Лекція №20

Тема: Дикарбонові кислоти.

План

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.
2. Методи добування.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості.

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.

Двохосновні карбонові кислоти містять дві карбоксильні групи HOOC-R-COOH. В залежності від природи радикалу розрізняють насичені, ненасичені і ароматичні дикарбонові кислоти.

До насичених карбонових кислот відносять:

$HOOC-COOH$	$HOOC-CH_2-COOH$	$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$
щавлева	малонова	янтарно-
етандіова	пропандіова	бутандіова

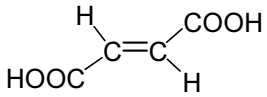
$HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	$HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$
глутарова	адипінова
петандіова	гександіова

За систематичною номенклатурою ІЮПАК назви дикарбонових кислот утворюють від назви насичених вуглеводнів, додаючи закінчення *–діова* кислота.

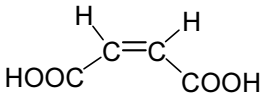
Із ненасичених дикарбонових кислот найбільш важливе значення мають фумарова і малеїнова кислоти, які мають однакову структурну формулу HOOC-CH=CH-COOH, але різну просторову конфігурацію.

бутендіова кислота

Фумарова кислота – транс-ізомер, а малеїнова кислота – цис-ізомер.



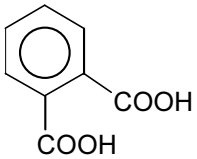
фумарова



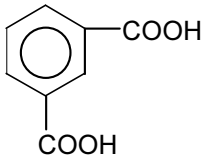
малеїнова

Фумарова кислота знаходиться в багатьох рослинах, особливо часто вона зустрічається в грибах. Малеїнова кислота в природі не знайдена, її отримують синтетичним шляхом.

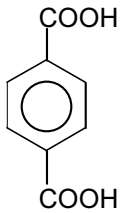
Важливими представниками ароматичних дикарбонових кислот є фталеві кислоти:



0-фталева



м-фталева



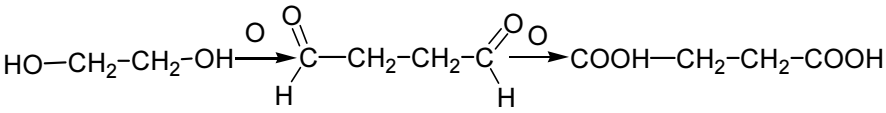
п-фталева (терефталева)

TRIAL MODE − a valid license will remove this message. See the keywords property of this PDF for more information.

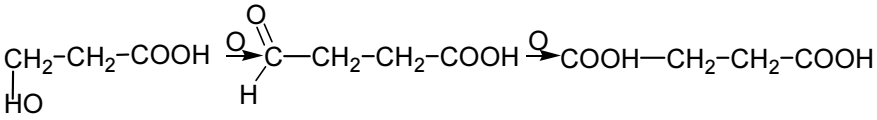
1,2 бензендикарбонова кислота	1,3 бензендикарбонова кислота	1,4 бензендикарбонова кислота

2. Методи добування.

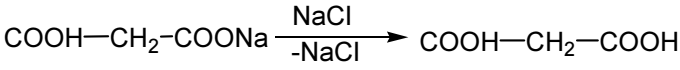
1. Окислення двохатомних спиртів або діальдегідів:



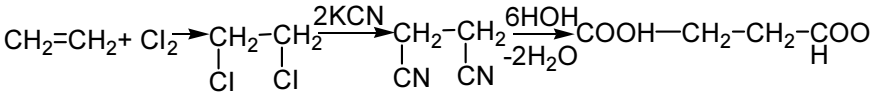
2. Окислення оксикислот:



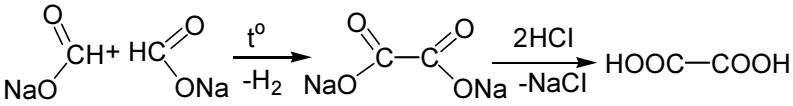
3. З галогенпохідних моно карбонових кислот:



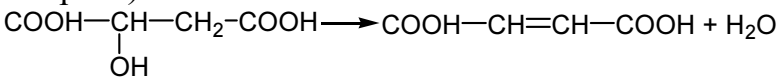
4. З дигалегенпохідних вуглеводнів:



5. Щавлеву кислоту отримують при нагріванні мурашинокислого натрію:



6. Фумарову і малеїнову кислоти отримують при t^0 яблучної кислоти (оксиянтарної):



При повільному, обережному t^0 отримують головним чином фумарову кислоту, а при більш сильнішому нагріванні і при перегонці яблучної кислоти отримують малеїнову кислоту.

Фталеві кислоти отримують окисленням диалкілбензолів і нафталіну.

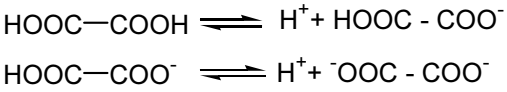
3. Фізичні властивості.

Всі дикарбонові кислоти – тверді речовини, розчинні у воді. Зі збільшенням молекулярної маси розчинність їх у воді зменшується. Фумарова і малеїнова кислота різко відрізняються і по фізичним і по хімічним властивостям. Тпл фумарової кислоти 288^0C, а малеїнової – 130^0C, фумарова погано розчинна у воді, а малеїнова – дуже гарно.

Ароматичні фталеві кислоти погано розчинні у воді, особливо терефталева.

4. Хімічні властивості.

У водних розчинах двохосновної кислоти підлягають східцевій дисоціації.



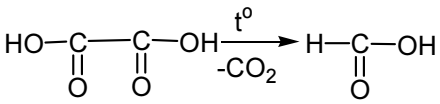
TRIAL MODE − a valid license will remove this message. See the keywords property of this PDF for more information.

Здібність до дисоціації у двохосновних кислот більше, ніж у відповідних по кількості атомів вуглецю одноосновних кислот. Так щавлева кислота більше сильніша кислота (Кд = $3{,}8 \cdot 10^{-2}$), ніж одноосновна оцтова (Кд=$1{,}76 \cdot 10^{-5}$). Це пояснюється взаємним впливом карбоксильних груп, полегшуючим дисоціацію.

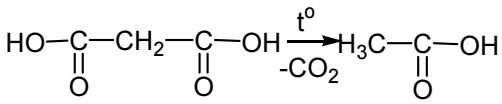
Сила двохосновних кислот залежить від взаємного розміщення карбоксильних груп в вуглецевому ланцюжку: чим вони більш віддалені один від одного, тим кислота слабша. Тому щавлева кислота є найбільш сильнішою двохосновною кислотою.

Для дикарбонових кислот властиві ті ж хімічні властивості, що і для монокарбонових кислот. Різниця у тому, що у реакціях можуть приймати участь як одна, так і дві карбоксильні групи. Тому дикарбонові кислоти долають два ряди солей і два ряди функцій них похідних кислот: повні і неповні галогенангідріди, складні ефіри, аміди. Наприклад: HOOC-COONa – кислий щавлевокислий Na (кисла сіль), NaOOC-COONa – щавлевокислий Na (середня сіль).

Так же ведуть себе двохосновні кислоти з двома і трьома вуглецевими атомами. Вони не утворюють циклічних ангідридів, а при t^0 розкладаються, виділяючи CO_2 й перетворюються на одноосновні кислоти:



щавлева мурашина

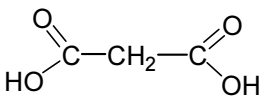


малонова оцтова

Розклад карбонових кислот з виділенням CO_2 називається реакцією декарбоксилування.

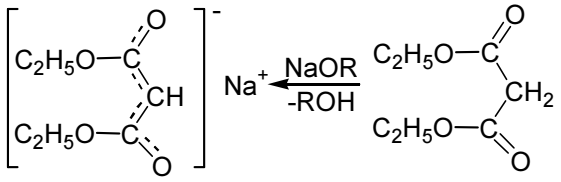
Здібність янтарної і глутарової кислот і нездібність щавлевої і малонової кислот давати циклічні ангідриди легко пояснюється. Валентний кут між атомами вуглецю рівняється 109^0 28', тому вуглецевий ланцюжок з 4 і 5 атомів може бути зігнутим, тому що кінці молекул близько підходять один до одного, і якщо на кінцях знаходяться дві карбоксильні групи, то при такому близькому раз положенні вони відщеплюють воду, замикають цикл. При цьому утворюються стійкі п'яти- або шестичленні цикли. А молекули з двох і трьох атомів вуглецю не можуть так зігнутися, щоб дві карбоксильні групи опинилися близько одна біля одної.

У малонової кислоти водневі атоми CH_2-групи дуже рухомі. Із-за впливу двох карбоксильних груп. З участю цих рухомих атомів водню молонова кислота вступає у різні реакції заміщення. Наприклад:



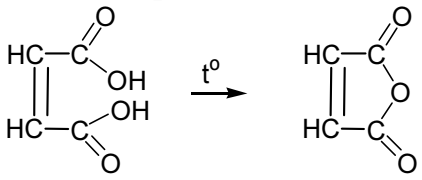
TRIAL MODE − a valid license will remove this message. See the keywords property of this PDF for more information.

в ефірах малонової кислоти атоми водню здібні заміщуватися атомами лужних металів. Наприклад: із діетилового ефіру малонової кислоти при дії натрію або алкоголяту натрію легко утворюється натріймалоновий ефір:



Наріймалонового ефіру негативний заряд крапки між атомами вуглецю і двома атомами кисню, дякуючи чому він стійкий і легко утворюється з малонового ефіру. Ця особливість малонового ефіру широко використовується у лабораторній практиці для синтезу органічних сполук.

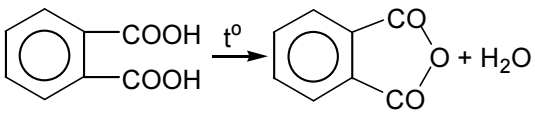
Фумарова і малеїнова кислоти, як двохосновні кислоти, утворюють кислі і середні солі, повні і неповні ефіри і аміди. Але у них є і відзнаки в хімічних властивостях. Так малеїнова кислота легко виділяє воду, дає циклічний ангідрид:



малеїновий ангідрид

Це пояснюється тим, що у малеїнової кислоти карбонільні групи знаходяться з однієї сторони подвійного зв'язку, тому вони зближені у просторі і можлива їх взаємодія. У фумарової кислоти карбонільні групи знаходяться по різні боки від подвійного зв'язку і настільки відділені один від одного, що їх взаємодія неможлива, тому фумарова кислота ангідридів не утворює.

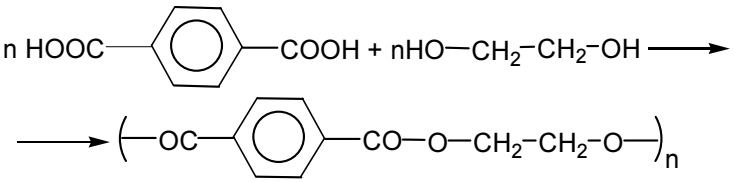
Аналогічно утворює ангідрид і 0-фталева кислота:



фталевий ангідрид

м-фталева і п-фталева кислоти не утворюють внутрішньомолекулярних ангідридів.

Терефталева кислота широко використовується для виробництва поліефірних волокон, зокрема для виробництва лавсана (поліетилентерефталата):



TRIAL MODE − a valid license will remove this message. See the keywords property of this PDF for more information.

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991

TRIAL MODE − a valid license will remove this message. See the keywords property of this PDF for more information.