



## КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

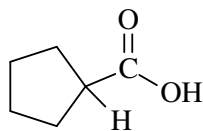
КАРБОКСИЛНИТЕ КИСЕЛИНИ са изключително важни както за фармацевтичната и химическата индустрия, така и за битя в ежедневието. Голям брой от тях се съдържат в растенията, насекомите, животните и почти навсякъде в органичната природа. Много карбоксилни киселини са известни повече с тривиалните си наименования (мравчена, оцетна, лимонена, ябълчена и т. н.), обикновено свързани с природните източници, в които се съдържат и откъдето са изолирани.

По IUPAC разбира се наименованието на дадена **алканова** киселина се образува съгласно общите правила: от съответния алкан със същия брой въглеродни атоми и с наставка-окончание „-ова” последвано от думата „киселина”. Ето най-типични примери за монокарбоксилни киселини (с една група –COOH):

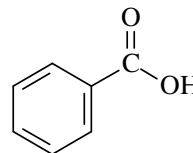
Формула	Тривиално	IUPAC наименование	
H-COOH	мравчена	метанова	киселина
CH <sub>3</sub> COOH	оцетна	етанова	киселина
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	пропионова	пропанова	киселина
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	маслена	бутанова	киселина
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	изомаслена	2-метилпропанова	киселина

Тук обърнете внимание на наименованията на алкановите киселини с разклонения на въглеродната верига като: изовалерианова, триметилоцетна, метилетилоцетна и т. н. киселини (вж. Таблицата на най-важните киселини). Важно е да се знаят също и **латинските названия** на киселините, защото от тях се извеждат названията на киселинните остатъци (формил, ацетил, цинамоил и др.), солите и естерите (лактати, цитрати, тартрати и т.н.), нитрилите (ацетонитрил, бензонитрил и т. н.)<sup>1</sup>.

Ако въглеродът от карбоксилната група не се включва в главната верига (напр. когато главната верига е пръстен), то тогава наименованията се образуват като се добави „-карбоксилна киселина”. Ето два примера:

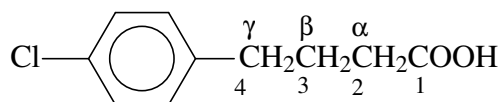


циклопентанкарбоксилна  
киселина



бензенкарбоксилна (бензоена)  
киселина

При образуване на наименованията обърнете внимание на правилата за означение на локантите, например:



Ако наименованието е полусистематично,  
локантите се означават с букви:

**γ-(p-хлорофенил)маслена киселина**

По IUPAC обаче за локанти се  
използват цифри:

**4-(4'-хлорофенил)бутанова киселина**

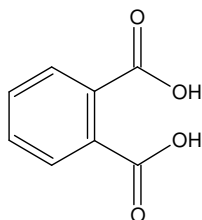
<sup>1</sup> Таблицата на най-важните киселини трябва да се счита като неразделна част от тази глава; там ще намерите повече подробности за наименованията, строежа и класификацията на карбоксилните киселини.

## КЛАСИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

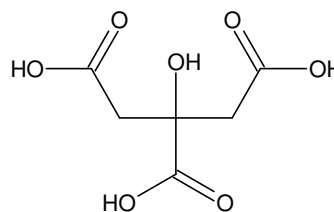
1. **Наситените** (алкановите) киселини могат да бъдат моно-, ди-, три- или най-общо **поли**карбоксилни в зависимост от броя на карбоксилните групи. Названията се образуват с помощта на съответните умножаващи частици: **-дио**ва, **-три**ова и т. н.:

Формула	Тривиално	IUPAC наименование	
$(\text{COOH})_2$	оксалова	етанди <b>о</b> ва	киселина
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	малонова	пропанди <b>о</b> ва	киселина
$(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$	янтарна	бутанди <b>о</b> ва	киселина
$(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$	глутарова	пентанди <b>о</b> ва	киселина
$(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$	адипинова	хександи <b>о</b> ва	киселина

При повече карбоксилни групи, невключени в главната верига, се прилагат умножаващите частици. Така например фталовата киселина е 1,2-бензендикарбоксилна киселина, а **лимонената** киселина е една монохидрокси-**трикарбоксилна киселина** киселина:

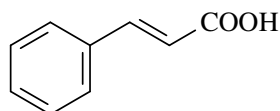
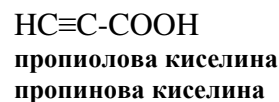
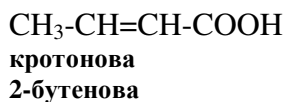
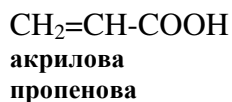


1,2-бензендикарбоксилна (фталова) киселина



2-хидроксипропан-1,2,3-трикарбоксилна (лимонена) киселина

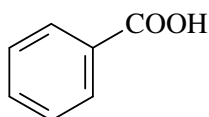
2. **Ненаситени** – съдържат двойна или тройна връзка, например:



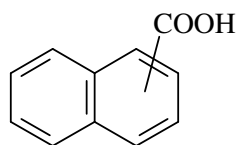
*транс*-канелена киселина  
(*E*)-3-фенилпропенова киселина  
(*Ac. cinnamicum*)

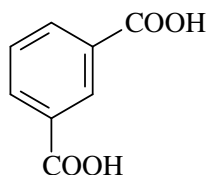
Наставката „-ан” в основата на наименованието по IUPAC се заменя с „-ен” за двойна и/или „-ин” за тройна връзка и се посочва съответният локант (с цифри) пред корена на названието.

3. **Мастни и ароматни** – при ароматните киселини карбоксилната група е директно свързана към ароматното ядро, напр. бензоена, нафтоена ( $\alpha$ - и  $\beta$ -) или дикарбоксилни като фталова (вж. по-горе), изофталова и терефталова киселина.

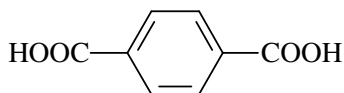


бензоена к-на

 $\alpha$ -(или  $\beta$ -)нафтоена к-на



изофталова (1,3-)



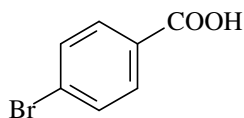
и терефталова (1,4-) киселина

4. **Халогенирани** киселини – биват  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и т. н. или *o*-, *m*-, *p*-, според мястото на халогена спрямо карбоксилната група.

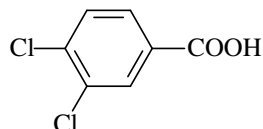
Cl-CH<sub>2</sub>COOH  
хлороцетна  
хлороетанова

F<sub>3</sub>C-COOH  
трифлуороцетна  
трифлуороетанова

Br-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH  
 $\gamma$ -бромомаслена  
4-бромобутанова киселина



*p*-бромобензоена киселина



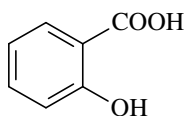
3,4-дихлоробензоена киселина

5. **Хидроксикиселини** – също  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и т. н. според мястото на хидроксилната група. Известни са моно-, ди-, полихидроксикиселини, мастни и ароматни. Някои от тях се срещат в живата природа. Ето няколко примери:

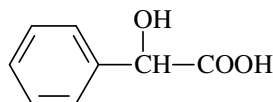
HO-CH<sub>2</sub>-COOH  
гликолова киселина

CH<sub>3</sub>-CH(OH)-COOH  
млечна киселина

HO-CH-COOH  
|  
CH<sub>2</sub>-COOH  
ябълчена киселина



салицилова киселина



бадемена киселина

HO-CH-COOH  
|  
HO-CH-COOH  
винена киселина

винена киселина

6. **Алдеhid- и кето-карбоксилни** (*IUPAC*: оксокарбоксилни) киселини, например:

O=CH-COOH  
глиоксалова киселина  
2-оксоетанова киселина

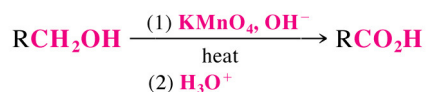
CH<sub>3</sub>-CO-COOH  
пирогроздена киселина  
2-оксопропанова киселина

CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>2</sub>-COOH  
ацетоцетна киселина  
3-оксобутанова к-на

## ПОЛУЧАВАНЕ

### I. Чрез окисление

(а) от алдехиди или от първични алкохоли:

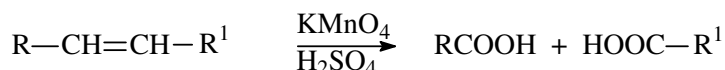


Така например бензалдехидът се превръща в бензоена киселина при окисление дори от кислорода на въздуха – нарича се **автоокисление**.

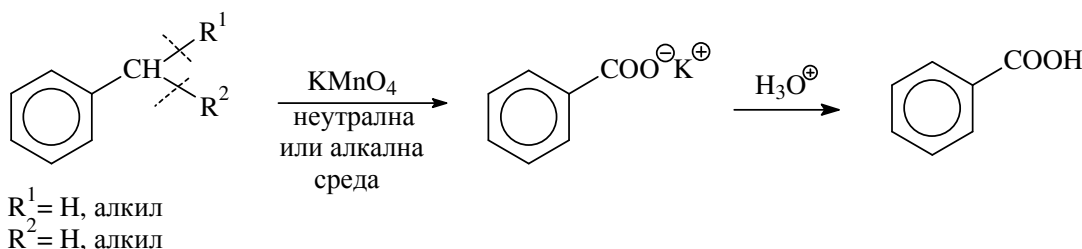
Обърнете внимание – от първичните алкохоли първо се образува алдеhid, но той при същите реакционни условия обикновено се окислява по-нататък до киселина:



(б) **от алкени** – окислително разкъсване на двойната връзка (вж. там):



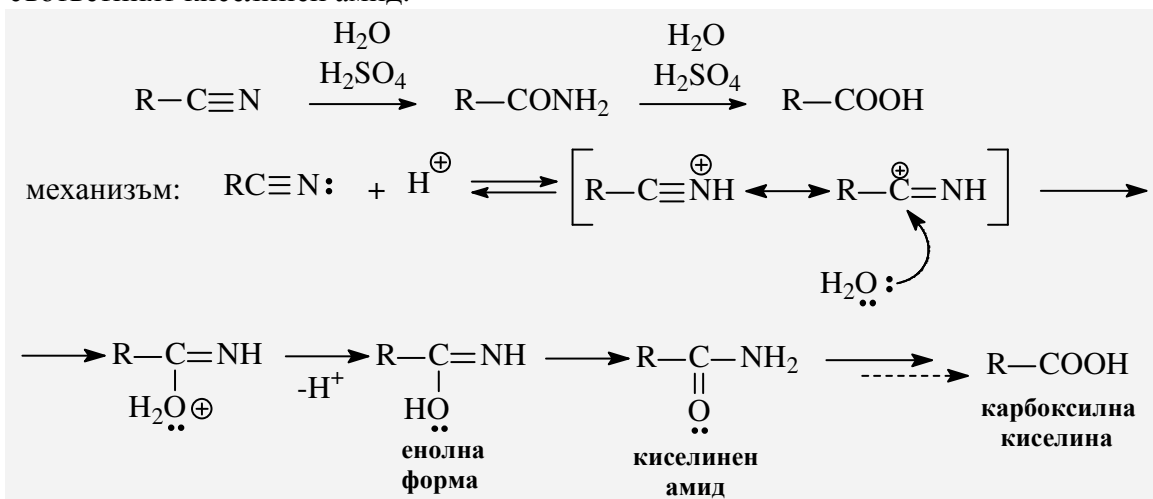
(в) **от алкилирани ароматни съединения** се получават ароматни киселини – винаги до карбоксилна група се окислява онзи въглероден атом, който е непосредствено свързан с ароматното ядро:



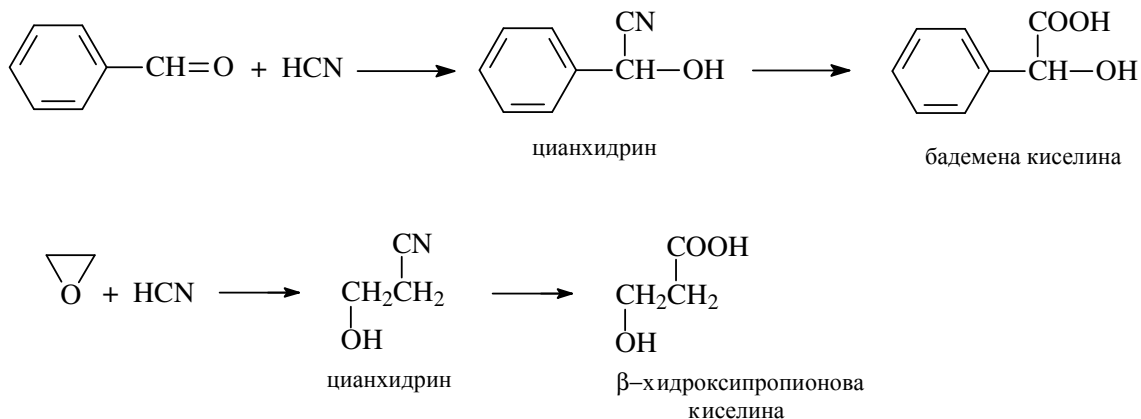
От толуол (евтина суровина!) се получава бензоена, от *o*-ксилол – фталова, от  $\beta$ -пиколин – никотинова киселина и т. н.

### III. Чрез хидролиза

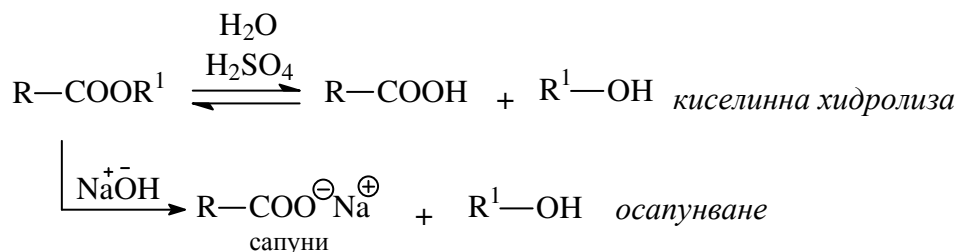
(1) хидролиза на киселинни нитрили (алкилцианиди,  $R-C\equiv N$ ) – междинен продукт е съответният киселинен амид.



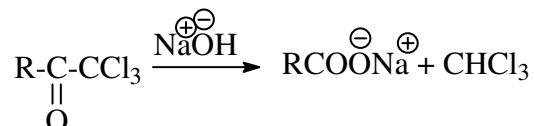
Този тип хидролиза има универсално приложение, например за синтез на  $\alpha$ - или  $\beta$ -хидроксикиселини от съответните цианхидрини, които са леснодостъпни. От алдехиди и кетони с циановодород се получават  $\alpha$ -хидроксинитрили, а от епоксиди – през  $\beta$ -хидроксинитрили –  $\beta$ -хидроксикиселини:



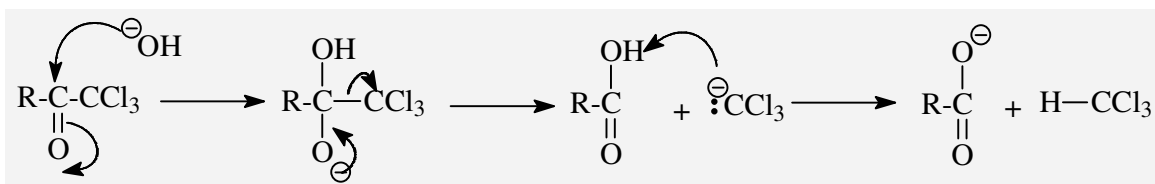
(2) **хидролиза на естери**; протича както в кисела, така и в алкална среда, но в кисела среда реакцията е равновесна и превръщането е непълно, докато в присъствие на основа добивът е близък до 100 %. Разбира се, че натриевата сол трябва да се подкисли, за да се превърне в Н-формата на киселината.



