

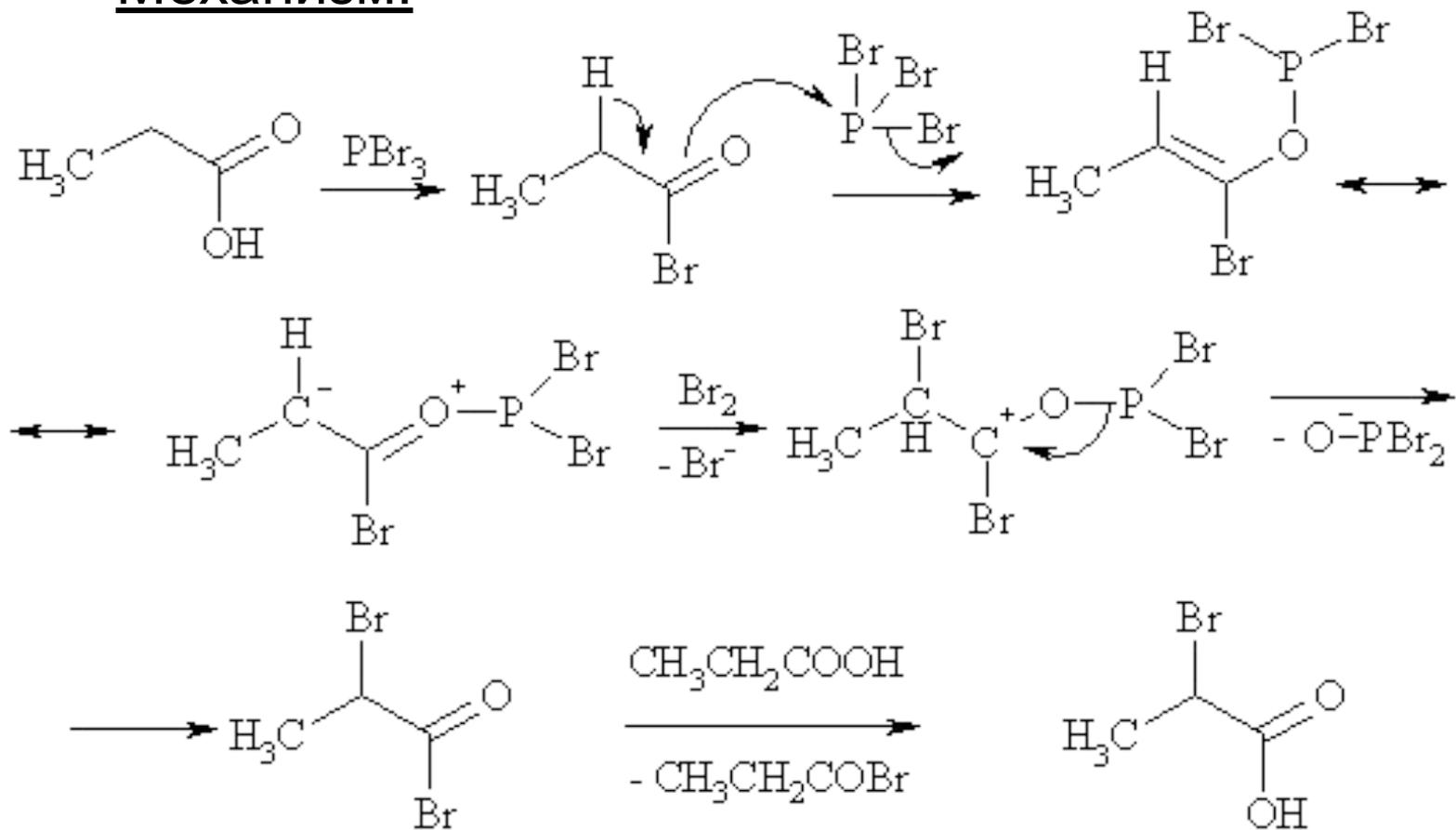
Органическая химия

ФИО преподавателя: Коновалова Надежда
Валерьевна

e-mail: nadejda_73@mail.ru

• Галогенирование карбоновых кислот

Механизм:

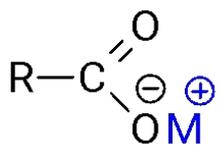


Тема лекции:

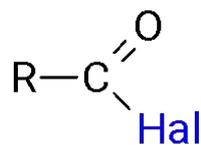
Производные карбоновых кислот

Функциональными производными карбоновых кислот называют такие классы соединений, которые при гидролизе дают сами карбоновые кислоты.

