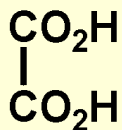
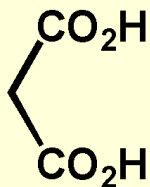


# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

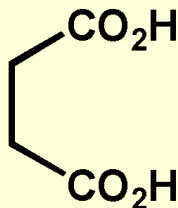
По номенклатуре ИЮПАК названия алифатических *дикарбоновых кислот* образуют прибавлением суффикса –*диовая кислота* к названию соответствующего углеводорода



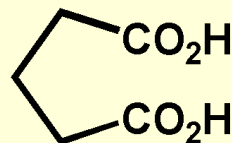
**Щ**авелевая



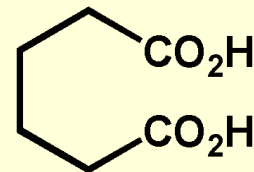
**М**алоновая



**Я**нтарная

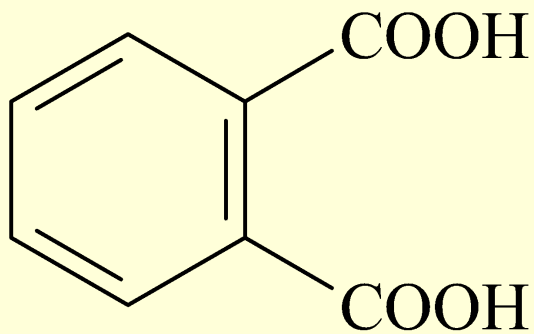


**Г**лутаровая

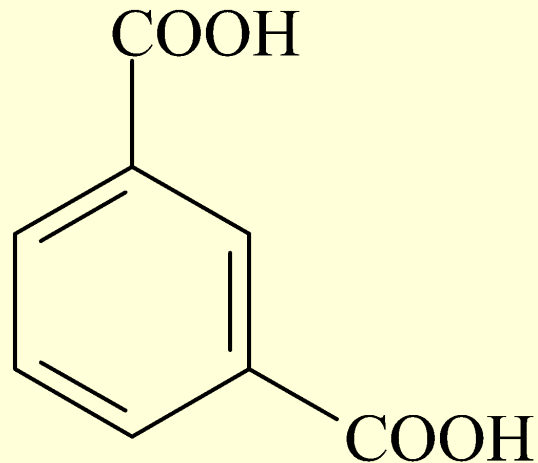


**А**дипиновая

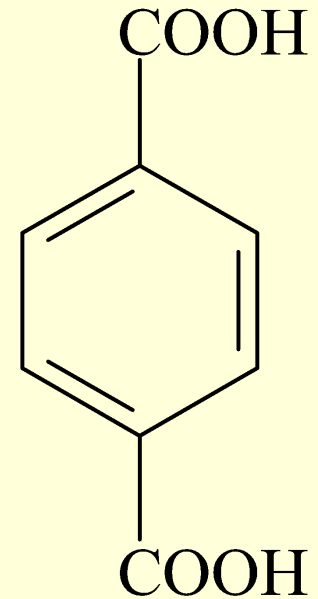
# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



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



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



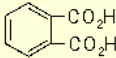
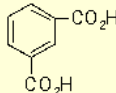
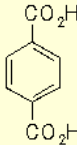
**Бензол-  
1,4-дикарбоновая  
(терефталевая кислота)**

# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

| Непредельные                             |                                                                                                                          |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>цис</i> -Бутендиовая<br>(малеиновая)  | $\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{COOH} \\ \backslash \quad / \\ \text{HC}=\text{CH} \end{array}$                |
| <i>транс</i> -Бутендиовая<br>(фумаровая) | $\begin{array}{c} \text{HOOC} \\ \backslash \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \backslash \\ \quad \text{COOH} \end{array}$ |

# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

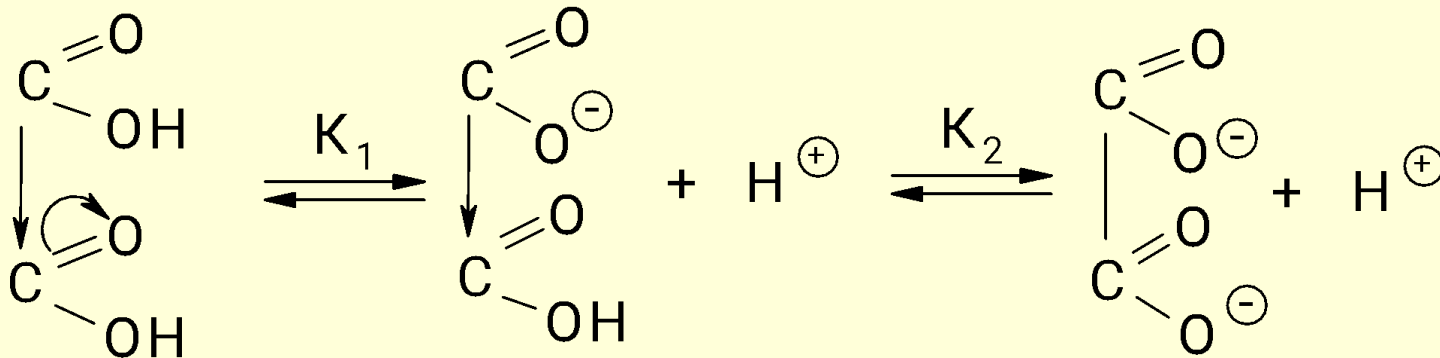
Физические свойства дикарбоновых кислот

| Кислота                                | Формула                                                                                                | Т. пл.,<br>°C | Растворимость,<br>г в 100 мл воды,<br>20 °C | pK <sub>a1</sub> | pK <sub>aII</sub> |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------|------------------|-------------------|
| Щавелевая<br>(этанedioвая)             | $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$                         | 189           | 9                                           | 1,27             | 4,27              |
| Малоновая<br>(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<br>(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<br>(пентандioвая)           | $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ | 98            | 64                                          | 4,34             | 5,41              |
| Адипиновая<br>(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              |
| Фталевая<br>(о-бензолдикарбоновая)     |                      | 206-208       | 0,7                                         | 2,98             |                   |
| Изопталевая<br>(м-бензолдикарбоновая)  |                     | 330           | 0,01                                        | 3,22             |                   |
| Терефталевая<br>(п-бензолдикарбоновая) |                     | 300<br>(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

---

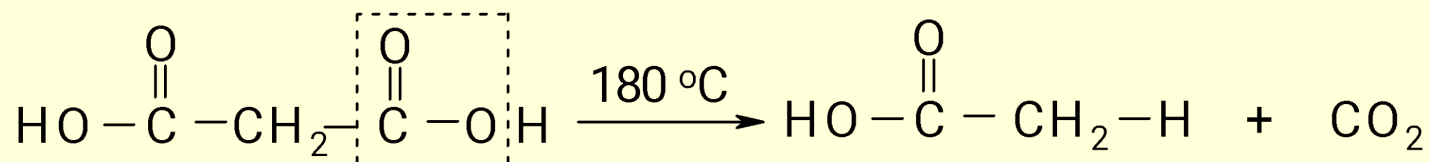
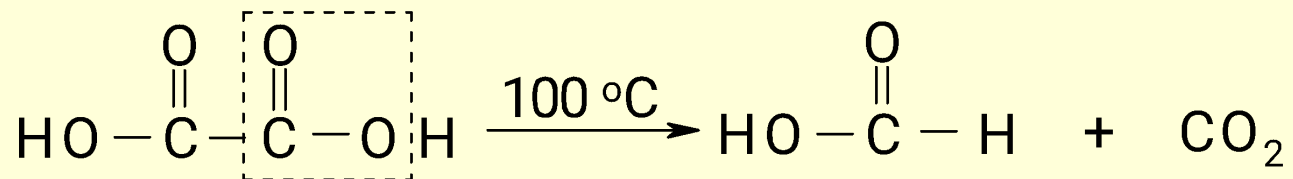
## Кислотность дикарбоновых кислот

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

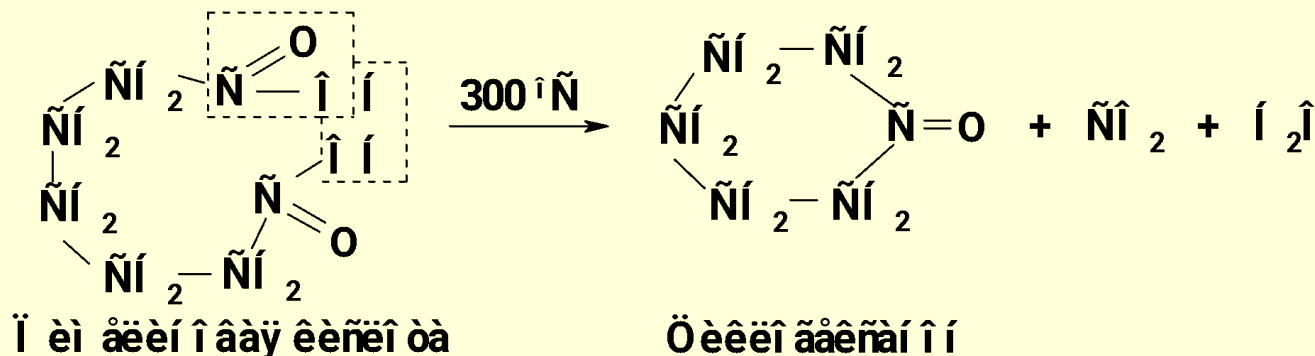
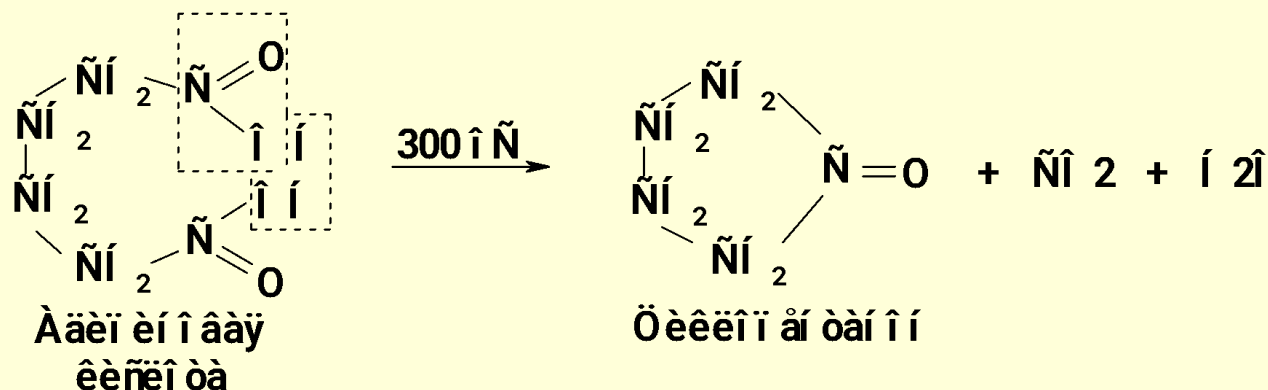
Длина цепи, разделяющей карбоксильные группы, определяет характер превращений при нагревании. При нагревании щавелевой и малоновой кислот происходит их декарбоксилирование



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Декарбоксилирование

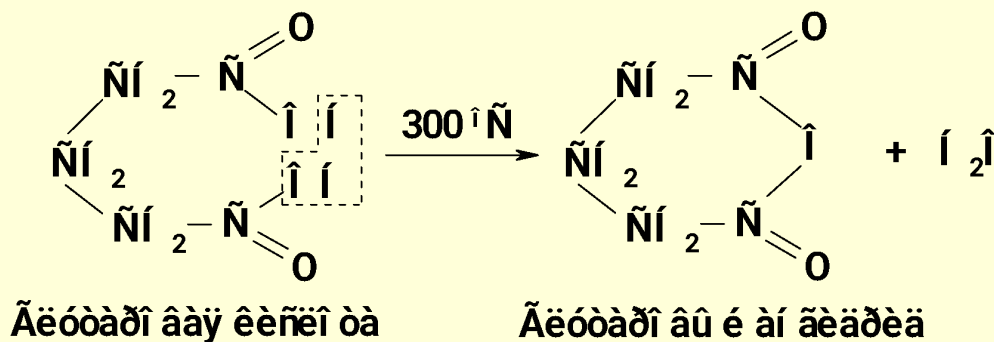
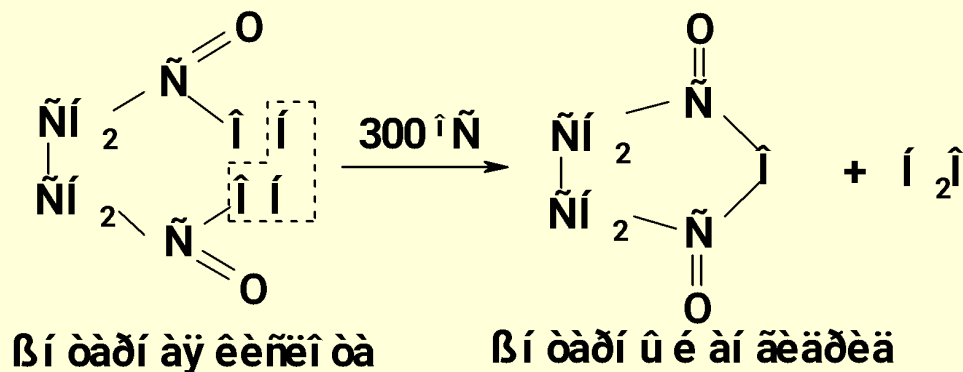
Если же при декарбоксилировании возможно образование устойчивых пяти- и шестичленных циклов, то они и образуются: адипиновая кислота циклизуется в циклопентанон, а пимелиновая – в циклогексанон



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

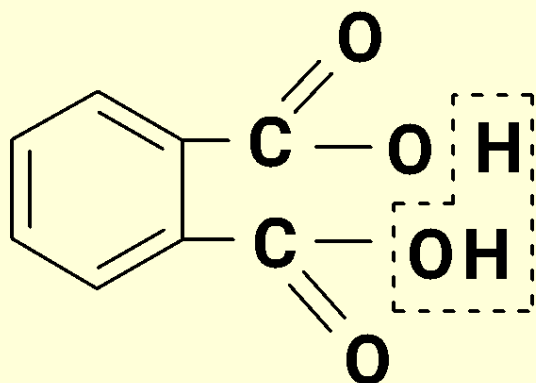
## Образование циклических ангидридов

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

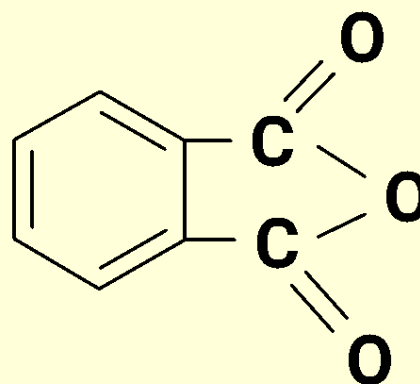
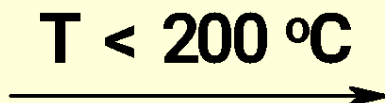


# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Образование циклических ангидридов



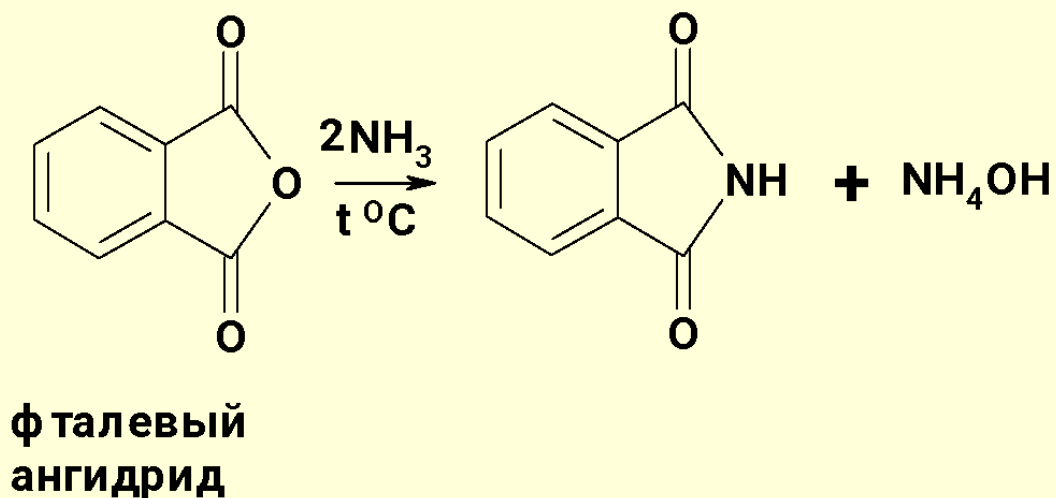
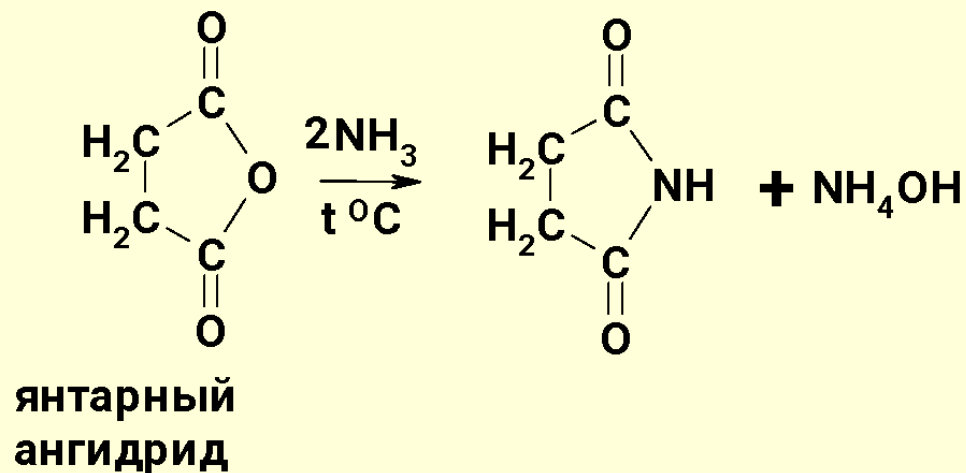
Фталевая кислота



Фталевый ангидрид

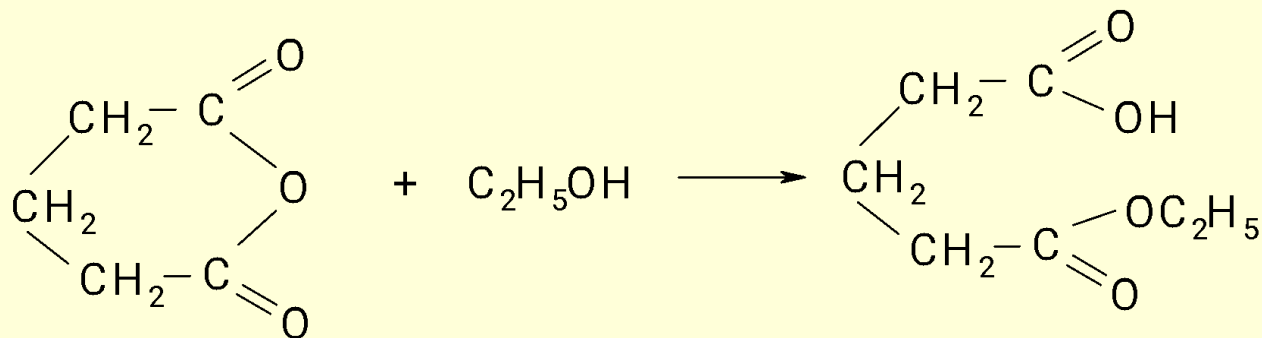
# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Образование циклических имидов



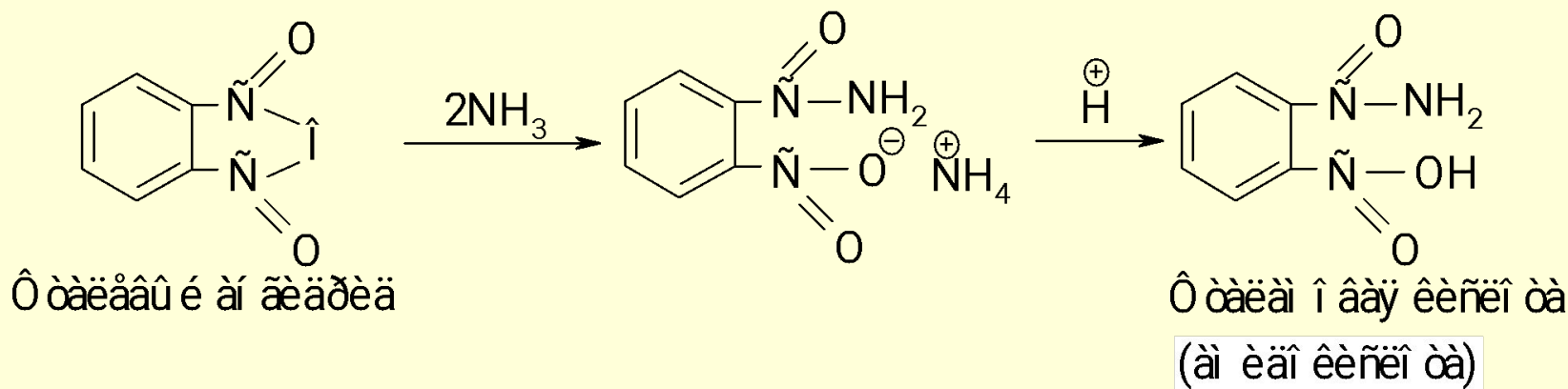
# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## 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



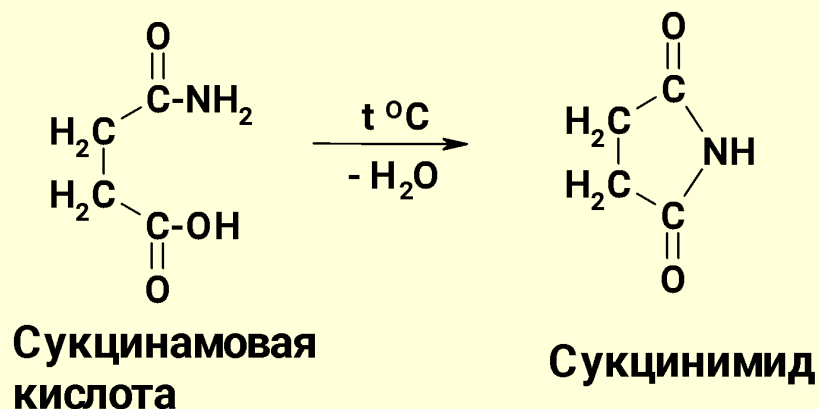
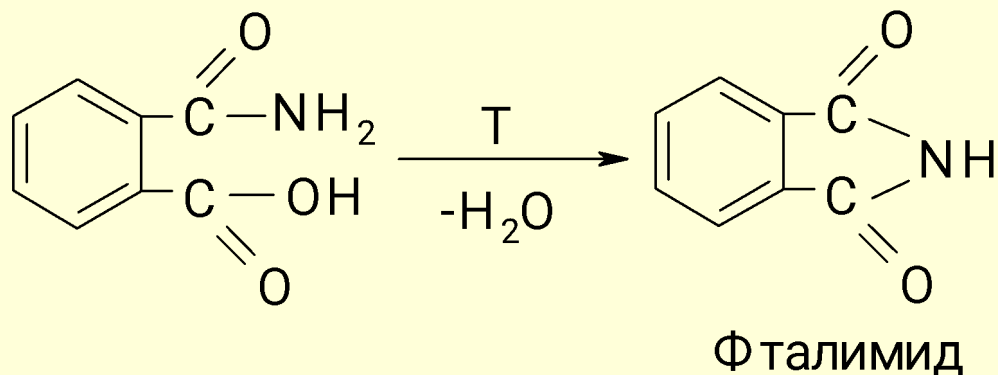
Ф т а л ь н ы й   а н г и д р и д

Ф т а л ь н а я   к и с л о т а  
(а н т р а ц е н т р о п и к о в а я)

# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

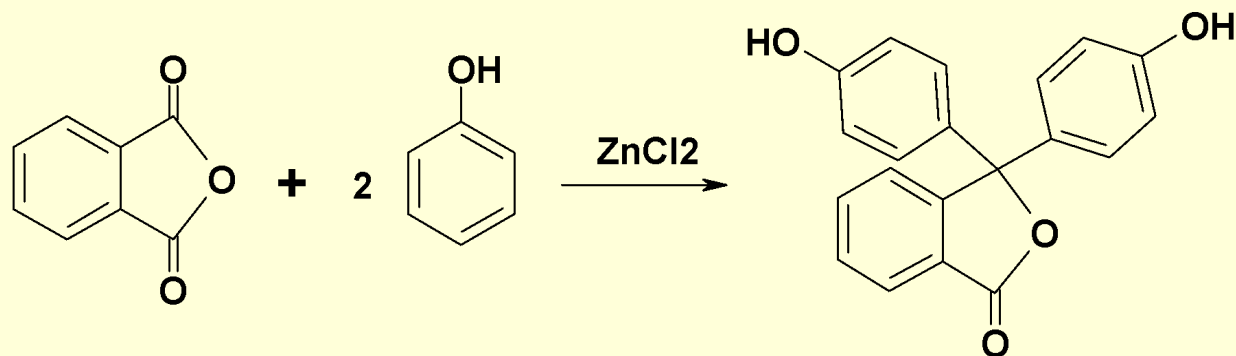
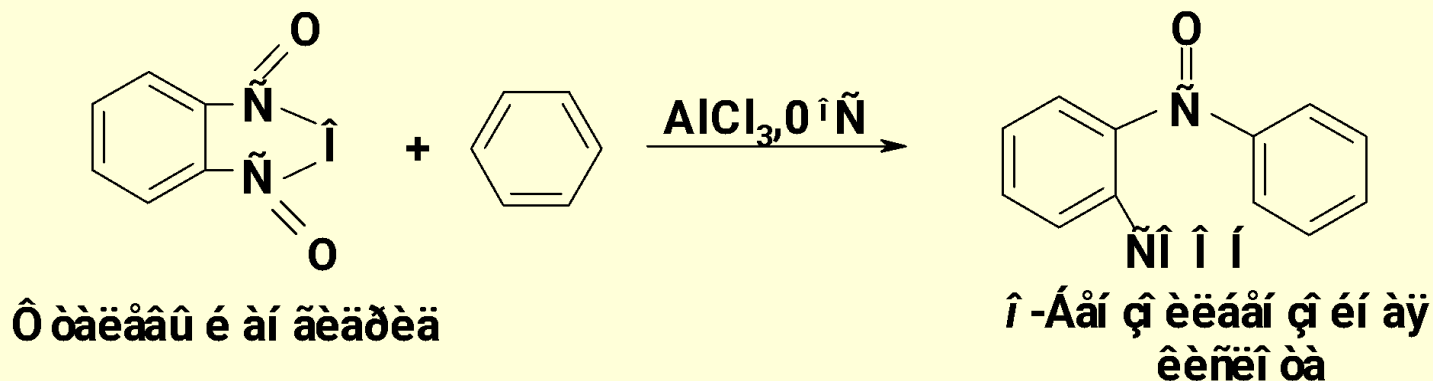
## Образование циклических имидов

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

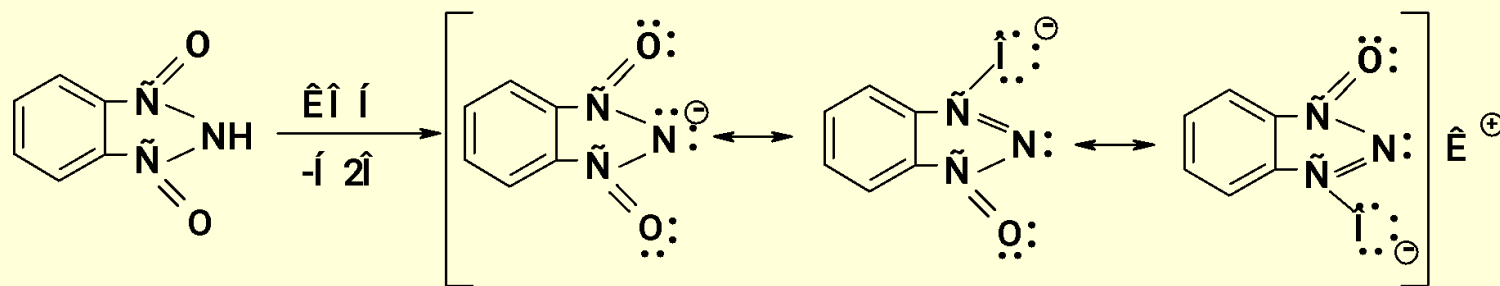
## Образование кетонов



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Химические свойства имидов

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

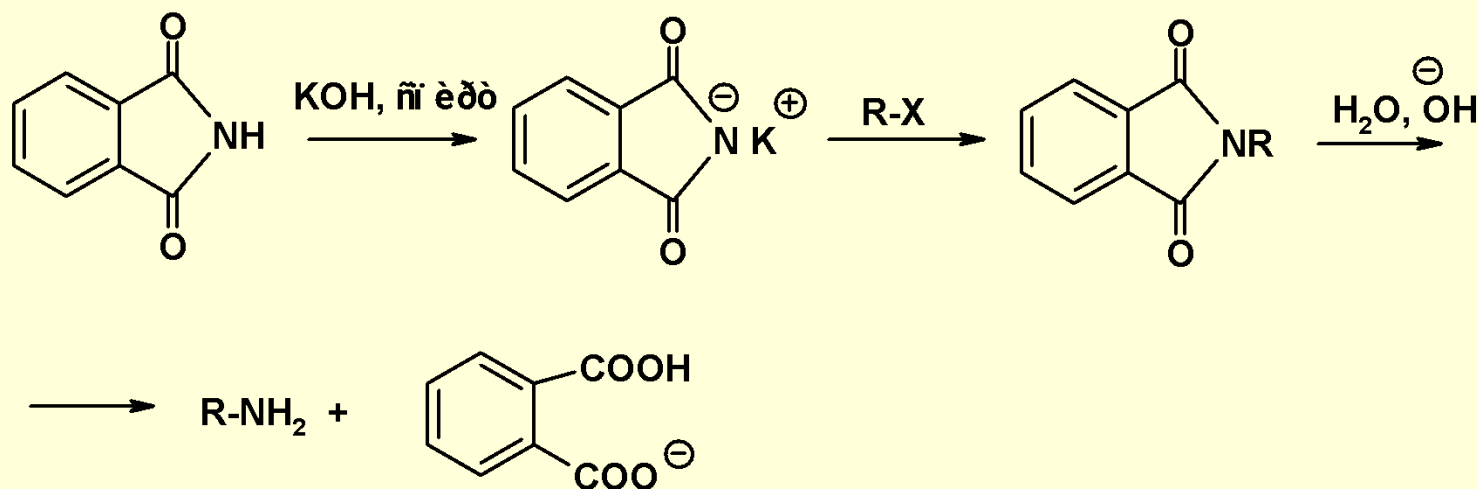


Óñòí é÷èâú é ôàèèè èä-èí í , ääèí èàèèçàöèý î òðèòàòäèúí î äí  
çàðýäà ñó÷àñòèäí àòí ì î â èèñèí ðí äà àòèèúí ù õ äðí î

# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Синтез первичных аминов по Габриэлю

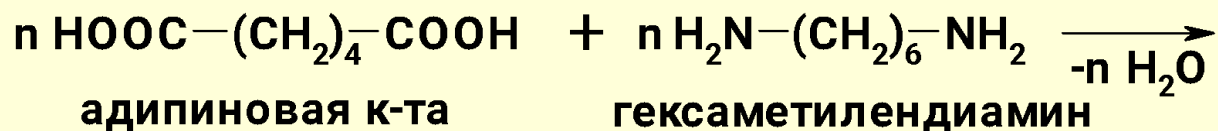
Фталимид превращают в калиевую соль, ее алкилирование дает N-алкилфталимид, который можно легко гидролизовать до соответствующего амина



# 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»)

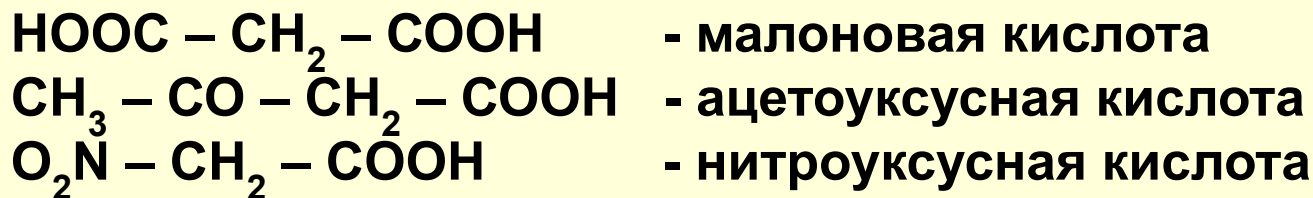


# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

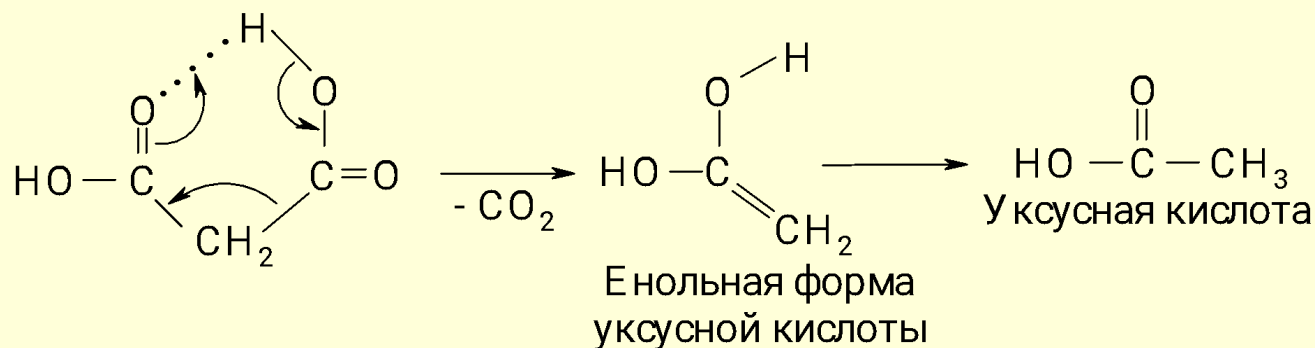
## Синтезы при помощи малонового эфира

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.



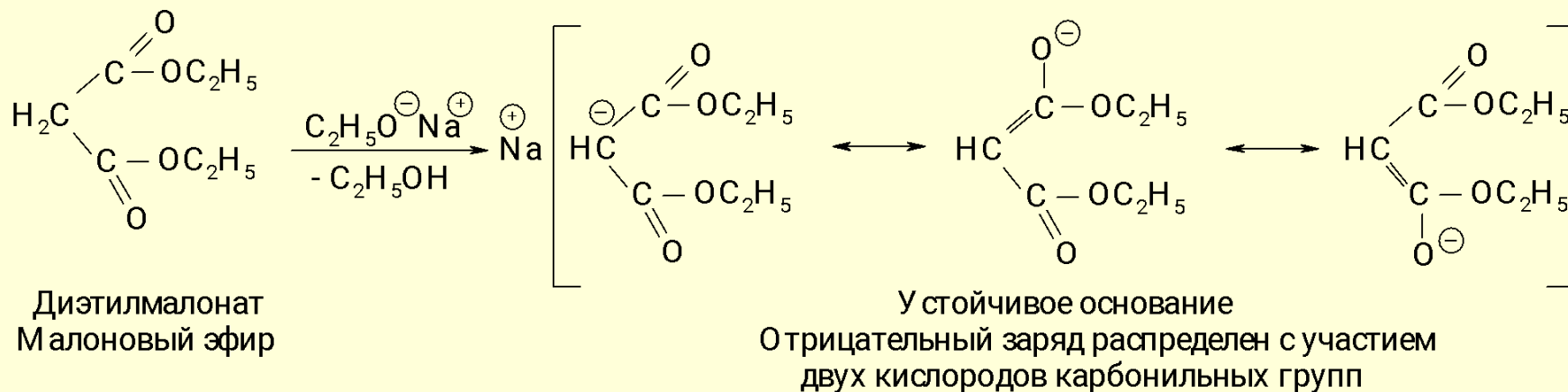
Механизм декарбоксилирования можно представить как циклический процесс отщепления, в котором важную роль играет образование водородной связи.



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Синтезы при помощи малонового эфира

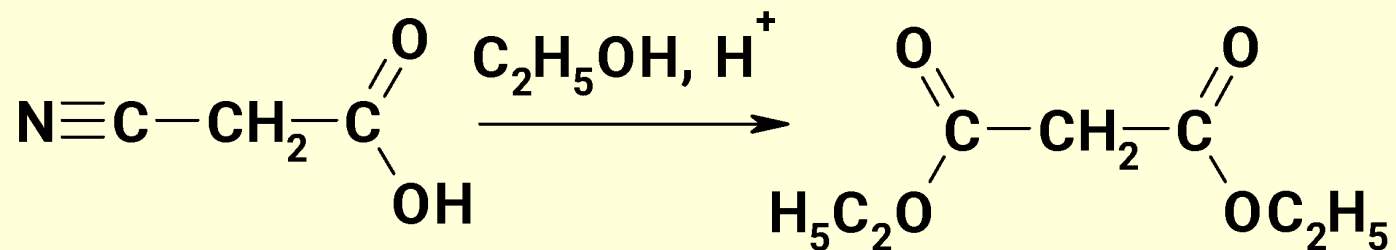
2. Высокая кислотность  $\alpha$ -водородных атомов обусловлена устойчивостью сопряженного основания вследствие резонансной стабилизации за счет распределения отрицательного заряда на атомах кислорода карбонильных групп



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Синтезы при помощи маленового эфира

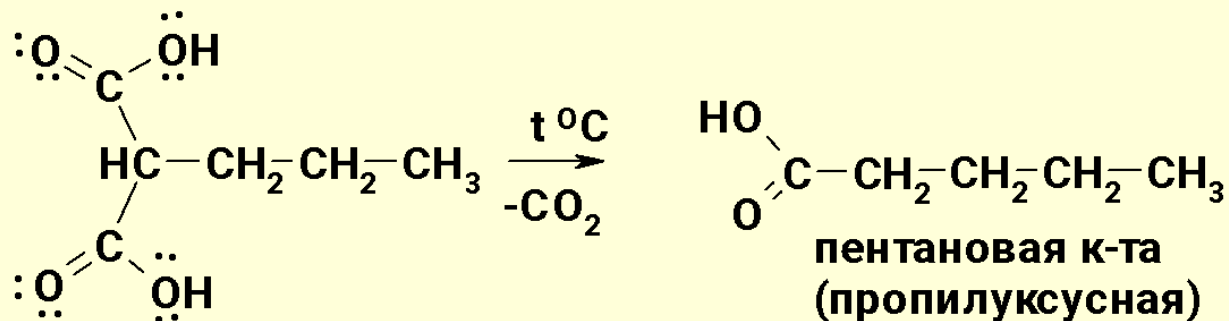
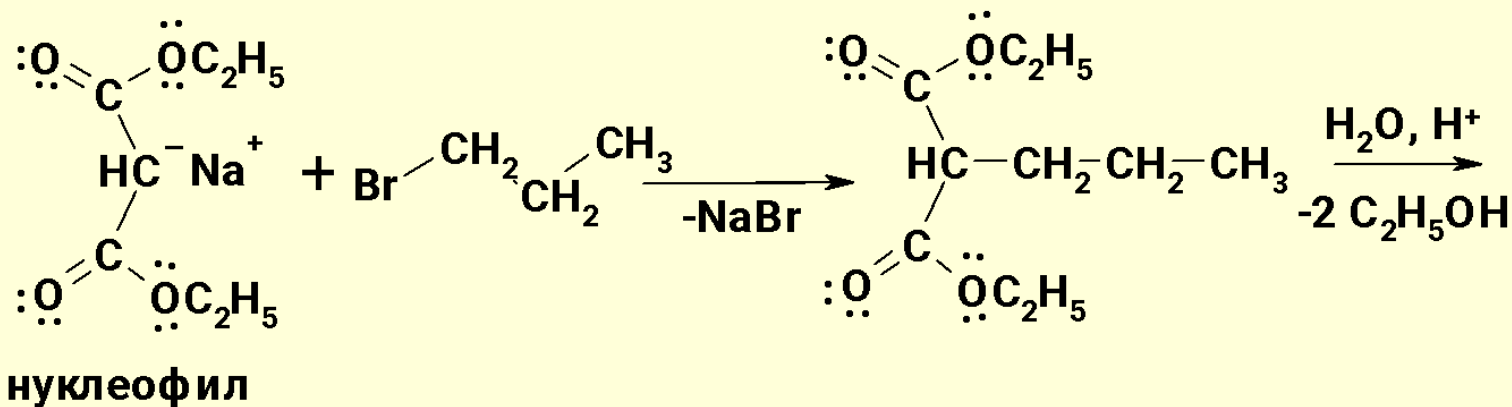
Диэтиловый эфир маленовой кислоты получают по реакции



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Синтезы при помощи малонового эфира

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



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

---

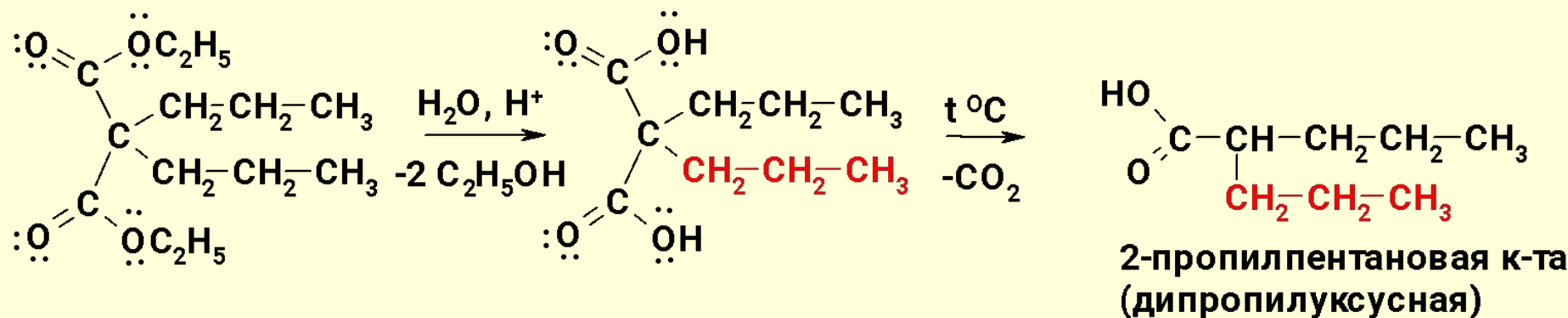
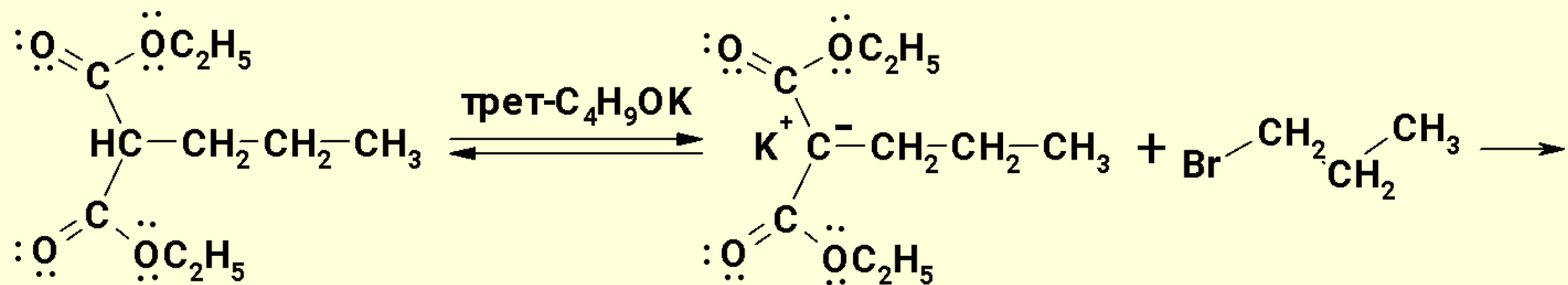
## Синтезы при помощи малонового эфира

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

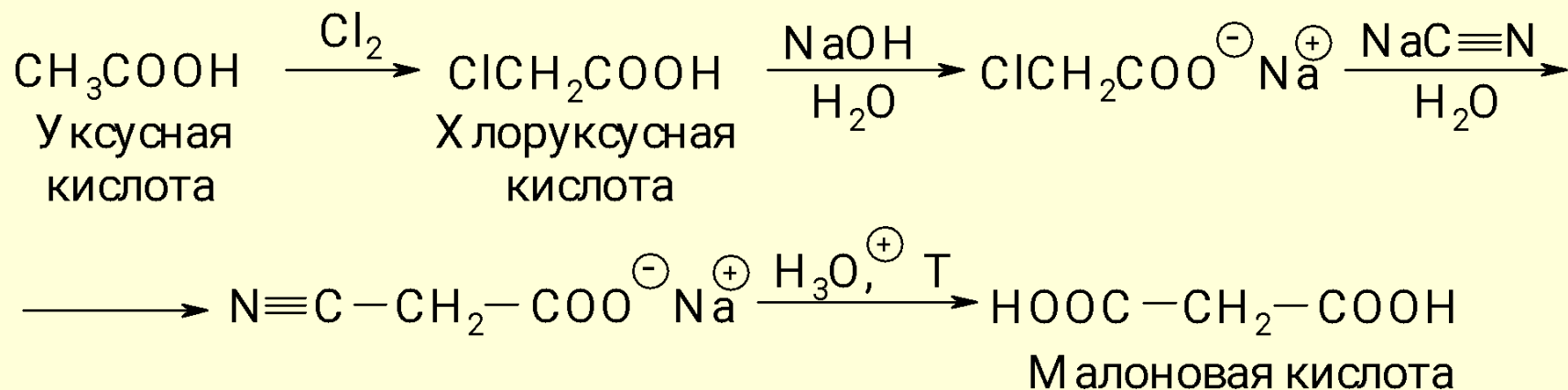
Алкилмалоновый эфир содержит еще один водород, способный замещаться на натрий. Образующаяся соль также может реагировать с алкилгалогенидом, превращаясь в диалкилмалоновый эфир



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Способы получения

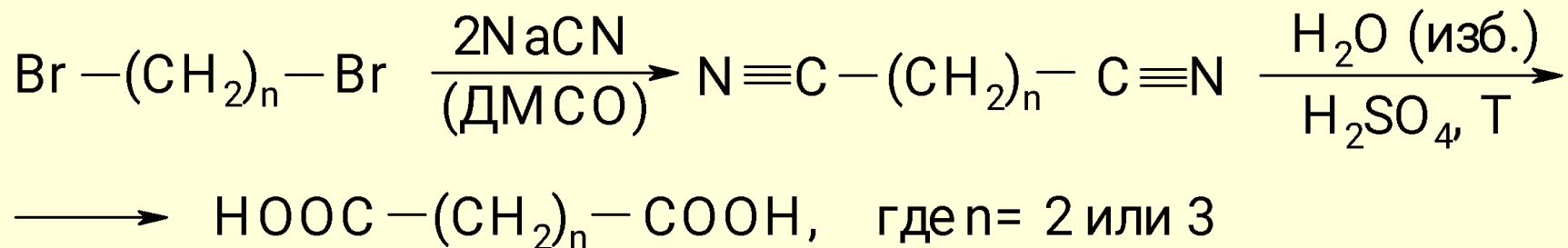
Малоновую кислоту синтезируют из уксусной кислоты



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Способы получения

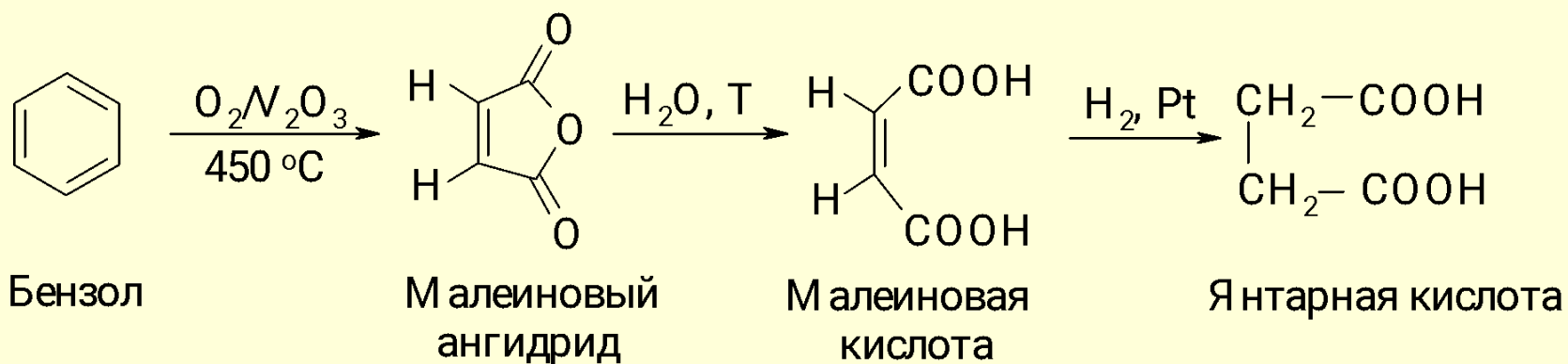
Янтарную и глутаровую кислоты можно получить через соответствующие динитрилы



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Способы получения

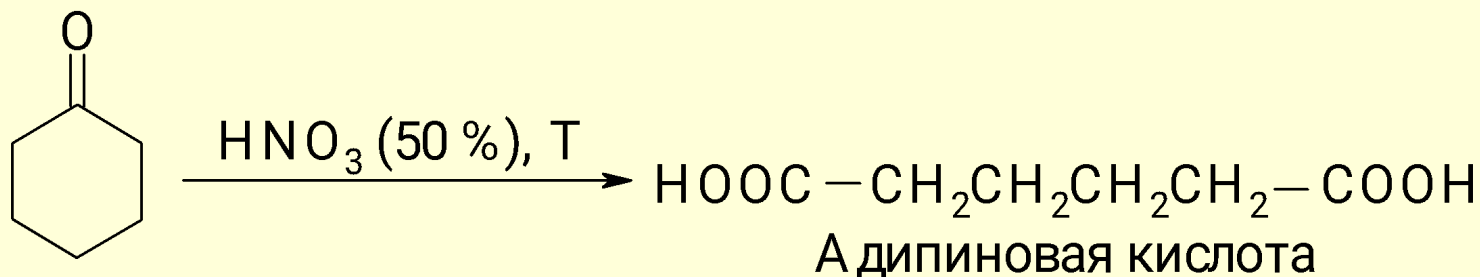
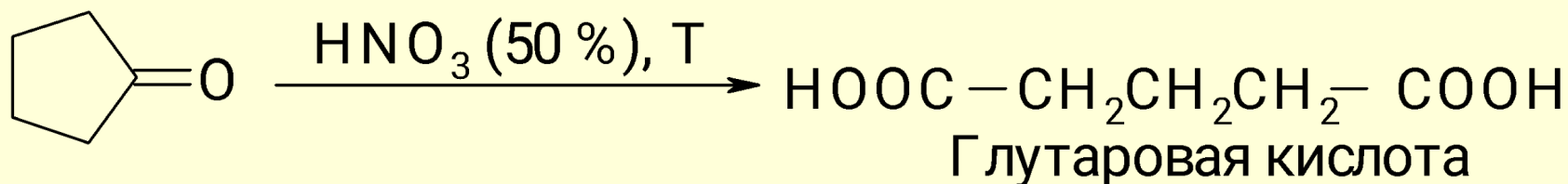
Янтарную кислоту получают также и по следующей схеме



# 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

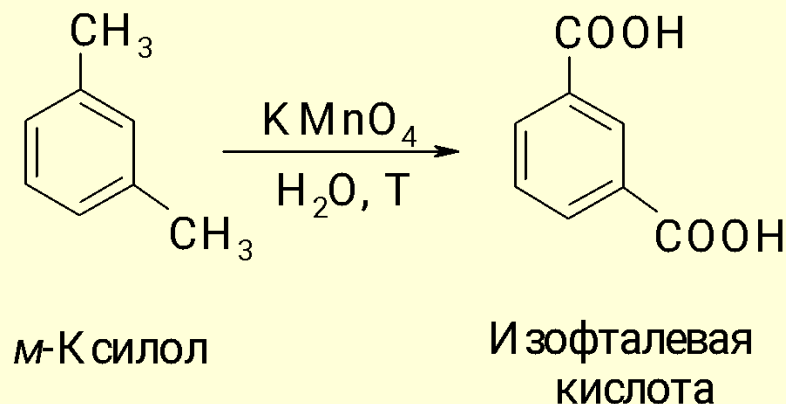
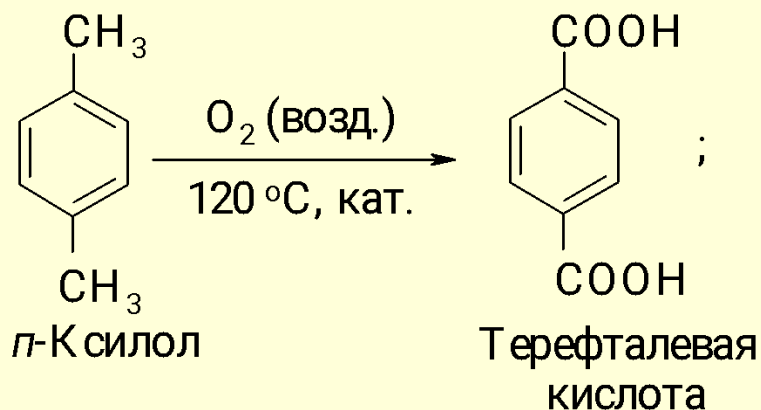
Щавелевую кислоту получают при нагревании формиата натрия



# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

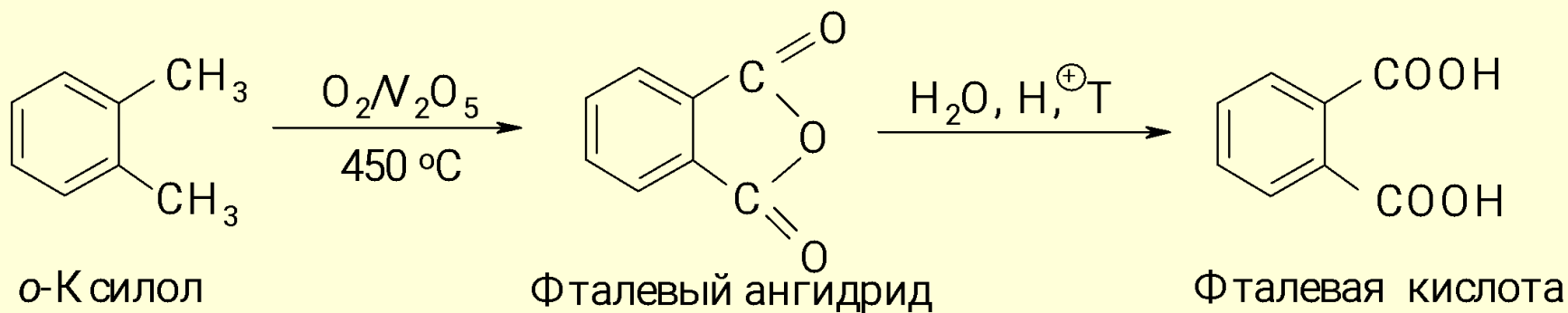
## Способы получения

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

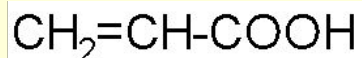


# ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

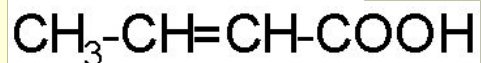
## Способы получения



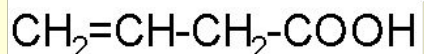
# НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



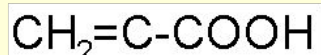
акриловая кислота, пропеновая



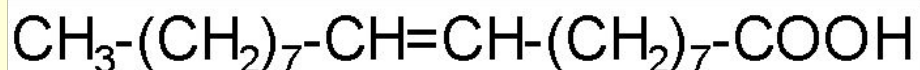
кротоновая кислота, 2-бутеновая



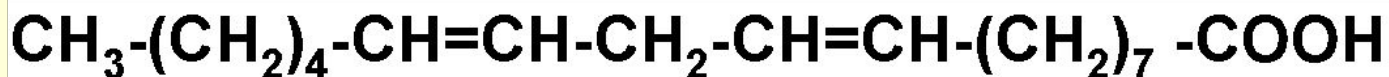
винилуксусная кислота,  
3-бутеновая



α-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

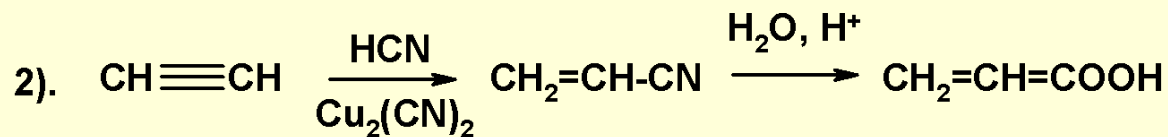
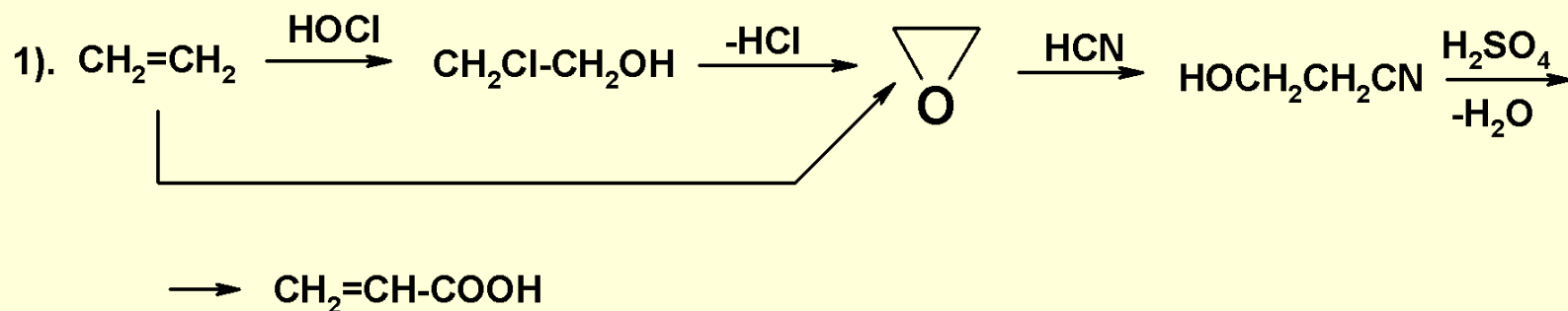
---

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

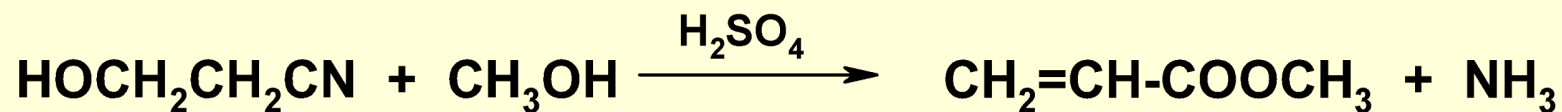
Акриловую кислоту получают из этилена



# НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Методы получения и применение

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

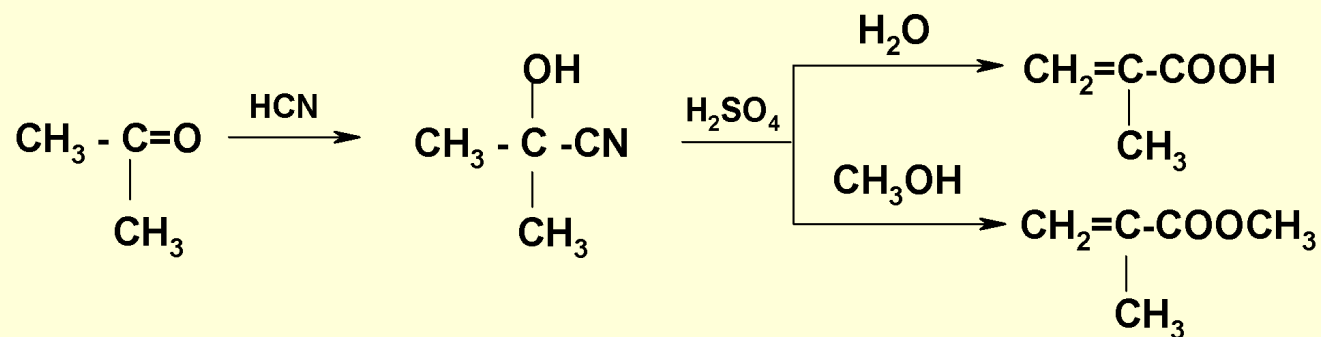


Серная кислота способствует дегидратации и омылению нитрила, а также образованию эфира

# НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

## Методы получения и применение

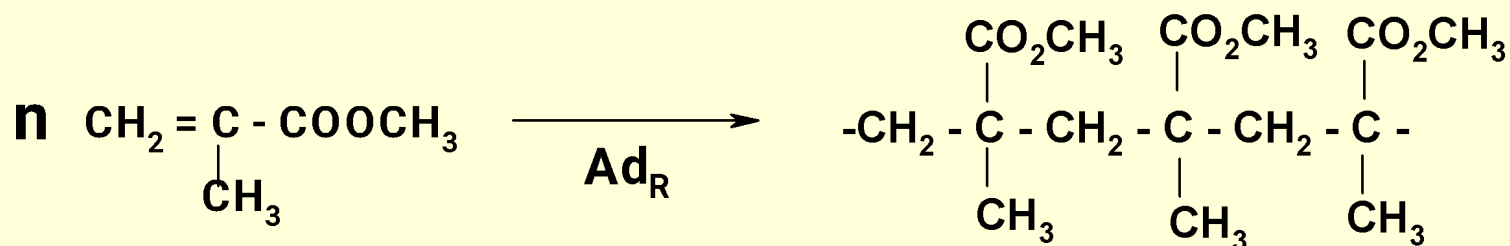
Метакриловая кислота и ее эфиры получают на основе ацетона



# 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