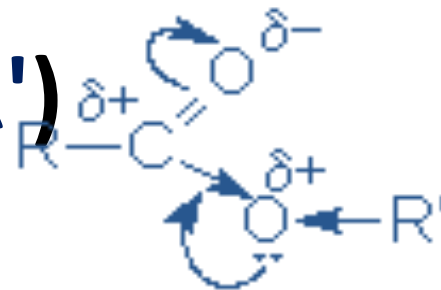
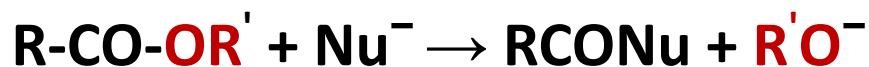


# Сложные эфиры (R-COOR')



- Сложные эфиры низших карбоновых кислот и простейших одноатомных спиртов — летучие бесцветные жидкости с характерным, зачастую фруктовым запахом.
- Сложные эфиры высших карбоновых кислот — бесцветные твердые вещества.

Атом углерода карбонильной группы электрофилен, вследствие этого для них характерны реакции замещения спиртового остатка с разрывом связи ацил-кислород:



*Nu: HOH, ROH, NH<sub>3</sub>, RNH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> и т. п.*

- Характерные реакции S<sub>N</sub>.
- Реакционная способность как у кислот.

$\text{HCOOCH}_3$  — **метилформиат**,  $t_{\text{кип}} = 32 \text{ }^\circ\text{C}$ ; растворитель жиров, минеральных и растительных масел, целлюлозы, жирных кислот; ацилирующий агент; используют в производстве некоторых уретанов, формамида.

$\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  — **этилформиат**,  $t_{\text{кип}} = 53 \text{ }^\circ\text{C}$ ; растворитель нитрата и ацетата целлюлозы; ацилирующий агент; отдушка для мыла, его добавляют к некоторым сортам рома, чтобы придать ему характерный аромат; применяют в производстве витаминов В1, А, Е.

$\text{HCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  — **изобутилформиат** несколько напоминает запах ягод малины.

$\text{HCOOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  — **бензилформиат**,  $t_{\text{кип}} = 202 \text{ }^\circ\text{C}$ ; имеет запах жасмина; используется как растворитель лаков и красителей.

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  — **этилацетат**,  $t_{\text{кип}} = 78 \text{ }^\circ\text{C}$ ; подобно ацетону растворяет большинство полимеров. По сравнению с ацетоном его преимущество в более высокой температуре кипения (меньшей летучести).

$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  — **изоамилацетат (изопентилацетат)**, используется как компонент грушевой и банановой эссенций.

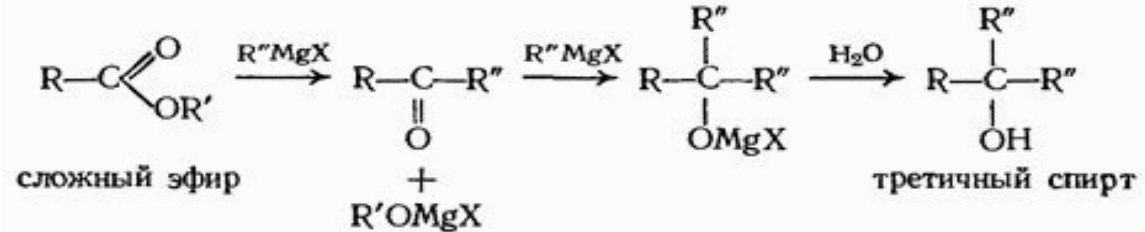
$\text{CH}_3\text{COOC}_8\text{H}_{17}$  — ***n*-октилацетат** имеет запах апельсинов.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3$  — **метилбутират**,  $t_{\text{кип}} = 102,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; по запаху напоминает ранет.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$  — **этилбутират**,  $t_{\text{кип}} = 121,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; имеет характерный запах ананасов.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_5\text{H}_{11}$  — ***n*-пентилбутират** и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  — **изопентилбутират** имеют запах груш, а также служат растворителями в лаках для ногтей.

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

№	Химические свойства	Реакция	Продукты реакции
1	Гидролиз  Омыление	$R-COOR' + H_2O$ (в кислой среде) $\rightarrow$  $R-COOR' + NaOH \rightarrow$	Кислота + спирт  Соль + спирт
2	Аммонолиз	$R-COOR' + NH_3 \rightarrow$	Амид + спирт
3	Переэтерификация	$R-COOR_1 + R_2OH \rightarrow R-COOR_2 + R_1OH$	
4	Взаимодействие с реактивами Гриньяра	$R-COOR' + R-MgHal \rightarrow$  	Кетоны + $RMgHal \rightarrow$ спирты третичные
5	Восстановление	$R-COOR' + H_2 \rightarrow$	Спирты

# Ангидриды кислот



Характерные реакции -  $S_N$

Высокая реакционная способность.

Ангидриды карбоновых кислот представляют собой бесцветные жидкости с едким запахом.

Ангидриды - ацилирующие агенты, применяются в производстве ацетилцеллюлозы, винилацетата, красителей, лекарственных веществ, синтетических полимеров, термостойких полиимидов, карбоксилатных каучуков, детергентов.

№	Химические свойства	Реакция	Продукты реакции
1	Гидролиз	$R-CO-O-CO-R \rightarrow$	Кислоты
2	Этерификация	$R-CO-O-CO-R + ROH \rightarrow$	Сложный эфир + кислота
3	Аммонолиз	$R-CO-O-CO-R + NH_3$ или амины $\rightarrow$	Амид + соль аммония

# Галогенангидриды кислот R-CO-Hal

- Характерные реакции  $S_N$
- Высокая активность.
- Не требуется катализ.



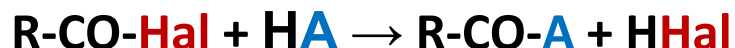
Галогенангидриды карбоновых кислот являются высокореакционноспособными веществами и широко используются в органическом синтезе для введения ацильной группы (реакция ацилирования).

Галогенангидриды - сильные электрофильные агенты. Их электрофильность возрастает в ряду:



Практическое значение имеют хлорангидриды и в меньшей степени бромангидриды.

При взаимодействии галогенангидридов карбоновых кислот с нуклеофилами образуются продукты ацилирования:



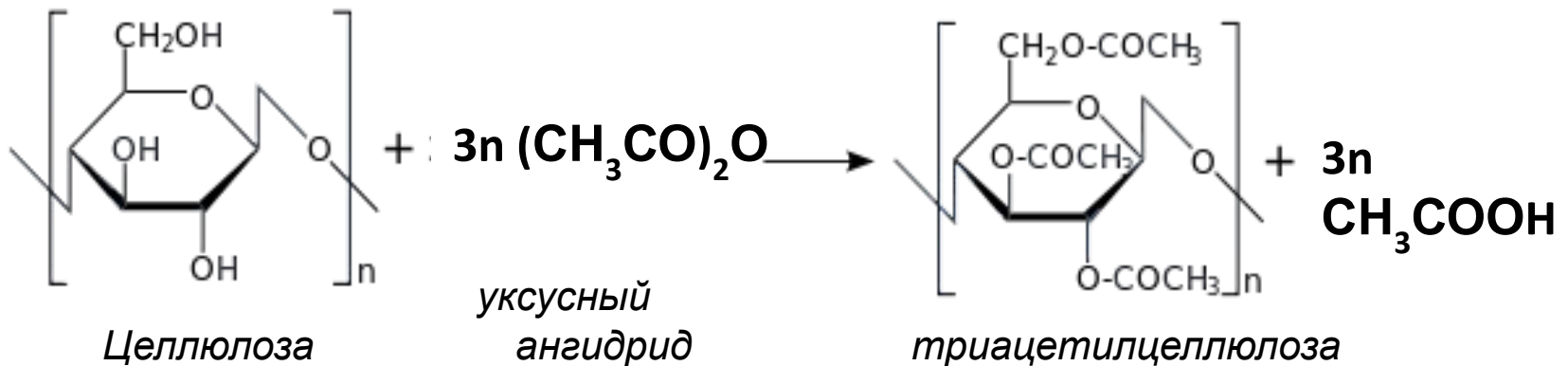
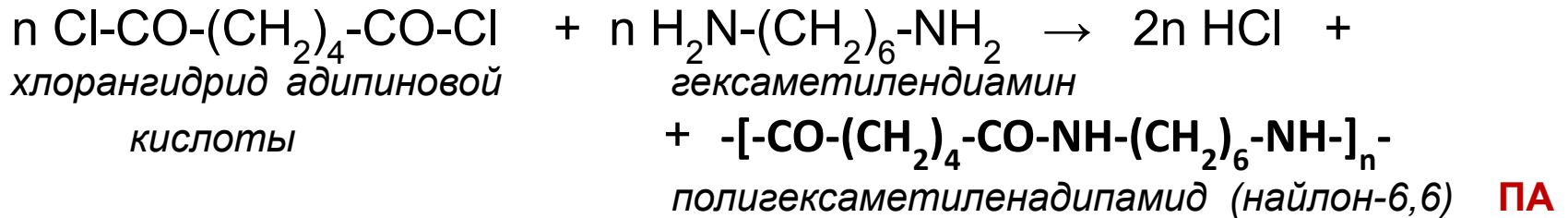
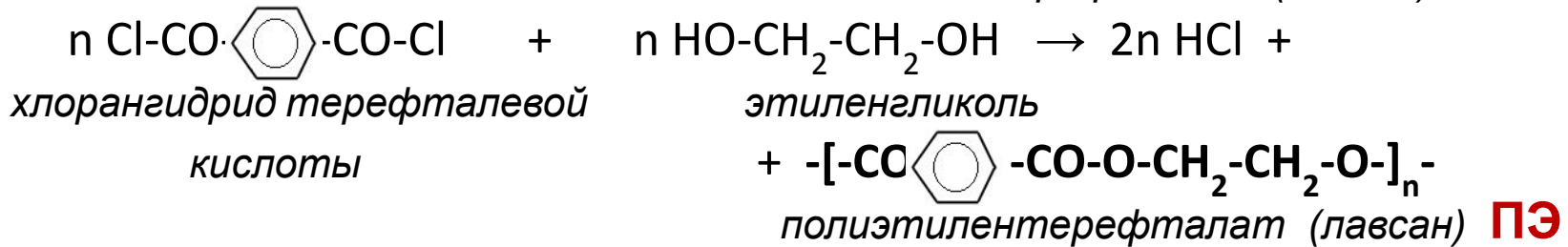
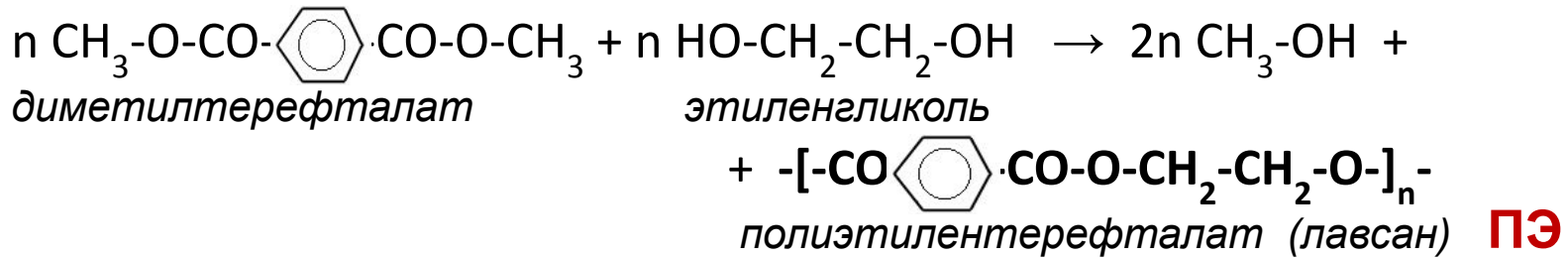
Галогенангидриды карбоновых кислот легко вступают в реакции нуклеофильного замещения, реакции идут без катализаторов.

Реакцией дигалогенангидридов дикарбоновых кислот с диаминами и дигидроксисоединениями (гликолями, двухатомными фенолами) получают полиамиды и сложные полиэфиры.

# Химические свойства галогенангидридов карбоновых кислот

№	Химические свойства	Реакция	Продукты реакции
1	Гидролиз	$R-CO-Hal + H_2O \rightarrow$	Кислоты
2	Этерификация	$R-CO-Hal + ROH \rightarrow$	Сложные эфиры
3	Аммонолиз	$R-CO-Hal + NH_3$ или амины $\rightarrow$	Амиды
4	Взаимодействие с реактивами Гриньяра	$R-CO-Hal + R-MgHal \rightarrow$	Альдегиды или кетоны $\rightarrow$ спирты вторичные или третичные <sup>6</sup>

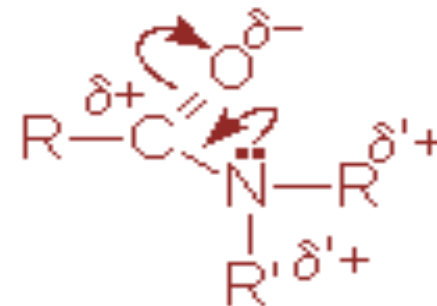
# Производство полимерных материалов



# Амиды карбоновых кислот



- Характерные реакции  $S_N$



№	Химические свойства	Реакция	Продукты реакции
1	<p>Гидролиз в кислой среде</p> <p>Омыление</p>	$R-CO-NH_2 + HX + H_2O \rightarrow$ $R-CO-NH_2 + NaOH \rightarrow$	<p>Кислота + <math>NH_4X</math></p> <p><math>RCOONa + NH_3</math></p>
2	Восстановление	$R-CO-NH_2 + H_2 \rightarrow$	Амины + $H_2O$
3	Дегидратация	$  \begin{array}{c}  RCONH_2 \\  \parallel \\  O  \end{array}  \xrightarrow[t]{+P_2O_5}  RCN + 2HPO_3  $	Нитрилы

- При действии горячей воды или водного пара амиды гидролизуются. Быстрее идёт гидролиз сильными щелочами и водными растворами сильных кислот.
- Амиды обладают очень слабо выраженными кислотными и основными свойствами. Реагируя со щелочными металлами, они дают соли, легко разлагаемые водой.



□ **Форма́мид** — амид муравьиной кислоты **H-CO-NH<sub>2</sub>**.

Форма́мид используется в качестве сырья в производстве синильной кислоты (дегидратация формамида) и муравьиной кислоты (гидролизом формамида).

□ **N,N-Диметилформа́мид (ДМФА) H-CO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Применение: растворитель при производстве полиакрилонитрильного волокна (нитрона), и других полимеров, для растворения масляных красок, красителей при крашении кожи, бумаги, древесины, вискозы; для абсорбции HCl, SO<sub>2</sub> и других кислотных газов; для проведения спектроскопических исследований в ближней инфракрасной области; в кислотно-основном титровании слабых кислот в неводных средах (в качестве среды).

□ **Мочеви́на (карба́мид)** — диамид угольной кислоты **H<sub>2</sub>N-CO-NH<sub>2</sub>**

Мочевина образует комплексы со многими соединениями, например с перекисью водорода CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, используемое как удобная и безопасная форма «сухой» перекиси водорода (гидроперит). Используется для депарафинизации нефти, используется как азотное удобрение.

применяется для синтеза мочевиноформальдегидных смол, широко используемых в качестве адгезивов в производстве древесно-волоконистых плит (ДВП) и мебельном производстве.



# Нитрилы карбоновых кислот R-C≡N



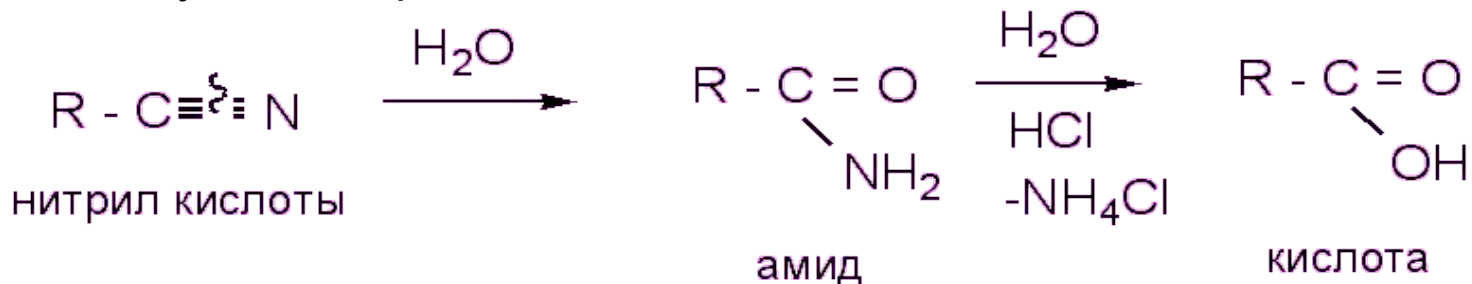
- **Характерные реакции -  $A_N$**

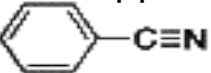
Нитрильная группа обладает отрицательными мезомерным и индукционным эффектами. Нитрилы способны вступать в реакции как с электрофильными реагентами по атому азота, так и с нуклеофильными реагентами по атому углерода.

*Нитрилы являются жидкими или твёрдыми веществами, растворимыми в органических растворителях. Низшие нитрилы хорошо растворяются в воде.*

№	Химические свойства	Реакция	Продукты реакции
1	Щелочной гидролиз	$R-C \equiv N + H_2O \rightarrow$	Амид кислоты $\rightarrow$ $\rightarrow$ соль кислоты + $NH_3$
2	Гидрирование:	$R-C \equiv N + H_2 \rightarrow$	Амины
3	Взаимодействие с реактивами Гриньяра	$R-C \equiv N + R-MgHal \rightarrow$	Кетоны

- Гидролиз нитрилов в кислой среде приводит сначала к амидам, потом — к соответствующим карбоновым кислотам:



- Неподелённая электронная пара на атоме азота способствует образованию комплексов нитрилов с солями металлов, например, с  $\text{CuCl}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ .
- Наличие нитрильной группы приводит к снижению энергии диссоциации связи C-N у  $\alpha$ -углеродного атома.
- Связь  $\text{C}\equiv\text{N}$  способна присоединять другие атомы и группы.
  - **Нитрилы** используются в качестве растворителей, инициаторов радикально-цепной полимеризации, сырья для получения мономеров, лекарственных средств, пестицидов, пластификаторов.
  - Наибольшее значение имеют:
    - **ацетонитрил**  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$  (растворитель, адсорбент при выделении бутадиена из смеси с бутенами),
    - **акрилонитрил**  $\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{N}$  (мономер для получения волокна нитрон),
    - **адиподинитрил**  $\text{N}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{-C}\equiv\text{N}$  (сырьё для синтеза адипиновой кислоты, капролактама, гексаметилендиамина),
    - **бензонитрил**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{N}$   (растворитель хлорированных каучуков, нитратов и ацетатов целлюлозы).

Сложные эфиры	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CO-OCH}_3 + \text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-OCH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CH-OH} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{-CO-OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr} \rightarrow$ $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CO-OCH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$
Ангидриды	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \rightarrow$
Галогенангидриды	$\text{CH}_3\text{COCl} + \text{HOH} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{COBr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{COBr} + \text{H}_2\text{N-CH}_3 \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{-COCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} \rightarrow$
Амиды	$\text{CH}_3\text{CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HCl}}$ $\text{CH}_3\text{CO-NH-CH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO-NH-C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2 \rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO-NH}_2 \xrightarrow{\text{P}_2\text{O}_5}$
Нитрилы	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CN} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{A} \rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CN} + \text{CH}_3\text{MgBr} \rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CN} + \text{H}_2 \rightarrow$