

Задача:

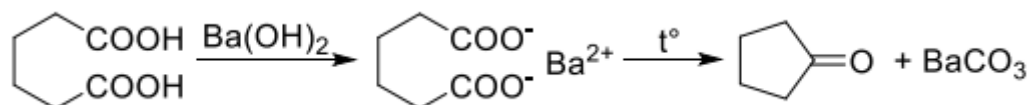
Основываясь на знании известных вам реакций декарбоксилирования карбоновых кислот и их производных (например, натриевых или кальциевых солей), предложите продукты и пояснение, почему требуются именно такие реагенты и условия, для следующих реакций:

- 1) Адипиновую (гександиовую) кислоту нагревают с гидроксидом бария;
- 2) Пропионовую кислоту нагревают до 400°C в присутствии диоксидов марганца, титана или тория;
- 3) Серебряную соль пропановой кислоты кипятят с раствором брома в CCl₄;
- 4) 2-нитропропановую кислоту нагревают без каких-либо реагентов;
- 5) Малоновую (пропандиовую) кислоту нагревают с серной кислотой;
- 6) Щавелевую кислоту нагревают с серной кислотой;
- 7) Проводят электролиз муравьиной кислоты.

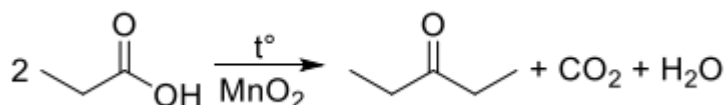
Решение:

Речь в задаче идёт о реакциях декарбоксилирования, т.е. отщепления от кислот или их производных молекулы углекислого газа (CO₂) в том или ином виде.

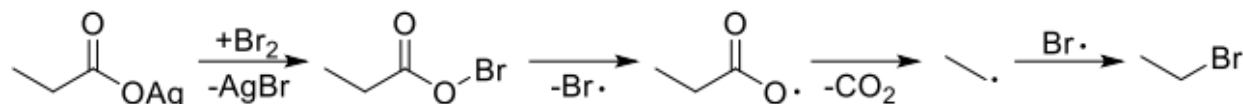
1) При взаимодействии адипиновой кислоты и гидроксида бария сначала образуется соль – адипинат бария, где отрицательно заряженные карбоксилатные группы сближены за счёт образования ионной связи с катионом бария. При нагревании происходит отщепление карбоната бария с образованием циклопентанона.



2) При нагревании пропионовой кислоты в присутствии диоксидов марганца, титана или тория молекулы адсорбируются на поверхности, частично диссоциируют на реакционноспособные ионы и, сближившись, также подвергаются межмолекулярному декарбоксилированию (реакция Ружички в случае использования ThO₂):

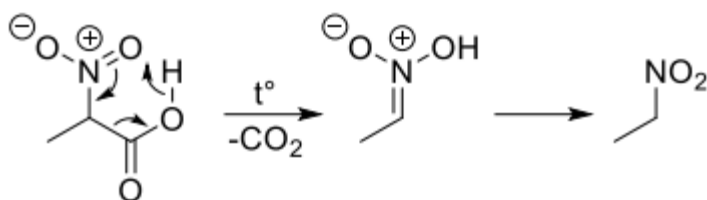


3) При кипячении пропионата серебра с бромом в CCl₄ протекает реакция БородинаХунсдикера с участием свободных радикалов:

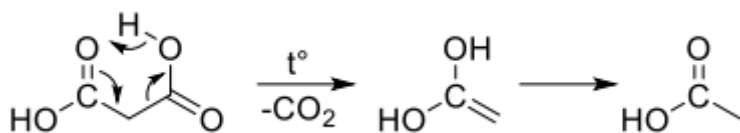


Комбинация соли серебра и брома (или иода) используется для создания слабой связи $O-NaI$ путём образования стабильного галогенида серебра, которая затем гомолитически разрывается. Образовавшийся карбоксилат-радикал способен выбросить устойчивую молекулу CO_2 , а оставшийся этильный радикал связывается с радикалом брома. Растворитель используется достаточно инертный, позволяющий растворить бром.

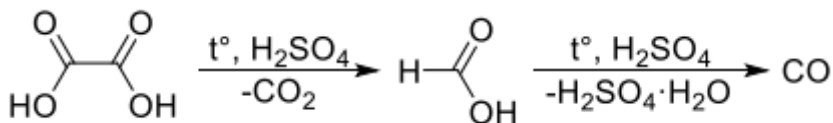
4) Нагревание 2-нитропропановой кислоты приводит к декарбоксилированию без использования каких-либо реагентов, что является общим свойством карбоновых кислот, содержащих электроноакцепторную группу в α -положении к карбоксильной группе. В таких структурах связь $C-COOH$ ослабляется, а реакция облегчается благодаря протеканию через шестичленное переходное состояние:



5) Аналогичное превращение и в случае малоновой кислоты. Серная кислота подавляет енолизацию и диссоциацию малоновой кислоты, что обеспечивает возможность отщепления молекулы CO_2 :



6) В щавелевой кислоте карбоксильная группа напрямую связана с электроноакцепторной группой, что ещё сильнее ослабляет связь $C-C$ и обеспечивает лёгкость декарбоксилирования. А образующаяся при этом муравьиная кислота в этих же условиях также способна к повторному декарбоксилированию за счёт наличия серной кислоты, связывающей выделяющуюся воду:



7) Электролиз муравьиной кислоты или, ещё лучше, формиатов, в водной среде – пример реакции Кольбе. В данных условиях на аноде происходит окисление аниона кислоты с образованием неустойчивого карбоксилат-радикала. От него происходит отщепление молекулы CO_2 и оставшиеся атомы водорода образуют молекулу H_2 . На катоде при этом происходит восстановление ионов водорода также с образованием H_2 :

