

## Лекція №17

Тема: Дикарбонові кислоти.

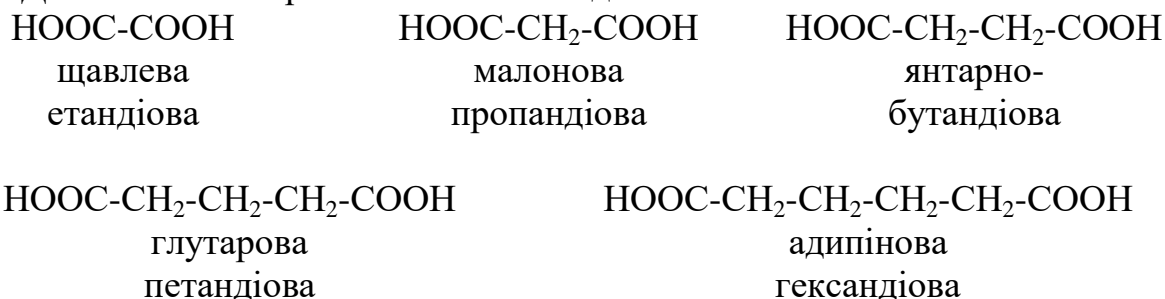
### План

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

### 1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.

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

До насичених карбонових кислот відносять:

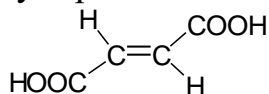


За систематичною номенклатурою ІЮПАК назви дикарбонових кислот утворюють від назви насичених вуглеводнів, додаючи закінчення *-діова кислота*.

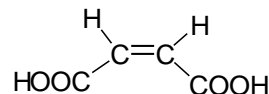
Із ненасичених дикарбонових кислот найбільш важливе значення мають фумарова і малеїнова кислоти, які мають однакову структурну формулу  $\text{HOOC-CH=CH-COOH}$ , але різну просторову конфігурацію.

бутендіова кислота

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



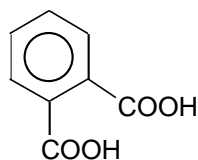
фумарова



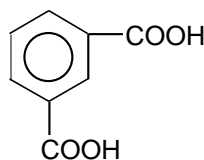
малеїнова

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

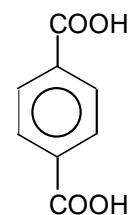
Важливими представниками ароматичних дикарбонових кислот є фталеві кислоти:



о-фталева



м-фталева



п-фталева (терефталева)

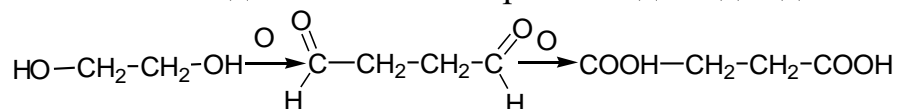
1,2 бензендикар-  
бонова кислота

1,3 бензендикар-  
бонова кислота

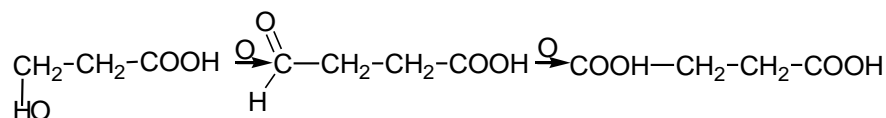
1,4 бензендикар-  
бонова кислота

## 2. Методи добування.

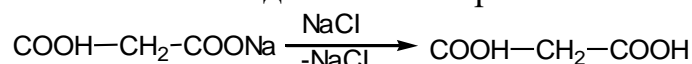
1. Окислення двохатомних спиртів або діальдегідів:



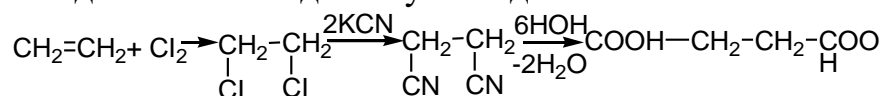
2. Окислення оксикислот:



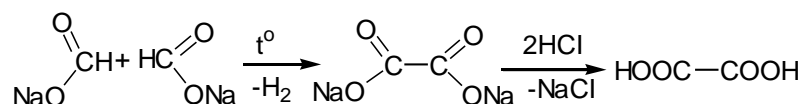
3. З галогенпохідних моно карбонових кислот:



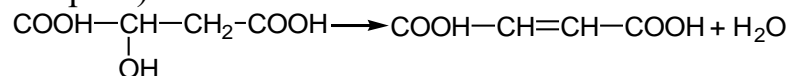
4. З дигалогенпохідних вуглеводнів:



5. Щавлеву кислоту отримують при нагріванні мурашинокислого натрію:



6. Фумарову і малеїнову кислоти отримують при  $t^\circ$  яблучної кислоти (оксиянтарної):



При повільному, обережному  $t^\circ$  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.

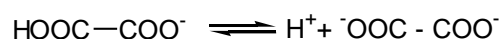
## 3. Фізичні властивості.

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  $288^\circ\text{C}$ , а малеїнової –  $130^\circ\text{C}$ , 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.

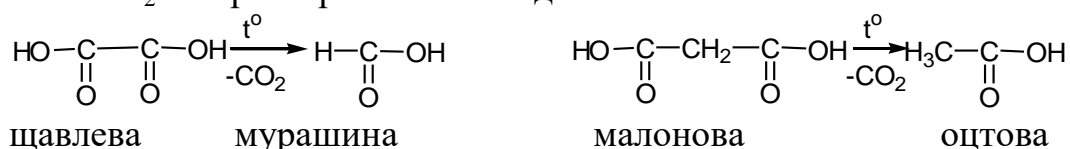


Здібність до дисоціації у двоосновних кислот більше, ніж у відповідних по кількості атомів вуглецю одноосновних кислот. Так щавлева кислота більше сильніша кислота ( $K_d = 3,8 \cdot 10^{-2}$ ), ніж одноосновна оцтова ( $K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ). Це пояснюється взаємним впливом карбоксильних груп,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

Сила двоосновних 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 двоосновною 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 галогенангідриди, складні ефіри, аміді. Наприклад:  $\text{HOOC-COONa}$  – кислий щавлевокислий Na (кисла сіль),  $\text{NaOOC-COONa}$  – щавлевокислий Na (середня сіль).

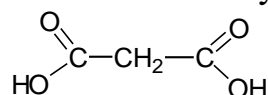
Так же ведуть себе двоосновні кислоти з двома і трьома вуглецевими атомами. Вони не утворюють циклічних ангідридів, а при  $t^\circ$  розкладаються, виділяючи  $\text{CO}_2$  й перетворюються на одноосновні кислоти:



Розклад карбонових кислот з виділенням  $\text{CO}_2$  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  $109^\circ 28'$ , 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  $\text{CH}_2$ -групи дуже рухомі. Із-за впливу двох карбоксильних груп. З участю цих рухомих атомів водню малонова кислота вступає у різні реакції заміщення. Наприклад:



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:

