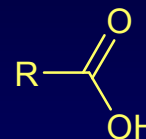
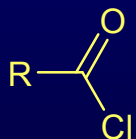


Карбоновые кислоты

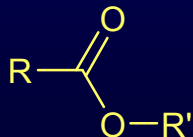
Карбоновые кислоты



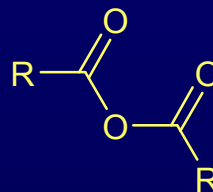
Наиболее
распространенные
производные
карбоновых кислот



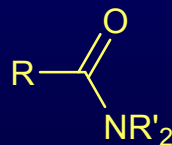
хлорангидриды
карбоновых кислот



сложные эфиры
карбоновых кислот



ангидриды
карбоновых кислот

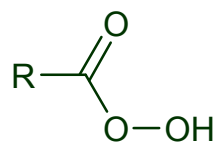


амиды
карбоновых кислот

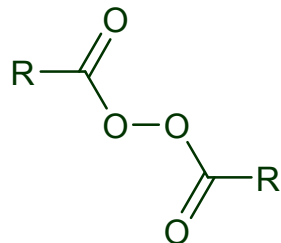


нитрилы

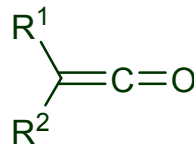
Производные карбоновых кислот



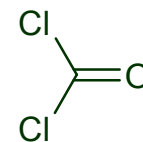
надкислота



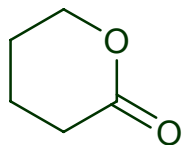
ангидрид надкислоты
(ацетилпероксид)



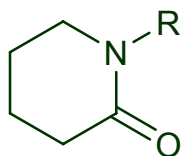
кетен



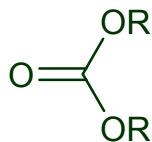
фосген



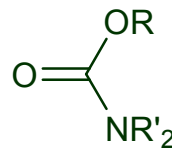
лактон



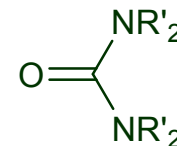
лакта́м



карбонат

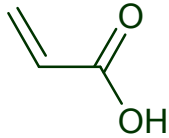


уретан

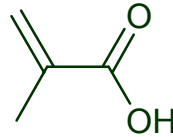


мочевина

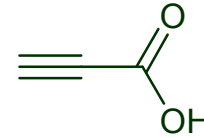
Непредельные и ароматические карбоновые кислоты



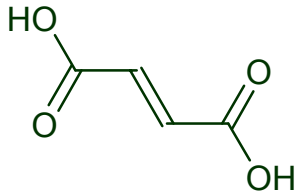
акриловая
кислота



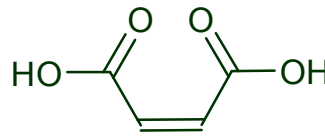
метакриловая
кислота



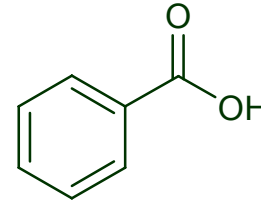
пропаргиловая
кислота



фумаровая
кислота



малеиновая
кислота

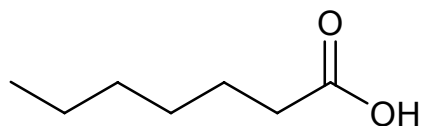


бензойная
кислота

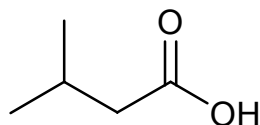
Номенклатура

Номенклатура IUPAC

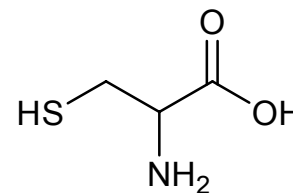
Карбоновые кислоты называют, выбирая за основу наиболее длинную цепь, содержащую карбоксильную группу, и добавляя окончание *-овая кислота*; углеродному атому карбоксильной группы приписывают номер 1



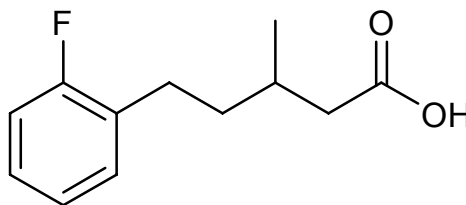
гептановая
кислота



3-метилбутановая
кислота



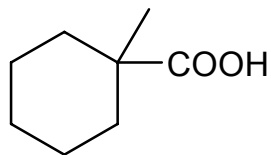
2-амино-3-
меркаптопропановая кислота



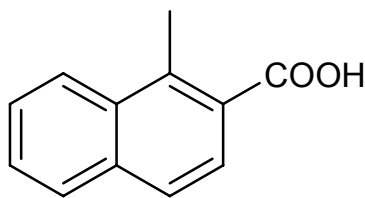
3-метил-5-(2-фторфенил)пентановая
кислота

Номенклатура IUPAC

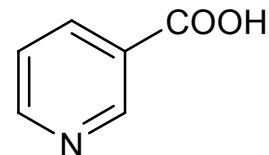
Если карбоксильная группа непосредственно присоединена к циклическому фрагменту, название строится с использованием окончания *-карбоновая кислота*.



1-метилцилогексан-
карбоновая кислота



1-метилнафталин-2-
карбоновая кислота



пиридин-3-карбоновая
кислота

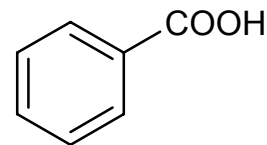
Для некоторых кислот используются тривиальные названия.



муравьиная
кислота



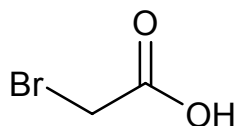
уксусная
кислота



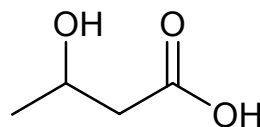
бензойная
кислота

Тривиальная номенклатура

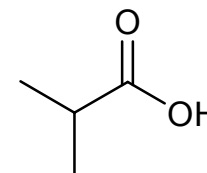
Карбоновые кислоты называют, используя обозначения заместителей греческими буквами α , β , γ и т.д., а также тривиальные названия кислот



α -бромуксусная кислота

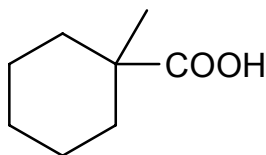


β -гидроксимасляная кислота

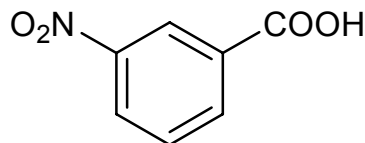


изомасляная кислота

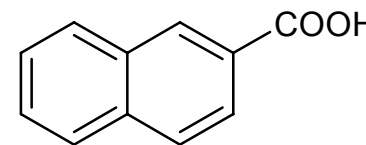
Циклические и ароматические карбоновые кислоты



α -метилциклогексан-карбоновая кислота



мета-нитробензойная кислота



β -нафтойная кислота

	Название	Происхождение названия	т. кип.	т. пл.
1	Муравьиная	лат. formica - муравьи	100.7	8.4
2	Уксусная	лат. acetum - уксус	118.2	16.6
3	Пропионовая	греч. proto - первый. pion - жир	141.4	-20.8
4	Масляная	лат. butyrum - масло	164.1	-5.5
5	Валериановая	корень валерианы	186.4	-34.5
6	Капроновая	лат. caper - коза	205.4	-3.9
7	Энантовая	греч. oenanthe - цветок винограда	223.0	-7.5
8	Каприловая	лат. caper - коза	239.3	16.3
9	Пеларгоновая	пеларгония (герань)	253.0	12.0
10	Каприновая	лат. caper - коза	268.7	31.3
11	Ундекановая	11	280	28.5
12	Лауриновая	laurel - лавр		43.2
13	Тридекановая	13		41.6
14	Миристиновая	myristica fragrans - мускатный орех		54.4
15	Пентадекановая	15		52.3
16	Пальмитиновая	пальмовое масло		62.8
17	Маргаритиновая	греч. margaron - жемчуг		61.2
18	Стеариновая	греч. stear - сало		69.6

Полужирным выделены тривиальные названия

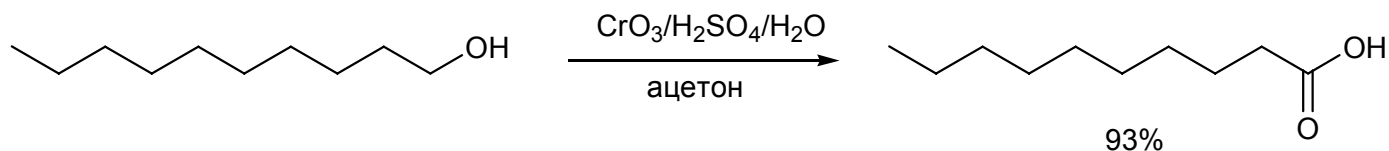
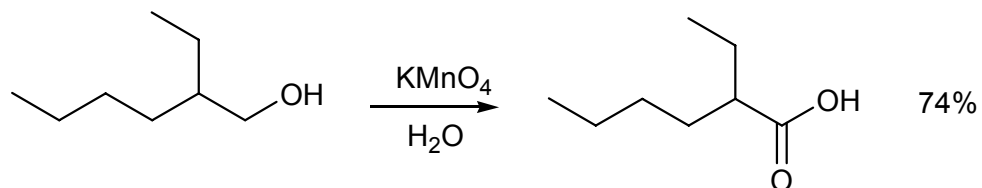
Методы получения

1. Окисление первичных спиртов

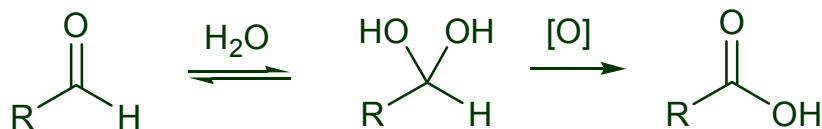
Первичные спирты окисляются до карбоновых кислот реагентом Джонса или перманганатом калия в кислой или нейтральной среде и в присутствии воды.



Примеры реакций:

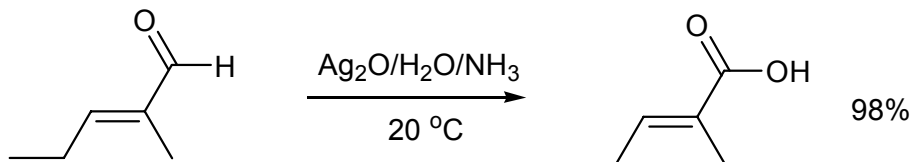
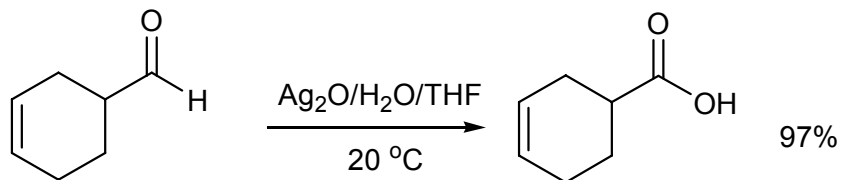
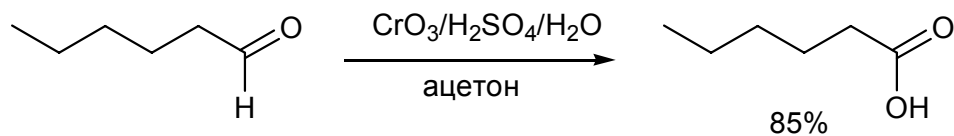


2. Окисление альдегидов

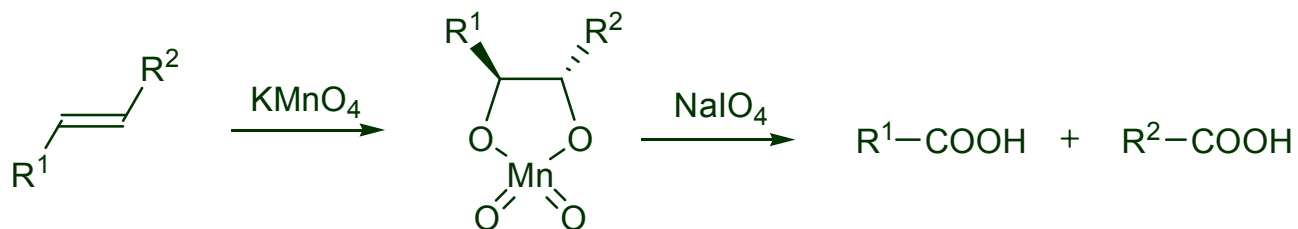


Для окисления альдегидов используются реагенты на основе KMnO_4 , CrO_3 , а также оксид серебра.

Примеры реакций:

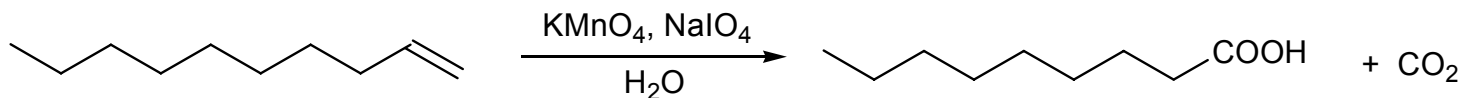


3. Окислительное расщепление алкенов



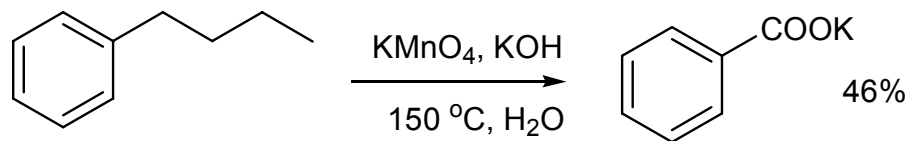
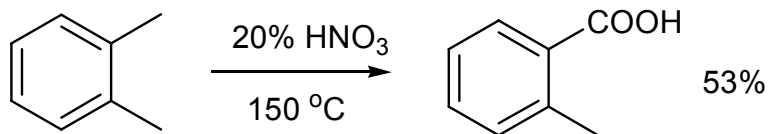
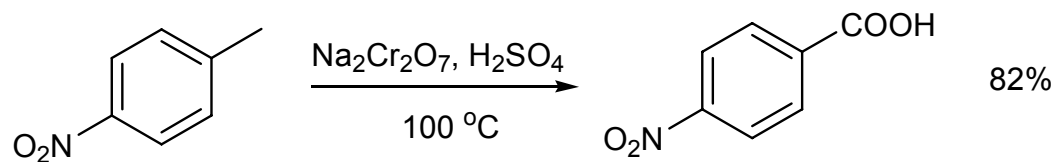
Алкены, имеющие при двойной связи один атом углерода, при окислительной деструкции образуют карбоновые кислоты. Современный метод окислительной деструкции алкенов основан на использовании смеси $KMnO_4$ и $NaIO_4$ в водном ацетоне в нейтральной среде.

Пример реакции:

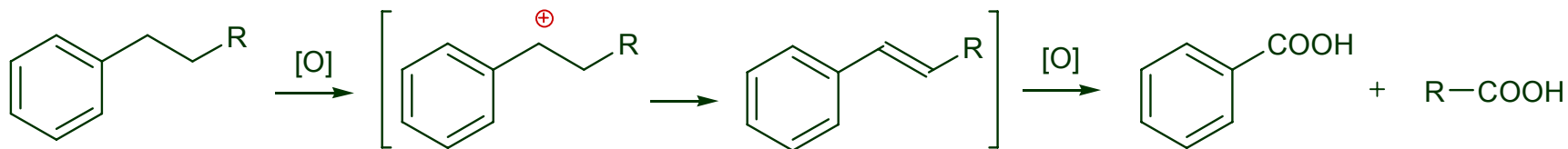


4. Окисление алкилбензолов и других алкиларенов

Первичные и вторичные алкильные группы, присоединенные к бензольному кольцу, окисляются до карбоксильной группы.

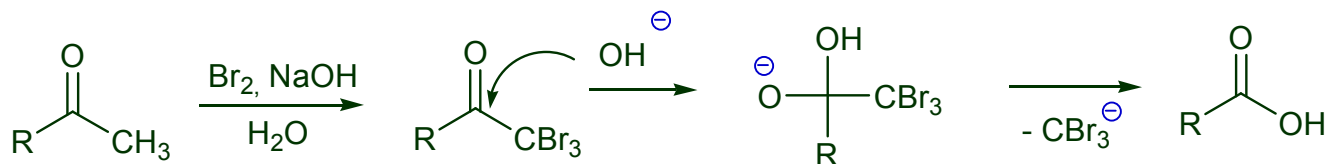


Предполагаемая схема реакции:

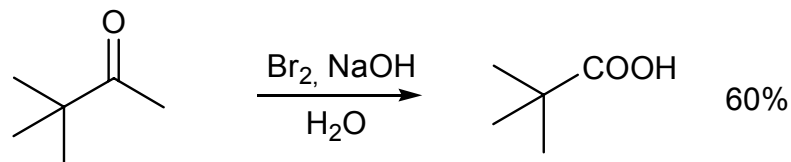


5. Галоформная реакция

Механизм реакции:

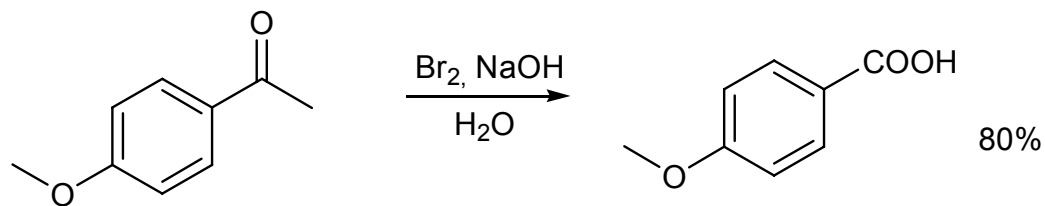


Примеры реакций:

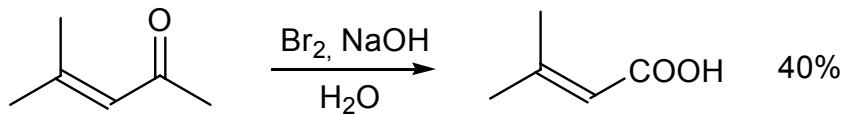


ПИНАКОЛИН

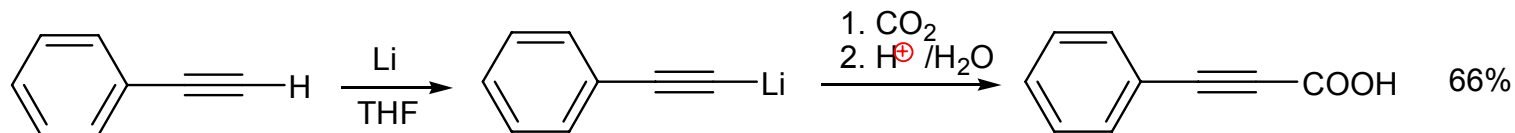
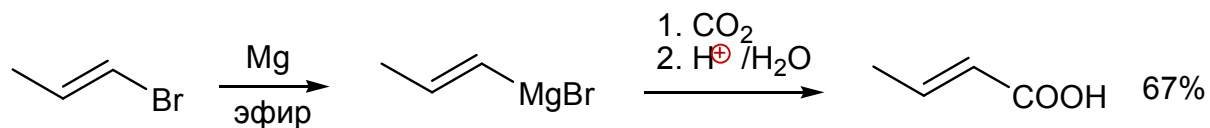
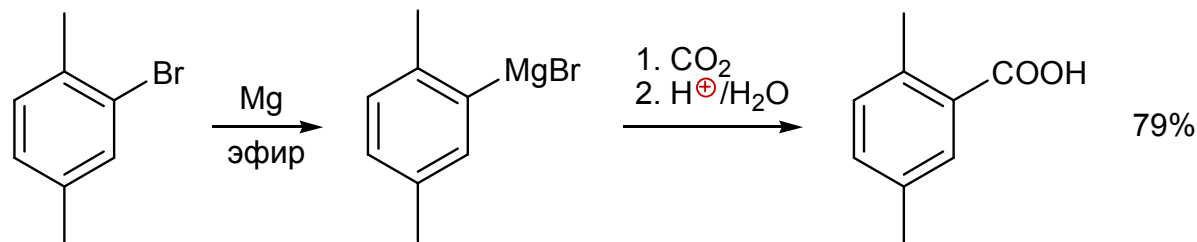
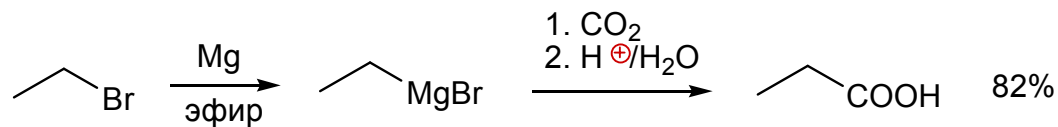
ПИВАЛЕВАЯ
КИСЛОТА



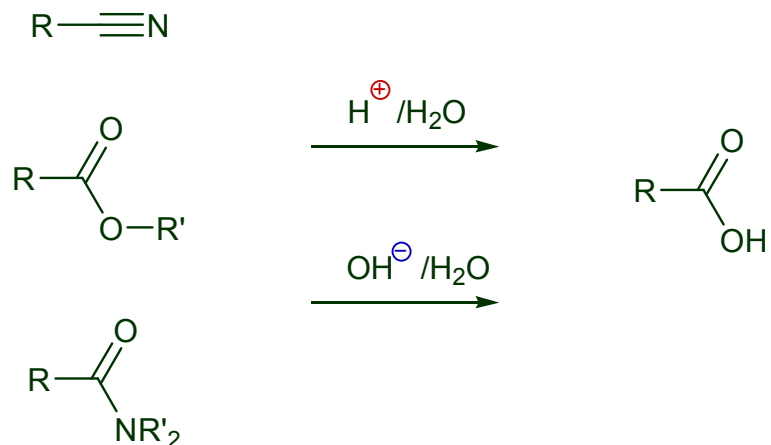
АНИСОВАЯ КИСЛОТА



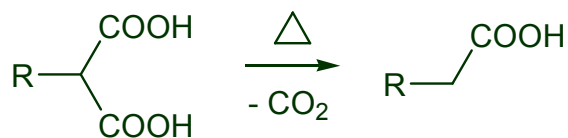
6. Взаимодействие литий- и магнийорганических соединений с CO₂.



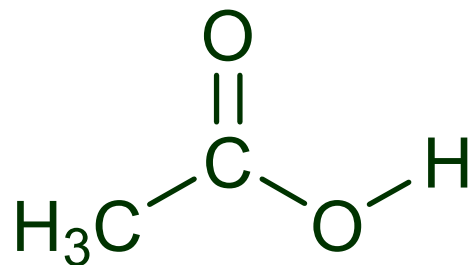
7. Гидролиз нитрилов, сложных эфиров, амидов и других производных карбоновых кислот



8. Декарбоксилирование дикарбоновых кислот



Строение карбоновых кислот



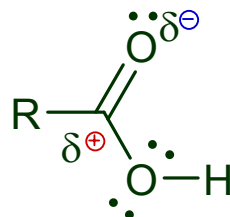
Длина связи, А:

C=O	1.25
C—O	1.31
C—C	1.52
O—H	0.95

Валентные углы, град:

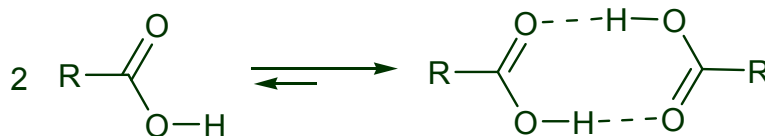
C—C=O	119
O—C—C	119
O—C=O	122

Распределение электронной плотности в карбоновых кислотах:

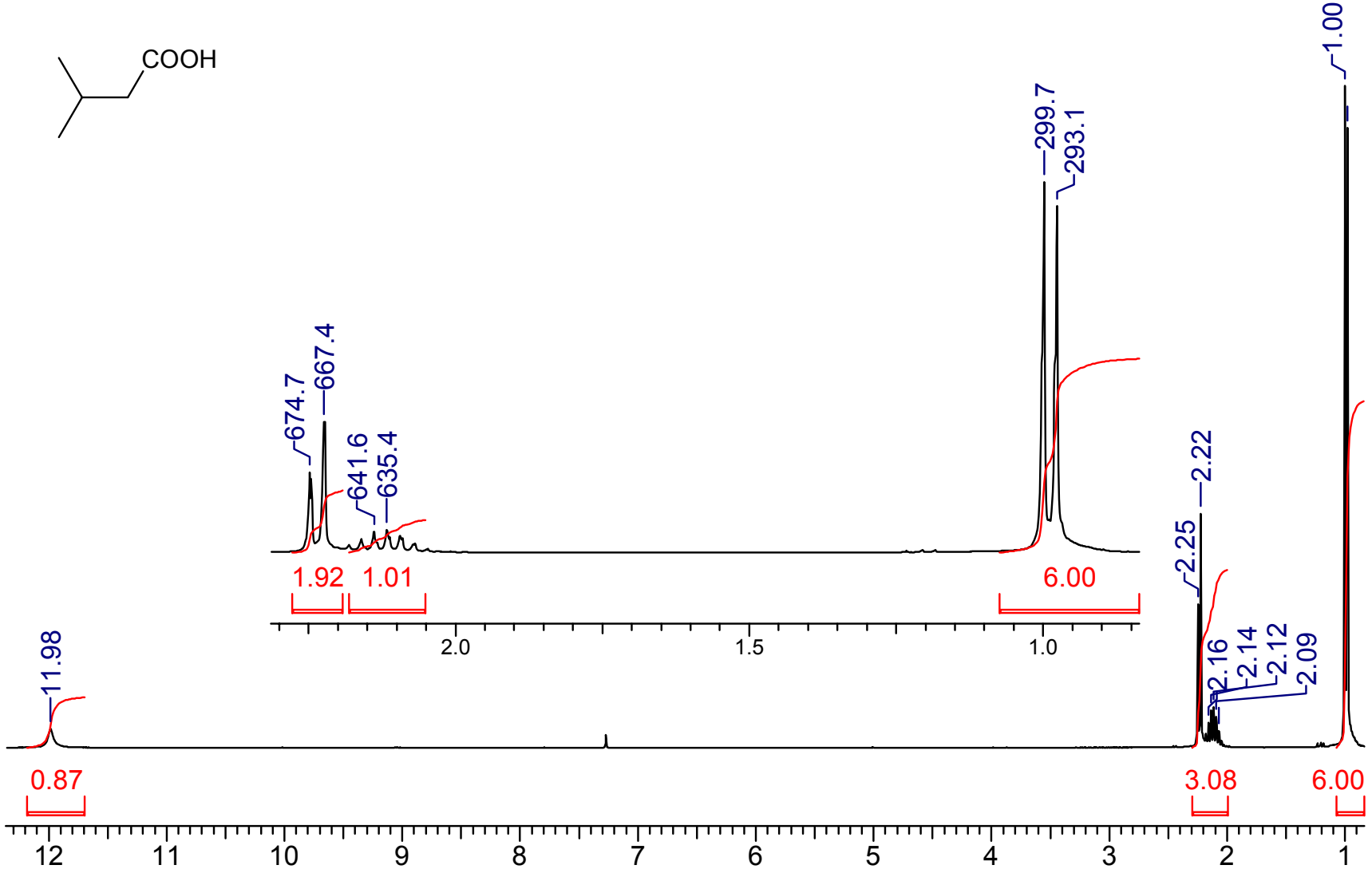
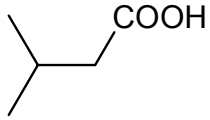


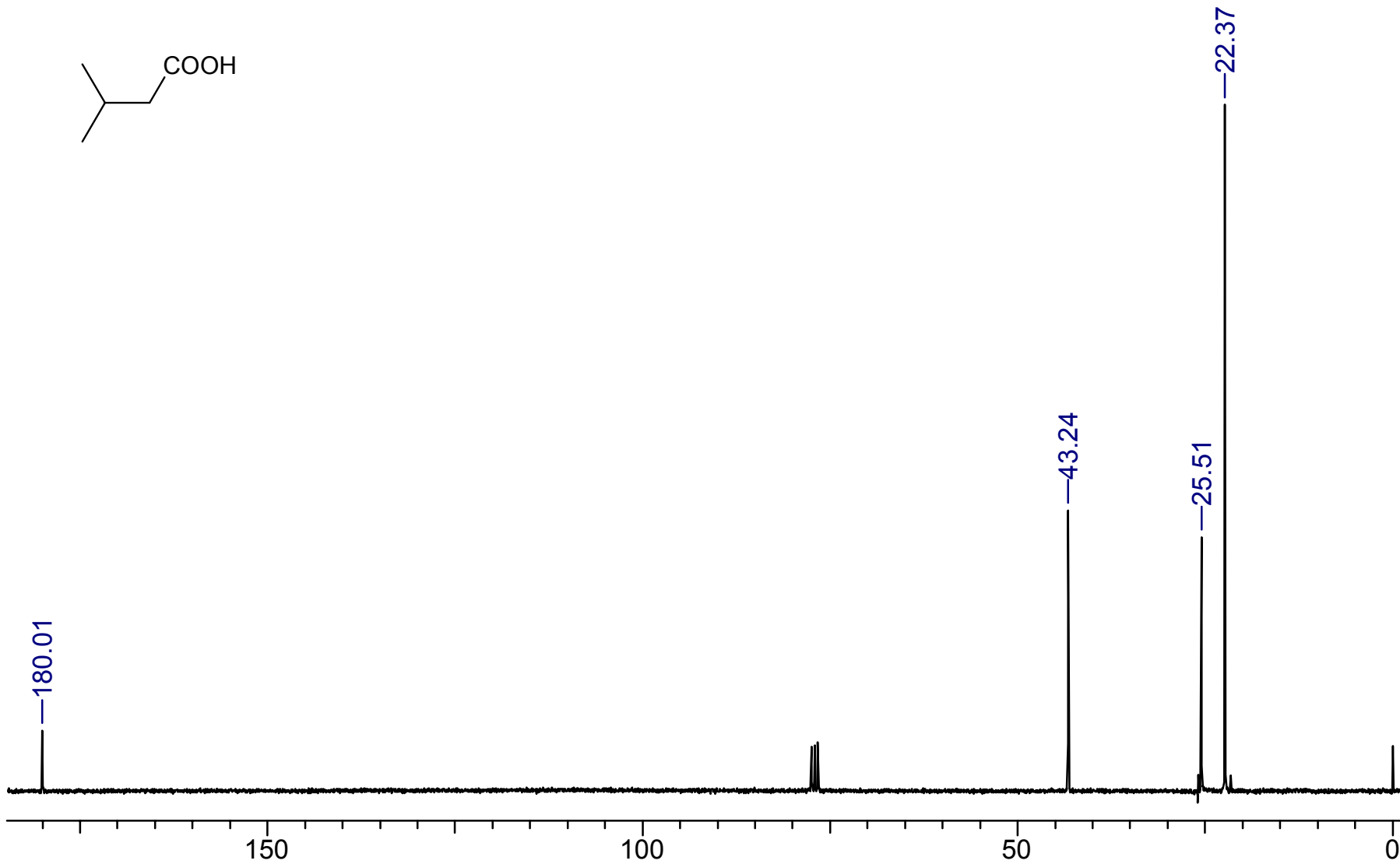
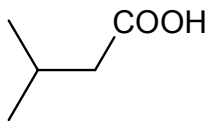
Аналогично карбонильным соединениям, в карбоновых кислотах карбонильная группа поляризована.

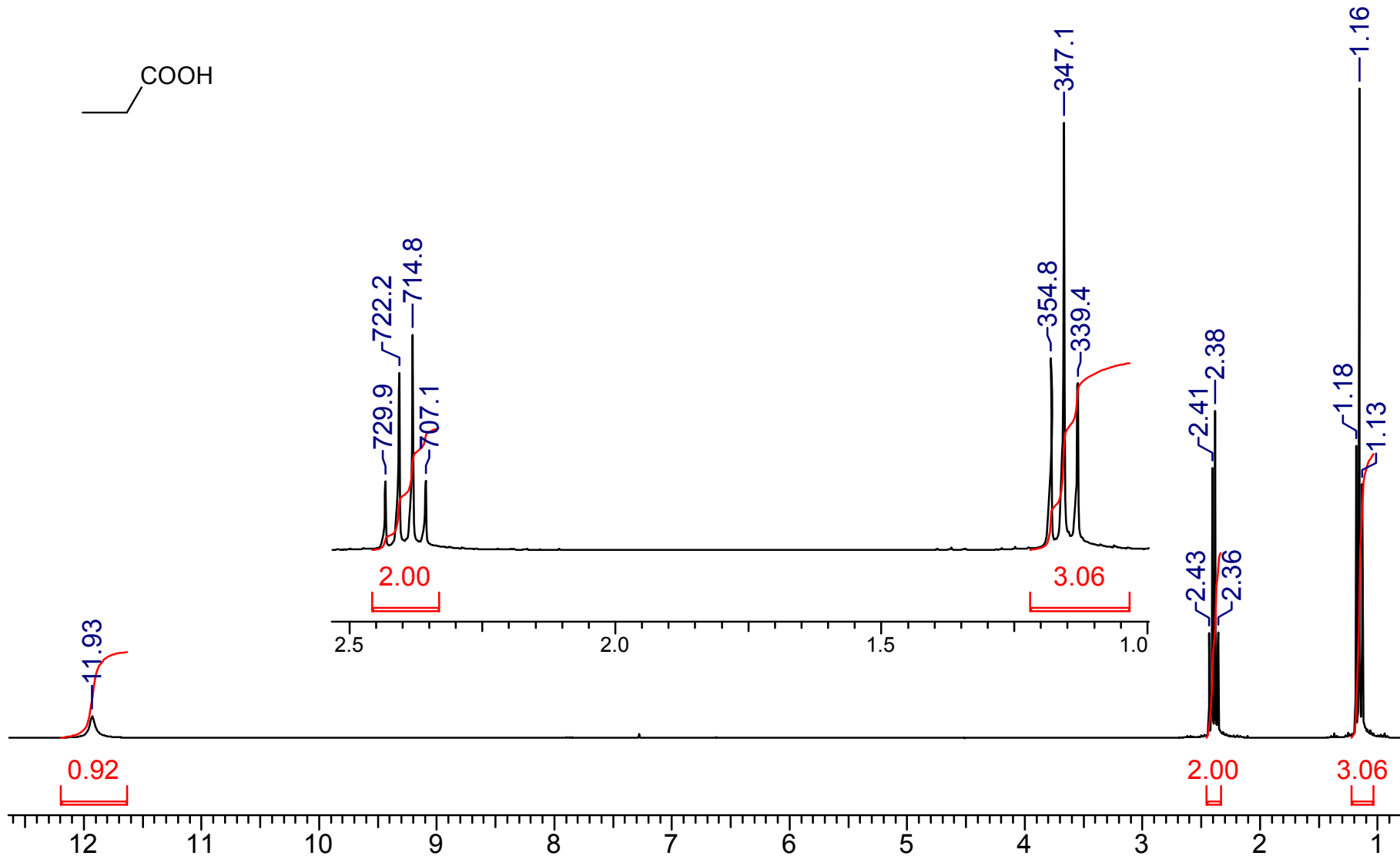
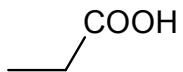
В твердом, жидком состоянии и даже в парах карбоновые кислоты находятся в виде димеров, в которых они связаны двумя очень прочными водородными связями.

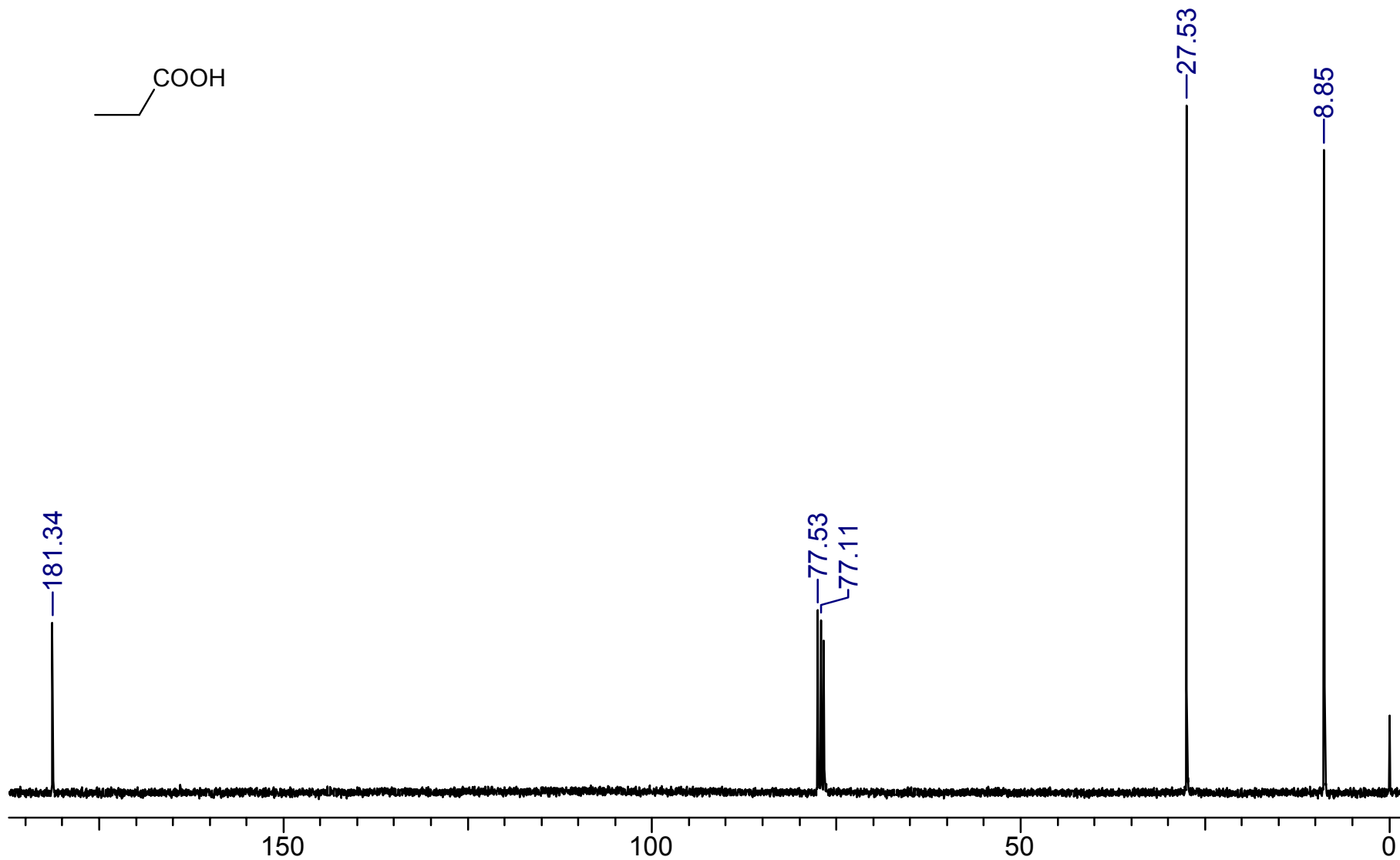
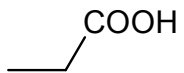


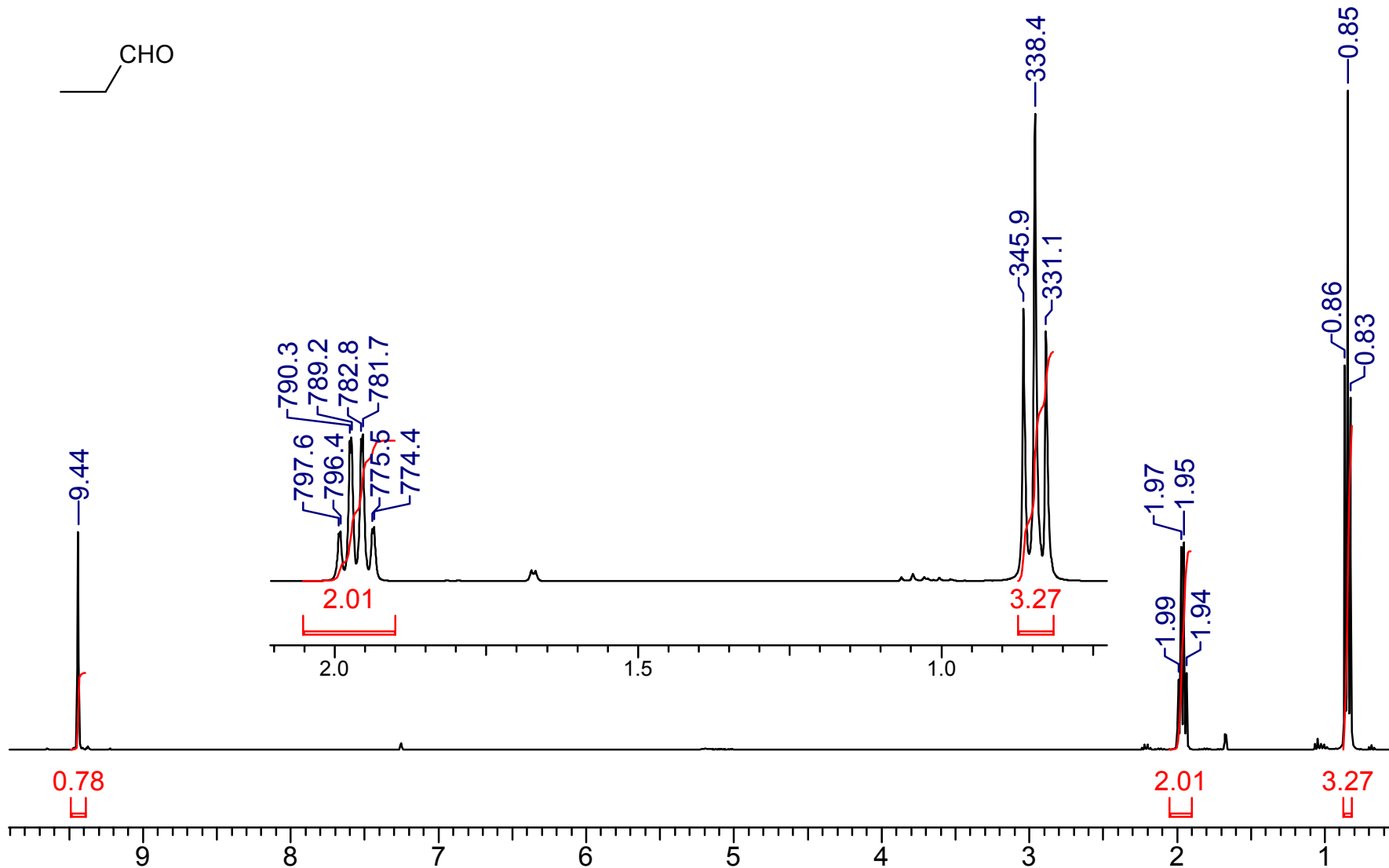
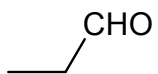
Спектры ЯМР карбоновых кислот

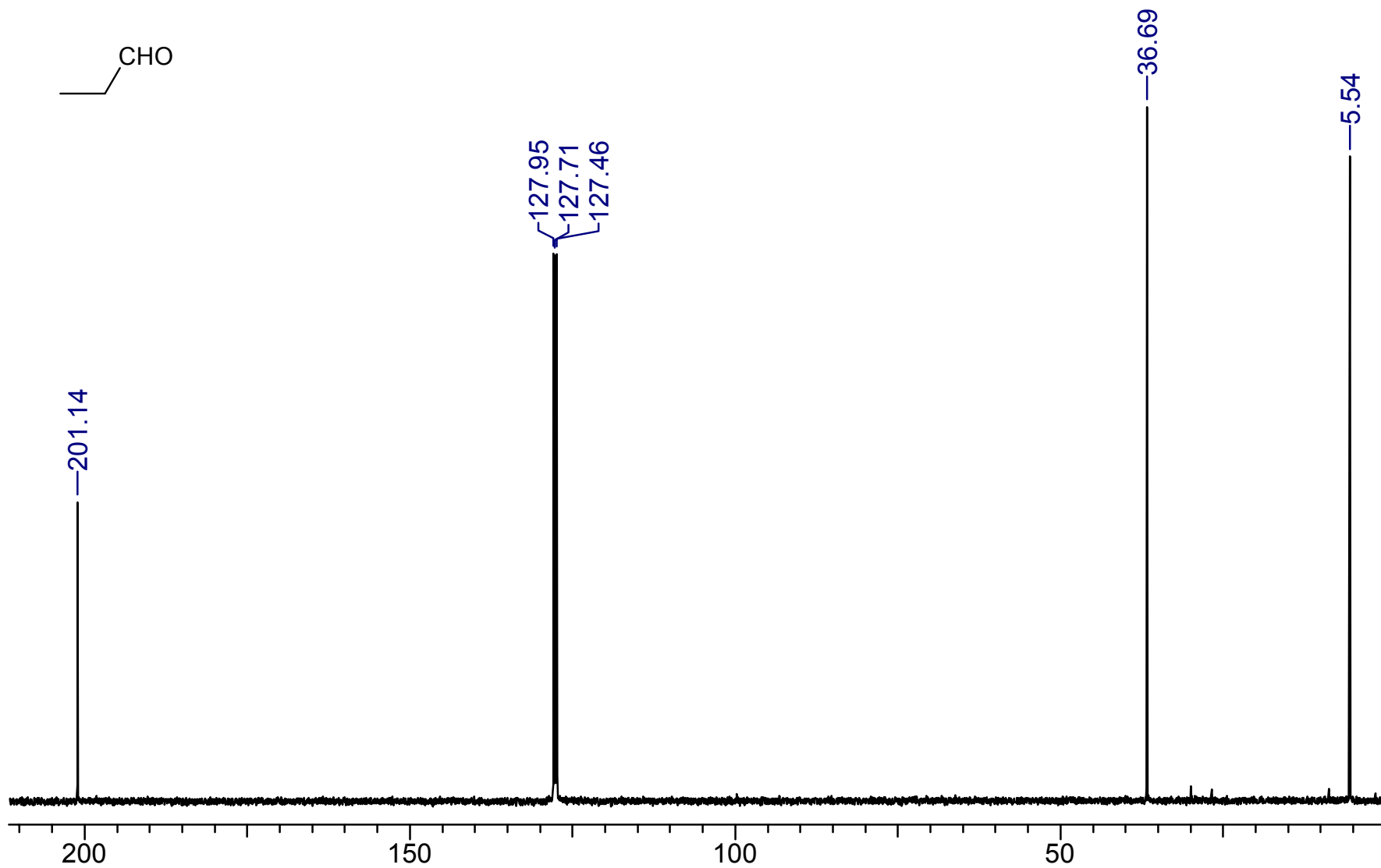
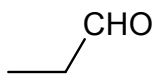


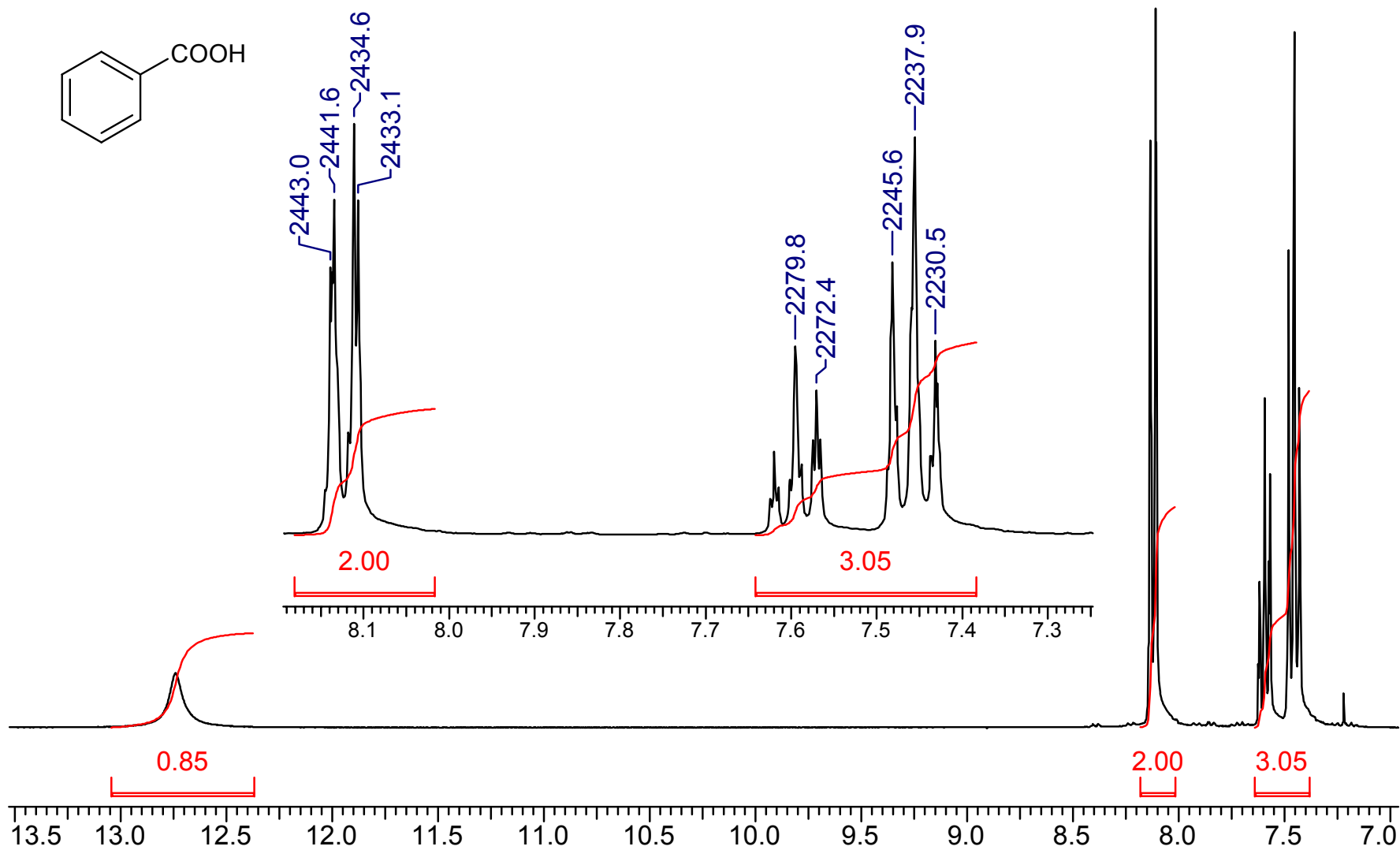
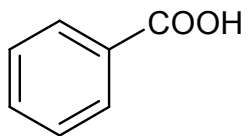


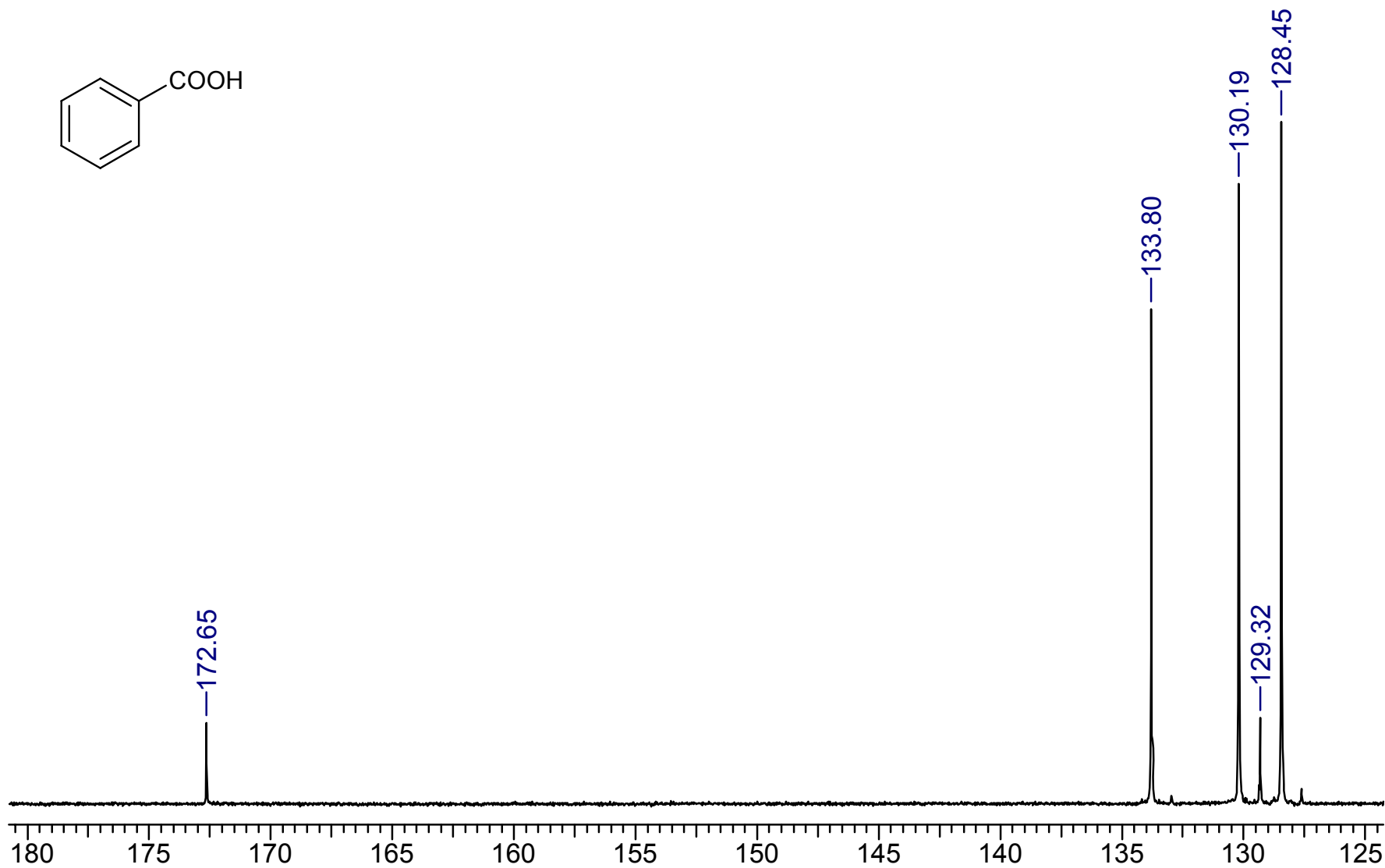
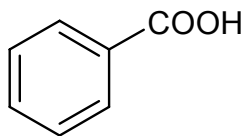


