Карбоновые кислоты

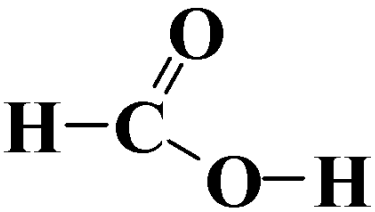
Карбоновыми кислотами называются соединения, в которых функциональной группой является карбоксильная группа:

$$-COOH$$

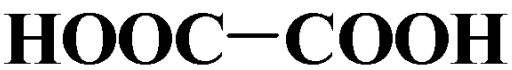
Классификация

1. **По числу карбоксильных групп:**

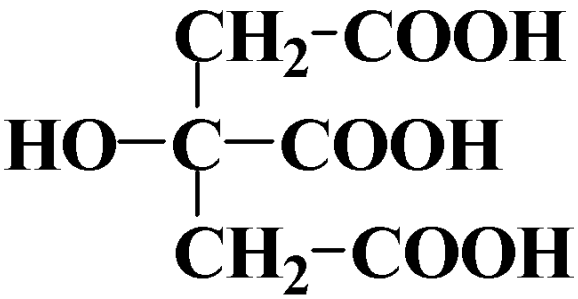
монокарбоновые, дикарбоновые, трикарбоновые кислоты и т.д.



ì óðàâüèí àÿ
(ì åòàí î âàÿ)



ù àâåëåâàÿ
(ýòàí äèî âàÿ)



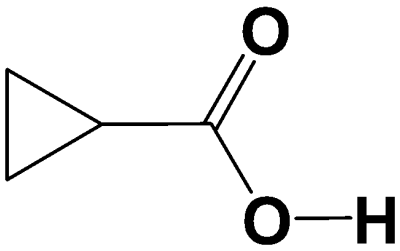
ëèì î í í àÿ

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

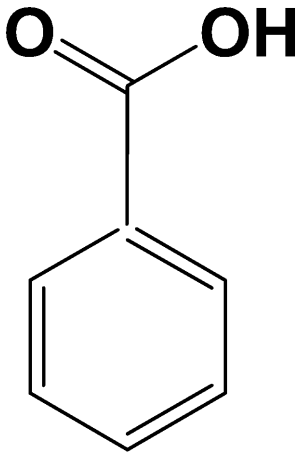
на алифатические (насыщенные и ненасыщенные), алициклические, ароматические, гетероциклические.

$$\text{Ñ}H_2{=}HC{-}COOH$$

àêðèëî âàÿ
(ï ðî ï åí î âàÿ)



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.

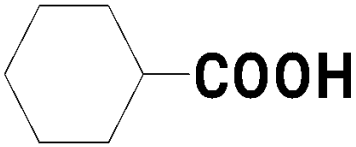
Для первых пяти представителей насыщенных алифатических моно- и дикарбоновых кислот правилами ИЮПАК рекомендуется использование тривиальных названий, например, название «уксусная кислота» предпочтительнее названия «этановая кислота».

$$CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_2COOH$$

3-метилбутановая (изовалериановая)кислота

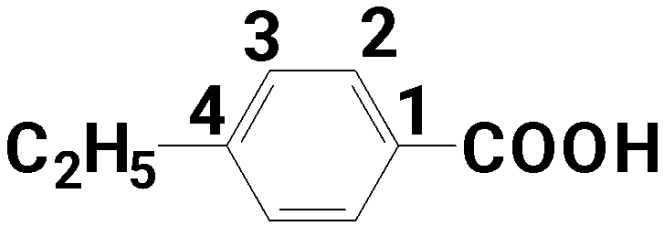
$$HOOC-CH_2CH_2-COOH$$

бутандиовая (янтарная) кислота

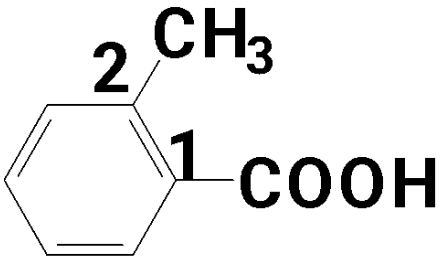


циклогексанкарбоновая кислота

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



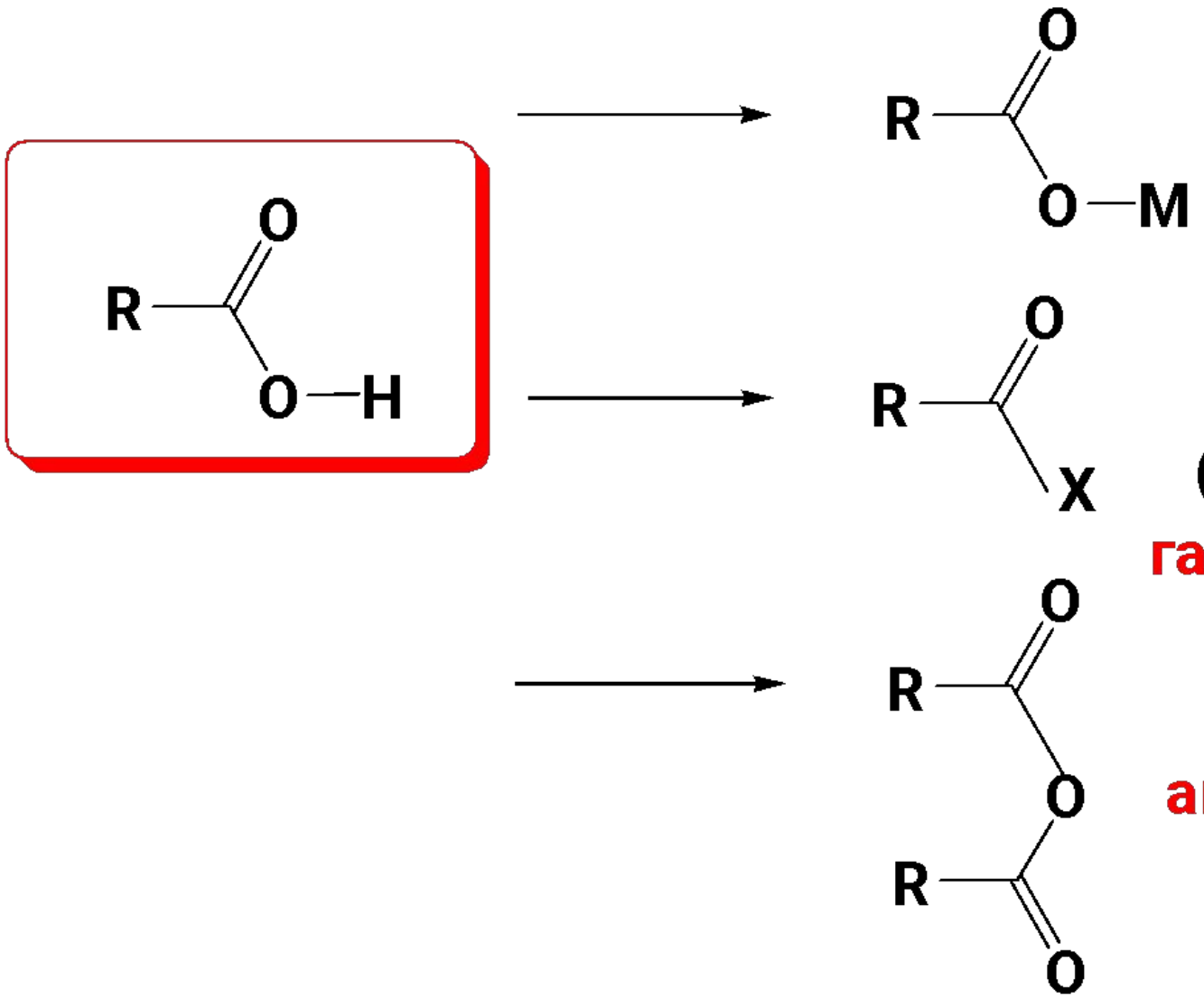
2-метилбензойная (о-толуиловая) кислота

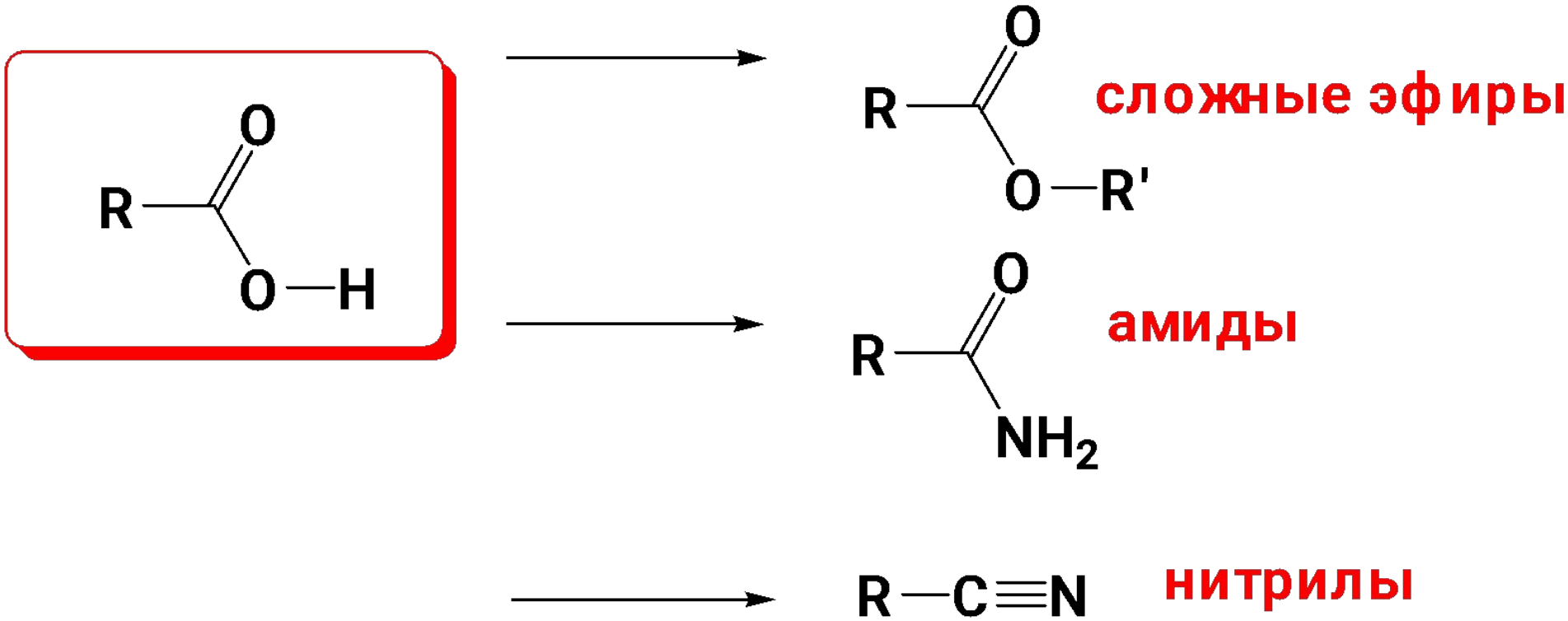
№	Название кислоты	Назва кіслаты	Соль или эфир	Происхождение названия	Title acid
1	Муравьиная	мурашыная	формиат	лат. formica – муравей	formic
2	Уксусная	воцатная	ацетат	лат. acetum – уксус	acetic
3	Пропионовая	Пропионовая	пропионат	греч. «protos» - первый, «pion» - жир	propionic
4	Масляная	алейная	бутират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

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

функциональными производными кислот.

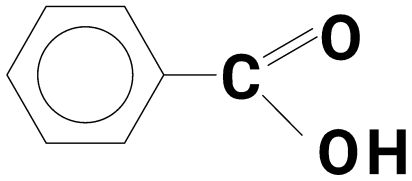
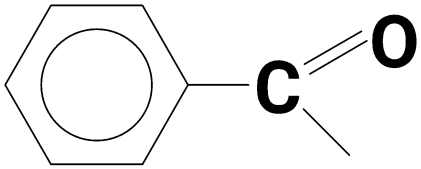
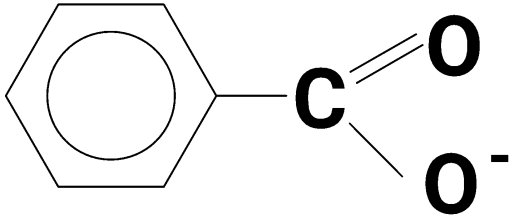
Эти соединения обычно содержат ацильную группу.

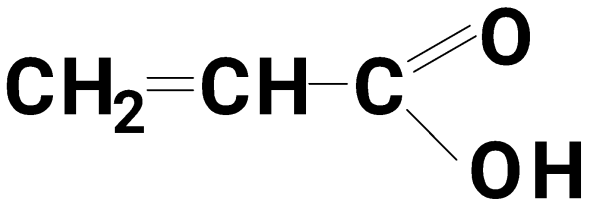
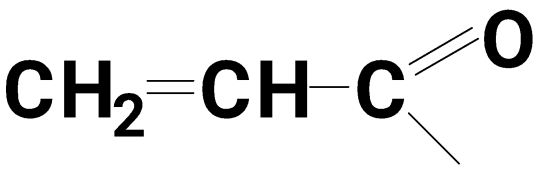
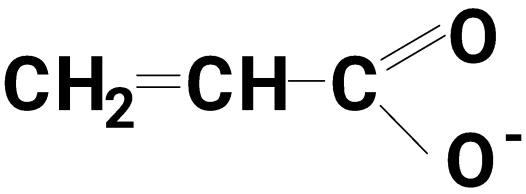

R
O
O
H
R
O
O
M
соли
R
O
X
(X=Cl,Br, I)
галогенангидриды
R
O
O
R
O
ангидриды


R
O
O
H
R
O
O
R'
сложные эфиры
R
O
NH2
амиды
R
C
N
нитрилы

Названия кислот и кислотных остатков

Кислота	Ацил	Соль/(эфир)
$R-C(=O)OH$	$R-C(=O)-$	$R-C(=O)O^-$
$H-C(=O)OH$ метановая (муравьиная)	$H-C(=O)-$ формил	$H-C(=O)O^-$ формиат
$CH_3-C(=O)OH$ этановая (уксусная)	$CH_3-C(=O)-$ ацетил	$CH_3-C(=O)O^-$ ацетат

$CH_3-CH_2-C(=O)OH$ **пропановая (пропиновая)**	$CH_3-CH_2-C(=O)$ **пропионил**	$CH_3-CH_2-C(=O)O^-$ **пропионат**
$CH_2-CH_2-CH_2-C(=O)OH$ **бутановая (масляная)**	$CH_2-CH_2-CH_2-C(=O)$ **бутирил**	$CH_2-CH_2-CH_2-C(=O)O^-$ **бутират**
 **бензойная кислота**	 **бензоил**	 **бензоат**

		
пропеновая (акриловая)	**акрилоил**	**акрилат**

Способы получения кислот

- ***1. <u>Гидрокарбонилирование алкенов и алкинов</u>.***

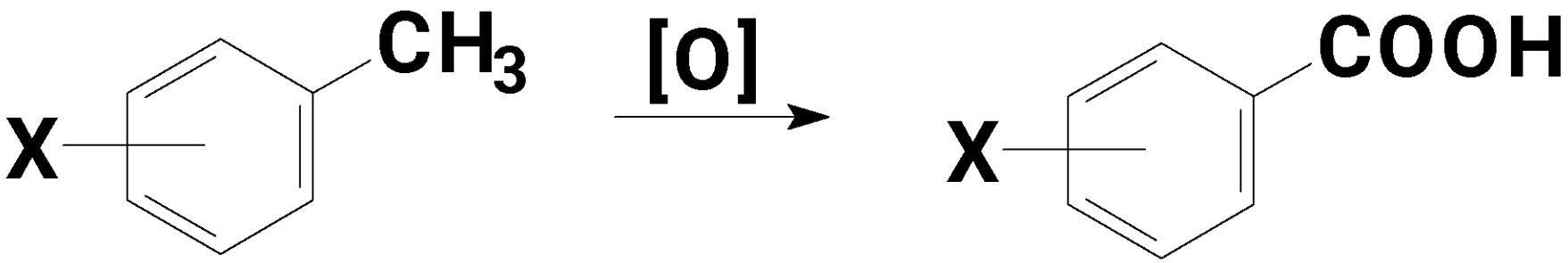
$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

пропионовая кислота

$$HC{\equiv}CH + CO + H_2O \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOH$$

акриловая кислота

2. Окисление гомологов аренов.



X- неокисляемая группа

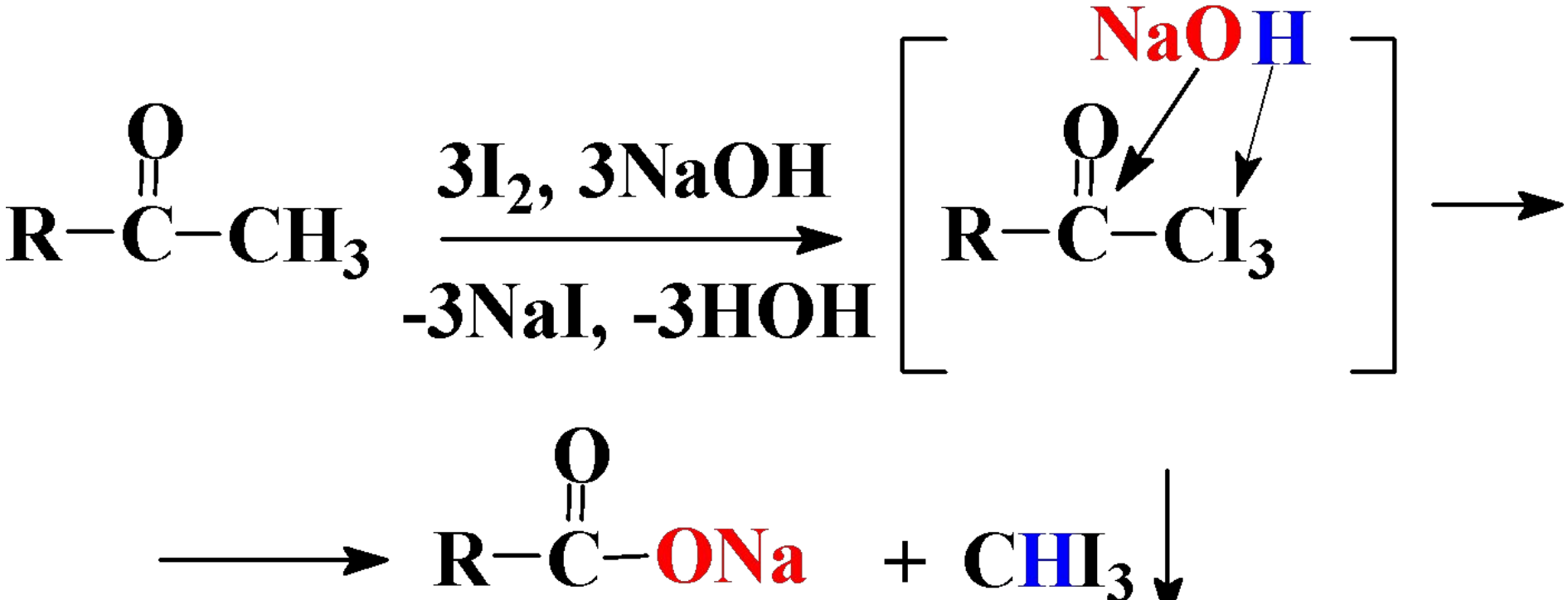
3. Окисление первичных спиртов, альдегидов и кетонов.

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} R-CH=O \xrightarrow{[O]} R-COOH$$

$$H_5C_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{H_2O_2} H_5C_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_3 \underset{}{\overset{H_2O\,/\,H^+}{\rightleftharpoons}}$$

$$\underset{}{\overset{H_2O\,/\,H^+}{\rightleftharpoons}} H_5C_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + HO-CH_3$$

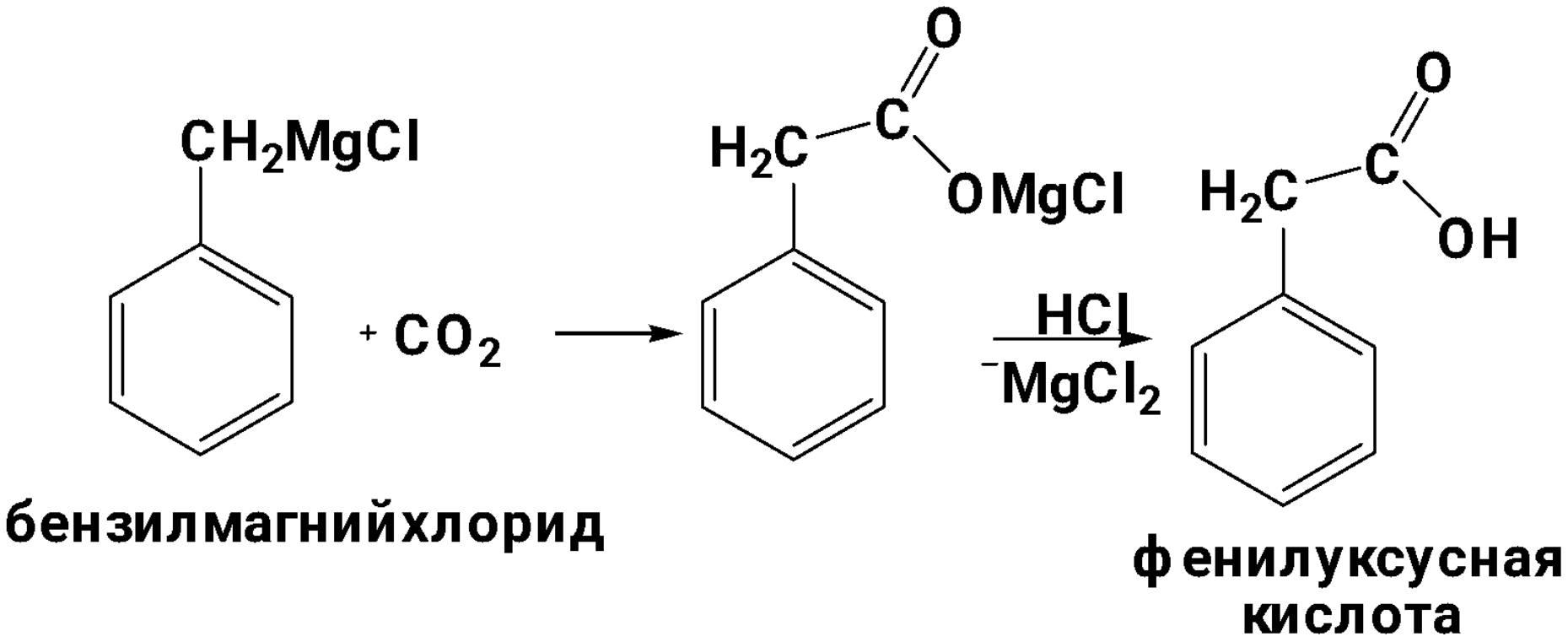
4. Галоформное расщепление метилкетонов.



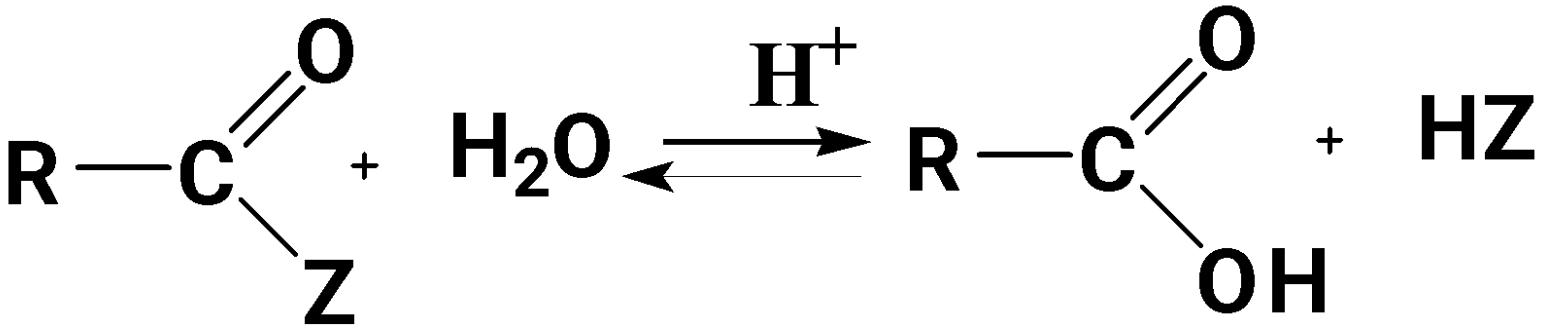
ñî ëü êàðáî í î âî é êèñëî òû

èî äî î î ðì (æåëòàÿ ì óòü)

5. Из металлоорганических соединений.

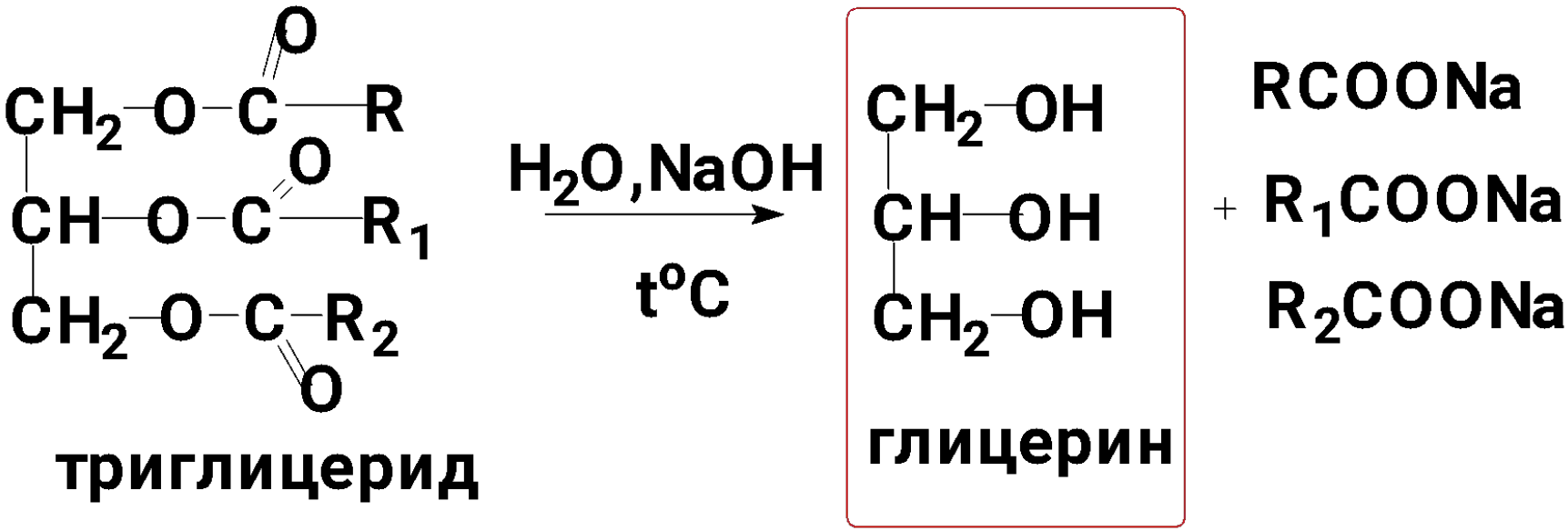


6. Гидролиз функциональных производных кислот.

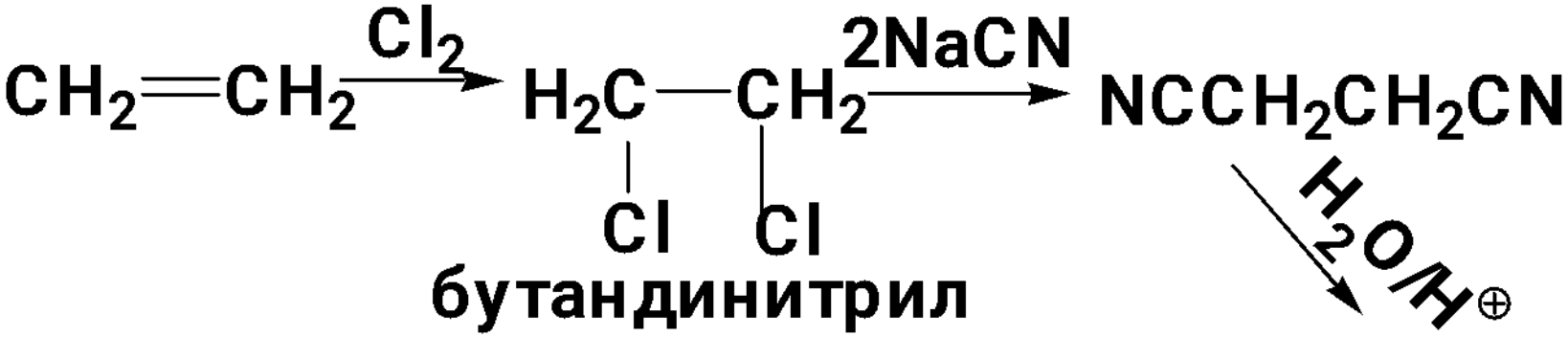


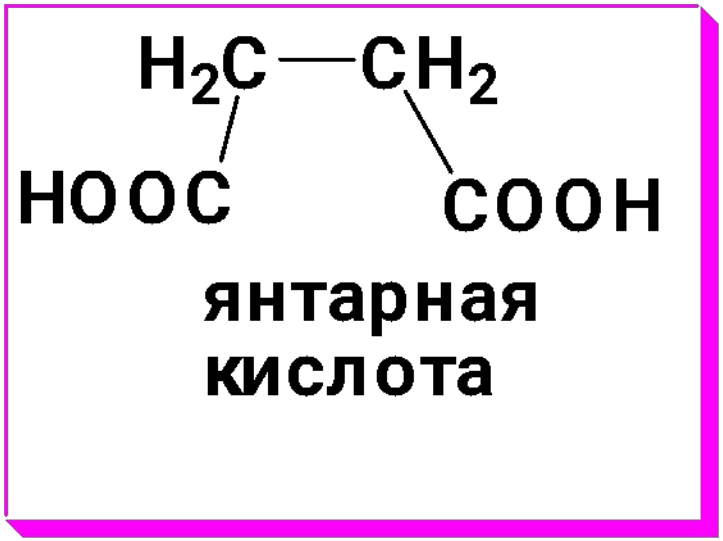
Z= OR, NH_2, Hal, RCOO

Гидролиз жиров



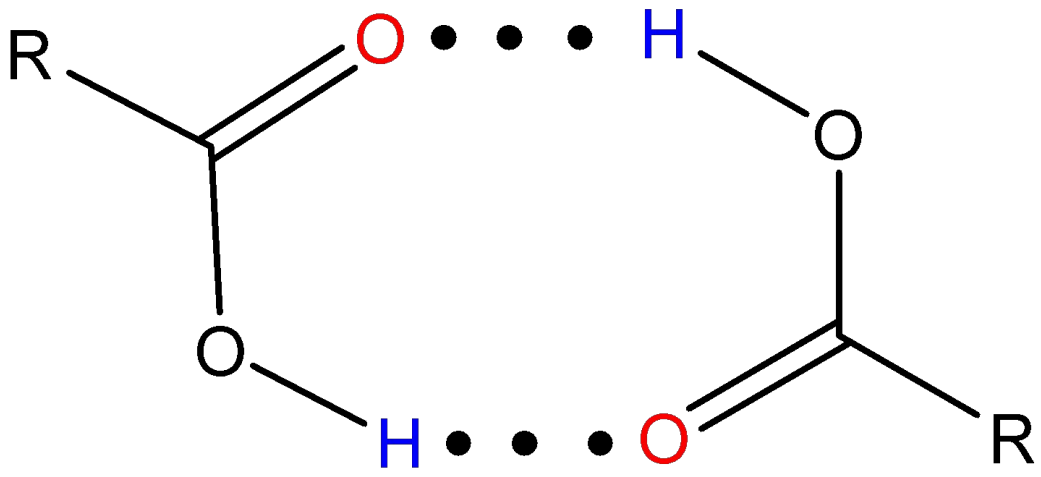
Промышленный способ получения янтарной кислоты





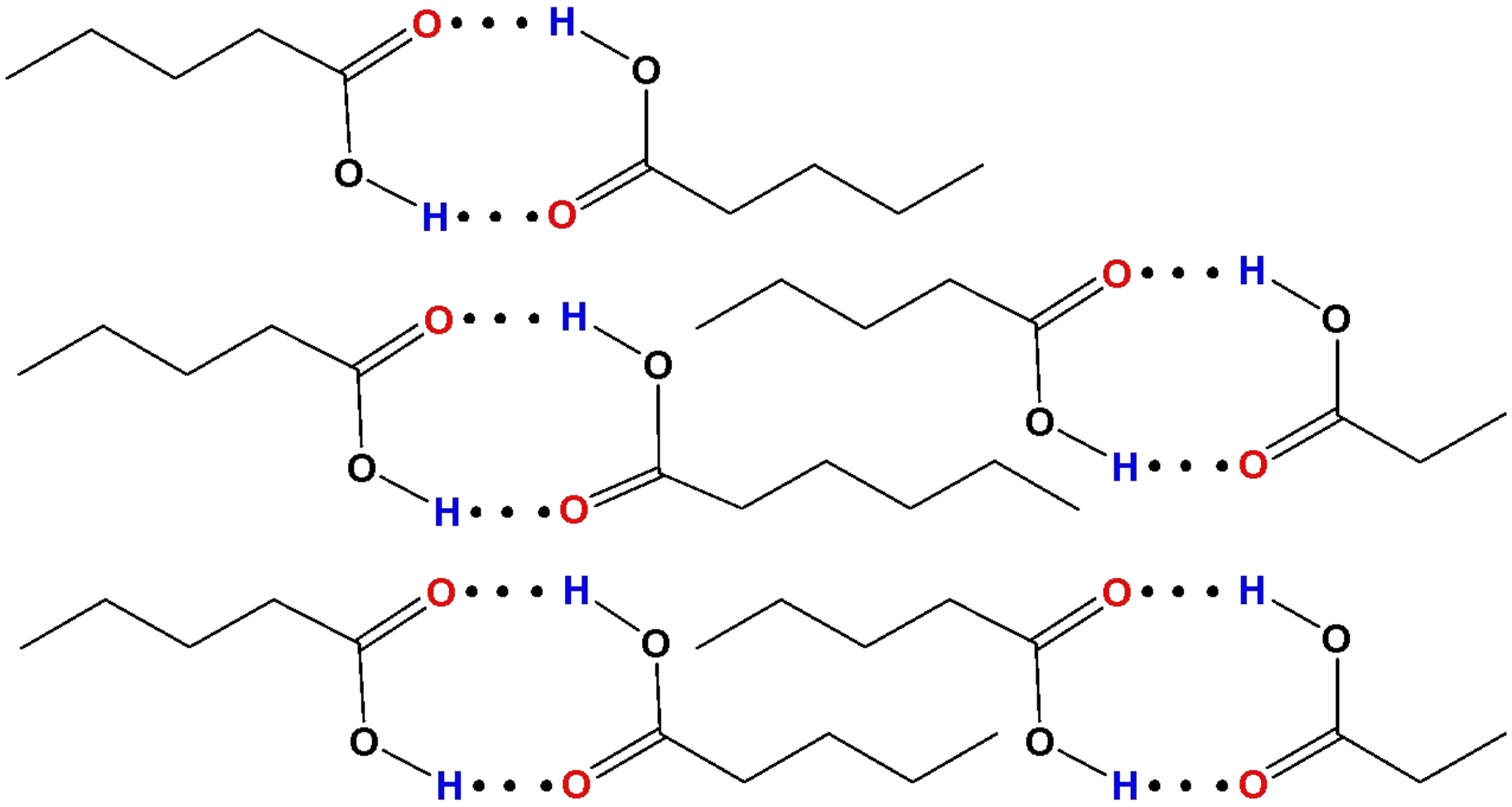
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- 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:

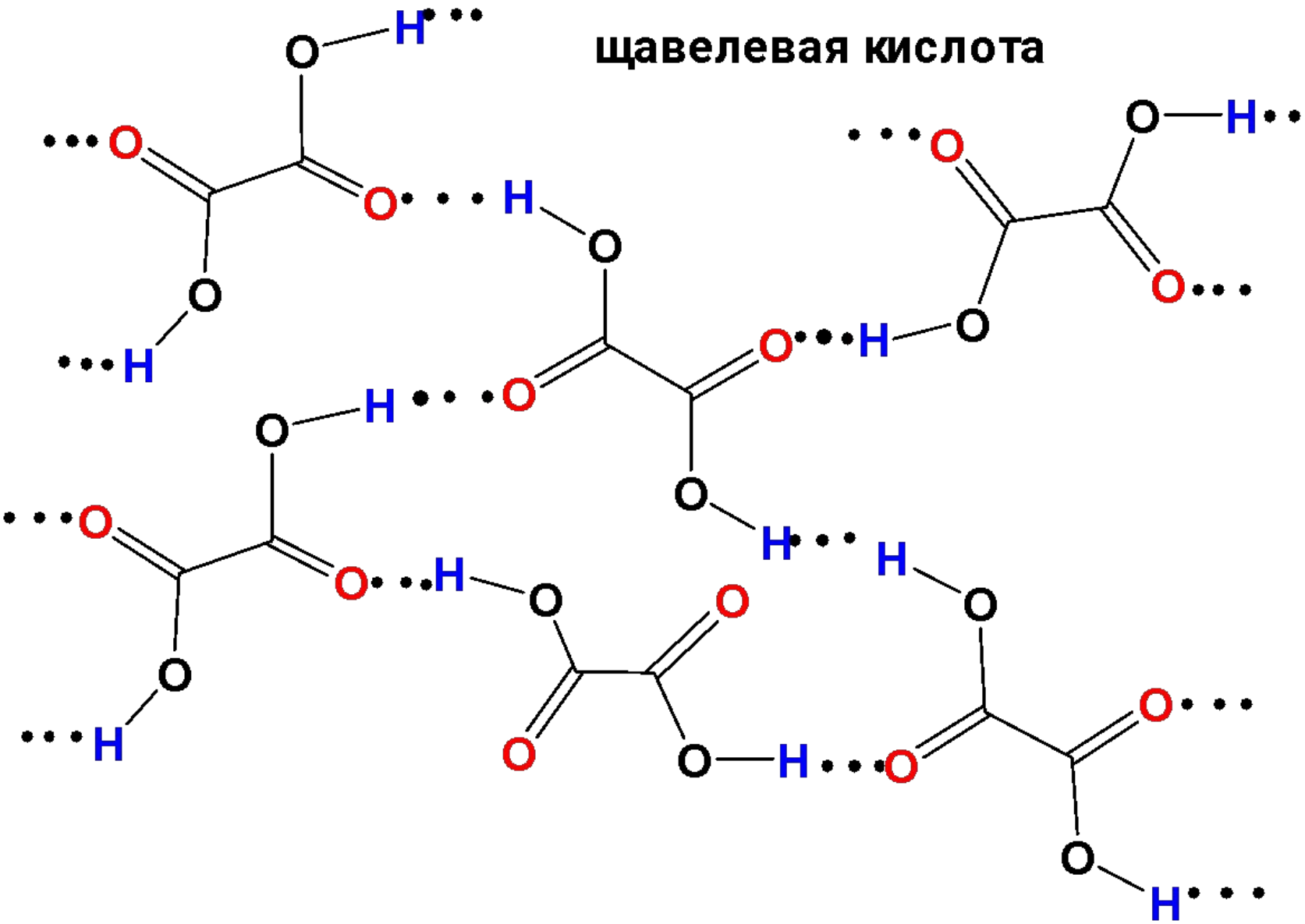


В тверой фазе межмолекулярные водородные связи образуются в кристаллах:

гептановая кислота



щавелевая кислота

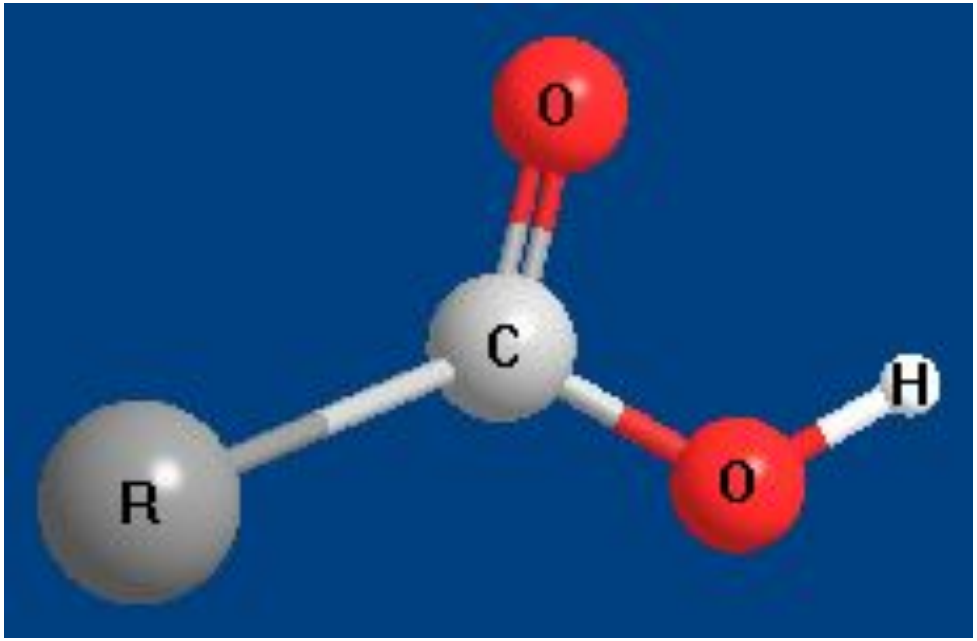


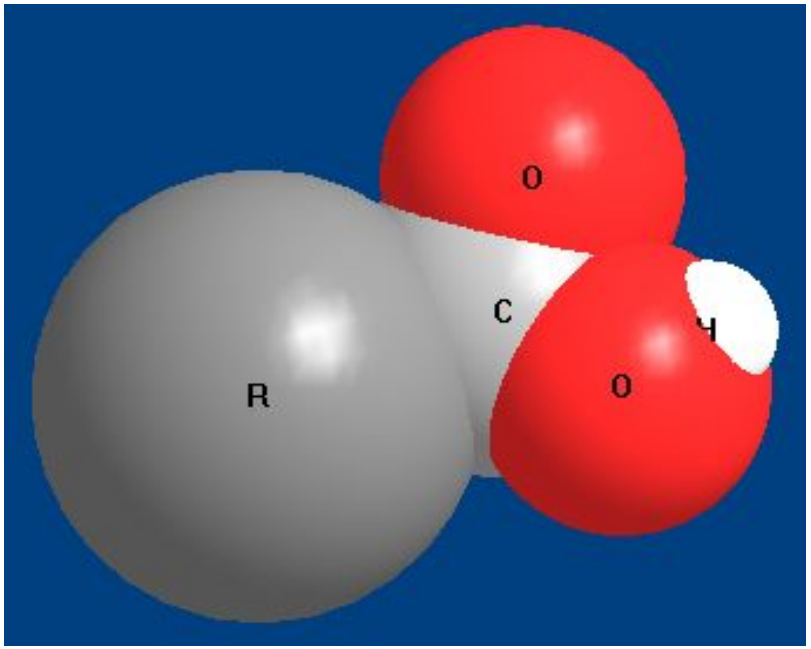
- **Водородные связи в карбоновых кислотах относятся к числу самых сильных: 29 кДж/моль.**

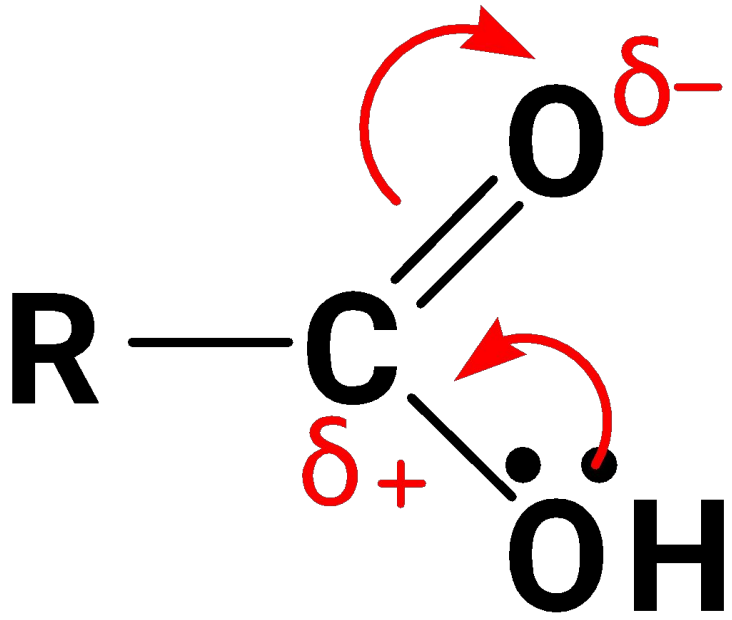
- **Низшие члены гомологического ряда алифатических монокарбоновых кислот смешиваются с водой в любых пропорциях.**
- **Ароматические карбоновые кислоты плохо растворимы в воде, но лучше в этаноле.**

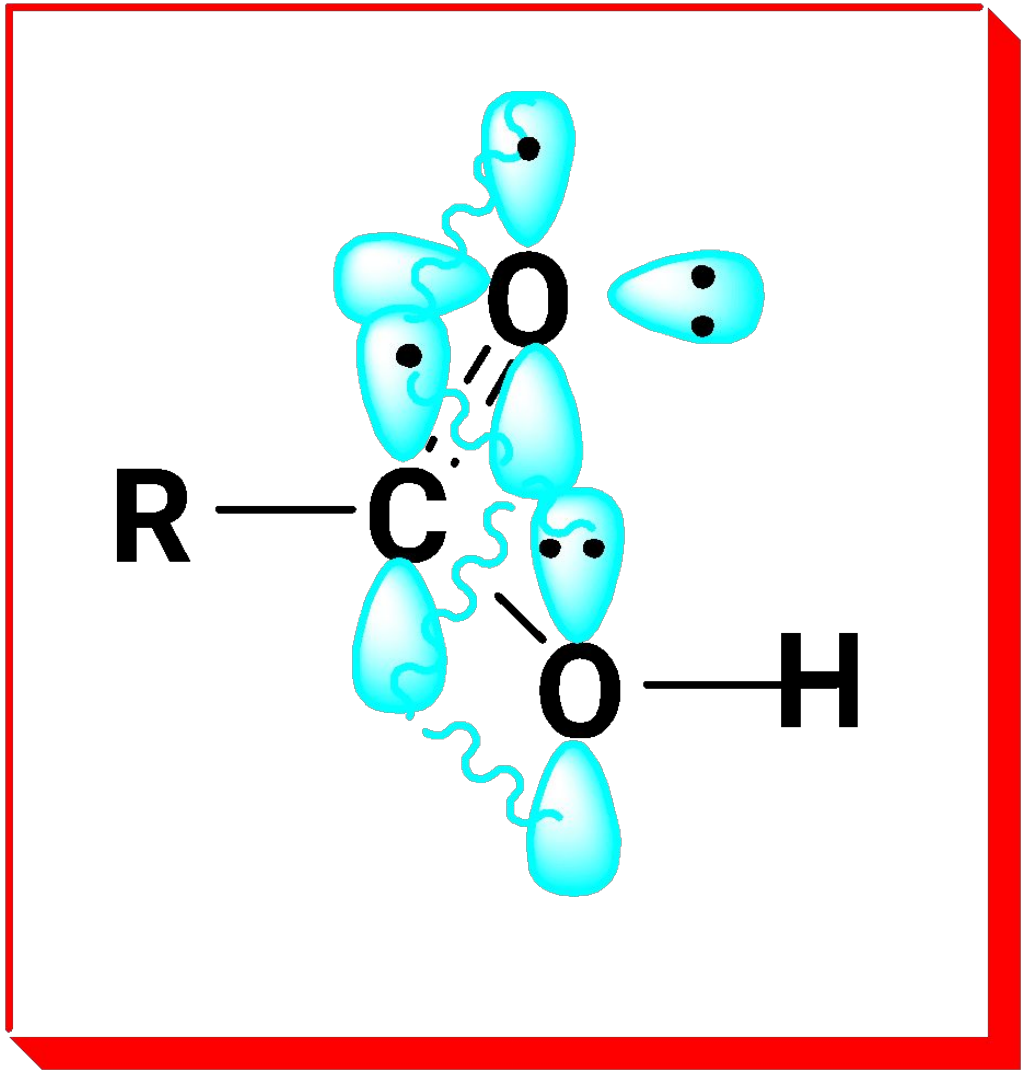
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- **Карбоксильная группа является *p,π*-сопряженной системой (*p* –орбиталь атома О группы ОН с *π*-связью группы С=О)**



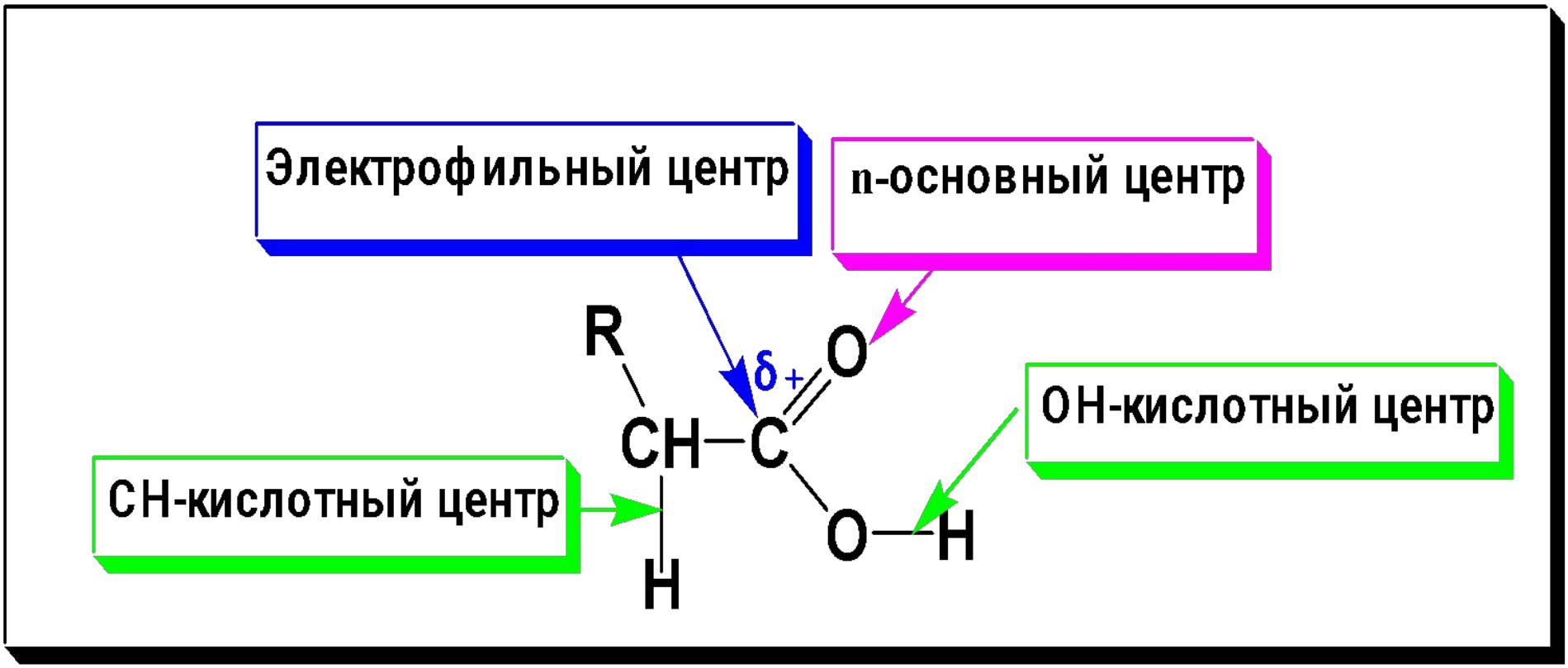






В карбоксильой группе С=О длиннее таковой в альдегидах и кетонах, а связь С-О короче, чем в спиртах и простых эфирах.

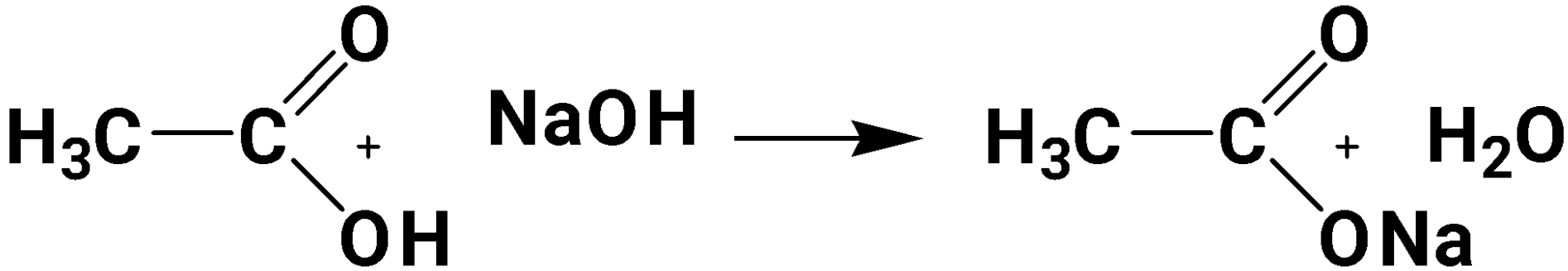
В карбоновых кислотах можно выделить следующие реакционные центры:



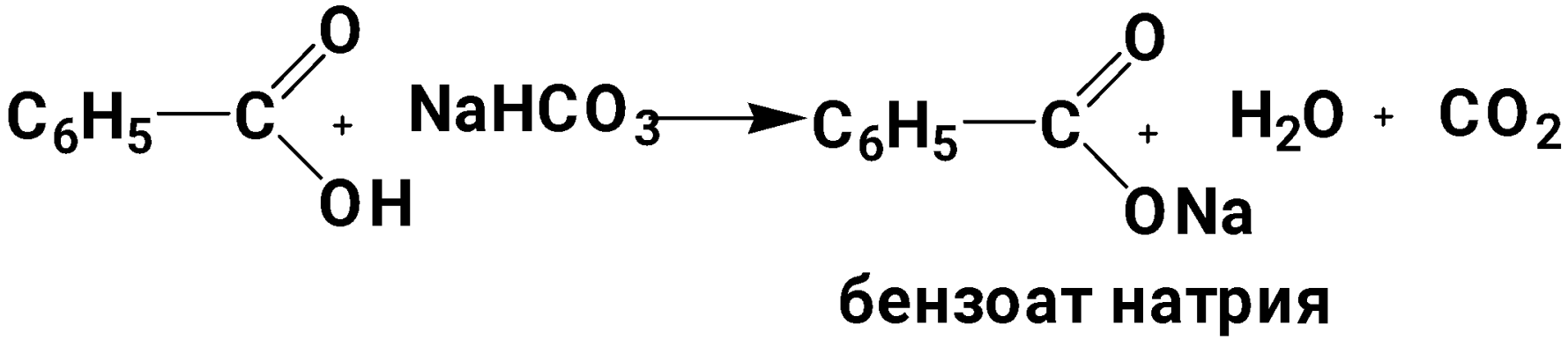
- ***OH-кислотный центр***, за счет которого карбоновые кислоты проявляют кислотные свойства в реакция с основаниями;
- ***Электрофильный центр*** – атом С карбоксильной группы, при участии которого карбоновые кислоты и их функциональные производные вступают в реакции нуклеофильного замещения;
- ***Основный 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 СООН.

1.Кислотные свойства

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

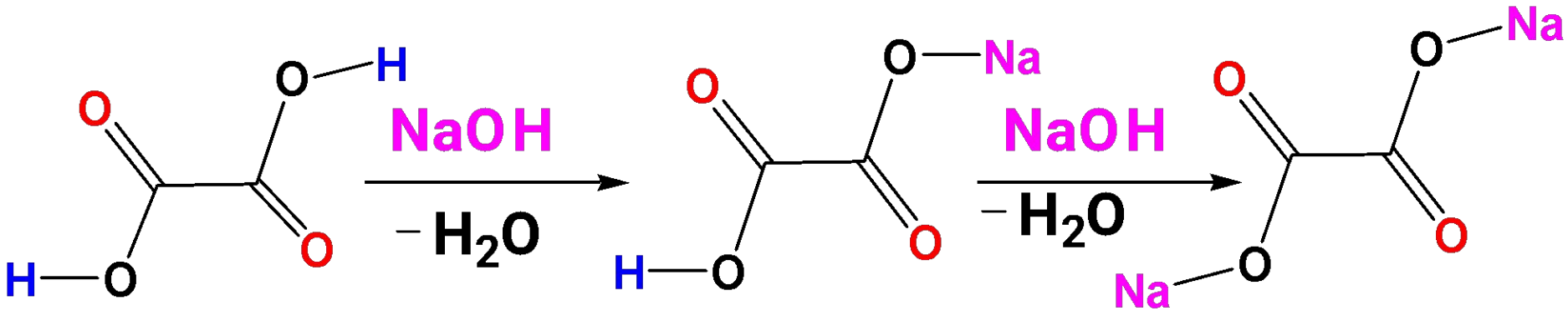


ацетат натрия



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

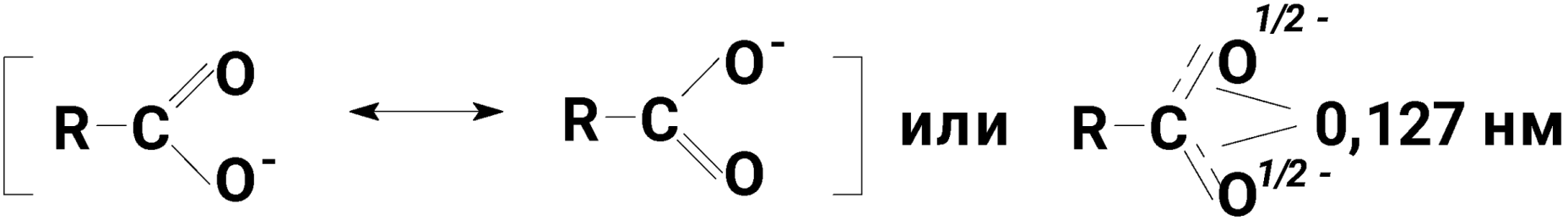
- **Дикарбоновые кислоты образуют два ряда солей - кислые и средние.**



щавелевая кислота **гидрооксалат натрия** **оксалат натрия**

- **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**

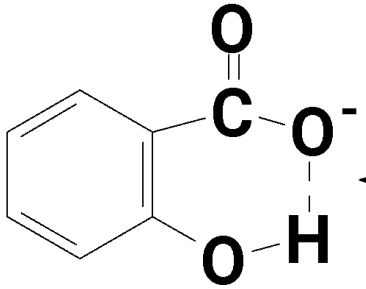
X	pK_a		
	Орто-	**Мета-**	**Пара-**
CH_3	**3,92**	**4,27**	**4,36**
OH	**2,98**	**4,06**	**4,48**
OCH_3	**4,09**	**4,09**	**4,47**
NO_2	**2,17**	**3,45**	**3,44**
$COOH$	**3,00**	**3,54**	**3,54**
F	**3,27**	**3,86**	**4,14**

- **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:**



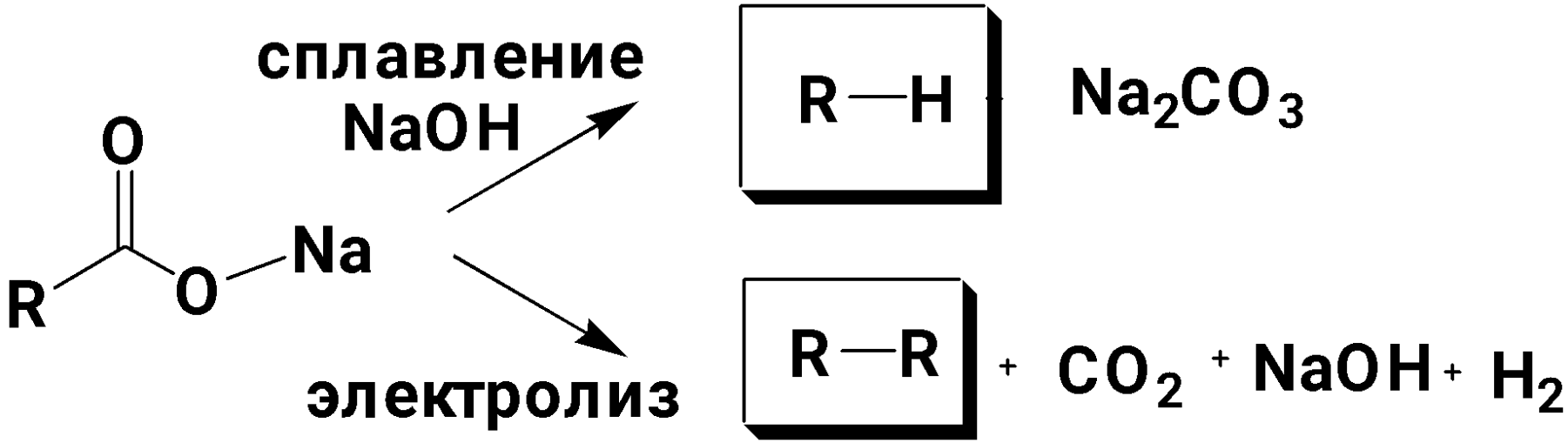
Внутримолекулярная водородная связь

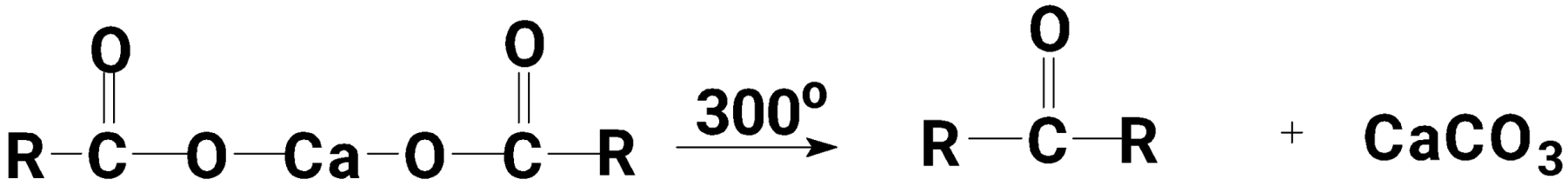
салицилат-ион

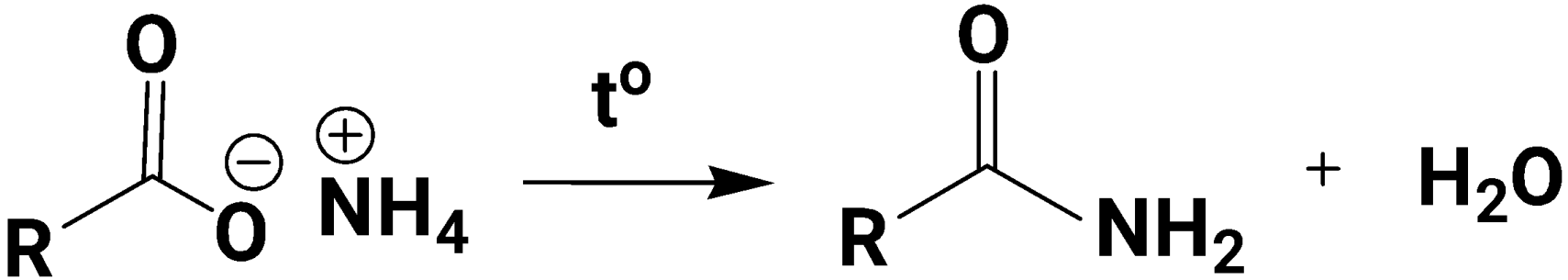
- **Вследствие затухания индуктивного эффекта второй карбоксильной группы кислотные свойства дикарбоновых кислот (по первой ступени диссоциации) уменьшаются по мере удаления карбоксильных групп друг от друга.**
- **Пример:**
- **этандиовая > пропандиовая >**

  > бутандиовая

Свойства солей карбоновых кислот




O
O
R C O Ca O C R
300°
O
R C R
+ CaCO3


O
R O NH4
t°
O
R NH2
+ H2O

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 +М эффекта НО-группы электрофильность С=О в карбоксильной группе ниже, чем у карбонильных соединений и реакции веду 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

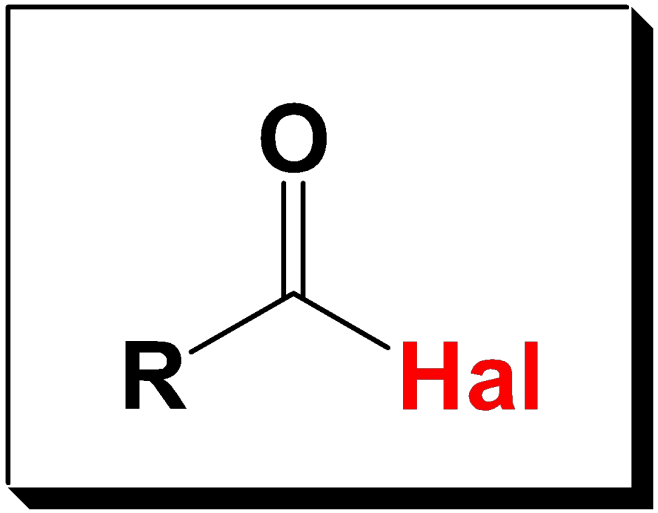
R-CO-.

Важнейшие ацильные группы:

ацетил-CH_3CO-, формил HCO-,

бензоил C_6H_5CO-, пропаноил, бутаноил

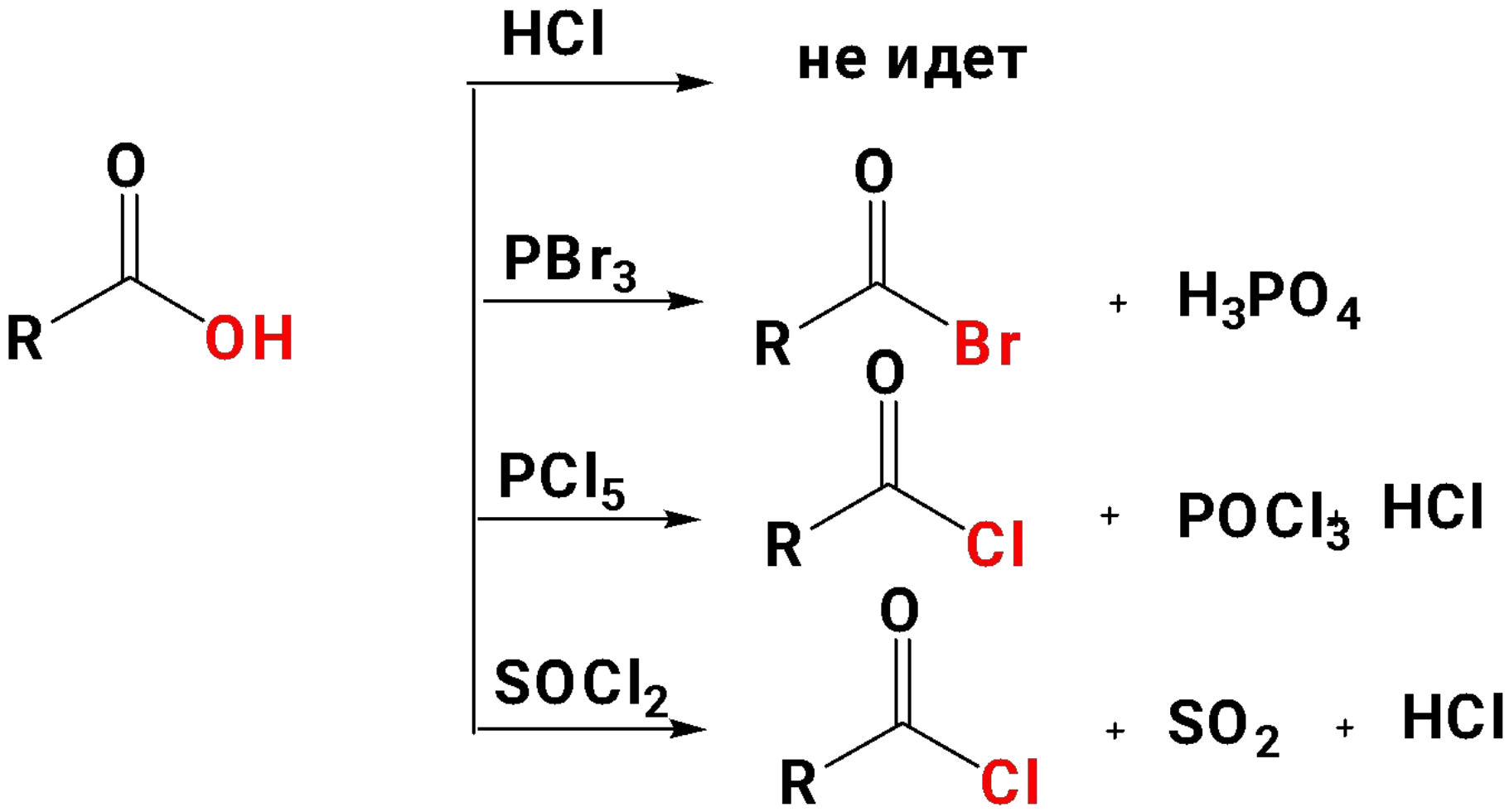
2.1.Образование галогенангидридов.



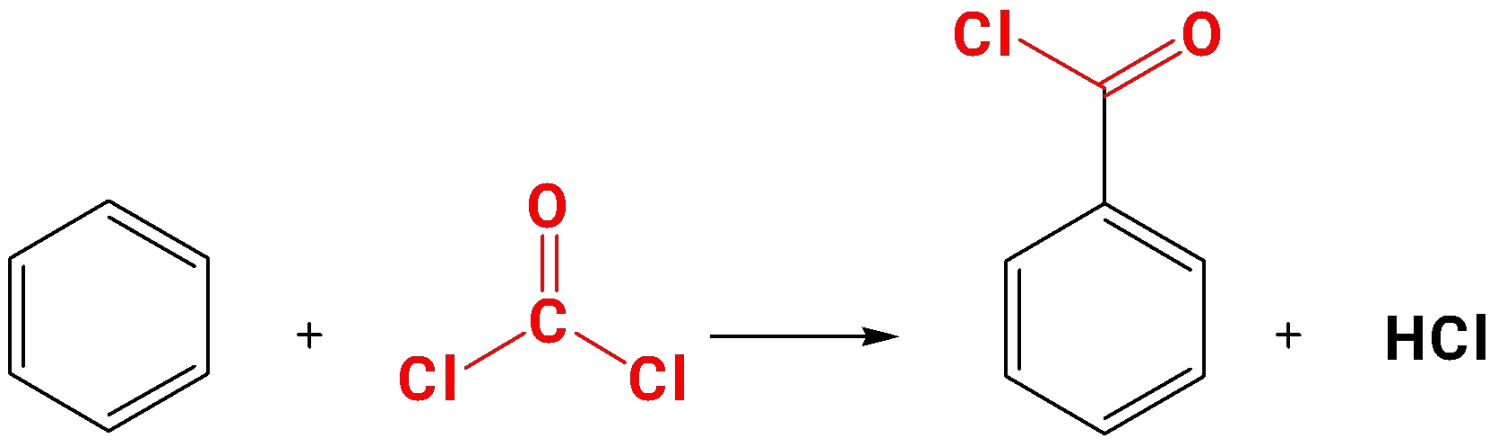
Названия: **название ацила + галоген**

(в форме прилагательного или с окончанием –ид).

Получение галогенангидридов

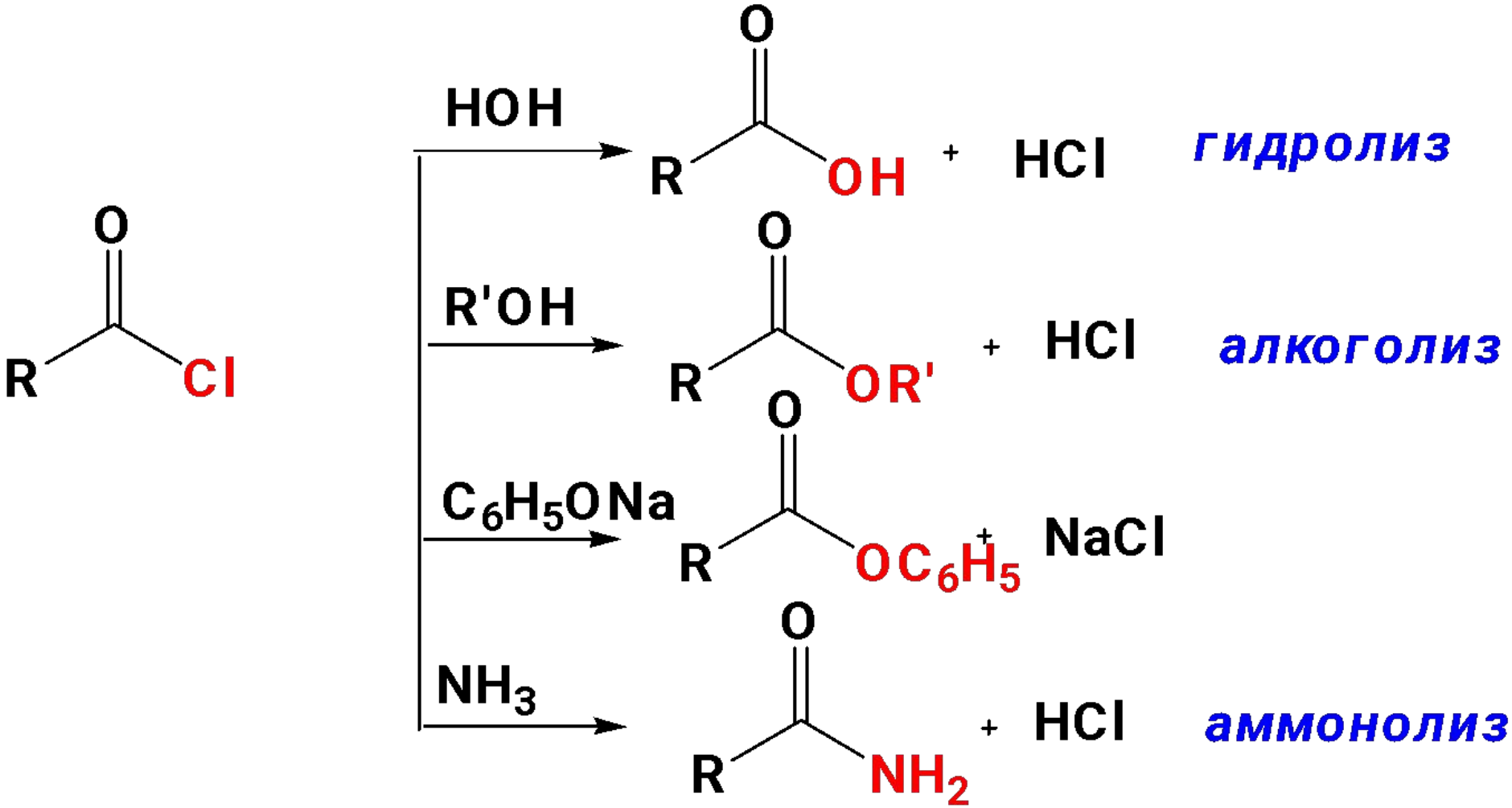


Галогенангидриды ароматических кислот можно получить:



Бензоилхлорид

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

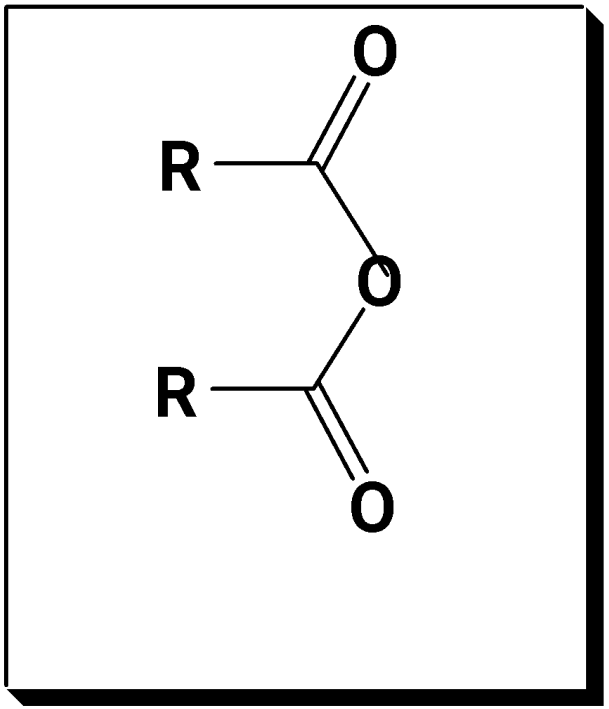


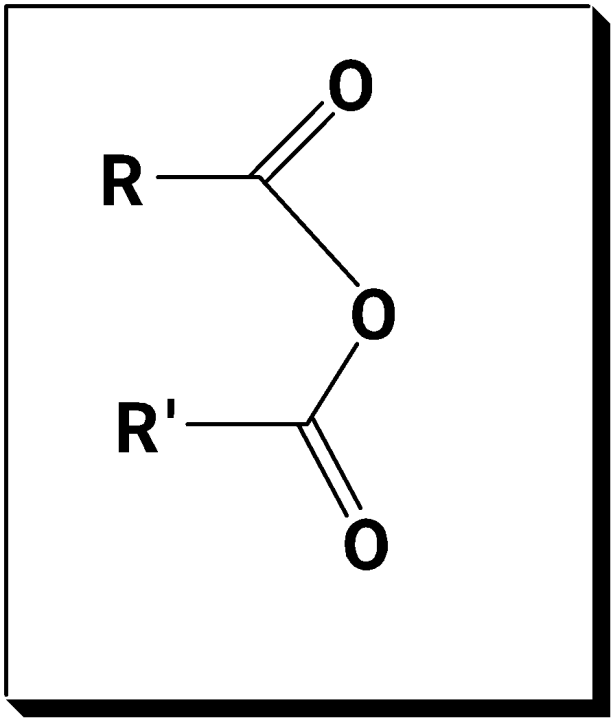
- **В этих реакциях происходит замена атома водорода или металла на ацильный остаток, поэтому эти реакции называют реакциями ацилирования.**

- **Субстраты (галогенангидриды) называют ацилирующими агентами.**

- **Галогенангидриды выступают также как ацилирующие агенты в реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу.**

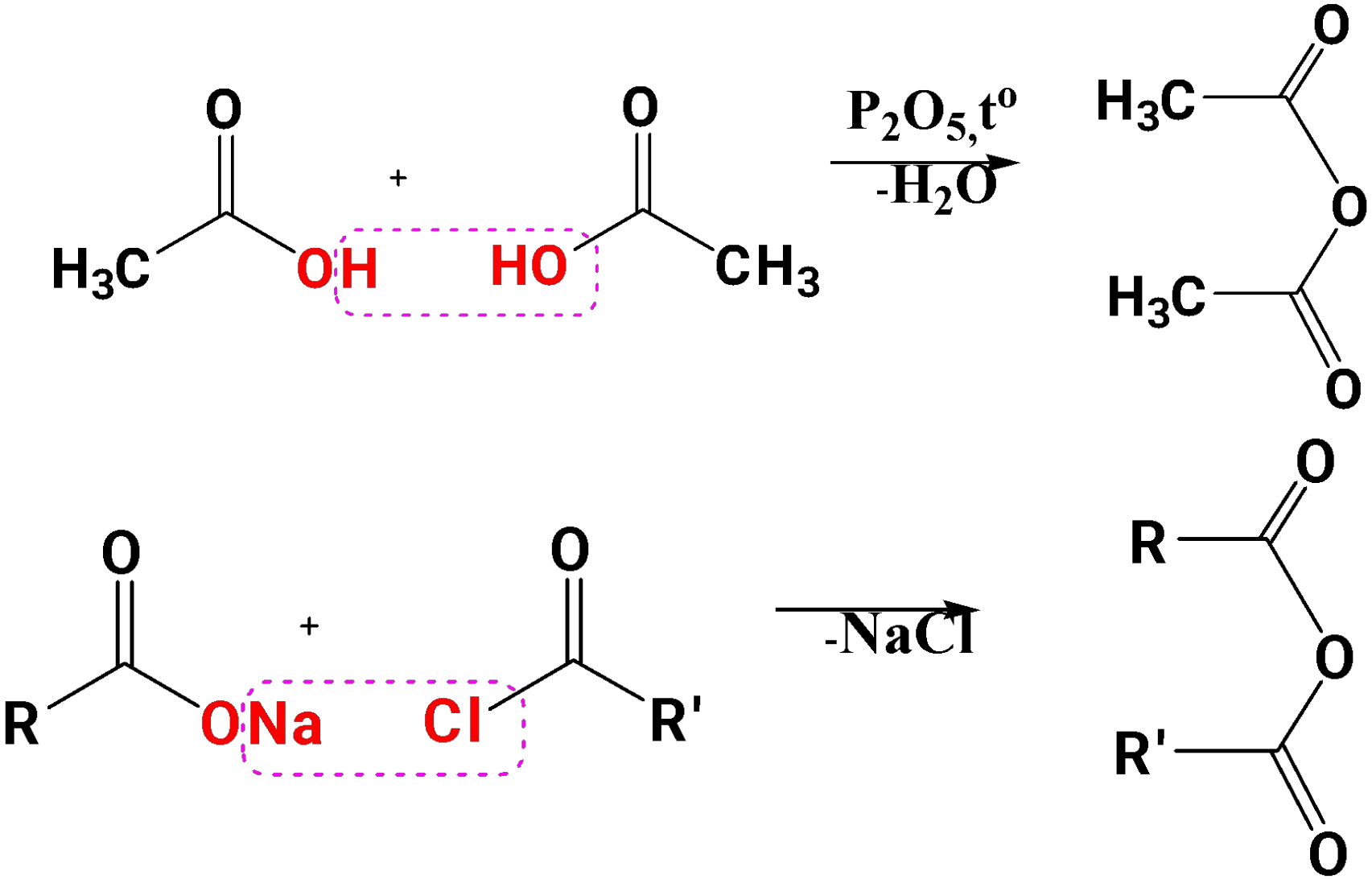
2.2.Образование ангидридов кислот.



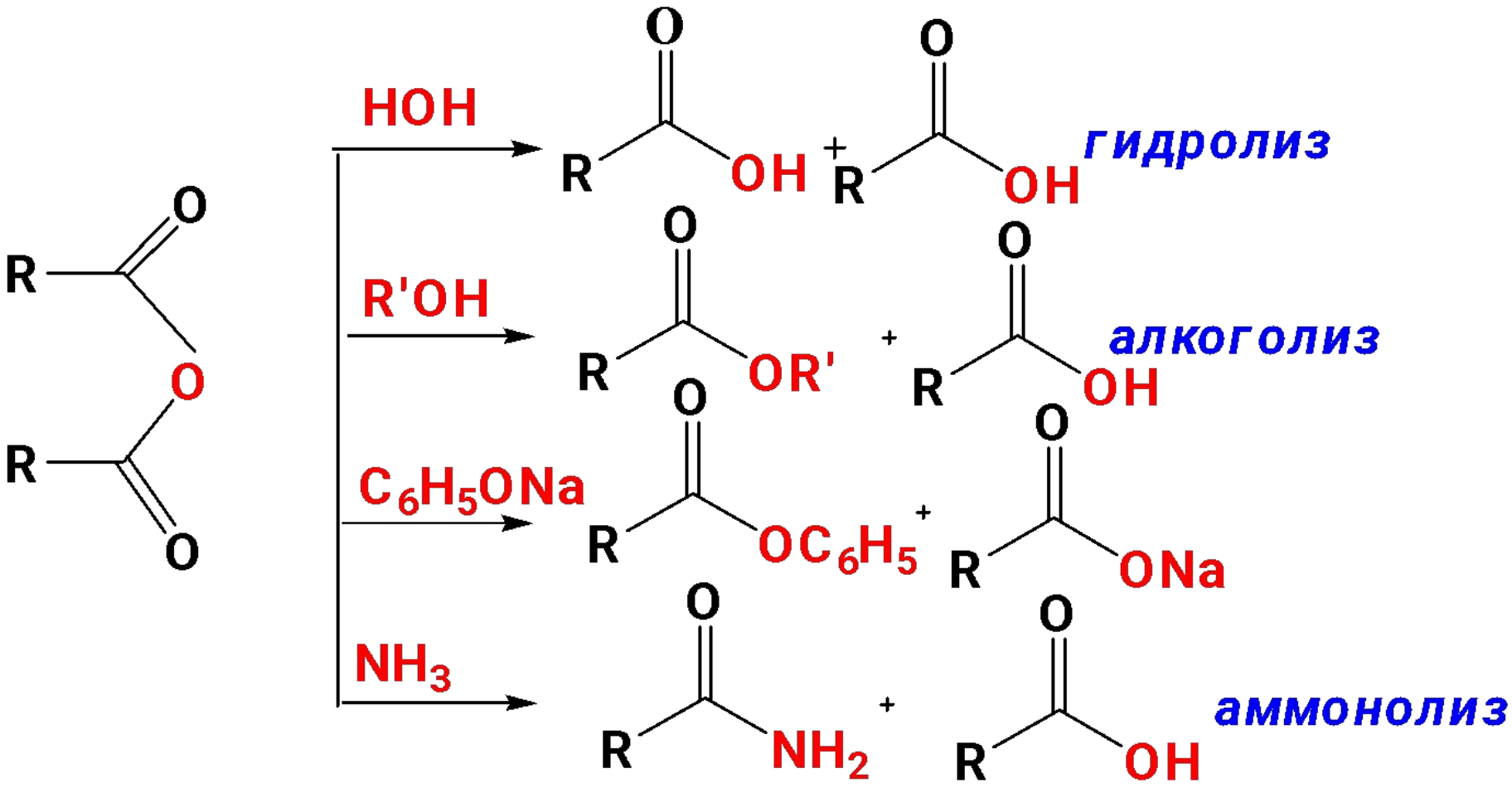


- **Названия**: **название кислоты + ангидрид**

Получение ангидридов

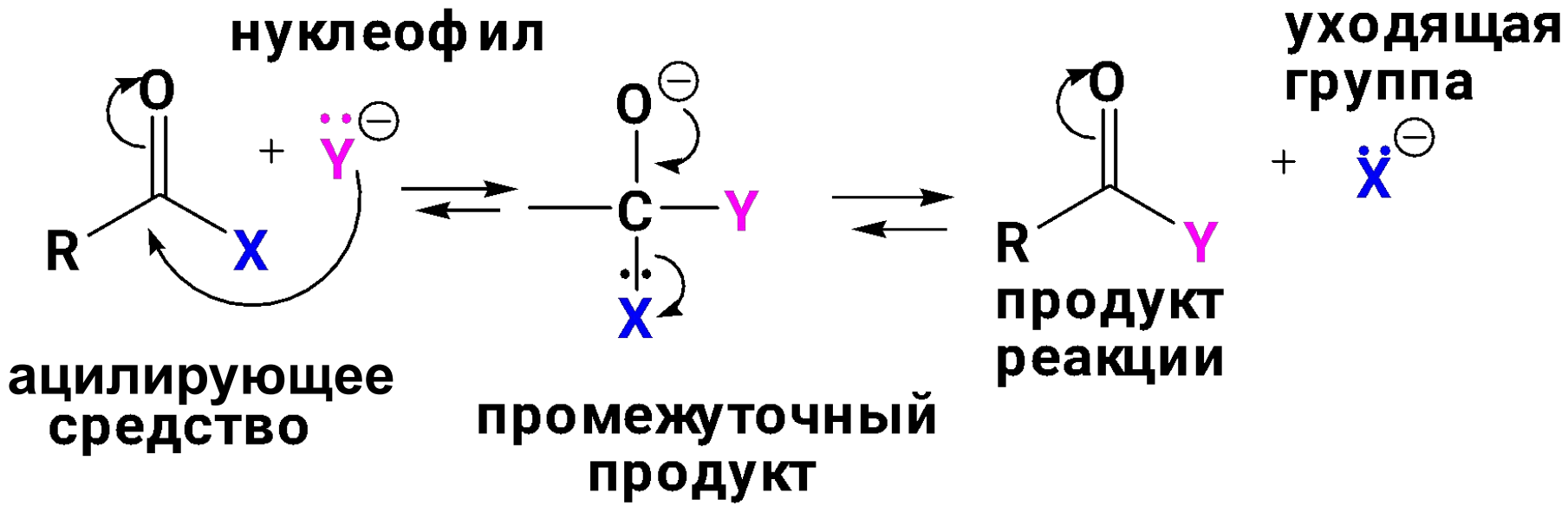


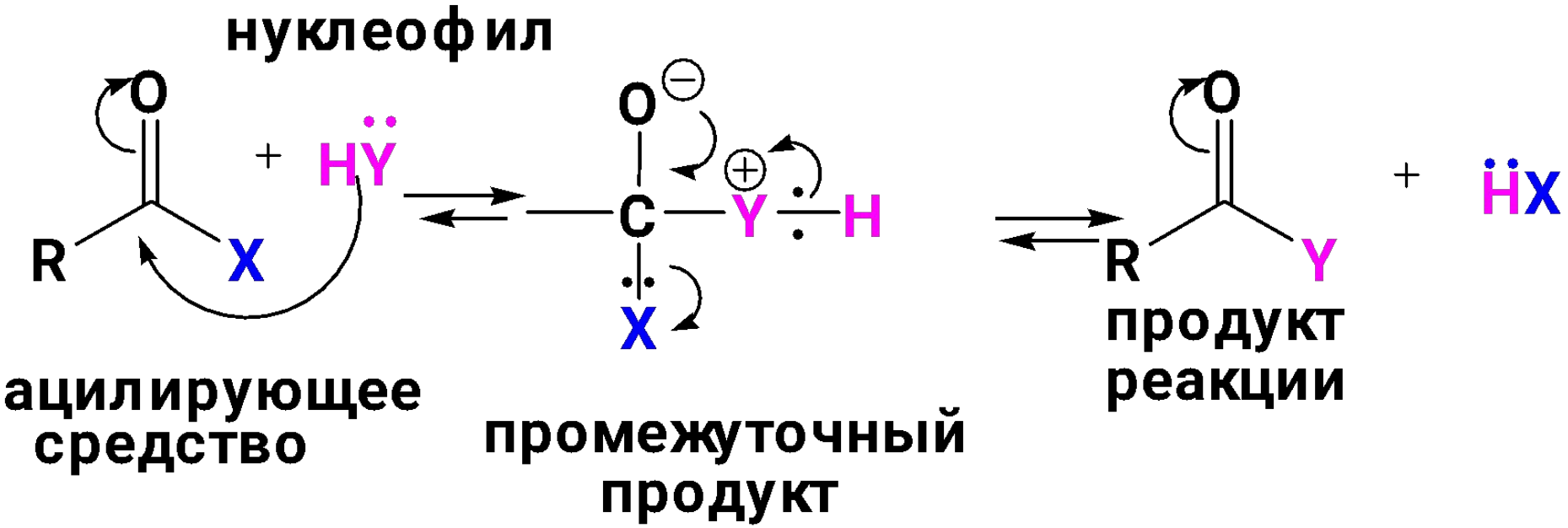
Ангидриды кислот, как и галогенангидриды, являются хорошими ацилирующими средствами:



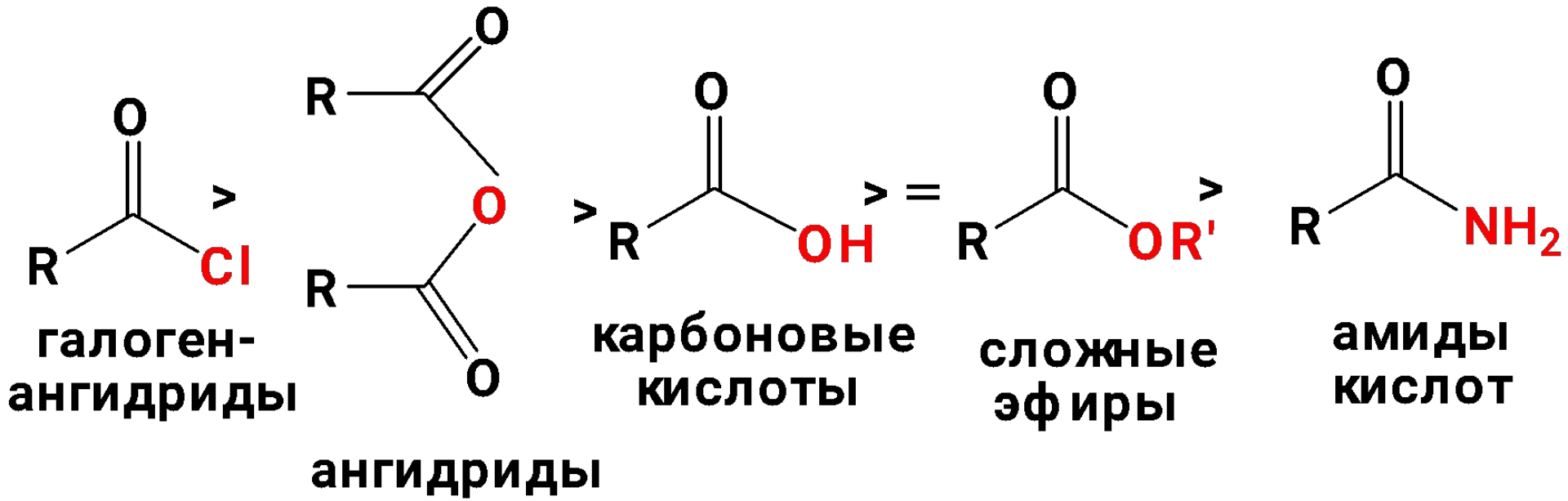
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АЦИЛИРОВАНИЯ

- **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.**

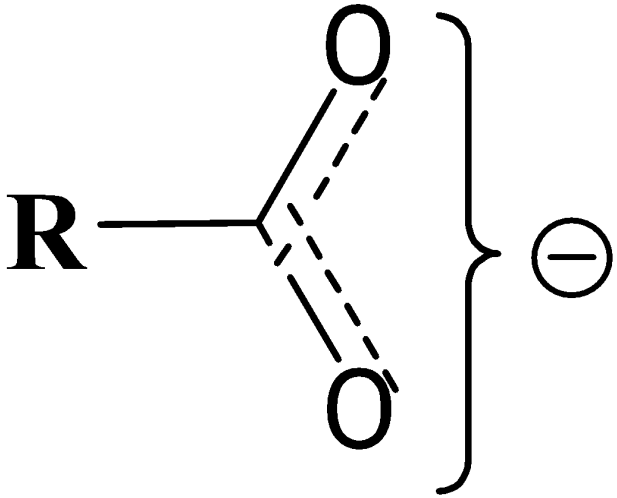

нуклеофил
уходящая группа
ацилирующее средство
промежуточный продукт
продукт реакции


нуклеофил
ацилирующее средство
промежуточный продукт
продукт реакции

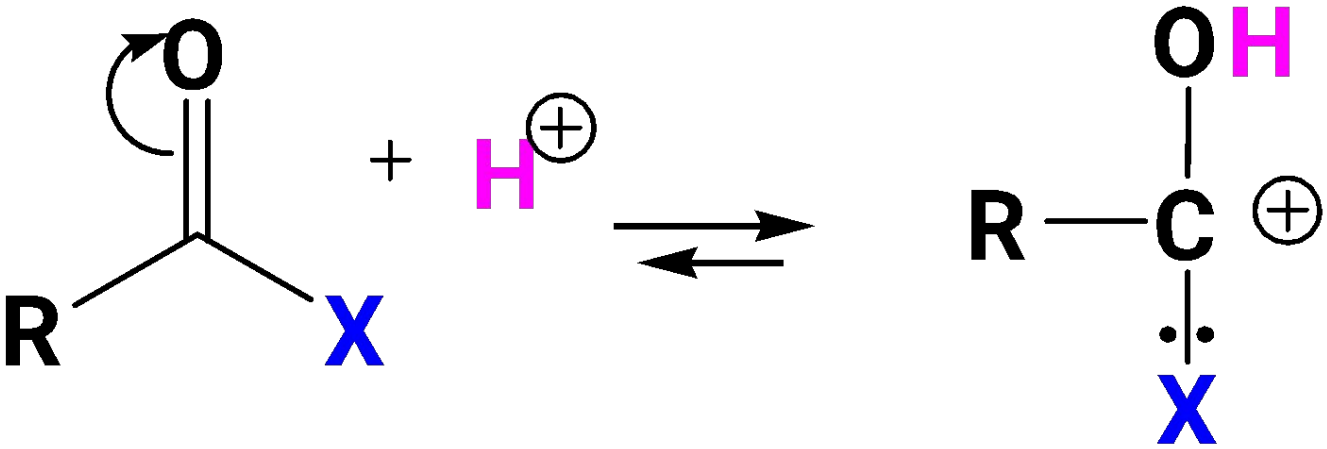
- **Скорость реакции ацилирования зависит от δ+ на углероде C=O группы ацилирующего средства и размеров нуклеофила.**
- **Аацилирующие средства по убыванию ацилирующей способности располагаются в ряд:**



Соли карбоновых кислот не обладают ацилирующей способностью :

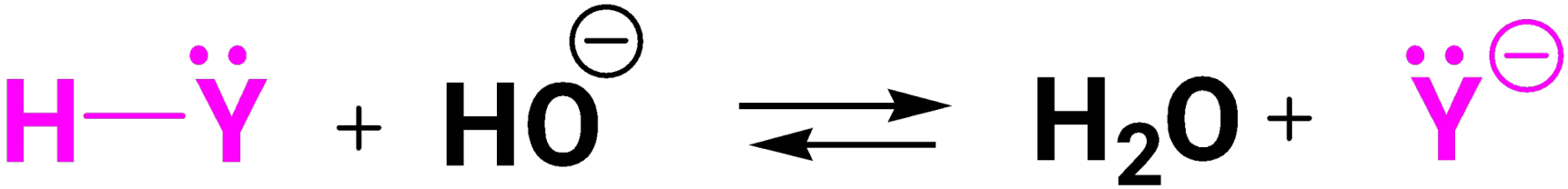


В ряде случаев ацилирование проводят в условиях кислотного или основного катализа. Кислотный катализ используют для активации ацилирующего средства:

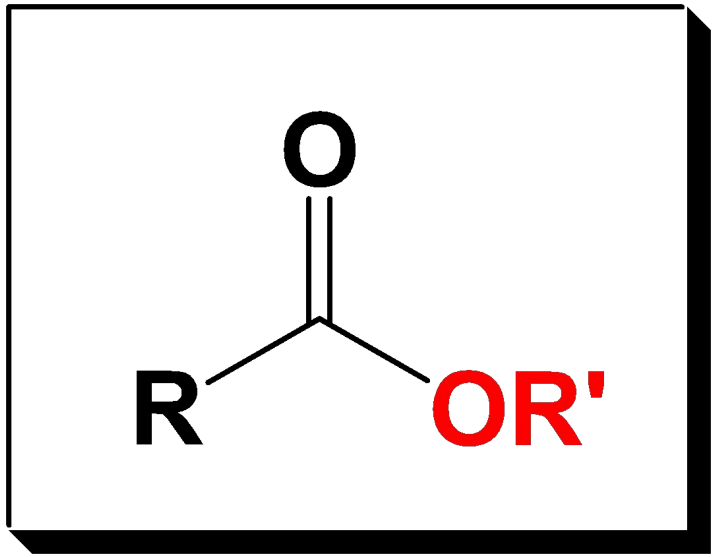


ацилирующее средство

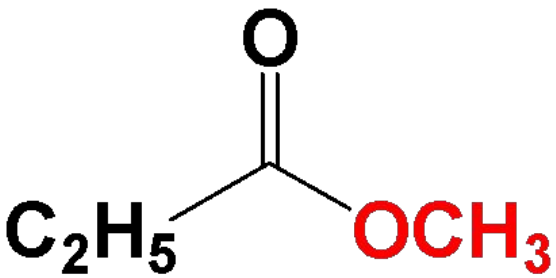
В присутствии оснований активируется нуклеофильный реагент:

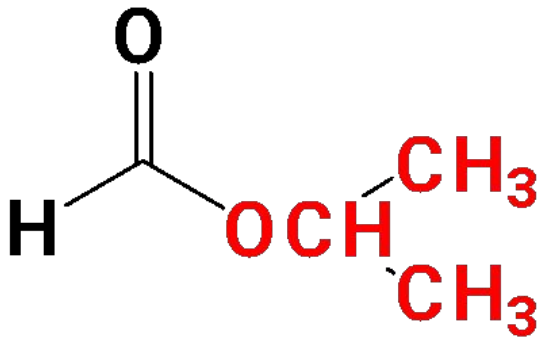


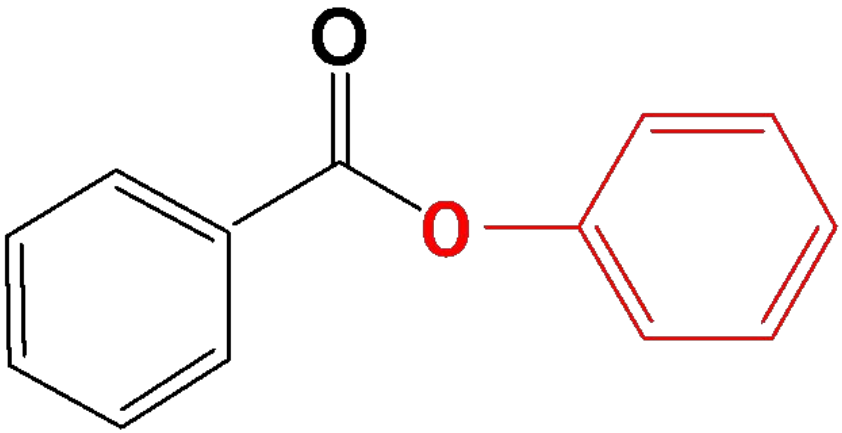
2.2.Образование сложных эфиров



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


O
C2H5
OCH3

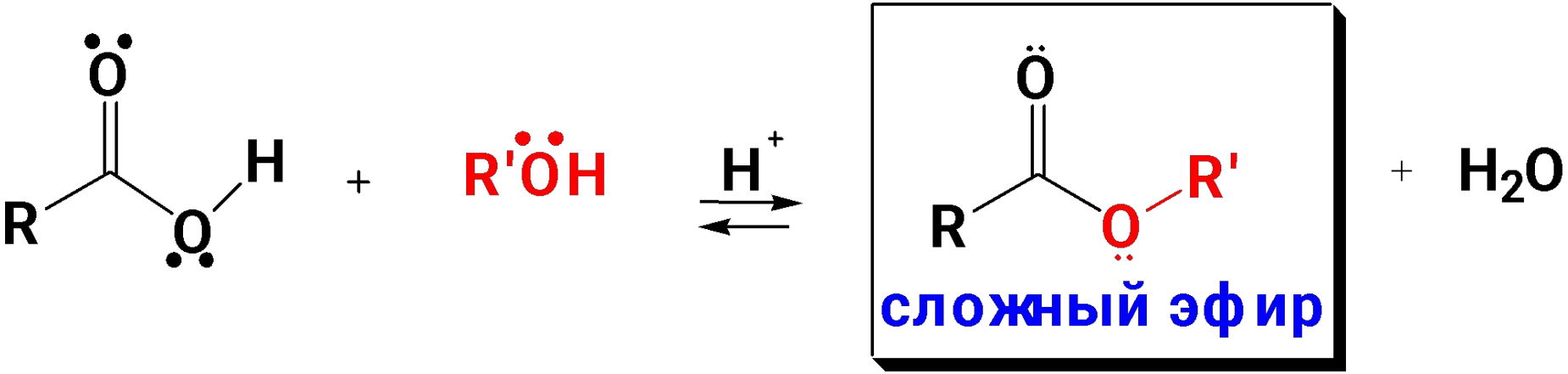

O
H
OCH
CH3
CH3


O
O

–

2.3.Образование сложных эфиров

Реакция карбоновых кислот со спиртами, приводящая к сложным эфирам называется реакцией *<u>этерификации</u>*:



Реакция этерификации – частный случай р-ции ацилирования. Р-ция 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),

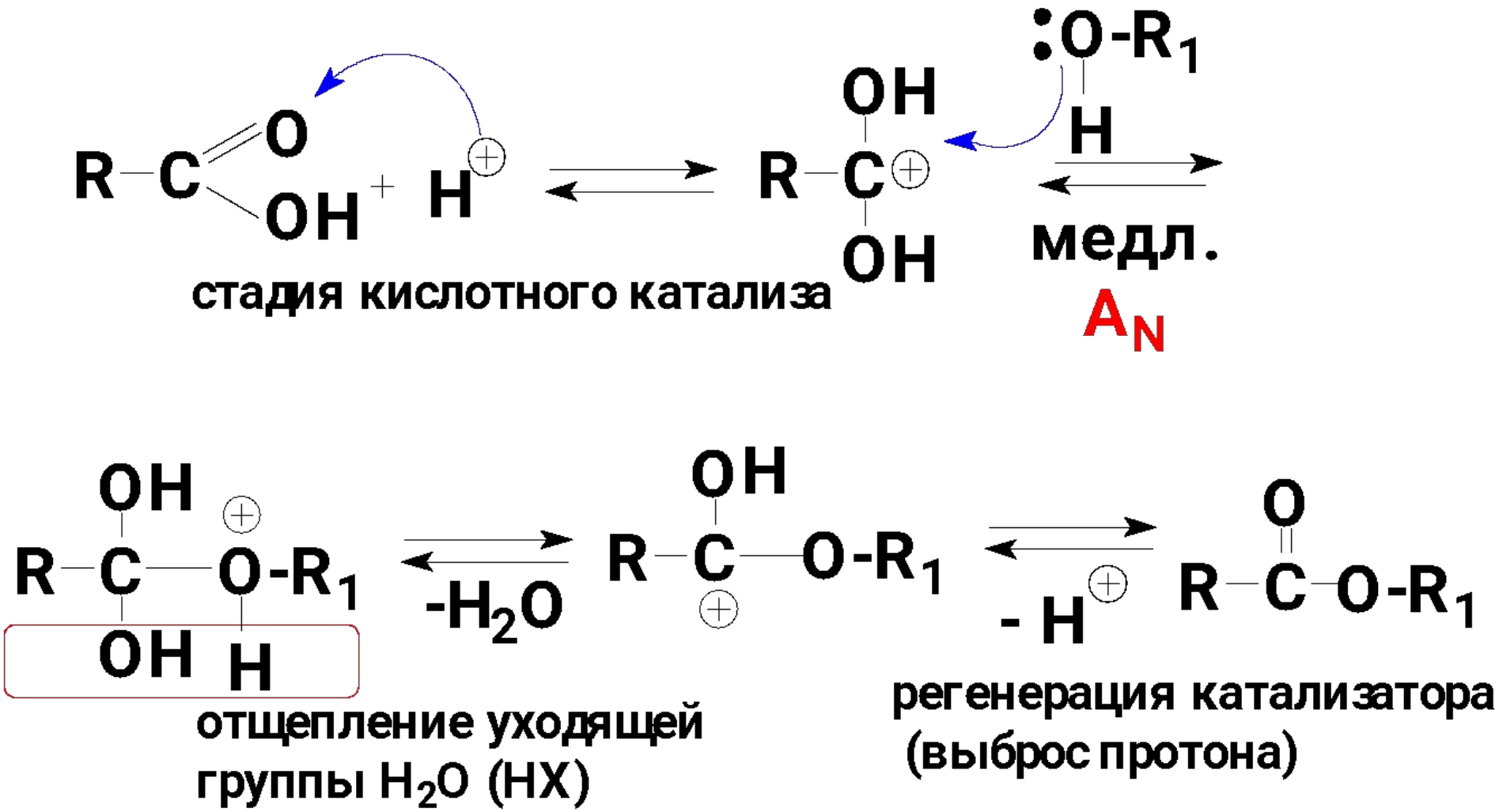
2) выводить из сферы р-ции один из продуктов: либо сложный эфир, либо воду

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. Килотные 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 к-ты в реакции этерификации нежелателен, поскольку в этом случае происходит потеря нуклеофильных свойств спирта вследствие его протонирования с образованием оксониевой соли.

Реакция этерификации проекает 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

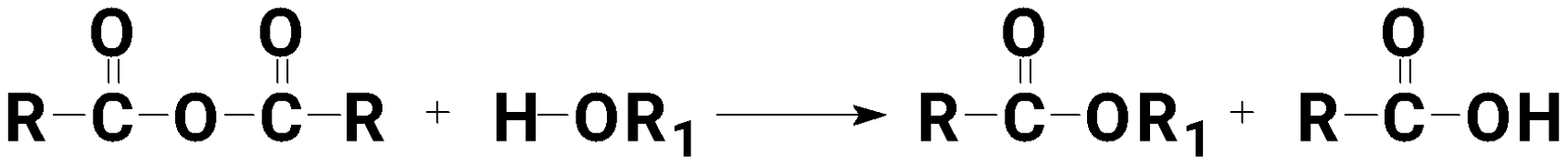
(трет.спирт → алкен).

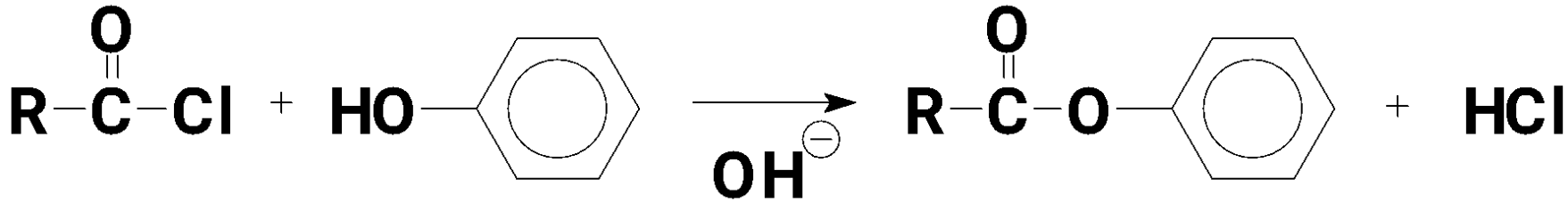
Поэтому сложные эфиры третичных спиртов не получают р-цией этерификации.

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.

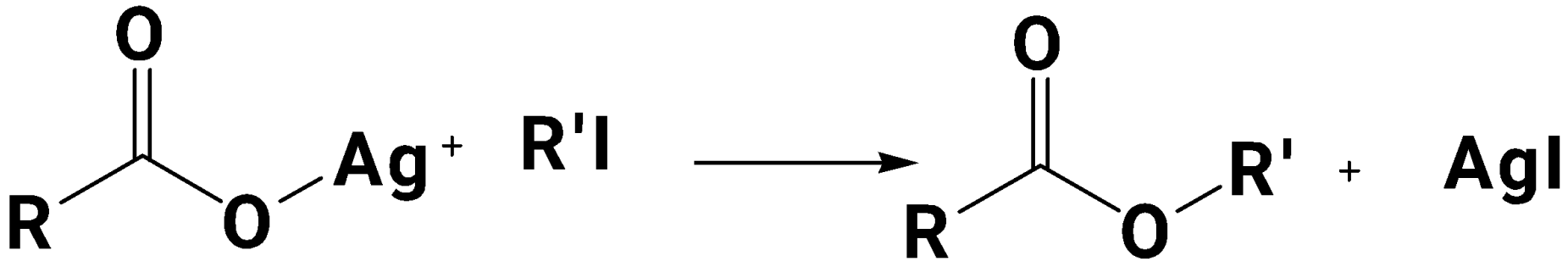
- **Общим способом получения сложных эфиров является также ацилирование спиртов и фенолов сильными ацилирующими средствами (хлорангидридами и ангидридами):**



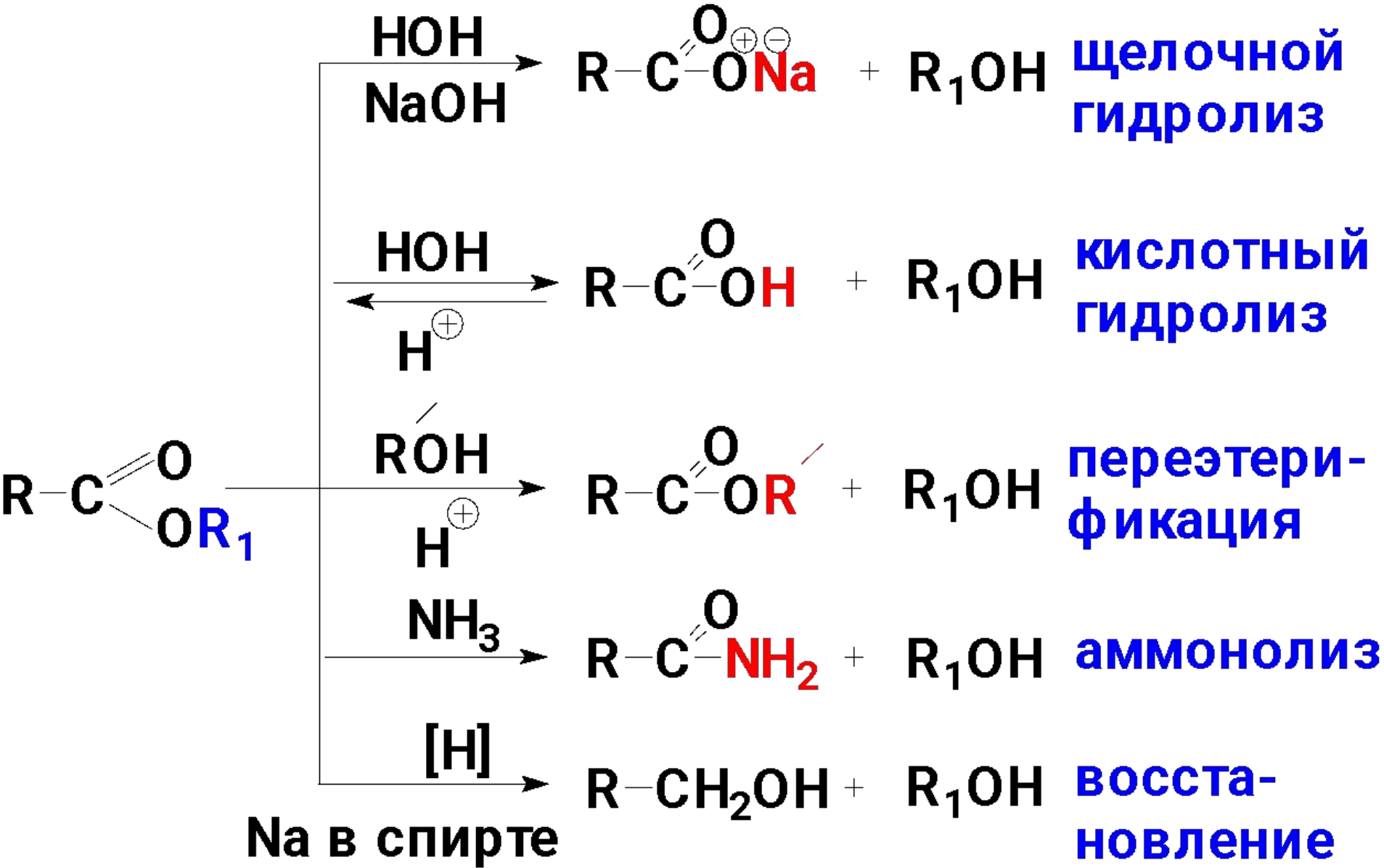


- **В случае спиртов реакция протекает легче и не требует обязательного присутствия катализатора.**
- **Ацилирование фенолов как слабых нуклеофилов осуществляют по методу Шоттен-Баумана (1884): к водно-щелочному раствору фенола добавляют при встряхивании хлорангидрид кислоты.**

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

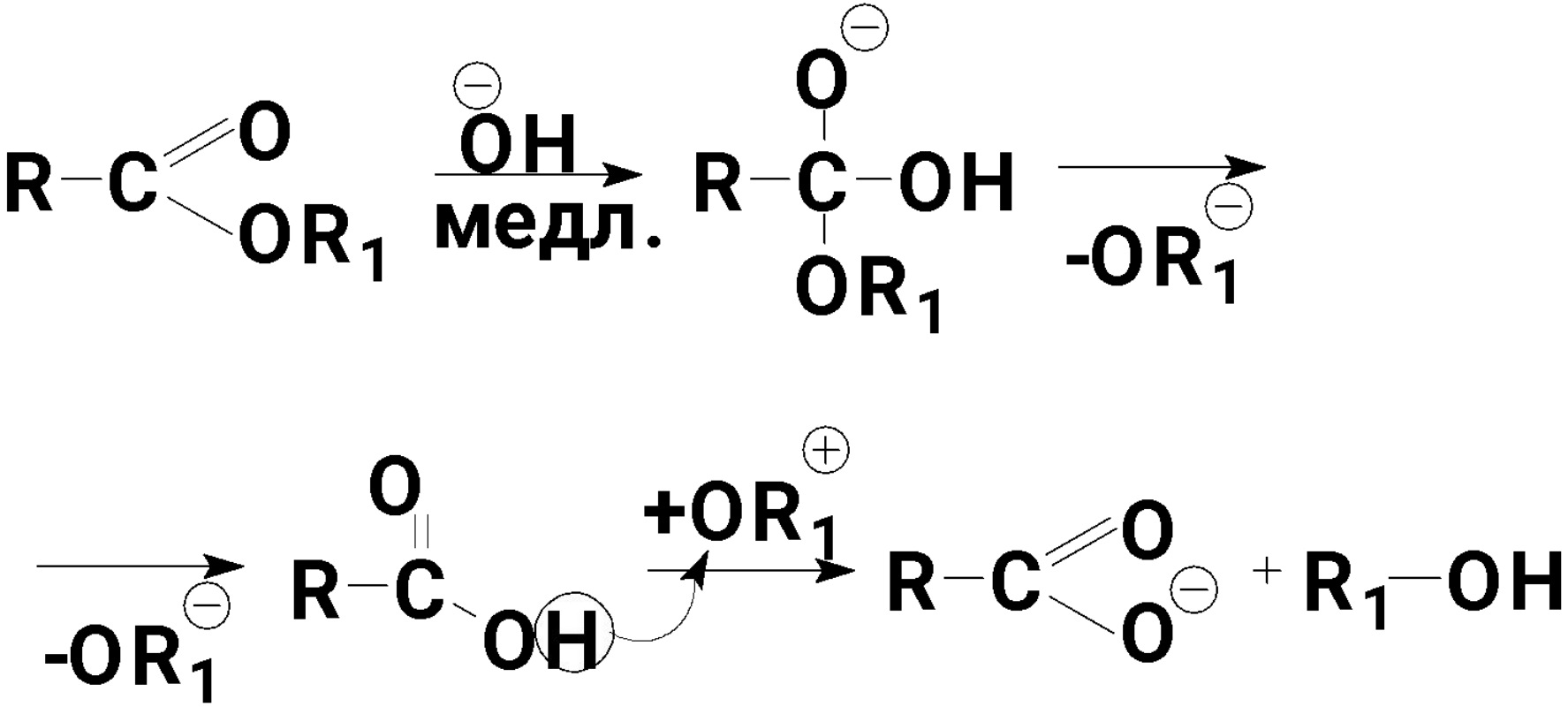
Щелочной гидролиз преимуществен перед кислотным:

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:**



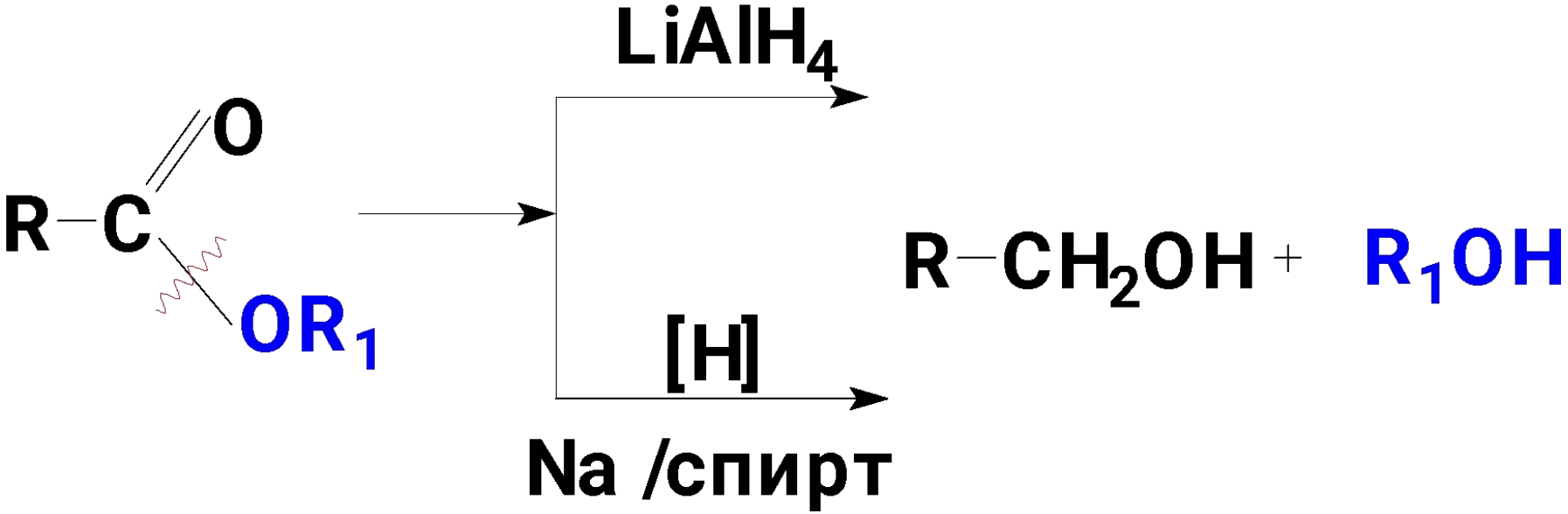
1я стадия – Нуклеофильное присоединение гидроксид-иона по С=О группе с образованием промежуточного тетраэдрического продукта (медленная);

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

3я стадия - Кислотно-основное взаимодействие продуктов гидролиза

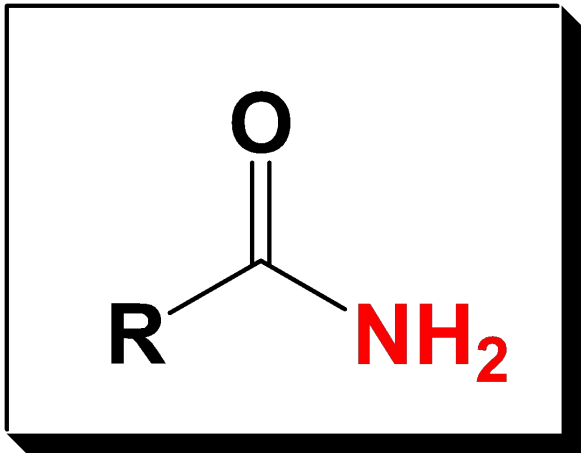
Переэтерификация (используется для получения метиловых эфиров жирных кислот МЭЖК - биодизеля). Переэтерификация также как и гидролиз может протекать как в кислой, так и щелочной средах.

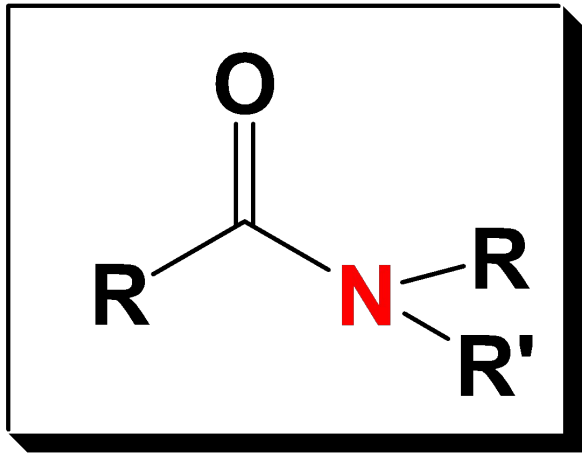
Сложные эфиры легко **восстанавливаются** с разрывом связи между карбонильным С-атомом и О-атомом алкокси-группы.



Сложные эфиры устойчивы к действию окислителей.

2.4.Образование амидов кислот

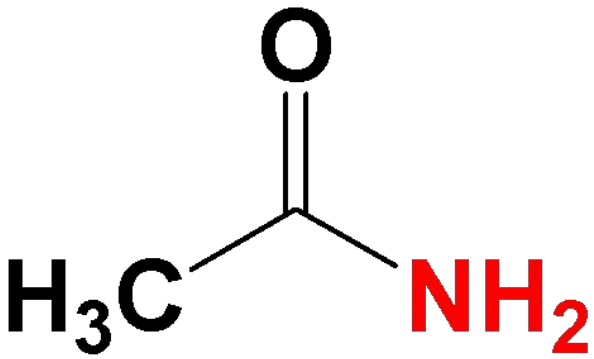


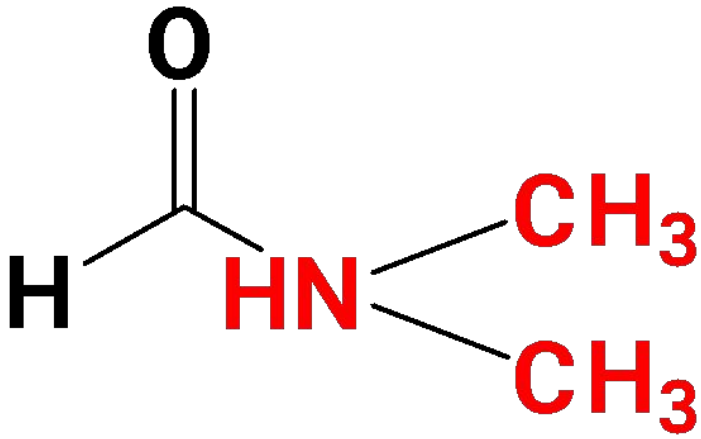


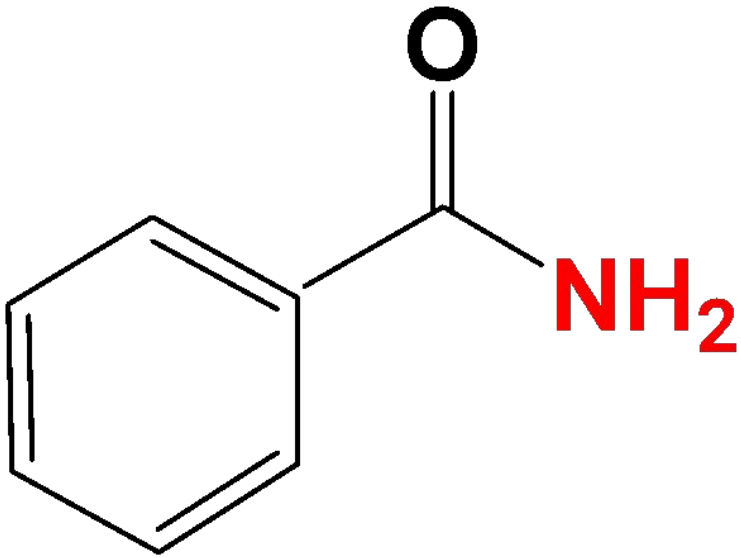
Названия: 1)название (латинское) корня кислоты + суффикс амид;

2) (амид + название кислоты)

Назовите вещества:

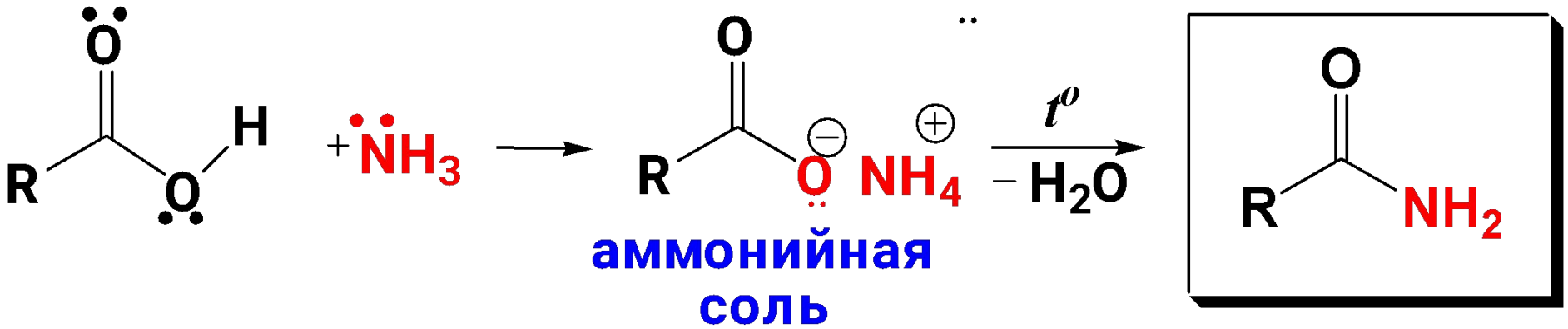




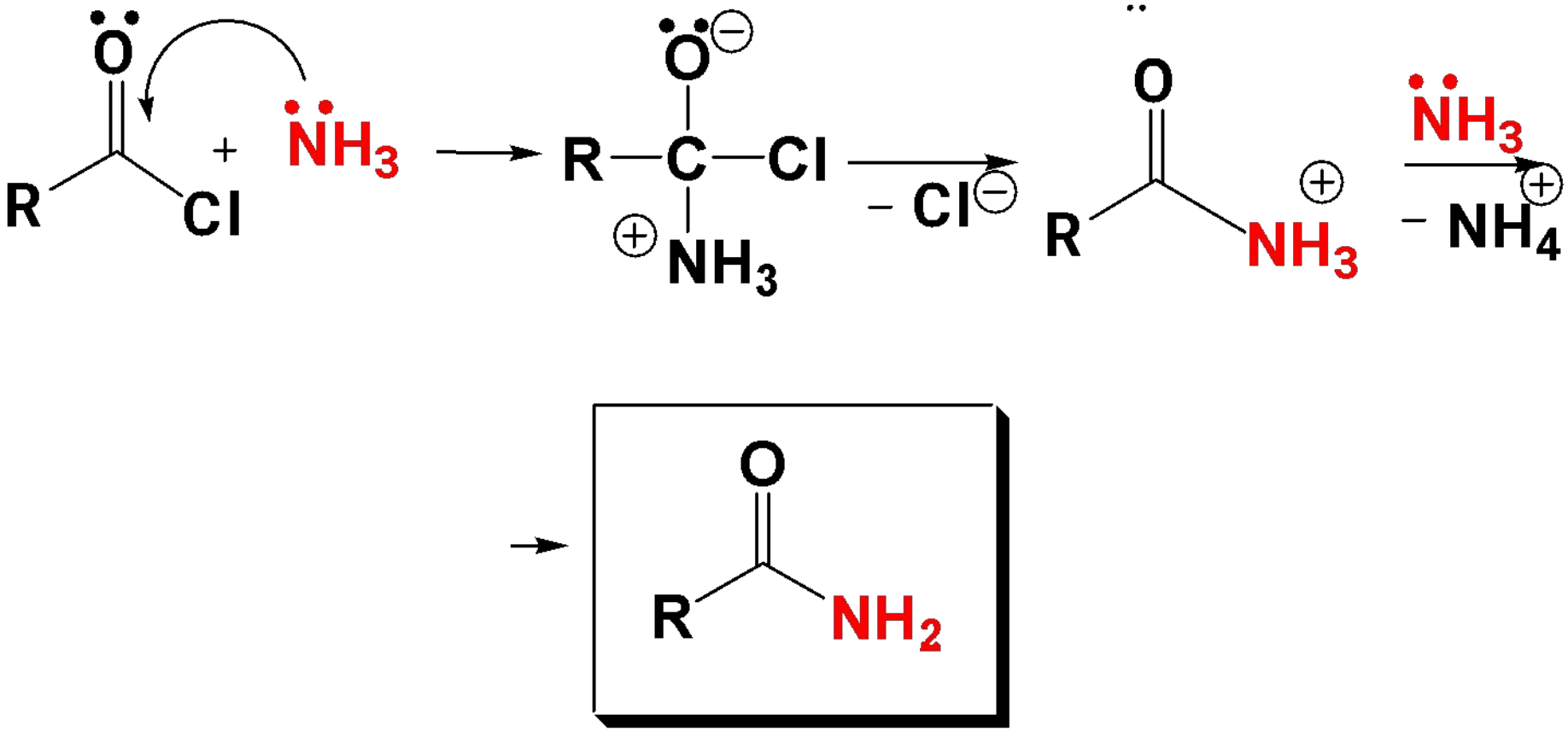


Получение амидов кислот

- **Из кислот и NH_3 (важный промышленный метод):**

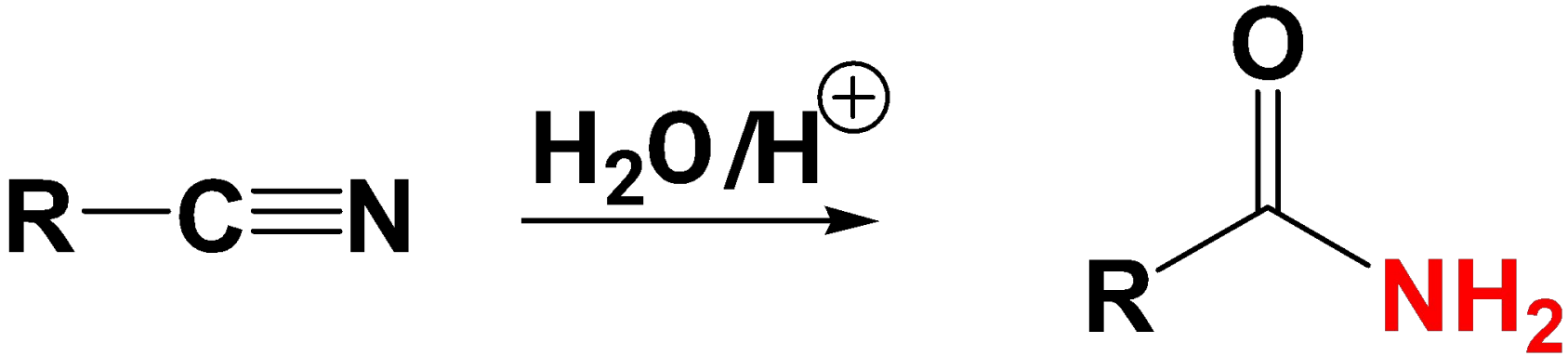


Из ангидридов кислот (реакция ацилирования):

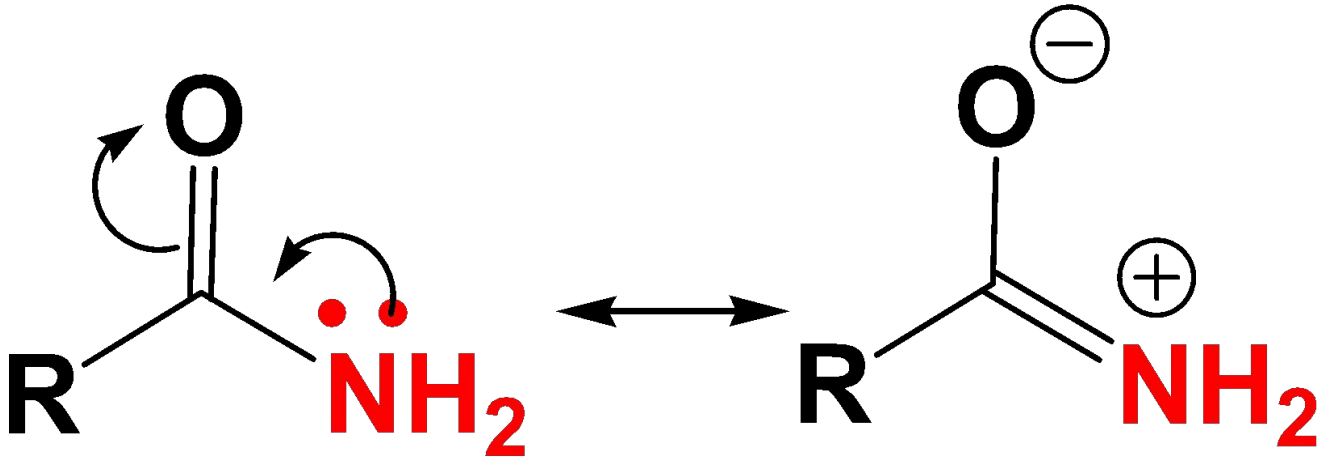


Ацилировать можно NH_3 ангидридами кислот или сложными эфирами.

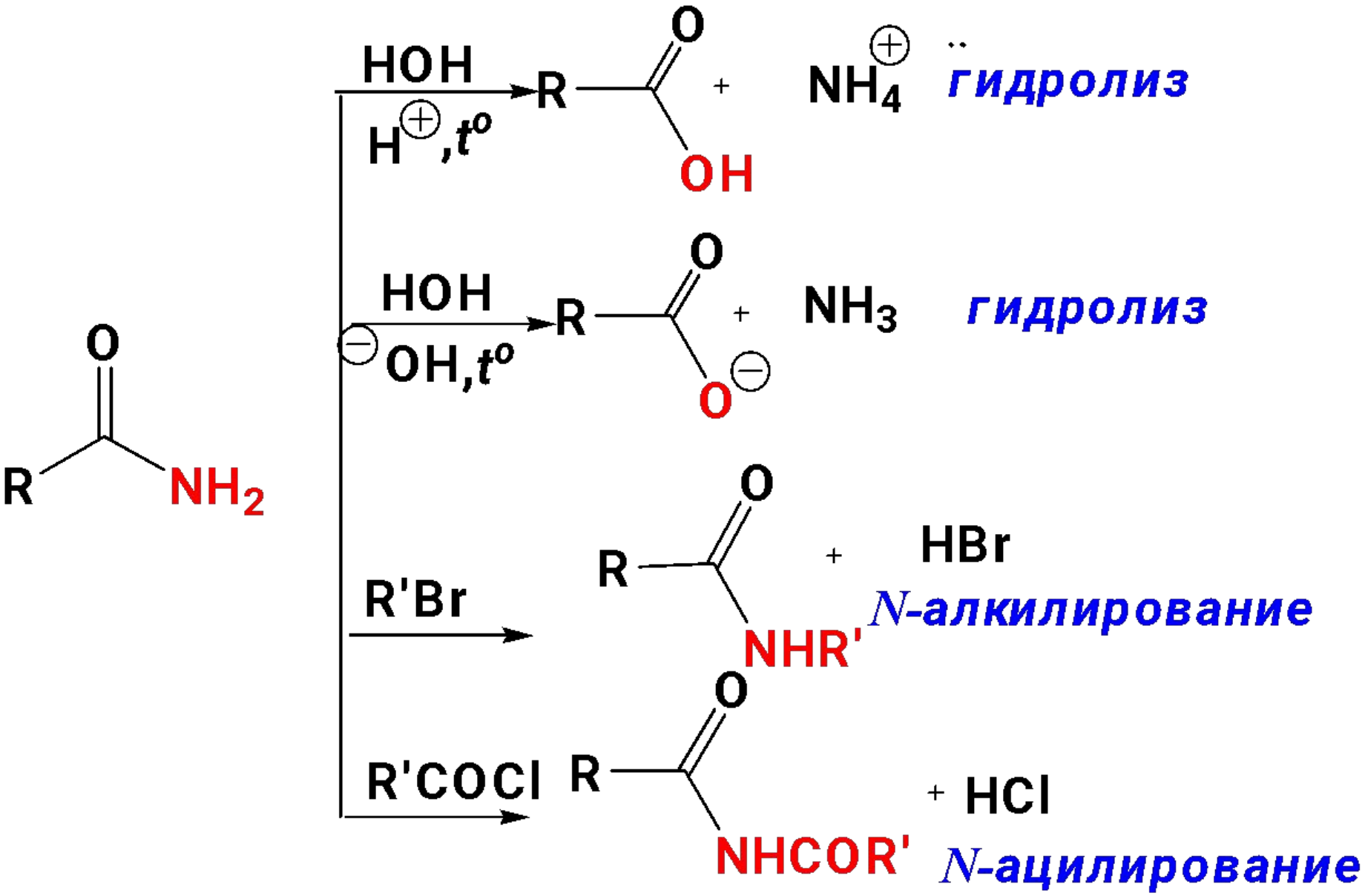
Гидролизом нитрилов:

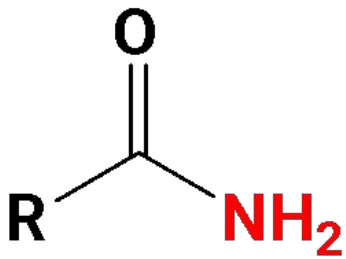


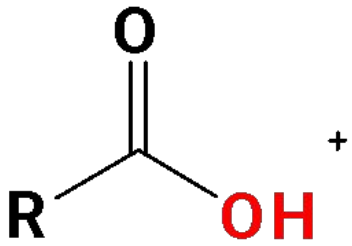
- **Электронные смещения в амидной группе : на N электронная плотность понижается, на C – повышается.**



Химические превращения амидов:





$\xrightarrow{HNO_2,\ H^{\oplus},\ 5^{o}}$  + N_2 *дезаминирование*

$\xrightarrow{LiAlH_4}$ $RCH_2—NH_2$ *восст ановление*

$\xrightarrow{P_2O_5,\ t^{o}}$ $R—C\equiv N$ + H_2O *дегидрат ация*

$\xrightarrow{Br_2,\ NaOH}$ $R—NH_2$ + $NaBr$ + H_2O + Na_2CO_3

перегруппировка Гофмана

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 О-атому).

Нитрилы. Номенклатура

1) **латинское название корня кислоты + суффикс нитрил;**

2) **(нитрил + название кислоты)**

$CH_3-C\equiv N$

àöåòî í èòðèë

(í èòðèë óêñóñí î é êèñëî òû)

$CH_3-CH_2-C\equiv N$

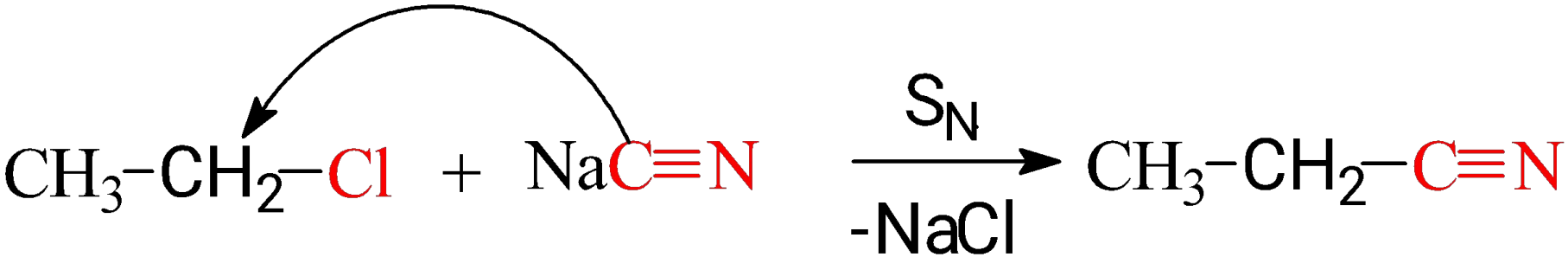
ï ðî ï èî í èòðèë

(í èòðèë ï ðî ï àí î âî é êèñëî òû)

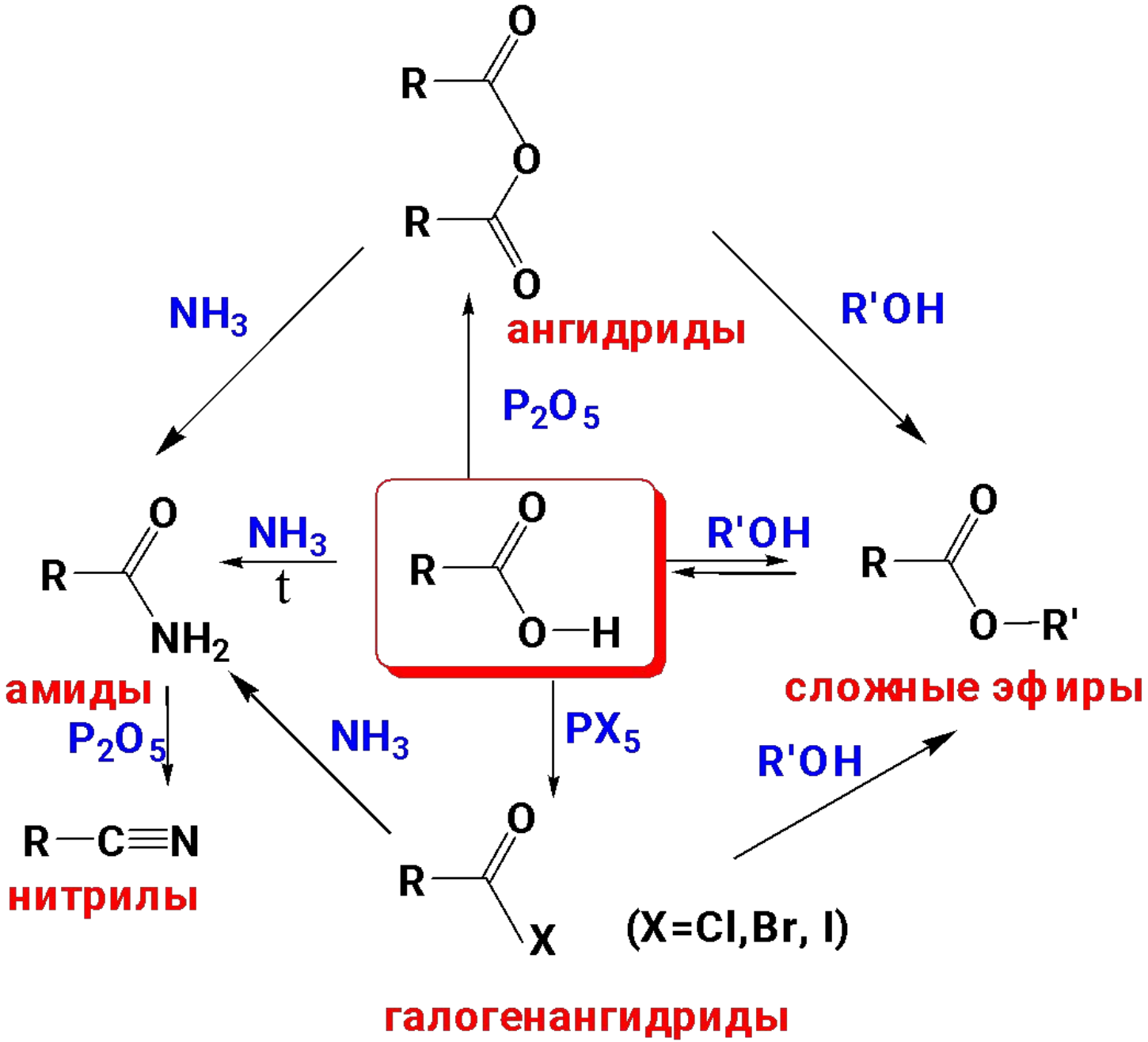
Получение: 1) дегидратация амидов (см.выше);

2) через соли диазония (см. выше)

3) алкилирование солей циановодородных кислот:



Взаимопревращения функциональных производных КК



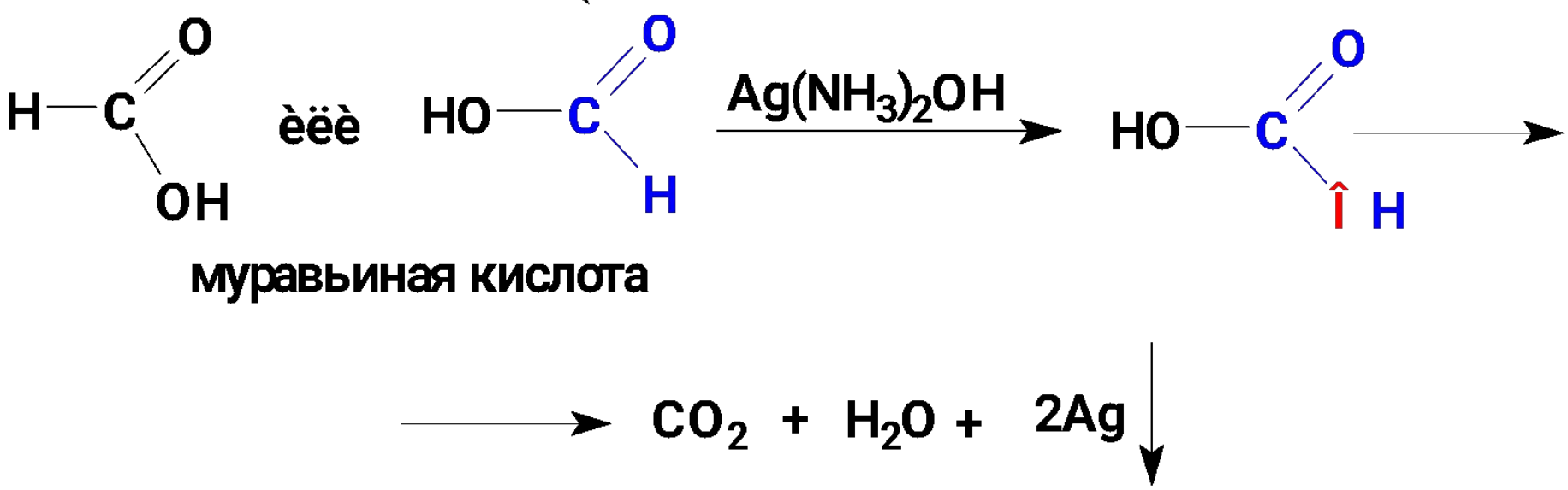
Другие реакции по COOH-группе

1) Окисление.

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

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

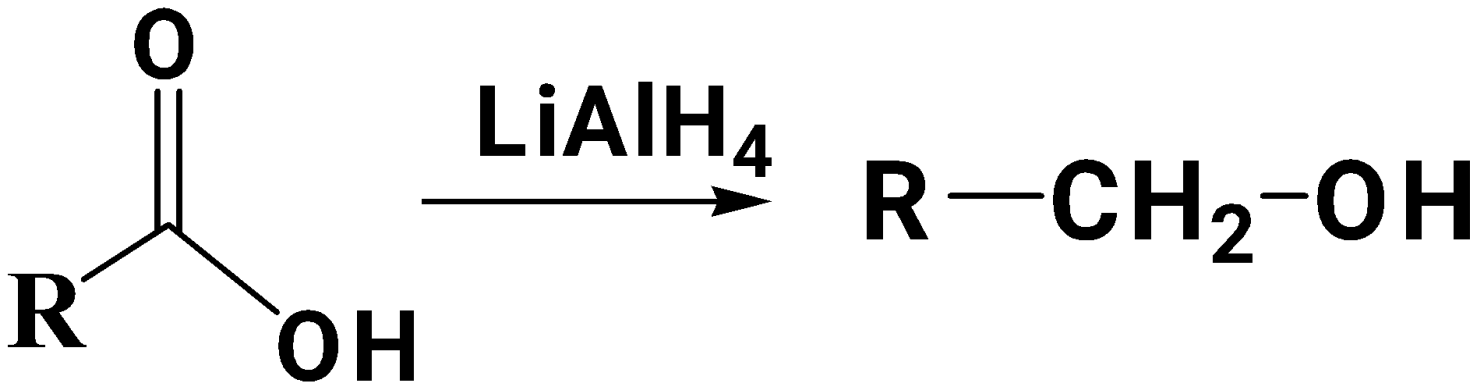
альдегидная группа



муравьиная кислота

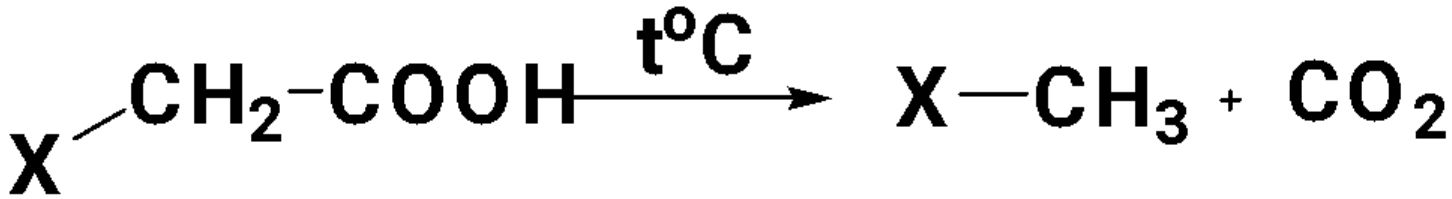
2) Восстановление.

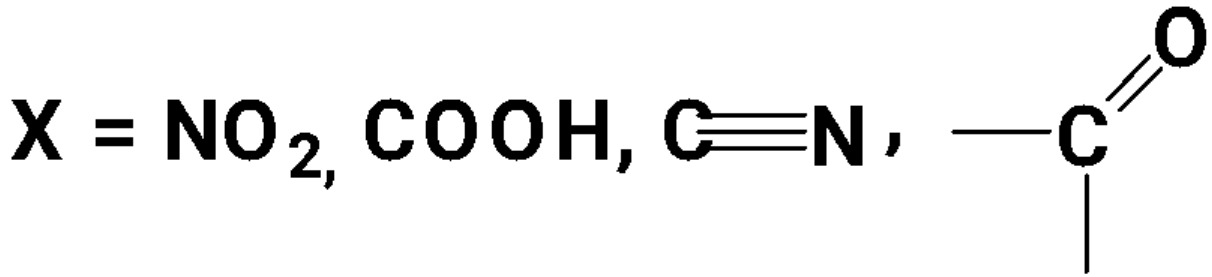
Трудно восстанавливаются – под действием $LiAlH_4$ или диборана восстанавливаются до первичных спиртов

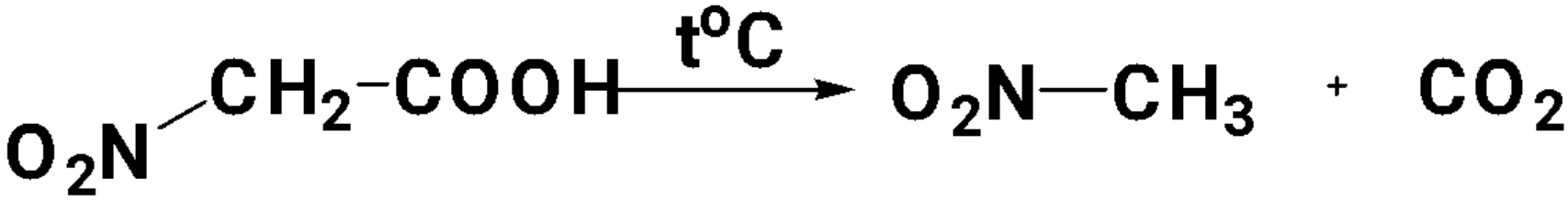


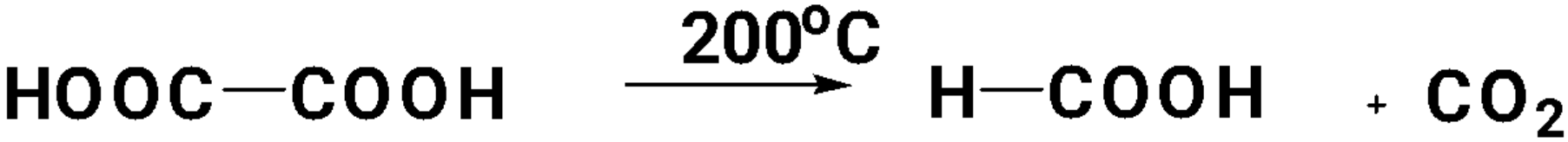
3) Декарбоксилирование.

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.


X
CH2-COOH
t°C
X—CH3 + CO2


X = NO2, COOH, C≡N,
O
C


O2N
CH2-COOH
t°C
O2N—CH3 + CO2


HOOC—COOH
200°C
H—COOH + CO2

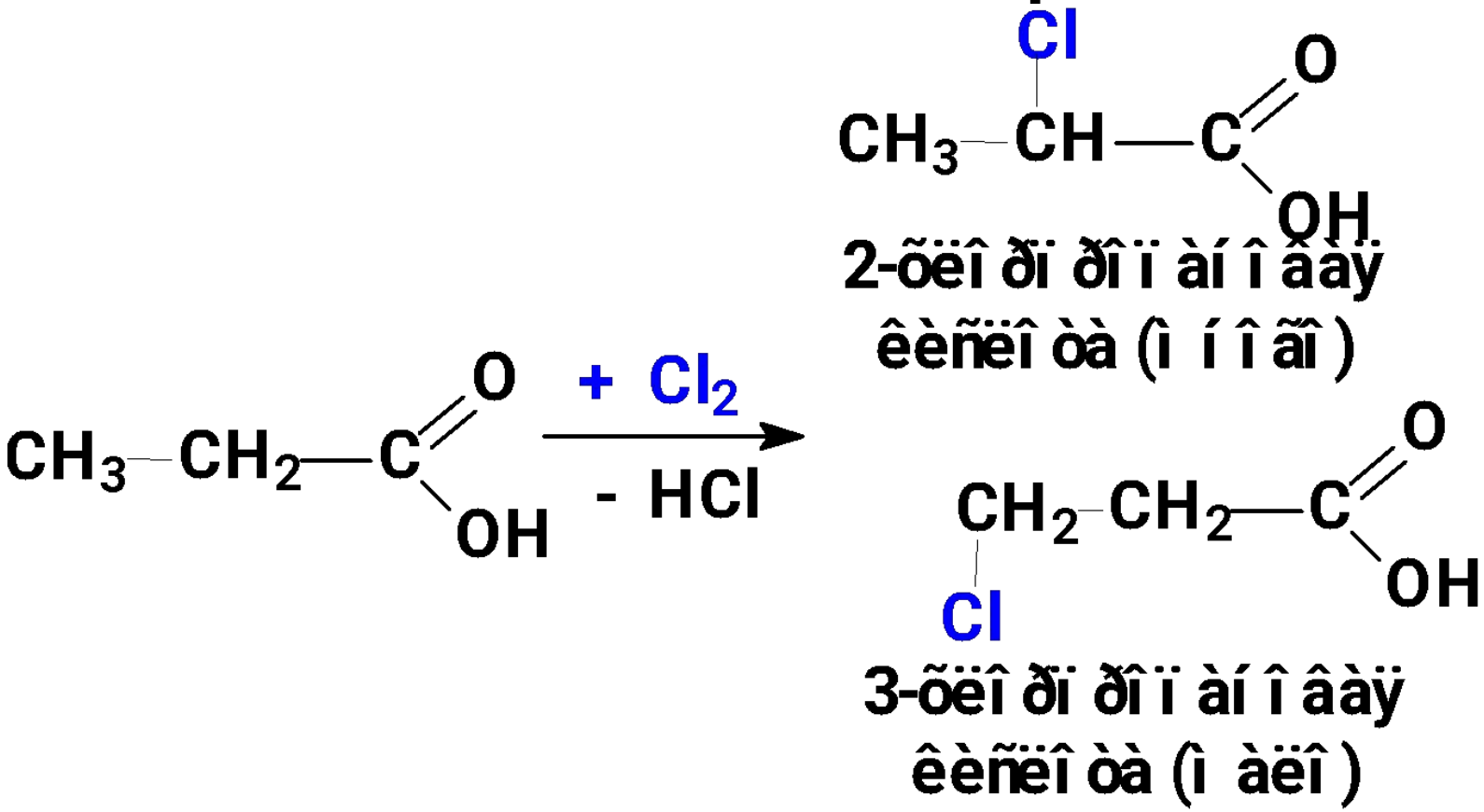
Реакции КК с по углеводородному радикалу

1. В алифатическом ряду

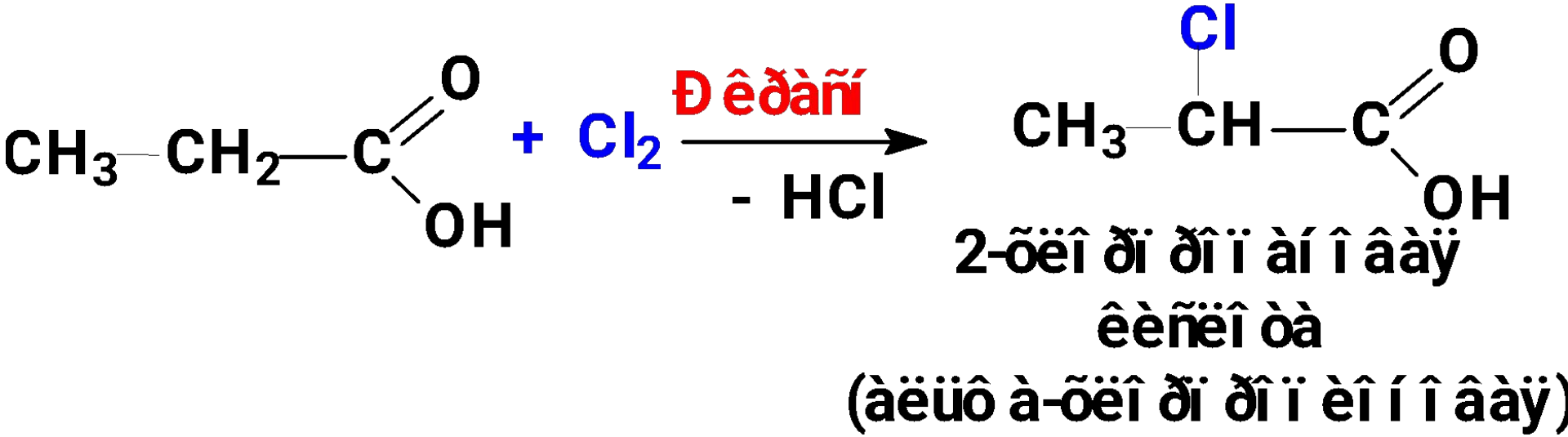
1.1) Образование замещенных КК.

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.



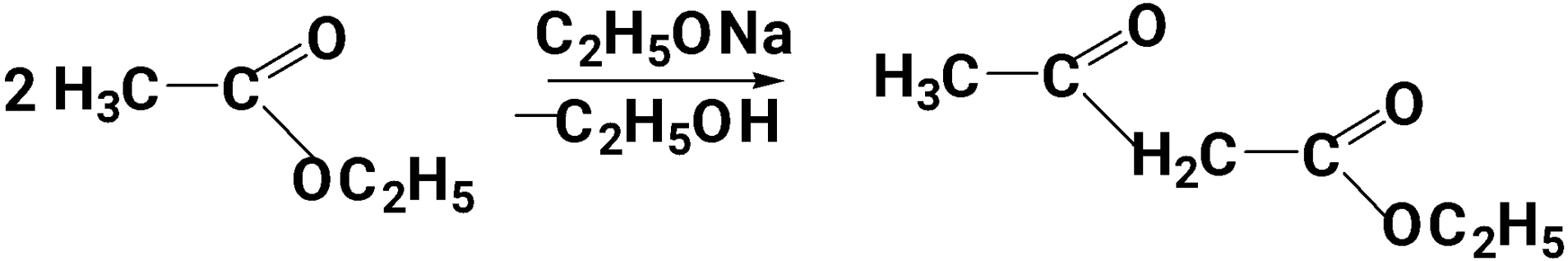
Селективно в присутствии **фосфора** на галоген замещается атом водорода у углерода непосредственно связанного с карбоксильной группой. В результате реакции образуются **α-галогензамещенные кислоты**.



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.

Поэтому они вступают в сложноэфирную конденсацию Кляйзена. Одна молекула выступает в роли субстрата, другая – реагента (метиленовой компоненты)



этилацетат **ацетоуксусный эфир**

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 пром-сти, для получения лекарственных средств, консервантов, средств защиты растений.
- **Уксусная кислота.** Применяют в качестве растворителя при производстве искусственных волокон, консервант в пищевой пром-сти, в хим. пром-сти 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

$$C_nH_{2n-1}COOH$$

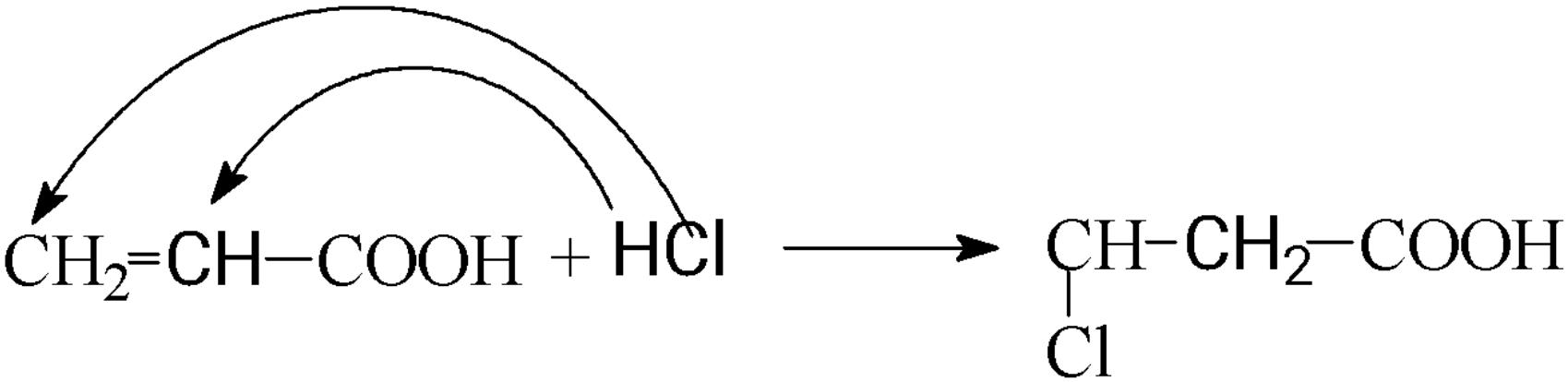
Простейшая – акриловая (пропеновая)

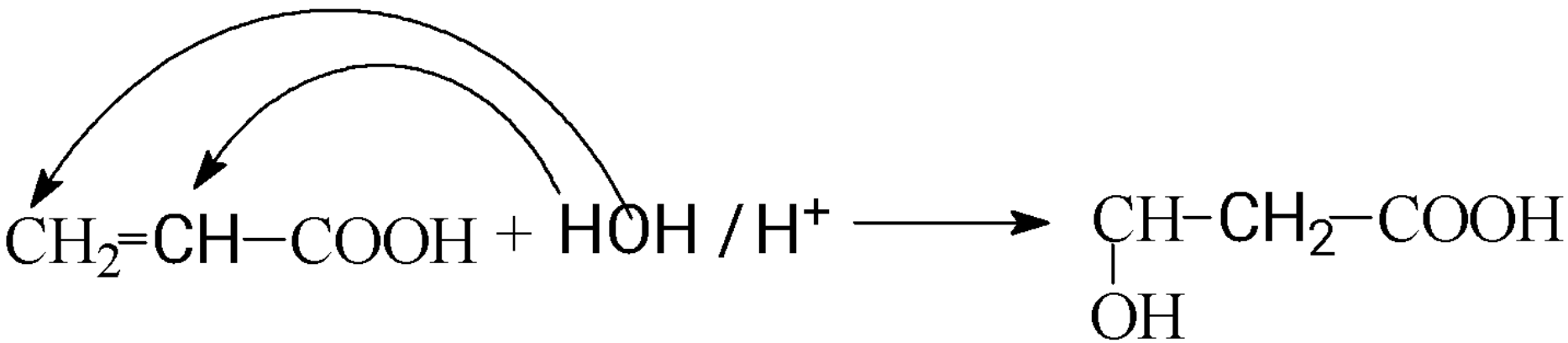
$$CH_2{=}CH\text{-}COOH$$

Химическое поведение непредельных к-т связано с наличием двух активных групп СООН и двойной связи. Они вступают во все р-ции, характерные для КК и непредельных соединений и оказывают взаимное влияние.

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

Реакции A_E (НГал, H_2O) идут против правила Марковникова





Акриловая кислота.

Получают гидролизом акрилонитрила

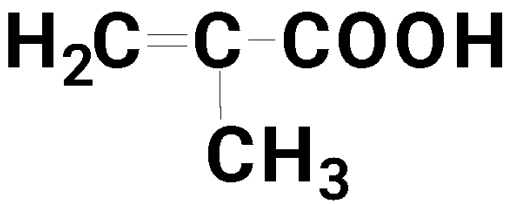
$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[CuCl]{HCN} H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N \xrightarrow[H^{\oplus}]{H_2O,\ t} H_2C{=}CH{-}COOH$$

Оксосинтезом

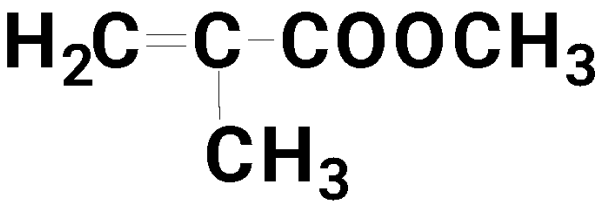
$$HC{\equiv}CH + CO + H_2O \xrightarrow{кат} H_2C{=}CH{-}COOH$$

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 монокарбоновых к-т:

)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.

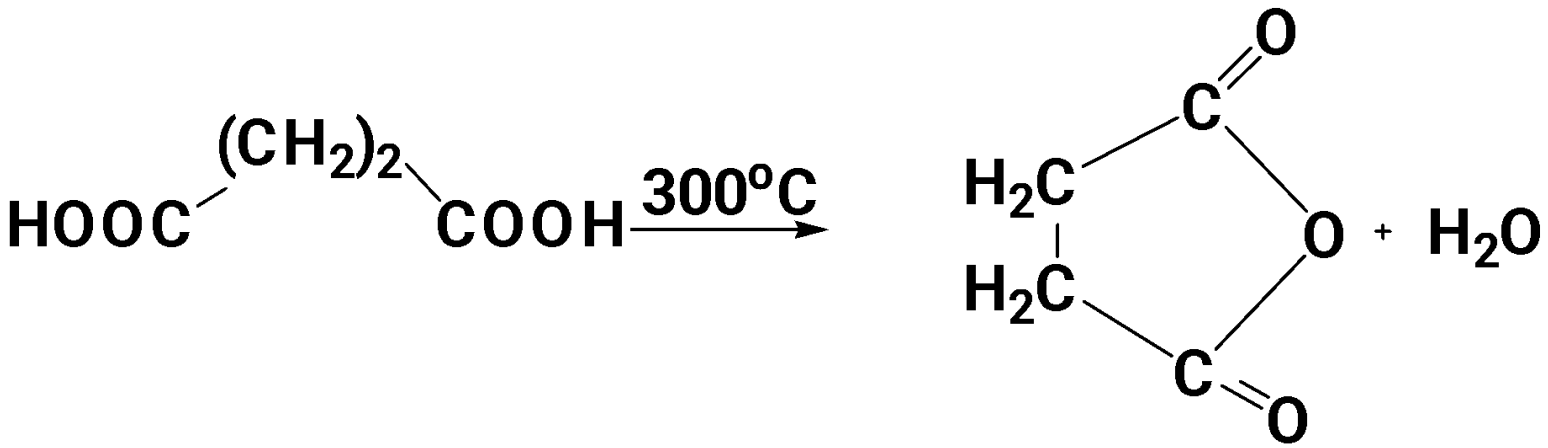
Второй протон отщепляется труднее, т.к. карбоксилат-ион уменьшает способность к диссоциации второй COOH –гр. за счет водородных связей. По мере удаления COOH-гр. друг от друга эти эффекты ослабевают.

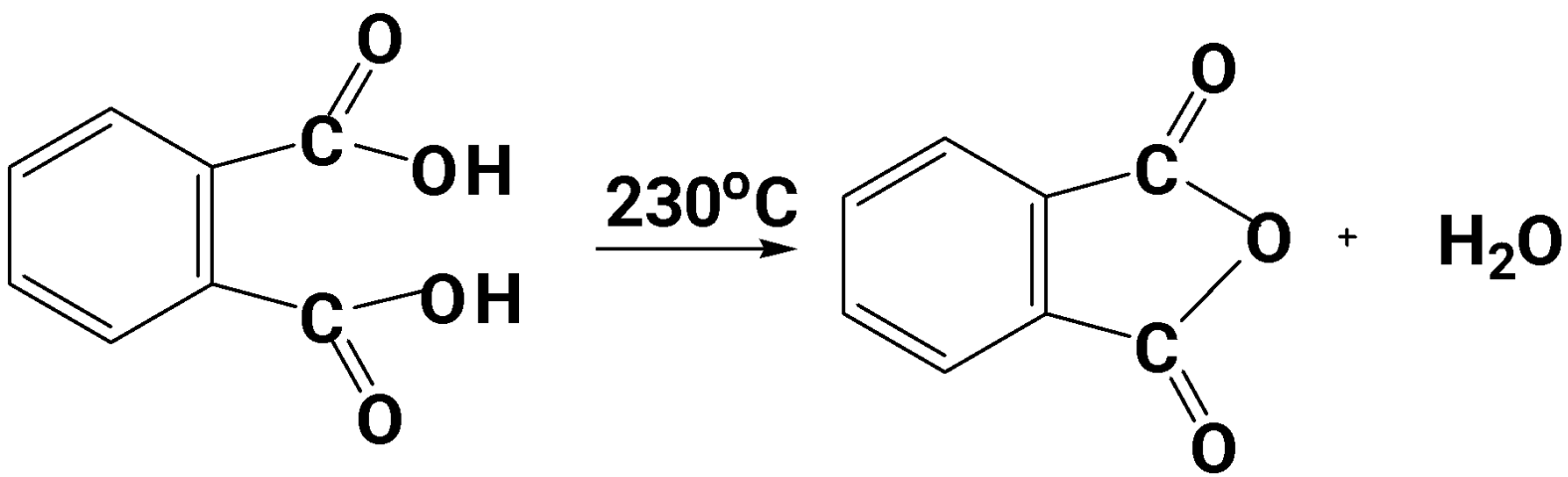
3. Отношение к нагреванию.

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

$$HOOC—H_2C—COOH \xrightarrow{150^oC} H_3C—COOH + CO_2$$

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

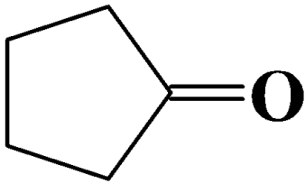




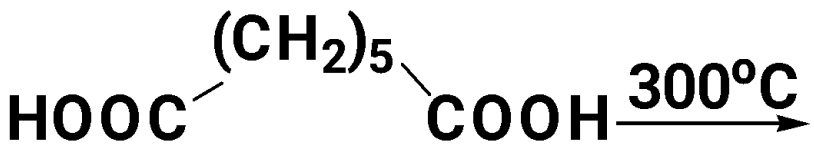
Адипиновая (гександиовая) к-та и гептандиовая при нагревании отщепляют воду с образованием циклических кетонов.

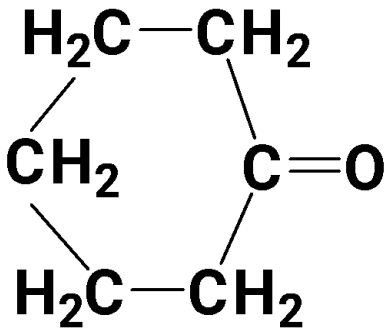
$$HOOC-(CH_2)_4-COOH \xrightarrow{t=300C}$$

àäèïè èí î âàÿ
(ãåêñàí äèî âàÿ)



$$+ \; CO_2 + H_2O$$





$$+ \; CO_2 + H_2O$$

Отдельные представители

Щавелевая к-та. Обладает восстанавливающими 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.

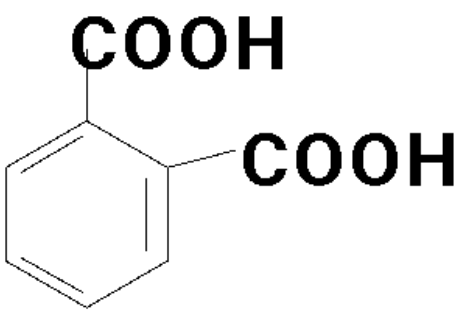
Адипиновая к-та. Вступает в реакцию поликонденсации с гексаметилендиамином, образуя полиамид (полимер), идущую на изготовление синтетических волокон.

$$HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH + n\ H\text{-}HN\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}H \longrightarrow$$

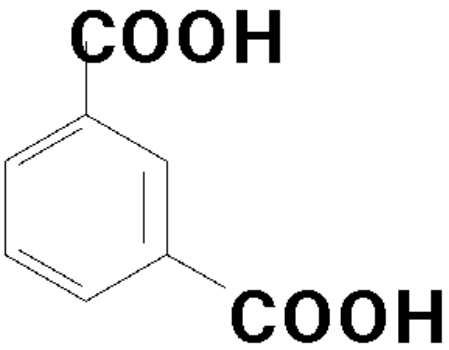
$$\longrightarrow \left[OC\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO\text{-}HN\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH \right]_n + n\,H_2O$$

амидная группа

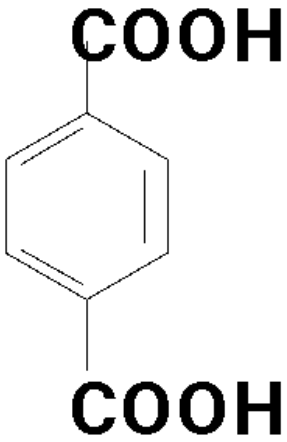
Фталевые к-ты.



фталевая
(бензол-1,2-дикарбоновая)
кислота



***изо*фталевая**
(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).

$$HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOH + n\ H\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}H \longrightarrow$$

терефталевая к-та

этиленгликоль

$$\longrightarrow \left[OC\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O \right]_n + n\,H_2O$$

сложноэфирная связь

полиэтилентерефталат (ПЭТФ)