

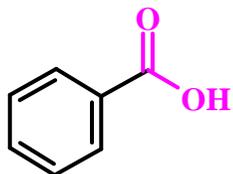
Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты

Тема 10. Ароматические карбоновые (карбоксильные) кислоты

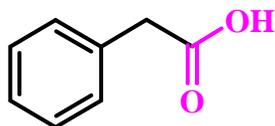
1. Классификация и номенклатура ароматических карбоновых кислот
2. Способы получения ароматических карбоновых кислот: гидролиз галогенпроизводных и нитрилов; окисление алкильных и спиртовых групп; прямое карбоксилирование и ацилирование...
3. Диссоциация ароматических карбоновых кислот, уравнение Гаммета
4. Реакционная способность ароматических карбоновых кислот: электрофильное замещение в бензольное кольцо; функционализация карбоксильной группы; отдельные представители и их практически важные производные: полимеры, лекарственные препараты, органические люминофоры ...

Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты

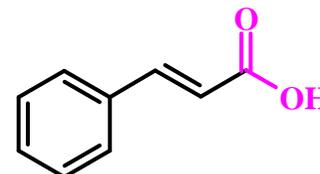
Классификация и номенклатура ароматических карбоновых кислот



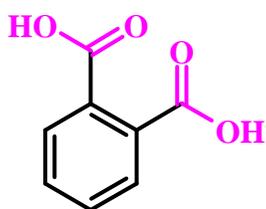
монокарбоновые,
бензойная к-та



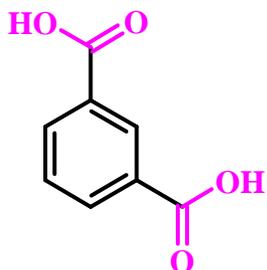
монокарбоновые
жирноароматические,
фенилуксусная к-та



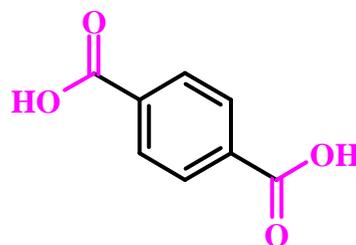
монокарбоновые
жирноароматические
ненасыщенные,
коричная к-та



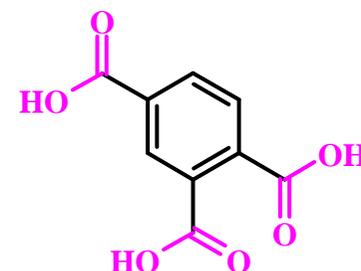
дикарбоновые,
фталевая к-та



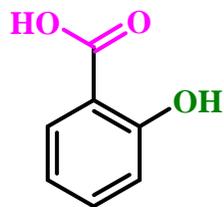
дикарбоновые,
*изофталевая
кислота*



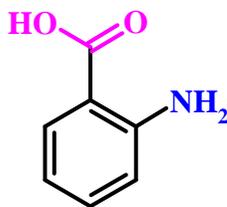
дикарбоновые,
*терефталевая
кислота*



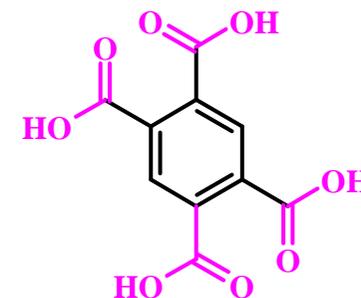
трикарбоновые,
тримеллитовая к-та



салициловая к-та



антраниловая к-та



тетракарбоновые,
пиромеллитовая к-та

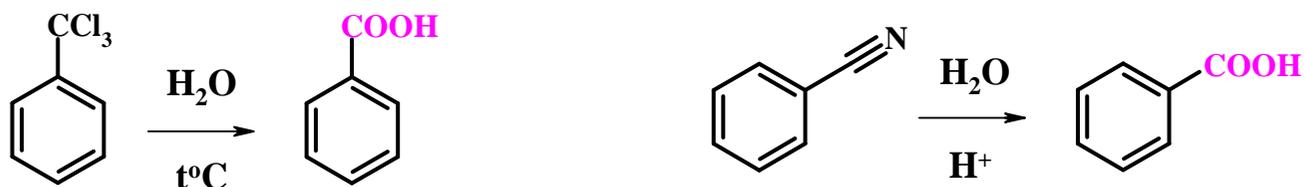
Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты

Методы синтеза ароматических карбоновых кислот

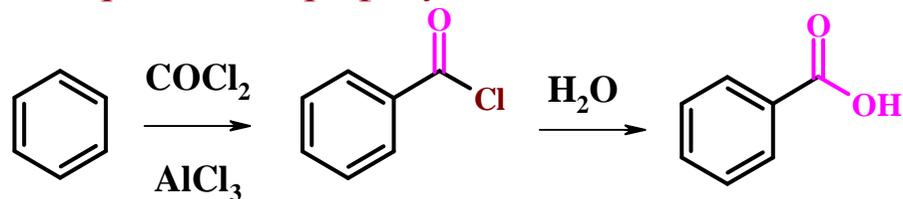
1. Окисление ароматических углеводородов, их гомологов и производных



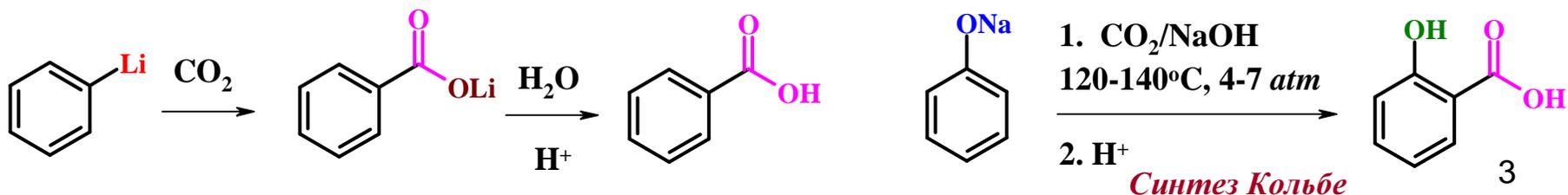
2. Гидролиз тригалогенметилпроизводных и нитрилов



3. Ацилированием по Фриделю-Крафтсу



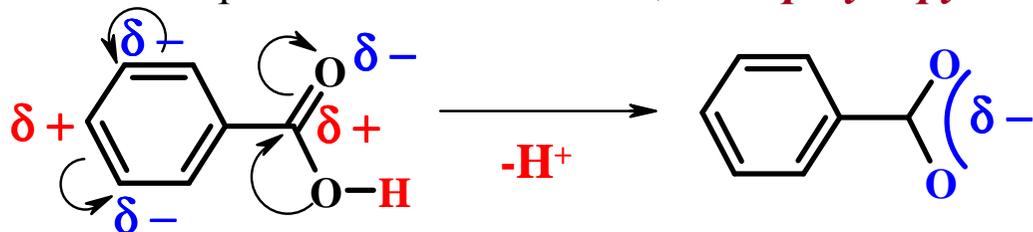
4. Прямым карбоксилированием



Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты

Химические свойства ароматических карбоновых кислот

1. Слабые органические кислоты, *сила регулируется заместителем*

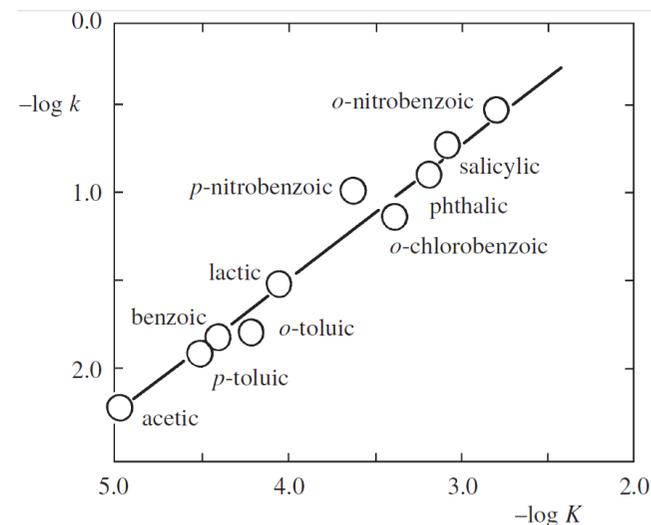


Принцип ЛСЭ – линейности свободных энергий: для различных реакционных серий изменения ΔG , обусловленные влиянием заместителя, находятся в линейной зависимости друг от друга

Уравнение Гаммета (1937)

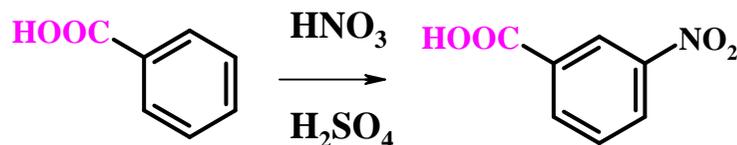
(стандартная реакционная серия – диссоциация карбоновых кислот в воде при 25°C, $\rho=1$):

$$\lg \frac{k_R}{k_H} = \rho \cdot \sigma_R$$



R	-NO ₂	-CN	-COOH	-CHO	-Cl	-H	-CH ₃	-OCH ₃	-OH	-NH ₂	-N(CH ₃) ₂
σ_p	0.78	0.66	0.45	0.22	0.23	0	-0.17	-0.27	-0.37	-0.66	-0.83

2. **Замещение в кольцо: COOH** – дезактивирующий *мета*-ориентант (*-I, -M* – эффекты)

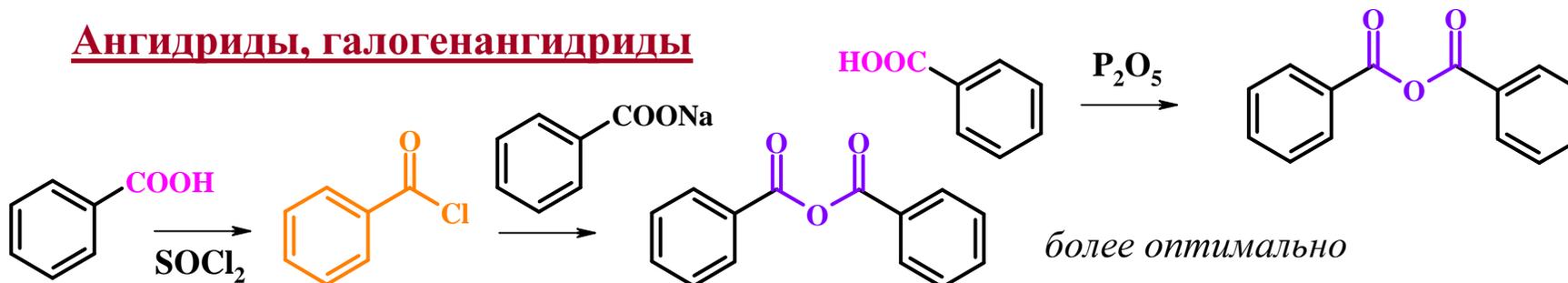


Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты

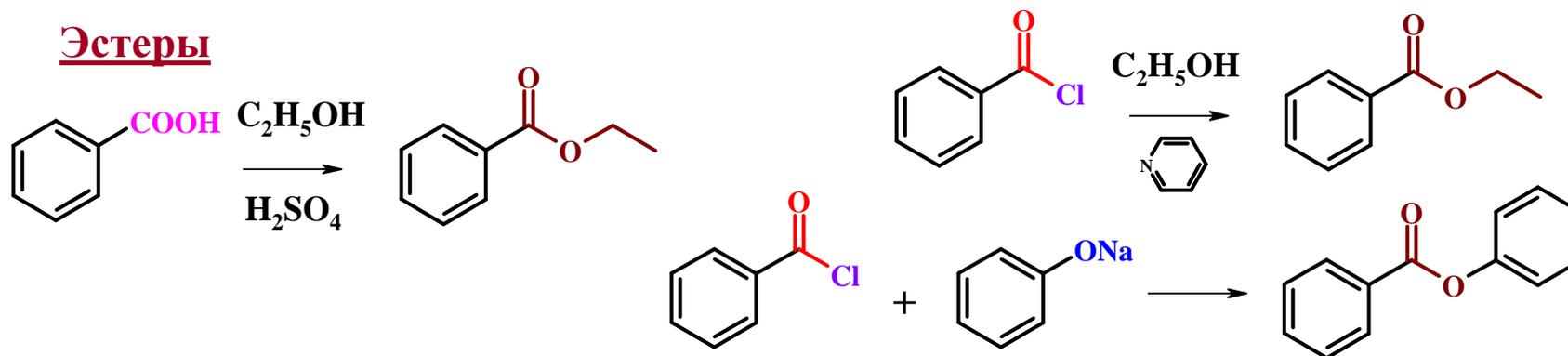
Химические свойства ароматических карбоновых кислот

3. Функциональные производные по COOH – группе

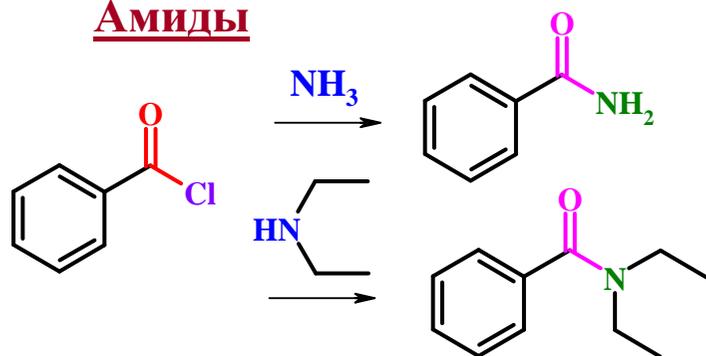
Ангидриды, галогенангидриды



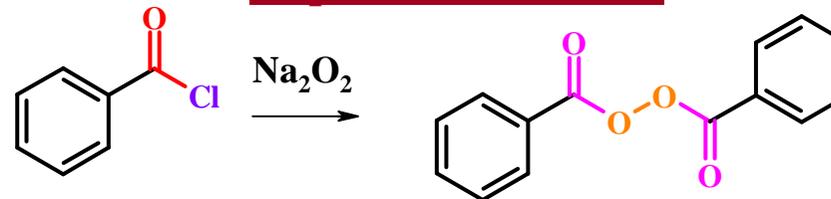
Эстеры



Амиды



Перекись бензоила



Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты

Химические свойства ароматических карбоновых кислот

Отдельные представители: **салициловая кислота**

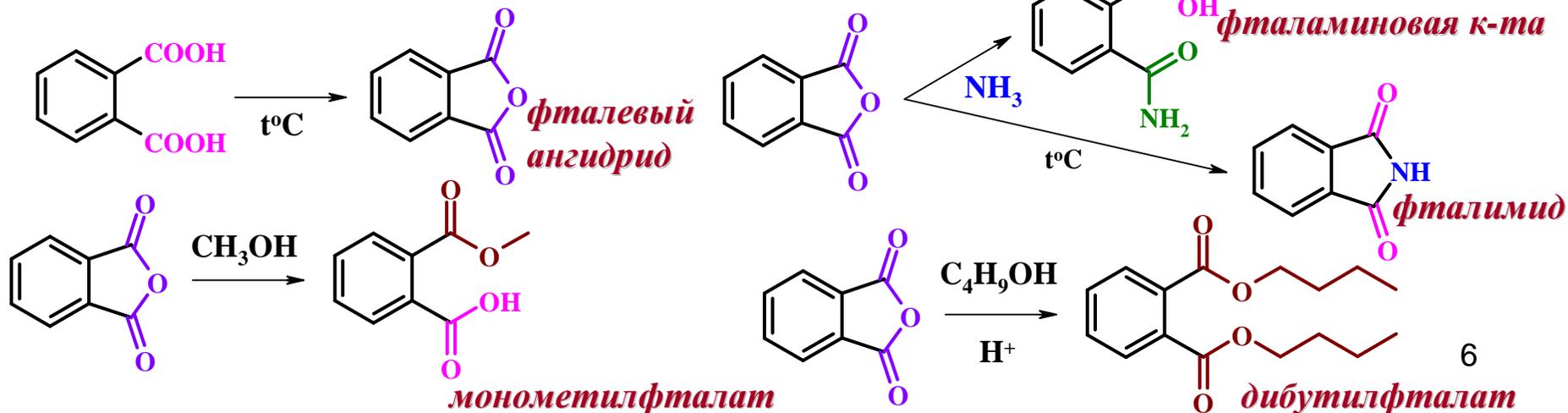
Получение: карбоксилированием фенолята по **Кольбе**

