

Тема 14: Непредельные, ароматические и дикарбоновые карбоновые кислоты

1. Непредельные карбоновые кислоты
2. Двухосновные карбоновые кислоты
3. Ароматические карбоновые кислоты

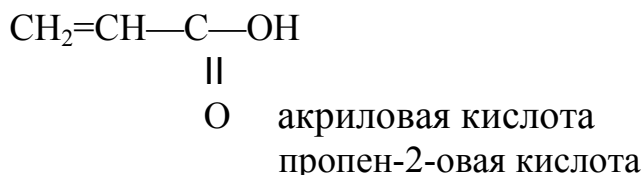
1. Непредельные карбоновые кислоты

Непредельные карбоновые кислоты являются производными непредельных углеводородов. Строение их отличается тем, что в соединенном с карбоксильной группой углеводородном радикале имеются кратные связи. Наибольшее значение имеют непредельные кислоты с кислотами с двойными связями. Среди них особое место благодаря некоторым специфическим особенностям химического поведения занимают α,β -ненасыщенные кислоты. Этим они отличаются от непредельных карбоновых кислот с двойной связью, удаленной от карбоксильной группы на одно или более метиленовых звеньев, которые проявляют классические свойства алкенов и карбоновых кислот.

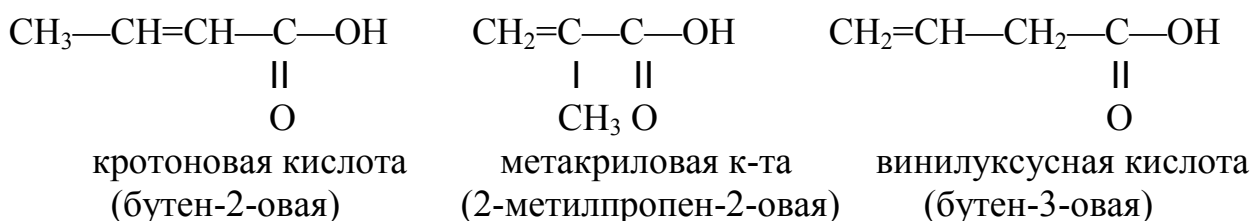
Номенклатура и изомерия

Для наименования непредельных кислот чаще всего применяют тривиальные названия.

Простейшей α,β -ненасыщенной монокрбоновой кислотой, содержащей двойную связь, является **акриловая кислота**:



Следующие за ней кислоты содержат четыре углеродных атома и существуют уже в виде трех изомеров:



В скобках даны названия кислот по международной заместительной номенклатуре. Эти названия производятся как прилагательные от заместительного названия непредельного углеводорода с таким же углеродным скелетом (цифрой 1 обозначается углерод карбоксильной группы).

Изомерия непредельных кислот обусловлена изомерией углеродного скелета (кротоновая и метакриловая кислоты) и изомерией положения двойной связи по отношению к карбоксилу (кротоновая и винилуксусная кислоты).

Непредельным кислотам с двойной связью, так же как и этиленовым углеводородам, свойственна еще и геометрическая, или *цис-транс* изомерия. *Цис*- и *транс*-изомеры могут иметь совершенно разные тривиальные названия (см. таблицу):

Таблица – Номенклатура ненасыщенных карбоновых кислот

Тривиальное название	Формула	Название по ИЮПАК
Акриловая	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$	Пропеновая
Метакриловая	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	2-метилпропеновая
Кротоновая	<i>транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOOH}$	<i>Транс</i> -бутен-2-овая
Изокротоновая	<i>цис</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOOH}$	<i>Цис</i> -бутен-2-овая
Винилуксусная	$\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{COOH}$	бутен-3-овая
....		...
Олеиновая	<i>цис</i> - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Элаидиновая	<i>транс</i> - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Линолевая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	

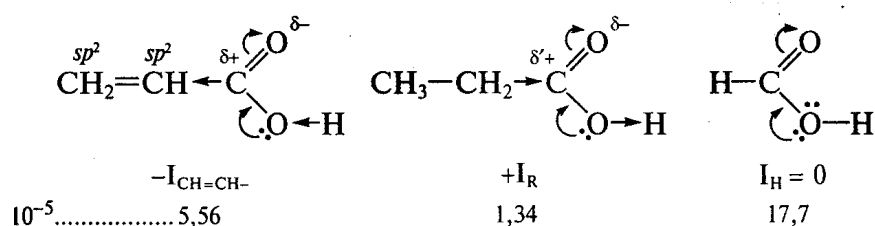
Более 30% карбоновых кислот в липидном составе биологических мембран включают непредельные кислоты C_{20} — C_{22} . В живых организмах высшие ненасыщенные карбоновые кислоты существуют исключительно в виде *цис*-изомеров. Так, жидкая олеиновая кислота представляет собой *цис*-изомер и широко распространена вопреки энергетически более устойчивому *транс*-изомеру — элаидиновой кислоте.

Способы получения непредельных карбоновых кислот основаны на уже известных методах введения в молекулу карбоксильной группы или образования двойной связи в карбоновой кислоте. Так, можно получать соединения этого типа дегидрогалогенированием α -галогенокислот или дегидратацией оксикислот, а также оксинитрилов с последующим гидролизом нитрила до карбоновой кислоты и т. п.

Особенности химических свойств. Ненасыщенные кислоты содержат кратную связь и карбоксильную группу, поэтому в ряду этих соединений сохраняются все свойства, как карбоновых кислот, так и непредельных соединений, а также проявляется специфика, вызванная присутствием обеих функций в одной молекуле и их взаимным влиянием.

Кислотные свойства. У ненасыщенных карбоновых кислот кислотные свойства несколько повышены по сравнению с насыщенными.

Особенно это касается $\alpha\beta$ -ненасыщенных кислот. Причина повышения кислотных свойств ненасыщенных кислот состоит в присутствии слабого отрицательного индукционного эффекта ненасыщенного радикала. Этот эффект связан с повышенной электроотрицательностью атомов углерода кратных связей, которые находятся в состоянии sp^2 - или sp -гибридизации. В связи с этим возникает момент отрицательного индуктивного влияния, приводящий к увеличению частичного положительного заряда на карбоксильном атоме углерода. Это, в свою очередь, усиливает мезомерный эффект p, π -сопряжения в карбоксильной группе, увеличивает полярность связи $O-H$ и облегчает отщепление протона.

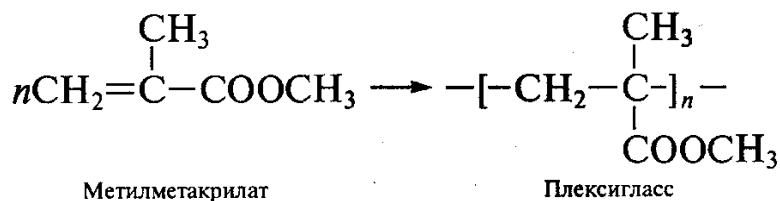


То, что повышение кислотных свойств ненасыщенных кислот — результат индуктивного влияния, показывает быстрое уменьшение констант ионизации по мере удаления винильного радикала от карбоксильной группы (индукционный эффект быстро затухает по цепи простых связей). Уже на расстоянии в два метиленовых звена кислотные свойства оказываются близки к таковым у уксусной кислоты (значение K_a для пентен-4-овой кислоты близко к уксусной - 2,11). Однако тот факт, что непредельная акриловая кислота оказывается заметно слабее муравьиной кислоты, показывает, что это влияние неабсолютное. Повышенная ЭО атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации в винильном радикале, лишь уменьшает общеизвестные электронодонорные свойства углеводородных радикалов:



Непредельные карбоновые кислоты, подобно насыщенным, способны образовывать различные производные (галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры) в реакциях нуклеофильного замещения или другими непрямыми методами синтеза. Среди производных заслуживают внимания сложные эфиры $\alpha\beta$ -ненасыщенных кислот, которые служат мономерами в реакциях полимеризации. В частности, метиловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат) полимеризуется, образуя **плексигласс**. Этот полимерный продукт широко

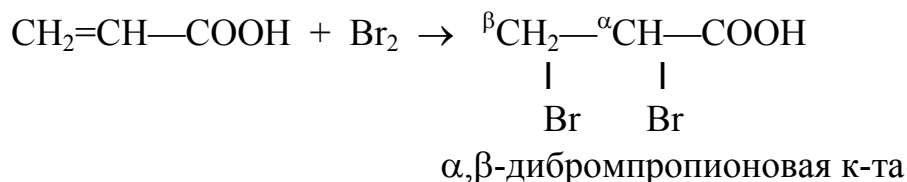
применяется в консервировании биопрепаратов, изготовлении покрытий, органических стекол, бытовых и промышленных изделий.



