

Карбоновые КИСЛОТЫ

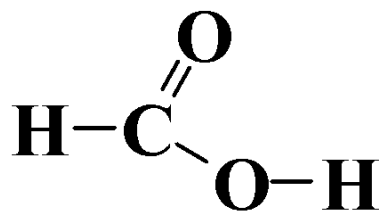
Карбоновыми кислотами называются соединения, в которых функциональной группой является карбоксильная группа:



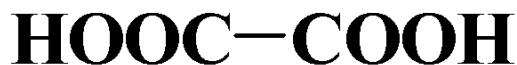
Классификация

1. По числу карбоксильных групп:

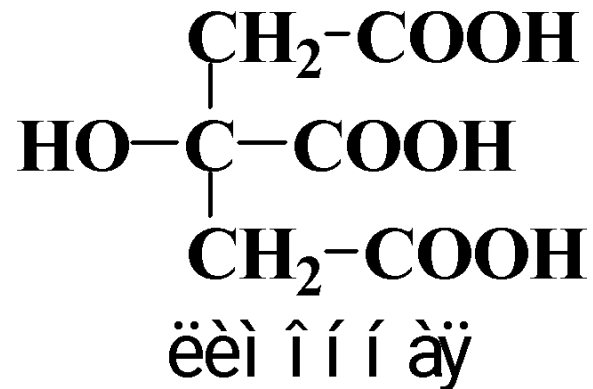
монокарбоновые, дикарбоновые, трикарбоновые кислоты и т.д.



ò óäâüëí àÿ
(î àòáí î âàÿ)

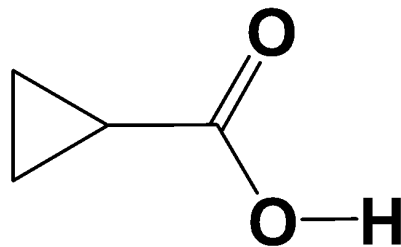


ù àââëââÿ
(ýòáí äèî âàÿ)

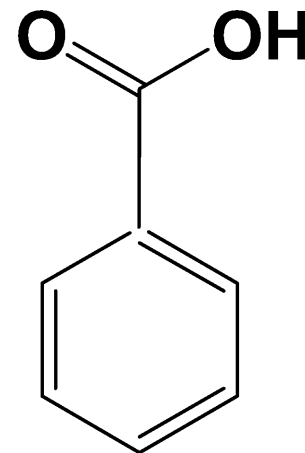


2. От строения углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой:

на алифатические (насыщенные и ненасыщенные), алициклические, ароматические, гетероциклические.



циклопропанкарбоновая
кислота



бензойная
кислота

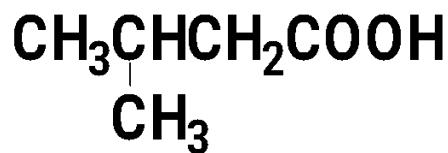
НОМЕНКЛАТУРА

В *систематических* названиях карбоновых кислот карбоксильная группа обозначается сочетанием:

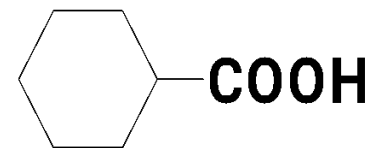
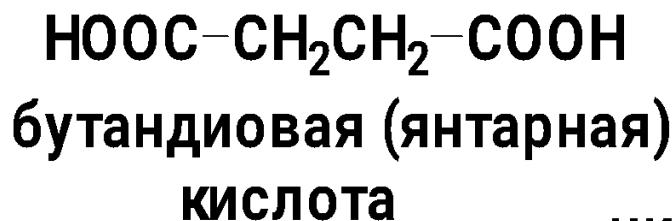
–овая кислота

Если группа **COOH** не входит в состав углеводородной основы, используется сочетание **–карбоновая кислота**, выполняющее роль **суффикса** в заместительной номенклатуре.

Для первых **пяти** представителей насыщенных алифатических моно- и дикарбоновых кислот правилами ИЮПАК рекомендуется использование тривиальных названий, например, название «уксусная кислота» предпочтительнее названия «этановая кислота».

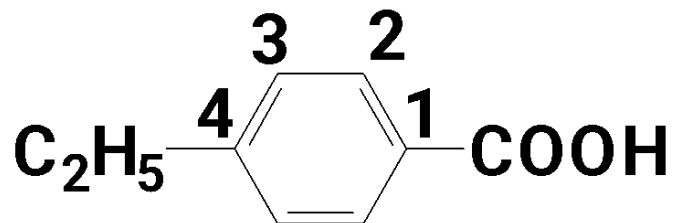


3-метилбутановая
(изовалериановая)кислота

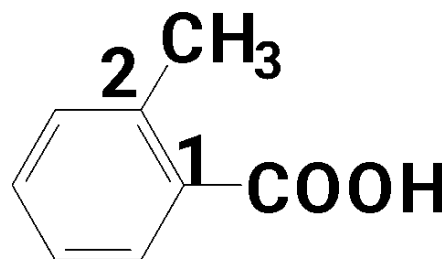


циклогексанкарбоновая
кислота

Для первого представителя ароматических кислот правилами ИЮПАК сохранено название **бензойная кислота**. Замещённые ароматические монокарбоновые кислоты называют, используя бензойную кислоту в качестве родоначальной структуры:



4-этилбензойная кислота



**2-метилбензойная
(о-толуиловая) кислота**

№	Название кислоты	Назва кіслаты	Соль или эфир	Происхождение названия	Title acid
1	Муравьиная	мурашыная	формиат	лат. formica – муравей	formic
2	Уксусная	воцатная	ацетат	лат. acetum – уксус	acetic
3	Пропионовая	Пропионовая	пропионат	греч. «protos» - первый, «rion» - жир	propionic
4	Масляная	алейная	бутират	греч. butyron – масло	butyric
5	Валериановая	валерыановая	валерат	валериановый корень	valeric
6	Капроновая	капроновая	—	лат. capra - коза	capronic

Все соединения, которые могут быть произведены от кислот в результате химических превращений по

карбоксильной группе, называют

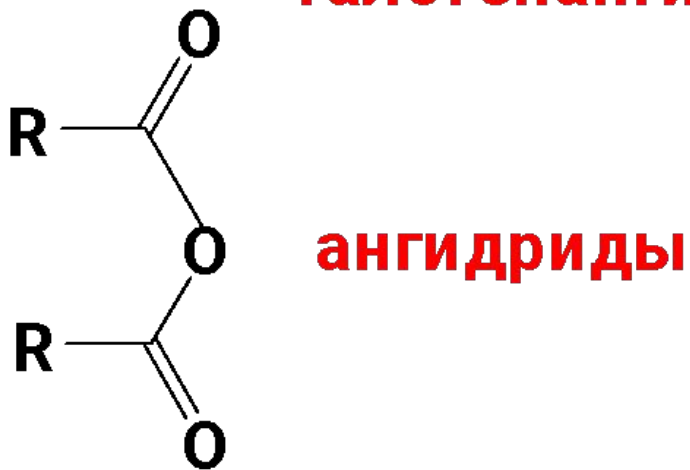
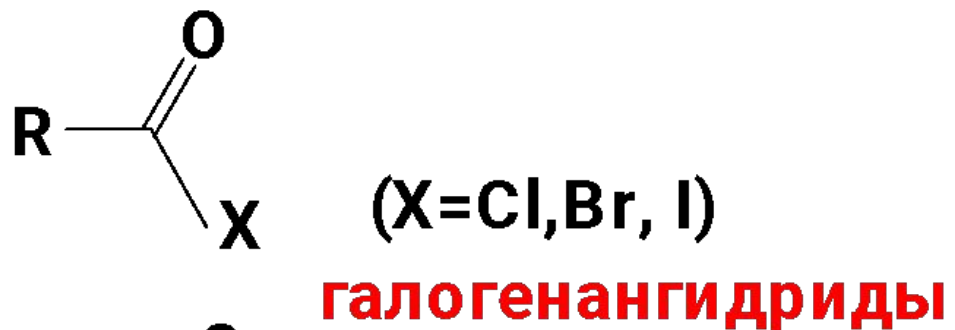
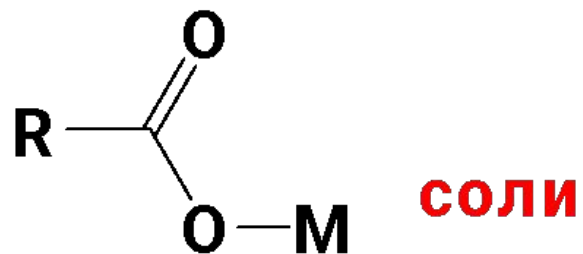
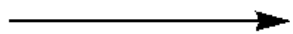
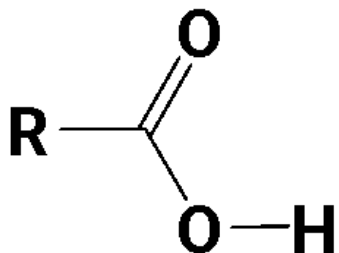
функциональными

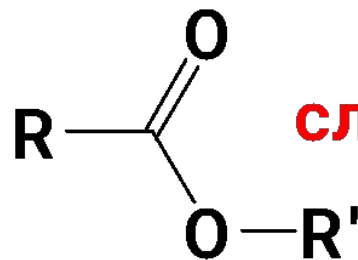
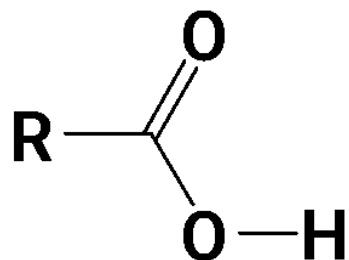
производными

кислот.

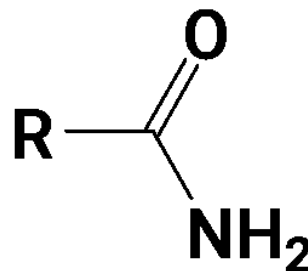
Эти соединения обычно содержат

ацильную группу.





сложные эфиры



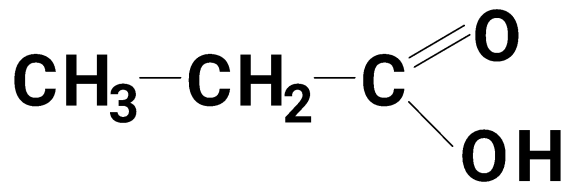
амиды



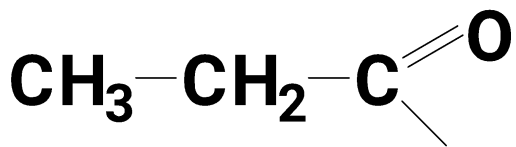
нитрилы

Названия кислот и кислотных остатков

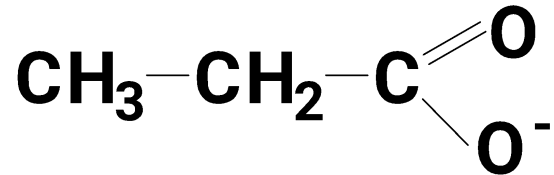
Кислота $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Ацил $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \end{array}$	Соль/(эфир) $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}^- \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ <p>метановая (муравьиная)</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \end{array}$ <p>формил</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}^- \end{array}$ <p>формиат</p>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ <p>этановая (уксусная)</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \end{array}$ <p>ацетил</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}^- \end{array}$ <p>ацетат</p>



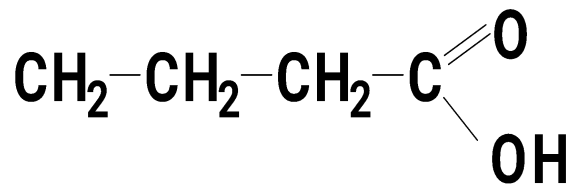
**пропановая
(пропиновая)**



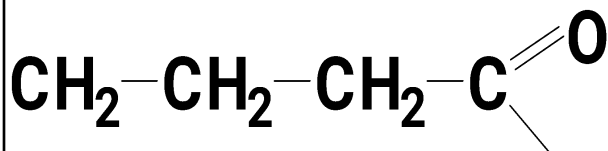
пропионил



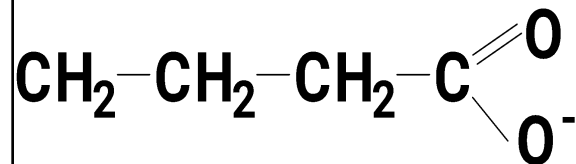
пропионат



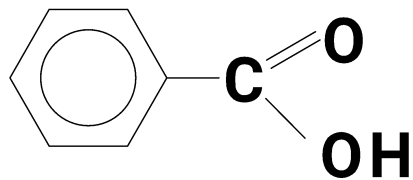
**бутановая
(масляная)**



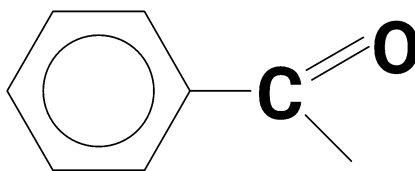
бутирил



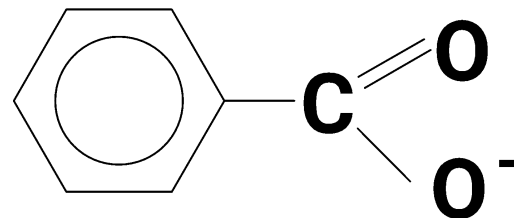
бутират



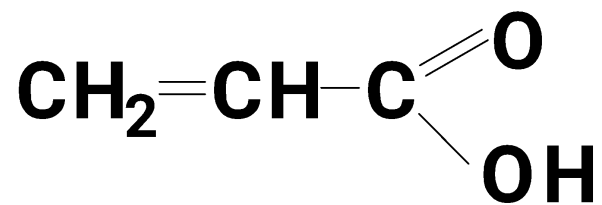
**бензойная
кислота**



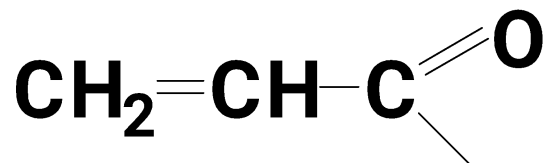
бензоил



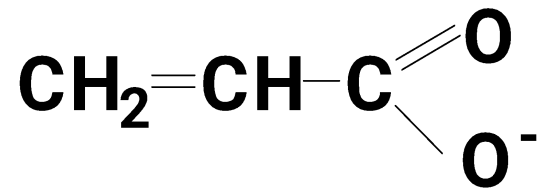
бензоат



**пропеновая
(акриловая)**



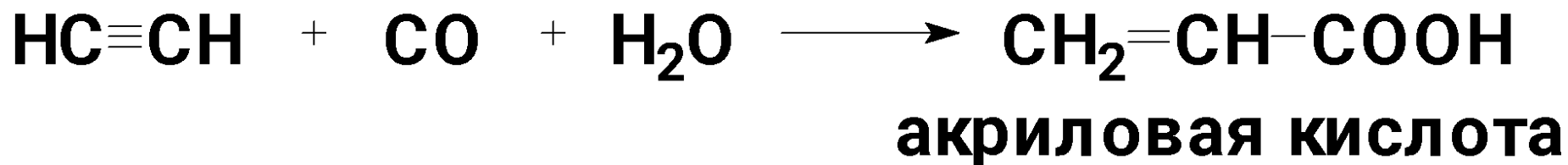
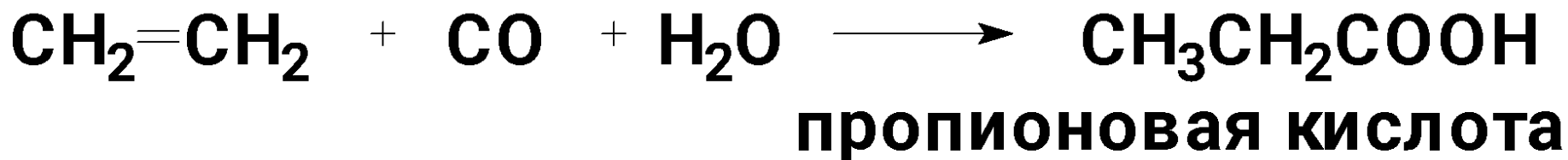
акрилоил



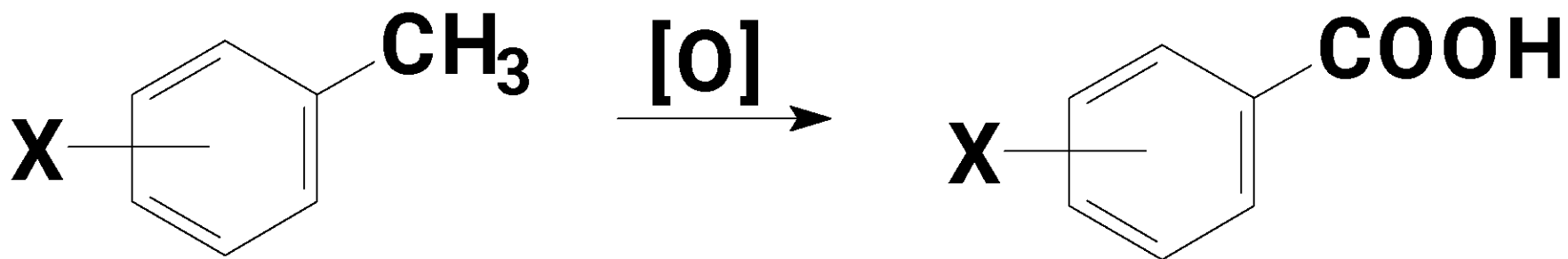
акрилат

Способы получения кислот

- 1. Гидрокарбонилирование алкенов и алкинов.

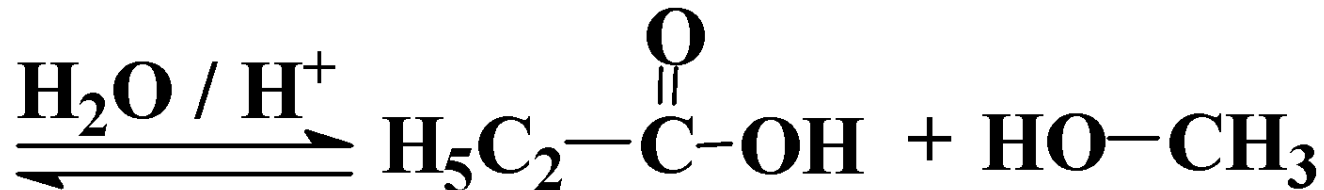
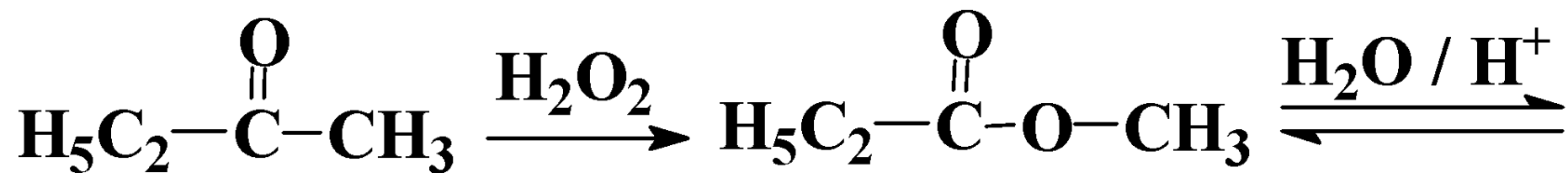
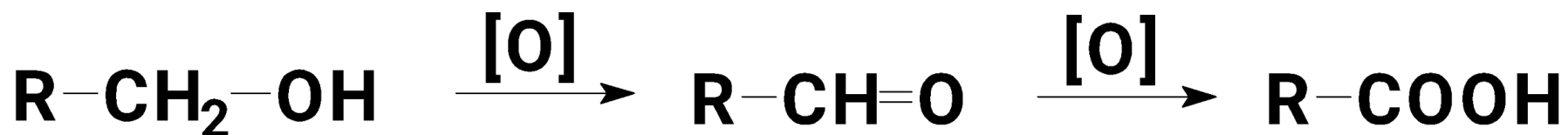


2. Окисление гомологов аренов.

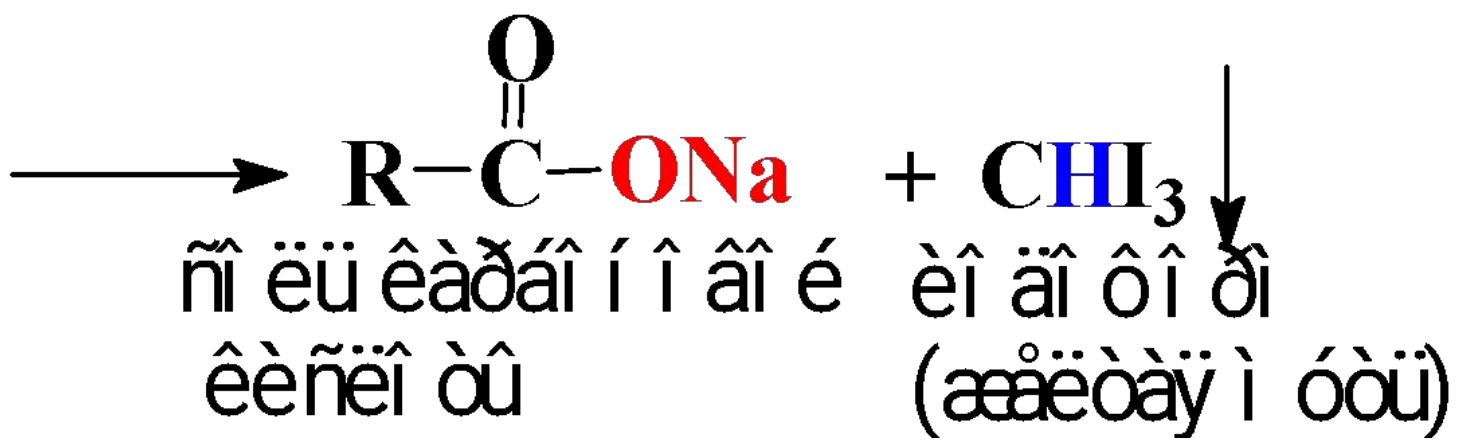
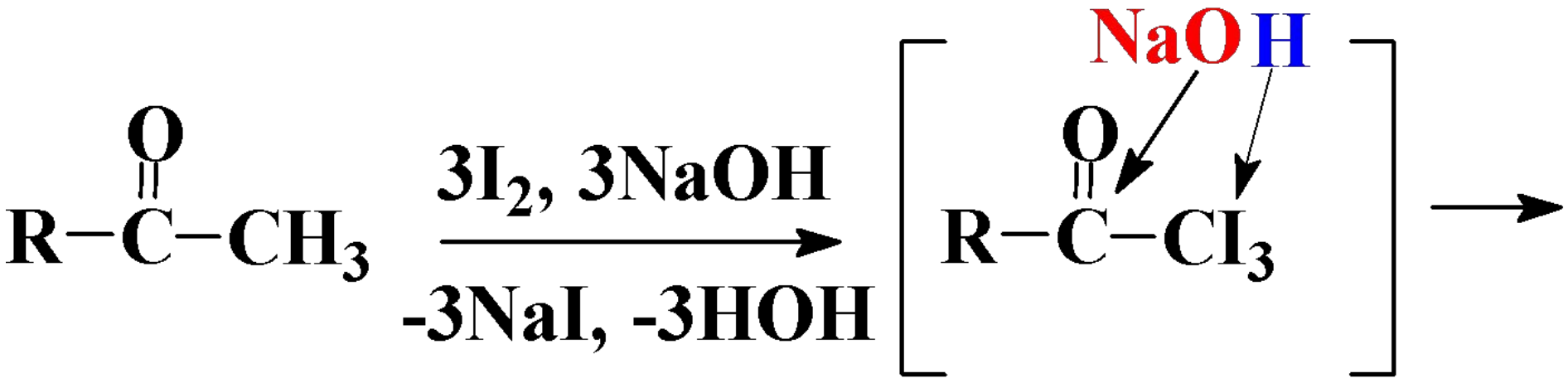


X- неокисляемая группа

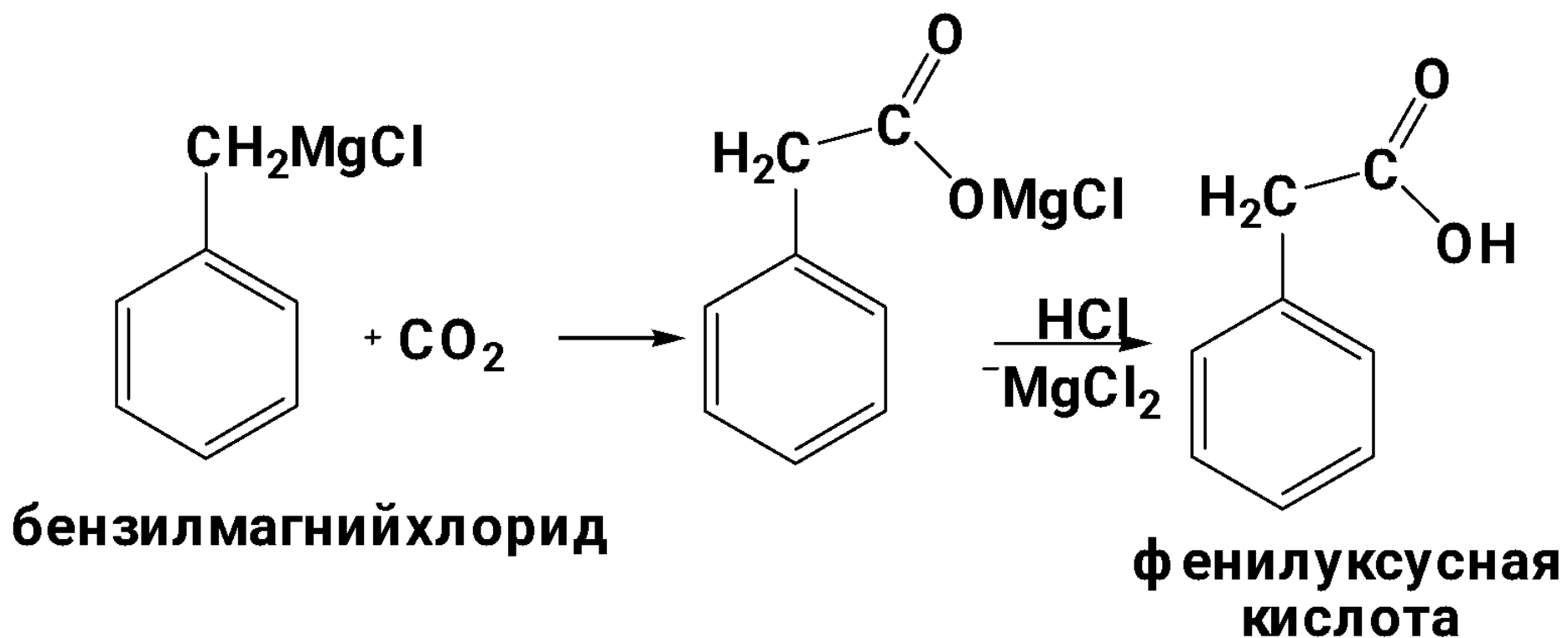
3. Окисление первичных спиртов, альдегидов и кетонов.



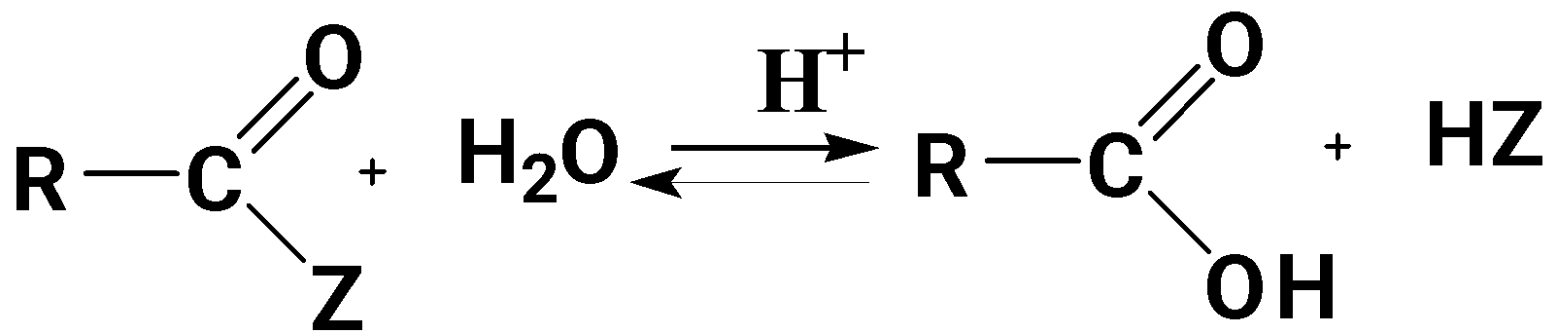
4. Галоформное расщепление метилкетонов.



5. Из металлоорганических соединений.

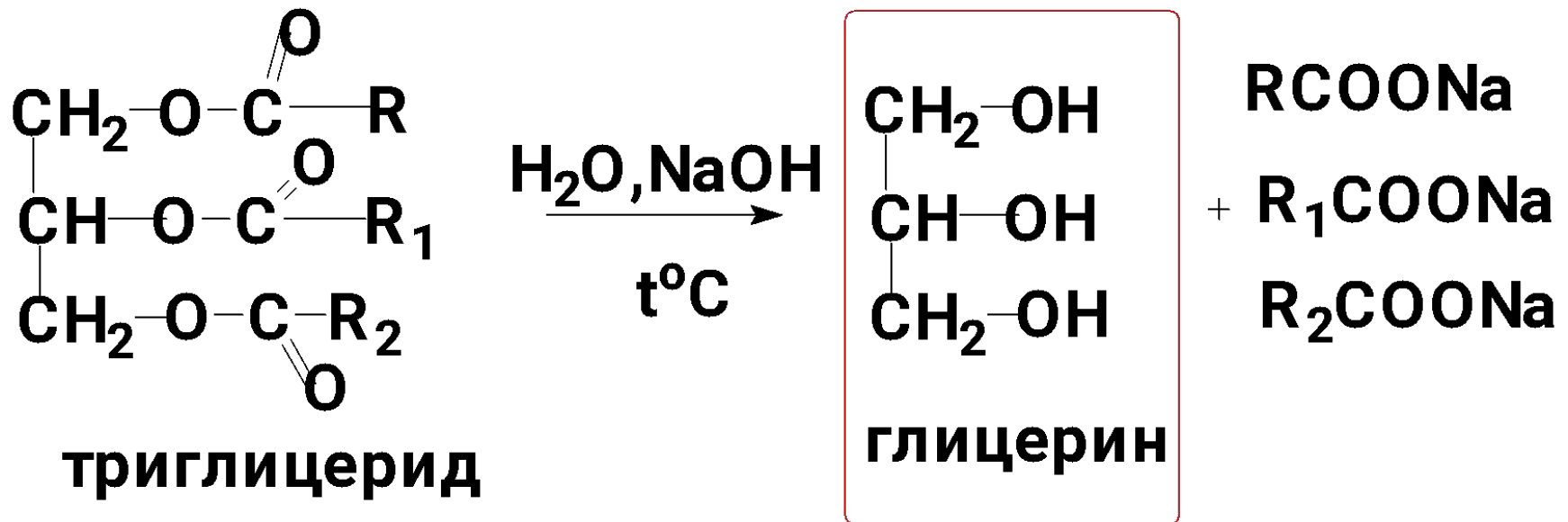


6. Гидролиз функциональных производных кислот.

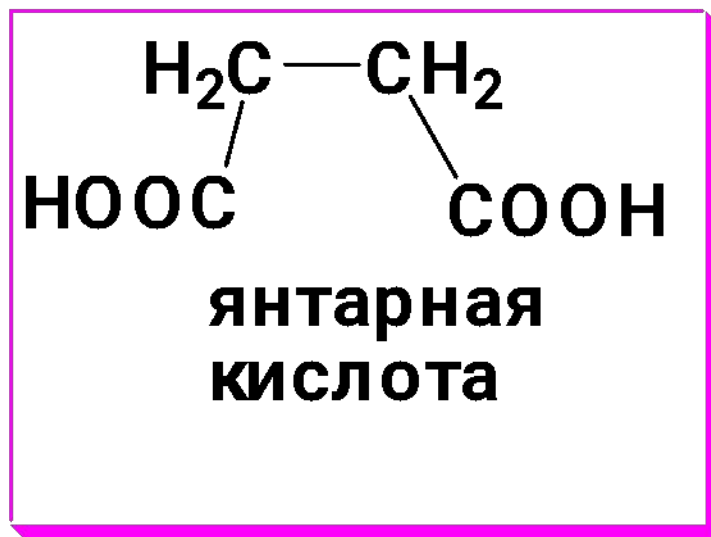
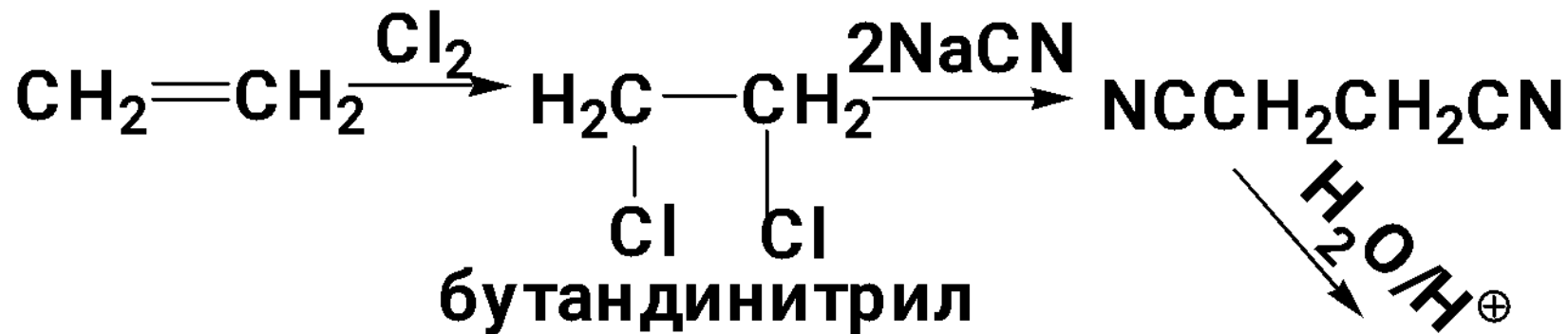


Z = OR, NH₂, Hal, RCOO

Гидролиз жиров

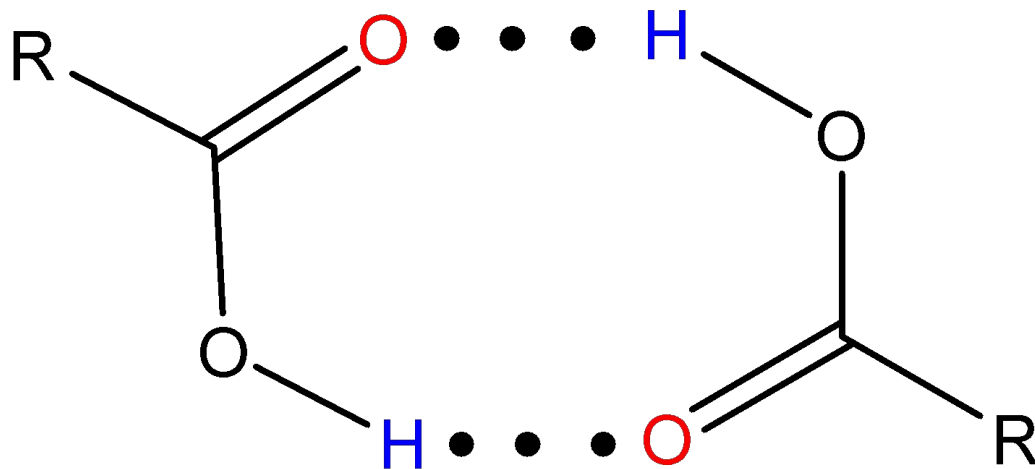


Промышленный способ получения янтарной кислоты

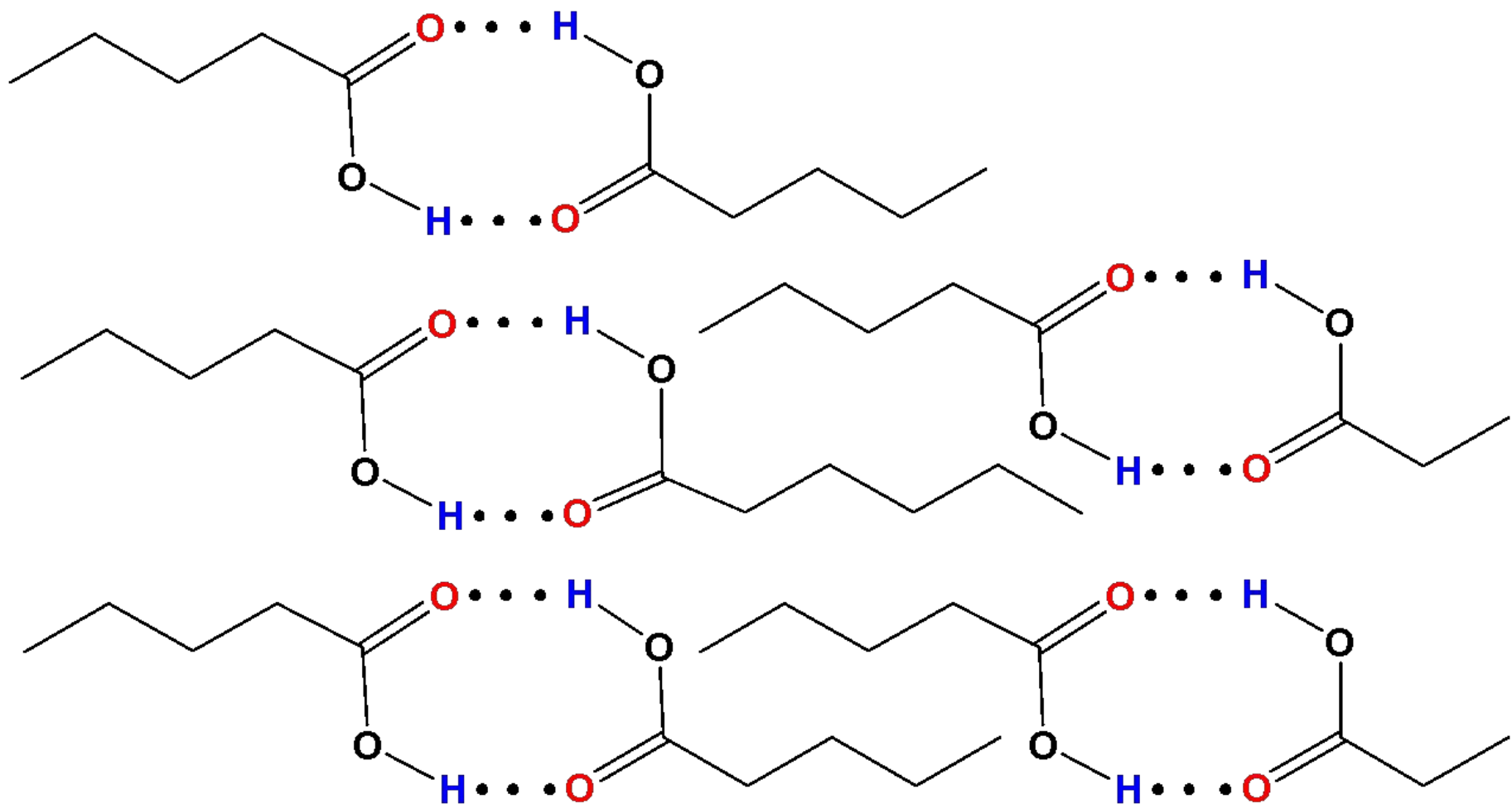


ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

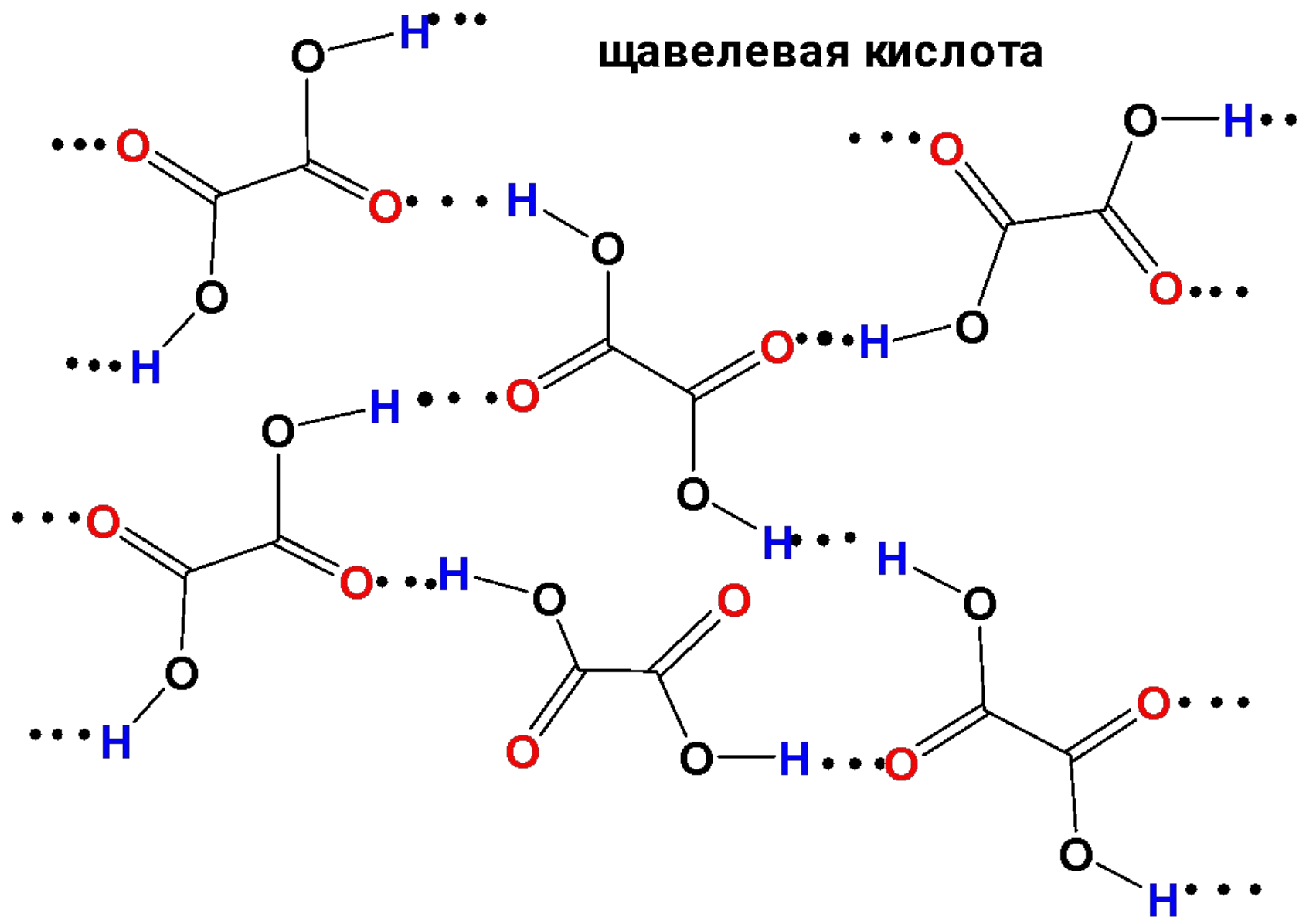
- C_1 - C_9 бесцветные жидкости, ароматические, высшие алифатические и все дикарбоновые – твердые вещества.
- Т. кип. выше, чем спиртов и альдегидов из-за образования ассоциатов за счет водородных связей:



**В твердой фазе межмолекулярные водородные связи образуются в кристаллах:
гептановая кислота**



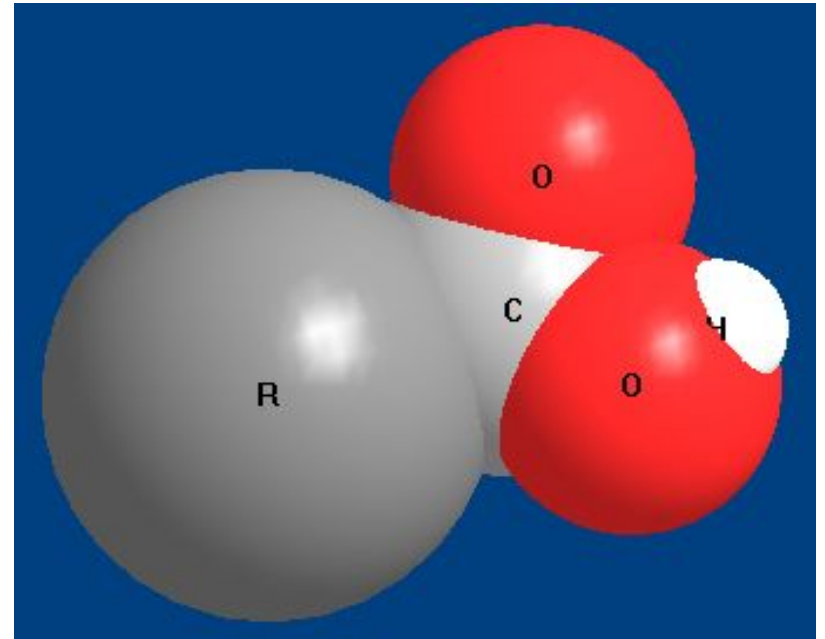
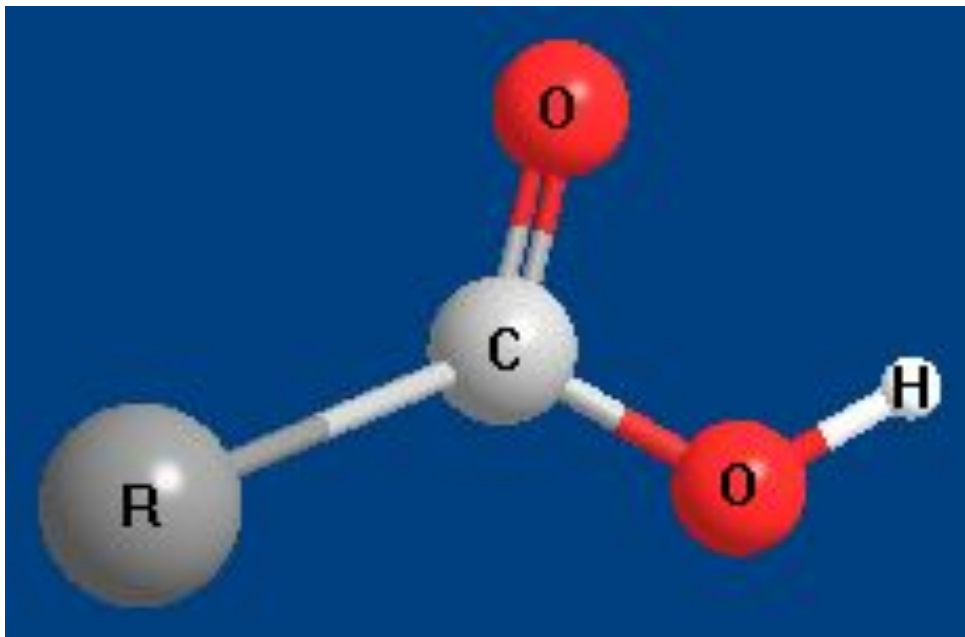
Щавелевая кислота

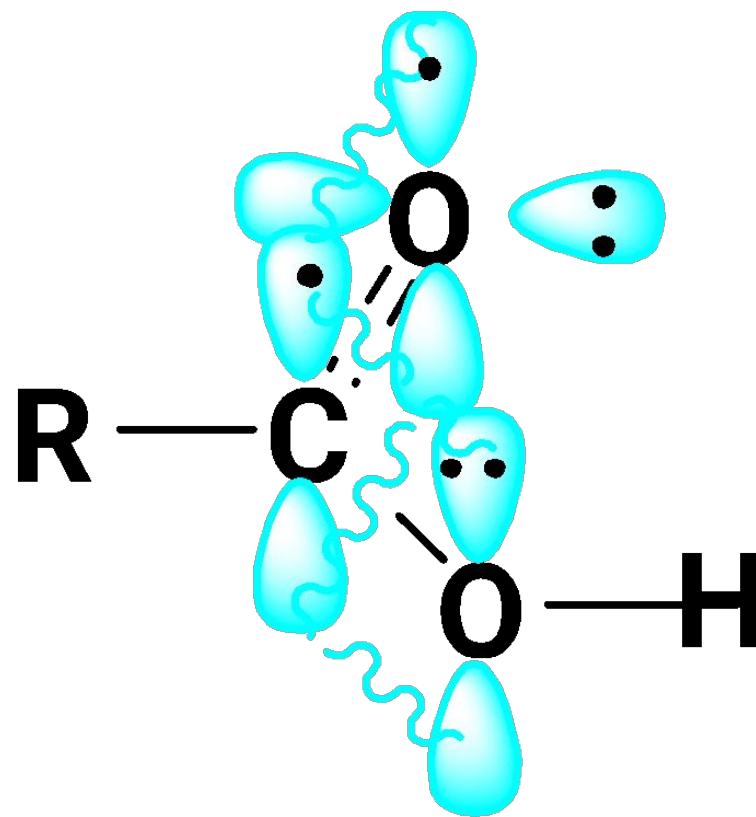
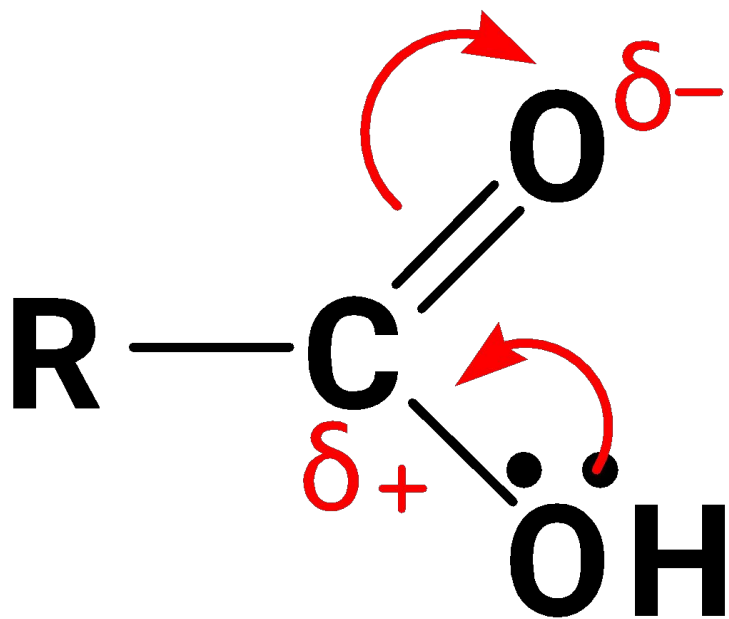


- **Водородные связи в карбоновых кислотах относятся к числу самых сильных: 29 кДж/моль.**
- **Низшие члены гомологического ряда алифатических монокарбоновых кислот смешиваются с водой в любых пропорциях.**
- **Ароматические карбоновые кислоты плохо растворимы в воде, но лучше в этаноле.**

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

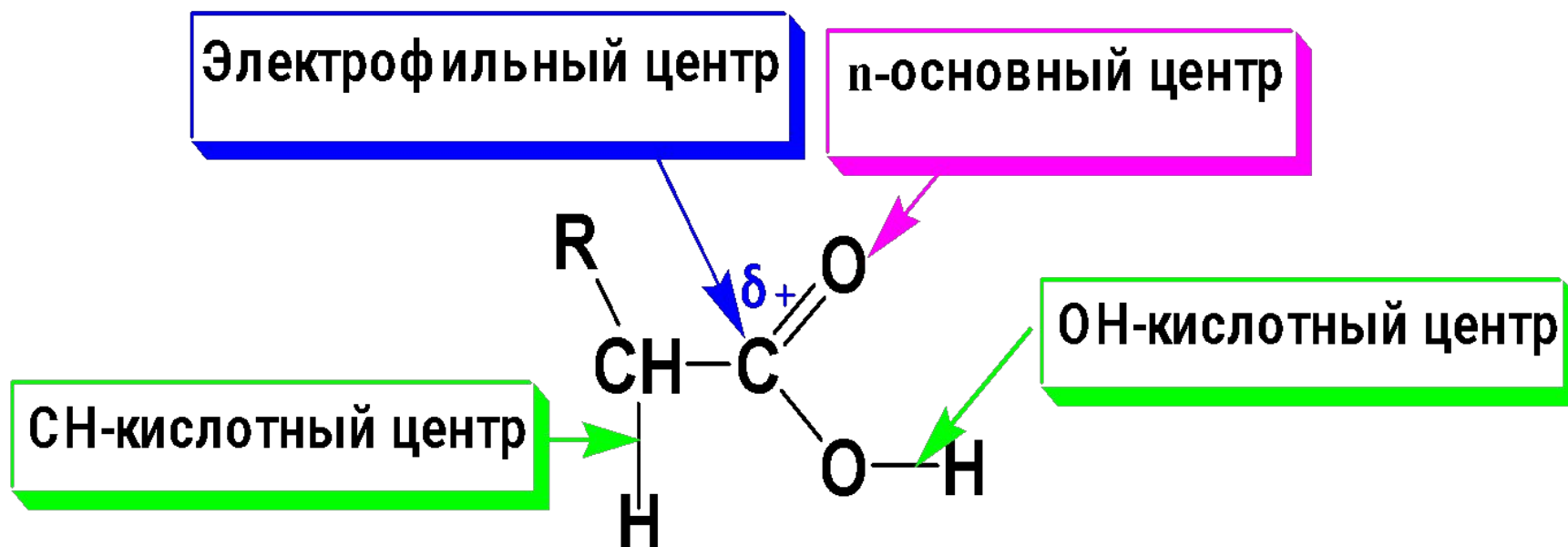
- Карбоксильная группа является p, π -сопряженной системой (p –орбиталь атома O группы OH с π -связью группы C=O)





В карбоксильной группе $\text{C}=\text{O}$ длиннее таковой в альдегидах и кетонах, а связь $\text{C}-\text{O}$ короче, чем в спиртах и простых эфирах.

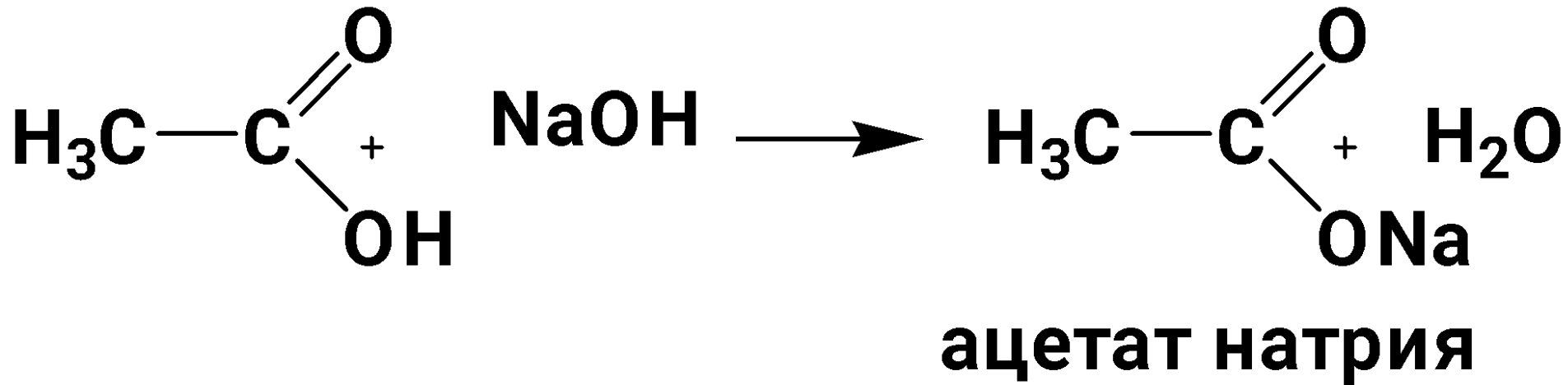
В карбоновых кислотах можно выделить следующие реакционные центры:

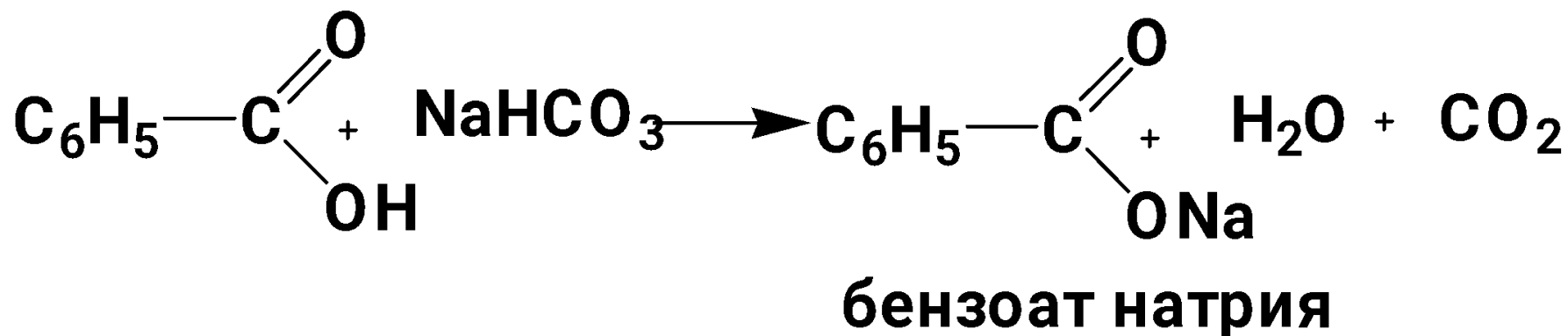


- **ОН-кислотный центр**, за счет которого карбоновые кислоты проявляют кислотные свойства в реакции с основаниями;
- **Электрофильный центр** – атом С карбоксильной группы, при участии которого карбоновые кислоты и их функциональные производные вступают в реакции нуклеофильного замещения;
- **Основной центр** – оксогруппа со своей неподеленной электронной парой, которая протонируется в реакциях нуклеофильного замещения.
- **С-Н –кислотный центр**, возникающий у α -атома углерода за счет $-I$ -эффекта группы COOH .

1. Кислотные свойства

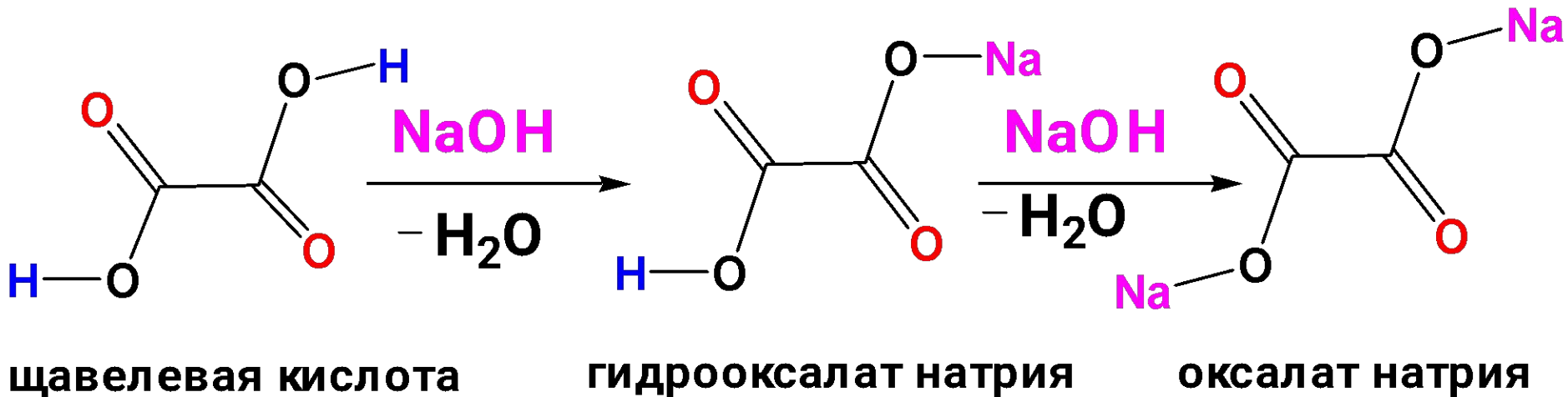
- Карбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем спирты и фенолы.





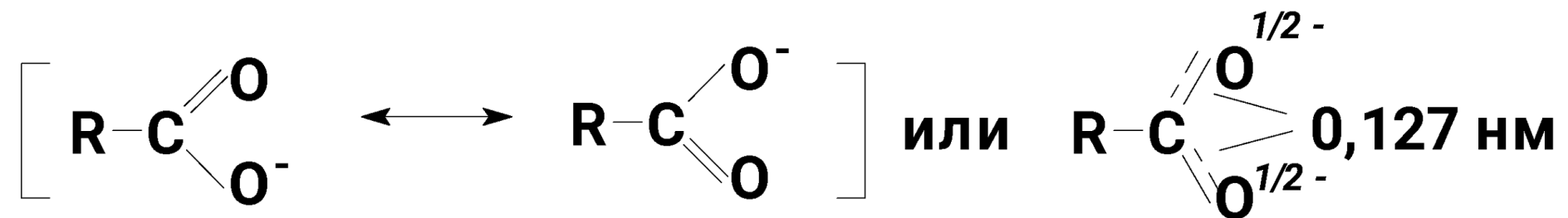
- Карбоновые кислоты в целом - слабые кислоты: в водных растворах их соли сильно гидролизуются.

- Дикарбоновые кислоты образуют два ряда солей - кислые и средние.



- Соли некоторых карбоновых кислот, например ацетаты, цитраты, используются для приготовления буферных растворов.

- Более сильные кислотные свойства карбоновых кислот по сравнению с другими ОН-кислотами (спиртами и большинством фенолов) объясняются тем, что их **анионы стабилизированы за счёт сопряжения**. В анионе происходит полная делокализация π-электронной плотности, вследствие чего **отрицательный заряд поровну распределяется между двумя атомами кислорода**:



- Ароматические кислоты с заместителем в орто-положении более сильные кислоты, чем мета- и пара-изомеры, независимо от типа заместителя.
- **Значение замещённых бензойных кислот**

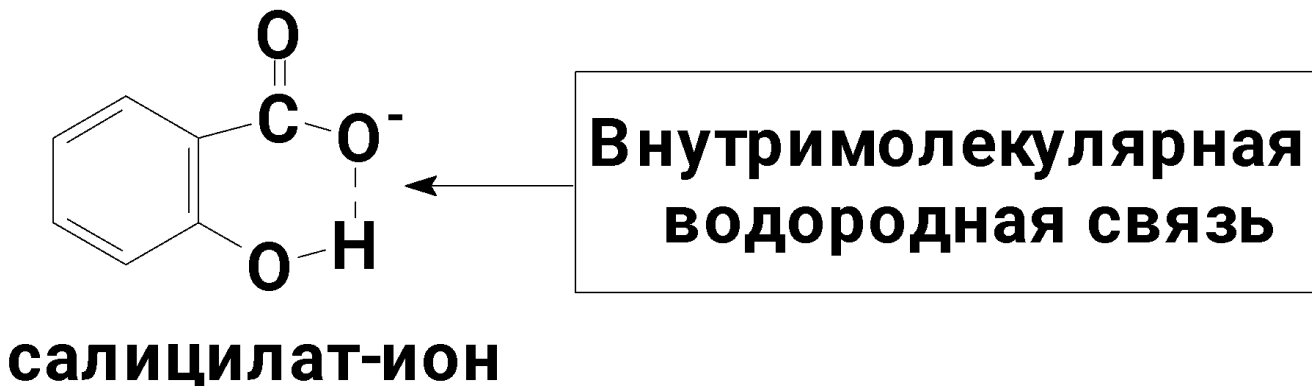
X	pK_a		
	Орто-	Мета-	Пара-
CH_3	3,92	4,27	4,36
OH	2,98	4,06	4,48
OCH_3	4,09	4,09	4,47
NO_2	2,17	3,45	3,44
$COOH$	3,00	3,54	3,54
F	3,27	3,86	4,14

- **Влияние электроноакцепторных заместителей на кислотные свойства карбоновых кислот в алифатическом ряду подчиняется закономерностям как по числу этих заместителей, так и по взаимному расположению электроноакцепторной и карбоксильной групп.**

Значение замещённых алифатических карбоновых кислот

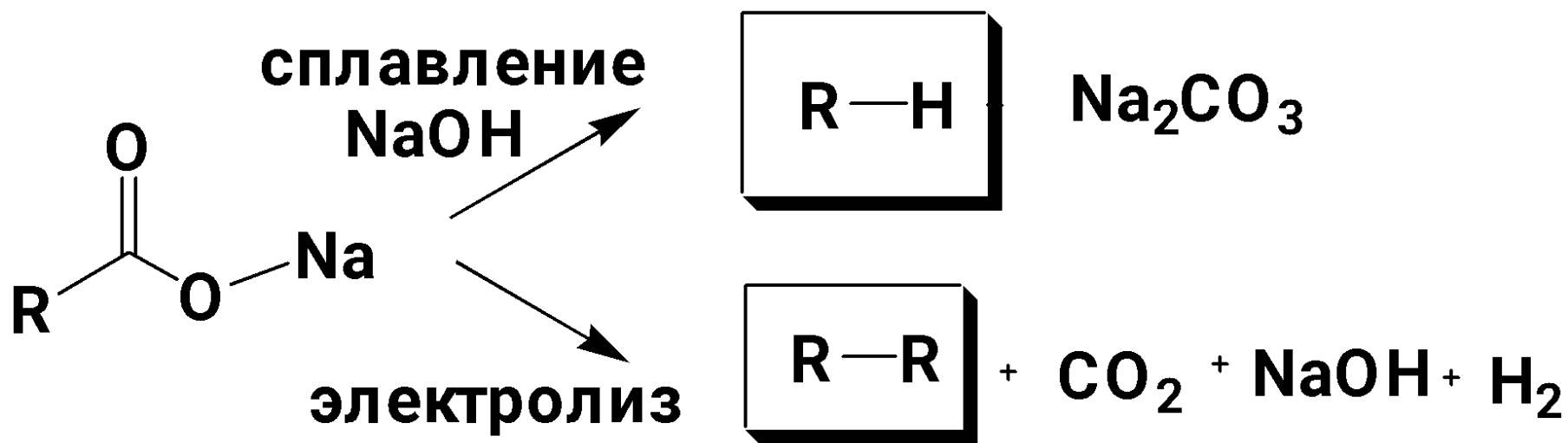
Формула	pK_a	Формула	pK_a
FCH_2COOH	2,66	$NCCH_2COOH$	2,47
$F_2CHCOOH$	1,24	O_2NCH_2COOH	1,68
F_3CCOOH	0,23	$(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2COOH$	1,80
$ClCH_2COOH$	2,86	$CH_3CH(Cl)COOH$	2,80
$Cl_2CHCOOH$	1,25	$ClCH_2CH_2COOH$	4,08
Cl_3CCOOH	0,66	$CH_3CH_2CH(Cl)COOH$	2,84
$BrCH_2COOH$	2,90	$CH_3CH(Cl)CH_2COOH$	4,06
ICH_2COOH	3,12	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	4,52

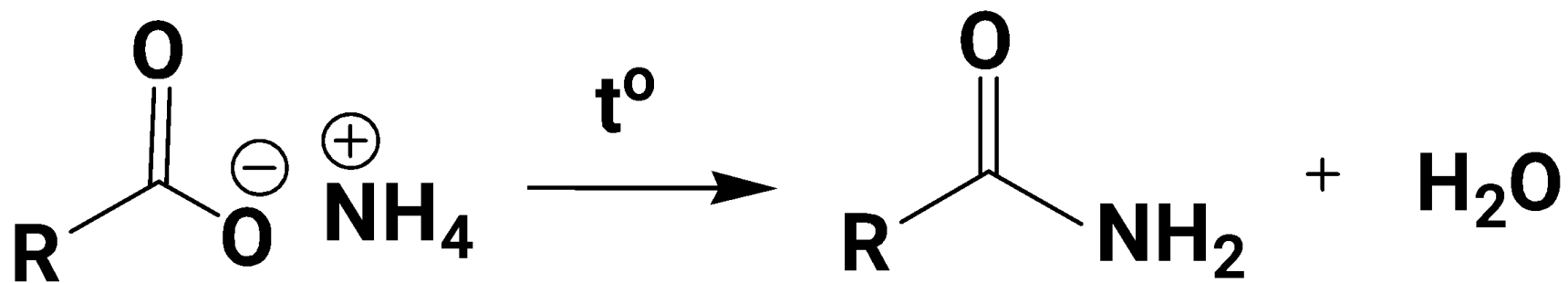
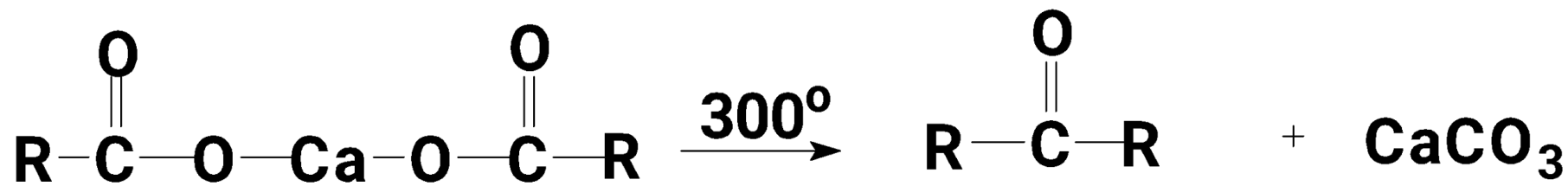
- Ненасыщенные и ароматические кислоты обладают несколько **большей** **кислотностью**, чем насыщенные алифатические кислоты. В ряде случаев, например, у салициловой кислоты, повышенная кислотность орто-изомеров объясняется стабилизацией аниона за счёт образования внутримолекулярных водородных связей:



- Вследствие затухания индуктивного эффекта второй карбоксильной группы кислотные свойства дикарбоновых кислот (по первой ступени диссоциации) **уменьшаются** по мере удаления карбоксильных групп друг от друга.
- Пример:
- этандиовая > пропандиовая >
> бутандиовая

Свойства солей карбоновых кислот





2. Реакции S_N

- Это реакции нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридизованного атома С карбоксильной группы, в результате которых НО-группа замещается на другой нуклеофил.
- За счет +M эффекта НО-группы электрофильность С=О в карбоксильной группе ниже, чем у карбонильных соединений и реакции ведут в присутствии кислотого катализа.
- В результате этих реакций получают функциональные производные карбоновых кислот – **сложные эфиры, амиды, ангидриды, галогенангидриды.**

- По своему результату относительно участвующего во взаимодействии нуклеофильного реагента эти реакции могут рассматриваться как реакции –

ацилирования

- введение в молекулу нуклеофильного реагента ацильной группы

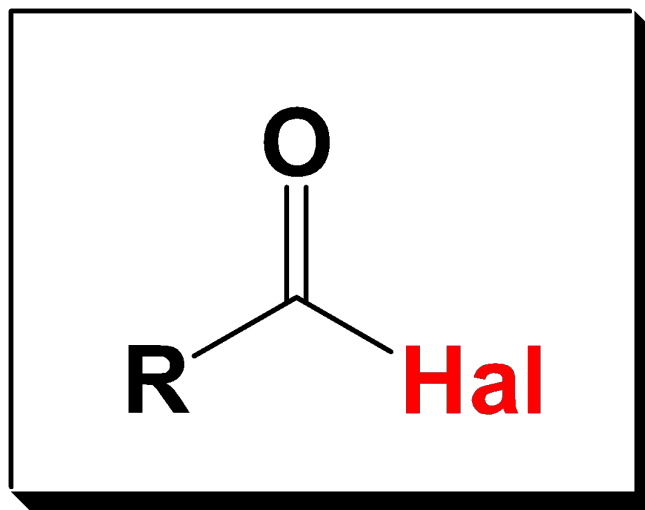
R-CO-

Важнейшие ацильные группы:

ацетил- $\text{CH}_3\text{CO-}$, формил HCO- ,

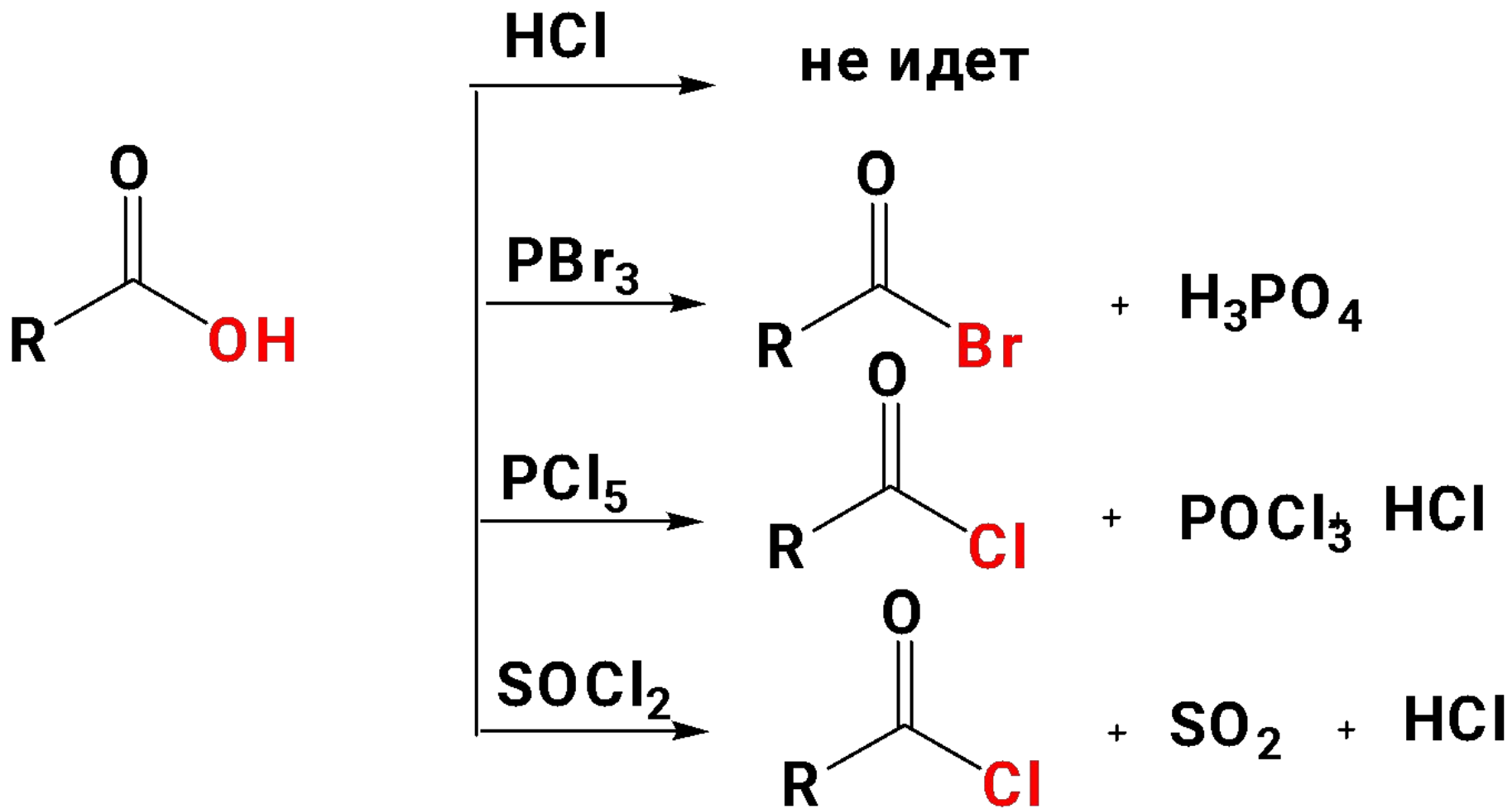
бензоил $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-}$, пропаноил, бутаноил

2.1. Образование галогенангидридов.

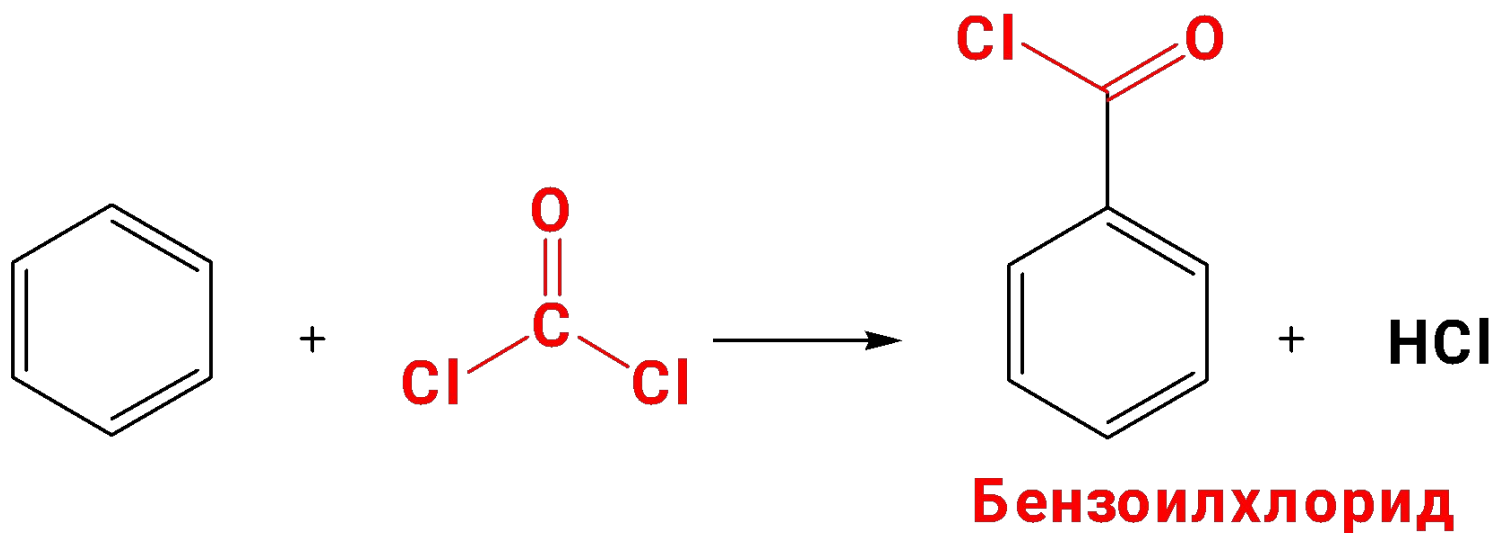


Названия: название **ацила + галоген**
(в форме прилагательного или с окончанием –ид).

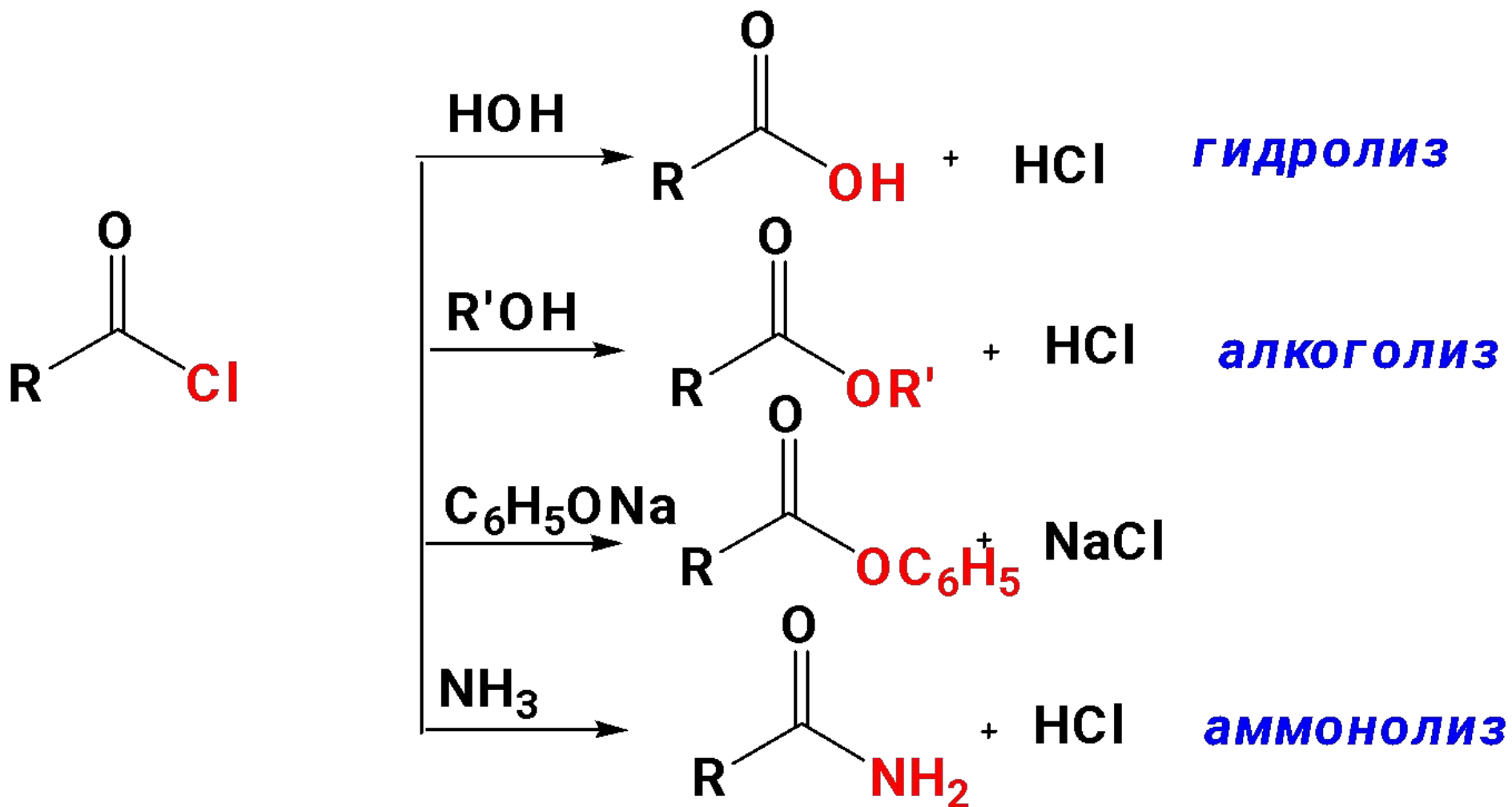
Получение галогенангидридов



Галогенангидриды ароматических кислот можно получить:

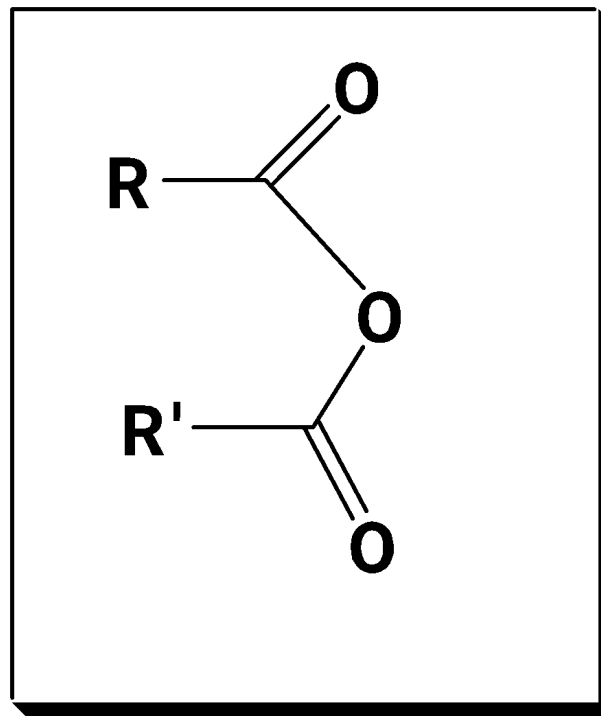
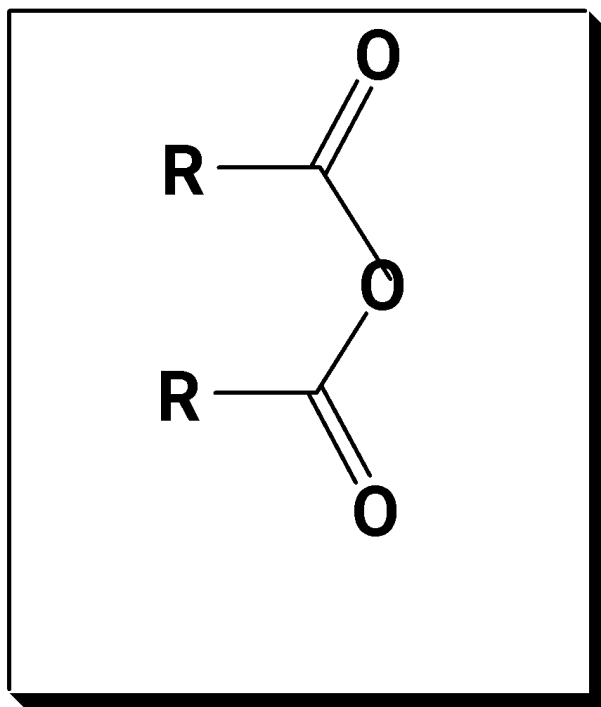


Галогенангидриды легко обменивают атом галогена на нуклеофильные группы (S_N -реакции):



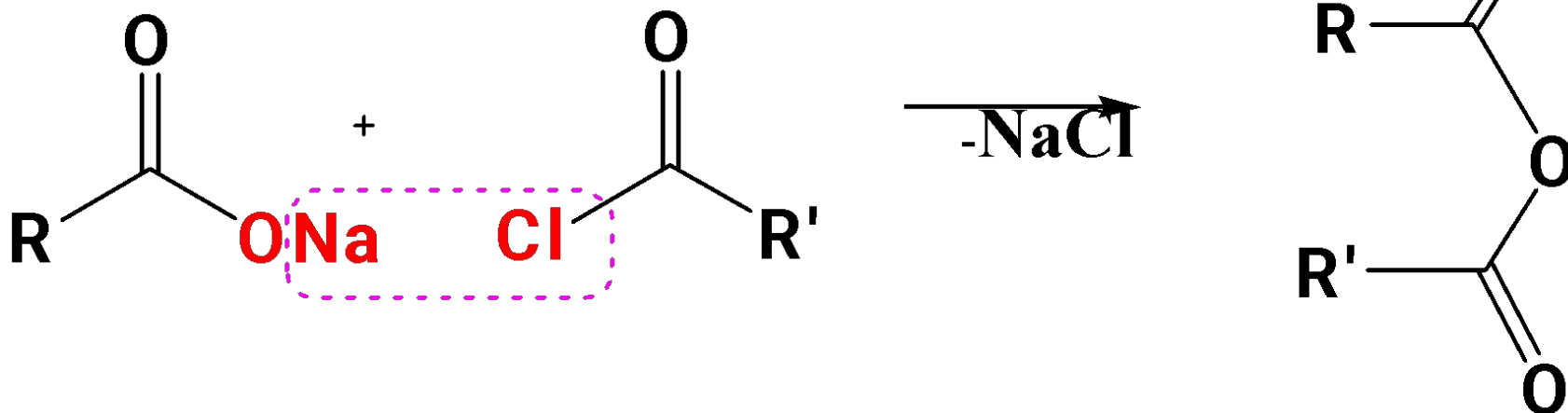
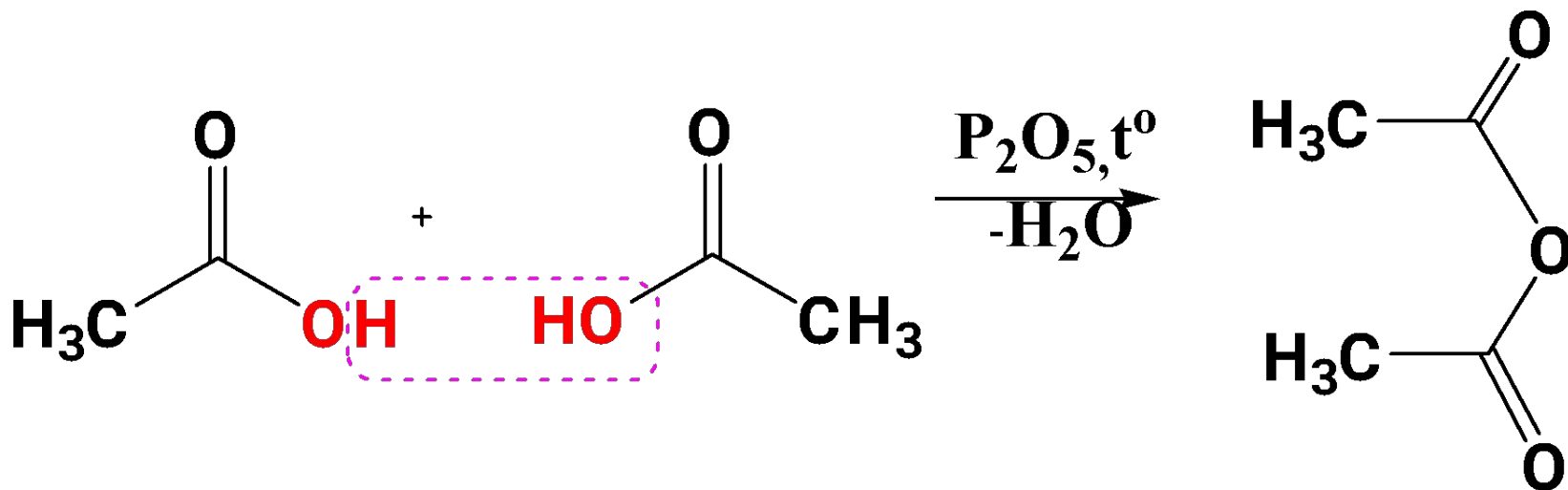
- В этих реакциях происходит замена атома водорода или металла на ацильный остаток, поэтому эти реакции называют реакциями ацилирования.
- Субстраты (галогенангидриды) называют ацилирующими агентами.
- Галогенангидриды выступают также как ацилирующие агенты в реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу.

2.2.Образование ангидридов КИСЛОТ.

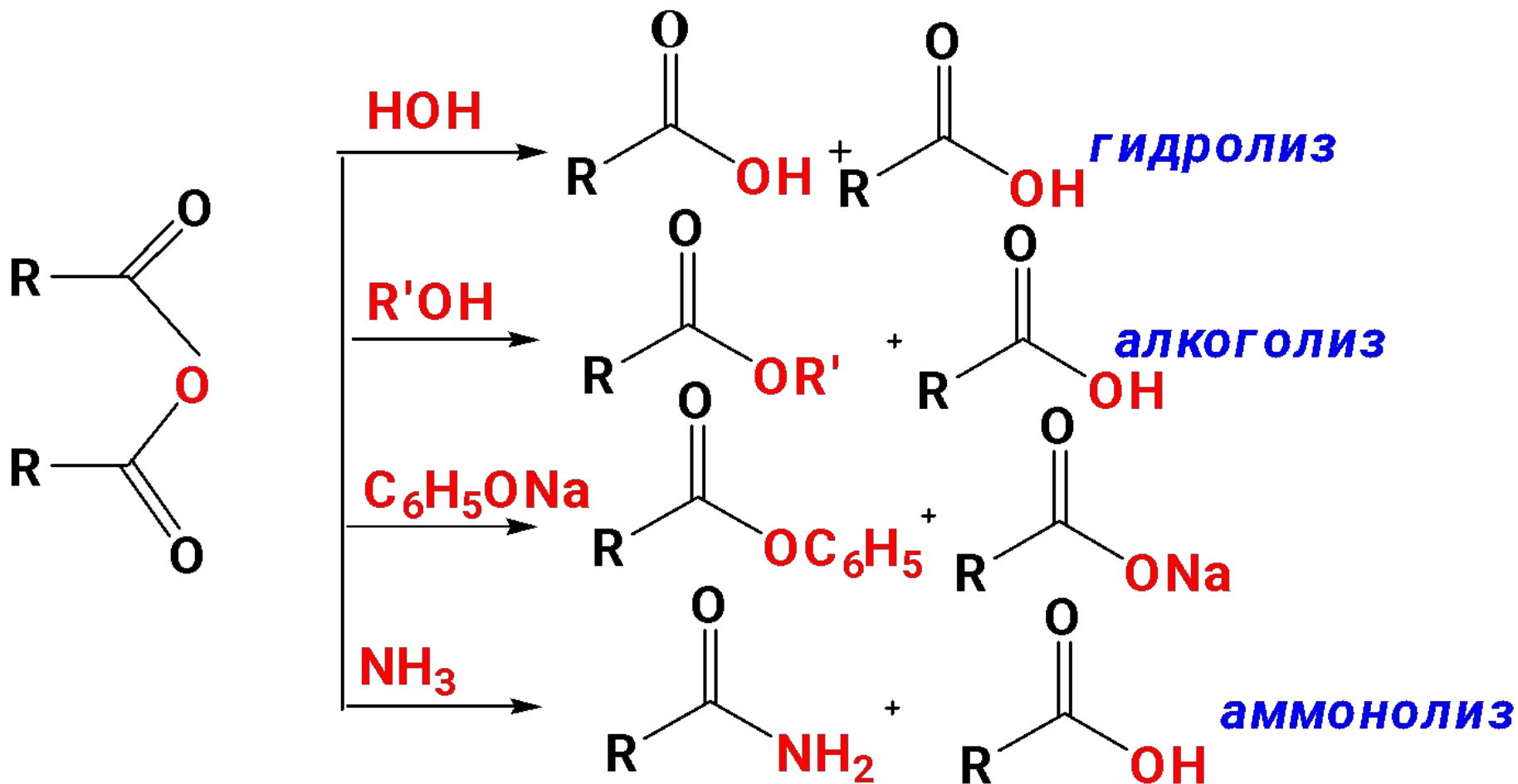


- Названия: название кислоты + ангидрид

Получение ангидридов

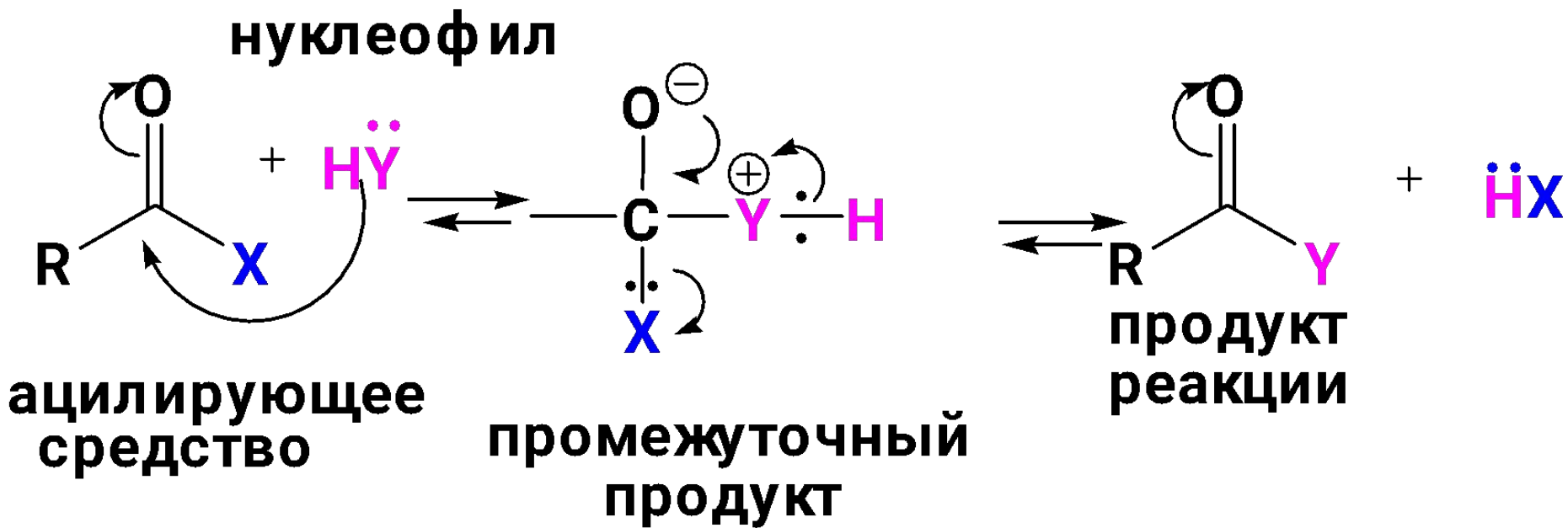
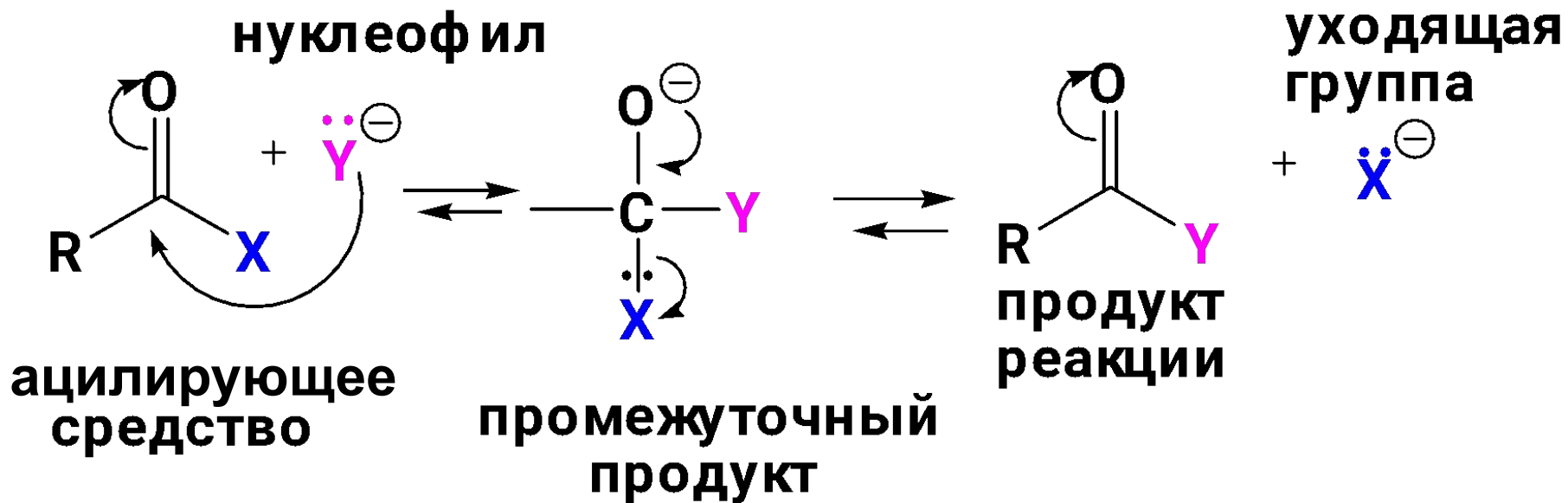


Ангидриды кислот, как и галогенангидриды, являются хорошими ацилирующими средствами:

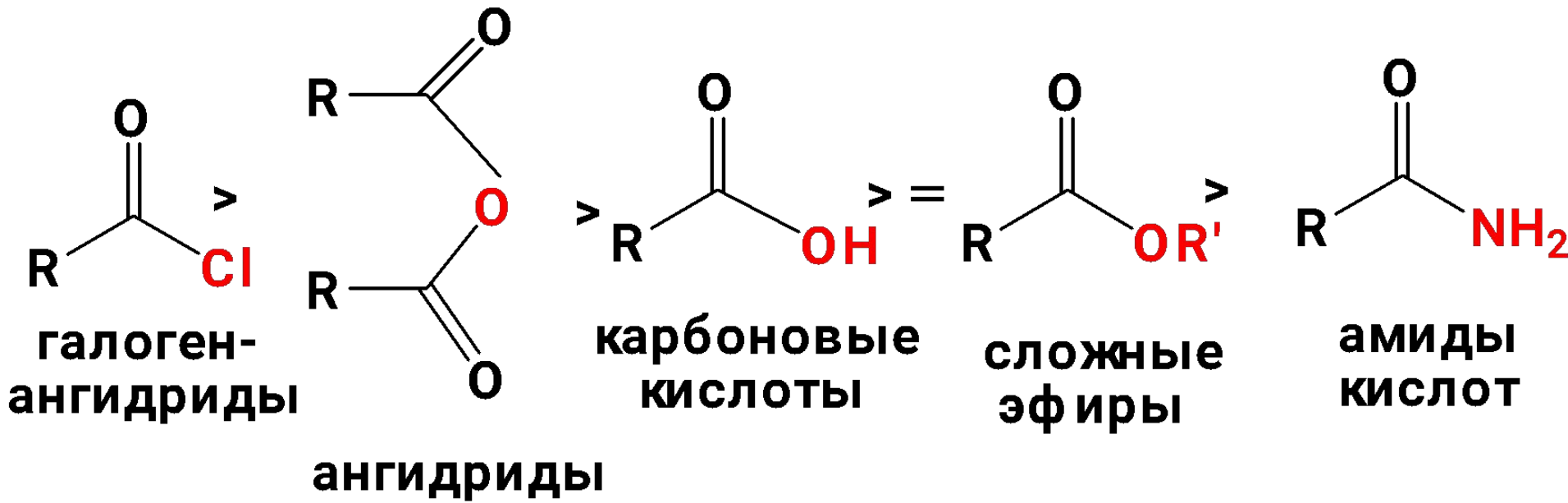


МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ

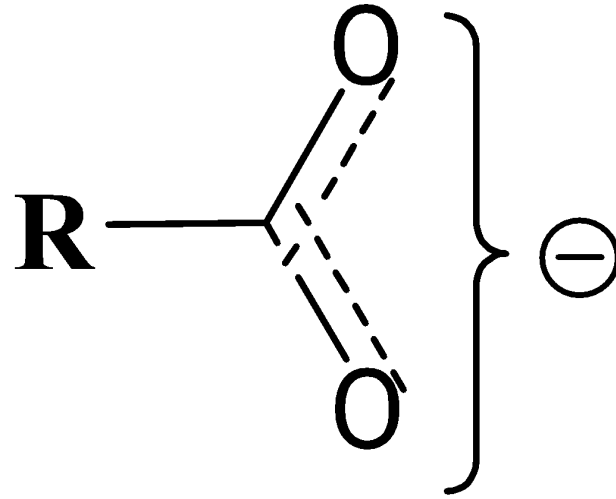
- Реакция протекает в 2 стадии:
- 1. A_N присоединение нуклеофила по $C=O$ группе ацилирующего средства – лимитирующая стадия;
- 2. Отщепление уходящей группы (быстро).
- По результату это S_N реакции.



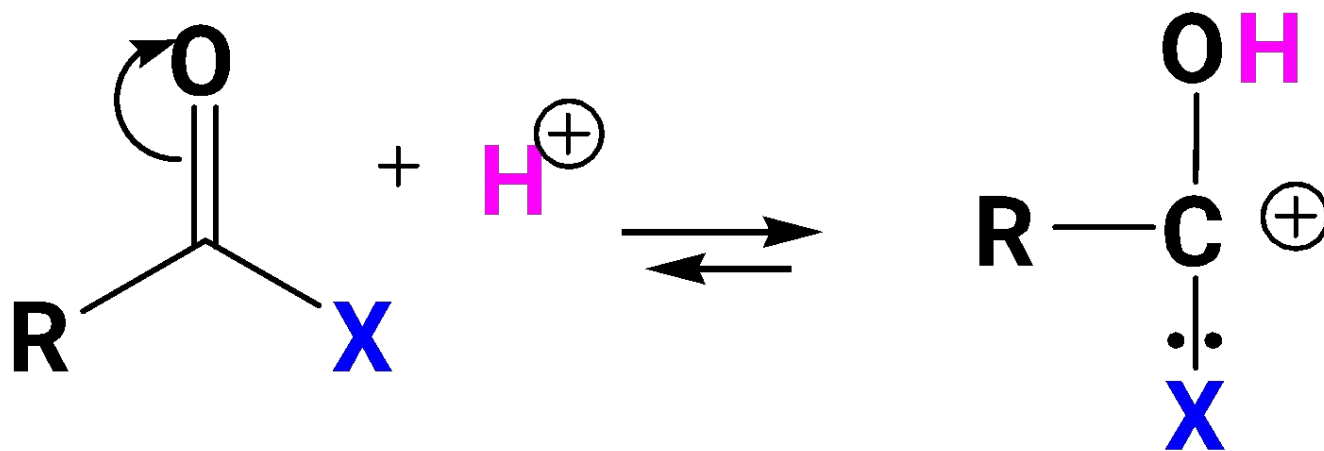
- Скорость реакции ацилирования зависит от δ^+ на углероде C=O группы ацилирующего средства и размеров нуклеофила.
- Ацилирующие средства по убыванию ацилирующей способности располагаются в ряд:



Соли карбоновых кислот не обладают ацилирующей способностью :

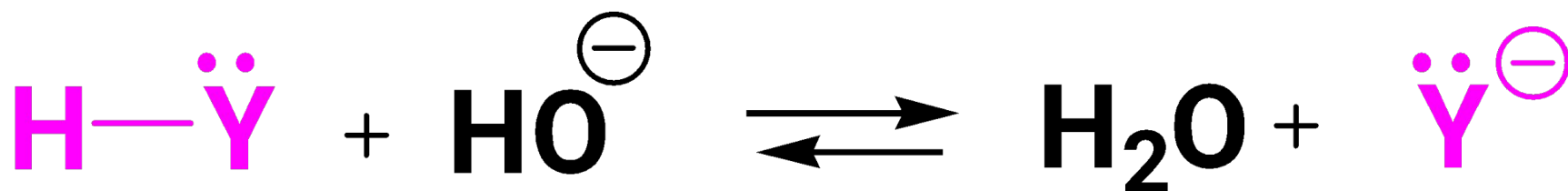


В ряде случаев ацилирование проводят в условиях кислотного или основного катализа. Кислотный катализ используют для активации ацилирующего средства:

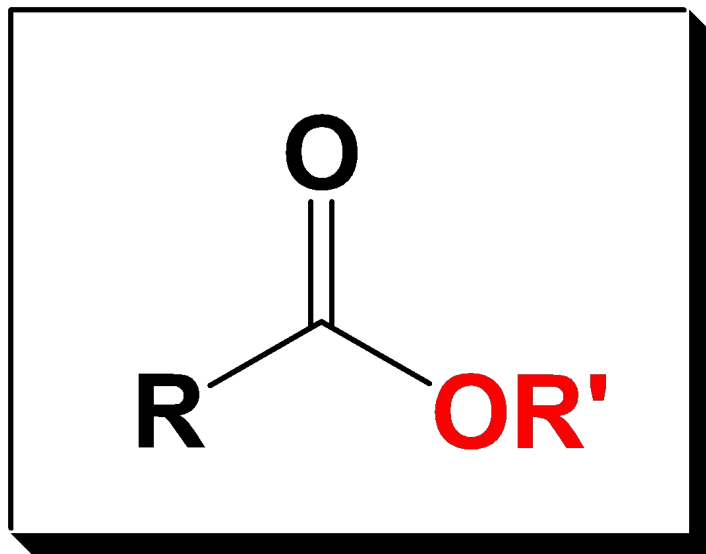


ацилирующее
средство

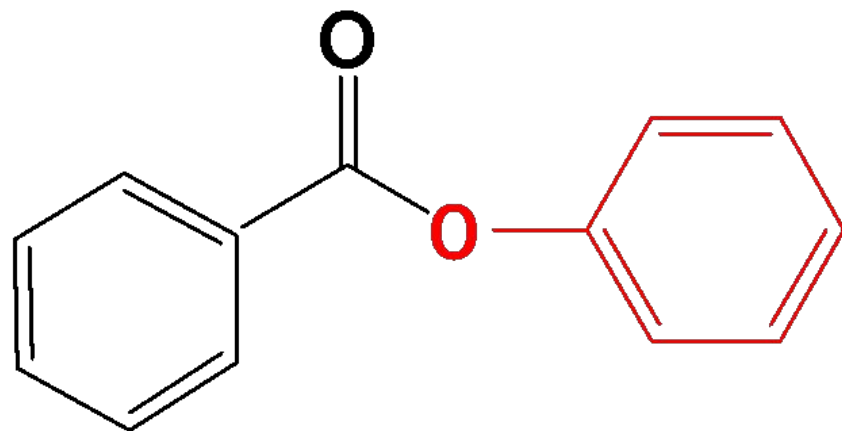
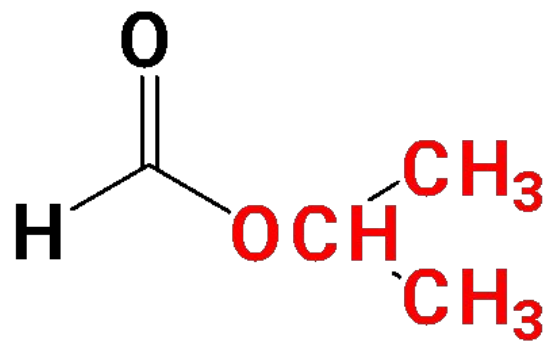
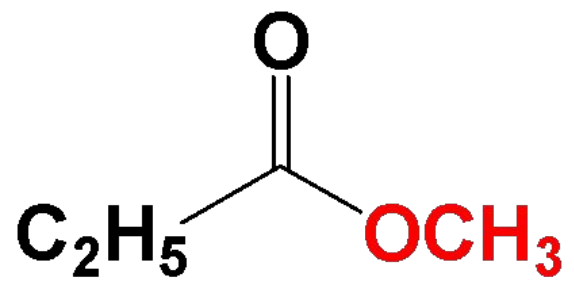
**В присутствии оснований
активируется нуклеофильный
реагент:**



2.2.Образование сложных эфиров

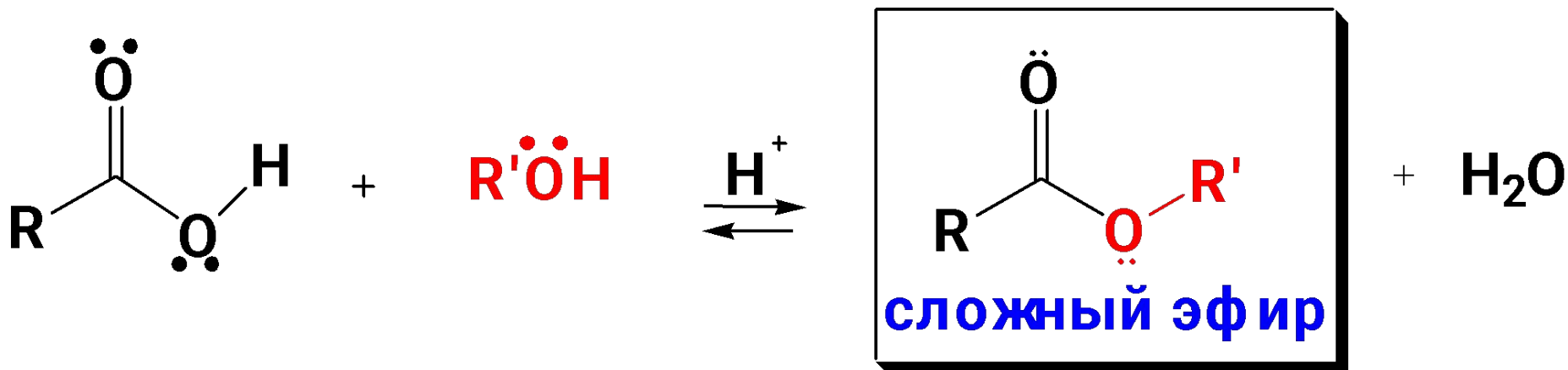


Названия: название алкильного радикала + ацилат (название радикала спирта в форме прилагательного + название кислоты)



2.3. Образование сложных эфиров

Реакция карбоновых кислот со спиртами, приводящая к сложным эфирам называется реакцией этерификации:



Реакция этерификации – частный случай реакции ацилирования. Реакция обратима, поскольку КК и сложный эфир близки по ацилирующей способности.

Равновесие можно сместить двумя путями:

- 1) взять одно в-во в избытке (обычно более дешевое),
- 2) выводить из сферы реакции один из продуктов: либо сложный эфир, либо воду

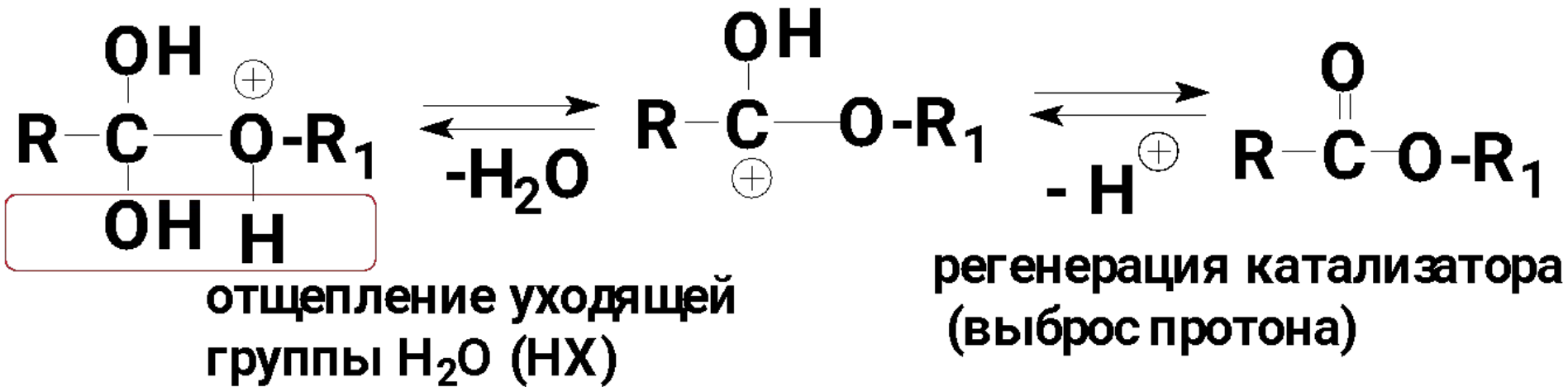
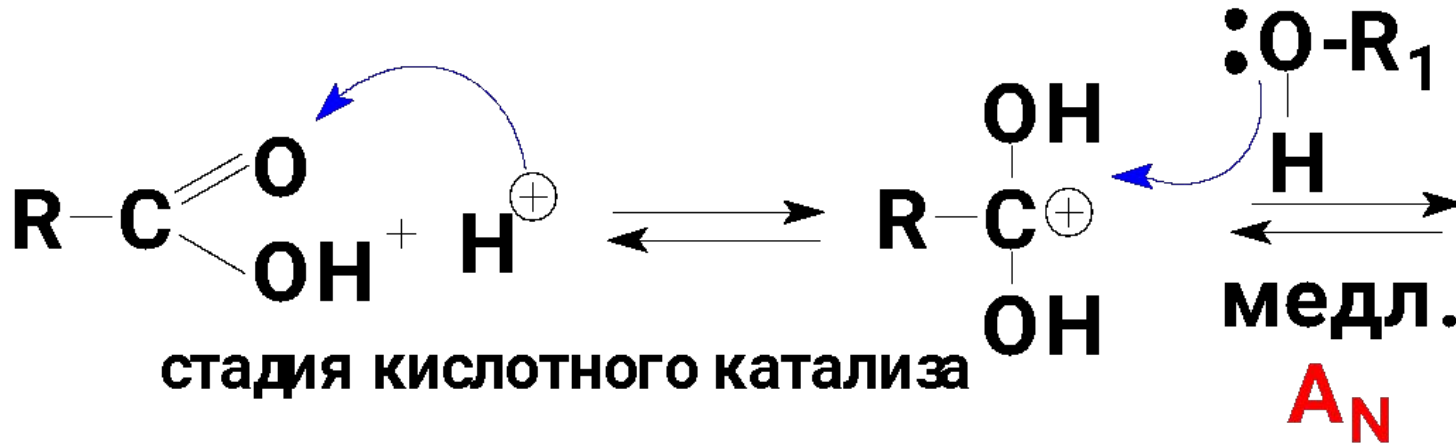
КК – слабое ацилирующее средство, а спирт –слабый нуклеофил, поэтому реакция этерификации идет медленно и для ускорения **требуется катализатор. Кислотный катализатор активирует ацилирующее средство – сложный эфир, что и приводит к ускорению реакции. **Кислотные кат-ры не смещают положение равновесия, а только ускоряют процесс его достижения**. Основной катализ невозможен, т.к. КК превращается в соль, которая ацилирующей способностью не обладает.**

В случае сильных карбоновых кислот (щавелевая, муравьиная, трифторуксусная) катализаторы не нужны.

Избыток минеральной кислоты в реакции этерификации нежелателен, поскольку в этом случае происходит потеря нуклеофильных свойств спирта вследствие его протонирования с образованием оксониевой соли.

**Реакция этерификации
происходит по механизму,
обозначаемому $A_{AC}2$
(кислотнокатализируемая
ацильная бимолекулярная
реакция).**

Механизм реакции:



- Все стадии этерификации обратимы.
- Обратная реакция представляет *катализируемый кислотой гидролиз сложных эфиров (реакция омыления)*.

Пространственные факторы

Увеличение объема радикалов и в КК и в спирте снижают скорость р-ции.

В ряду первичный, вторичный, третичный спирт скорость снижается. (У третичных спиртов скорость этерификации очень мала). Кроме того, третичные спирты склонны к элиминированию

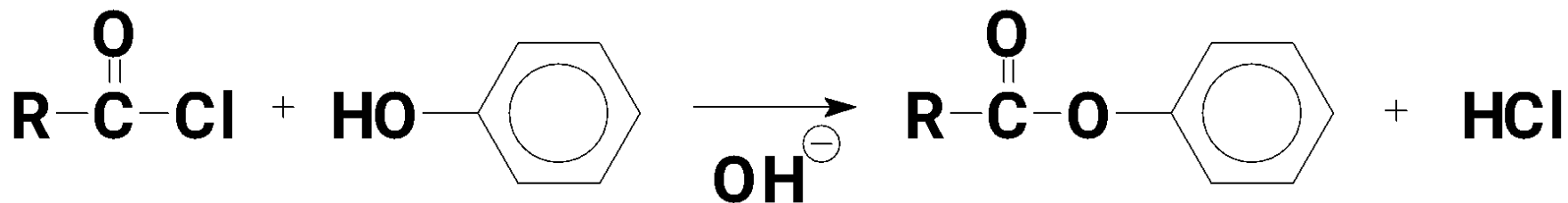
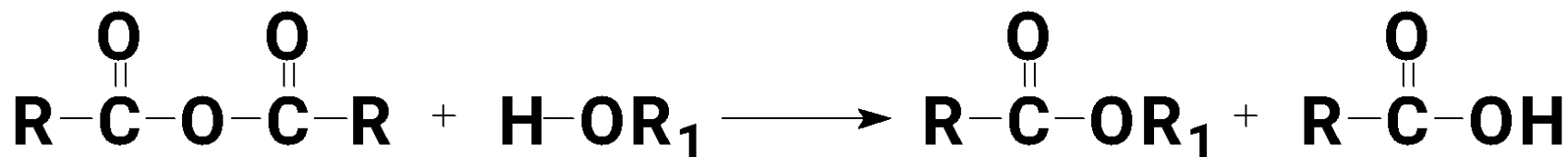
(трет.спирт → алкен).

Поэтому сложные эфиры третичных спиртов не получают р-цией этерификации.

Реакции этерификации ароматических к-т, имеющих заместители в о-положении, протекают медленно и с низким выходом (из-за пространственных затруднений).

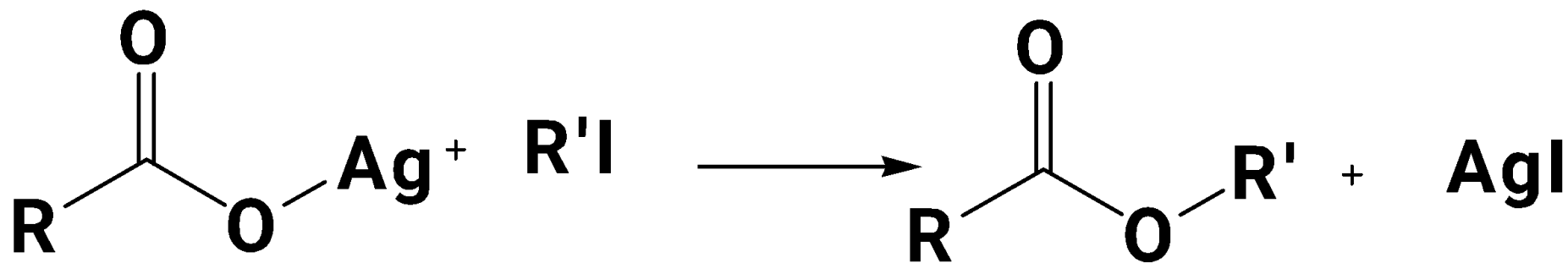
Фенолы не вступают в р-цию этерификации, т. к. фенол - слабый нуклеофил.

- Общим способом получения сложных эфиров является также **ацилирование спиртов и фенолов сильными ацилирующими средствами** (хлорангидридами и ангидридами):



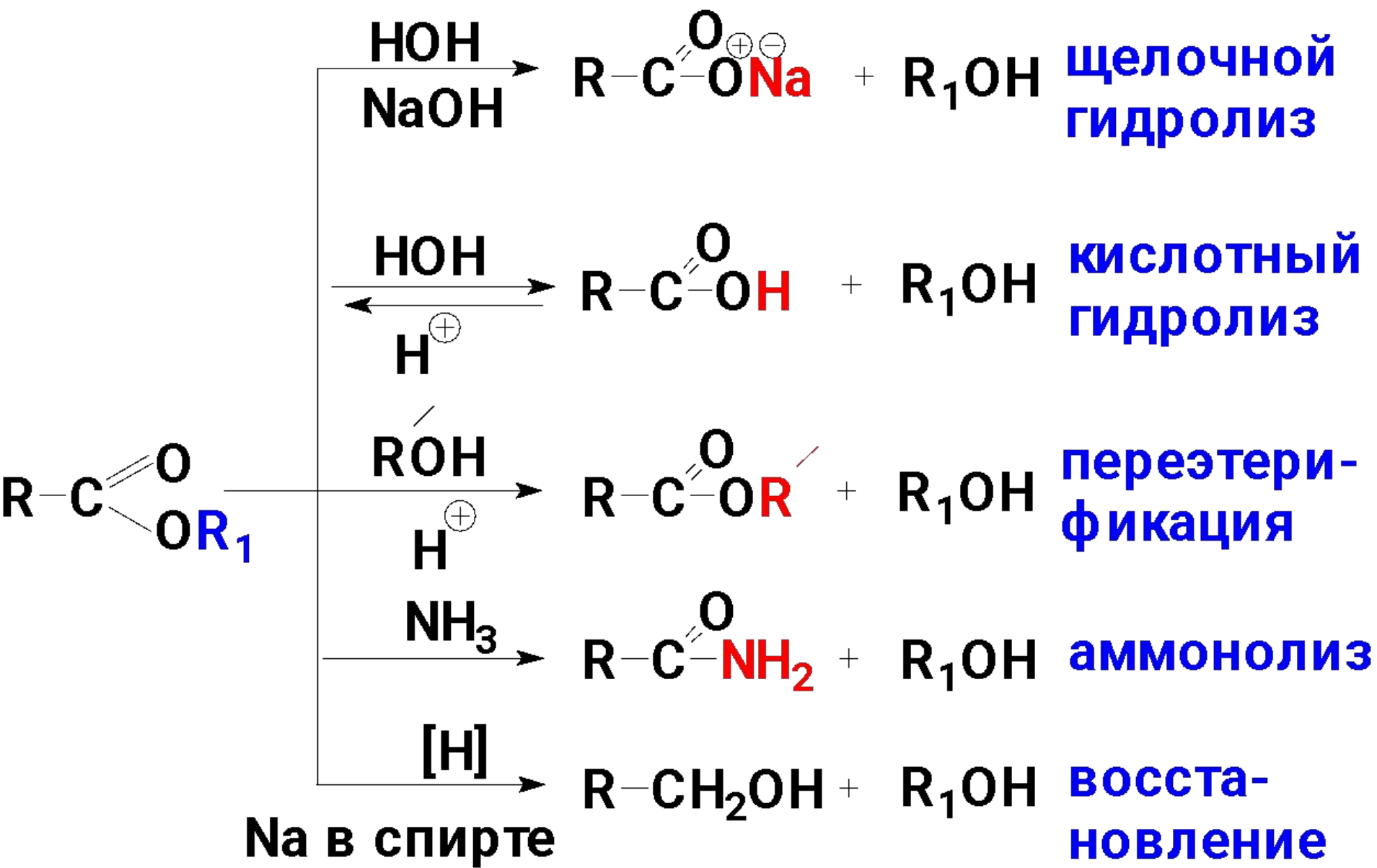
- В случае спиртов реакция протекает легче и не требует обязательного присутствия катализатора.
- Ацилирование фенолов как слабых нуклеофилов осуществляют по методу Шоттен-Баумана (1884): к водно-щелочному раствору фенола добавляют при встряхивании хлорангидрид кислоты.

• Сложные эфиры можно получать алкилированием натриевых или серебряных солей карбоновых кислот алкилгалогенидами. Реакция протекает по S_N2 -механизму, её проводят в апротонных растворителях.



Химические превращения

сложных эфиров:



Поскольку сложный эфир – слабое ацилирующее средство, то его можно подвергнуть гидролизу в присутствии катализаторов – кислот или оснований.

Гидролиз в кислой среде – реакция обратная реакции этерификации (обратим).

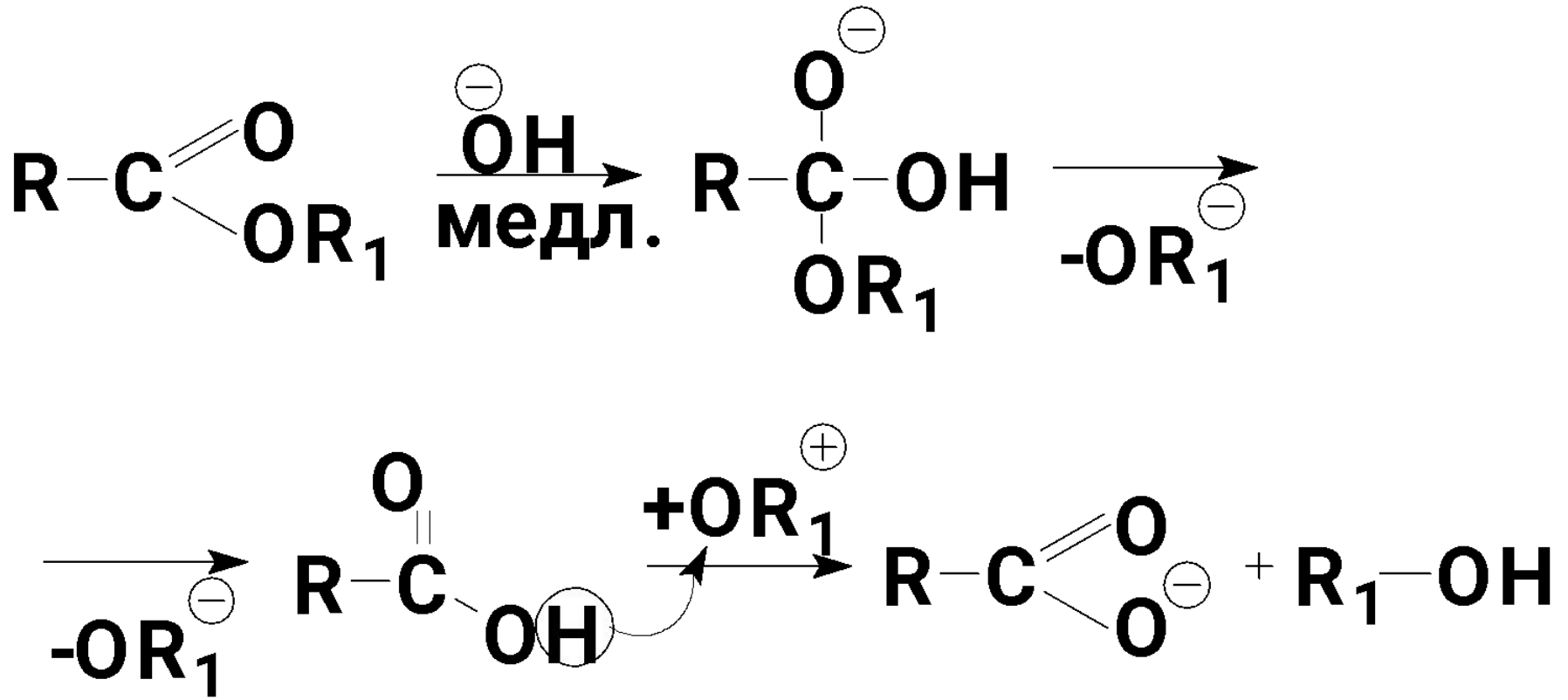
Гидролиз в щелочной среде (омыление) – реакция необратимая. Имеет важное значение в промышленности для получения **мыла** гидролизом природных жиров и масел.

Щелочной гидролиз преимуществен перед кислотным:

- 1) протекает с большей скоростью** (гидроксид-анион является более сильным и меньшим по объёму нуклеофилом по сравнению с молекулой воды).
- 2) в щелочной среде реакция гидролиза необратима** (соль кислоты, не обладает ацилирующей способностью).

Выводы: на практике используют гидролиз сложных эфиров в щелочной среде.

- Механизм гидролиза в щелочной среде можно представить следующей схемой:



1я стадия – Нуклеофильное присоединение гидроксид-иона по **C=O** группе с образованием промежуточного тетраэдрического продукта (медленная);

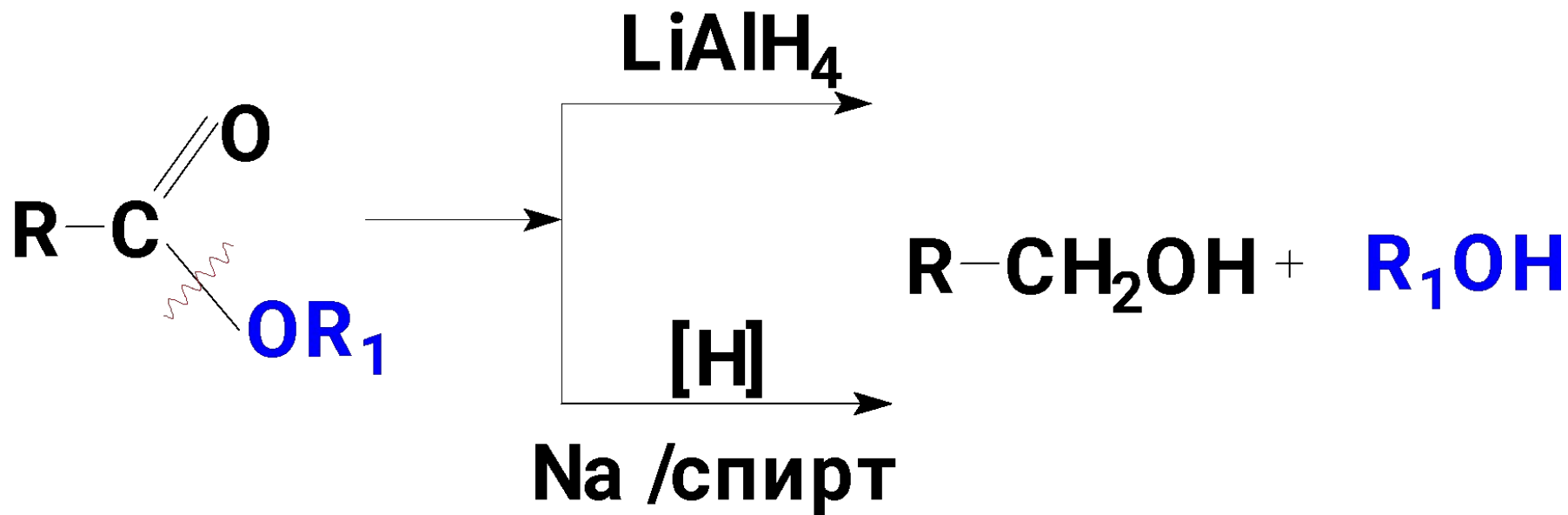
2я стадия - Отщепление от промежуточного продукта уходящей группы алкоксид-аниона;

3я стадия - Кислотно-основное взаимодействие продуктов гидролиза

Переэтерификация (используется для получения метиловых эфиров жирных кислот МЭЖК - биодизеля).

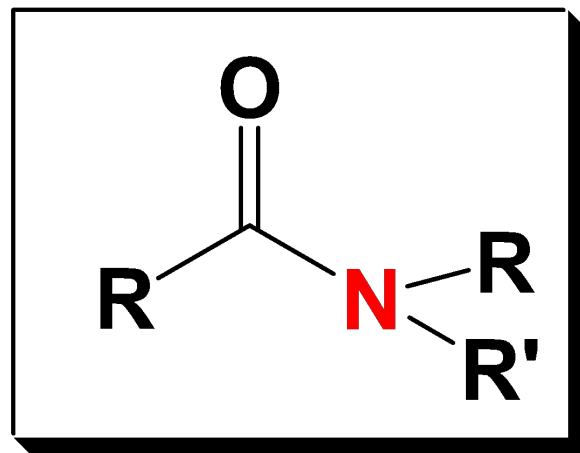
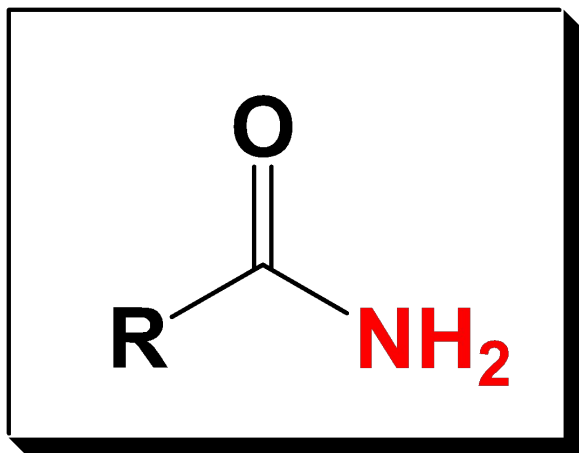
Переэтерификация также как и гидролиз может протекать как в кислой, так и щелочной средах.

Сложные эфиры легко **восстанавливаются** с разрывом связи между карбонильным С-атомом и О-атомом алкокси-группы.



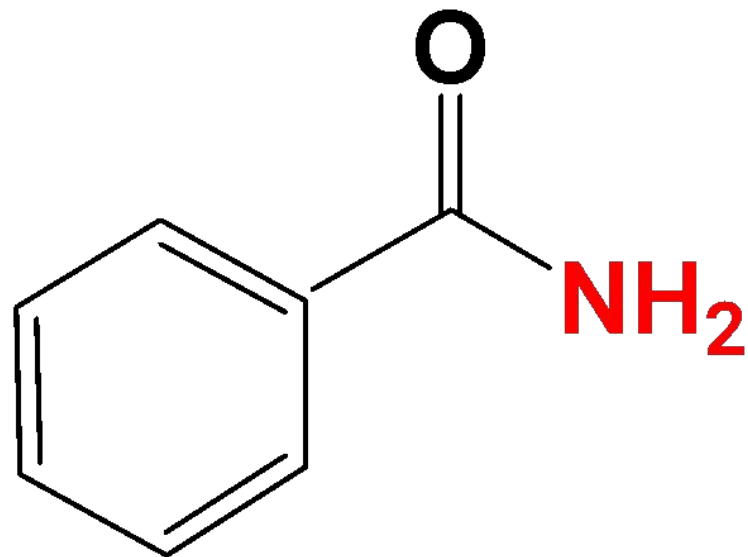
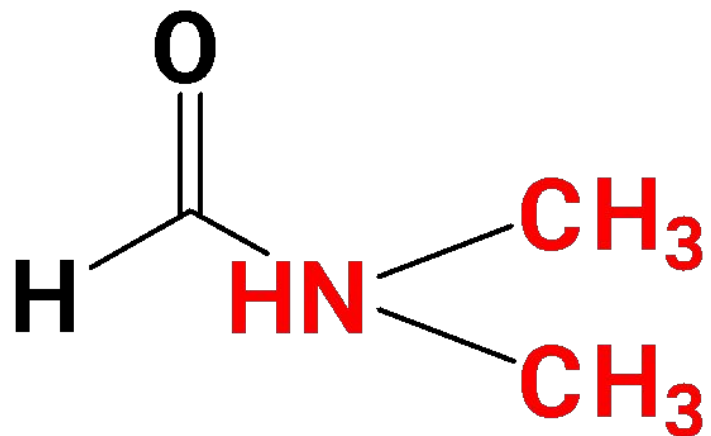
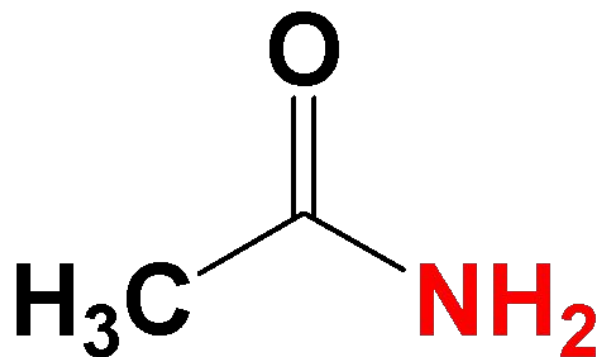
Сложные эфиры устойчивы к действию окислителей.

2.4.Образование амидов кислот



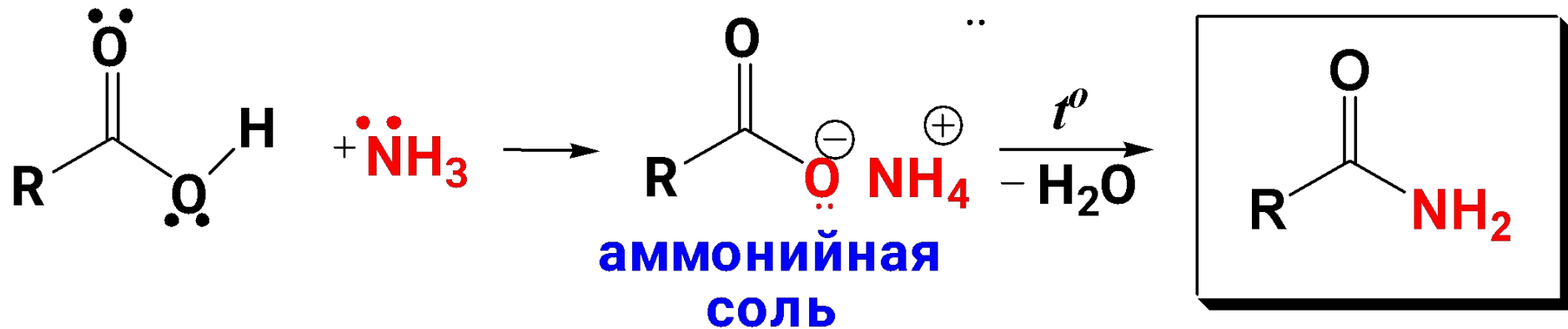
Названия: 1) название (латинское) корня кислоты + суффикс амид;
2) (амид + название кислоты)

Назовите вещества:

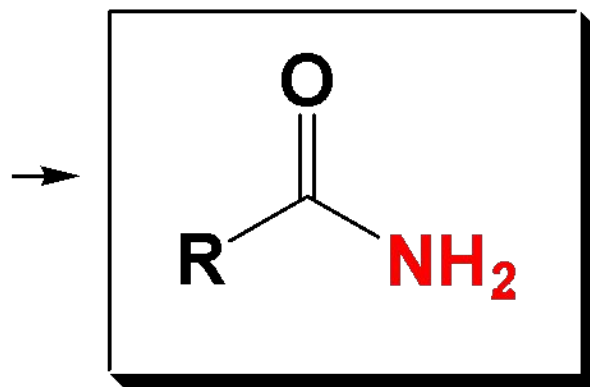
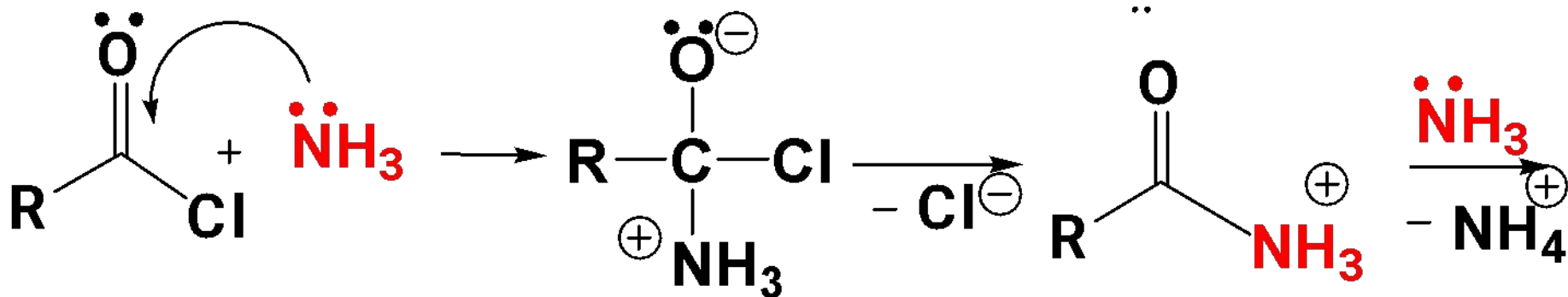


Получение амидов кислот

- Из кислот и NH_3 (важный промышленный метод):

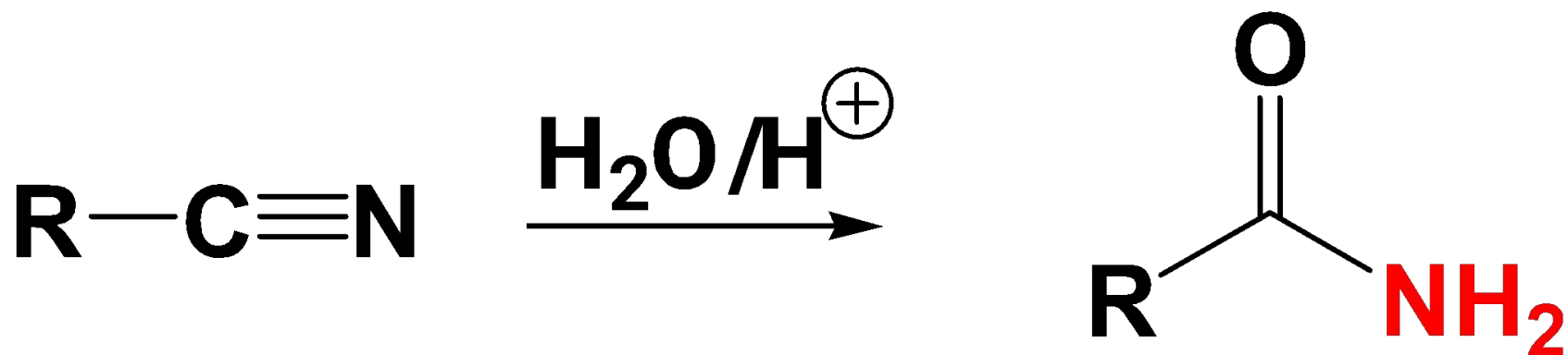


Из ангидридов кислот (реакция ацилирования):

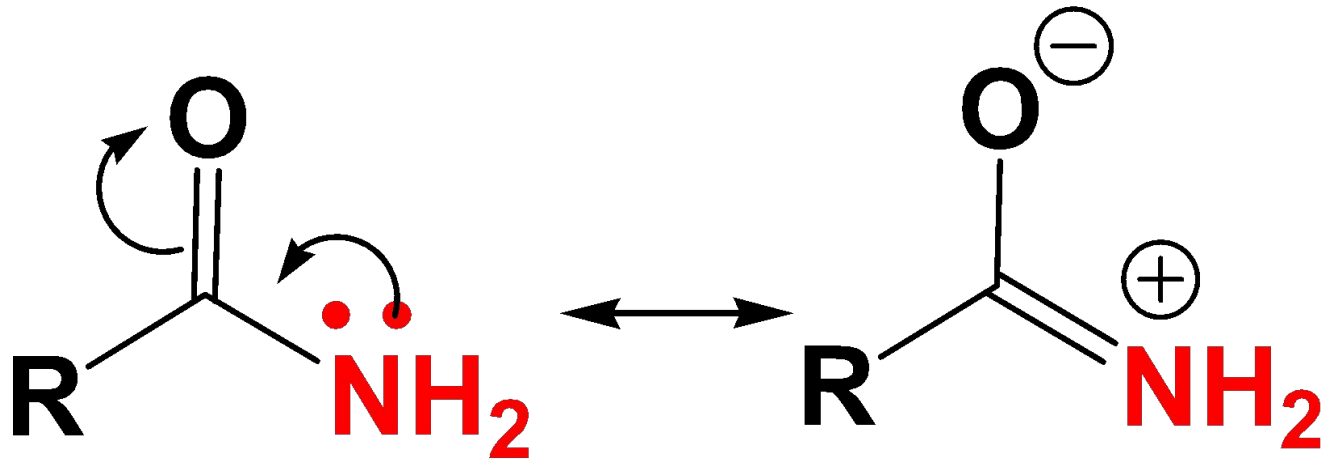


Ацилировать можно NH_3 ангидридами кислот или сложными эфирами.

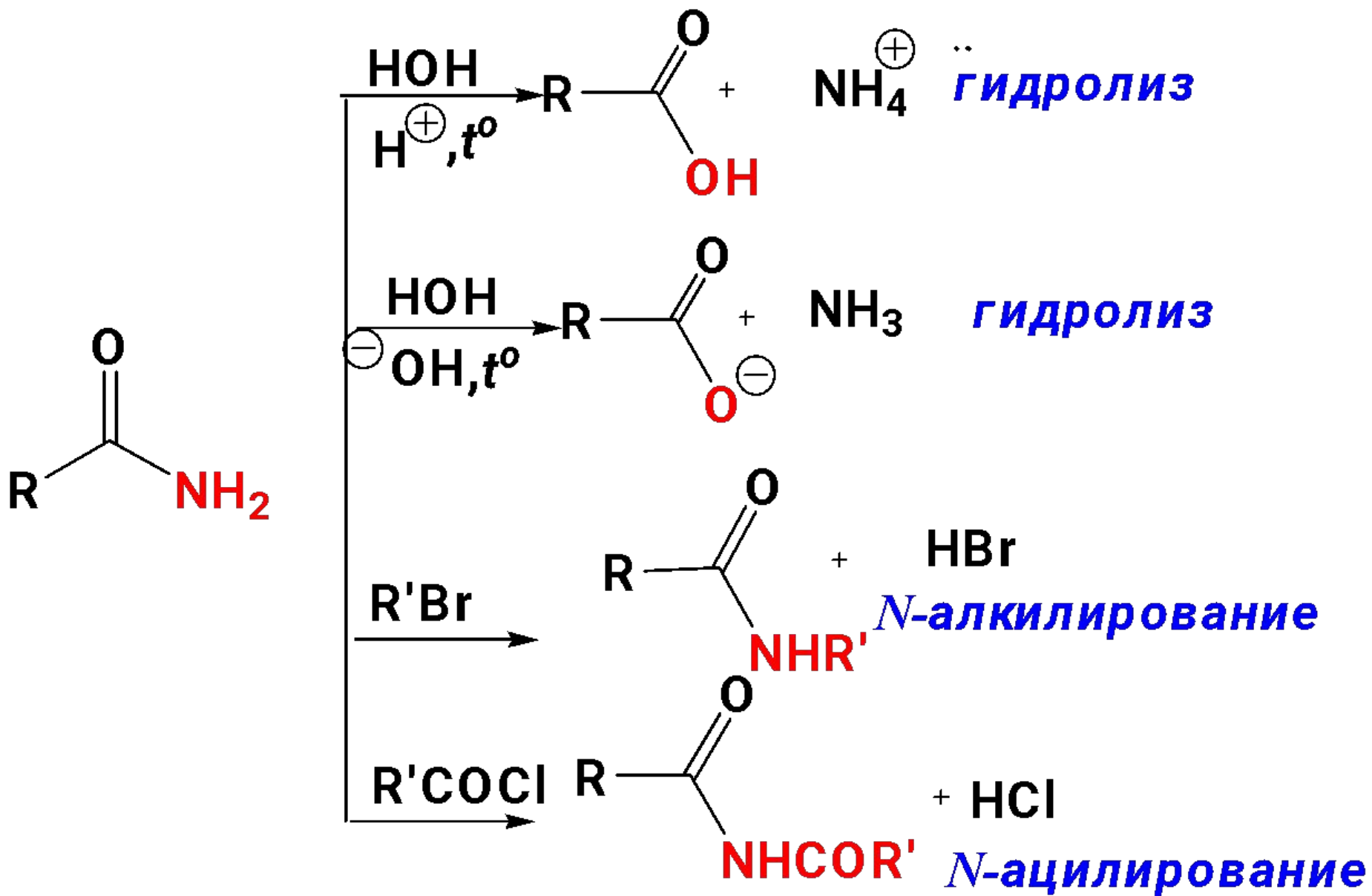
Гидролизом нитрилов:

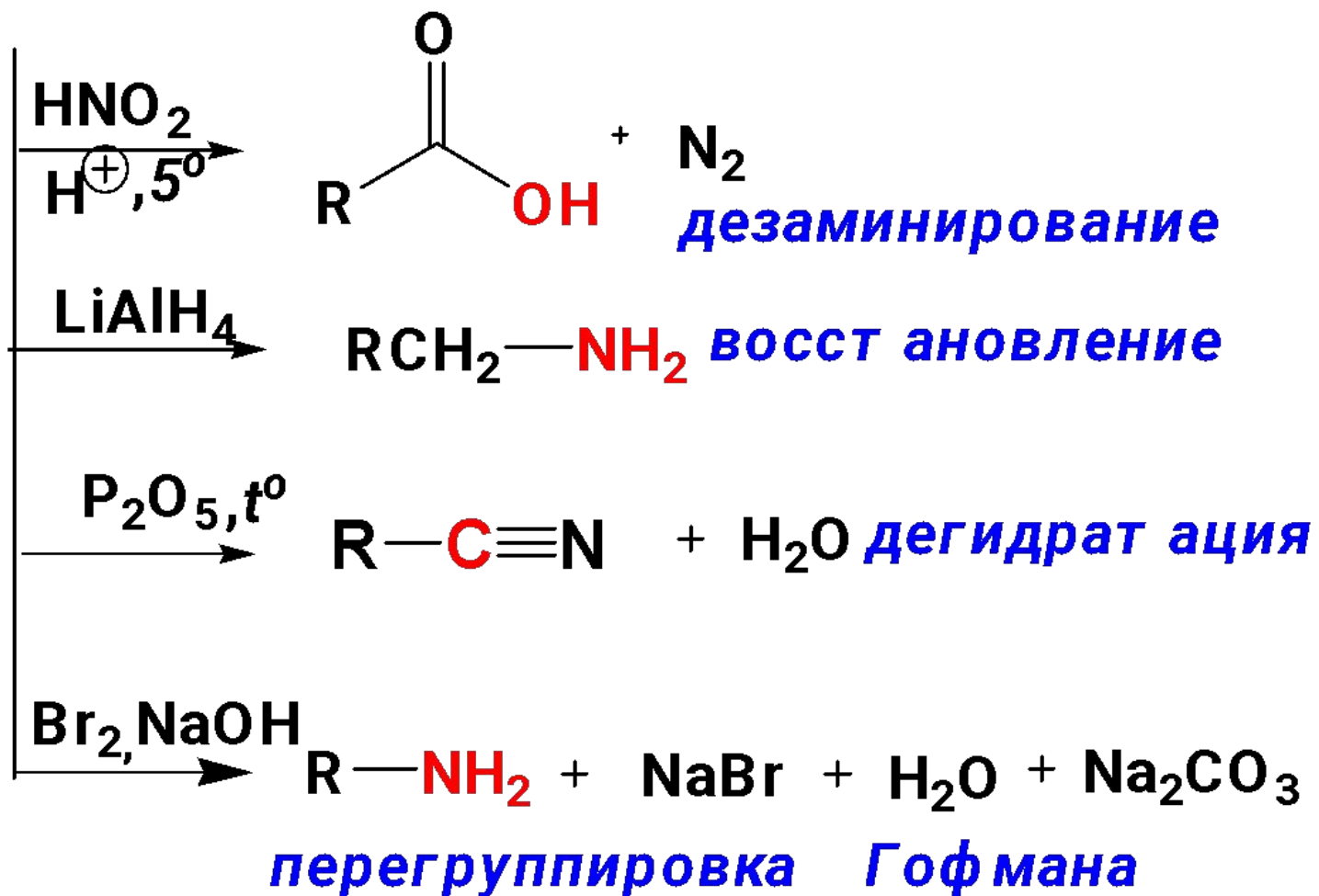
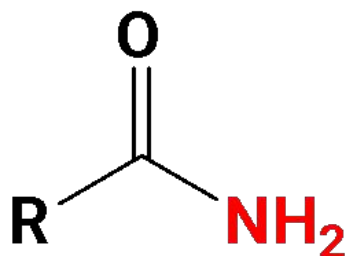


- Электронные смещения в амидной группе : на N электронная плотность понижается, на С – повышается.



Химические превращения амидов:





Низшие амиды - жидкости, хорошо растворимые в воде, некоторые из них используют как растворители (ДМФА).

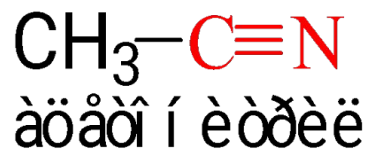
В водных р-рах амиды являются нейтральными соединениями.

Основность амидов значительно ниже, чем основность алифатических аминов (на N-атоме понижена электронная плотность, и протон присоединяется к O-атому).

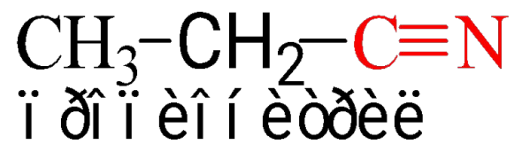
Нитрилы. Номенклатура

1) латинское название корня кислоты + суффикс нитрил;

2) (нитрил + название кислоты)

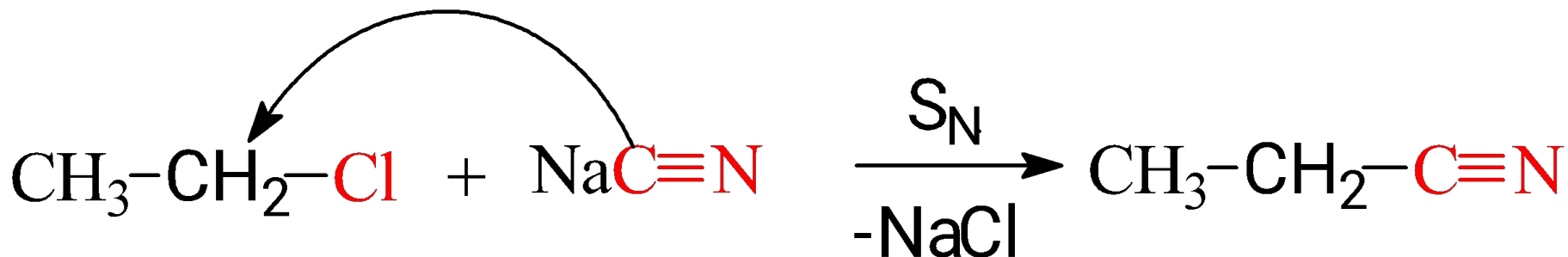


(í èòðèè óëñóñí î é êèñëî òù)

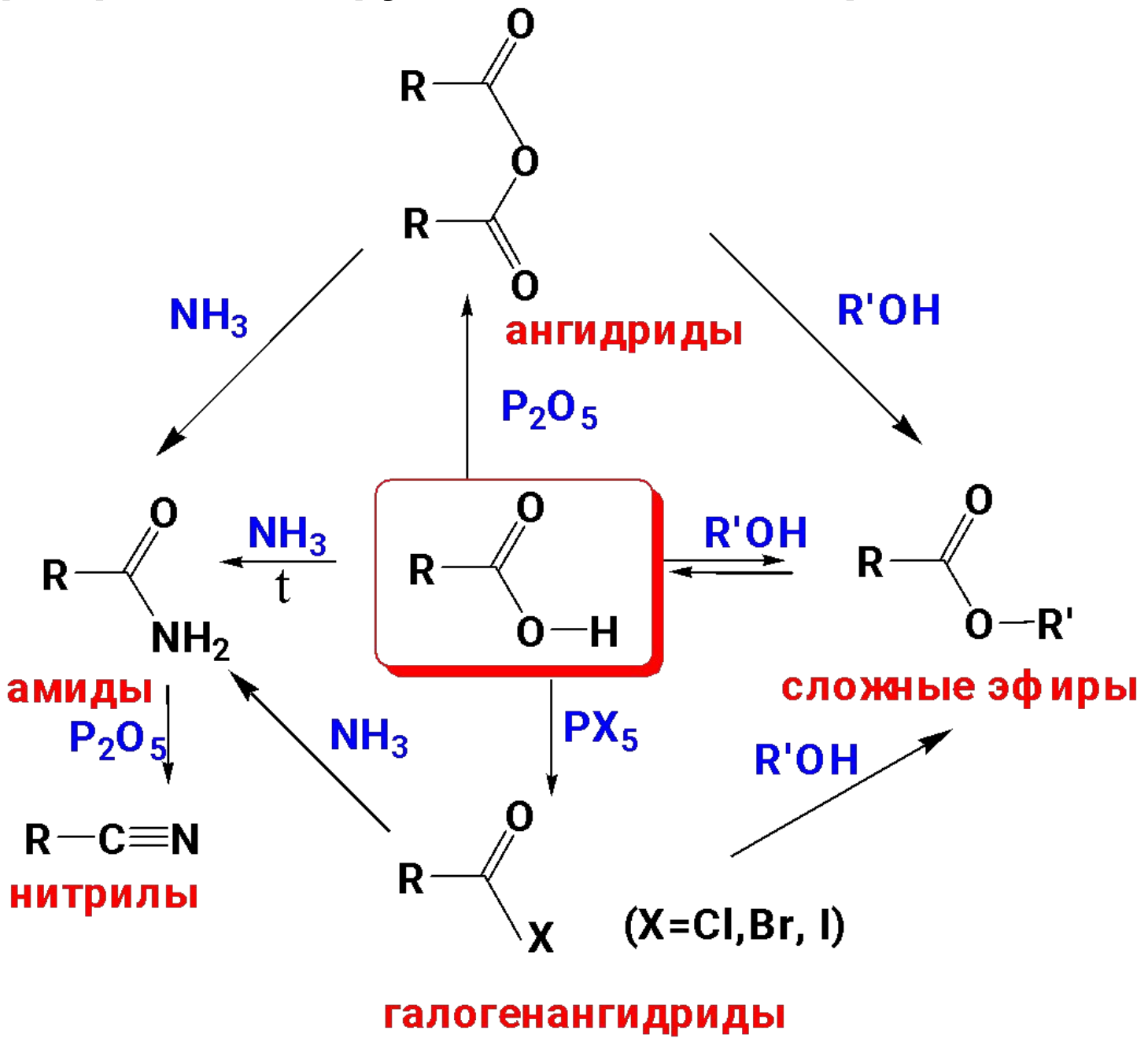


(í èòðèè ï ðí ï àí î âî é êèñëî òù)

Получение: 1) дегидратация амидов (см. выше);
2) через соли диазония (см. выше)
3) алкилирование солей
циановодородных кислот:



Взаимопревращения функциональных производных КК

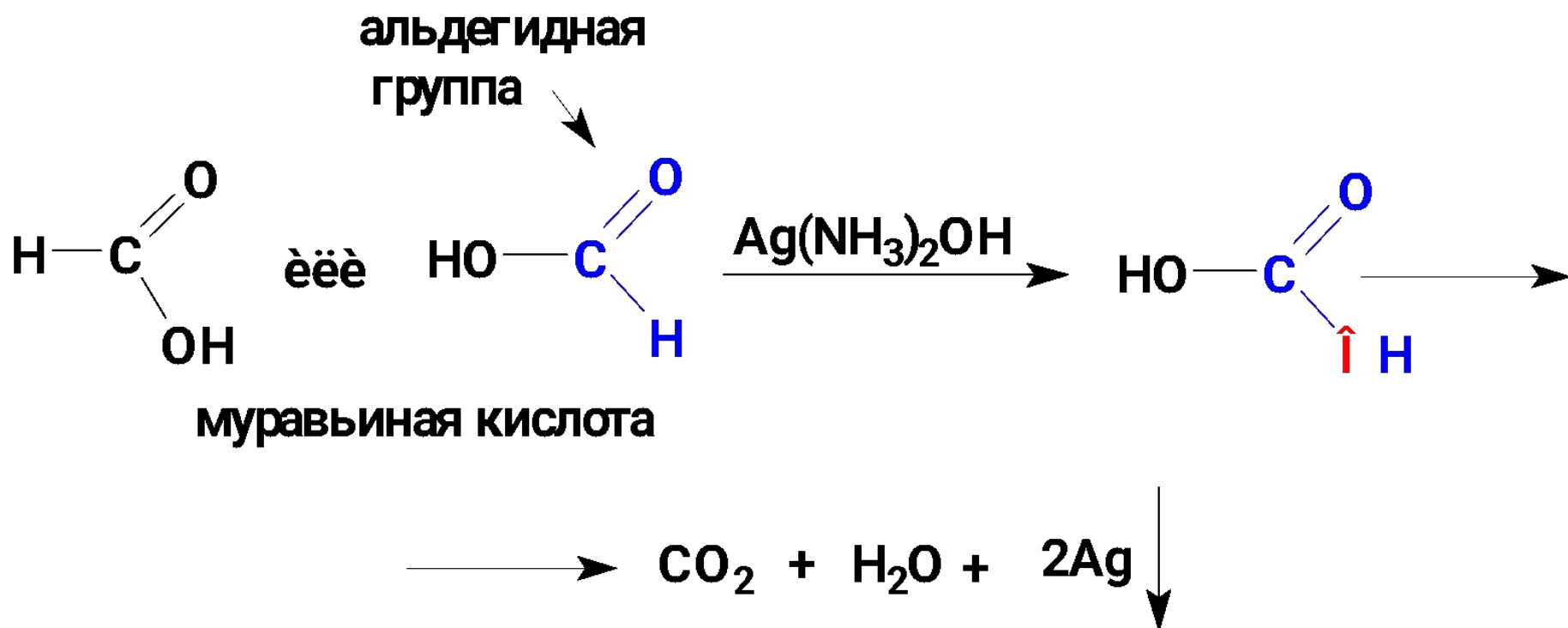


Другие реакции по COOH-группе

1) Окисление.

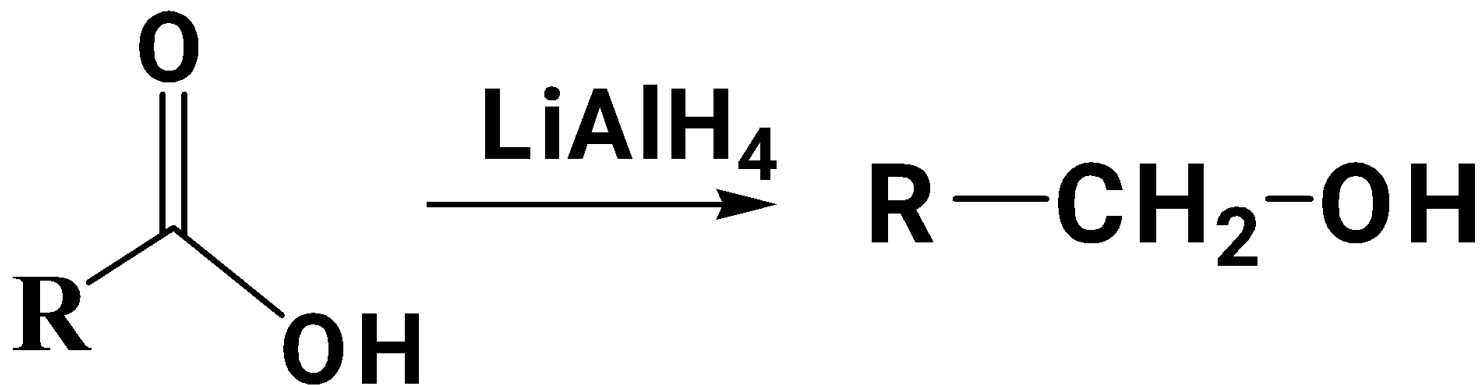
КК устойчивы к окислению, поэтому они часто являются продуктами окисления других соединений.

Исключение: Муравьиная к-та легко окисляется (содержит альдегидную группу).



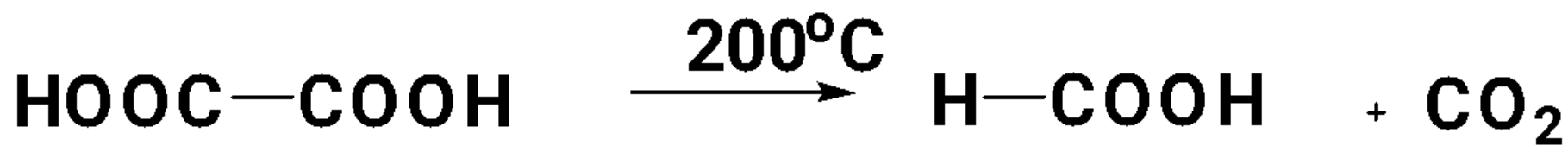
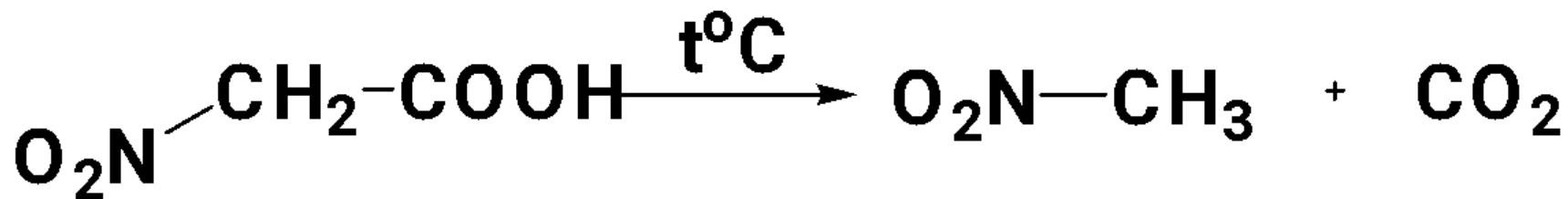
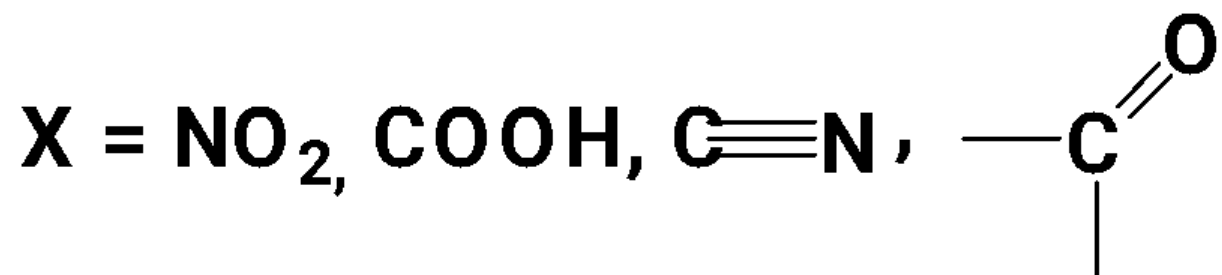
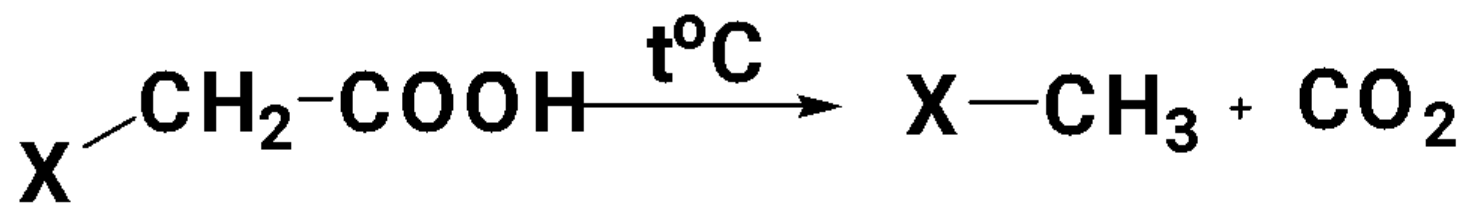
2) Восстановление.

Трудно восстанавливаются – под действием LiAlH_4 или диборана восстанавливаются до первичных спиртов



3) Декарбоксилирование.

КК довольно устойчивы к нагреванию. При высоких температурах >300 °С в присутствии катализаторов подвергаются декарбоксилированию. При наличии сильных ЭА-заместителей в радикале декарбоксилирование идет в более мягких условиях.



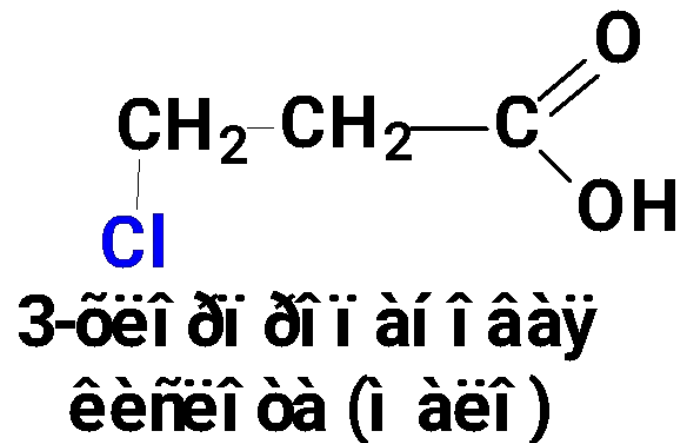
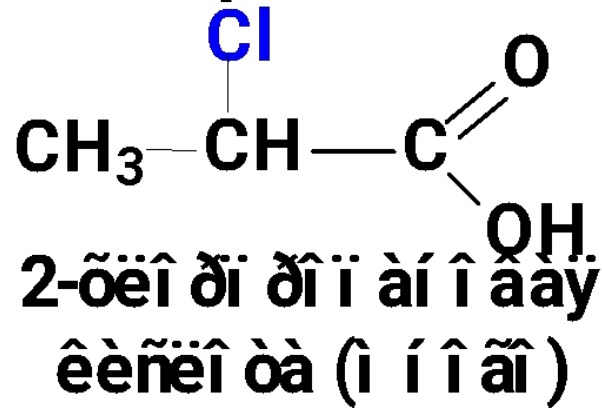
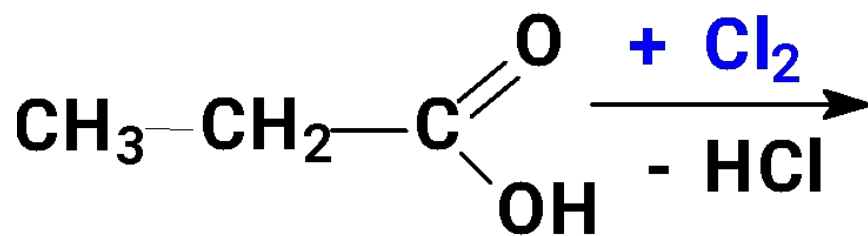
Реакции КК с по углеводородному радикалу

1. В алифатическом ряду

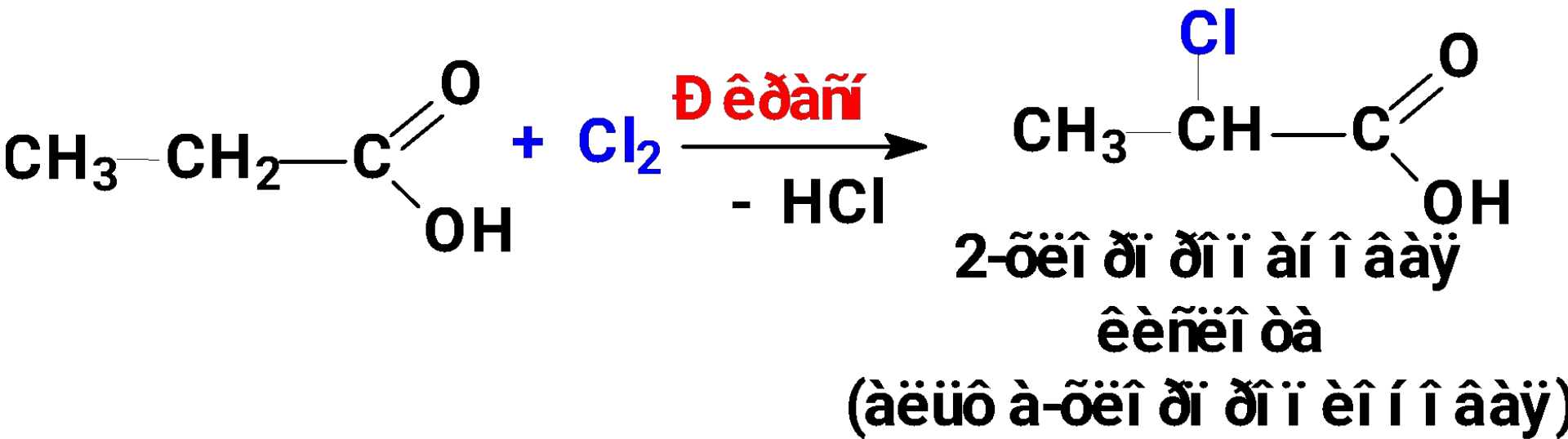
1.1) Образование замещенных КК.

В алифатическом ряду у КК Н-атом у α -С-атома подвижен, однако вследствие меньшего δ^+ заряда на карбонильном С-атоме, подвижность меньше, чем у Альдегидов и Кетонов (вспомните реакции конденсации в щелочной среде!).

По этой причине КК легко подвергается галогенированию по S_R -механизму – выход α -замещенной КК больше, однако образуются и другие моно- и полизамещенные К-ты.



Селективно в присутствии **фосфора** на галоген замещается атом водорода у углерода непосредственно связанного с карбоксильной группой. В результате реакции образуются **α-галогензамещенные кислоты.**



1.2. Сложноэфирная конденсация Кляйзена:

Сложные эфиры КК проявляют СН-кислотность, что обусловлено повышенной подвижностью Н-атомов у α -С-атома вследствие повышенной полярности связи под действием $-I$ -эффекта сложноэфирной группы и стабилизации аниона за счет делокализации «-» - заряда.

2. В ароматическом ряду

Напоминание: В ароматическом ряду COOH-группа является заместителем II рода (ЭА-заместителем) (-I и -M-эффекты) дезактивирует кольцо в SE - реакциях, м-ориентант.

Реакции алкилирования и ацилирования не идут.

Применение КК

- **Муравьиная к-та.** Используется в текстильной, бумажной, кожевенной промышленности, для получения лекарственных средств, консервантов, средств защиты растений.
- **Уксусная кислота.** Применяют в качестве растворителя при производстве искусственных волокон, консервант в пищевой промышленности, в хим. промышленности в производстве красителей, инсектицидов, лекарственных средств

Высшие жирные кислоты (ВЖК).

ВЖК с четным числом С-атомов (С12-С18) – они входят в состав жиров и масел:

$C_{11}H_{23}COOH$ – лауриновая

$C_{13}H_{27}COOH$ – миристиновая

$C_{15}H_{31}COOH$ – пальмитиновая

$C_{17}H_{35}COOH$ – стеариновая

Бензойная кислота. Распространена в природе – как в свободном виде, так и виде производных (клюква, брусника). Применяют в пищевой пром-сти как консервант (бензоат натрия). Используют в парфюмерной, фармацевтической пром-сти, в производстве красителей.

Общие сведения о ненасыщенных и дикарбоновых кислотах

В молекуле ненасыщенных кислот в радикале содержатся кратные связи.

Общая формула ненасыщенных кислот с 1 двойной связью



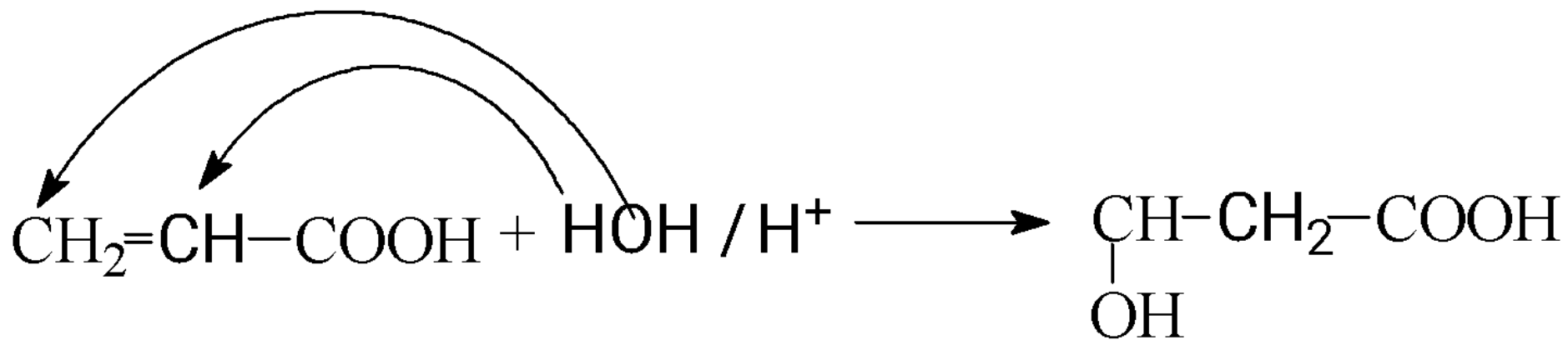
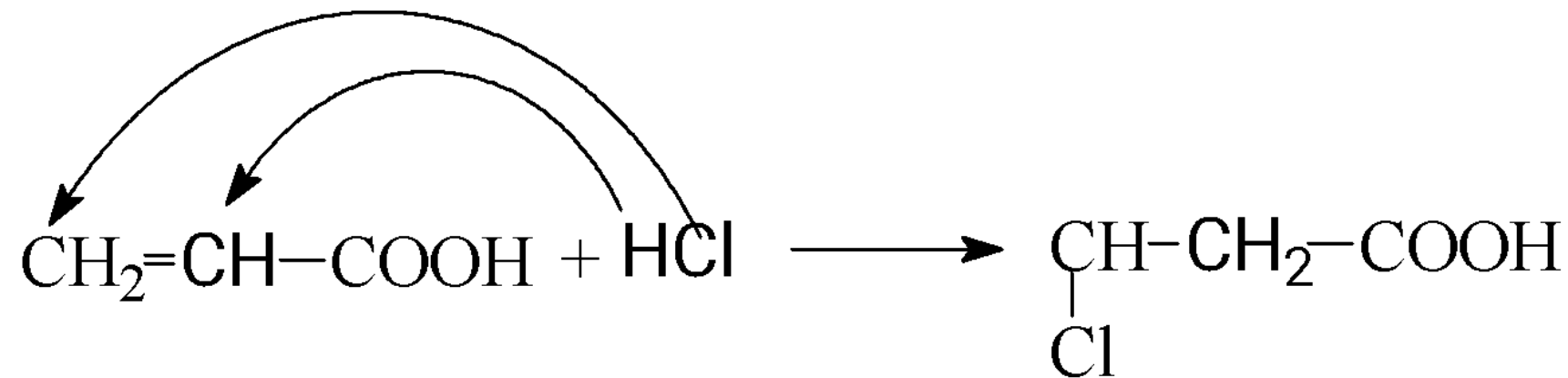
Простейшая – акриловая (пропеновая)



Химическое поведение непредельных α - β связано с наличием двух активных групп COOH и двойной связи. Они вступают во все р-ции, характерные для α - β и непредельных соединений и оказывают взаимное влияние.

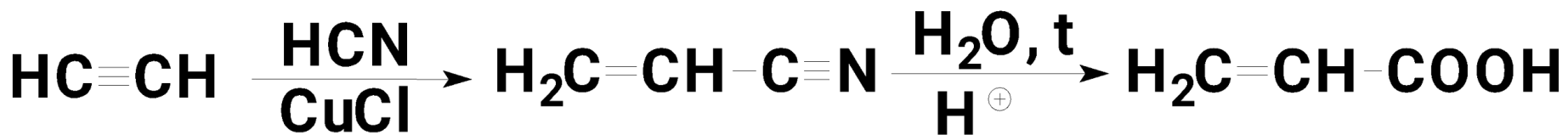
Введение в молекулу двойной связи увеличивают силу α - β , т.к. образующийся в результате диссоциации карбоксилат-ион более устойчив вследствие сопряжения.

Реакции A_E (HГал, H_2O) идут против правила Марковникова



Акриловая кислота.

Получают гидролизом акрилонитрила

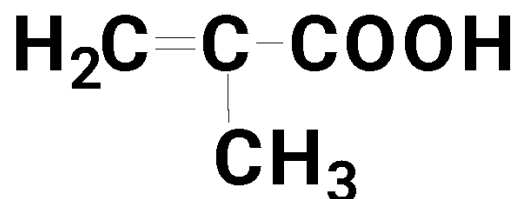


Оксосинтезом

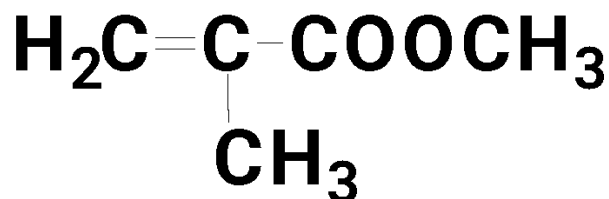


Широкое применение получили эфиры и нитрилы акриловой к-ты, полимеризацией которых получают ценные полимерные материалы (оргстекло, синтетические волокна).

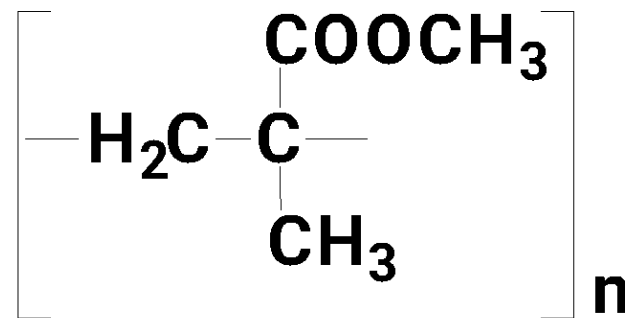
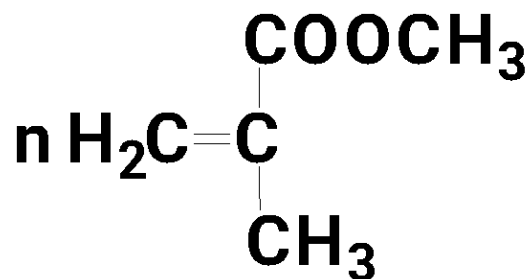
Метакриловая кислота. Большое техническое значение имеет метиловый эфир метакриловой к-ты, полимеризацией которого получают плексиглас (оргстекло).



метакриловая
кислота



метилметакрилат
(метиловый эфир
2-метилпропеновой
кислоты)



полиметилметакрилат
(оргстекло)

**Непредельные высшие жирные кислоты –
входят в состав жидких жиров (масел):**

$C_{17}H_{33}COOH$ – олеиновая (1 двойная связь)

$C_{17}H_{31}COOH$ – линолевая (2 двойные связи)

**$C_{17}H_{29}COOH$ – линоленовая (3 двойные
связи).**

Дикарбоновые кислоты

Содержат 2 COOH – гр.

Могут давать два ряда производных – по одной и по обеим COOH гр.

**Свойства, отличные от свойств
монокрбонных к-т:**

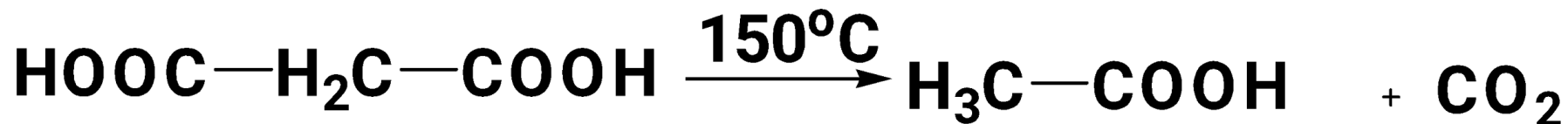
1) Диссоциируют в 2 ступени:

2) Двухосновные к-ты сильнее одноосновных, т.к. вторая COOH-гр. за счет –I-эффекта способствует ионизации первой COOH. Наибольшее влияние у этандиовой (щавелевой) к-ты, т.к. группы находятся рядом.

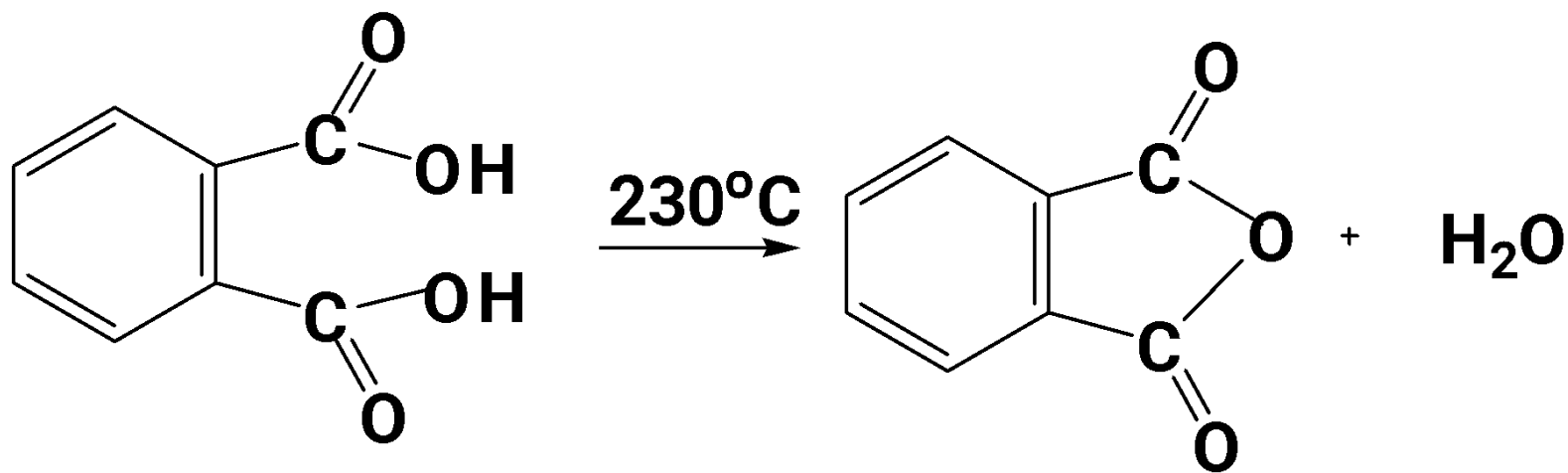
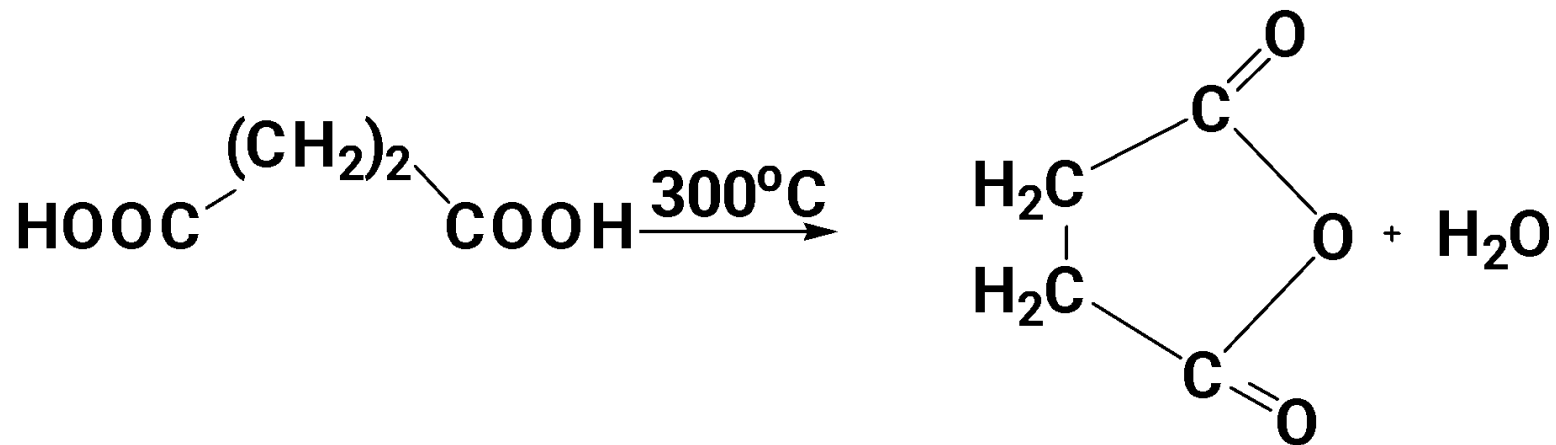
Второй протон отщепляется труднее, т.к. карбоксилат-ион уменьшает способность к диссоциации второй COOH –гр. за счет водородных связей. По мере удаления COOH -гр. друг от друга эти эффекты ослабевают.

3. Отношение к нагреванию.

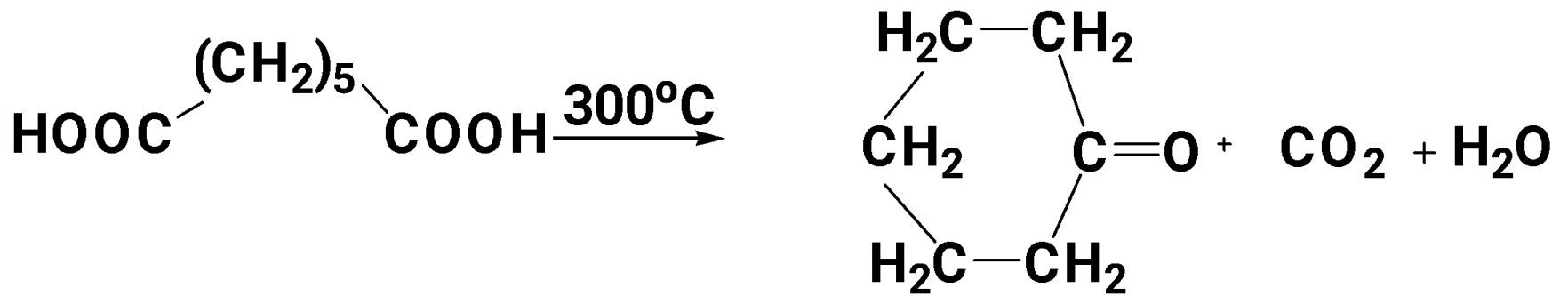
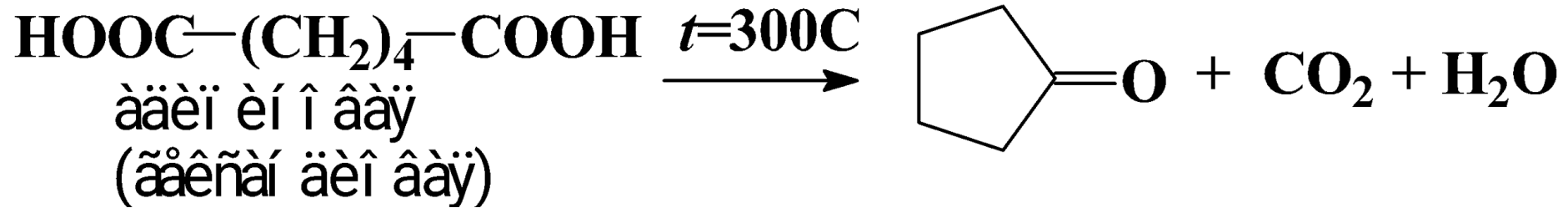
Щавелевая и малоновая к-ты при нагревании (150°C) легко отщепляют CO_2 (декарбоксилируются)



Янтарная (бутандиовая) и фталевая при нагревании отщепляют воду с образованием циклических ангидридов.



Адипиновая (гександиовая) к-та и гептандиовая при нагревании отщепляют воду с образованием циклических кетонов.



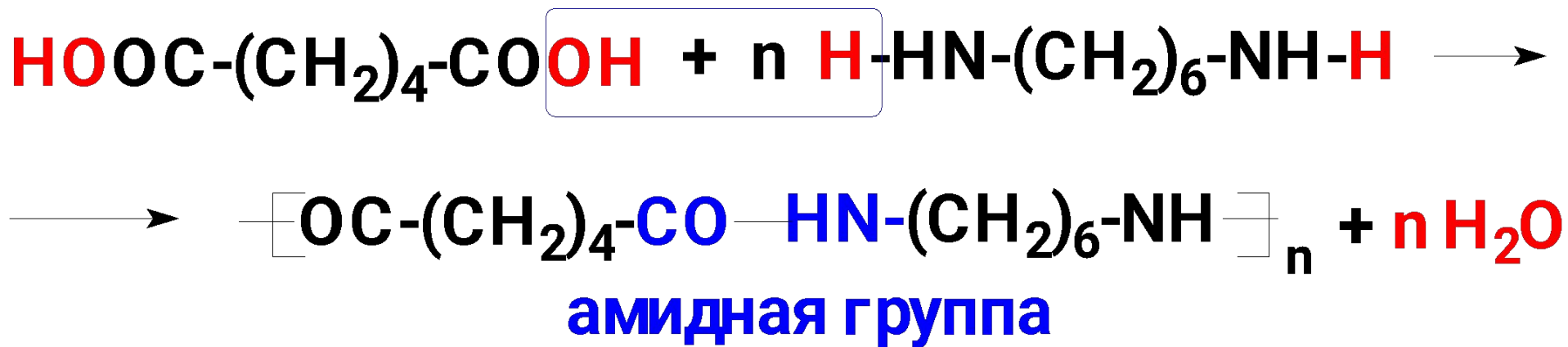
Отдельные представители

Щавелевая к-та. Обладает восстановливающими св-вами (легко окисляется), на чем основано ее использование в аналитической химии и как отбеливающее средство, для удаления ржавчины.

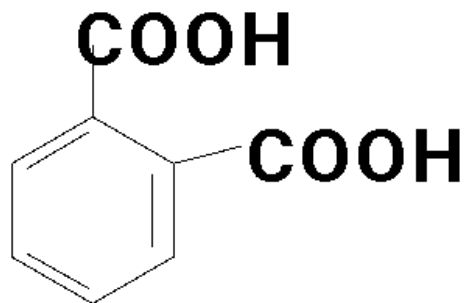
Малоновая к-та. Применяют в синтетической химии для получения КК, аминокислот, лекарственных в-в.

Янтарная к-та. Интерес представляет ангидрид и имид (сукцинимид) – мягкий бромирующий агент. Применяют в орг. синтезе, в производстве красителей, полимерных материалов.

Адипиновая к-та. Вступает в реакцию поликонденсации с гексаметилендиамином, образуя полиамид (полимер), идущую на изготовление синтетических волокон.

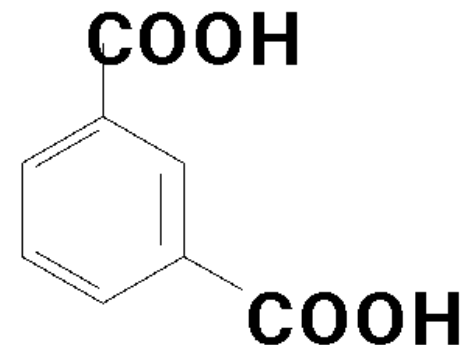


Фталевые к-ты.



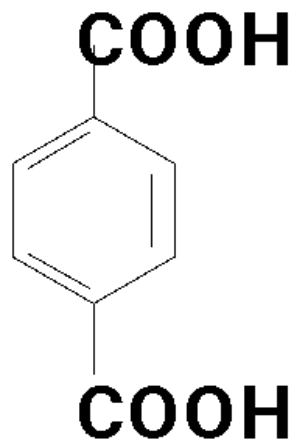
фталевая

**(бензол-1,2-дикарбоновая)
кислота**



изофталевая

**(бензол-1,3-дикарбоновая)
кислота**



терефталевая

**(бензол-1,4-дикарбоновая)
кислота**

Наиболее ценные фталевая и терефталевая к-ты. Фталевая к-та склонна к образованию ангидрида, который имеет большое практическое значение.

Фталимид калия используют в оргсинтезе для получения первичных аминов, для синтеза аминокислот. Применяют в пр-ве алкидных смол, пластификаторов, лекарственных в-в.

Терефталевая к-та в больших количествах используется для производства **полиэфиров** (*poliester*) (лакокрасочные материалы, волокна, напр. лавсан).

