

13

Карбоксилни киселини

- 13.1 Номенклатура на карбоксилни киселини и нитрили
- 13.2 Структура и својства на карбоксилни киселини
- 13.3 Добивање на карбоксилни киселини
- 13.4 Реакции на карбоксилни киселини

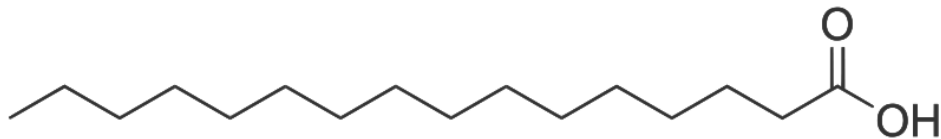
13.1

Номенклатура на карбоксилни киселини и нитрили

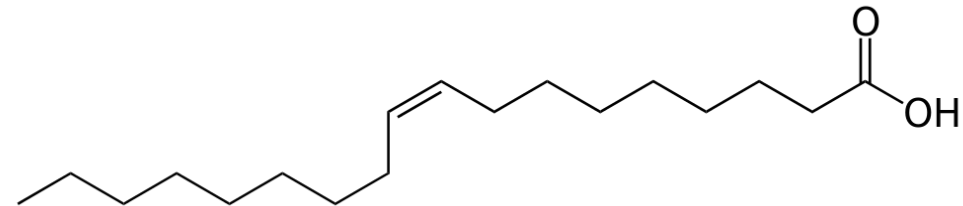
13.1 Номенклатура на карбоксилни киселини и нитрили

Карбоксилни киселини RCOOH

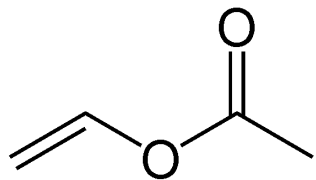
- Распространети во природата, се создаваат при оксидација на алдехиди и алкохоли како дел од метаболичките процеси.
 - Оцетна киселина, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (CH_3COOH) – оцет
 - Бутанска киселина, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) – мирис на путер
 - Виши масни киселини
- Карбоксилните киселини се применуваат во индустриските процеси:
 - Производство на винил ацетат (бои и лепила)



Палмитинска киселина



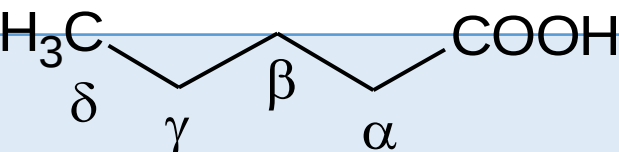
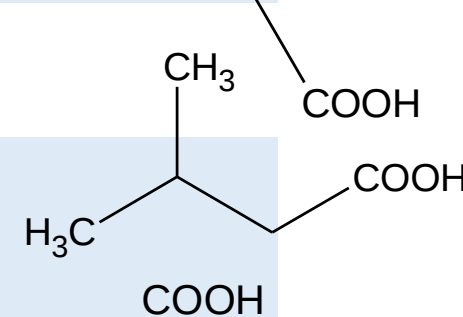
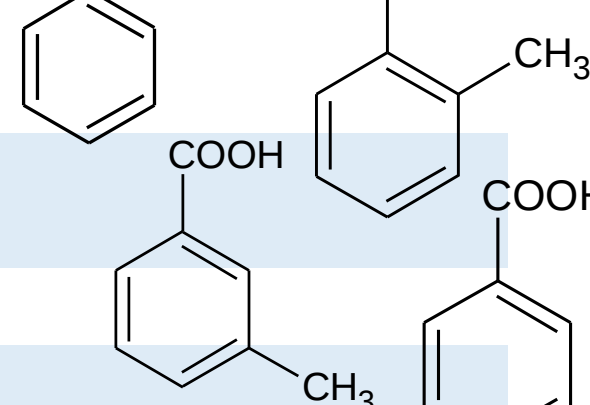
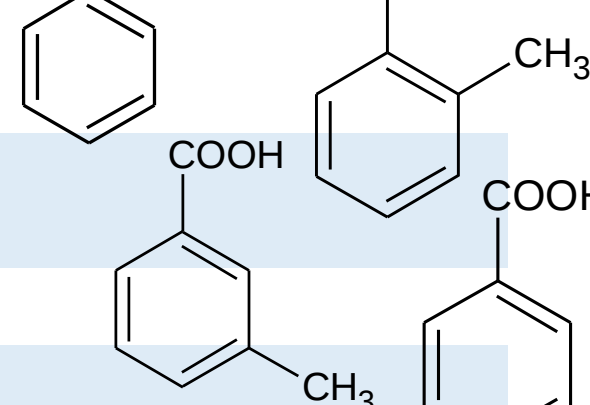
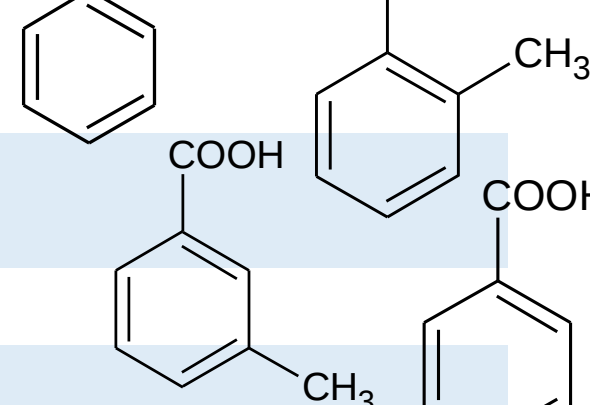
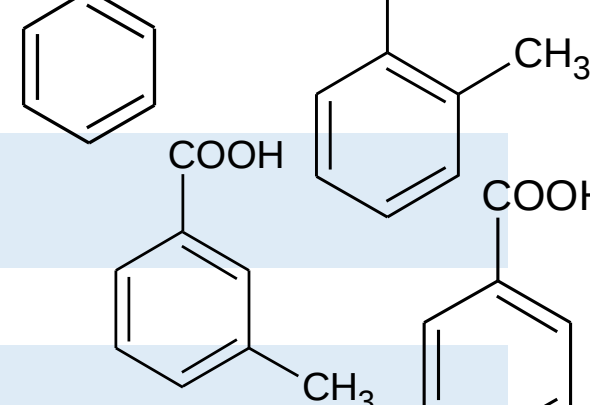
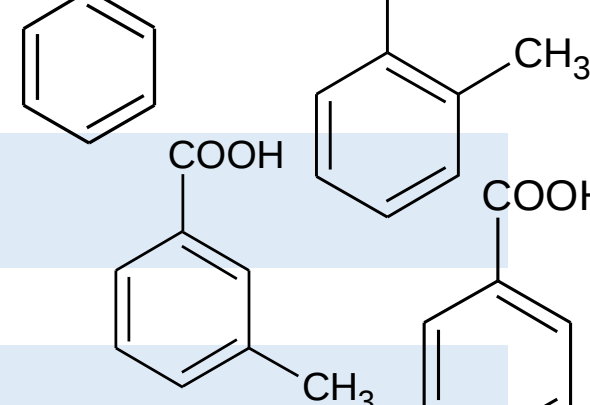
Олеинска киселина



Винил ацетат

13.1 Номенклатура на карбоксилни киселини и нитрили

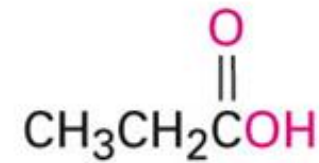
Тривијални имиња на карбоксилни киселини

Мравска киселина	HCO_2H		
Оцетна киселина	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	α -Бромовалеријанска киселина	
Пропионска киселина	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	β -метилбутерна киселина (изовалеријанска)	
Валеријанска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	Бензоева киселина	
Капронска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	<i>o</i> -Толуенска киселина	
Каприлна киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	<i>m</i> -Толуенска киселина	
Лауринска киселина	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	<i>p</i> -Толуенска киселина	

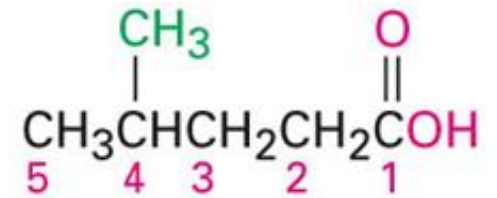
13.1 Номенклатура на карбоксилни киселини и нитрили

Именување според IUPAC

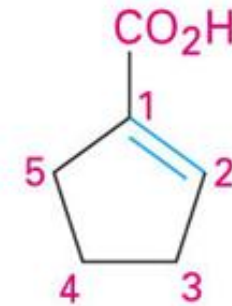
- За основа се избира најдолгата јаглеродна верига која го содржи карбоксилниот C-атом.
- Нумерирањето започнува од карбоксилниот C-атом.
- Кон името на основниот јаглеводород се додава наставката –ска киселина.
- Кога карбоксилната група е директно сврзана за прстен, нумерирањето започнува од атомот на прстенот за кој е сврзана.
- Кон името на основата, слеано се додава суфиксот карбоксилна киселина.



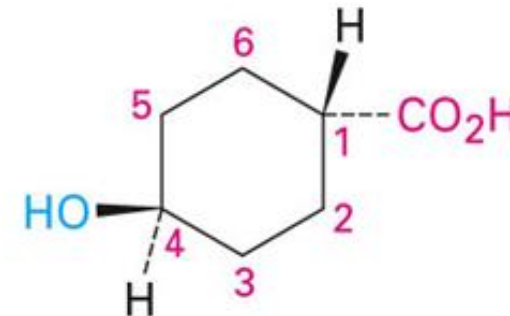
пропанска киселина



4-метилпентанска киселина



циклопент-1-енкарбоксилна киселина

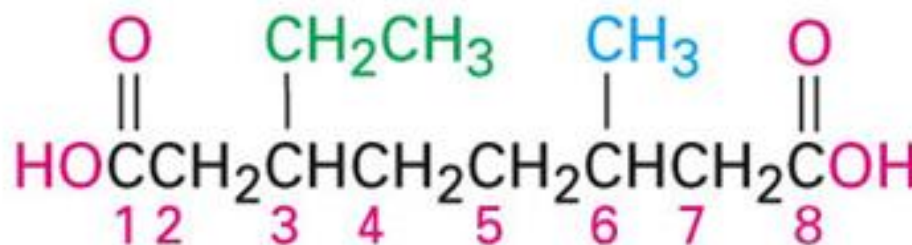


trans-4-хидроксициклохексанкарбоксилна киселина

13.1 Номенклатура на карбоксилни киселини и нитрили

Дикарбоксилни киселини

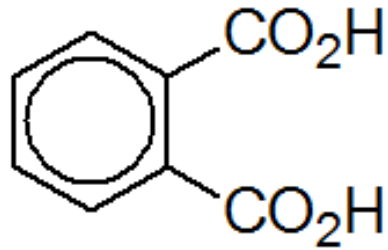
Оксална киселина	HOOC-COOH
Малонска киселина	HO ₂ C-CH ₂ -CO ₂ H
Килибарна киселина	HO ₂ C-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ H
Глутарна киселина	HO ₂ C-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -CO ₂ H
Адипинска киселина	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH



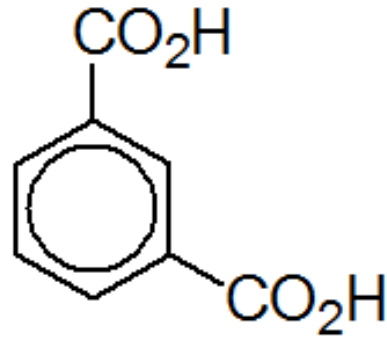
3-етил-6-метилоктандиска киселина

13.1 Номенклатура на карбоксилни киселини и нитрили

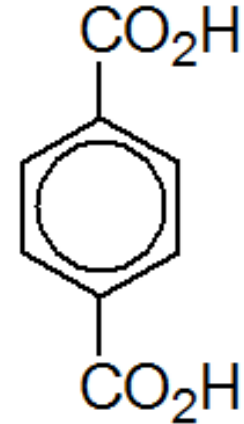
Дикарбоксилни киселини



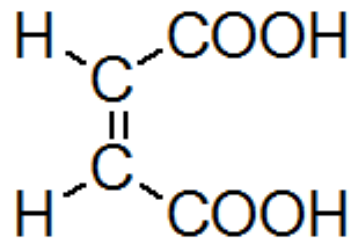
фтална киселина



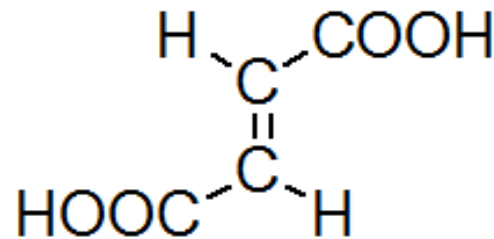
изофтална
киселина



терефтална
киселина



малеинска
киселина



фумарна
киселина

13.1 Номенклатура на карбоксилни киселини и нитрили

Поважни карбоксилни киселини и емнувани на англиски

Structure	Name	Acyl group
HCO_2H	Formic	Formyl
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acetic	Acetyl
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Propionic	Propionyl
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Butyric	Butyryl
$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	Oxalic	Oxalyl
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Malonic	Malonyl
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Succinic	Succinyl
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Glutaric	Glutaryl
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Adipic	Adipoyl
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{H}$	Acrylic	Acryloyl
$\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	Maleic (cis)	Maleoyl
	Fumaric (trans)	Fumaroyl
$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Glycolic	Glycoloyl

13.1 Номенклатура на карбоксилни киселини и нитрили

Соли на карбоксилни киселини

- Карбоксилати
- Име на катјон + име на киселина - ска киселина + оат

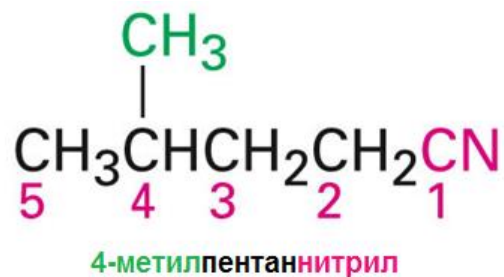
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ натриум ацетат (натриум етаноат)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ амониум бутират (амониум бутаноат)

13.1 Номенклатура на карбоксилни киселини и нитрили

Номенклатура на нитрили

- Нитрилите се именуваат со додавање на наставката –нитрил кон основата на името (најдолгата јаглеводородна верига).
- Нумерирањето започнува од нитрилниот јаглерод.
- Посложените нитрили се именуваат како деривати на карбоксилните киселини. Додавката –ска киселина се заменува со –онитрил.
- Ако нитрилната група е директно сврзана за прстен, тогаш се додава суфиксот карбонитрил, кој слеано се пишува. Нумерирањето започнува од С атомот за кој е сврзана нитрилната група.



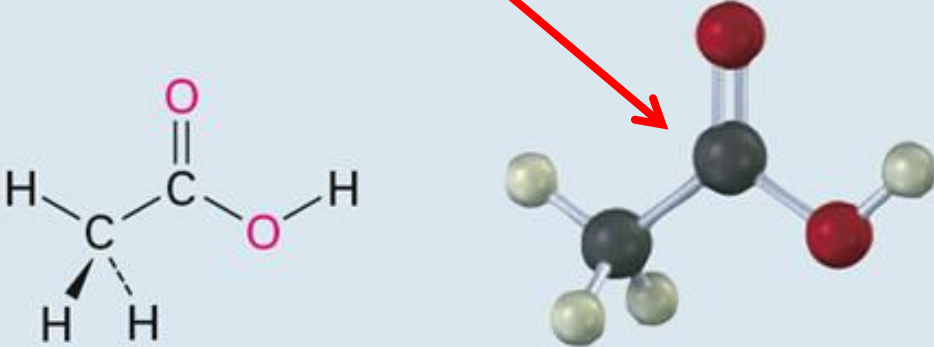
13.2

Структура и својства на карбоксилни киселини

13.2 Структура и својства на карбоксилни киселини

Структура на карбоксилни киселини

- Карбоксилниот С атом е sp^2 хибридизиран.
- Планарна тригонална геометрија со валентен агол од околу 120° .



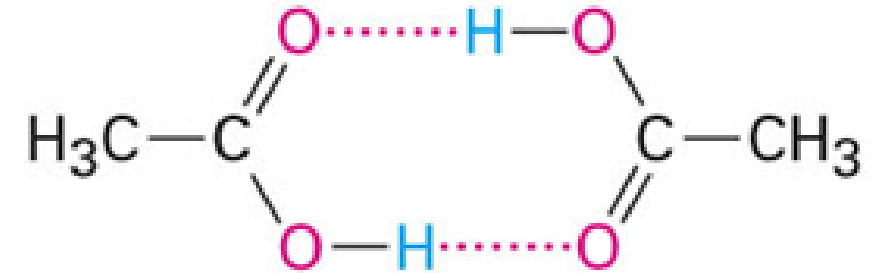
валентен агол	(степени)	должина на врска	(pm)
C–C=O	119	C–C	152
C–C–OH	119	C=O	125
O=C–OH	122	C–OH	131

13.2 Структура и својства на карбоксилни киселини

Физички својства на карбоксилни киселини

Температура на вриење

- Карбоксилните киселини имаат повисоки температури на вриење од соодветните алкохоли.
- Причина: образуваат силни водородни врски и постојат како циклични димери.