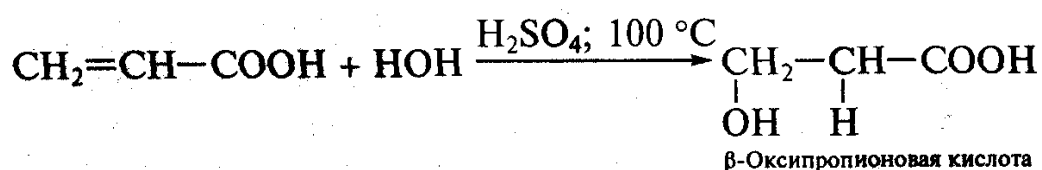
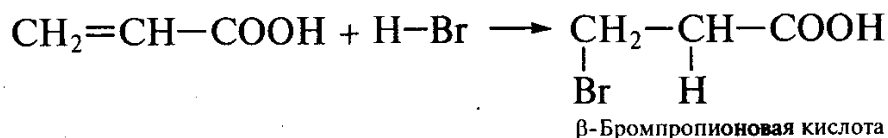
Реакции ненасыщенных кислот как непредельных соединений.

Подобно соединениям этиленового ряда, ненасыщенные кислоты склонны к реакциям присоединения, окисления и полимеризации.

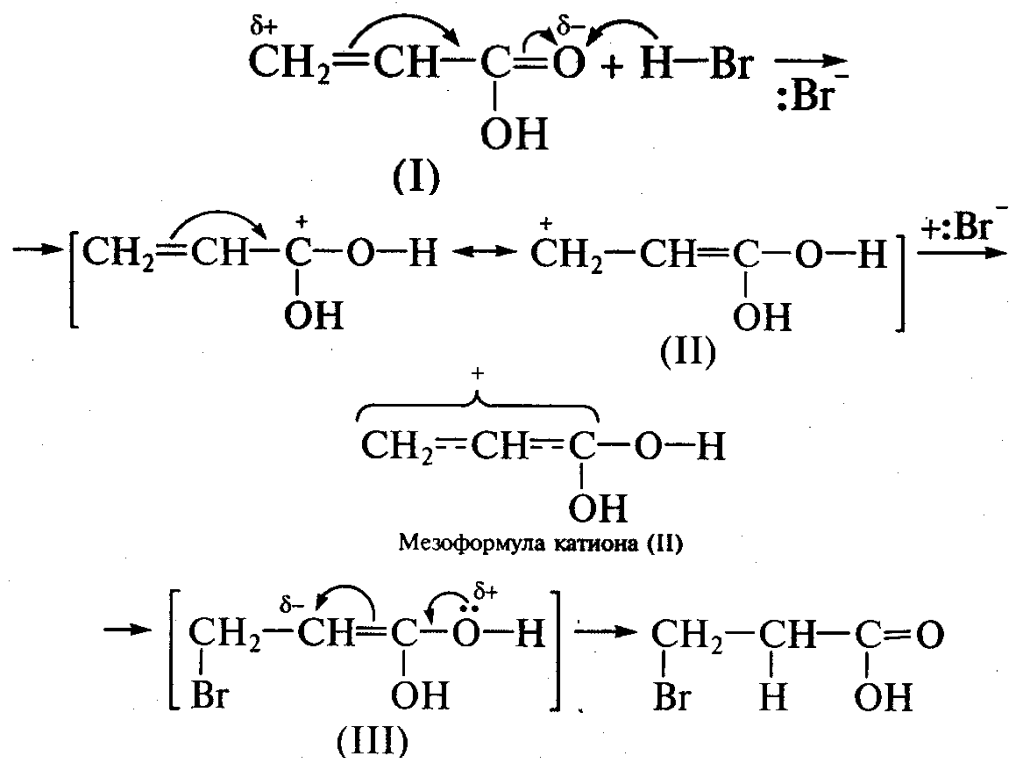
Реакции присоединения. В реакциях электрофильного присоединения (присоединение галогенов, галогеноводородов, воды), реакционная способность непредельных кислот, особенно α -ненасыщенных, понижена из-за электроноакцепторного действия карбоксильной группы (отрицательный индукционный эффект вызванный дефицитом электронов на карбоксильном углероде). Оттягивая электронную плотность на себя, карбоксильная группа обедняет электронами двойную связь, препятствуя тем самым взаимодействию π -электронного облака с электрофильным реагентом. Действительно, реакция бромирования, например, идет медленнее с акриловой кислотой, чем с этиленом:



При этом у $\alpha\beta$ -ненасыщенных кислот карбоксильная группа влияет на направление присоединения. Общая тенденция в реакциях присоединения такова, что в случаях взаимодействия с несимметричным реагентом водород присоединяется к α -углероду, а другой остаток реагента – к β -углеродному атому. Другими словами, присоединение галогеноводородов, воды и некоторых других соединений идет против правила Марковникова.



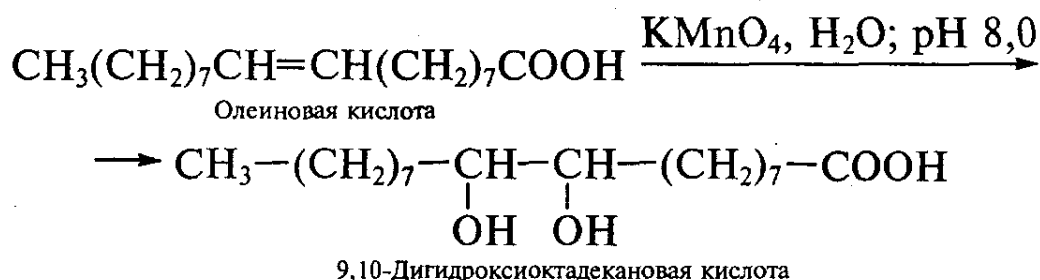
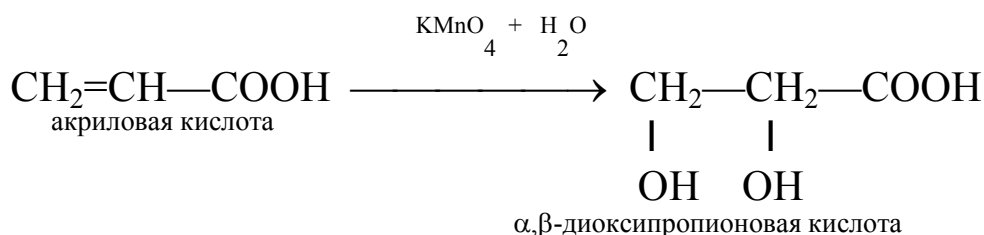
Причина подобного направления реакции состоит в действии эффекта π -сопряжения в молекулах $\alpha\beta$ -ненасыщенных кислот (I). При этом электронная плотность в общем электронном облаке смещена к карбонильному кислороду. В результате протон, первым атакующий молекулу непредельной кислоты, присоединяется к карбонильному кислороду. При этом образуется резонансно-стабилизированный катион (II), в котором положительный заряд оказывается на крайнем атоме углерода. Туда на последней стадии и направляется оставшийся нуклеофил (анион). Другими словами, $\alpha\beta$ -ненасыщенная кислота представляет собой сопряженную диеновую систему, особенностью которой, как известно, является возможность присоединения по краям сопряженной системы, в 1,4-положении (III).



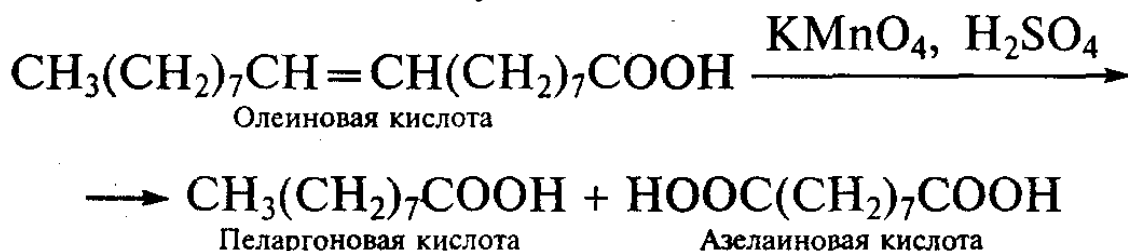
Образующийся при таком присоединении продукт (III) неустойчив и перегруппировывается с перемещением протона к α -углеродному атому, при этом вновь образуется карбонильная группа.

