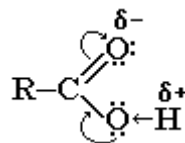


Тема 13: Карбоновые кислоты и их производные

1. Общая характеристика и классификация карбоксильных соединений
2. Общая характеристика одноосновных карбоновых кислот: номенклатура, изомерия, электронное строение карбоксильной группы
3. Химические свойства одноосновных карбоновых кислот и их производных
4. Способы получения и практическое использование одноосновных карбоновых кислот
- 5 Сложные эфиры карбоновых кислот. Жиры

1. Общая характеристика и классификация карбоксильных соединений

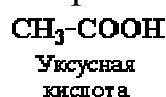
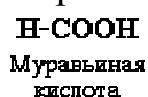
Карбоксильные соединения или карбоновые кислоты - органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп – COOH, связанных с углеводородным радикалом. Карбоксильная группа содержит две функциональные группы: карбонил $>C=O$ и гидроксил $-OH$, непосредственно связанные друг с другом:



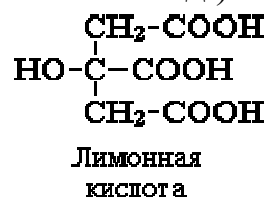
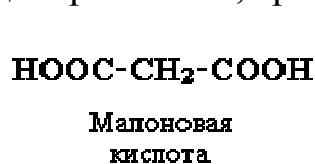
Карбоновые кислоты классифицируют:

I. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

- одноосновные (монокарбоновые) Например:



- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).



II. По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

- предельные (например, $CH_3CH_2CH_2COOH$);
- непредельные ($CH_2=CH-CH_2COOH$);
- ароматические ($R-C_6H_4-COOH$).

III. Карбоновые кислоты могут включать и другие функциональные группы:

$-OH$ (оксикислоты); $-NH_2$ (аминокислоты) и т.д.

2 Общая характеристика одноосновных карбоновых кислот: номенклатура, изомерия, электронное строение карбоксильной группы

Одноосновные предельные карбоновые кислоты имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}COOH$ или $C_nH_{2n}O_2$.

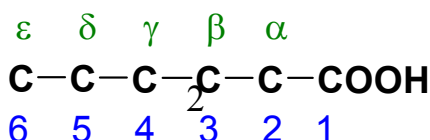
ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД

Простейшая карбоновая кислота муравьиная (родоначальник гомологического ряда) не содержит радикала.

<i>Формула</i>	<i>Тривиальное название</i>	<i>Название по ИЮПАК</i>
$HCOOH$	Муравьиная кислота	Метановая кислота
CH_3COOH	Уксусная кислота	Этановая кислота
C_2H_5COOH	Пропионовая кислота	Пропановая кислота
C_3H_7COOH	Масляная кислота	Бутановая кислота
C_4H_9COOH	Валериановая кислота	Пентановая кислота
$C_5H_{11}COOH$	Капроновая кислота	Гексановая кислота
$C_6H_{13}COOH$	Энантовая кислота	Гептановая кислота
$C_7H_{15}COOH$	Каприловая кислота	Октановая кислота
$C_8H_{17}COOH$	Пеларгоновая кислота	Нонановая кислота
$C_9H_{19}COOH$	Каприновая кислота	Декановая кислота
$C_{10}H_{21}COOH$	Ундециловая кислота	Ундекановая кислота
....	...	...
$C_{15}H_{31}COOH$	Пальмитиновая кислота	Гексадекановая кислота
$C_{17}H_{35}COOH$	Стеариновая кислота	Октадекановая кислота

Номенклатура

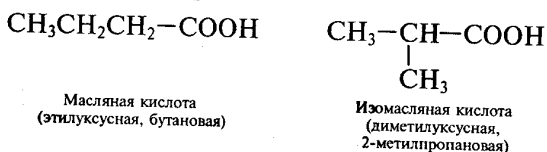
- **Тривиальные** названия карбоновых кислот часто указывают на источник их обнаружения или выделения.
- **Систематическое** название карбоновой кислоты строится обычным образом: за основу выбирают самую длинную цепь, содержащую карбоксильную группу, и к названию соответствующего углеводорода добавляют окончание *-овая* и слово *кислота*. Карбоксильный углерод получает первый номер.
- В **рациональной** номенклатуре атомы цепи обозначают буквами греческого алфавита (α , β , γ и т.д.), начиная с ближайшего к карбоксильному углероду атома цепи:



В рациональной номенклатуре простейшие карбоновые кислоты называют как замещенные уксусной кислоты. Общеприняты названия изомасляной кислоты – диметилуксусная, 2,2-диметилпропановой – триметилуксусная и т.д.

Изомерия

- **Структурная изомерия** - изомерия скелета в углеводородном радикале (начиная с C_4 у бутановой кислоты – 2 изомера:



- **Межклассовая изомерия**, начиная с C_2 . Например, формуле $C_2H_4O_2$ соответствуют 3 изомера, относящиеся к различным классам органических соединений

CH_3-COOH уксусная кислота;

$\text{H}-\text{COO}-\text{CH}_3$ метилформиат (метилловый эфир муравьиной кислоты);

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COH}$ гидроксизетаналь (гидроксизуксусный альдегид);

$\text{HO}-\text{CHO}-\text{CH}_2$ гидроксизэтиленоксид.

Масляной кислоте ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) изомерны метилловый эфир пропановой кислоты ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$) и этиловый эфир уксусной кислоты ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

В карбоновых кислотах следует различать кислотный радикал и кислотный остаток. Остатки кислот, образованные отнятием гидроксильной группы карбоксила, общего строения $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ называют кислотными или ацильным (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 aceticum*) – ацетилом и т.д. Ниже сопоставлены важнейшие кислоты с формулами и названиями их остатков – ацилов:

Кислота	Остаток	Кислота	Остаток
$\text{H}-\text{COOH}$ муравьиная	$\text{H}-\text{CO}-$ формил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ масляная	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-$ бутирил
CH_3-COOH уксусная	$\text{CH}_3-\text{CO}-$ ацетил	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOH}$ изомасляная	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-$ изобутирил
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{COOH}$ пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CO}-$ пропионил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ валериановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-$ валерил

Карбоновые кислоты образуют разнообразные производные (сложные эфиры, ангидриды, амиды и др.), которые участвуют во многих важных реакциях. Ацильный радикал $R-C^*=O$ может быть связан с остатками

спирта (сложный эфир),

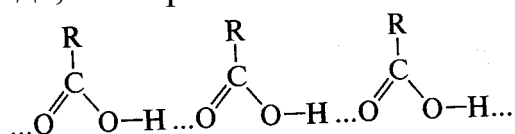
аммиака (амид),

карбоновой кислоты (ангидрид),

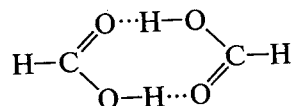
атомом галогена (галогенангидрид).

Физические свойства. Первые три члена гомологического ряда – подвижные жидкости с острым запахом, смешиваются с водой в любых отношениях. Начиная с масляной – маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде. Высшие кислоты – твёрдые вещества без запаха, в воде практически не растворимы. С увеличением молекулярной массы повышается их температура кипения и понижается плотность.

Карбоновые кислоты имеют температуры кипения еще более высокие, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Эта обусловлено как более высокой молекулярной массой, так и водородными связями, ассоциирующими молекулы, очевидно, с участием карбонильного кислорода, электронная плотность которого повышена:

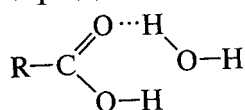


димеры:



В отличие от спиртов димеры кислот могут, не разрушаясь, существовать в паровой фазе.

Растворимость в воде низших карбоновых кислот также связана с возможностью образования водородных связей с молекулами воды.



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

Таблица – Предельные одноосные кислоты с нормальной цепью и их свойства

Кислота	Формула	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C	Константы диссоциац.
Муравьиная	H—COOH	+8,25	100,5	21,4·10 ⁻⁵
Уксусная	CH ₃ —COOH	+16,6	118,5	1,76·10 ⁻⁵
Пропионовая	CH ₃ —CH ₂ —COOH	-20,7	141,1	1,34·10 ⁻⁵
Масляная	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —COOH	-3,1	163,0	1,52·10 ⁻⁵
Валериановая	CH ₃ —(CH ₂) ₃ —COOH	-34,5	186,0	1,50·10 ⁻⁵
Капроновая	CH ₃ —(CH ₂) ₄ —COOH	-1,5	205,3	1,38·10 ⁻⁵
Энантовая	CH ₃ —(CH ₂) ₅ —COOH			
Лауриновая	CH ₃ —(CH ₂) ₁₀ —COOH	+44,3	225*	
Пальмитиновая	CH ₃ —(CH ₂) ₁₄ —COOH	+62,6	271*	
Маргариновая	CH ₃ —(CH ₂) ₁₅ —COOH	+60,8	277*	
Стеариновая	CH ₃ —(CH ₂) ₁₆ —COOH	+69,4	287*	

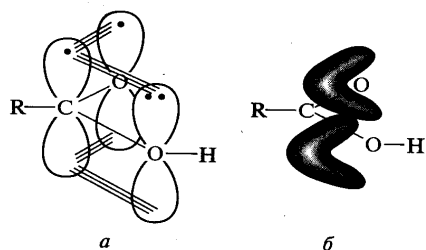
*При 100 мм рт.ст., т.е. при перегонке под уменьшенным давлением.

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.

Электронное строение карбоксильной группы. Все характерные черты химического поведения карбоновых кислот связаны с особенностями строения карбоксильной группы. Атомы карбоксильной группы (карбоксильный углерод и оба кислородных атома находятся в состоянии sp²-гибридизации, угол между связями близок к 120° и карбоксильная группа имеет плоское строение



А – сопряжение в карбоксильной группе;

Б– форма общего π -электронного облака

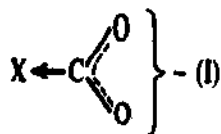
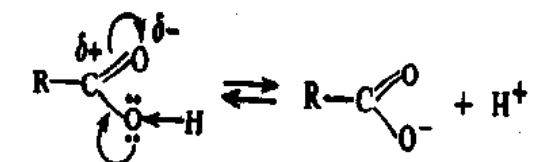
Рис. Электронное строение карбоксильной группы

Р-орбиталь неподеленной пары О и две р-орбитали π -связи ($C=O$) располагаясь параллельно, перекрываются и образуют общее π -электронное облако, охватывающее атома, т.е. действует эффект p, π -сопряжения, изменяющий характер гидроксильной и карбонильной группы.

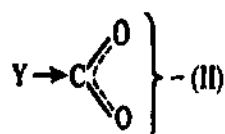
В этом общем π -электронном облаке электронная плотность перераспределена в направлении от гидроксильного О к карбонильному (+М). Значит О-Н более полярна, чем у спиртов.

В то же время смещение электронной плотности существенным образом понижает величину частично положительного заряда карбоксильного С (по сравнению с альдегидами и кетонами).

-I $COOH$, поэтому подвижность альфа-атома водорода.

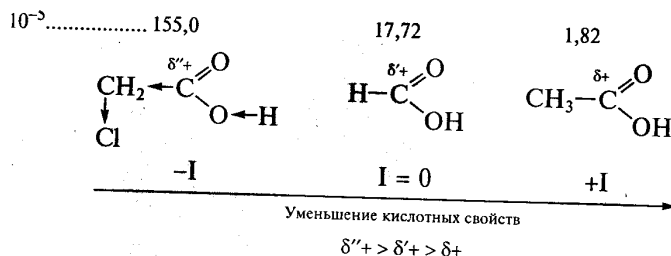


(X стабилизирует анион)



(Y дестабилизирует анион)

Разные карбоновые кислоты отличаются своими кислотными свойствами благодаря индуктивному влиянию радикала, связанного с карбоксильной группой:

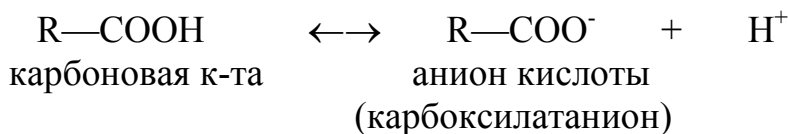


3 Химические свойства одноосновных карбоновых кислот и их производных

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 карбоксилем 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**):

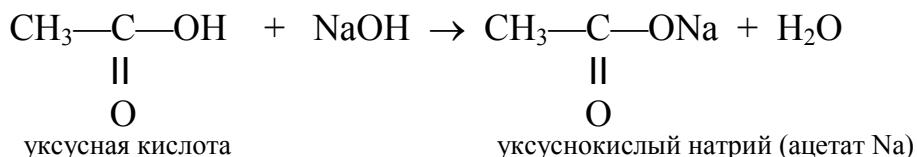


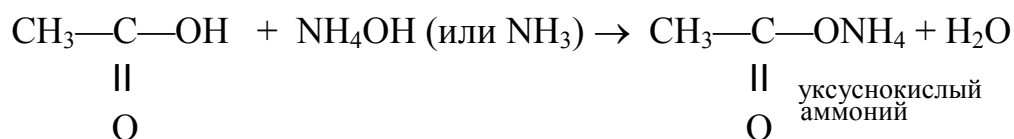
Поэтому растворимые в воде карбоновые кислоты окрашивают лакмус в красный цвет, проводят электрический ток, имеют кислый вкус, т.е. являются электролитами и проявляют кислотные свойства. Склонность карбоновых кислот к диссоциации обусловлена подвижностью водорода гидроксильной группы карбоксила. Константы диссоциации карбоновых кислот значительно больше констант диссоциации спиртов и достигают порядка 10^{-4} - 10^{-5} .

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.

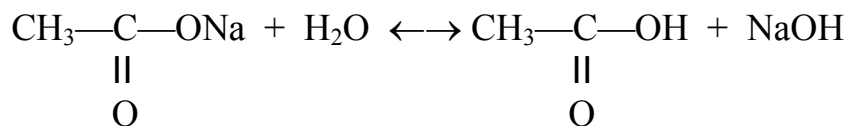
Образование солей

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:

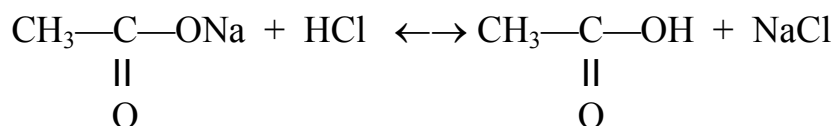




Соли карбоновых кислот и щелочных металлов как соли, образованные слабыми кислотами, сильно подвергаются гидролизу и в водных растворах имеют щелочную реакцию:

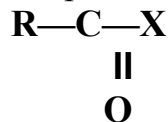


Более сильные минеральные кислоты вытесняют карбоновые кислоты из их солей:



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

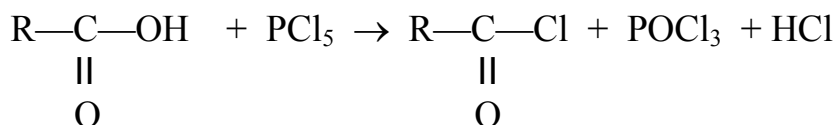
Гидроксильная группа в карбоксиле кислот может быть замещена различными атомами или группами (X); образующиеся при этом вещества обычно называют функциональными производными карбоновых кислот; строение их может быть представлено общей формулой



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

Образование галогенангидридов и их свойства

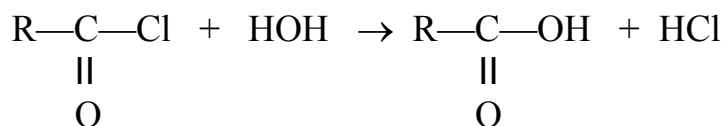
Гидроксил карбоксильной группы может быть замещен галогеном; при этом образуются галогенангидриды карбоновых кислот. Наиболее часто применяются хлорангидриды; они образуются, например, при действии на кислоты пятихлористого фосфора PCl_5 :



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 $T_{\text{кип.}} 55\text{ }^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 1.105$

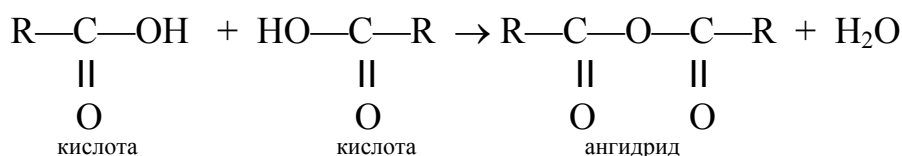
Галогенангидриды – очень реакционноспособные вещества; их применяют для разнообразных синтезов, при которых галоген обменивается на различные группы и образуются другие производные кислот. При действии воды происходит гидролиз галогенангидридов и они разлагаются, образуя карбоновую кислоту и галогеноводород:



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

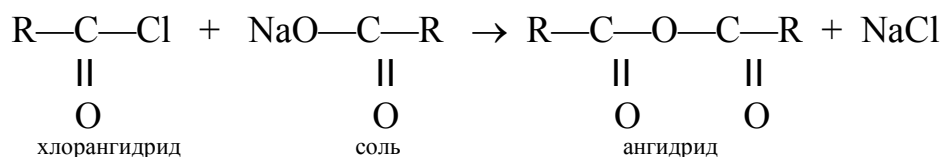
Образование ангидридов и их свойства

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:

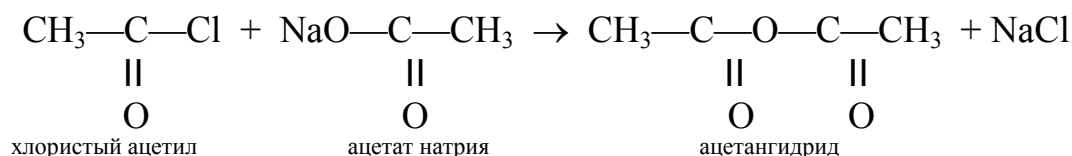


Как видно из общей формулы, ангидриды представляют собой производные кислот, состоящие из двух соединенных через кислород кислотных остатков (ацилов).

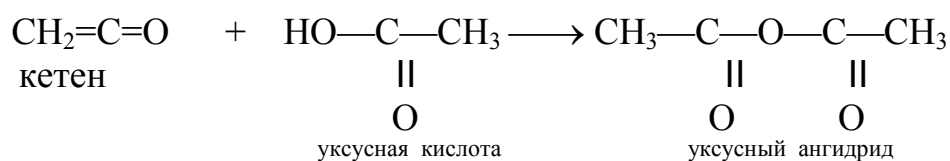
Ангидриды получают также действием галогенангидрида кислоты на соль той же кислоты:



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

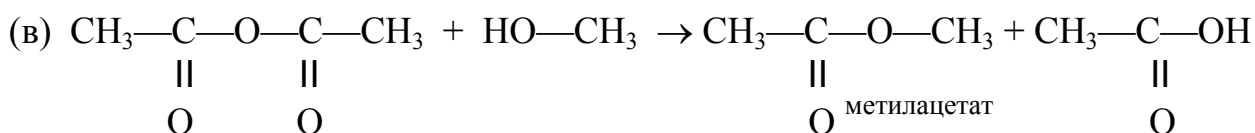
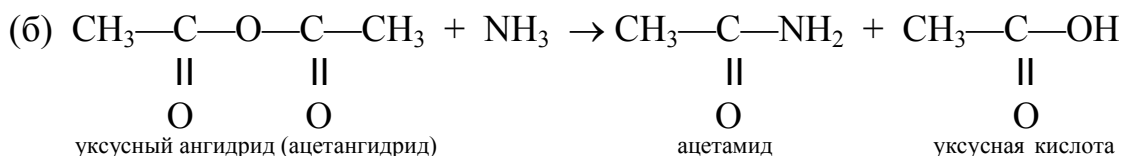
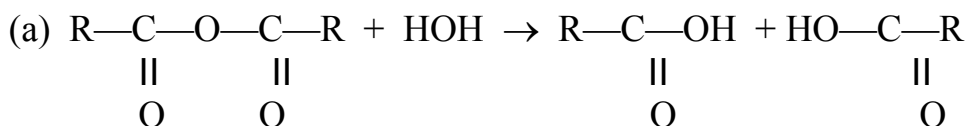


В настоящее время уксусный ангидрид получают действием уксусной кислоты на кетен:



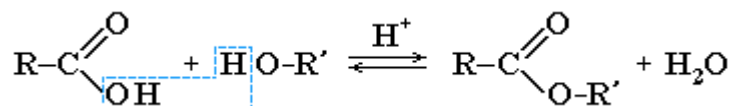
Уксусный ангидрид – бесцветная жидкость с острым раздражающим запахом, $T_{\text{кип.}} 140^\circ\text{C}$, $d^{20}=1,079$.

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):



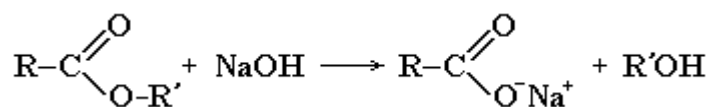
Образование сложных эфиров

Сложные эфиры могут быть **получены** при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами (*реакция этерификации*). Катализаторами являются минеральные кислоты:



Данная реакция обратима. Обратный процесс - расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта - называют **гидролизом сложного эфира**. Гидролиз в присутствии щелочи

протекает необратимо (т.к. образующийся отрицательно заряженный карбоксилат-анион RCOO^- не вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом - спиртом). Эта реакция называется **омылением** сложного эфира

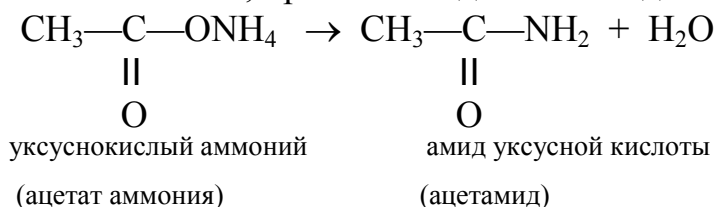


Образование амидов и их свойства

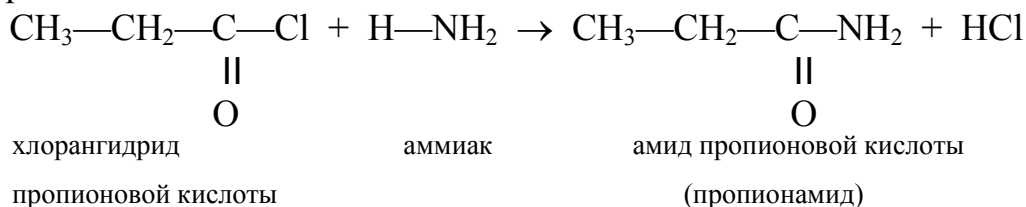
Амидами называют производные карбоновых кислот, образующиеся в результате замещения гидроксила в карбоксиле кислоты на одновалентный остаток аммиака – аминогруппу $-\text{NH}_2$. Общая формула амидов

$$\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{NH}_2$$

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

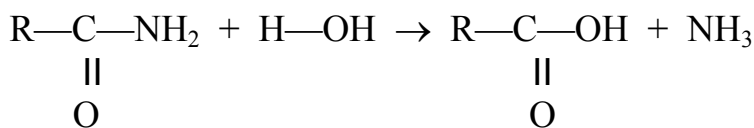


Другой способ заключается в действии аммиака на галогенангидриды и ангидриды кислот:



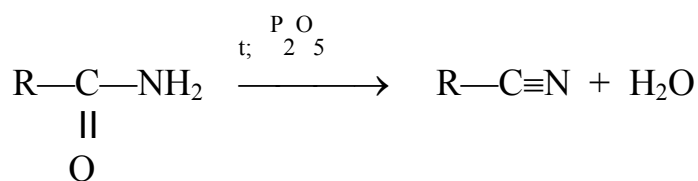
Только амид муравьиной кислоты (формамид) HCONH_2 – жидкость, остальные амиды – твердые вещества.

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



При нагревании амидов с P_2O_5 или с другими водоотнимающими средствами выделяется молекула воды и образуются нитрилы кислот – соединения,

содержащие в молекулах вместо карбоксильной группы остаток синильной кислоты $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ – так называемую нитрильную группу - $-\text{C}\equiv\text{N}$:

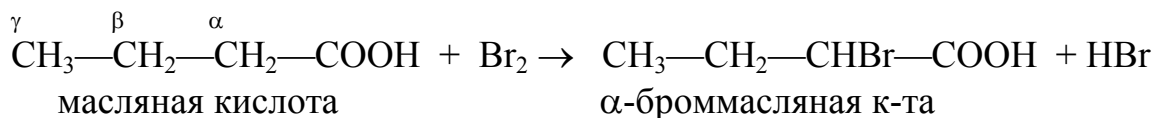


Нитрилы при гидролизе образуют соответствующие им по числу углеродных атомов карбоновые кислоты и имеют большое значение для их синтеза.

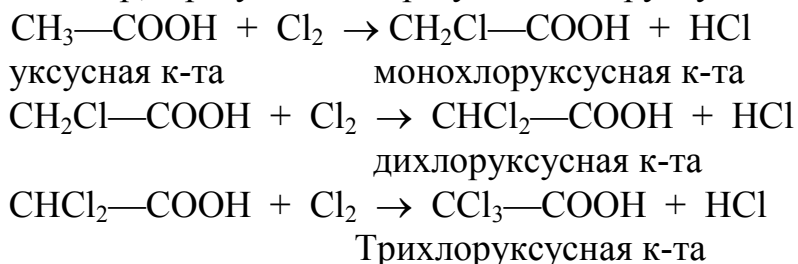
В) Реакции за счет углеводородного радикала

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 карбоксилем углеродном атоме:



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:

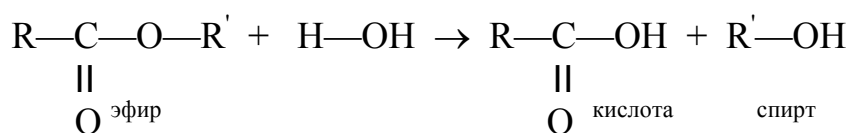


Моноклоруксусная кислота ($T_{\text{пл.}} 61,5^\circ\text{C}$) и трихлоруксусная кислота ($T_{\text{пл.}} 59^\circ\text{C}$) – кристаллические вещества; дихлоруксусная кислота – жидкость ($T_{\text{кип.}} 194^\circ\text{C}$).

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 ($K_{\text{дисс.}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$, $3,32 \cdot 10^{-2}$ и $2,0 \cdot 10^{-1}$ для моно-, ди- и трихлоруксусных кислот, соответственно).

4 Способы получения и практическое использование одноосновных карбоновых 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:



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

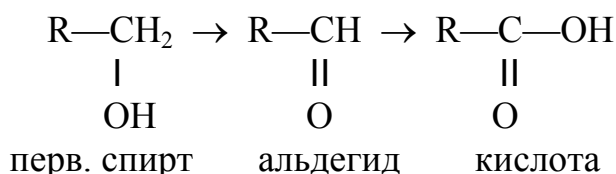
Окисление углеводов

Непредельные углеводороды могут легко окисляться с распадом молекулы по месту двойной связи; в качестве продуктов окисления получают 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:



Окисление первичных спиртов и альдегидов

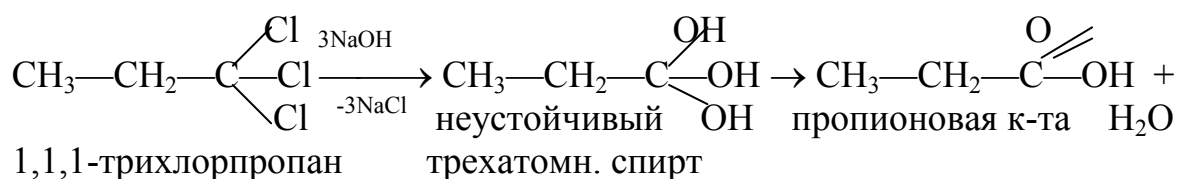
Первичные спирты и альдегиды гладко окисляются, образуя карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов; при этом спирт окисляется в альдегид, а последний – в кислоту:



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

Гидролиз тригалогенпроизводных

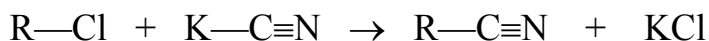
При нагревании с растворами щелочей галогенпроизводных, у которых три атома галогена находятся при одном и том же атоме углерода, получают карбоновые кислоты.



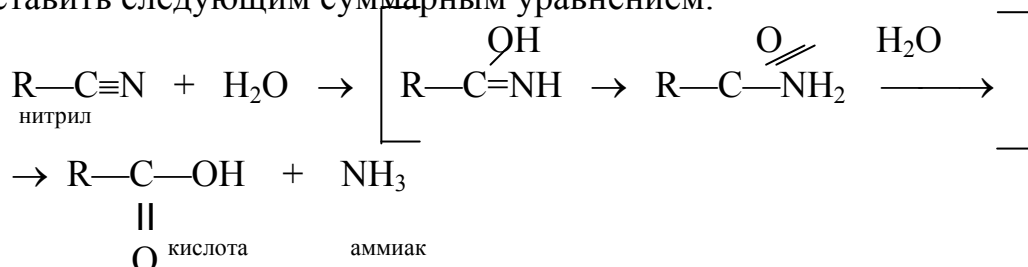
Промежуточно образуется трехатомный спирт с тремя гидроксилами при одном углероде; такие спирты сразу же выделяют воду, превращаясь в кислоту.

Гидролиз нитрилов

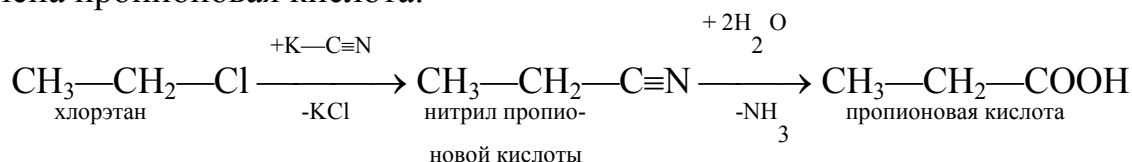
При действии солей синильной (цианистоводородной) кислоты на галогенпроизводные углеводородов образуются нитрилы кислот:



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



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:

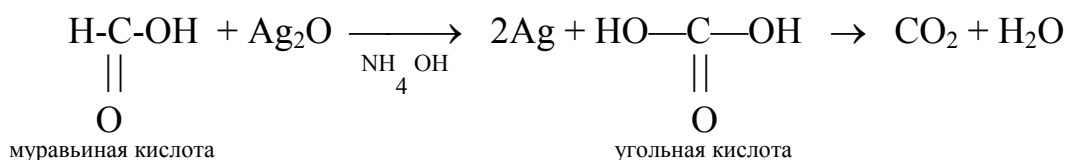


Отдельные представители предельных одноосных кислот

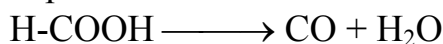
Муравьиная кислота Н-СООН.

Безводная муравьиная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом. Технический продукт представляет собой нераздельно кипящую смесь с водой ($T_{\text{кип.}} 107,3^\circ\text{C}$), содержащую 77,5 % кислоты.

Как уже указано, муравьиная кислота в отличие от других кислот содержит в соединении с карбоксилем не углеводородный радикал, а водород, и из ее формулы видно, что в ней имеется как бы альдегидная группа $>C=O$, соединенная с гидроксильной группой. Поэтому, подобно альдегидам муравьиная кислота является сильным восстановителем и окисляется до угольной кислоты, разлагающейся с образованием CO_2 и H_2O . В частности, она восстанавливает окись серебра (реакция серебряного зеркала):

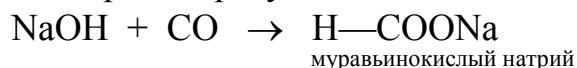


Под действием серной кислоты при нагревании муравьиная кислота разлагается, образуя окись углерода и воды:

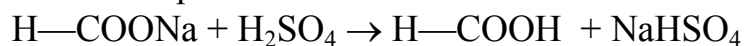


В природе свободная муравьиная кислота встречается в выделениях муравьев, в соке крапивы, в поте животных.

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



Из образовавшейся соли муравьиную кислоту выделяют действием разбавленной серной кислоты:



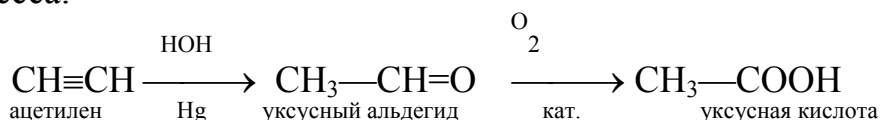
Применяют муравьиную кислоту при крашении тканей, в качестве восстановителя, в различных органических синтезах.

Уксусная кислота $\text{CH}_3\text{-COOH}$

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

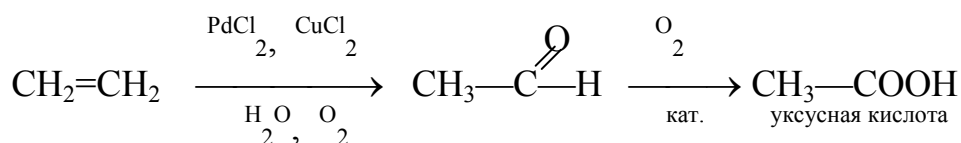
Уксусная кислота – одно из наиболее давно известных органических веществ, в древности ее получали в виде уксуса при скисании вина. Она широко распространена в природе, содержится в выделениях животных, в растительных организмах, образуется в результате процессов брожения и гниения в кислом молоке, в 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 каталитически окисляют кислородом воздуха в уксусную кислоту. Схема процесса:



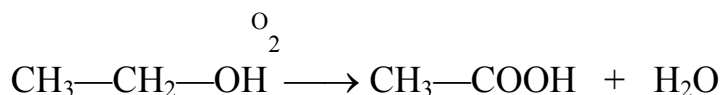
Исходным сырым для получения уксусной кислоты по этому способу фактически является уголь (C) и известь (CaO), т.к. из них в электрических печах получают карбид кальция (CaC_2), а из последнего действием воды – необходимый для синтеза уксусной кислоты ацетилен. Этим способом в настоящее время получают основное количество уксусной кислоты.

Из этилена (синтетическая уксусная кислота).



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:



Этот процесс называется уксуснокислым брожением, он происходит при участии вырабатываемого «уксусным грибом» 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 «скасают» 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 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ (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 °С и 50 атм. по схеме:



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

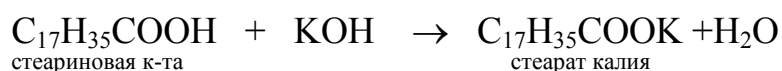
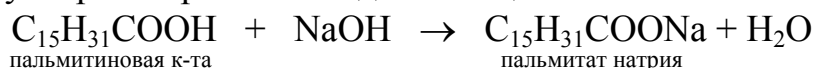
Уксусная кислота широко применяется в пищевой и химической промышленности, в производстве лекарственных веществ, для получения уксусного ангидрида и т.п. Уксусный ангидрид в свою очередь применяется в производстве пластических масс, искусственного шелка и др.

Высшие жирные кислоты и их соли (мыла)

Важнейшими представителями высших предельных одноосновных кислот являются пальмитиновая ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) и стеариновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) 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 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{—CO—}$

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:

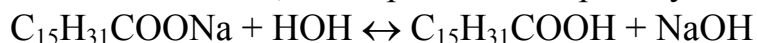


Соли щелочноземельных металлов (Ca, Ba и др.) не растворимы в воде, так же как соли тяжелых металлов (например, Pb).

Огромное значение в народном хозяйстве имеют натриевые и калиевые соли высших жирных кислот – **мыла**. Обычное твердое мыло представляет собой смесь натриевых солей различных кислот, главным образом пальмитиновой и стеариновой: C₁₅H₃₁COONa (пальмитат натрия) и C₁₇H₃₅COONa (стеарат натрия). Калиевые мыла – жидкие.

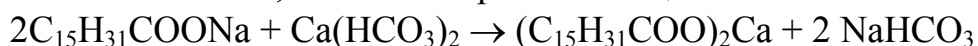
Получают мыла главным образом исходя из растительных и животных жиров (жировые мыла).

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 поверхностей, 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:



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:

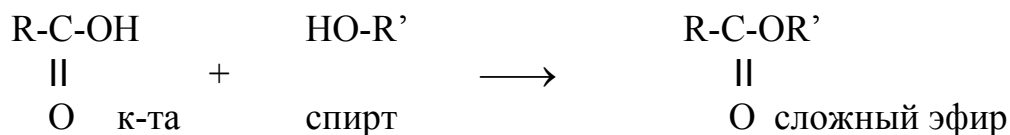


Получающиеся при этом нерастворимые кальциевые соли высших жирных кислот образуют осадки.

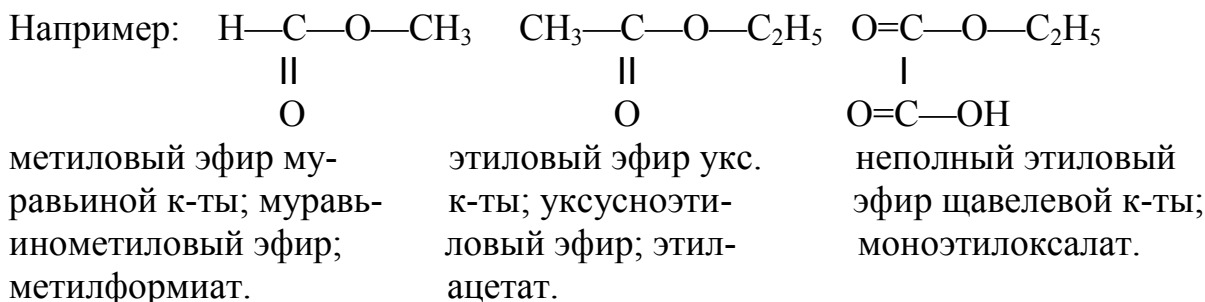
Огромные количества мыл применяют в быту для гигиенических целей, для стирки и т.п., а также в различных отраслях промышленности, особенно для мытья шерсти, тканей и других текстильных материалов.

5 Сложные эфиры карбоновых кислот. Жиры

Ранее уже было указано, что сложные эфиры являются производными спиртов и кислот. Их можно рассматривать либо как продукт замещения гидроксильного водорода в спирте на радикал кислоты (ацил) $R-C(=O)-$, либо как продукт замещения гидроксила в карбоксильной группе кислоты на остаток спирта – OR' :

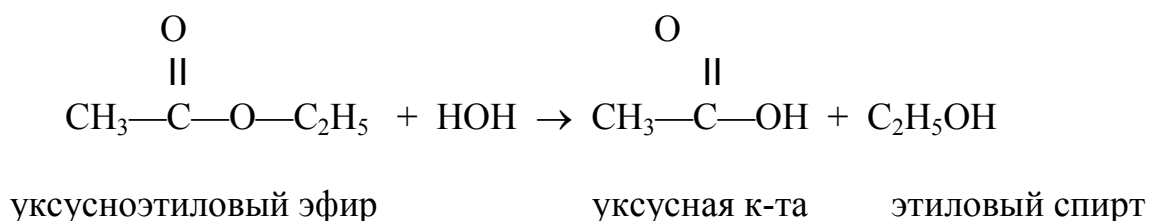


Номенклатура. Названия сложных эфиров обычно производят от наименований образующих их спирта и кислоты. Часто употребляют также названия, которые выводят из наименования углеводородного радикала спирта и корня латинского наименования кислоты (или, что тоже, корня названия радикала этой кислоты) с добавлением к последнему окончания – **ат**.



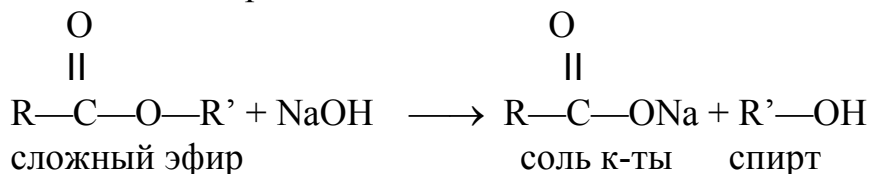
Физические свойства. Сложные эфиры могут быть как жидкими, так и твердыми веществами в зависимости от молекулярного веса образующих их кислоты и спирта. Сложные эфиры низших и средних гомологов – летучие жидкости с характерным, часто приятным запахом. Многие из них являются носителями запаха различных плодов, овощей и фруктов. Сложные эфиры труднее растворимы в воде, чем образующие их спирты и кислоты. Так, этиловый спирт и уксусная кислота смешиваются с водой во всех отношениях, тогда как уксусноэтиловый эфир трудно растворим в воде. В органических растворителях сложные эфиры растворяются хорошо.

Химические свойства: *Гидролиз (омыление) сложных эфиров.* Под действием воды, особенно в кислой или щелочной среде, сложные эфиры разлагаются (гидролизуются) с образованием кислоты и спирта:



Этим сложные эфиры отличаются от *простых эфиров*, которые, как уже известно, *гидролизу не подвергаются*. Однако гидролиз сложных эфиров идет медленно и гораздо менее энергично, чем гидролиз ангидридов.

Минеральные кислоты значительно увеличивают скорость гидролиза сложных эфиров: образуемые ими ионы водорода являются в этой реакции катализаторами. Еще быстрее сложные эфиры гидролизуются под влиянием щелочей благодаря каталитическому действию гидроксильных ионов; кроме того, щелочи нейтрализуют образующуюся из эфира кислоту и тем самым способствуют течению реакции. Продуктами щелочного гидролиза сложных эфиров является спирт и соль кислоты:

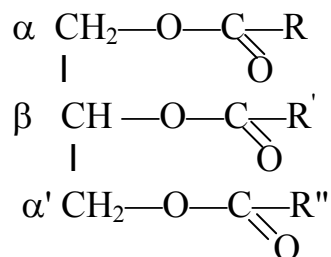


Щелочной гидролиз сложных эфиров называют омылением. Скорость гидролиза эфиров возрастает также при нагревании и в случае применения избытка воды.

Жиры. Природные жиры животного и растительного происхождения – это смеси сложных эфиров, образованных высшими карбоновыми кислотами и трехатомным спиртом глицерином, т.е. смеси глицеридов высших кислот. Значение жиров исключительно велико. Прежде всего они – важная составная часть пищи человека и животных наряду с углеводами и белковыми веществами. Суточная потребность взрослого человека в жирах 80-100г.

Большое значение имеет техническая переработка жиров: из них получают такие ценные материалы, как мыло, стеарин, олифы для масляных красок и т.п.

В большинстве случаев в состав жиров входят полные эфиры глицерина, образовавшиеся в результате этерификации всех трех его гидроксильных групп и называемые триглицеридами, поэтому строение жиров может быть выражено следующей общей формулой:

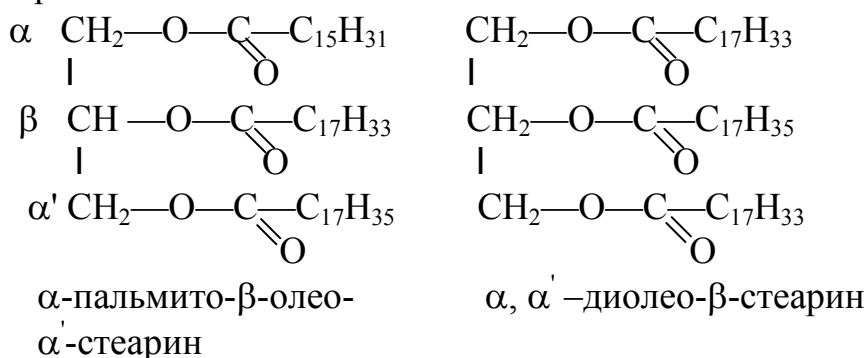


В настоящее время из жиров выделено несколько десятков разнообразных предельных и непредельных кислот; почти все они содержат неразветвленные цепи углеродных атомов, число которых, как правило, четное и колеблется от 4 до 26. Однако именно высшие кислоты, преимущественно с 16 и 18 углеродными атомами – главная составная часть всех жиров. Из предельных высших жирных кислот наиболее важны пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и

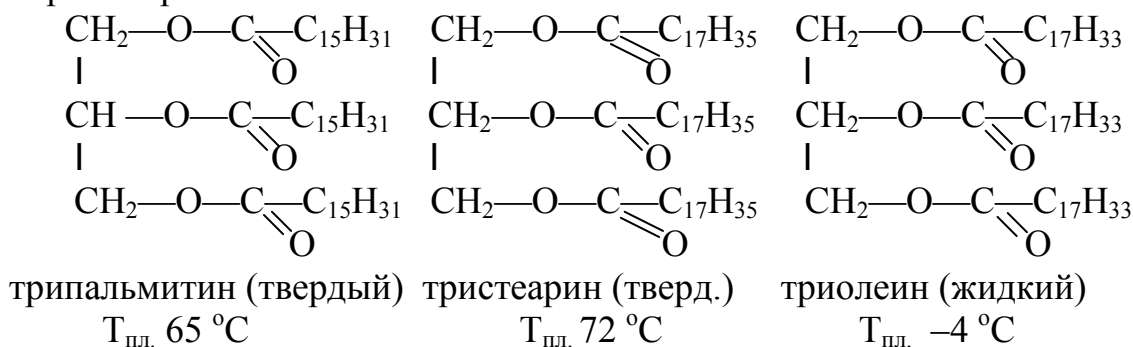
стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$. Из непредельных высших кислот в жирах чаще всего встречается олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$ (с одной двойной связью). Очень важны также незаменимые полиненасыщенные кислоты – линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ (с двумя двойными связями) и линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ (с тремя двойными связями).

Кислоты входят в состав жиров главным образом в виде смешанных триглицеридов, т.е. таких, которые содержат остатки двух или трех разных кислот. Остатки могут занимать различные положение при углеродных атомах молекулы глицерина (последние обозначают α , β , α' , как показано выше в общей формуле триглицерида). Это существенно сказывается на свойствах смешанных триглицеридов. Простые триглицериды, содержащие три остатка какой-нибудь одной кислоты, в природных жирах встречаются сравнительно редко (когда в жире по содержанию резко преобладает какая-либо одна кислота).

В качестве примеров смешанных триглицеридов приведем пальмитоолеостеарин, содержащий остатки пальмитиновой, олеиновой и стеариновой кислот, и диолеостеарин с двумя остатками олеиновой и одним остатком стеариновой кислот:



Примерами простых триглицеридов могут служить трипальмитин, тристеарин и триолеин:



Жиры практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в спирте, эфире и в других органических растворителях. Температуры плавления жиров зависит от того, какие кислоты участвуют в образовании входящих в их состав глицеридов. Жиры, содержащие преимущественно остатки предельных кислот, имеют наиболее высокие $T_{\text{пл.}}$ и представляют собой твердые или мажebразные вещества, жиры же, в составе которых содержатся остатки главным образом непредельных кислот – жидкости с более низкими температурами плавления. Так, трипальмитин и тристеарин – твердые вещества, а триолеин – жидкость с $T_{\text{пл.}} -4^\circ\text{C}$.

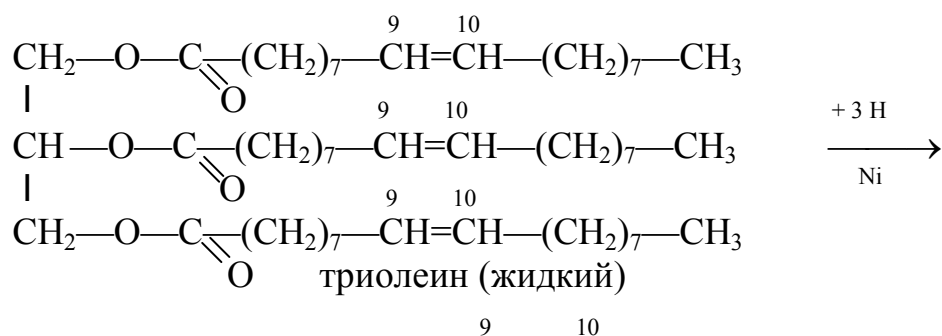
По происхождению жиры подразделяют на животные и растительные.

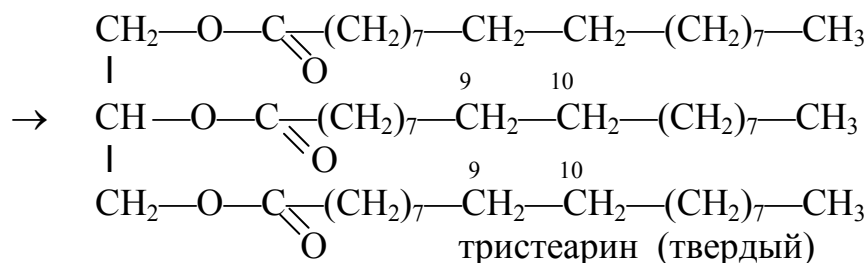
Животные жиры добываются из жировых тканей различных животных, из молока. Они содержат в своем составе преимущественно стеариновую и пальмитиновую кислоты и сравнительно небольшое количество олеиновой кислоты. Поэтому в большинстве своем они являются твердыми или мажеобразными веществами (говяжье, баранье или свиное сало). Однако встречаются и животные жиры, содержащие значительное количество непредельных кислот и представляющие собой жидкие вещества (ворвань, тресковый жир).

Растительные жиры обычно называют **маслами**. Их добывают из семян и мякоти плодов различных растений. Они отличаются высоким содержанием олеиновой и других непредельных кислот и содержат лишь незначительное количество стеариновой и пальмитиновой кислот (подсолнечное, оливковое, хлопковое, льняное и др. масла). Лишь в некоторых растительных жирах преобладают предельные кислоты, и они являются твердыми веществами (кокосовое масло, масло какао и др.). Как уже было указано, наличие в растительных маслах непредельных и особенно незаменимых полиненасыщенных кислот придает им особую пищевую ценность. Некоторые растительные масла (льняное, конопляное, хлопковое), отличающиеся высоким содержанием непредельных кислот с двумя или с тремя двойными связями, а именно линолевой и линоленовой кислот, проявляют склонность на воздухе, особенно в тонких слоях, окисляться и высыхать, образуя пленки. Также масла называют высыхающими маслами. Высыхающие масла обычно используют для приготовления олиф – технических масел для разведения масляных красок. Для этого натуральные масла, богатые полиненасыщенными кислотами, варят и вводят в них в качестве добавок, ускоряющих высыхание, т.н. сиккативы (окислы свинца, соли марганца).

Гидрогенизация жиров. Жидкие жиры и масла путем каталитического присоединения водорода по месту двойных связей входящих в их состав непредельных кислот могут быть превращены в твердые жиры. Это метод называют гидрогенизацией (отверждением) жиров. Впервые он был разработан в 1906г. русским ученым С.А. Фокиным, а в 1909г. им же осуществлен в промышленном масштабе.

Гидрогенизацию ведут в присутствии мелкоизмельченного металлического никеля (катализатор) при 160-240 °С, пропуская в нагретое масло под давлением до 3 атм. очищенный газообразный водород. При этом непредельные триглицериды превращаются в предельные. Например:





Твердый жир, получаемый путем гидрогенизации жидких растительных масел или жиров морских животных и рыб, называется саломасом. Его широко применяют для производства искусственного твердого пищевого жира – маргарина, а также в мыловарении и др. Различные сорта маргарина получают, смешивая саломас с молоком, в некоторых случаях – с яичным желтком. Получается продукт, по внешнему виду напоминающий сливочное масло, приятный запах последнего достигается введением в маргарин специальных ароматизаторов – сложных композиций различных веществ, непременной составной частью которых является диацетил ($\text{CH}_3\text{—C(=O)—C(=O)—CH}_3$ – жидкость желтого цвета, содержится в коровьем масле.)



Гидрогенизация жиров имеет очень большое практическое значение. Потребность в твердых жирах в народном хозяйстве огромна. Из них получают наиболее ценные сорта мыл. Они удобнее для употребления в пищу. Кроме того, твердые жиры, поскольку они не содержат двойных связей (или содержат их значительно меньше, чем жидкие жиры), труднее окисляются и поэтому менее подвержены порче (прогорканию) при хранении. Применение гидрогенизации жидких жиров и масел дает возможность восполнить недостаток твердых жиров.

Воски как растительные, так и животные представляют собой в основном сложные эфиры высших карбоновых кислот и высших одноатомных спиртов. Так, например, в состав пчелиного воска входит эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{—CO—OC}_{30}\text{H}_{61}$ ($T_{\text{пл.}} 72^\circ\text{C}$).