Ацетилсалициловая кислота, **аспирин**

Метилсалицилат, антиревматическое средство

Фенилсалицилат (*салол*), желудочный антисептик

Отдельные представители: **фталевая кислота**

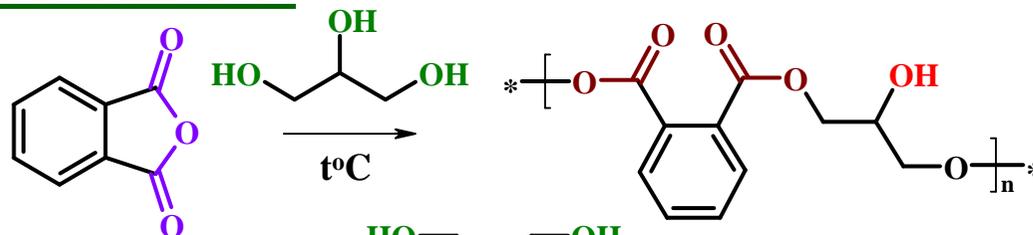


Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты

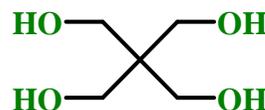
Химические свойства ароматических карбоновых кислот

Отдельные представители: фталевая кислота

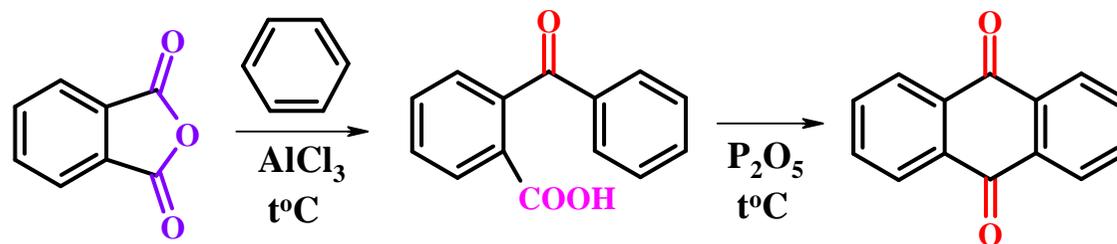
Глифталевые смолы:



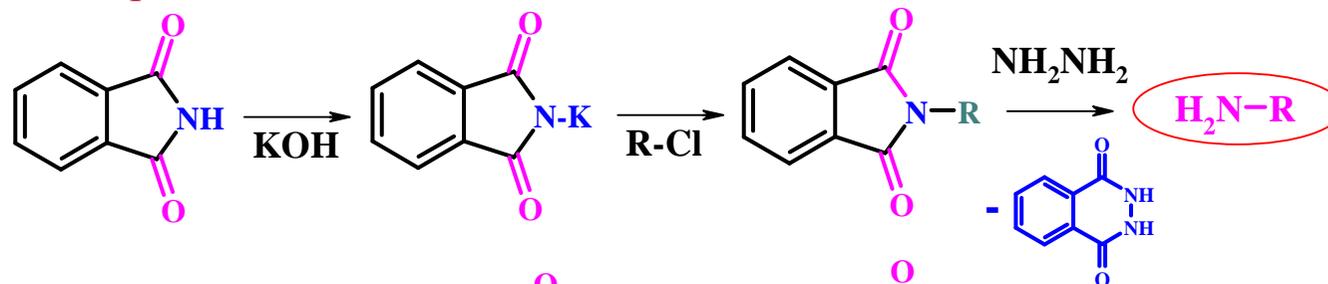
Пентафталевые смолы: то же, с пентаэритритом



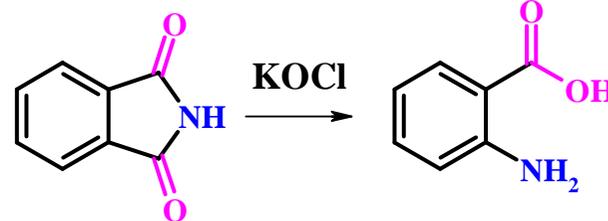
Фталевый ангидрид как ацилирующий агент



Фталимид в синтезах по Габриэлю



Антраниловая кислота из фталимида
(по Гофману)

