**Карбоновые кислоты, их производные.**

1. Карбоновые кислоты в природе, их использование, связи в карбоксильной группе; индуктивный эффект, гомологический ряд, изомерия, номенклатура, способы получения. Физико-химические и пожароопасные свойства предельных и непредельных одноосновных карбоновых кислот.

2. Особенности водородных связей в карбоновых кислотах (по сравнению со спиртами и оксосоединениями), их влияние на изменение физико-химических и пожароопасных свойств данных веществ.

3. Краткая характеристика карбоновых кислот: муравьиной, уксусной, акриловой, метакриловой, бензойной, стеариновой, олеиновой, линолевой и линоленовой.

4. Двухосновные карбоновые кислоты.

**Карбоновые кислоты**

Карбоновыми кислотами называют производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько углеродных атомов образуют карбоксильную группу или карбоксил: -C-OH, или –COOH

II

O

В этой сложной функциональной группе соединены друг с другом две простые кислородсодержащие группы: карбонильная С=О и гидроксильная (или окси группа) –ОН; отсюда и происходит название – карбоксильная группа. Водород гидроксильной группы, входящей в карбоксильную группу, обуславливает кислотные свойства карбоновых кислот; поэтому число карбоксильных групп характеризует основность кислоты. В молекулах одноосновных (монокарбоновых) кислот – одна карбоксильная группа, двухосновных (дикарбоновых) кислот – две карбоксильные группы.

Насыщенные одноосновные кислоты

Насыщенные кислоты являются производными насыщенных углеводородов. Высшие гомологи этих кислот впервые были выделены из природных жиров, поэтому их, а затем и все другие кислоты с открытой целью углеродных атомов назвали жирными кислотами.

Строение, изомерия, номенклатура

В строении и изомерии предельных одноосновных кислот наблюдается определенная аналогия со строением и изомерией альдегидов. Мы знаем, что последние, окисляясь, превращаются в кислоты с тем же углеродным скелетом. Карбоксильная группа, как и альдегидная, может быть образована лишь первичным углеродным атомом.

Для простейших кислот широко используются тривиальные названия, происходящие от названий природных продуктов, из которых та или иная кислота была впервые получена.

Простейший представитель гомологического ряда насыщенных одноосновных кислот – муравьиная кислота, она была впервые обнаружена в выделениях муравьев, откуда и происходит ее название. В молекуле муравьиной кислоты имеется единственный углеродный атом, который и образует карбоксильную группу, соединенную с атомом водорода: Н-С-ОН

II

муравьиная кислота О

В молекулах всех других одноосновных кислот карбоксильная группа соединена не с водородом, а с тем или иным углеводородным остатком; их строение можно представить общей формулой R-C-OH

II

O

Для насыщенных одноосновных кислот более точной является общая формула CnH2n+1COOH, показывающая, что в этих кислотах карбоксил соединен с остатками насыщенных углеводородов.

Следующий за муравьиной кислотой гомолог содержит два углеродных атома и называется уксусной кислотой, т.к. впервые эта кислота была получена в виде натурального уксуса. Уксусная кислота имеет такой же углеродный скелет, как и углеводород этан. Кислота с тремя углеродными атомами по скелету аналогична пропану; она называется пропионовой кислотой:

CH3-C-OH CH3-CH2-C-OH

II II

O O

уксусная кислота пропионовая кислота

Для гомологов с большим числом углеродных атомов возможна изомерия углеродного скелета. Так, состав С3Н7-СООН (4 углеродных атома) имеют уже две изомерные по углеродному скелету кислоты, которые называют масляными кислотами:

СН3

⏐

СН3-СН2-СН2-С-ОН СН3-СН-С-ОН

II II

О О

масляная кислота изомасляная кислота

Кислоты состава С4Н9-СООН с пятью углеродными атомами называются валериановыми кислотами; они существуют в виде четырех изомеров (одна кислота нормального строения, т.е. с неразветвленной цепью, и три кислоты изостроения).

Наибольшее значение обычно имеют кислоты с нормальной цепью углеродных атомов. Β таблице приведены тривиальные названия и формулы важнейших предельных одноосновных кислот нормального строения.

Предельные одноосные кислоты с нормальной цепью и их свойства.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Кислота | Формула | Тпл., °С | Ткип., °С | Константы  диссоциац. |
| Муравьиная | H—COOH | +8,25 | 100,5 | 21,4⋅10-5 |
| Уксусная | CH3—COOH | +16,6 | 118,5 | 1,76⋅10-5 |
| Пропионовая | CH3—CH2—COOH | -20,7 | 141,1 | 1,34⋅10-5 |
| Масляная | CH3—(CH2)2—COOH | -3,1 | 163,0 | 1,52⋅10-5 |
| Валериановая | CH3—(CH2)3—COOH | -34,5 | 186,0 | 1,50⋅10-5 |
| Капроновая | CH3—(CH2)4—COOH | -1,5 | 205,3 | 1,38⋅10-5 |
| Энантовая | CH3—(CH2)5—COOH |  |  |  |
| Лауриновая | CH3—(CH2)10—COOH | +44,3 | 225\* |  |
| Пальмитиновая | CH3—(CH2)14—COOH | +62,6 | 271\* |  |
| Маргариновая | CH3—(CH2)15—COOH | +60,8 | 277\* |  |
| Стеариновая | CH3—(CH2)16—COOH | +69,4 | 287\* |  |

\*При 100 мм рт.ст., т.е. при перегонке под уменьшенным давлением.

Рациональная номенклатура

Одноосновные кислоты более чем с двумя атомами углерода рассматривают как производные уксусной кислоты, образованные замещением атомов водорода в ее метильной группе углеводородного радикалами. Пропионовая кислота может быть названа метилуксусной, масляная – этилуксусная, изомасляная – диметилуксусной. Подобно альдегидам за основу рационального названия кислоты изостроения можно принять тривиальное название нормальной кислоты, соответствующей наиболее длинной цепи, включающей карбоксильный углерод. Например, изомасляная кислота может быть названа метилпропионовой.

Международная заместительная номенклатура

Кислоты называют, образуя прилагательное из заместительного названия, соответствующего по числу атомов углерода и по строению углеводорода. Так, заместительное название муравьиной кислоты–метановая кислота, уксусной - этановая, масляной – бутановая, изомасляной – 2-метилпропановая. Таким образом, для заместительных названий одноосных кислот характерно окончание – овая кислота. Нумерацию цепи всегда начинают от углерода, образующего карбоксильную группу, поэтому в названиях изомерных кислот цифру 1, относящуюся к карбоксильному углероду, не указывают. Например, два изомера валериановой кислоты по заместительной номенклатуре называют:

CH3 O O CH3

I II II I

4CH3—3CH—2CH2—1C—OH HO—1C—2CH—3CH2—4CH3

γ β α α β γ

3-метилбутановая к-та 2-метилбутановая к-та

3-метилбутановая кислотата иначе может быть названа изопропилуксусная или β-метилмасляная кислота, а 2-метилбутановая кислота –метилэтилуксусная или α-метилмасляная кислота. (Так должны быть названы эти кислоты по рациональной номенклатуре, если их рассматривать как производные уксусной кислоты, или если название производится от тривиального названия кислоты с нормальной цепью.)

**Кислотные остатки**

Остатки кислот, образованные отнятием гидроксильной группы карбоксила, общего строения R-C= O называют кислотными или ацильными

I

(от латинского слова acidum – кислота) остатками (ацилами). Названия их производят из корня латинского тривиального названия кислоты и окончания – ил. Так, остаток муравьиной кислоты (лат. acidum formicicum) называется формилом, уксусной (acidum aceficum) – ацетилом и т.д. Ниже сопоставлены важнейшие кислоты с формулами и названиями их остатков – ацилов:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Кислота | Остаток | Кислота | Остаток |
| H—COOH  муравьиная | H—CO—  формил | СH3(CH2)2-COOH  масляная | СH3(CH2)2-CO—  бутирил |
| CH3—COOH  уксусная | CH3—CO—  ацетил | (CH3)2CH—COOH  изомасляная | (CH3)2CH—CO—  изобутирил |
| CH3CH2—COOH  пропионовая | CH3CH2—CO—  пропионил | CH3(CH2)3-COOH  валериановая | CH3(CH2)3-CO—  валерил |

**Физические свойства предельных одноосновных кислот**

Первые три представителя предельных одноосновных кислот – жидкости с острым характерным запахом. Они смешиваются с водой во всех отношениях. Масляная кислота исследующие за ней гомологи – маслянистые, неприятно пахнущие жидкости, хуже растворимые в воде.

Высшие кислоты – твердые, не растворимые в воде вещества. В органических растворителях (спирт, эфир) большинство кислот растворяются хорошо.

Температуры кипения жирных кислот нормального строения закономерно возрастают по мере увеличения числа углеродных атомов. Установлено, что молекулы кислот ассоциированы подобно тому, как ассоциированы молекулы воды или спиртов. Низшие кислоты хорошо перегоняются с водяным паром, поэтому их обычно называют летучими жирными кислотами.

Температуры плавления одноосновных кислот по мере увеличения в их молекулах числа углеродных атомов в общем также возрастают; но при этом наблюдается следующая закономерность: кислоты с нормальной цепью, имеющие четное число углеродных атомов, плавятся обычно при более высокой температуре, чем предыдущий и последующий члены гомологического ряда, имеющие нечетное число углеродных атомов.

Химические свойства

Химические свойства карбоновых кислот определяются свойствами карбоксильной группы и связанного с ней углеводородного радикала, а также их взаимным влиянием. Мы рассмотрим реакции кислот: а) обусловленные подвижностью атома водорода в карбоксиле; б) основанные на способности гидроксильной группы карбоксила замещаться различными атомами или группами и в) реакции за счет связанного с карбоксилом углеводородного остатка.

А) Подвижность водорода карбоксильной группы

(диссоциация карбоновых кислот)

Подобно неорганическим кислотам карбоновые кислоты в водных растворах диссоциируют, образуя катионы водорода и анионы кислот (карбоксилатанионы):

R—COOH ←→ R—COO- + H+

карбоновая к-та анион кислоты

(карбоксилатанион)

Поэтому растворимые в воде карбоновые кислоты окрашивают лакмус в красный цвет, проводят электрический ток, имеют кислый вкус, т.е. являются электролитами и проявляют кислотные свойства.

Склонность карбоновых кислот к диссоциации обусловлена подвижностью водорода гидроксильной группы карбоксила. Мы уже знаем, что водород гидроксильной группы спиртов тоже подвижен и спирты в некоторой степени проявляют кислотные свойства. Однако в спиртах гидроксильная группа связана с насыщенным углеводородным остатком, и под его влиянием подвижность водорода в гидроксиле столь мала, что спирты являются более слабыми кислотами, чем вода (константы диссоциации спиртов ниже 10-16), и практически нейтральны. В кислотах же гидроксил непосредственно связан не с углеводородным остатком, а с карбонильной группой, под влиянием этой группы подвижность водорода в гидроксиле настолько увеличивается, что он способен к отщеплению в виде протона. Константы диссоциации карбоновых кислот значительно больше констант диссоциации спиртов и достигают порядка 10-4-105.

Влияние карбонильной группы на кислотные свойства гидроксила в карбоксиле объясняется смещением π-электронов ее двойной связи к карбонильному кислороду (I):

Oδ- O O1/2-

R →δ+C R—C R—C

O H O-: O1/2-

I II III

Частичный положительный заряд (б+) карбонильного углерода компенсируется сдвигом электронов в связи С—О, что вызывает резкое смещения пары электронов в связи О—Н. Это и обуславливает значительно большую подвижность гидроксильного водорода в кислотах, чем в спиртах, возможность его ионизации. С отрывом иона Н+ образуется карбоксилатанион, отрицательный заряд которого в результате электронных смещений, показанных схемой (II), равномерно распределяется между обоими атомами кислорода. Таким образом, связи между атомом углерода и двумя атомами кислорода выровнены, т.е. являются промежуточными между простой и двойной связями; это представлено схемой (III). Поэтому в уравнениях ионных реакций карбоксилатанион правильнее изображать неразвернутой формулой R-COO- (минус относится ко всему аниону).

Способность карбоновых кислот к диссоциации зависит и от влияния связанного с карбоксилом углеводородного радикала. В таблице приведены константы диссоциации карбоновых кислот; самой сильной одноосновной карбоновой кислотой является муравьиная, в которой карбоксил не связан с радикалом. Кислоты, содержащие в соединении с карбоксилом предельные углеводородные остатки, значительно слабее муравьиной кислоты. Это объясняется электродонорными свойствами алкильных остатков; они вызывают смещение электронов связи R-C, как показано выше в схеме (I). А это в свою очередь в некоторой степени компенсирует положительный заряд карбонильного углерода и, следовательно, уменьшает его влияние на гидроксильную группу.

По сравнению с большинством неорганических кислот насыщенные карбоновые кислоты являются слабыми кислотами. Как мы увидим дальше, введение в радикал кислоты некоторых атомов или групп атомов может значительно повысить способность органических кислот к диссоциации.

Образование солей

При взаимодействии с основаниями (реакция нейтрализации), с окислами или с активными металлами водород карбоксильной группы кислоты замещается на металл и образуются соли карбоновых кислот. Например:

СH3—C—OH + NaOH → CH3—C—ONa + H2O

II II

O О

уксусная кислота уксуснокислый натрий (ацетат Na)

СH3—C—OH + NH4OH (или NH3) → CH3—C—ONH4 + H2O

II II уксуснокислый

O O аммоний

Соли карбоновых кислот и щелочных металлов как соли, образованные слабыми кислотами, сильно подвергаются гидролизу и в водных растворах имеют щелочную реакцию:

CH3—C—ONa + H2O ←→ CH3—C—OH + NaOH

II II

О O

Более сильные минеральные кислоты вытесняют карбоновые кислоты из их солей:

CH3—C—ONa + HCl ←→ CH3—C—OH + NaCl

II II

O О

В) Реакции замещения гидроксила в карбоксиле (образование функциональных производных карбоновых кислот)

Гидроксильная группа в карбоксиле кислот может быть замещена различными атомами или группами (Х); образующиеся при этом вещества обычно называют функциональными производными карбоновых кислот; строение их может быть представлено общей формулой R—C—X

II

O

Мы кратко рассмотрим образование и свойства таких производных кислот, или галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры.

**Образование галогенангидридов и их свойства**

Гидроксил карбоксильной группы может быть замещен галогеном; при этом образуются галогенангидриды карбоновых кислот. Наиболее часто применяются хлорангидриды; они образуются, например, при действии на кислоты пятихлористого фосфора PCl5:

R—C—OH + PCl5 → R—C—Cl + POCl3 + HCl

II II

O O

В галогенангидридах галоген соединен с радикалом кислоты – ацилом, поэтому их иначе называют галогенацилами или ацилгалогенидами. В частности, хлорангидрид уксусной кислоты называется хлористым ацетилом или ацетилхлоридом. Он представляет собой бесцветную дымящую на воздухе жидкость с Ткип. 55 оС; d420= 1.105

Галогенангидриды – очень реакционноспособные вещества; их применяют для разнообразных синтезов, при которых галоген обменивается на различные группы и образуются другие производные кислот. При действии воды происходит гидролиз галогенангидридов и они разлагаются, образуя карбоновую кислоту и галогеноводород:

R—C—Cl + HOH → R—C—OH + HCl

II II

O O

С хлорангидридами низших кислот реакция протекает уже на холоду, обычно бурно, с выделением тепла.

Образование ангидридов и их свойства

При отщеплении молекулы воды от двух молекул кислоты образуются ангидриды карбоновых кислот. Реакция протекает под влиянием катализатора, над которым пропускают пары кислот, и может быть в общем виде представлена схемой:

R—C—OH + HO—C—R → R—C—O—C—R + H2O

II II II II

O O O O

кислота кислота ангидрид

Как видно из общей формулы, ангидриды представляют собой производные кислот, состоящие из двух соединенных через кислород кислотных остатков (ацилов).

Ангидриды получают также действием галогенангидрида кислоты на соль той же кислоты:

R—C—Cl + NaO—C—R → R—C—O—C—R + NaCl

II II II II

O O O O

хлорангидрид соль ангидрид

Большое практическое значение имеет ангидрид уксусной кислоты, или уксусный ангидрид (ацетангидрид). Он может быть получен из хлористого ацетила и ацетата натрия:

СH3—C—Cl + NaO—C—CH3 → CH3—C—O—C—CH3 + NaCl

II II II II

O O O O

хлористый ацетил ацетат натрия ацетангидрид

В настоящее время уксусный ангидрид получают действием уксусной кислоты на кетен:

CН2=С=О + НО—С—СН3 ⎯→ СН3—С—О—С—СН3

кетен II II II

O O О

уксусная кислота уксусный ангидрид

Уксусный ангидрид – бесцветная жидкость с острым раздражающим запахом, Ткип. 140 оС, d20=1,079.

Ангидриды кислот, подобно галогенангидридам, очень реакционноспособны; они разлагаются соединениями с активны водородом, образуя производное кислоты и свободную кислоту. При действии воды ангидриды гидролизуются на две молекулы кислоты (а), под действием аммиака образуются соответствующие амины (б), воздействием спирта можно получить соответствующий сложный эфир (в):

(а) R—C—O—C—R + HOH → R—C—OH + HO—C—R

II II II II

O O O O

(б) CH3—C—O—C—CH3 + NH3 → CH3—C—NH2 + CH3—C—OH

II II II II

O O O O

уксусный ангидрид (ацетангидрид) ацетамид уксусная кислота

(в) CH3—C—O—C—CH3 + НО—СН3 → CH3—C—O—СН3 + CH3—C—OH

II II II II

O O O метилацетат O

Образование сложных эфиров

Сложными эфирами называют производные карбоновых кислот, образовавшиеся в результате замещения гидроксильной группы в карбоксиле кислоты на остаток спирта —OR. Общая формула сложных эфиров

R—C—O—R'

II

O

Их можно рассматривать и как соединения, в которых радикал кислоты (ацил) связан через кислород с углеводородным радикалом (алкилом).

Сложные эфиры могут быть получены путем реакции этерификации – при непосредственном взаимодействии кислоты со спиртом.

Образование амидов и их свойства

Амидами называют производные карбоновых кислот, образующиеся в результате замещения гидроксила в карбоксиле кислоты на одновалентный остаток аммиака – аминогруппу –NH2. Общая формула амидов R—C—NH2

II

O

Амиды могут быть получены нагреванием сухих аммониевых солей карбоновых кислот; при этом выделяется вода и образуется амид:

CH3—C—ONH4 → CH3—C—NH2 + H2O

II II

O O

уксуснокислый аммоний амид уксусной кислоты

(ацетат аммония) (ацетамид)

Другой способ заключается в действии аммиака на галогенангидриды и ангидриды кислот:

СH3—CH2—C—Cl + H—NH2 → CH3—CH2—C—NH2 + HCl

II II

O O

хлорангидрид аммиак амид пропионовой кислоты

пропионовой кислоты (пропионамид)

Только амид муравьиной кислоты (формамид) HCONH2 – жидкость, остальные амиды – твердые вещества.

Амиды легко гидролизуются при нагревании с водой, особенно в присутствии минеральных кислот или оснований; при этом образуется кислота и выделяется аммиак:

R—C—NH2 + H—OH → R—C—OH + NH3

II II

O O

При нагревании амидов с P2O5 или с другими водоотнимающими средствами выделяется молекула воды и образуются нитрилы кислот – соединения, содержащие в молекулах вместо карбоксильной группы остаток синильной кислоты H—C≡N – так называемую нитрильную группу - —C≡N:

t; Р2О5

R—C—NH2 ⎯⎯⎯→ R—C≡N + H2O

II

O

Нитрилы при гидролизе образуют соответствующие им по числу углеродных атомов карбоновые кислоты и имеют большое значение для их синтеза.

В) Реакции за счет углеводородного радикала

Галогенирование карбоновых кислот

Галогены могут замещать водород в углеводородных радикалах кислот, образуя галогенкарбоновые кислоты; при этом под влиянием карбоксильной группы наиболее легко замещаются атомы водорода в α-положении к этой группе, т.е. при соседнем с карбоксилом углеродном атоме:

γ β α

СH3—CH2—CH2—COOH + Br2 → CH3—CH2—CHBr—COOH + HBr

масляная кислота α-броммасляная к-та

Возможно и более глубокое замещение водорода. Так, при действии хлора на уксусную кислоту все атомы водорода метильной группы постепенно замещаются на хлор; в результате образуются хлоруксусные кислоты:

CH3—COOH + Cl2 → CH2Cl—COOH + HCl

уксусная к-та монохлоруксусная к-та

CH2Cl—COOH + Cl2 → CHCl2—COOH + HCl

дихлоруксусная к-та

CHCl2—COOH + Cl2 → CCl3—COOH + HCl

Трихлоруксусная к-та

Монохлоруксусная кислота (Тпл. 61,5 оС) и трихлоруксусная кислота (Тпл. 59 оС) – кристаллические вещества; дихлоруксусная кислота – жидкость (Ткип. 194 оС).

Галогенпроизводные кислоты дают все характерные для карбоксильной группы реакции, но в результате влияния, оказываемого на эту группу галогеном, они являются во много раз более сильными кислотами и приближаются в этом отношении к сильным неорганическим кислотам (Кдисс. = 1,4⋅10-3, 3,32⋅10-2 и 2,0⋅10-1 для моно-, ди- и трихлоруксусных кислот, соответственно).

**Способы получения одноосновных кислот**

Карбоновые кислоты часто встречаются среди природных продуктов как в свободном, так и особенно в виде сложных эфиров. При гидролизе последних образуется кислота и спирт:

R—C—O—R' + H—OH → R—C—OH + R'—OH

II II

O эфир O кислота спирт

В частности, таким путем получают высшие одноосновные кислоты при гидролизе жиров. Большое значение имеют синтетические способы получения кислот.

**Окисление углеводородов**

Непредельные углеводороды могут легко окисляться с распадом молекулы по месту двойной связи; в качестве продуктов окисления получаются и кислоты. Предельные углеводороды окисляются также с распадом молекулы, но значительно труднее, причем разрыв углеродной цепи может происходить в ее различных местах; поэтому в результате образуются сложные смеси карбоновых кислот. В настоящее время разработано каталитическое окисление предельных углеводородов кислородом воздуха при умеренных температурах. Например:

О2

СН3—СН2—СН3 ⎯⎯⎯⎯⎯→ СН3—СООН + НСООН

соли Са, Mn

Окисление первичных спиртов и альдегидов

Первичные спирты и альдегиды гладко окисляются, образуя карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов; при этом спирт окисляется в альдегид, а последний – в кислоту:

R—CH2 → R—CH → R—C—OH

I II II

OH O O

перв. спирт альдегид кислота

Можно использовать альдегиды, получаемые методом оксосинтеза. Таким образом, сырьем для получения кислот могут служить этиленовые углеводороды и окись углерода.

Гидролиз тригалогенпроизводных

При нагревании с растворами щелочей галогенпроизводных, у которых три атома галогена находятся при одном и том же атоме углерода, получаются карбоновые кислоты.

Cl 3NaOH OH О

СH3—CH2—C—Cl ⎯⎯→ CH3—CH2—C—OH → CH3—CH2—C—OH +

Cl -3NaCl неустойчивый OH пропионовая к-та H2O

1,1,1-трихлорпропан трехатомн. спирт

Промежуточно образуется трехатомный спирт с тремя гидроксилами при одном углероде; такие спирты сразу же выделяют воду, превращаясь в кислоту.

**Гидролиз нитрилов**

При действии солей синильной (цианистоводородной) кислоты на галогенпроизводные углеводородов образуются нитрилы кислот:

R—Cl + K—C≡N → R—C≡N + KCl

Нитрилы гидролизуются до карбоновых кислот. Эту реакцию можно представить следующим суммарным уравнением:

ОН О Н2О

R—C≡N + H2O → R—C=NН → R—C—NН2 ⎯⎯→

нитрил

→ R—C—OH + NH3

II

О кислота аммиак

При нитрильном синтезе получаются кислоты, содержащие на один углеродный атом больше, чем исходные галогенпроизводные, т.е. достигается наращивание углеродной цепи. Так, например, из хлорэтан может быть получена пропионовая кислота:

+K—C≡N +2H2 O

СН3—СН2—Cl ⎯⎯⎯→ CH3—CH2—C≡N ⎯⎯→ CH3—CH2—COOH

хлорэтан -KCl нитрил пропио- -NH3 пропионовая кислота

новой кислоты

Отдельные представители предельных одноосных кислот

Муравьиная кислота Н-СООН.

Безводная муравьиная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом. Технический продукт представляет собой нераздельно кипящую смесь с водой (Ткип. 107,3 оС), содержащую 77,5 % кислоты.

Как уже указано, муравьиная кислота в отличии от других кислот содержит в соединении с карбоксилом не углеводородный радикал, а водород, и из ее формулы видно, что в ней имеется как бы альдегидная группа >С=О, соединенная с гидроксилом. Поэтому, подобно альдегидам муравьиная кислота является сильным восстановителем и окисляется до угольной кислоты, разлагающейся с образованием СО2 и Н2О. В частности, она восстанавливает окись серебра (реакция серебряного зеркала):

Н-С-ОН + Ag2O ⎯⎯→ 2Ag + HO—C—OH → CO2 + H2O

⎥ ⎢ NH4 OH ⎥ ⎢

О О

муравьиная кислота угольная кислота

Под действием серной кислоты при нагревании муравьиная к-та разлагается, образуя окись углерода и воды:

Н-СООН ⎯⎯→ СО + Н2О

В природе свободная муравьиная кислота встречается в выделениях муравьев, в соке крапивы, в поте животных.

В промышленности муравьиную кислоту получают, пропуская окись углерода через нагретую щелочь:

NaOH + CO → H—COONa

муравьинокислый натрий

Из образовавшейся соли муравьиную кислоту выделяют действием разбавленной серной кислоты:

H—COONa + H2SO4 → H—COOH + NaHSO4

Применяют муравьиную кислоту при крашении тканей, в качестве восстановителя, в различных органических синтезах.

Уксусная кислота СН3-СООН

Безводная уксусная кислота – бесцветная жидкость с характерным острым запахом, ее иначе называют ледяной уксусная кислотой, т.к. она замерзает уже около +16 оС, образуя кристаллическую массу, напоминающую лед. Обычная крепкая уксусная кислота (уксусная эссенция) содержит 70-80 % кислоты.

Уксусная кислота – одно из наиболее давно известных органических веществ, в древности ее получали в виде уксуса при скисании вина. Она широко распространена в природе, содержится в выделениях животных, в растительных организмах, образуется в результате процессов брожения и гниения в кислом молоке, в сыре, при прогаркании масла и т.п. В промышленности уксусную кислоту получают следующими способами:

Из ацетилена (синтетическая уксусная кислота). Путем гидратации ацетилена по реакции Кучерова получают уксусный альдегид, последний кaталитически окисляют кислородом воздуха в уксусную кислоту. Схема процесса: НОН O2

СН≡СН ⎯⎯→ СН3—СН=О ⎯⎯→ СН3—СООН

ацетилен Hg уксусный альдегид кат. уксусная кислота

Исходным сырым для получения уксусной кислоты по этому способу фактически является уголь (С) и известь (СаО), т.к. из них в электрических печах получают карбид кальция (СаС2), а из последнего действием воды – необходимый для синтеза уксусной кислоты ацетилен. Этим способом в настоящее время получают основное количество уксусной кислоты.

Из этилена (синтетическая уксусная кислота).

PdCl2, CuCl2 O О2

СН2=СН2 ⎯⎯⎯⎯→ СН3—С—Н ⎯⎯→ СН3—СООН

H2O, O2 кат. уксусная кислота

Уксуснокислым брожением жидкостей, содержащих этиловый спирт (биохимическая уксусная кислота). Под влиянием бактерий Micoderma aceti («уксусного грибка»), зародыши которых в изобилии имеются в воздухе, этиловый спирт в разбавленном водном растворе (до 10%) окисляется кислородом воздуха в уксусную кислоту по следующему суммарному уравнению: О2

СН3—СН2—ОН ⎯→ СН3—СООН + Н2О

Этот процесс называется уксуснокислым брожением, он происходит при участии вырабатываемого «уксусным грибком» энзима и протекает сложным путем, через ряд промежуточных стадий. Обычно берут вино или пиво, которые при стоянии на воздухе, в результате окисления имеющегося в них спирта, постепенно «скисают» и превращаются в натуральный уксус. Последний содержит 5-8 % уксусной кислоты и в таком виде его употребляют в пищу, а также для приготовления маринадов (консервированных овощей, грибов, рыбы и т.п.). Путем дробной перегонки из уксуса можно получать уксусную эссенцию. Этим способом в настоящее время получают сравнительно небольшое количество уксусной кислоты.

Сухой перегонкой дерева (лесохимическая уксусная кислота). При сухой перегонке дерева одним из продуктов является водный слой, содержащий до 10 % уксусной кислоты. Его нейтрализуют известью, при этом образуется кальциевая соль уксусной кислоты (СН3СОО)2Са (древесный порошок), которую обрабатывают рассчитанным количеством серной кислоты, таким образом, выделяют концентрированную уксусную кислоту.

Окисление углеводородов нефти. Этот способ весьма перспективен и в последние годы приобретает все большее значение. Н.М. Эммануэлем предложен и разработан процесс прямого окисления бутана кислородом воздуха при 145 оС и 50 атм. по схеме:

Р, t, О2

2СН3-СН2-СН2-СН3 ⎯⎯⎯→ 2СН3СООН + СН3-СО-СН2-СН3 + 2Н2О

бутан уксусная кислота метилэтилкетон

Выход уксусной кислоты достигает 80 %, побочный продукт – метилэтилкетон. В качестве исходного можно использовать бутан из попутного нефтяного газа.

Уксусная кислота широко применяется в пищевой и химической промышленности, в производстве лекарственных веществ, для получения уксусного ангидрида и т.п. Уксусный ангидрид в свою очередь применяется в производстве пластических масс, искусственного шелка и др.

Бензойная кислота С6Н5СООН.

Кристаллизуется в виде бесцветных пластинок или игл, плавящихся при 121 оС, легко растворимых в спирте и эфире, но трудно растворимых в воде. В настоящее время бензойная кислота довольно широко применяется в промышленности красителей. Бензойная кислота обладает антисентическими свойствами и поэтому используется для консервирования пищевых продуктов. Значительное применение находят также различные производные бензойной кислоты.

С6Н5СООН можно получить:

1. Путем окисления самых различных производных бензола, имеющих одну боковую цепь, например, толуола, этилбензола, бензилового спирта и т.д.: С6Н5СН3 → С6Н5СООН

2. Из бензонитрила, который для этого гидролизуют кислотой или щелочью: 2Н2 О

С6Н5СN ⎯⎯→ С6Н5СООН + NH3

Высшие жирные кислоты и их соли (мыла)

Важнейшими представителями высших предельных одноосновных кислот являются пальмитиновая (С15Н31СООН) и стеариновая (С17Н35СООН) кислоты. Обе они имеют нормальную (неразветвленную) цепь углеродных атомов и представляют собой бесцветные твердые воскообразные вещества. Эфиры этих кислот с глицерином – основная составная часть различных, главным образом твердых, жиров и масел, пальмитиновая кислота в виде эфиров с высшими спиртами входит в состав пчелиного воска и т. н. спермацета (эфир пальмитиновой кислоты и цетилового спирта С15Н31-СО-ОС16Н33), добываемого из головы морского животного кашалота. Путем гидролиза жиров, масел и воска высшие жирные кислоты могут быть получены в свободном виде. Твердая смесь стеариновой и пальмитиновой кислот, отделяемая путем отжима от жидких кислот, называется стеарином, последний применяют для изготовления свечей.

Пальмитиновая и стеариновая кислоты, так же как и другие представители высших кислот, хорошо растворимы в органических растворителях (спирт, эфир и др.) и совершенно не растворимы в воде. Однако они растворяются в водных растворах щелочей (KOH, NaOH, Na2CO3 и др.), т.к. образуют растворимые в воде соли щелочных металлов. Например:

C15H31COOH + NaOH → C15H31COONa + H2O

пальмитиновая к-та пальмитат натрия

C17H35COOH + KOH → C17H35COOK +H2O

стеариновая к-та стеарат калия

Соли щелочноземельных металлов (Са, Ва и др.) не растворимы в воде, так же как соли тяжелых металлов (например, Рb).

**Мыла**

Огромное значение в народном хозяйстве имеют натриевые и калиевые соли высших жирных кислот. Обычное твердое мыло представляет собой смесь натриевых солей различных кислот, главным образом пальмитиновой и стеариновой: С15Н31СООNa (пальмитат натрия) и С17Н35СООNa (стеарат натрия). Калиевые мыла – жидкие.

Получают мыла главным образом исходя из растительных и животных жиров (жировые мыла).

Моющая способность мыл связана с рядом сложных, вызываемых действием мыла, коллоидно-химических процессов. Главное заключается в том, что мыла являются ПАВами – они резко снижают поверхностное натяжение воды, вызывают смачивание частиц или поверхносстей, обладающих водоотталкивающим действием, способствуют образованию устойчивой пены. Молекулы мыла, адсорбируясь на поверхности мельчайших капелек жиров или твердых частичек, загрязняющих тот или иной предмет или материал, удерживают их во взвешенном состоянии, т.е. образуют устойчивые эмульсии или суспензии. В виде последних жиры и грязь выводятся с поверхности и из пор ткани или др. материалов и предметов. Кроме того, мыла являясь солями слабых кислот и сильных оснований подвергаются гидролизу. Например:

C15H31COONa + HOH ↔ C15H31COOH + NaOH

Поэтому растворы мыл имеют щелочную реакцию, что также способствует эмульгированию жиров.

В жесткой воде моющая способность мыл резко снижается, растворимые натриевые или калиевые соли высших жирных кислот вступают в обменную реакцию с имеющимися в жесткой воде растворимыми кислыми карбонатами щелочноземельных металлов, главным образом кальция:

2C15H31COONa + Ca(HCO3)2 → (C15H31COO)2Ca + 2 NaHCO3

Получающиеся при этом нерастворимые кальциевые соли высших жирных кислот образуют осадки.

Огромные количества мыл применяют в быту для гигиенических целей, для стирки и т.п., а также в различных отраслях промышленности, особенно для мытья шерсти, тканей и других текстильных материалов.

**Синтетические моющие средства**

Производство мыл требует большого расхода животных и растительных жиров. Поэтому все большее практическое применение находят синтетические моющие средства. Это различные композиции, активной основой которых являются изготовляемые путем синтеза из непищевого сырья разнообразные ПАВ. Синтетические моющие средства – ценные заменители мыл, получаемые из жиров.

Синтетические моющие вещества (детергенты) по ряду свойств превосходят жировые мыла. Последние, например, дают в воде щелочную реакцию и не могут быть использованы в кислом растворе, тогда как многие синтетические моющие вещества не теряют своего действия и в кислой среде. Они не разрушают шелковые и шерстяные волокна; их моющая способность не снижается в жесткой воде.

Удобно использовать синтетические моющие средства для мытья оборудования, коммуникаций и емкостей в пищевой промышленности, посуды в предприятиях общественного питания и в быту. Однако обязательное условие такого применения – безвредность синтетических моющих средств и практически полная смываемость их с поверхности, подвергаемой мытью.

Различают два типа моющих веществ: а) ионогенные вещества – при растворении в воде они диссоциируют на ионы; б) неионогенные вещества – на ионы не диссоциируют.

К ионогенным моющим веществам относятся прежде всего различные алкилкарбонаты, т.е. соли высших органических кислот состава CnH2n+1COONa, в т.ч. и обычные жировые мыла. В производстве синтетических алкилкарбонатов используют кислоты, содержащие от 10 до 18 и более углеродных атомов, получаемые, например, окислением высших углеводородов нефти или путем оксосинтеза. Большое значение имеют алкилсульфаты R—O—SO2ONa – соли алкилсерных кислот, являющихся неполными эфирами серной кислоты и высших спиртов (R содержит 11 атомов углерода и более), а также алкилсульфонаты R—SO2ONa и алкиларилсульфонаты R—C8H4—SO2ONa – соли сульфокислот соответственно жирного ряда (R содержит цепь из 8-20 атомов углерода) и ароматического ряда. Сырьем для получения алкилсульфонатов; алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов служат различные продукты переработки нефти и каменного угля, а также высшие спирты, получаемые путем оксосинтеза и т.п.

К неионогенным моющим веществам относятся соединения с различными относительно высокими молекулярными весами, содержащие гидроксильные и эфирные группы, придающие им растворимость в воде и поверхностно-активные свойства. Примером могут служить продукты взаимодействия высших спиртов с окисью этилена по схеме:

R-OH + CH2-CH2 ⎯→ R-O-CH2-CH2-OH

О эфирэтиленгликоля

R-O-CH2-CH2-OH + n CH2-CH2 ⎯→ R-O-CH2-CH2-[-O-CH2-CH2-]n-OH

O эфир полиэтиленгликоля

Соединения этого типа представляют собой эфиры полигликолей. Радикал R может содержать, например, 18 углеродных атомов. В зависимости от числа молекул окиси этилена, введенных в реакцию (n=6-8, 10-15 или 20-30), получают ПАВы различных назначений (моющие средства для шерсти, искусственного шелка, хлопка, посудомоечных машин; эмульгаторы масел и т.п.).

Непредельные одноосновные кислоты

Непредельные кислоты являются производными непредельных углеводородов. Строение их отличается тем, что в соединенном с карбоксильной группой углеводородном радикале имеются кратные связи. Наибольшее значение имеют непредельные кислоты с кислоты с двойными связями. Эти кислоты, в зависимости от числа имеющихся в их молекулах двойных связей, содержат на два, четыре, шесть и т.д. атомов водорода меньше, чем соответствующие по числу углеродных атомов предельные кислоты, и их состав выражается общими формулами: CnH2n-1COOH (одна двойная связь), CnH2n-3COOH (две двойные связи).

**Номенклатура и изомерия**

Для наименования непредельных кислот чаще всего применяют тривиальные названия.

Первый представитель непредельных одноосновных кислот по углеродному скелету соответствует пропилену и называется акриловой кислотой: СH2=CH—C—OH

II

O (2-пропеновая кислота)

Следующие за ней кислоты содержат четыре углеродных атома и существуют уже виде трех изомеров:

CH3—CH=CH—C—OH CH2=C—C—OH CH2=CH—CH2—C—OH

II I II II

O CH3 O O

кротоновая кислота метакриловая к-та винилуксусная кислота

(2-бутеновая) (2-метил-2-пропеновая) (3-бутеновая)

В скобках даны названия кислот по международной заместительной номенклатуре. Эти названия производятся как прилагательные от заместительного названия непредельного углеводорода с таким же углеродным скелетом (цифрой 1 обозначается углерод карбоксильной группы).

Изомерия непредельных кислот обусловлена изомерией углеродного скелета (кротоновая и метакриловая кислоты) и изомерией положения двойной связи по отношению к карбоксилу (кротоновая и винилуксусная кислоты).

Непредельным кислотам с двойной связью, так же как и этиленовым углеводородам, свойственна еще и геометрическая, или цис-транс изомерия.

**Химические свойств**

Реакции карбоксильной группы

Все реакции предельных одноосновных кислот, обусловленные подвижностью водорода в карбоксиле и способностью гидроксила карбоксильной группы замещаться различными атомами или группами, свойственны и непредельным кислотам. В результате влияния, оказываемого кратной связью на карбоксильную группу, непредельные кислоты, особенно содержащие кратную связь в α-положении к карбоксилу, являются более сильными кислотами, чем предельные. Так, непредельная акриловая кислота (К=5,6⋅10-5) сильнее пропионовой кислоты (К=1,34⋅10-5).

Реакции в углеводородном радикале

Благодаря наличию в углеводородных радикалах непредельных кислот кратных связей, они вступают во все реакции присоединения по месту этих связей, свойственные непредельным углеводородам.

Присоединение водорода (реакции гидрирования)

В присутствии катализаторов (Pt, Ni) водород присоединяется по месту двойной связи и непредельные кислоты переходят в предельные. Например:

H2

CH2=CH—COOH ⎯→ CH3—CH2—COOH

акриловая кислота Ni пропионовая кислота

Процесс гидрирования, или, как его иначе называют, процесс гидрогенизации, имеет большое практическое значение, особенно для превращения высших непредельных жирных кислот в предельные; на этом основано превращение содержащих высшие непредельные кислоты жидких масел в твердые жиры.

Присоединение галогенов

Так же, как в случае непредельных углеводородов, галогены присоединяются по месту двойной связи непредельных кислот; в результате образуются галогензамещенные предельные кислоты. Например:

СH2=CH—COOH + Br2 → βCH2—αCH—COOH

I I

Br Br α,β-дибромпропионовая к-та

Реакции с бромом и иодом очень важны для качественного и количественного определения непредельных кислот. При взаимодействии с последними растворы этих галогенов теряют свою бурую окраску (обесцвечиваются), и это служит качественной реакцией на непредельные кислоты. Прибавляя растворы брома или иода до прекращения обесцвечивания, можно добиться полного насыщения всех кратных связей и по количеству израсходованного галогена определить количество кратных связей; на каждый моль кислоты с одной двойной связью расходуется 1 моль брома или иода.

Реакции окисления

В отличие от трудно окисляемых предельных кислот непредельные кислоты подобно непредельным углеводородам окисляются очень легко. Для качественного определения непредельных кислот удобна реакция с марганцевокислым калием KMnO4; растворы последнего при этом теряют свою фиолетовую окраску, на основании чего можно судить о непредельности кислоты. Например:

KMnO4 + H2O

CH2=CH—COOH ⎯⎯⎯⎯⎯→ CH2—CH2—COOH

акриловая кислота I I α,β-диоксипропионовая кислота

OH OH

При осторожном окислении по двойной связи присоединяются две гидроксильные (окси) группы и образуются диоксикислоты. При энергичном окислении непредельные кислоты распадаются по двойной связи.

Отдельные представители непредельных одноосновных кислот

Акриловая кислота CH2=CH—COOH.

Представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом; [Ткип. 140 оС; Тпл. 13 оС; d16=1,062]. Большое значение имеют эфиры акриловой к-ты, применяемые в производстве пластических масс. Нитрил акриловой кислоты -акрилонитрил CH2=CH—C=N применяют в производстве одного из видов синтетического каучука (СКН). В присутствии кaтализаторов акрилонитрил полимеризуется с образованием высокомолекулярной смолы полиакрилонитрила:

n CH2=CH ⎯→ —CH2—CH— n

I I

C≡N C≡N

Из полиакрилонитрила получают синтетическое волокно нитрон (или орлон) – один из видов искусственной шерсти. В текстильной промышленности его используют как непосредственно, так и в комбинации с др. волокнами – для выработки трикотажа, костюмных и различных технических тканей.

Метакриловая кислота (α-метилакриловая).

Ее формула CH2=C(CH3)-COOH. Представляет собой бесцветную жидкость с менее резким запахом, чем у акриловой кислоты; ( Ткип. = 161 оС, Тпл.=15 оС, d=1,015). Ценным продуктом является метиловый эфир метакриловой кислоты, применяемый для получения пластических масс (органического стекла).

Высшие непредельные кислоты

Наиболее важна олеиновая кислота C17H33COOH. Она имеет нормальную цепь и по числу углеродных атомов соответствует предельной стеариновой кислоте, но в связи с наличием одной двойной связи содержит на два атома водорода меньше. Двойная связь находится между 9-м и 10-м углеродными атомами. Таким образом строение олеиновой кислоты выражается формулой

10 9

CH3-(CH2)7-CH=CH-(CH2)7-COOH

В очищенном виде олеиновая кислота – масленистая жидкость; (Ткип. 223 оС (при 10мм), Тпл. 14 оС, d20=0,898).

В виде эфира с глицерином олеиновая кислота входит в состав почти всех жиров животного и растительного происхождения и может быть выделена при их гидролизе. Особенно высоко содержание олеиновой кислоты в оливковом («прованском») масле – до 80 %.

Присоединяя по месту двойной связи водород (в присутствии катализаторов Ni, Pt), олеиновая кислота превращается в стеариновую кислоту: CH3-(CH2)7-CH=CH-(CH2)7-COOH ⎯→ CH3(CH2)16-COOH

Калиевые и натриевые соли олеиновой кислоты (мыла) применяют в технике, например для мытья шерсти и др.

Такое же число углеродных атомов, как у стеариновой и олеиновой кислот, и нормальную цепь имеют две важные, еще более непредельные (по сравнению с олеиновой) кислоты – линолевая C17H31COOH (две двойные связи) и линоленовая C17H29COOH (три двойные связи).

Они имеют следующее строение:

13 12 10 9

CH3-(CH2)4-CH=CH-CH2-CH=CH-(CH2)7-COOH

линолевая кислота (Тпл. = – 5 оС)

16 15 13 12 10 9

CH3-CH2-CH=CH-CH2-CH=CH-CH2-CH=CH-(CH2)7-COOH

линоленовая кислота (Тпл.= 11 оС)

Обе кислоты в виде эфира с глицерином, подобно олеиновой кислоте, входят в состав многих растительных масел. Особенно много их в т.н. высыхающих маслах; например, в льняном масле – до 25 % линолевой и до 58 % линоленовой кислоты (линолевая и линоленовая кислоты – незаменимые высоконепредельные кислоты жиров, необходимы для профилактики и лечения склероза сосудов и гипертонии).

Двухосновные кислоты

Двухосновные карбоновые кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы, и поэтому их называют также дикарбоновыми кислотами. Различают предельные и непредельные двухосновные кислоты; первые являются производными предельных углеводородов, вторые – непредельных и содержат в молекулах двойные или тройные связи между углеродными атомами.

Строение и номенклатура

Наибольший интерес представляют предельные двухосновные кислоты с неразветвленной цепью углеродных атомов.

Названия двухосновных кислот, так же как и одноосновных, производят от названий природных продуктов, в которых та или иная кислота была впервые обнаружена.

Первый представитель предельных двухосновных кислот – щавелевая кислота впервые была выделена из сока щавеля; она содержит цепь из двух углеродных атомов. Следующий гомолог - малоновая кислота содержит цепь из трех атомов углерода. Далее – янтарная и глутаровая кислоты.

HO—C—C—OH HO—C—CH2—C—OH

II II II II

щавелевая O O O O малоновая кислоты

HO—C—CH2—CH2—C—OH HO—C—CH2—CH2—CH2—C—OH

II янтарная к-та II II глутаровая к-та II

O O O O

По международной заместительной номенклатуре названия двухосновных кислот производят от названий углеводородов, имеющих такое же число углеродных атомов, как и цепь в молекуле кислоты, включая углеродные атомы обоих карбоксильных групп; к названию углеводорода добавляют окончание –диовая и слово кислота. Щавелевая кислота по заместительной номенклатуре – этандиовая кислота, малоновая – пропандиовая, янтарная – бутандиовая, глутаровая – пентандиовая и т. д. Эти названия мало употребительны и встречаются главным образом в справочной литературе.

Щавелевая кислота – единственная двухосновная кислота в которой две карбоксильные группы непосредственно соединены друг с другом (находятся рядом, т.е. в положении 1,2, или, иначе, α-положении). В углеродной цепи малоновой кислоты две карбоксильные группы уже разделены одним углеродным атомом (т.е. находятся в положении 1,3, или в β-положении друг к другу) и т.д. Взаимное расположение карбоксильных групп существенно сказывается на ряде свойств двухосновных кислот.

Свойства двухосновных кислот

Физические свойства. Двухосновные кислоты – кристаллические вещества, растворимые в воде; с возрастанием в их молекулах числа углеродных атомов растворимость уменьшается.

Химические свойства. По химическим свойствам двухосновные кислоты аналогичны одноосновным, но имеют ряд отличительных особенностей, обусловленных наличием в молекулах дух карбоксильных групп и их взаимным влиянием.

Диссоциация и образование солей. В водных растворах двухосновные кислоты подвергаются ступенчатой диссоциации:

HOOC—COOH ←→ HOOC—COO- + H+

щавелевая кислота анион I cтупени

HOOC—COO- ←→ -OOC—COO- + H+ анион II ступени

Способность к диссоциации у двухосновных кислот больше, чем у соответствующих по числу углеродных атомов одноосновных. Так щавелевая кислота весьма сильная кислота (первая Кдисс.=5,9⋅10-2), тогда как одноосновная уксусная кислота (тоже с двумя углеродными атомами) во много раз более слабая (К= 1,76⋅10-5). Диссоциация двухосновных кислот по второй ступени идет намного труднее, чем по первой (у щавелевой кислоты К"=6,4⋅10-5). Сила двухосновных кислот зависит от взаимного расположения карбоксильных групп в углеродной цепи: чем они более удалены друг от друга, тем кислота слабее. Поэтому щавелевая кислота (с карбоксильными группами в α-положении) является наиболее сильной двухосновной кислотой.

Двухосновные кислоты могут образовывать соли в результате замещения на металл либо в одной, либо в обоих карбоксильных группах и поэтому дают два ряда солей: кислые и средние соли. Например:

СOONa COONa щавелевокислый

I кислый щавелево- I натрий (средняя

COOH кислый натрий СOONa соль)

Функциональные производные двухосновных кислот. Так же как и в одноосновных кислотах, гидроксил в карбоксильных группах двухосновных кислот может быть замещен различными атомами или группами. Такое замещение может произойти либо только в одной, либо в обеих карбоксильных группах, и поэтому существуют два ряда производных двухосновных кислот: неполные и полные галогенангидриды, сложные эфиры, амиды и.т.д. Например:

Хлорангидриды Эфиры щавелевой Амиды щавелевой

щавелевой к-ты кислоты кислоты

O O O O O O

II II II II II II

C—Cl C—Cl C—OR C—OR C—NH2 C—NH2

I I I I I I

C—OH C—Cl C—OH C—OR C—OH C—NH2

II II II II II II

O O O O O O

Образование ангидридов и декарбоксилирование двухосновных кислот

Двухосновные кислоты с карбоксилами в положениях 1,4 и 1,5 даже при простом нагревании теряют молекулу воды в результате внутримолекулярного взаимодействия обеих карбоксильных групп за счет гидроксилов каждой из них, и образующиеся ангидриды имеют циклическое строение. Так из янтарной кислоты при нагревании получается циклический янтарный ангидрид с пятью атомами в цикле:

O O

II II

H2C—C H2C—C

OH ⎯→ O + H2O

OH

H2C—C H2C—C

II II

O O

янтарная к-та янтарный ангидрид

(Тпл. 182 оС) (Тпл. 120 оС)

Глутаровая кислота (Тпл. 97,5 оС) при нагревании превращает в циклический глутаровый ангидрид (Тпл. 56 оС), содержащий в цикле шесть атомов. Аналогично циклические ангидриды образуют гомологи и другие замещенные производные янтарной и глутаровой кислот, также содержащие карбоксильные группы соответственно в положениях 1,4 и 1,5.

Иначе ведут себя двухосновные кислоты с карбоксильными группами в положении 1,2 и 1,3. Они не образуют циклических ангидридов, а при нагревании разлагаются, выделяя за счет одной из карбоксильных групп молекулу СО2, и превращаются в одноосновные кислоты. Так, малоновая кислота при нагревании образует уксусную кислоту, а щавелевая – муравьиную:

HO—C—CH2—C—OH t CH3—C—OH + CO2

II II ⎯→ II

O O O

малоновая кислот уксусная кислота

Разложение карбоновых кислот, при котором они с выделением СО2 теряют карбоксильную группу, называется реакцией декарбоксилирования.

Способы получения двухосновных кислот

Синтезы двухосновных кислот аналогичны синтезам одноосновных кислот.

Окисление двухатомных спиртов (гликолей)

Гликоли с двумя первичными спиртовыми группами окисляются в двухосновные кислоты. В качестве одного из промежуточных продуктов образуются диальдегиды. Например:

СH2—OH О CH=O O COOH

I → I → I

CH2—OH CH=O COOH

Кислоты, полученные этим способом, содержат то же число углеродных атомов, что и исходный гликоль.

Гидролиз нитрилов

При действии солей синильной кислоты на дигалогенпроизводные образуются динитрилы двухосновных кислот; последние при гидролизе превращаются в двухосновные кислоты. Например:

Сl 2KCN C≡N +4HOH COOH

CH2 ⎯⎯→ CH2 ⎯⎯→ CH2

Cl -2KCl C≡N -2NH3 COOH

дихлорметан динитрил малоновая

кислоты кислота

Таким образом, получаются кислоты с большим числом углеродных атомов, чем в исходном дигалогенпроизводном (наращивание цепи).

**Список литературы**

Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии. М., Высшая школа,

1975. 510 с.

Нечаев А.П. Органическая химия. М., Высшая школа, 1976. 288 с.

Артеменко А.И. Органическая химия. М., Высшая школа, 2000. 536 с.

Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М., Высшая школа, 1999. 768 с.

Ким А.М. Органическая химия. Новосибирск, Сибирское университетское издательство, 2002. 972 с.