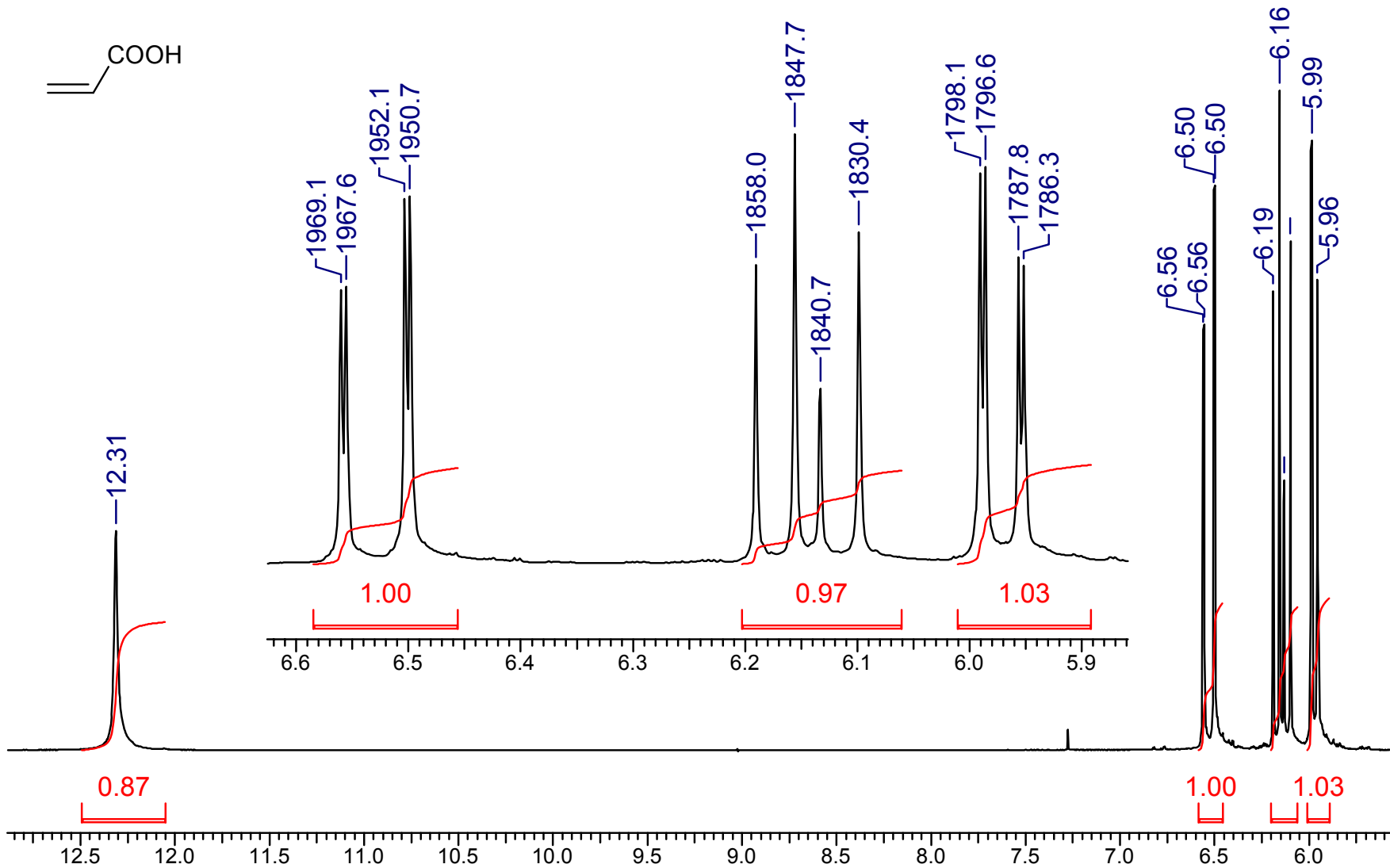
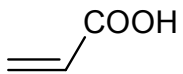


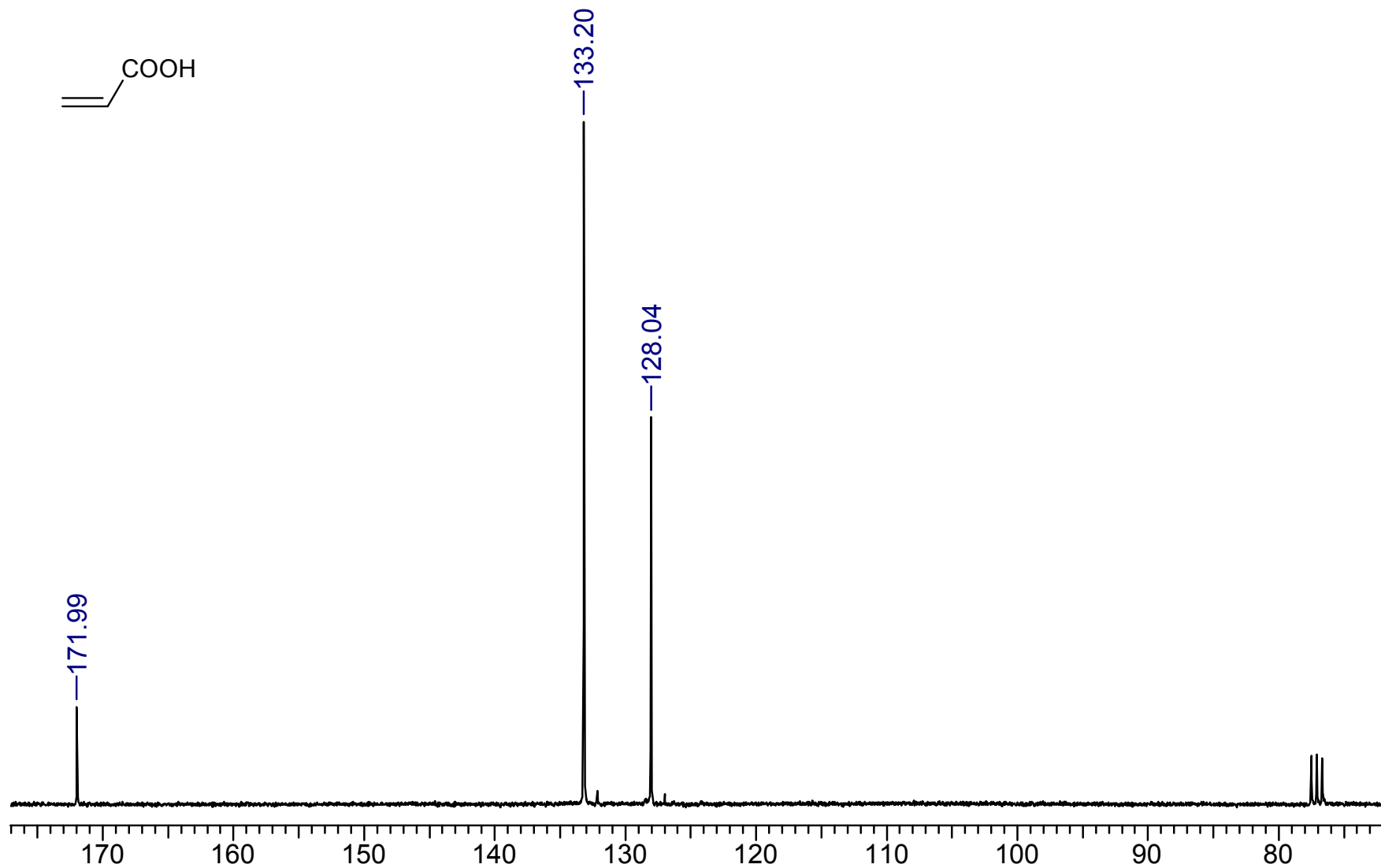
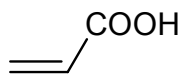






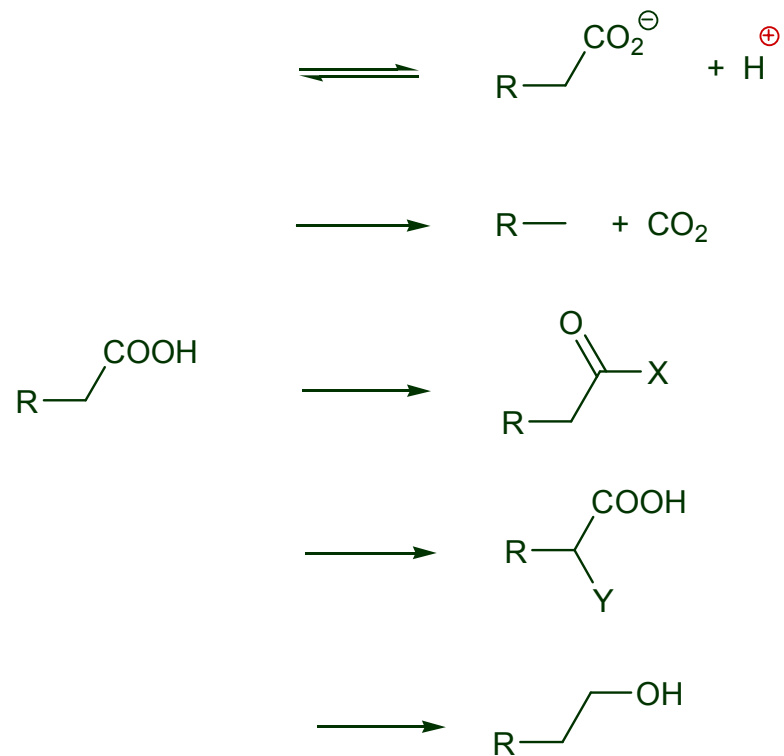






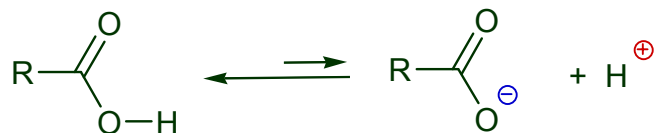
Химические свойства

Основные направления химических превращений карбоновых кислот:

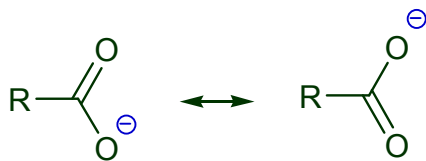


1. Диссоциация карбоновых кислот

Насыщенные карбоновые кислоты относятся к слабым кислотам с pK_a около 5. Для уксусной кислоты $pK_a = 4.74$, что соответствует степени диссоциации порядка 1% в 0.1 М водном растворе.

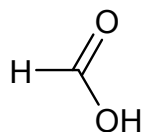
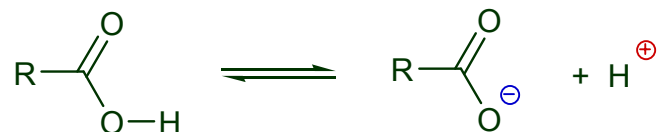


В карбоксилат-ионе, образуемом при диссоциации карбоновой кислоты, отрицательный заряд делокализован в равной мере между обоими атомами кислорода

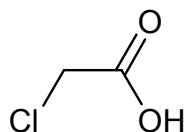


В формиат-ионе обе $C—O$ связи равны по длине, и длина этой связи (1.27 Å) оказывается промежуточной между длинами связей $C=O$ (1.20 Å) и $C—O$ (1.34 Å) в муравьиной кислоте.

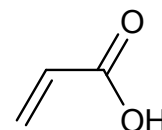
Величины рKa некоторых карбоновых кислот в воде при 25 °С



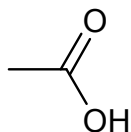
3.75



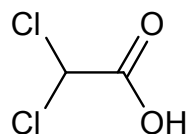
2.86



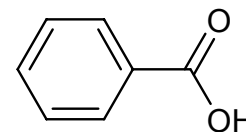
4.65



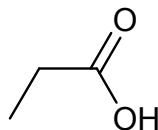
4.74



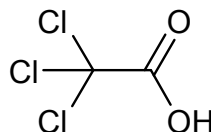
1.26



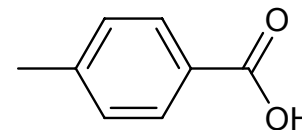
4.20



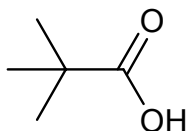
4.87



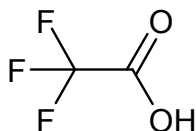
0.64



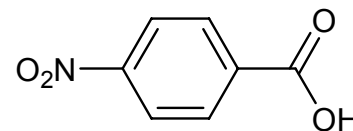
4.37



5.03



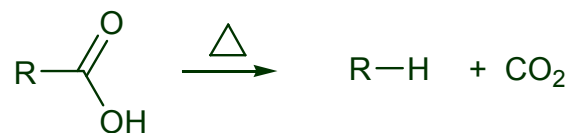
0.23



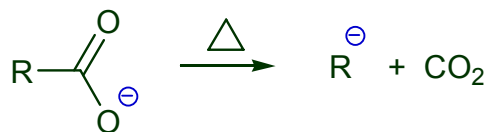
3.43

2. Декарбоксилирование карбоновых кислот

Некоторые карбоновые кислоты способны к декарбоксилированию при умеренно высоких температурах (100-200 °С)

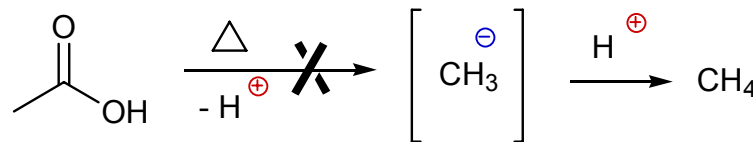
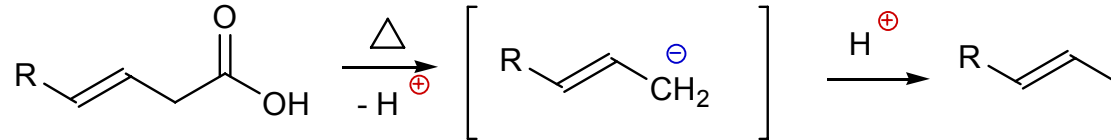
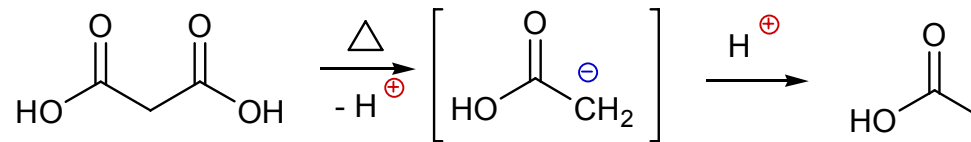
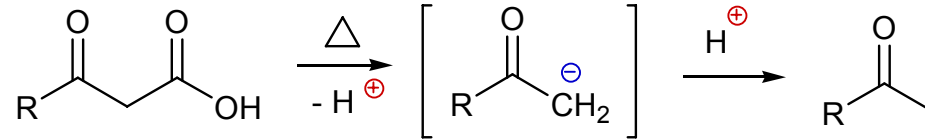


Упрощенная схема процесса:



Поскольку интермедиатом этого процесса является карбанионная частица, то наиболее легко идут реакции, в которых этот карбанион стабилизируется какой-либо соседней электроакцепторной группой

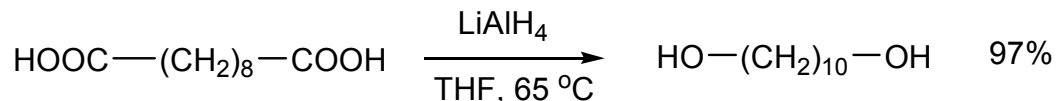
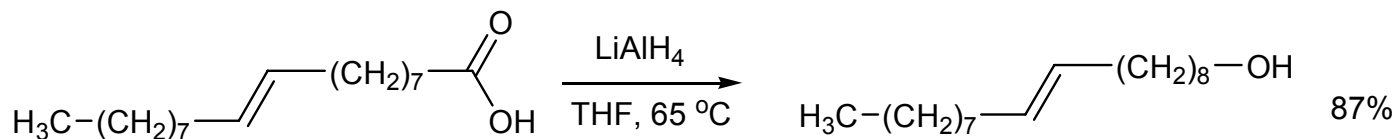
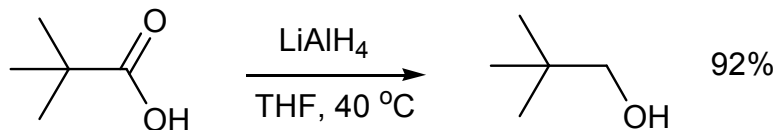
Примеры реакций:



3. Восстановление карбоновых кислот

Карбоновые кислоты восстанавливаются до первичных спиртов с помощью LiAlH_4 . Восстановление идет в более жестких условиях, чем это требуется для восстановления альдегидов и кетонов.

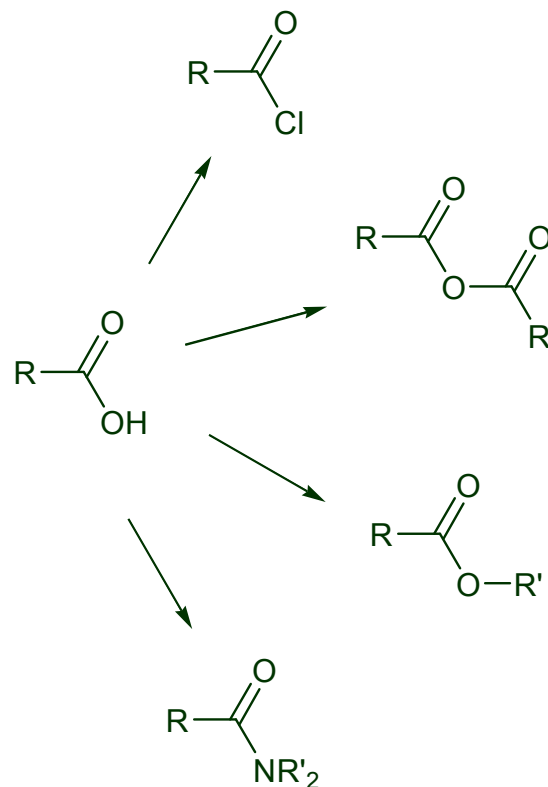
Реакцию обычно проводят при кипячении в растворе ТГФ.



Синтез производных карбоновых кислот

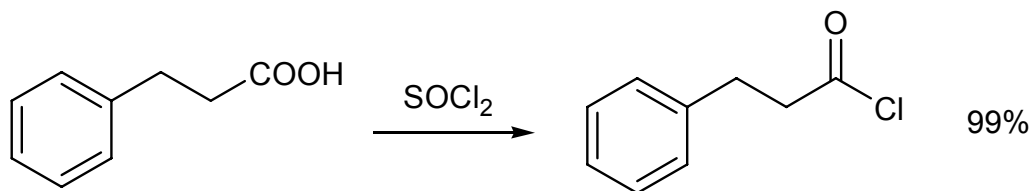
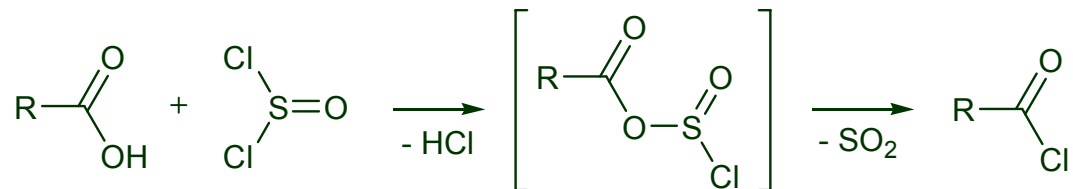
Превращение карбоновых кислот в галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры и амиды (замещение гидроксильной группы в карбоновых кислотах на Cl, OC(O)R, OR, NR₂).

Взаимные превращения производных карбоновых кислот.



Синтез хлорангидридов карбоновых кислот

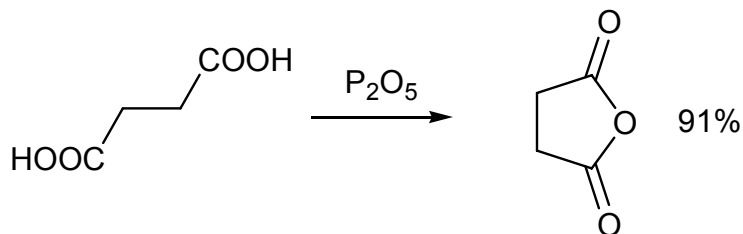
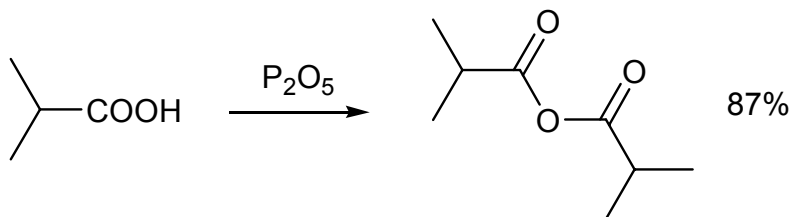
Хлористый тионил гладко превращает карбоновые кислоты в хлорангидриды



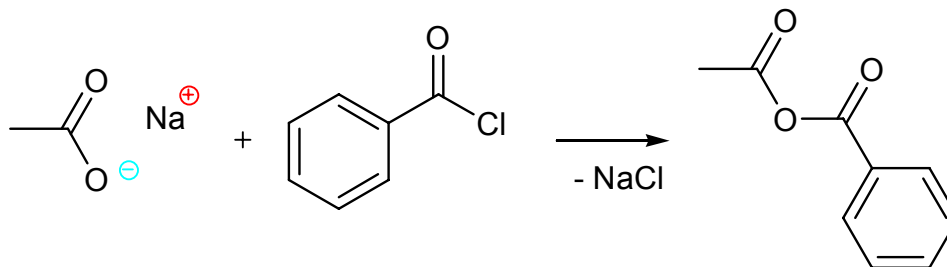
Аналогично хлористому тионилу реагируют PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 .

Синтез ангидридов карбоновых кислот

Симметричные ангидриды карбоновых кислот обычно получают взаимодействием кислот с P_2O_5 .



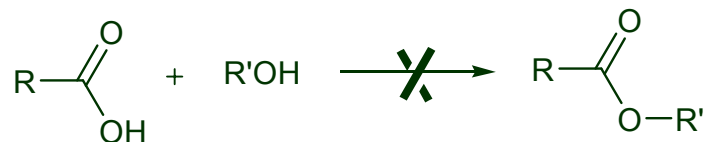
Несимметричные ангидриды можно получать взаимодействием соли одной карбоновой кислоты с хлорангидридом другой:



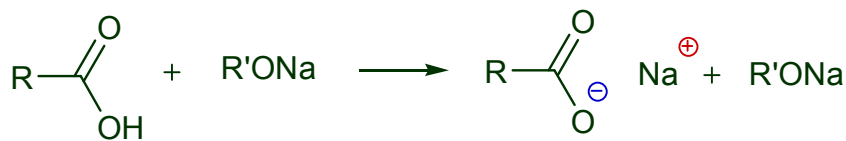
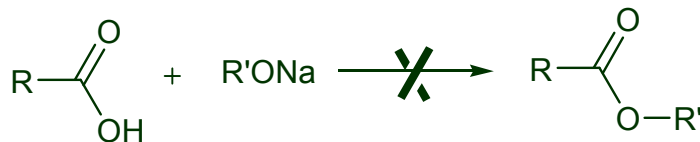
Синтез эфиров карбоновых кислот

1. Синтез сложных эфиров исходя из карбоновой кислоты и спирта

Карбоновые кислоты сами по себе обычно не взаимодействуют со спиртами. Нуклеофильности спирта и электрофильности кислоты недостаточно для протекания этого процесса.



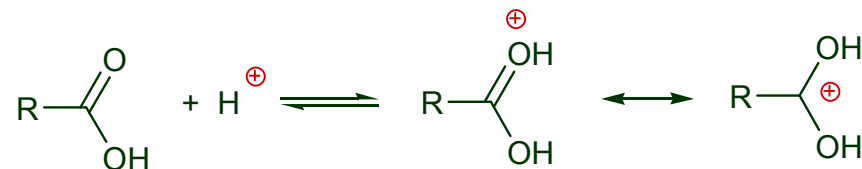
Эфиры карбоновых кислот не могут быть получены взаимодействием кислоты и алкоголята, так как при этом произойдет депротонирование карбоновой кислоты.



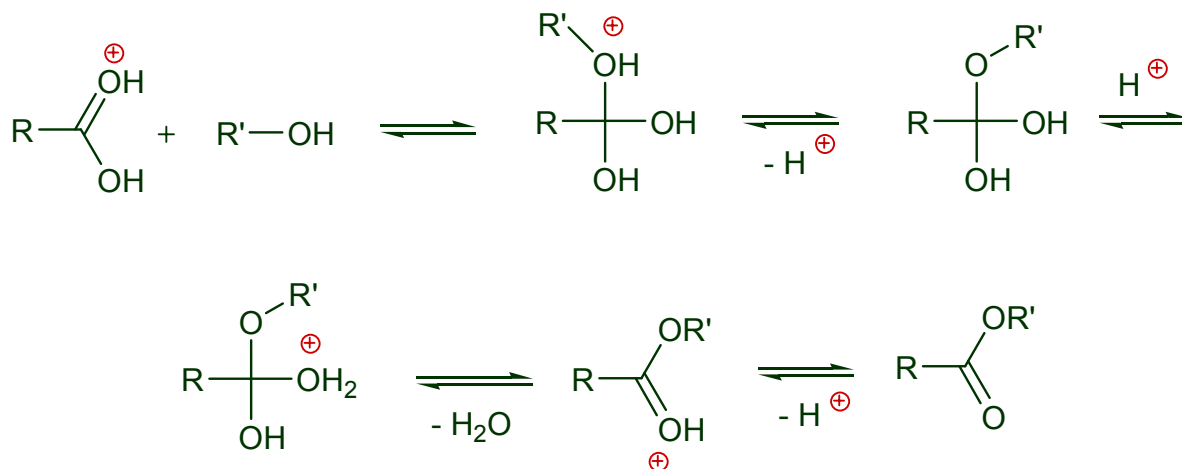
1. Синтез сложных эфиров исходя из карбоновой кислоты и спирта

Взаимодействие карбоновых кислот и спиртов в условиях кислотного катализа

Карбоновые кислоты протонируются по карбонильному атому кислорода. Это приводит к резкому повышению электрофильности карбонильного углерода.

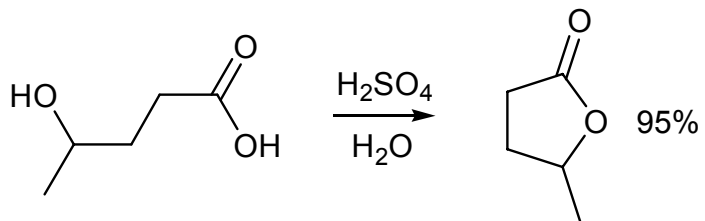
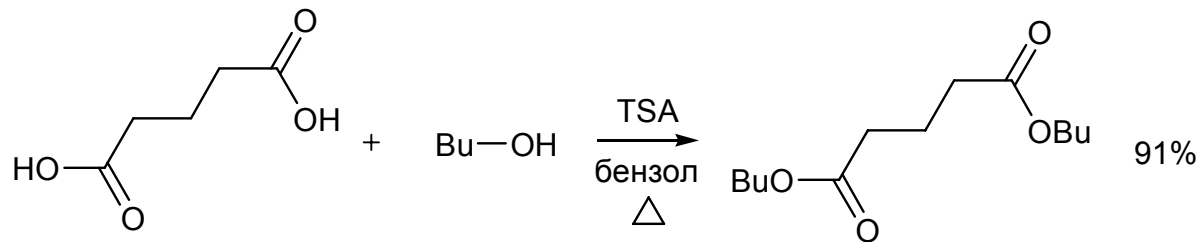
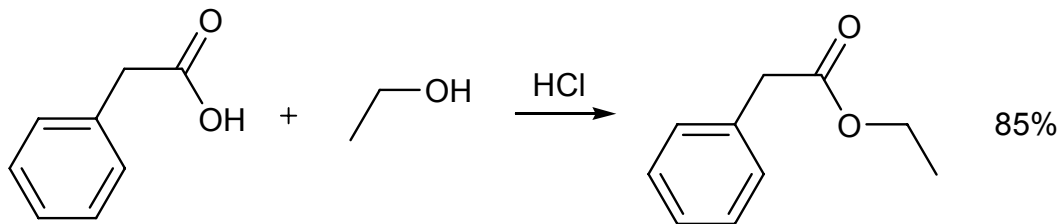


Протонированная кислота оказывается достаточно электрофильной для того, чтобы провзаимодействовать с молекулой спирта:



1. Синтез сложных эфиров исходя из карбоновой кислоты и спирта

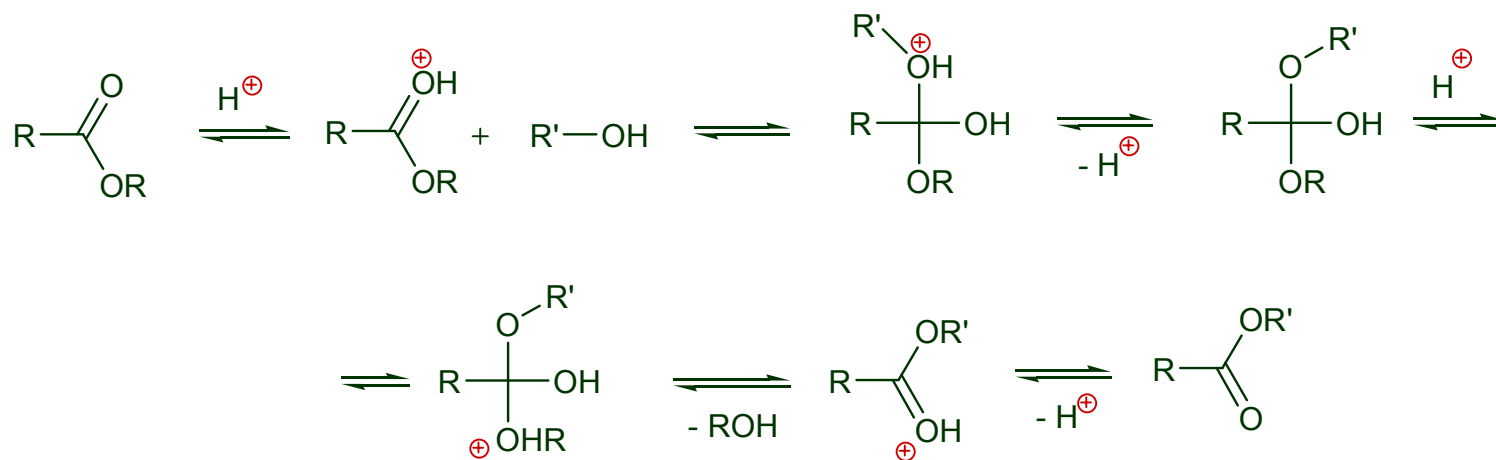
Примеры реакций:



γ -валеролактон

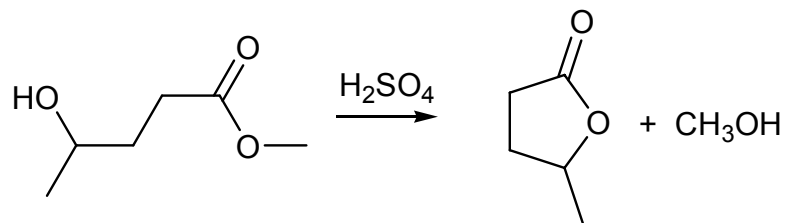
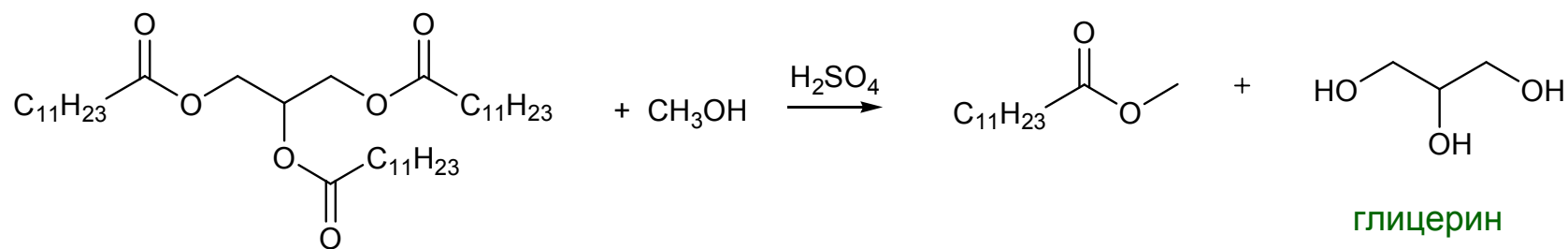
2. Синтез сложных эфиров переэтерификацией

Подобно карбоновым кислотам в реакцию со спиртами способны вступать и сложные эфиры. Такой процесс называется *переэтерификацией*.



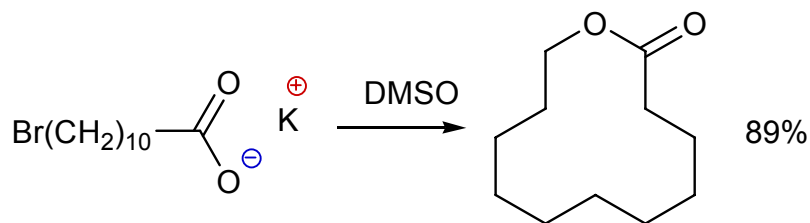
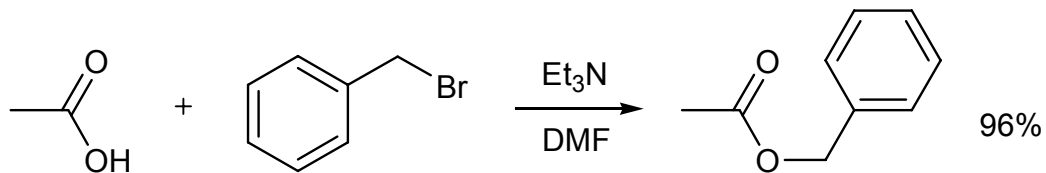
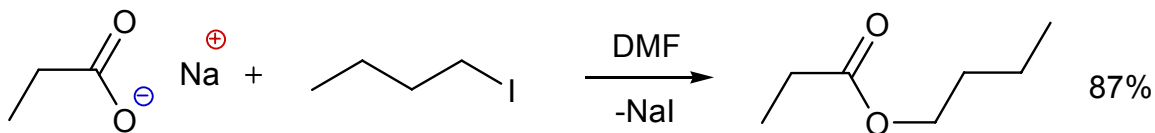
Переэтерификация протекает эффективно тогда, когда удается сместить равновесие обратимого процесса (отгонка образующегося продукта, избыток спирта R_2OH и т.д.)

Примеры реакций:

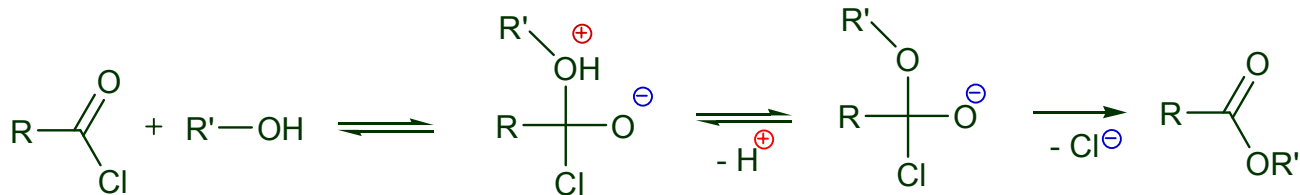


3. Синтез сложных эфиров взаимодействием карбоновых кислот с алкилгалогенидами

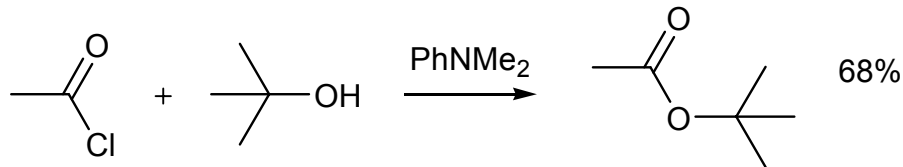
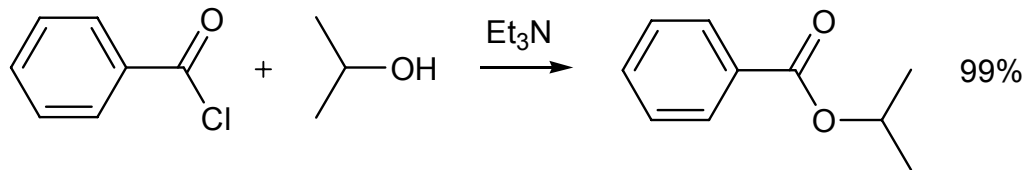
Карбоксилат-анион является нуклеофилом средней силы и способен реагировать с **активными** алкилгалогенидами:



4. Синтез сложных эфиров взаимодействием хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами

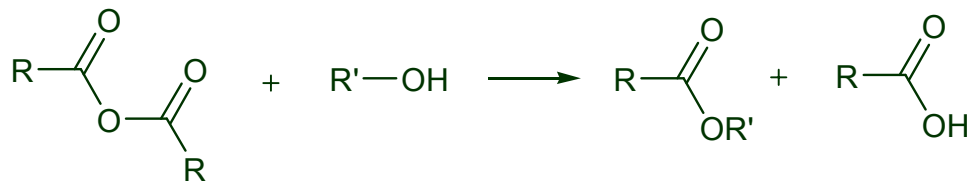


Поскольку при взаимодействии хлорангидрида и спирта выделяется хлороводород, обычно эту реакцию проводят в присутствии третичного амина для поглощения HCl. Примеры реакций:

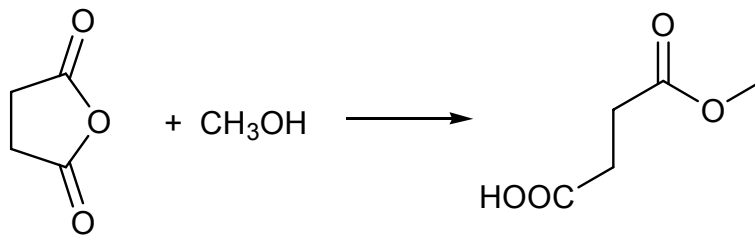
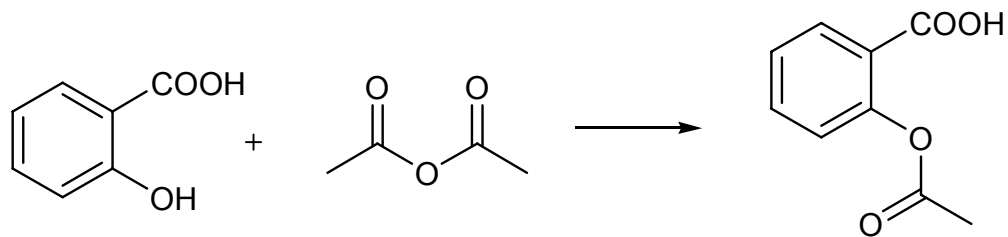


5. Синтез сложных эфиров взаимодействием ангидридов карбоновых кислот со спиртами

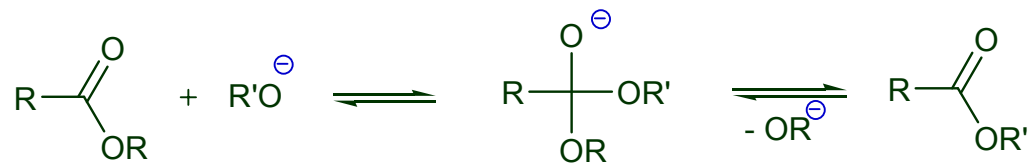
Ангидриды карбоновых кислот ацилируют спирты подобно хлорангидридам:



Примеры реакций:

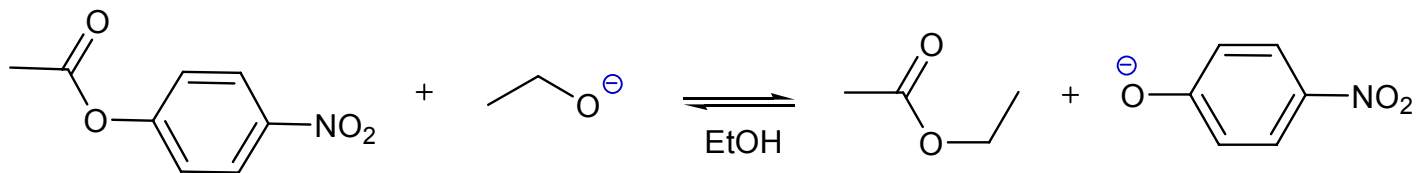


6. Синтез сложных эфиров взаимодействием сложных эфиров с алкоголями

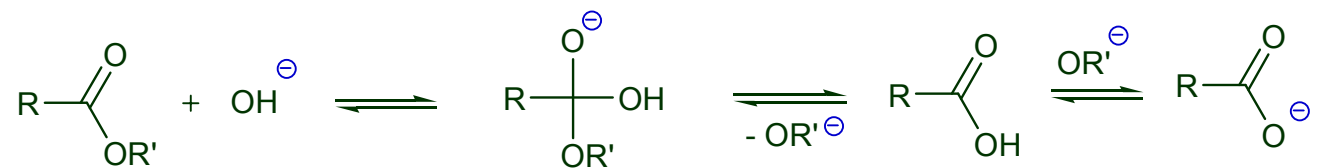


Данный процесс является **перезэтерификацией**.

Пример реакции:

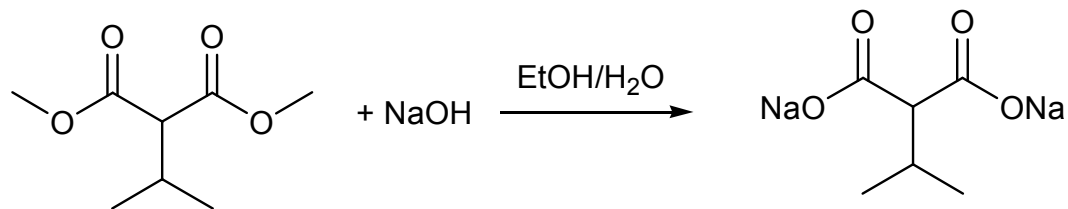
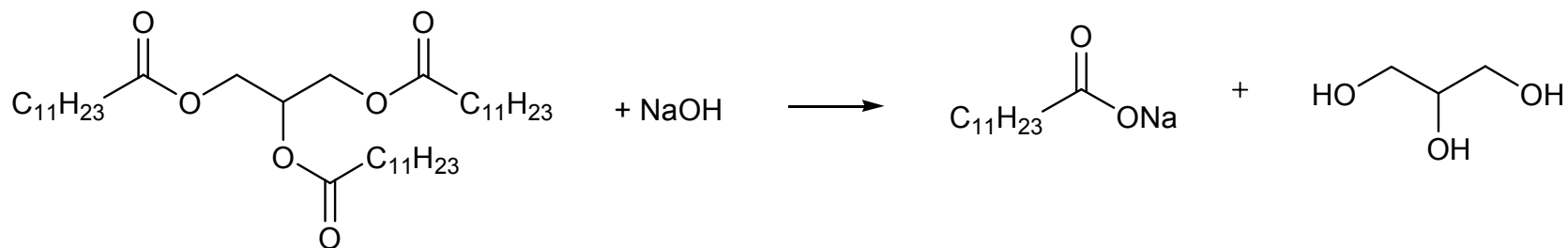
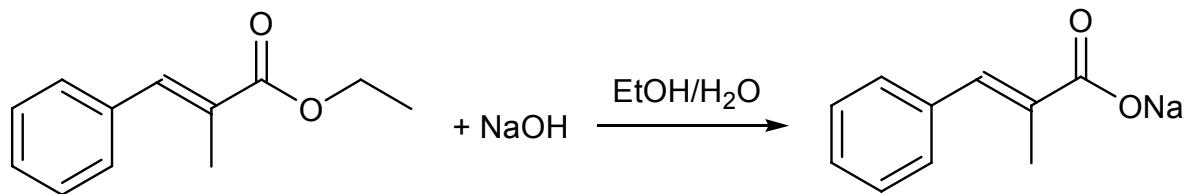


Частным случаем такой переэтерификации является щелочной гидролиз сложных эфиров:



Данный процесс называется **омылением** сложных эфиров.

Примеры:



Методы синтеза сложных эфиров (обобщение):

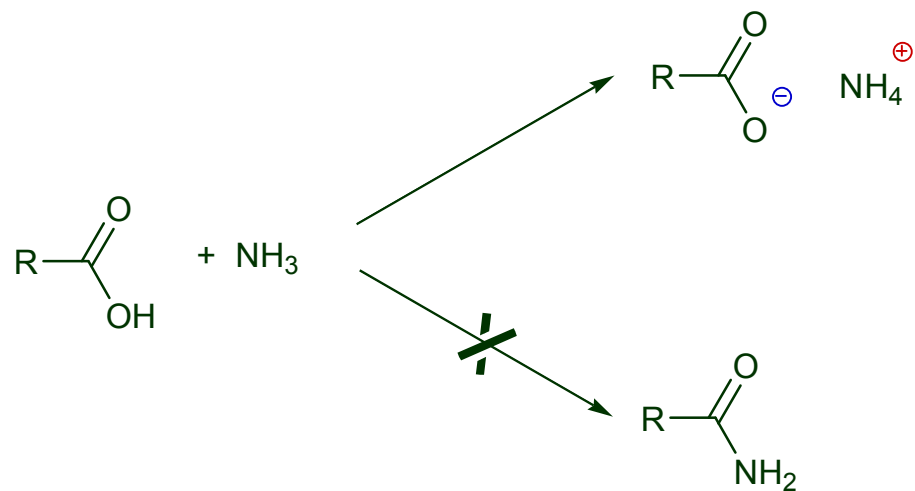
1. Взаимодействием карбоновой кислоты и спирта в условиях кислого катализа.
2. Алкилированием карбоксилат-аниона, либо карбоновой кислоты в условиях основного катализа.
3. Ацилированием спирта ангидридом, либо хлорангидридом карбоновой кислоты.
4. Переэтерификацией в кислых условиях.
5. Переэтерификацией в основных условиях

Гидролиз сложных эфиров (обобщение):

1. Гидролиз в кислых условиях (сложный эфир + вода + неорганическая кислота)
2. Гидролиз в основных условиях (сложный эфир + вода + щелочь)

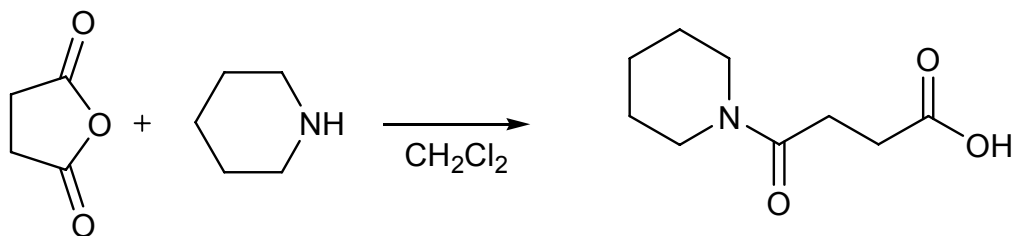
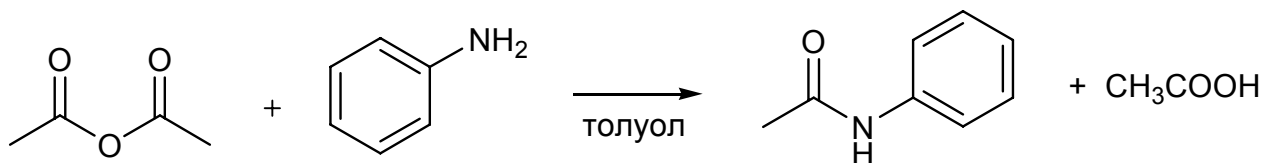
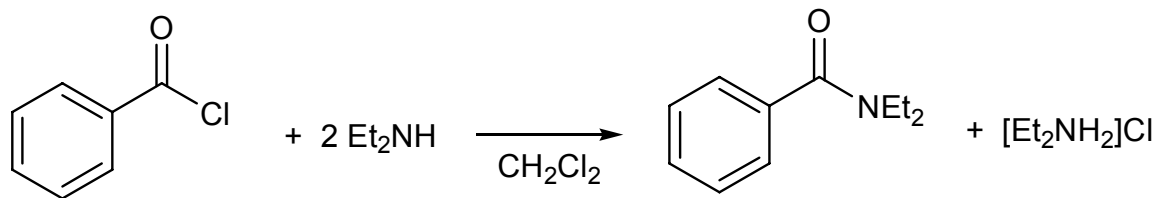
Синтез амидов карбоновых кислот

Исходя из кислоты и амина в общем случае амид получить нельзя - получается карбоксилат аммония:



1. Синтез амидов взаимодействием аминов с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот.

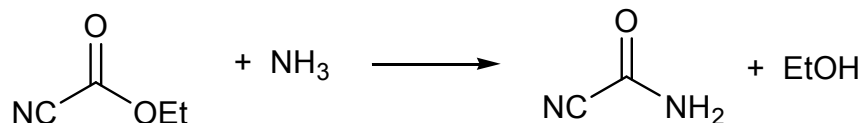
Процессы идут аналогично реакциям ангидридов и хлорангидридов со спиртами.



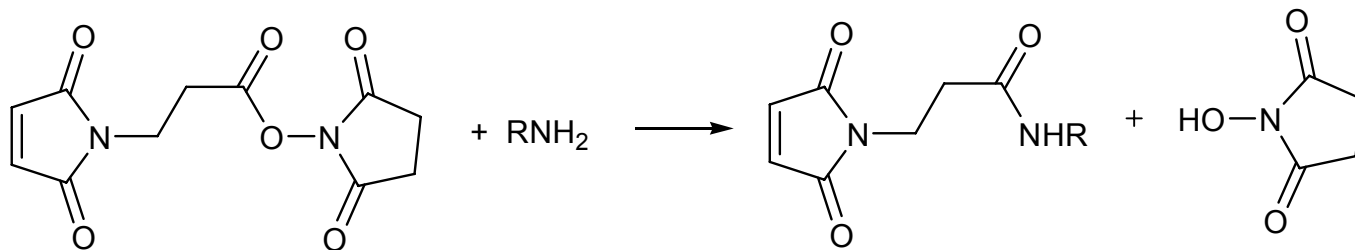
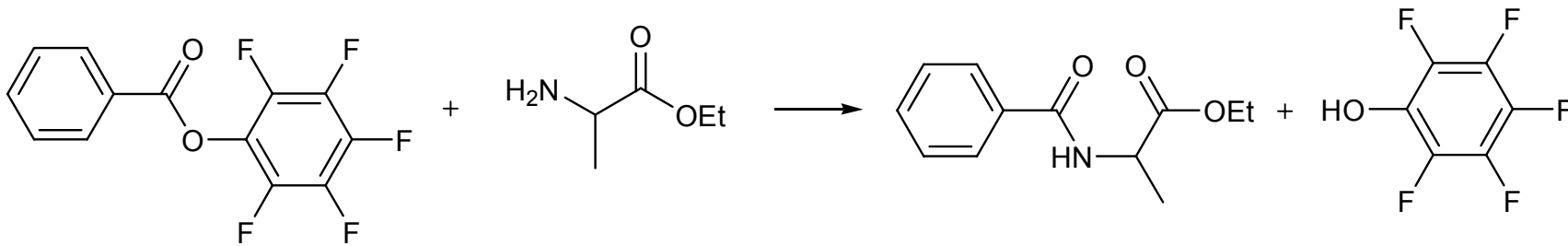
Выходы реакций – практически количественные.

2. Синтез амидов взаимодействием аминов со сложными эфирами карбоновых кислот.

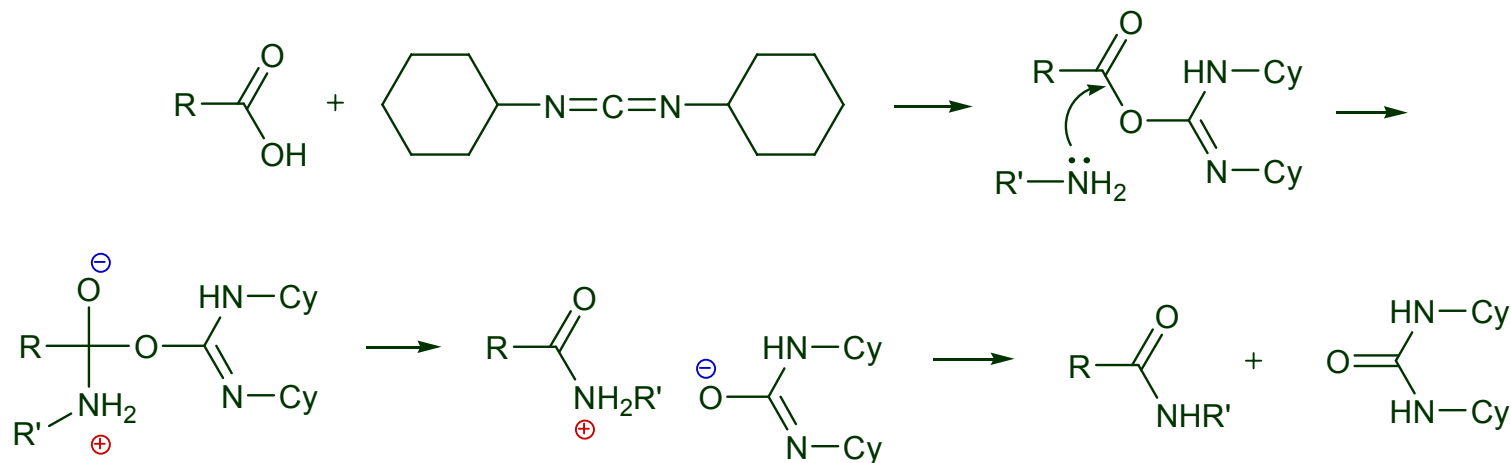
В некоторых случаях амины способны вытеснять алкокси-группу в сложных эфирах. Если эта реакция используется для получения амида взаимодействием сложного эфира с аммиаком, то она называется *аммонолизом*.



Пентафторфениловые и гидроксисукцинимидиловые эфиры широко используются в биохимии для ацилирования аминов:



3. Синтез амидов взаимодействием карбоновых кислот с аминами и дициклогексилкарбодимидом.

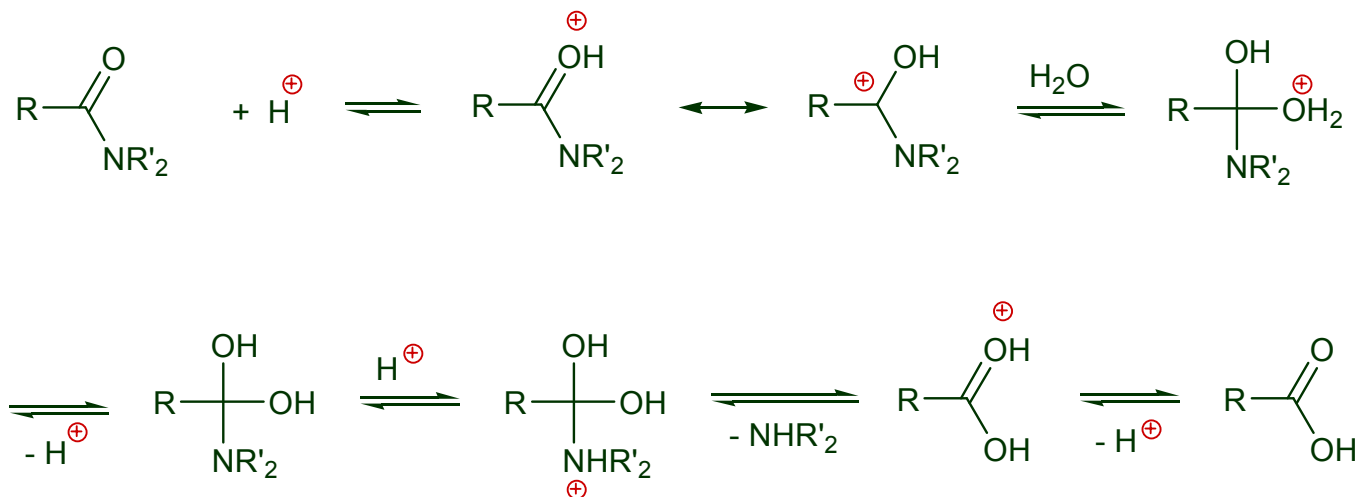


- Продуктами реакции являются амид и слаборастворимая дициклогексилмочевина. В простейших случаях выход – практически количественный.
- Иногда используют диизопропилкарбодимид вместо дициклогексилкарбодимида.
- Взаимодействием кислоты, карбодимида и спирта можно получить сложный эфир, но выход ниже, чем для амида

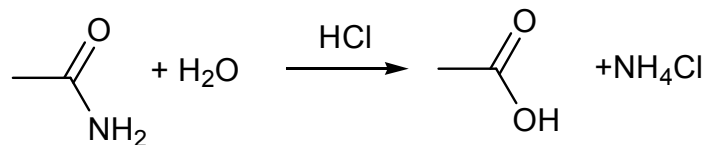
Гидролиз амидов карбоновых кислот

Подобно эфирам, амиды способны гидролизоваться до карбоновых кислот, но в случае амидов процесс идет существенно медленнее.

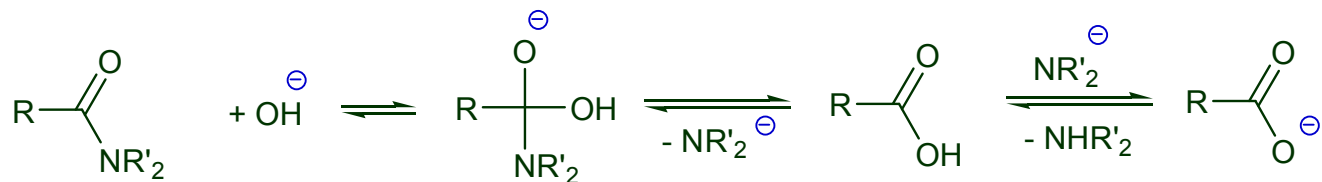
Кислотный гидролиз амидов:



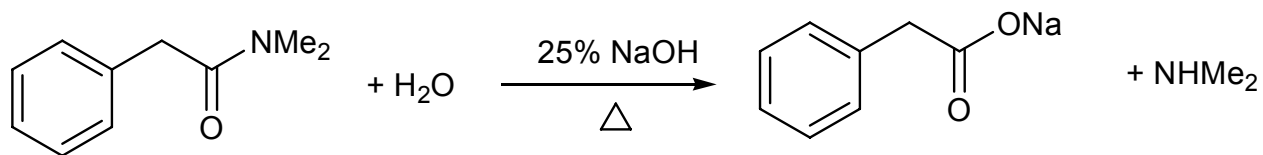
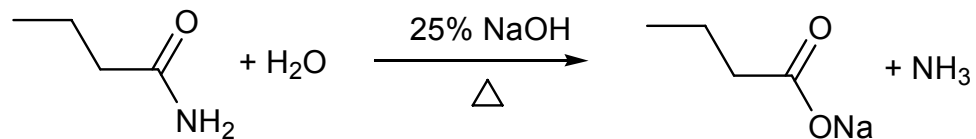
Пример:



Щелочной гидролиз амидов:

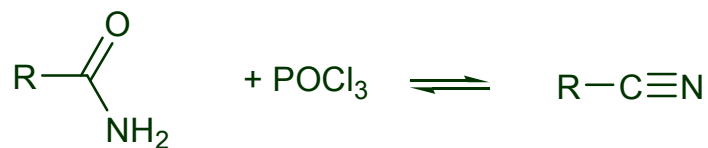


Примеры реакций:

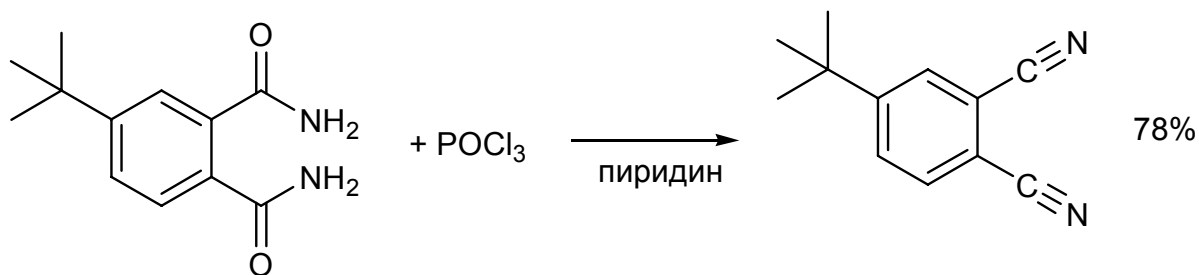


Синтез нитрилов

1. Синтез нитрилов взаимодействием амидов карбоновых кислот с POCl_3 .



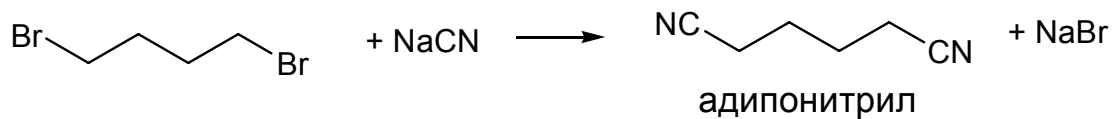
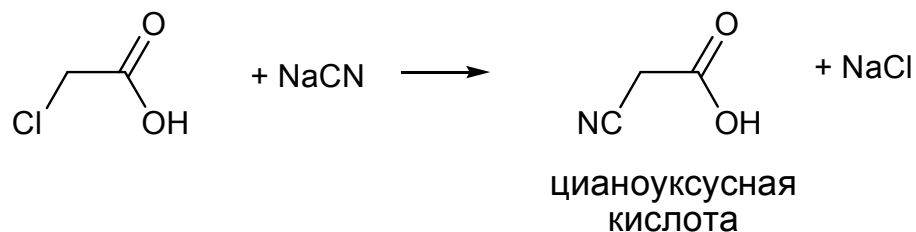
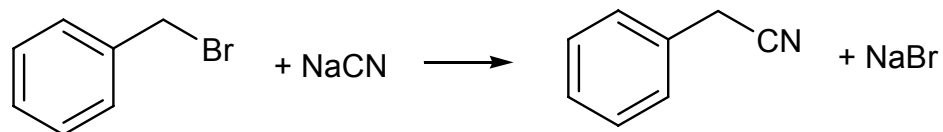
Пример:



2. Синтез нитрилов взаимодействием галогенидов с цианидами щелочных металлов.



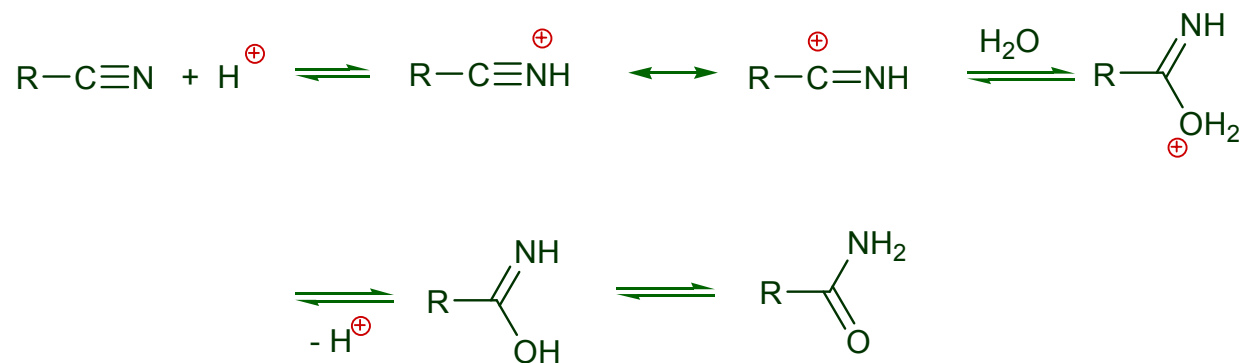
Примеры:



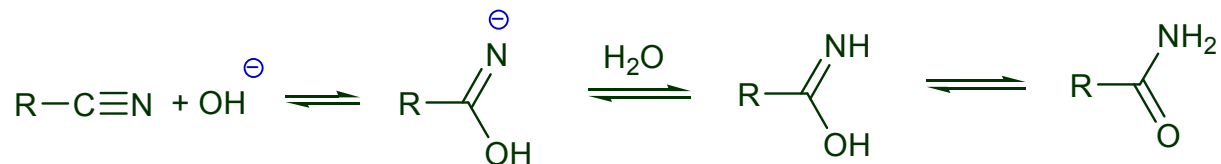
Гидролиз нитрилов.

Подобно эфирам и амидам нитрилы также способны **гидролизоваться**. Скорость гидролиза нитрилов соизмерима со скоростью гидролиза амидов. Поэтому нитрилы при гидролизе превращаются сначала в амиды, которые в тех же условиях переходят в карбоновые кислоты.

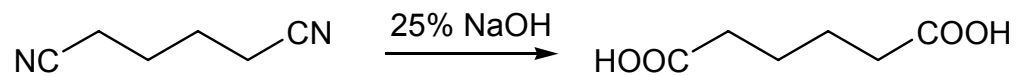
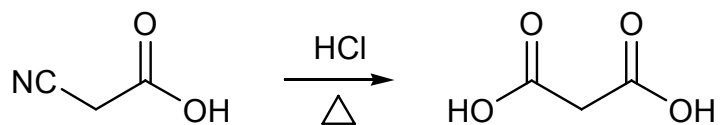
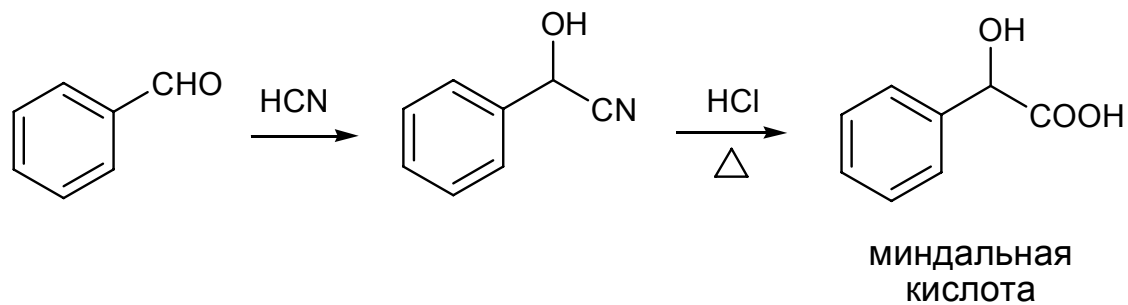
Кислотный гидролиз нитрилов:



Щелочной гидролиз нитрилов:

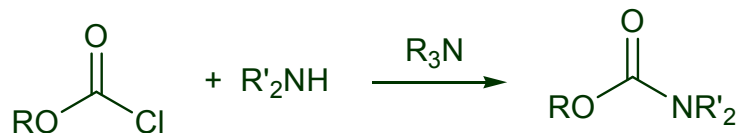


Примеры:

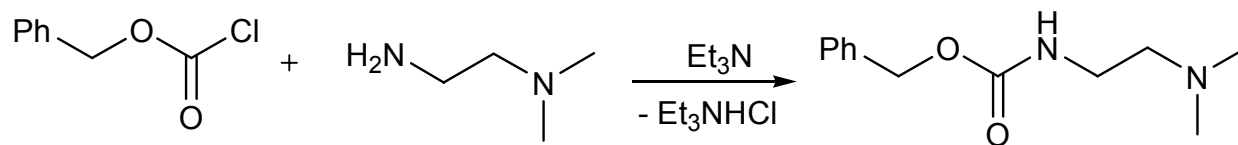
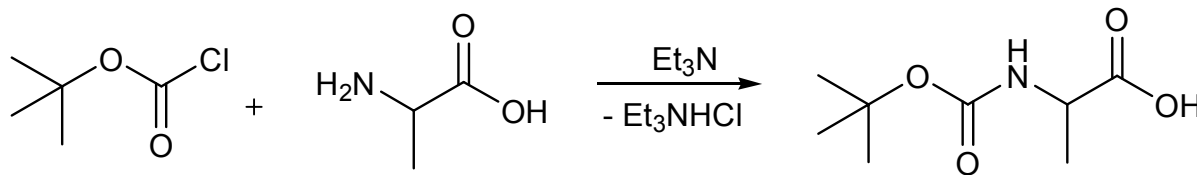
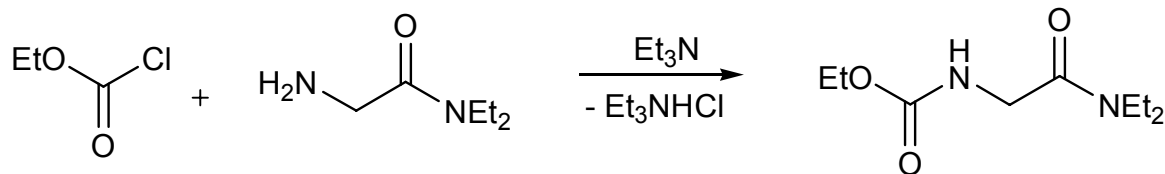


Синтез уретанов

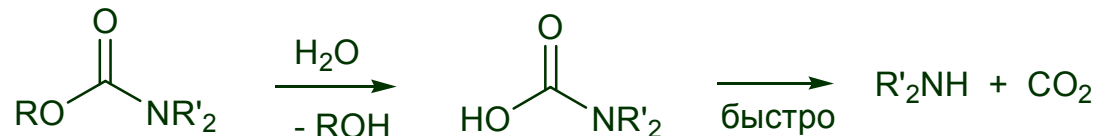
Для целей тонкого органического синтеза уретаны синтезируют взаимодействием хлоругольных эфиров (алкилхлоркарбоната) с аминами.



Примеры:



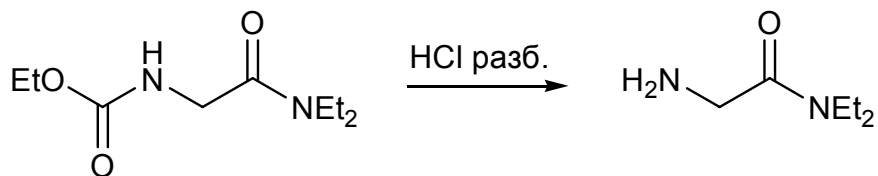
Гидролиз уретанов.



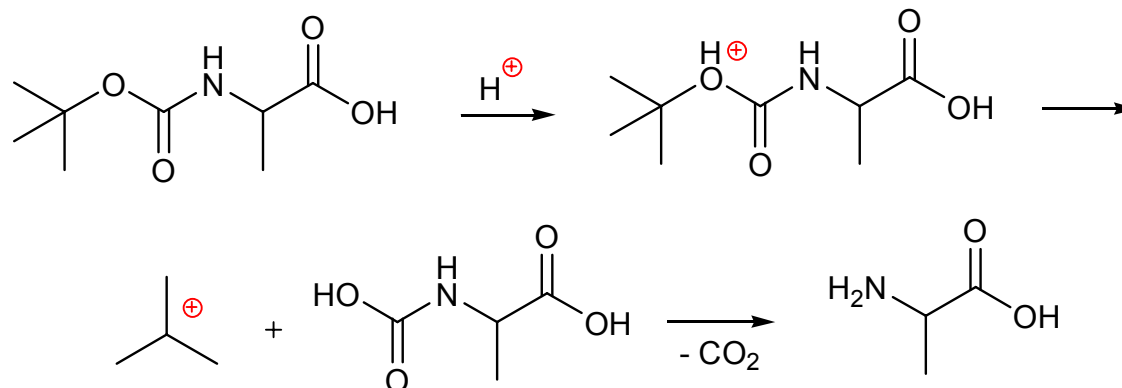
Гидролиз уретана с образованием моноамида угольной кислоты в общем случае протекает как в кислой (HCl), так и в щелочной среде. При этом уретаны более устойчивы к гидролизу, чем эфиры, но существенно менее устойчивы, чем амиды.

Моноамиды угольной кислоты совершенно неустойчивы и самопроизвольно отщепляют CO₂, превращаясь в амины.

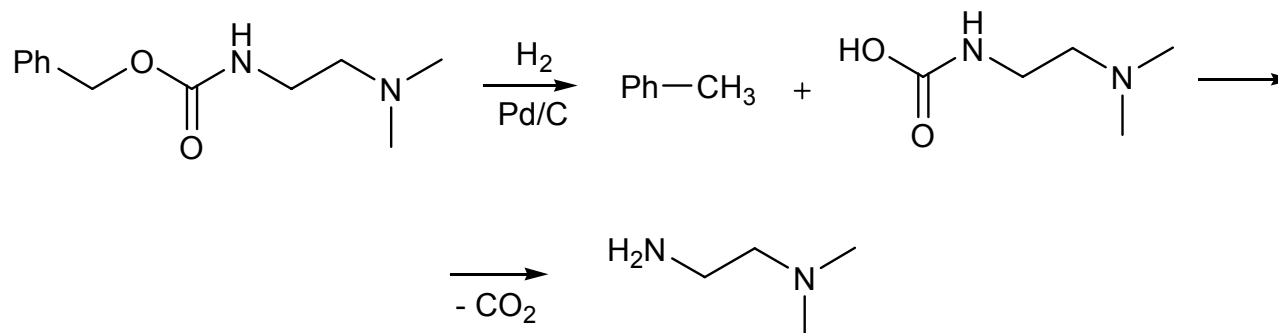
Пример:



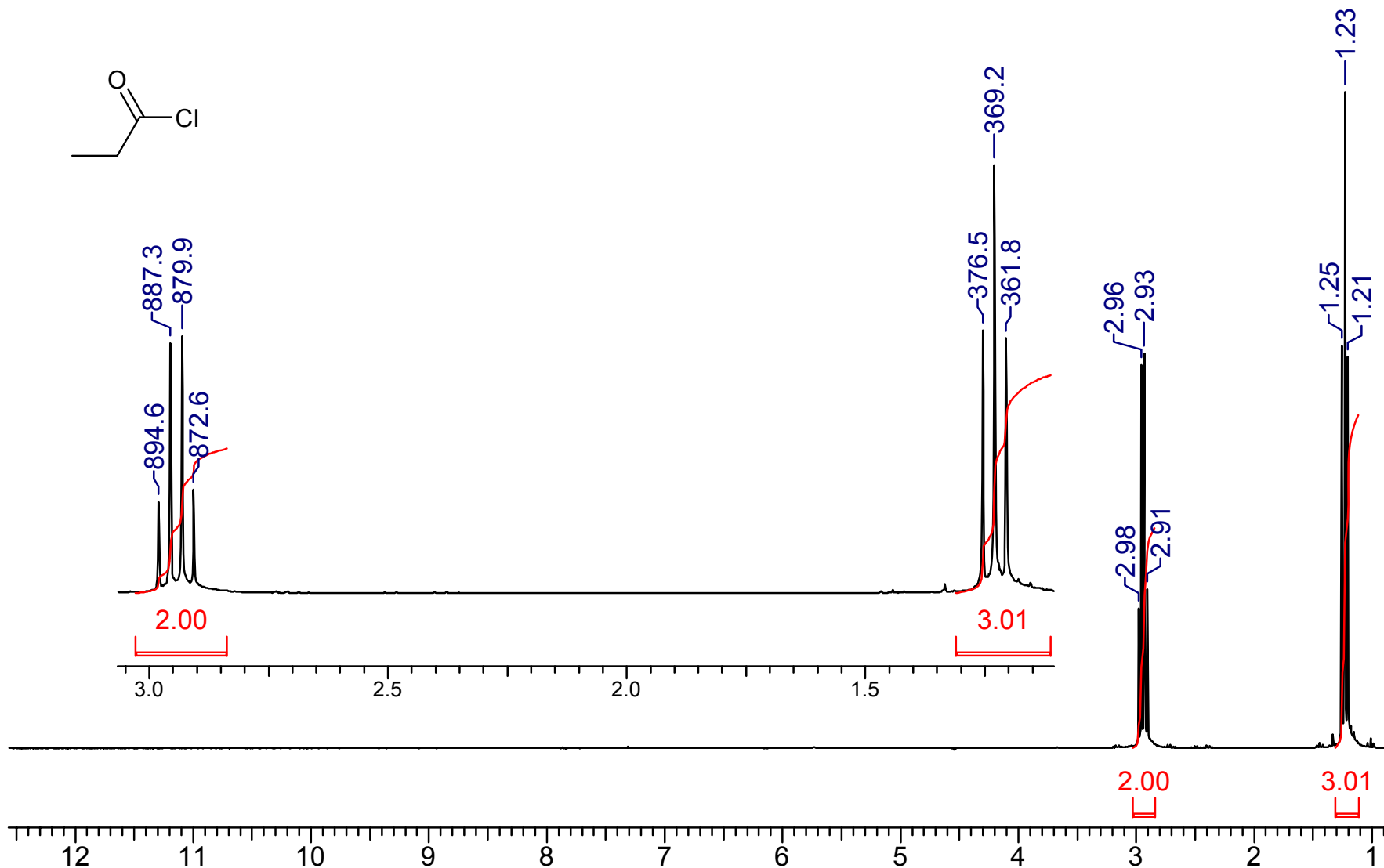
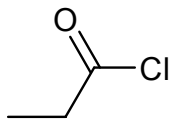
Трет-бутиламинокарбонаты могут быть разрушены под действием органических кислот, например, CF_3COOH :

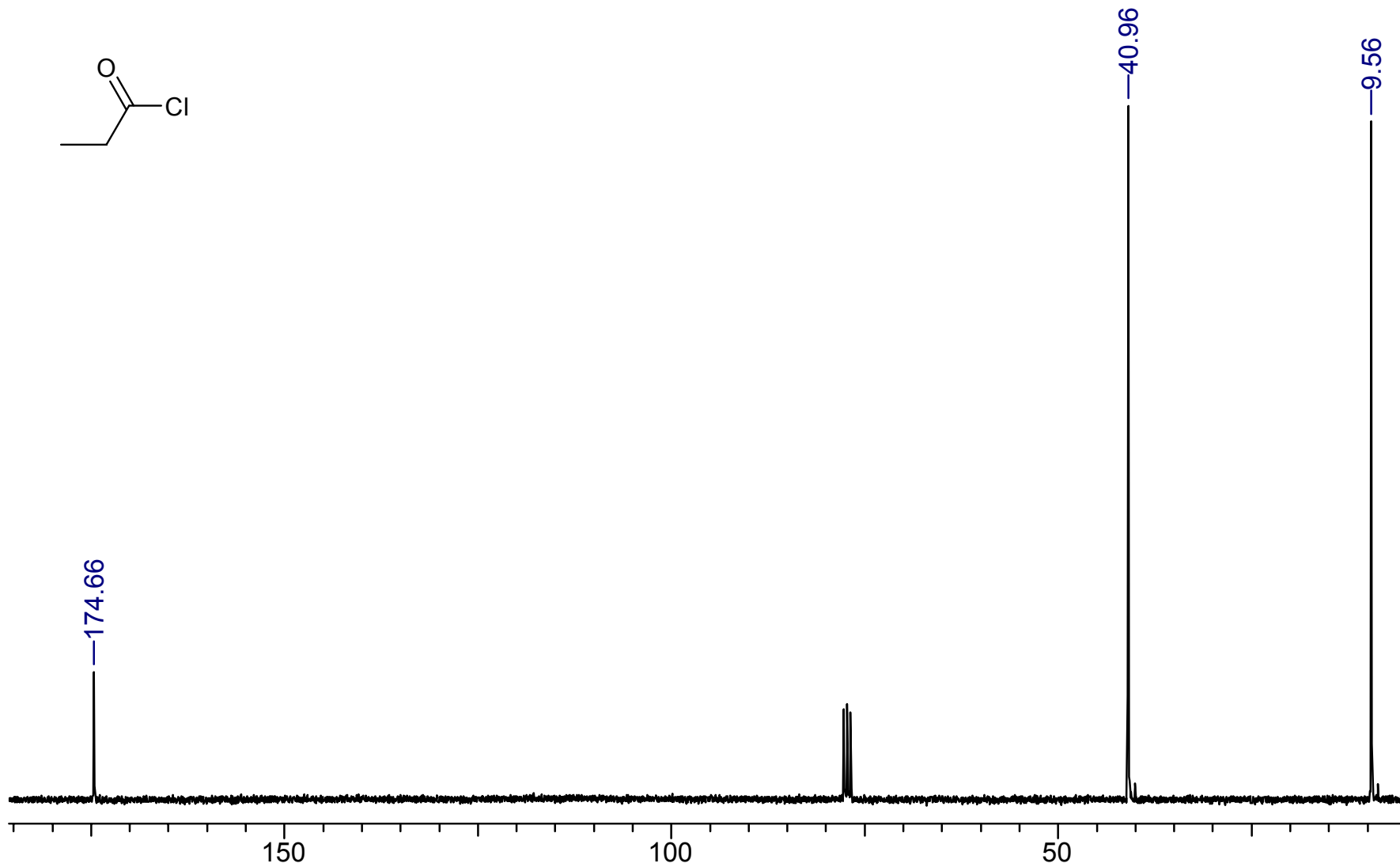
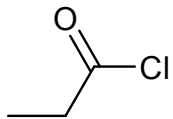


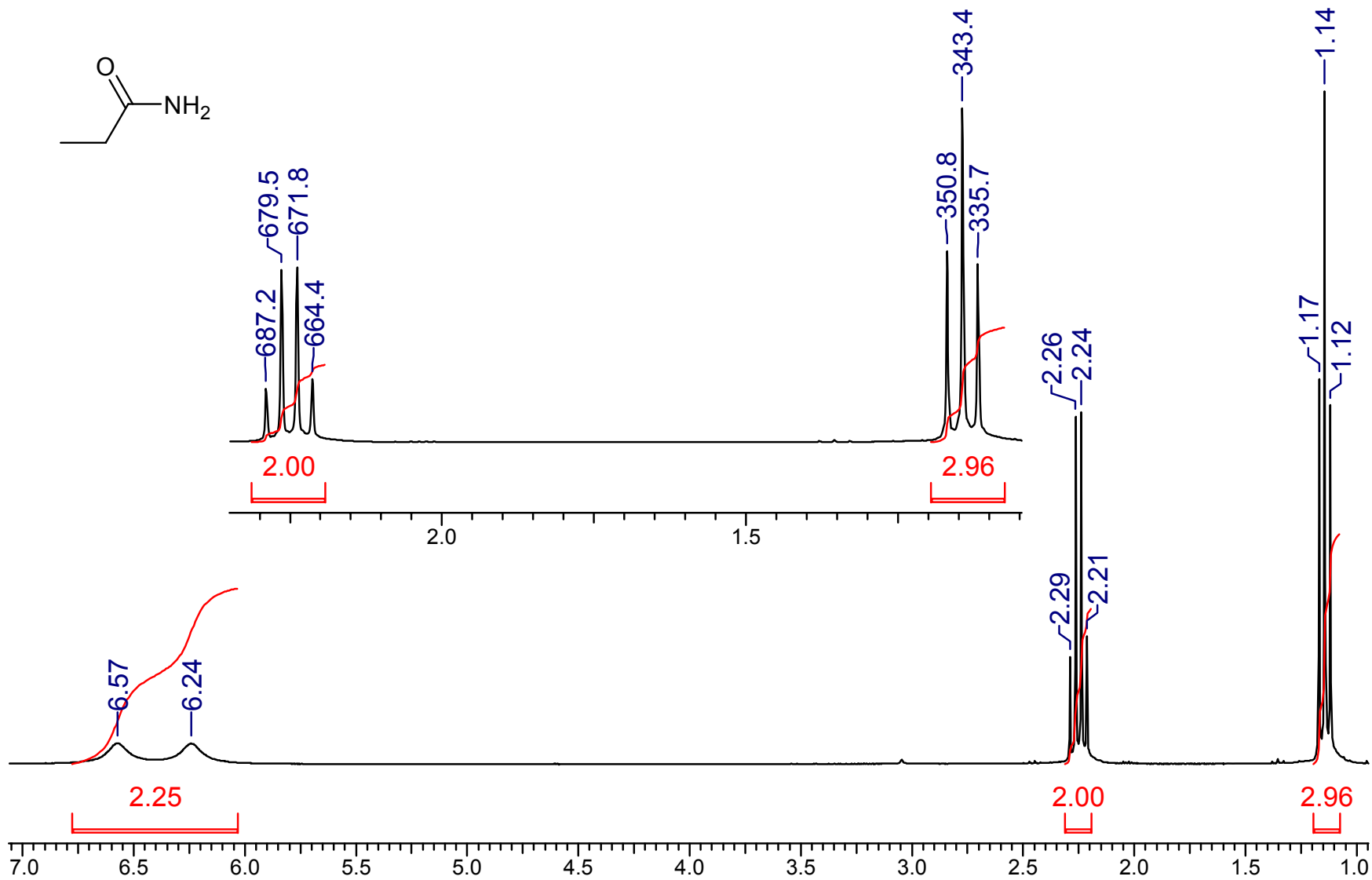
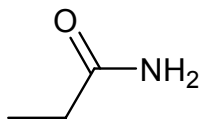
Бензиламинокарбонаты могут быть разрушены под действием водорода на Pd/C:

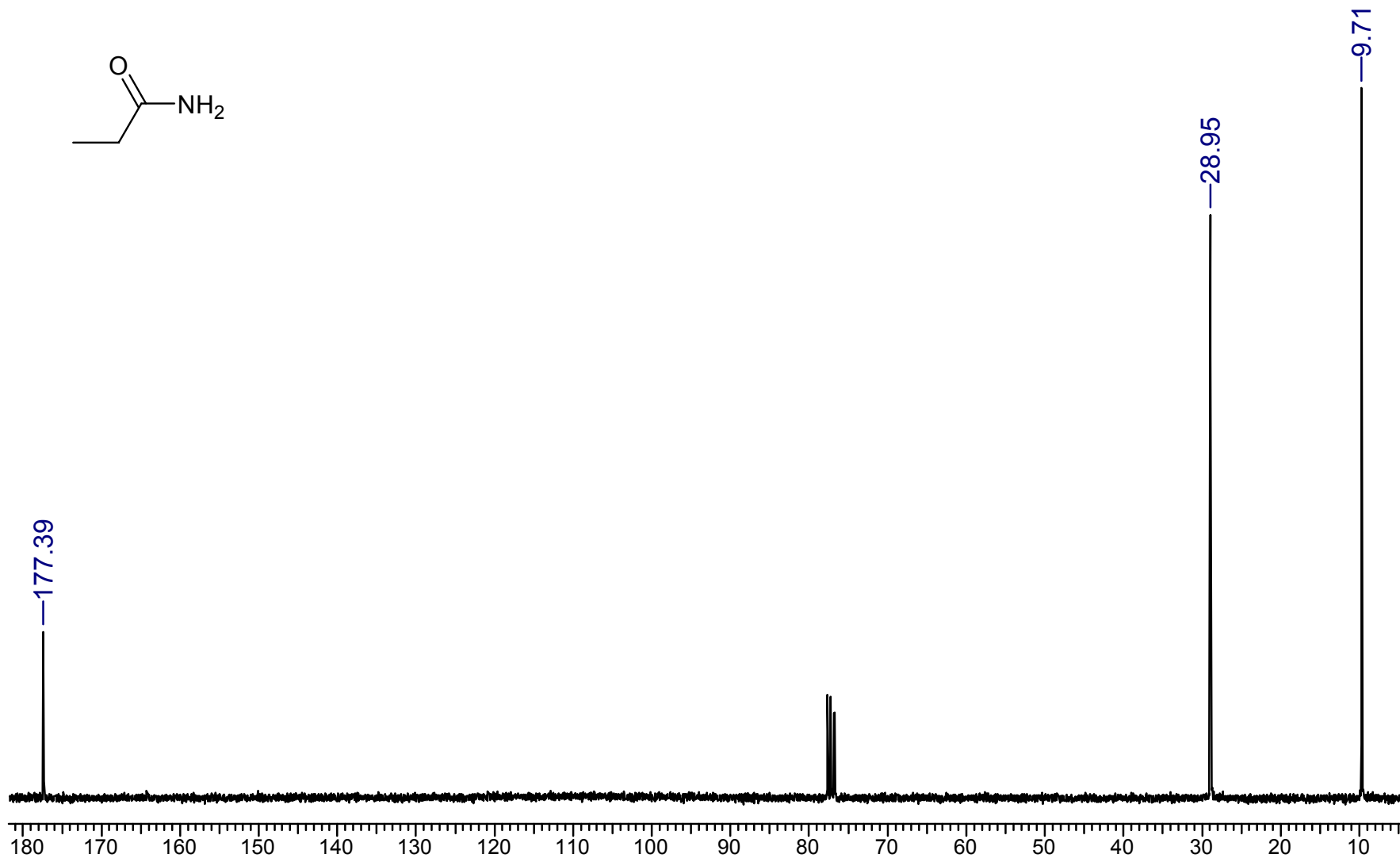
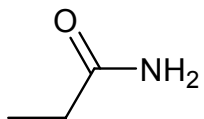


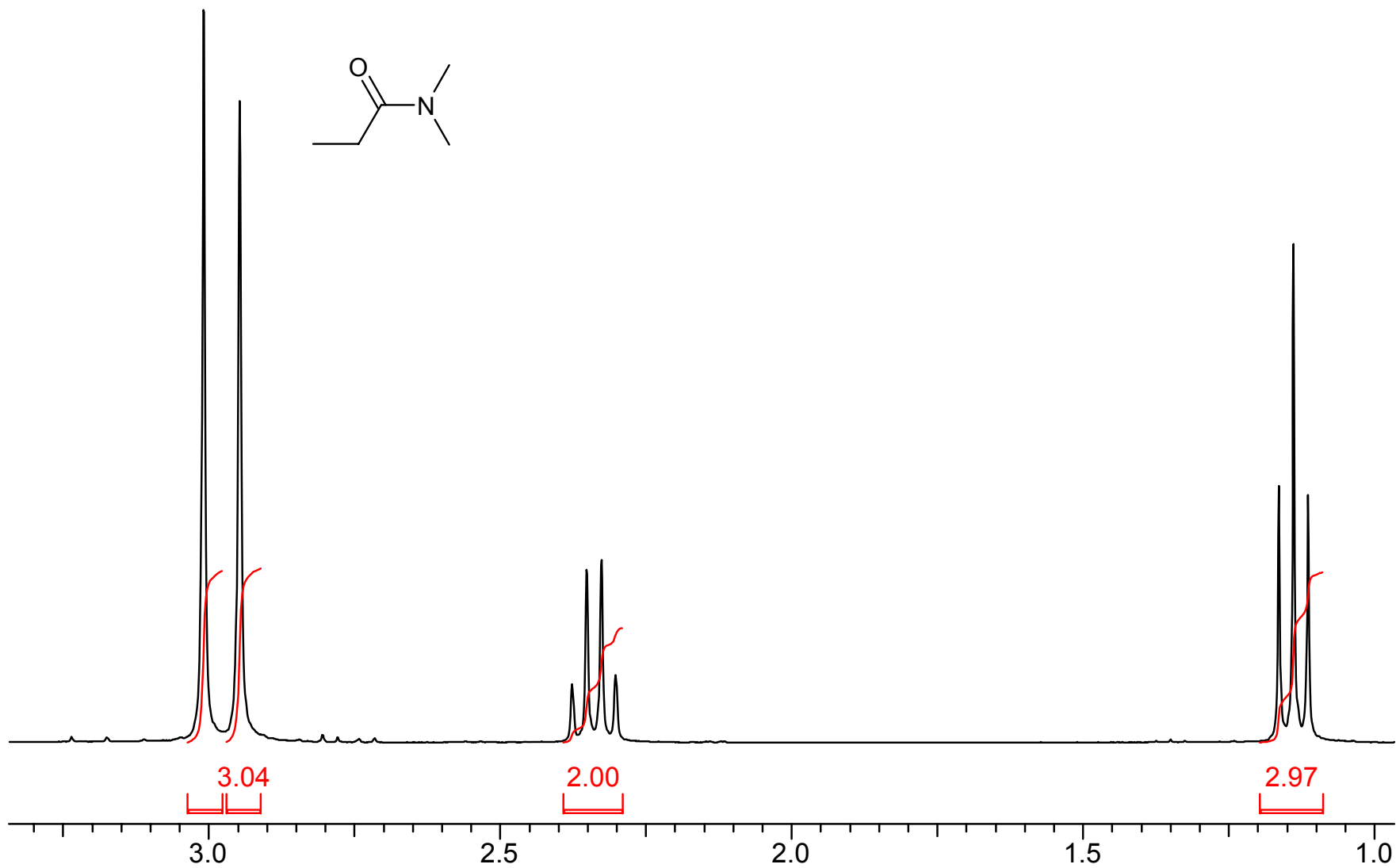
Спектры ЯМР производных карбоновых кислот

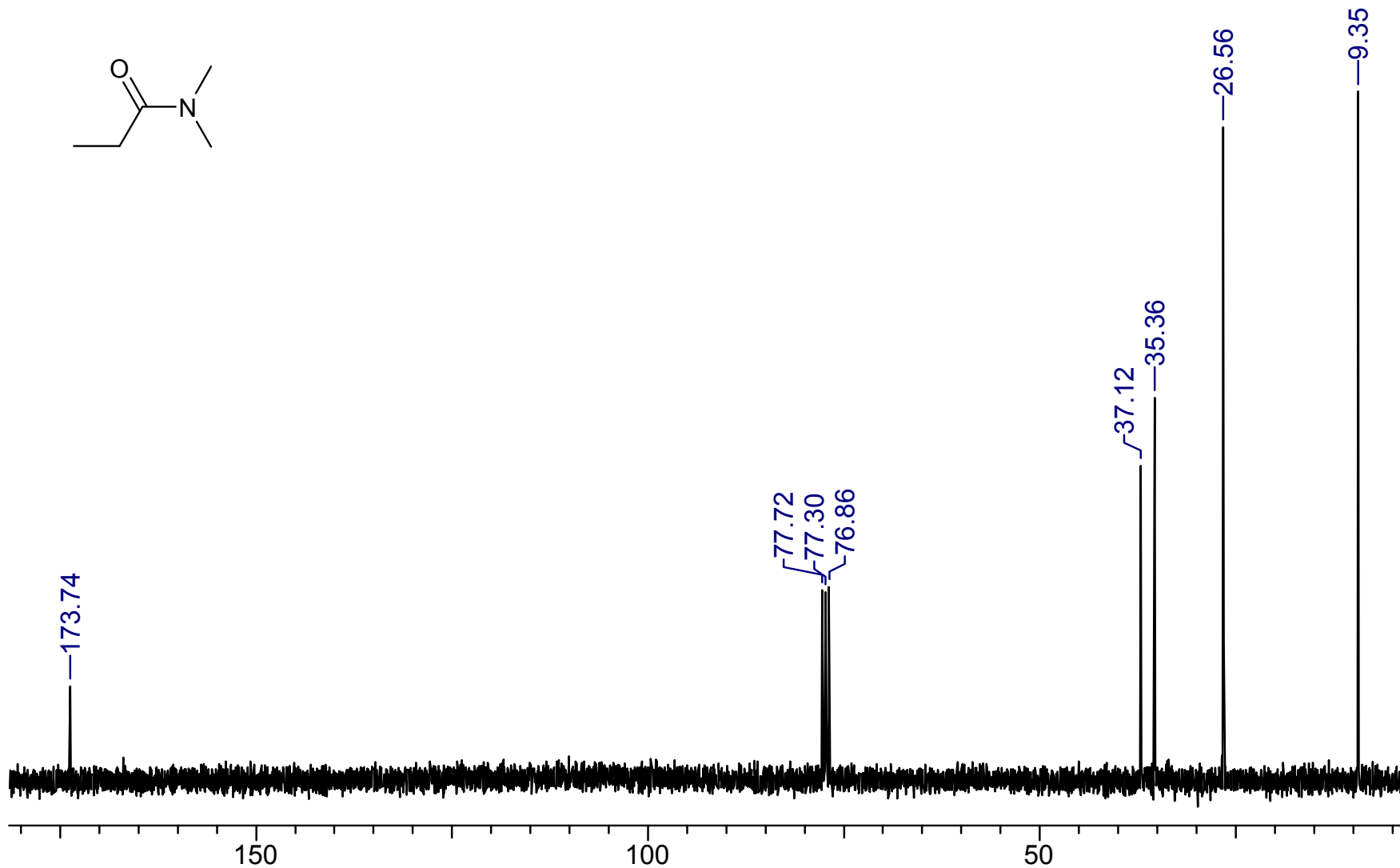
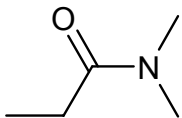


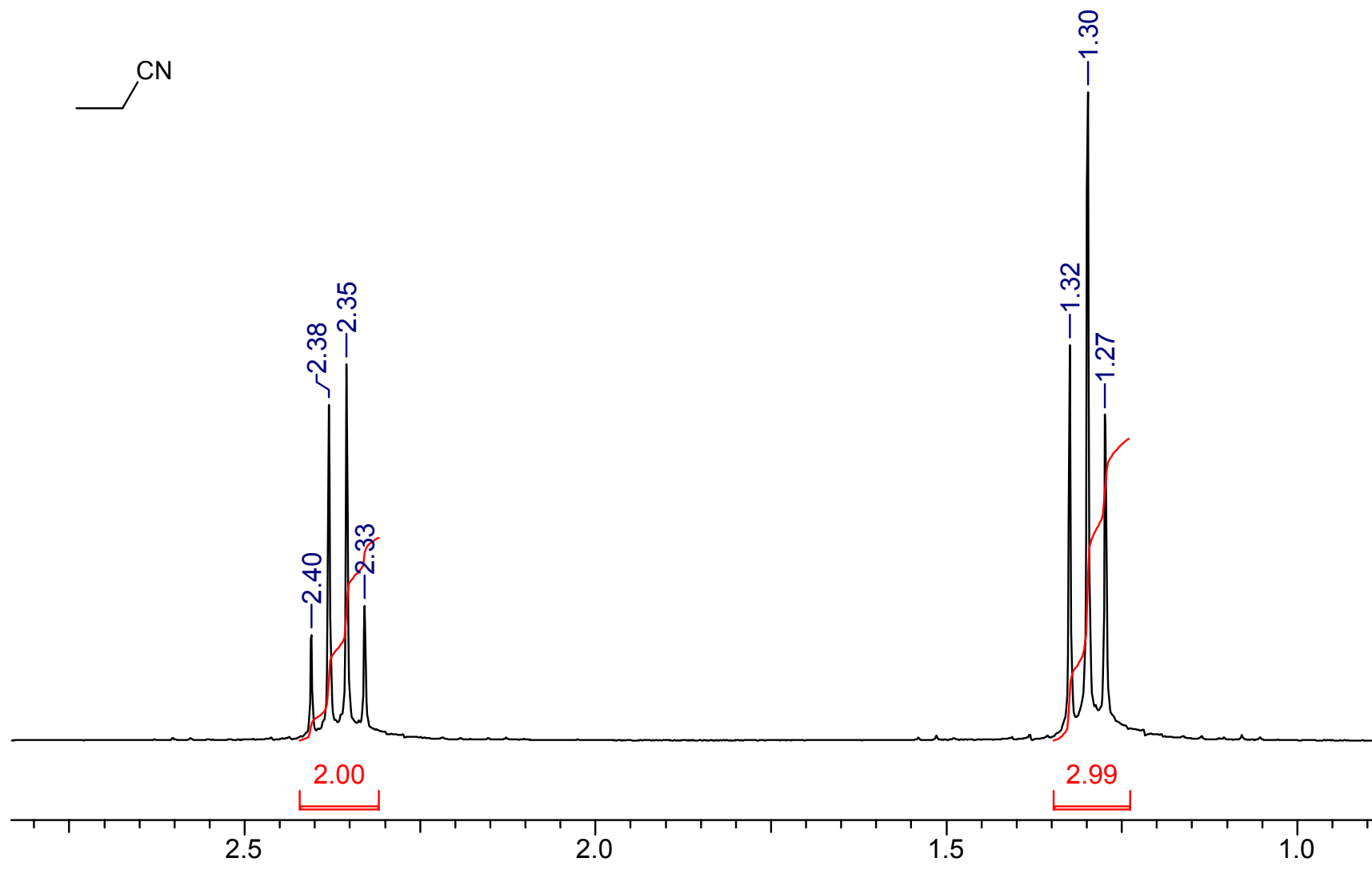
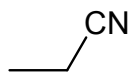


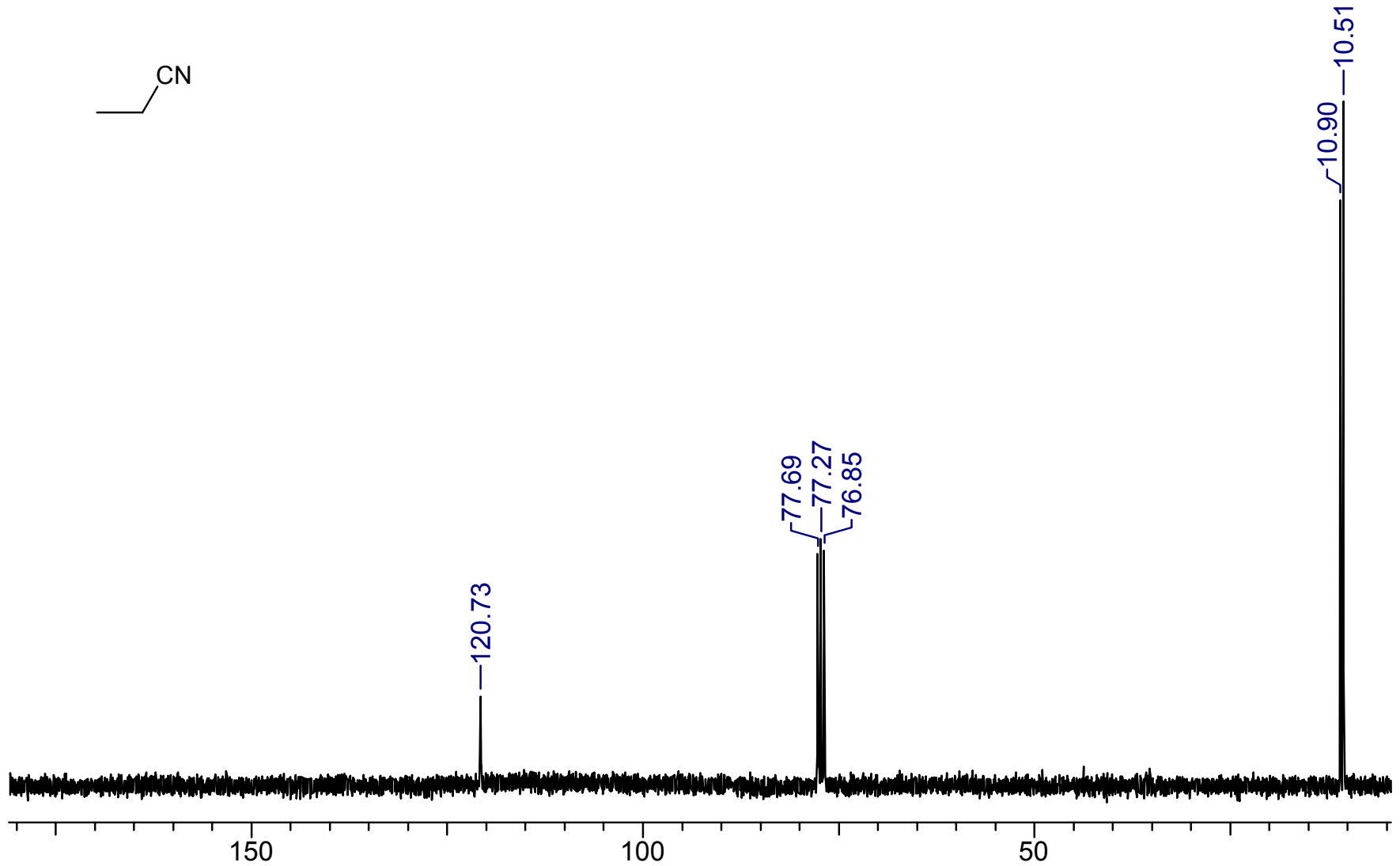
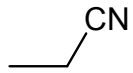






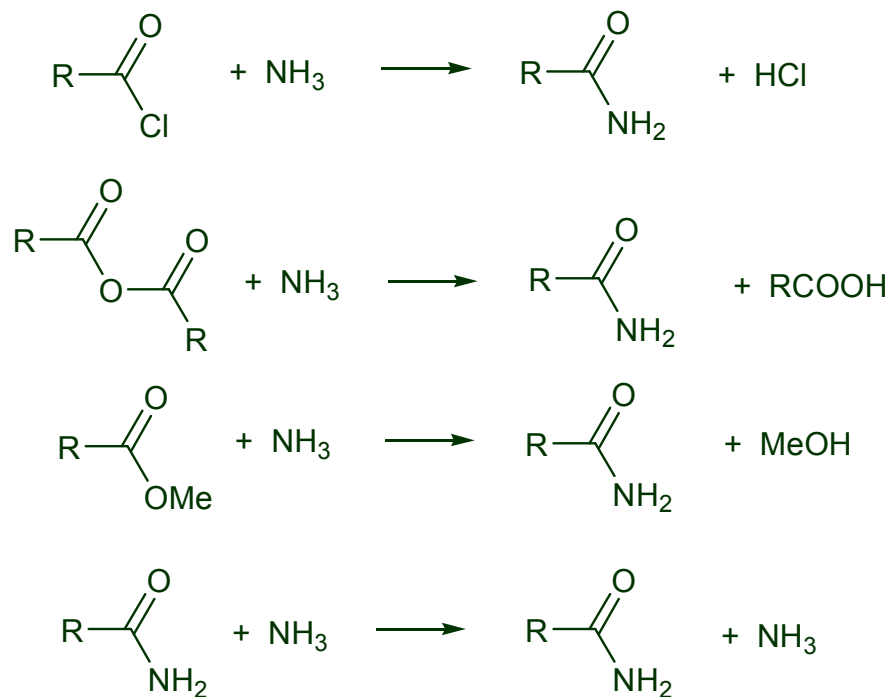






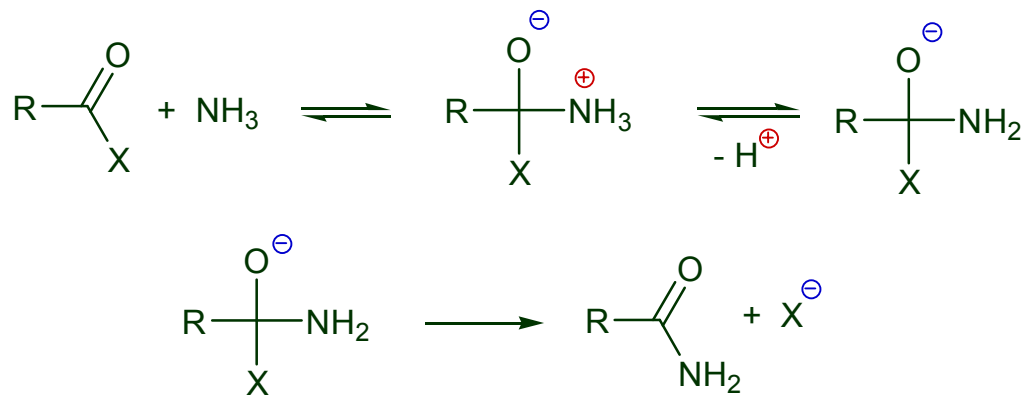
Ряд ацилирующих агентов

Рассмотрим модельную реакцию аммиака с производными уксусной кислоты:

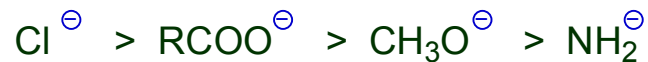


Какова относительная эффективность ацилирования этими реагентами?

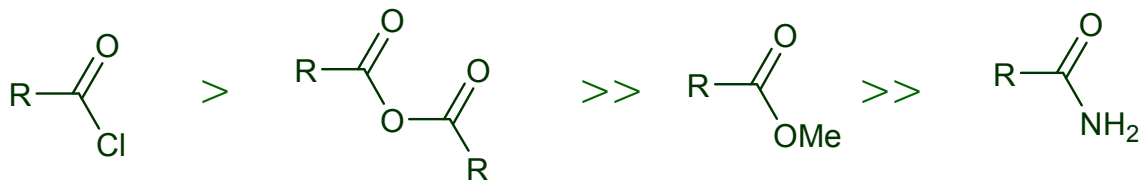
Рассмотрим механизм процессов:



Ряд устойчивости анионов X^-



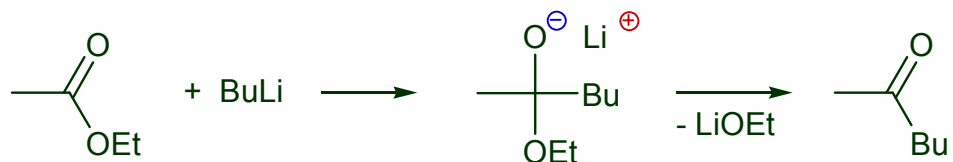
Ряд активности ацилирующих реагентов:



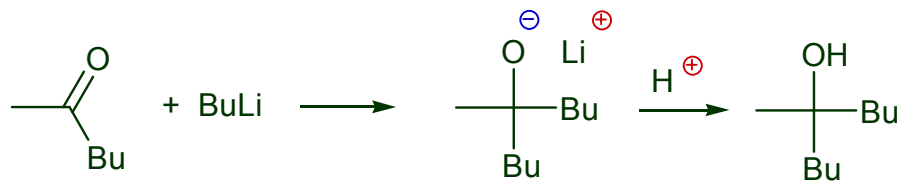
Другие химические свойства производных карбоновых кислот

1. Взаимодействие производных карбоновых кислот с литий- и магнийорганическими соединениями

Рассмотрим взаимодействие этилацетата с бутиллитием:



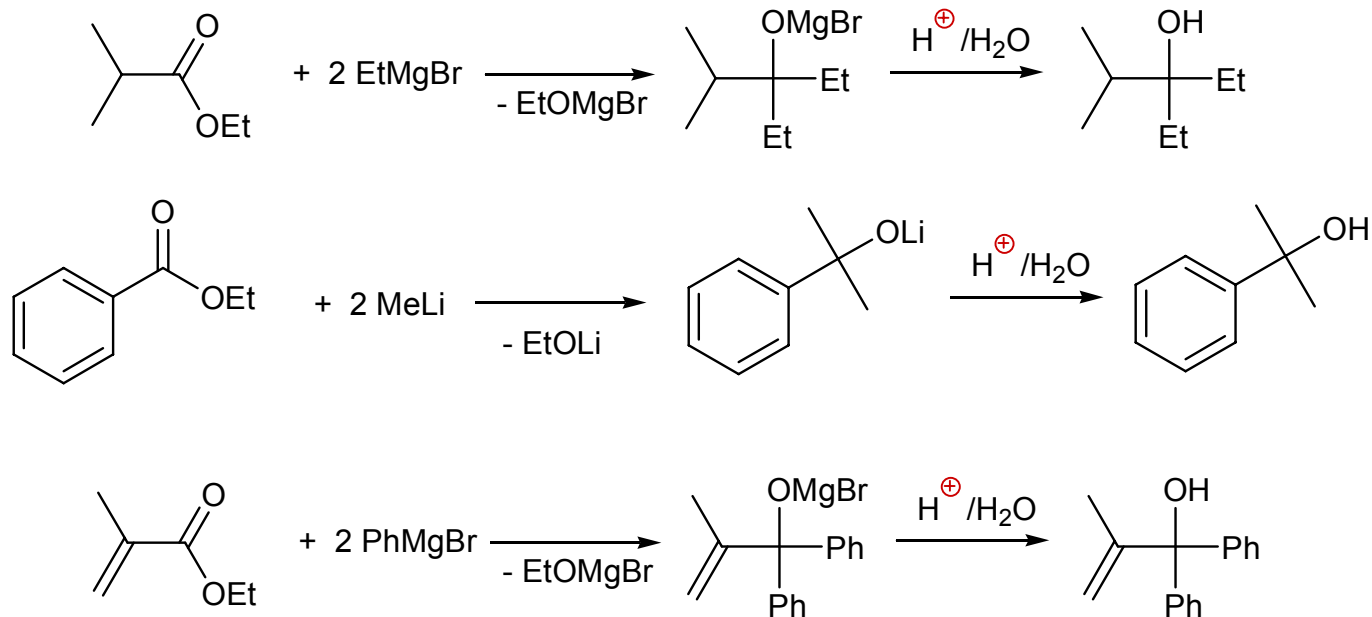
Продукт реакции – метилбутилкетон – более активен в отношении бутиллития, чем исходный этилацетат, поэтому реакция протекает дальше:



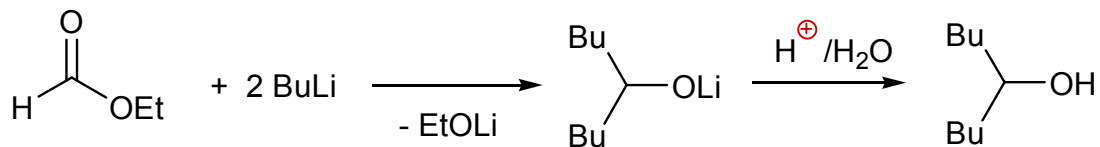
Таким образом, взаимодействие сложных эфиров с литий- и магний органическими соединениями обычно приводит после гидролиза к третичным спиртам

1. Взаимодействие производных карбоновых кислот с литий- и магниорганическими соединениями

Примеры реакций:

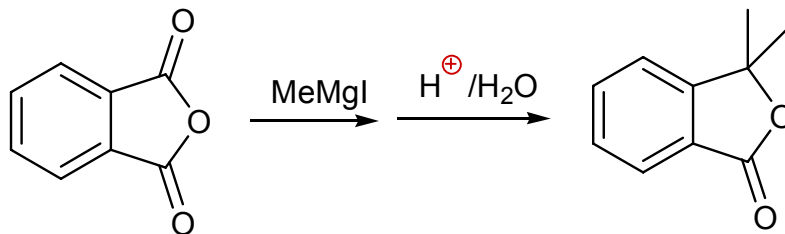
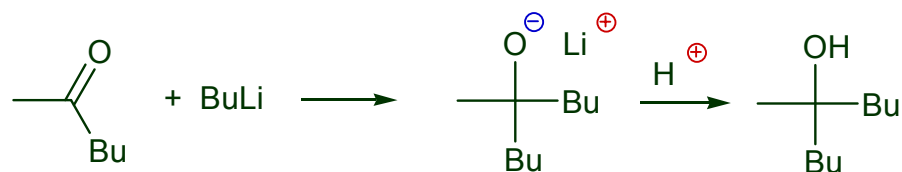
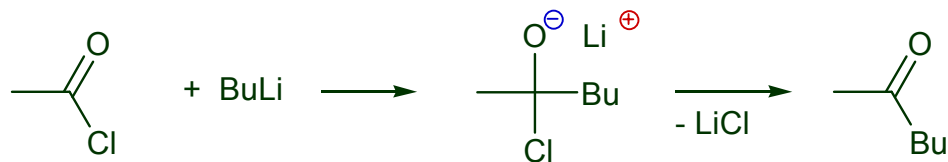


Эфиры муравьиной кислоты превращаются во вторичные спирты:



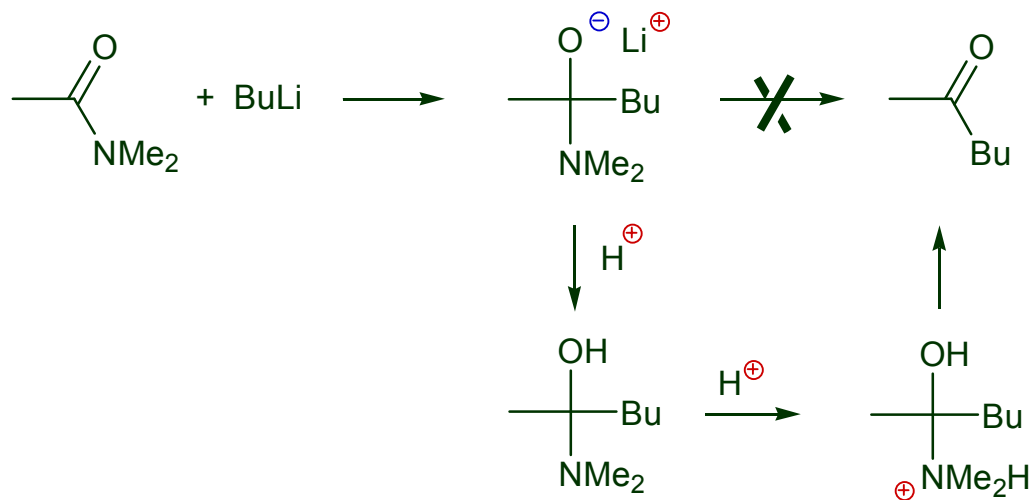
1. Взаимодействие производных карбоновых кислот с литий- и магниорганическими соединениями

Хлорангидриды и ангидриды карбоновых кислот реагируют с литий- и магниорганическими соединениями аналогично сложным эфирам. Например:



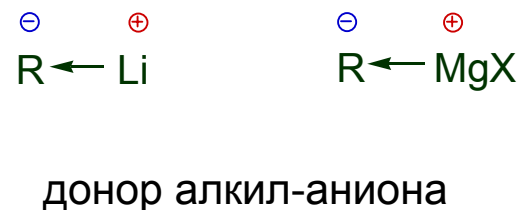
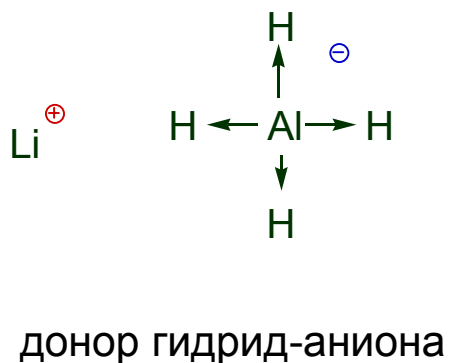
1. Взаимодействие производных карбоновых кислот с литий- и магниорганическими соединениями

Взаимодействие литий- и магний-органических соединений с амидами карбоновых кислот принципиально отличается от реакций с эфирами и ангидридами. Получающийся при этом интермедиат не способен к самопроизвольному распаду, Поэтому **конечным** продуктом этой реакции является **кетон**. Например:



2. Взаимодействие производных карбоновых кислот с LiAlH_4

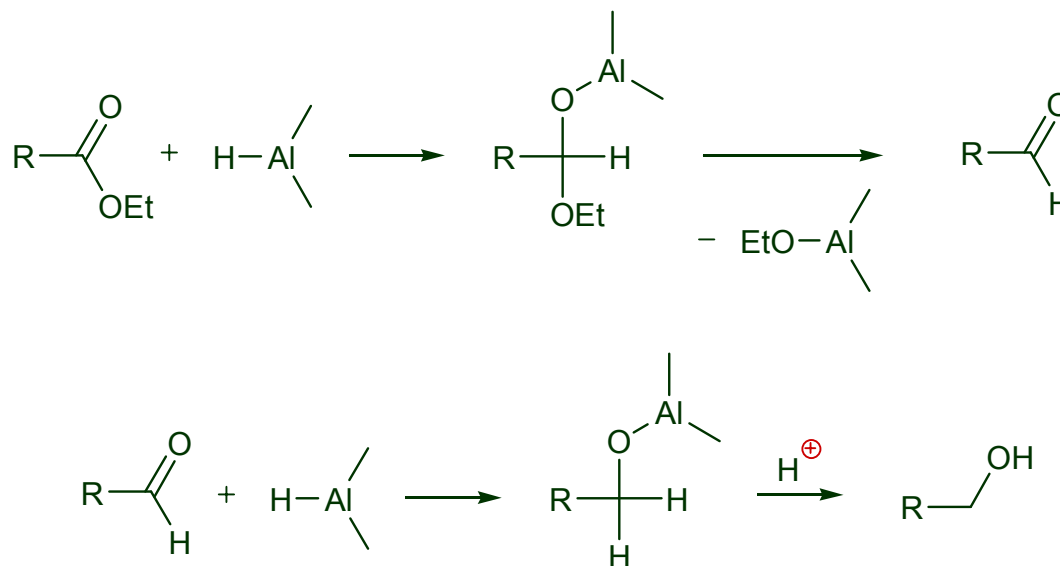
Алюмогидрид лития реагирует с ангидридами и сложными эфирами карбоновых кислот аналогично литий- и магнийорганическим соединениям.



2. Взаимодействие производных карбоновых кислот с LiAlH_4

Алюмогидрид лития взаимодействует со сложными эфирами с образованием первичных спиртов:

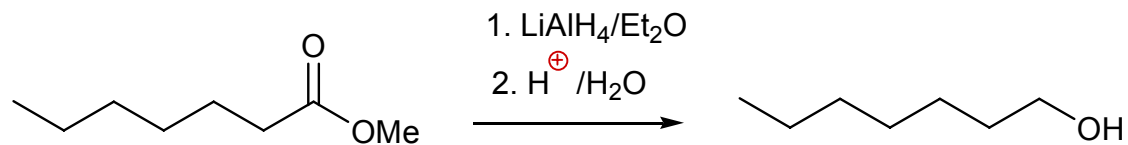
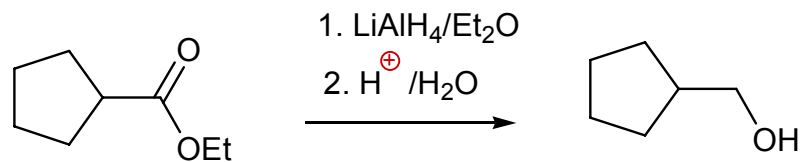
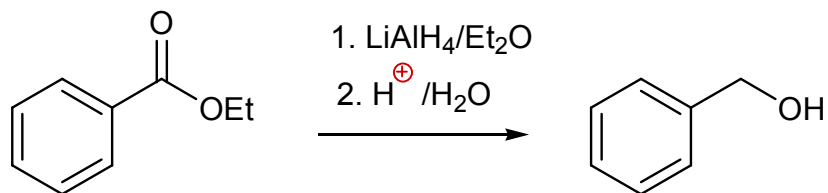
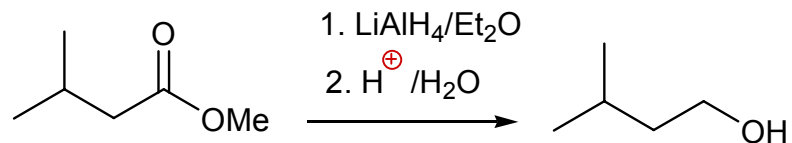
Примерная (упрощенная) схема процесса:



По стехиометрии 1 моль LiAlH_4 восстанавливает 2 моль сложного эфира!

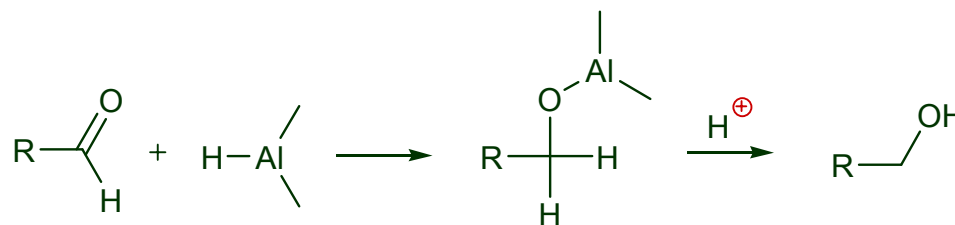
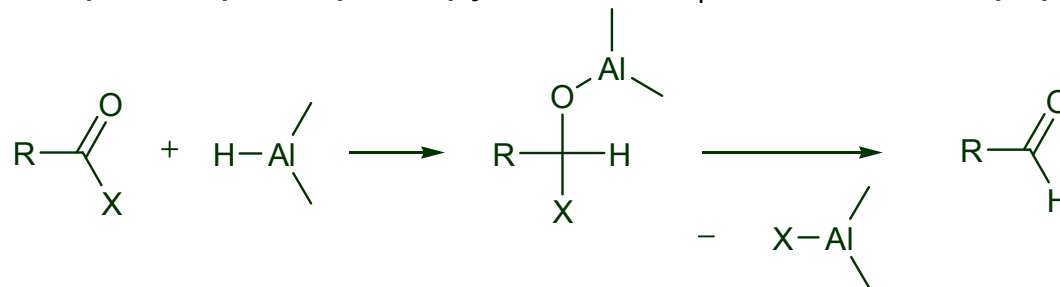
2. Взаимодействие производных карбоновых кислот с LiAlH_4

Примеры реакций:

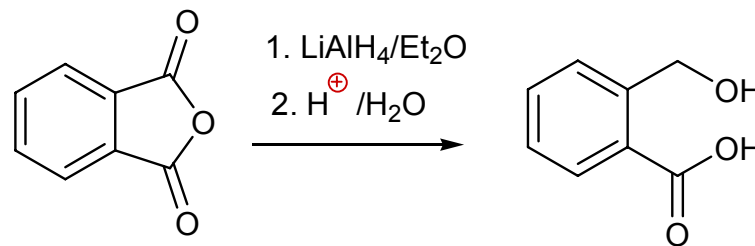
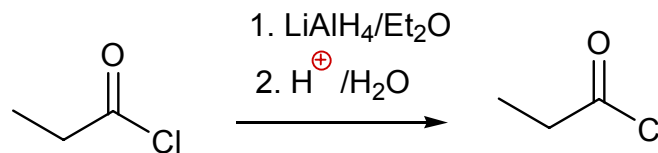


2. Взаимодействие производных карбоновых кислот с LiAlH_4

Ангидриды и хлорангидриды реагируют с LiAlH_4 аналогично эфирам:

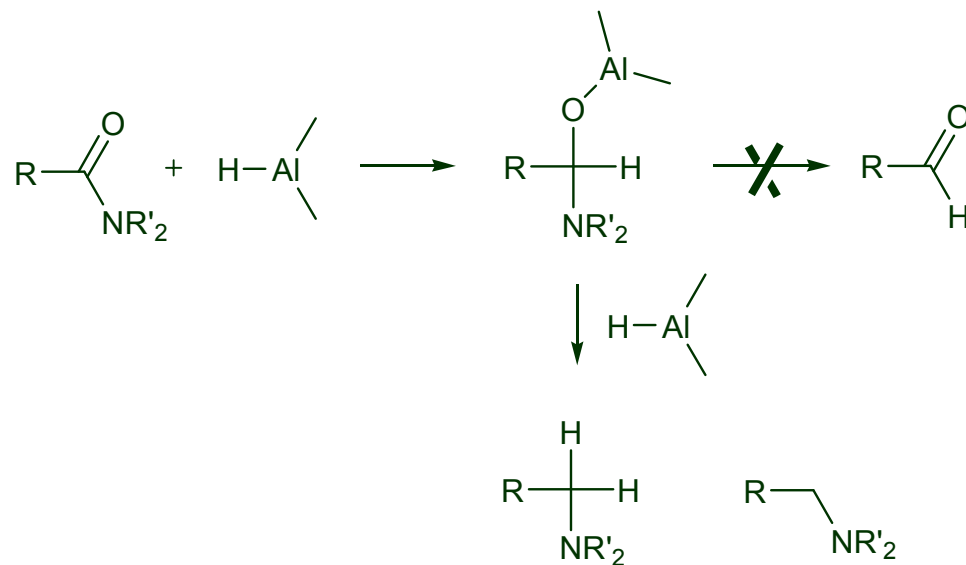


Примеры:

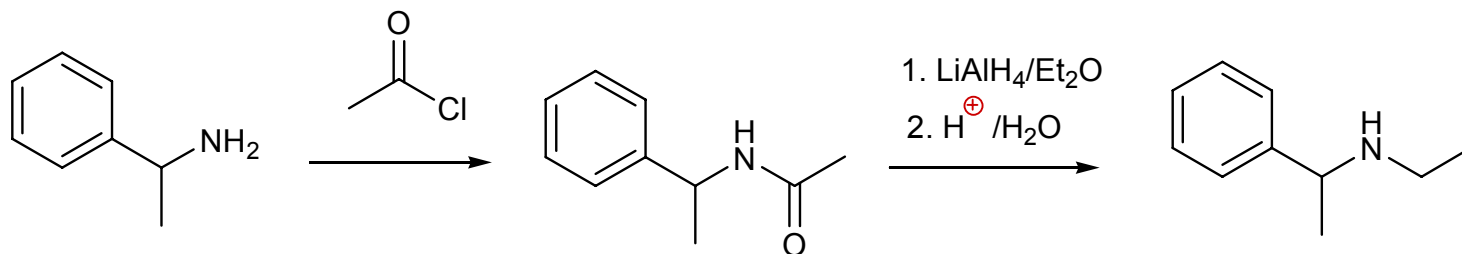


2. Взаимодействие производных карбоновых кислот с LiAlH_4

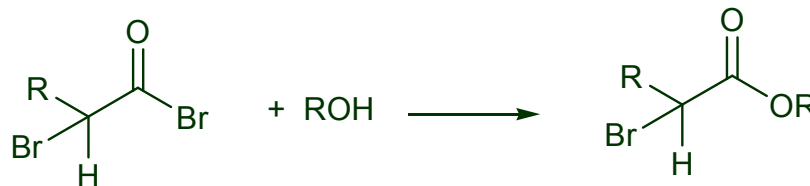
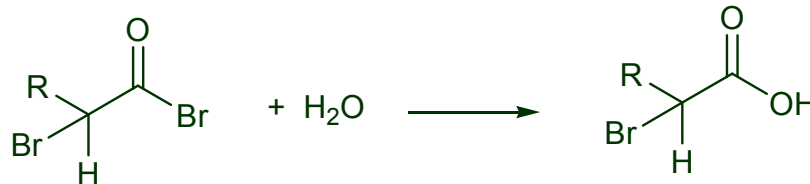
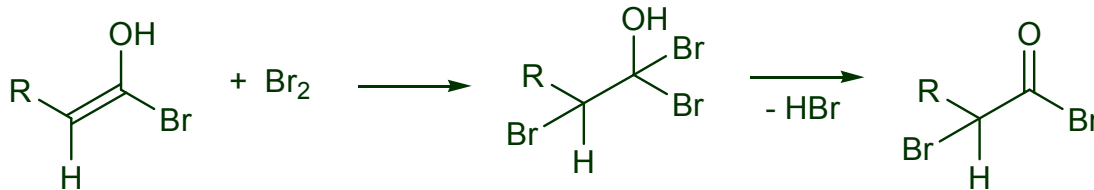
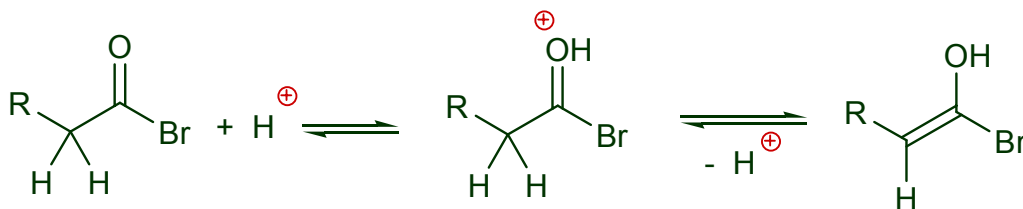
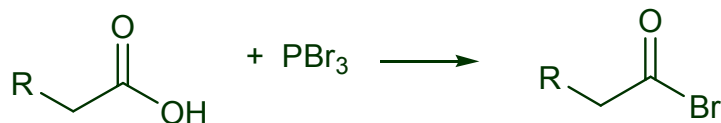
Амиды карбоновых кислот при взаимодействии с LiAlH_4 превращаются в амины:



Пример:

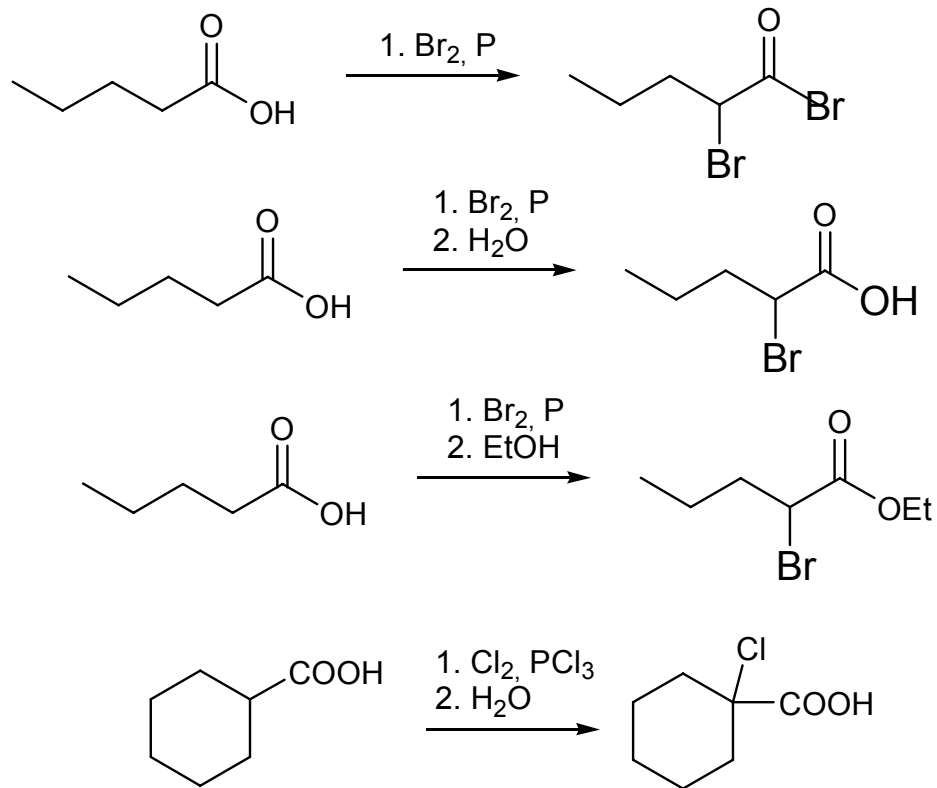


3. Галогенирование карбоновых кислот в боковую цепь (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского)



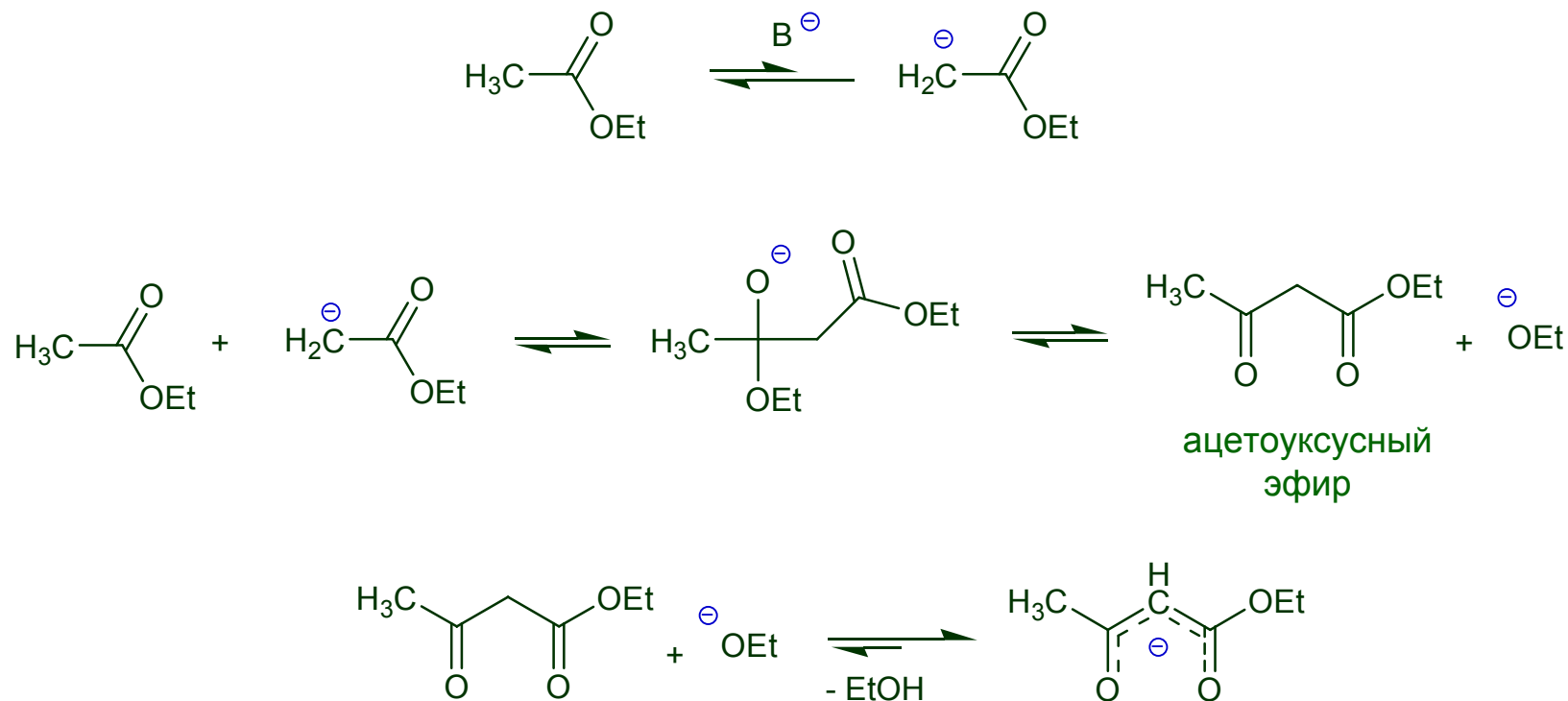
Разложение
реакционной
смеси:

Примеры:



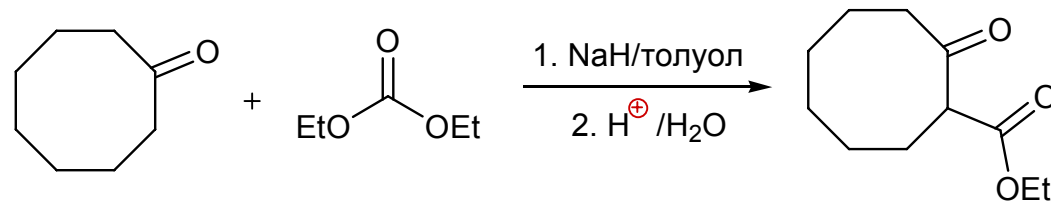
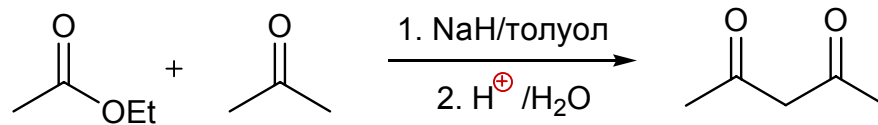
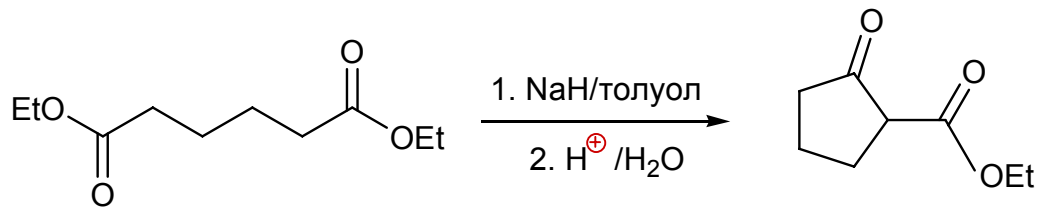
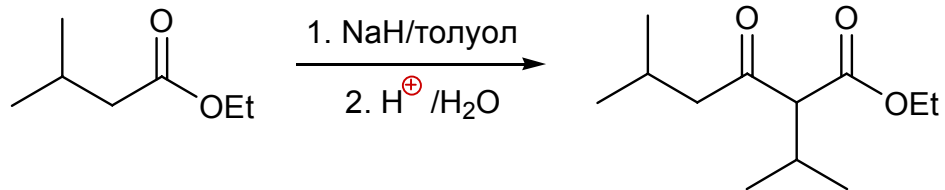
4. Сложноэфирная конденсация.

Рассмотрим взаимодействие этилацетата с этилатом натрия (конденсация Кляйзена):



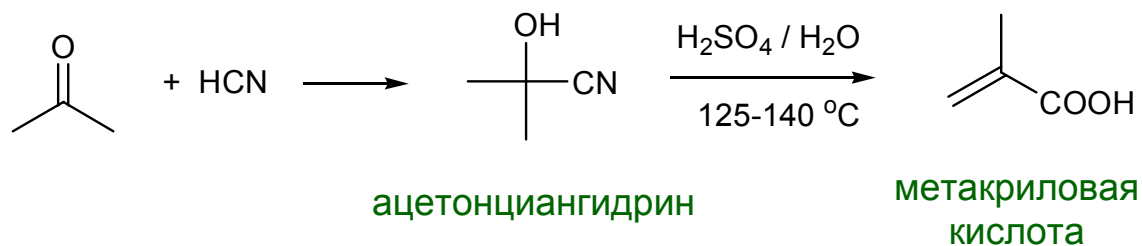
-смещение равновесия. Фактически, продукт –
-Na соль ацетоуксусного эфира

Примеры (разновидности сложноэфирной конденсации):

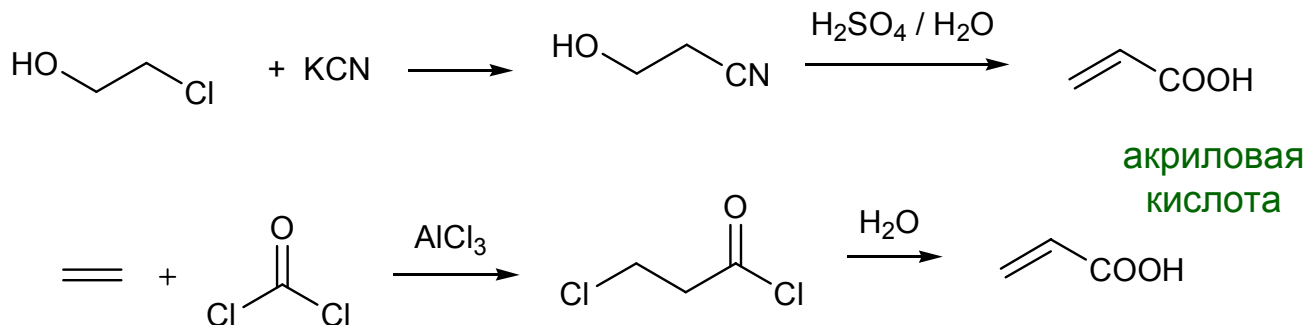


Непредельные карбоновые кислоты

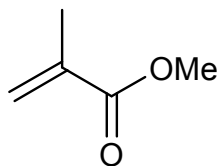
Синтез метакриловой кислоты из ацетонциангидрина:



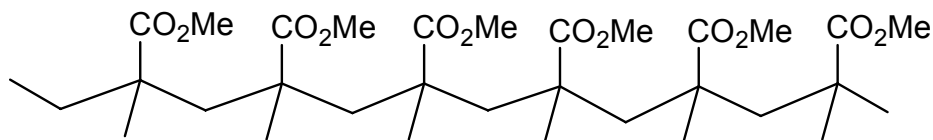
Синтез акриловой кислоты из этиленхлоргидрина и из этилена:



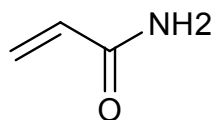
Полимеры на основе непредельных карбоновых кислот



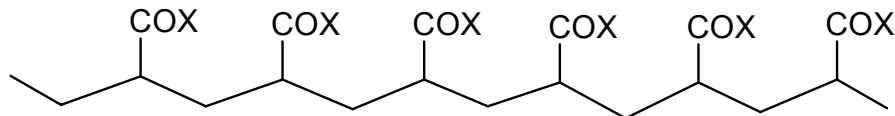
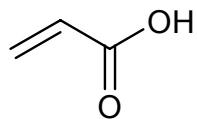
радикальная
полимеризация



полиметилметакрилат (оргстекло, плексиглас)



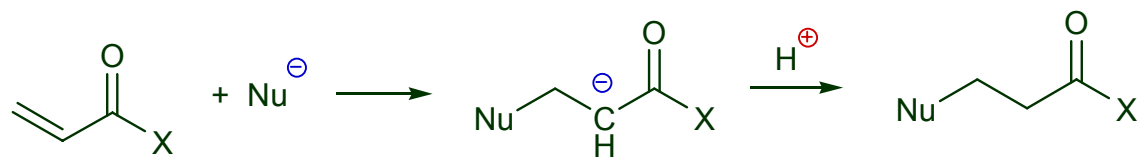
радикальная
полимеризация



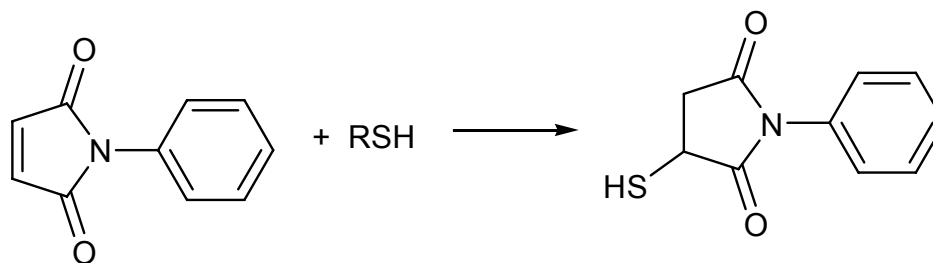
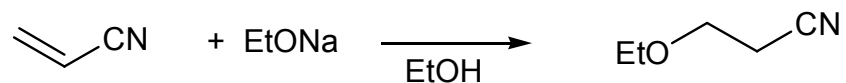
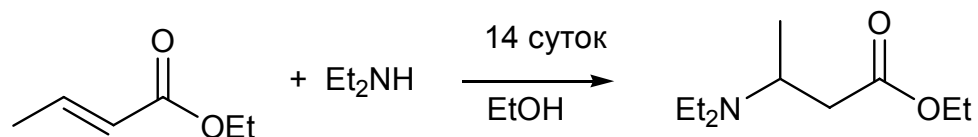
X = NH₂, полиакриламид

X = OH, полиакриловая кислота

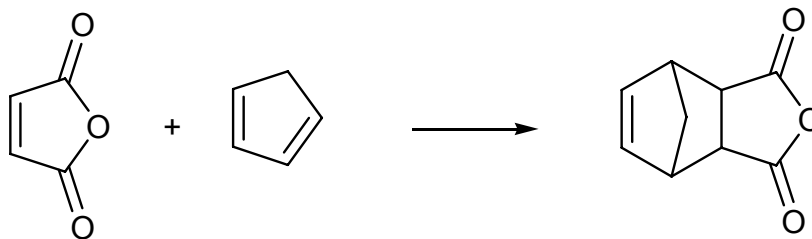
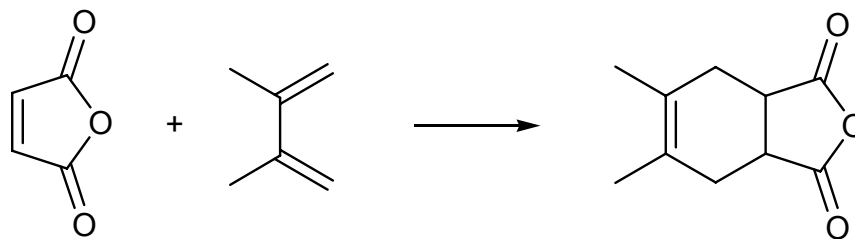
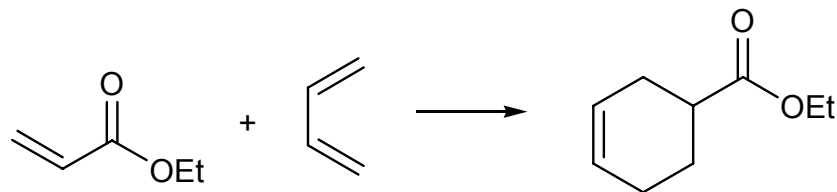
Производные непредельных карбоновых кислот имеют склонность к присоединению нуклеофилов по кратной связи:



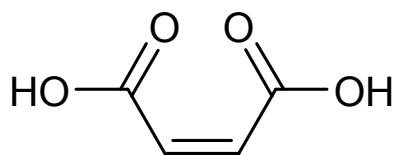
Примеры:



Производные непредельных карбоновых кислот имеют склонность к взаимодействию с диенами:



Изомерия этилендикарбоновых кислот:



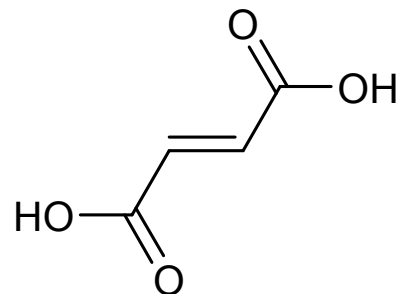
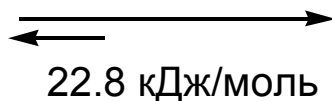
малеиновая
кислота

$T_{\text{пл}}$ 140 °С

K_1 $1.14 \cdot 10^{-2}$

K_2 $5.9 \cdot 10^{-7}$

р-римость в воде:
44.1 г / 100 г



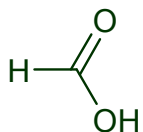
фумаровая
кислота

$T_{\text{пл}}$ 296 °С

K_1 $1 \cdot 10^{-3}$

K_2 $4.2 \cdot 10^{-5}$

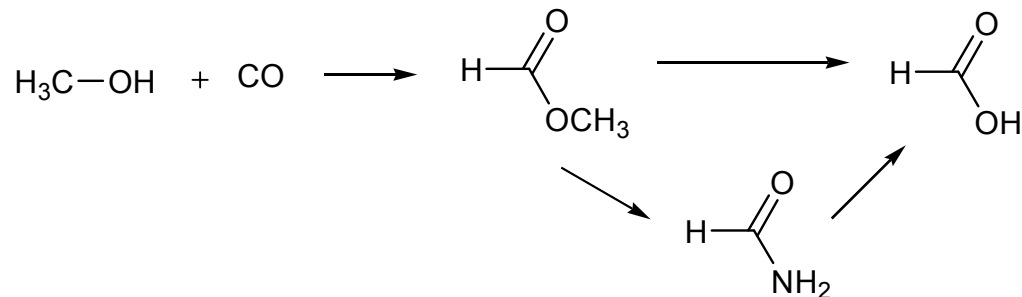
р-римость в воде:
0.7 г / 100 г



Муравьиная кислота - бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. 8.4 °С, т. кип. 100.7 °С.

Методы получения: 1) Многоатомный побочный продукт при получении уксусной кислоты окислением бутана.

2) Карбонилирование метанола с последующим гидролизом метилформиата (или получаемого из метилформиата формамида):

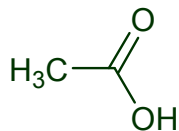


3) Взаимодействие CO с водой в присутствии щелочи

При нагревании разлагается на CO₂ и водород, под действием H₂SO₄ образует CO.

Проявляет свойства восстановителя (т.к. молекула содержит альдегидный фрагмент –CHO)

Применение: консервант, дезинфицирующее средство; в производстве лекарств, пестицидов, растворителей.



Уксусная кислота - бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. 16.6 °С, т. кип. 117.8 °С.

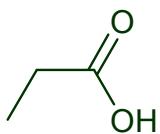
Методы получения: 1) каталитическое окисление ацетальдегида.

2) жидкофазное окисление воздухом бутана и C₅-C₆ фракций нефти (140-180 °С). Наряду с уксусной образуются муравьиная и пропионовая кислоты.

3) Каталитическое карбонилирование метанола в присутствии Rh-содержащих катализаторов.

4) Уксуснокислое брожение этанола (пищевая уксусная кислота).

Применение: производство красителей, инсектицидов, лекарственных средств. Широко используется в пищевой промышленности и кулинарии. Уксусная кислота и ее производные (ангидрид, хлорангидрид) – ацетилирующие агенты в органическом синтезе.



Пропионовая кислота - бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $141.1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Методы получения: 1) Карбонилирование этиллена под действием CO в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

2) Каталитическое окисление пропионового альдегида.

3) Побочный продукт в производстве уксусной кислоты.

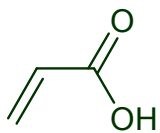
Применение: в органическом синтезе, сырье для синтеза гербицидов, душистых веществ, лекарств и др.

Натриевая и кальциевая соли используются в пищевой промышленности (для предупреждения заплесневения сыров, хлеба).

Стеариновая кислота - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

Олеиновая кислота - $(Z)\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

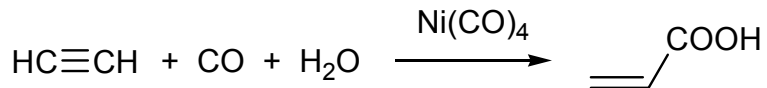
Пальмитиновая кислота - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ – основные компоненты **стеарина** – продукта гидролиза жиров.



Акриловая кислота - бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. $12\text{-}13.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $141\text{ }^{\circ}\text{C}$.

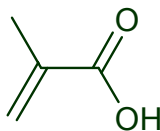
Методы получения: 1) Парофазное окисление пропилена на V , Co или Mo катализаторах (через стадию образования акролеина).

2) гидрокарбокислирование ацетилена:



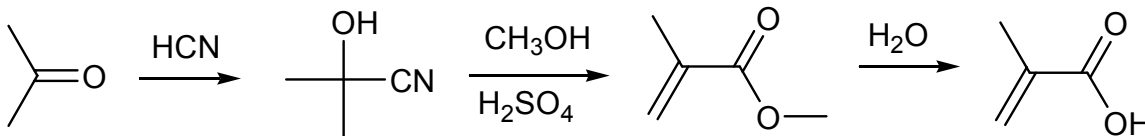
3) Реакция этиленхлоргидрина $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ с KCN с последующим гидролизом и дегидратацией.

Применение: кислота и ее эфиры в основном используются в производстве различных полимеров.



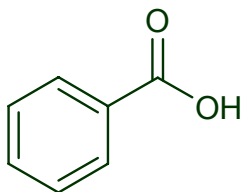
Метакриловая кислота - бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. $16\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $162\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Методы получения: 1) Гидролиз метилметакрилата.



2) Жидкофазное окисление изобутилена под действием NO_2 .

Применение: кислота и ее эфиры в основном используются в производстве различных полимеров.



Бензойная кислота - бесцв. кристаллы; т. пл. $-122.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, возгоняется.

Методы получения: Жидкофазное окисление толуола кислородом воздуха в присутствии бензоатов Co и Mn.

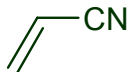
Применение: антисептик и консервант; в органическом синтезе.



Ацетонитрил - бесцв жидкость со слабым запахом; т. кип. $81.6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Методы получения: 1) аммонолиз уксусной кислоты при $300-450\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2) Побочный продукт в производстве акрилонитрила.

Применение: селективный экстрагент бутадиена, селективный зеотропный агент для выделения толуола из нефтяных дистиллятов, **растворитель**.



Акрилонитрил - бесцв. жидкость с резким запахом; т. кип. $77.3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Метод получения: 1) окислительный аммонолиз пропилена. 2) Присоединение HCN к ацетилену.

Применение: в производстве полимеров (основное), органическое синтезе. Мировое производство – несколько миллионов тонн в год.

Программа

Монокарбоновые кислоты.

Номенклатура.

Способы получения карбоновых кислот: окислением спиртов, альдегидов, алкиларенов, гидролизом нитрилов, сложных эфиров, амидов и других производных карбоновых кислот, взаимодействием литий- и магнийорганических соединений с диоксидом углерода, декарбоксилированием дикарбоновых кислот.

Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Ассоциация кислот. Влияние заместителей на кислотные свойства.

Химические свойства: галогенирование по Геллю-Фольгардту-Зелинскому (механизм);

восстановление; получение различных производных (соли, галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры, нитрилы); декарбоксилирование

Производные карбоновых кислот.

Соли, галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры, нитрилы. Получение, взаимные превращения. Ацилирование аминов, спиртов и фенолов хлорангидридами или ангидридами кислот. Ряд ацилирующих агентов. Этерификация кислот и омыление сложных эфиров (механизм). Сложноэфирная конденсация Кляйзена (механизм).

Программа

Непредельные кислоты.

Акриловая и метакриловая кислоты: получение, полимерные материалы на основе производных акриловой и метакриловой кислот.

Фумаровая и малеиновая кислоты. Цис- и транс-изомерия. Различия по физическим и химическим свойствам. Малеиновый ангидрид как диенофил в реакции диенового синтеза.

Ароматические карбоновые кислоты.

Бензойная кислота. Методы ее получения. Дикарбоновые ароматические кислоты. Фталевая кислота, ее ангидрид и амид. Реакция Габриэля.