Реакции с бромом и иодом очень важны для качественного и количественного определения непредельных кислот. При взаимодействии с последними растворы этих галогенов теряют свою бурую окраску (обесцвечиваются), и это служит качественной реакцией на непредельные кислоты. Прибавляя растворы брома или иода до прекращения обесцвечивания, можно добиться полного насыщения всех кратных связей и по количеству израсходованного галогена определить количество кратных связей; *на каждый моль кислоты с одной двойной связью расходуется 1 моль брома или иода.*

Реакции окисления. Они протекают аналогично алкенам. При обработке непредельной кислоты мягким окислителем — перманганатом калия в щелочной среде (реакция Вагнера) или пероксидом водорода в муравьиной кислоте — осуществляется гидроксилирование: Например:



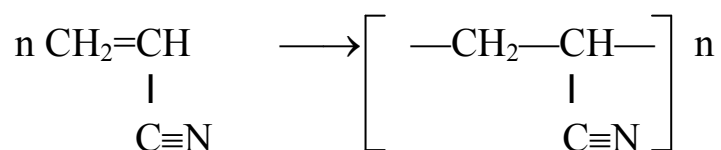
Под действием жесткого окислителя двойная связь рвется с образованием из осколков молекулы кислот и/или кетонов:



Отдельные представители непредельных одноосновных кислот

Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$.

Представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом; [$T_{\text{кип.}}$ 140 °C; $T_{\text{пл.}}$ 13 °C; $d^{16}=1,062$]. Большое значение имеют эфиры акриловой кислоты, применяемые в производстве пластических масс. Нитрил акриловой кислоты — акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ применяют в производстве одного из видов синтетического каучука (СКН). В присутствии катализаторов акрилонитрил полимеризуется с образованием высокомолекулярной смолы полиакрилонитрила:



Из полиакрилонитрила получают синтетическое волокно нитрон (или орлон) — один из видов искусственной шерсти. В текстильной

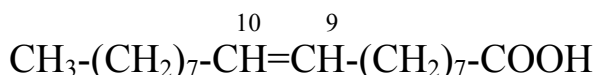
промышленности его используют как непосредственно, так и в комбинации с др. волокнами – для выработки трикотажа, костюмных и различных технических тканей.

Метакриловая кислота (α -метилакриловая).

Ее формула $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$. Представляет собой бесцветную жидкость с менее резким запахом, чем у акриловой кислоты; ($T_{\text{кип.}} = 161^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = 15^\circ\text{C}$, $d = 1,015$). Ценным продуктом является метиловый эфир метакриловой кислоты, применяемый для получения пластических масс (органического стекла).

Высшие непредельные кислоты

Наиболее важна олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Она имеет нормальную цепь и по числу углеродных атомов соответствует предельной стеариновой кислоте, но в связи с наличием одной двойной связи содержит на два атома водорода меньше. Двойная связь находится между 9-м и 10-м углеродными атомами. Таким образом, строение олеиновой кислоты выражается формулой



В очищенном виде олеиновая кислота – маслянистая жидкость; ($T_{\text{кип.}} 223^\circ\text{C}$ (при 10мм), $T_{\text{пл.}} 14^\circ\text{C}$, $d^{20} = 0,898$).

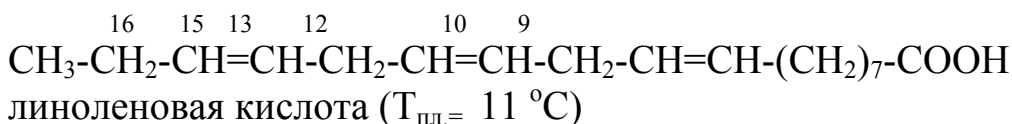
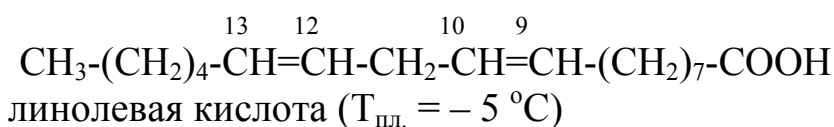
В виде эфира с глицерином олеиновая кислота входит в состав почти всех жиров животного и растительного происхождения и может быть выделена при их гидролизе. Особенно высоко содержание олеиновой кислоты в оливковом («прованском») масле – до 80 %.

Присоединяя по месту двойной связи водород (в присутствии катализаторов Ni, Pt), олеиновая кислота превращается в стеариновую кислоту: $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$

Калиевые и натриевые соли олеиновой кислоты (мыла) применяют в технике, например для мытья шерсти и др.

Такое же число углеродных атомов, как у стеариновой и олеиновой кислот, и нормальную цепь имеют две важные, еще более непредельные (по сравнению с олеиновой) кислоты – линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (две двойные связи) и линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (три двойные связи).

Они имеют следующее строение:



Обе кислоты в виде эфира с глицерином, подобно олеиновой кислоте, входят в состав многих растительных масел. Особенно много их в т.н. высыхающих маслах; например, в льняном масле – до 25 % линолевой и до 58 % линоленовой кислоты (линолевая и линоленовая кислоты – незаменимые высоконепредельные кислоты жиров, необходимы для профилактики и лечения склероза сосудов и гипертонии).

2 Двухосновные карбоновые кислоты

Двухосновные карбоновые кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы, и поэтому их называют также *дикарбоновыми* кислотами. Различают предельные и непредельные двухосновные кислоты; первые являются производными предельных углеводородов, вторые – непредельных и содержат в молекулах двойные или тройные связи между углеродными атомами.

Наибольший интерес представляют предельные двухосновные кислоты с неразветвленной цепью углеродных атомов.

Названия двухосновных кислот, так же как и одноосновных, производят от названий природных продуктов, в которых та или иная кислота была впервые обнаружена.

Гомологический ряд двухосновных предельных кислот возглавляет щавелевая кислота (табл.). Далее идет наращивание числа метиленовых звеньев, разделяющих две карбоксильные группы.

Таблица – Номенклатура дикарбоновых кислот предельного ряда

Щавелевая	HOOC - COOH	Этандиовая
Малоновая	HOOC- CH ₂ - COOH	Пропандиовая
Янтарная	HOOC-(CH ₂) ₂ - COOH	Бутандиовая
Глутаровая	HOOC- (CH ₂) ₃ - COOH	Пентандиовая
Адипиновая	HOOC- (CH ₂) ₄ - COOH	Гександиовая

По международной заместительной номенклатуре названия двухосновных кислот производят от названий углеводородов, имеющих такое же число углеродных атомов, как и цепь в молекуле кислоты, *включая углеродные атомы обеих карбоксильных групп*; к названию углеводорода добавляют окончание –*диовая* и слово *кислота*. Щавелевая кислота по заместительной номенклатуре – *этандиовая кислота*, малоновая – *пропандиовая*, янтарная – *бутандиовая*, глутаровая – *пентандиовая* и т. д. Эти названия мало употребительны и встречаются главным образом в справочной литературе.

Щавелевая кислота – единственная двухосновная кислота в которой две карбоксильные группы непосредственно соединены друг с другом

(находятся рядом, т.е. в положении 1,2, или, иначе, α -положении). В углеродной цепи малоновой кислоты две карбоксильные группы уже разделены одним углеродным атомом (т.е. находятся в положении 1,3, или в β -положении друг к другу) и т.д. Взаимное расположение карбоксильных групп существенно сказывается на ряде свойств двухосновных кислот.

Свойства двухосновных кислот

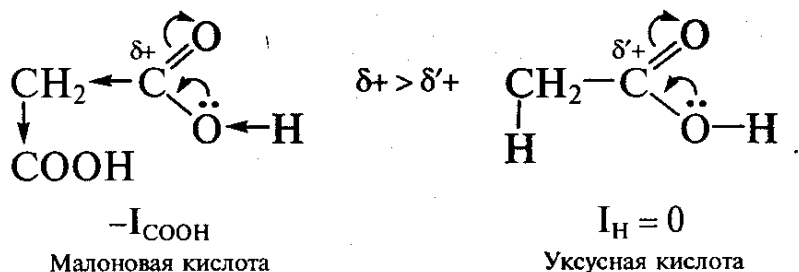
Физические свойства. Дикарбоновые кислоты – твердые кристаллические вещества. Низшие кислоты заметно растворимы в воде и в незначительной степени растворяются в органических растворителях. Растворимость в воде у них выше, чем у монокрбоновых кислот с близкой молекулярной массой, благодаря большему числу полярных групп. Дикарбоновые кислоты образуют также больше межмолекулярных водородных связей, поэтому $T_{пл}$ у них выше, чем у монокрбоновых. Они не обладают неприятным запахом, характерным для низкомолекулярных одноосновных кислот, так как большее число водородных связей приводит к более низкому давлению пара.

Химические свойства. По химическим свойствам двухосновные кислоты аналогичны одноосновным, но имеют ряд отличительных особенностей, обусловленных наличием в молекулах двух карбоксильных групп и их взаимным влиянием.

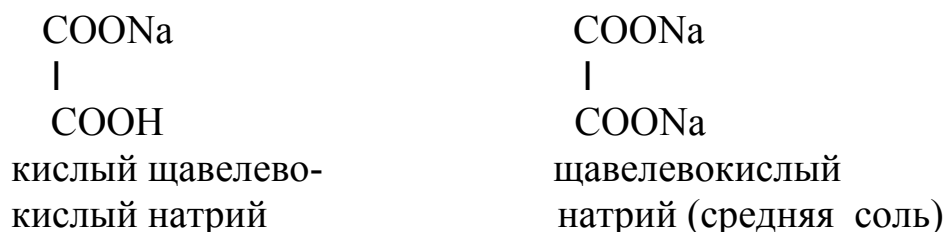
Кислотные свойства. У дикарбоновых кислот по сравнению предельными одноосновными кислотами повышены кислотные свойства. Причиной этой является не только дополнительная диссоциация по второй карбоксильной группе. На самом деле ионизация второго карбоксила протекает значительно труднее и вклад в кислотные свойства второй константы едва заметен. Электроноакцепторная группа, как известно, вызывает увеличение кислотных свойств карбоновых кислот, так как повышение δ^+ на карбоксильном атоме углерода способствует усилению мезомерного эффекта $p\pi$ -сопряжения, что, в свою очередь усиливает поляризацию связи O—H и облегчает ее диссоциацию. Этот эффект выражен тем больше, чем ближе друг к другу расположены карбоксильные группы.

Так щавелевая кислота весьма сильная кислота ($K_{дисс.}=5,9 \cdot 10^{-2}$ (по первой ступени)), тогда как одноосновная уксусная кислота (тоже с двумя углеродными атомами) во много раз более слабая ($K=1,76 \cdot 10^{-5}$). Диссоциация двухосновных кислот по второй ступени идет намного труднее, чем по первой (у щавелевой кислоты $K=6,4 \cdot 10^{-5}$). Сила двухосновных кислот зависит от взаимного расположения карбоксильных групп в углеродной цепи: чем они более удалены друг от друга, тем кислота слабее. Поэтому щавелевая кислота (с карбоксильными группами

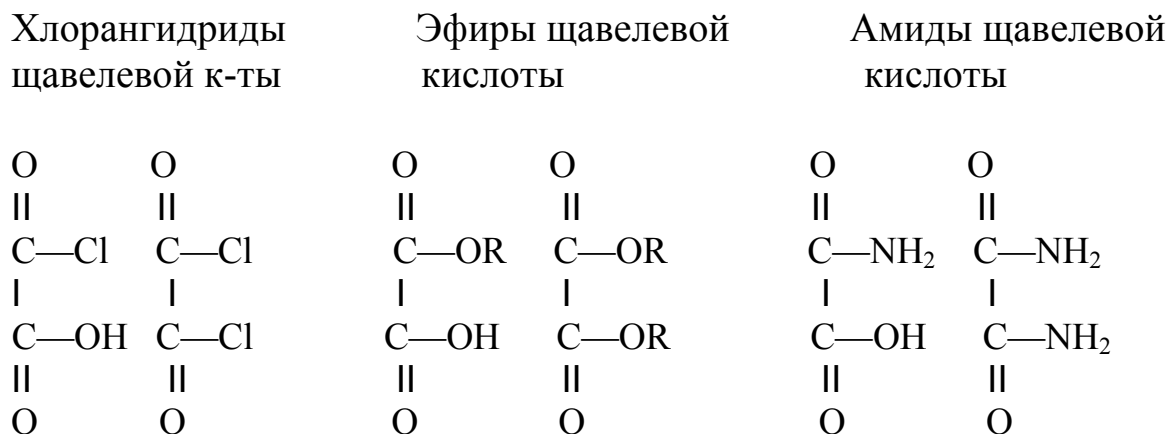
в α -положении) является наиболее сильной двухосновной кислотой. Поэтому токсичность щавелевой кислоты связана, прежде всего, с ее высокой кислотностью, величина которой приближается к таковой у минеральных кислот. Учитывая индуктивный характер влияния, понятно, что в гомологическом ряду дикарбоновых кислот кислотные свойства резко убывают по мере удаления карбоксильных групп друг от друга:



Двухосновные кислоты могут образовывать соли в результате замещения на металл либо в одной, либо в обеих карбоксильных группах и поэтому дают два ряда солей: кислые и средние соли. Например:

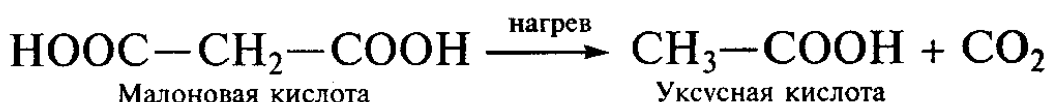
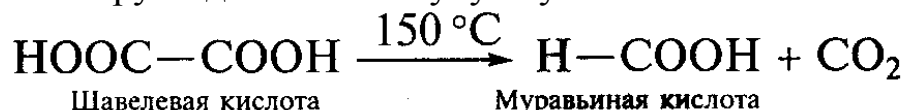


Функциональные производные двухосновных кислот. Так же как и в одноосновных кислотах, гидроксил в карбоксильных группах двухосновных кислот может быть замещен различными атомами или группами. Такое замещение может произойти либо только в одной, либо в обеих карбоксильных группах, и поэтому существуют два ряда производных двухосновных кислот: *неполные* и *полные* галогенангидриды, сложные эфиры, амиды и т.д. Например:

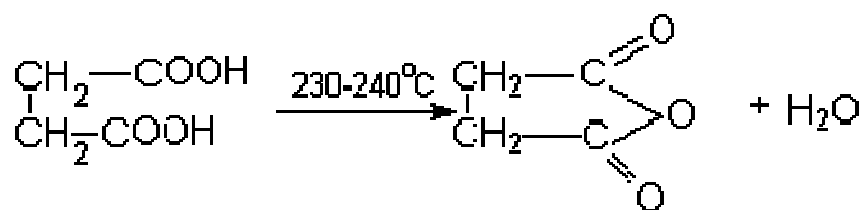


Отношение к нагреванию. Специфической особенностью дикарбоновых кислот является отношение к нагреванию. Продукты, получаемые в каждом случае, зависят от взаимного расположения двух карбоксильных групп.

• **Щавелевая** и **малоновая** кислоты подвергаются декарбоксилированию при нагревании до температуры, близкой к плавлению: тесное соседство двух одноименно заряженных карбоксильных групп делает молекулу неустойчивой:



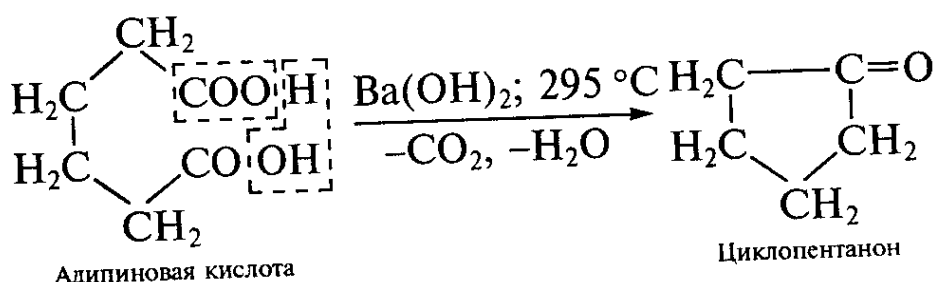
• **Янтарная** и **глутаровая** кислоты, как имеющие более устойчивые молекулы, уже не отщепляют CO_2 , но подвергаются внутримолекулярной дегидратации с образованием, соответственно, пяти- и шестичленных циклических внутримолекулярных ангидридов:



янтарный ангидрид

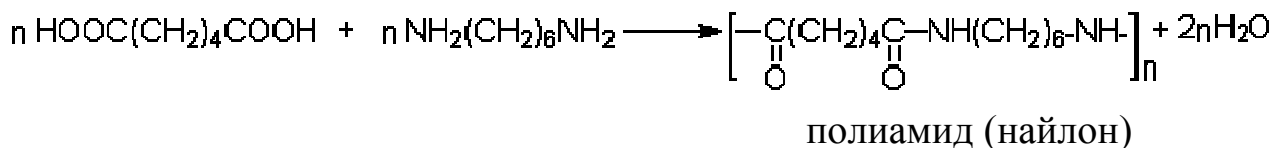
Обычные ангидриды, образованные из двух молекул кислоты (как в ряду монокарбоновых кислот), в этом случае не образуются. Циклические ангидриды проявляют те же самые свойства, что и любые ангидриды монокарбоновых кислот.

• **Адипиновая** кислота не образует достаточно устойчивого ангидрида, так как семичленный цикл, который должен был при этом образоваться, неустойчив. Зато при нагревании в присутствии оснований, например гидроксида бария, адипиновая кислота превращается в циклический кетон — циклопентанон.

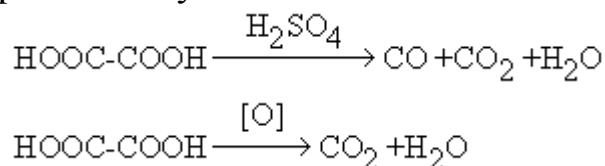


Поликонденсация. Дикарбоновые кислоты способны вступать в реакции поликонденсации с диаминами или многоатомными спиртами с образованием полиамидов или полиэфиров и выделением простых

молекул: воды, спиртов и т.п. Известный пример подобной реакции – получение полиамидного волокна (найлона 66) из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:

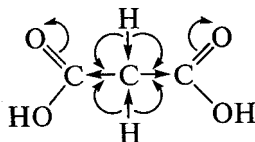


Отношение к окислителям. Среди двухосновных кислот очень легко окисляется щавелевая кислота, количественно превращаясь при этом в диоксид углерода и воду:



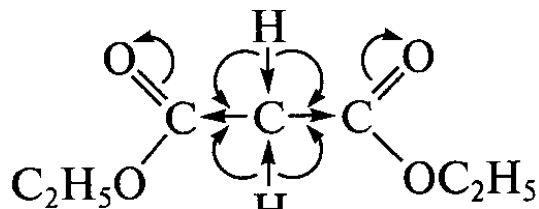
Реакция настолько чувствительна, что ее используют в объемном анализе для установления титров растворов перманганата калия; щавелевая кислота встречается в природе в виде кислой калиевой соли и содержится в кислице, щавеле, ревене.

Синтезы с малоновым эфиром. Малоновая кислота обнаруживает еще одну, помимо способности к декарбоксилированию, специфическую особенность, обусловленную электроноакцепторным влиянием карбоксильных групп. В малоновой кислоте высокой подвижностью обладают α -водородные атомы метиленовой группы. Поляризация C—H-связей возрастает под действием отрицательного индукционного эффекта соседних карбоксильных групп и изомерного эффекта $\delta\pi$ -сопряжения:

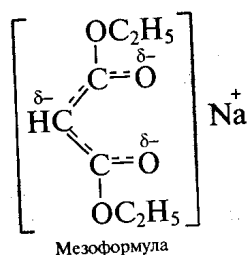
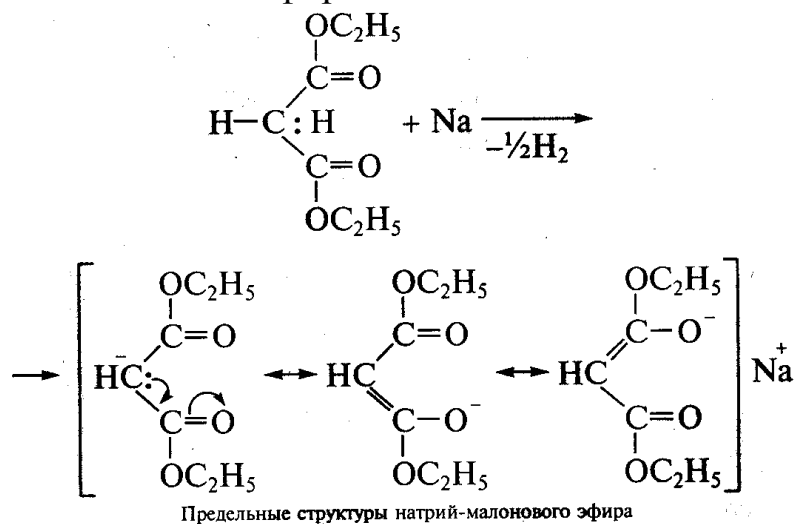


Водородные атомы настолько подвижны, что могут замещаться на металл, например при действии металлического натрия. Однако совободной кислотой это превращение невозможно, так как водородные атомы карбоксильных групп значительно подвижнее и замещаются в первую очередь.

Заместить α -водородные атомы метиленовой группы на натрий можно, лишь защитив карбоксильные группы от взаимодействия, что позволяет сделать полная этерификация малоновой кислоты. Чаще всего для этих целей используют диэтиловый эфир малоновой кислоты, который называют просто малоновым эфиром:

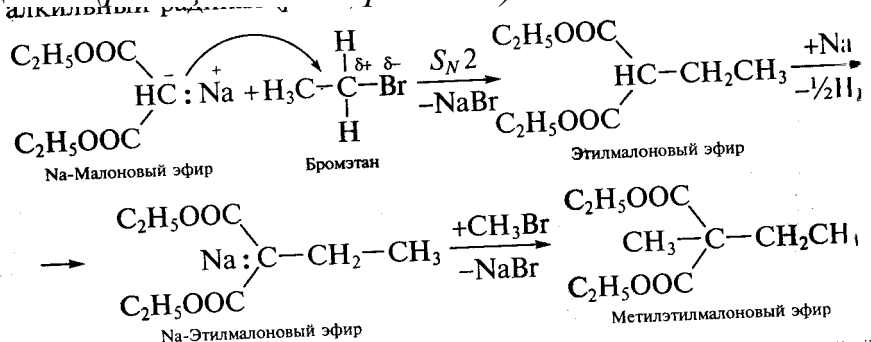


Малоновый эфир при взаимодействии с натрием, отщепляя водород, образует натрий-малоновый эфир:



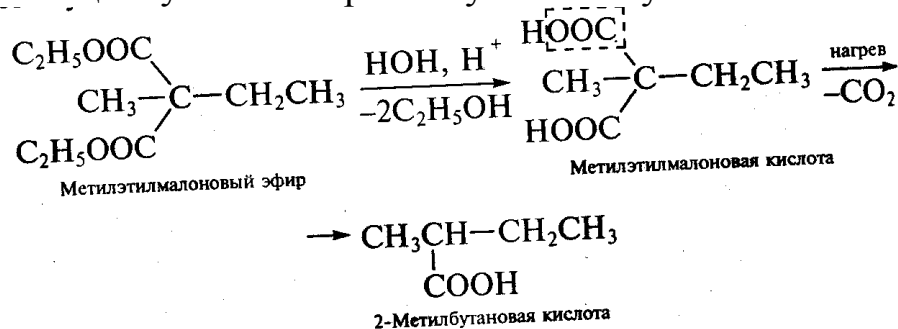
Анион Na-малонового эфира стабилизирован сопряжением неподеленной электронной пары углерода с π -электронами связей $\text{C}=\text{O}$.