Един общ метод за получаване на киселини чрез алкална хидролиза използва като изходни вещества **трихалогенометилкетони**, които в хода на реакцията губят халоформ (напр. хлороформ) и дават карбоксилна киселина (като натриева сол) с един въглероден атом по-малко:



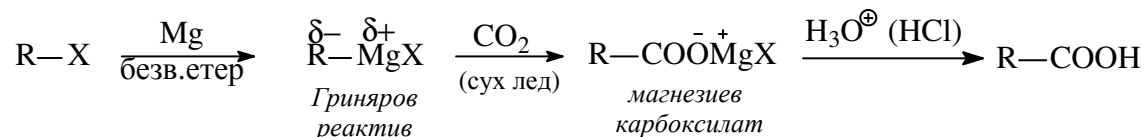
Механизъм:



Методът е известен като *халоформена реакция*.

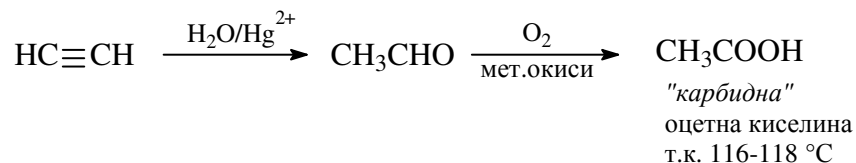
### III. По ГРИНЯР (Grignard):

Гриняровите реактиви се присъединяват нуклеофилно към въглероден диоксид („сух лед“) и полученият магнезиев карбоксилат след подкисляване дава карбоксилната киселина с почти количествен добив:



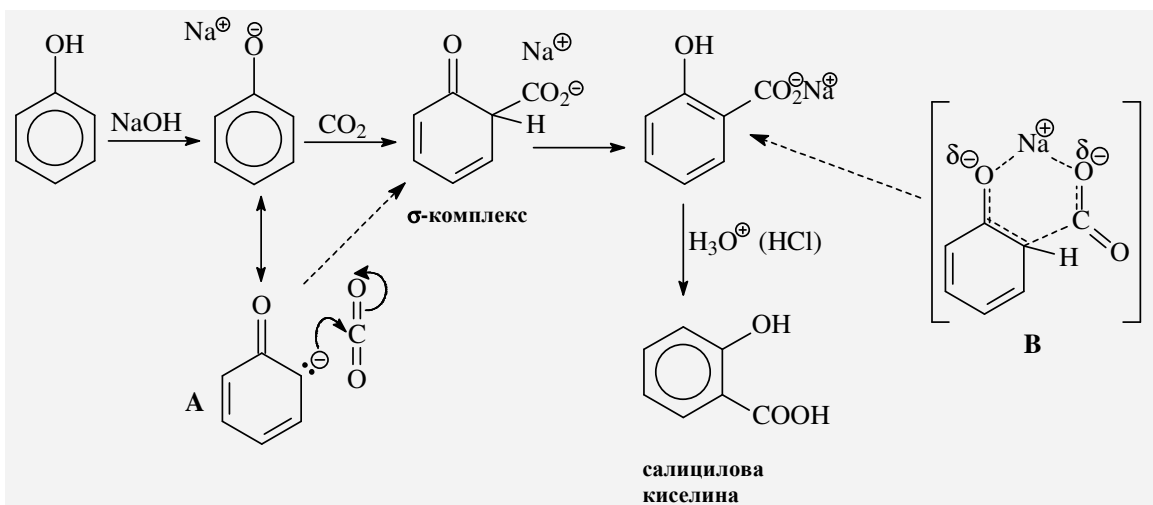
### III. СПЕЦИАЛНИ МЕТОДИ (за получаването на някои по-важни киселини)

(1) **Оцетна киселина** – получава се промишлено и в бита чрез ферментация на вино („винен оцет“) за нуждите на кулинарията. Концентрацията на киселината в оцета обикновено е 3-6 %. Синтетичната оцетна киселина най-евтино се добива при окисление на ацеталдехид, който на свой ред е леснодостъпен по *реакцията на Кучеров* от ацетилен. Така получена, тя често се нарича „карбидна“ оцетна киселина.



Безводната оцетна киселина (със съдържание на вода под 0.2 %) замръзва при 16.6 °C в едри призматични кристали – подобни на лед – и затова се нарича „ледена оцетна киселина“<sup>2</sup>.

(2) **Салицилова киселина**<sup>3</sup> – *реакция на Колбе-Шмит*<sup>4</sup> (*Kolbe-Schmitt*). Реакцията се провежда в автоклав при около 125 °C и налягане 100 атм. Известно е, че фенолят е активирана ароматна система, но въпреки това не може да реагира с толкова слаб електрофил като въглеродния диоксид. Обаче фенолатният йон е още по-активиран поради силния положителен мезомерен ефект на фенолатния йон, носещ цял отрицателен товар. Това прави възможно електрофилното заместване при ориентация на *o*- и *p*-място.



В горната схема образуването на  $\sigma$ -комплекса лесно може да се обясни с граничната структура **A** на фенолатния йон. Във формирането на  $\sigma$ -комплекса координираща роля играе и натриевият йон, който стабилизира преходното състояние (вж. формула **B**). *Орто*-изомерът силно преобладава (региоселективна реакция) заради стабилизирането на **B**, което не би било възможно при свързване на *p*-място.

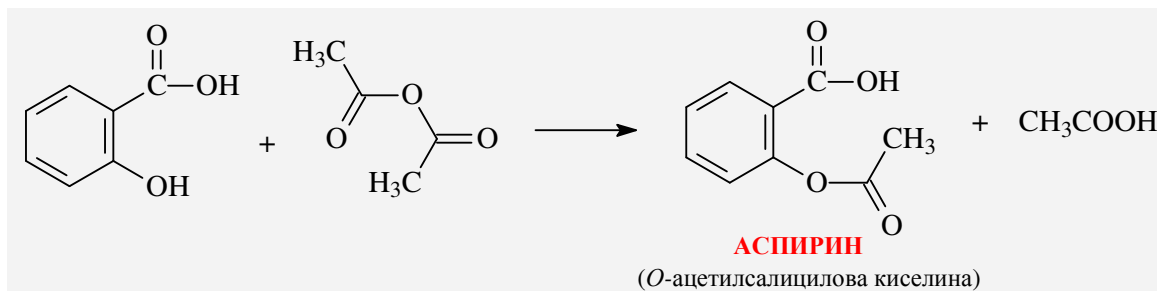
Салициловата киселина намира приложение в медицината (за външно приложение) и в бита (за консервиране). Но най-известно е използването ѝ като суровина за син-

<sup>2</sup> Glacial acetic acid; вж. [http://en.wikipedia.org/wiki/Acetic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Acetic_acid)

<sup>3</sup> Наименованието произлиза от латинското име на бялата върба (*Salix alba*), откъдето е изолирана.

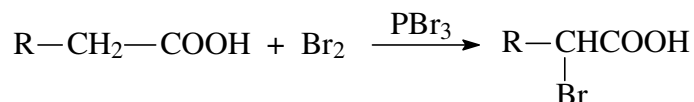
<sup>4</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Kolbe%E2%80%93Schmitt\\_reaction](http://en.wikipedia.org/wiki/Kolbe%E2%80%93Schmitt_reaction)

теза на **аспирин** (от сътрудници на фирмата *Bayer* 1899 г.)<sup>5</sup> чрез ацелиране на фенолната група с помощта на оцетен анхидрид\*:

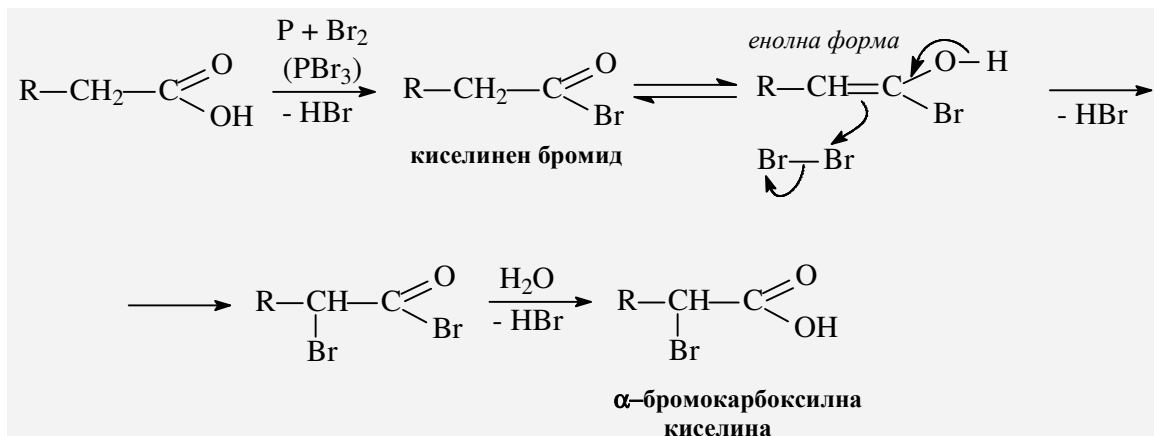


### (3) Халогенирани киселини:

(а) Реакция на **Хел-Фолхард-Зелински** (*Hell-Volhard-Zelinsky*)<sup>6</sup>: Бромилане на карбоксилни киселини на α-място в присъствие на фосфорен трибромид, който се образува *in situ* от червен фосфор и бром:



*Механизъм*: първоначално възниква ацилбромид, който по-лесно се енолизира; нататък бромилането протича като елетрофилно присъединяване към алкени:



Тази реакция може да се причисли също и към химичните свойства, които засягат въглеродородния остатък на карбоксилните киселини.

(б) β-Халогенираните киселини се получават чрез спрегнато нуклеофилно присъединяване към α,β-ненаситени карбоксилни киселини:

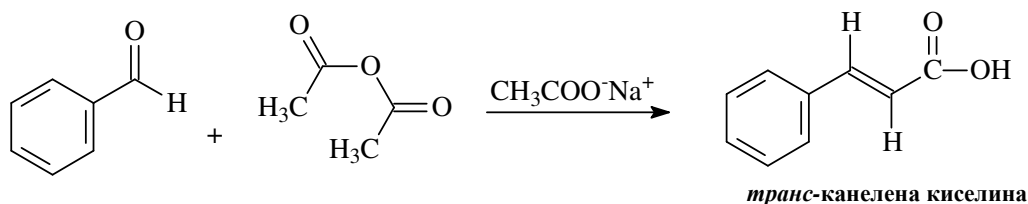


<sup>5</sup> За откриването на аспирина вж. <http://www.bmj.com/content/321/7276/1591.full>

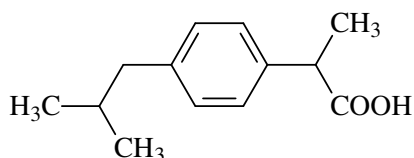
\* Добре е тази реакция да се знае от всеки фармацевт през време на цялата му активна дейност като признак на професионализъм.

<sup>6</sup> Вж. [http://en.wikipedia.org/wiki/Hell-Volhard-Zelinsky\\_halogenation](http://en.wikipedia.org/wiki/Hell-Volhard-Zelinsky_halogenation)

(4) **Канелена киселина** – чрез синтеза на *Перкин*,<sup>7</sup> реакция от алдолен тип (вж. при алдехиди и кетони); от бензалдехид и оцетен анхидрид в присъствие на базичен катализатор (натриев ацетат, калиев карбонат и др.)<sup>8</sup>:



(5) **Ибупрофен** – важно лекарствено вещество, представлява наситена мастна монокарбоксилна киселина, съдържаща *p*-фениленов остатък. Генеричното му наименование произлиза от **изобутилфенилпропанова** киселина. Той е често използван нестероиден противовъзпалителен препарат за лечение на болки, висока температура и възпалителни процеси, наред с аспирин и парацетамол. В литературата са описани много методи за синтетичното му производство, синтезът е относително сложен и многостадийен<sup>9</sup>. В практиката се използва рацемичната форма.



### ибупрофен

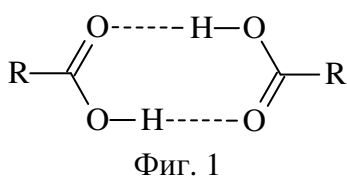
(*R,S*)-2-[4-(2-метилпропил)фенил]пропанова киселина

Търговски наименования: Brufen, Nurofen, Advil и др.

Въведен е през 1961 г. от английския химик *Стюърт Адамс* (Stewart Adams) чрез фирмата *Boots*.

## ФИЗИЧНИ СВОЙСТВА

Първите четири киселини от хомоложния ред на наситените мастни киселини се смесват с вода във всяко отношение, а с нарастване на молекулата разтворимостта пада. Висшите мастни киселини са неразтворими, но техните алкални соли се разтварят и са повърхостноактивни (известни като *сапуни*). Бензоената киселина (т. т. 122 °C) е разтворима в гореща и неразтворима в студена вода. Разтворимостта във вода е лесно обяснима с възможността за межумолекулни водородни връзки.



Температурите на кипене на карбоксилните киселини са относително високи поради образуването на стабилни межумолекулни димери (Фиг.1). Така например мравчената киселина (м.м. 46) кипи при 101 °C, а оцетната (м.м. 60) – при 118 °C. За сравнение: етиловият алкохол (м.м. също 46) кипи при 78 °C.

Низшите мастни киселини (мравчена, оцетна) имат остра дразнеща миризма. Маслената, изомаслената и валериановите киселини се съдържат в някои сортове европейски сирена и придават характерния пикантен аромат. Висшите мастни киселини са твърди вещества без миризма.

<sup>7</sup> Вж. [http://en.wikipedia.org/wiki/Perkin\\_reaction](http://en.wikipedia.org/wiki/Perkin_reaction); всъщност правилното произношение е „Пъркин“.

<sup>8</sup> Механизмът е даден при алдолни реакции в раздела „Алдехиди и кетони“; може да го намерите също в Уикипедията или в Ръководството за упражнения по органична химия.

<sup>9</sup> За по-любознателните читатели препоръчвам:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed100892p?journalCode=jceda8>



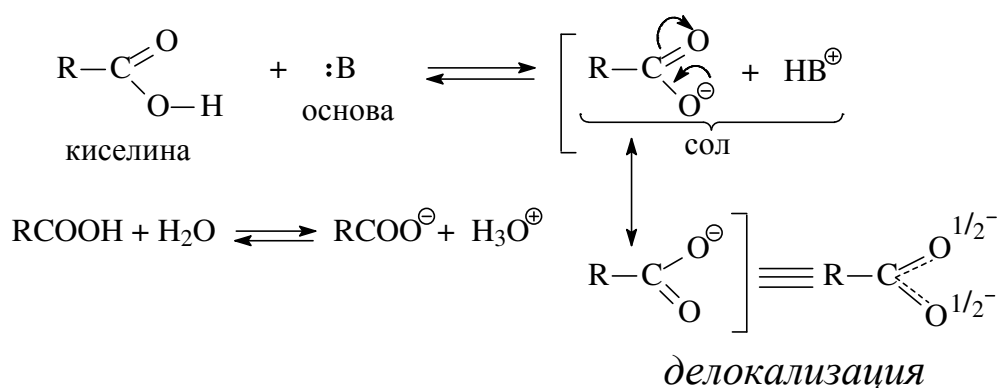
*ИЧ спектри.* Карбонилната група от  $-\text{COOH}$  се проявява като валентно трептене при  $1705\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ , докато хидроксилната поражда силна и много широка ивица за валентни трептения на полиасоциирани  $\text{O}-\text{H}$  връзки в интервала  $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ .

*$^1\text{H}$ -ЯМР спектри.* Протонът от  $-\text{COOH}$  поради бърз обмен обикновено дава „разлят“ (разширен) сигнал в интервала  $\delta = 10 - 15$  м.ч. В оцетната киселина той е при  $\delta = 11.4$  м.ч., а метиловата група се появява като характерен остър синглет за  $3\text{H}$  при  $\delta = 2.10$  м.ч.

