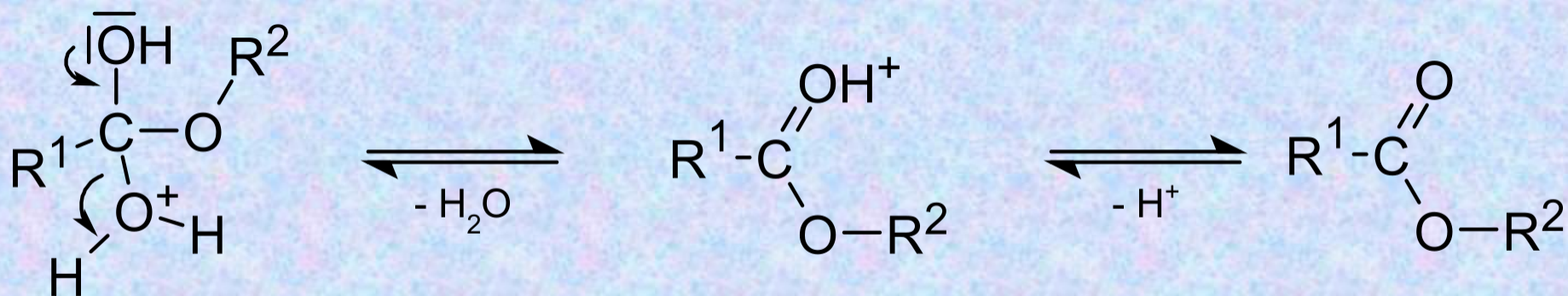
Реакція протікає в умовах кислотного каталізу і проходить за механізмом нуклеофільного заміщення. На першій стадії відбувається протонування атома Оксигену резонансно стабілізованого карбокатиону



Після чого відбувається нуклеофільна атака атому Оксигену гідроксильної групи спирту на карбонієвий центр з утворенням алкоксидового йону, ця стадія є лімітуючою. Потім, у алкоксидовому йоні відбувається міграція протона на один з гідроксилів з утворенням зникної групи $-OH_2^+$



Завершальною стадією є відщеплення проміжного продукту, приєднання води і протона — каталізатора з утворенням естеру:

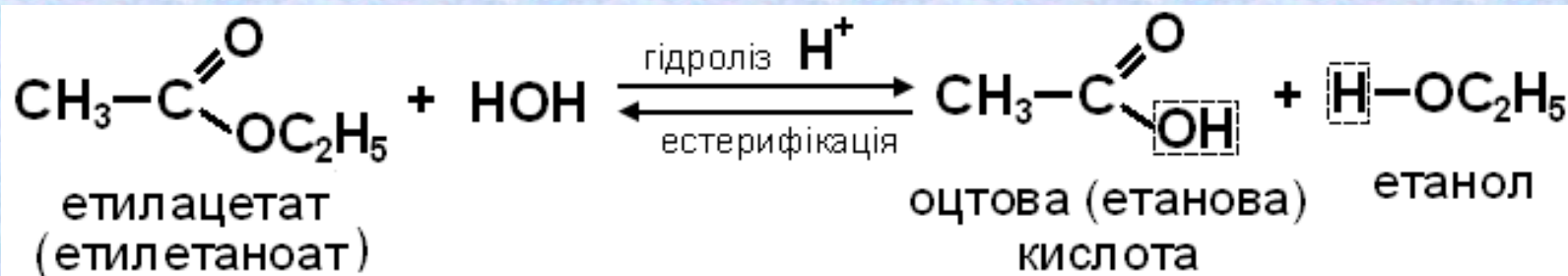


Фізичні властивості

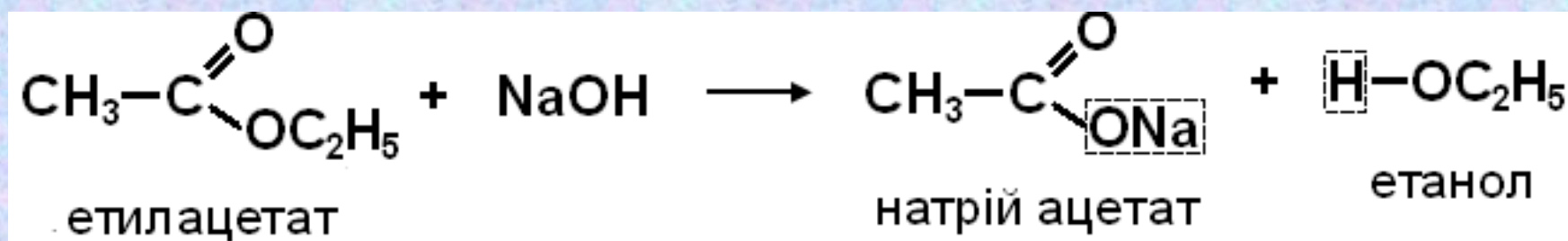
Естери нижчих карбонових кислот та спиртів – леткі рідини, мають приємний фруктовий запах, малорозчинні у воді, добре розчинні в органічних розчинниках, легкозаймисті, на повітрі горять з утворенням CO_2 і H_2O . Між молекулами естерів відсутній водневий зв'язок.

Хімічні властивості

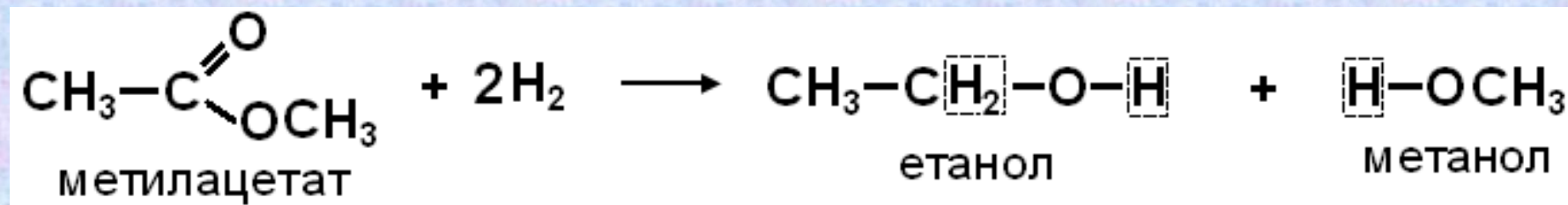
1. а) ГІДРОЛІЗ (в кислому середовищі) або ОМИЛЕННЯ (у лужному середовищі). Ця реакція є зворотною щодо реакції естерифікації. Гідроліз у кислому середовищі оборотний.



б) У лужному середовищі утворюється сіль і гідроліз стає необоротним.

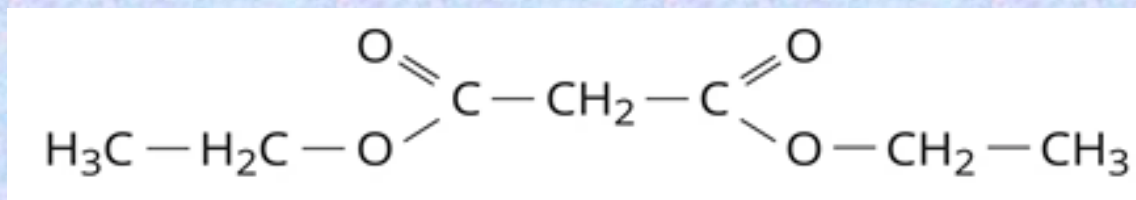


2. ГІДРУВАННЯ - взаємодія з воднем:



Малоновий естер

діетиловий естер малонової кислоти, діетилмалонат



Малоновий естер, використовують у синтезі барбітуратів, які виявляють снодійну, седативну та протиепілептичну активність (барбітал, нембутал, гексенал, фенобарбітал, бензобарбітал), а також як ароматизатор у харчовій промисловості.

