

КАРБОНИЛНИ СОЕДИНЕНИЈА

КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Проф.д-р Даница Лабудовиќ

Цели на предавање:

- Дефиниција на карбоксилни киселини;
- Номенклатура и обележување на карбоксилни киселини;
- Добивање на карбоксилни киселини;
- Физички и хемиски својства на карбоксилни киселини;
- Реакции на карбоксилната група ;



Common Names of Carboxylic Acids



formic acid
'ant' in Latin
methanoic acid



acetic acid
'vinegar' in Latin
ethanoic acid



propionic acid
'first fat' in Greek
propanoic acid



butyric acid
'butter' in Greek
butanoic acid



valeric acid
'valerian' in English
pentanoic acid



caproic acid
'goat' in Latin
hexanoic acid



enanthic acid
'blossom' in Greek
heptanoic acid



caprylic acid
'goat' in Latin
octanoic acid



pelargonic acid
'geranium' in Greek
nonanoic acid



capric acid
'goat' in Latin
decanoic acid

11

undecylic acid
'11' from Greek
undecanoic acid



lauric acid
'laurel' in Latin
dodecanoic acid

13

tridecylic acid
'13' from Greek
tridecanoic acid



myristic acid
'nutmeg' in Latin
tetradecanoic acid

15

pentadecylic acid
'15' from Greek
pentadecanoic acid



palmitic acid
'palm trees' in English
hexadecanoic acid



margaric acid
'pearl oyster' in Greek
heptadecanoic acid



stearic acid
'tallow' in Greek
octadecanoic acid

19

nonadecylic acid
'19' from Greek
nonadecanoic acid



arachidic acid
'peanuts' in Latin
eicosanoic acid

21

heneicosanoic acid
'21' from Greek
heneicosanoic acid



behenic acid
'11th month' in Persian
docosanoic acid

23

tricosylic acid
'23' from Greek
tricosanoic acid



lignoceric acid
'wood wax' in Latin
tetracosanoic acid

25

pentacosylic acid
'25' from Greek
pentacosanoic acid



cerotic acid
'wax' in Greek & Latin
hexacosanoic acid

27

heptacosylic acid
'27' from Greek
heptacosanoic acid



montanic acid
'mountain' in Latin
octacosanoic acid

29

nonacosylic acid
'29' from Greek
nonacosanoic acid



melissic acid
'bee' in Greek
triacontanoic acid

31

hentriacontylic acid
'31' from Greek
hentriacontanoic acid

?

lacceroic acid
(origin unknown)
dotriacontanoic acid



psyllic acid
'fleawort' in Greek
tritriacontanoic acid

?

gheddic acid
(origin unknown)
tettriacontanoic acid

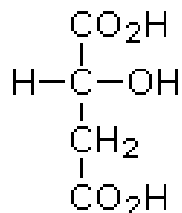


ceroplastic acid
'modelling wax' in Greek
pentatriacontanoic acid

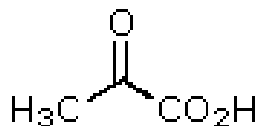
36

hexatriacontylic acid
'36' from Greek
hexatriacontanoic acid

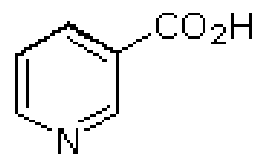
Карбоксилни киселини присутни во природа



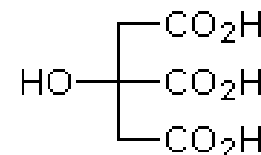
**јаболкова
киселина**



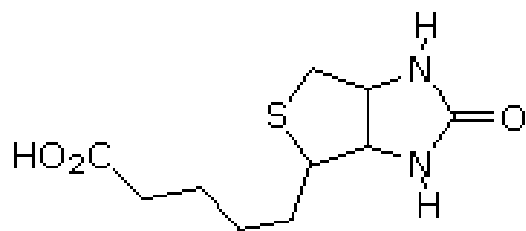
**пирогроздова
киселина**



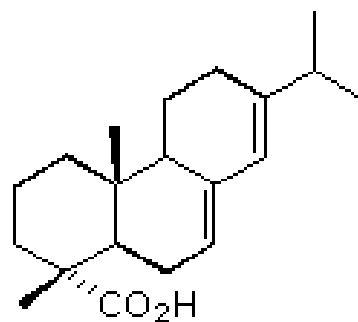
ниацин



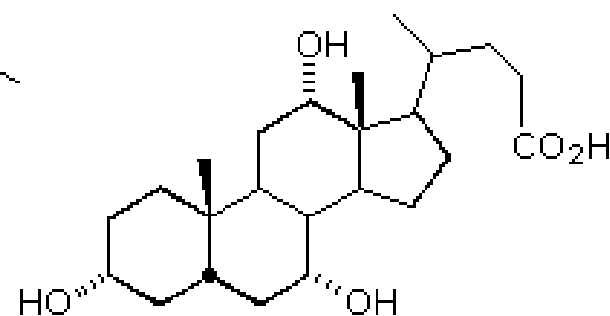
**лимонска
киселина**



биотин



абиетска киселина



холна киселина



Карбоксилни киселини присутни во природа

- **Масни киселини**
- **Разни видови ароматични соединенија-
(бензоева киселина)**
- **Амино киселини**



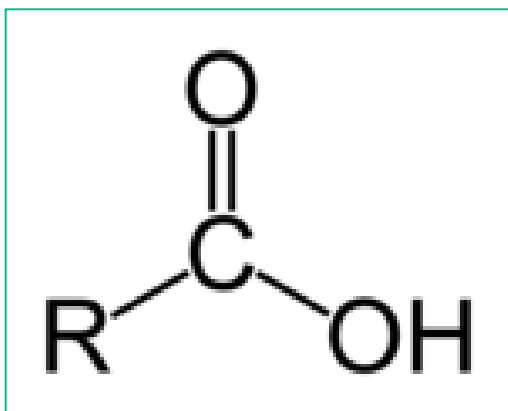
Карбоксилни киселини присутни во природа и нивна примена

- Карбоксилни киселини (оцетна лимунска, млечна) **се интермедиери во метаболизмот и се присутни во природа;**
- Салицилна киселина се користи во дерматологија како кератолитик и претставува појдовна супстанца за синтеза на други супстанции **(аспирин);**
- Дериватите на карбоксилните киселини се рашини во природата и наоѓаат примена во индустриско производство на бројни супстанции.



Дефиниција на карбоксилни киселини

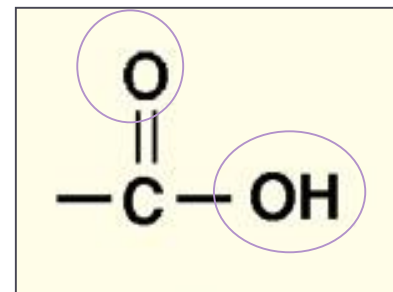
- Органски соединенија со општа формула **R –COOH;**
- Содржат карбоксилна група –COOH,
составена од карбонил (C=O) и хидрокси -OH
група;