Na-Малоновый эфир как нуклеофил легко вступает во взаимодействие с разнообразными молекулами, содержащими электрофильный центр, например с галогеналканами, которые в ходе реакции нуклеофильного замещения вводят в малоновый эфир алкильный радикал (реакции алкилирования):

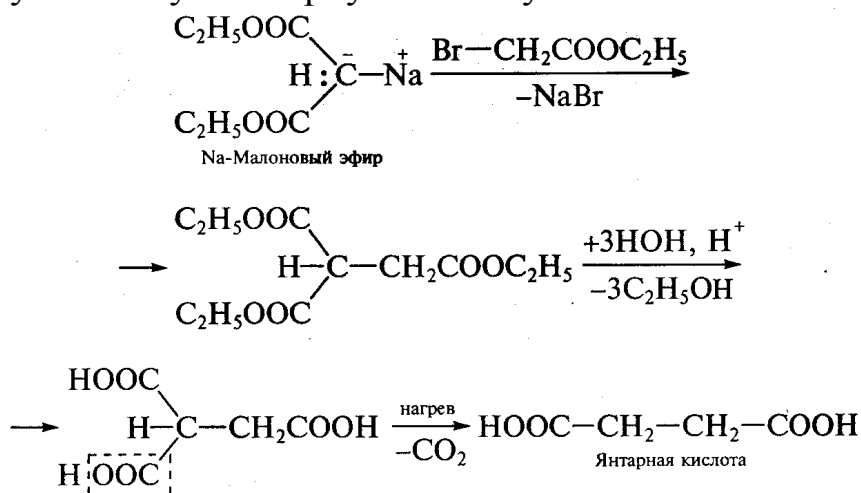


Алкилирование можно продолжить, заместив еще один водород на натрий и подвергнув полученный Na-этилмалоновый эфир повторному алкилированию. Эти реакции в сочетании с возможностью

декарбоксилирования свободной малоновой кислоты открывают широкие перспективы для синтеза разнообразных соединений и в первую очередь карбоновых кислот. Так, после гидролиза полученного выше метилэтилмалонowego эфира и его последующего декарбоксилирования получают замещенную монокарбоновую кислоту:



Синтезы с малоновым эфиром легко планируются. Зная, что в конечном продукте от малоновой кислоты остается фрагмент $-\text{CH}_2-\text{COOH}$, подбирают алкилирующие агенты, содержащие радикалы необходимого строения и размера. С помощью малонowego эфира можно синтезировать дикарбоновые кислоты. Для этого алкилирующий агент должен содержать карбоксильную группу, но не в свободном виде (иначе произойдет гидролиз Na-производного), а в форме эфира. Так, алкилируя Na-малонový эфир этиловым эфиром бромуксусной кислоты, после гидролиза продукта и последующего декарбоксилирования получают двухосновную янтарную кислоту:

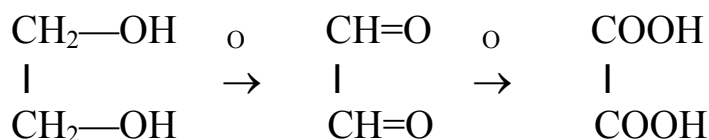


Способы получения двухосновных кислот

Синтезы двухосновных кислот аналогичны синтезам одноосновных кислот.

Окисление двухатомных спиртов (гликолей)

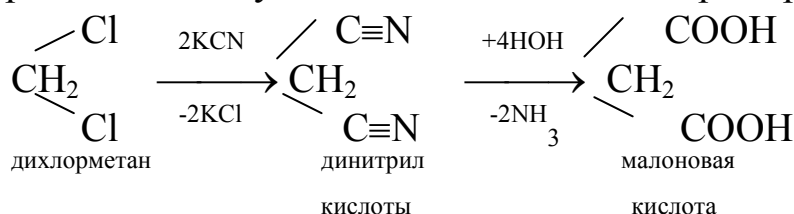
Гликоли с двумя первичными спиртовыми группами окисляются в двухосновные кислоты. В качестве одного из промежуточных продуктов образуются диальдегиды. Например:



Кислоты, полученные этим способом, содержат то же число углеродных атомов, что и исходный гликоль.

Гидролиз нитрилов

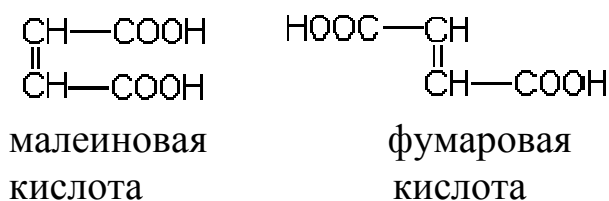
При действии солей синильной кислоты на дигалогенпроизводные образуются динитрилы двухосновных кислот; последние при гидролизе превращаются в двухосновные кислоты. Например:



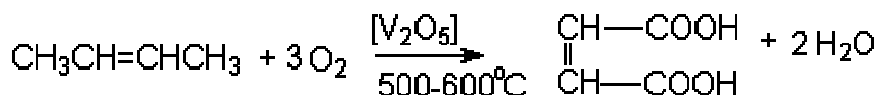
Таким образом, получаются кислоты с большим числом углеродных атомов, чем в исходном дигалогенпроизводном (наращивание цепи).

Ненасыщенные дикарбоновые кислоты

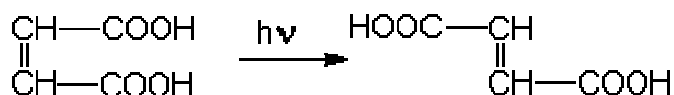
Важнейшими из соединений этого ряда являются малеиновая кислота и фумаровая кислота, которые относятся друг к другу как *цис*- и *транс*- изомеры.



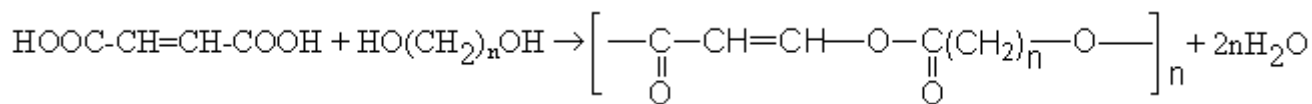
Малеиновая кислота получается каталитическим паровым окислением бензола и бутена-2.



Фумаровая кислота получается фотохимической изомеризацией малеиновой кислоты.



Фумаровая и малеиновая кислоты могут использоваться в качестве сырья для получения полиэфирных волокон.



3 Ароматические карбоновые кислоты

Ароматические карбоновые (аренкарбоновые) кислоты содержат карбоксильную группу в ароматическом кольце или боковой цепи. По количеству карбоксильных групп различают моно-, ди- и поликарбоновые кислоты.

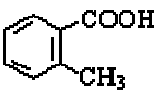
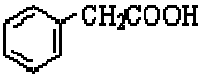
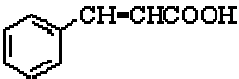
Ароматические кислоты, содержащие в молекулах одну карбоксильную группу, называются *одноосновными кислотами*, содержащие две карбоксильные группы — *двухосновными* и т. д.

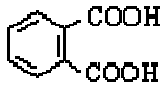
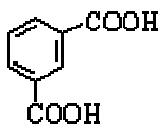
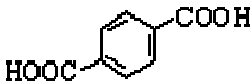
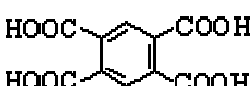
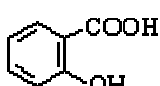
Карбоксильная группа в молекуле кислоты может находиться в бензольном ядре и в боковой цепи ароматического углеводорода.

- Если карбоксильная группа находится в бензольном ядре ароматической кислоты, название кислоты обычно производят от названия бензойной кислоты, указывая предварительно те группы, которые, кроме карбоксила, замещают атомы водорода в бензольном ядре. Так, кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{COOH}$ называется **нитробензойной**.
- Если карбоксильная группа находится в боковой цепи ароматического углеводорода, название ароматической кислоты обычно производят от названия соответствующей жирной кислоты. Например, кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—COOH}$ называют *фенилуксусной кислотой*. Многие ароматические кислоты имеют эмпирические наименования.

Примеры номенклатуры аренкарбоновых кислот и их замещенных приведены в таблице.

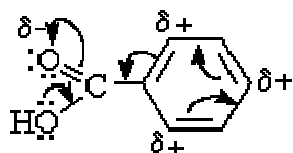
Таблица— Номенклатура ароматических карбоновых кислот

Формула	Тривиальное название	Систематическое название
	Бензойная	Бензолкарбоновая
	о-Толуиловая	2-Метилбензойная
	Фенилуксусная	Фенилэтановая
	Коричная	3-Фенилпропеновая

	Фталевая	о-Бензолдикарбоновая
	Изофталева	м-Бензолдикарбоновая
	Терефталева	п-Бензолдикарбоновая
	Тримеллитовая	1,2,4-Бензолтрикарбоновая
	Пиромеллитовая	1,2,4,5-Бензолтетракарбоновая
	Салициловая	2-Гидроксibenзойная
	Антраниловая	2-Аминобензойная

Физические свойства. Ароматические кислоты представляют собой твердые кристаллические вещества. Низшие гомологи несколько растворимы в воде и перегоняются с водяным паром. Ароматические кислоты хорошо растворимы в спирте и эфире.

Бензольное кольцо и карбоксильная группа образуют сопряженную систему. Карбоксильная группа действует как электроноакцептор (-I и – M-эффекты).



В результате аренкарбоновые кислоты превышают по кислотности насыщенные и α,β -непредельные карбоновые кислоты.

На силу аренкарбоновых кислот влияет природа и положение заместителя в ароматическом кольце. Это влияние согласуется с электронными эффектами заместителей.

Значения pK_a для замещенных бензойных кислот $X-C_6H_4-COOH$.

X	CH ₃	F	Cl	Br	I	OH	OCH ₃	NO ₂
Положение								
<i>мета</i>	4,24	3,86	3,83	3,81	3,86	4,08	4,09	3,45
<i>пара</i>	4,34	4,14	3,99	4,00	3,92	4,58	4,47	3,43

Для бензойной кислоты $pK_a=4,17$.

Таким образом, заместители, проявляющие –М- и –I-эффекты (NO₂), увеличивают кислотность, причем из *пара*-положения в большей степени, чем из *мета*-положения. Заместители с +М-эффектом, превышающим –I-эффект (OH, OCH₃), из *пара*-положения уменьшают, а из *мета*-положения увеличивают кислотность. Заместители с –I-эффектом, превышающим +М-эффект (галогены), увеличивают кислотность, причем из *мета*-положения в большей степени, чем из *пара*-положения.

При оценке влияния положения заместителя на кислотность следует иметь в виду, что *пара*-положение находится в сопряжении с карбоксильной группой, что обеспечивает влияние мезомерного эффекта заместителя, находящегося в этом положении, на кислотный центр. Из *мета*-положения М-эффект заместителя передается только на атомы углерода ароматического кольца.

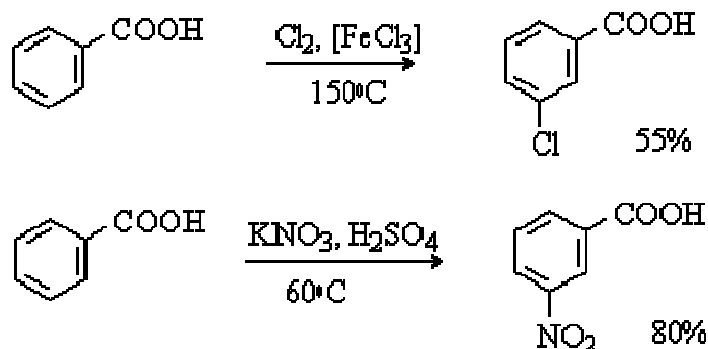
Химические свойства

Кислотные свойства

Реакции аренкарбоновых кислот по карбоксильной группе аналогичны соответствующим превращениям алифатических карбоновых кислот.

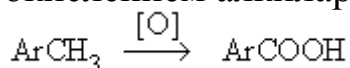
Реакции замещения в ароматическом кольце

Аренкарбоновые кислоты вступают в реакции с электрофилами с образованием продуктов электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галогенирования) в бензольном кольце. Реакции протекают в жестких условиях, заместитель вступает преимущественно в *мета*-положение к карбоксильной группе.



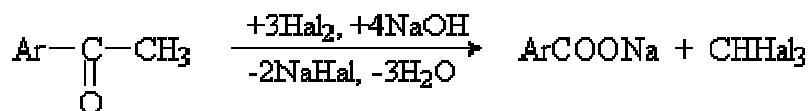
Способы получения ароматических кислот:

1) Реакции окисления. Аренкарбоновые кислоты, содержащие карбоксильную группу, связанную с ароматическим кольцом, получают окислением алкиларенов.

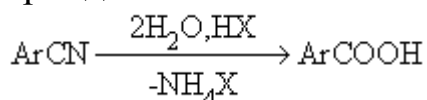


В качестве окислителей используют KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кислород в присутствии солей Co и Mn.

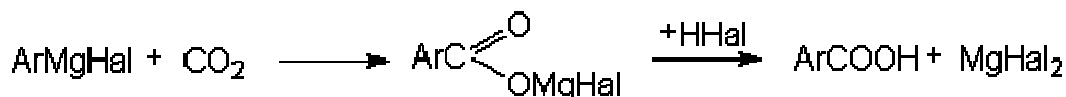
Метилкетоны также могут быть окислены в кислоты, лучше всего действием галогенов в щелочной среде (галоформная реакция):



2) Реакции гидролиза. Наиболее широко используют гидролиз нитрилов, которые могут быть получены из галогенаренов или солей арилдиазония:



3) Карбоксилирование магний- и литийорганических соединений



4) Карбоксилирование фенолятов (реакция Кольбе-Шмидта)



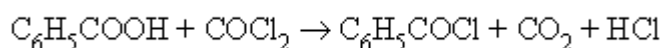
Важнейшие представители

Бензойная кислота – бесцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется. В промышленности ее получают окислением толуола кислородом в присутствии бензоатов Co и Mn. Обладает всеми свойствами монокарбоновых кислот. Используется как исходное вещество в синтезе красителей, душистых веществ, лекарственных препаратов. Обладает бактерицидными свойствами. Используется как консервант пищевых продуктов.

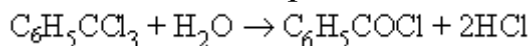
Бензоилхлорид – высококипящая бесцветная жидкость, лакриматор.

Бензоилхлорид получают:

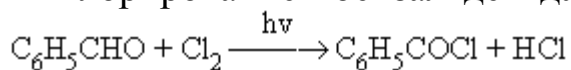
- из бензойной кислоты и фосгена



- неполным гидролизом бензтрихлорида



- хлорированием бензальдегида



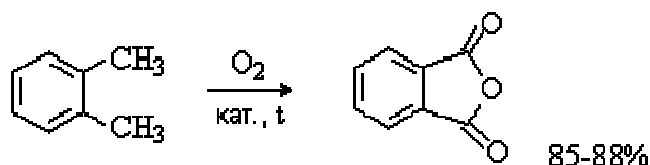
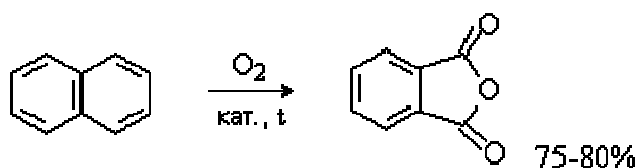
Используется как бензоилирующий агент. Хлорангидриды ароматических карбоновых кислот обладают большей устойчивостью к гидролизу, чем их алифатические аналоги.

Ароматические дикарбоновые кислоты

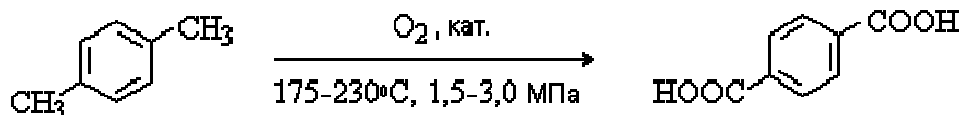
1. Методы получения

Основной метод получения – окисление диметиларенов.

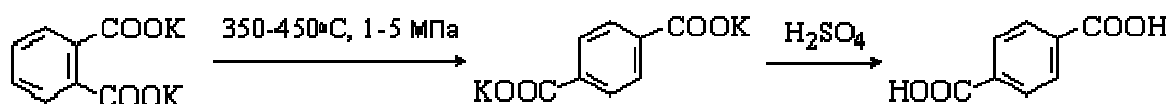
Фталевую кислоту в виде ангидрида в промышленности получают окислением о-ксилола или нафталина кислородом воздуха в присутствии катализаторов на основе V_2O_5 - TiO_2 при 350-400 $^\circ\text{C}$:



Терефталевую кислоту получают окислением п-ксилола кислородом в уксусной кислоте в присутствии солей Co и Mn:



Другой промышленный метод получения терефталевой кислоты – изомеризация дикалиевой соли о-фталевой кислоты:



Химические свойства арендикарбоновых кислот в основном аналогичны свойствам монокарбоновых кислот. Они дают все реакции, характерные для карбоксильной группы. Арендикарбоновые кислоты по первой ступени являются более сильными кислотами, чем монокарбоновые

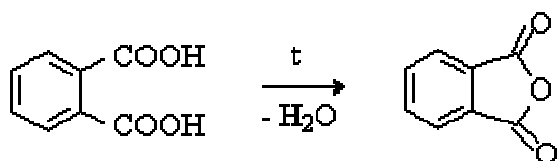
Таблица – pK_a аренкарбоновых кислот

Кислота	pK_{a1}	pK_{a2}
Бензойная кислота	4,17	-

Фталевая кислота	2,95	5,41
Изофталева кислота	3,46	4,46
Терефталевая кислота	3,51	4,82

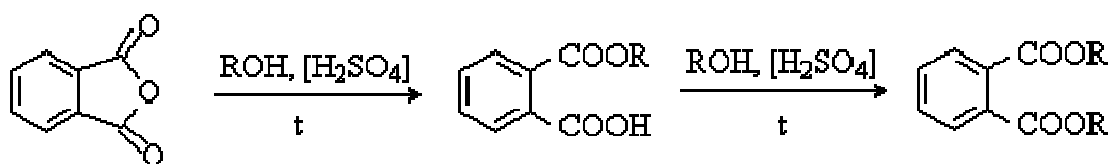
Важнейшие представители

Фталевая кислота – бесцветное кристаллическое вещество, мало растворима в воде. При нагревании в присутствии дегидратирующих агентов легко превращается во фталевый ангидрид:



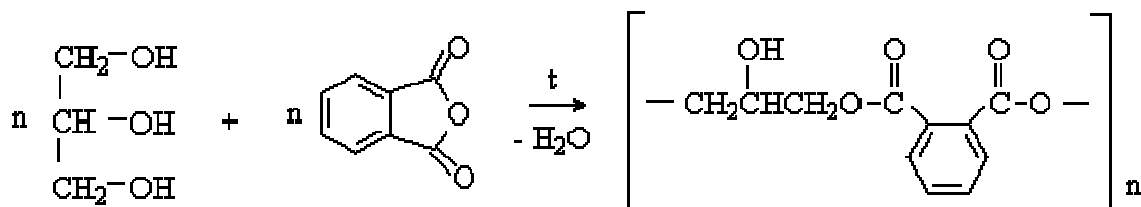
Практическое применение имеют производные фталевой кислоты – ангидрид, имид, сложные эфиры.

Фталевый ангидрид – бесцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется. При взаимодействии со спиртами в присутствии серной кислоты дает сложные моно- и диэфиры:

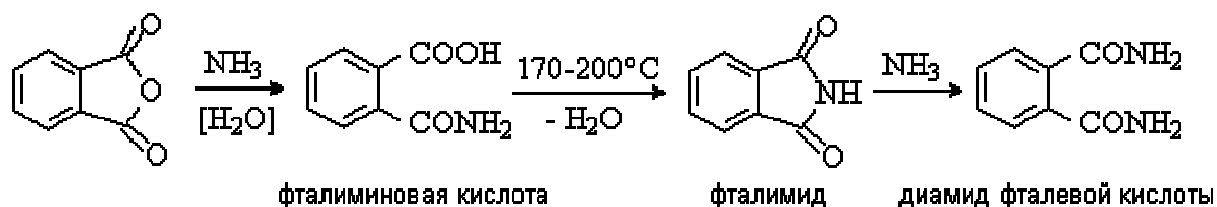


Диалкиловые эфиры фталевой кислоты (диалкилфталаты) используют как пластификаторы полимеров, высококипящие растворители, репелленты.

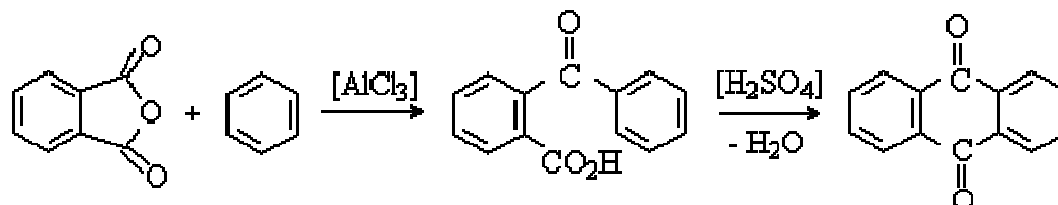
С многоатомными спиртами фталевый ангидрид образует полиэфиры. Например, на основе фталевого ангидрида и глицерина получают алкидные (глифталевые) смолы:



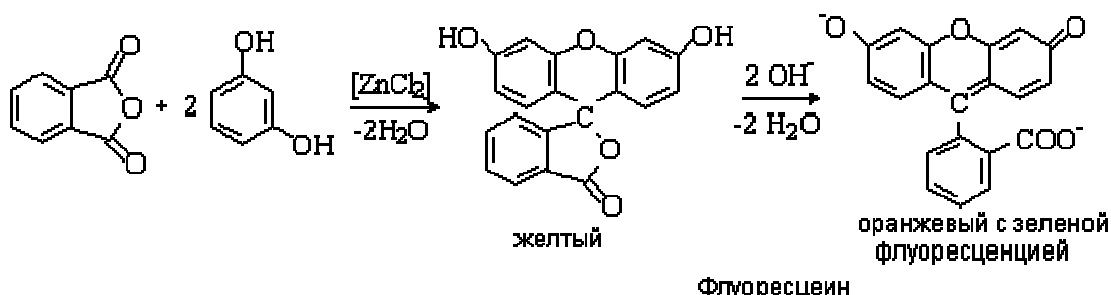
С аммиаком и первичными аминами фталевый ангидрид в зависимости от условий дает фталиминовую кислоту, фталимид или диамид фталевой кислоты:



Ацилирование фталевым ангидридом бензола и алкилбензолов приводит к о-ароилбензойным кислотам и далее к антрахинонам:

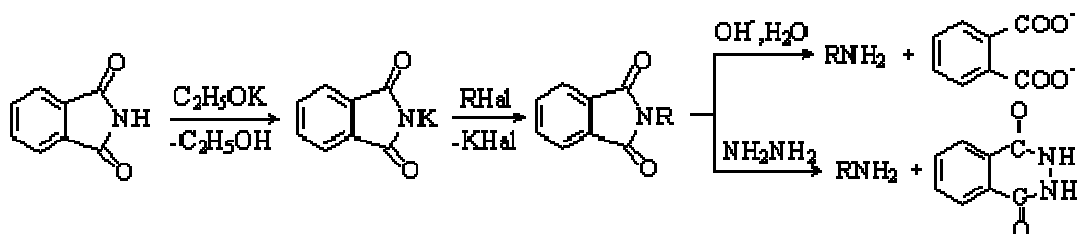


При конденсации фталевого ангидрида с фенолами образуются производные трифенилметана, которые называют фталейнами. Их используют как индикаторы и красители (фенолфталейн, флуоресцеин):



Фталимид — бесцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется.

Фталимид является NH-кислотой ($pK_a=9,9$). Он растворяется в водных растворах щелочей. При этом происходит его постепенный гидролиз с раскрытием цикла и образованием фталиминовой кислоты. В безводных средах под действием оснований образуются соли фталимида, которые используются в органическом синтезе для получения первичных аминов (синтез Габриэля):



Терефталевая кислота — бесцветное кристаллическое вещество, мало растворима в воде и органических растворителях. Крупнотоннажный промышленный продукт. Её диметилловый эфир (диметилтерефталат) используется для получения полиэтилентерефталата, который применяют для изготовления синтетического волокна лавсан:

