

Лекция 3

Карбоновые кислоты и их производные – 1

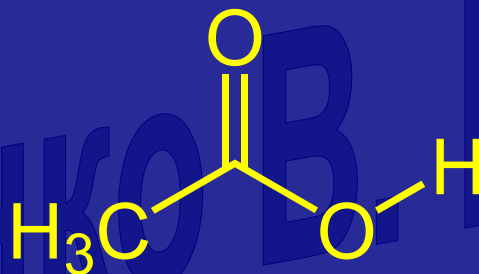
Настоящее всегда чревато будущим.

Г. Лейбниц

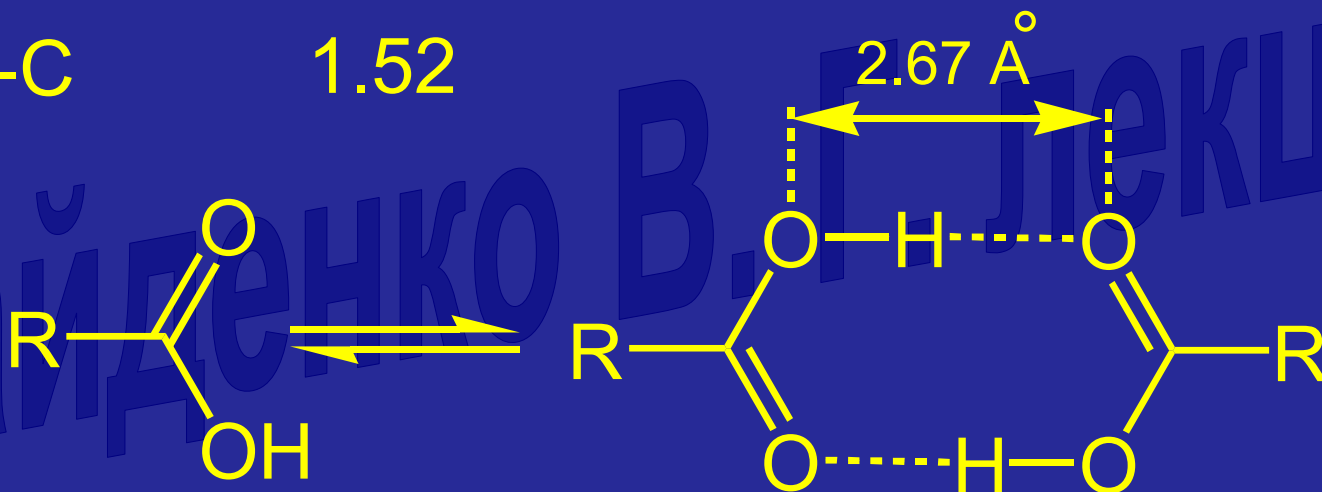
www.chem.msu.su/rus/teaching/nen

- ◆ Карбоновые кислоты и их производные. Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация. Кислотность, ее зависимость от индуктивных эффектов заместителей, от характера и положения заместителей в алкильной цепи и бензольном ядре.
- ◆ Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтезы на основе малонового и ацетоуксусного эфиров. Получение муравьиной и уксусной кислот.
- ◆ Карбонилирование карбокатионов, синтез адамантанкарбоновой кислоты из адамантана
- ◆ Декарбоксилирование карбоновых кислот Галогенирование кислот по Гелю-Фольгарду-Зелинскому. Реакция Бородина-Хунсдиккера. Пиролитическая кетонизация, электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе.

Карбоновые кислоты



Длина связи Å°		Валентный угол $^\circ$	
C=O	1.25	C-C=O	119
C-O	1.31	O-C=O	122
O-H	0.95	C-C-O	119
C-C	1.52		



Спектральные данные

$^1\text{H NMR}$: 10-12 ppm

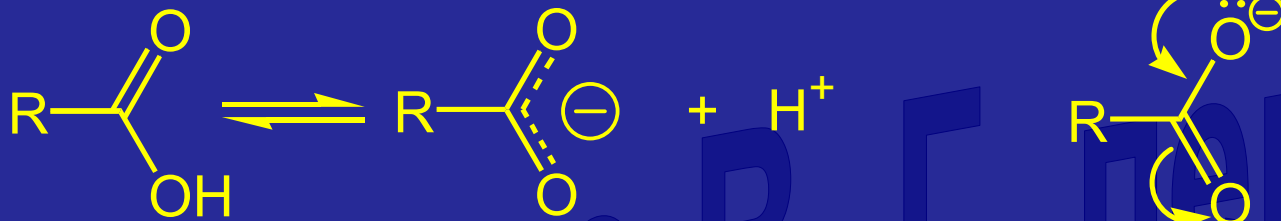
^{13}C : 170-185 ppm

IR: CO 1750-1765 cm^{-1} (mono),

OH 3550 cm^{-1} (mono),

CO 1710-1720 cm^{-1} (dimer);

OH 2500-3000 cm^{-1} (dimer);

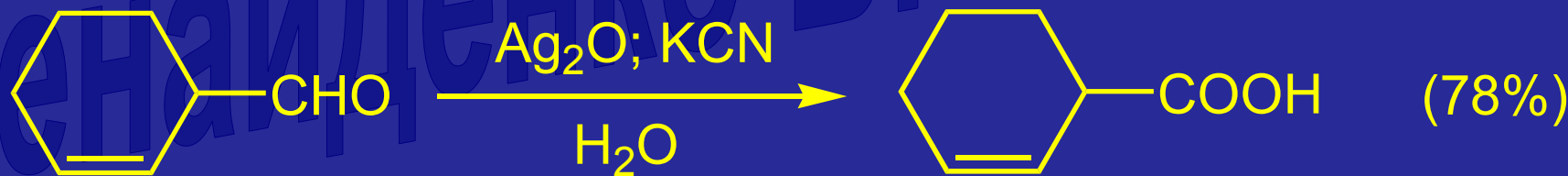
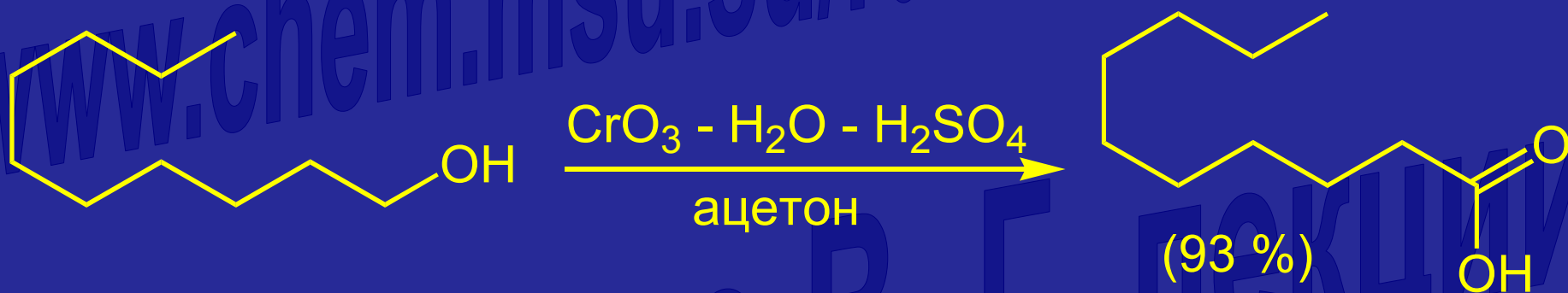
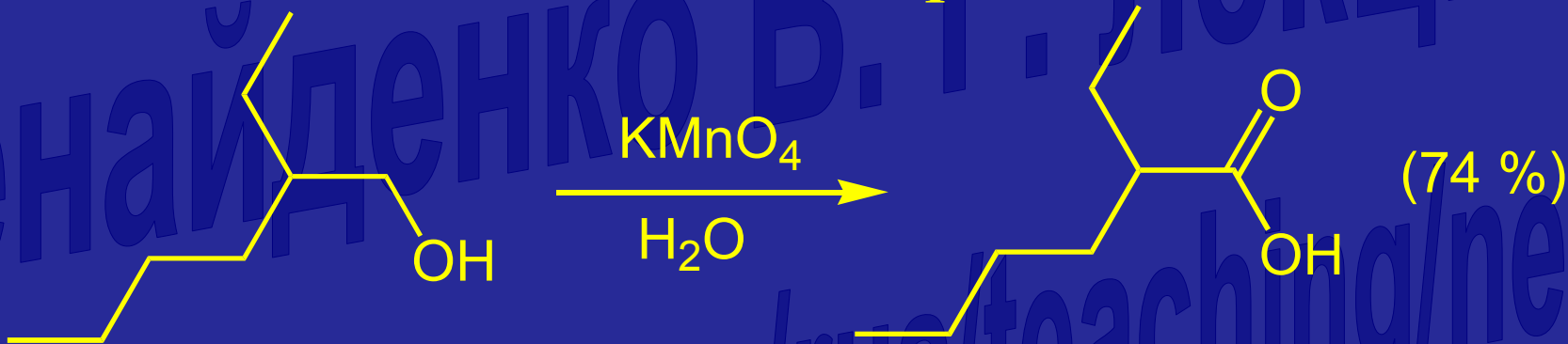


Величины pK_a некоторых карбоновых кислот в воде при 25 °С

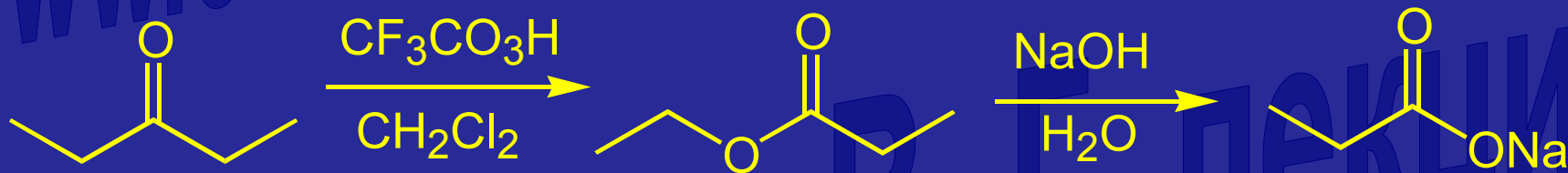
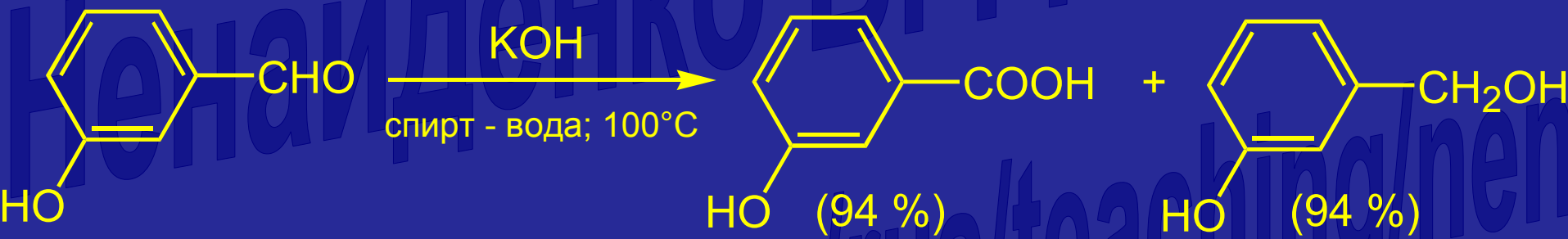
Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
CH_3COOH	4.74	HCOOH	3.75
CF_3COOH	0.23	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4.87
CCl_3COOH	0.64	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4.20
CHCl_2COOH	1.26	<i>n</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	4.00
CH_2ClCOOH	2.86	$\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$	1.75
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1.88	<i>o</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	2.17
$\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1.48	<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	3.43

Получение карбоновых кислот

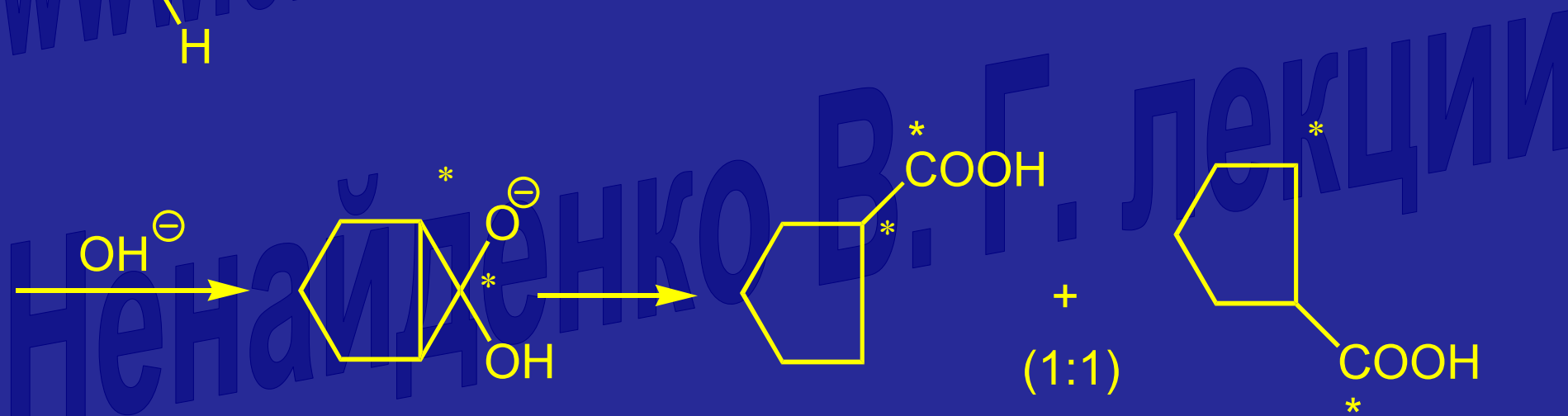
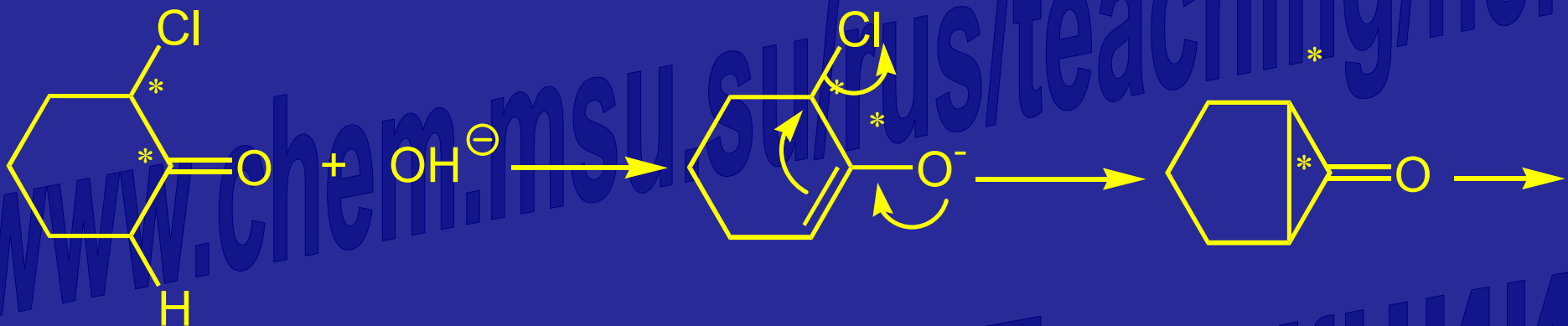
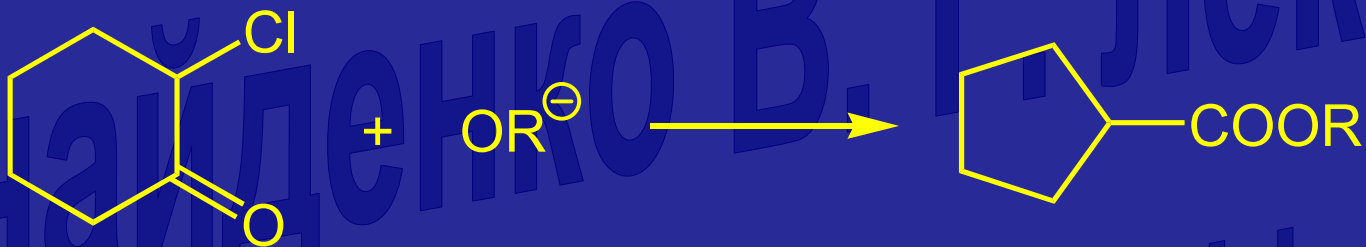
Окисление спиртов



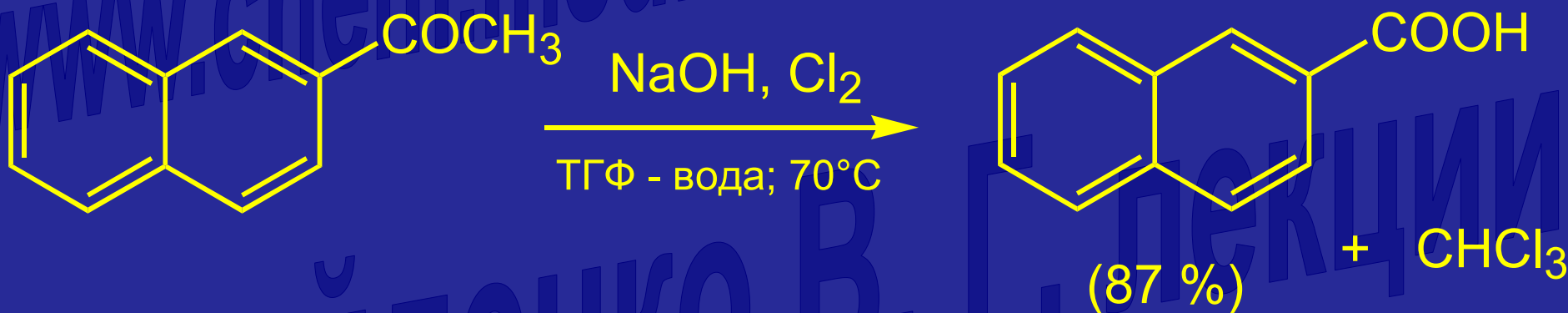
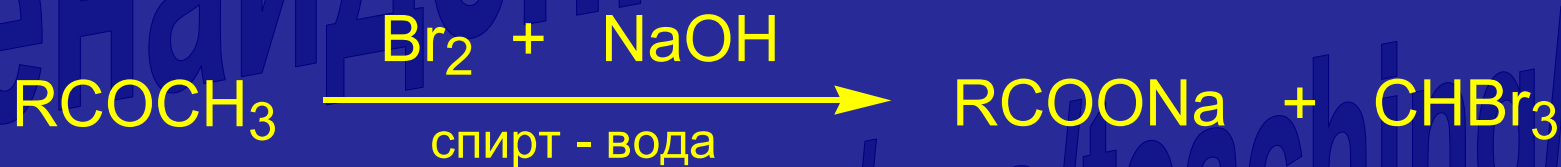
Реакции Каницарро и Байера-Виллигера



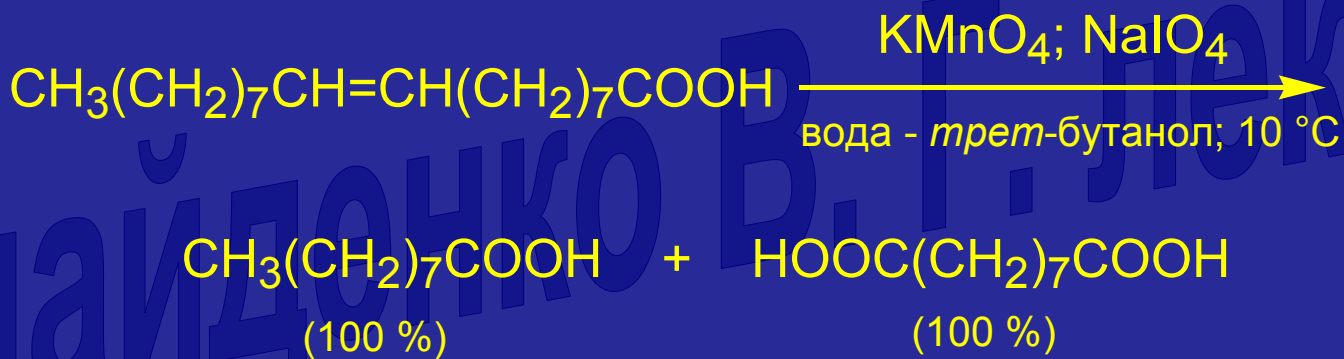
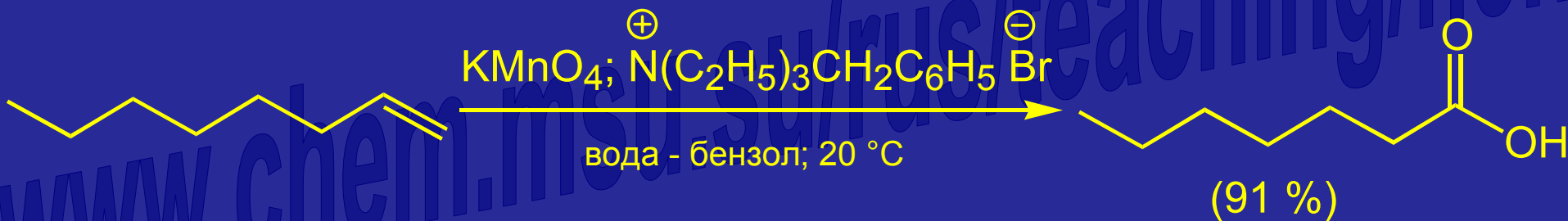
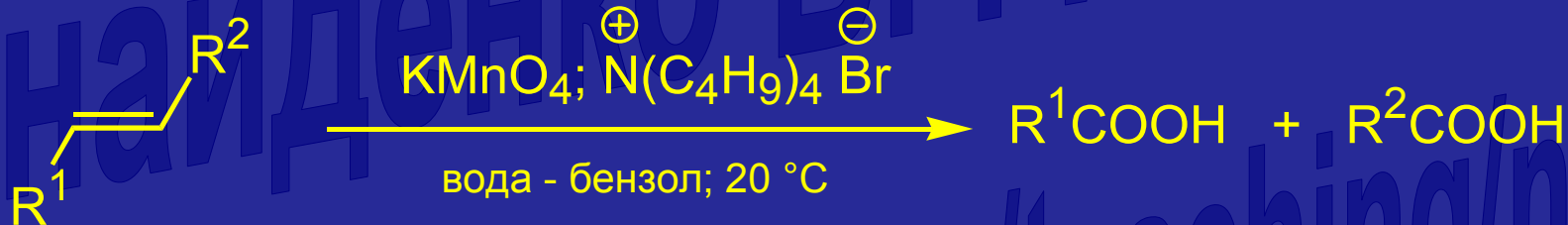
Перегруппировка Фаворского



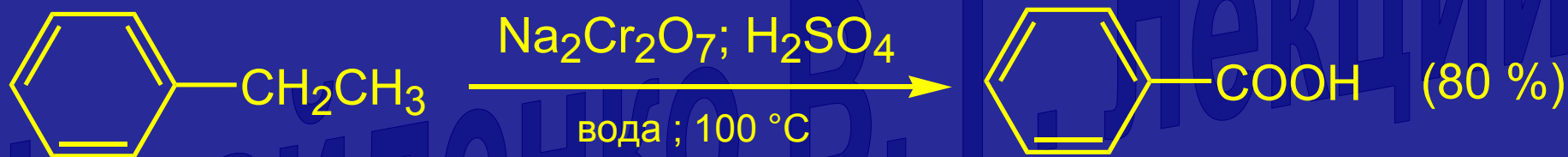
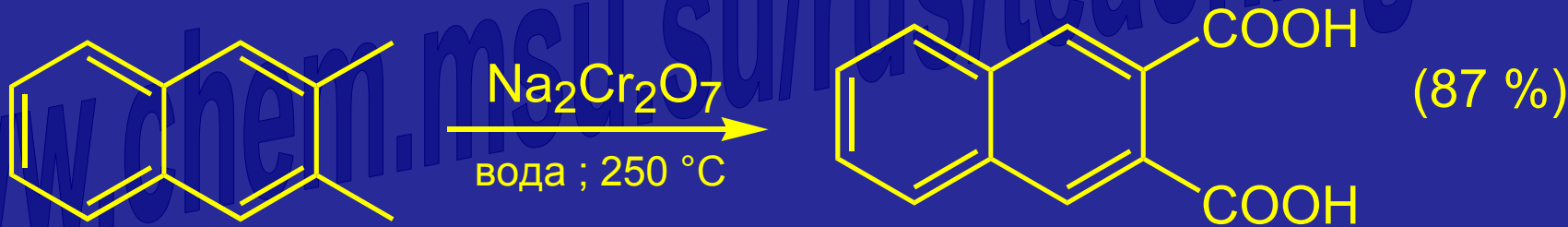
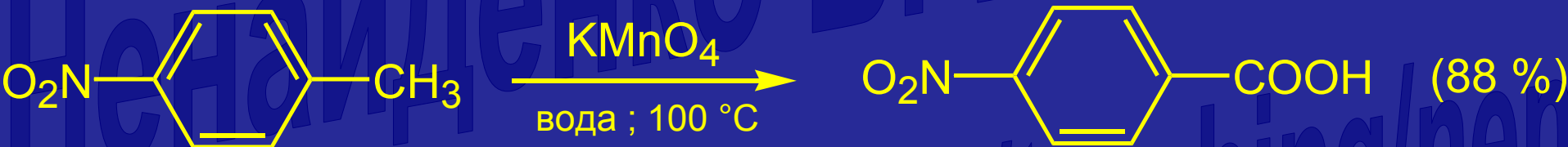
Галоформное расщепление



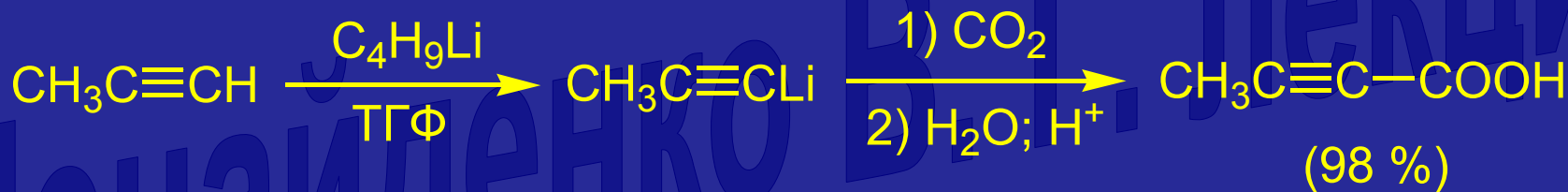
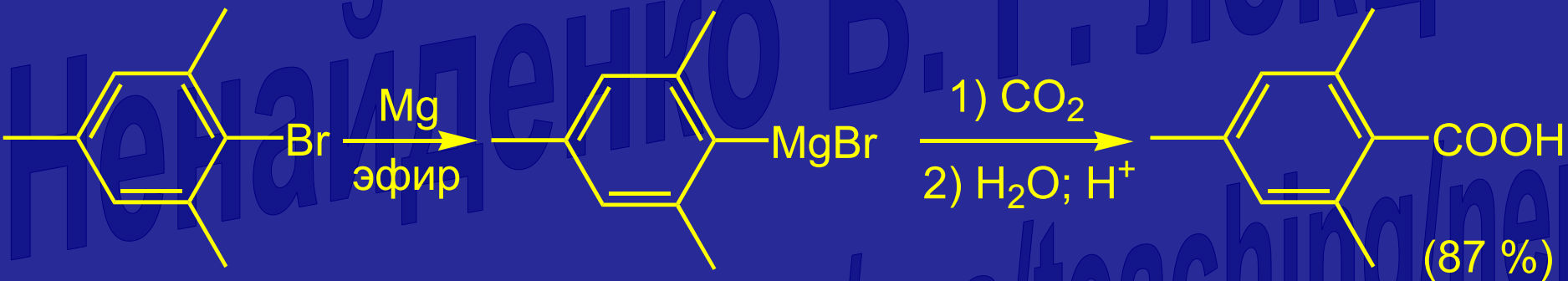
Окислительное расщепление алкенов



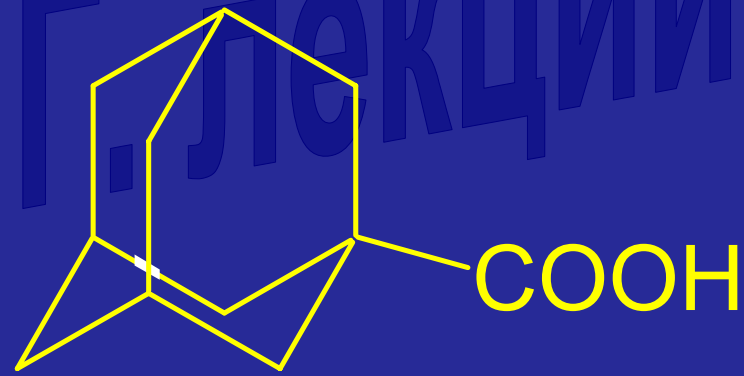
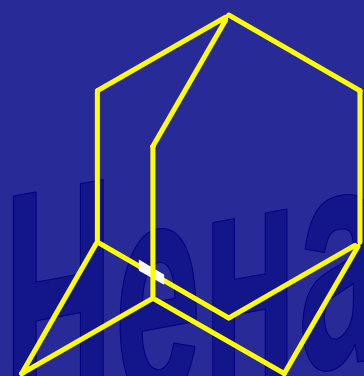
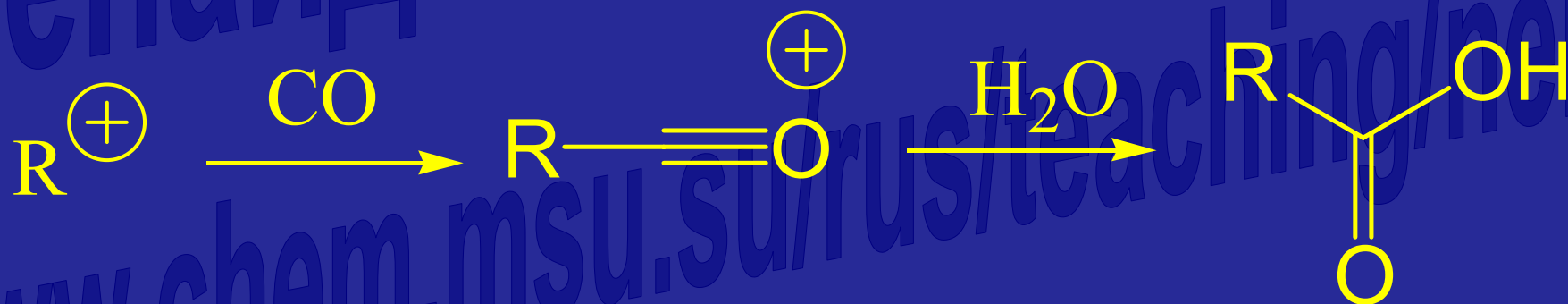
Окисление боковой цепи аренов

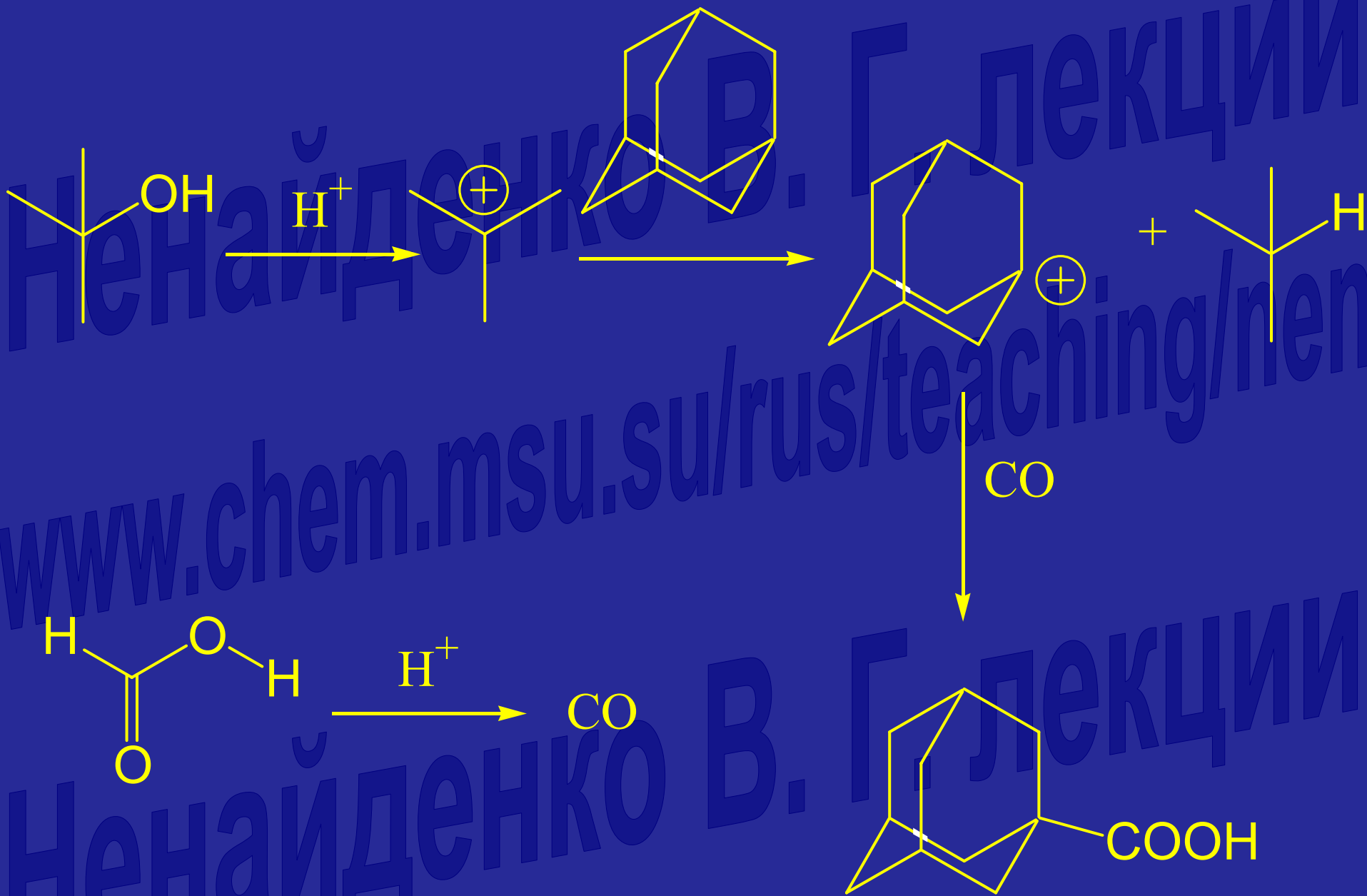


Карбоксилирование металорганических соединений

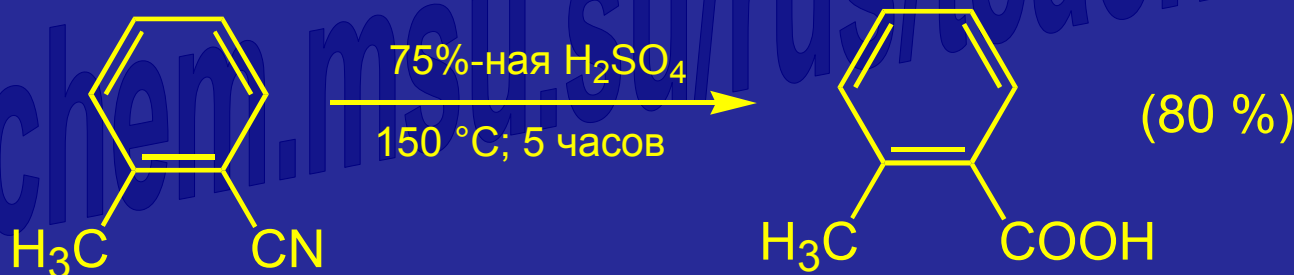
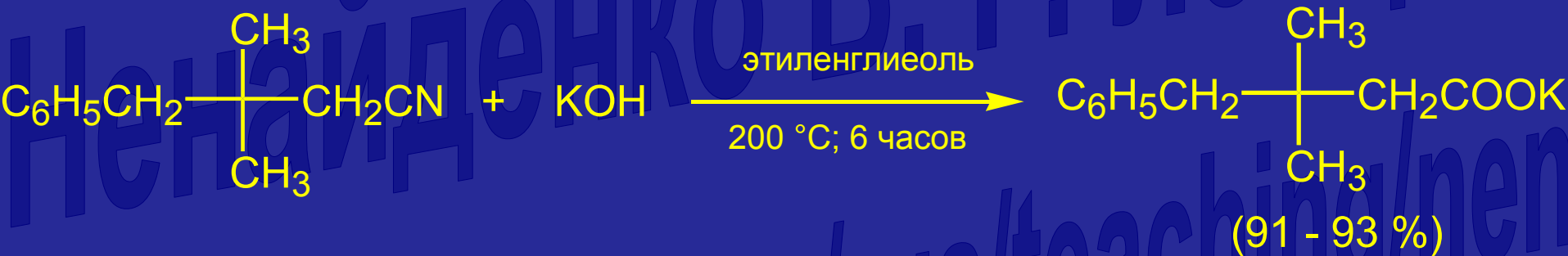


Карбонилирование карбокатионов

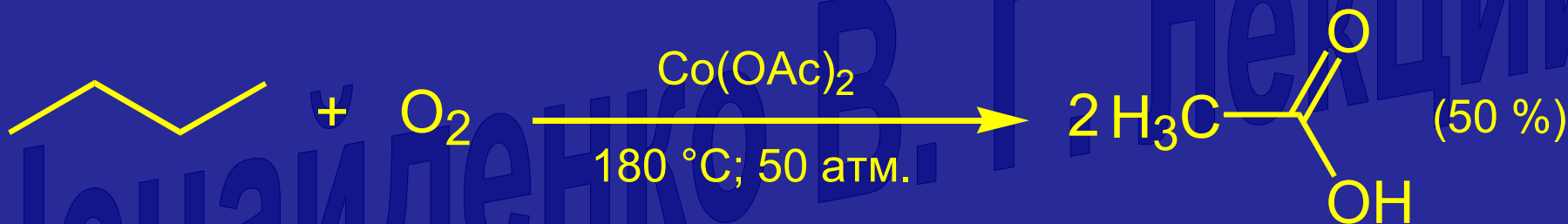
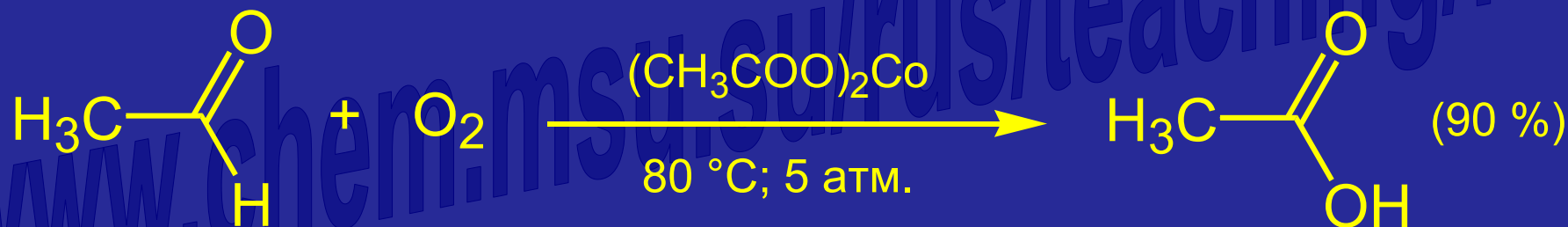




Гидролиз производных кислот

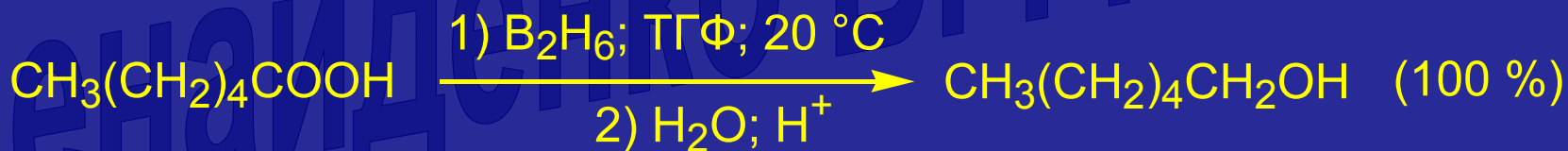
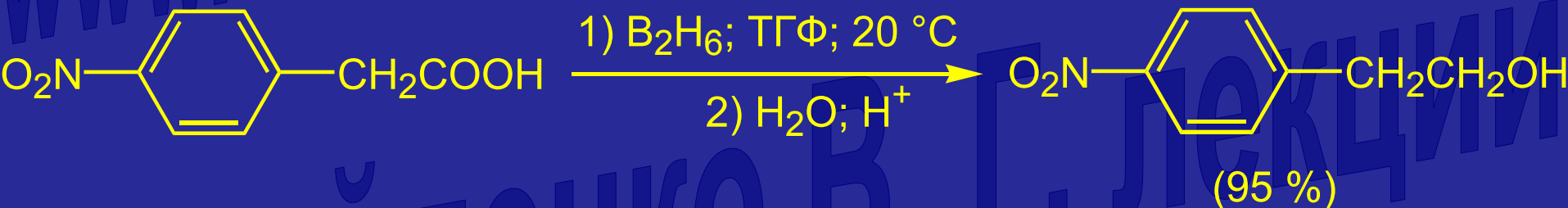


Промышленные методы

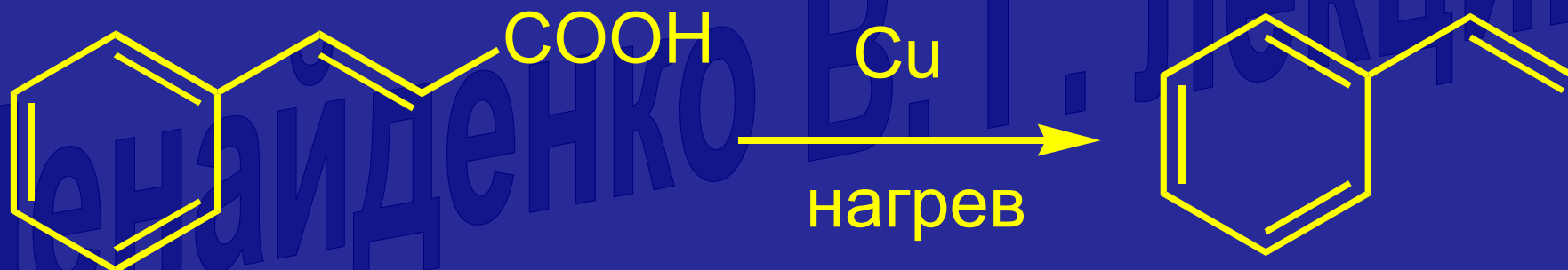
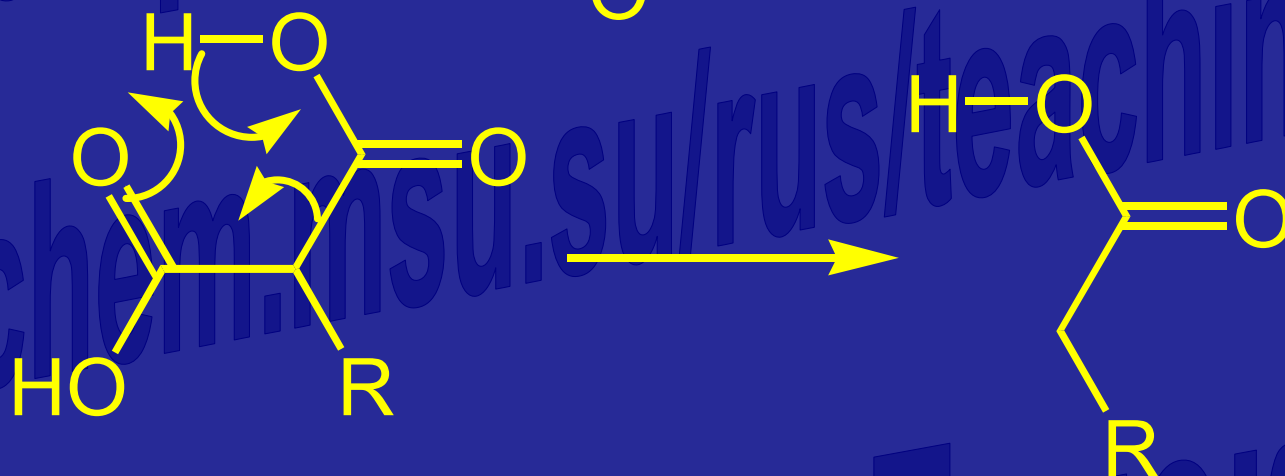
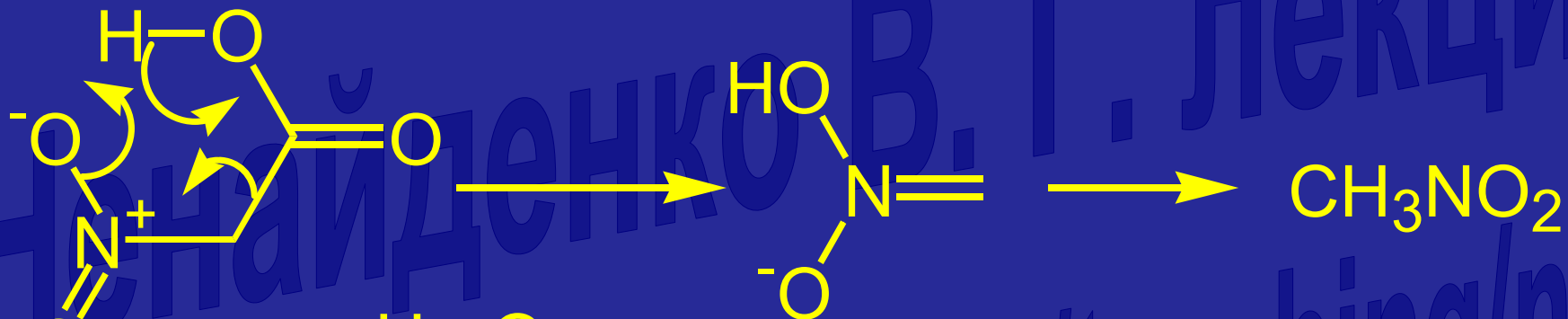


Свойства карбоновых кислот

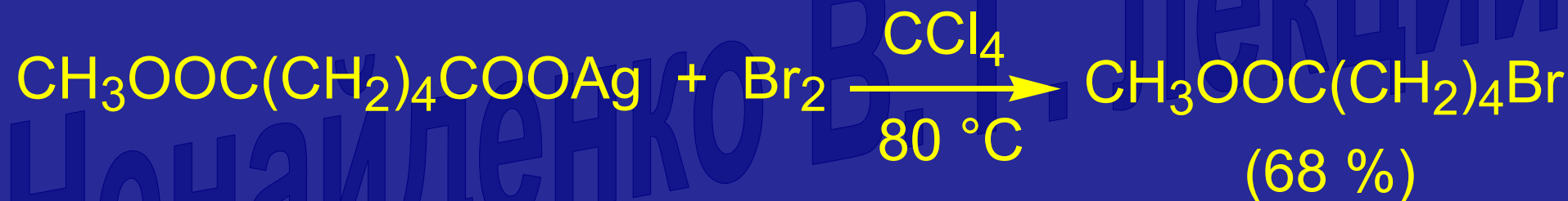
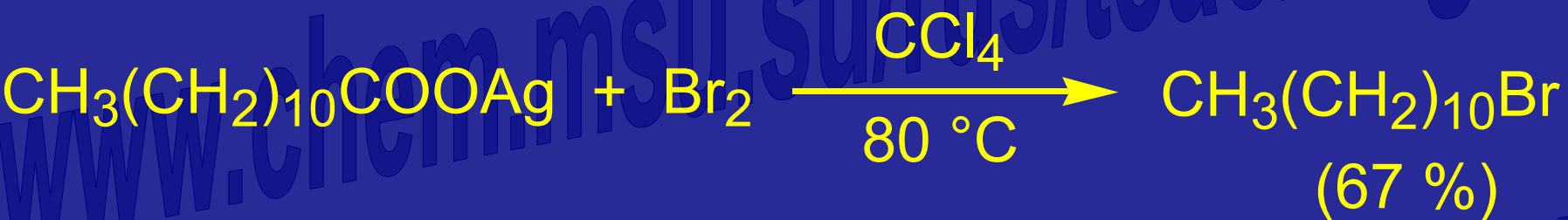
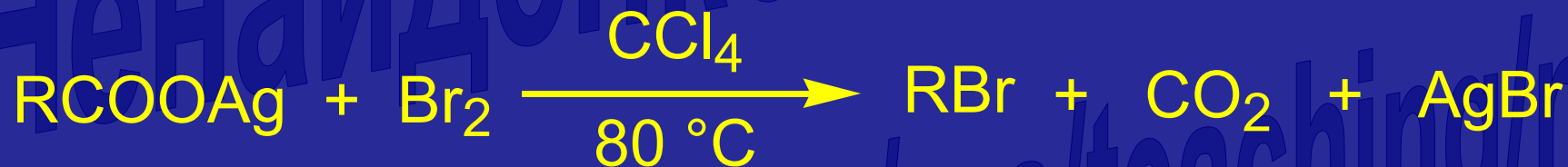
Восстановление кислот



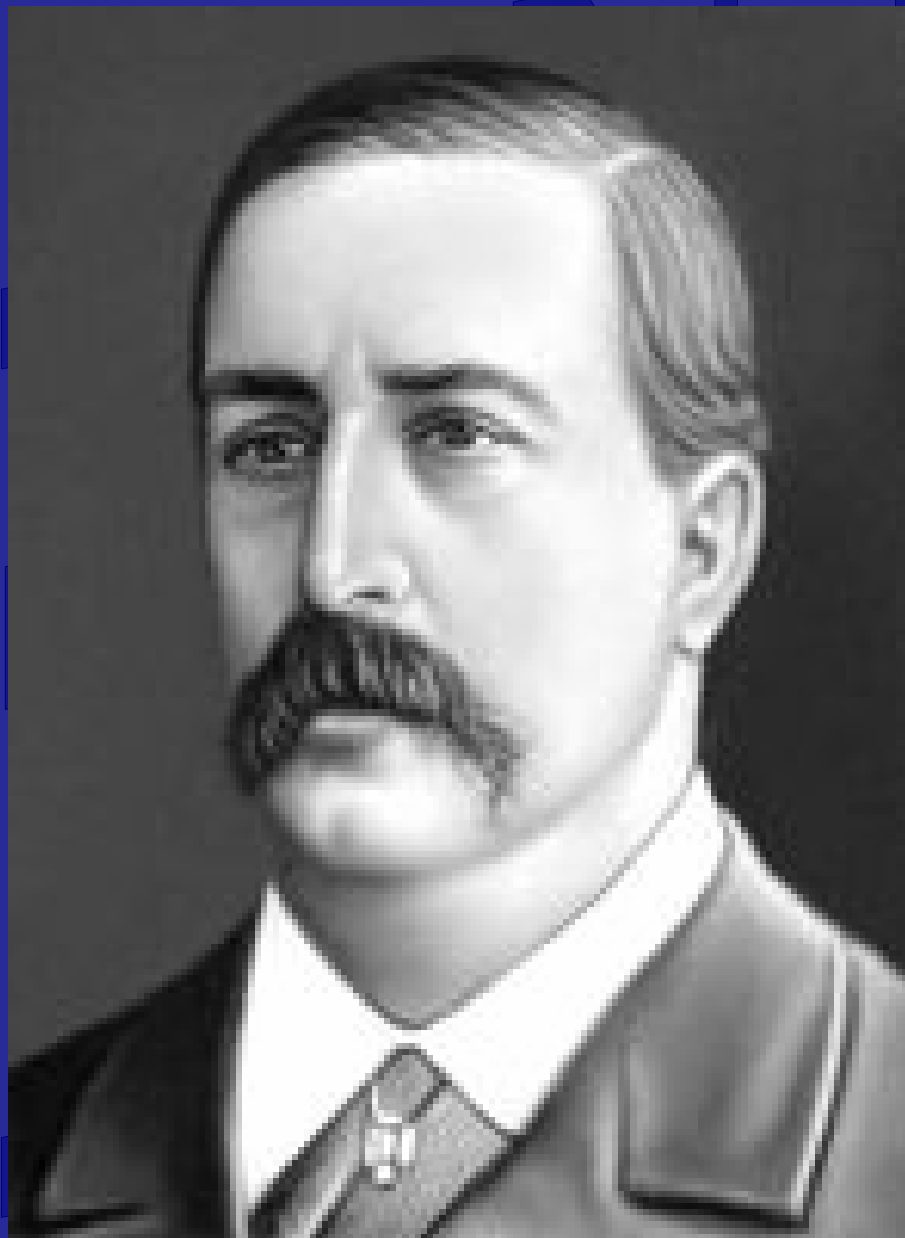
Декарбоксилирование кислот



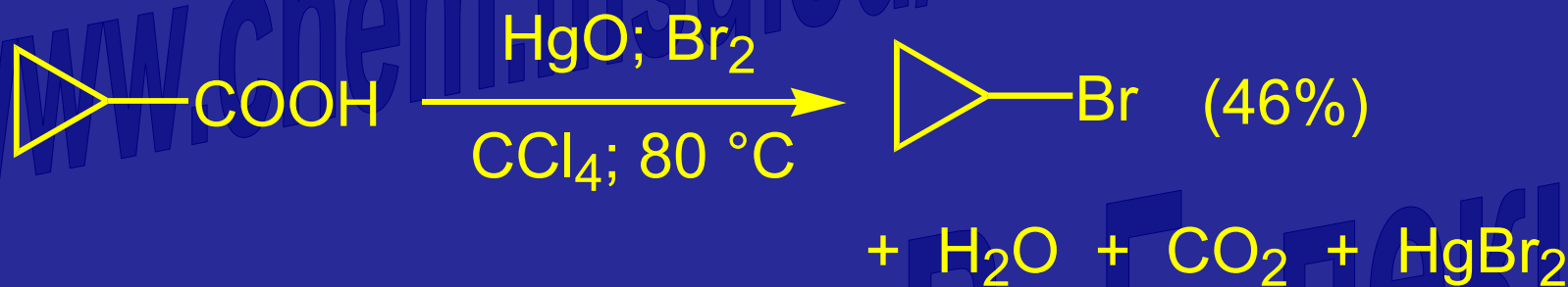
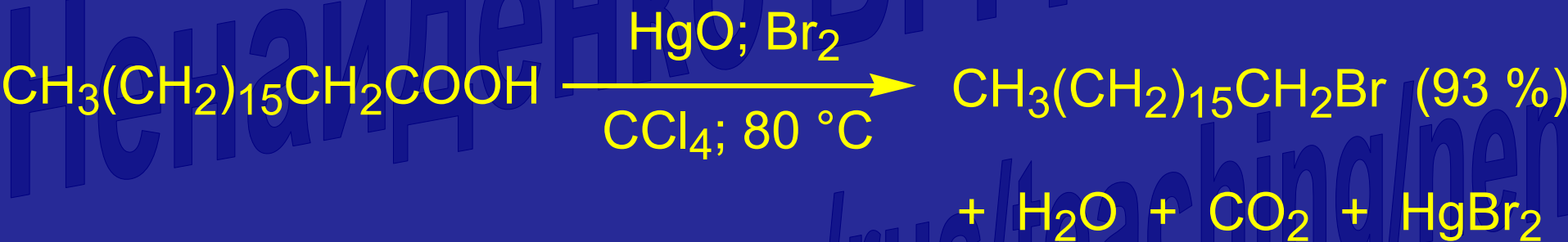
Реакция Бородина-Хунсдиккера



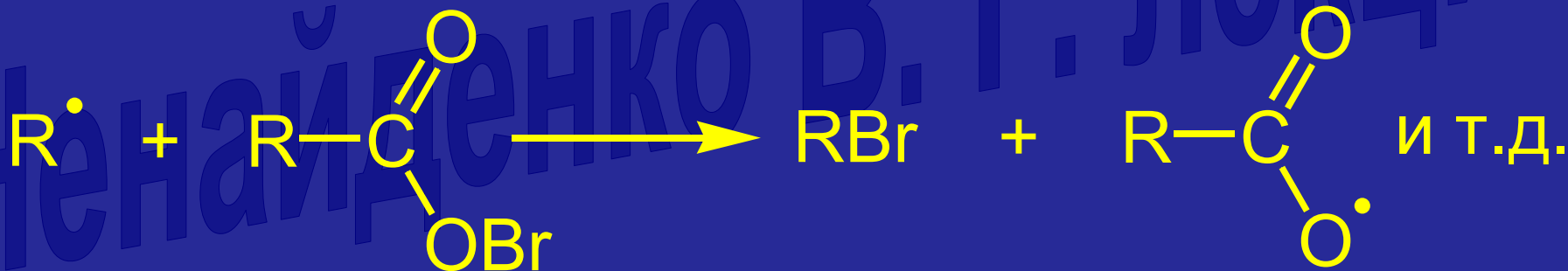
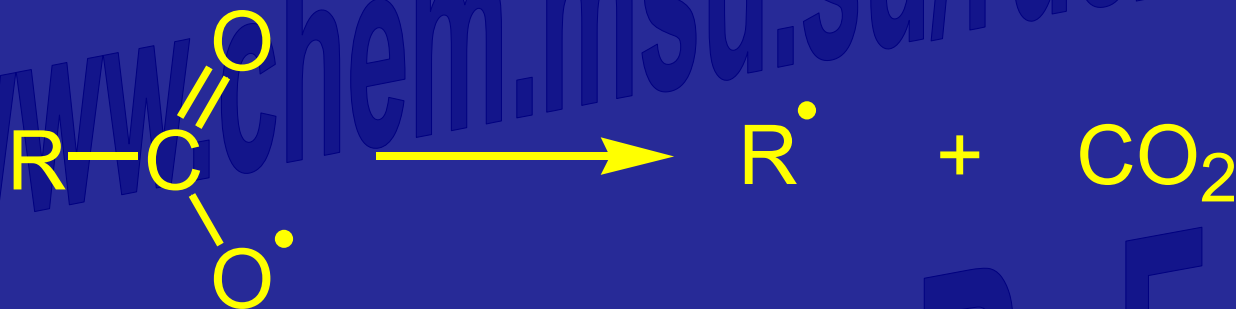
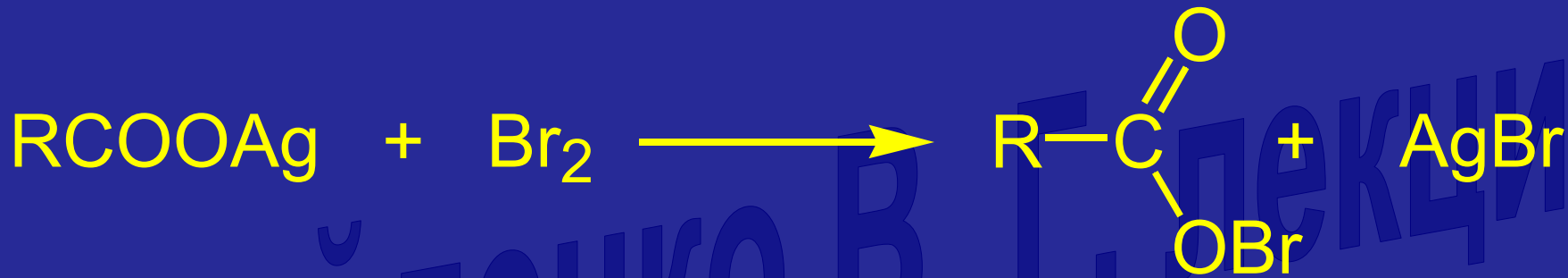
А.П. Бородин (1833-1887)



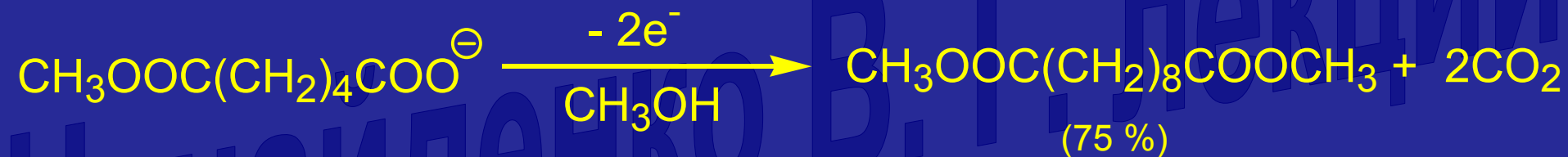
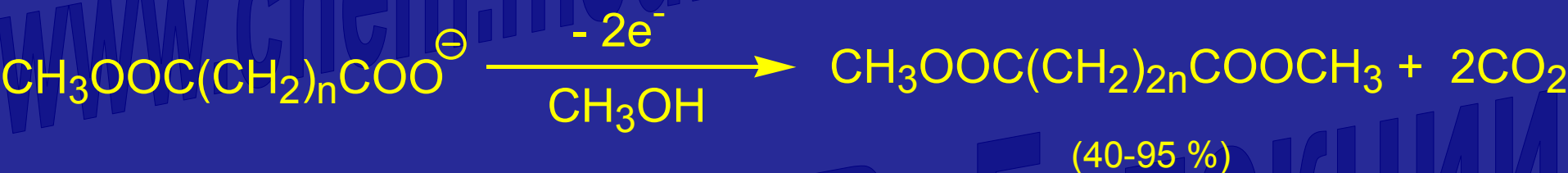
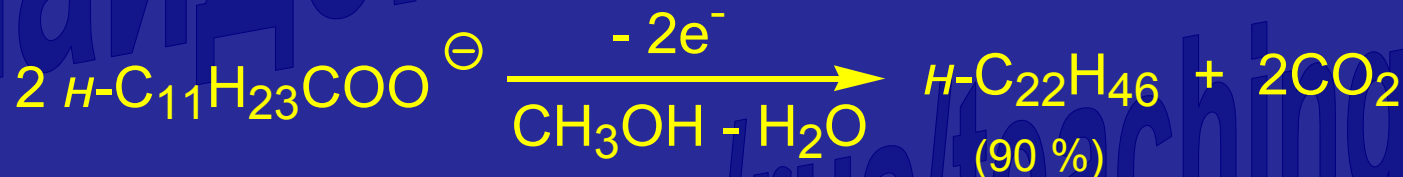
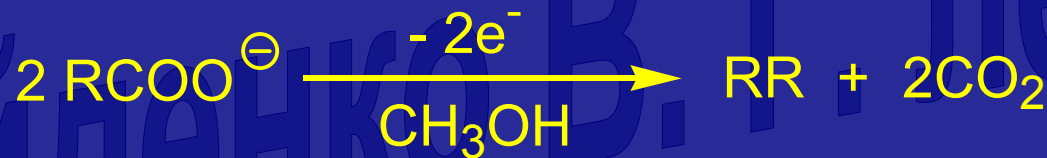
Более удобна реакция с HgO



Реакция подходит для алифатических и ароматических кислот
(в основном хлориды и бромиды)

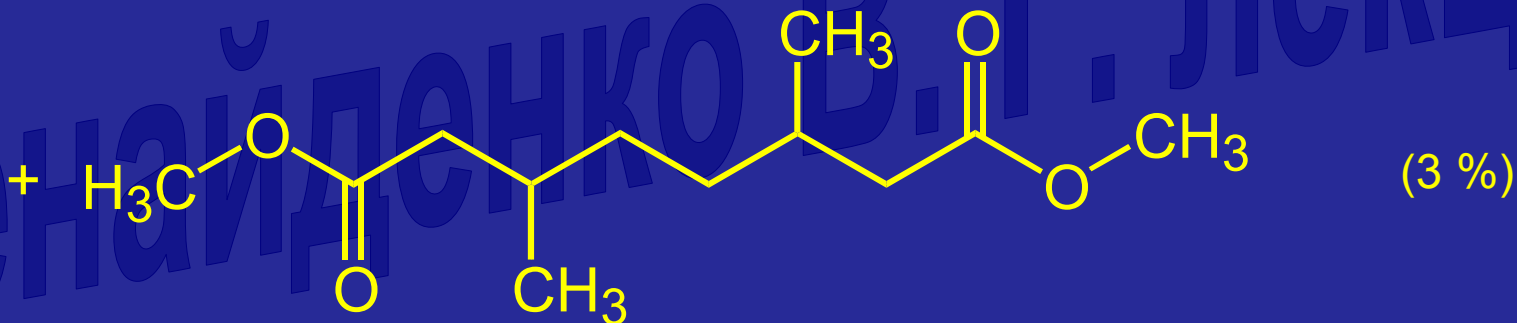
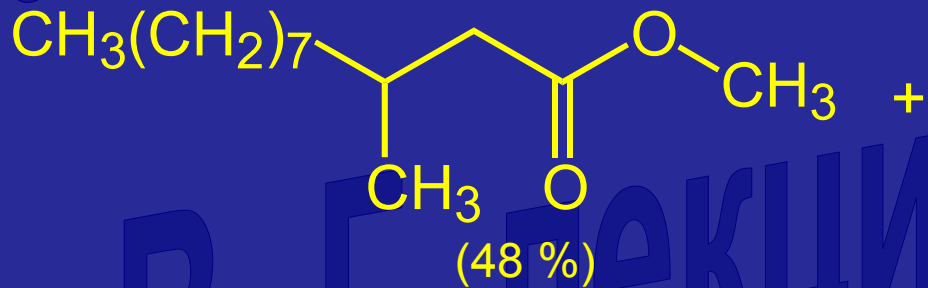
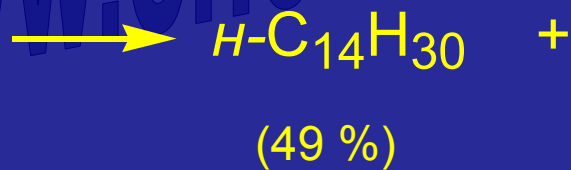
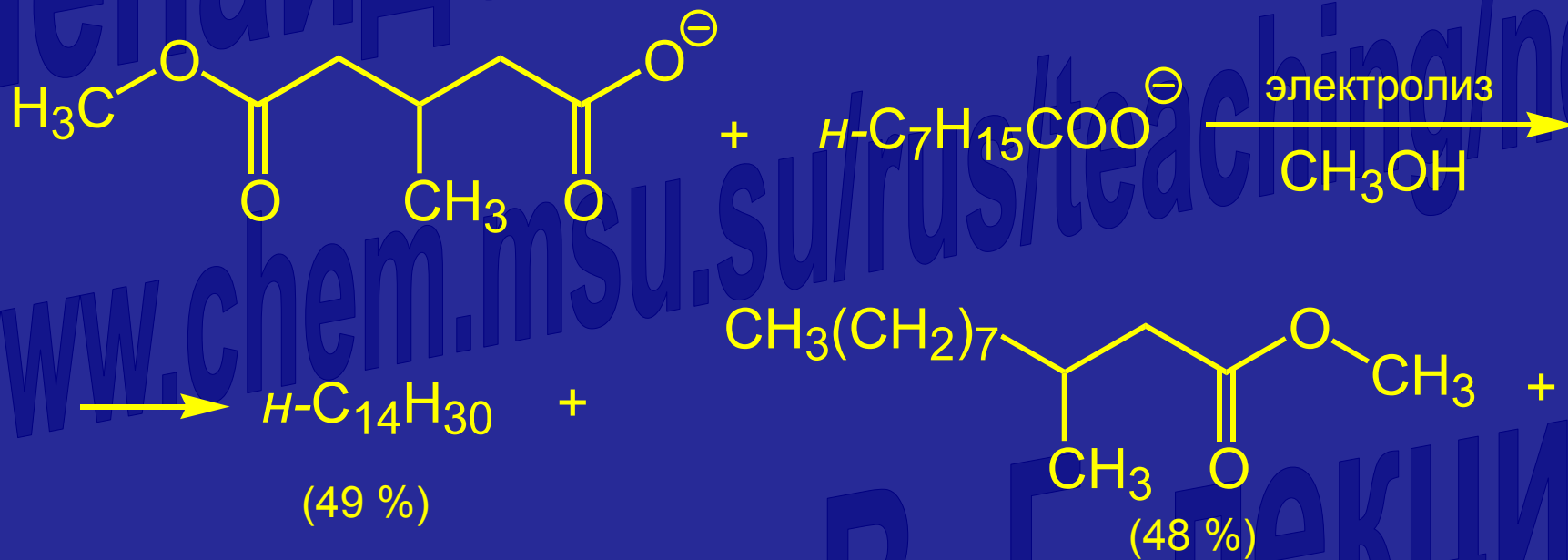
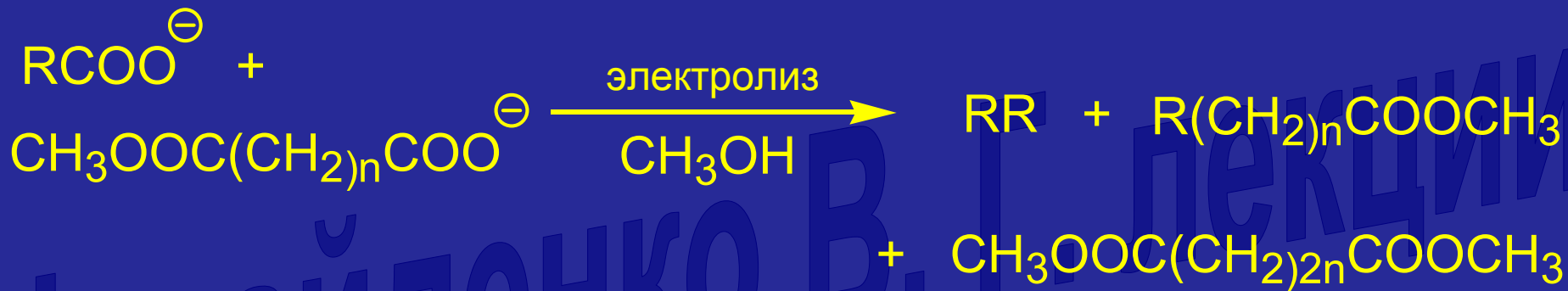


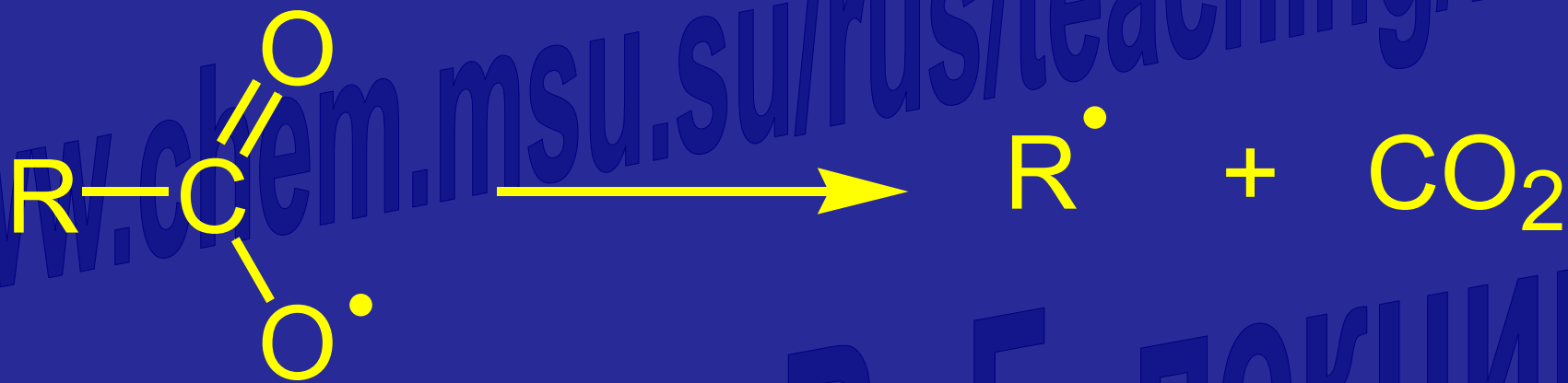
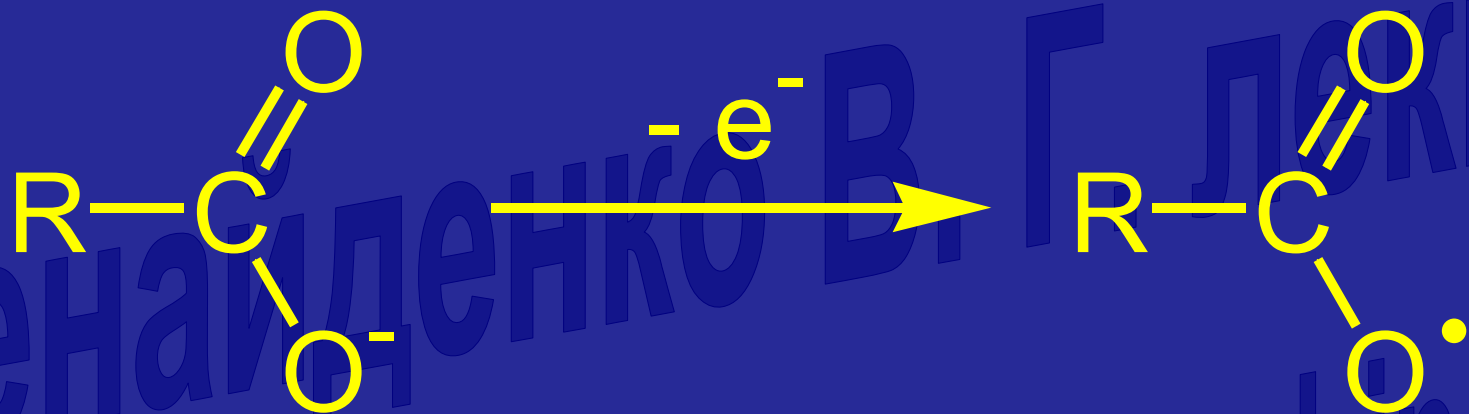
Реакция Кольбе



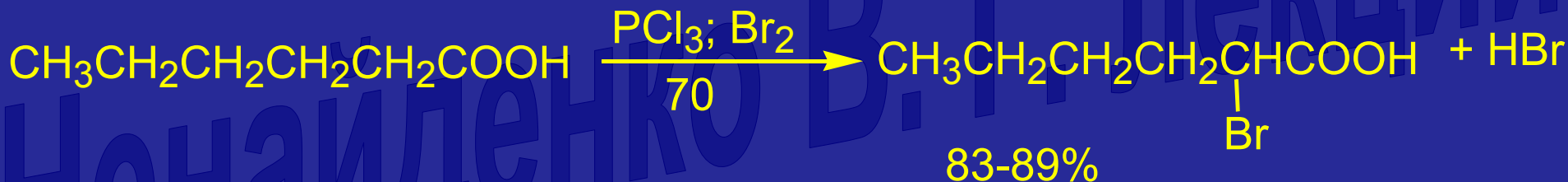
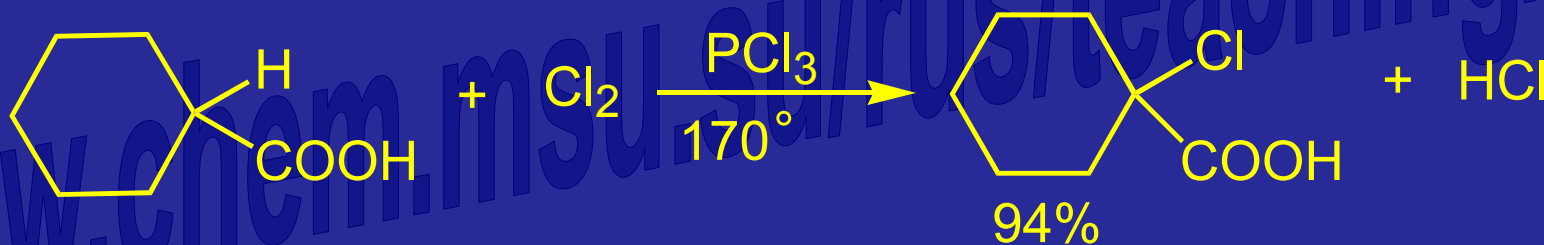
монометиловый эфир
адипиновой кислоты

диметиловый эфир
себаценовой кислоты

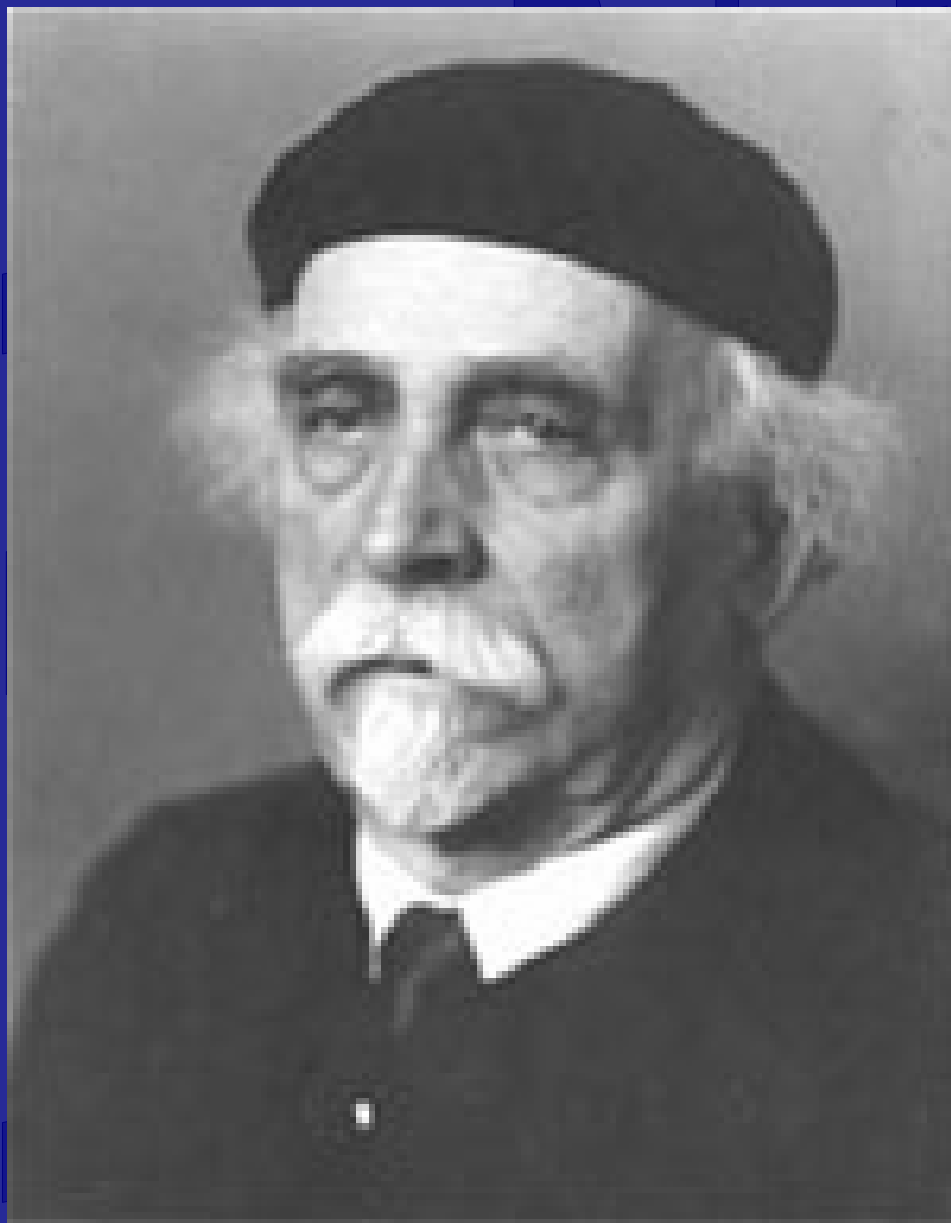


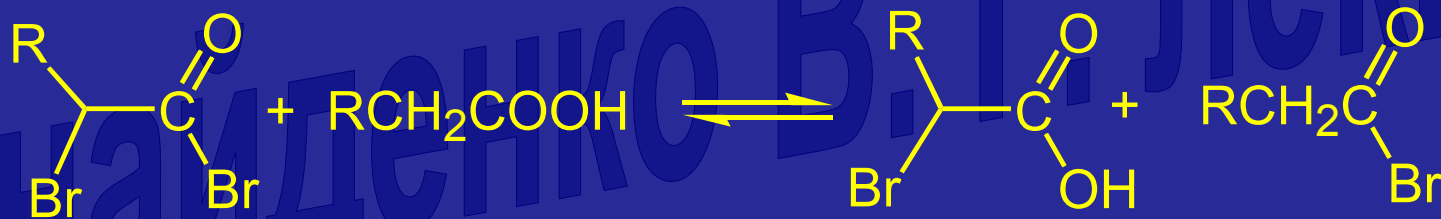
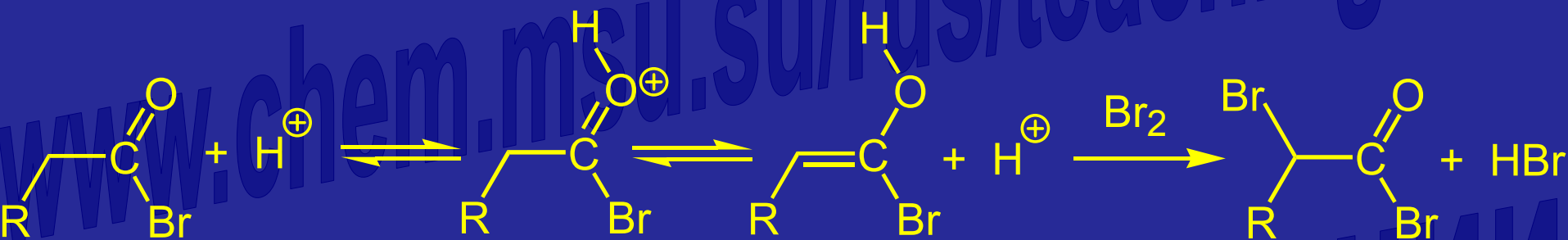
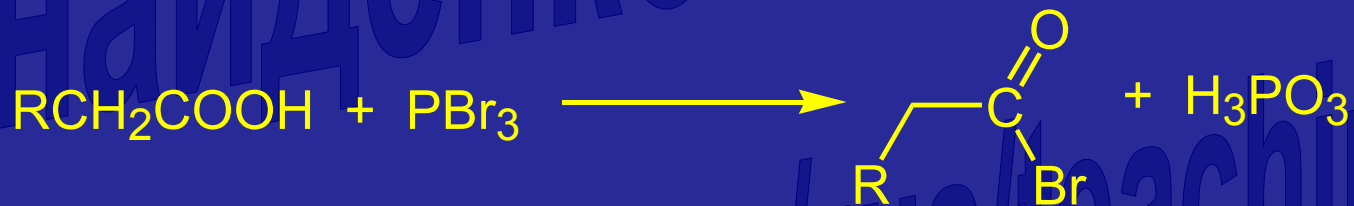


Реакция Геля-Фольгарда-Зелинского (Hell-Volhard-Zelinskii) – α-хлорирование (бромирование) кислот

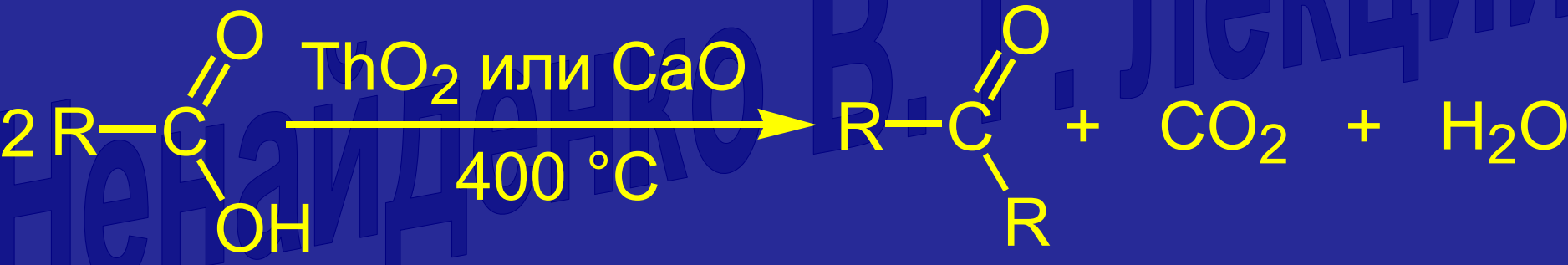
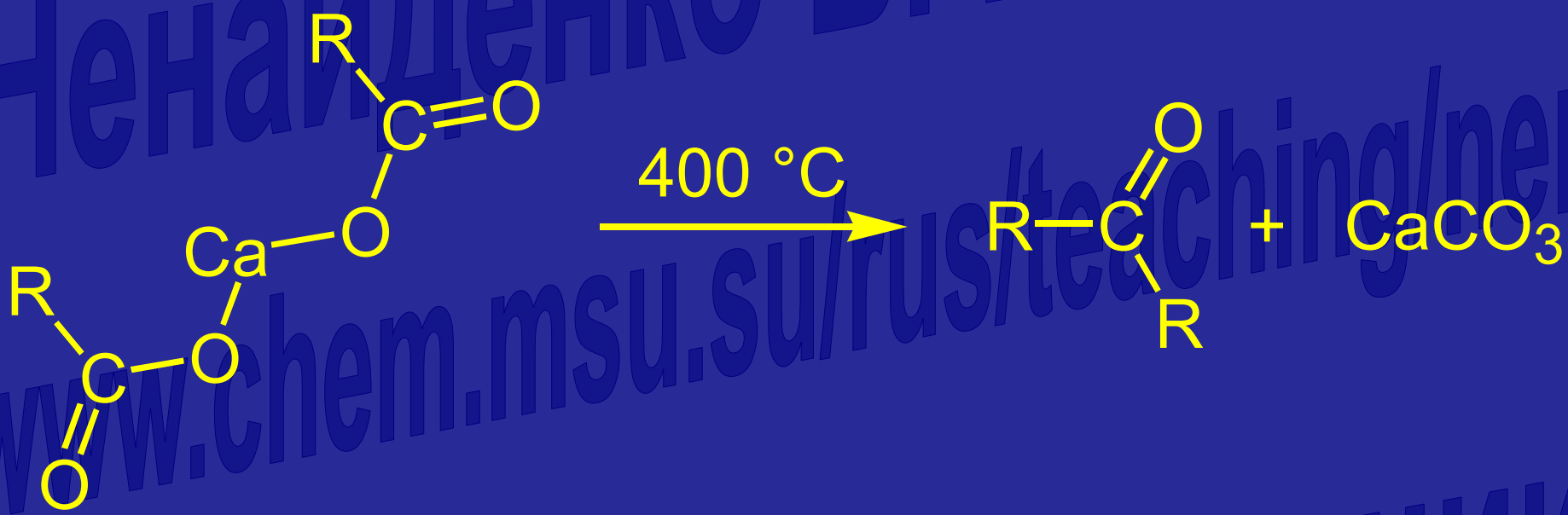


Н.Д. Зелинский (1862-1954)





Пиролитическая кетонизация кислот



Синтез кетонов из кислот