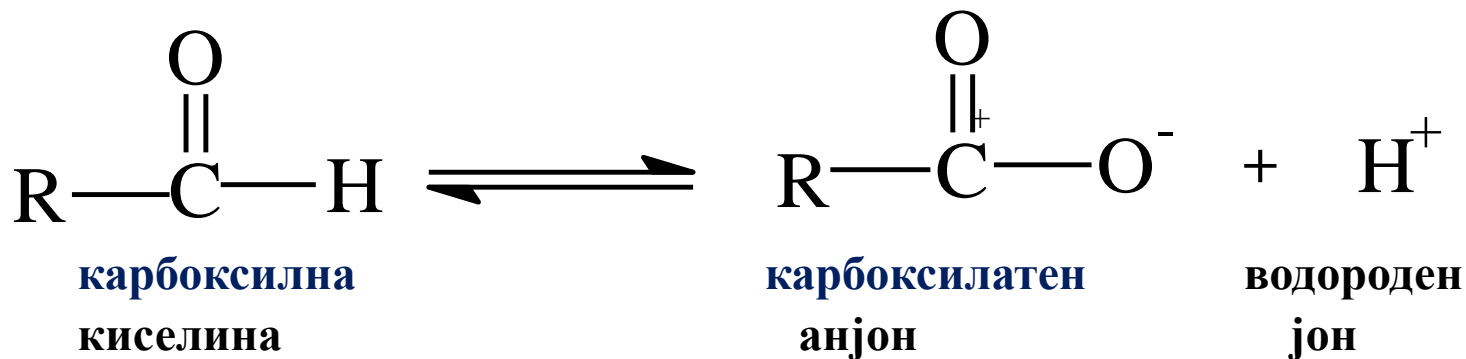
R → H, или CH_3 , или јаглеродороден ланец, или ароматичен прстен

Именување

- Името **карбоксилна** е изведено од имињата на двете група



- **Киселина-** во вода дисоцира и дава **протон**:

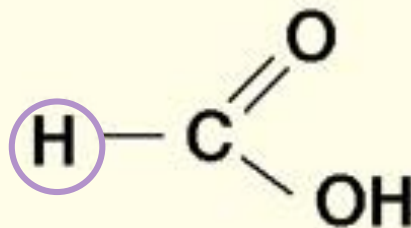
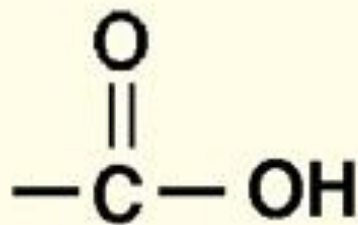


Поделба на карбоксилни киселини

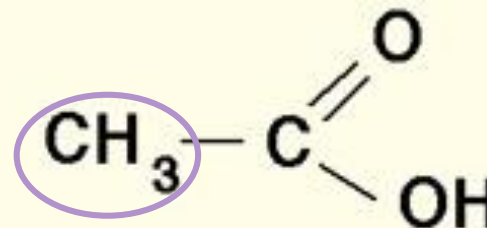
- Врз основа на видот на **R**-радикалот (странична група);
- Врз основа на број на карбоксилни групи;



Поделба врз основа на R-радикал



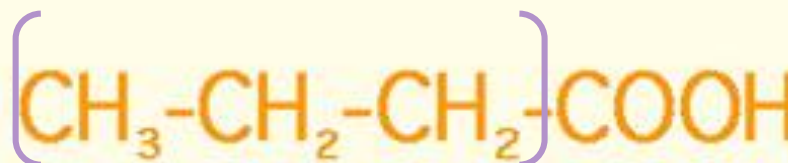
Метанска киселина
мравска киселина



Етанска киселина
(оцетна киселина)



салицилна
киселина



бутанска киселина



незаситена карбоксилна киселина

Поделба на карбоксилни киселини

според бројот на -COOH групи :

1. **моно**карбоксилни : **1**- COOH

2. **ди**карбоксилни : **2**- COOH

3. **три**карбоксилни : **3**- COOH



Поделба на карбоксилни киселини

Врз основа на супституентот:

1. **халогени киселини;**
2. **хидрокси киселини;**
3. **кето или оксо киселини**
4. **амино киселини**



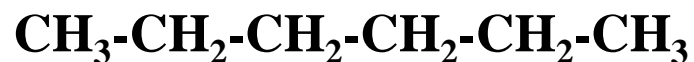
Номенклатура на карбоксилните киселини

IUPAC –номенклатура

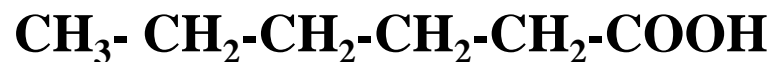
- Се гледа најдолгата континуирана јаглеводородна низа во правец на **COOH** група:



- На името на основниот алкан се додава наставката **-ска киселина**:



хексан

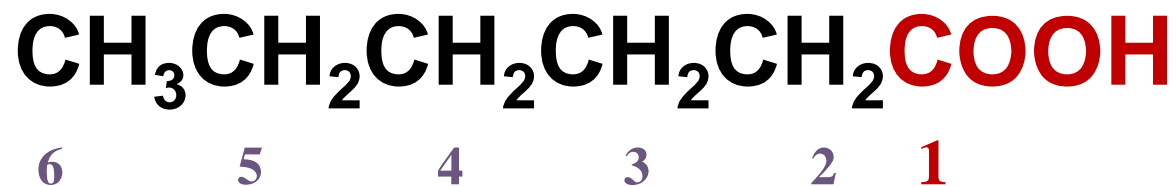


хексан**ска** киселина

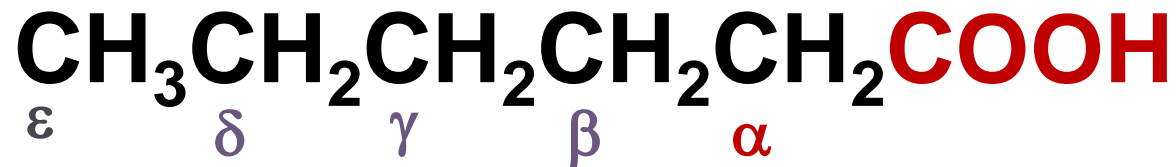


Обележување на карбоксилни киселини

➤ Со арапски броеви:

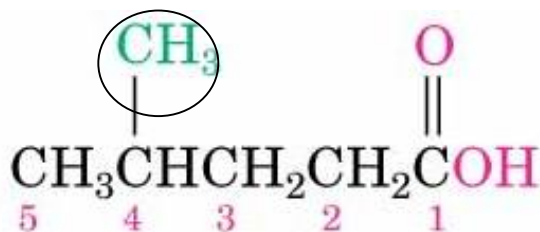


➤ Со мали грчки букви:

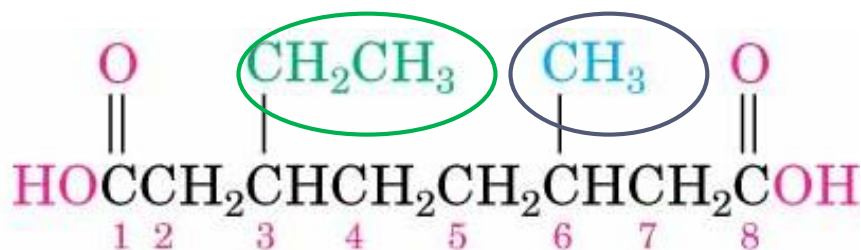


Именување на супституирани киселини

- **Имињата и положбата на супституентите се додаваат како префикси на основното име:**



4-метилпентанска киселина



3-етил -6-метилоктандиска киселина

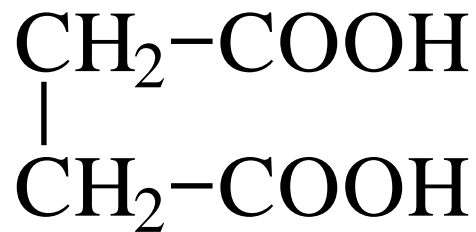


Номенклатура на дикарбоксилни киселини

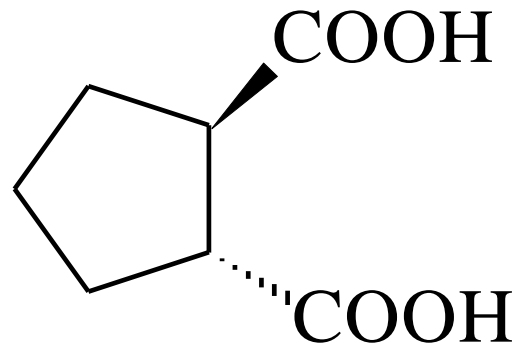
➤ На крајот од името се додава наставката – **дикарбоксилна киселина**

или наставката-

➤ – **диска** киселина



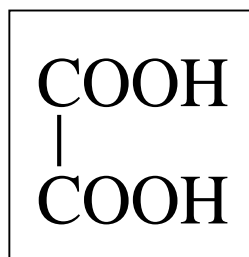
бутан **дикарбоксилна** киселина
(бутан**диска** киселина)



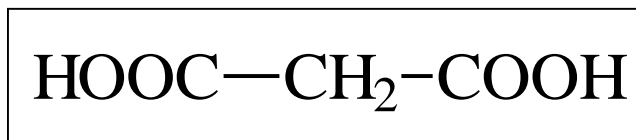
trans-1,2-циклопентан**дикарбоксилна**
киселина

Номенклатура на дикарбоксилни киселини

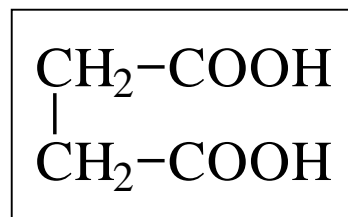
- дикарбоксилните киселини се **попознати** според своите **општи тривијални имиња**:



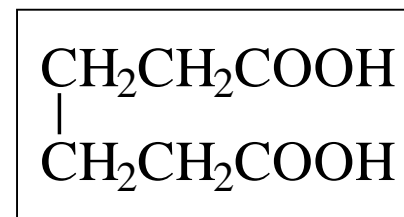
Оксална
киселина
етандиска
киселина



малонска
киселина
пропандиска
киселина



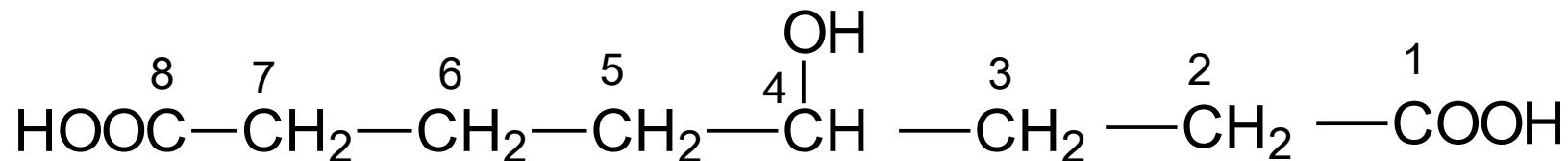
ќилибарна
киселина
бутандиска
киселина



адипинска
киселина
хександиска
киселина

Обележување со бројки на супституентите во дикарбоксилни киселини

- ▶ Обележувањето со бројки започнува од карбоксилната група која е лоцирана поблиску до супституентот:

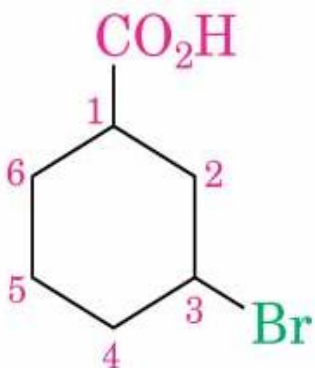


4-хидроксиоктандиска киселина

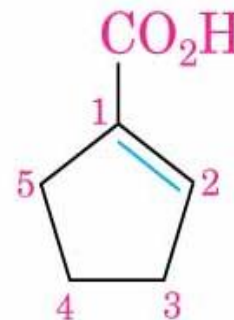


Номенклатура на циклични карбоксилни киселини

- Доколку **R-** е цикличен прстен името го добиваат со додавање на наставката—**карбоксилна киселина**;



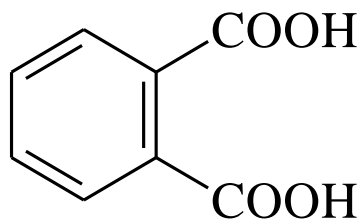
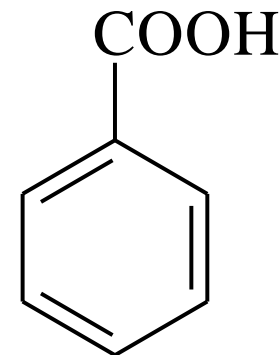
**3-бромциклохексанкарбоксилна
киселина**



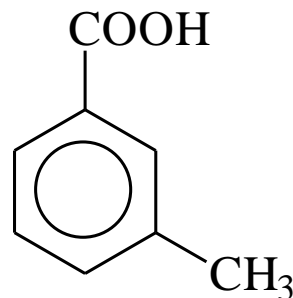
**1-циклопентенкарбоксилна
киселина**

Номенклатура на ароматични карбоксилни киселини

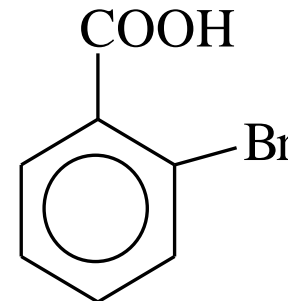
Бензоева (бензенкарбоксилна) киселина е најпроста ароматична киселина .



фтална киселина
1,2 бензен дикарбоксилна кис.



***m*-толуенска**
киселина



***o*-бромбензоева**
киселина



Формули, општи имиња и IUPAC имиња на карбоксилни киселини

Формули	општи имиња	извор	IUPAC имиња
HCO_2H	мравска киселина	мравка (<i>L. formica</i>)	метанска киселина
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Оцетна киселина	оцет (<i>L. acetum</i>)	етанска киселина
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	пропионска киселина	млеко (<i>G. protus</i>)	пропанска киселина
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	бутерна киселина	путер (<i>L. butyrum</i>)	бутанска киселина
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	валеријанска киселина	валеријана	пентанска киселина
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	капронска киселина	коза (<i>L. caper</i>)	хексанска киселина
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	енантенска киселина	вино (<i>G. oenanthe</i>)	хептанска киселина
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	каприлинска киселина	коза (<i>L. caper</i>)	октанска киселина
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	пелагронсак киселина	pelargonium (растение)	нонаска киселина
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	капринска киселина	коза (<i>L. caper</i>)	деканска киселина

Номенклатура на ацилни остатоци

- Кога ќе се тргне **-ОН** групата се добиваат **ацилните остатоци на (R-CO-)**;
- Имињата на ацилните остатоци се добиваат кога од името на киселината се отстрани наставката *рани* –*ска киселина* и се додаде наставката – **оил**.
- Се употребувата латинските имиња за именување на ацилните остатоци :

HCO-
метаноил група
формил група

CH₃-CO-
етаноил група
ацетил група

C₆H₅CO-
бензоил група

CH₃CH₂CH₂CO-
бутаноил група



Добивање на карбоксилни киселини

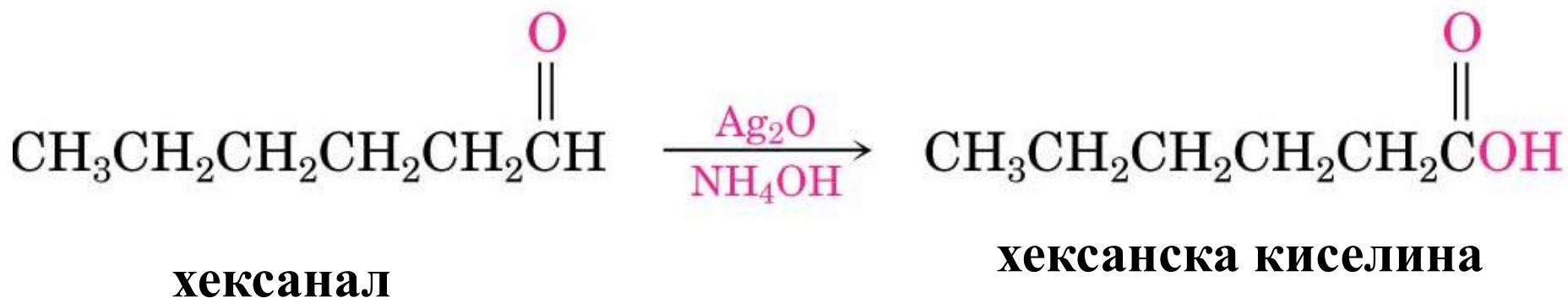
Добивање:

- **Реакција на оксидација ;**
- **Реакција на хидролиза;**
- **Карбоксилација со Grignard-ov реагенс;**



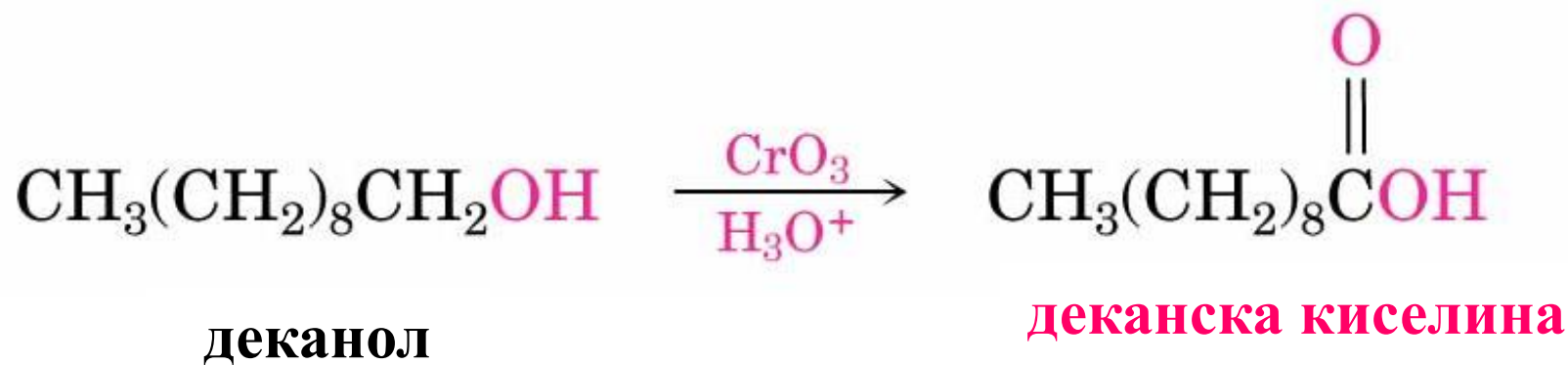
1.1. Оксидација на алдехиди

➤ Со оксидација на алдехиди во присуство на јони на бакар или сребро се добиваат карбоксилни киселини :

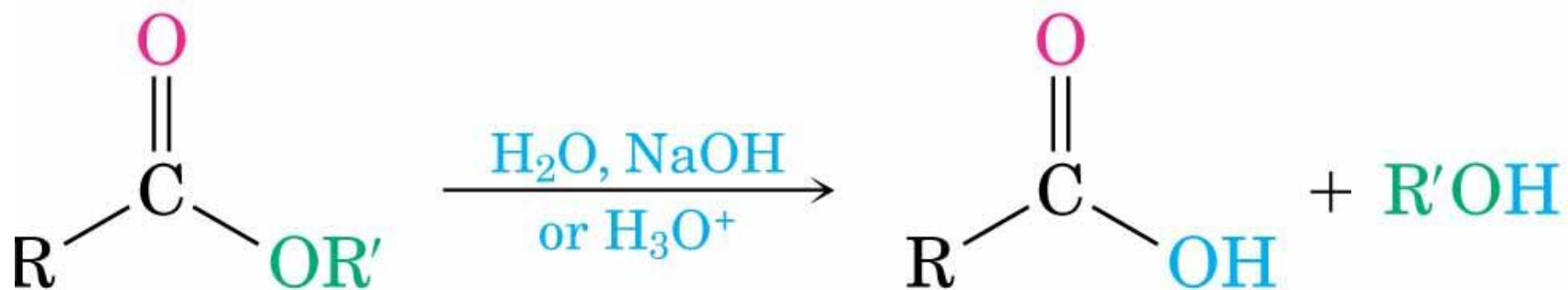


1.2. Оксидација на примарни алкохоли

- Со оксидација на примарни алкохоли во присуство на H_2CrO_4 се добиваат карбоксилни киселини:



2. Добивање на карбоксилни киселини со реакција на хидролиза на естери



естер

карбоксилна
киселина

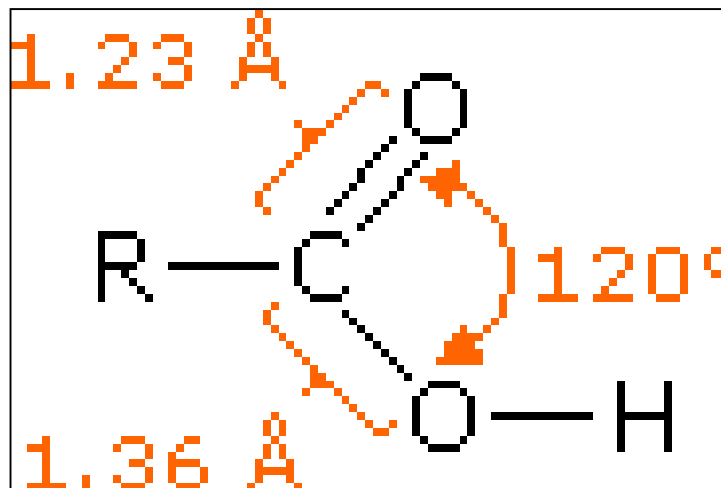
алкохол



Физички својства на карбоксилните киселини

Структура и физички својства на карбоксилните киселини

- Карбоксилниот С-атом е **sp^2 хибридизиран**;
- -COOH група е **планарна** група;
- Сите атоми лежат во **една рамнина** и зафаќаат агол од **120°** ;



Структура и физички својства на карбоксилните киселини

COOH-групата е изградена од 2 поларни функционални групи, според тоа карбоксилните киселини се силно **поларни содеиненија;**



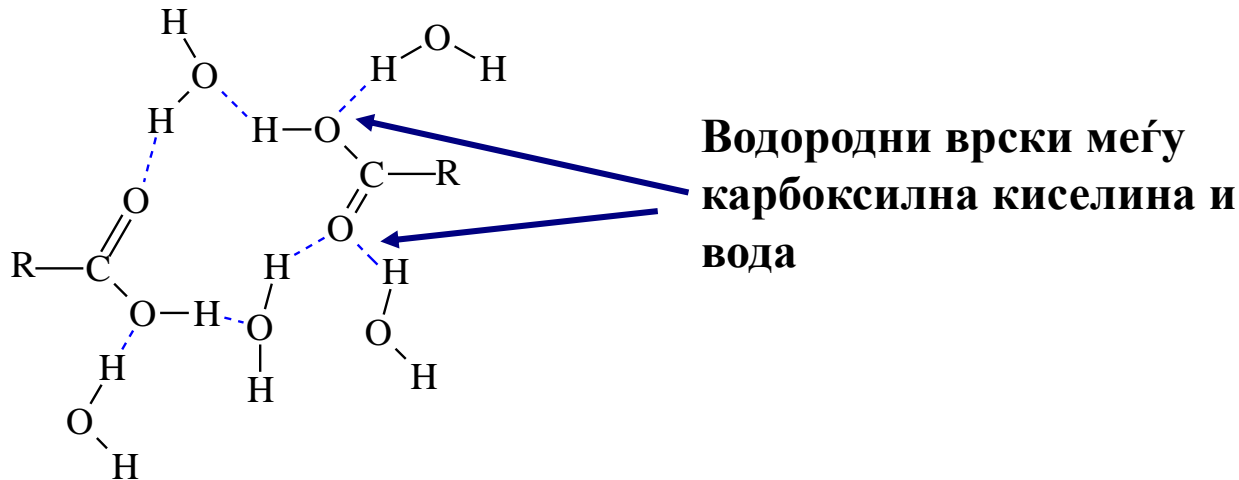
Структура и физички својства на карбоксилните киселини

- карбоксилната група со други поларни соединенија (**вода, алкохол**) создава **водородни врски**;
 - карбоксилни киселини со мал број C- атоми (до **n-4**) **се лесно растворливи во вода и алкохол**;
 - Имаат **непријатна миризба**: мравска, оцетна, пропионска и бутерна киселина;
-



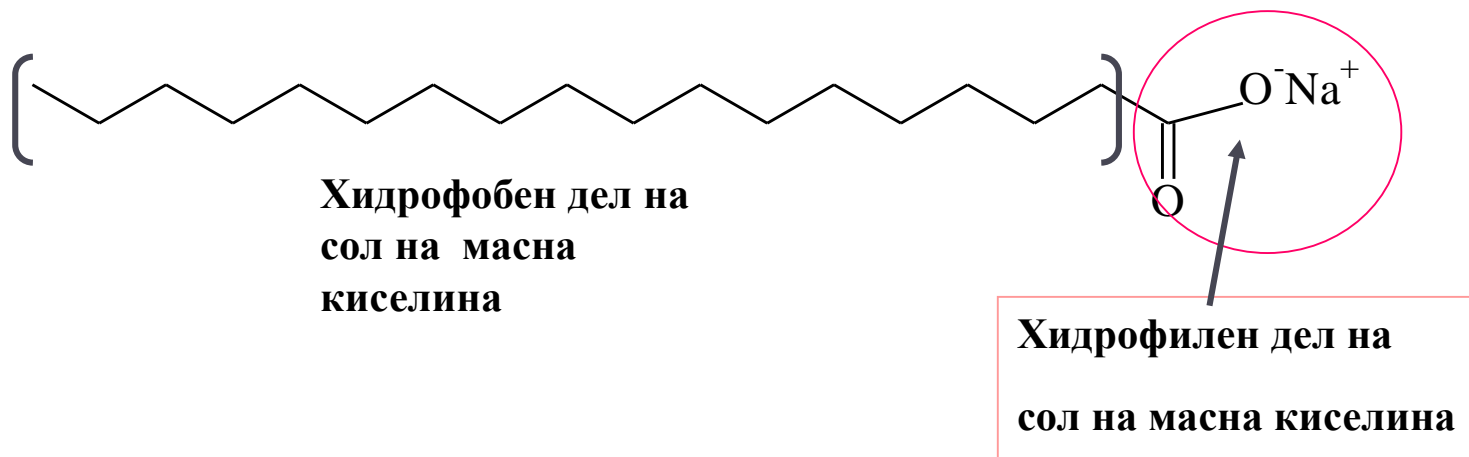
Создавање водородни врски

- карбоксилните киселини формираат **водородни врски** со други поларни соединенија, пр. вода:



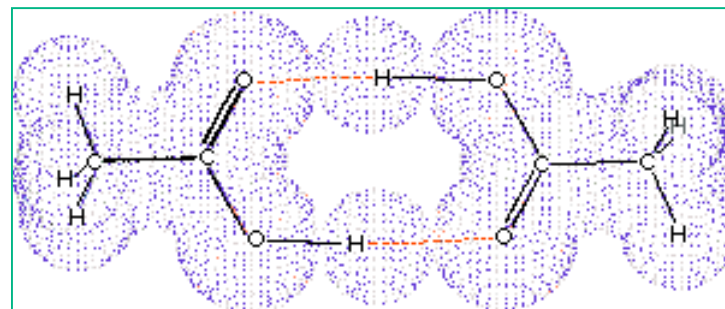
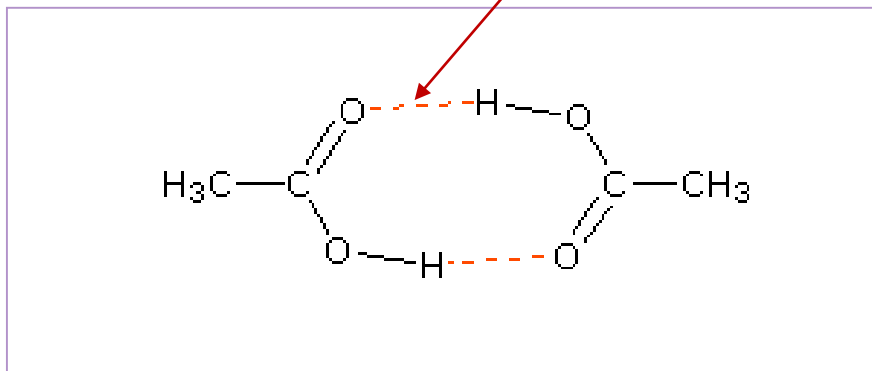
Структура и физички својства на карбоксилните киселини

- карбоксилните киселини со поголем број C-атоми (над **n-12**) се нерастворливи во вода;
- **На пр. масни киселини** – се нерастворливи во вода и во природата најчесто се присутни со парен број **C-атоми** ;

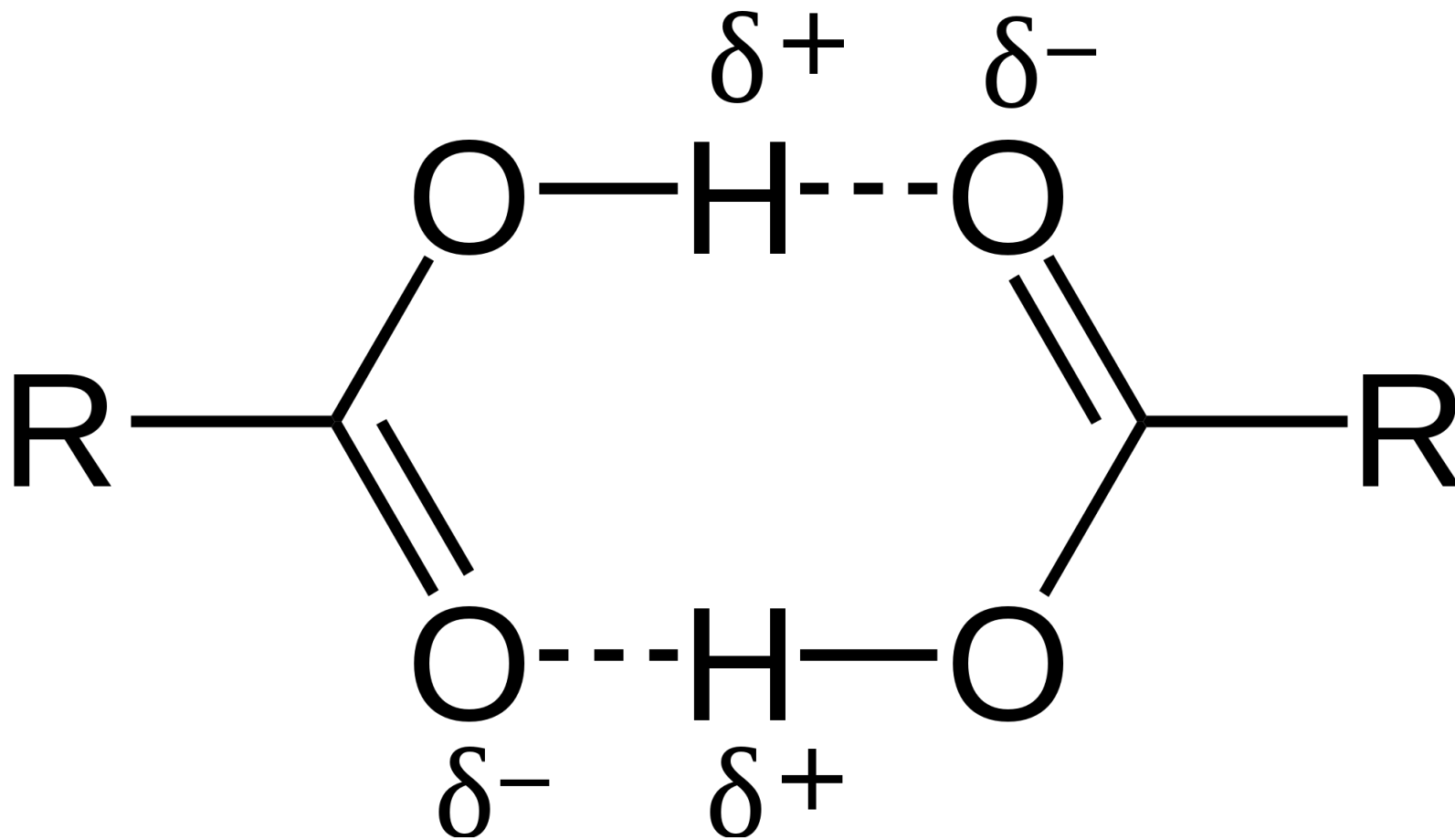


Циклични димери

- Карбоксилните киселини (пр. **оцетна киселина**) интрамолекуларно формираат **циклични димери** поврзани со **водородни врски**.



Циклични димери



Физички својства на карбоксилни киселини

- карбоксилни киселини имаат **повисоки точки на вриење** во однос на алкохолите со приближна молекуларна маса.

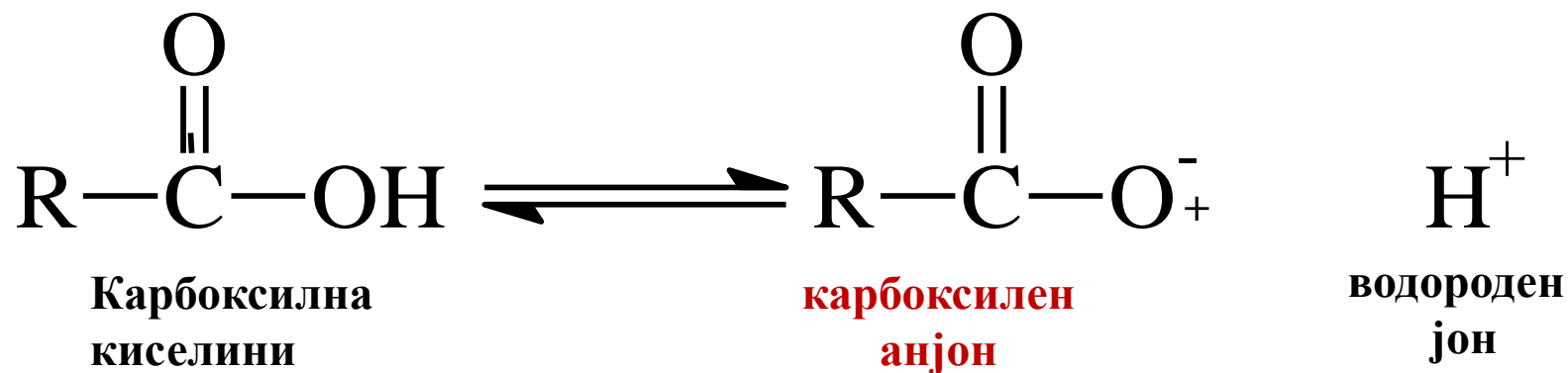
Соединение	ММ	Точка на вриење
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ Пропил алкохол	60	70°C
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ Оцетна киселина	60	118°C



Хемиски особини на карбоксилни киселини

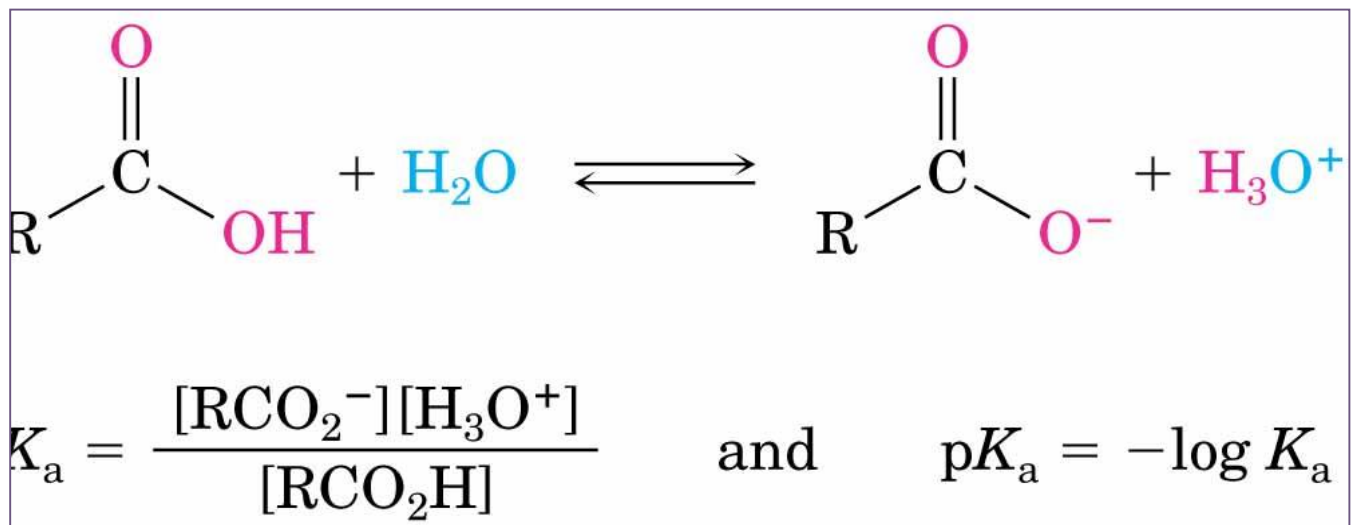
Киселост на карбоксилни киселини

- Карбоксилните киселини во вода дисоцираат на **протон, H^+** , и **карбоксилен анјон, RCO_2^-** ;



Киселост на карбоксилни киселини

- Карбоксилни киселини имаат **константа на киселост, K_a** , за околу **10^{-5} односно ($pK_a \sim 5$)**;
- Карбоксилни киселини **се слаби киселини**, но дисоцираат повеќе во однос на алкохолите и фенолите.



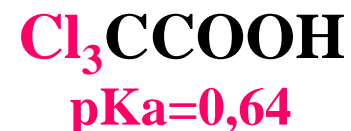
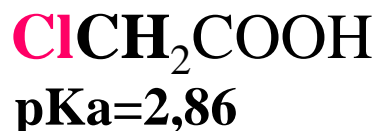
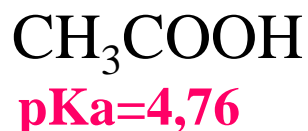
Киселост на карбоксилни киселини

- Најсилна монокарбоксилна киселина е **мравска киселина** ($K_a=10^{-4}$, pK_a 3.75);
- Сите останати содржат јаглеродороден остаток, (+I)
- Се намалува степенот на дисоцијација на киселината;
- Киселината е послаба .



Влијание на **супституенти** врз јачината на карбоксилните киселини

- Со воведување на групи со **(-I)** ефект : -Cl, -OH, >CO, **се зголемува киселоста на киселината:**



!! Колку што е поголем бројот на супституентите во киселината толку киселината е посилна .



Влијание на **супституенти врз** јачината на карбоксилните киселини

- Како што **се зголемува растојанието** на супституентите во однос на карбоксилната група, **се намалува** јачината на киселината :



pKa=2,86



pKa=4,0



pKa=4,5



Киселост на **дикарбоксилни** киселини

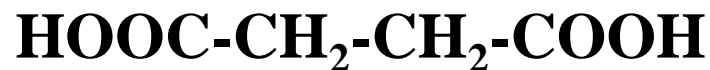
- **дикарбоксилни** киселини се **посилни** киселини од монокарбоксилните киселини заради **негативниот индуктивен ефект** на втората карбоксилна група :



$$pK_{a1}=1,3$$



$$pK_{a1}=2,9$$



$$pK_{a1}=4,2$$



Реактивност на карбоксилните киселини

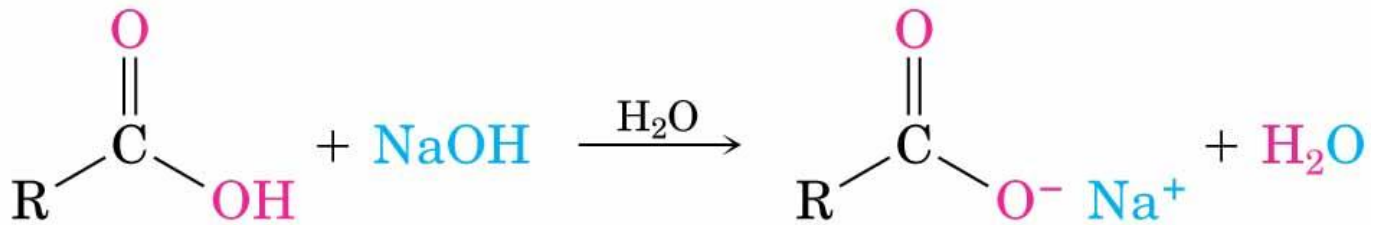
Реакции на –COOH група

- Реакција на неутрализација ;
- реакција на декарбоксилација , издвојување на CO₂;
- Реакција на редукција;
- Супституција на –OH група и формирање на **деривати на карбоксилни** киселини.



Реакција на неутрализација – формирање на **карбоксилати**

- Во реакција на карбоксилна киселина **со слаба или силна база** се добива **сол на карбоксилна киселина + вода**;
- Солите се познати како **карбоксилати**
- Карбоксилатите се **хидросолубилни** ;

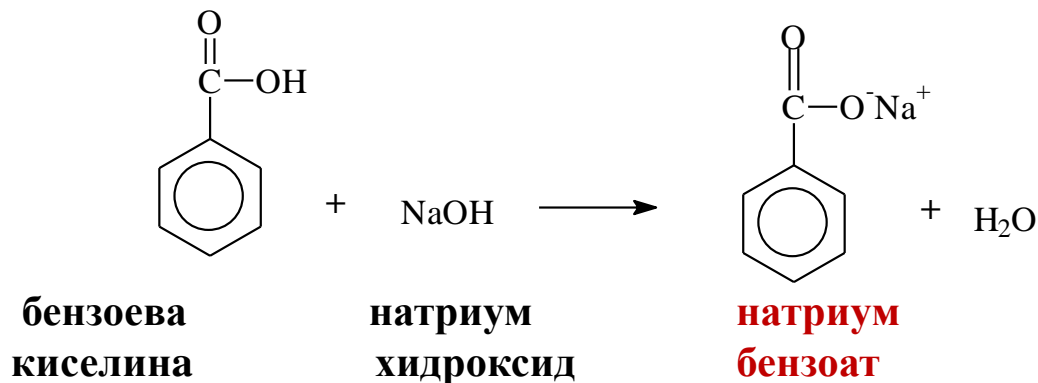
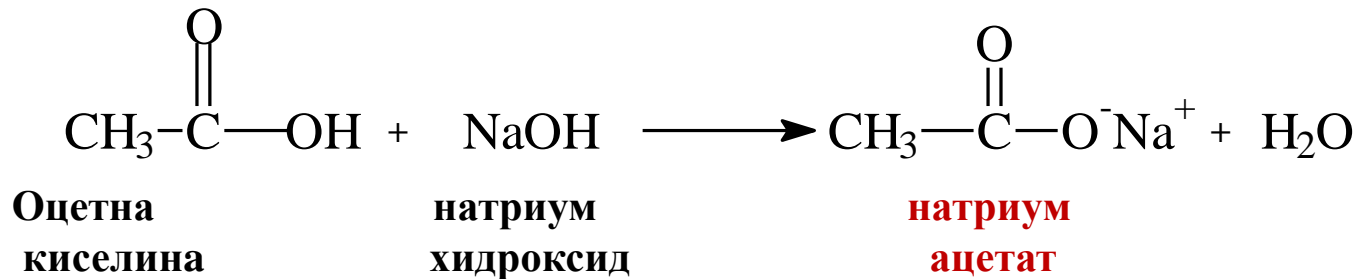


карбоксилна киселина
(нерастворлива во вода)

сол на карбоксилна киселина
(растворлива во вода)

Номенклатура на соли на карбоксилни киселини

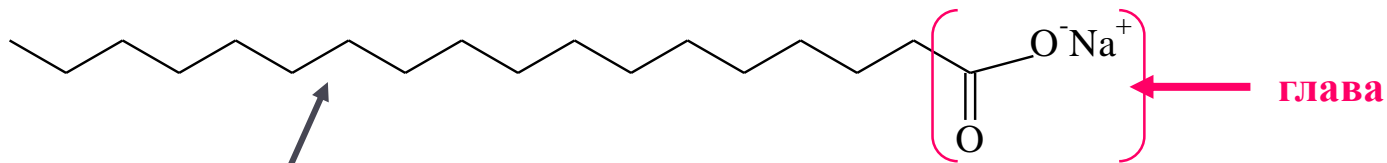
- Именување: **прво се именува катјонот**, па карбоксилниот анјон;
- На анјонот се додава наставка **-ат** или **-оат**, а се исфрла зборот **киселина**:



Добивање на **сапуни** –реакција на масна киселина со база

- Долголанчестите монокарбоксилни киселини (масни киселини) со бази градат **сапуни** :

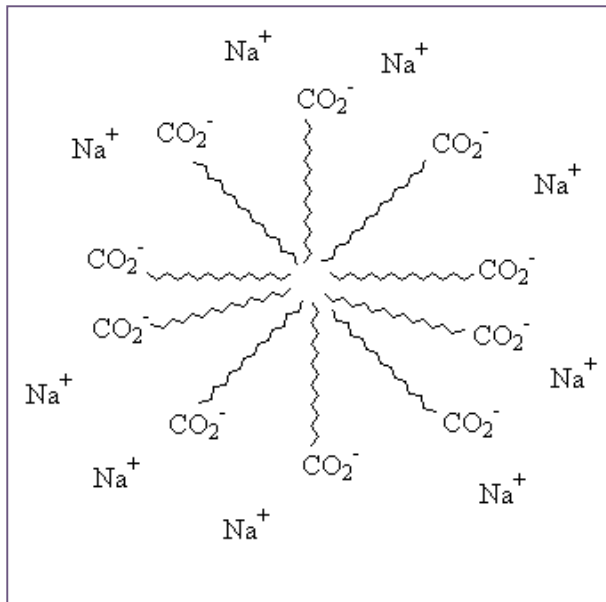
Натриум стеарат



Сапуните имаат **неполарна хидрофилна**
”опашка” и **хидрофилна ”глава”**.



Сапун



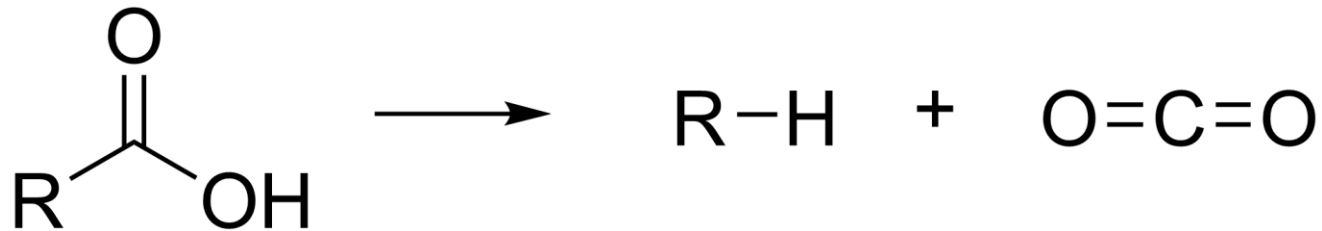
мицела

сапуните поседуваат карактеристики на сурфактанти, ја намалуваат површинската напнатост на водата и навлегуваат во разни материјали.

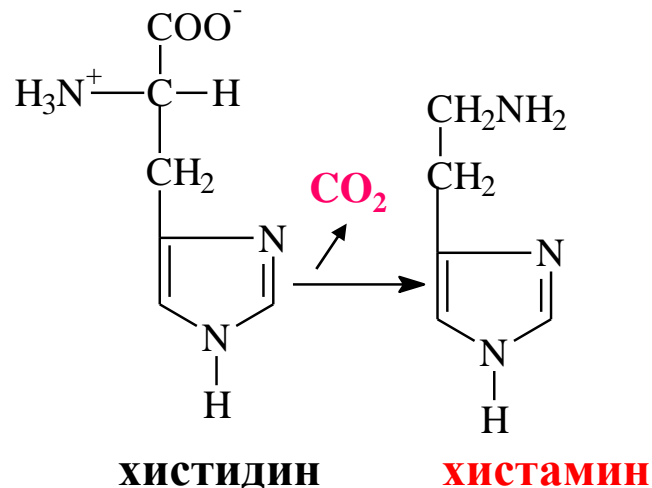


2. Реакција на **декарбоксилација** на карбоксилни киселини

- Со реакција на декарбоксилација се добиваат соодветни соединенија со **1-C атом помалку**:



Биохемија :



3. Редукција на карбоксилни киселини

- Во присуство на LiAlH_4 се добива **примарен алкохол**;
- Како катализатори потребно се **тетрахидрофуран** и **топлина**;



пример:



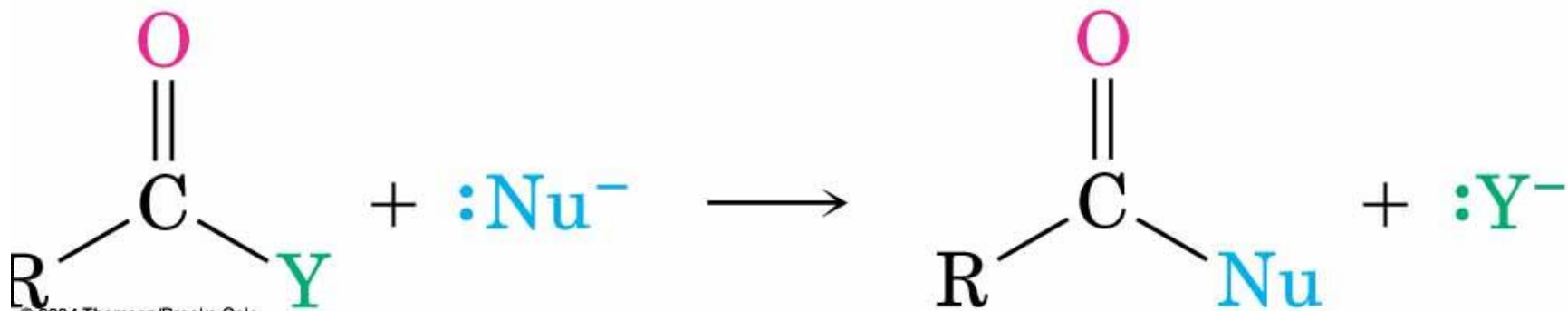
Олеинска киселина

cis-9-октадеканол



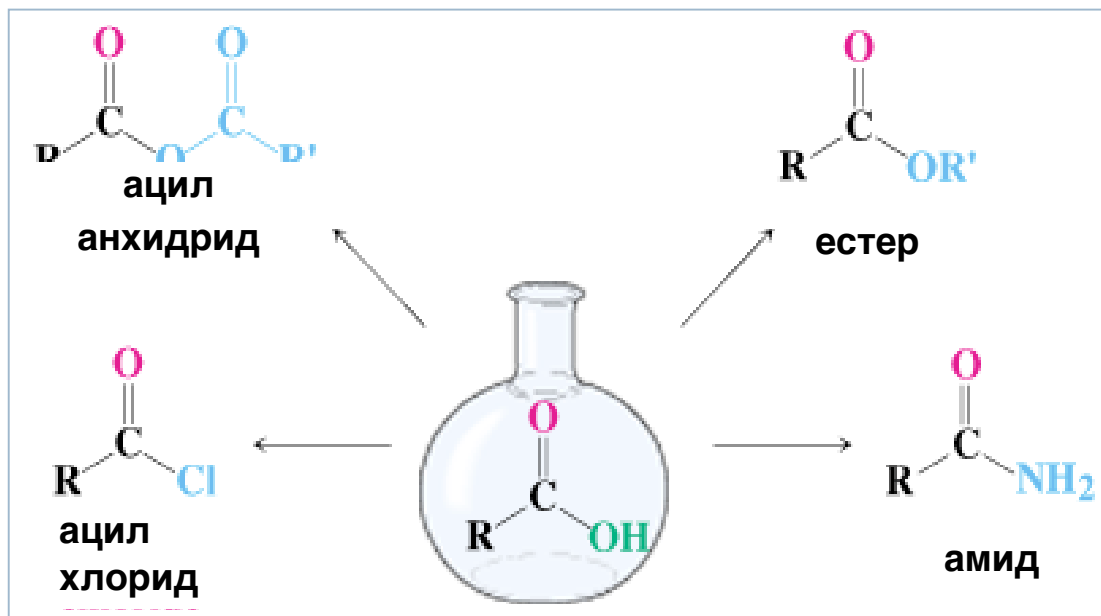
4. Нуклеофилна ацил супституција

➤ Нуклеофилот го напаѓа карбонилниот С-атом ;



Деривати на карбоксилни к киселини

- Со супституција на **-ОН** од **-COOH** група се добиваат дериватите на карбоксилните киселини: **естери, амиди, анхидриди и ацил халиди.**



БЛАГОДАРАМ НА ВНИМАНИЕТО И УБАВ ДЕН

