

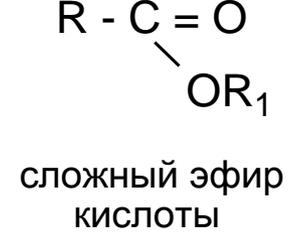
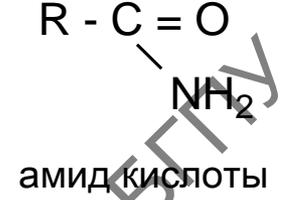
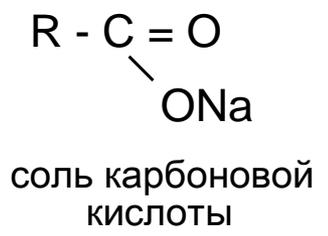
Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

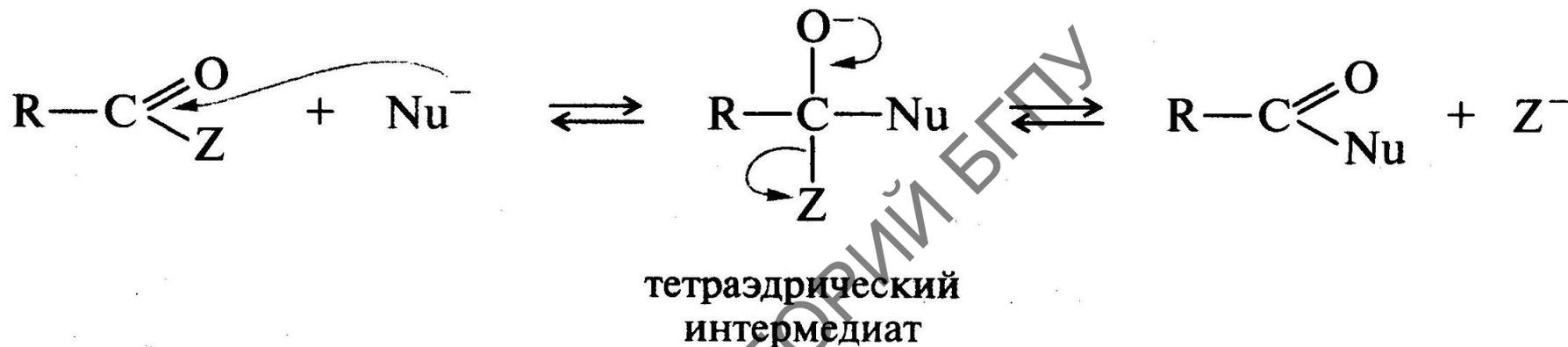


Функциональные производные карбоновых кислот

Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

Механизм реакции «нуклеофильного замещения»

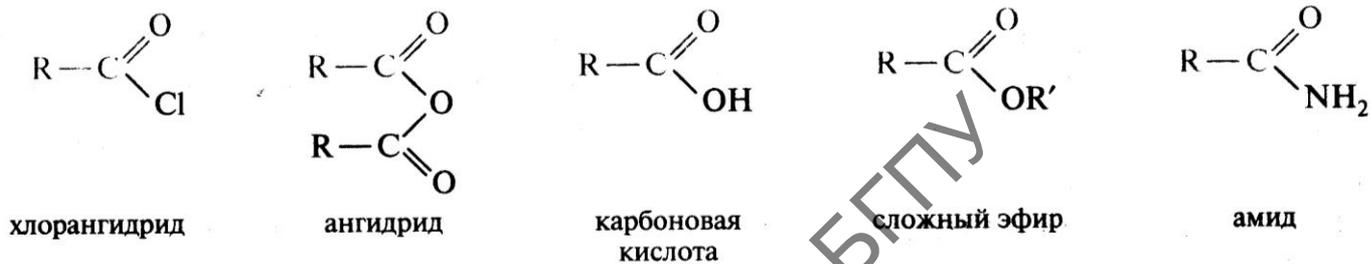


Механизм реакции «нуклеофильного замещения» (присоединения-отщепления) у функциональных производных карбоновых кислот

Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

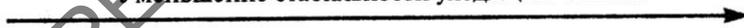
Влияние типа ацилирующего агента и стабильности уходящего иона



Уменьшение ацилирующей активности, обусловленной эффективным положительным зарядом на карбоксильном атоме углерода (электрофильный центр)



Уменьшение стабильности уходящего аниона

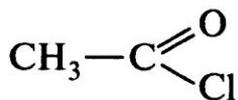


Сравнение ацилирующей способности и стабильности уходящего иона функциональных производных карбоновых кислот в реакциях нуклеофильного замещения

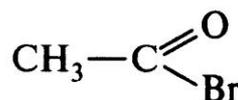
Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

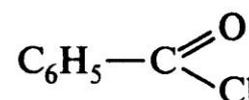
Галогенангидриды: способы получения



ацетилхлорид,
т. пл. -113°C , т. кип. 52°C



ацетилбромид,
т. пл. -96°C , т. кип. 77°C



бензоилхлорид,
т. пл. $-0,5^\circ\text{C}$, т. кип. 197°C

- Хлорангидриды получают из карбоновых кислот при действии на них **галогенидов фосфора** или **тионилхлорида**:

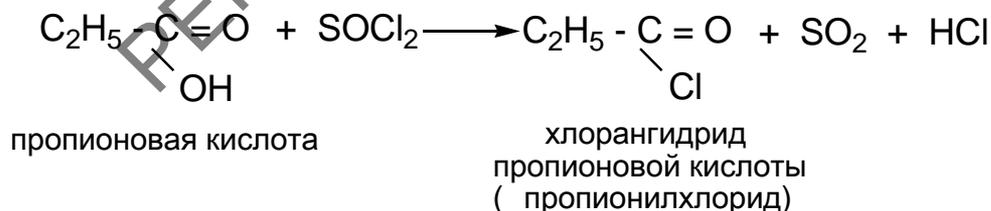
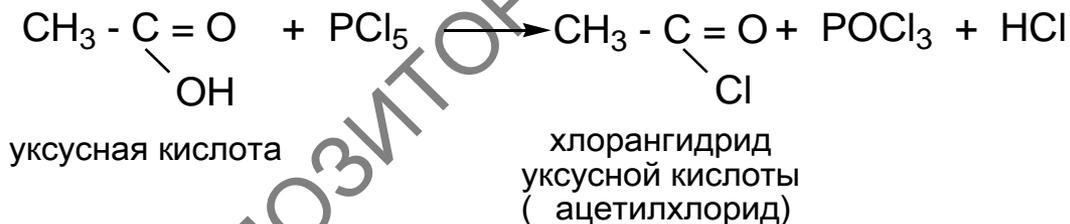


Схема реакций получения хлорангидридов карбоновых кислот

Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

Галогенангидриды: реакции ацилирования

- Галогенангидриды относятся к наиболее активным ацилирующим агентам.
- Реакции ацилирования хлорангидридов используют для получения большинства других функциональных производных карбоновых кислот:

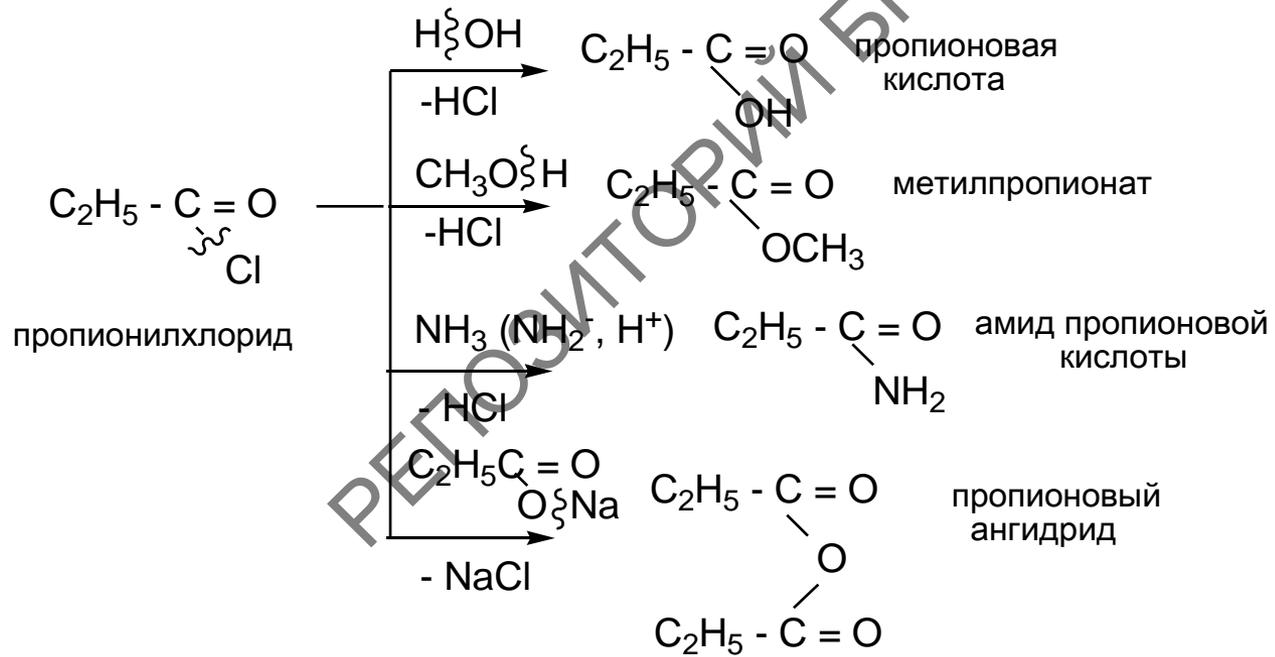


Схема реакций ацилирования галогенангидридов

Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

Реакции восстановления (гидрирования) галогенангидридов

- Галогенангидриды **восстанавливаются** комплексными гидридами металлов в первичные спирты:

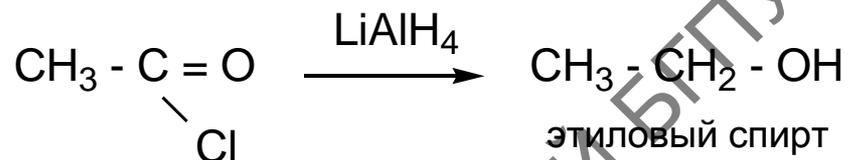


Схема реакции восстановления галогенангидридов комплексными гидридами металлов

- Хлорангидриды могут быть превращены в альдегиды **гидрированием** в присутствии палладия, нанесенного на сульфат бария:

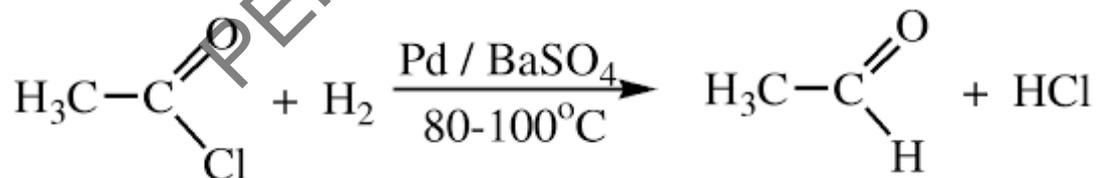


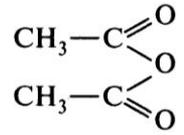
Схема реакции гидрирования хлорангидридов в присутствии палладия

Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

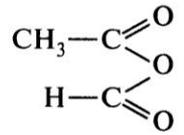
Ангидриды: способы получения

Симметричный ангидрид

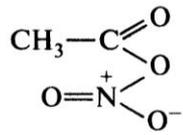


уксусный ангидрид,
т. кип. 140 °С

Смешанные ангидриды

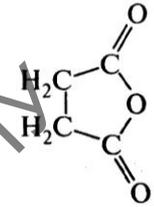


муравьиноуксусный ангидрид

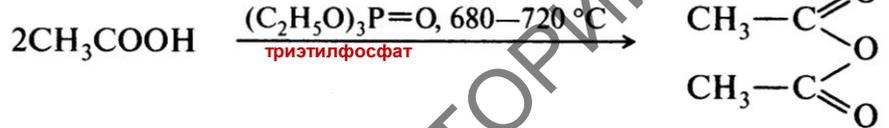


ацетилнитрат

Циклический ангидрид

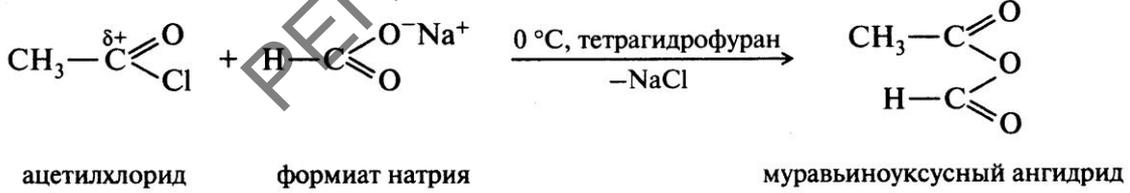


янтарный ангидрид,
т. пл. 120 °С



уксусный ангидрид, 80—84%

Схема реакции получения уксусного ангидрида дегидратацией уксусной кислоты в присутствии триэтилфосфата



ацетилхлорид

формиат натрия

муравьиноуксусный ангидрид

Схема реакции получения симметричных и смешанных ангидридов

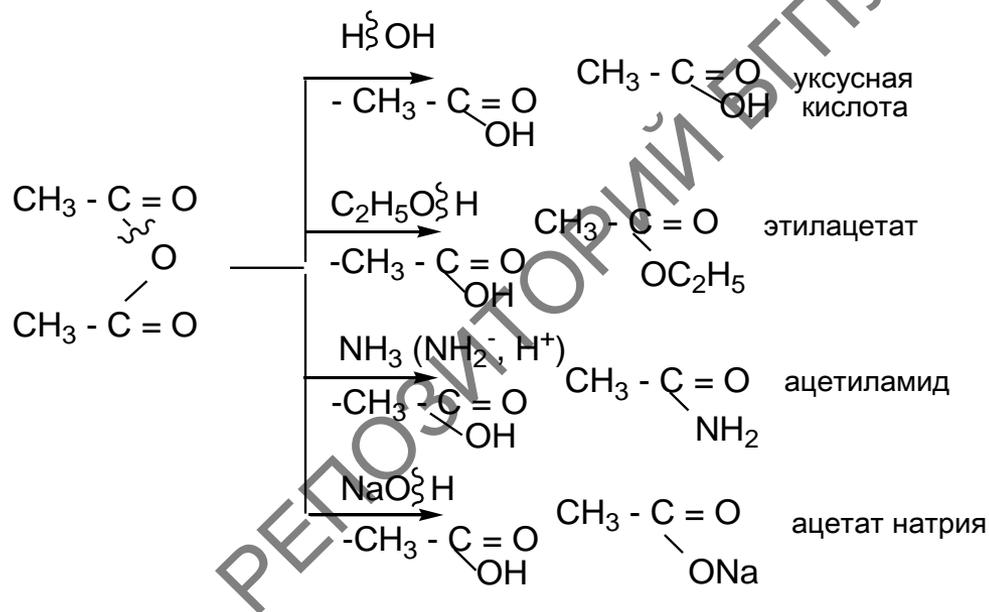
Схемы реакций получения хлорангидридов карбоновых кислот

Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

Ангидриды: реакции ацилирования

- Высокая ацилирующая способность ангидридов используется для получения большинства функциональных производных карбоновых кислот, как показано на примере уксусного ангидрида:



- Реакции ацилирования протекают в условиях как **кислотного**, так и **основного катализа** или **без катализатора**.
- Ангидриды способны ацелировать такие **малоактивные нуклеофилы**, как **третичные спирты** и **алкилфенолы** (пространственно затрудненные).

Лекция 28

Производные карбоновых кислот

Сложные эфиры: методы получения

- Основным **способом получения** сложных эфиров является ацилирование **спиртов** и **фенолов** различными ацилирующими агентами, например, **карбоновой кислотой**, **галогенангидридами** и **ангидридами**:

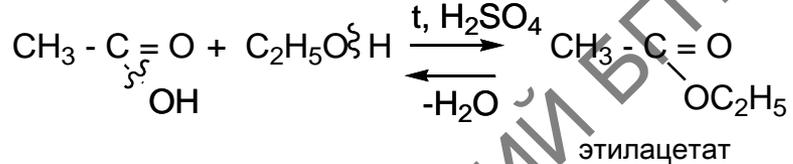


Схема реакции этерификации карбоновых кислот

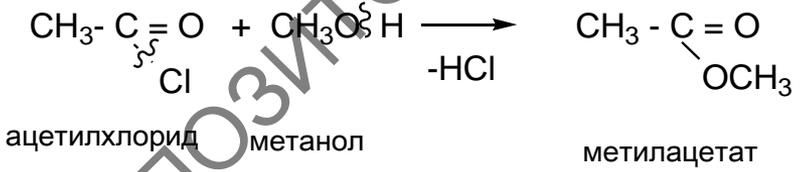


Схема реакции ацилирования карбоновых кислот галагенангидридами

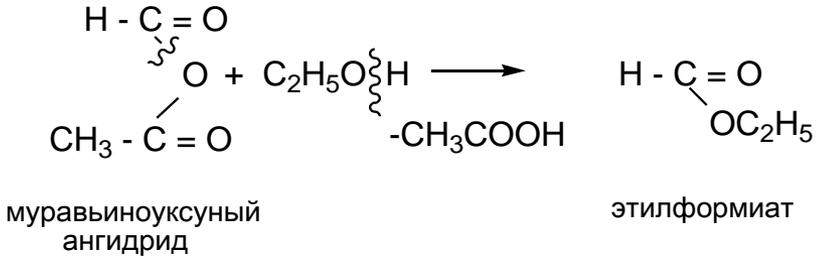


Схема реакции ацилирования карбоновых кислот ангидридами

Лекция 28

Функциональные производные

Сложные эфиры: химические свойства

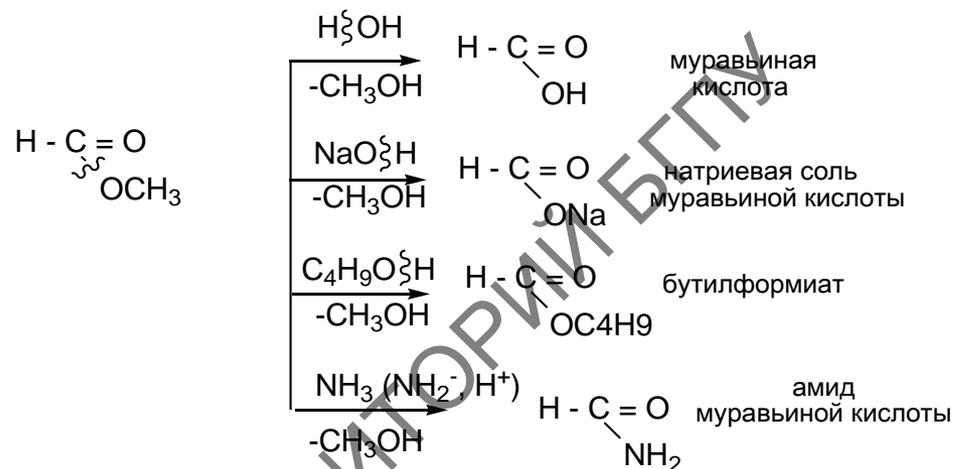


Схема реакций ацилирования сложных эфиров

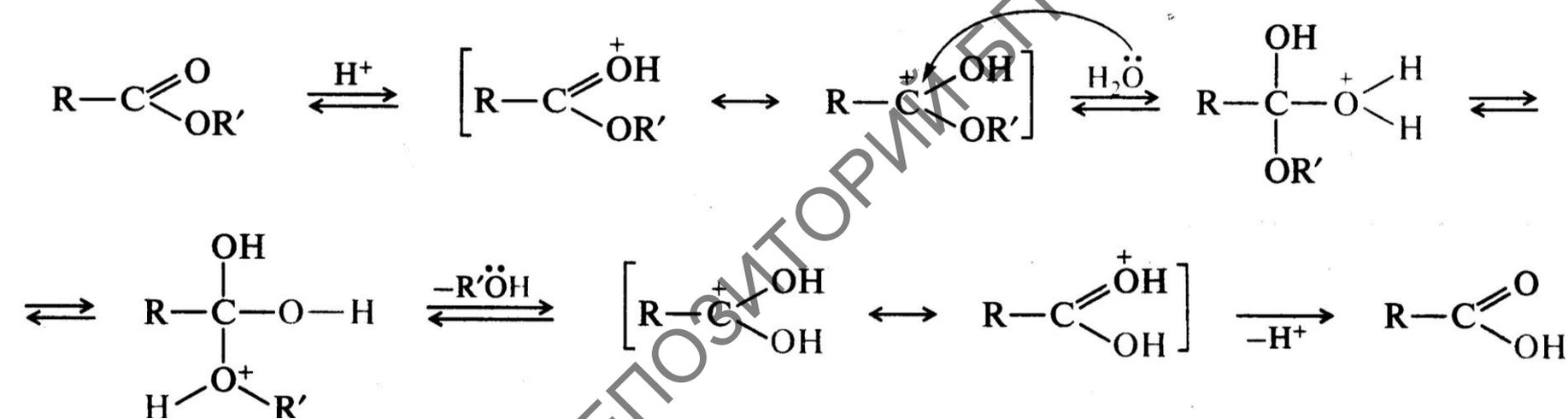
Лекция 28

Функциональные производные

Сложные эфиры: кислотный гидролиз



Схема реакции гидролиза сложных эфиров



Механизм реакции гидролиза сложных эфиров (кислотный катализ)

Лекция 28

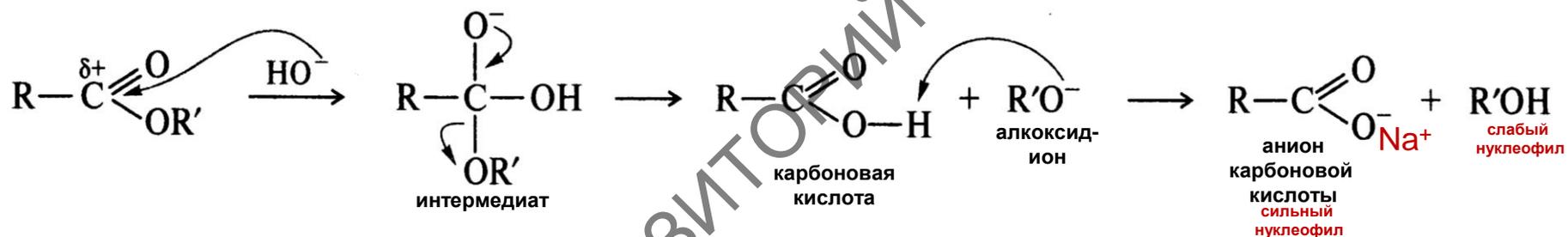
Функциональные производные

Сложные эфиры: основной гидролиз

- Щелочь в этой реакции выступает в качестве **расходуемого реагента**, а не катализатора:



Схема реакции щелочного гидролиза сложных эфиров



Механизм реакции щелочного гидролиза сложных эфиров

- Гидролиз сложных эфиров в щелочной среде протекает по **бимолекулярному механизму нуклеофильного присоединения** через стадию образования **стабильного интермедиата (I)**.
- Необратимость щелочного гидролиза обеспечивается практически **необратимым кислотно-щелочным взаимодействием** карбоновой кислоты (II) и алоксид-иона (III).
- Образовавшийся анион карбоновой кислоты (IV) сам является **сильным нуклеофилом** и поэтому не подвергается нуклеофильной атаке.

Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

Сложные эфиры: реакция переэтерификации

- С помощью реакции **переэтерификации** осуществляется **взаимопревращение** сложных эфиров одной и той же кислоты по схеме:

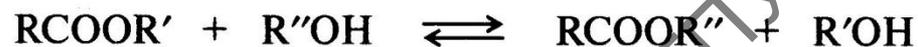


Схема реакции переэтерификации сложных эфиров

Переэтерификация – обратимый процесс, **катализируется** как **кислотами**, так и **основаниями**, и протекает по тем же **механизмам**, что и реакции **этерификации** и **гидролиза** сложных эфиров.

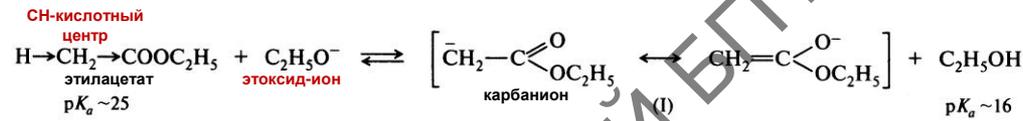
Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

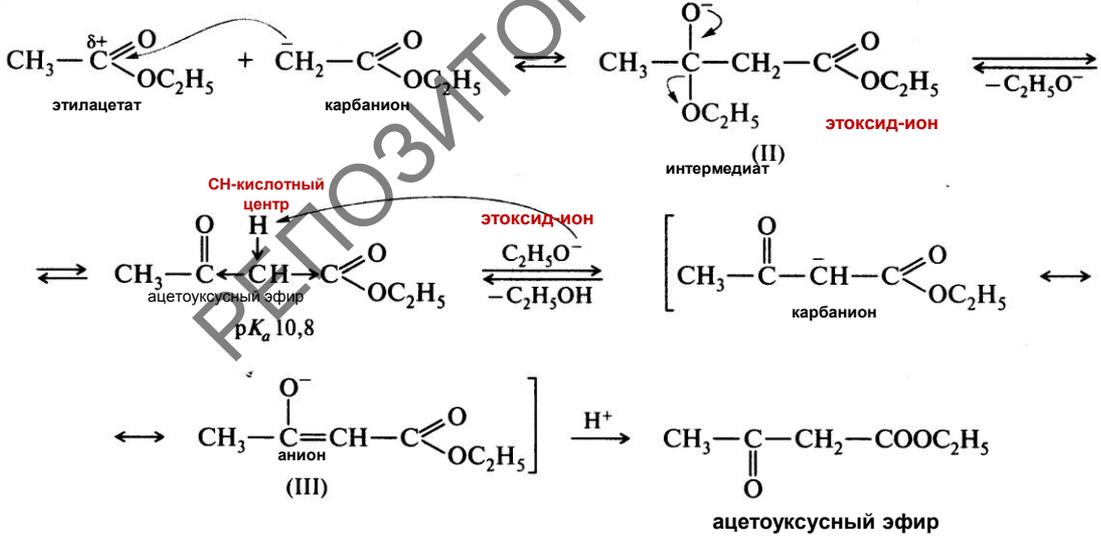
Сложные эфиры: сложноэфирная конденсация Кляйзена



Схема реакции сложноэфирной конденсации



Механизм реакции сложноэфирной конденсации: образование карбаниона по α-углеродному атому



Механизм реакции сложноэфирной конденсации: образование эфира β-оксокислоты

Лекция 28

Функциональные производные карбоновых кислот

Сложные эфиры: реакции с реактивами Гриньяра

- Сложные эфиры присоединяют реактивы Гриньяра с образованием **третичных спиртов**:

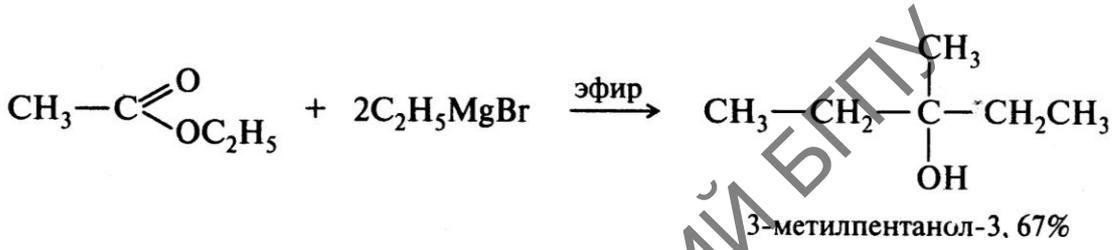
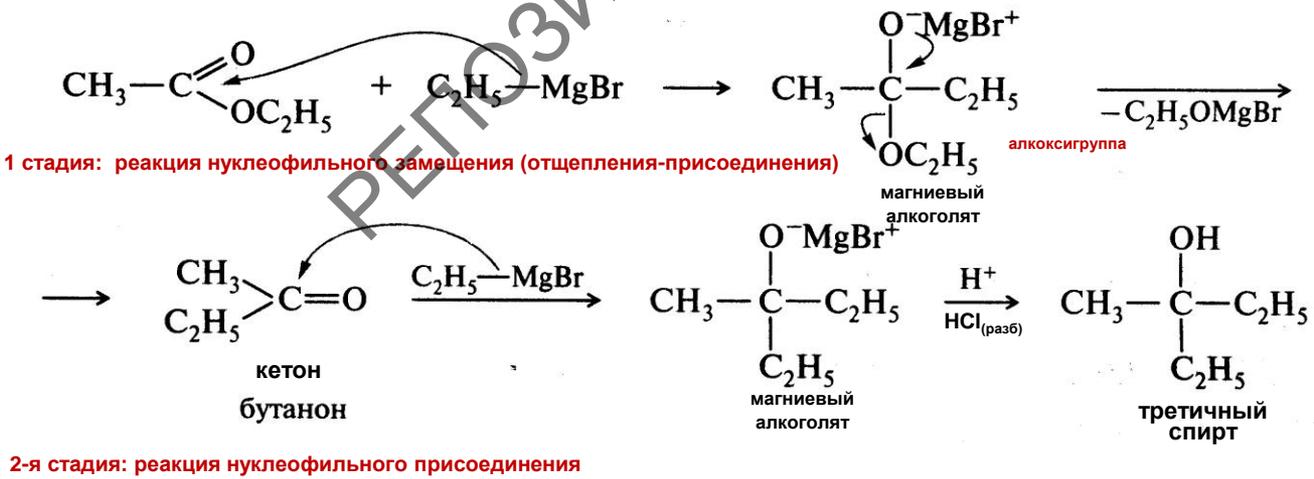


