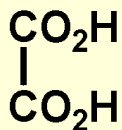


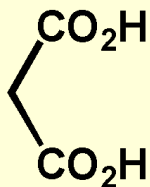
# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

---

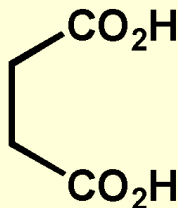
По номенклатуре ИЮПАК названия алифатических *дикарбоновых кислот* образуют прибавлением суффикса –*диовая кислота* к названию соответствующего углеводорода



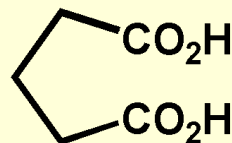
**Щ**авелевая



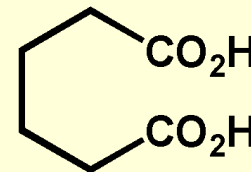
**М**алоновая



**Я**нтарная



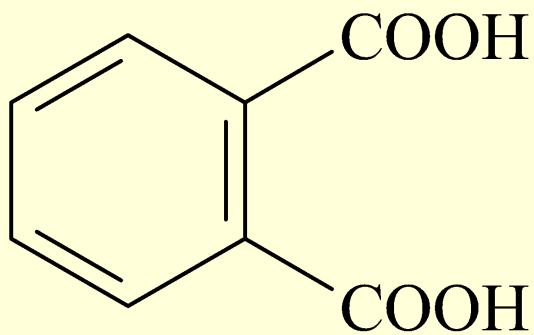
**Г**лутаровая



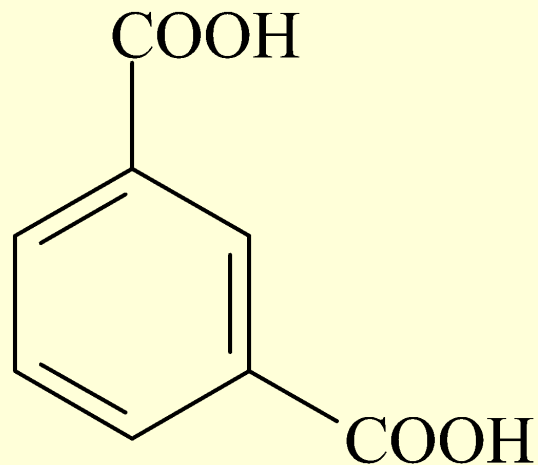
**А**дипиновая

# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

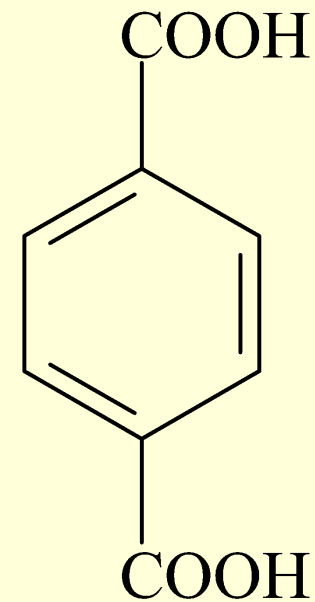
---



**Бензол-  
1,2-дикарбоновая  
(фталевая кислота)**



**Бензол-  
1,3-дикарбоновая  
(изофталевая кислота)**

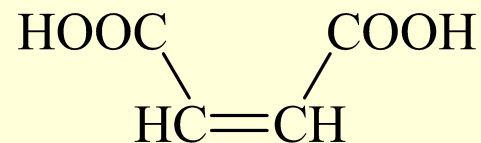


**Бензол-  
1,2-дикарбоновая  
(терефталевая кислота)**

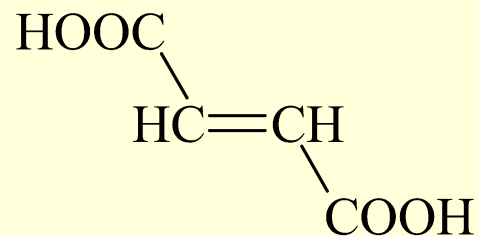
# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Непредельные

*цис*-Бутендиовая  
(малеиновая)



*транс*-Бутендиовая  
(фумаровая)



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

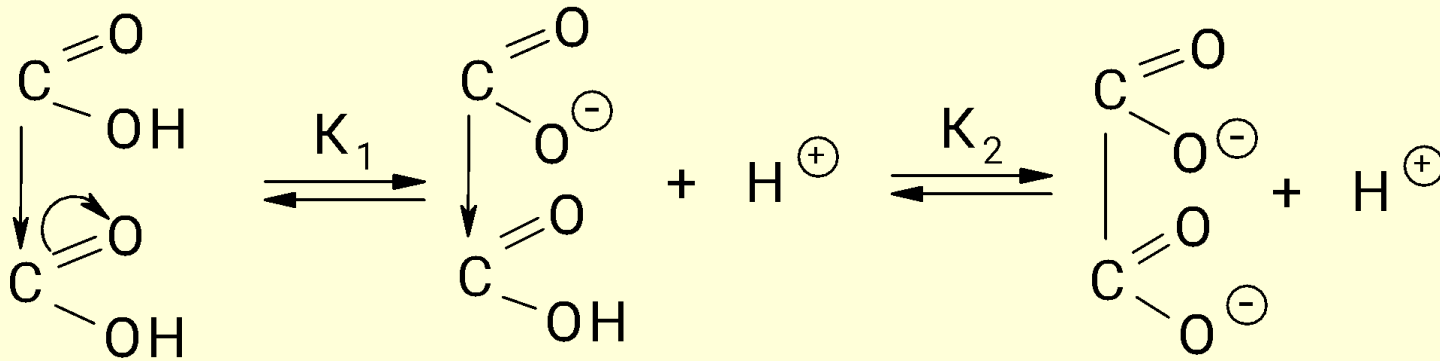
Физические свойства дикарбоновых кислот

Кислота	Формула	Т. пл., °С	Растворимость, г в 100 мл воды, 20 °С	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>aII</sub>
Щавелевая (этанedioвая)	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	189	9	1,27	4,27
Малоновая (пропандioвая)	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	136	74	2,85	5,70
Янтарная (бутандioвая)	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ (\text{CH}_2)_2 \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	185	6	4,21	5,64
Глутаровая (пентадиоvая)	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	98	64	4,34	5,41
Адипиновая (гександioвая)	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ (\text{CH}_2)_4 \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	152	2	4,43	5,41
Фталеvая (о-бензoлдикарбоvная)		206- 208	0,7	2,98	
Изофталеvая (м-бензoлдикарбоvная)		330	0,01	3,22	
Терефталеvая (п-бензoлдикарбоvная)		300 (возг)	0,002	3,51	

# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Кислотность дикарбоновых кислот

Дикарбоновые кислоты (в соответствии с  $pK_{a1}$ ) являются более сильными, чем уксусная кислота ( $pK_a = 4,76$ ). Самой сильной является щавелевая кислота  $pK_{a,1} = 1,27$



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

---

## Кислотность дикарбоновых кислот

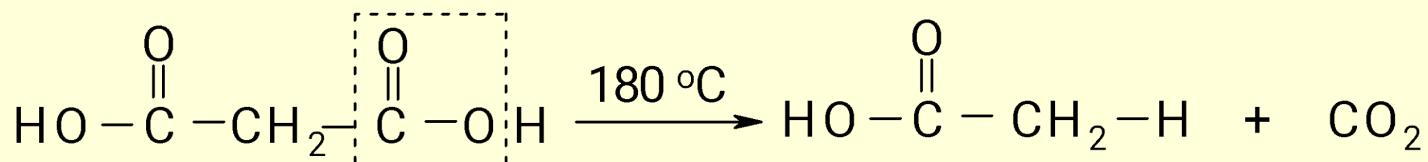
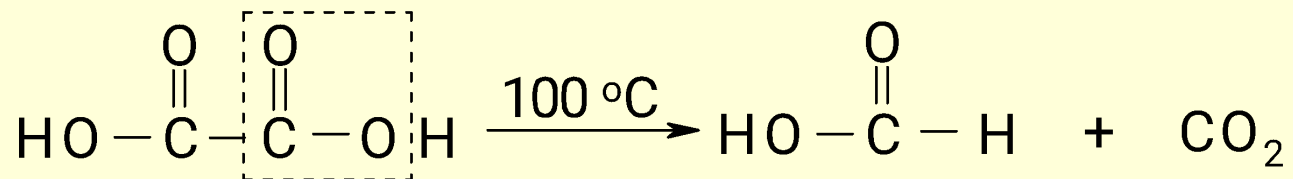
Влияние одной карбоксильной группы, проявляющей электроноакцепторный индукционный эффект, на другую в этом случае максимально. Сила кислот уменьшается с увеличением числа углеродных атомов между ними, т.к. влияние одной карбоксильной группы на другую ослабевает. Вторая константа диссоциации ( $K_2$ ) меньше вследствие того, что отрыв второго протона от карбоксилат-иона оказывается более трудным, чем отрыв первого протона от нейтральной молекулы

# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Декарбоксилирование

Длина цепи, разделяющей карбоксильные группы, определяет характер превращений при нагревании.

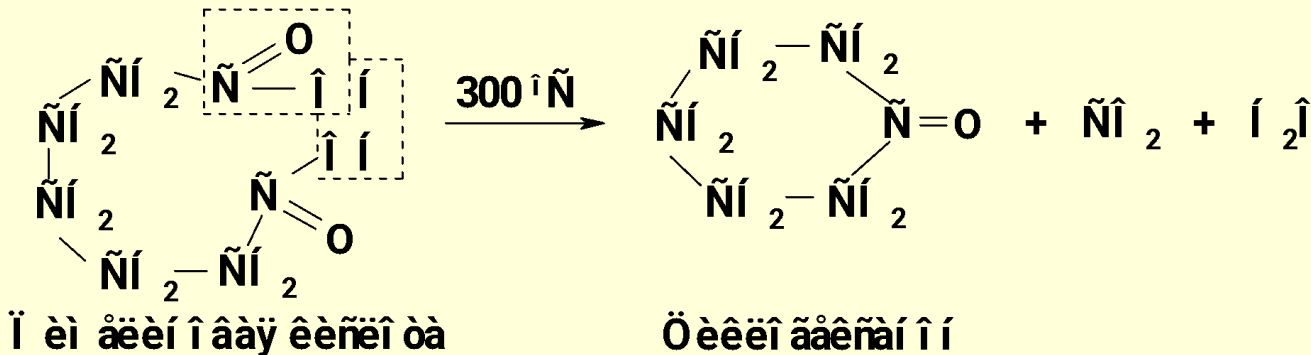
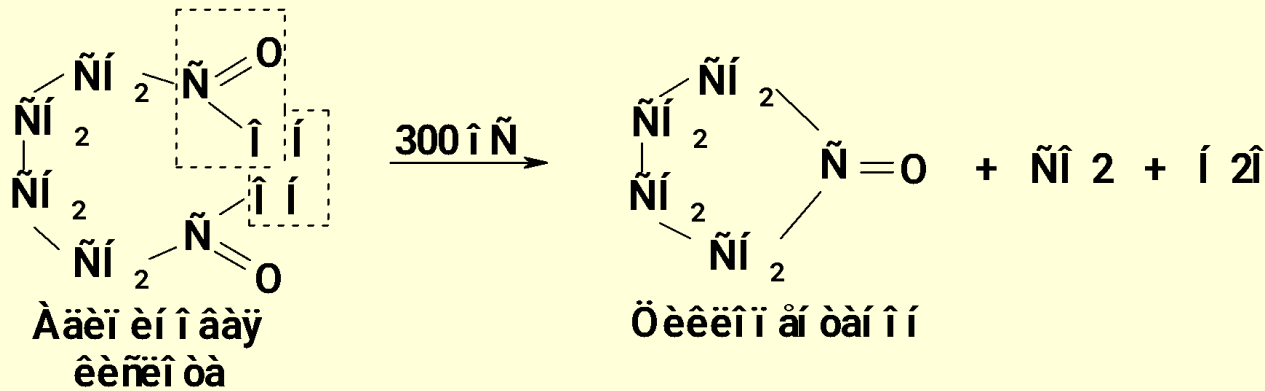
При нагревании щавелевой и малоновой кислот происходит их декарбоксилирование



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Декарбоксилирование

Если же при декарбоксилировании возможно образование устойчивых пяти- и шестичленных циклов, то они и образуются: адипиновая кислота циклизуется в циклопентанон, а пимелиновая – в циклогексанон

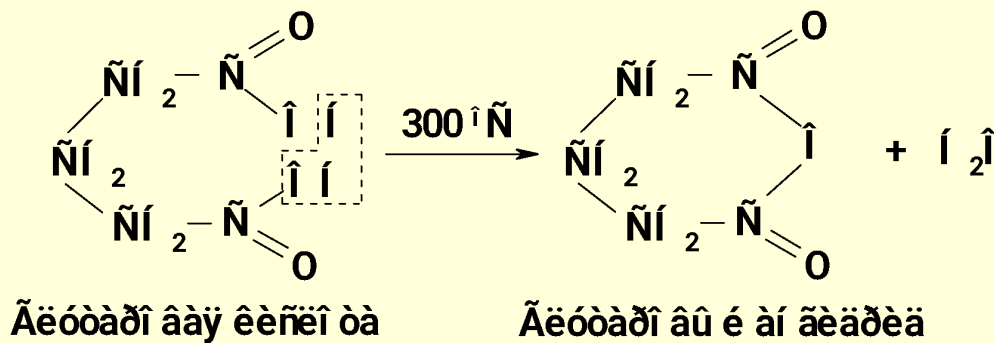
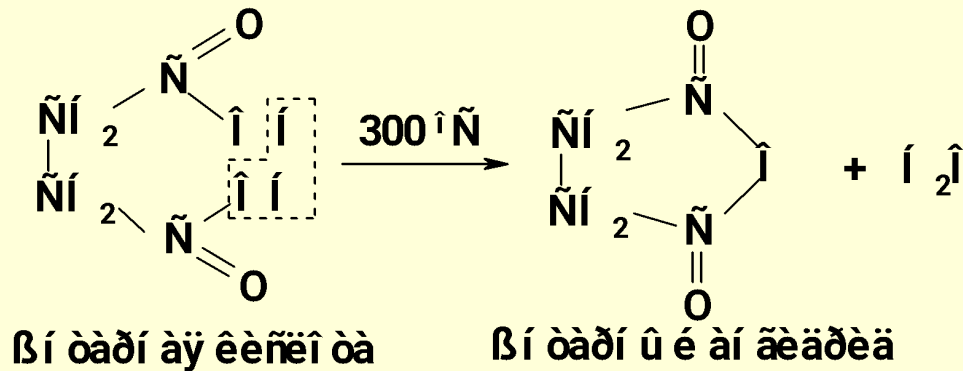




# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

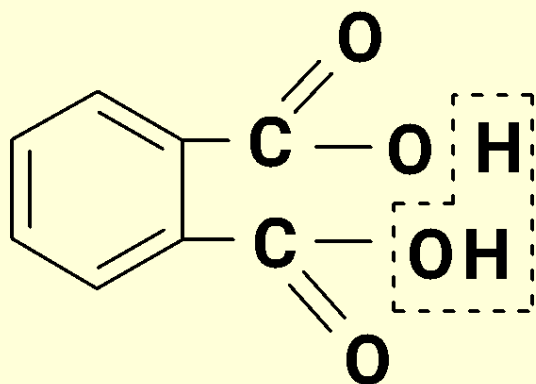
## Образование циклических ангидридов

Янтарная и глутаровая кислоты не образуют при нагревании напряженные циклические кетоны: циклопропанон и циклобутанон, а превращаются в пяти- и шестичленные циклические ангидриды

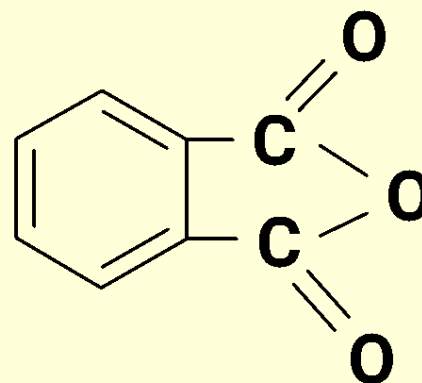
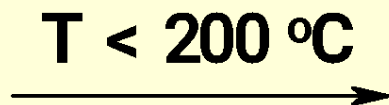


# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Образование циклических ангидридов



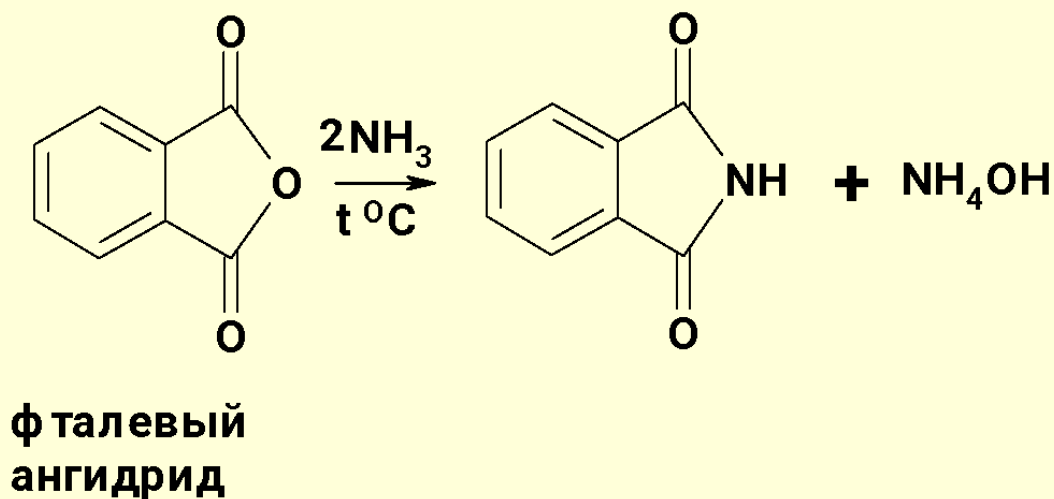
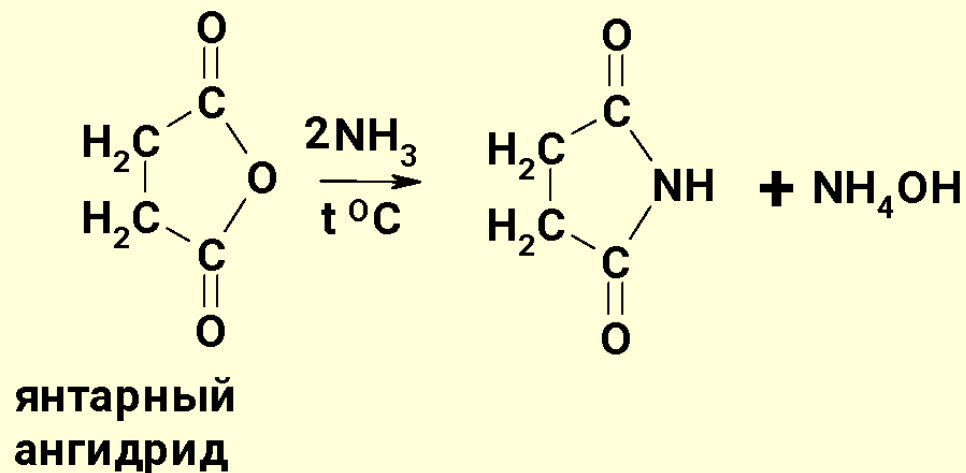
Фталевая кислота



Фталевый ангидрид

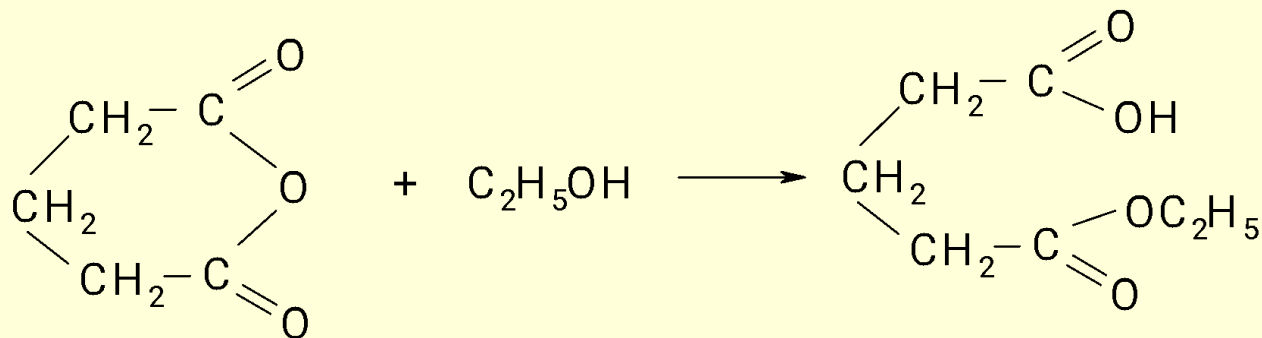
# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Образование циклических имидов



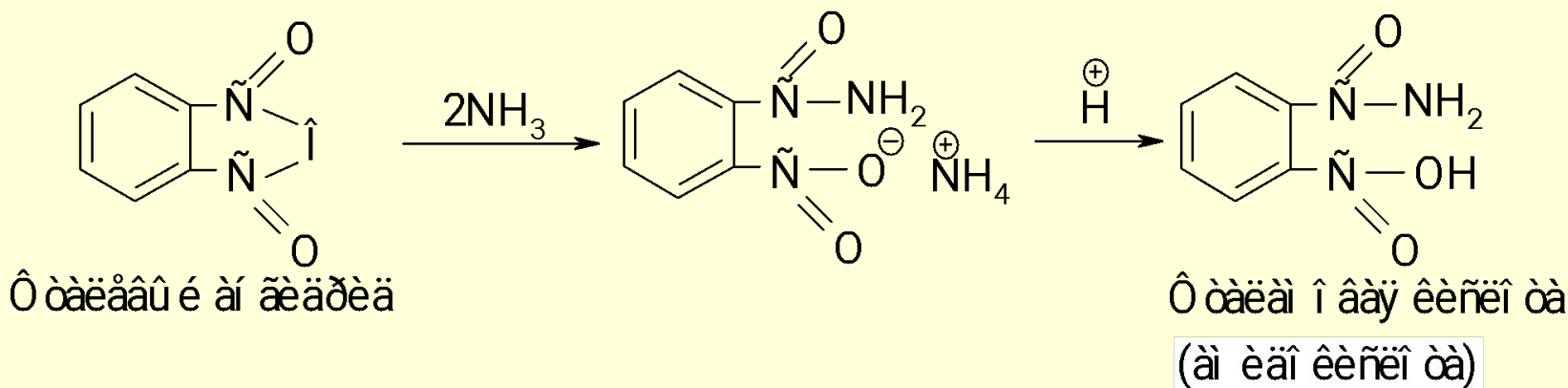
# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Образование амидов и сложных эфиров



Г л у т а р о в ы й а н г и д р и д

М о н о э т и л г л у т а р а т



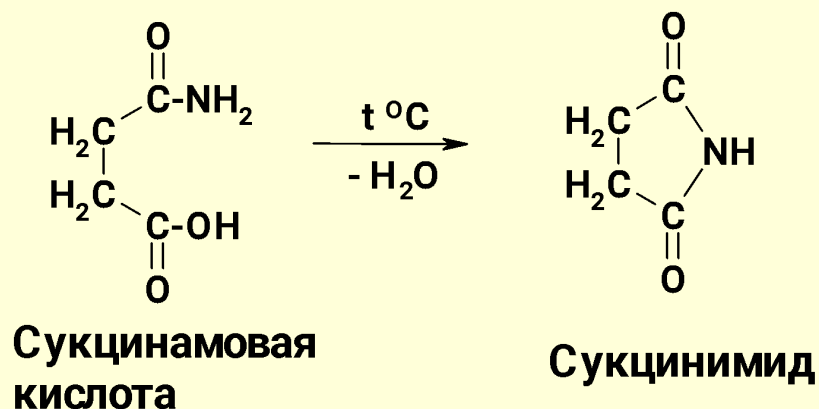
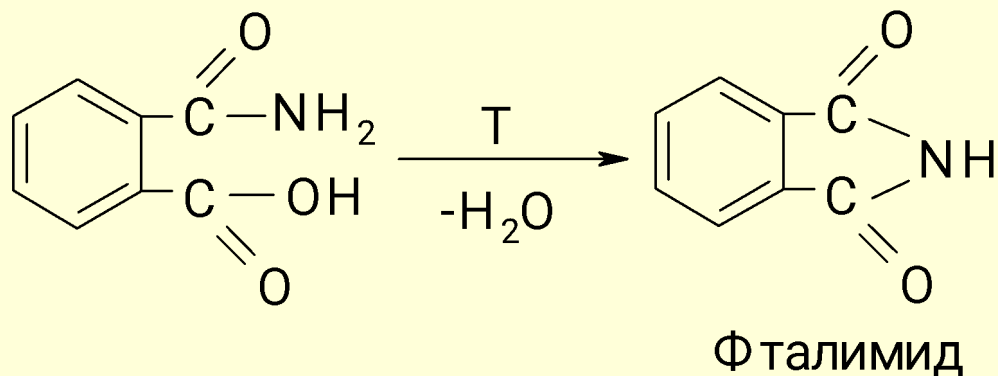
Ф т а л ь н ы й а н г и д р и д

Ф т а л ь н ы й к и с л о т а  
(ф т а л ь н ы й а м и н)

# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

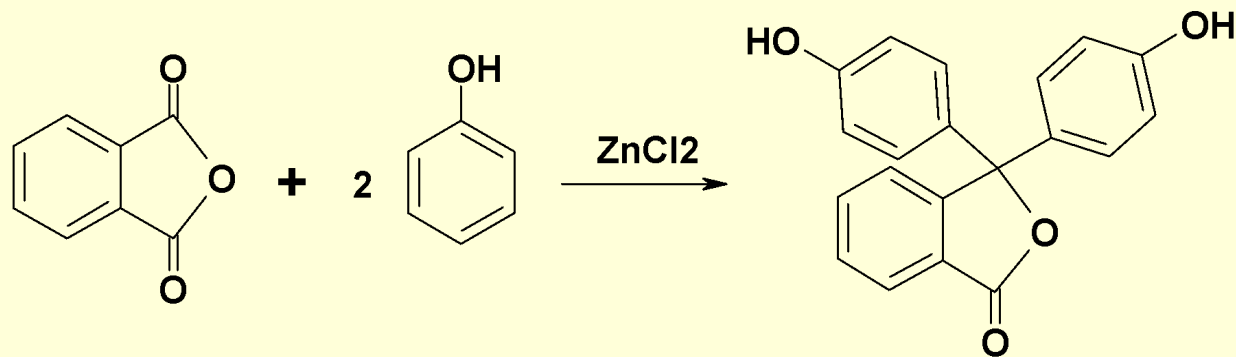
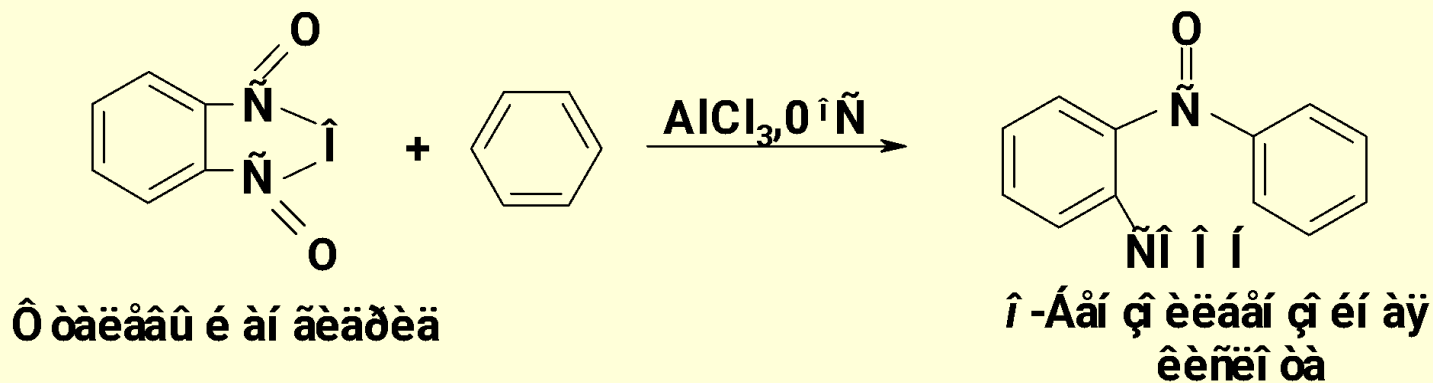
## Образование циклических имидов

Если это соединение, содержащее кислотную и амидную группы, нагреть, то отщепляется молекула воды и образуется имид, в котором две ацильные группы связаны с азотом



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

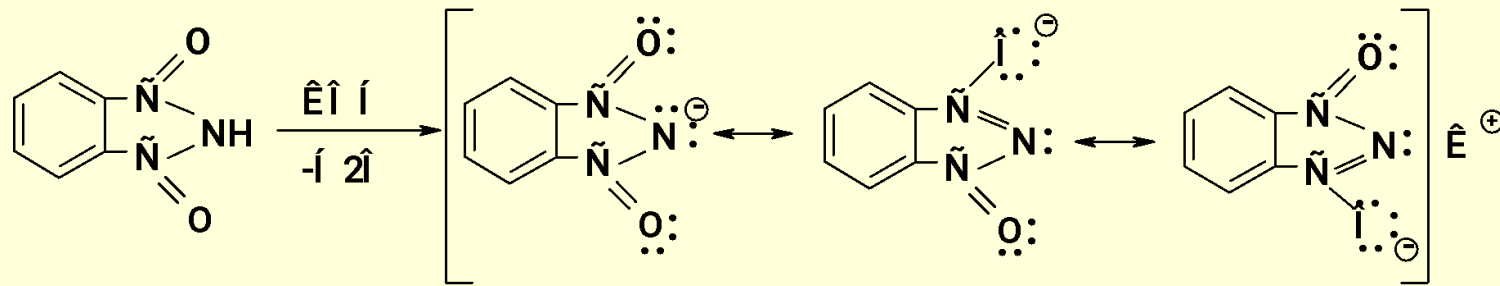
## Образование кетонов



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Химические свойства имидов

Наличие двух ацильных групп увеличивает кислотность имидов настолько, что они могут растворяться в холодном растворе щелочи

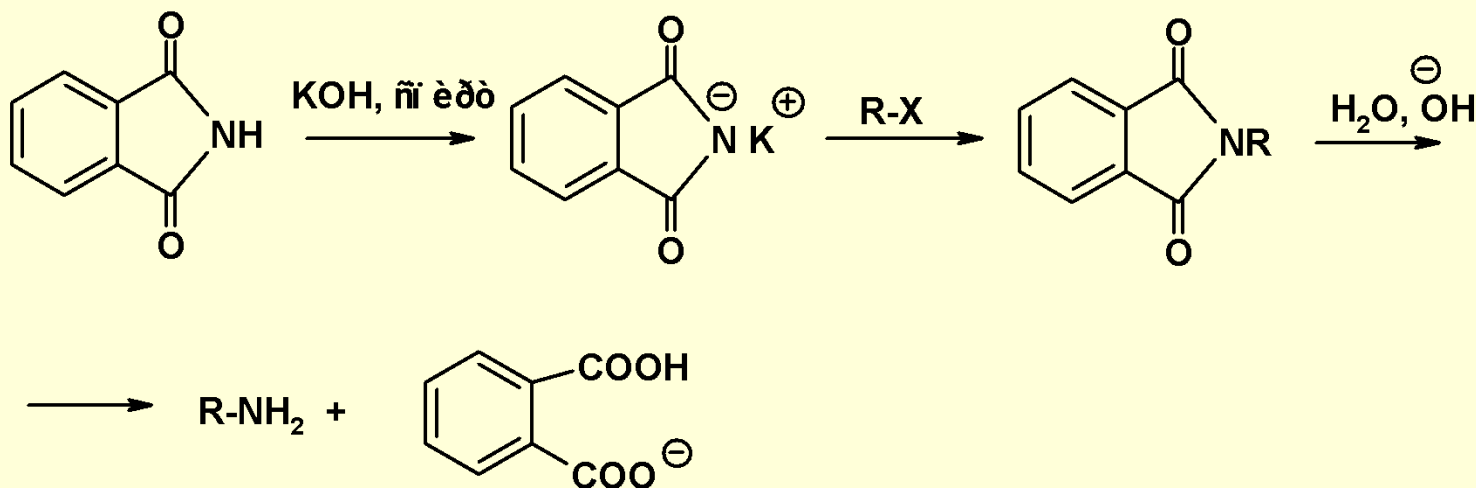


Фталимид реагирует с гидроксид-ионами, образуя фталимид-анион, который стабилизирован резонансом.

# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Синтез первичных аминов по Габриэлю

Фталимид превращают в калиевую соль, ее алкилирование дает N-алкилфталимид, который можно легко гидролизовать до соответствующего амина

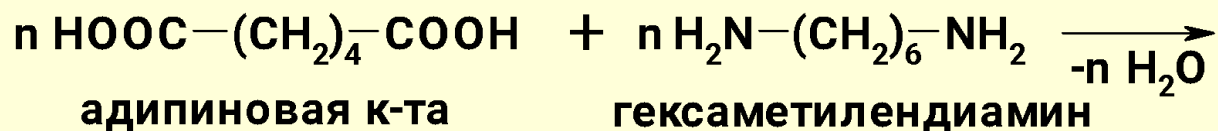




# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Поликонденсация

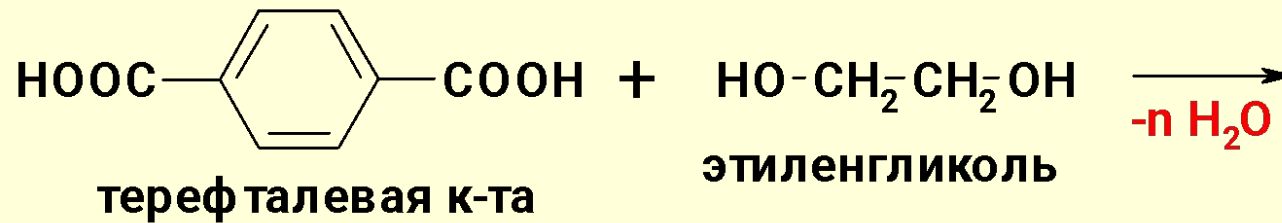
Синтез полимеров взаимодействием би- или полифункциональных мономеров и (или) олигомеров, обычно сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта,  $\text{NH}_3$ , галогеноводорода и др.)



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Поликонденсация

Диметилтерефталат и этиленгликоль дают полиэфир («Дакрон»)

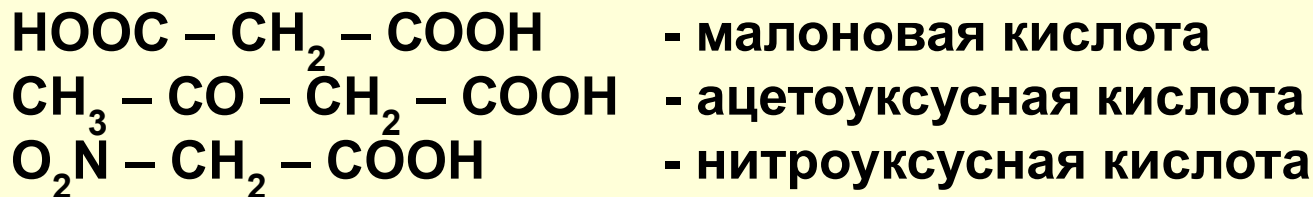


# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

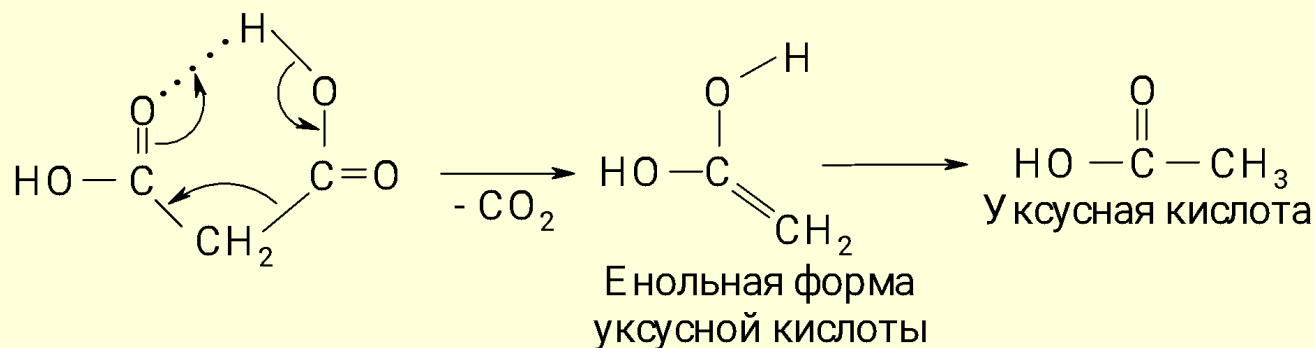
## Синтезы при помощи малонового эфира

Эти синтезы основаны, во-первых, на легкости декарбоксилирования и, во-вторых, на высокой кислотности  $\alpha$ -водородных атомов малонового эфира.

1. Термическое декарбоксилирование кислот происходит с большой легкостью в тех случаях, когда с  $\alpha$ -углеродом связана сильная электроноакцепторная группа.



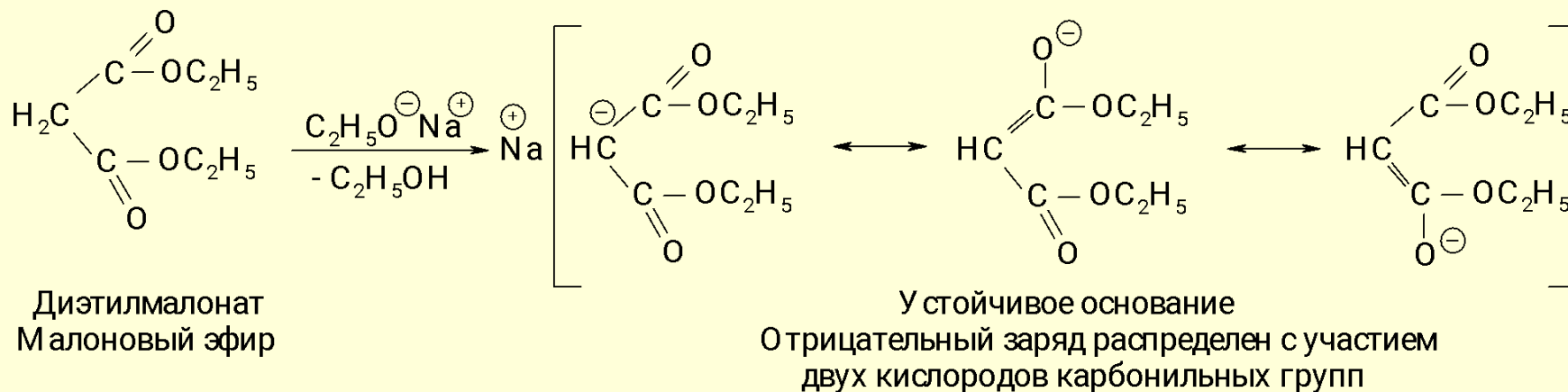
Механизм декарбоксилирования можно представить как циклический процесс отщепления, в котором важную роль играет образование водородной связи.



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Синтезы при помощи малонового эфира

2. Высокая кислотность  $\alpha$ -водородных атомов обусловлена устойчивостью сопряженного основания вследствие резонансной стабилизации за счет распределения отрицательного заряда на атомах кислорода карбонильных групп

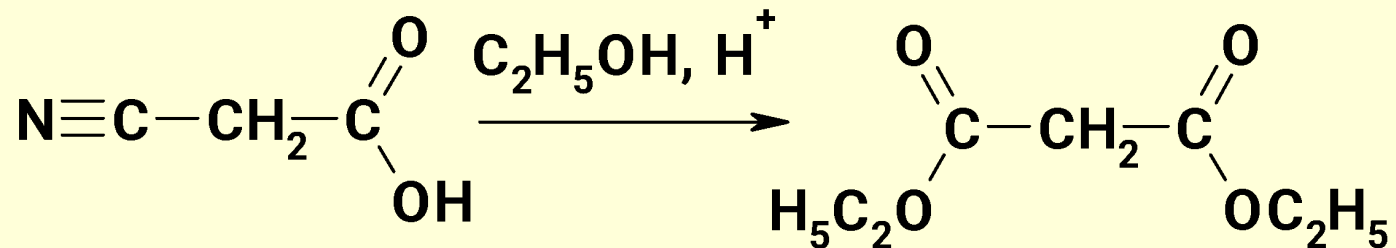


# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

---

## Синтезы при помощи малонового эфира

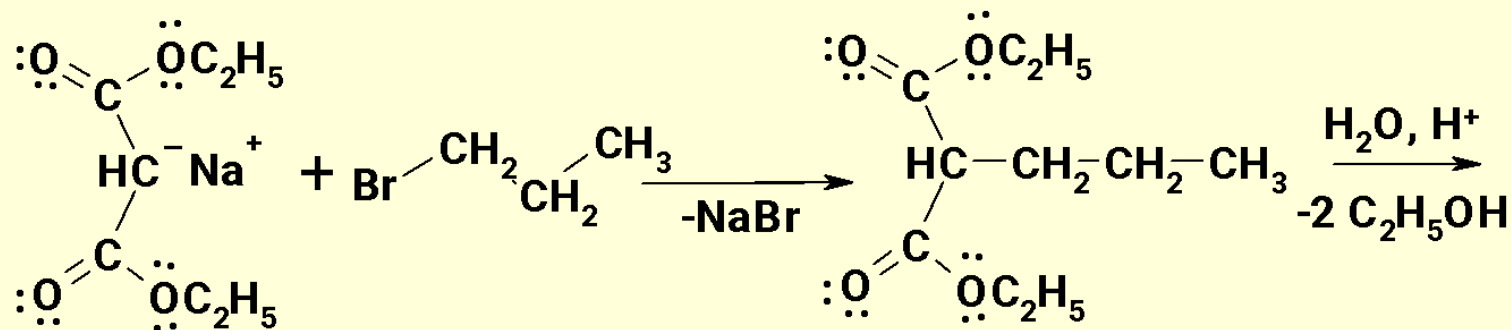
Диэтиловый эфир малоновой кислоты получают по реакции



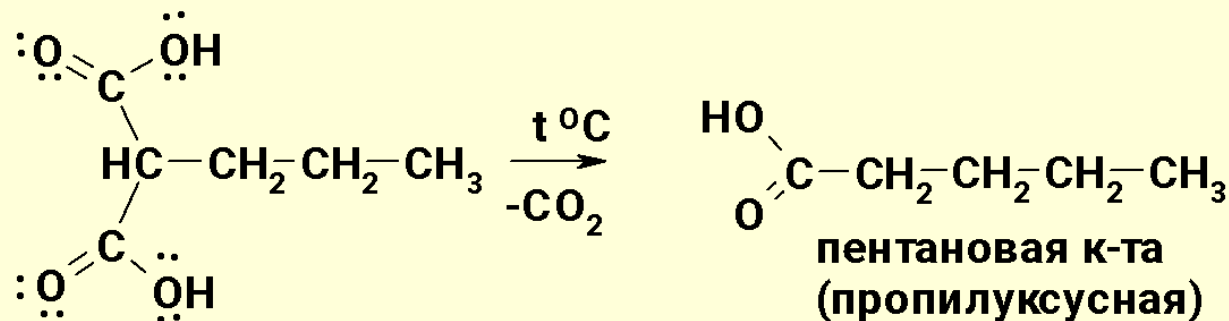
# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Синтезы при помощи малонового эфира

Реакция натрмалонового эфира с алкилгалогенидом приводит к замещенному малоновому эфиру – алкилмалоновому эфиру



нуклеофил



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

---

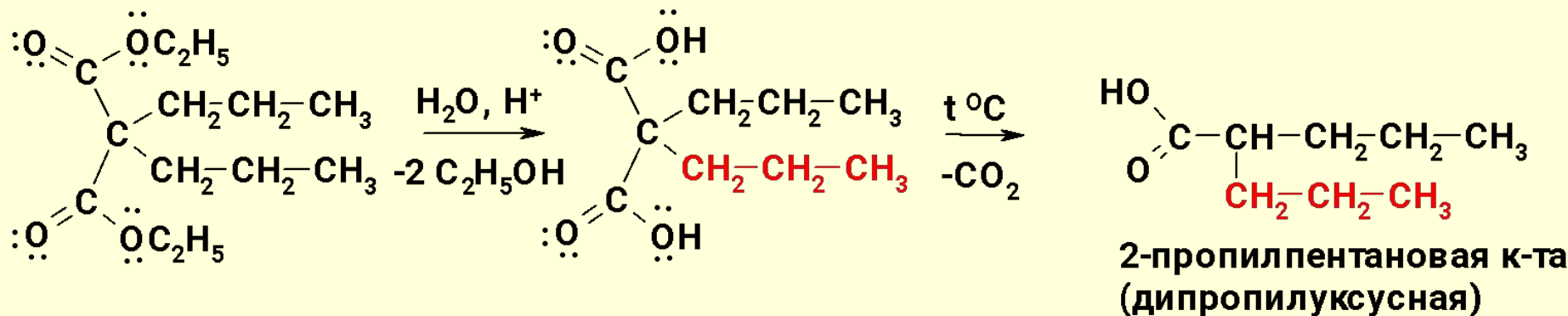
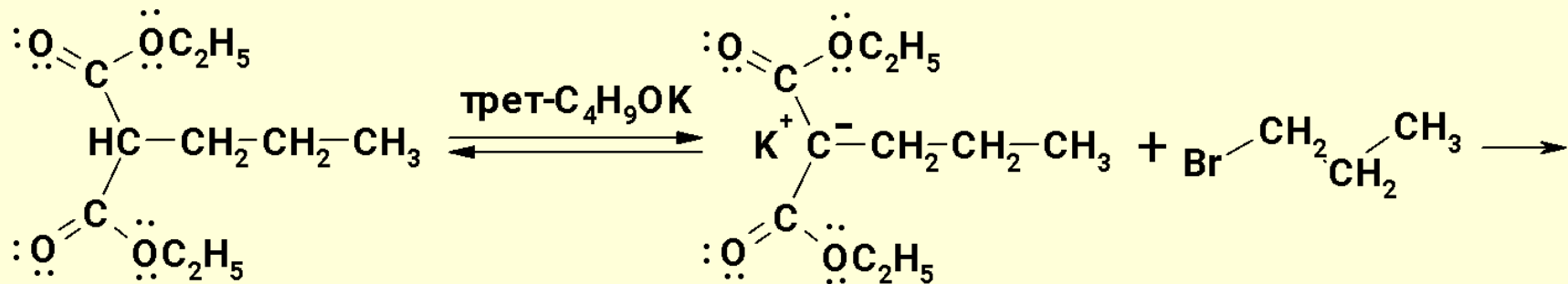
## Синтезы при помощи малонового эфира

Эта реакция представляет собой нуклеофильное замещение в галогеналканах с наибольшим выходом в случае первичных галогеналканов, с меньшим – с использованием вторичных. Реакция не имеет практической ценности в случае третичных галогеналканов

# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Синтезы при помощи малонового эфира

Алкилмалоновый эфир содержит еще один водород, способный замещаться на натрий. Образующаяся соль также может реагировать с алкилгалогенидом, превращаясь в диалкилмалоновый эфир

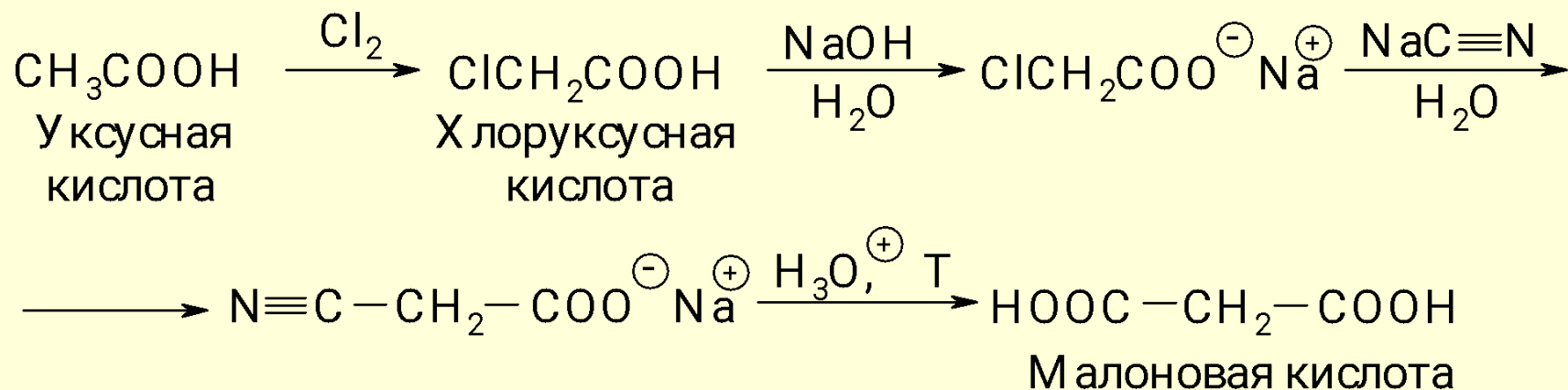




# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Способы получения

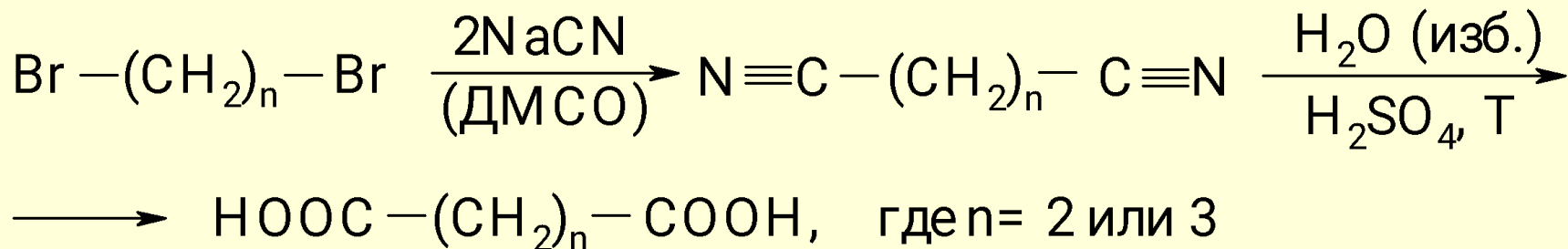
Малоновую кислоту синтезируют из уксусной кислоты



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Способы получения

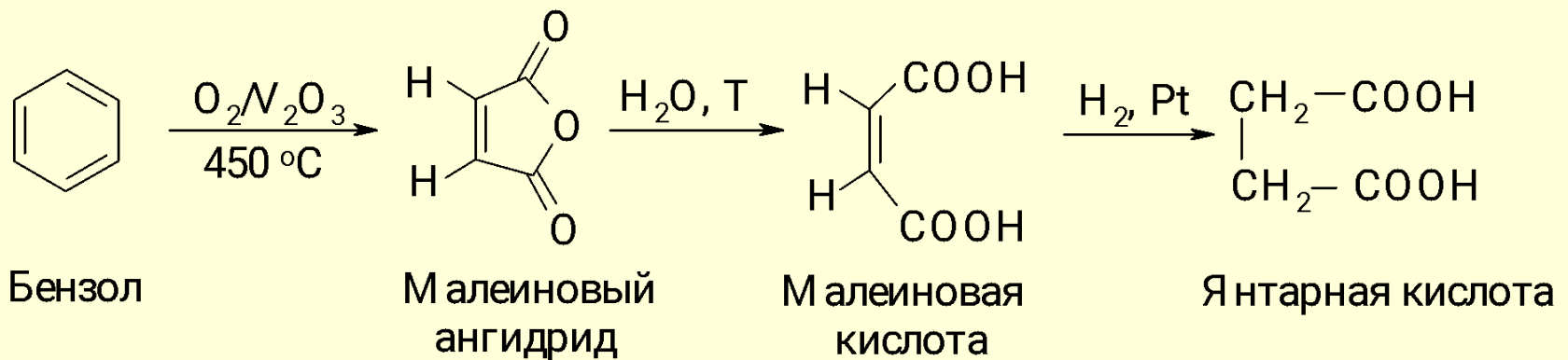
Янтарную и глутаровую кислоты можно получить через соответствующие динитрилы



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Способы получения

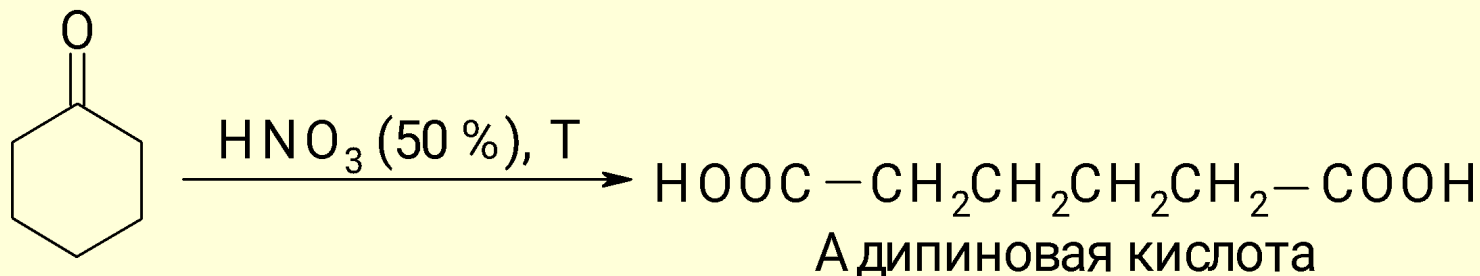
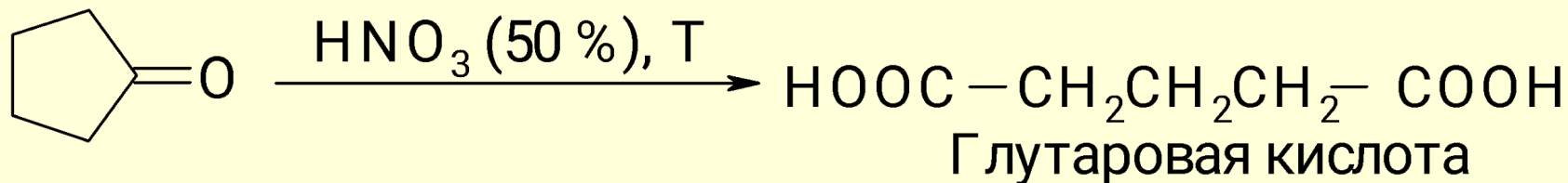
Янтарную кислоту получают также и по следующей схеме



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Способы получения

Глутаровая и адипиновая кислоты образуются окислением циклопентанона и циклогексанона соответственно. При этом в промышленности в качестве окислителя применяют разбавленную азотную кислоту



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Способы получения

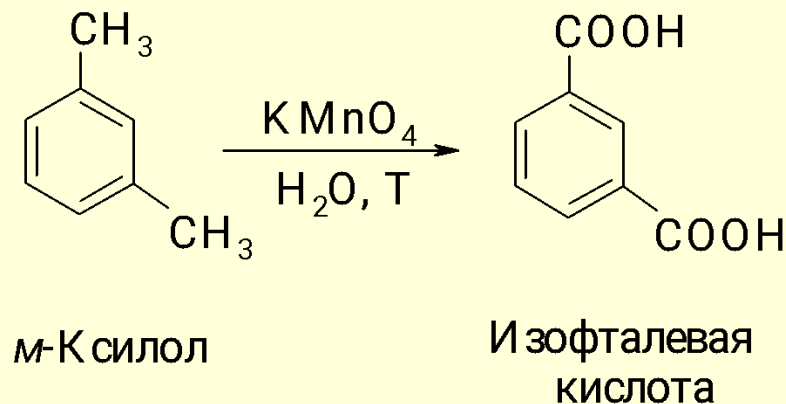
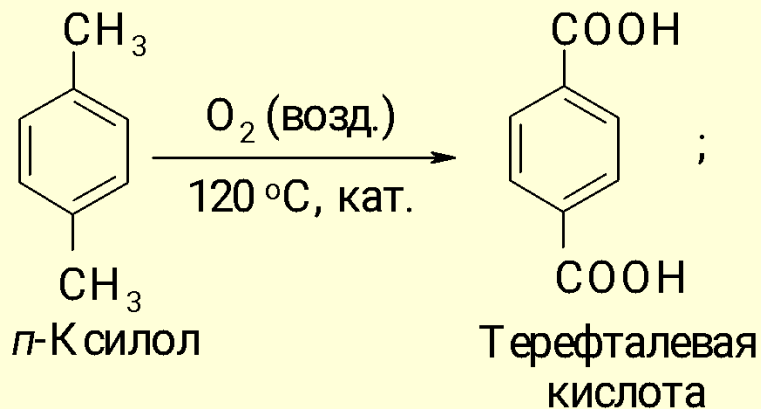
Щавелевую кислоту получают при нагревании формиата натрия



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

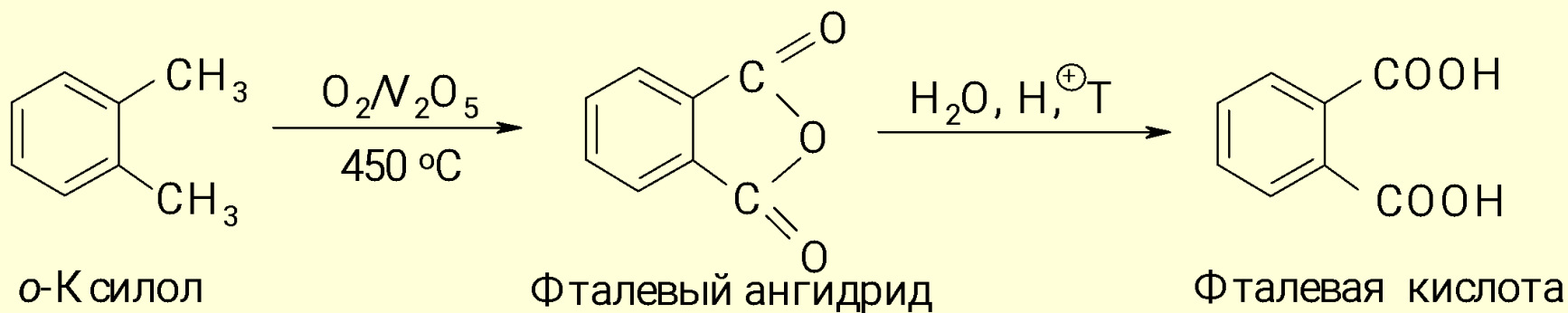
## Способы получения

Окисление соответствующих ксилолов дает фталевые кислоты. Терeftалевую кислоту получают жидкофазным окислением *p*-ксилола, а фталевую – парофазным окислением *o*-ксилола или нафталина с последующим гидролизом фталевого ангидрида

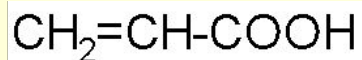


# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

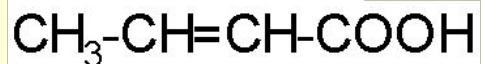
## Способы получения



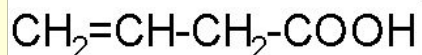
# НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



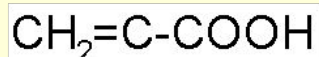
акриловая кислота, пропеновая



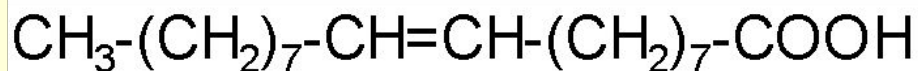
кротоновая кислота, 2-бутеновая



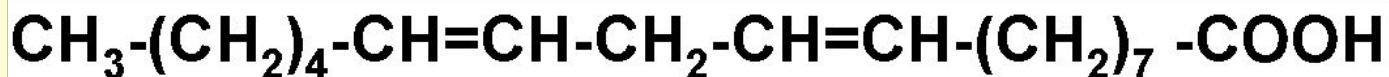
винилуксусная кислота,  
3-бутеновая



$\alpha$ -метилакриловая кислота,  
метакриловая, метилпропеновая



олеиновая кислота



Цис,цис-октадекадиен-9,12-овая к-та (линолевая кислота)



цис,цис,цис-октадекатриен-9,12,15-овая (линоленовая кислота)



# НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

---

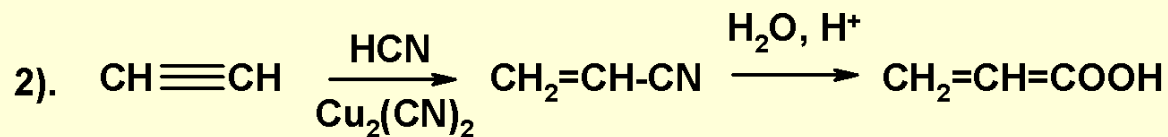
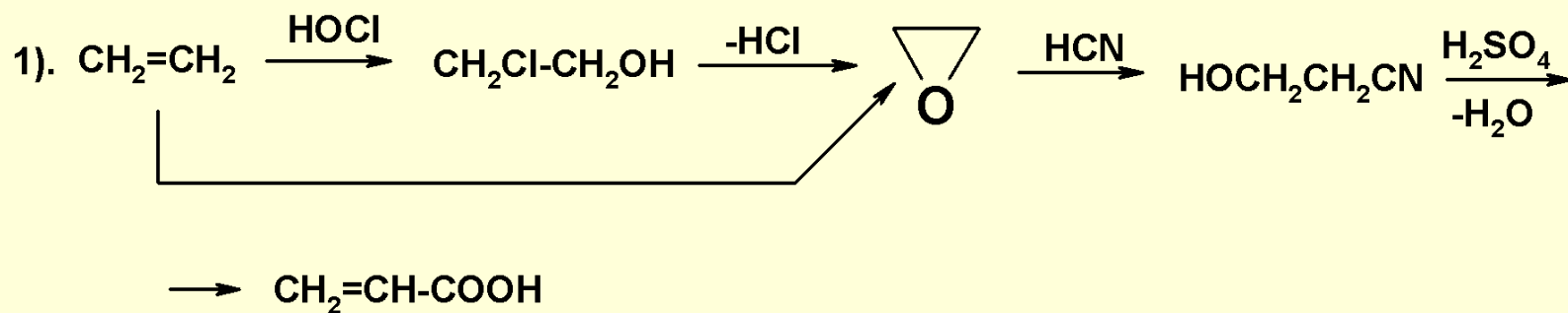
---

Свойства ненасыщенных карбоновых кислот типа  $RCH=CH-(CH_2)_nCOOH$  в тех случаях, когда  $n$  велико и функциональные группы удалены друг от друга на большое расстояние, обычно соответствуют свойствам изолированных двойных связей и изолированных карбоксильных групп. Специфические свойства проявляют  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные карбоновые кислоты

# НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Методы получения и применение

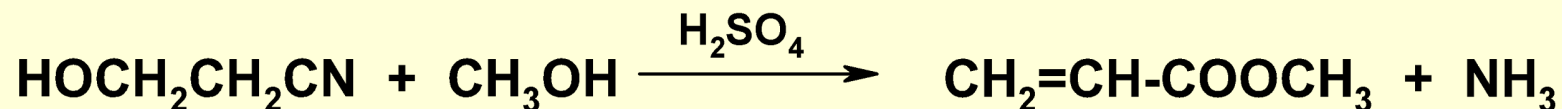
Акриловую кислоту получают из этилена



# НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Методы получения и применение

Метилакрилат получают из этиленциангидрина (нитрил β-оксипропионовой кислоты) или из акрилонитрила

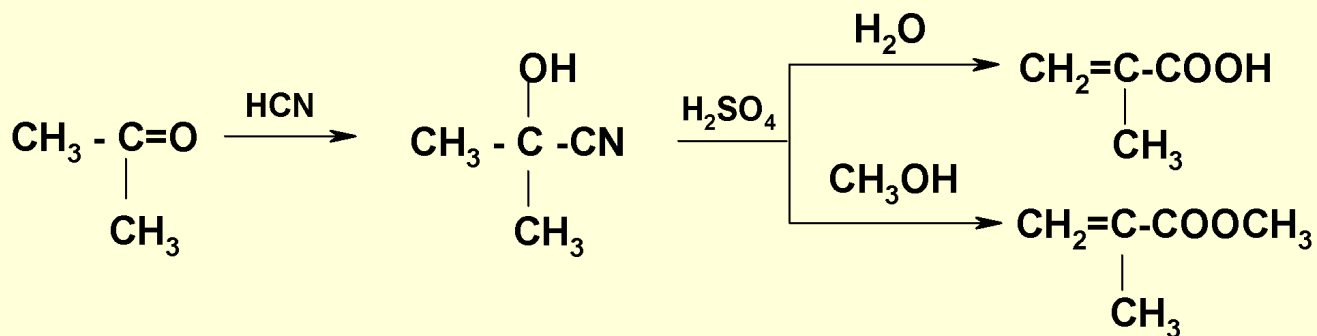


Серная кислота способствует дегидратации и омылению нитрила, а также образованию эфира

# НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Методы получения и применение

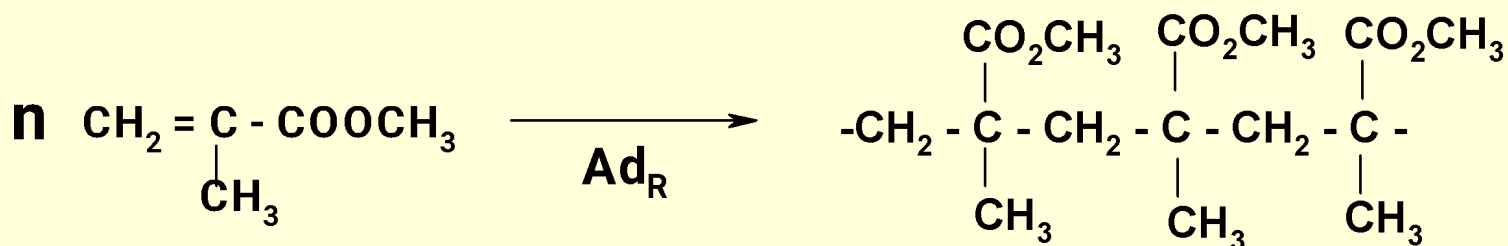
Метакриловая кислота и ее эфиры получают на основе ацетона



# НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Методы получения и применение

Метилметакрилат и другие акрилаты при полимеризации и сополимеризации образуют стекловидные полимеры с ценными техническими свойствами



Олеиновая, линолевая и линоленовая и другие кислоты входят в состав растительных и животных жиров – простых липидов