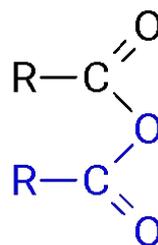
Соли



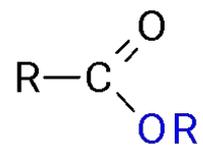
Галогенангидриды



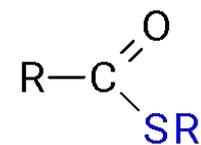
Ангидриды



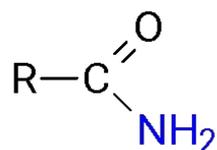
Сложные эфиры



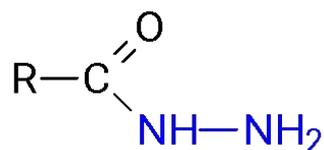
Тиоэфиры



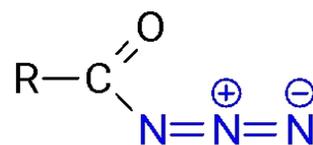
Амиды



Гидразиды



Азиды

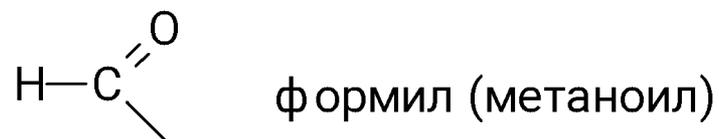


Нитрилы

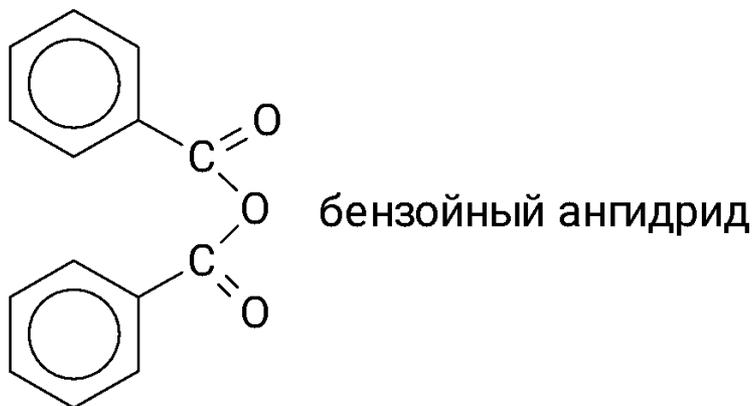
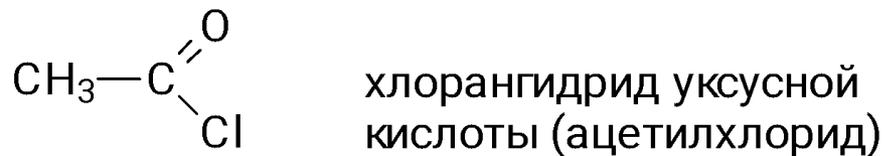


Номенклатура функциональных производных

1. Названия ацильных радикалов



• ангидриды и галогенангидриды



- соли карбоновых кислот

CH_3COONa – ацетат натрия,

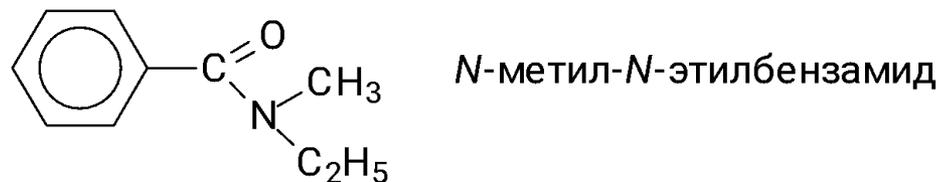
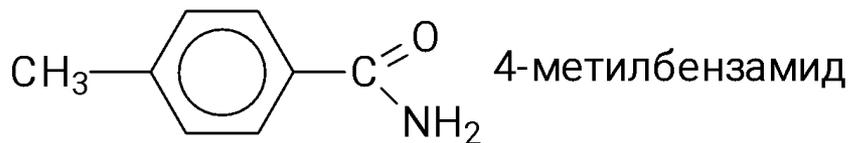
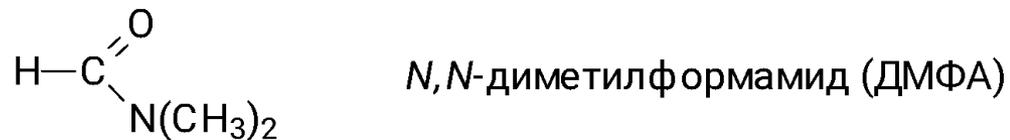
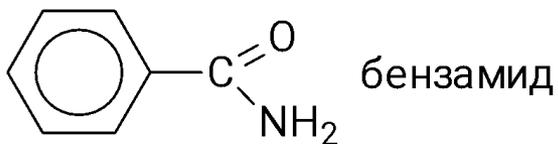
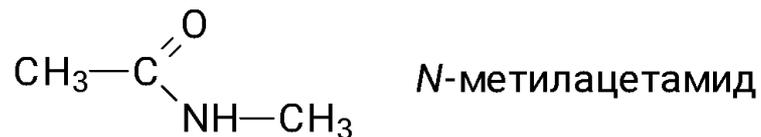
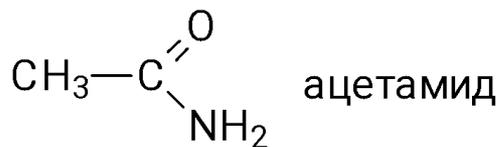
$(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ – формиат кальция,

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$ – стеарат калия и т.п.

