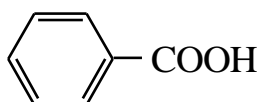


ЛЕКЦІЯ №24

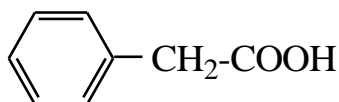
РОЗДІЛ 28. АРОМАТИЧНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Ароматичними карбонowymi кислотами називаються сполуки, молекули яких містять карбоксильну групу, зв'язану безпосередньо з бензеновим ядром або з атомом карбону в боковому ланцюзі від бензенового кільця. Залежно від кількості карбоксильних груп, розрізняють *монокарбонові*, *дикарбонові* й *полікарбонові* кислоти.

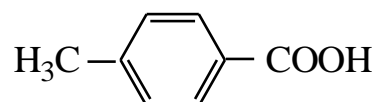
Назви ароматичних карбонowych кислот утворюються залежно від положення карбоксильної групи – у ядрі або в боковому ланцюзі. Збережені також тривіальні назви:



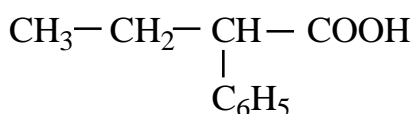
бензойна кислота
(бензенкарбонова кислота)



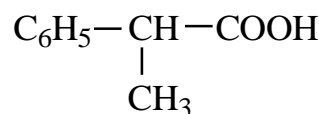
фенілоцтова кислота
(фенілетанова кислота)



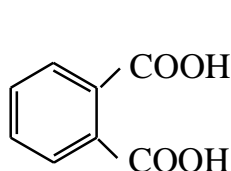
n-толуїлова кислота
(*n*-метилбензенкарбонова кислота)



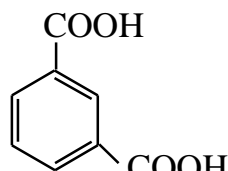
α -фенілмасляна кислота
2-фенілбутанова кислота



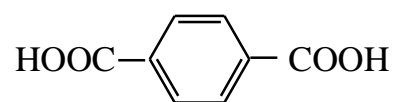
метилфенілоцтова кислота
2-фенілпропанова кислота



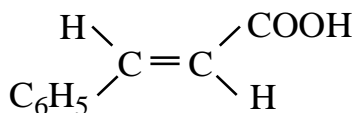
фталева кислота
1,2-бензендикарбонова кислота



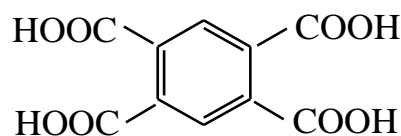
ізофталева кислота
1,3-бензендикарбонова кислота