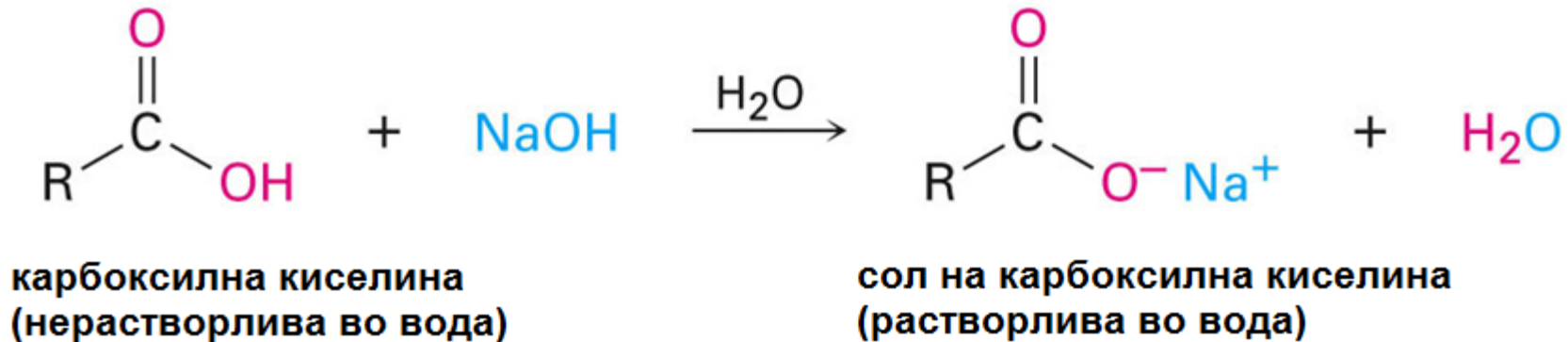


	Пропанал (M=58)	Пропан-1-ол (M=60)	Оцетна киселина (M=60)
Структурна формула	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃ COOH
Температура на вриење	49 °C	97 °C	118 °C

13.2 Структура и својства на карбоксилни киселини

Дисоцијација на карбоксилни киселини

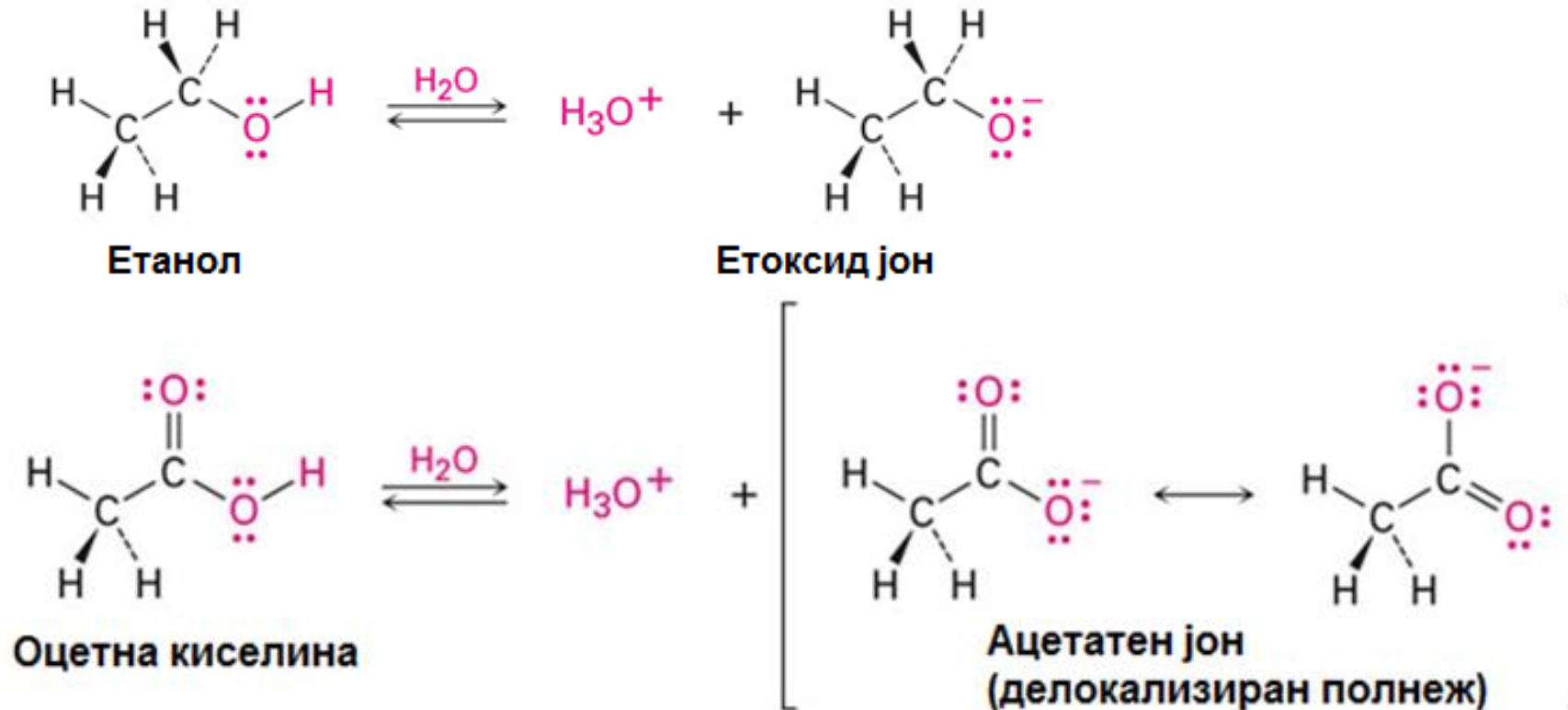
- Карбоксилните киселини се протон донори (Бренштедови киселини).
- Во реакции со слаби или силни бази образуваат соли: метални карбоксилати, $\text{RCO}_2^- \text{M}^+$.
- Карбоксилните киселини со повеќе од шест јаглероди се незначително растворливи во вода, но конјугираните бази (солите) се добро растворливи во вода.



13.2 Структура и својства на карбоксилни киселини

Ацидитет на карбоксилните киселини

- Карбоксилните киселини се многу посилни од алкохолите.
- Причина: **влијание на резонантен ефект** (резонантна стабилизација на карбоксилатен анјон преку делокализација на негативен полнеж)