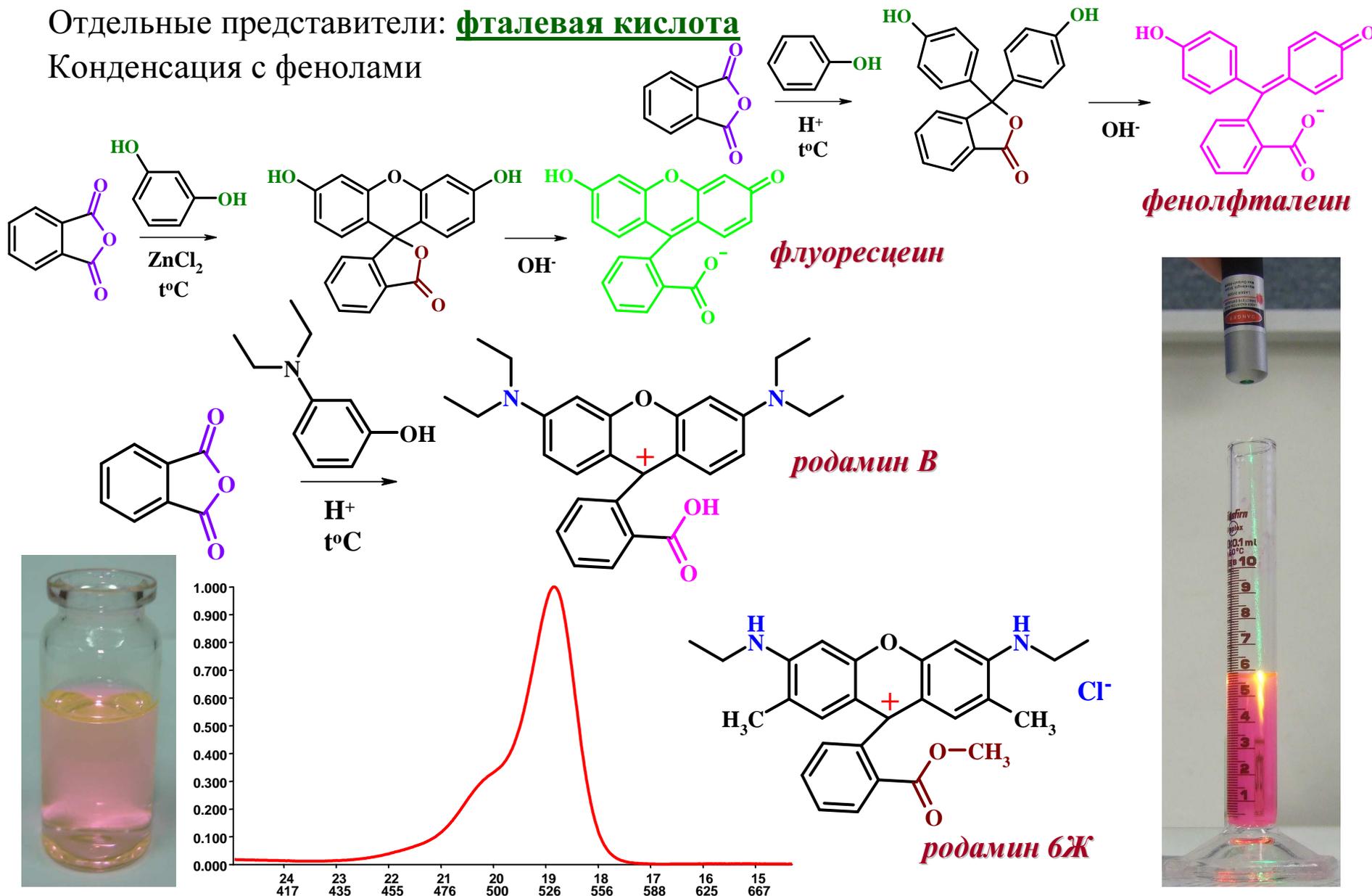


Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты

Химические свойства ароматических карбоновых кислот

Отдельные представители: фталевая кислота

Конденсация с фенолами

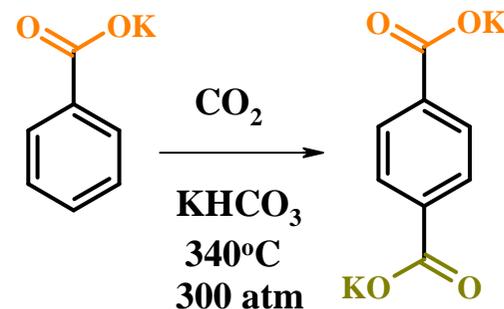


Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты

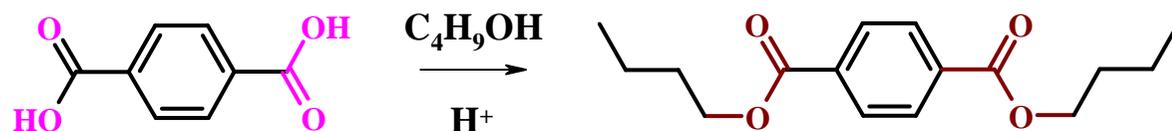
Химические свойства ароматических карбоновых кислот

Отдельные представители: терефталевая кислота

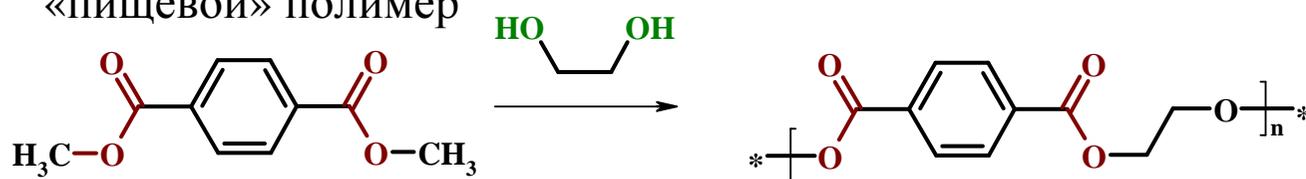
Получение: карбоксилированием бензоата калия по **Кольбе**



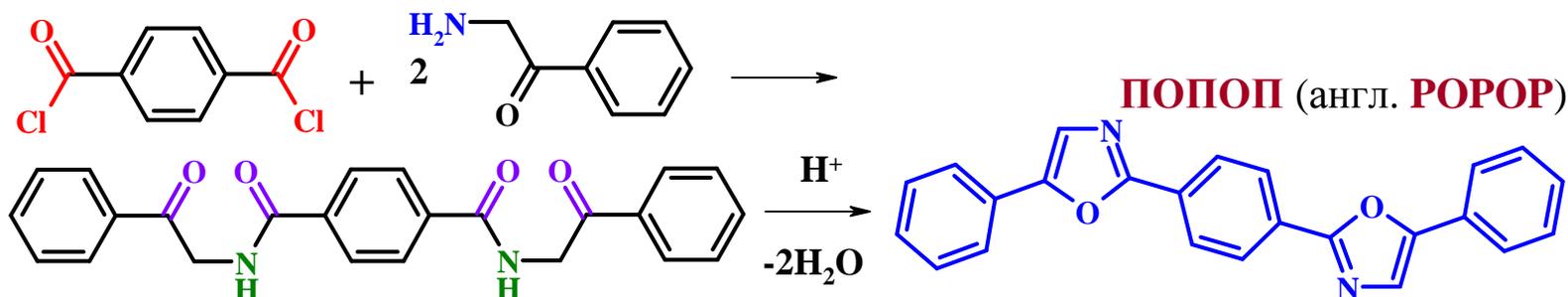
Дибутилтерефталат – пластификатор пластмасс



Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – наиболее безопасный «пищевой» полимер



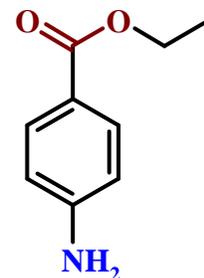
ПОПОП: наиболее эффективная люминесцирующая добавка – сместитель спектра в пластмассовых и жидких СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ



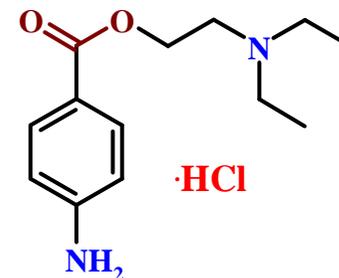
Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты

Химические свойства ароматических карбоновых кислот

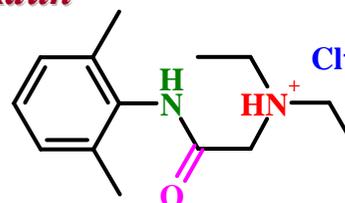
Отдельные представители: производные *пара*-аминобензойной кислоты



