

**Курта С.А. Органічна хімія**  
**ЛЕКЦІЯ №12**  
**РОЗДІЛ 13. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ**

Карбоновими кислотами називаються похідні вуглеводнів, які містять у молекулі одну або кілька карбоксильних груп (-COOH). Карбоксильна група складається з карбонільної >C=O і гідроксильної -OH. Кількість карбоксильних груп визначає основність кислоти, тобто зі скількома молями основи буде реагувати один моль даної кислоти. Так, R-COOH *одноосновна* або *монокарбонова* кислота, HOOC-R-COOH – двоосновна або дикарбонова тощо. Карбонові кислоти поділяються на *насичені* й *ненасичені*. Крім того, відомі функціональні похідні карбонових кислот (галогенангідриди, ангідриди, естери, аміди, нітрили та ін.), а також похідні карбонових кислот, у яких поряд з групою -COOH є також гідроксильні, аміногрупи, галогени та ін. – відповідно *гідрокси кислоти*, *аміно кислоти*, *галоген кислоти*. До карбонових кислот належать також похідні карбонатної кислоти H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 13.1 Монокарбонові насичені кислоти

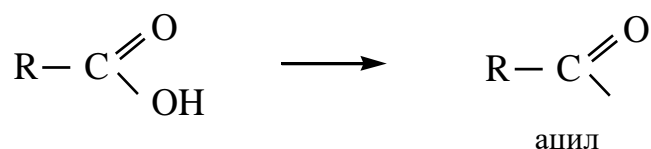
#### 13.1.1 Номенклатура та ізомерія

Загальна форма монокарбонових насичених кислот – C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH. Назви кислот за систематичною номенклатурою утворюють із назви алкану з таким самим числом атомів карбону й закінчення *-ова кислота*. Наприклад:

CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> – етан; CH<sub>3</sub>COOH – етанова кислота.

Нумерація починається з атома карбону карбоксильної групи незалежно від того, яка була нумерація вихідної сполуки. Для кислот характерно також збереження тривіальних назв (табл. 13.1).

Мурашина кислота міститься в мурашок і викликає опік після укусу. Масляна кислота має запах старого прогірклого масла. Капронова міститься в козячому жирі (лат. *capra* – коза) і т. д. Якщо забрати в карбоновій кислоті OH-групу, отримаємо залишок, названий ацилом (ацильною групою):



Радикали ацилу називають як за тривіальною назвою кислоти, так і за номенклатурою IUPAC. В останньому випадку до назви алкану додають закінчення *-oil* (табл. 13.1). Якщо від карбоксильної групи забрати атом гідрогену, отримаємо ацилоксигрупу  $\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}^- \end{array}$ , для якої характерні також назви за тривіальною і систематичною номенклатурою. У цьому разі до назви алкана додають закінчення *-oat* (табл. 13.1).

Таблиця 13.1

**Назви монокарбонових насичених кислот та їх залишків**

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
<b>Монокарбонові кислоти</b>		
$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	Метанова	Мурашина
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	Етанова	Оцтова
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	Пропанова	Пропіонова
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	Бутанова	Масляна
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	2-Метилпропанова	Ізомасляна
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	Пентанова	Валеріанова
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	2-Метилбутанова	Метилетилоцтова
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	3-Метилбутанова	Ізовалеріанова
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	Гексанова	Капронова

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Гептанова	Енантова
---	-----------	----------

*Продовж. табл. 13.1*

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Додеканова	Лауринова
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Гексадеканова	Пальмітинова
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Октадеканова	Стеаринова

**Ацили кислот**

$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{matrix}$	Метаноїл	Форміл
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{matrix}$	Етаноїл	Ацетил
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{matrix}$	Пропаноїл	Пропіоніл
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{matrix}$	Бутаноїл	Бутирил
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{matrix} \end{matrix}$	2-Метилпропаноїл	Ізобутирил
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{matrix}$	Пентаноїл	Валерил
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \diagdown \end{matrix}$	Октадеканоїл	Стеароїл

**Ацилоксигрупи**

$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{matrix}$	Метаноат	Форміат
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{matrix}$	Етаноат	Ацетат
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{matrix}$	Пропаноат	Пропіонат
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{matrix}$	Бутаноат	Бутират

### 13.1.2 Методи одержання

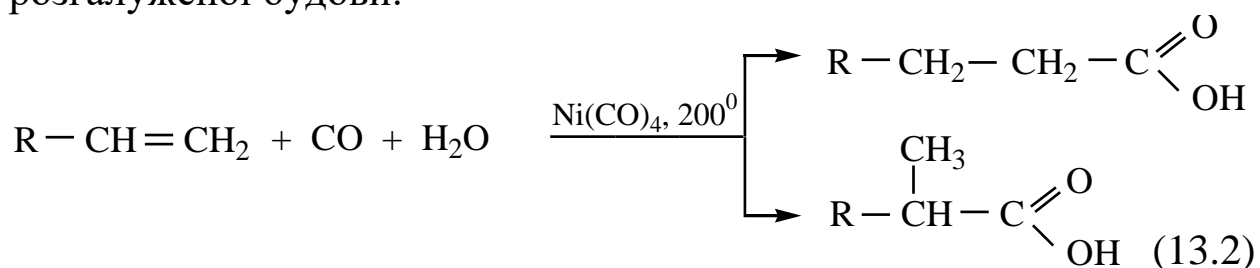
У промисловості карбонові кислоти добувають переважно методом карбонілування й окиснення алканів.

**1. Окиснення парафінових вуглеводнів** киснем повітря або чистим киснем (розділ 4). Процес окиснення переважно проводять у рідкій фазі в присутності каталізаторів за температур від 105 до 200°C. Під час окиснення алканів C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> утворюється, головним чином, оцтова кислота. Ширше використовується окиснення фракцій прямогонного бензину C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, яке приводить до утворення суміші кислот (мурашина, оцтова, пропіонова). Суміші отримані під час окиснення, розділяють ректифікацією на індивідуальні сполуки.

Широко використовують також процес окиснення твердих алканів (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>). При цьому утворюються різноманітні фракції так званих синтетичних жирних кислот (СЖК), на основі яких отримують різні ПАР і миючі засоби.

**2. Реакція оксосинтезу (карбонілування).** Реакція карбонілування дозволяє отримувати із спиртів карбонові кислоти. Вихідною сировиною для реакції оксосинтезу можуть бути не тільки спирти, але й галогеналкани, етери і естери, алкени.

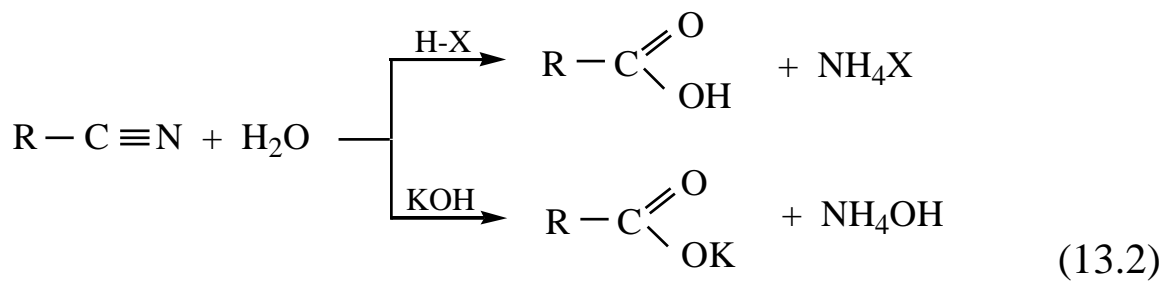
Оксосинтез проводять з участю суміші CO і H<sub>2</sub>O над Ni(CO)<sub>4</sub> або в присутності фосфатної кислоти за температур 100–200°C і тиску до 200 атм. до утворення сумішей вищих кислот нормальної і розгалуженої будови:



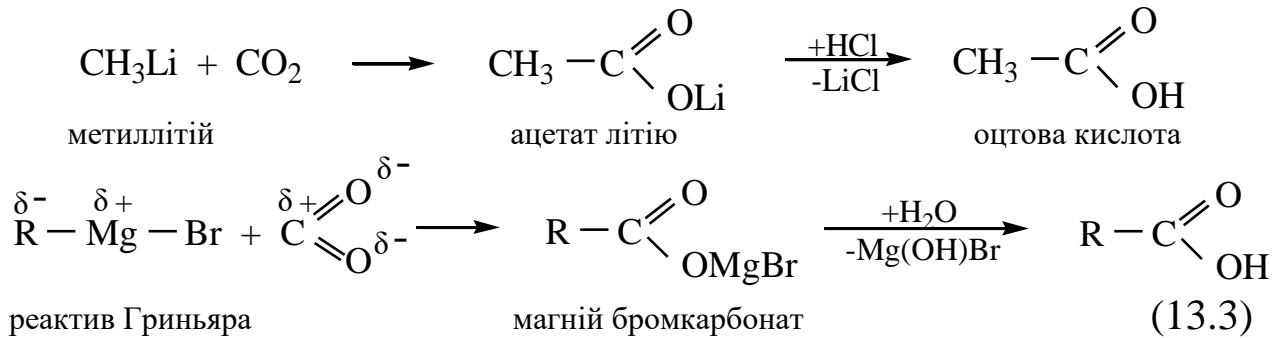
**3. Окиснення спиртів, альдегідів і кетонів.** Указані реакції викладені в розділах 9 і 12.