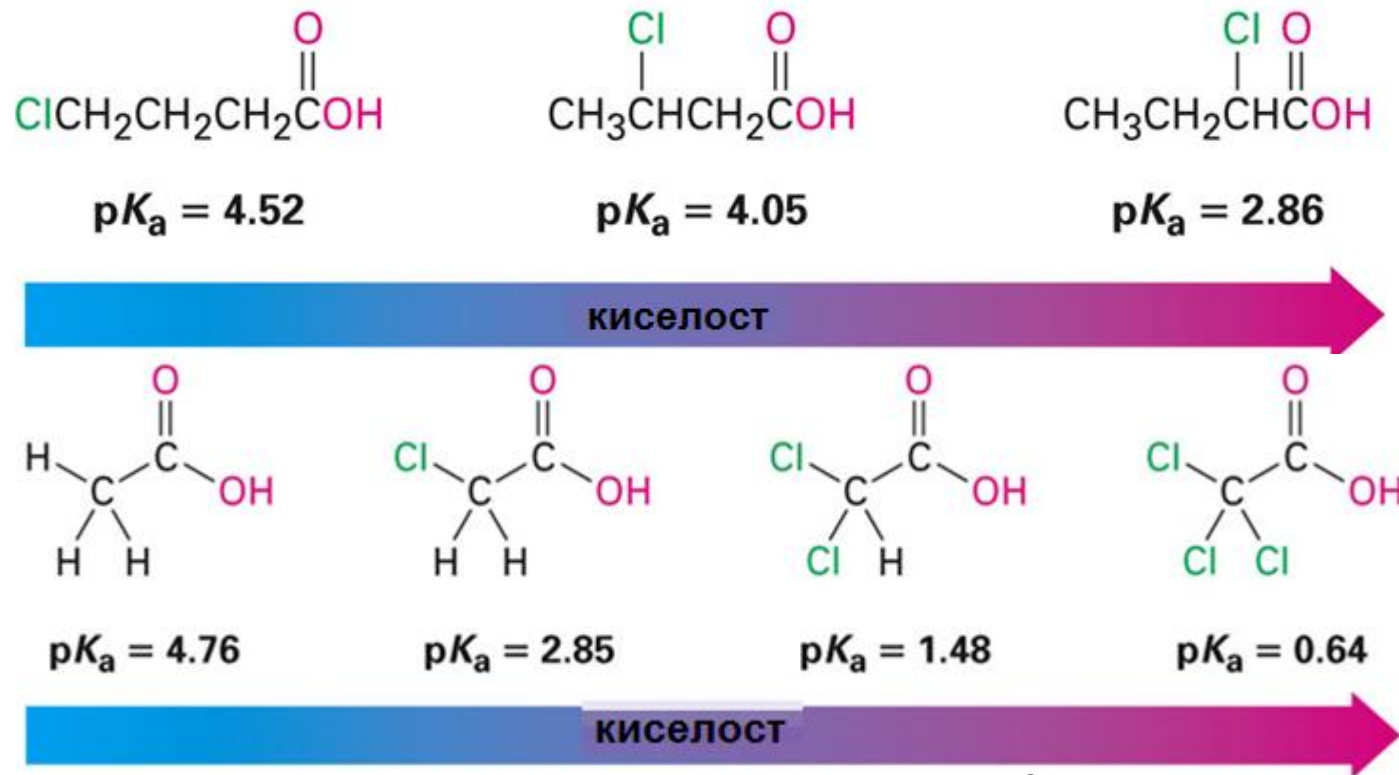


13.2 Структура и својства на карбоксилни киселини

Ацидитет на карбоксилните киселини

Влијание на супституенти кај алифатични карбоксилни киселини

- Електрон-акцепторните супституенти (F, Cl, Br, I) го фаворизираат создавањето на карбоксилатен анјон (стабилизација со **индуктивен ефект**), поради што киселини имаат поголем ацидитет (пониски вредности за pK_a).

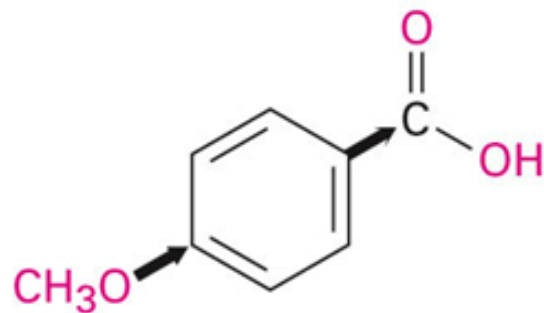


13.2 Структура и својства на карбоксилни киселини

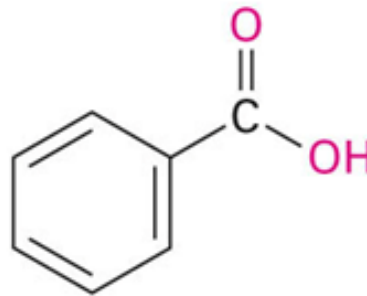
Ацидитет на карбоксилните киселини

Влијание на супституенти кај ароматични карбоксилни киселини

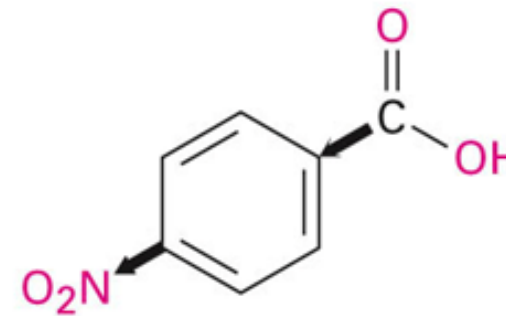
- Електрон-донорните (активирачки) групи (пр. $-\text{OCH}_3$) го дестабилизираат карбоксилатниот анјон, поради што се намалува ацидитетот.
- Електрон-акцепторните супституенти (пр. $-\text{NO}_2$) го зголемуваат ацидитетот со стабилизирање на карбоксилатниот анјон.



p-метоксибензоева киселина
($\text{pK}_a = 4,46$)

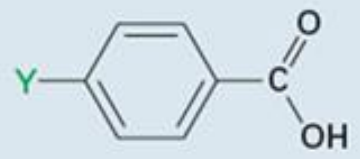


бензоева киселина
($\text{pK}_a = 4,19$)



p-нитробензоева киселина
($\text{pK}_a = 3,41$)

13.2 Структура и својства на карбоксилни киселини



	Y	$K_a \times 10^{-5}$	pK_a	
посилна киселина послаба киселина	-NO ₂	39	3.41	} деактивирачки групи
	-CN	28	3.55	
	-CHO	18	3.75	
	-Br	11	3.96	
	-Cl	10	4.0	
	-H	6.46	4.19	
	CH ₃	4.3	4.34	} активирачки групи
	-OCH ₃	3.5	4.46	
	-OH	3.3	4.48	

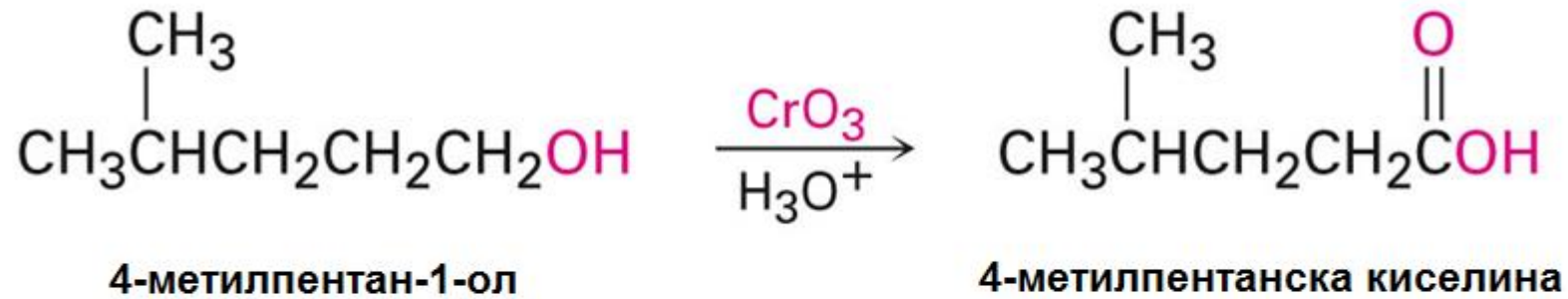
13.3

Добивање на карбоксилни киселини

13.3 Добивање на карбоксилни киселини

Оксидација на примарни алкохоли и алдехиди

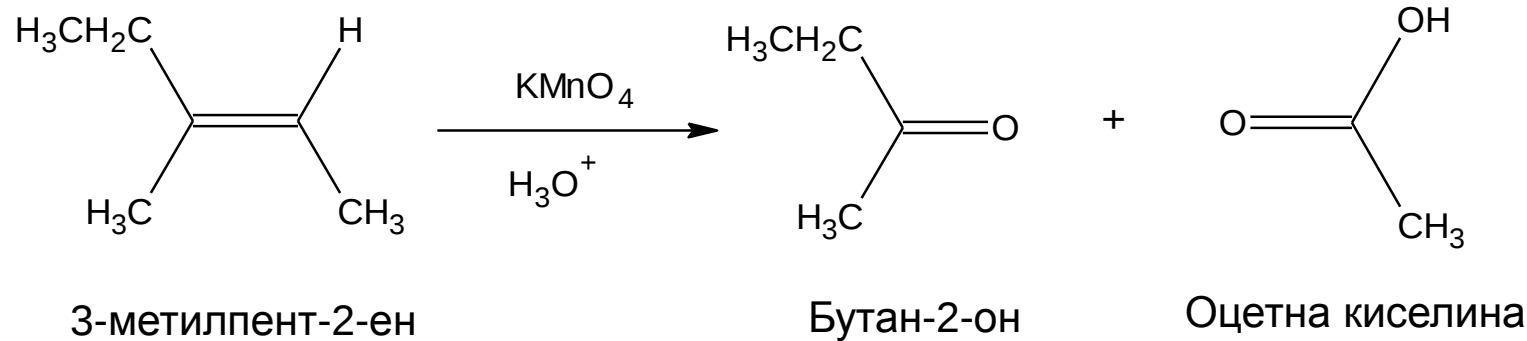
- Примарните алкохоли и нивните оксидациони продукти – алдехидите, се оксидираат со **CrO₃ во кисела средина**. Притоа се добиваат карбоксилни киселини.