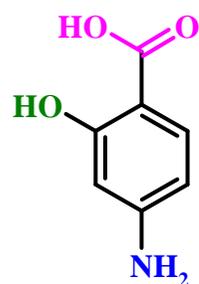
новокаин



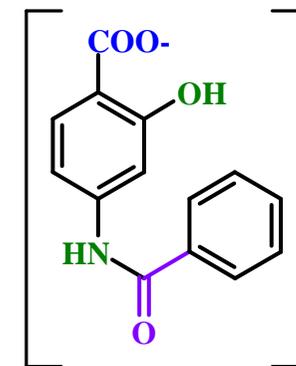
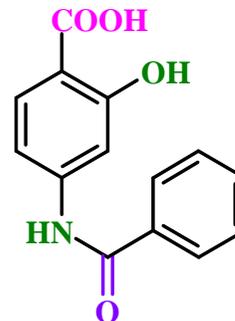
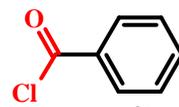
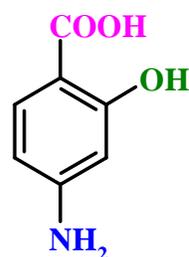
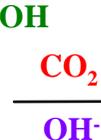
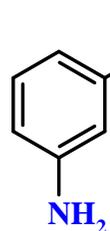
анестезин



ксикаин (лидокаин)



ПАСК –
противо-
туберку-
лезный
препарат



Ca^{2+}

2

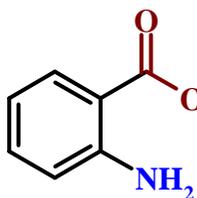
БЕПАСК

Получение: карбоксилированием мета-аминофенолята натрия по **Кольбе**

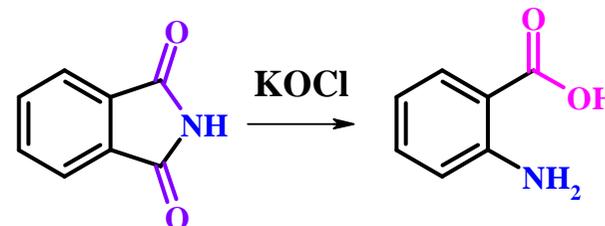
Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты

Химические свойства ароматических карбоновых кислот

Отдельные представители: антраниловая кислота

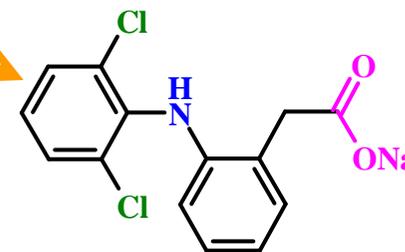
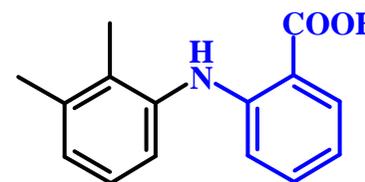
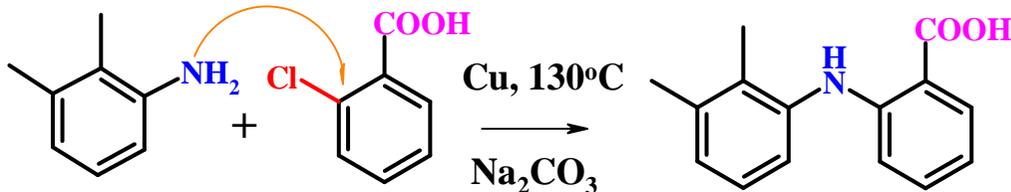


Получение из фталимида по Гофману:



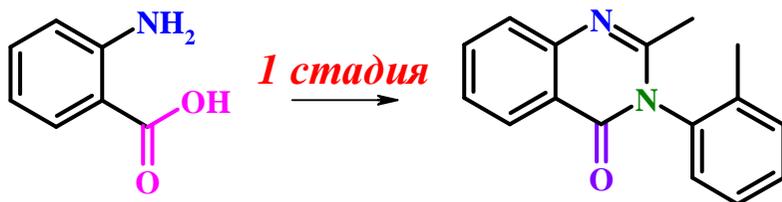
Аромат земляники: парфюмерия, пищевпром (вино *Изабелла*, *Лидия*)

Мефенаминовая кислота – эффективный нестероидный анальгетик, противовоспалительное средство, также ее Na соль применяется для лечения пародонтоза и стоматитов



Диклофенак натрия
(*вольтарен*)

Антраниловая кислота входит в список *прекурсоров наркотических средств*, т.к.:



Метаквалон, сильное снотворное с выраженным эффектом привыкания, запрещен в ряде стран

Органическая химия (11) – полиядерные ароматические углеводороды