терефталева кислота
1,4-бензендикарбонова кислота



корична кислота
транс-3-фенілпропенова кислота

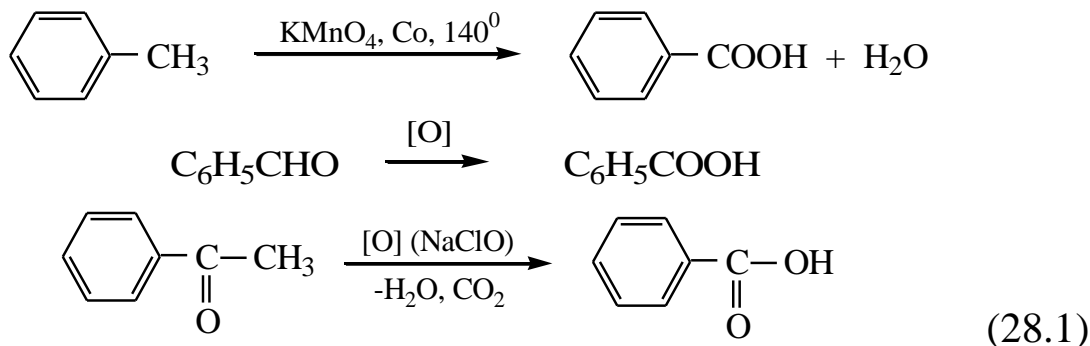


піромелітова кислота
1,2,4,5-бензентетракарбонова кислота

28.1 Аренмонокрбонові кислоти

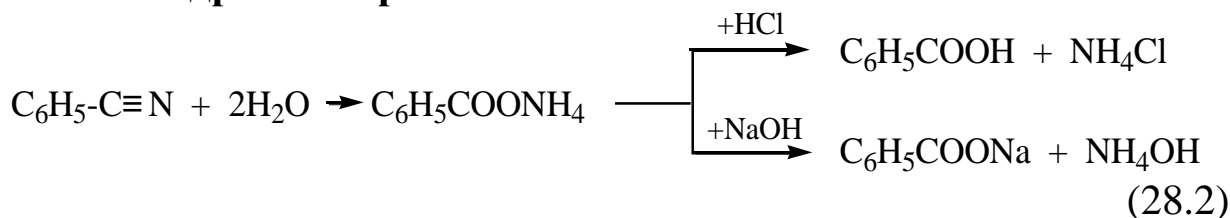
Методи одержання

1. Реакції окиснення аренив, аренкарбальдегідів, метиларилкетонів:

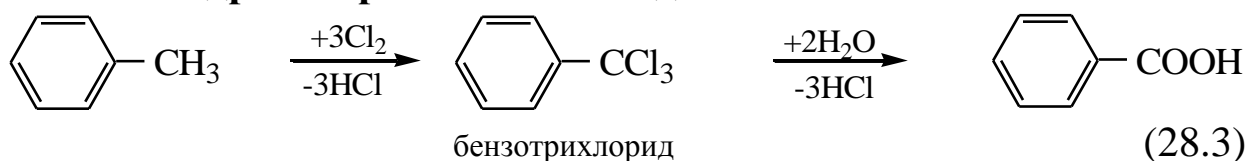


2. Реакції гідролізу

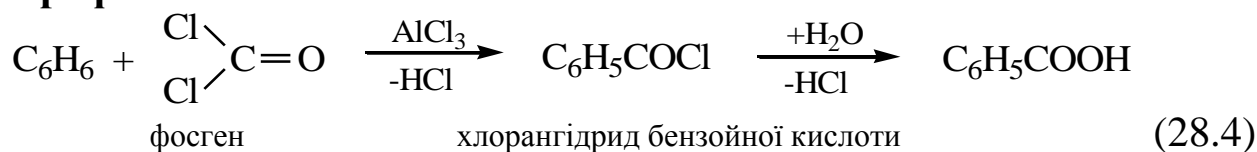
2.1. Гідроліз нітрилів:



2.2. Гідроліз тригалогенопохідних:



3. Уведення карбоксильної групи за методом Фріделя–Крафтса:



Механізм цієї реакції S_E, аналогічний до раніше наведених реакцій ацилювання (розділ 6):

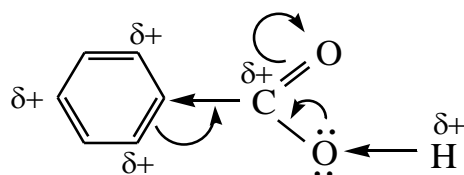


Фізичні й хімічні властивості

Аренмонокрбонові кислоти є безбарвними кристалічними речовинами.

За силою кислот бензойна кислота близька до аліфатичних кислот, що пояснюється впливом бензенового кільця. Наприклад:

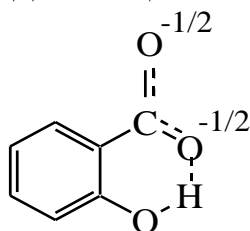
для бензойної кислоти pK_a 4,2, а для мурашиної й оцтової кислот pK_a 3,8 і 4,8 відповідно:



Вплив замісників у бензеновому ядрі на силу ароматичних кислот складний. Зокрема, їх кислотність не залежить від мезомерних (резонансних) ефектів, хоч існує тенденція до збільшення сили кислот під час переходу від замісників I роду до замісників II роду. Це пов'язано з тим, що негативний заряд карбоксилат-іона не може бути делокалізований на ароматичному ядрі. Замісники, які проявляють $-I$ -ефект особливо в *орто*-положенні, збільшують кислотність, а ті, що проявляють $+I$ -ефект – зменшують. Так, *о*-метоксибензойна кислота сильніша, ніж *о*-толуїлова, яка, у свою чергу, сильніша за *п*-толуїлову:

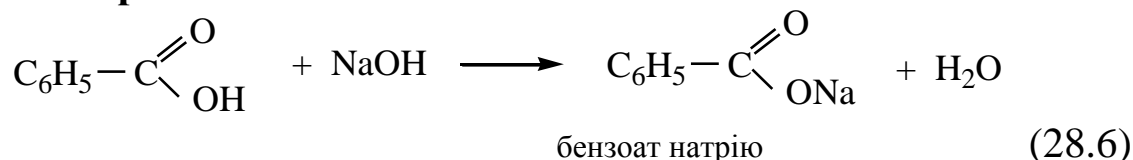


Крім того, наявність в *орто*-положенні груп, здатних утворювати водневі зв'язки, сприяє стабілізації карбоксилат-іона або силі кислоти, що бачимо на прикладі саліцилової кислоти:

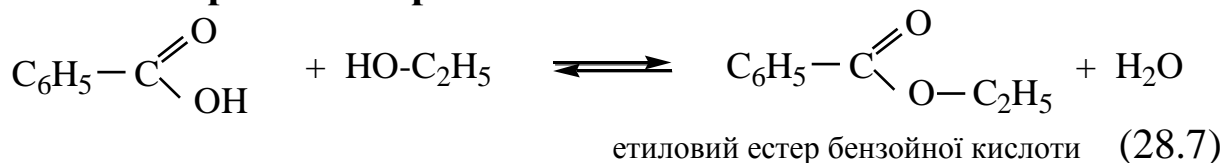


Для аренкарбонових кислот характерні всі реакції насичених карбонових кислот.

1. Утворення солей:

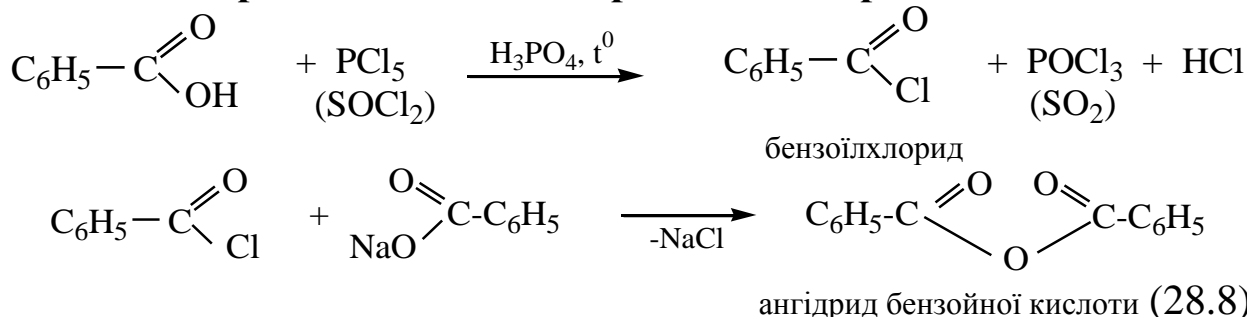


2. Утворення естерів:

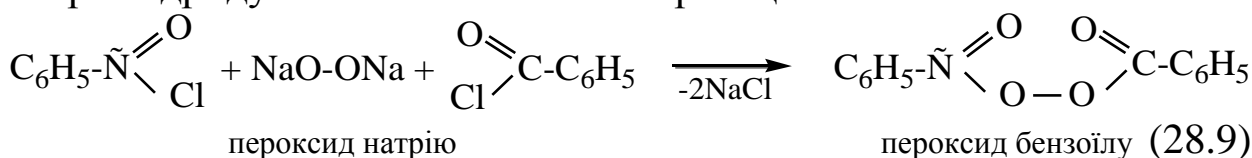


Об'ємні замісники, уведені в *o*-положення бензенового ядра, понижують швидкість естерифікації. За наявності двох замісників в *o*-положенні етерифікація може не відбуватися через стеричні перешкоди.

3. Утворення галогенангідридів й ангідридів кислот:



4. Отримання пероксиду бензоїлу: пероксид бензоїлу добре відомий як ініціатор вільнорадикальної полімеризації мономерів, що широко застосовують в промисловості. Його одержують з хлорангідриду бензойної кислоти за реакцією:



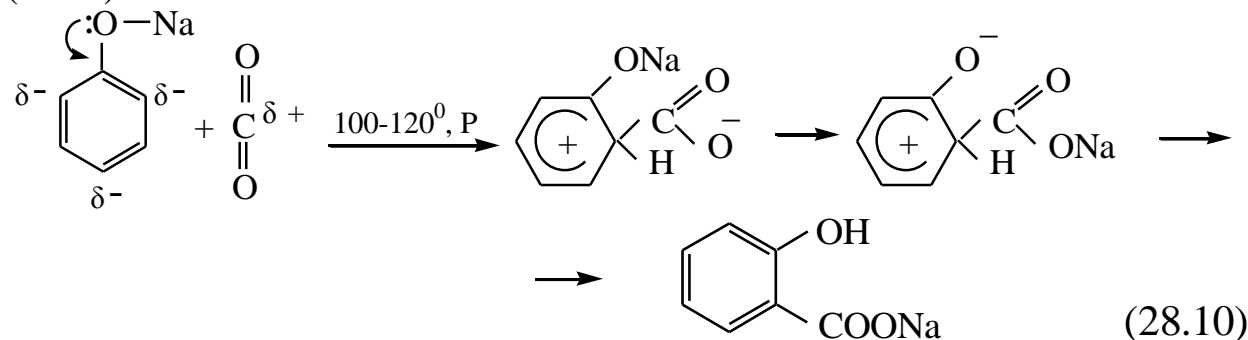
Окремі представники

Бензойна кислота – безбарвна кристалічна речовина. У промисловості отримують окисненням толуену. Використовують для синтезу барвників, лікарських речовин і в парфумерії.

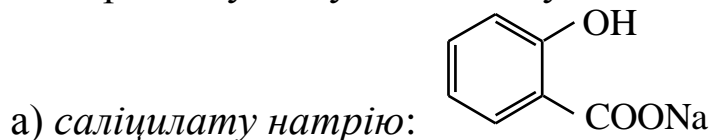
Фенілоцтову кислоту отримують гідролізом бензилціаніду (бензилнітрилу). Використовують у парфумерії, для виробництва ліків.

Коричну кислоту (*транс*-ізомер) одержують реакцією Перкіна або конденсацією Кляйзена. Застосовують у виробництві лікарських речовин та в парфумерії.

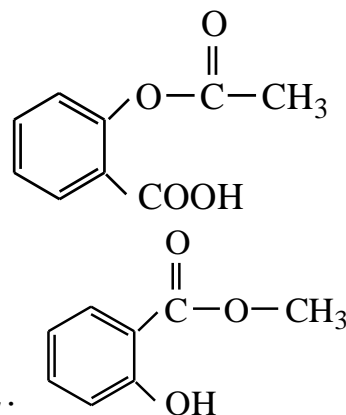
Саліцилову кислоту (*o*-гідроксибензойну) отримують карбоксилуванням фенолу за реакцією Г. Кольбе (1860) – Р. Шмідта (1885):



Використовують у медицині у вигляді

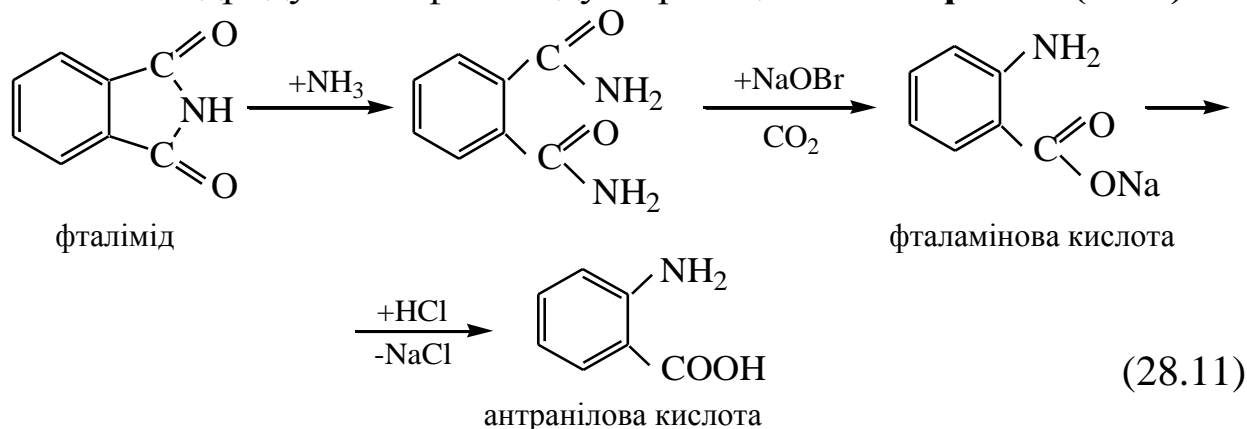


б) ацетилсаліцилової кислоти (аспірину):



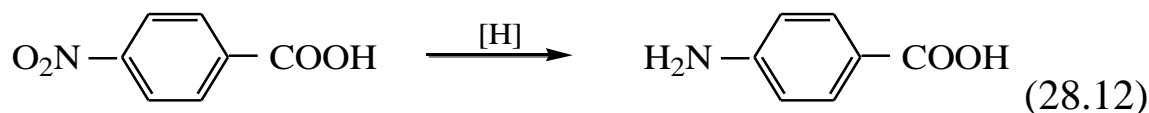
в) метилового естеру саліцилової кислоти:

Антранілову (о-амінобензойну) кислоту отримують із фталевого ангідриду або з фталіміду за реакцією **А. Гофмана (1881)**:

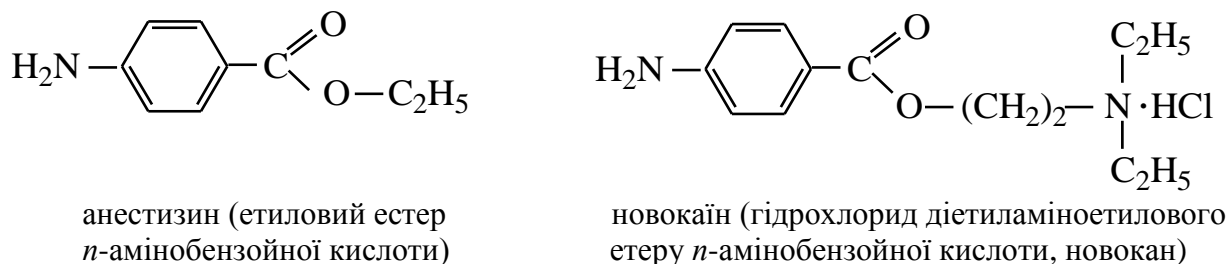


Використовують для органічного синтезу, в аналітичній хімії і парфумерії.

***n*-Амінобензойну кислоту** отримують відновленням *n*-нітробензойної кислоти:

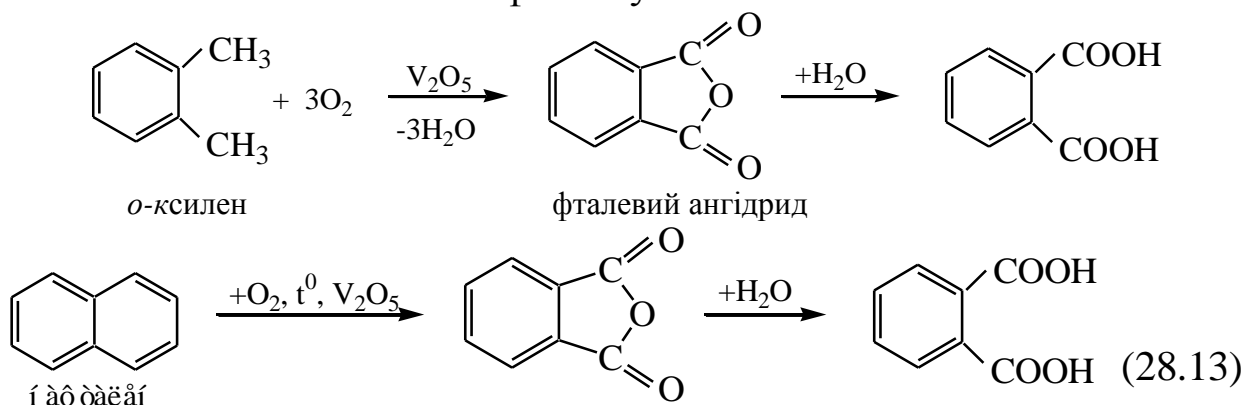


Естери *n*-амінобензойної кислоти застосовують у медицині як болезаспокійливі засоби:

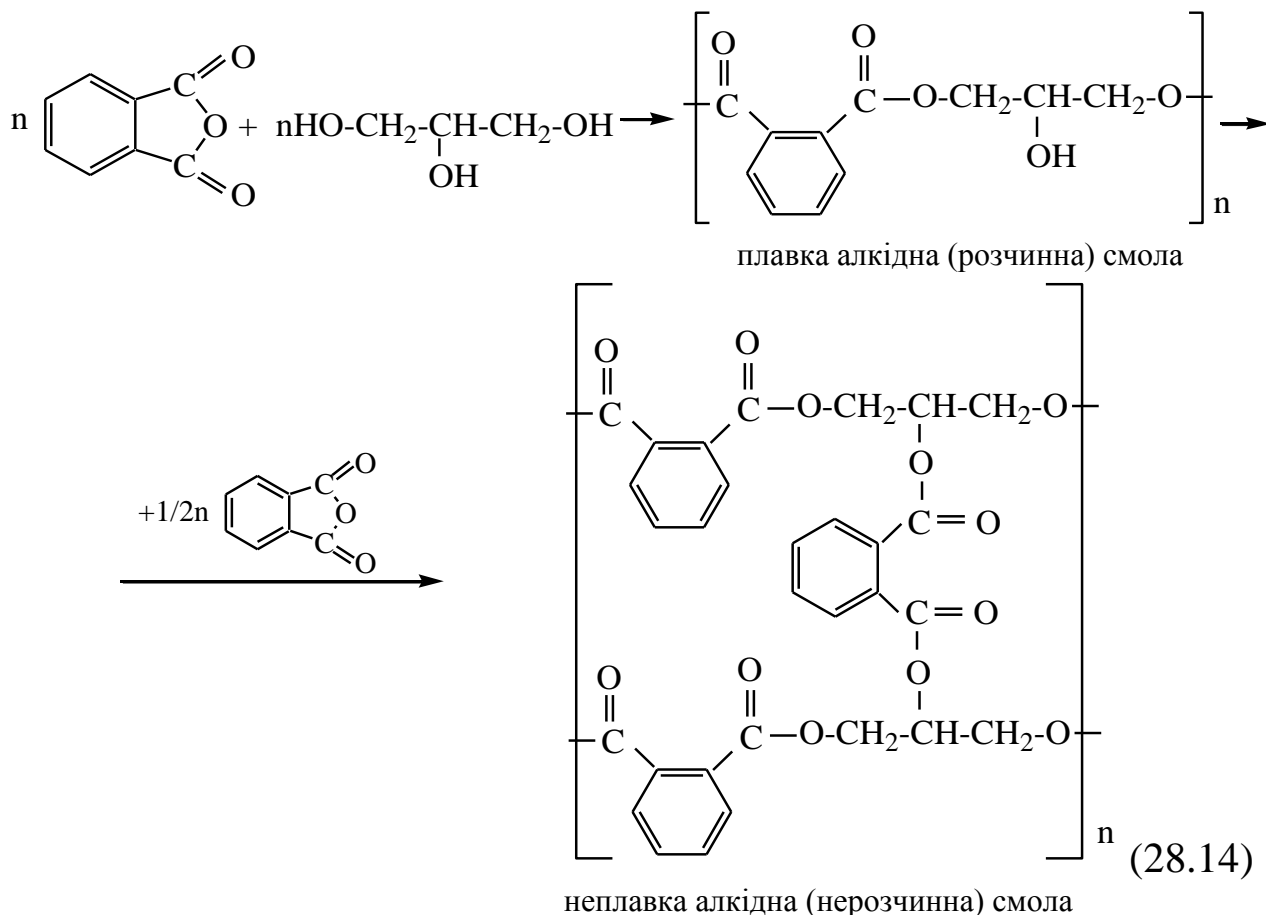


28.2 Арендикарбонові й аренполікарбонові кислоти

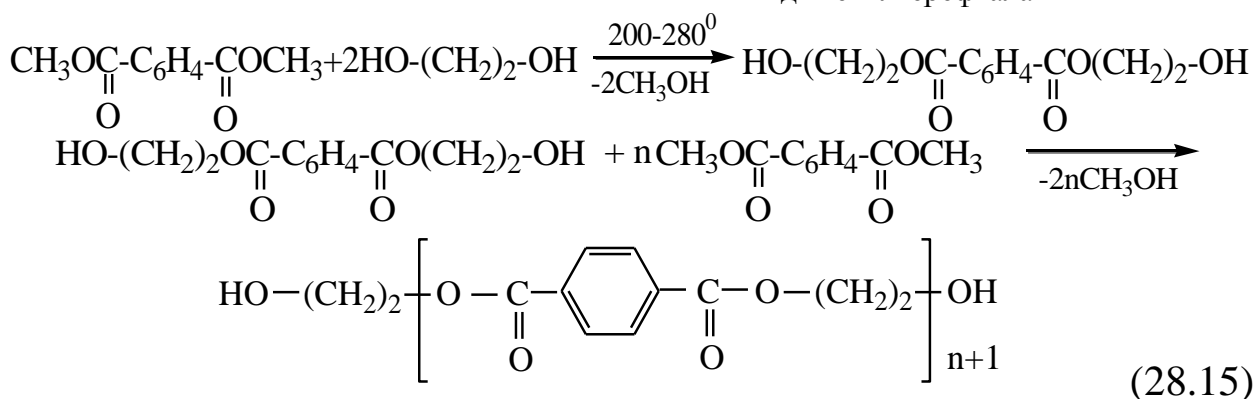
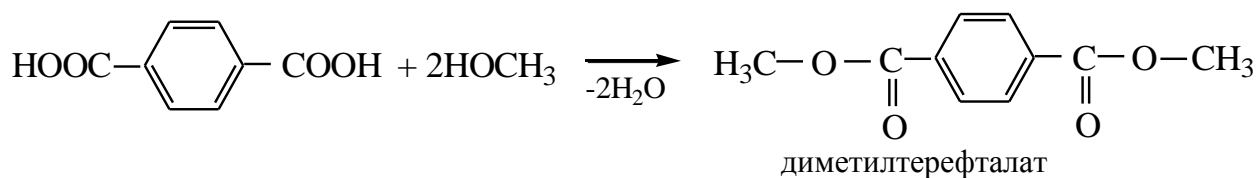
Арендикарбонові кислоти. Фталеву кислоту отримують окисненням ксиленів або нафталену:



Фталевий ангідрид (ФА) широко використовують у виробництві поліефірних смол, наприклад, *гліфталевих смол* (ГФ), які отримують реакцією поліконденсації ФА з гліцеролом:



Терефталеву кислоту одержують окисненням *n*-ксилену. У вигляді диметилового естеру разом з діетиленгліколем використовують у виробництві синтетичних поліестерних волокон – *лавсану* (терилену):



поліетилентерефталат (лавсан)

Використання диметилового естеру замість самої терефталевої кислоти зумовлене тим, що останню важко очистити в промислових умовах, а *диметилтерефталат* очищується відносно легко.

Піромелітову кислоту отримують під час окиснення *1,2,4,5-тетраметилбензену*. За нагрівання цієї кислоти утворюється діангідрид, який використовують у виробництві термостійких полімерів:

