

***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**
© 2018

25. Дикарбоксилни киселини и техни функционални производни. Получаване. Киселинност на малонова и ацетоцетна киселини и техни естери. Кето-енолна тавтомерия. Синтетична полезност на диалкилмалонати и алкилацетоацетати: алкилиране, ацилиране. Реакция на Кньовенагел. Декарбоксилиране и вътрешномолекулно дехидратиране. Клайзенова кондензация. Дикманова кондензация. Полиестери и полиамиди.

Характеристика: Дикарбоксилни са киселините, които съдържат две COOH групи.

Основната алканова верига трябва да съдържа и двата C атома от функционалните групи. Това означава, че по IUPAC

дикарбоксилните киселини са винаги 1, ω -, т.е. в тях не може да има позиционна изомерия по отношение на –COOH групите.

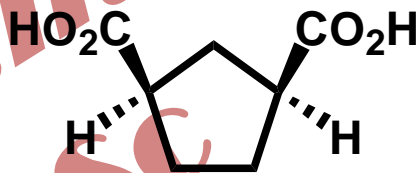
Позиционна изомерия има в циклоалкан и ареновите дикарбоксилни киселини.

Наименования и представители

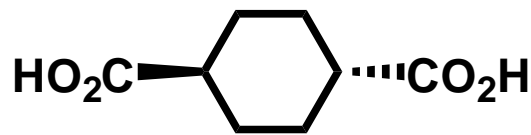
Имената се образуват с наставка **–диова киселина** за алифатните или **–дикарбоксилна киселина** за циклоалифатни и ароматните дикиселини, след наименованието на съответния въглеродород.

В широка употреба са все още много тривиални наименования.

HOOCCOOH	оксалова	(етандиова)
$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	малбнова	(пропандиова)
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	янтарна	(бутандиова)
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	глутарова	(пентандиова)
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	адипинова	(хександиова)
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	пимелинова	
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	суберинова	

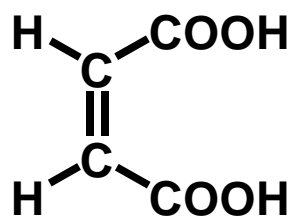


**цис-циклопентан-1,3-
дикарбоксилна к-на**

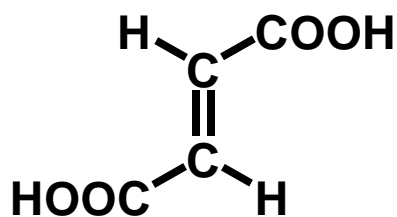


**транс-1,4-циклохексан-
дикарбоксилна к-на**

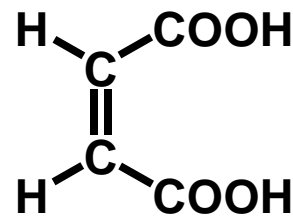
Терминалните локанти се пропускат, напр. бутандиова, но не 1,4-или дори етан-1,2-дикарбоксилна киселина.



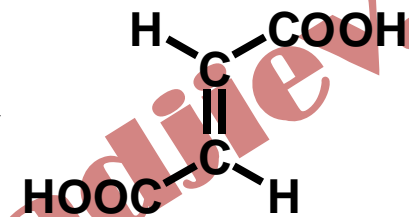
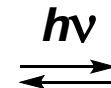
малеинова
(**Z**-бутендиова;



фумарова
(**E**-бутендиова)

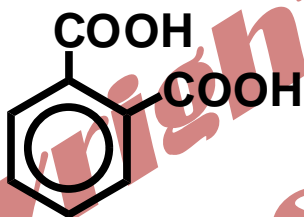


Z-изомер
цис-

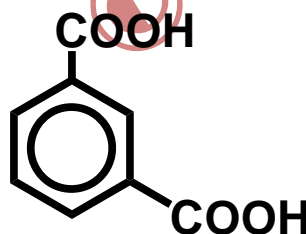


E-изомер
транс-

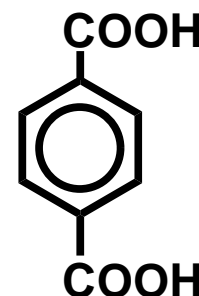
Малеиновата и фумаровата киселини са **диастереоизомерни**, **цис- / транс- изомери**, които изомеризират една в друга фотохимично до равновесно фотостационарно състояние. Тези две киселини представляват първия доказан случай на π -диастереоизомерия.



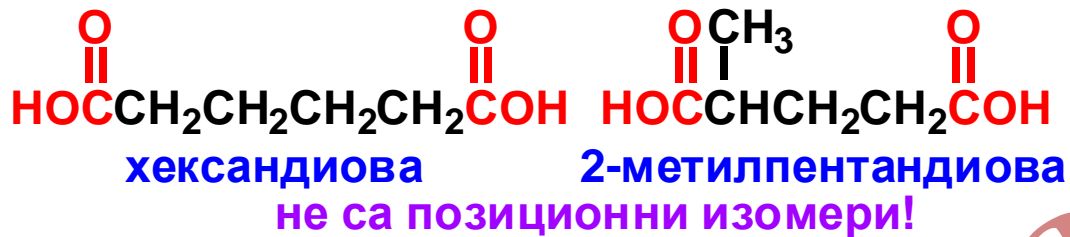
фталова
(**1,2**-бензенди- ;
карбоксилна к-на;



изофталова
(**1,3**-бензенди- ;
карбоксилна к-на;



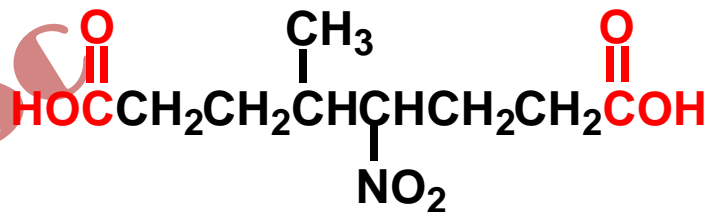
терефталова
(**1,4**-бензенди-
карбоксилна к-на)



Основната верига се определя от двата С атома в –COOH групите; 6-въглеродна в първия случай, 5-въглеродна – във втория.

Цифрите за позициите на двете –COOH групи не се изписват, защото те винаги са в двата края на основната верига.

Останалите заместители във веригата (с по-малко старшинство от CO₂H) се подреждат по азбучен ред, така че да се получи най-малката комбинация цифри.

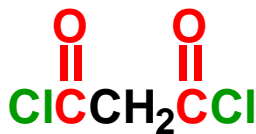


4-метил-5-нитрооктандиова киселина

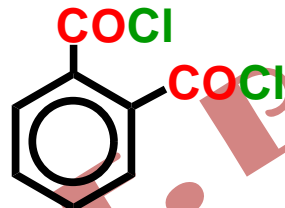
Функционалните производни на дикарбоксилни киселини са разнообразни, защото са възможни различни комбинации, напр. киселинен хлорид / амид, естер / амид, диестер с различни алкохоли и т.н. Някои прилагани често в синтеза производни са:



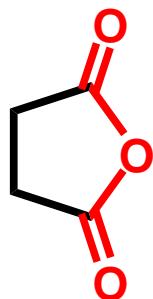
оксалилхлорид



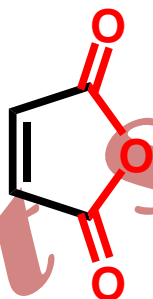
малонилхлорид



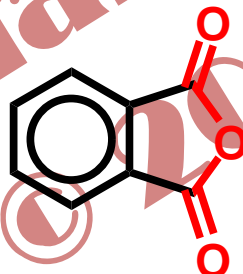
фталойлхлорид



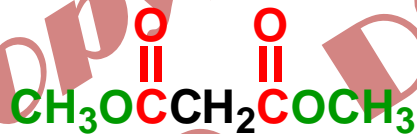
янтарен
анхидрид



малеинов
анхидрид



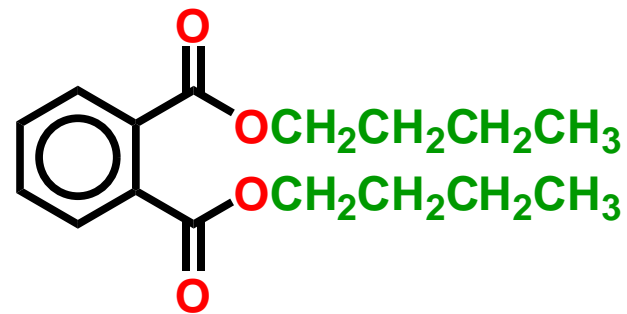
фталов
анхидрид



диметилмалонат

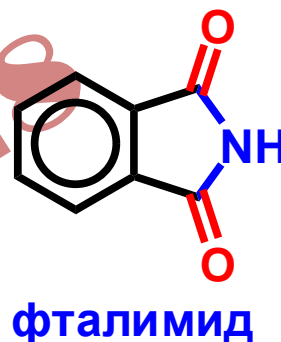
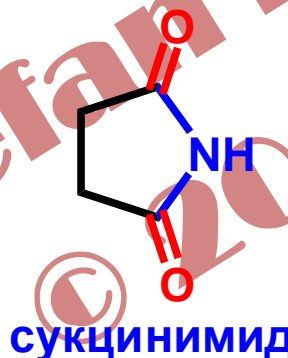
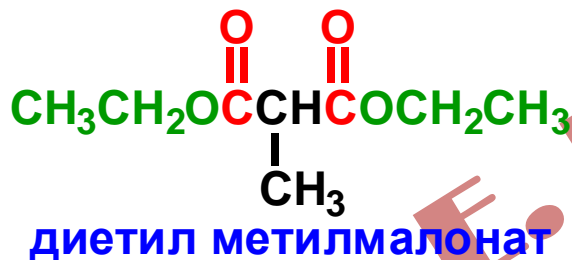


бензилметилмалонат



ди-*n*-бутилфталат
(пластификатор)

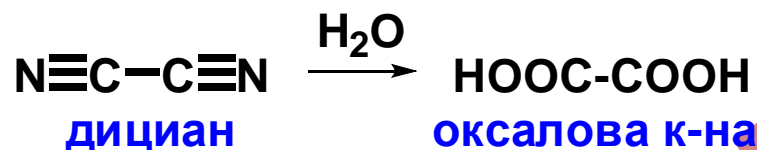
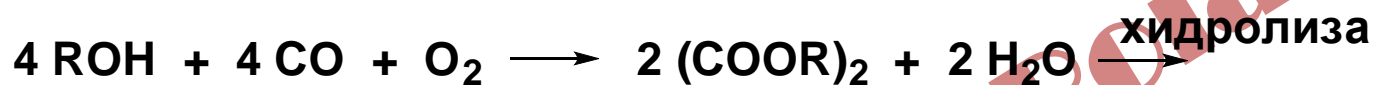
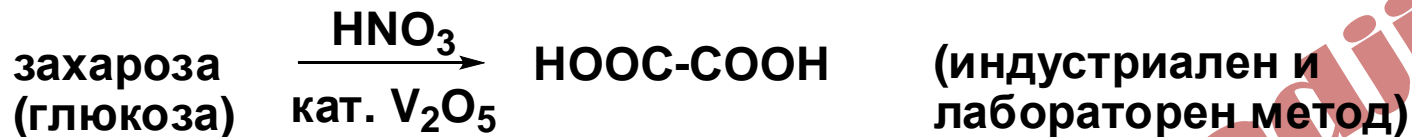
Почти всички показани методи за синтез и превръщане на монофункционални производни на карбоксилни киселини са приложими и за дикарбоксилни киселини.



Показаните циклени структури се наричат **ими́ни**. Техният N–H водороден атом е много по-киселинен, отколкото в амиди и това свойство се използва в синтеза, напр. за получаване на амин по метода на Габриел, Тема 30.

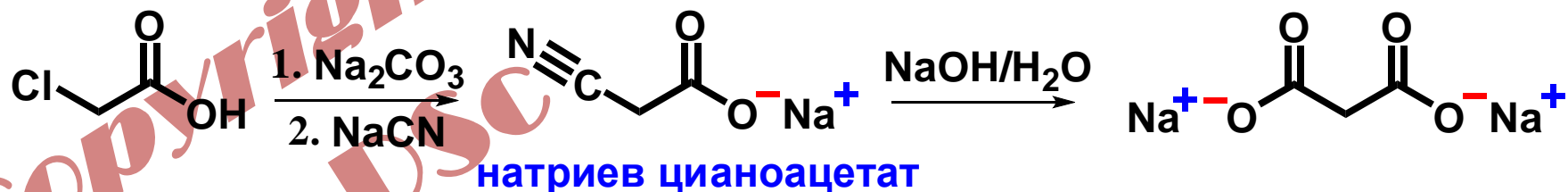
Избрани методи за получаване на дикарбоксилни киселини:

Оксалова

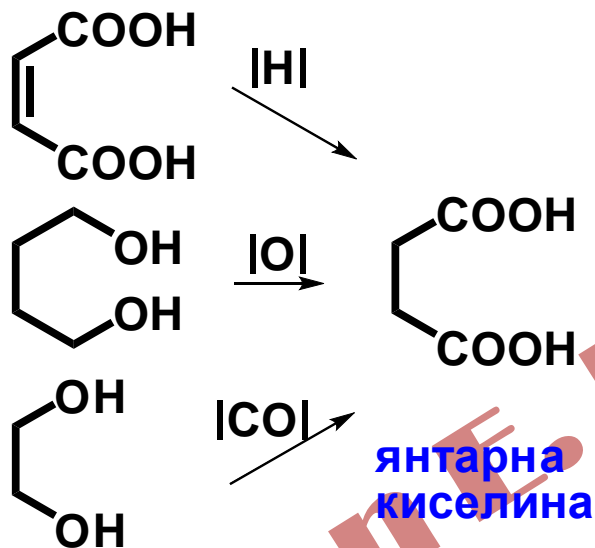


Синтезът на Вьолер на оксалова киселина чрез хидролиза на дициан, вероятно, е първият синтез на природен продукт.

Малонова (общ метод през циано карбоксилно производно)

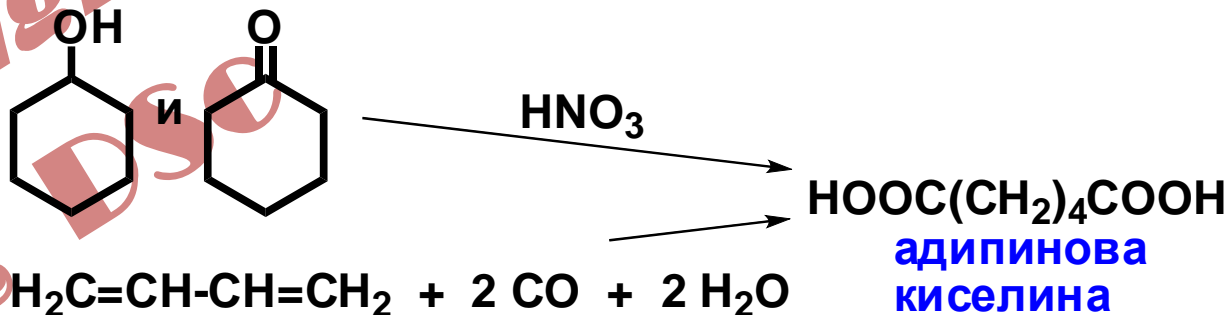


Янтарна

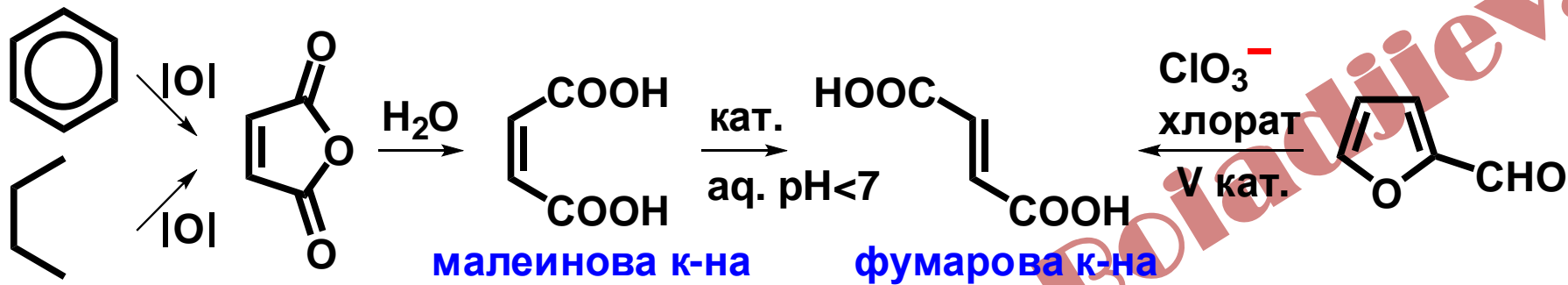


Адипинова

Многотонажно производство (2.5 млн тона / година) за получаване на найлон. Циклохексанолът може да идва от хидрогениране на фенол.



Бутендиови киселини

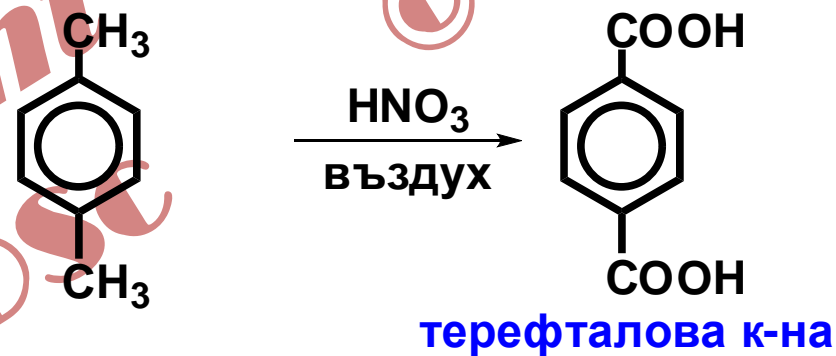
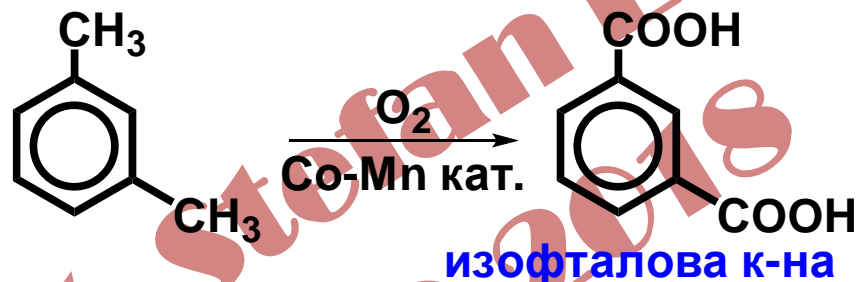
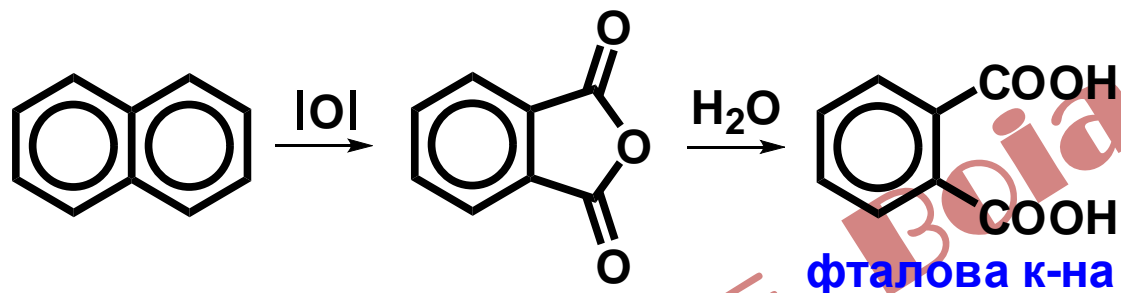


Copyright
PhD, DSC

Stefan E. Bojadiev,
© 2018

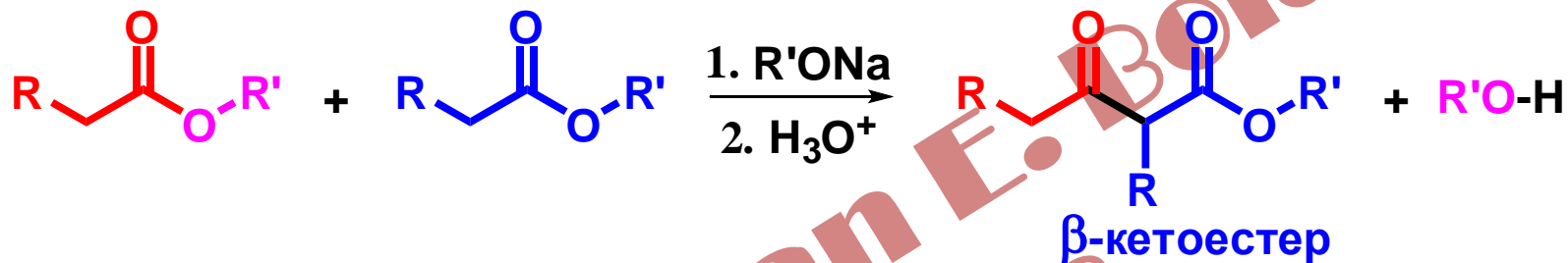
Бензендикарбоксилни киселини

Многотонажни производства за влагане в полимери.



Ацетоцетен естер и негови аналози

Класически синтез е по естерната кондензация на Клайзен.
Механизмът, A_N-E , ще бъде представен по-късно в тази лекция.



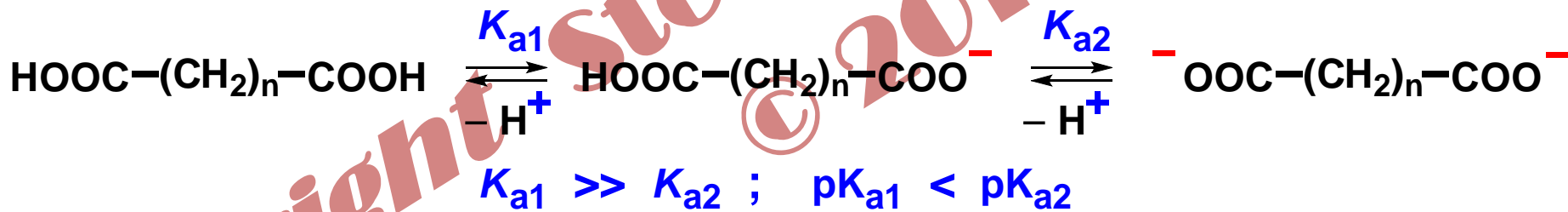
Copyright
PhD, DSC

Stefan E. Boiadziev,
© 2018

Дисоциация на дикарбоксилни киселини.

Те дисоциират по две степени, с две различни константи на киселинност. Дисоциацията по първата степен протича по-пълно отколкото в аналогична монокарбоксилна киселина защото едната електронакцепторна $-\text{COOH}$ група облагодетелства йонизацията на втората $-\text{COOH}$ група.

Дисоциацията на втората $-\text{COOH}$ група протича по-трудно, тъй като карбоксилатният йон (електронодонорен) я затруднява по индукционен път, чрез ефект на полето през пространството или поради образуване на вътрешномолекулярна водородна връзка.



Взаимното влияние намалява бързо с отдалечаване на $-\text{COOH}$ групите.

Дори в глутаровата киселина се усеща взаимното влияние на двете –COOH групи. Тази дикиселина е по-силна по първата си степен от оцетната, но е по-слаба от нея по втората си степен.

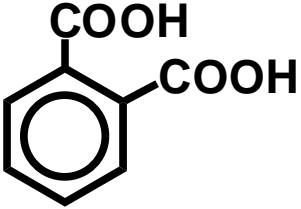
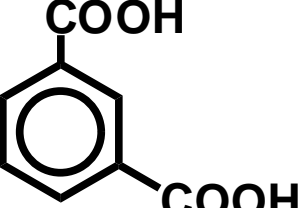
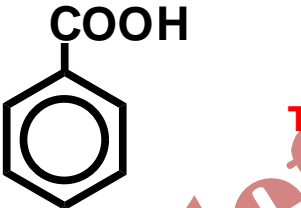
Оксаловата и малеиновата киселини са твърде силни в сравнение с една типична карбоксилна киселина.

		pK_{a1}	pK_{a2}
HOOC ₂	оксалова	1.27	4.27
HOOCCH ₂ COOH	малонова	2.85	5.05
HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	янтарна	4.21	5.41
HOOCCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	глутарова	4.34	5.41
сравни CH ₃ COOH	оцетна	4.76	–



малеинова 1.90 6.07

фумарова 3.03 4.44

		pK_{a1}	pK_{a2}
	фталова	2.58	5.62
	изофталова	3.38	4.40
	терефталова	3.48	4.54
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	янтарна	4.21	5.41

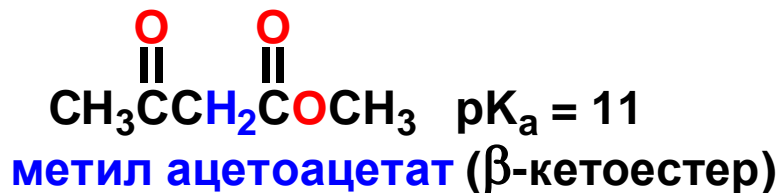
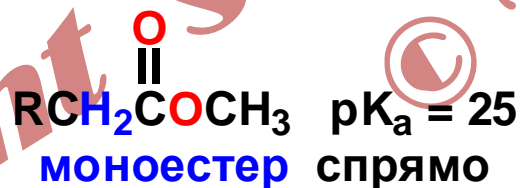
Взаимното влияние на двете $-\text{COOH}$ групи е по-ефективно когато се предава през ароматна система. Сравни фталова с янтарна, в които карбоксилните групи са еднакво отдалечени през два С атома.

Но и в ароматните дикиселини ефектите угасват бързо с увеличаване на разстоянието.

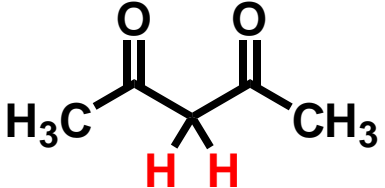
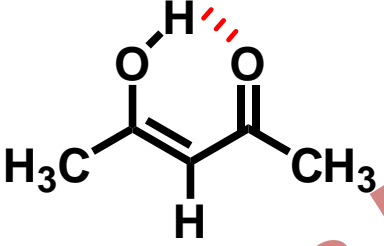
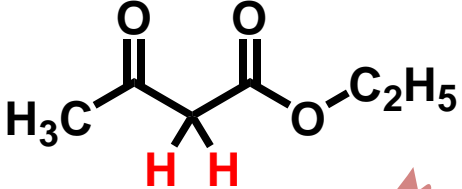
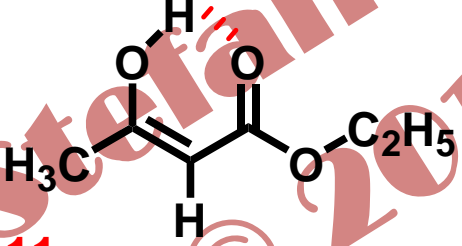
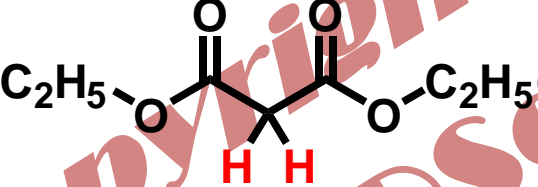
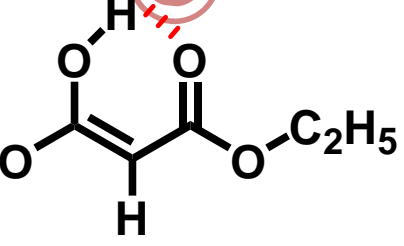
Киселинност на маленова и ацетоцетна киселини и техни естери Кето-енолна тавтомерия

Киселинността на карбоксилните Н атоми (O–H) е тривиална. Съществена за органичния синтез е C–H киселинността на маленовата киселина. (Тъй като ацетоцетната к-на има химични свойства в паралел с маленовата, ацетоцетната к-на и естерите и се описват тук, въпреки че е β-оксокиселина, Тема 27).

Всеки Н атом на съседен на C=O група въглерод е с повишена киселинност. Когато въглеродният атом с поне един Н има две съседни C=O групи, киселинността му нараства неимоверно.



Повишената киселинност намира отражение в количеството енолна форма в чист дикетон, β -кетоестер и диалкил малонат. Вече показана Таблица.

Кето тавтомер	Енол тавтомер	% чиста течност	% Енол тавтомер р-р в вода	% Енол тавтомер р-р в хексан
 пентан-2,4-дион $pK_a=9$	 76	76	20	92
 етил ацетоацетат $pK_a=11$	 8	8	0.4	46
 диетил малонат $pK_a=13$	 < 0.1	< 0.1	0	< 1

Всичко казано за кето-енолна тавтомерия в **Тема 20** (дикарбонилни съединения) е валидно за описание на кето-енолната тавтомерия в малонати и ацетоацетати.

Съществено за синтетичната приложимост на диалкилмалонати и алкил ацетоацетати е не толкова присъщото количество енолна форма в чистото съединение, колкото лекотата за формиране на енолатен анион. За монокарбонилни съединения е необходима много силна, ненуклеофилна основа, напр. литиев диизопропиламид, LDA.

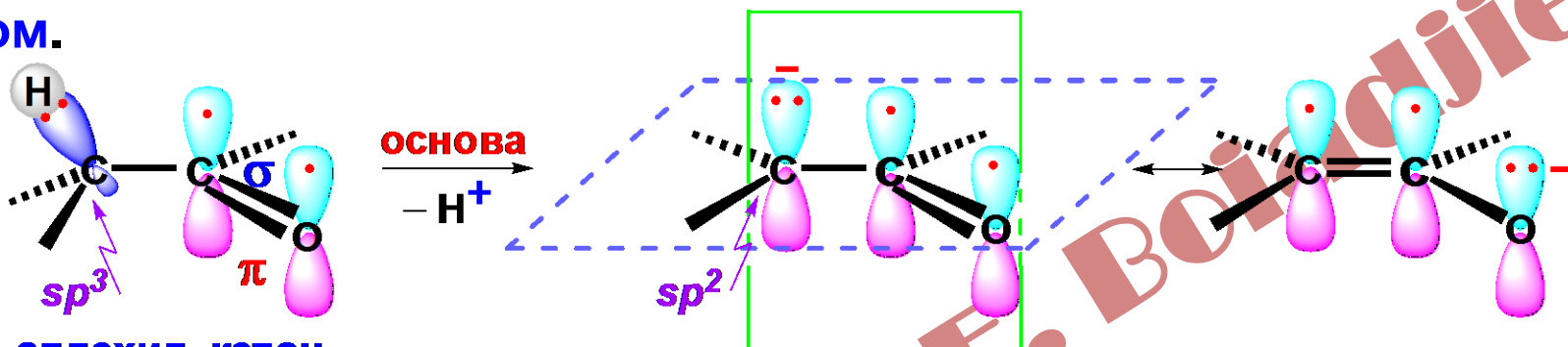


Енолатен анион на малонат и ацетоацетат може да се образува и с много по-слаба и обикновена основа, напр. K₂CO₃. Лекотата на формиране на енолатния анион от малонат и ацетоацетат се основава на стабилността на аниона.

Важна е и възможността за отстраняване на един C атом чрез декарбоксилиране след реакцията на енолатния анион.

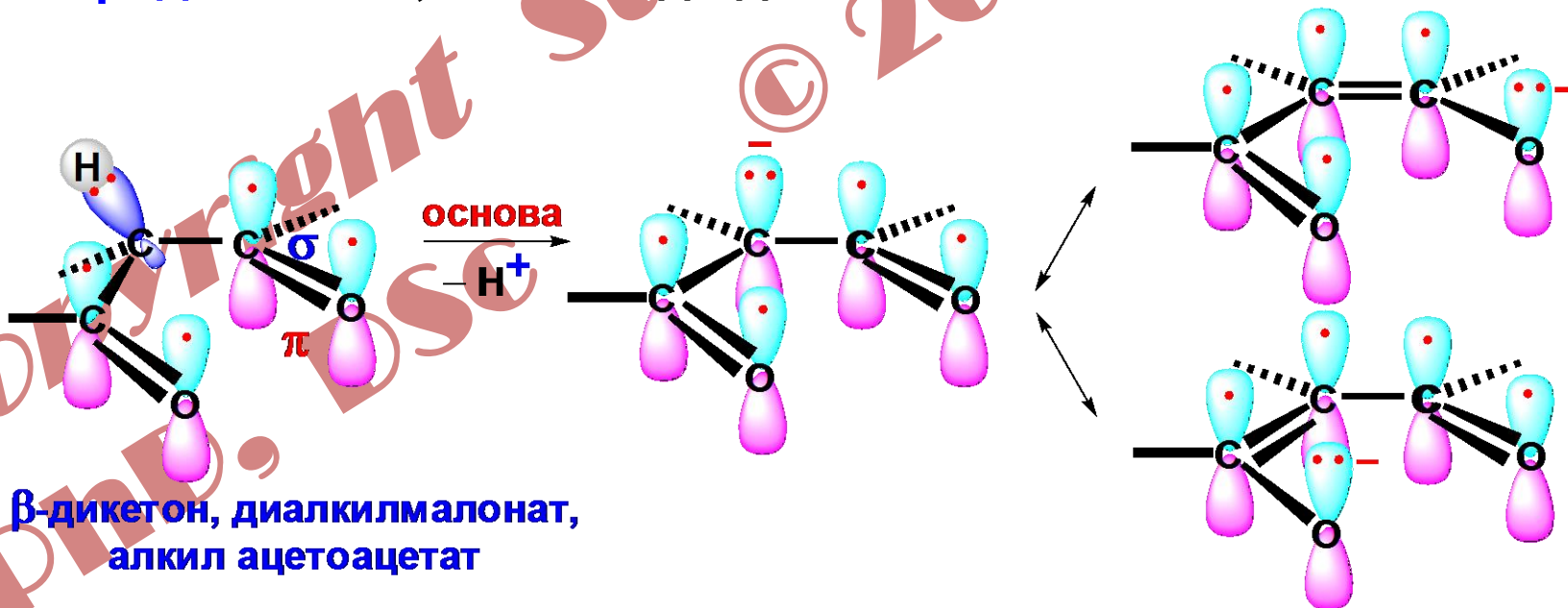
Заместени малоновии киселини и заместени ацетоацетни киселини са нестабилни и термично се декарбоксилират много лесно.

В моно-карбонилно съединение, енолатът е стабилизирен чрез делокализация на отрицателния заряд върху един кислороден атом.



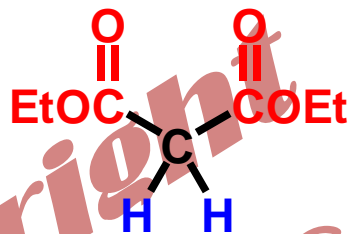
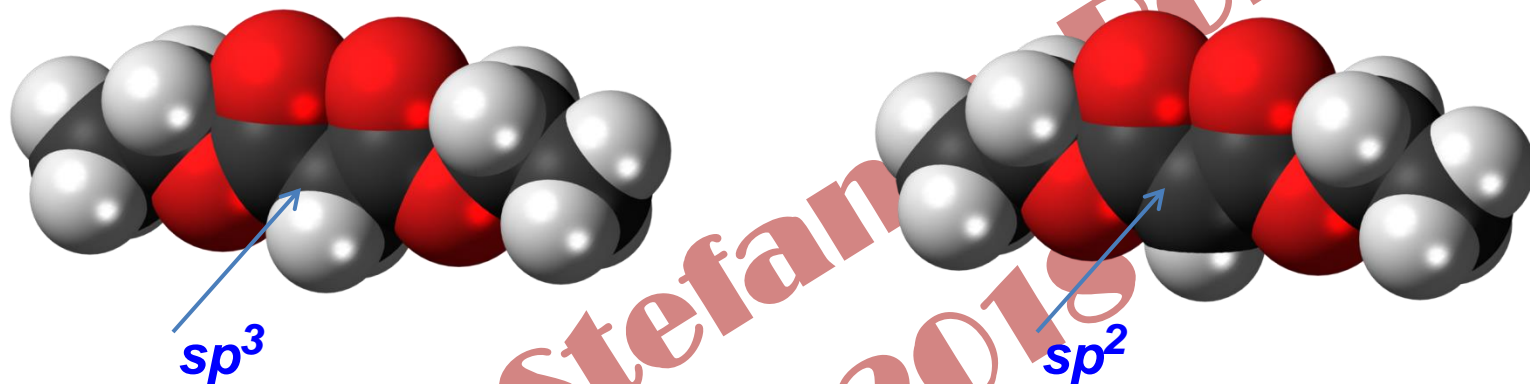
алдеhid, кетон,
естер

В β -дикарбонилно съединение, включително малонат и ацетоацетат, делокализацията обхваща двата съседни кислородни атома, което води до много по-голяма стабилност.

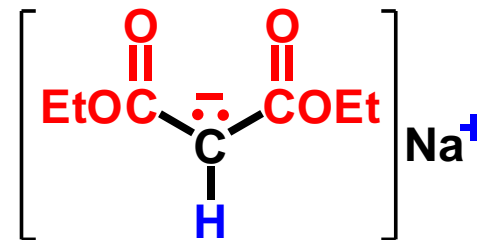
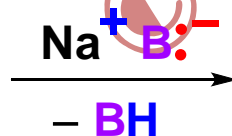


β -дикетон, диалкилмалонат,
алкил ацетоацетат

Под «малонов естер» обикновено се подразбира диетил малонат. Той се депротонира много леко и енолатният анион може да участва в редица реакции: на алкилиране, ацилиране, нуклеофилно присъединяване (алдолна реакция), спрегнато присъединяване.



диетил пропандиолат
(малонов естер)

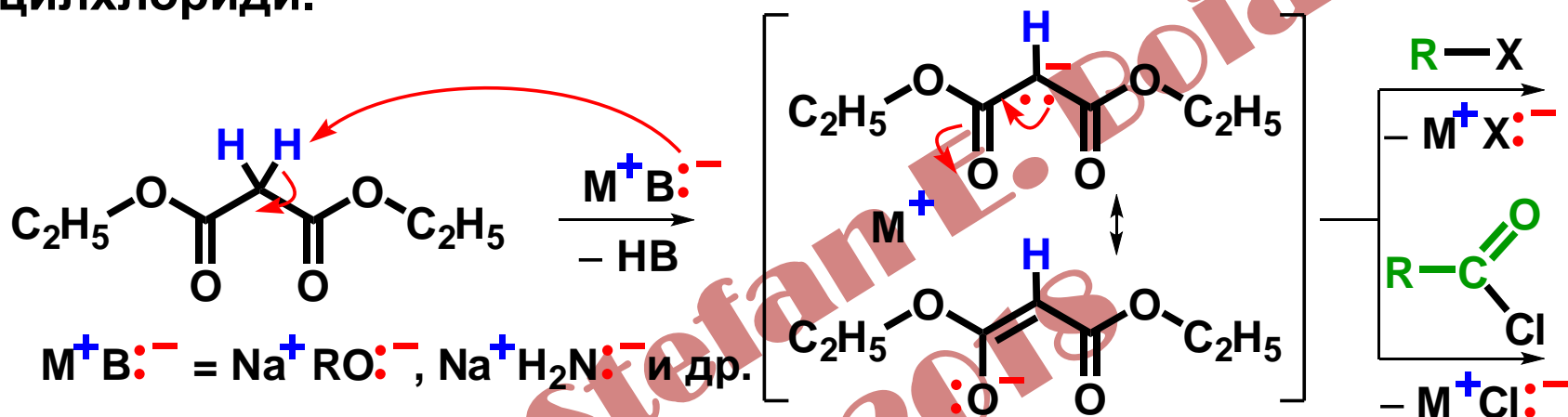


натриева сол на
малонов естер

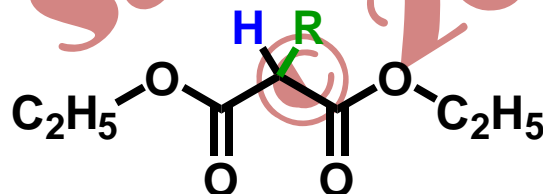


Синтетична полезност на диалкилмалонати и алкилацетоацетати (малонов синтези): алкилиране, ацилиране

Енолатният анион от малонов естер се алкилира по S_N2 с алкилхалогениди (най-добре – първични) и се ацилира по A_N-E с ацилхлориди.

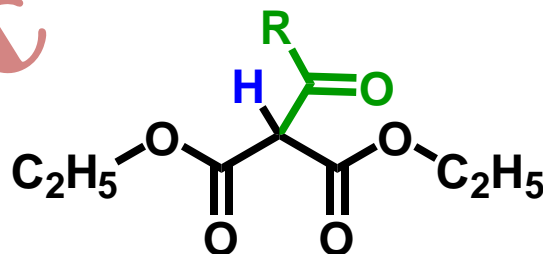


→ алкилиране



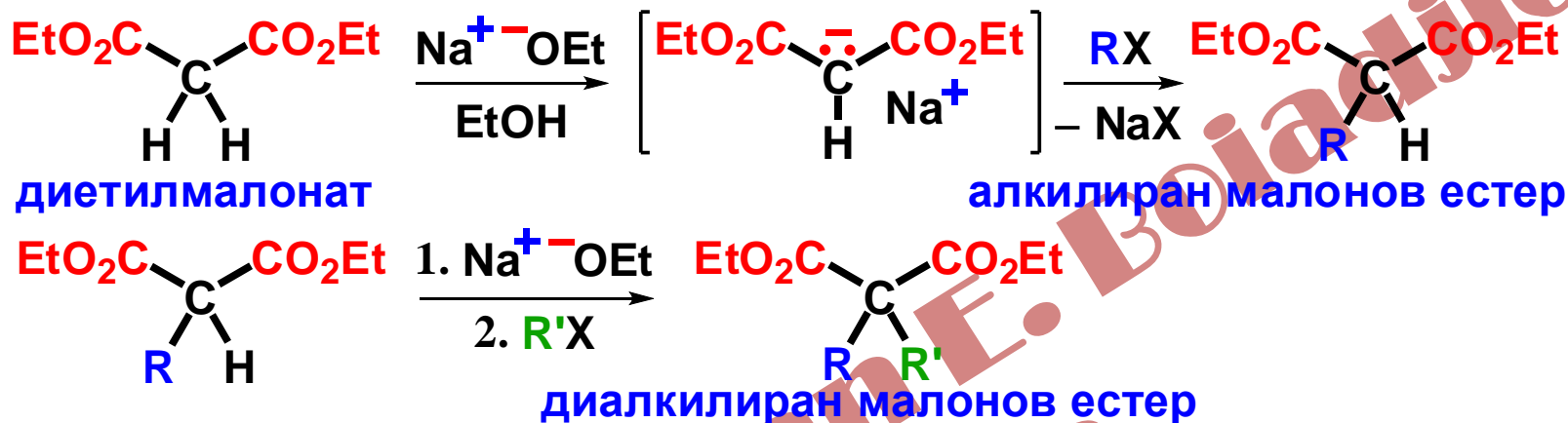
алкил-малонов естер

→ ацилиране



ацил-малонов естер

Алкилирането може да се проведе двукратно с различни алкилхалогениди.

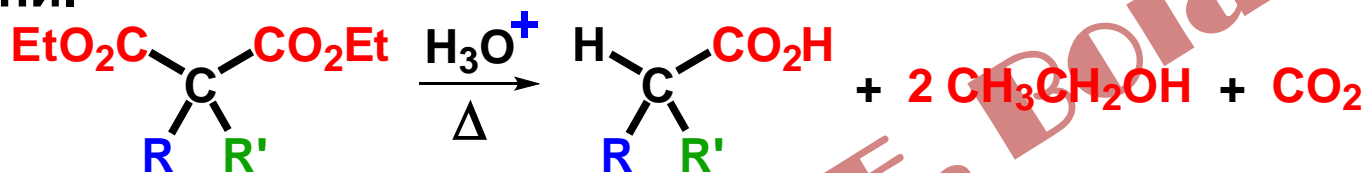


Най-често целевият продукт не е (ди)алкилиран малонов естер, а заместена или дизаместена оцетна киселина.

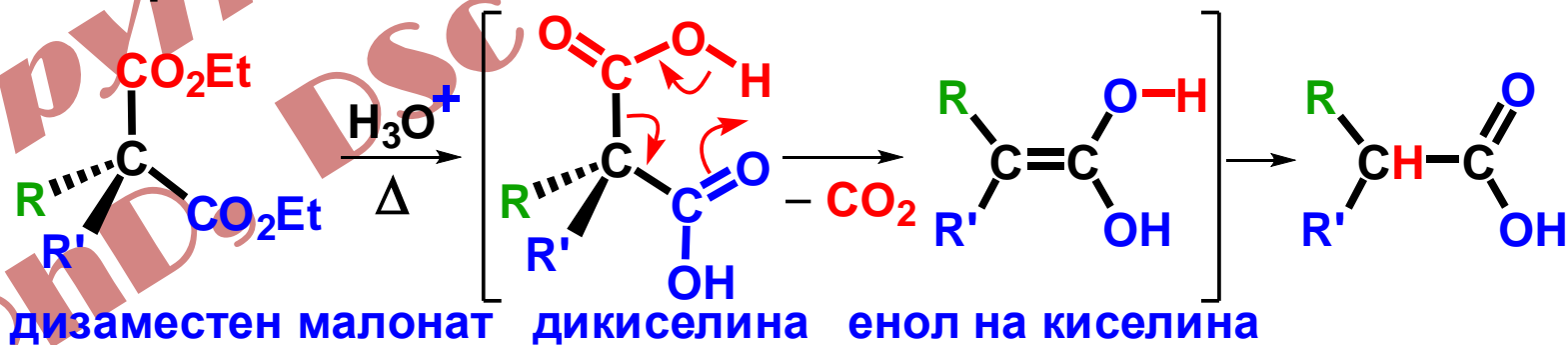


Просто запомнете: «малонов синтез» = удължаване веригата на алкилхалогенида с $-\text{CH}_2\text{COOH}$ или $-\text{CHRCOOH}$.

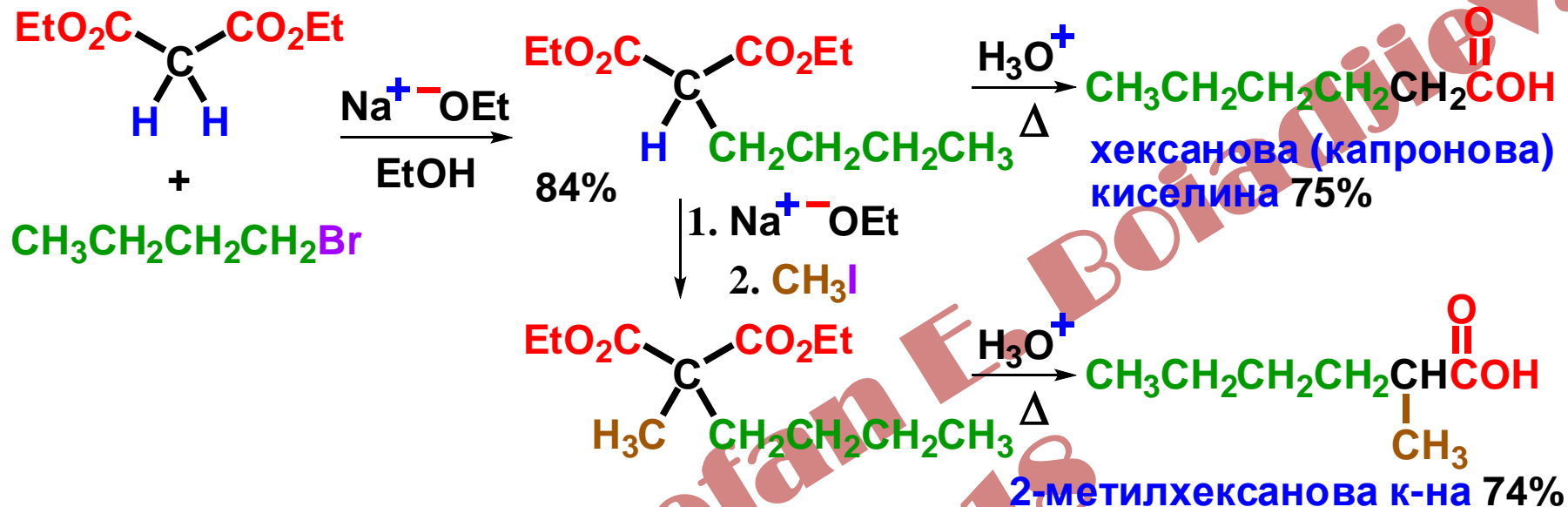
Синтезът на оцетни киселини се постига след загряване на заместения малонат с водна HCl (или първо с NaOH и подкиселяване с HCl). След хидролизата на естерите става **термично декарбоксилиране** до моно- или дизаместени оцетни киселини.



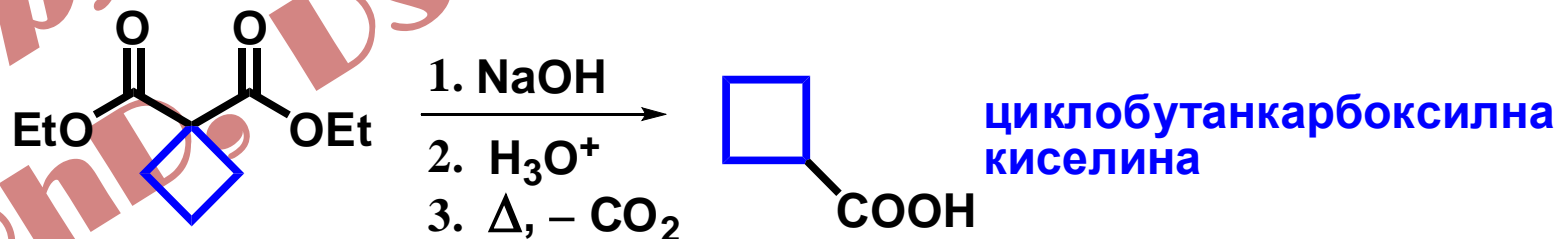
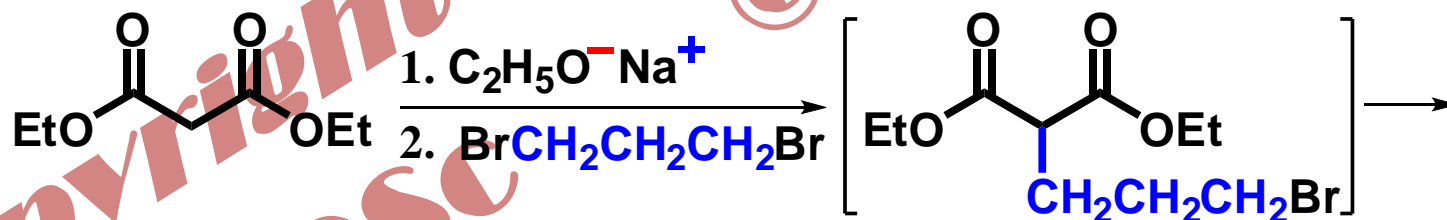
Декарбоксилирането не е обща (лесна) реакция за всички карбоксилни киселини. То е **значително облекчено** когато съединенията имат втора β -карбонилна група, каквато има в структурата на заместени малонове и β -кето киселини и тя участва в участва в енол на продукта. Малоновите и β -кето киселините са уникални с лесното си декарбоксилиране през 6-членно преходно състояние.



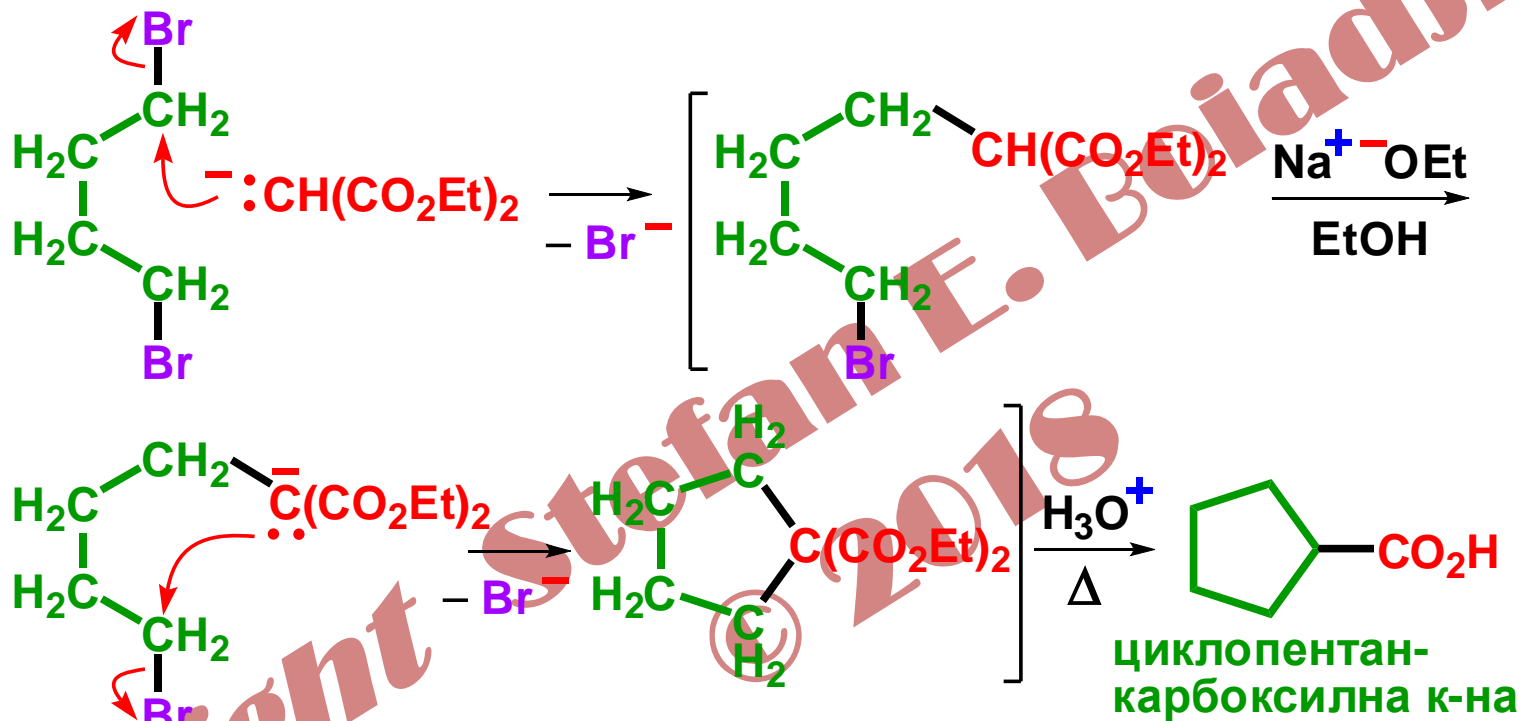
Примери за алкилиране на диетилмалонат:



Терминални диалкилхалогениди могат да циклизират до интересни заместени циклоалкан карбоксилни киселини:



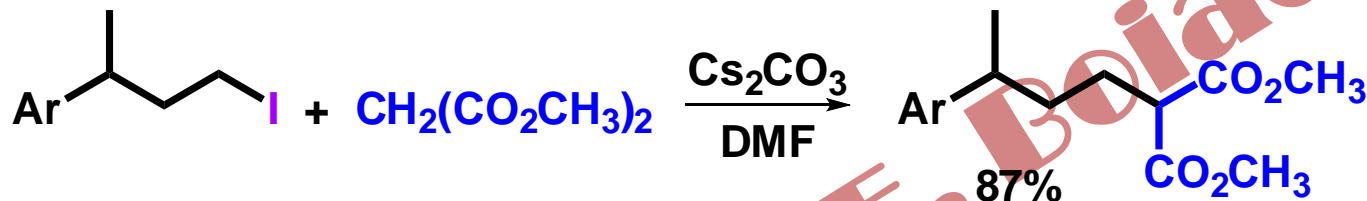
Механизмът за формиране на пръстена е очевиден като се има предвид двойно, постепенно алкилиране (S_N2) на малонатен анион:



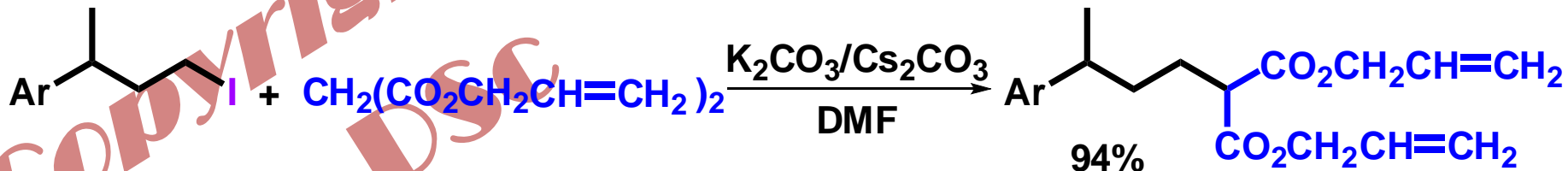
Copyright
PhD, DSC

От собствени изследвания:

Необходимо бе удължаване на веригата в по-сложно съединение с $-\text{CH}_2\text{COOH}$. Естествено, първите опити бяха със стандартен диметилмалонат.



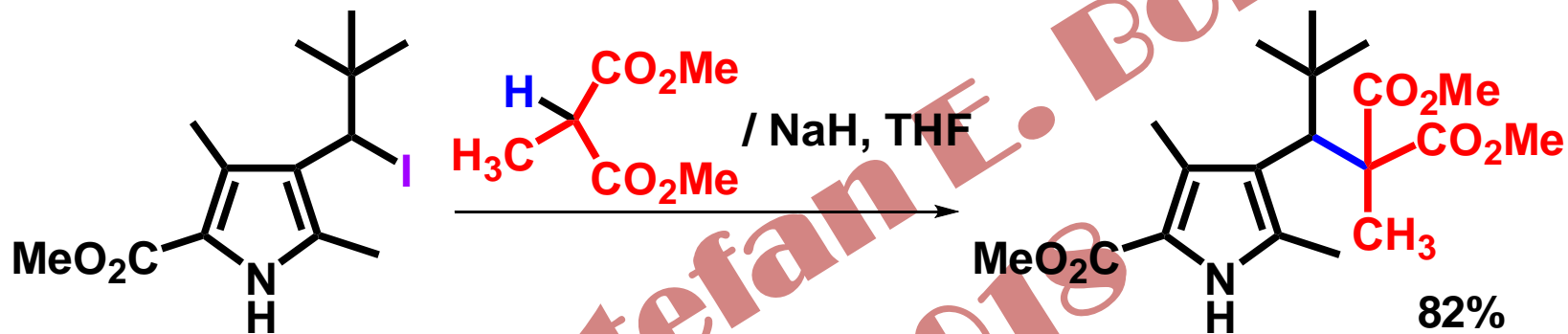
За отстраняване на едната $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ група следва алкална хидролиза и декарбоксилиране, но усложнението дойде от присъствието на друга естерна група в остатъка Ar, която също се засяга частично от хидролизата. Затова бе предпочетен **диалил малонат**, чийто алилови естерни групи се снемат чрез катализирана от Pd комплекс реакция в неутрални условия.



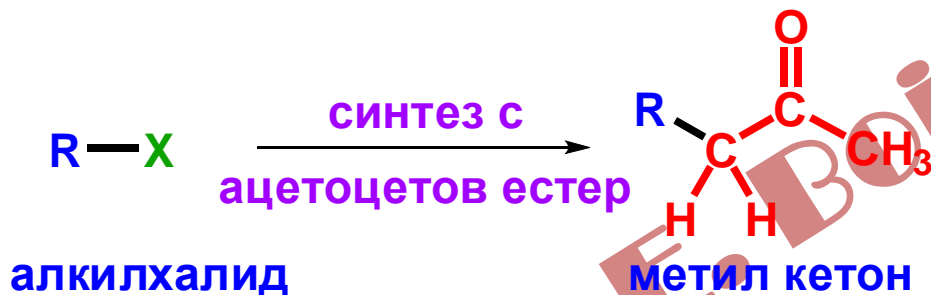
Скъпият цезиев карбонат бе заменен с калиев + 10% Cs_2CO_3 .

От собствени изследвания:

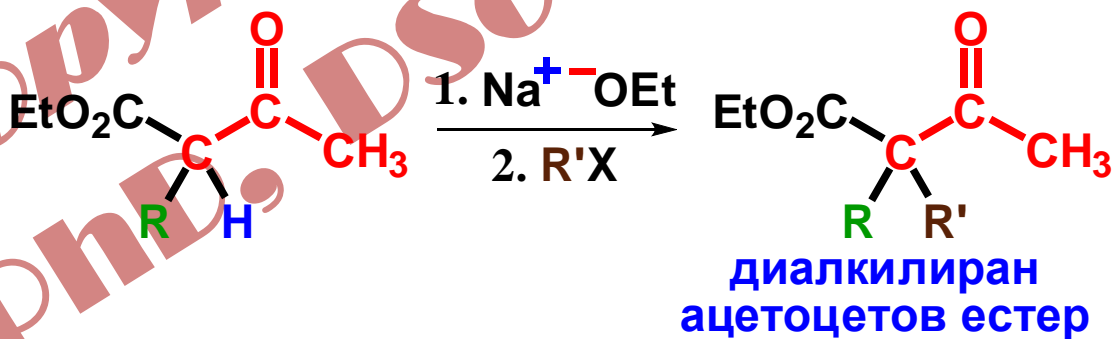
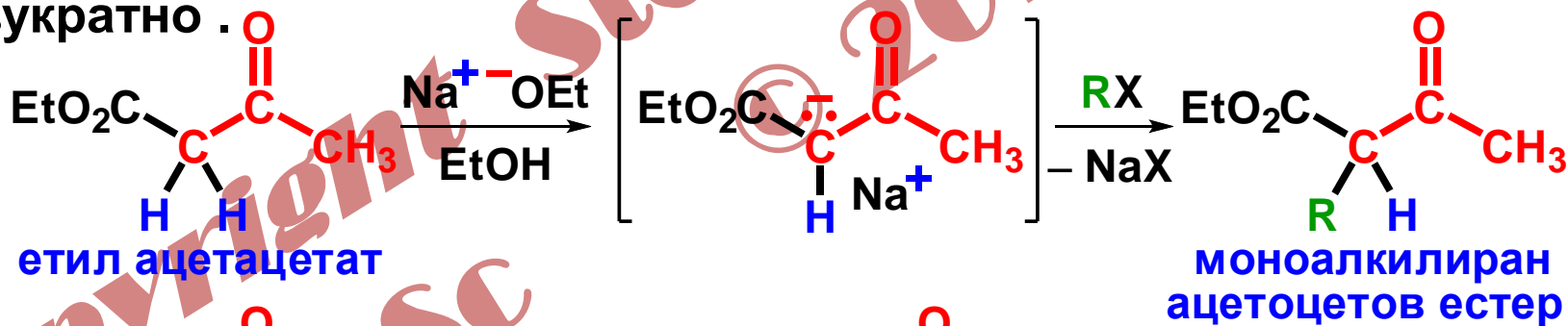
В подобно алкилиране бе приложен успешно диметил метилмалонат, чието депротониране става пълно със силната основа – хидриден йон. Реакцията протича с висок добив, въпреки голямото пространствено пречене.



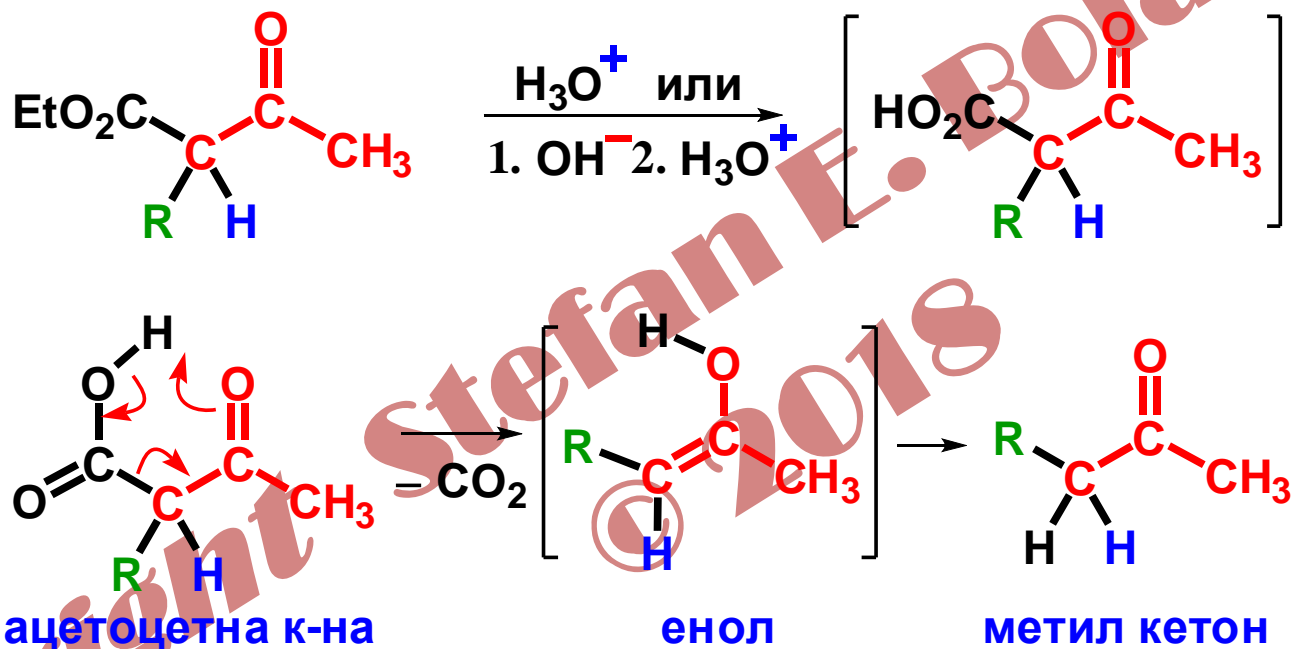
«Ацетоцетен синтез» – също удължаване веригата в алкилхалогенид, но с $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ или с $-\text{CHR}\text{COCH}_3$. Под ацетоцетов естер се разбира етил ацетацетат.



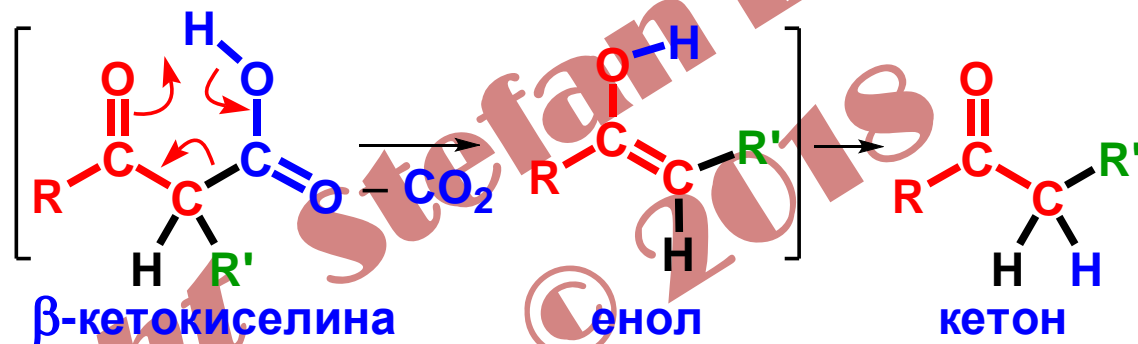
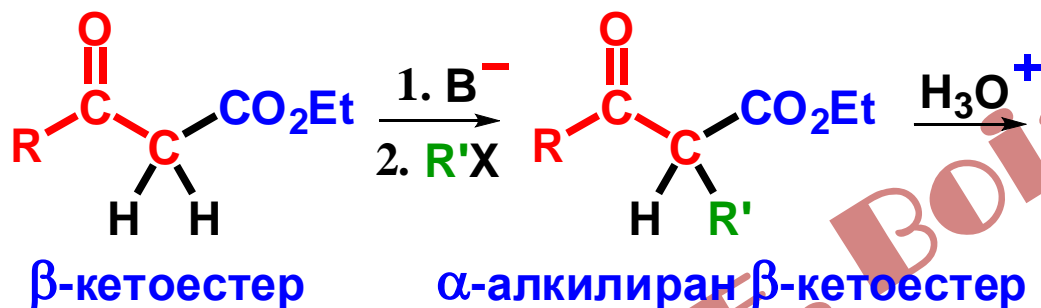
Ацетоцетовият естер, както малоновият естер, има два H атома, съседни на C=O групи и затова лесно се превръща в анион. Този енолатен йон се алкилира с алкилхалогенид еднократно или двукратно.



След хидролиза на етиловия естер се получава α -моно- или α,α -дизаместена ацетоцетна киселина, която не се изолира и тя **декарбоксилира до метил кетон.**



Същата последователност може да се реализира с по-дълъг β -кетоестер, което води до кетон с избрани заместители.



Повече примери – в Тема 27, Оксокарбоксилни киселини.

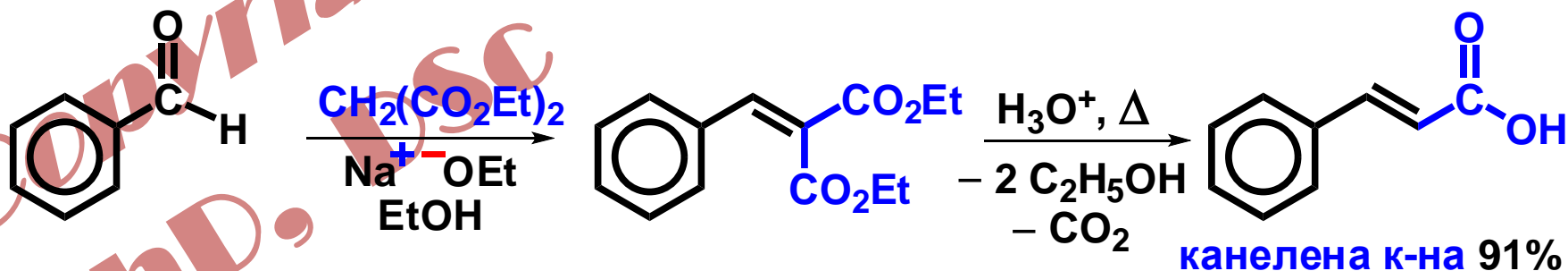
Реакция на Кнъовенагел (1898 г.)

В широк смисъл, реакцията на Кнъовенагел е модификация на алдолна кондензация на двойно активирано C–H кисело съединение с алдехид или, по-рядко, с кетон, която след дехидратация води до α,β -ненаситен продукт.

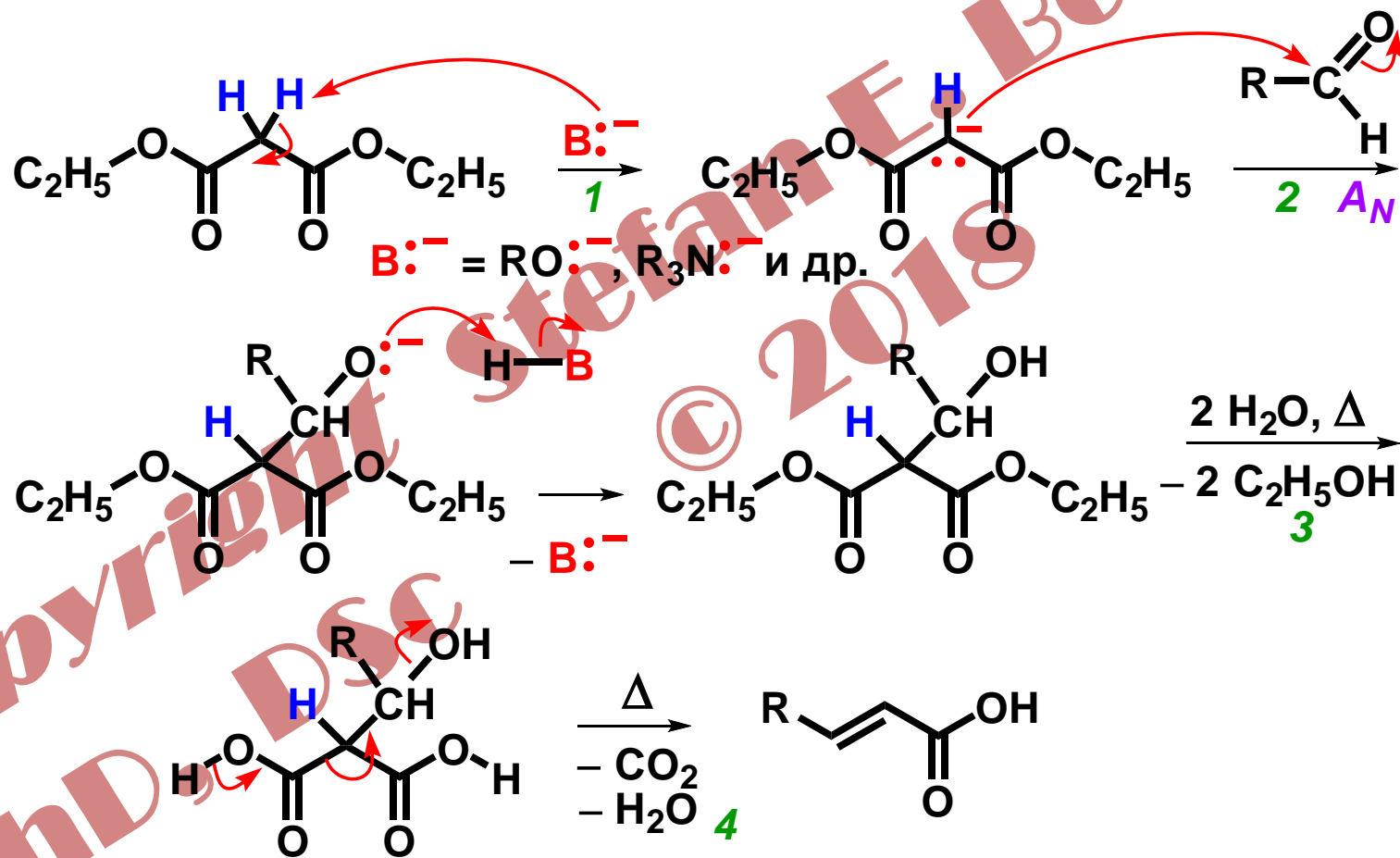


Z -CH₂- Z и Z -CHR- Z : диетилмалонат, етилацетацетат, маленова к-на, цианоцетна к-на, к-на на Мелдрум,

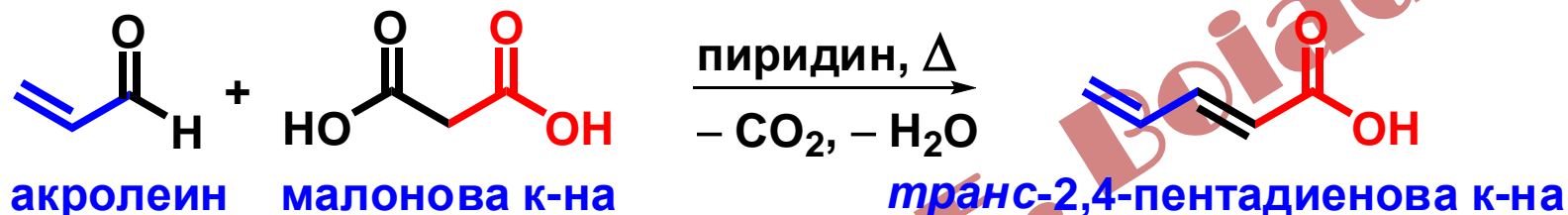
Той се изолира често след хидролиза и декарбоксилиране, когато се използва маленов естер.



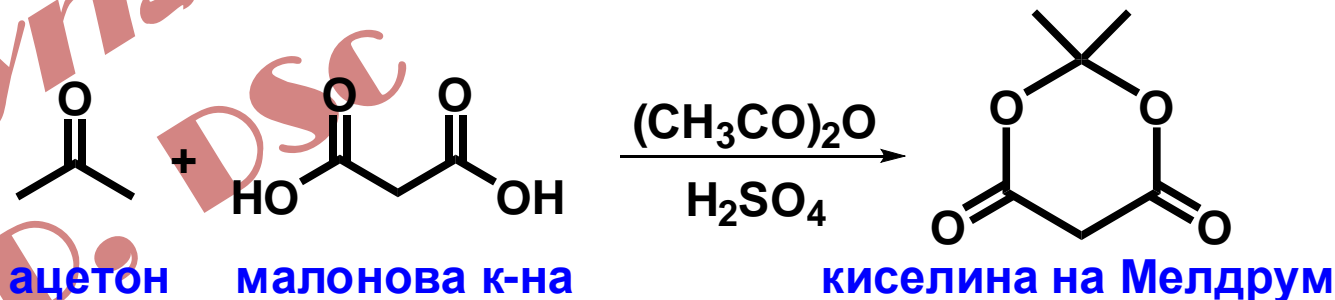
Механизмът на реакцията на Кньовенагел е с познати стъпки: **1**, първоначално депротониране (затова групата Z трябва да е достатъчно силен електронакцептор); **2**, нуклеофилно присъединяване (алдолна реакция); **3**, естерна хидролиза; **4**, дехидратация и декарбоксилиране.



В модификацията на Дьобнер се използва слабата основа пиридин, който осигурява малко количество свободна малонова киселина за декарбоксилиране. Останалата е под формата на пиридиниева сол.



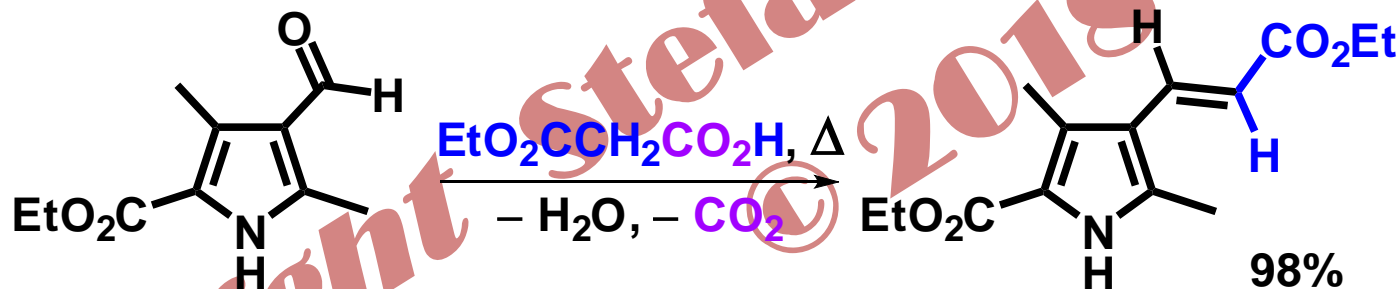
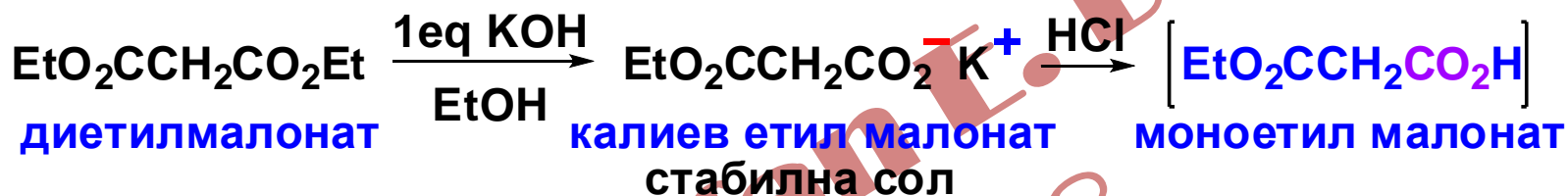
Споменатата киселина на Мелдрум (1908 г.) изглежда аналог на малоновия естер, но има аномално висока C–H киселинност; $pK_a = 5$, което е 8 порядъка (100 млн пъти!) по-силна киселина от малоновия естер с $pK_a = 13$. Киселинността се обяснява с орбитално взаимодействие (квантова физична органична химия), което дестабилизира неимоверно C–H връзката.



Използва се като 2-въглероден синтон.

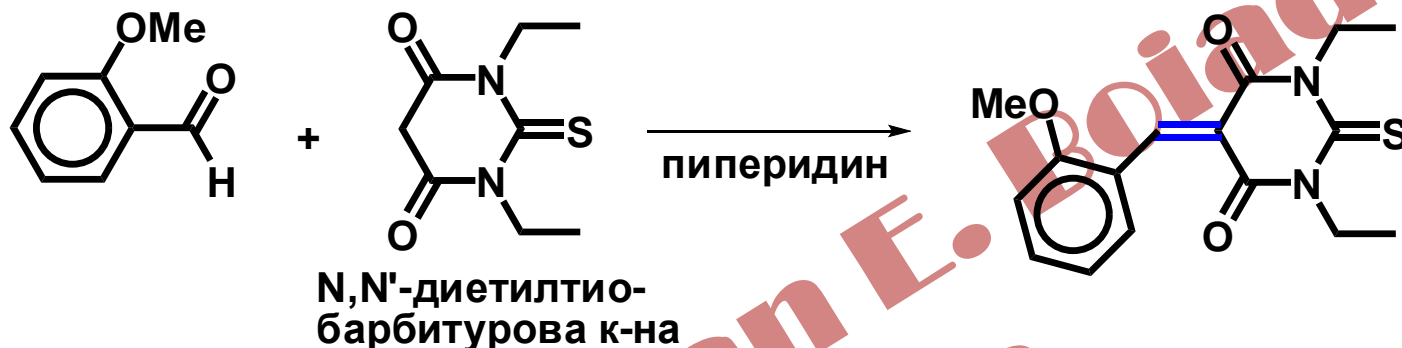
От собствени изследвания:

Когато е необходимо да се избегне хидролитичната стъпка в реакцията на Кнъовенагел, се използва моноетил малонат. Той се получава лесно чрез частична хидролиза на диетилмалонат и е търговски продукт. Неговата Na или K сол е по-стабилна за съхранение.

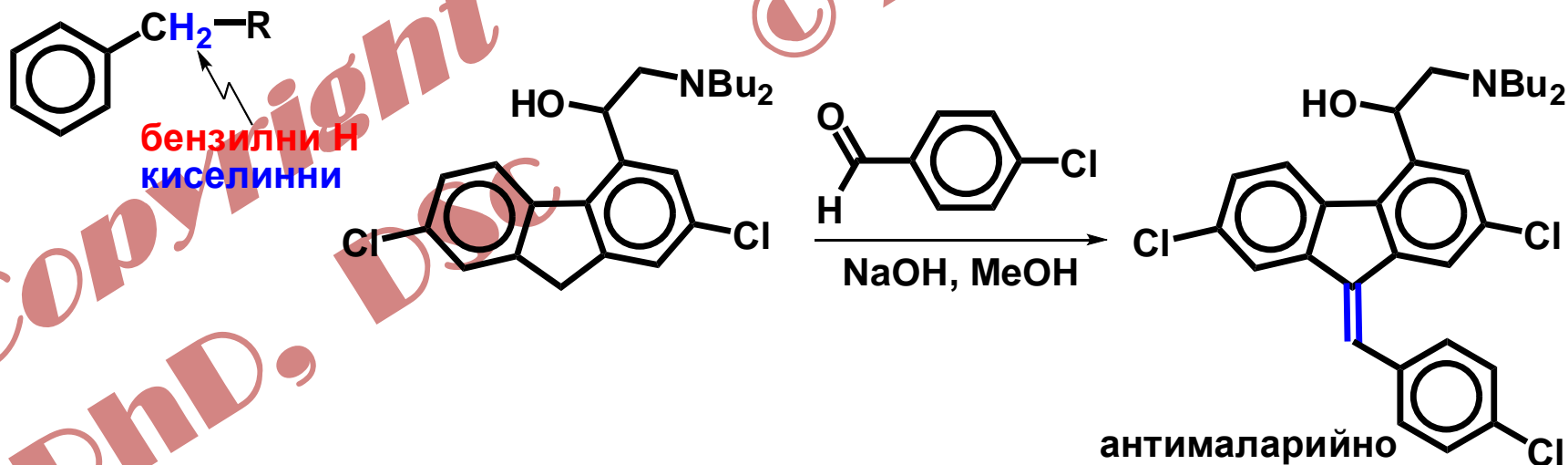


(Единствено за пълнота)

Барбитуровата и тиобарбитуровата киселини (Тема 39) са C–H киселини, които се прилагат в реакцията на Кнъовенагел за синтез на съединения с ценни свойства.

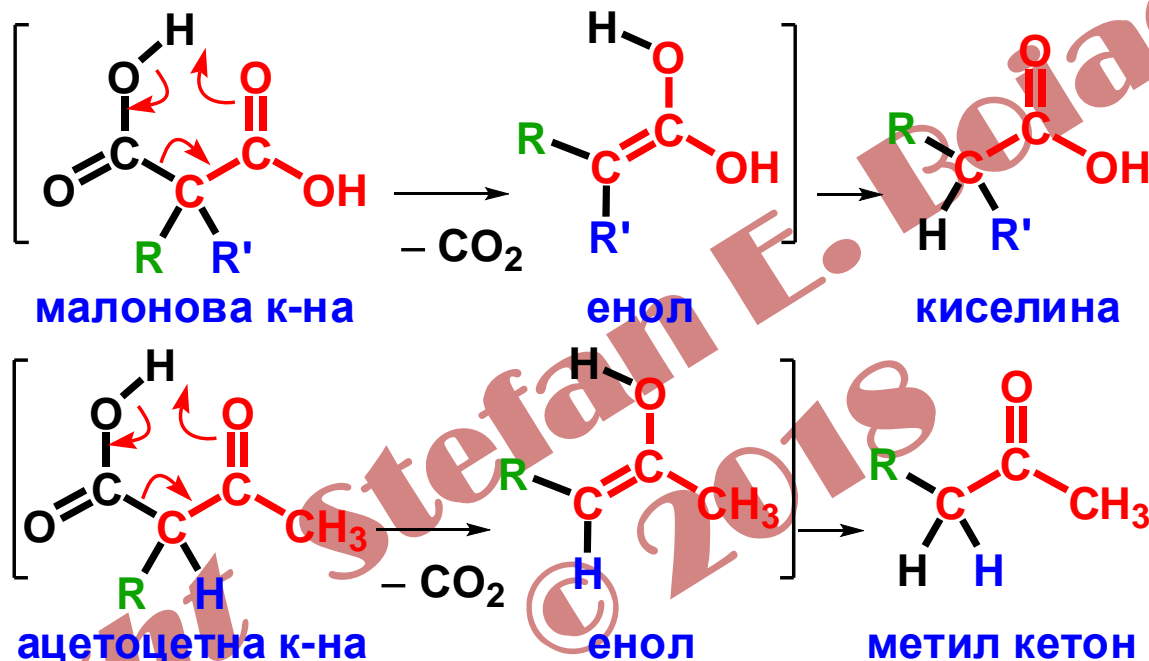


Водородните атоми на бензилна позиция са киселинни. Бензилна позиция може да се депротонира и анионът да участва в кондензация на Кнъовенагел.

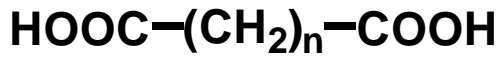


Декарбосилиране и вътрешномолекулно дехидратиране

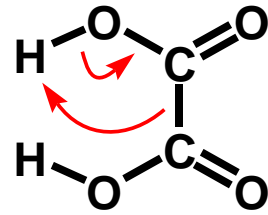
Малоновия и ацетоцетовия синтези разчитат на лекото декарбосилиране поради присъствие на β -карбонилна група.



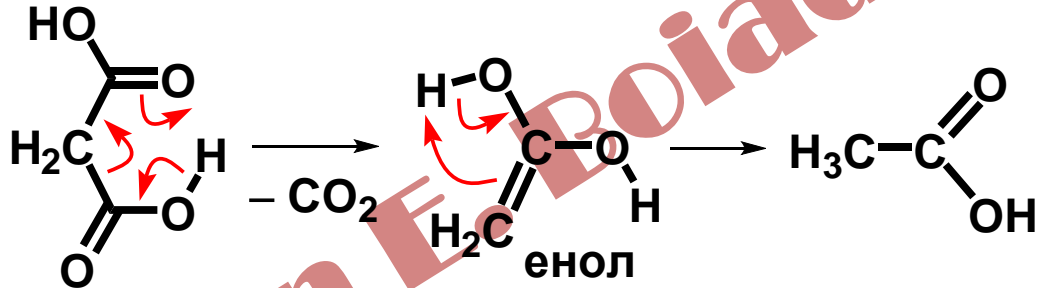
Оксаловата киселина също декарбосилира при нагряване до мравчена киселина. В другите дикарбосилни киселини протича дехидратиране и декарбосилиране. Когато $-\text{COOH}$ групите са свързани през 2 или 3 въглеродни атома в, съответно, **янтарната** и **глутаровата киселина**, става **вътрешномолекулна циклизация с дехидратация**. В резултат се получават анхидриди със стабилни 5- или 6-атомни пръстени, янтарен или глутаров анхидрид.



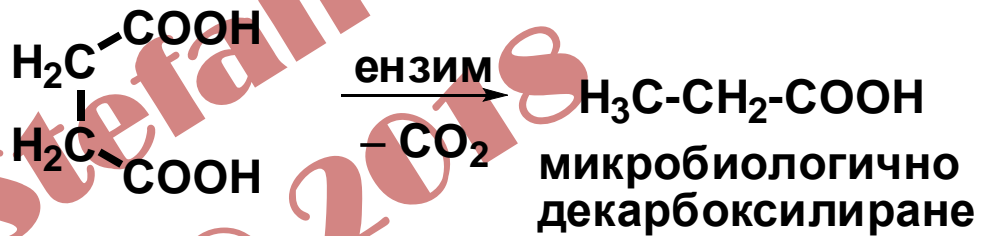
n=0



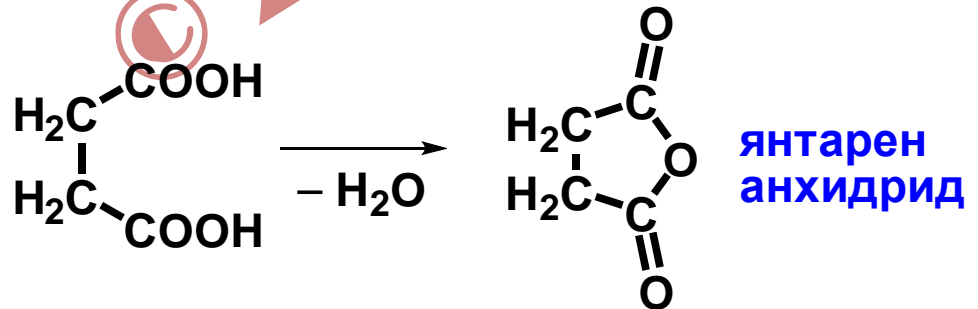
n=1



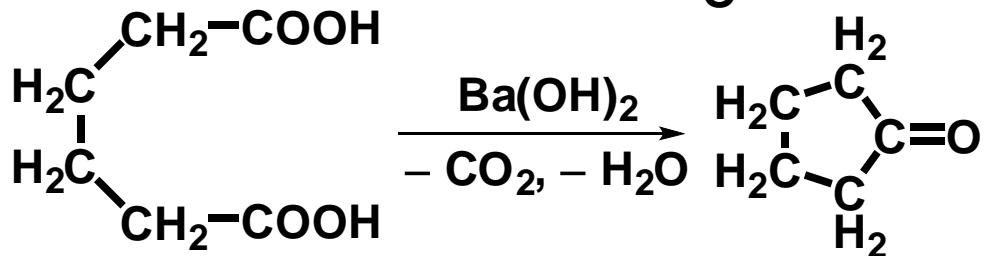
n=2



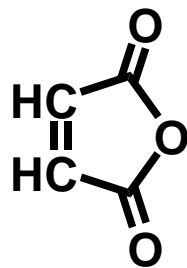
n=2 и 3



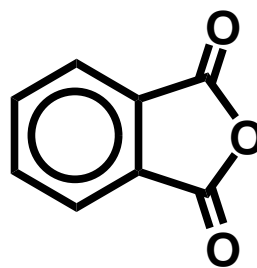
n=4



Стабилни анхидриди дават малеиновата и фталовата киселини.

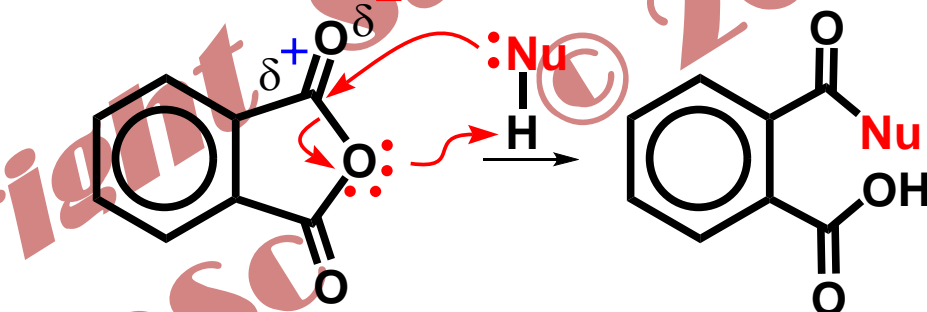


малеинов
анхидрид



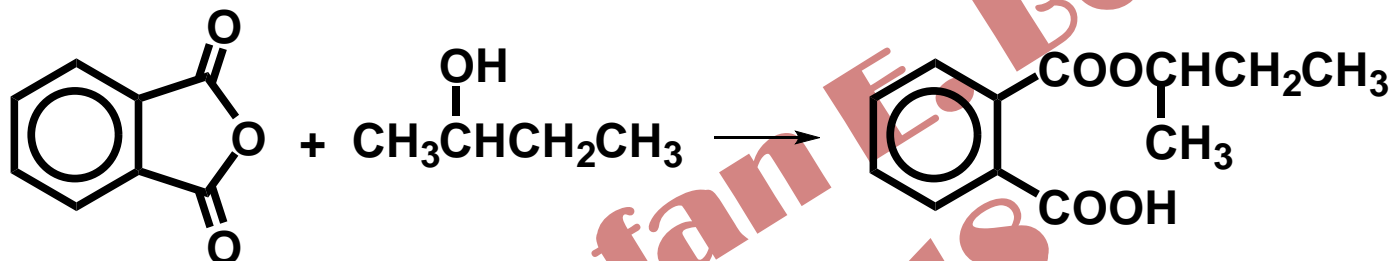
фталов
анхидрид

Тези циклени анхидриди реагират с нуклеофили подобно на анхидридите на монокарбоксилни киселини по A_N-E механизъм, ацилно нуклеофилно заместване, с отваряне на пръстена.



$\text{Nu} = \text{OH}$ дикарбоксилна к-на
 OR моноестер
 NH_2 моноамид

Пример за реакция на фталов анхидрид с алкохол:



фталов анхидрид

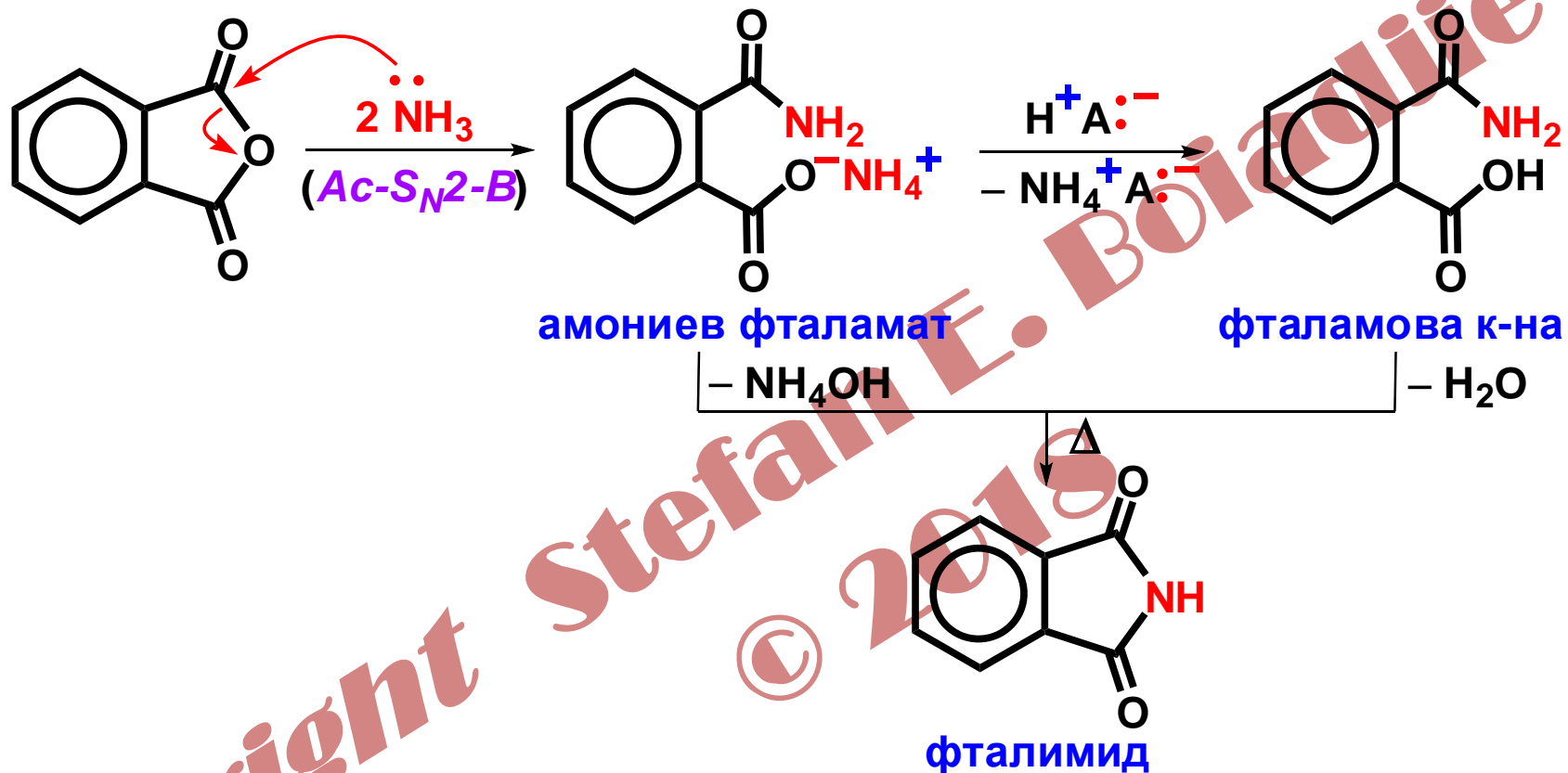
втор-бутанол

втор-бутил хидрогенфталат

Copyright
PhD, DSC

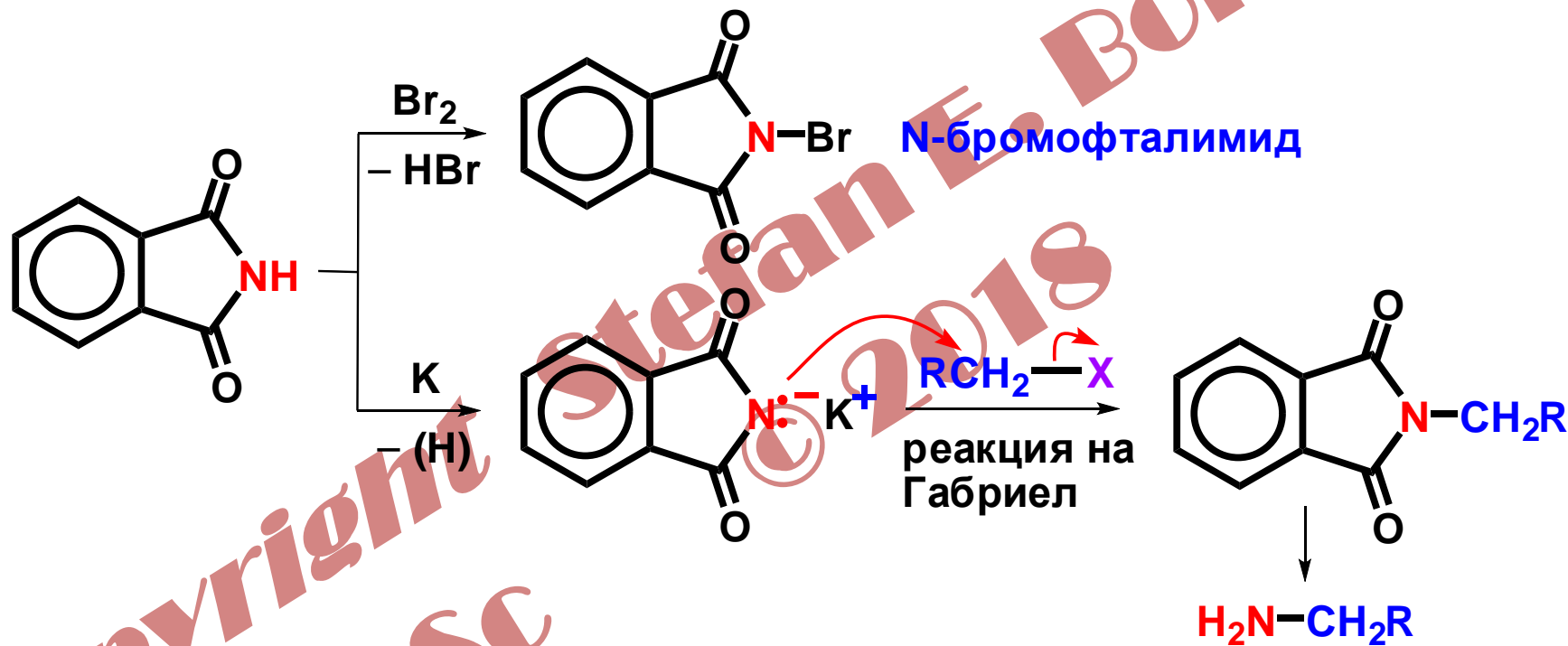
Stefan F. Boiadjiev,
© 2018

Фталимид се синтезира чрез загряване на фталов анхидрид с амоняк.



Поради двойното електронакцепторно действие на две $\text{C}=\text{O}$ групи и n,π -делокализацията с тях, имидите са много по-силни N-H киселини в сравнение с амидите.

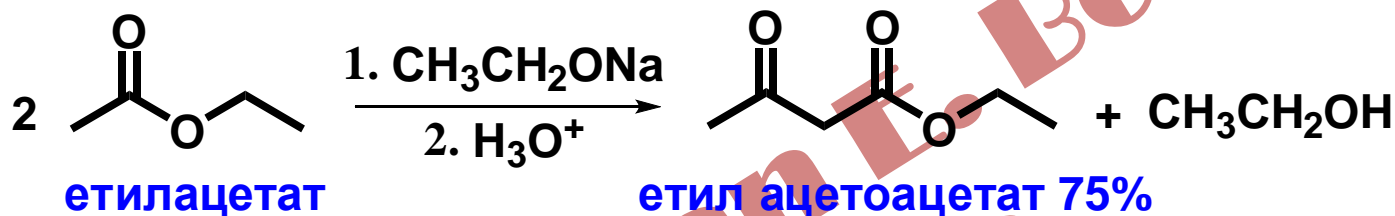
Киселинните свойства на имидите се демонстрират в заместителни реакции като бромиране и металиране с калий. Анионът от калиевия фталимид може да се алкилира по S_N2 и след хидразинолиза да се изолира амин. Това е метод на Габриел за синтез на амини от алкилхалогениди.



Фталимидна група се използва за защита на $-NH_2$ в аминокиселина в пептиден синтез.

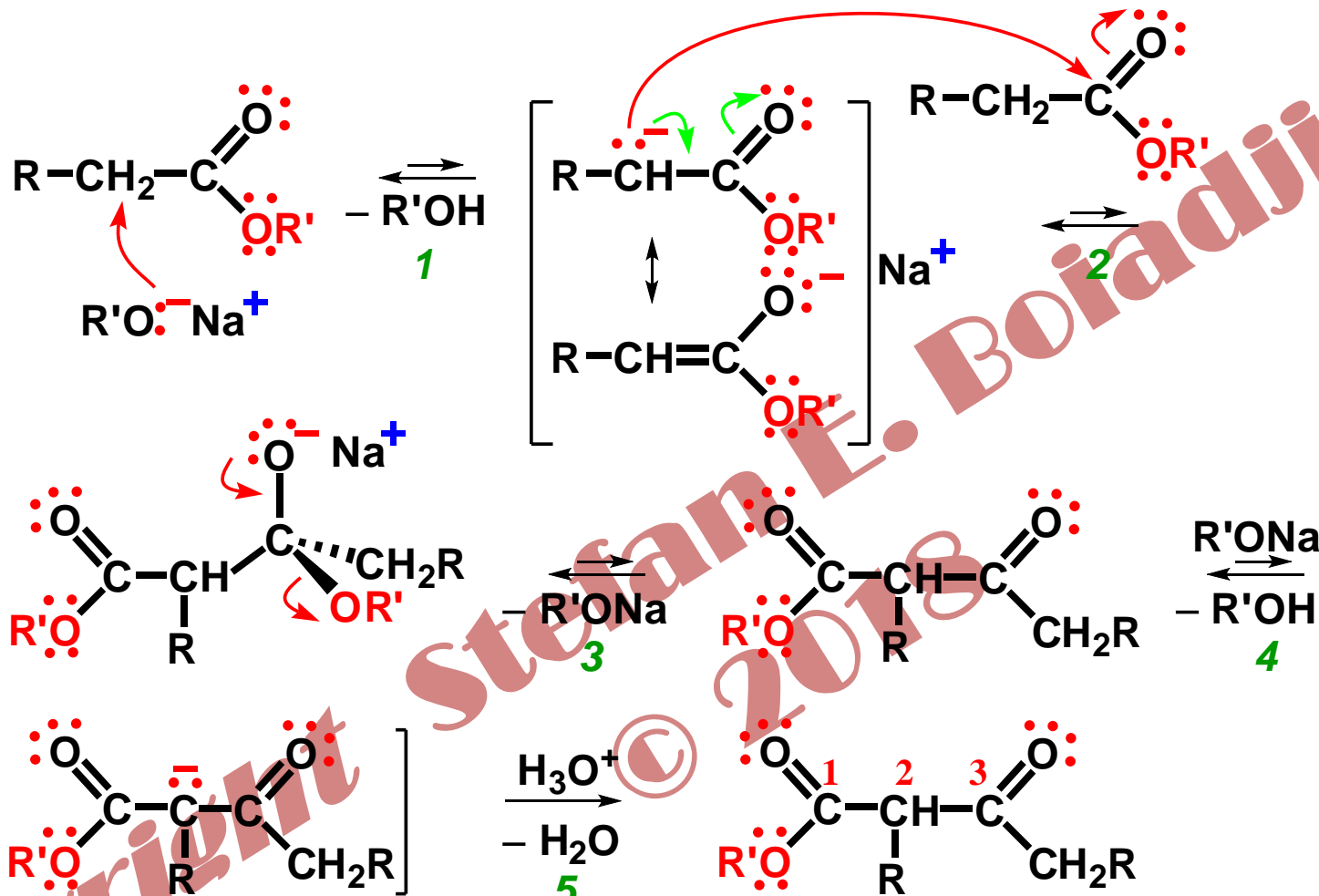
Кондензация по Клайзен

α -Водородните атоми в естери са слабо киселинни. Две естерни молекули кондензират необратимо в присъствие на достатъчно силна основа, като 1 eq NaOEt, до β -кетоестер. Реакцията се нарича естерна кондензация на Клайзен. Класическият вариант е:



Механизмът е подобен на този в алдолната кондензация – нуклеофилно присъединяване на естерен енолатен йон към карбонилната група на втора молекула естер. Първите два стадия са еднакви, но в алдолната кондензация се елиминира вода, а в Клайзеновата – се замества OR с карбанионна група.

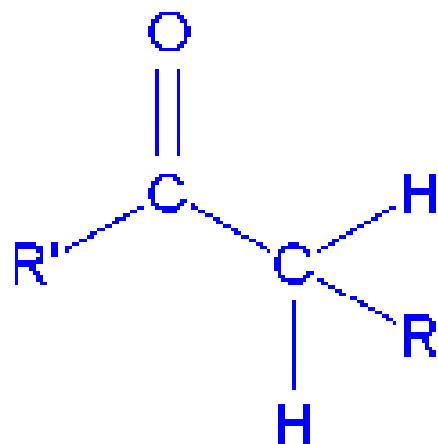
1: Основата отнема един α -протон и се получава стабилизирани енолатен йон; **2:** Той се присъединява към карбонилната група на втора естерна молекула; **3:** От тетраедричния интермедиат се елиминира етоксиден йон и се формира β -кетоестер; **4:** Етоксидният йон депротонира продукта.



естер на 3-оксоалканова киселина

Със стъпка 4 равновесието се изтегля надясно до пълна реакция; 5: Протониране с водна киселина дава продукта – β-кетоестер.

View,



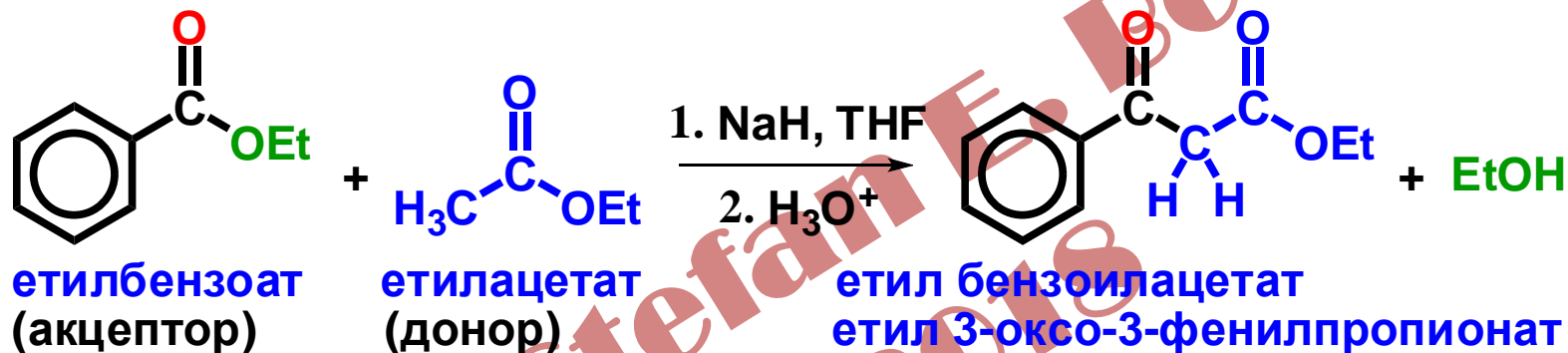
Анимация на механизма, в който C–H киселинният компонент (донор) е кетон и акцепторът е естер.

Copyright
PhD, DSC

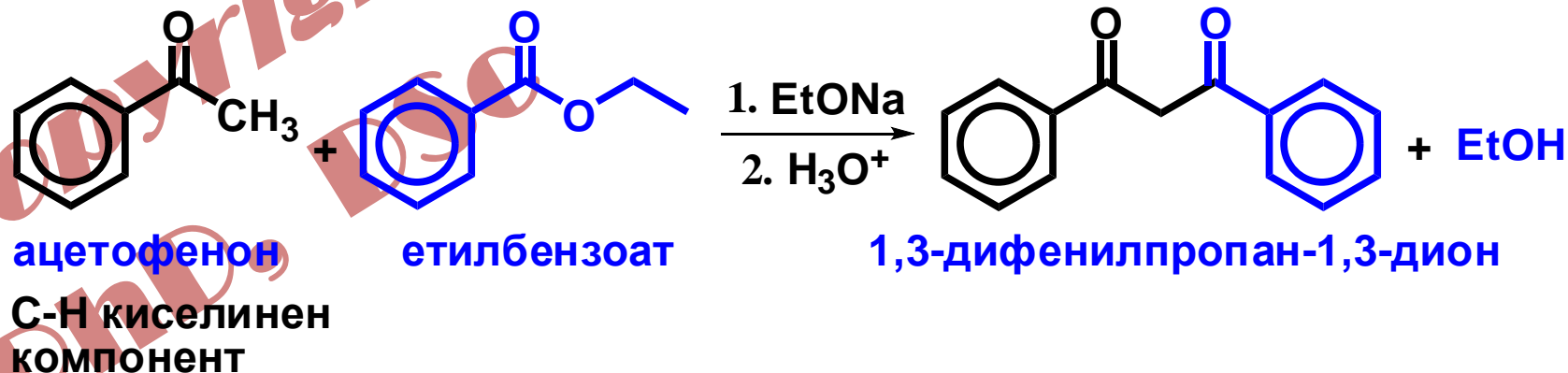


Смесена Клайзенова кондензация

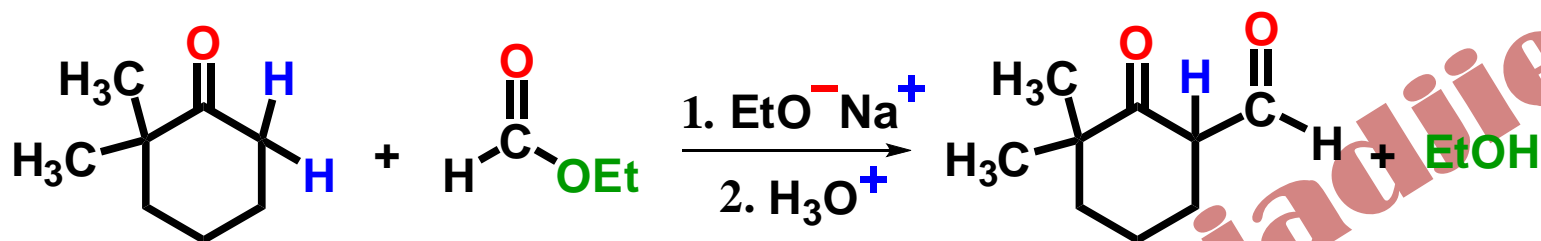
Тя е успешна само когато единият компонент няма α -водороден атом и затова не може да образува енолатен анион, например етилбензоат или етилформиат не могат да формират енолатен йон и не могат да бъдат донори в Клайзенова кондензация:



Единият компонент, донорът в случая може да бъде алдехид или кетон, при условие, че естерът няма α -водороден атом.



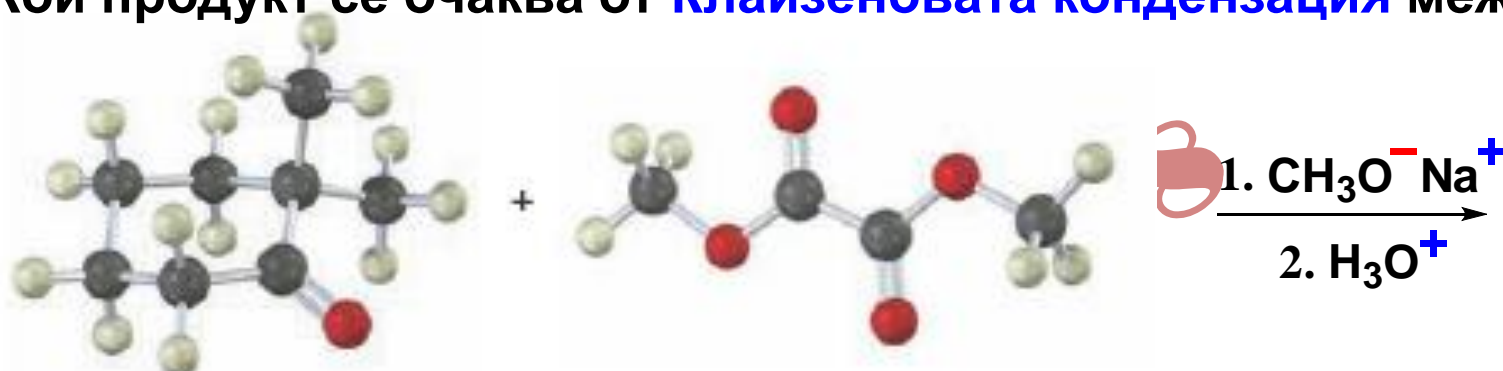
Още примери за смесена (кръстосана) Клайзенова кондензация:



2,2-диметилцик- етилформиат
лохексанон (донор) (акцептор)

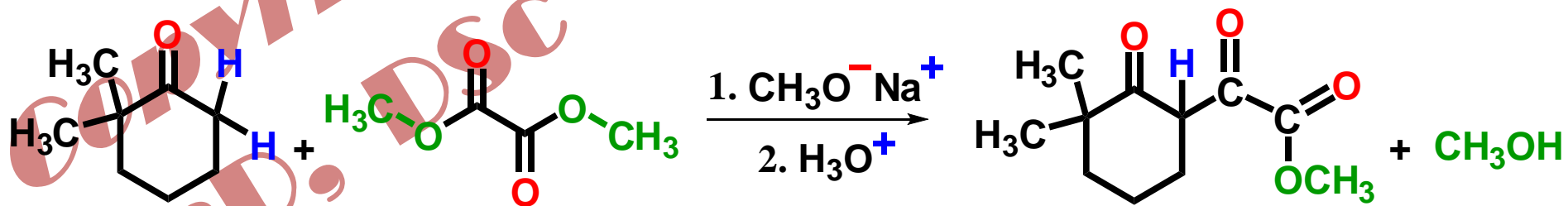
β -кетоалдеhid
91%

Кой продукт се очаква от Клайзеновата кондензация между:



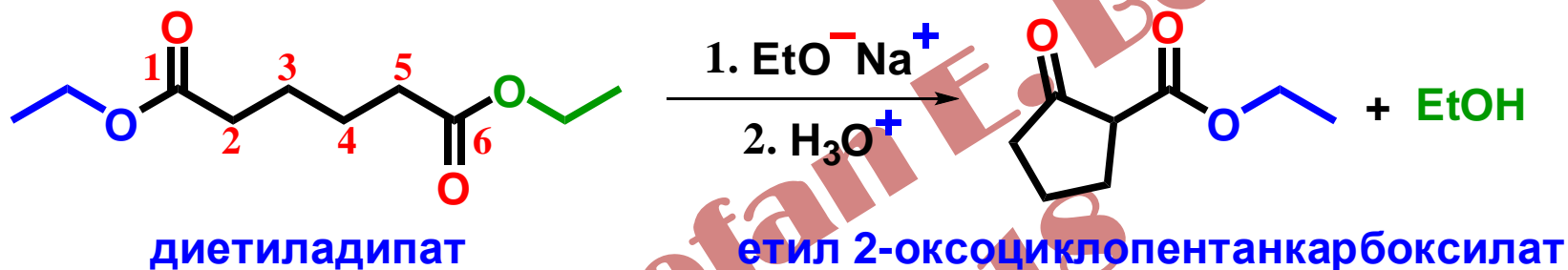
Идентифицираме компонентите:

2,2-диметилциклохексанон диметилоксалат.

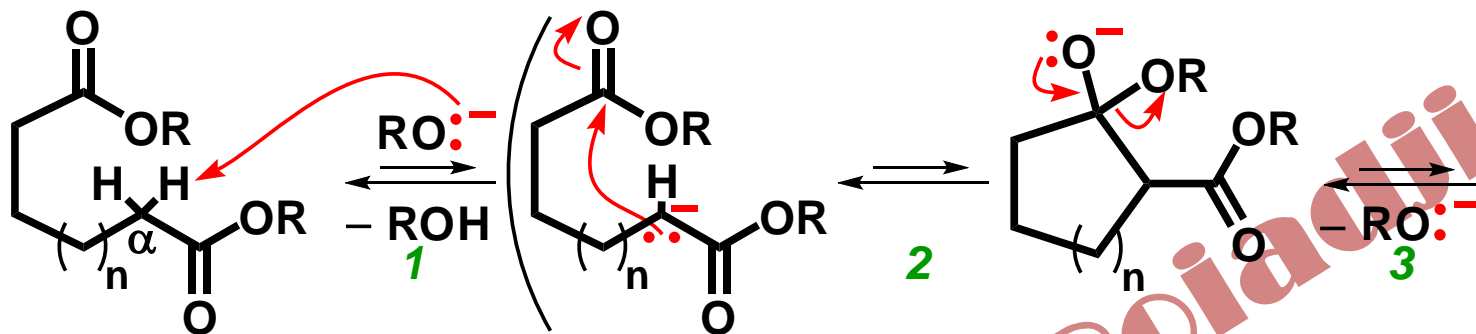


Кондензация по Дикман

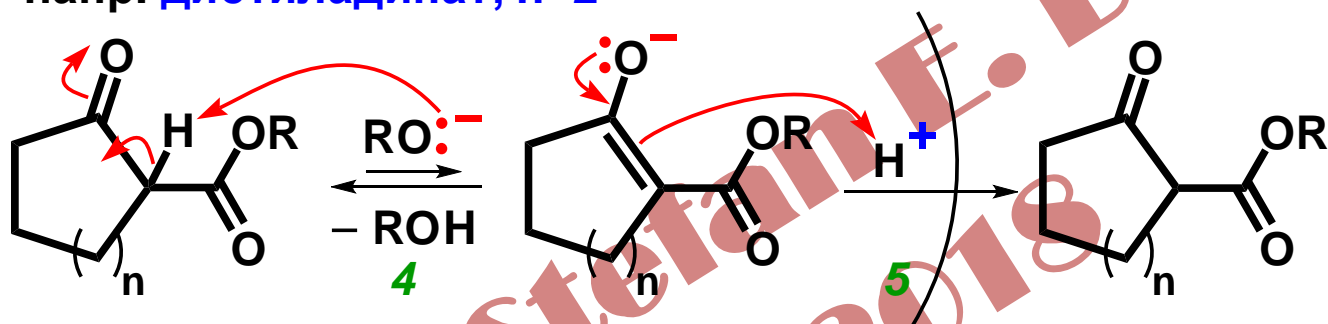
Вътрешномолекулната Клайзенова кондензация се нарича циклизация по Дикман. Тя протича най-успешно с 1,6- и 1,7-диестери, като първите дават 5-членен цикличен β -кетоестер, а вторите – 6-членен цикличен β -кетоестер.



Механизмът е същият, както в кондензацията на Клайзен. Съществена стъпка е нуклеофилна замяна на естерна $-\text{OR}$ група с карбанионен остатък.

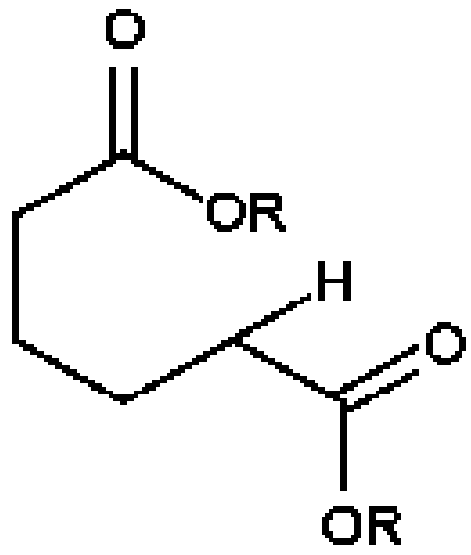


напр. диетиладипат, $n=2$

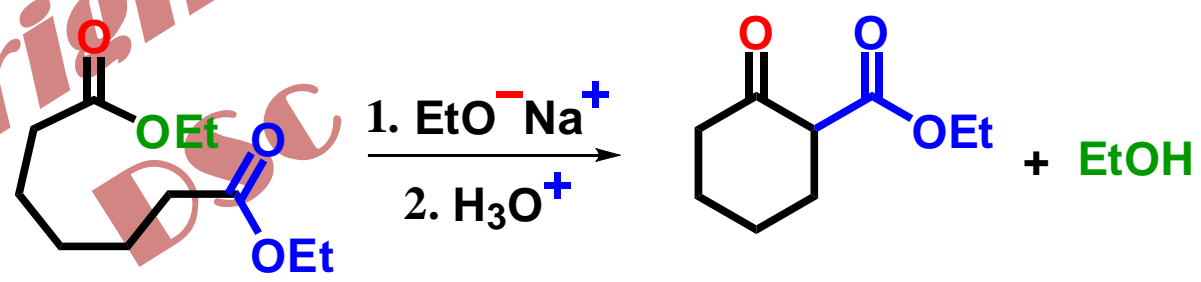


1: Една от естерните групи се превръща в енолатен анион; **2:** той се присъединява към карбонилната група на втория естер; **3:** от цикличния тетраедричен интермедиат се елиминира етоксиден анион, който е силната основа отнемаща двойно активирания α -протон в **4** – стъпката, която изтегля реакцията докрай; **5:** протониране с водна киселина в края на реакцията води до продукта – цикличен β -кетоестер.

iev,



Анимация на механизма на Дикманова кондензация.



диетил хептандиоат
(1,7-диестер)

етил 2-оксоцикло-
хексанкарбоксилат

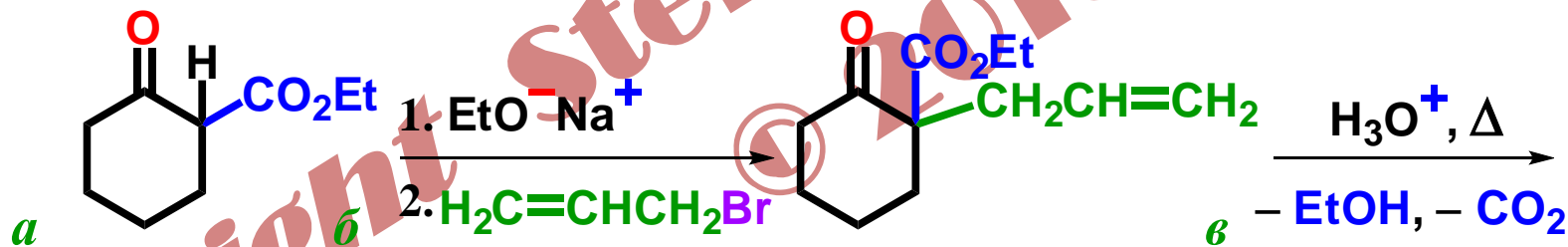
Copyright
PhD

Step 201

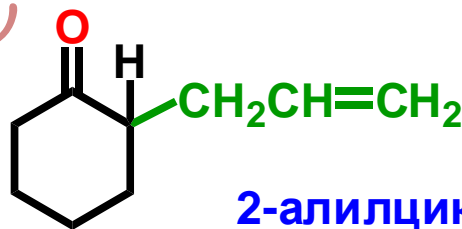
Цикличните β -кетоестери от Дикманова циклизация могат допълнително да се алкилират и декарбоксилират по аналогия с реакциите в ацетоцетови синтези.

Последователността:

- Дикманова циклизация;
 - алкилиране на β -кетоестера;
 - хидролиза и декарбоксилиране
- е мощен метод за синтез на 2-заместени циклопентанони и циклохексанони.

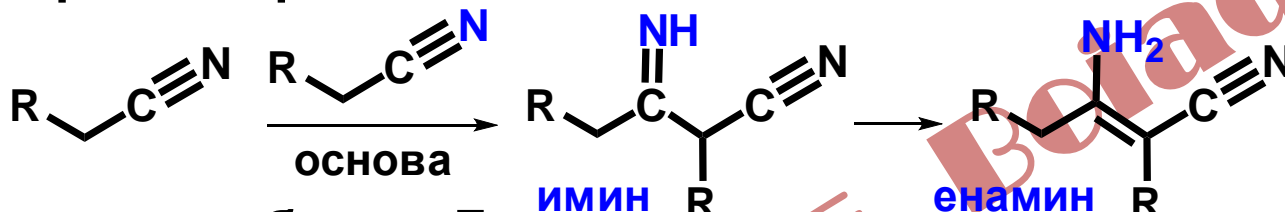


етил 2-оксоциклохексанкарбоксилат

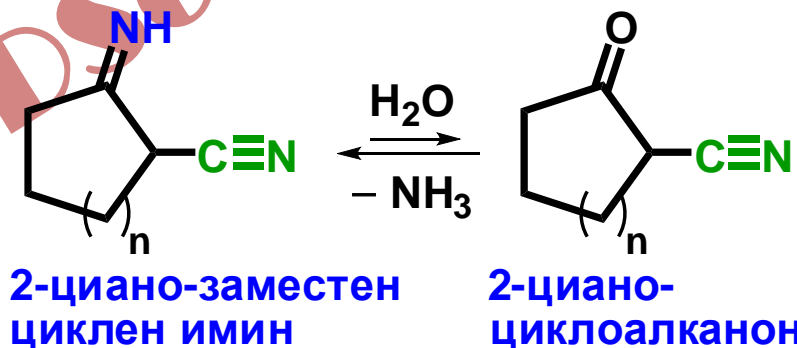
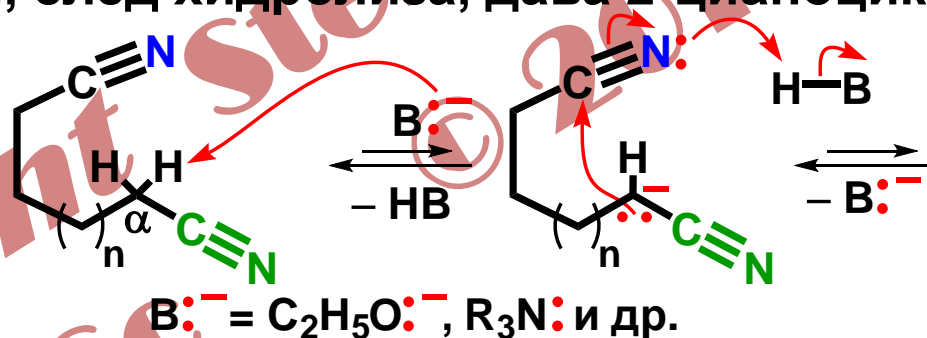


2-алилциклохексанон 83%

Циано групата също прави съседните α -водородни атоми киселинни. Автокондензацията на един нитрил в присъствие на силна основа води първоначално до β -иминонитрил, който изомеризира до спрегнат енамин.



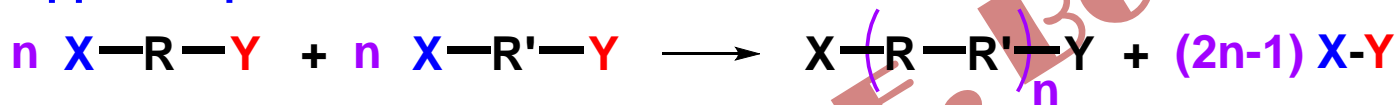
По същество подобна на Дикмановата циклизация е **реакцията на Торп-Циглер**. Тя е вътрешномолекулярна циклизация на един алифатен динитрил, напр адипонитрил, $n=2$. Междинният циклен α -иминонитрил, след хидролиза, дава 2-цианоциклоалканон.



Полиестери и полиамиди

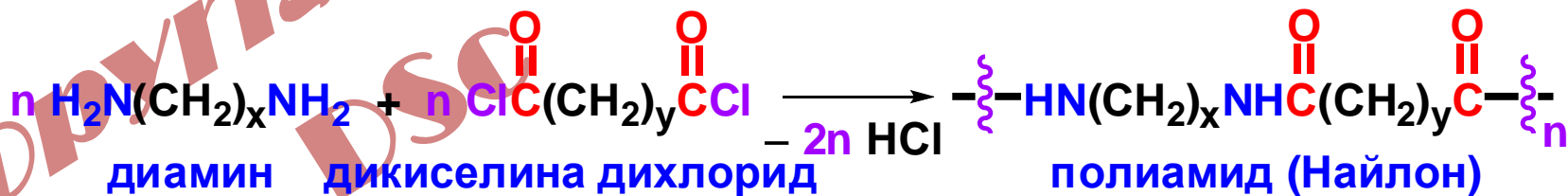
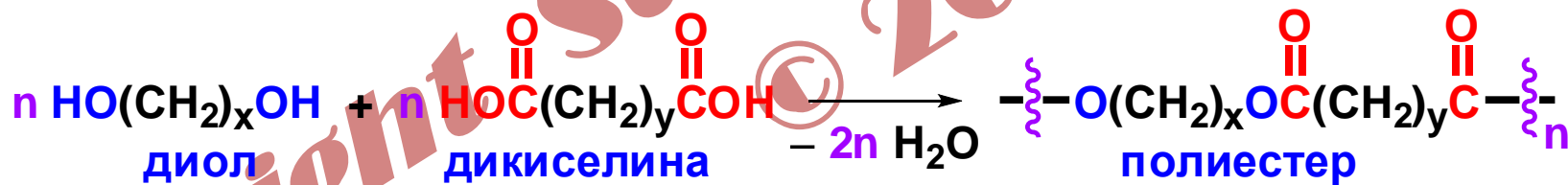
Дикарбоксилните киселини и техни функционални производни – естери, анхидриди – могат да участват в поликондензационни реакции с диоли, триоли, диамини, с които се получават високомолекулни продукти.

Поликондензация



X-Y е малка: H₂O, CH₃OH

Полимерните полиестери и полиамиди имат най-разнообразно приложение в живота ни.

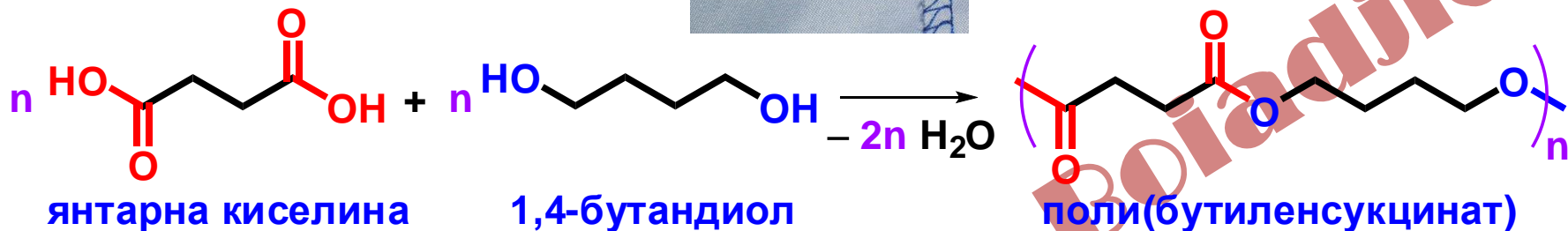


(Дихлоридът по-горе е само за илюстрация. Хлоридите са скъпи и не се използват за синтез на Найлон.)

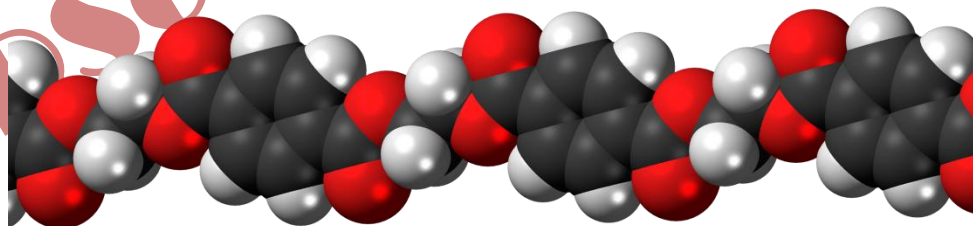
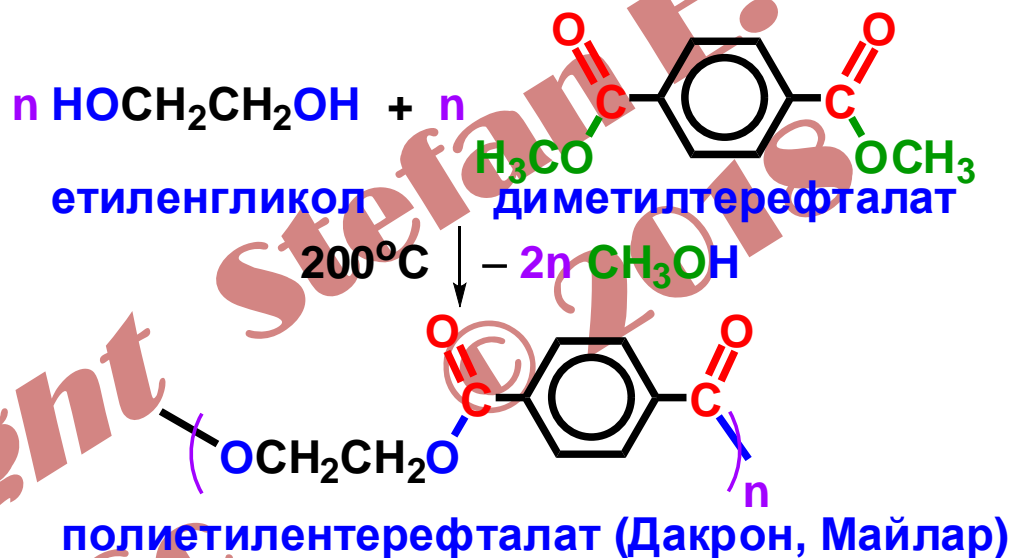
Примери за полиестери



полиестерна тъкан



Дизайнерска рокля от полиестер

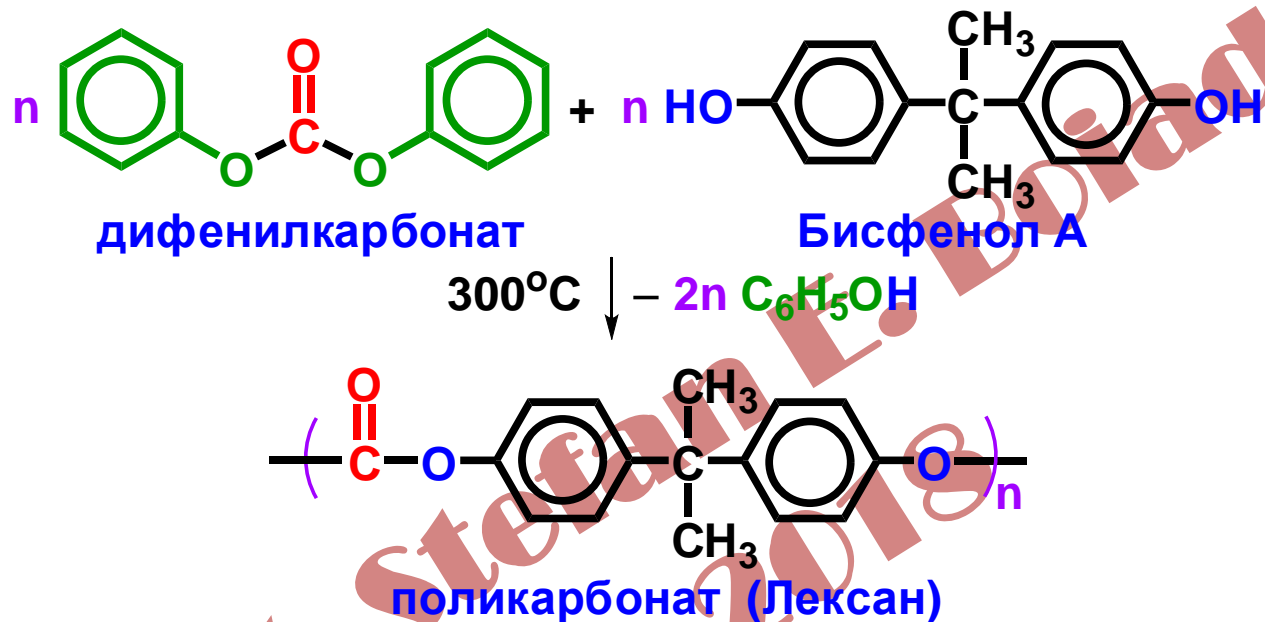


Модел на полиетилентерефталат



Съдове от ПЕТ

От диестери на въглеродната киселина (карбонати) се синтезират поликарбонати.



CD, DVD дискове от поликарбонат



капак на пилотска кабина от поликарбонат

Примери за полиамиди

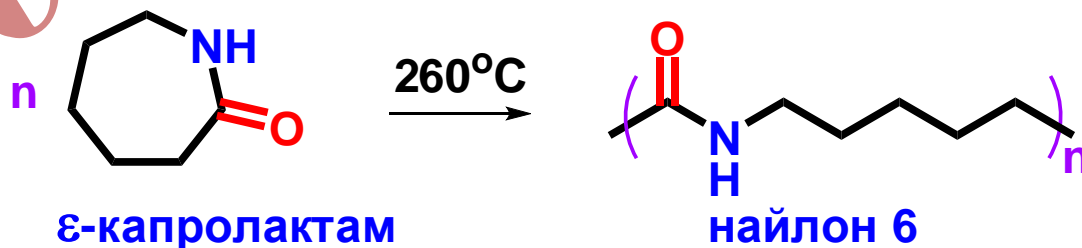
Един от най-известните, исторически ранни, синтетични полимери е Найлон. Методът за синтез на Найлон е разработен от Уолас Каротерс, 1935 г. в Дюпон.



В Найлон 66 алтернират $-\text{NHCO}-$, $-\text{CONH}-$,



а в Найлон 6 се повтарят $-\text{CONH}-$.



Индустриалният синтез на Найлон 6 следва пътя: суров нефт → бензен → циклохексан → циклохексанон → циклохексанон оксим → ϵ -капролактам. Този предшественик се произвежда в няколко млн. тона / год.

Найлонът има много широка употреба: от бум на найлонови чорапи през 40-те, влакна, тъкани, лагери и предавки до свръхздрави корди за автомобилни гуми.



Изтегляне на найлоново влакно в лаборатория



1954 г.



***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**
© 2018