## ХИМИЧНИ СВОЙСТВА

**Най-важното свойство на карбоксилните киселини е тяхната киселинност!**

(1) *КИСЕЛИННОСТ.* Нека разгледаме киселинно-основното равновесие:



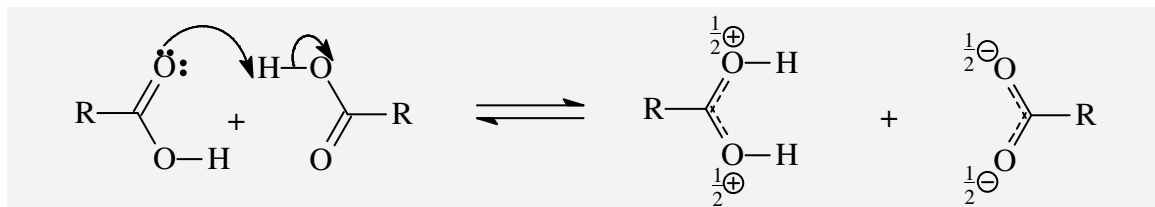
Делокализацията на отрицателния заряд стабилизира карбоксилатния йон и допринася за изтегляне на киселинно-основното равновесие надясно.

Във водна среда ролята на база играе водната молекула. Равновесната константа се дава с познатия израз (концентрацията на водата се включва в константата):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{RCOO}^{\ominus}]}{[\text{RCOOH}]}$$

Мярка за силата на киселините е величината  $pK_a = -\lg K_a$ . Колкото по-ниска е стойността на  $pK_a$ , толкова по-силна е киселината във водна среда. За карбоксилните киселини  $pK_a$  обикновено е в интервала  $4\text{-}5$   $pK_a$ -единици.

В безводна среда се осъществява *автопротолиза*:



Така че трябва да се има предвид и слабата основност на карбоксилната група.

*Влияние на заместителите върху киселинността.* От значение са както заместителите с индукционен, така и спрегнатите с карбонилната група заместители с мезомерен ефект.

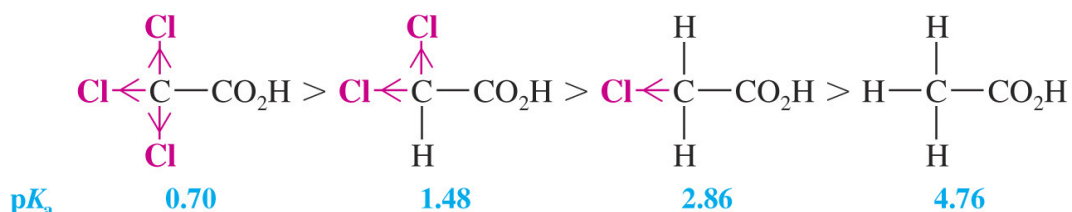
Киселина	$pK_a$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4,8
$\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$	2,9
$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	1,3
$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	0,7

расте ИНДУКЦИОННИЯТ ЕФЕКТ

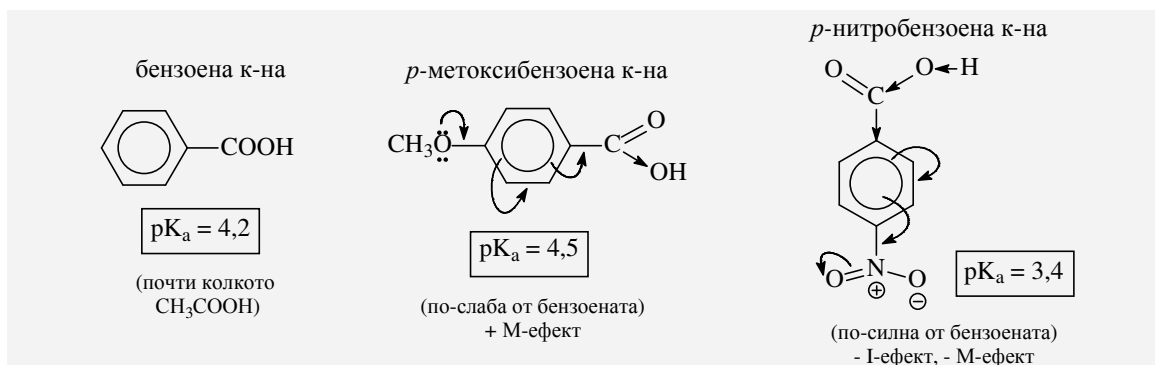
~ 10 000 пъти по-силна от оцетната

За сравнение  $\text{H}_2\text{O}$ :  $pK_a = 15,7$

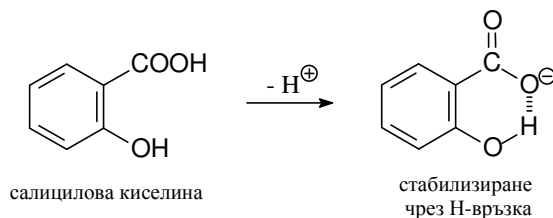
Както е известно, индукционният ефект на хлорните атоми е адитивен и в резултат на това например ди- и трихлороцетната киселина са по-силни дори от фосфорната киселина ( $pK_a = 2.15$ ).

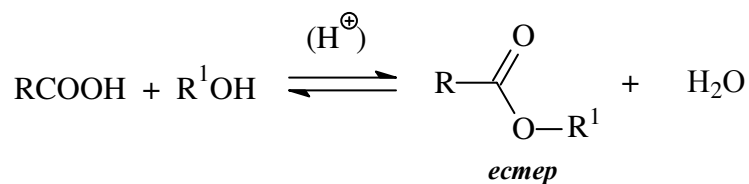


При ароматните карбоксилни киселини решаващ е мезомерният ефект. Бензоените киселини се влияят силно от +M- или -M-заместители, особено когато са в *орто*- или *пара*-положение:



Салициловата киселина ( $pK_a = 2.98$ ) е по-силна от бензоената (над 10 пъти), но това се дължи по-скоро на допълнителната стабилизация на карбоксилатния йон чрез вътрешномолекулна водородна връзка:

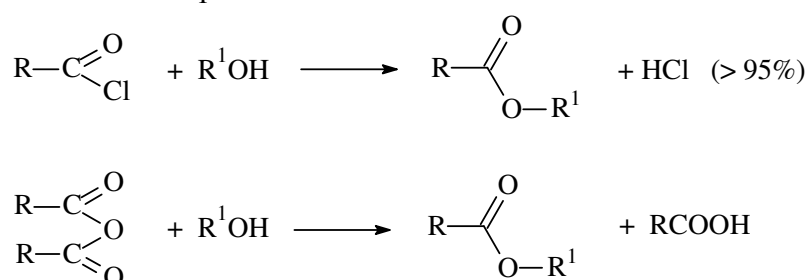


**2. ЕСТЕРИ**<sup>10</sup>(а) чрез пряка естерификация с алкохоли (R<sup>1</sup>OH):

катализатор: протонни или луисови киселини  
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>/R<sup>1</sup>OH и др.)

Механизмът на този равновесен процес е разгледан подробно в раздела „Алкохоли и феноли“.

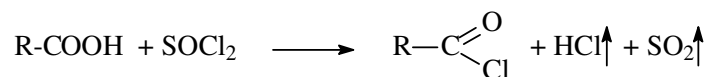
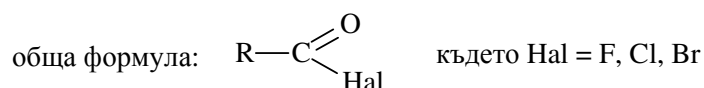
(б) чрез O-ацилиране на хидроксилна група в алкохоли или феноли с помощта на ацилхалогениди или анхидриди:



Тези реакции са необратими и дават почти количествени добиви. Забележете, че от анхидрида се оползотворява само единият ацилен остатък, а другият се отделя като свободна киселина.

**3. КИСЕЛИННИ ХАЛОГЕНИДИ** (ацилхалогениди)<sup>10</sup>:

Ацилфлуоридите са извънредно реактивоспособни и се съхраняват в специални ампули от резистентни материали (стъклото се разяжда от HF, обрзуващ се при хидролиза). Ацилдодидите са нестабилни и са практически без значение. Най-приложими са ацилхлоридите и ацилбромидите:



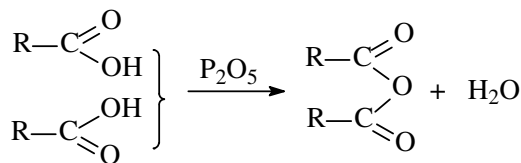
(SOCl<sub>2</sub>, SOBr<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, POCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> и др.)

Методът с тионилхлорид (SOCl<sub>2</sub>) е най-удобен, тъй като излишният тионилхлорид накрая лесно се отстранява чрез дестилация, а хлороводородът и серният диоксид, бидейки газове, излитат по време на взаимодействието и в реакционния съд остава единствено продуктът и то със задоволителна чистота.

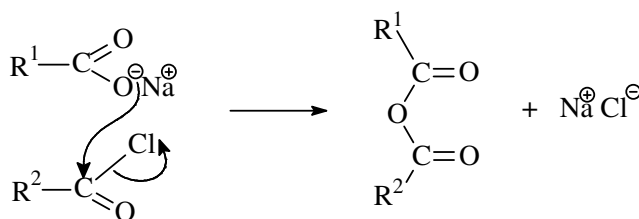
<sup>10</sup> По-подробно тези съединения се разглеждат в раздела „Функционални производни на карбоксилните киселини“. Тук са посочени главно онези методи за получаването им, които представляват химични свойства на карбоксилните киселини.

#### 4. КИСЕЛИННИ АНХИДРИДИ <sup>10</sup>

От два мола карбоксилни киселини с помощта на обезводняващо средство се получават простите (симетрични) анхидриди:

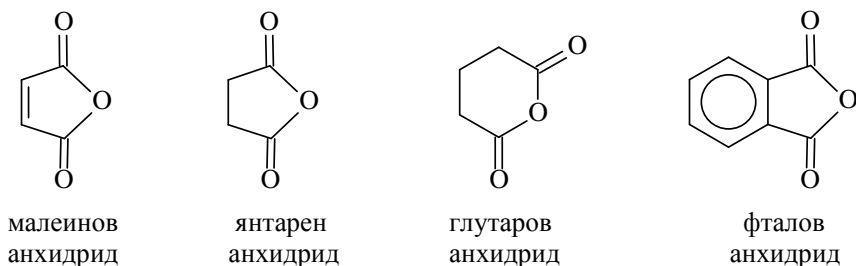


Смесени анхидриди най-лесно се синтезират от киселинен халогенид и алкален карбоксилат:



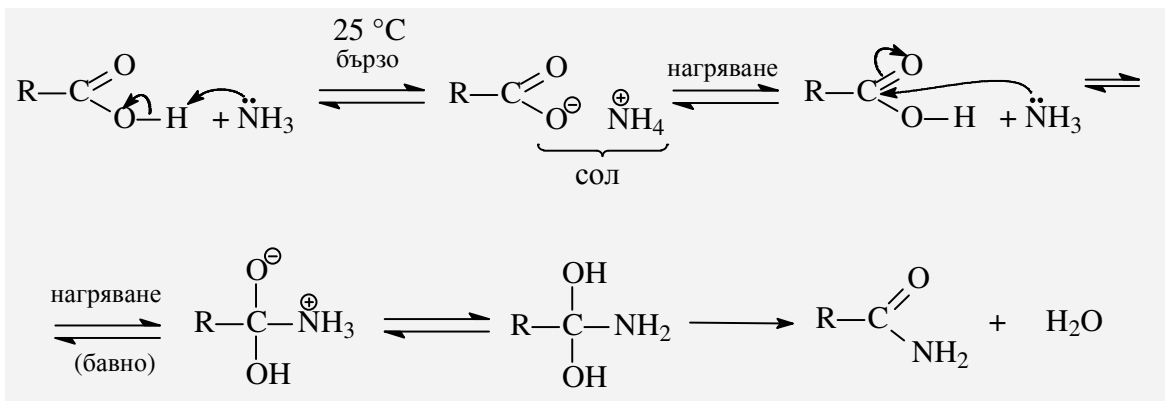
При хидролиза киселинните анхидриди дават два мола карбоксилна киселина.

Дикарбоксилните киселини лесно дават циклични анхидриди, особено когато пространствено е възможно образуването на стабилни 5-,6- или 7-атомни пръстени (тези анхидриди могат да се причислят към хетероциклените съединения с хетероатом кислород):



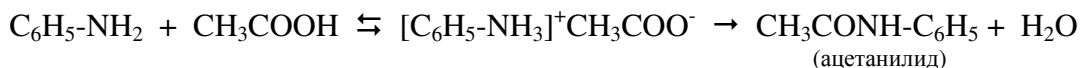
#### 5. КИСЕЛИННИ АМИДИ <sup>10</sup> (много слаби основи! защо?):

Амониевите карбоксилати (напр. амониев ацетат) са нетрайни и при нагряване се разпадат обратно на киселина и амоняк (или амин).

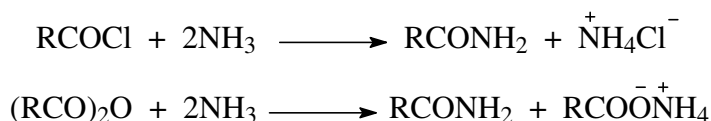


От тях при температура от порядъка на 200 °C се отделя вода и се получават амиди по горния механизъм. Аналогично протича реакцията с първични и вторични амини.

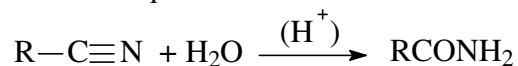
Ароматните амини не образуват с карбоксилни киселини трайни соли (защо?) и затова реагират до амиди при по-ниски температури. Характерен пример е синтезът на ацетанилид (*N*-фенилацетамид), който се осъществява още при 110-120 °C от анилин и оцетна киселина. Водата се извежда от реакционната смес чрез дестилация:



При много по-меки условия с амониак и амини реагират киселинните халогениди и анхидриди – също до амиди:



(б) при умерена хидролиза на нитрили:



По-нататъшната хидролиза на амида води до карбоксилна киселина (вж. получаване).

## 6. РЕДУКЦИЯ

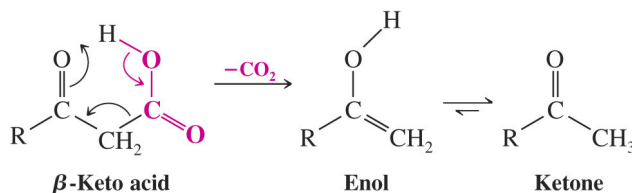
С литиевоалуминиев хидрид ( $\text{LiAlH}_4$ ) карбоксилната група се редуцира обратно до първичния алкохол, от който би се получила чрез окисление:



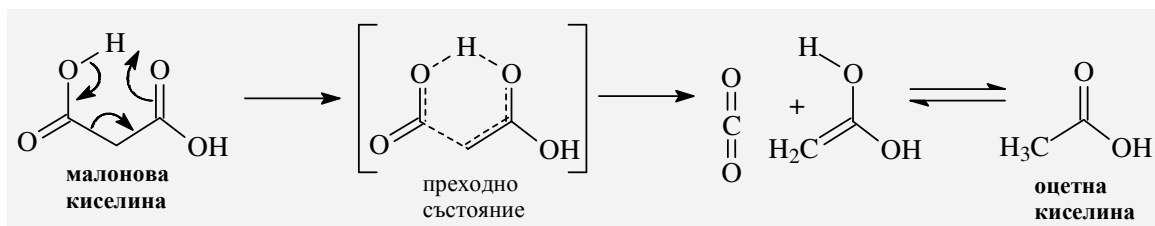
## 7. ДЕКАРБОКСИЛИРАНЕ <sup>11</sup>

Карбоксилни киселини, които на  $\alpha$ -място имат заместител с поляризирана  $\pi$ -връзка, както и  $\beta,\gamma$ -ненаситени карбоксилни киселини лесно се декарбоксилват при нагряване. Механизмът включва синхронен цикличен шест-електронен пренос. По-долу са дадени няколко типични примери на декарбоксилване:

(1)  $\beta$ -Оксокиселините (като ацетоцетната киселина,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ ) дават кетони:

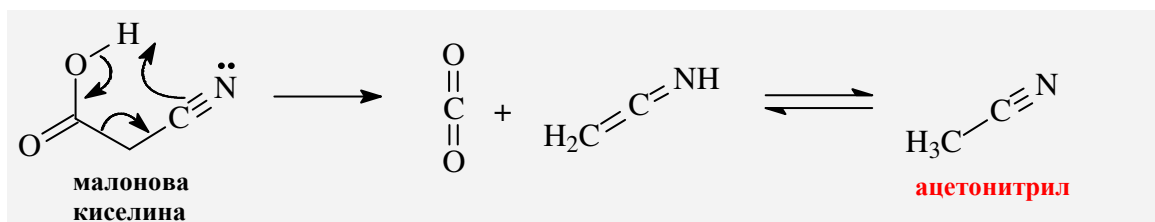


(2)  $\beta$ -Дикарбоксилни киселини, например маленова, се превръщат в монокарбоксилни киселини:



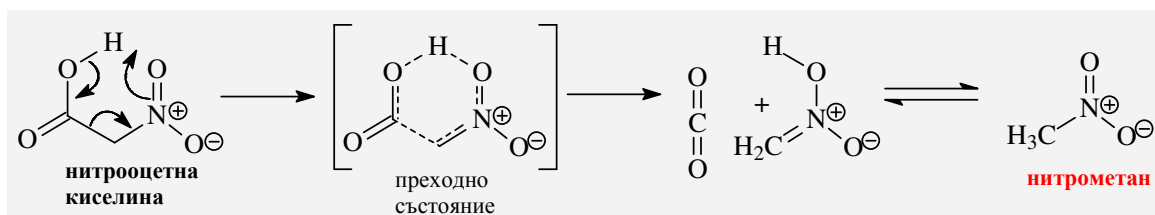
Това свойство на ацетоцетната и на малоновата киселина се използва много широко в органичния синтез<sup>11</sup>.

(3)  $\alpha$ -Цианокрбоксилни киселини, например цианоцетна киселина, лесно се декрбоксилират при нагряване до 100 °C:



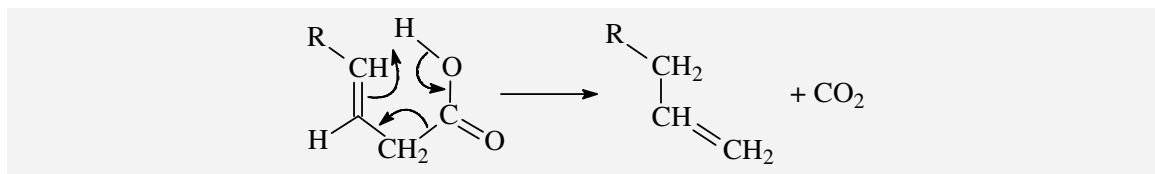
Ацетонитрилът е отличен органичен разтворител, смесва се с вода. Цианоцетната киселина се добива лесно от хлороцетна с алкален цианид (внимание – силна отрова!).

(4)  $\alpha$ -Нитрооцетна киселина и нейните аналози дават нитроалкани:



Нитрометанът е добър стандартен разтворител в лабораторията по органична химия. Това е най-удобният метод за получаването му, тъй като нитрооцетната киселина е лесно достъпна от хлороцетна киселина и натриев нитрит.

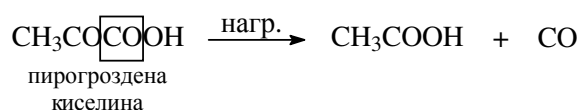
(5) 3-Бутенова киселина и нейни хомолози:



Това е метод за получаване на алкени.

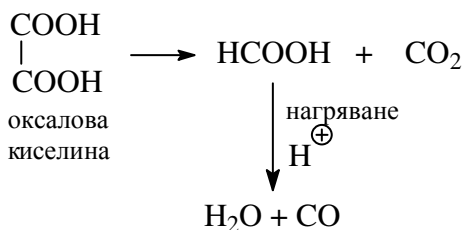
## 8. ДЕКАРБОНИЛИРАНЕ

$\alpha$ -Оксокиселините (напр. пирогроздена, глиоксалова) при нагряване отделят въглероден монооксид – декрбонилират се:



<sup>11</sup> Вж. също раздела „Ацетоцетов и малонов естер в органичния синтез”.

Оксаловата киселина при нагряване около 200 °С се разпада на два етапа – първо се декарбоксилира, а получаващата се мравчена киселина след това се декарбонилира:

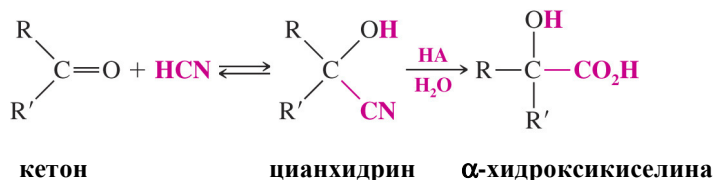


Процесът се катализира от минерална киселина (напр. сярна). Това е лабораторен метод за генериране на газообразен въглероден монооксид (внимание – коварна силна отрова!).

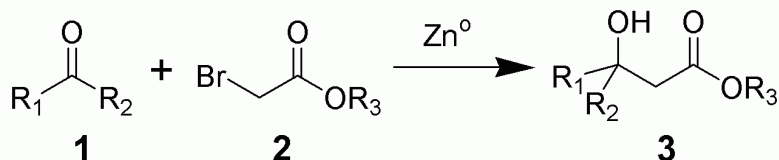
## ХИДРОКСИКИСЕЛИНИ

### Получаване:

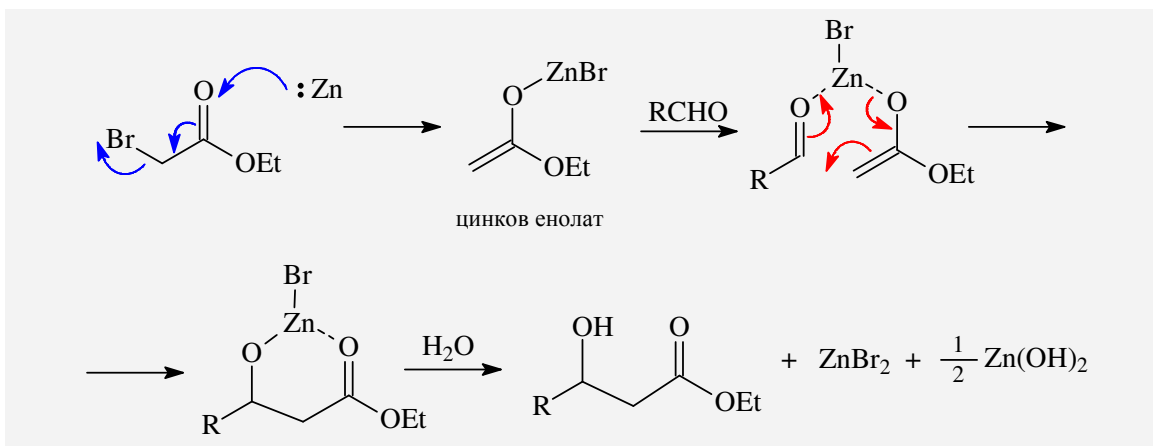
(а) Чрез хидролиза на цианхидрини се получават α-хидрокси киселини:



(б) Реакция на Реформатски<sup>12</sup> – синтез на β-хидрокси киселини от α-бромокарбоксилни естери и цинков прах:



*Механизъм:* от α-бромокарбоксилния естер **2** междинно се образува органоцинково съединение (енолат), което се присъединява нуклеофилно към алдехида или кетона (**1**). За простота механизъмът по-долу е даден на примера на етил-α-бромоацетат с алдехид (R-CHO):



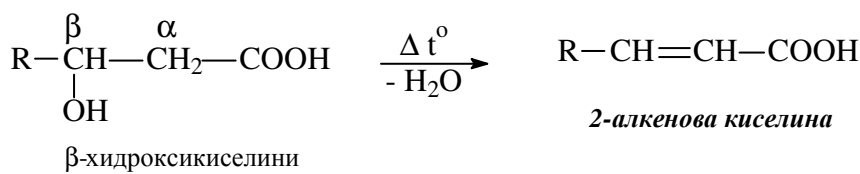
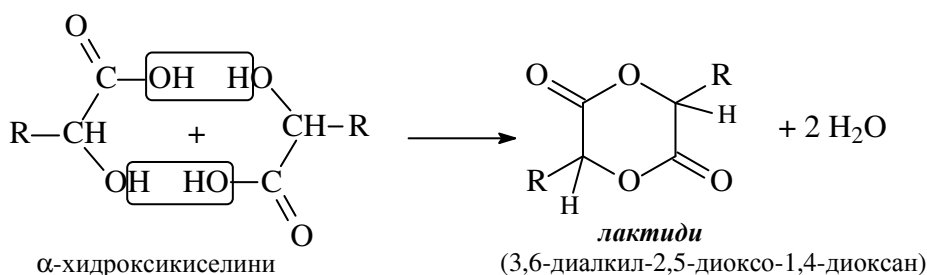
<sup>12</sup> Сергей Николаевич Реформатский (1860 – 1934) – руски химик, ученик на Зайцев.

Полученият естер на  $\beta$ -хидроксикиселината се превръща в самата киселина след хидролиза.

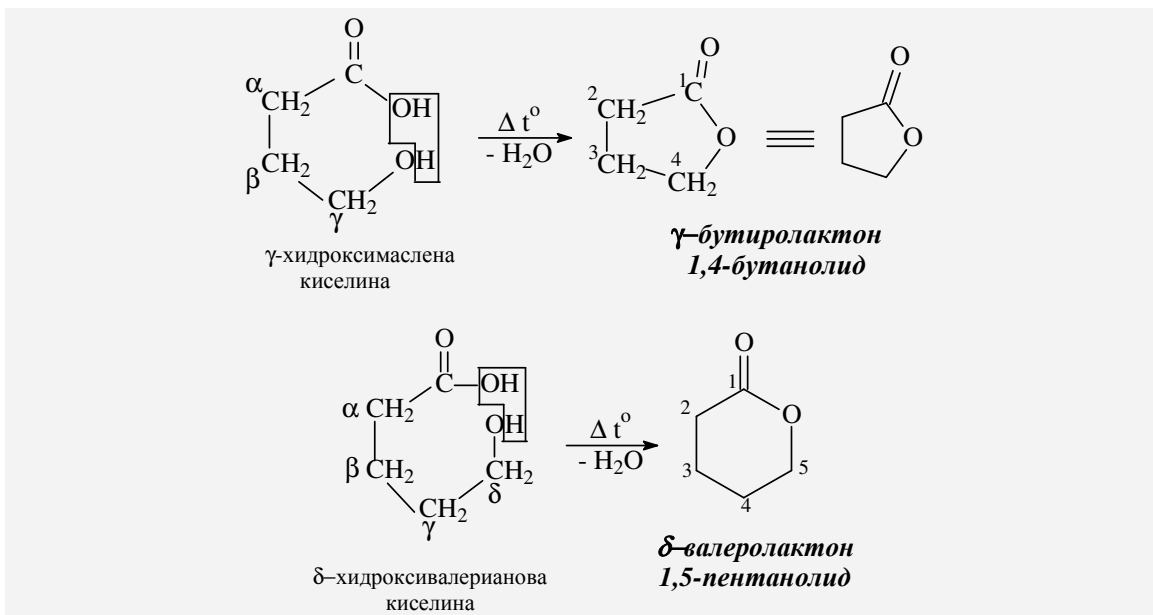
### Химични свойства на хидроксиалкановите киселини

**Обезводняване** (дехидратация). Може да протече междумолекулно или вътрешномолекулно в зависимост от мястото на хидроксилната група по веригата. При това  $\alpha$ -хидроксикиселините дават т. нар. **лактиди**,  $\beta$ -хидроксикиселините –  **$\alpha,\beta$ -ненаситени киселини**,  $\gamma$ - и  $\delta$ -хидроксикиселините – съответно  **$\gamma$ - и  $\delta$ -лактони**, а  $\epsilon$ -хидроксикиселините се превръщат по правило в **линейни полиестери**.

**ЛАКТИДИ** – от  $\alpha$ -хидроксикиселини:



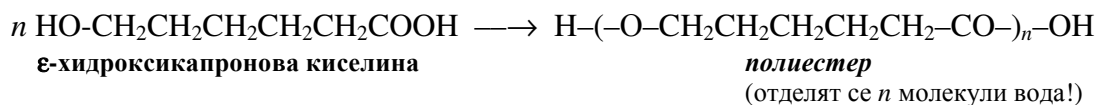
**ЛАКТОНИ** – от  $\gamma$ - и  $\delta$ -хидроксикиселини:



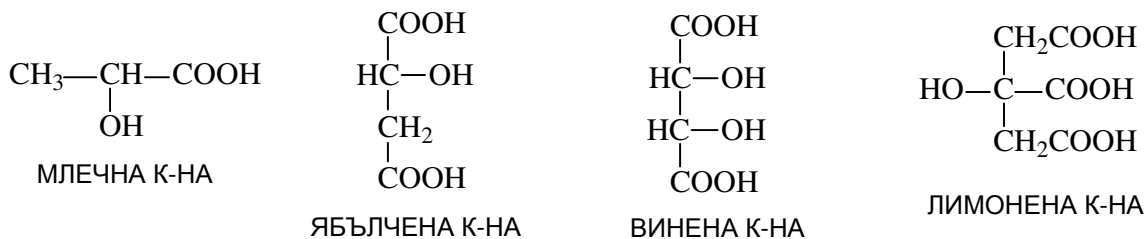
Систематично лактоните се наименуват като **олиди**. Всъщност те представляват вътрешномолекулни циклични естери и имат аналогични химични свойства.



**ПОЛИЕСТЕРИ** – от ε-Хидроксикиселини и от киселини с още по-отдалечена хидроксилна група:



По-важните хидроксикиселини са: млечна, ябълчена, винена, лимонена, салицилова (за строеж и наименования – вж. Таблицата на по-важните карбоксилни киселини).



L-(+)-Млечната киселина или (*S*)-млечната киселина е единият стереоизмер<sup>13</sup>, а другият, с огледален образ на конфигурацията, е D-(–)-млечната киселина или (*R*)-млечната киселина. L-(+)-Млечната киселина всъщност е биологически важният стереоизмер (натрупва се в мускулите при физическо натоварване; съдържа се в киселото мляко и т. н.). Ябълчената и винената киселина също имат стереоизомери. Изучени са лявовъртящата, дясновъртящата и мезо-винената киселина<sup>12</sup>. Рацемичната смес (смес от равни количества лявовъртящ и дясновъртящ изомер) на винените киселини се нарича **гроздена киселина** (*Acidum uvicum*). Молекулата на лимонената киселина е ахирална и следователно няма стереоизомери.

**АМИНОКИСЕЛИНИ.** Поради особено голямото им значение за биологията, биохимията, фармацията и фармакологията, **аминокиселините** се разглеждат по-подробно в други раздели на учебната програма.<sup>14</sup>

Обърнете внимание, че подобно на хидроксикиселините, **аминокиселините** при нагряване също се обезводняват, като се превръщат съответно в 2,5-диоксопиперазини, ненаситени киселини, **лактами** и полиамиди в зависимост от отдалечеността на аминогрупата от карбоксилната група.

И. Иванов © 28 август 2011  
 Допълнения и подобрения: 11 април 2016  
 Bookmarks: 05.08.2016

<sup>13</sup> Стереохимията на хидроксикиселините се обсъжда по-подробно в раздела „Пространствена изомерия (стереоизомерия)“.

<sup>14</sup> Вж. „Аминоалкохоли, аминофеноли и аминокиселини“; ~~бъдещият~~ раздел „Пептиди. Биологични (протеиногенни) α-аминокиселини. Синтез на полипептиди“ е ~~в процес на подготовка.~~  
 вече публикуван (юли 2016 г.)