**4. Гідроліз галогенпохідних** наведено в розділі 8.

**5. Гідроліз нітрילів у кислому або лужному середовищах:**



### 6. Синтез за допомогою металоорганічних сполук:

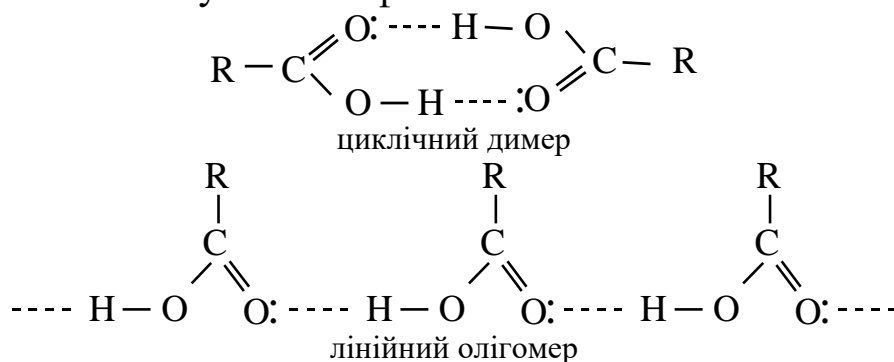


### 13.1.3 Фізичні властивості

Карбонові кислоти  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  – рідини, починаючи з  $\text{C}_{11}$  – тверді речовини. Зі збільшенням молекулярної маси зростає температура кипіння. Температура топлення кислот з парним числом атомів карбону вища, ніж з непарним. Це пояснюється тим, що в кислот з парним числом атомів карбону кінцеві  $\text{CH}_3\text{-}$  і  $\text{COOH-}$  групи розташовані по різні боки від осі молекул, унаслідок чого вони активніше взаємодіють між собою в кристалічних ґратках речовини:

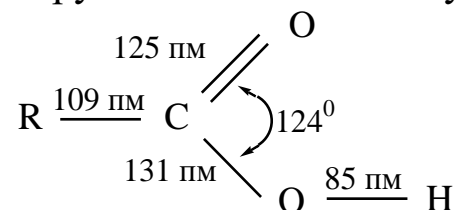


Для кислот характерні більш високі, у порівнянні зі спиртами, температури кипіння, що пояснюється утворенням за рахунок водневих зв'язків циклічних димерів або лінійних олігомерів, які зберігаються навіть у газовій фазі:

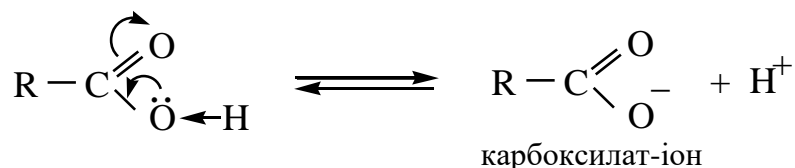


### 13.1.4 Хімічні властивості

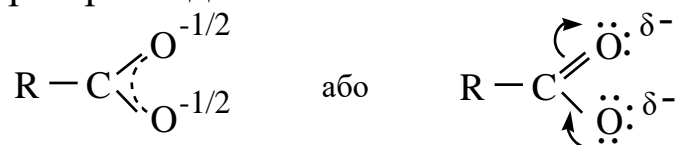
У карбоксильній групі зв'язки C=O довші, ніж у кетонів, а зв'язок Н-О коротший, ніж у спиртів. Це свідчить про взаємодію електронних систем C=O групи й атома кисню:



Неподілена пара електронів атома кисню ОН-групи взаємодіє з  $\pi$ -електронами карбонільної групи й проявляє  $+M$ -ефект. Це збільшує полярність зв'язку О-Н і дещо зменшує позитивний заряд на атомі карбону. Одночасно діє  $-I$ -ефект атомів кисню. Тому в карбоксильній групі є сильно позитивно поляризовані атоми гідрогену й карбону – електрофільні центри. Неподілені електронні пари атомів кисню надають їм нуклеофільних властивостей. Завдяки високій поляризованості зв'язку О-Н, атом гідрогену здатний до дисоціації:



Установлено, що обидва атоми кисню в карбоксилат-іоні знаходяться на однаковій відстані від атома карбону, і електронна густина рівномірно розподіляється за зв'язками C-O:

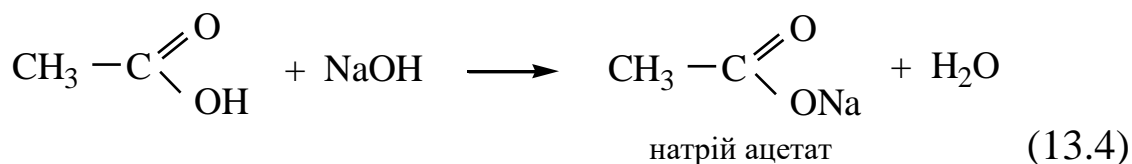


**1. Кислотні властивості.** Сила кислоти залежить від природи замісника R при карбоксильній групі. Сила кислоти зменшується під час переходу від H до алкілів (R), що пояснюється електродонними властивостями алкілів.

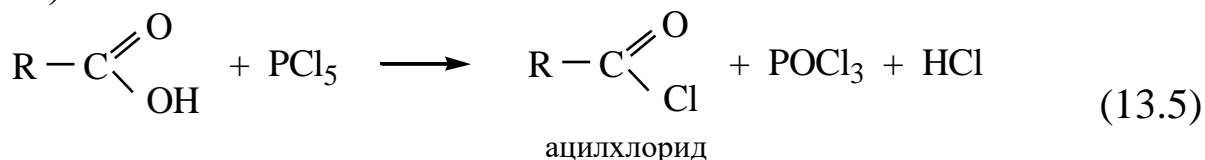
Сила кислоти зростає, якщо до  $\alpha$ -вуглецевого атома приєднана електроноакцепторна група або атом галогену, NO<sub>2</sub>-нітрогрупа:



Під час взаємодії з основами утворюються солі карбонових кислот:



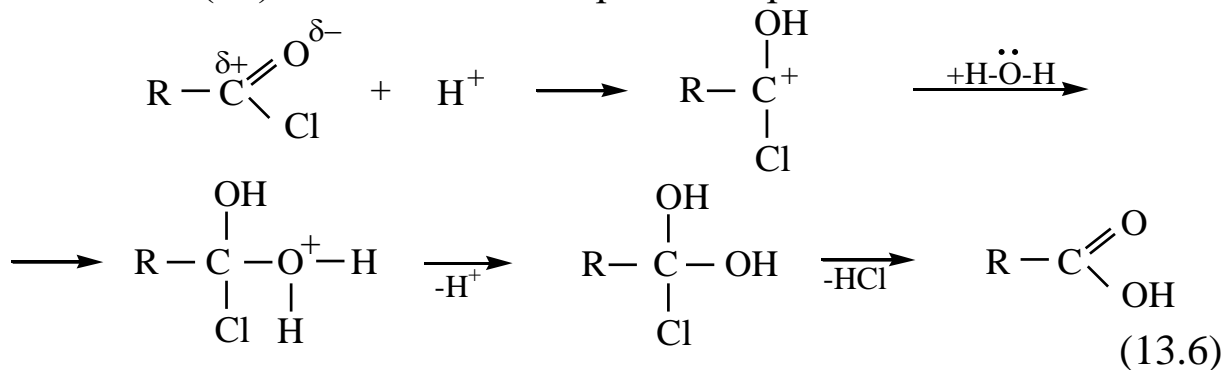
**2. Утворення галогенангідридів (ацилгалогенідів).** Галогенангідриди R-COHal отримують шляхом заміни OH-групи на атом галогену при дії сильних галогенуючих реагентів (PCl<sub>5</sub>, PCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub> та ін.):



Атом галогену в них дуже рухливий і легко вступає в реакції заміщення із сполуками, які містять атом металу або активний (рухомий) атом гідрогену.

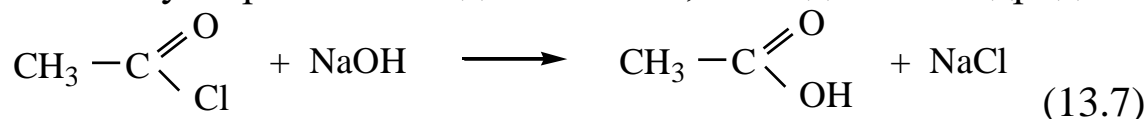
Тому хлорангідриди, які відносять до ацилюючих агентів (вони вводять у молекулу залишки кислот – ацили), широко застосовуються в органічному синтезі.

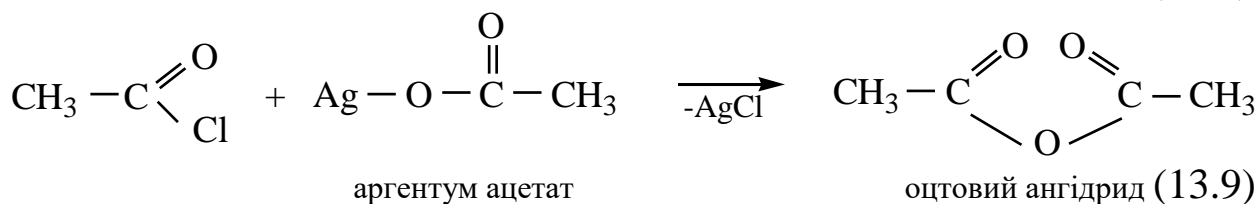
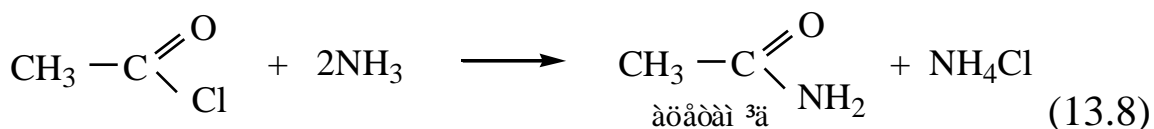
Реакції ацилювання часто належать до реакцій нуклеофільного заміщення (S<sub>N</sub>). Більшість таких реакцій протікає за схемою:



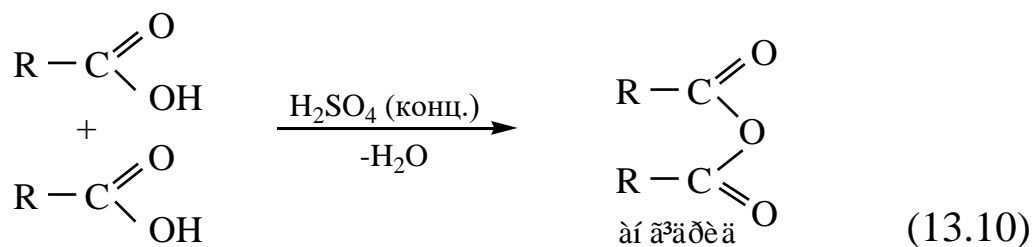
Реакції передують приєднання протона кислоти до негативно зарядженого карбонільного атома кисню. При цьому атом карбону отримує повний позитивний заряд і нуклеофільний реагент (H<sub>2</sub>O) легко атакує його з утворенням онієвого катіона.

Галогеноангідриди кислот взаємодіють з лугами, аміаком і солями кислот з утворенням вихідних кислот, їх амідів та ангідридів:

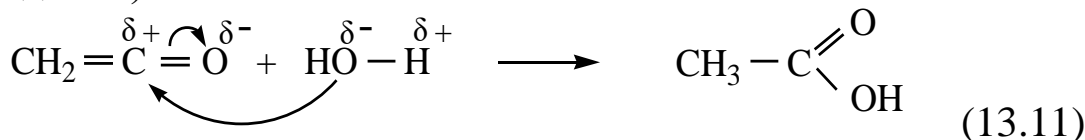




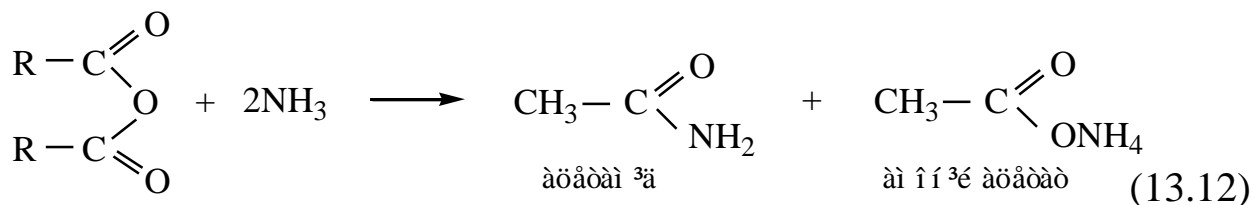
**3. Утворення ангідридів.** Ангідриди кислот утворюються під час відщеплення молекули води від двох молекул одноосновних кислот:



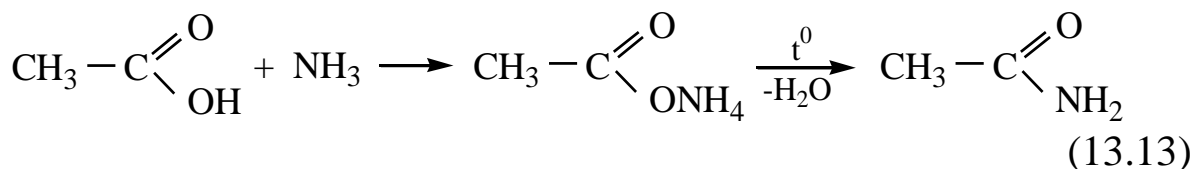
У промисловості оцтовий ангідрид отримують також через кетен (розділ 12):



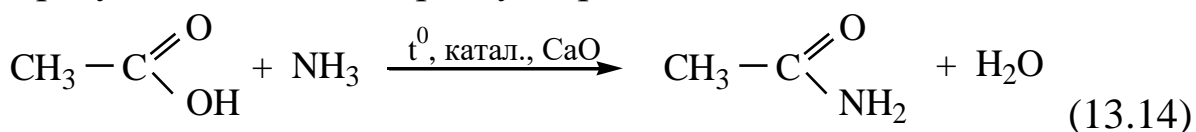
Ангідриди, як і хлорангідриди, є ацилюючими агентами й реагують з речовинами нуклеофільної природи:



**4. Утворення амідів (R-CONH<sub>2</sub>).** Дія галогенангідриду на аміак наведена раніше. Амонійну сіль в умовах сухої перегонки (нагрівання без води) перетворюють в амід:

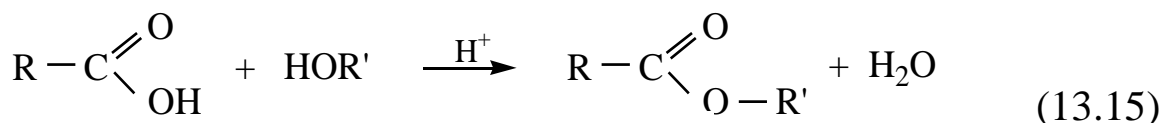


Крім того, під час пропускання парів кислоти й амоніаку над дегідратуючим каталізатором утворюється амід:



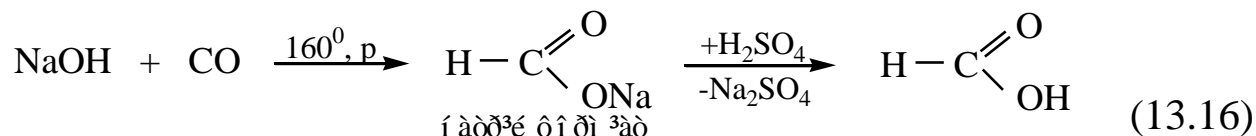


**5. Утворення естерів (реакція естерифікації).** Реакцію естерифікації карбонових кислот зі спиртами було розглянуто раніше (розділ 9). Каталізаторами цієї реакції є кислоти ( $H^+$ ):

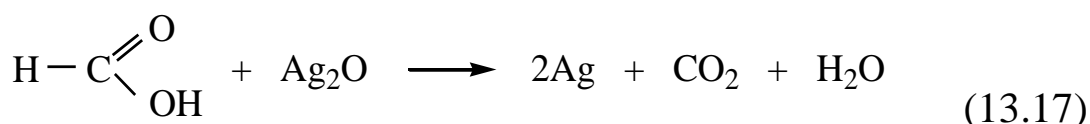


### 13.1.5 Окремі пре естер ники

*Мурашину кислоту* одержують у промисловості за такою схемою:



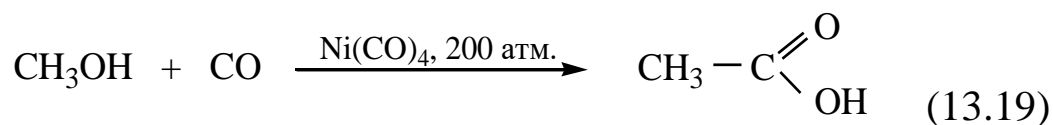
Мурашина кислота містить альдегідну групу й тому є сильним відновником (реакція срібного дзеркала), перетворюючись у  $CO_2$  і  $H_2O$ :



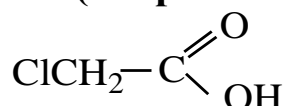
У присутності сульфатної кислоти вона розпадається:



*Оцтову кислоту* отримують: 1) окисненням ацетальдегіду, отриманого за реакцією Кучерова з ацетилену; 2) каталітичним окисненням етилового спирту; 3) рідкофазним окисненням бутану; 4) оксосинтезом із метилового спирту (карбонілуванням):



### 13.1.6 Способи одержання, властивості та використання монохлороцтової кислоти (хлоретанова кислота) ( $C_2H_3ClO_2$ )



#### Фізичні властивості монохлороцтової кислоти

Монохлороцтова кислота має вигляд голкоподібних кристалів білого кольору з різким запахом; існує в трьох модифікаціях:  $\alpha$  (стабільна),  $\beta$  і  $\gamma$ ; т. кип.  $189,35^\circ C$ , т.топл.  $\alpha$ -модифікації  $63^\circ C$ ,  $\beta$  –  $56^\circ C$ ,  $\gamma$  –  $50^\circ C$ . Молекулярна маса 94,50. Густина твердої речовини за  $20^\circ C$   $\rho=1580 \text{ кг/м}^3$ . Токсична.

## Способи одержання монохлороцтової кислоти:

1. Хлорування льодяної оцтової кислоти в присутності каталізаторів:



2. Сульфатна гідратація трихлоретилену:

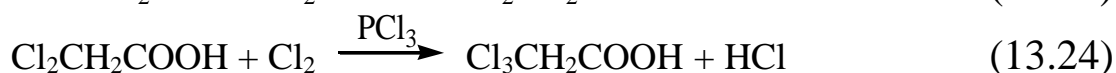


3. Окиснення монохлорацетальдегіду або етиленхлоргідрину, наприклад:



## Хімічні властивості монохлороцтової кислоти

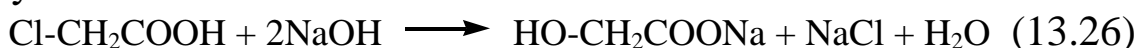
**1. Галогенування.** Хлорування в присутності каталізаторів під час нагрівання понад  $100^\circ\text{C}$  приводить до утворення ди- і трихлороцтової кислот (гліколеву):



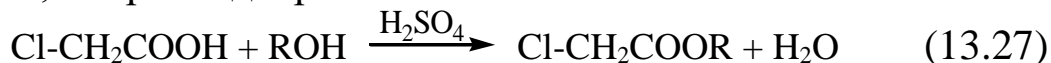
З хлоридами й оксихлоридами фосфору, сульфуру й інших елементів утворює монохлорацетилхлорид, наприклад:



**2. Гідроліз.** Під час кип'ятіння з водою або водними розчинами лугів легко обмінює хлор на оксигрупу, утворюючи гідроксіоцтову кислоту:



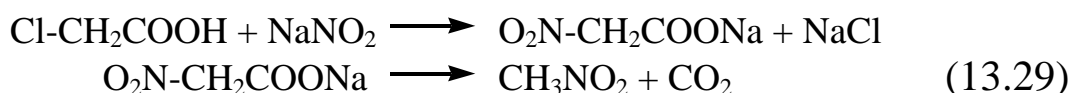
**3. Естерифікація.** При кип'ятіння зі спиртами утворює естери; швидкість естерифікації зростає в присутності кислотних каталізаторів, наприклад сірчаної кислоти:



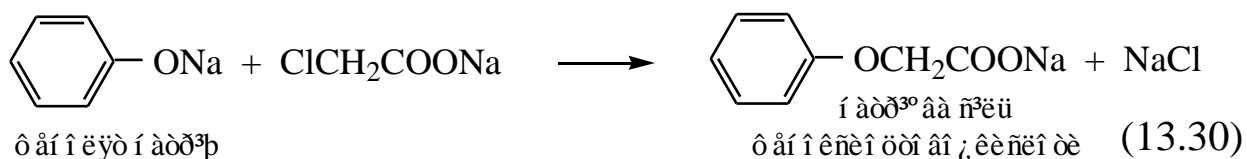
**4. Амінування.** Під час кип'ятіння з надлишком аміаку утворює амонійну сіль амінооцтової кислоти (гліцину):



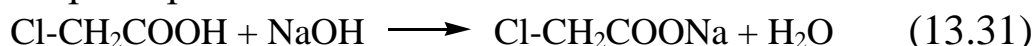
**5. Нітрування.** при нагрівання з водними розчинами нітриту натрію обмінює хлор на  $\text{NO}_2$ -групу, утворюючи нестійку нітрооцтову кислоту, що розщеплюється в ході реакції до нітрометану й карбон діоксиду:



**6. Конденсація.** У лужному середовищі конденсується з багатьма речовинами, гідроксильна група яких у цьому середовищі здатна утворювати O–Na-групу, наприклад, з фенолатами Na утворює солі феноксиоцтової кислоти:



**7. Нейтралізація.** З оксидами або гідроксидами металів утворює солі; більшість солей водорозчинні кристалічні речовини, що не мають характерної точки топлення:



### Застосування монохлороцтової кислоти

Монохлороцтова кислота та її натрієва сіль є вихідною сировиною для виробництва карбоксиметилцелюлози, гербіцидів групи феноксиоцтових кислот (2,4-дихлор-, 2,4,5-трихлор-, 2-метил-4-хлорфеноксиоцтових кислот, їхніх солей та естерів) і комплексонів, наприклад трилону Б. У менших кількостях їх застосовують в анілінобарвниковій, фармацевтичній промисловостях й інших галузях народного господарства.

## 13.2 Монокарбонові ненасичені кислоти

Загальна формула ненасичених кислот для етиленового ряду –  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$  й ацетиленового ряду –  $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ . До них застосовують відомі правила номенклатури IUPAC. Широко використовують тривіальні назви (табл. 13.2). Ізомерія ненасичених кислот визначається будовою вуглецевого скелета й положенням подвійного зв'язку. Існують *цис*- і *транс*-ізомери.

Таблиця 13.2

Назви монокарбонових ненасичених кислот

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Пропенова кислота	Акрилова кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метилпропенова кислота	Метакрилова кислота
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	3-Бутенова кислота	Вінілоцтова кислота
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \setminus \text{C}=\text{C} / \text{H} \\ \text{H}' \quad \quad \quad \backslash \text{COOH} \end{array}$	<i>транс</i> -2-Бутенова кислота	Ізокротонова кислота

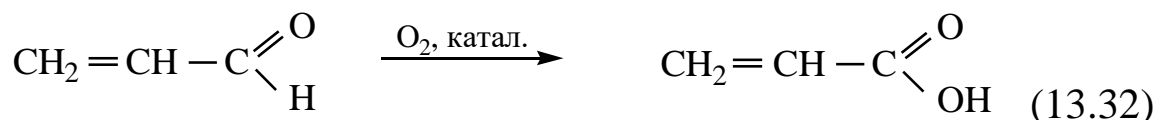
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	цис-2-Бутенова кислота	Кротонова кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \quad (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	цис-9-Октадецена кислота	Олеїнова кислота
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	Пропінова кислота	Пропіолова кислота
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	2-Бутинова кислота	Тетролова кислота
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	9-Октадецинова кислота	Стеаролова кислота

### 13.2.1 Методи одержання

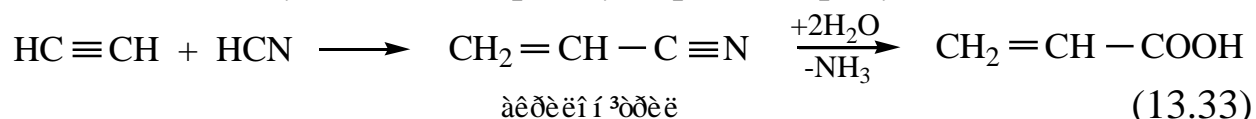
Для добування ненасичених кислот використовують майже всі методи, що й для карбонових насичених кислот. Найбільше практичне застосування мають акрилова та метакрилова кислоти.

#### 1. Акрилова кислота. Її одержують такими методами:

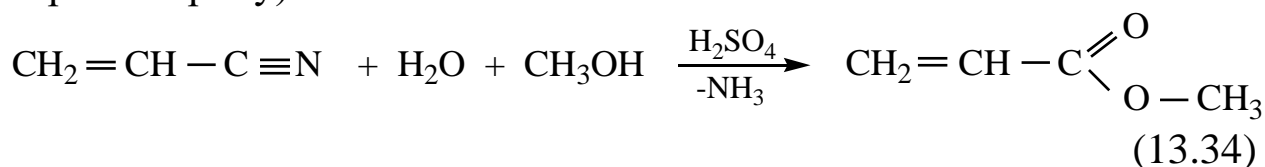
Окисненням акролеїну киснем повітря:



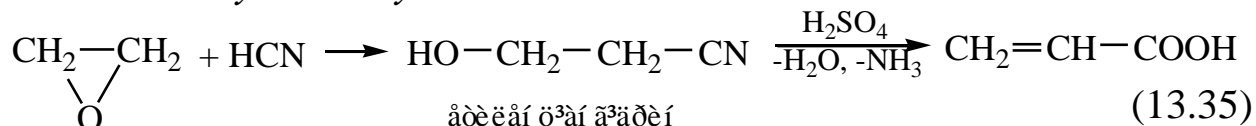
З ацетилену шляхом гідролізу акрилонітрилу:



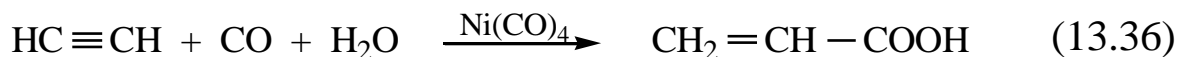
Додаючи спирт до акрилонітрилу, отримують естер (алкоголіз акрилонітрилу):



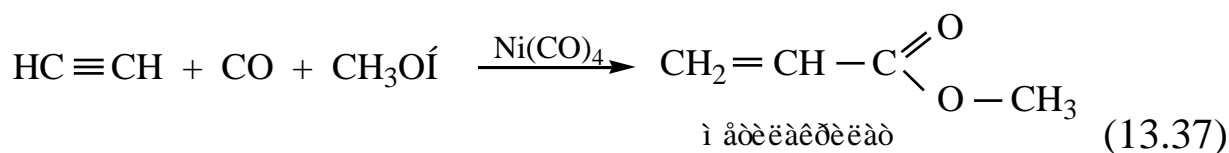
З оксиду етилену:



З ацетилену реакцією оксосинтезу (Penne, 1944 р.):

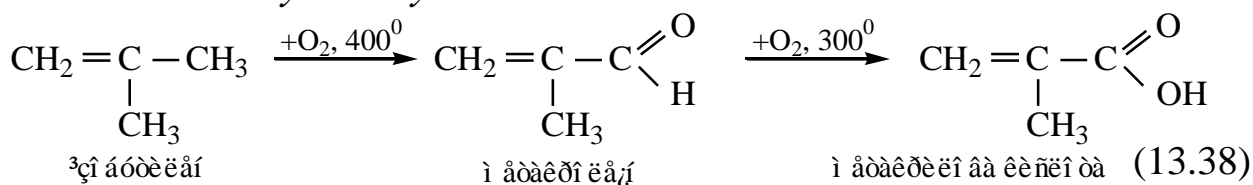


Якщо замість води взяти спирт (метанол), то, відповідно, утворюється метиловий естер. Цей метод широко використовують для виробництва метилакрилатів та полімерів на їх основі:

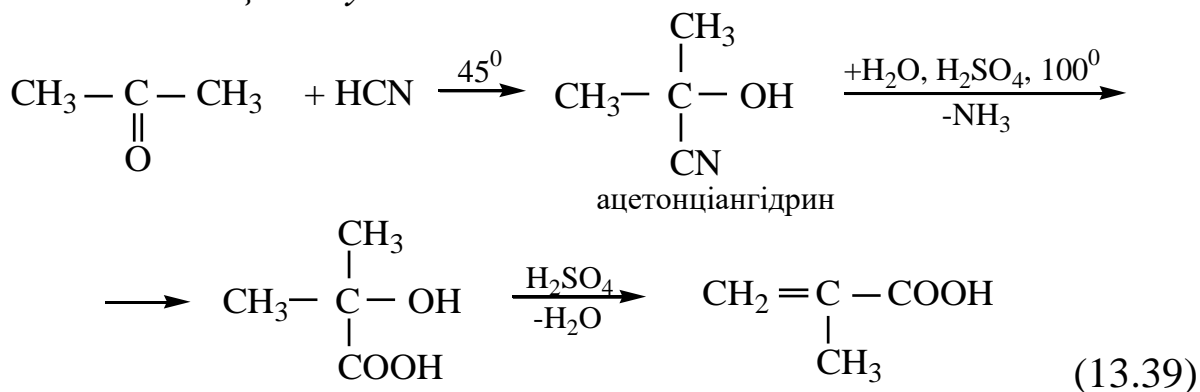


**2. Метакрилова кислота.** Методи синтезу подібні як і для акрилової кислоти.

*Окиснення ізобутилену:*

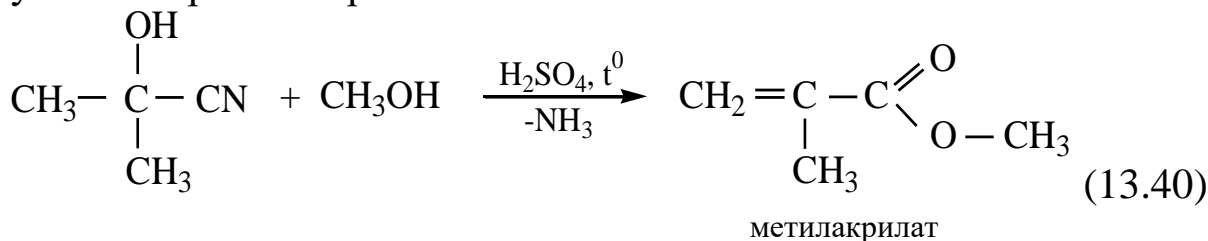


*Синтез з ацетону:*



2-гідрокси-2-метилпропанова кислота

За допомогою реакції алкоголізу з ацетонціангідрину отримують естери метакрилової кислоти:



**3. Кротонова кислота** – *цис*-ізомер, менш стійкий, під дією галогенів фотоопромінення легко переходить у ізокротонову (*транс*-ізомер), більш стабільну форму.

Кротонову кислоту одержують при окисненні кротонового альдегіду (розділ 12):



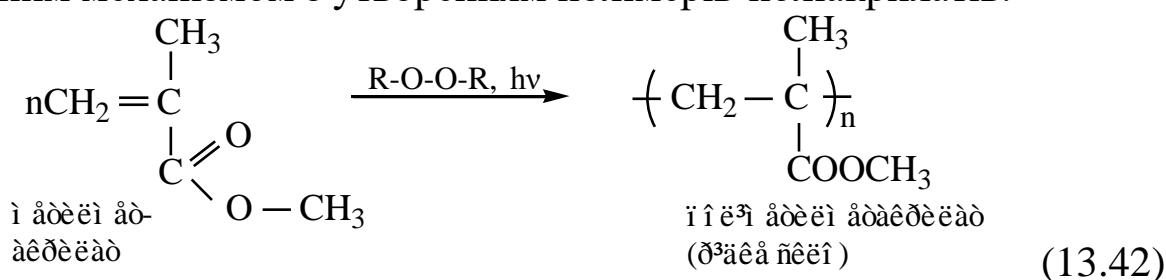
**4. Олеїнова кислота** входить до складу рослинних олив у вигляді естерів гліцеролу. Наприклад, оливкова олія містить до 85 % триолеату гліцеролу. Олеїнову кислоту отримують гідролізом рослинних олій. Олеїнова кислота – *цис*-ізомер. Її *транс*-ізомер називається елаїдиною кислотою.

Рослинні олії, які містять гліцериди ненасичених кислот з двома й більше подвійними зв'язками, називаються висихаючими. Вони під час окиснення поглинають кисень, утворюючи гідропероксиди, і, таким чином, полімеризуються за подвійними зв'язками, утворюючи полімерну плівку. До таких олив належать: тунгтова, лляна, макова, горіхова, конопляна, ріпакова. У склад їх гліцеридів входять: лінолева (*цис*-)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$  (9,12-октадієнова); ліноленова (*цис*-)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$  (9,12,15-октадекантриєнова) та інші ненасичені карбонові кислоти.

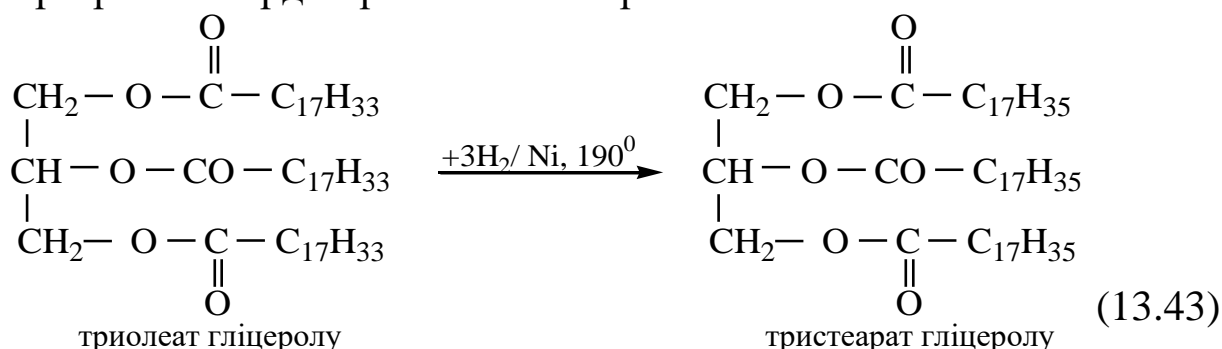
### 13.2.2 Хімічні властивості

За карбоксильною групою карбонові кислоти утворюють солі, ангідриди, галогенангідриди, аміди, естери та ін., а за подвійними зв'язками вступають у реакції приєднання, окиснення, полімеризації.

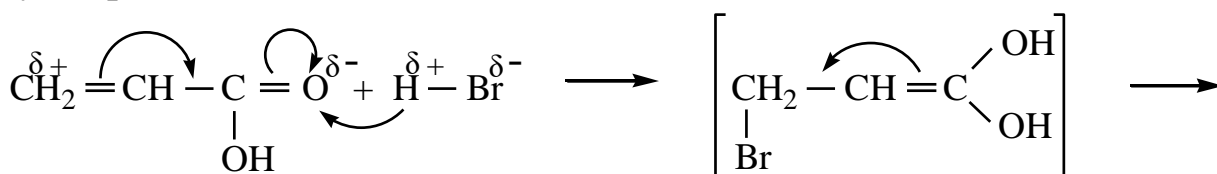
**1. Реакції полімеризації.** Естери акрилової і метакрилової кислот (акрилати й метакрилати) легко полімеризуються за радикальним механізмом з утворенням полімерів-поліакрилатів:

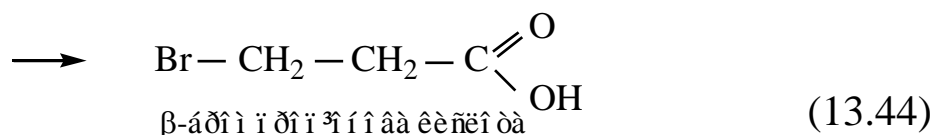


**2. Гідрогенізація жирів.** Естери гліцеролу з ненасиченими кислотами (гліцериди) гідруються в присутності дрібноподрібненого нікелю. Так, із рослинних олій (рідких продуктів) отримують маргарин – твердий рослинний жир:



**3. Приєднання гідрогенгалогенідів** протікає всупереч правилу Марковнікова:





### 13.3 Дикарбонові насичені і ненасичені кислоти

Дикарбонові, або двохосновні, кислоти містять у молекулі дві карбоксильні групи. Їх номенклатура аналогічна до монокарбонових кислот (табл. 13.3.).

Таблиця 13.3

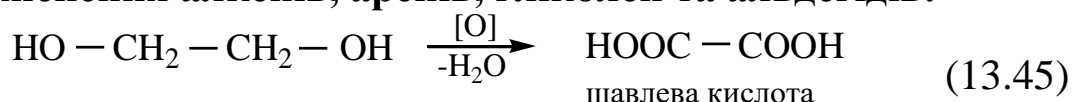
Назви дикарбонових кислот

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Тривіальна
HOOC-COOH	Етандіова кислота	Щавлева кислота
HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	Пропандіова кислота	Малонова кислота
HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	Бутандіова кислота	Бурштинова кислота
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	Пентадіова кислота	Глутарова кислота
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	Гександіова кислота	Адипінова кислота
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -COOH	Гептандіова кислота	Пімелінова кислота
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH	Октандіова кислота	Коркова кислота
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{COOH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	<i>цис</i> -Бутендіова кислота	Малеїнова кислота
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \quad \text{H} \end{array}$	<i>транс</i> -Бутендіова кислота	Фумарова кислота
HOOC-C≡C-COOH	Бутиндіова кислота	Ацетилендикарбонова кислота

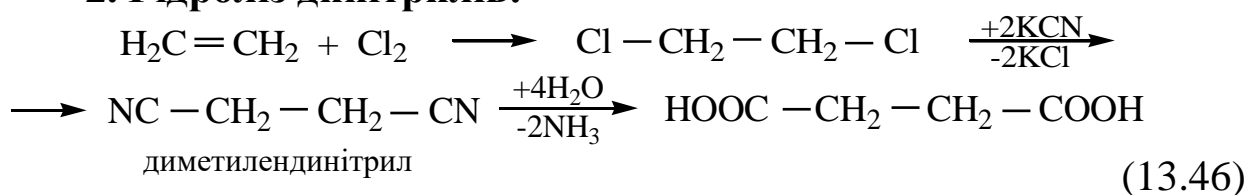
#### 13.3.1 Методи одержання

Методи добування дикарбонових кислот аналогічні до одержання насичених і ненасичених монокарбонових кислот.

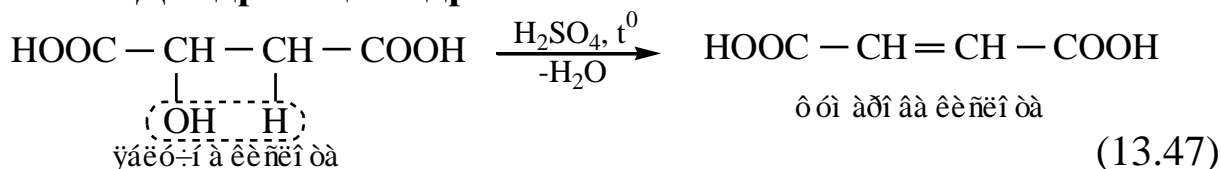
##### 1. Окиснення алкенів, аренів, гліколей та альдегідів:



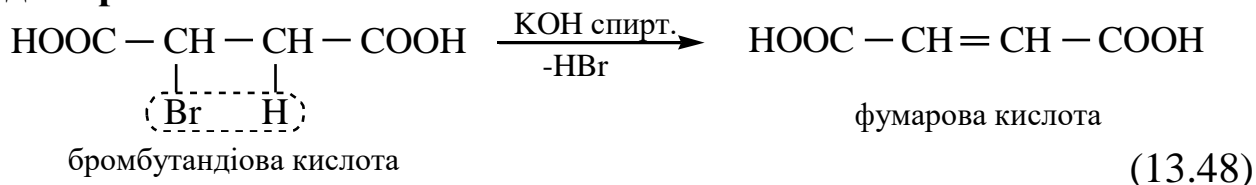
##### 2. Гідроліз динітрилів:



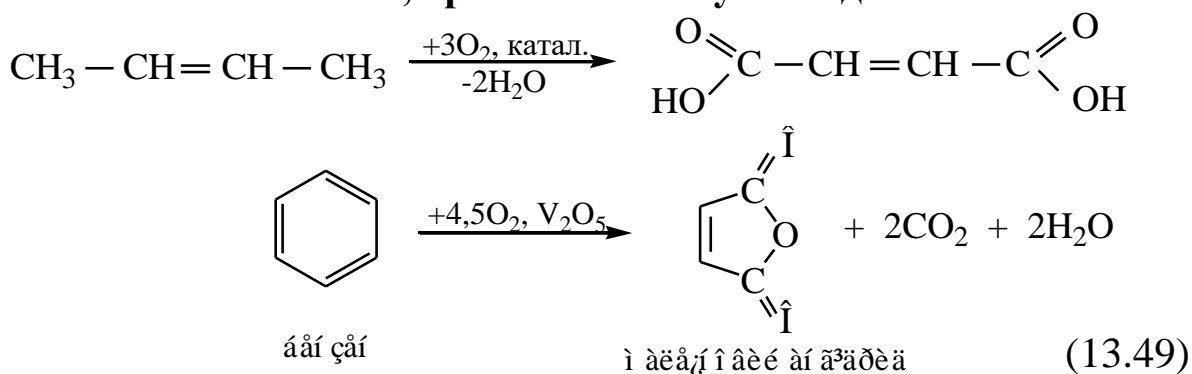
### 3. Дегідратація гідроксикислот:



### 4. Реакція дегідрогалогенування галогенпохідних дикарбонових кислот:

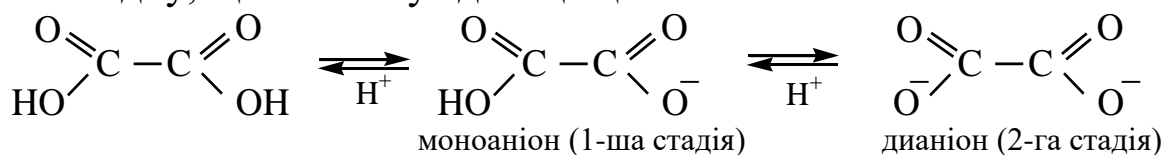


### 5. Окиснення алкенів, ароматичних вуглеводнів:



#### 13.3.2 Фізичні й хімічні властивості дикарбонових кислот

Дикарбонові кислоти – кристалічні речовини, розчинні у воді. Нижчі представники дикарбонових кислот більш сильні, ніж монокарбонових. Це пояснюється взаємним впливом карбоксильних груп одна на одну, що полегшує дисоціацію:



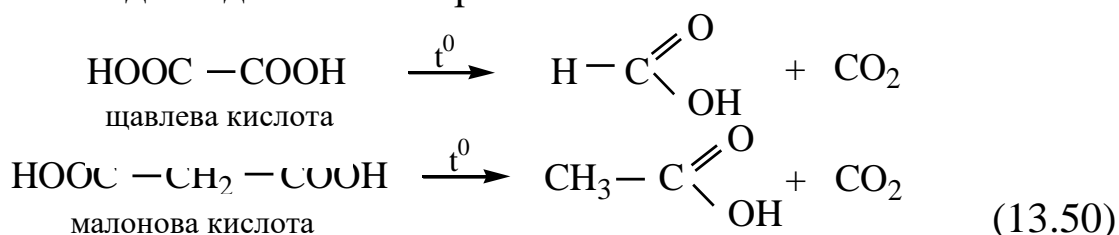
Перша стадія дисоціації протікає з більшою швидкістю, ніж друга, особливо для щавлевої і малонової кислот. Отже, найбільш сильною кислотою є щавлева. Кислотність глутарової й адипінової кислот практично не відрізняється від кислотності оцтової кислоти, що пояснюється зменшенням взаємного індукційного впливу карбоксильних груп одна на одну.

Дикарбонові кислоти здатні утворювати повні й неповні солі (нейтральні і кислі), естери, аміди, галогенангідриди тощо. Разом з тим, наявність двох COOH-груп надає їм і певні особливості.

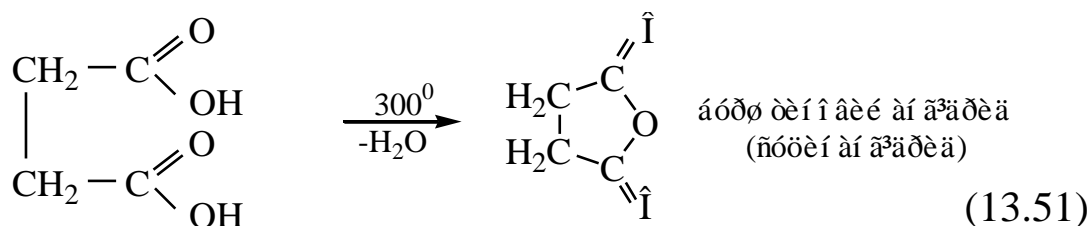
**1. Декарбоксілювання щавлевої і малонової кислот.** Під час нагрівання вказаних кислот і їх заміщених похідних до температури



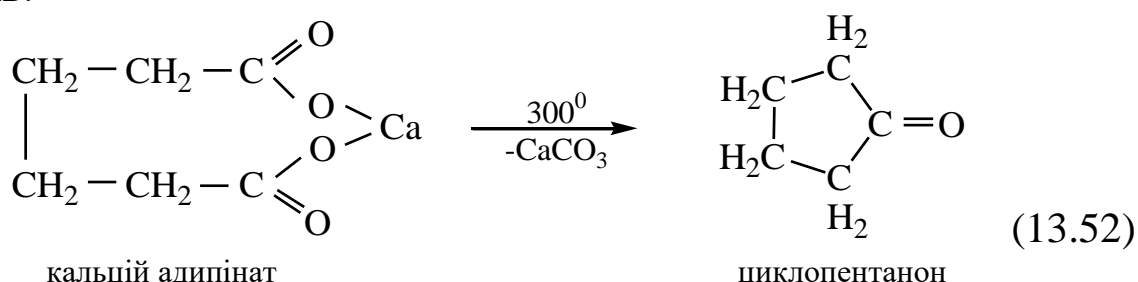
140–190°C проходить декарбоксилювання (відщеплення CO<sub>2</sub>) з утворенням відповідних монокарбонових кислот:



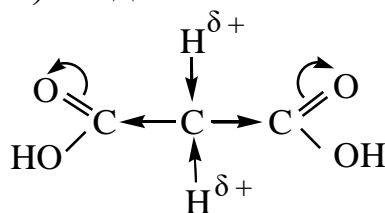
**2. Утворення циклічних ангідридів.** Бурштинова і глутарова кислоти під час нагрівання здатні утворювати циклічні ангідриди:



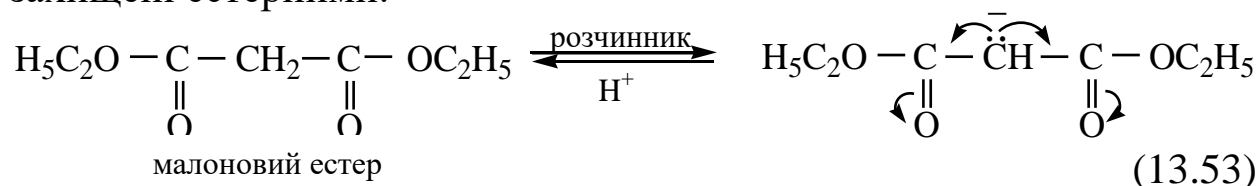
**3. Піроліз кальцієвих або барієвих солей** кислот, які містять 5 чи більше атомів карбону, приводить до утворення циклічних кетонів:



**4. Синтези на основі естерів малонової кислоти.** Атоми гідрогену метиленової групи малонової кислоти володіють високою кислотністю (активністю) завдяки значній поляризації зв'язку С-Н:



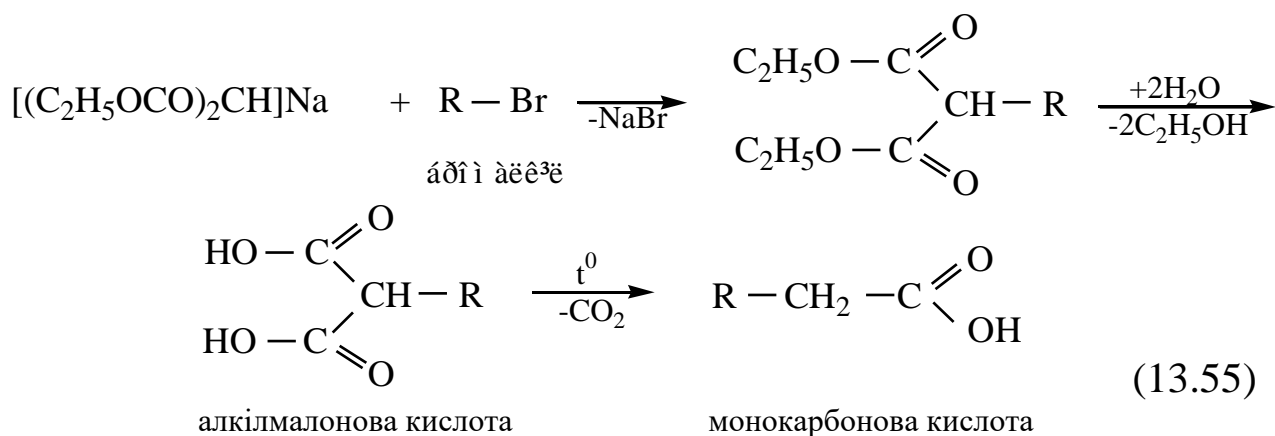
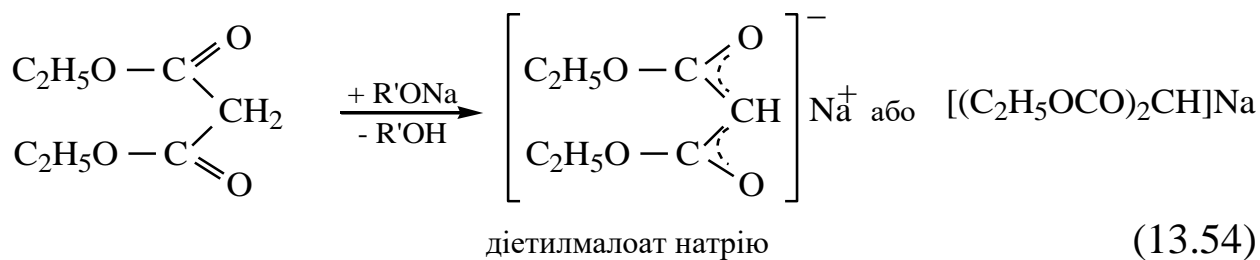
У синтезах використовують діетиловий естер малонової кислоти – так званий малоновий естер, у якого карбоксильні групи захищені естерними:



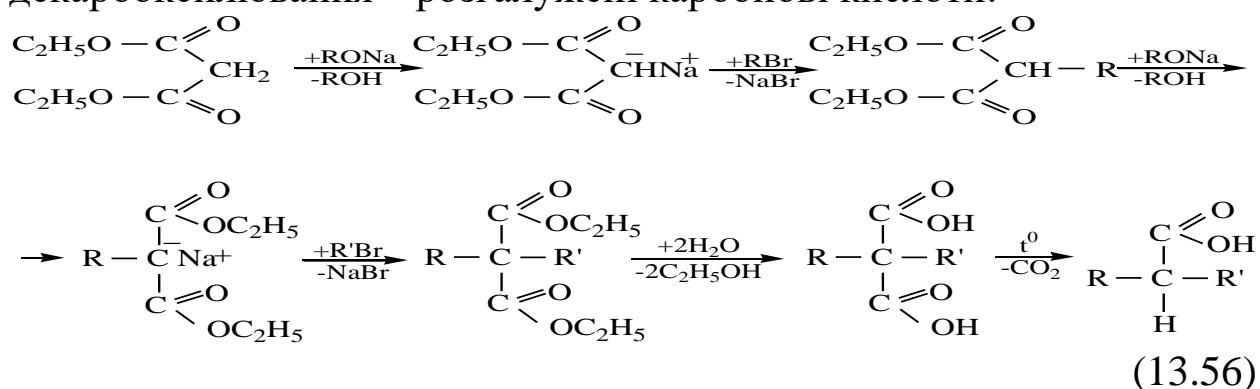
Малоновий естер здатний утворювати спряжений карбаніон, який є стійким завдяки делокалізації негативного заряду (-) атома

карбону на п'яти атомах (три С і два О). У присутності алкоголятів лужних металів (етилат натрію) малоновий естер утворює натріймалоновий естер, або діетилмалоноат натрію. Натріймалоновий естер порівняно легко алкілується, ацилюється, на чому базується його широке застосування в органічному синтезі для синтезу карбонових кислот.

