

доцент , к.б.н. Егорова В.П.

Лекция 29

Двухосновные предельные карбоновые кислоты

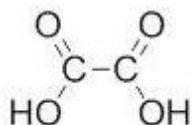
РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Лекция 29

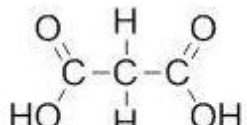
Дикарбоновые кислоты

Структура

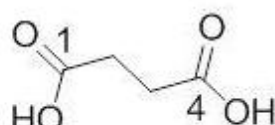
Систематические названия двухосновных предельных карбоновых кислот даются по названию соответствующего алкана с добавлением суффикса *-диовая* и слова «кислота».



щавелевая
кислота
(этандиовая
кислота)



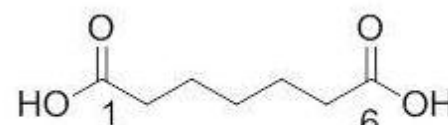
малоновая
кислота
(пропандиовая
кислота)



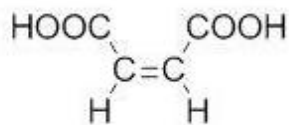
янтарная
кислота



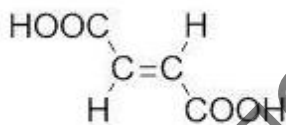
глутаровая
кислота



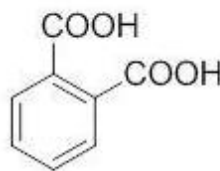
адипиновая
кислота
гександиовая
кислота



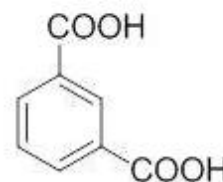
малеиновая
кислота



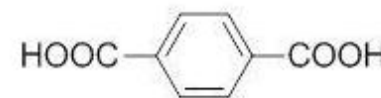
фумаровая
кислота



фталевая
кислота
(бензол-1,2-ди-
карбоновая кислота)



изофталевая
кислота

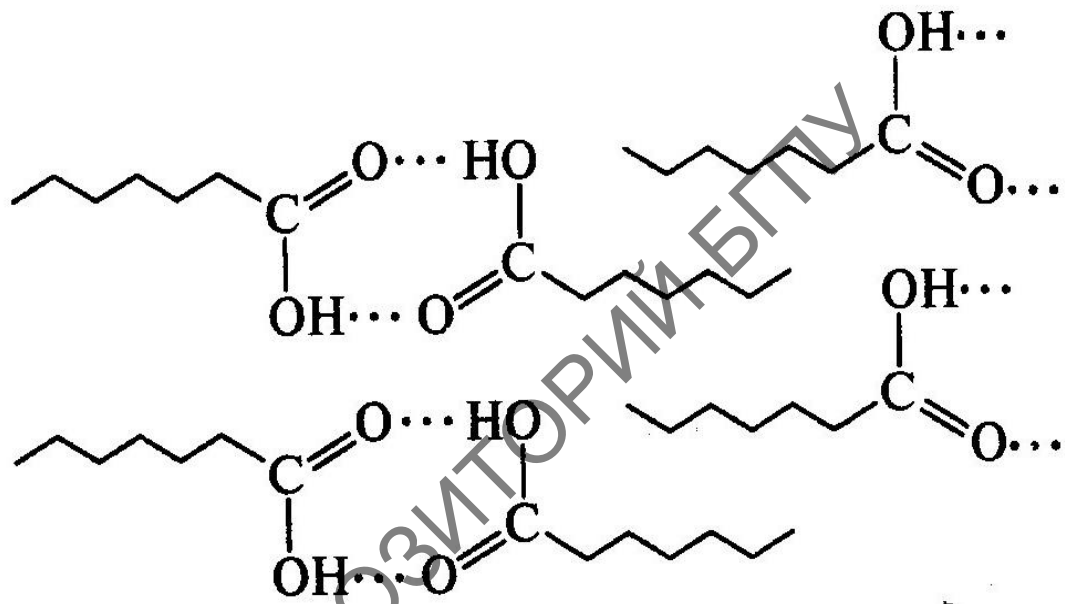


терефталевая
кислота

Лекция 29

Дикарбоновые кислоты

Физические свойства



гептановая кислота

Образование межмолекулярных водородных связей между молекулами дикарбоновых кислот в твердой фазе

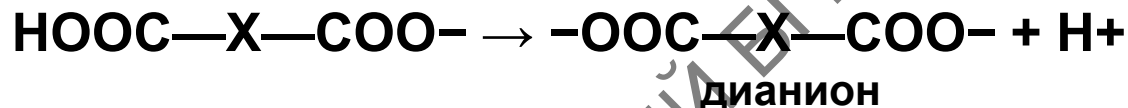
Лекция 29

Дикарбоновые кислоты

Кислотные свойства



первая стадия диссоциации дикарбоновой кислоты ($pK_{a1} = 5,90 \cdot 10^{-2}$)



вторая стадия диссоциации дикарбоновой кислоты ($pK_{a2} = 6.40 \cdot 10^{-5}$)

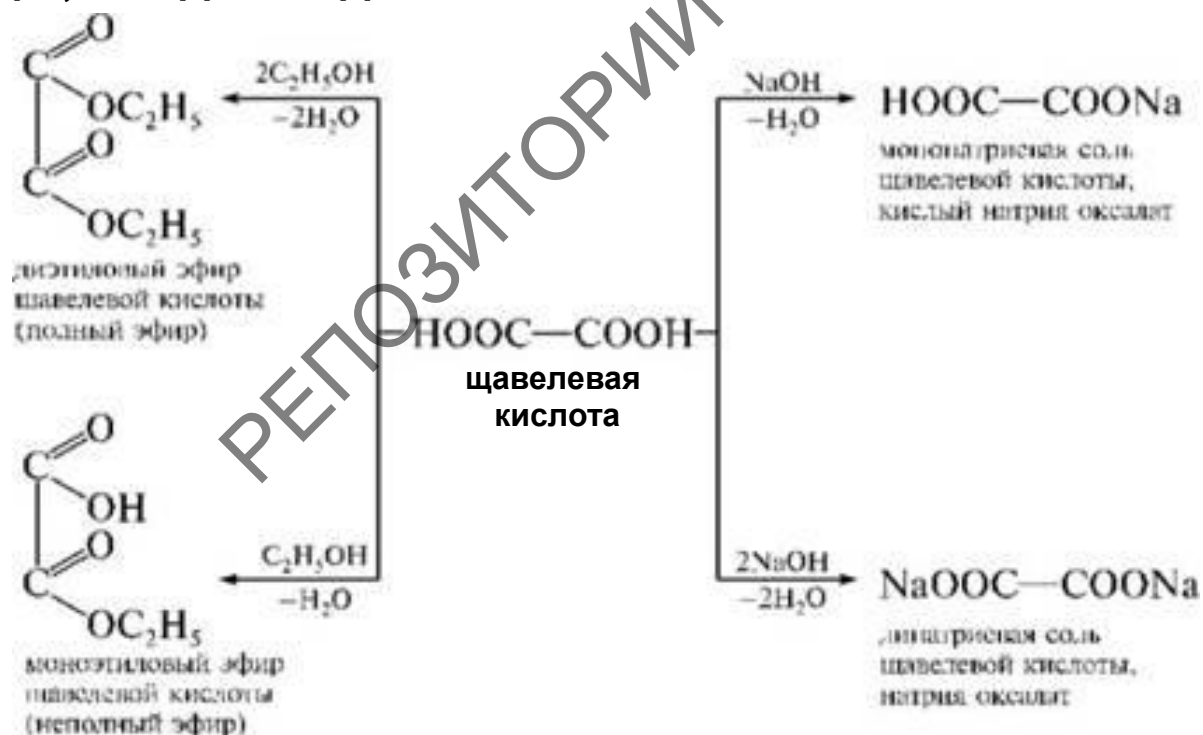
1. Высокая кислотность по первой ступени – влияние второй карбоксильной группы, которая способствует делокализации отрицательного заряда карбоксилат-иона и тем самым повышает его устойчивость.
2. По мере удаления карбоксильных групп друг от друга ослабевает их взаимное влияние и кислотность по первой ступени падает.
3. Отрыв протона от второй карбоксильной групп происходит труднее вследствие низкой стабильности дианиона, поэтому стабильность дикарбоновых кислот по второй ступени значительно ниже, чем по первой.

Лекция 29

Дикарбоновые кислоты

Ацильные производные

- По химическим свойствам дикарбоновые кислоты могут образовывать **функциональные** производные: **соли**, **ангидриды**, **галогенангидриды**, **сложные эфиры** и т. д.
- В зависимости от того, **одна** или **две** карбоксильные группы участвуют в реакции, получают **кислые** или **средние соли**, **полные** и **неполные эфиры**, галогенангидриды, амиды и т.д.



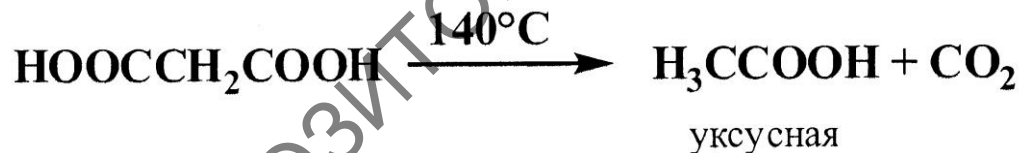
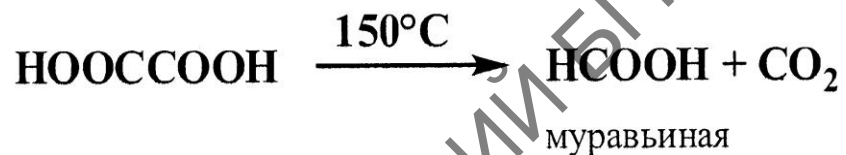
Функциональные производные дикарбоновых кислот

Лекция 29

Дикарбоновые кислоты

Отношение к нагреванию: щавелевая и малоновая

- Щавелевая и малоновая кислоты при нагревании выше температуры плавления отщепляют оксид углерода(IV) и превращаются в соответствующие монокарбоновые кислоты:



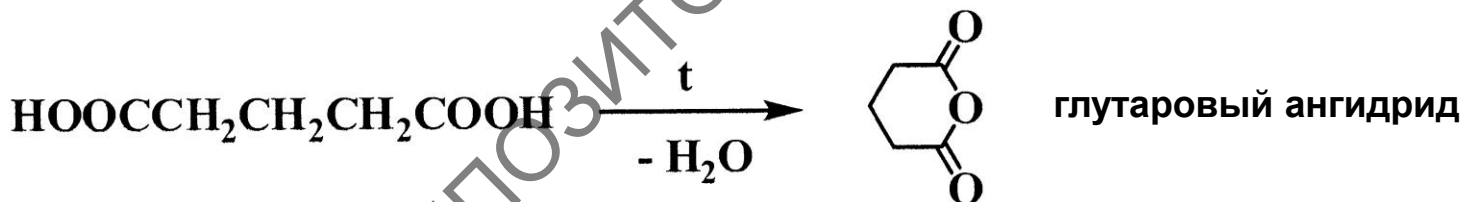
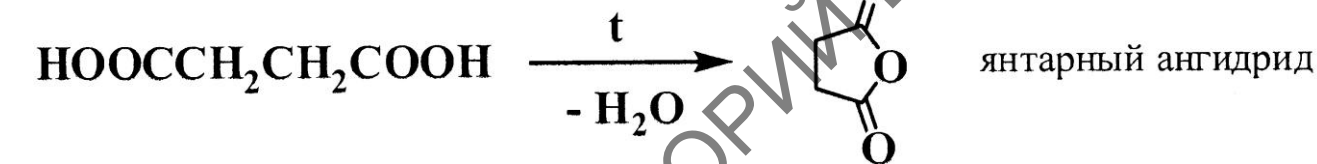
Термическое разложение щавелевой и малоновой кислоты

Лекция 29

Дикарбоновые кислоты

Отношение к нагреванию: янтарная и глутаровая кислоты

- При нагревании *янтарной* и *глутаровой* кислот, которые характеризуются **слабым взаимным влиянием** карбоксильных групп, **декарбоксилирование не происходит**, а осуществляется процесс **внутримолекулярной дегидратации** с образованием **циклических ангидридов**.



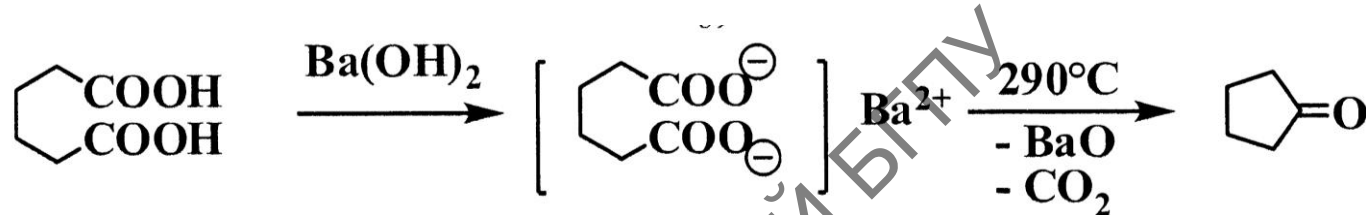
Термическая внутримолекулярная дегидратация янтарной и глутаровой кислот

Лекция 29

Дикарбоновые кислоты

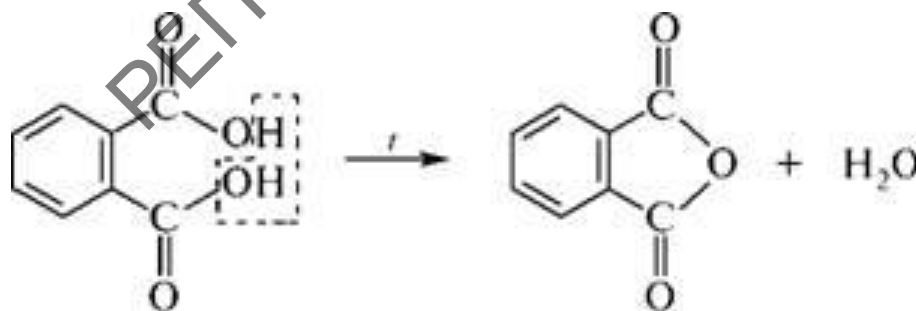
Отношение к нагреванию: адепиновая и фталевая кислоты

- При нагревании **адепиновой кислоты** одновременно происходит **декарбоксилирование** и **дегидратация** с образованием циклического кетона – **циклопентанона**:



Термическое разложение адепиновой кислоты

- При нагревании **фталевой кислоты**, у которой слабое взаимодействие карбоксильных групп, **декарбоксилирования не происходит**, а осуществляется процесс **внутримолекулярной дегидратации** с образованием **фталевого ангидрида**:



Термическое разложение фталевой кислоты

Лекция 29

Дикарбоновые кислоты

Диэтиловый эфир малоновой кислоты – малоновый эфир



малоновая кислота

- Малоновая кислота – вещество, выделенное из сахарной свёклы



Распределение электронной плотности в (полном) малоновом эфире

- В результате электроноакцепторного влияния сложноэфирных групп возрастает подвижность водорода метеленовой группы, что обуславливает наличие CH-кислотного центра, т.е. атомы водорода обладают повышенной активностью.
- Вследствие *p,π*-сопряжения образуется стабильный интермедиат, который является электронодонорной группой.
- Малоновый эфир является слабой CH-кислотой по метеленовой группе.

Лекция 29

Дикарбоновые кислоты

Эфир малоновой кислоты

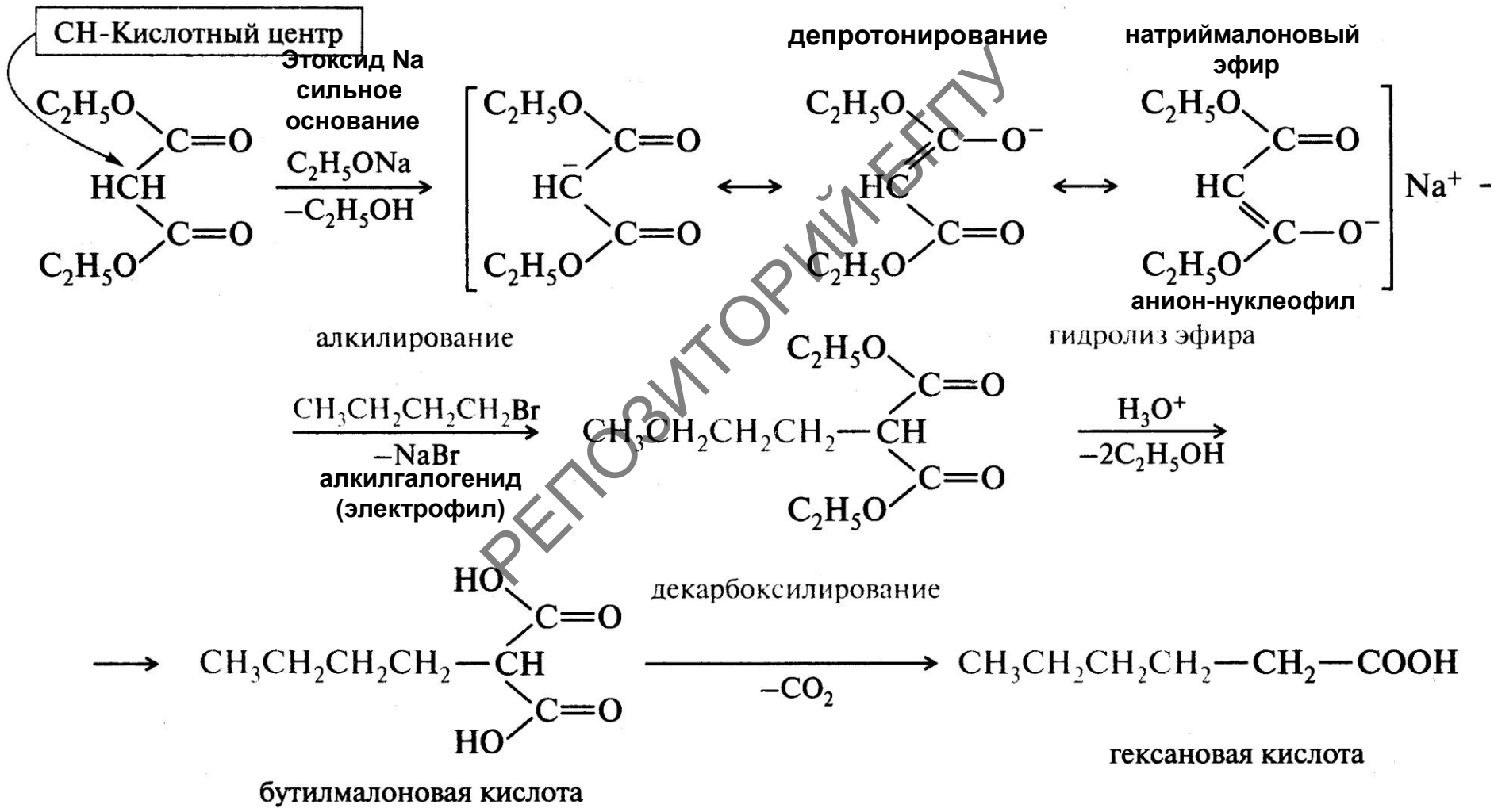
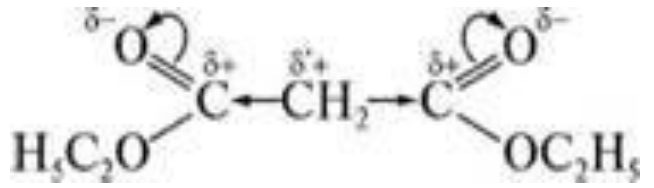


Схема реакции алкилирования (электрофильного замещения) малонового эфира

Лекция 29

Дикарбоновые кислоты

Реакции поликонденсации: лавсан и нейлон

- Реакции **этерификации дикарбоновых кислот** лежат в основе **промышленного производства** важных в практическом отношении **конденсационных полимеров**.

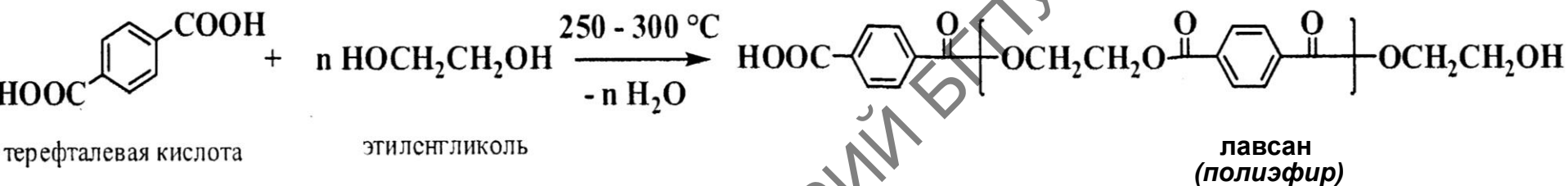


Схема реакции получения лавсана

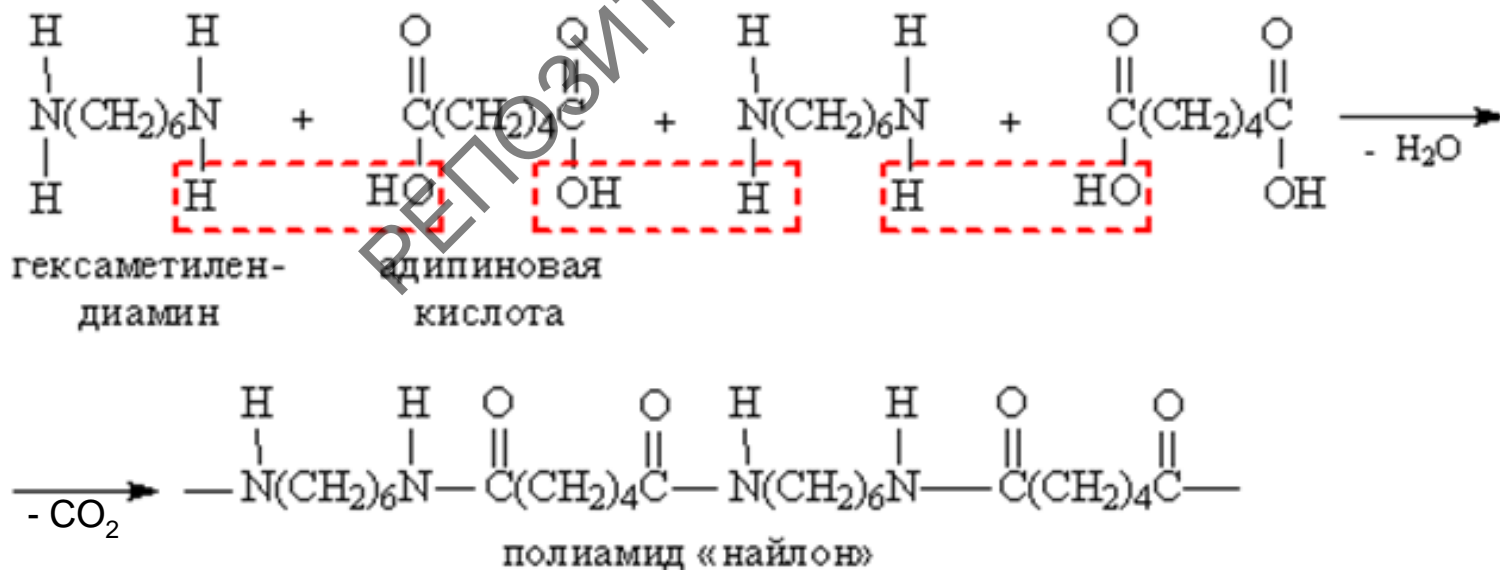
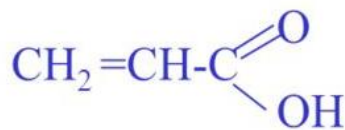


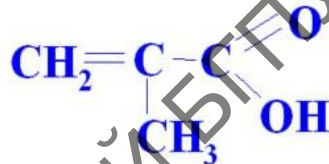
Схема реакции получения полиамида «нейлона»

Лекция 29

Одноосновные (монокарбоновые) непредельные кислоты α,β -ненасыщенные кислоты: структура



акриловая кислота
пропеновая кислота



метакриловая кислота
2-метилпропеновая кислота

РЕПОЗИТОРИЙ БГУ

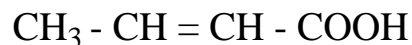
Лекция 29

Одноосновные непредельные кислоты

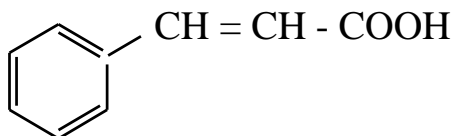
Номенклатура: тривиальная и ИЮПАК



акриловая
кислота



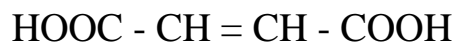
кротоновая
кислота



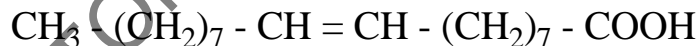
коричная кислота



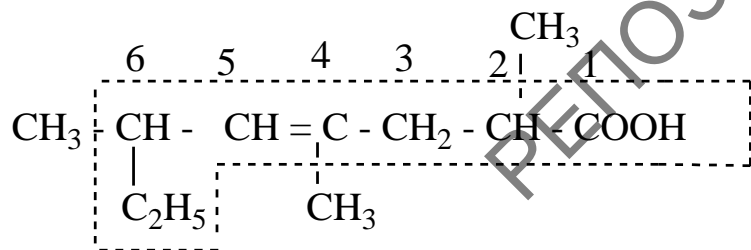
сорбиновая кислота



малеиновая кислота

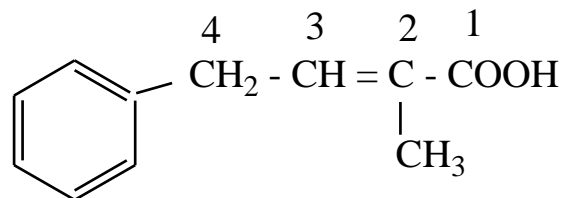


олеиновая кислота



7,8

2,4,6 - триметил-4-октенная кислота

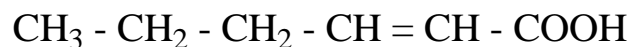


2-метил-4-фенил-2-бутеновая
кислота

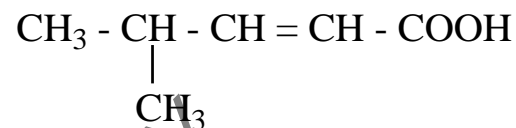
Лекция 29

Одноосновные непредельные кислоты

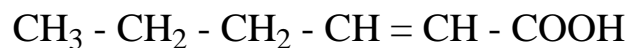
Изомерия: структурная и пространственная



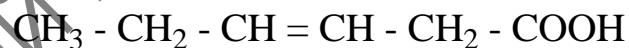
2-гексеновая кислота



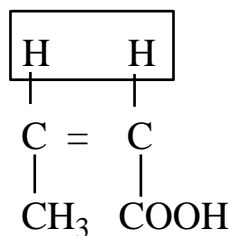
4-метил-2-пентеновая кислота



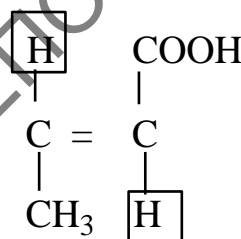
2-гексеновая кислота



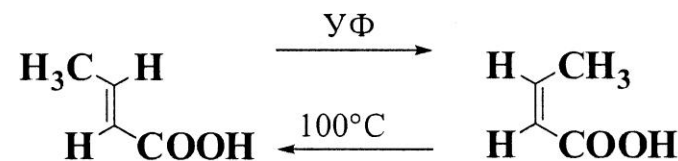
3-гексеновая кислота



цис-кротоновая кислота



транс-кротоновая кислота



транс-2-бутеновая кислота
(кротоновая)

цис-2-бутеновая кислота
(изокротоновая)

Лекция 29

Одноосновные непредельные кислоты

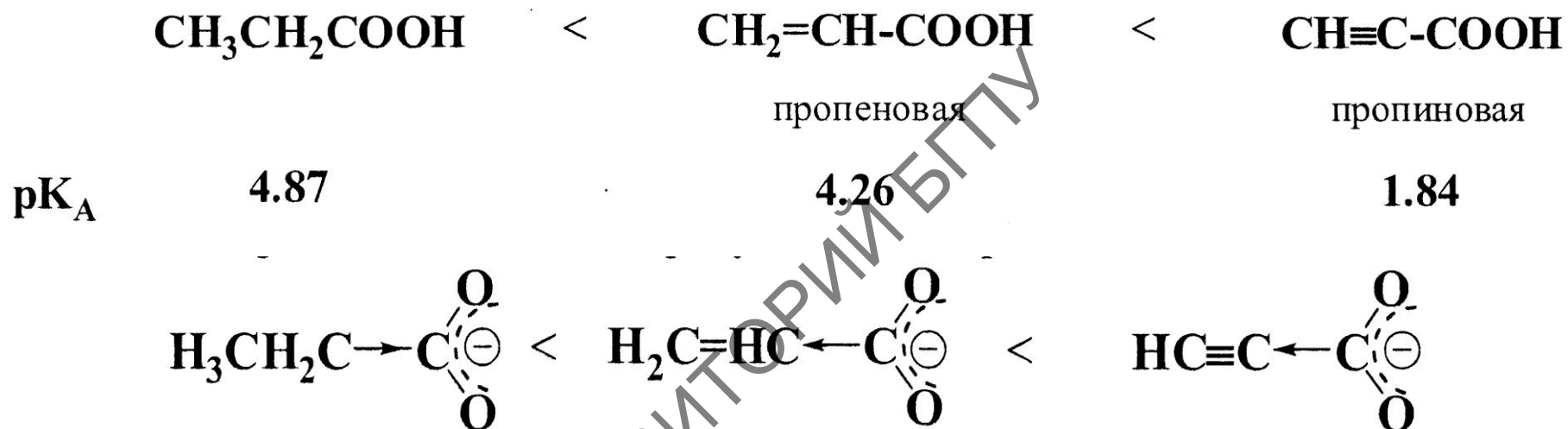
Физические свойства

№	Название кислоты	Агрегатное состояние	t-пл., °С	t-кип., °С	pKa 25 ⁰ С	Относительная плотность, d ₄ ²⁰
1	акриловая	жидкость	12	141	4,25	1,0510
2	кротоновая	твердое	71	185	4,69	1,0500
3	коричная	твердое	135	300	4,44	1,2475
4	сорбиновая	твердое	134	135	4,76	1,2040
5	олеиновая	жидкость	14	286	4,84	0,8950
6	малеиновая	твердое	131	135	6,23	1,5900

Лекция 29

Одноосновные непредельные кислоты

Кислотные свойства



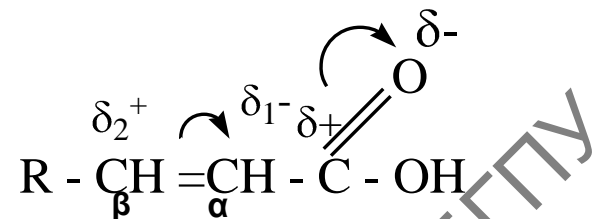
Сравнительная устойчивость карбоксилат-ионов ненасыщенных карбоновых кислот

- α, β -ненасыщенные кислоты обладают большей кислотностью, чем ненасыщенные кислоты.
- Причиной их большей кислотности является то, что в следствие **увеличения электроотрицательности** атомов углерода, связанного с карбоксильной группой, в ряду $\text{Csp}^3 < \text{Csp}^2 < \text{Csp}$ в том же направлении **увеличивается устойчивость карбоксилат-иона**, образующегося при ионизации кислоты

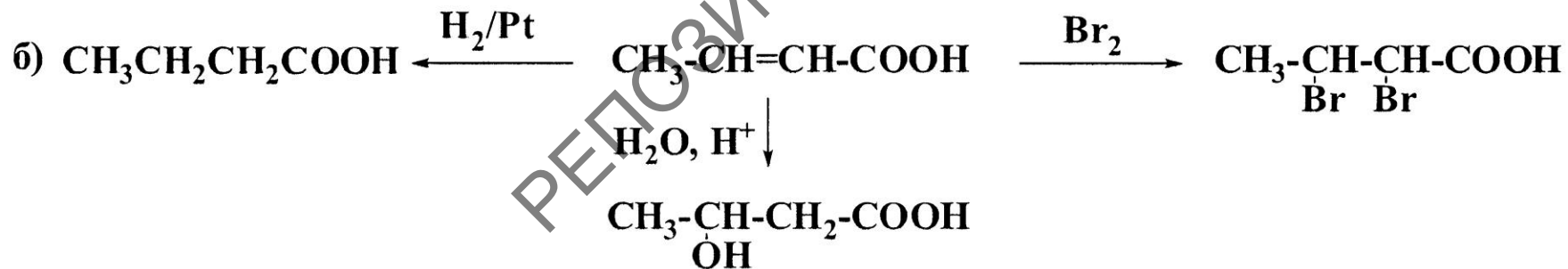
Лекция 29

Одноосновные α,β -непредельные кислоты

Реакции электрофильного присоединения (A_E)



Распределение электронной плотности в ненасыщенных одноосновных карбоновых кислотах



Схемы реакций электрофильного присоединения у одноосновных ненасыщенных карбоновых кислот (протекает **против** правила **Марковникова**)

Лекция 29

Одноосновные α,β -непредельные кислоты

Реакции нуклеофильного замещения

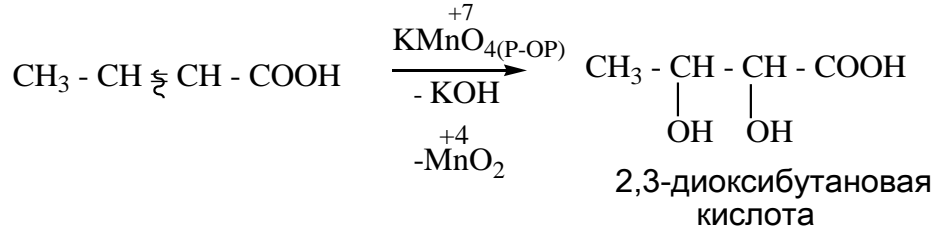
- В результате реакции нуклеофильного замещения *ненасыщенные карбоновые кислоты* образуют по карбоксильной группе *функциональные производные (хлорангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды)* аналогично *насыщенным карбоновым кислотам*.

РЕПОЗИТОРИЙ ИБГПУ

Лекция 29

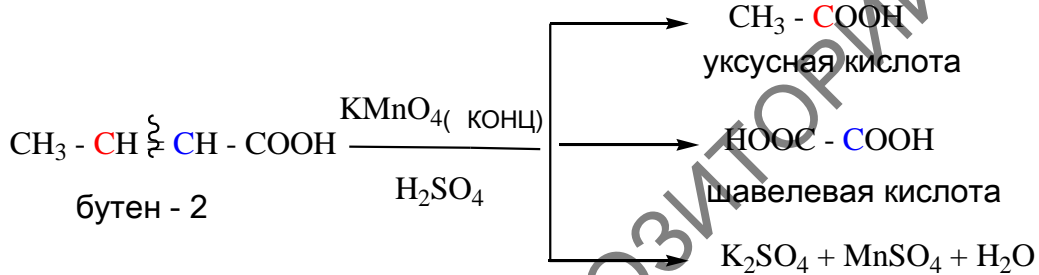
Одноосновные α,β-непредельные кислоты

Реакции окисления

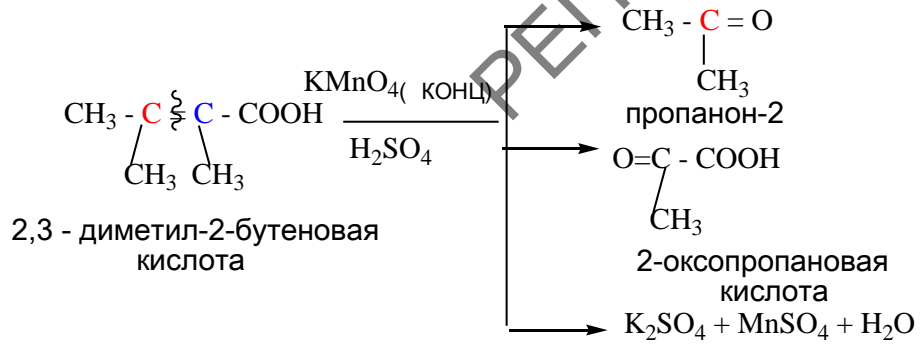


Непредельные монокарбоновые кислоты с двойной связью у вторичных атомов углерода в мягких условиях окисляются без разрыва углеродной цепи до диоксикислот.

Схема реакции окисления в мягких условиях (реакция Вагнера) без разрыва углеродной цепи



Непредельные монокарбоновые кислоты с двойной связью у вторичных атомов углерода в жестких условиях окисляются с разрывом углеродной цепи до моно- и дикарбоновых кислот.



Непредельные монокарбоновые кислоты с двойной связью у третичных атомов углерода в жестких условиях окисляются с разрывом углеродной цепи до кетонов и оксокислот.

Схемы реакций окисления в жестких условиях с разрывом углеродной цепи

Лекция 29

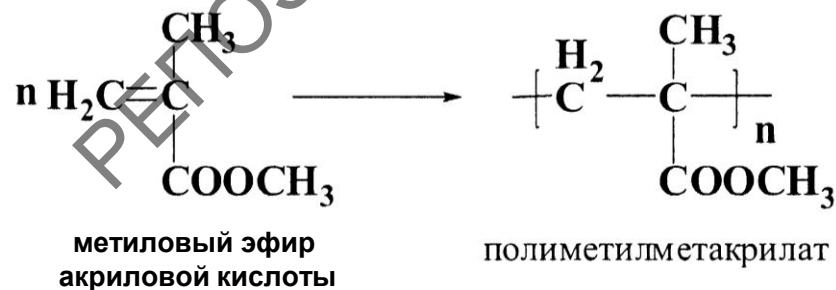
Одноосновные α,β -непредельные кислоты

Реакции полимеризации

- Характерной особенностью акриловой и метакриловой кислот является склонность к реакциям полимеризации.
- При полимеризации эфиров и нитрилов этих кислот образуются ценные полимеры.



Полиакрилонитрил – основа волокна нитрон, используемого для производства лечебного белья

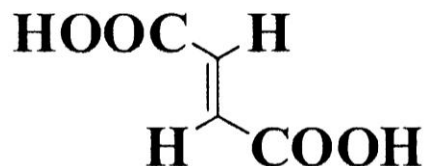


Органическое стекло

Лекция 29

Двухосновные непредельные кислоты

Пространственная геометрическая изомеризация

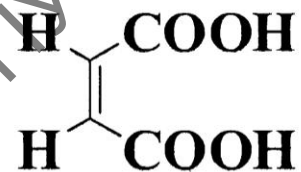


транс-бутандиовая кислота
(фумаровая)

$T_{\text{пл}} = 300^{\circ}\text{C}$

$\text{pK}_{\text{a}} = 3.08$

0.7 г/на 100 г H_2O



цис-бутендиовая кислота
(малеиновая)

$T_{\text{пл}} = 180^{\circ}\text{C}$

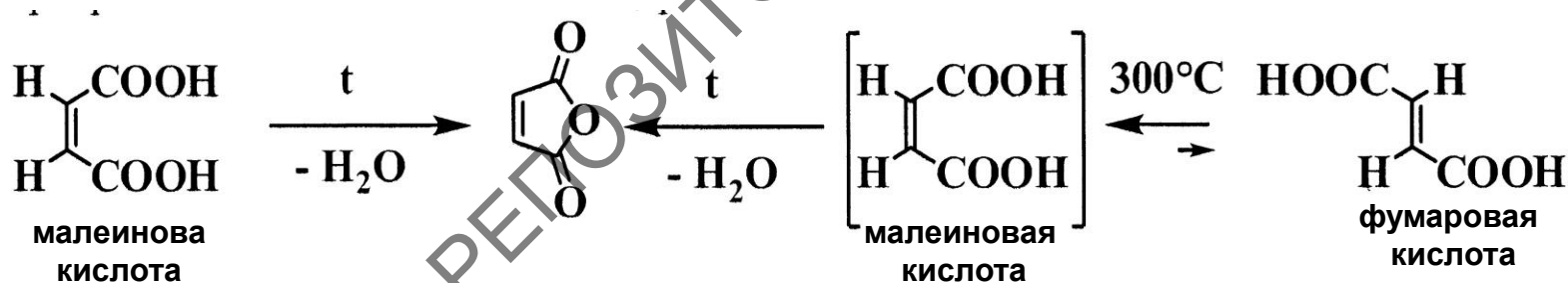
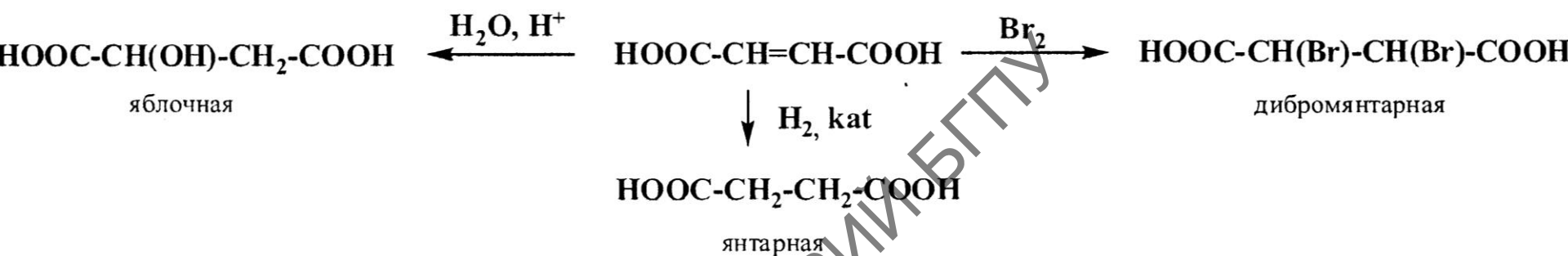
$\text{pK}_{\text{a}} = 1.9$

79 г/на 100 г H_2O

Лекция 29

Двухосновные непредельные кислоты

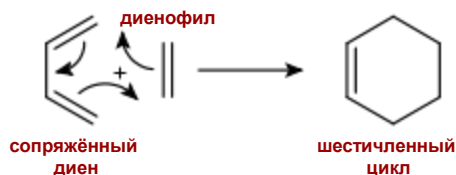
Химические свойства



Лекция 29

Двухосновные непредельные кислоты

Химические свойства: реакции Дильса-Альдера



— **льдера (диеновый синтез)** — реакция [4+2]-циклоприсоединения диенофилов и сопряжённых диенов с образованием шестичленного цикла.

