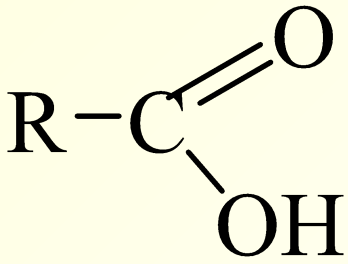
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

$C_nH_{2n}O_2$



НОМЕНКЛАТУРА

Формула	Тривиальная	ИЮПАК	Карбоновая
HCOOH	Муравьиная	Метановая	-
CH_3COOH	Уксусная	Этановая	Метанкарбоновая
CH_3CH_2COOH	Пропионовая	Пропановая	Этанкарбоновая
$CH_3CH_2CH_2COOH$	Масляная	Бутановая	Пропанкарбоновая
$(H_3C)_2CH-COOH$	Изомасляная	2-метилпропановая	2-пропан-карбоновая
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Валериановая	Пентановая	1-бутанкарбоновая

Способы получения

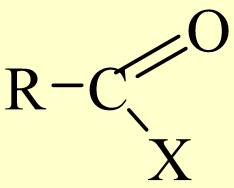
1. *Окисление органических соединений:*

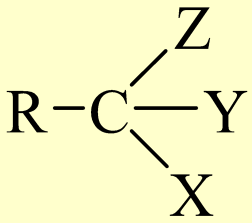
   а) Алканов (с разрывом цепи); алкенов ($KMnO_4$, OH^-, озонолиз); алкинов.

   б) Альдегидов (по ионному и радикальному механизмам); кетонов (по Попову).

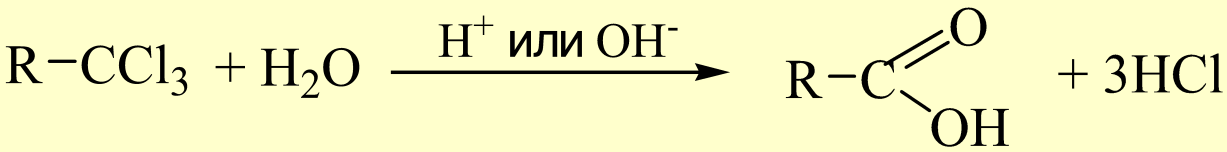
   в) спиртов.

2. *Гидролиз соединений типа:*

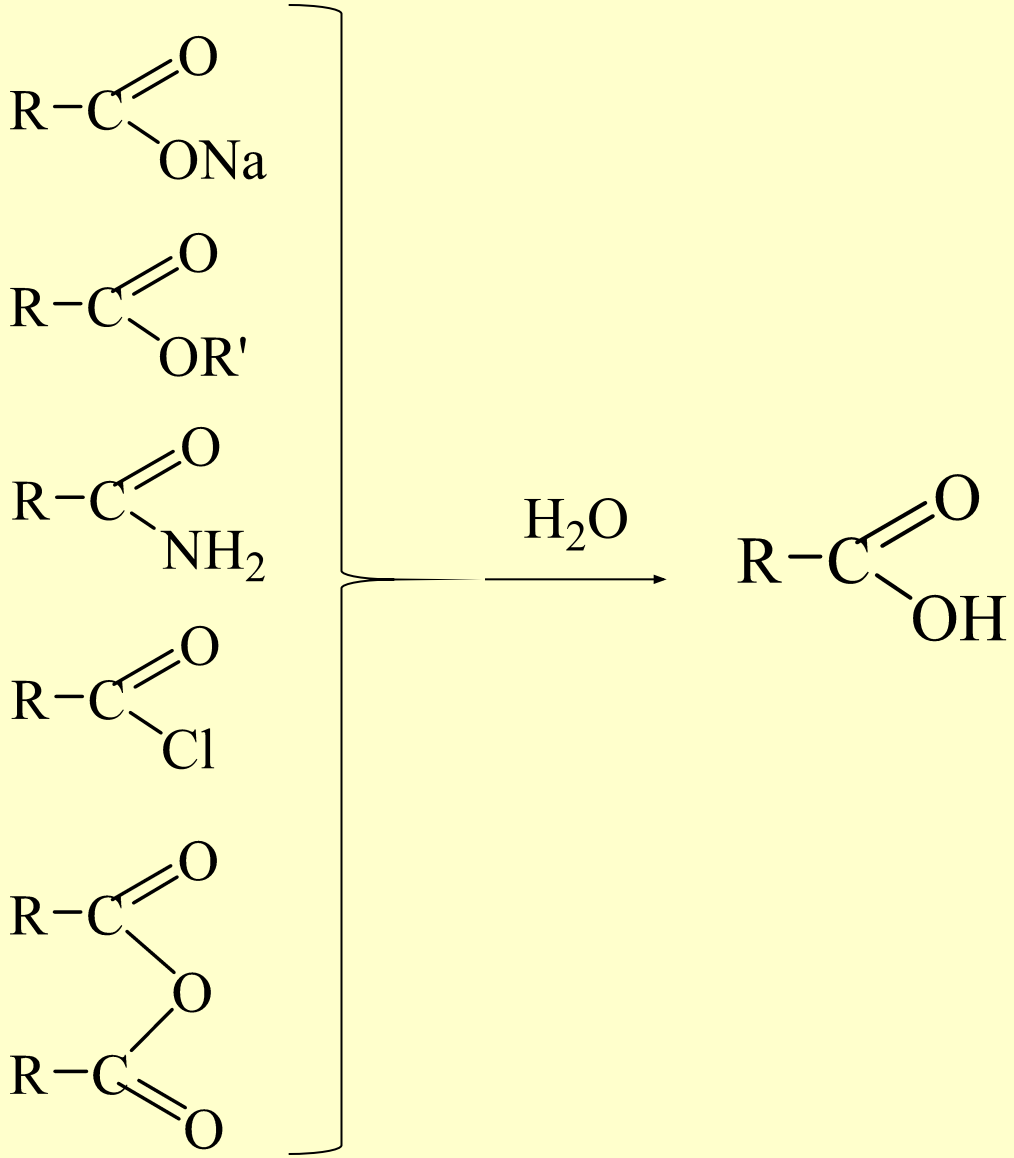




а) Гидролиз тригалогенметилпроизводных:



б) Гидролиз сложных эфиров, амидов, галогенангидридов, ангидридов солей карбоновых кислот:



3. Гидролиз нитрилов:

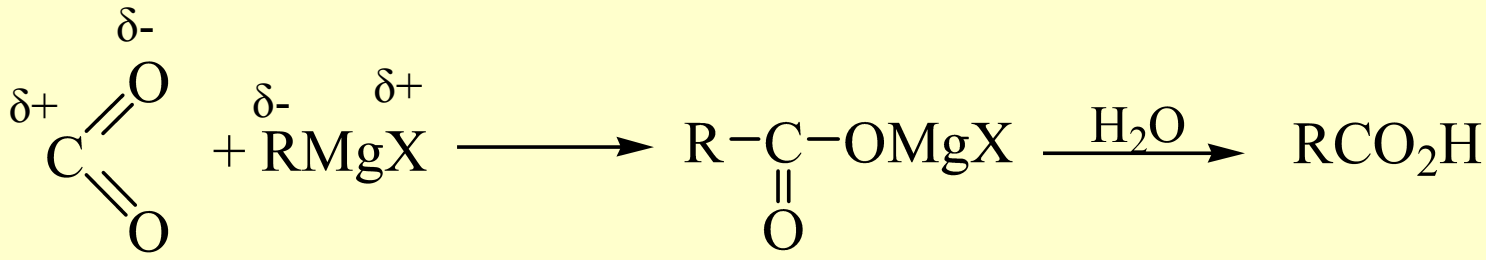
$$R-C\equiv N + H_2O \xrightarrow{[H^+]} RCOOH$$

$$H_3C-C\equiv N + H_2O \xrightarrow{[H^+]} CH_3COOH$$

ацетонитрил

4. Карбоксилирование металлоорганических соединений:

$$RMgX \xrightarrow{CO_2} RCO_2MgX \xrightarrow{H_2O,\ H^+} RCO_2H$$



$$RLi + CO_2 \longrightarrow RCO_2Li \xrightarrow{H_3O^+} RCO_2H$$

CO_2 – сухой лед или в газообразном состоянии

5.

$$HCCl_3 + 4KOH \longrightarrow HC(=O)OK + 3\,KCl + H_2O$$

$$HCN + 2H_2O \longrightarrow HC(=O)OH + NH_3$$

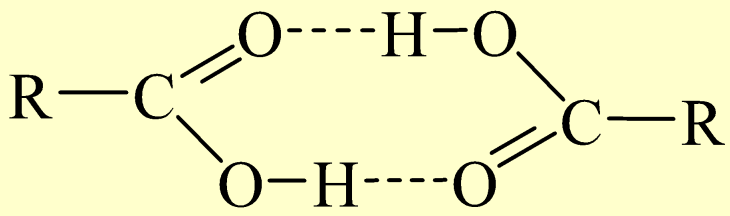
Получение муравьиной кислоты

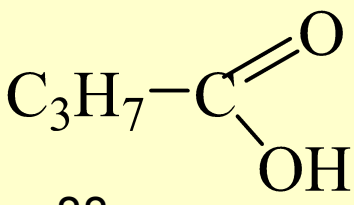
6. Оксосинтез

$$\underset{\text{алкоголят}}{RONa} + CO \longrightarrow R-C(=O)ONa$$

Свойства карбоновых кислот

Высокие $T_{кип}$ и $T_{пл}$ за счет водородных связей

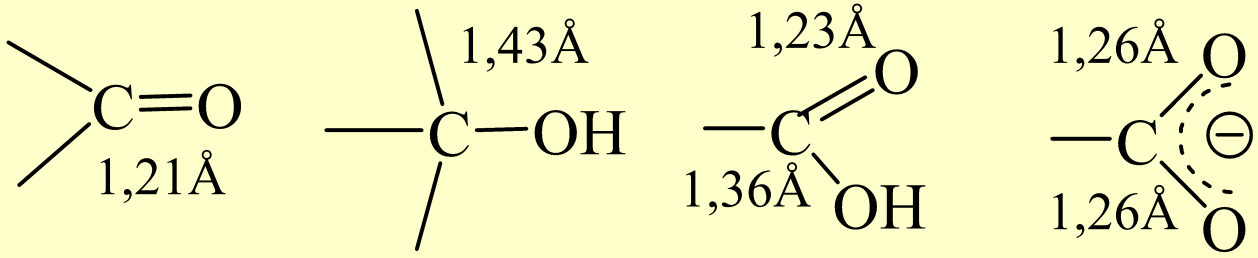




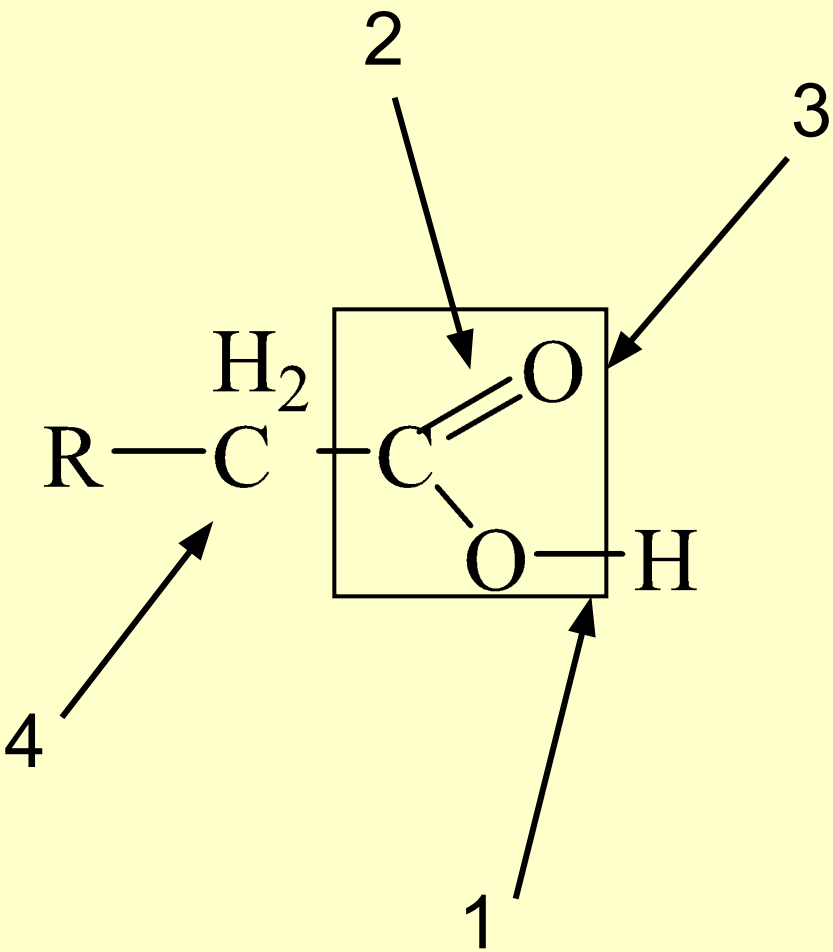
M_r = 88 $t_{кип}$ = 162^{0}C

$C_5H_{11}OH$

M_r = 88 $t_{кип}$ = 138^{0}C

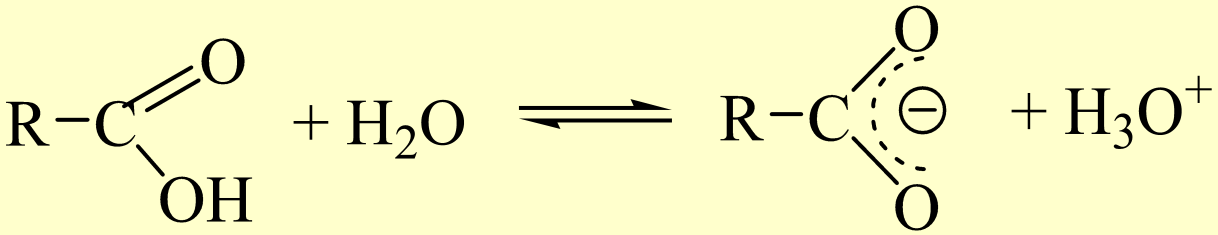


Для карбоновых кислот характерны 4 типа реакций:



1. Реакции, сопровождающиеся разрывом O-H связи (кислотная диссоциация);
2. Реакции по карбонильной группе;
3. Декарбоксилирование;
4. Реакции по α-углеродному атому, связанные с протонизацией (образование енолятов);

