

6. Гидролиз нитрилов



7. Синтез с реактивом Гриньяра

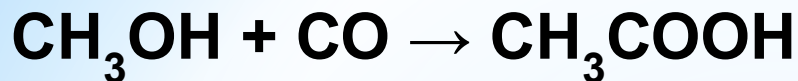


8. Реакции карбонилирования

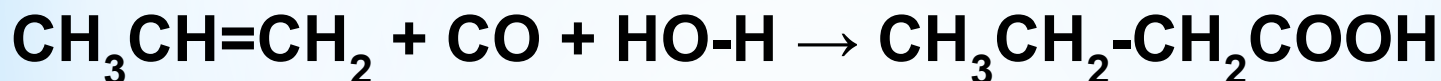
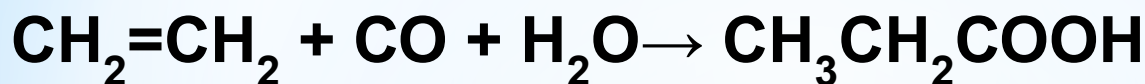
Это химические реакции введения карбонильных групп C=O путём взаимодействия с оксидом углерода.

Для проведения этих реакций обычно применяется гомогенные катализаторы при повышенном давлении.

*** Карбонилирование спиртов**



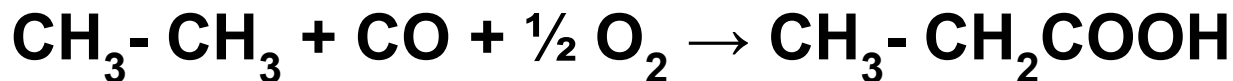
*** Карбонилирование алкенов**



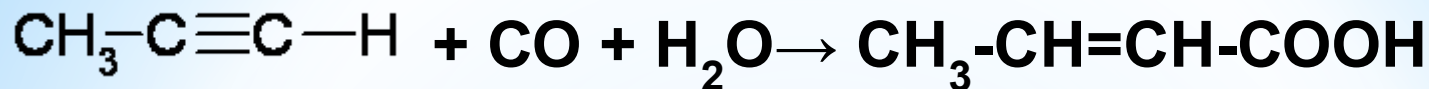
В щелочной среде в присутствии спирта образуются сложные эфиры:



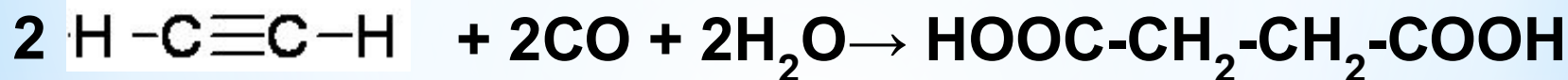
*** Карбонилирование алканов
(в присутствии окислителей)**



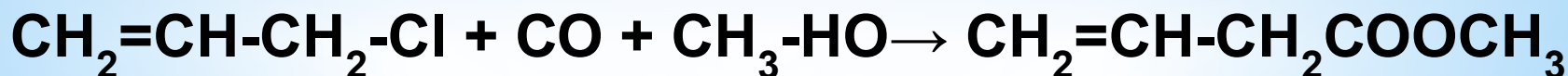
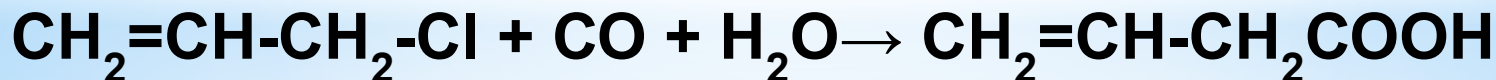
* Карбонилирование алкинов



При карбонилировании ацетиленов возможно образование как акриловой кислоты, так и образование двухосновных карбоновых кислот:



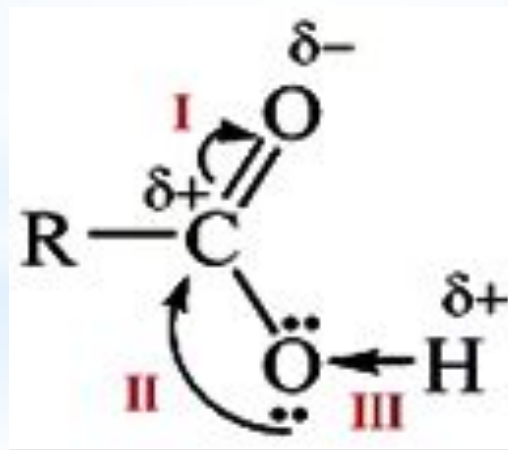
* Карбонилирование галогеналканов



IV. Химические свойства

Химические свойства карбоновых кислот определяются особенностями строения карбоксильной группы и строением связанного с ней алкильного радикала.

Карбоксильная группа -COOH состоит из карбонильной группы C=O и гидроксильной группы OH , при этом свойства карбоксильной группы отличаются от свойств составляющих ее групп, которые в свою очередь оказывают взаимное влияние друг на друга:



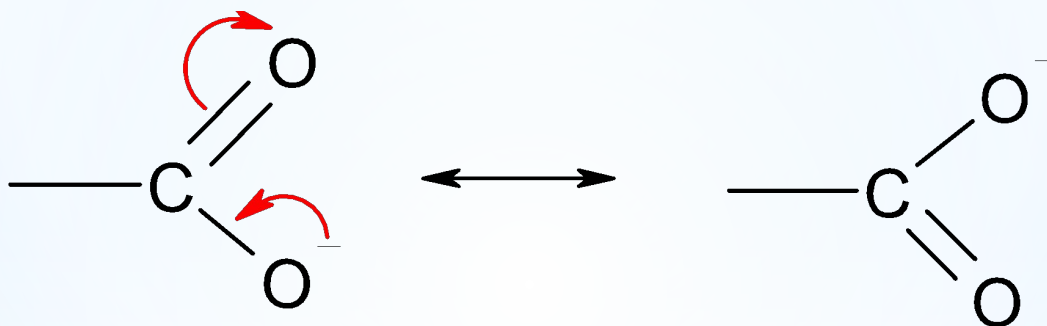
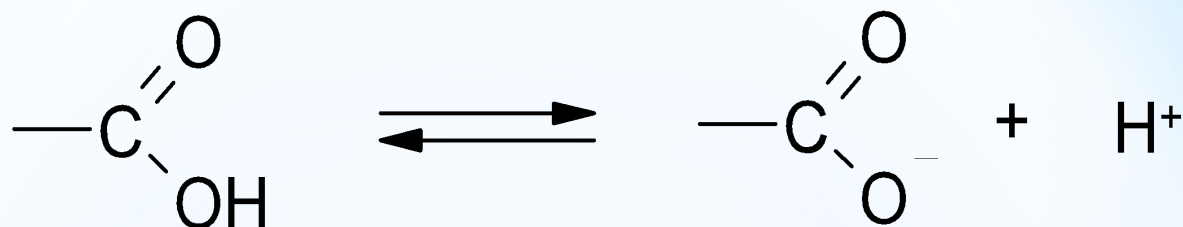
В группе $C=O$ атом углерода несет частичный положительный заряд и притягивает к себе неподеленную электронную пару атома кислорода в группе OH . При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается, и связь $O-H$ ослабляется – происходит усиление кислотных свойства карбоновых кислот.

В свою очередь, группа $-OH$ частично "гасит" положительный заряд на группе $C=O$, которая из-за этого теряет способность к реакциям присоединения, характерным для карбонильных соединений.

Отсюда, карбоновые кислоты — более сильные кислоты, чем спирты, поскольку атом водорода в карбоксильной группе обладает повышенной подвижностью благодаря влиянию группы CO .

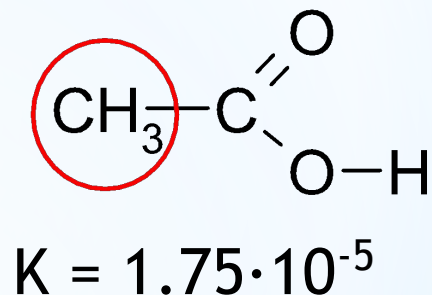
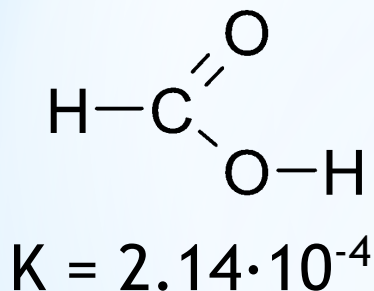
При этом следует учитывать, что на изменение кислотных свойств оказывает влияние как особенности строения алкильных заместителей, так и количество карбоксильных групп в кислоте.

1. Кислотные свойства



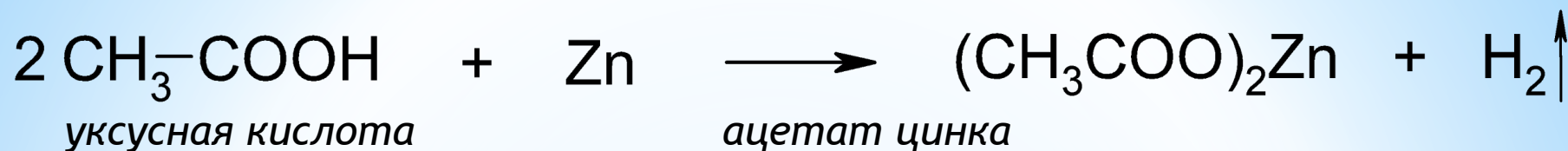
! Карбоновые кислоты с точки зрения электролитической диссоциации являются более слабыми кислотами по сравнению с сильными неорганическими кислотами, такими как серная, соляная, азотная. Однако, они более сильнее, чем угольная, сернистая, сероводородная и другие.

- Влияние заместителей на кислотность карбоновых кислот наглядно проявляется в значениях констант их диссоциации.
- Предельные углеводородные (CH_3 -; $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -) заместители, обладают электронодонорными свойствами, что понижает кислотность карбоновых кислот.

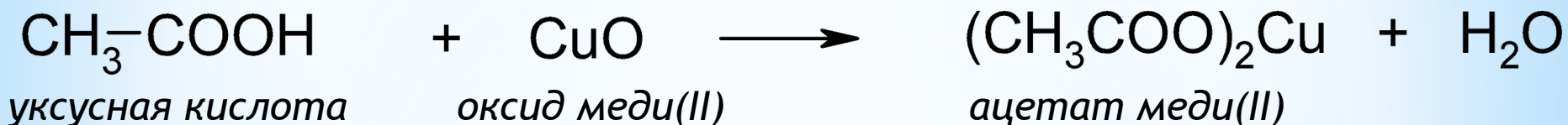


- Введение в кислоту электроноакцепторных заместителей (хлор, бром и др.) значительно увеличивают кислотные свойства карбоновых кислот.
- Наличие в сопряженной кратной связи в кислоте – усиливает ее кислотные свойства.
- Взаимное влияние атомов в молекулах ди- и более карбоновых кислот приводит к тому, что они являются более сильными, чем одноосновные.

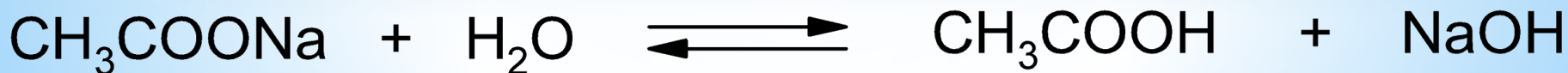
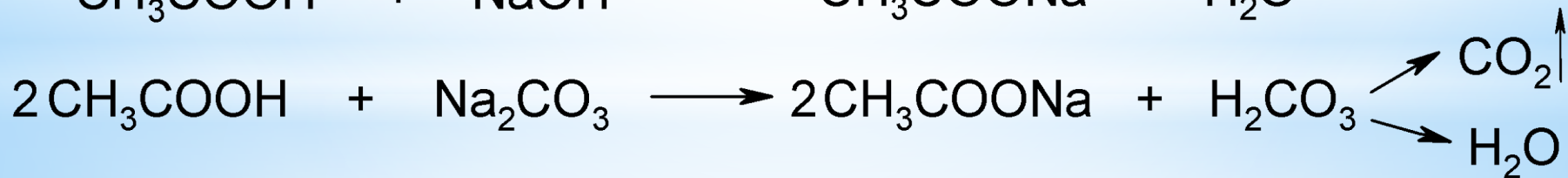
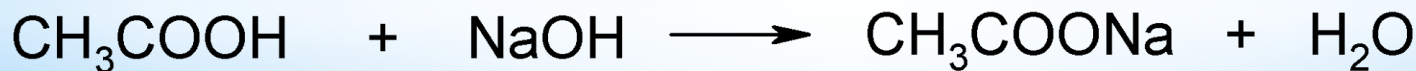
а). Взаимодействие с металлами



б). Взаимодействие с оксидами металлов

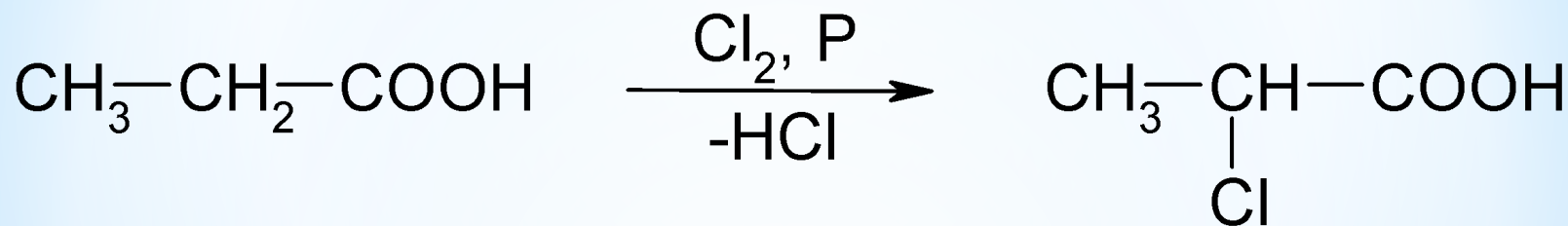


с). Взаимодействие с гидроксидом металлов



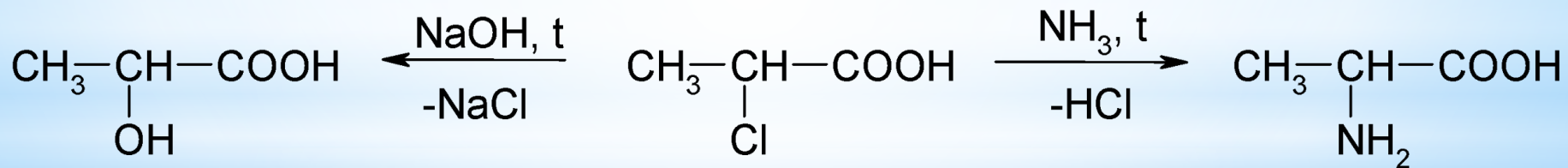
Реакции, протекающие по углеводородному радикалу

* Реакция Геля-Фольгарда-Зелинского



пропионовая кислота

2-хлорпропионовая кислота



2-гидроксипропионовая
кислота

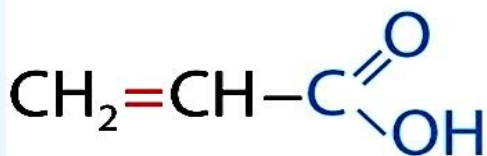
2-хлорпропионовая
кислота

2-аминопропионовая
кислота

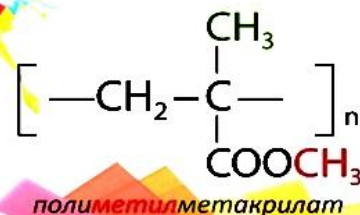
Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям присоединения:

Акриловая кислота

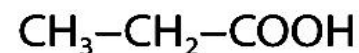
Простейшая непредельная кислота.
Гомологическая формула $C_nH_{2n-2}O_2$



Полимеры сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот используют для производства органических стекол и акриловых красок.

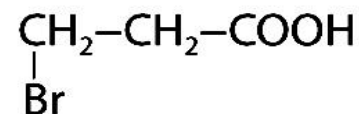


+ H₂, кат.



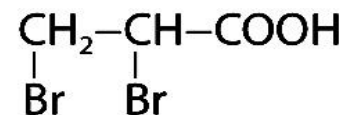
+ HBr

Против правила Марковникова!

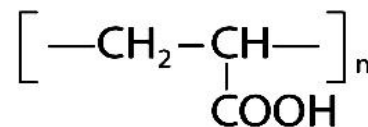


+ Br₂ p-p

обесцвечивание



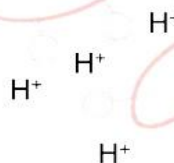
полимеризация



полиакриловая кислота



добавляем воду

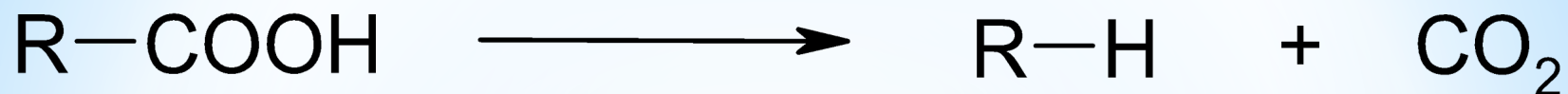


Полиакриловая кислота и ее соли – **полиэлектролиты**.

Отрицательно заряженные группы, образующиеся при диссоциации, отталкиваются друг от друга. Макромолекула разворачивается, растет в объеме и впитывает много воды.

В емкости при этом появляются хлопья, похожие на снег.

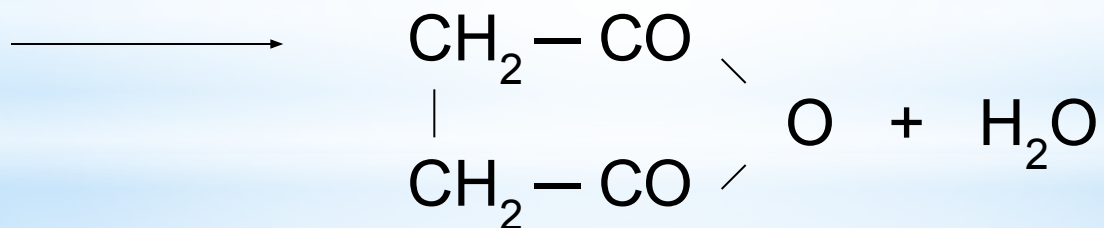
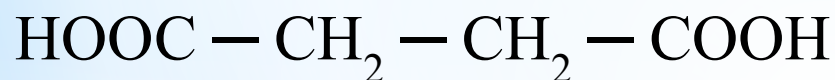
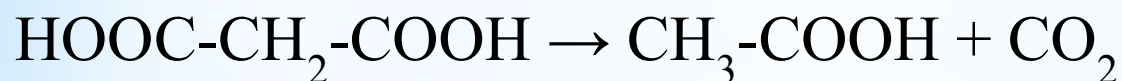
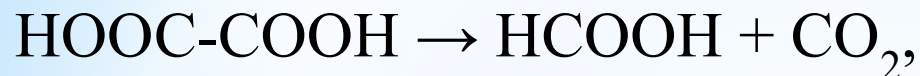
Реакции декарбоксилирования карбоновых кислот



ацетат натрия

метан

Двухосновные карбоновые кислоты при нагревании отщепляют CO_2 :

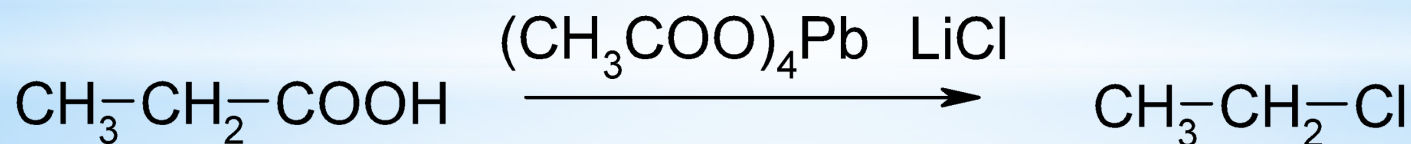


Если при декарбоксилировании происходит ещё и окисление кислоты, то такое декарбоксилирование называется окислительным.

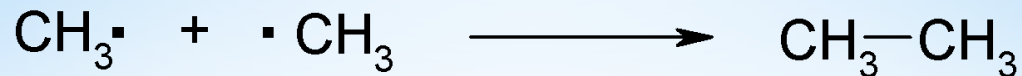
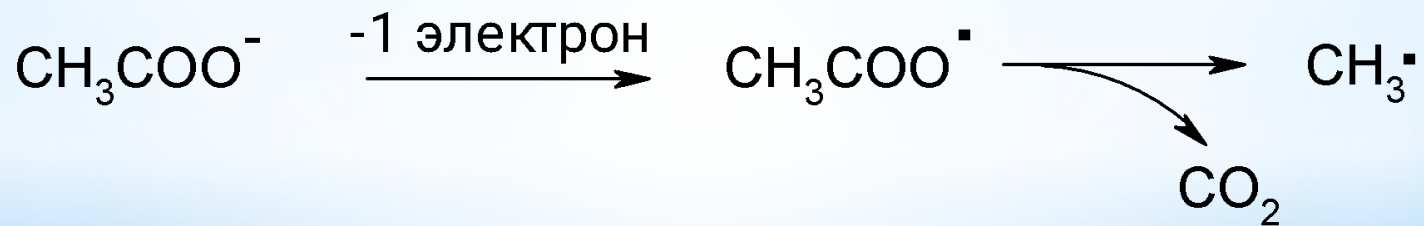
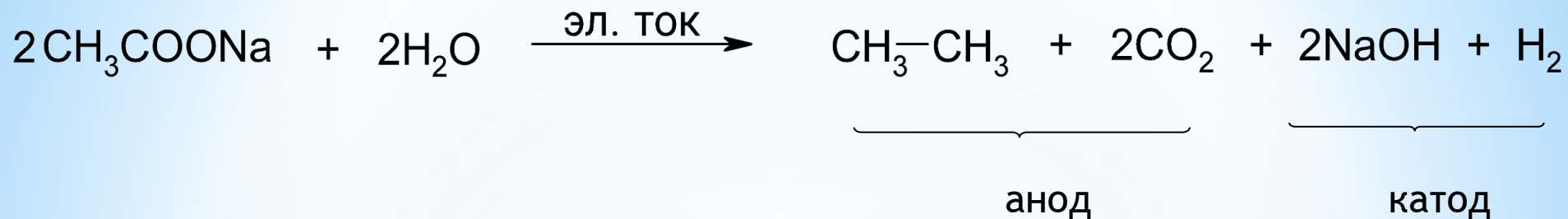
* Реакция Бородина-Хунсдиккера



Реакция Кочи

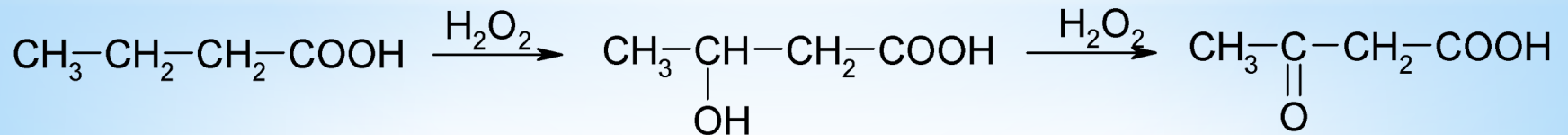


* Реакция Кольбе

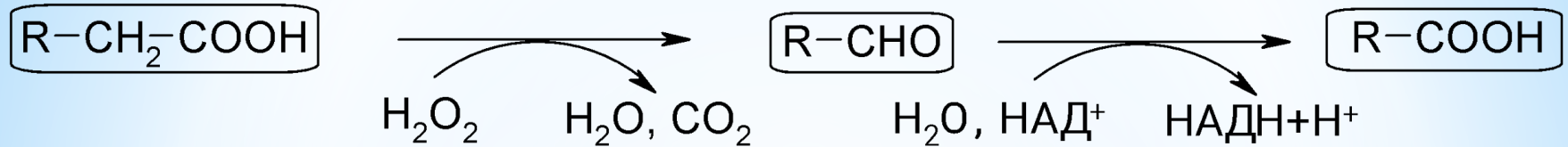


Окисление и восстановление карбоновых кислот

- * Все карбоновые кислоты горят с образованием углекислого газа и воды (например, горение стеариновой и пальмитиновой кислот наблюдается при горении стеариновой свечи).
- * В организме карбоновые кислоты окисляются в основном за счёт т.н. β -окисления. Кроме того *in vivo* встречается также α - и ω -окисление.
- * *In vitro* некоторые аналогичные реакции β -окисления можно осуществить с помощью 3% перекиси водорода.



* α -Окисление



Процесс идёт в пероксисомах. При нарушении этого процесса развивается синдром Рефсума, характеризующийся накоплением фитановой кислоты в мозге