Схема реакции взаимодействия с реактивами Гиньяра

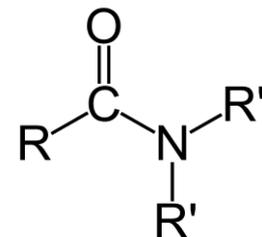


Механизм реакции взаимодействия с реактивами Гиньяра

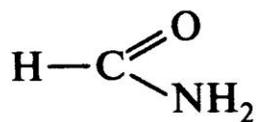
Лекция 28

Функциональные производные

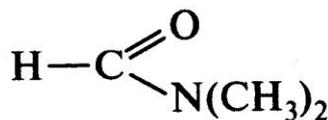
Амиды: структура, номенклатура, применение



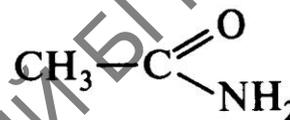
В **незамещенных** амидах ацильный остаток замещен **одной** аминогруппой,
в **N-замещенных** амидах **один** из атомов водорода аминогруппы замещен **одним** алкильным или арильным остатком,
в **N,N-замещенных** амидах – **два** атома водорода аминогруппы замещены **двумя** алкильными или арильными остатками.



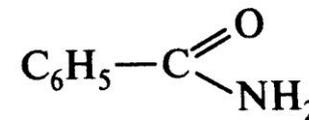
формамид,
т. пл. 2,5 °С,
т. кип. 210 °С



N,N-диметилформамид,
т. пл. –61 °С,
т. кип. 153 °С

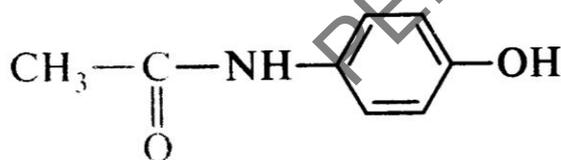


ацетамид,
т. пл. 82 °С,
т. кип. 221 °С

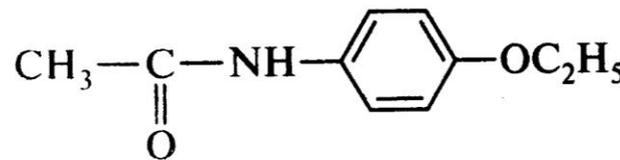


бензамид,
т. пл. 130 °С,
т. кип. 290 °С

диполярные апротонные растворители



парацетамол



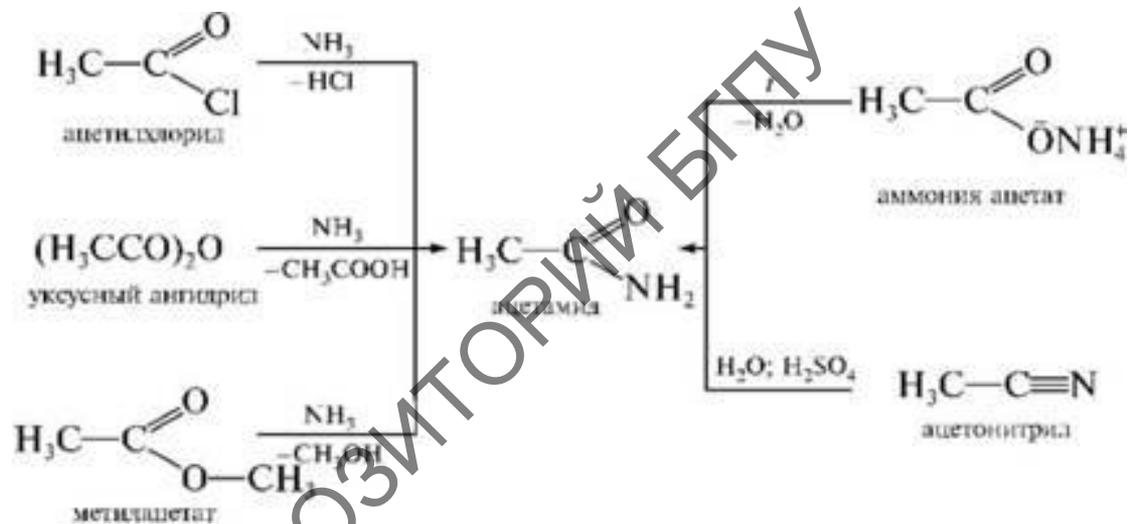
фенацетин

лекарственные препараты

Лекция 28

Функциональные производные

Амиды: методы получения

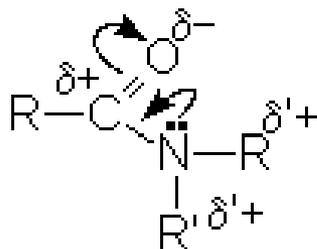


Схемы реакций получения амидов

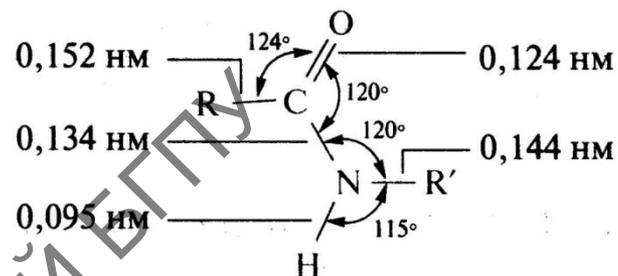
Лекция 28

Функциональные производные

Электронная структура амидной группы

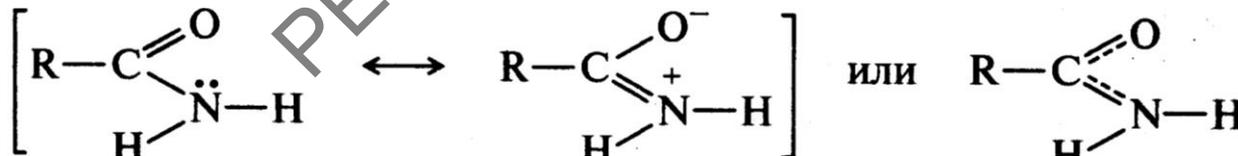


Амидная группа является р,π-сопряженной системой, в которой неподелённая пара электронов атома азота сопряжена с электронами π-связи C=O.



Амидная группа из-за сопряжения имеет плоскую конфигурацию.

Делокализация электронной плотности в амидной группе может быть представлена двумя резонансными структурами:

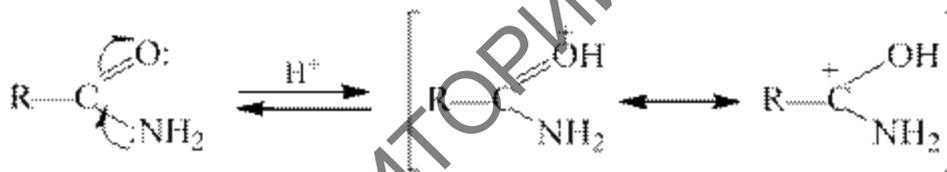


Лекция 28

Функциональные производные монокарбоновых кислот

Амиды: кислотно-основные свойства

- Амиды обладают слабыми основными свойствами – способностью протонироваться по атому азота аминогруппы.
- Причиной пониженной основности аминогруппы в амидах является сопряжение неподеленной пары электронов атома азота с карбонильной группой.
- При взаимодействии с сильными кислотами амиды протонируются по атому кислорода как в разбавленных, так и в концентрированных растворах кислот.
- Такого рода взаимодействие лежит в основе кислотного катализа в реакциях гидролиза амидов:



Кислотно-основные свойства амидов

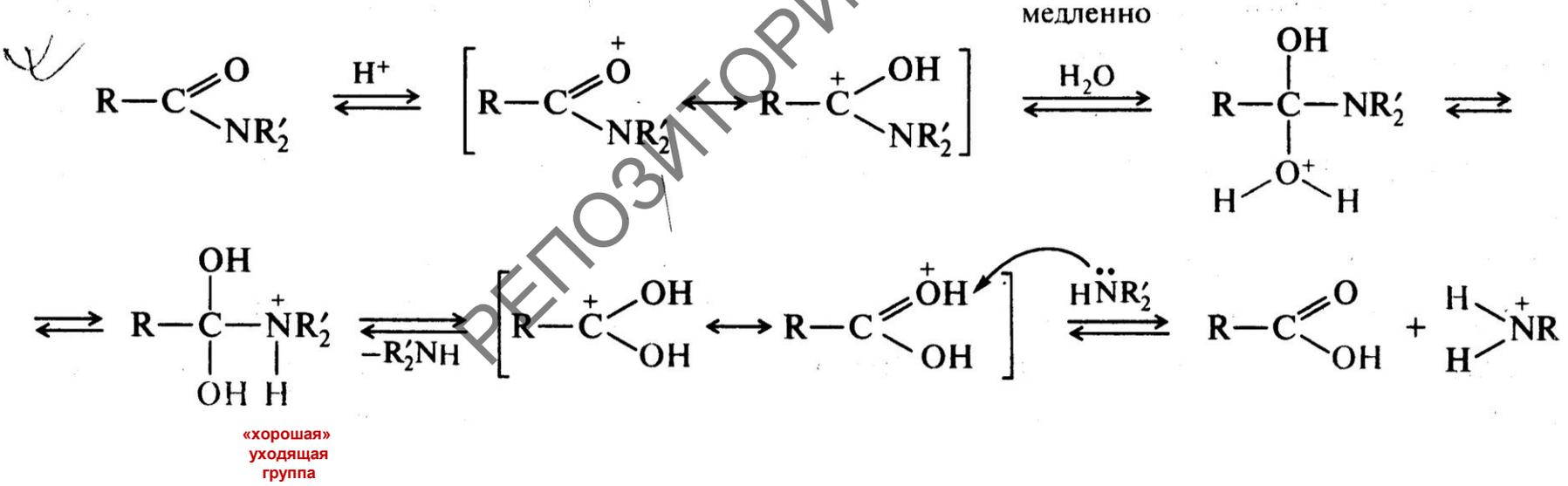
Лекция 28

Функциональные производные

Амиды: кислотный гидролиз



Схема реакции кислотного гидролиза амидов



Механизм кислотного гидролиза амидов

Лекция 28

Функциональные производные

Амиды: основной гидролиз

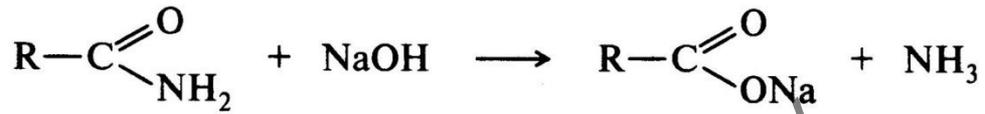


Схема реакции основного гидролиза амидов



Механизм реакции основного гидролиза амидов

Лекция 28

Функциональные производные

Амиды: восстановление алюмогидридом лития

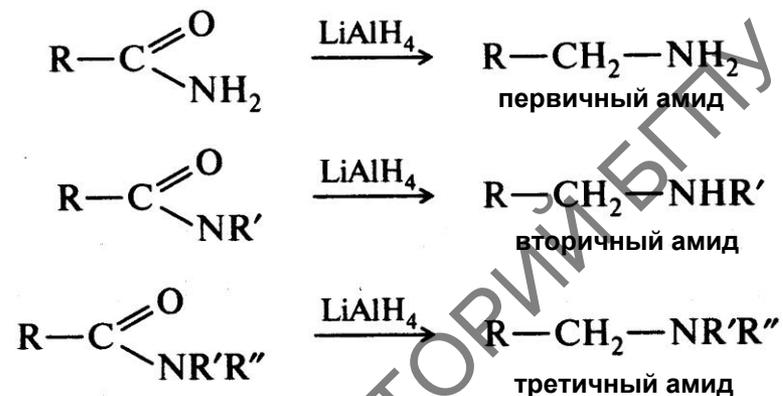
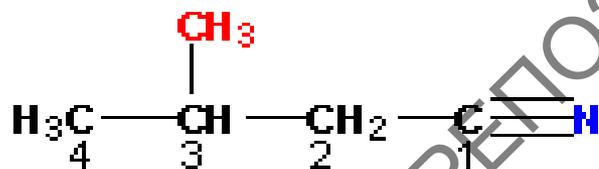