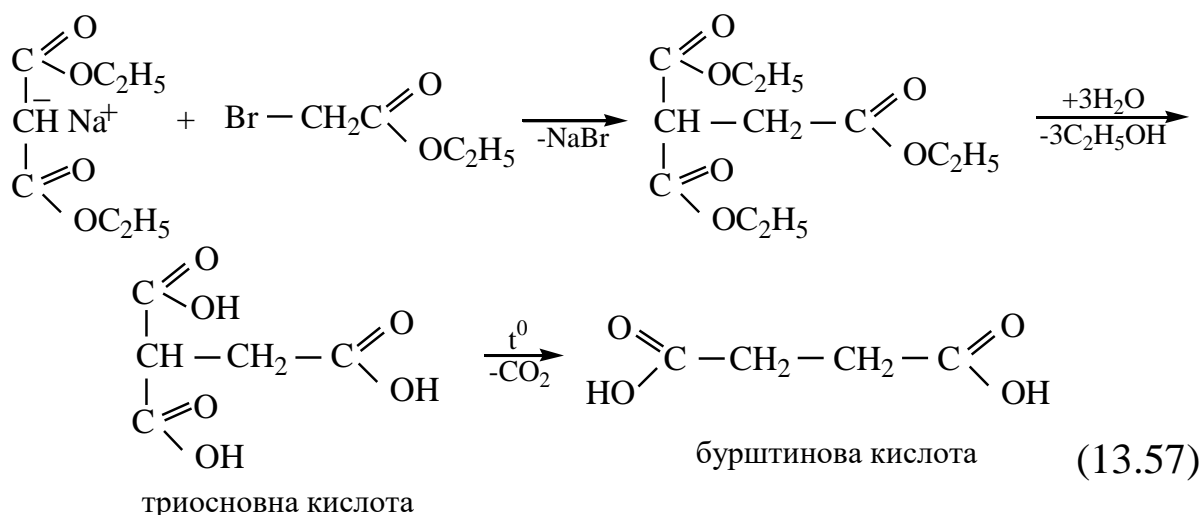
*Синтези одноосновних кислот:*



Якщо замінити в малоновому естері послідовно два атоми гідрогену на натрій, то отримаємо діалкілмалонову кислоту, а після декарбоксилювання – розгалужені карбонові кислоти:



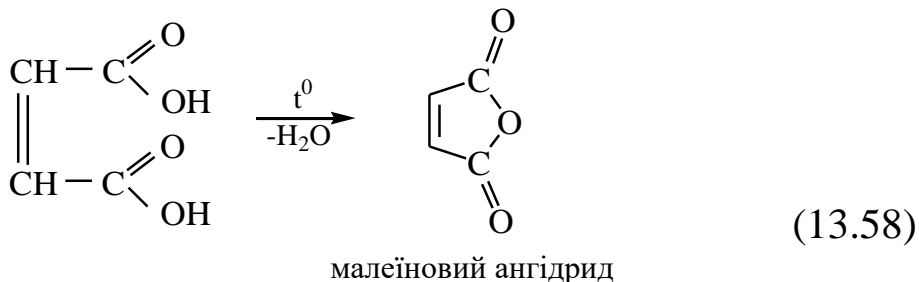
*Синтез двоосновних кислот:*



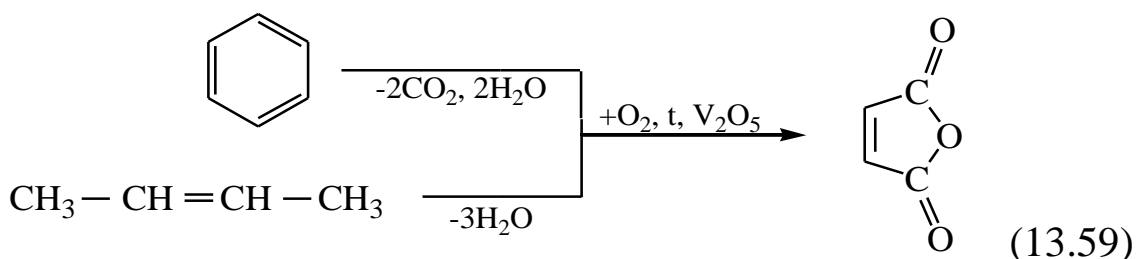
### 13.3.3 Фізичні та хімічні властивості ненасичених кислот

Ненасичені дикарбонові кислоти є більш сильними кислотами в порівнянні з насиченими, тому що взаємний вплив двох карбоксильних груп за системою  $\pi$ -зв'язків передається сильніше.

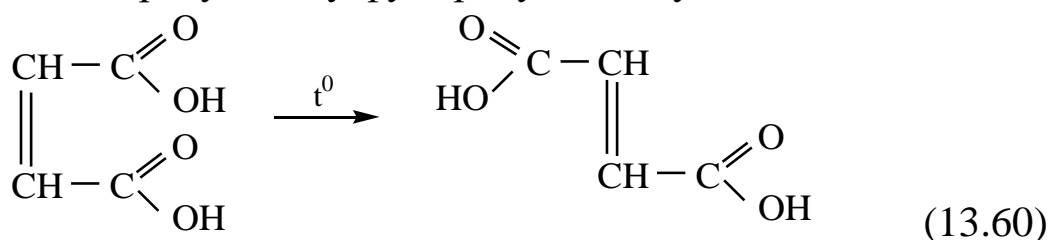
Малеїнова кислота служить джерелом отримання малеїнового ангідриду – промислового мономера у виробництві синтетичних смол і полімерів:



Промисловим методом синтезу малеїнового ангідриду є каталітичне окиснення бензину або бутенів киснем повітря:



Малеїнова кислота менш стійка й під час нагрівання або фото опромінення ізомеризується у фумарову кислоту:



малеїнова кислота

фумарова кислота

Указані кислоти приєднують гідроген, галогени, воду, гідрогенгалогеніди за подвійним зв'язком, а за рахунок карбоксильних груп утворюють солі, складні естери, амідні тощо.

### Питання для самоконтролю

1. Одноосновні карбонові кислоти: будова, ізомерія, номенклатура. Способи одержання кислот. Декарбоксілювання кислот.
2. Двохосновні карбонові кислоти. Номенклатура, методи одержання кислот та їх функціональних похідних.
3. Ненасичені карбонові кислоти. Будова, ізомерія, номенклатура.
4. Яка електронна конфігурація атома карбону в карбонільній групі й карбоксилат-іоні?
5. Зобразіть просторову будову карбоксилат-іону.
6. Які електронні ефекти проявляються в молекулах: пропіонової кислоти; 2-хлоропропанової кислоти; акролеїнової кислоти?
7. Напишіть структурні формули сполук: а) 2,2-диметилпропанової кислоти; б) 2,3-диметилбутанової кислоти; в) ізовалер'янової кислоти; г) метилового естеру ізомасляної кислоти; д) акрилонітрилу.
8. Напишіть структурні формули сполук: а) 2-метилбутанової кислоти; б) 3,3-диметилбутанової кислоти; в) гександіової кислоти; г) етилформиату; д) оксалату кальцію.
9. Напишіть і назвіть ацили таких кислот:  $\text{HCOOH}$ ;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ .
10. Напишіть структурні формули кислот складу  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  і назвіть їх.
11. Напишіть структурні формули кислот складу  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ , які мають в головному ланцюгу п'ять і шість атомів карбону. Усі ізомери назвіть.
12. Напишіть структурні формули ізомерних кислот складу  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$  і назвіть їх.
13. Назвіть такі сполуки:

$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ;	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ ;
$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ;	$\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-COOH}$ ;
$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CONH}_2$ ;	$\text{CH}_2=\text{CH-COONa}$ .
14. Назвіть сполуки:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ ;	$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ;	
$\text{CH}_3\text{-CH=C}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ ;	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ ;	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCl}$ .

Обговоріть фактори, які впливають на кислотні властивості карбонових кислот.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калус : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.
11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.( друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського