**ВВЕДЕНИЕ**

Органические карбоновые кислоты характеризуются наличием карбоксильной группы -COOH или -СO2H. Все производные карбоновых кислот содержат ацильную группу R-CO-. По этой причине их часто называют также *ацильными соединениями*.

К основным производным карбоновых кислот (ацильным соединениям) относятся:



хлорангидриды кислот ангидриды сложные эфиры амиды нитрилы

Карбоксильная группа формально состоит из карбонильной и гидроксильной групп, однако, взаимодействие между ними до такой степени изменяет поведение каждой из них, что в единстве они уже представляют собой новую функциональную группу, обладающую своими собственными свойствами.

По числу карбоксильных групп различают одно-, двух-, трех- и вообще многоосновные кислоты. Карбоновые кислоты могут быть предельными (насыщенными) - карбоксил связан с алкилом, - непредельными (ненасыщенными) - карбоксил связан с непредельным радикалом и ароматическими - карбоксил связан с ароматическим радикалом.

Для карбоновых кислот чаще всего используются традиционные названия. По систематической номенклатуре кислоты называют по соответствующим углеводородам с добавлением окончания *-овая* и слова *кислота*, причем счет атомов цепи начинается от карбоксильной группы.

**Упр.1.** Напишите формулы кислот: (а) пропионовой, (б) масляной, (в) изомас-ляной, (г) триметилуксусной, (д) валериановой, (е) пальмитиновой, (ж) стеариновой. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

**Упр.2.** Напишите формулы следующих кислот: (а) бензойной, (б) метилбензой-ных (толуиловых), (в) фталевых, (г) фенилуксусной, (д) коричной.

Гидроксильная группа в карбоновых кислотах образует водородные связи, причем более прочные, чем в спиртах. Кроме того, в карбоновых кислотах в образовании водородной связи может участвовать карбонильная группа. В твердом и жидком состоянии кислоты существуют в основном в виде димеров:



Такие димерные структуры сохраняются даже в газообразном состоянии и в растворах в воде. Способность карбоновых кислот образовывать водородные связи с водой обусловливает растворимость низжих кислот в воде. По мере увеличения длины углеродной цепи растворимость кислот в воде быстро уменьшается.

**1. Свойства кислот**

Свойства кислот обусловлены наличием в них карбоксильной группы, состоящей из гидроксильной и карбонильной групп.

**1.1. Кислотность**

В водных растворах карбоновые кислоты существуют в равновесии с карбоксильным ионом:

(7)



*pKa* 4,76 2,86 1,48 0,7 4,19

Степень диссоциации карбоновых кислот в воде относительно не велика. Тем не менее карбоновые кислоты на много порядков сильнее, чем спирты.

**Упр.6.** Укажите, какая из пары кислот сильнее: (а) бензойная или *п*-нитробензойная, (б) 2-гидроксипропановая (молочная) или пропановая (пропионовая), (в) 2-оксопропановая (пировиноградная) или пропановая (пропионовая).

**Ответ:** (а) *п*-нитробензойная из-за –I-эффекта нитрогруппы, (б) молочная из-за –I-эффекта гидроксильной группы, (в)…

Электролизом солей карбоновых кислот получают алканы. При нагревании серебряных или ртутных солей карбоновых кислот с бромом образуются алкилбромиды.

(8)



стеариновая кислота 1-бромгептадекан

(9)



Эта реакция открыта русским химиком и композитором А.П. Бородиным (1861). Она протекает по радикальному иеханизму. Многие функциональные группы не мешают протеканию реакции.

**Упр.7.** Завершите реакции:

(а) (б)



(в) (г)



**1.2. Нуклеофильное замещение ацильных соединений**

Основной реакцией карбонильных соединений является реакция нуклеофильного присоединения, протекающая по механизму:

(15 М 3)



Ацильная группа включает карбонильную группу. Реакции ацильных соединений проходят по механизму нуклеофильного присоединения - элиминирования:

(м 2)



Реакционная способность ацильных соединений зависит от основности уходящей группы. По реакционной способности их можно расположить в следующий ряд:



Приведенный порядок реакционной способности ацильных соединений позволяет судить о том, какие из них могут быть получены из данного ацильного соединения, а какие нет. *Менее реакционноспособные ацильные соединения могут быть получены из более реакционноспособных, обратные же реакции или затруднены или требуют особых условий.*

**2. Способы получение**

Большинство из многочисленных методов получения кислот нами уже были рассмотрены в предыдущих главах.

**А. Муравьиную кислоту получают** в промышленности взаимодействием окиси углерода с водным раствором гидроксида натрия при высокой температуре и давлении:

(1)



Формиат натрия муравьинаякислота

**Б. Карбонилирование метанола.** Разработан способ получения уксусной кислоты из метанола и окиси углероа в присутствии небольшого количества родия (III), HI и H2O.

(2)



Реакция проходит по следующему механизму:

(М 1)



метил-родийкарбонильный комплекс



ацетил-родийкарбонильный комплекс



**В. Алкены реагируют с окисью углерода и водяным паром** в присутствии тетракарбонила никеля и других катализаторов при нагревании под давлением с образованием карбоновых кислот:

(3)



Аналогичная реакция с ацетиленом приводит к образованию акриловой кислоты.

(4)



акриловая кислота

**Г. Окисление углеводородов** кислородом воздуха является основным источником дешевых карбоновых кислот. Окислением толуола воздухом в присутствии марганцевого катализатора в промышленности получают бензойную кислоту.

В лабораторных условиях в качестве окислителя используется перманганат калия:

(5)



**Д. Металлоорганические соединения** легко реагируют с диоксидом углерода, давая соли, которые далее разлагают сильной кислотой:

(6)



**Упр.3.** Напишите реакцию получения пропионовой кислоты (а) по реакции Гриньяра и (б) методом оксосинтеза.

**Упр.4.** Напишите реакции получения бензойной кислоты из (а) толуола, (б) этил-бензола, (в) стирола, (г) бромбензола, (д) бензилового спирта, (е) бензальдегида.

**Упр.5.** При окислении циклогексана кислородом воздуха (100оС, 5-6 *атм*) образуется смесь циклогексанола и циклогексанона. При дальнейшем окислении этой смеси азотной кислотой получают адипиновую кислоту, необходимую для синтеза найлона. Напишите уравнения реакций, приводящих к адипиновой кислоте.

3**. Ангидриды карбоновых кислот**

Ангидриды карбоновых кислот представляют собой продукты отщепления молекулы воды от двух молекул кислоты.

**3.1. Способы получения ангидридов карбоновых кислот**

Ангидриды карбоновых кислот, как мы только что видели (3.1), могут быть получены из хлорангидридов и солей карбоновых кислот. Кроме того они могут быть получены из ацилхлоридов и карбоновых кислот в присутствии пиридина:



ацилхлоорид кислота пиридин ангидрид пиридинийхлорид

Ангидриды многих карбоновых кислот образуются при нагревании соответствующих карбоновых кислот, причем при этом часто используются водоотнимающие средства. Так, уксусный ангидрид получают нагреванием уксусной кислоты с концентрированной серной кислотой:

(28)



уксусный ангидрид

(29)



В качестве дегидратирующего агента иногда используют дешевый уксусный ангидрид:

(30)



**Упр.19.** Ангидрид бензойной кислоты может быть получен добавлением одного мольэквивалента воды к двум мольэквивалентам бензоилхлорида. Напишите эту реакцию.

Циклические ангидриды дикарбоновых кислот часто образуются при простом их нагревании:

(31)



янтарная кислота янтарный ангидрид

Промышленным методом получения малеинового ангидрида служит окисление бензола или 2-бутена воздухом:

(32)



Фталевый ангидрид получают в промышленности окислением нафталина или *о*-ксилола:

(33)



Уксусный ангидрид в промышленности получают окислением уксусного альдегида

кислородом воздуха в присутствии медно-кобальтового катализатора:

(34)



**Упр.20.** Малеиновая кислота превращается в малеиновый ангидрид при 200оС. Для получения малеинового ангидрида из фумаровой кислоты требуется значительно более высокая температура. Чем это объясняется? Напишите сооветствующие реакции.

**Упр.21.** Напишите реакции пропионового ангидрида с (а) водой, (б) этанолом, (в) аммиаком, (г) этиламином и опишите их механизм.

**Упр.22.** Каковы техничесие методы получения уксусного ангидрида? Каково его промышленное применение?

**Упр.23.** Завершите реакции



**3.2. Реакции ангидридов карбоновых кислот**

Ангидриды карбоновых кислот вступают в те же реакции, что и хлорангидриды:

(35)



(36)



метилацетат

(М 6)



(37)



ацетамид

Соединения, содержащие ацетильные группы, чаще всего получают из уксусного ангидрида: он дешев, легко доступен, не очень летуч и не выделяет коррозионного HCl.

(38)



уксусный ангидрид нилин ацетанилид



(М 7)



**Упр.24.** Напишите реакции ацетангидрида (а) с анилином и (б) салициловой кислотой и опишите их механизм.