13.3 Добивање на карбоксилни киселини

Оксидативно раскинување на двојната врска

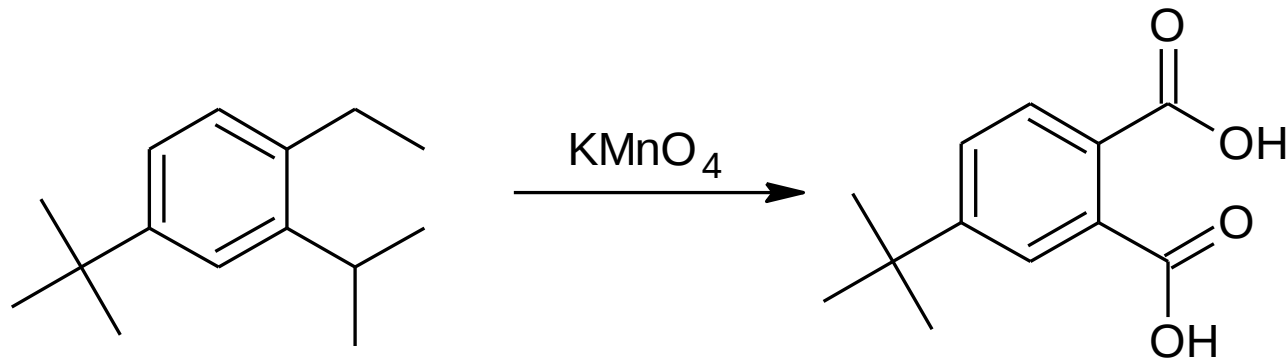
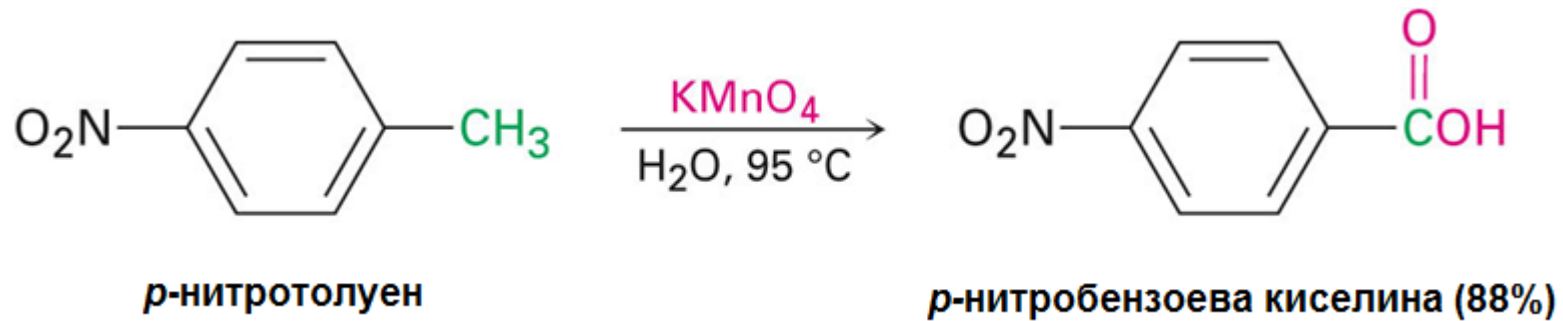
- При реакција на алкените со барем еден винилени водороден атом и **KMnO₄** во **кисела средина**, доаѓа до оксидативно раскинување на двојната врска и образување на карбоксилна киселина.



13.3 Добивање на карбоксилни киселини

Оксидација на бензил група

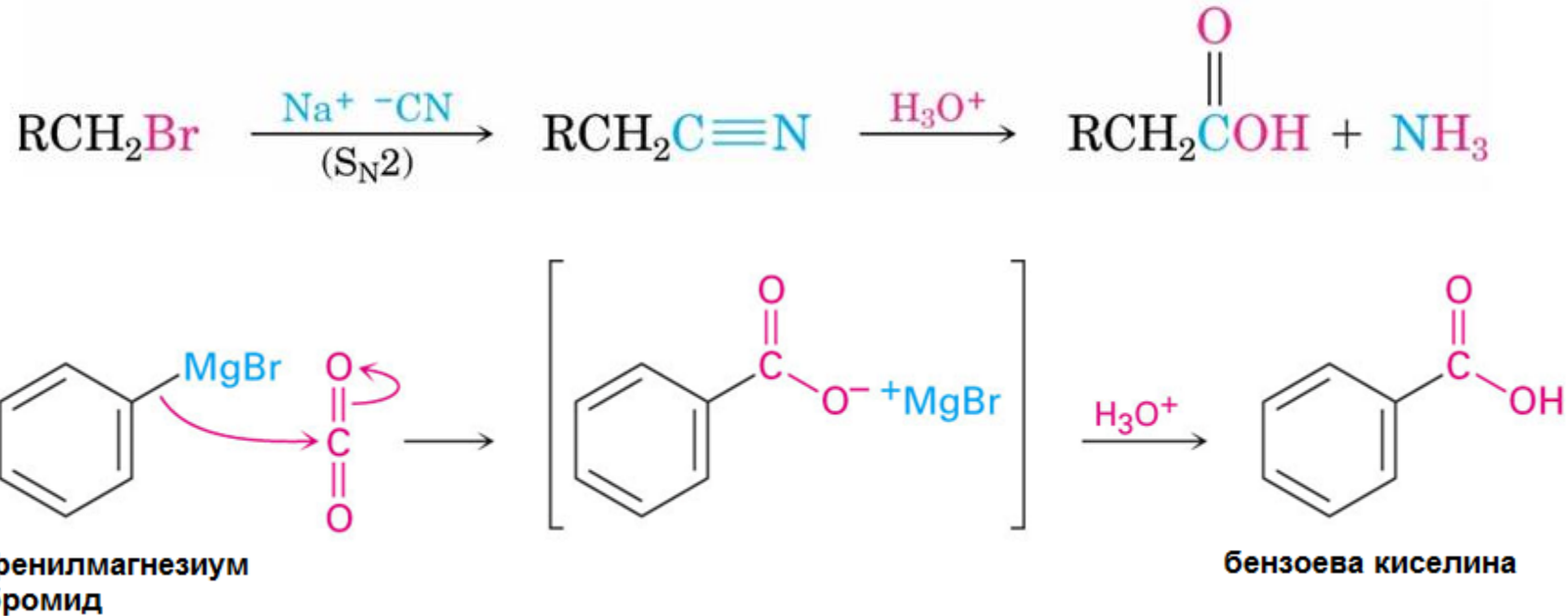
- При оксидација на алкилбензени со KMnO_4 или $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ се добиваат супституирани бензоеви киселини.
- Може да се оксидираат примарни и секундарни алкил групи, терцијарните групи не подлежат на оксидација.



13.3 Добивање на карбоксилни киселини

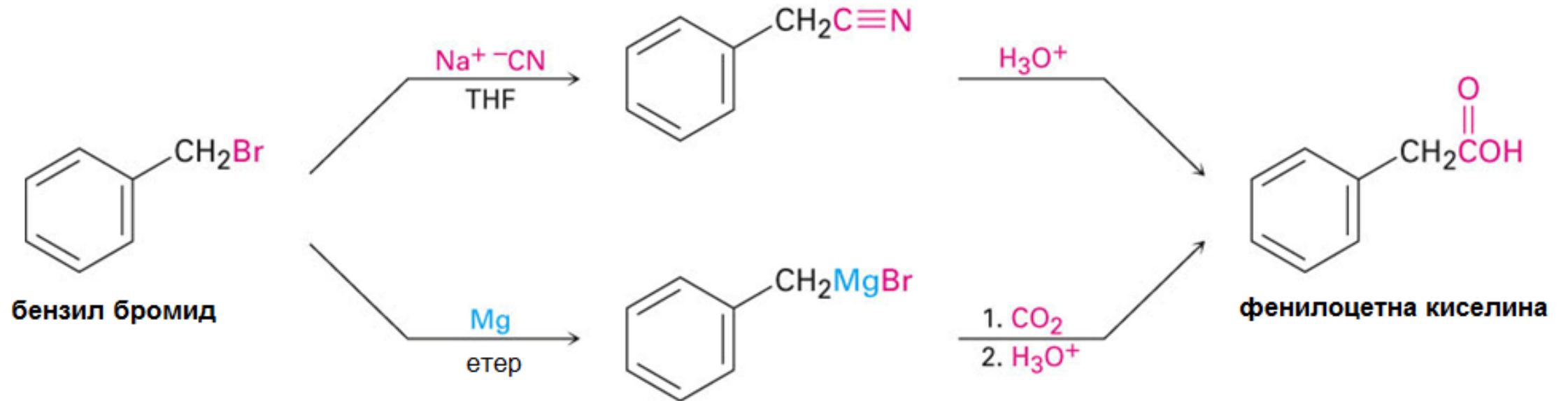
Вообичаени начини за добивање на карбоксилни киселини

- Хидролиза на нитрили (се одвива во кисела или базна средина):
- Карбоксилирање на Грињаров реагенс со CO_2 :



13.3 Добивање на карбоксилни киселини

Добивање на карбоксилни киселини од алкил халогениди



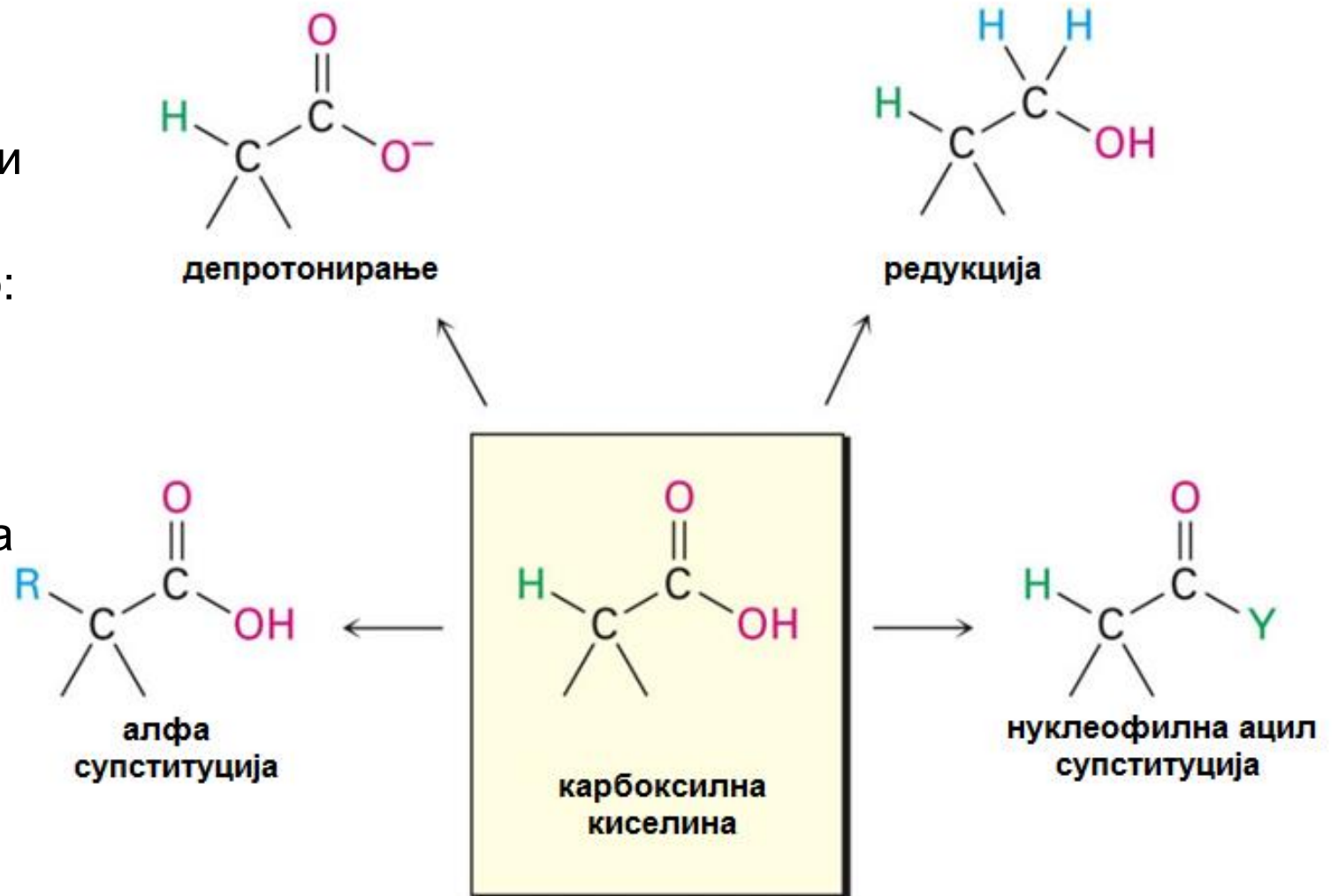
13.4

Реакции на карбоксилни киселини

13.4 Реакции на карбоксилни киселини

Преглед на реакции на карбоксилни киселини

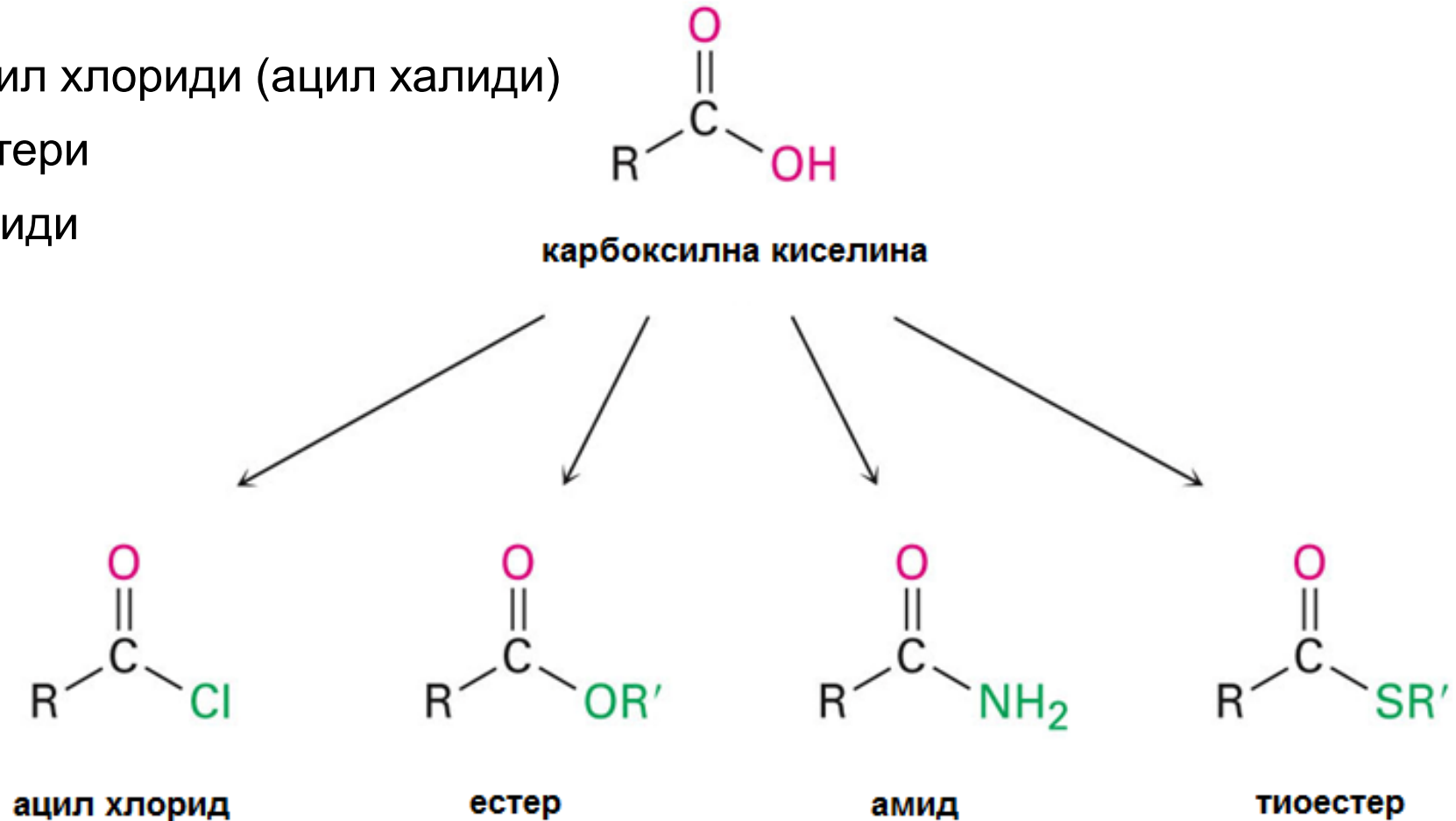
- Реакции со метали и бази, депротонирање на киселини
- Нуклеофилна ацил супституција, конверзија до: ацил халогениди, естери и амиди.
- Редукција
- Алфа-халогенирање (важна за синтеза на аминокиселини)
- Електрофилна ароматична супституција



13.4 Реакции на карбоксилни киселини

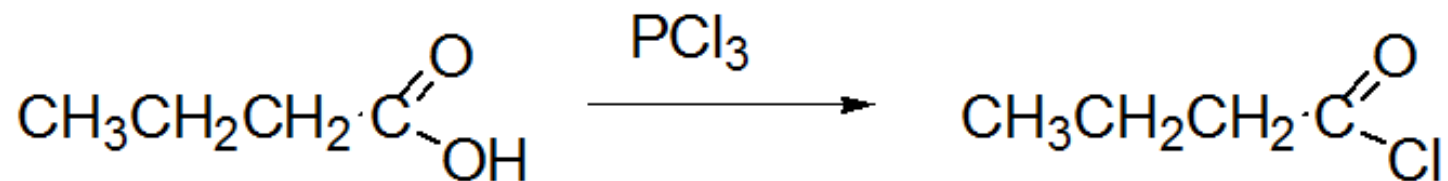
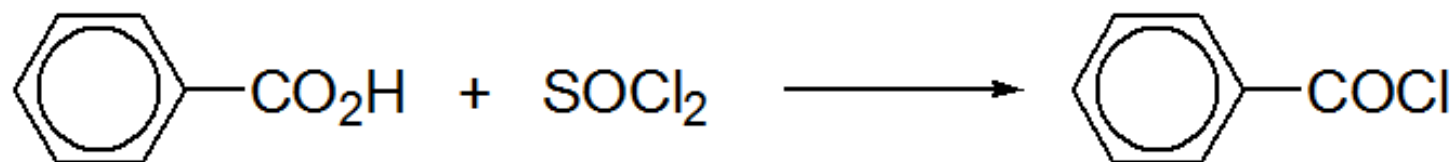
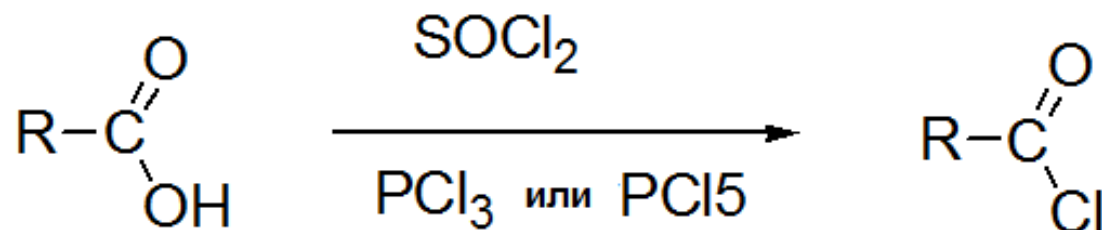
Нуклеофилна ацил супституција

- Конверзија во ацил хлориди (ацил халиди)
- Конверзија во естери
- Конверзија во амиди



13.4 Реакции на карбоксилни киселини

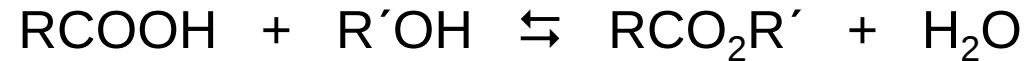
Конверзија во ацил хлориди



13.4 Реакции на карбоксилни киселини

Конверзија во естери

Директна естерификација (реакција меѓу киселини и алкохоли):



- Реакцијата е **реверзибилна** (не е фаворизирано добивањето на естер).
- Реакцијата е **кисело-катализирана** (H^+).
- Повисок принос на естер се добива при употреба на алкохол или киселина во вишок, и при отстранување на продуктите од реакционата смеса.

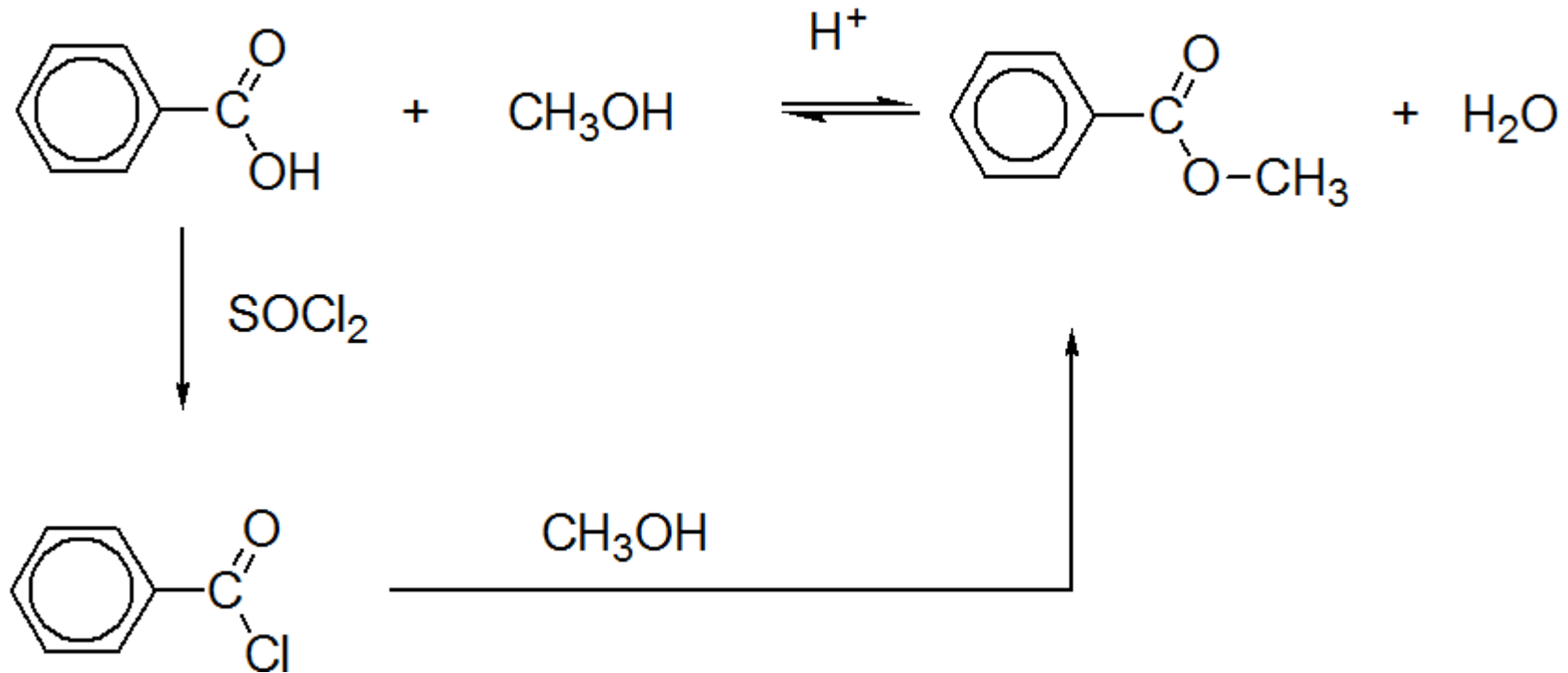
Индириектна естерификација

- Киселината се преведува во пореактивоспособен ацил хлорид, кој реагира со алкохол и се добива естер.
- Реакцијата е неповратна (**иреверзибилна**).



13.4 Реакции на карбоксилни киселини

Конверзија во естери



13.4 Реакции на карбоксилни киселини

Конверзија во амиди

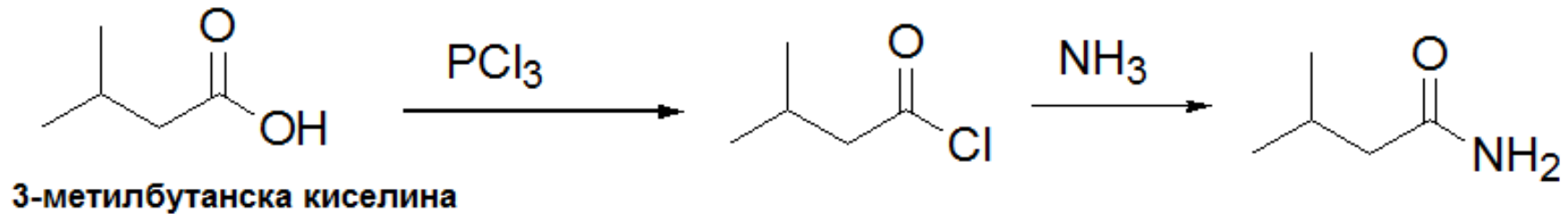
Директно добивање

- Реакција на карбоксилна киселина со амонијак, проследена со термичко разложување на амониумовата сол:



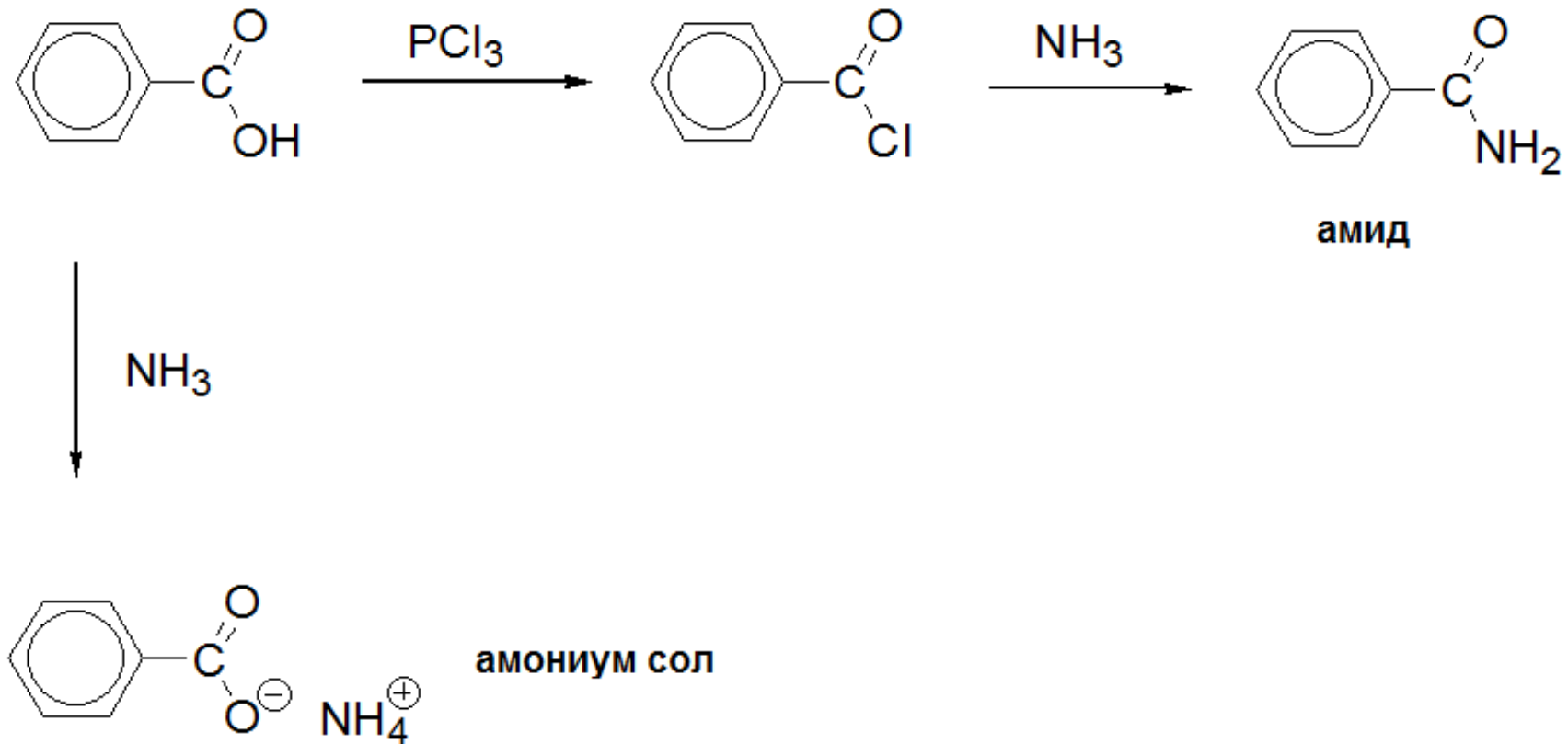
Индириектно добивање

- Киселината се преведува во реактивоспособен киселински хлорид, кој во реакција на нуклеофилна ацил супституција со амонијак, или амин се добива амид.



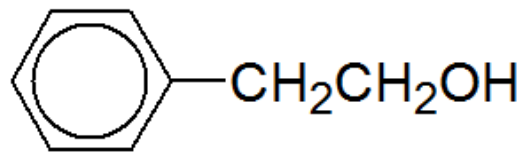
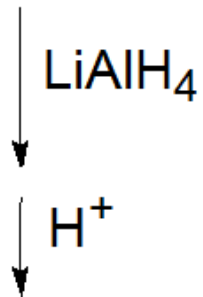
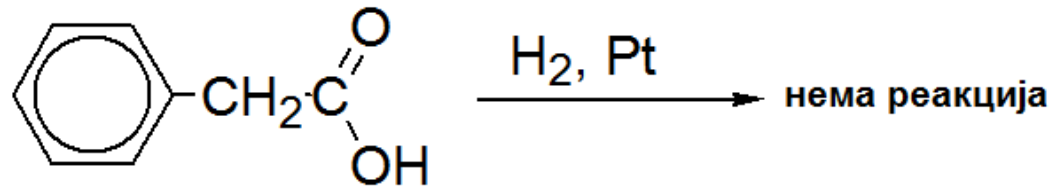
13.4 Реакции на карбоксилни киселини

Конверзија во амиди



13.4 Реакции на карбоксилни киселини

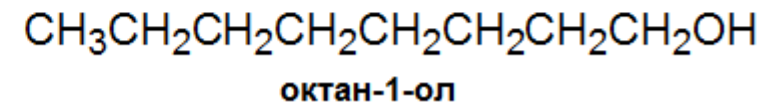
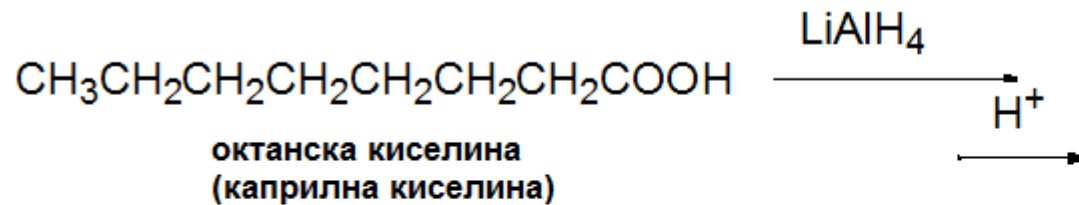
Редукција на карбоксилни киселини



- Карбоксилните киселини не подлежат на каталитичка редукција при нормални услови:



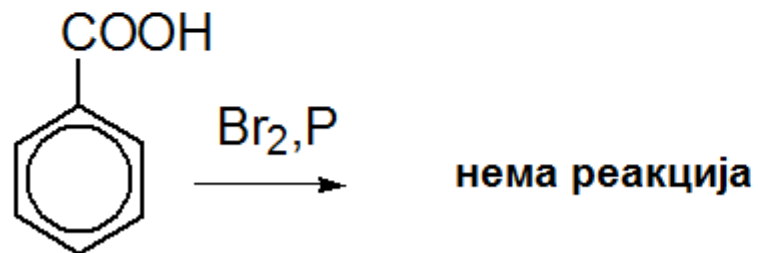
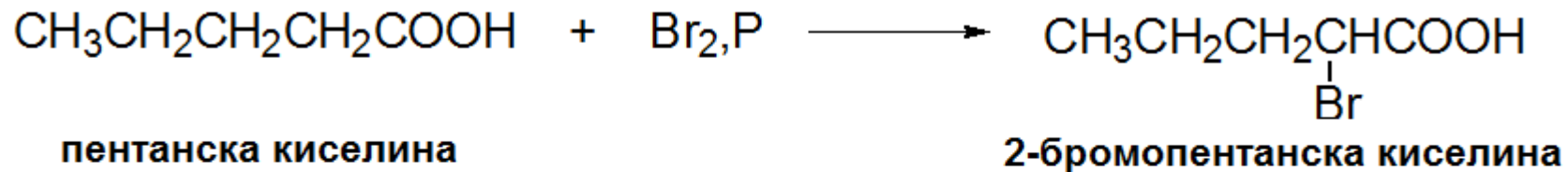
- Карбоксилните киселини се редуцираат со LiAlH_4 , а потоа во кисела средина се добива примарен алкохол:



13.4 Реакции на карбоксилни киселини

α -Супституција на карбоксилни киселини

- **Hell-Volhard-Zelinsky реакцијата** се применува за синтеза на α -амино киселини.
- Претставува реакција на **алфа-халогенирање** на карбоксилни киселини (кои мора да содржат алфа карбоксилен водород).
- Халогенирањето се одвива со Cl_2 или Br_2 , во присуство на P.



13.4 Реакции на карбоксилни киселини

α -Супституција на карбоксилни киселини

