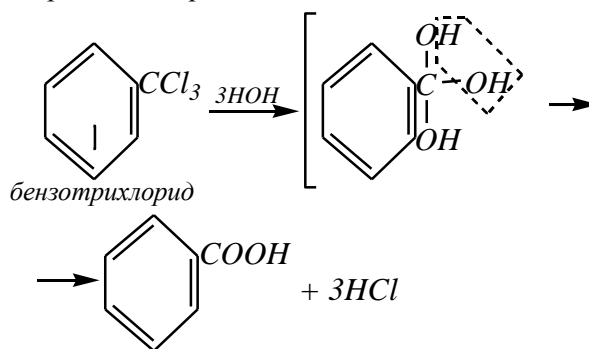
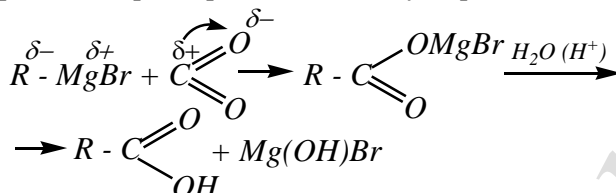


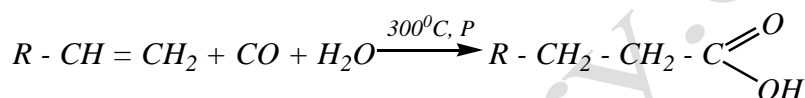
7. Гидролиз нитрилов, тригалогенпроизводных:



8. Взаимодействие реактива Гриньяра с диоксидом углерода:



9. Оксо – синтез:

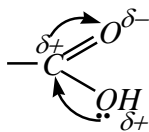


ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

10. Физические свойства карбоновых кислот изменяются в гомологическом ряду в соответствии с общими закономерностями. Однако, как и у спиртов, у кислот аномально высокие температуры кипения и плавления, т.к. их молекулы ассоциированы за счет водородных связей, которые более прочные, чем у спиртов.

11. Химические свойства, как и физические, объясняются наличием карбоксильной группы, которая формально состоит из карбонильной и гидроксильной группы. Однако карбоновые кислоты по свойствам отличаются и от карбонильных соединений, и от спиртов. Кислотные свойства выражены сильнее, чем у спиртов, а связь $C = O$ не имеет карбонильного характера. Карбоксильная группа $-COOH$ - функциональная группа с присущими ей свойствами.

12. Особенность свойств карбоновых кислот объясняется взаимным влиянием атомов в карбоксильной группе, что находится в соответствии с теорией химического строения А.М. Бутлерова.



Как видно из схемы, неподеленная электронная пара от кислорода гидроксильной группы оттягивается к положительно заряженному углероду карбонильной группы, усиливая положительный заряд на водороде. Гидроксильная группа легче отщепляет протон, чем спирты, поэтому кислотность выше.

Активность карбонильной группы определяется величиной положительного заряда на атоме углерода, но за счет сопряжения со свободными электронными парами гидроксильного кислорода, величина этого заряда уменьшается, а карбонильная группа теряет склонность к реакции нуклеофильного присоединения.

13. *Электродонорные заместители* (алкильные радикалы) понижают частичный положительный заряд на углероде карбонила, уменьшая силу кислот. Самой сильной является муравьиная кислота, остальные члены гомологического ряда – довольно слабые кислоты, но сильнее угольной кислоты. Ароматические кислоты более сильные, чем алифатические аналоги.

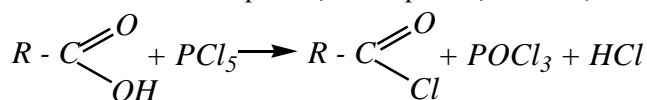
Электроакцепторные заместители, наоборот, увеличивают кислотность. Например, хлоруксусная кислота ($Cl - CH_2COOH$) сильнее, чем уксусная.

14. Для кислот наиболее типичны реакции, связанные с кислотными свойствами, т.е. с разрывом связи $O-H$, но возможны также реакции замещения группы $-OH$.

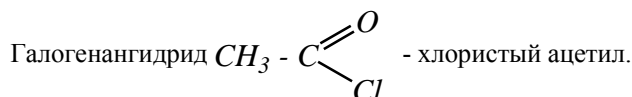
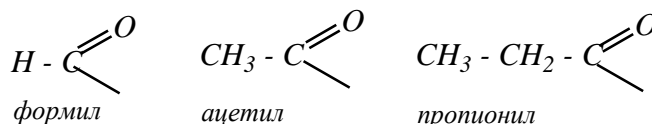
15. *Кислотные свойства* проявляются в реакциях с металлами, их оксидами и гидроксидами с образованием солей:



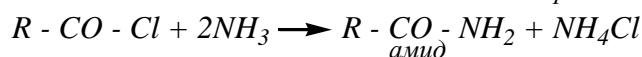
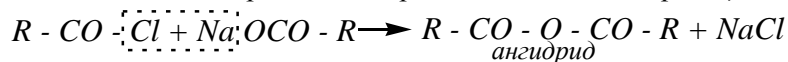
16. Реакции замещения гидроксильной группы другими группами приводят к образованию различных производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, амидов, сложных эфиров.



Остаток $R - \begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \end{array}$ называют *ацилом*, их названия от латинского названия кислот (С.21).

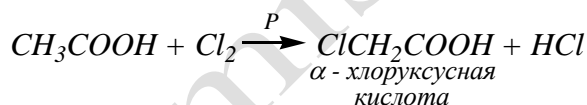


17. Галогенангидриды чрезвычайно реакционноспособные соединения, с их помощью можно получить другие производные кислот при взаимодействии с соединениями, содержащими атом металла или подвижный атом водорода. Такие реакции называются *реакциями ацилирования*.

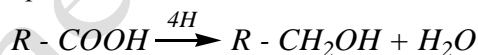


При гидролизе производных карбоновых кислот вновь образуются кислоты.

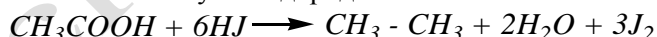
18. При *действии галогенов* на кислоты в присутствии небольшого количества красного фосфора образуются α -галогензамещенные кислоты:



19. Восстановление кислот происходит с трудом. При действии алюмогидрида лития LiAlH_4 кислоты восстанавливаются до различных спиртов:



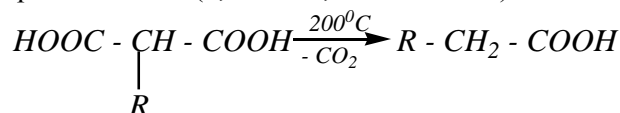
Йодистый водород восстанавливает их в углеводороды:



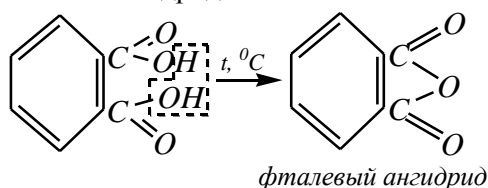
20. *Непредельные кислоты* (С. 22) получают из непредельных галогенпроизводных через нитрилы, или из замещенных предельных кислот путем образования двойной связи в радикале. Кислотность их выше, чем соответствующих предельных кислот. Проявляют свойства кислот и алкенов. Присоединение HBr к двойной связи идет вопреки правилу Марковникова.

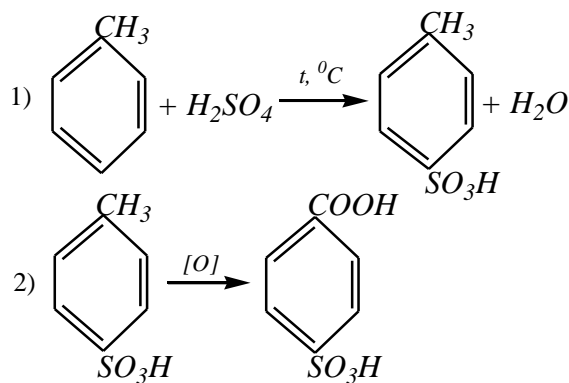
21. *Двухосновные кислоты* (С. 23) по своей силе превосходят одноосновные. По общим химическим свойствам напоминают монокарбоновые, образуя полные и неполные производные.

К специфическим свойствам относятся реакции декарбоксилирования при нагревании, если карбоксильные группы близко расположены (1, 2 или 1, 3 положения):



Если карбоксильные группы находятся в положении 1, 4 и 1, 5, то идет внутримолекулярная дегидратация с образованием циклических ангидридов.



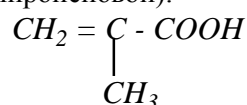


Пример 4

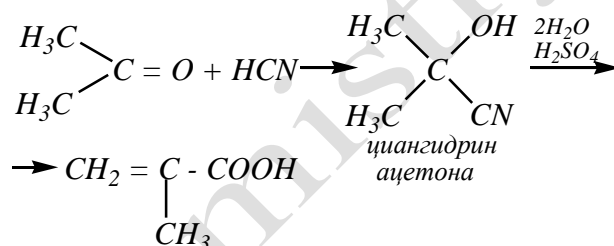
Напишите уравнения реакции получения метакриловой кислоты из ацетона.

Решение:

Формула метакриловой кислоты (2-метилпропеновой):



Карбоксильную группу можно ввести через нитрил, поэтому в ацетон вводится группа $-\text{CN}$ с помощью HCN , далее нитрил реакцией гидролиза переводится в карбоксил, а при дегидратации образуется двойная связь по схеме:

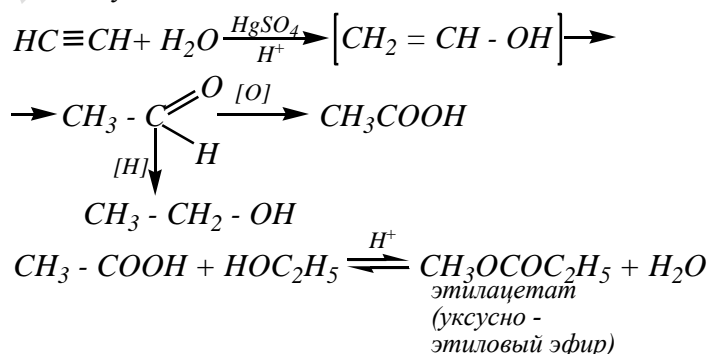


Пример 5

Получите этилацетат, используя в качестве исходного вещества ацетилен.

Решение:

Ацетилен можно превратить в уксусный альдегид по реакции Кучерова, а уксусный альдегид восстанавливается до этилового спирта и окисляется до уксусной кислоты. Имея кислоту и спирт, реакцией этерификации можно получить этилацетат.



Пример 6

Какое строение могут иметь соединения состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$? Одно из них легко реагирует с карбонатом натрия, выделяя диоксид углерода. Второе не реагирует с карбонатом натрия, но при нагревании с водным раствором едкого натра образует этиловый спирт.

Решение:

Формуле $C_nH_{2n}O_2$ могут соответствовать два соединения – кислота и сложный эфир.

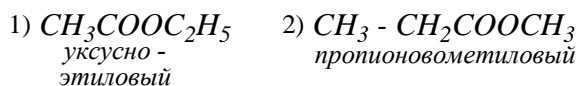
Первое вещество – кислота масляная или изомасляная, т.к. органические кислоты сильнее угольной и вытесняют ее из солей, с образованием CO_2 и H_2O .

Формулы кислот:

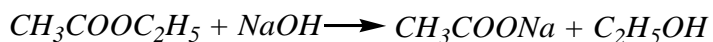


Второе соединение – сложный эфир, т.к. при гидролизе эфира образуется спирт.

Формулы эфиров:



По условию задачи при взаимодействии со щелочью (водной) образуется этиловый спирт, поэтому выбираем формулу 1.



Эта реакция обратна реакции этерификации.

<http://chemistry.do.am>