1. Диссоциация карбоновых кислот



$$K_a = \frac{[RCO_2^-][H_3O^+]}{[RCO_2H][H_2O]} \approx 10^{-5}$$

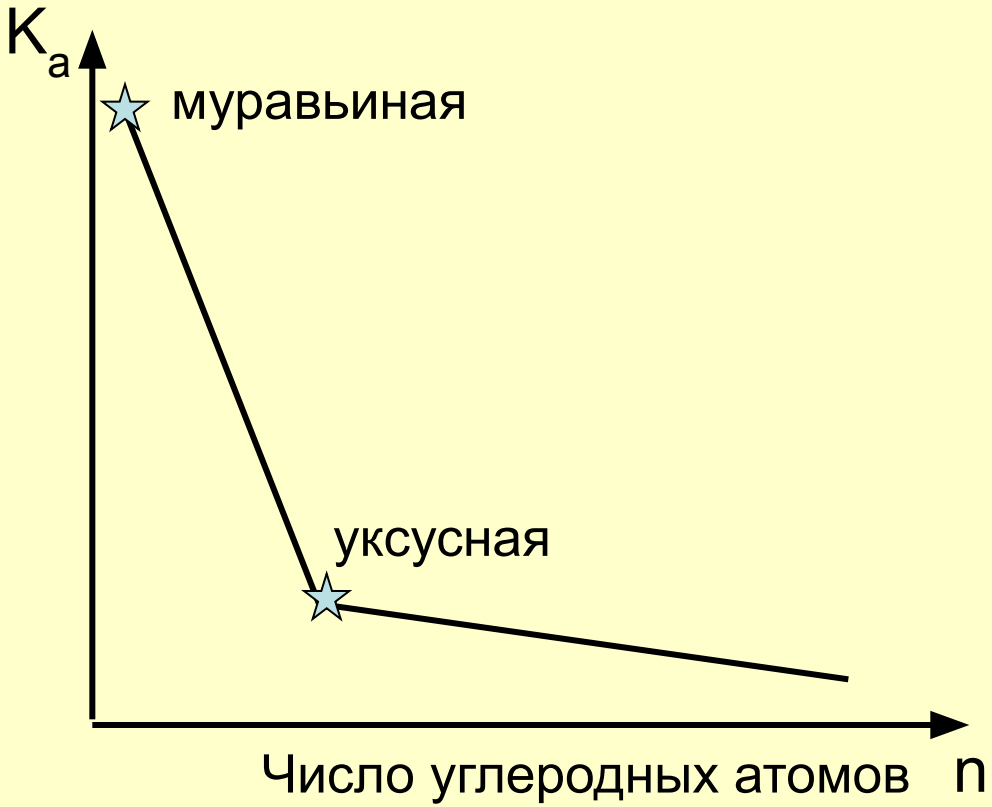
$pK_a HCOOH = 3{,}77$

$pK_a CH_3COOH = 4{,}76$

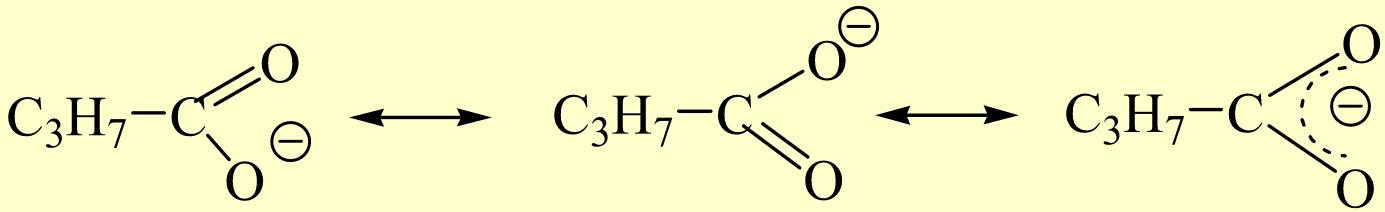
$pK_a C_2H_5COOH = 4{,}86$

$pK_a ClH_2CCOOH = 2{,}85$

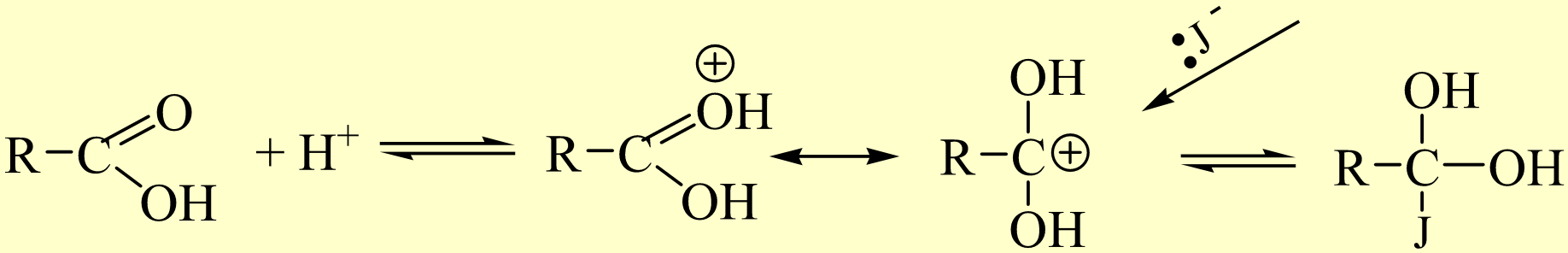
$pK_a Cl_3CCOOH = 0{,}66$

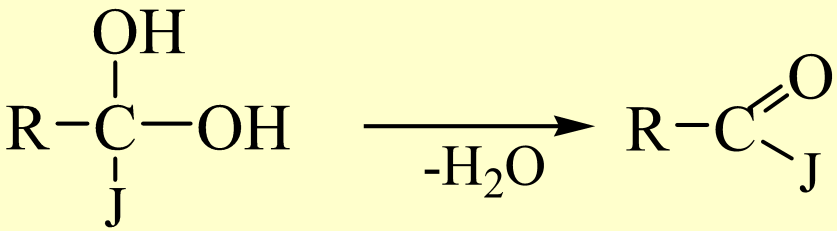


Движущей силой диссоциации карбоновых кислот является резонансная стабилизация карбоксилат-аниона

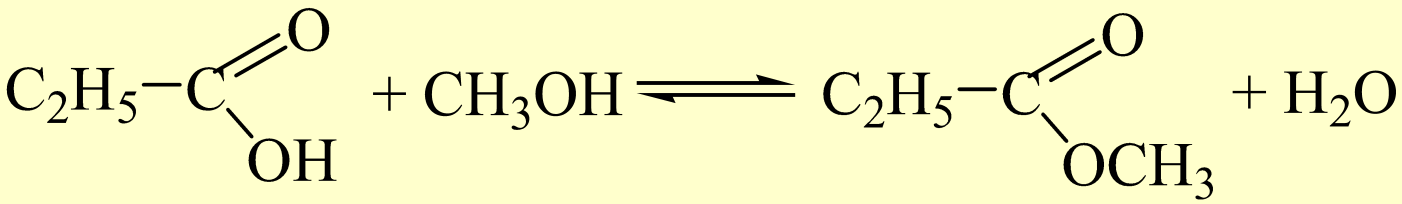


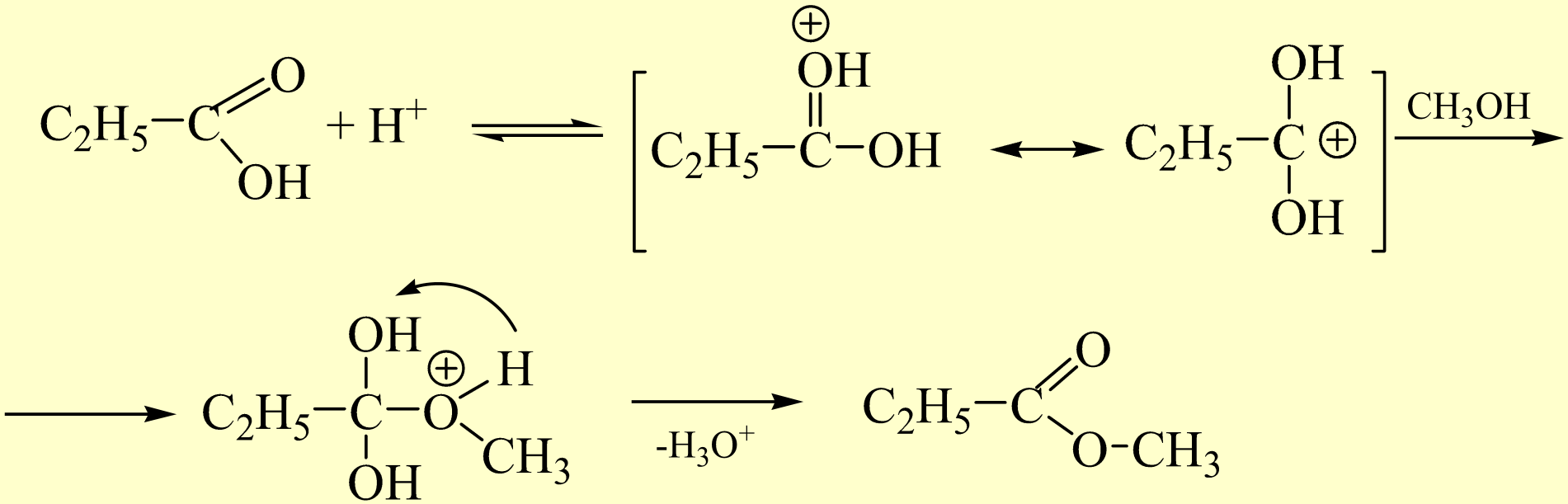
2.





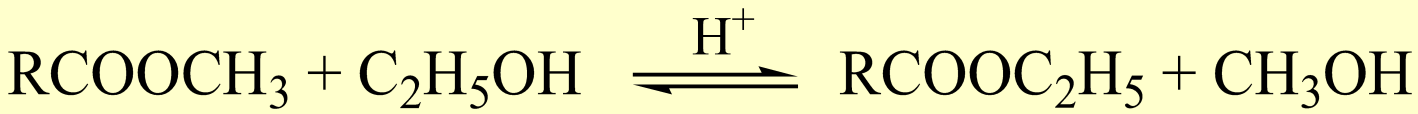
а) образование сложных эфиров:



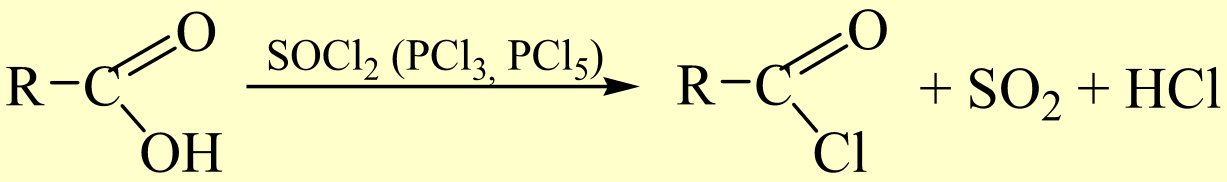


Мирон Бендер: гидролиз меченых эфиров $RC^{18}OOR'$ в обычной и меченной $H_2{}^{18}O$

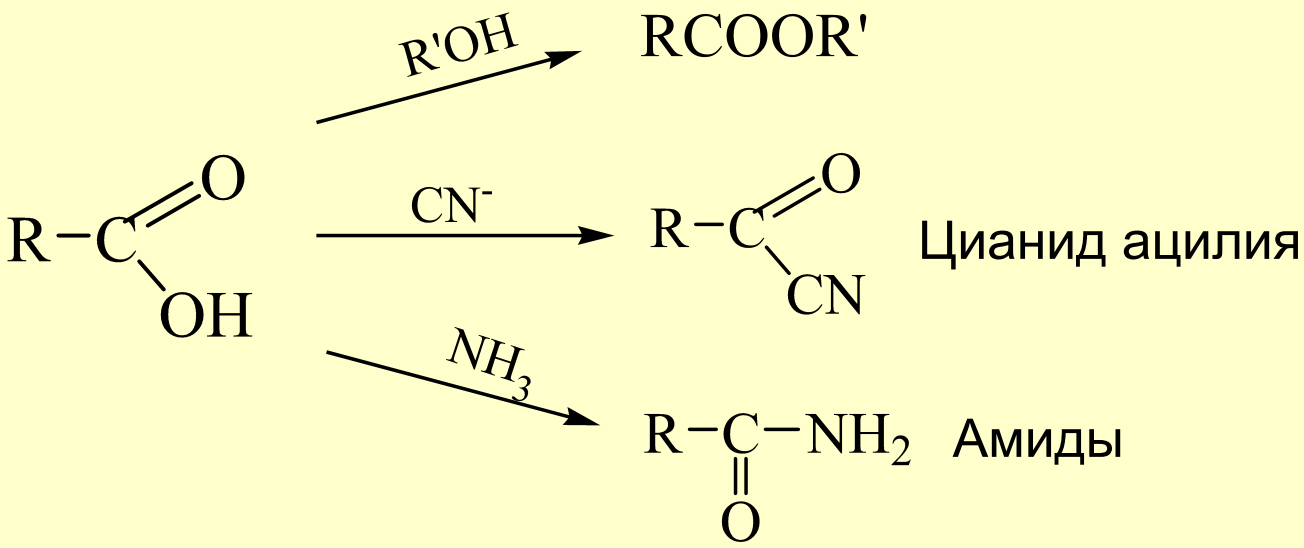
Переэтерификация:



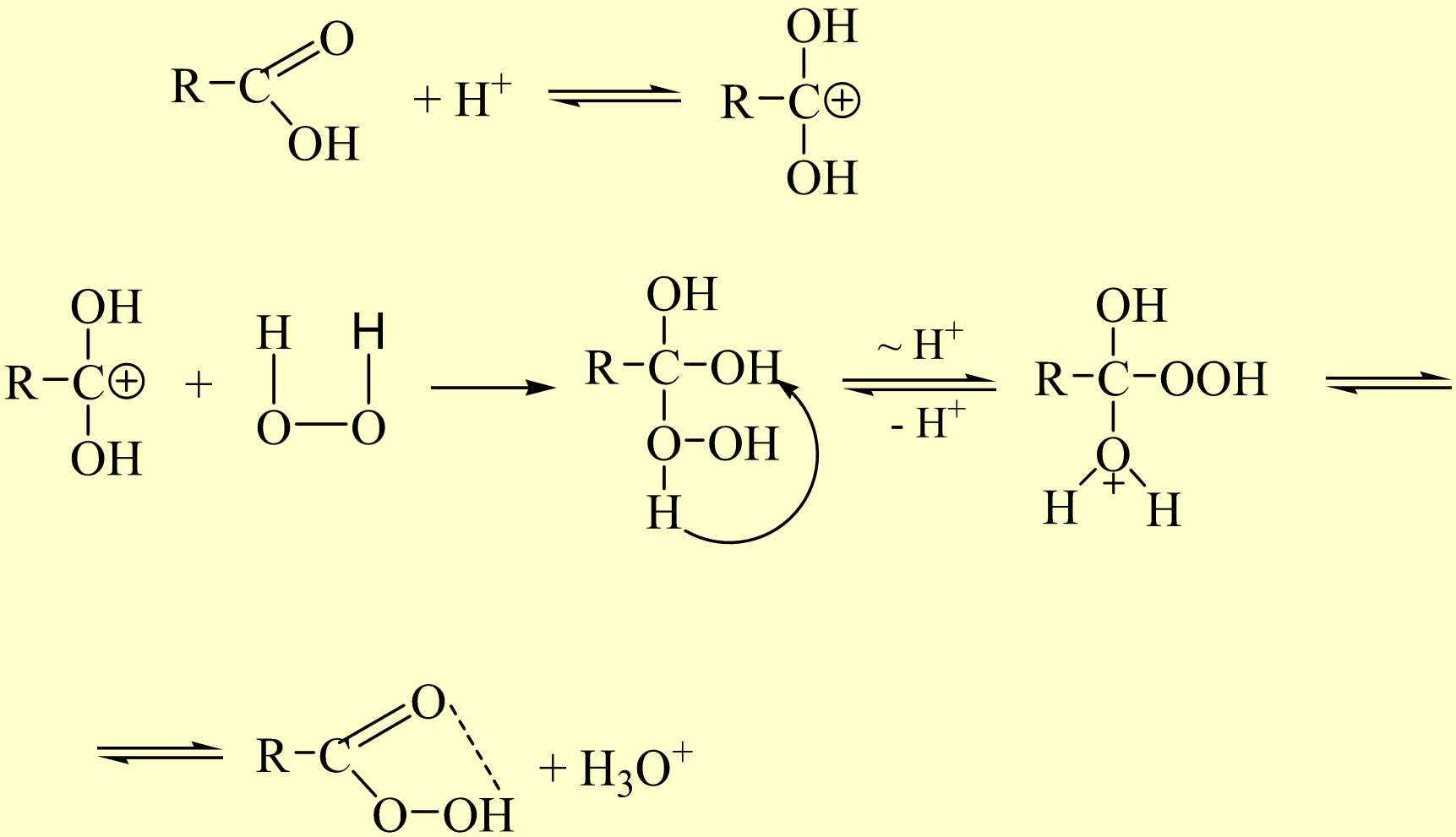
а) образование ацилгалогенидов (галогенангидридов карбоновых кислот):



галогенангидриды карбоновых кислот – сильные ацилирующие агенты



в) синтез надкислот:



2. Декарбоксилирование карбоновых кислот

1. Термолиз солей

а)

$$H_3C-C(=O)ONa \xrightarrow[t^0 > 250^0C]{NaOH,\ CuO} CH_4 + CO_2$$

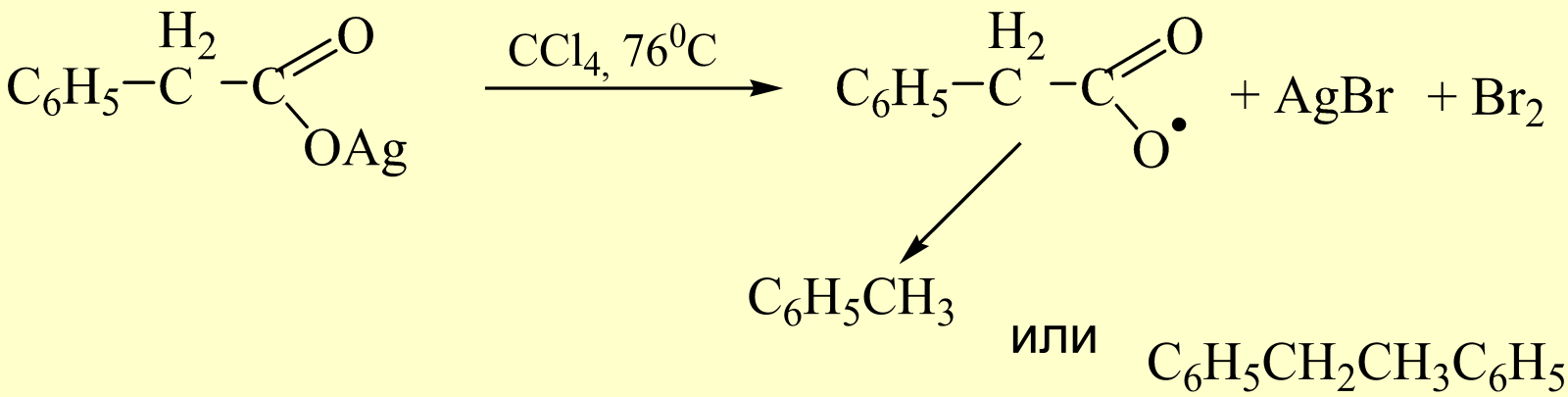
б) в присутствии электроноакцепторных заместителей:

$$\left.\begin{array}{l} O_2N-CH_2COOH \\ N\equiv C\text{-}CH_2COOH \\ Cl_3C-COOH \end{array}\right\} 100\text{-}150^0C$$

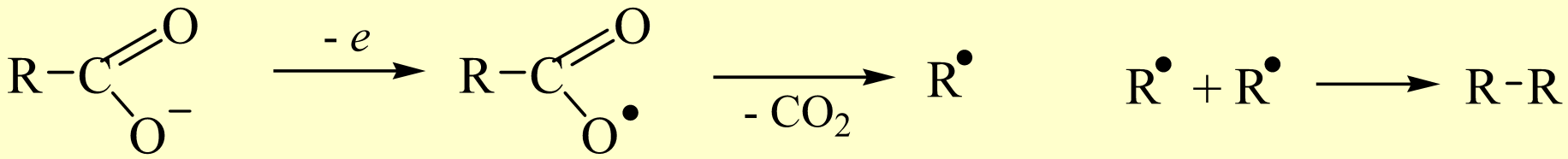
в) термическое разложение перекисей диацилов:

$$R-C(=O)-O-O-C(=O)-R \xrightarrow[-CO_2]{} 2R^{\bullet} \xrightarrow{Solvent} 2RH$$

2. Реакция Бородина-Хунсдикера:



2. Электросинтез Кольбе:

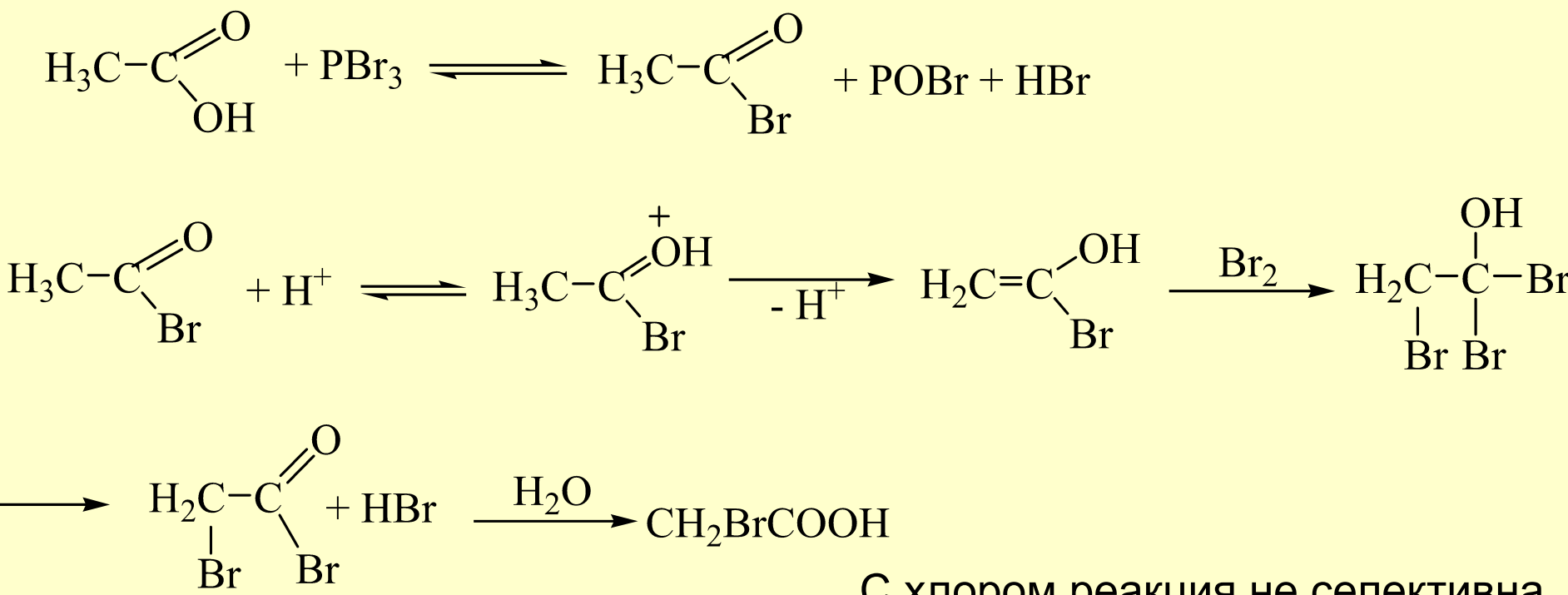


4. Реакция Геля-Фольгарда-Зелинского:

$$CH_3COOH + Br_2 \xrightarrow{P\ (\text{красный фосфор})} CH_2BrCOOH + HBr$$

Механизм:

$$2P + 3Br_2 \longrightarrow 2PBr_3$$



α-бромацетилбромид

С хлором реакция не селективна,
Идет по радикальному механизму