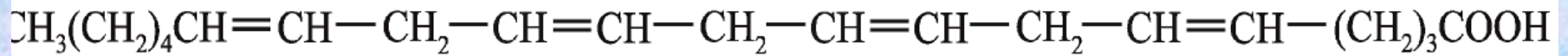
ТЕСТИ

1. За наявності електроноакцепторних замісників у радикалі кислотні властивості карбонових кислот підвищуються. Яка з наведених карбонових кислот виявляє найбільші кислотні властивості:

- A. CH_2ClCOOH B. CH_3COOH C. CCl_3COOH
D. CH_2BrCOOH E. CHCl_2COOH

2. Яка з наведених вищих карбонових кислот не буде реагувати з бромною водою:

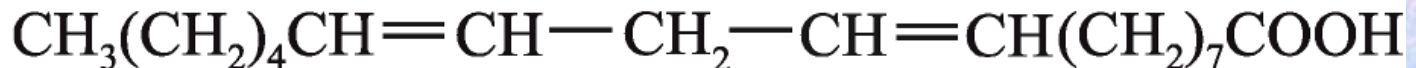
A. Арахідонова



B. Олеїнова



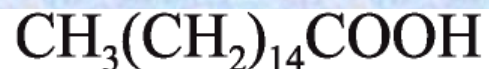
C. Лінолева



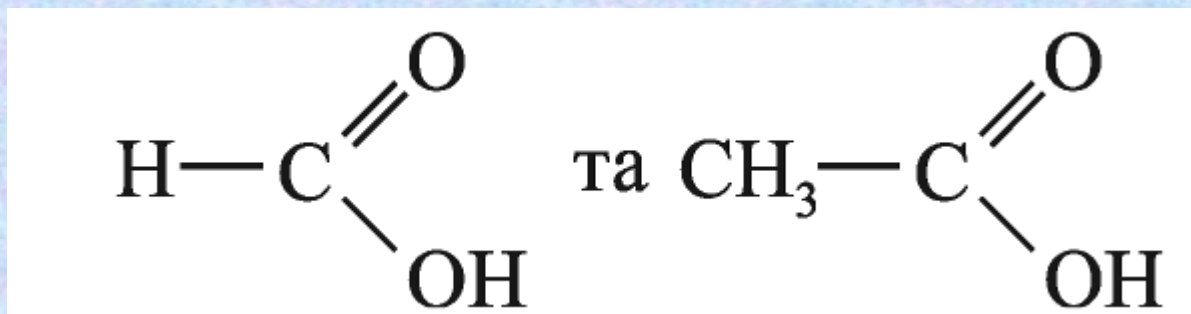
D. Ліноленова



E. Пальмітинова



3. Мурашину та оцтову кислоти можна розрізнити за допомогою:



- A.** Реакції «срібного дзеркала» з $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- B.** Взаємодії з NaOH
- C.** Реакції з бромною водою
- D.** Реакції з NaHCO_3
- E.** Реакції з NH_3

4. Вкажіть реагент, при взаємодії з яким карбонові кислоти утворюють естери:

A. Альдегід

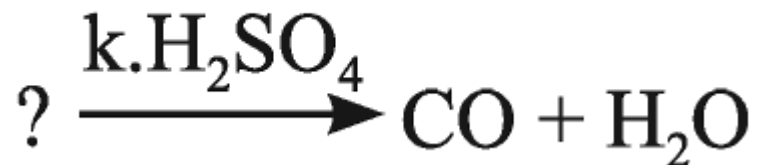
B. Кетон

C. Амін

D. Спирт

E. Сіль

5. Яка з наведених кислот при нагріванні з концентрованою H_2SO_4 розкладається з виділенням CO :



A. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

B. CH_3COOH

C. HCOOH

D. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$

E. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$