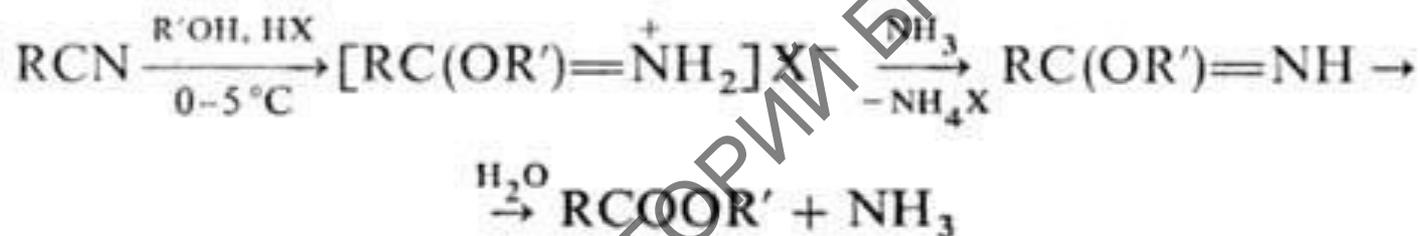


Схема реакции восстановления амидов

Лекция 28

Функциональные производные

Нитрилы: структура и номенклатура



3-метилбутаннитрил (или изовалеронитрил- тривиальн.)



Лекция 28

Функциональные производные

Нитрилы: полный и неполный гидролиз

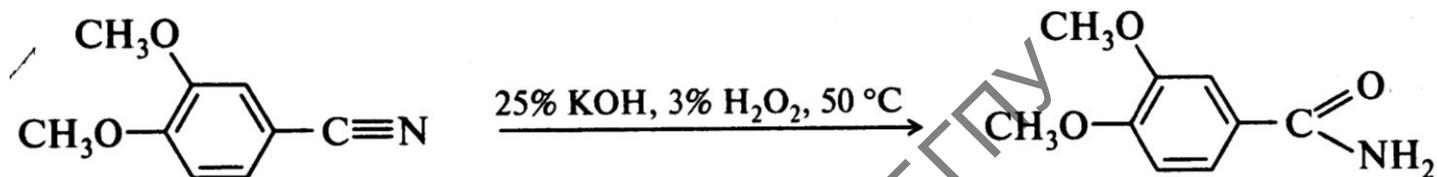


Схема реакции неполного гидролиза нитрилов

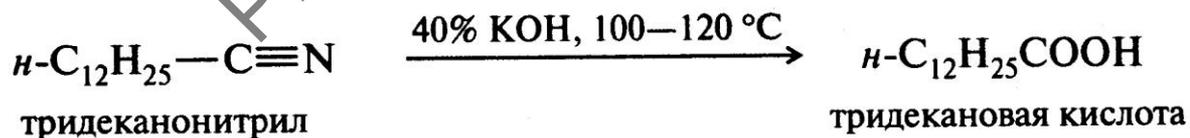
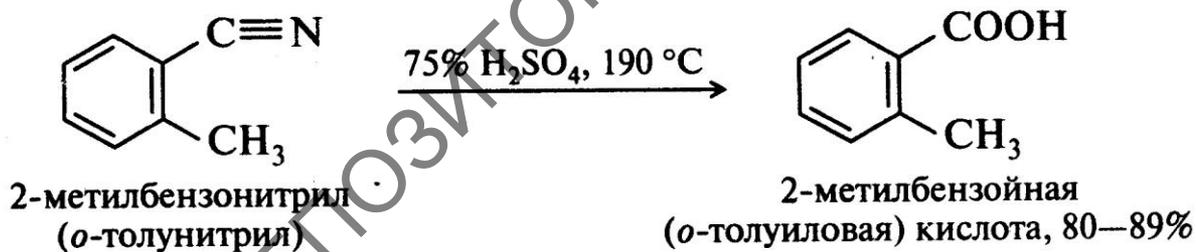


Схема реакции кислотного и щелочного гидролиза нитрилов

Лекция 28

Функциональные производные

Нитрилы: механизм кислотного и гидролиза