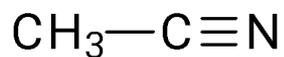
- Сложные эфиры



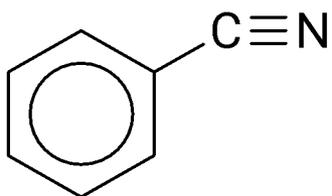
• амиды



• Нитрилы



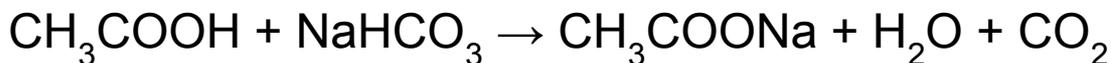
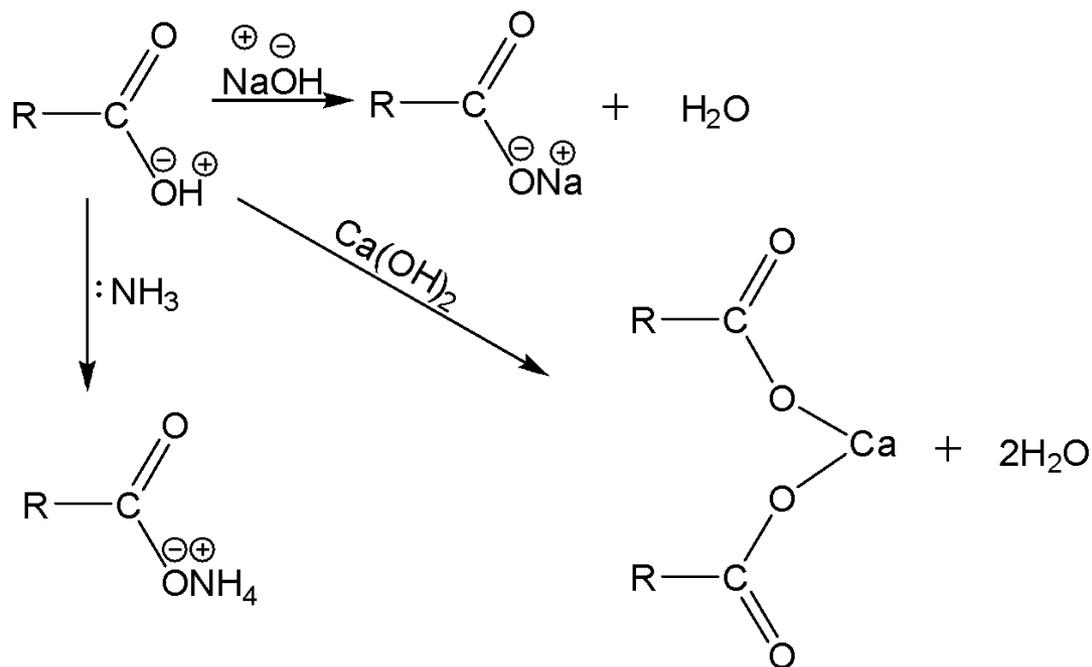
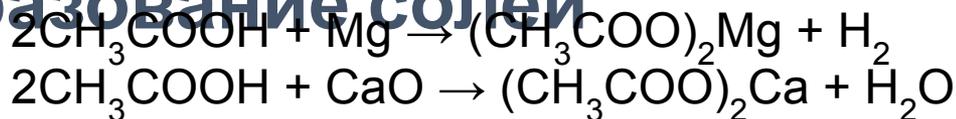
ацетонитрил
(нитрил уксусной кислоты)



бензонитрил
(нитрил бензойной кислоты)

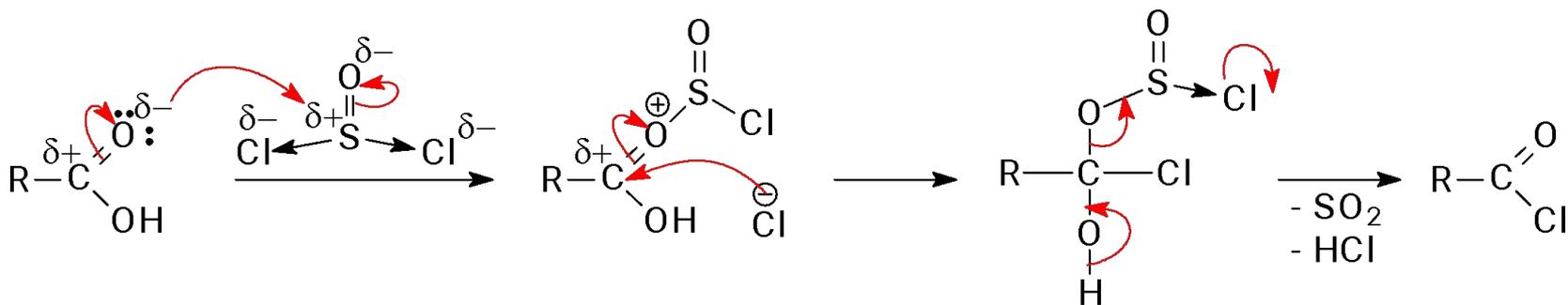
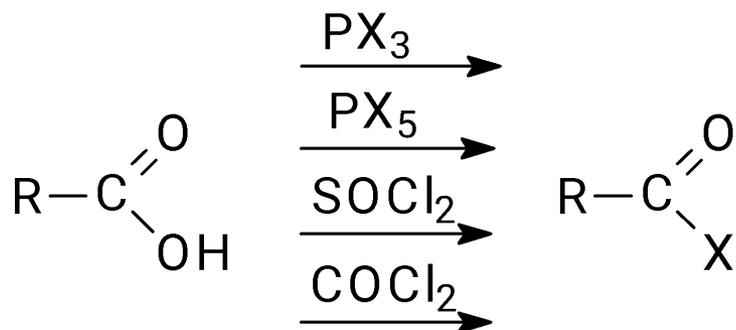
Способы получения производных карбоновых кислот

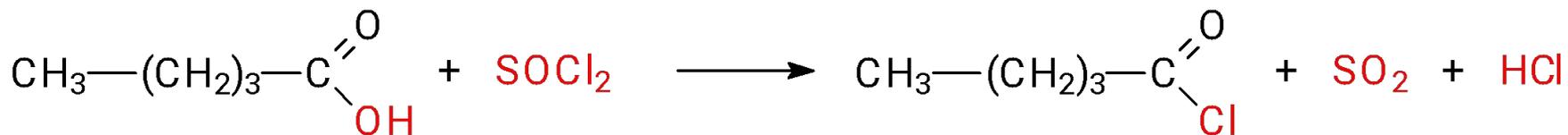
1. Образование солей



2. Получение галогенангидридов карбоновых кислот

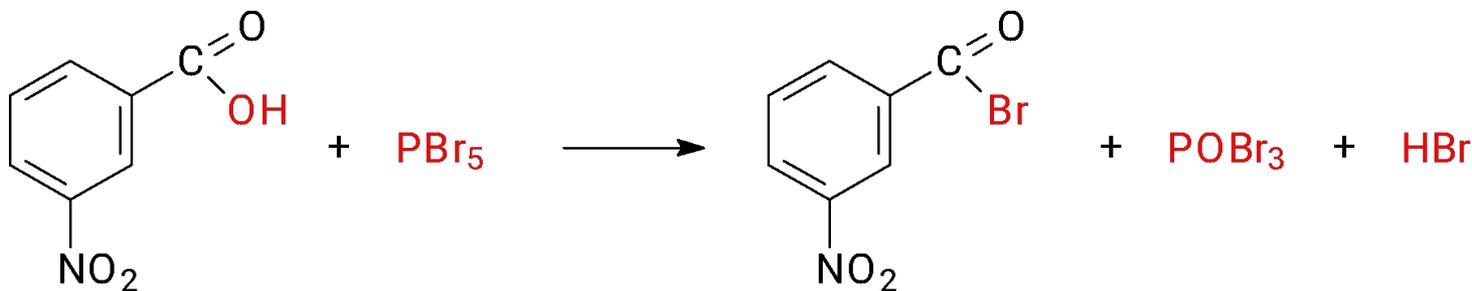
а) Реакции карбоновых кислот с галогенангидридами неорганических кислот





валериановая кислота
(пентановая кислота)

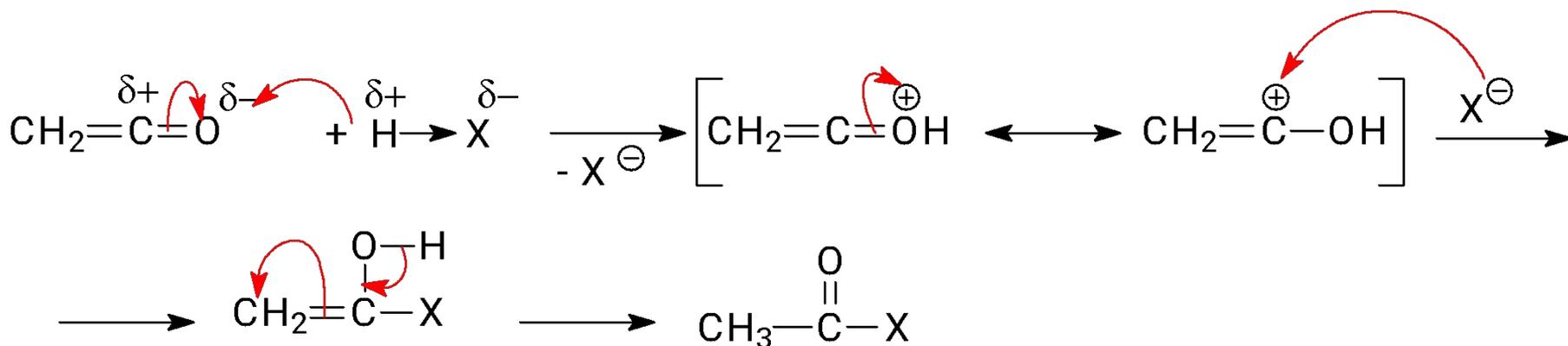
пентаноилхлорид
(хлорангидрид валериановой
кислоты)



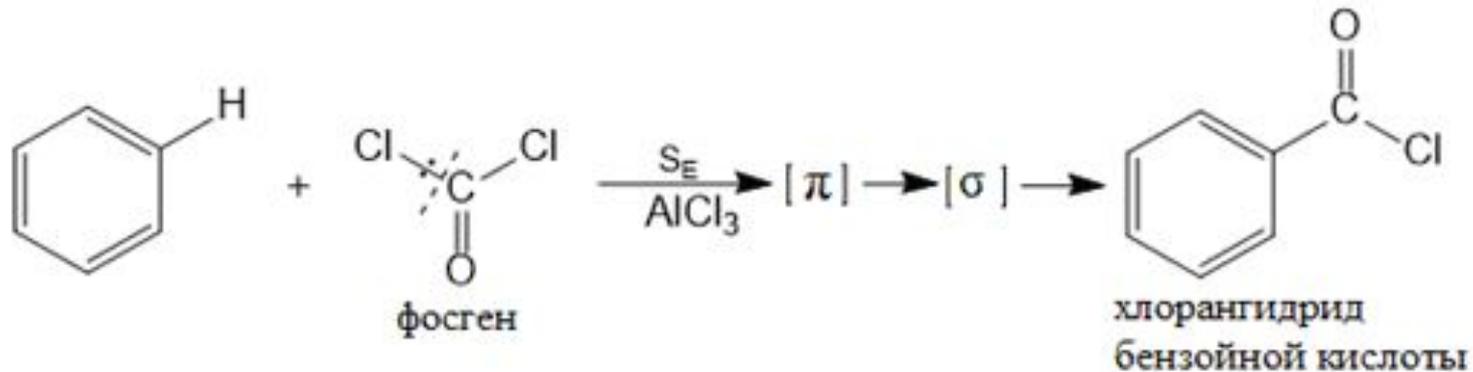
3-нитробензойная
кислота

3-нитробензоилбромид

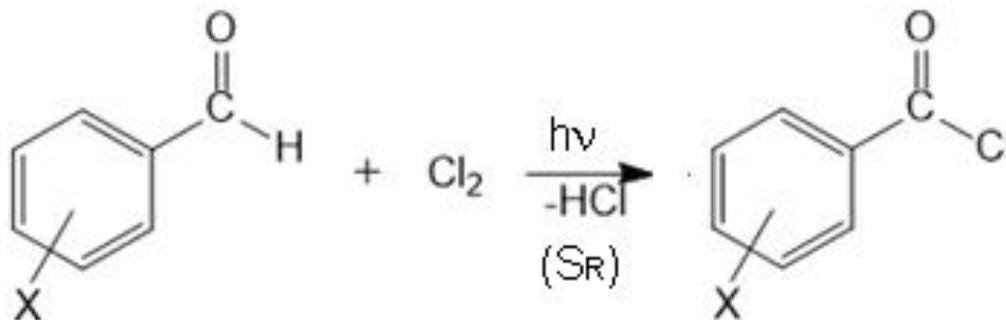
б) Присоединение галогеноводородов к кетенам



в) Фосгенилирование ароматических углеводородов

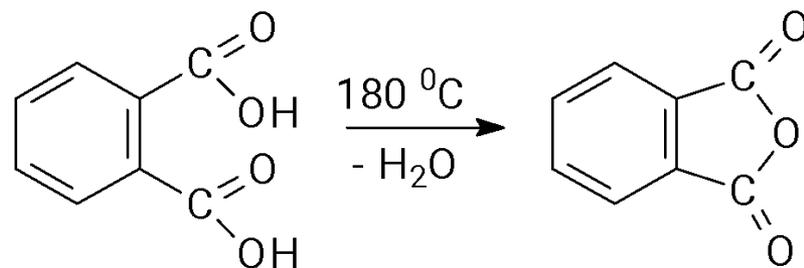
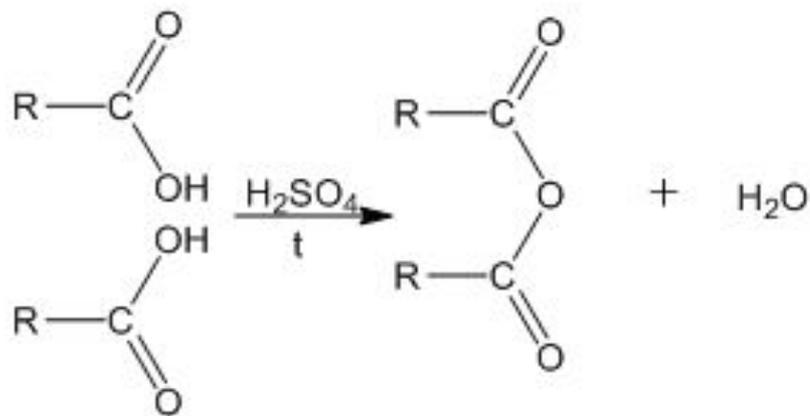


г) Хлорирование ароматических альдегидов



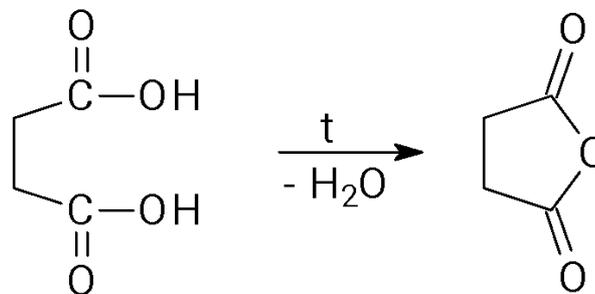
3. Получение ангидридов кислот

а) Дегидратация кислот



фталевая кислота

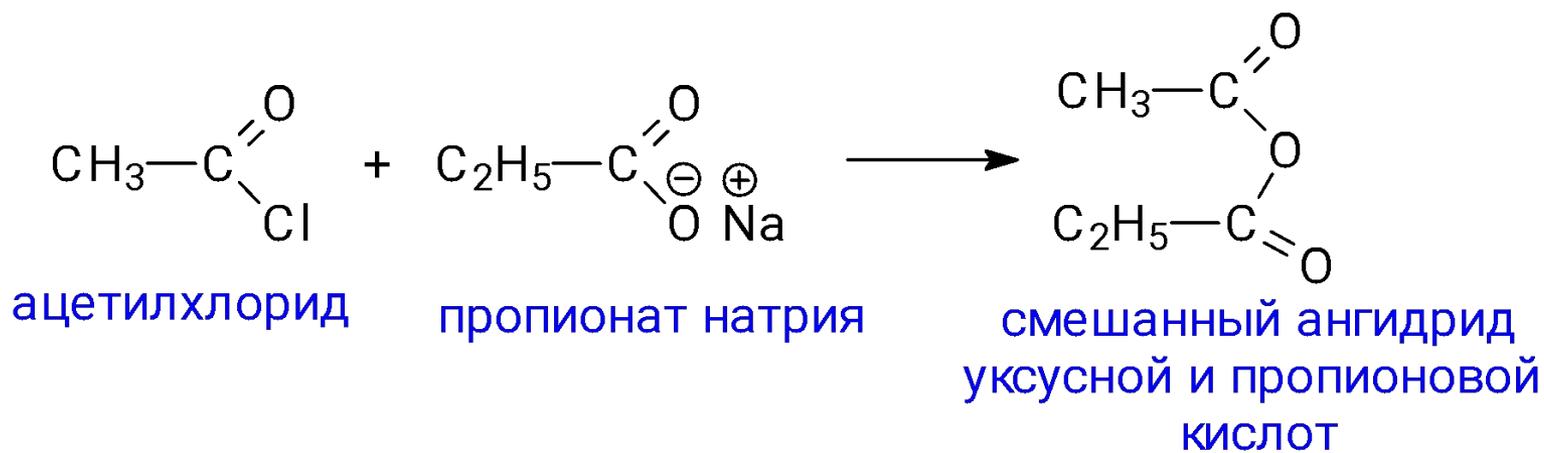
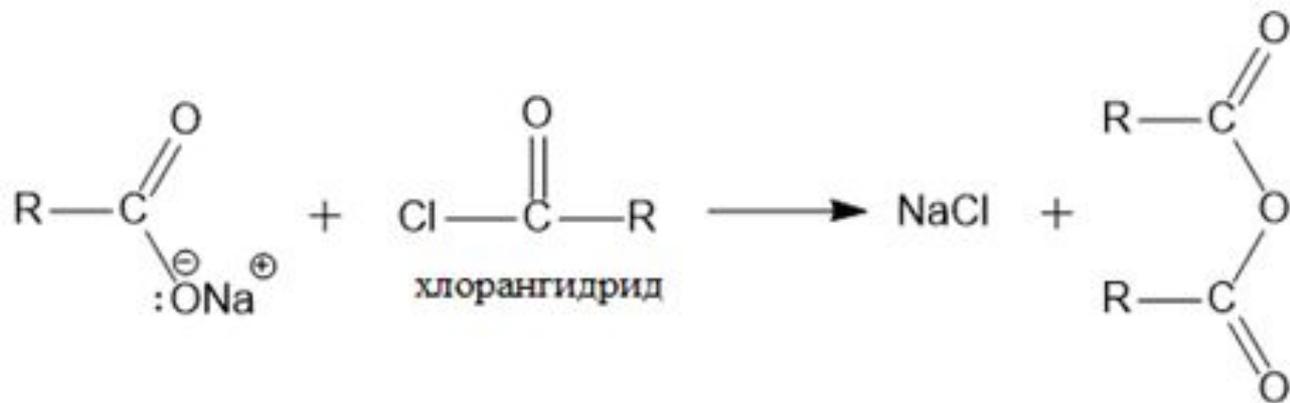
фталевый ангидрид

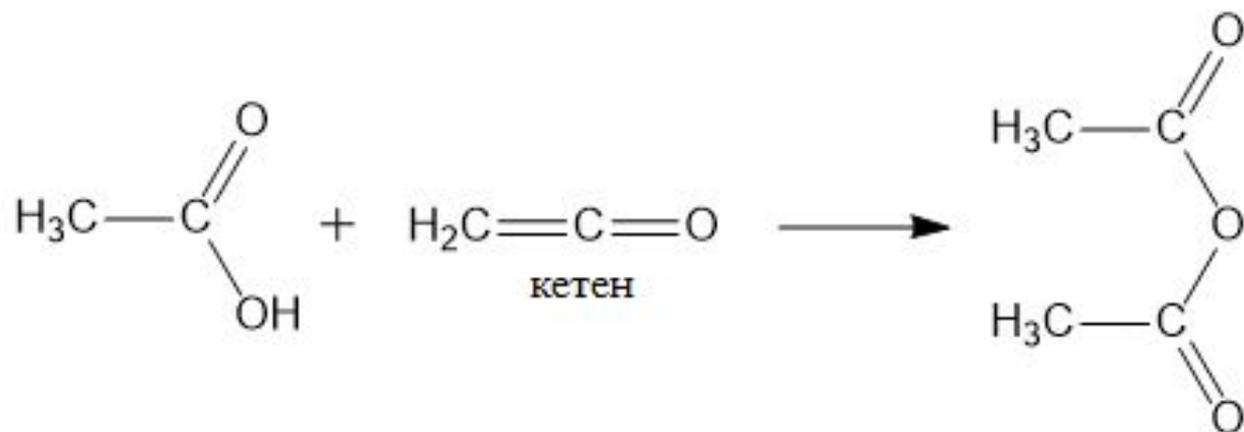
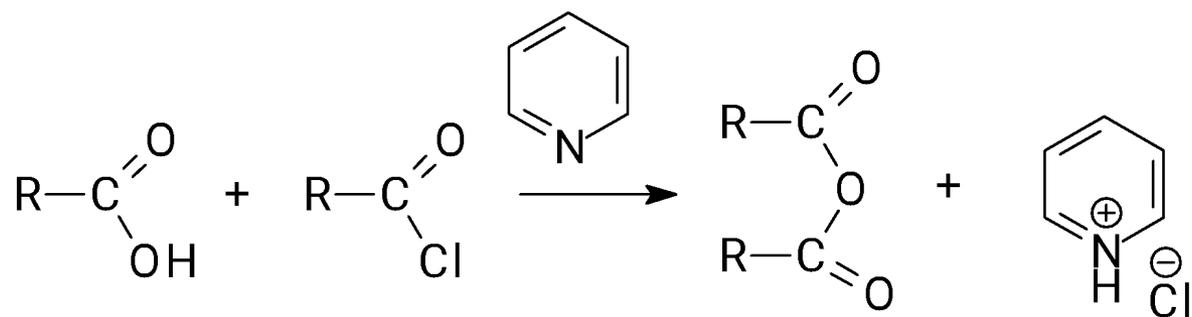


янтарная кислота

янтарный ангидрид

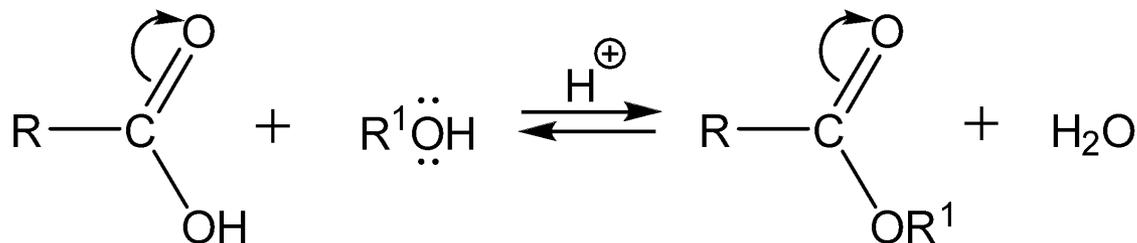
б) Ацилирование карбоновых кислот и их солей



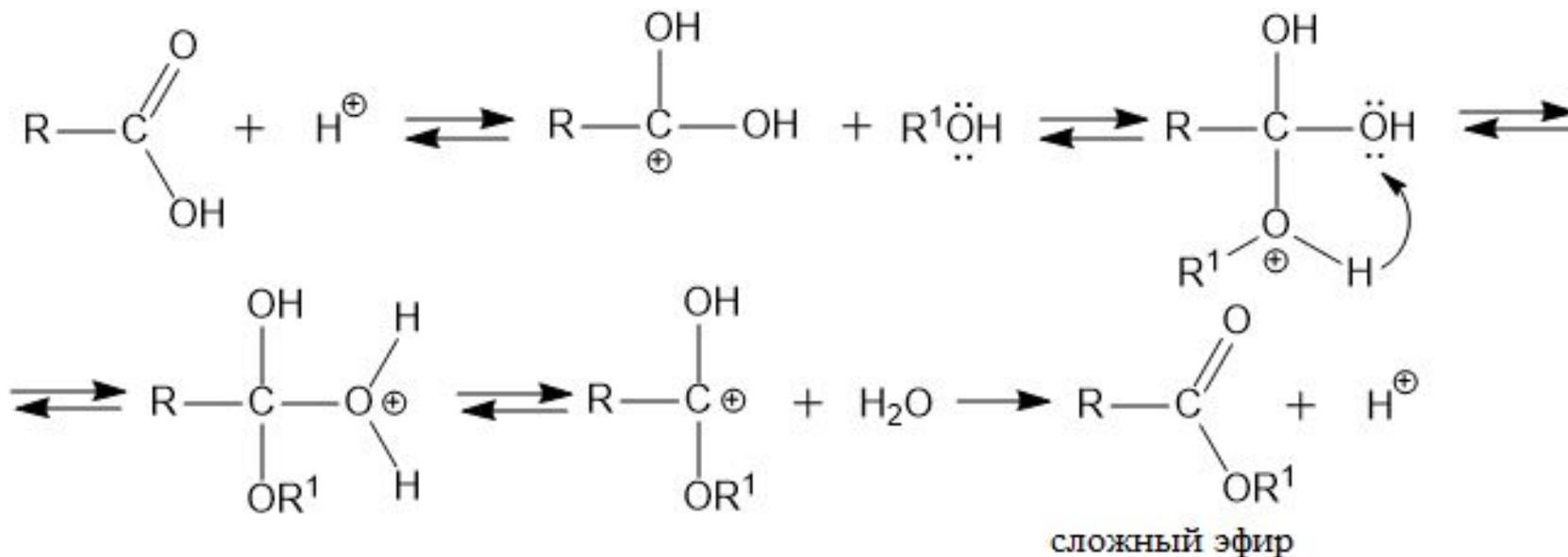


4. Получение сложных эфиров карбоновых кислот

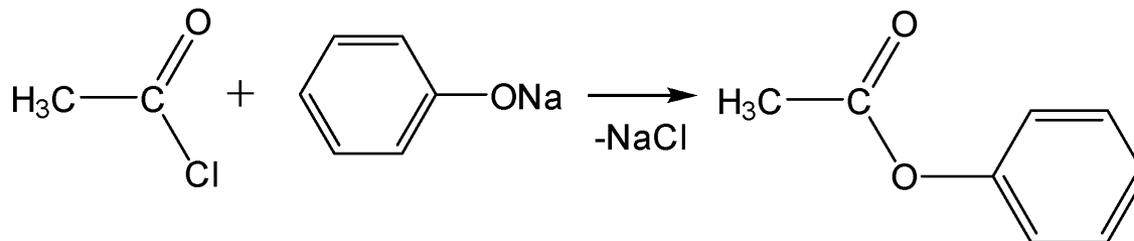
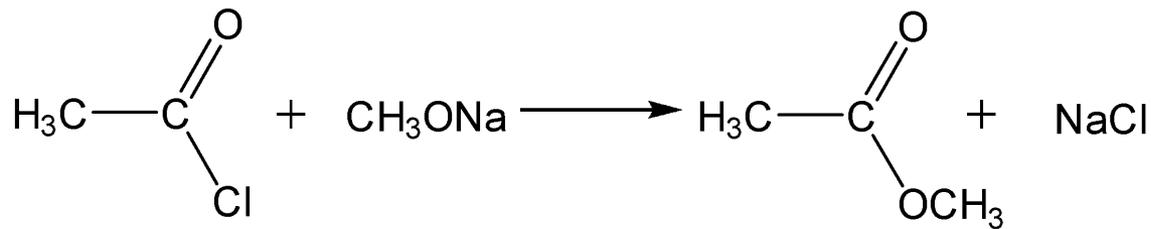
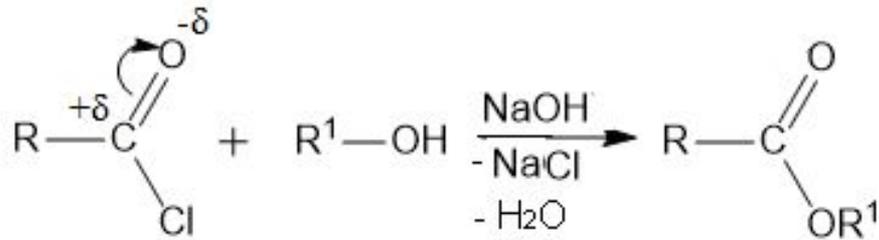
а) Этерификация



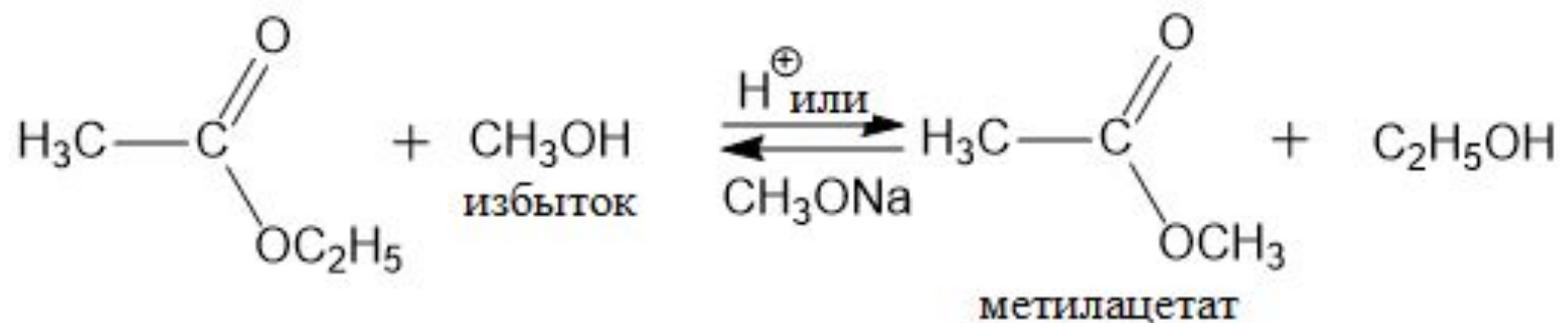
Механизм:



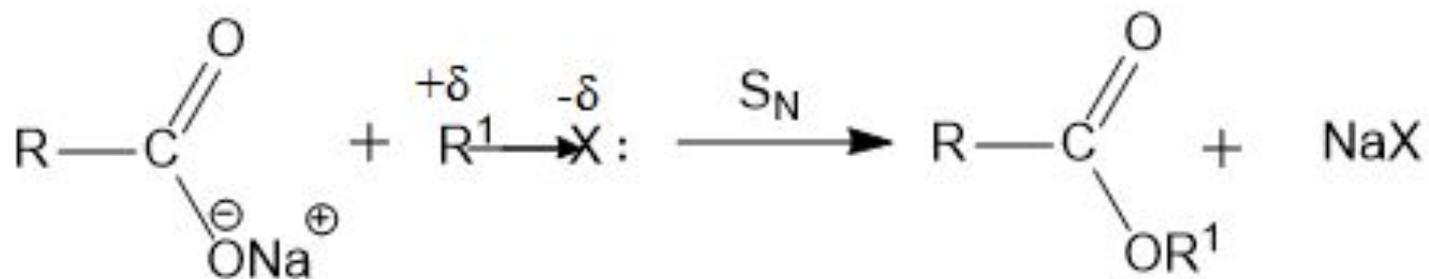
б) Ацилирование спиртов и алкоголятов галогенангидридами кислот



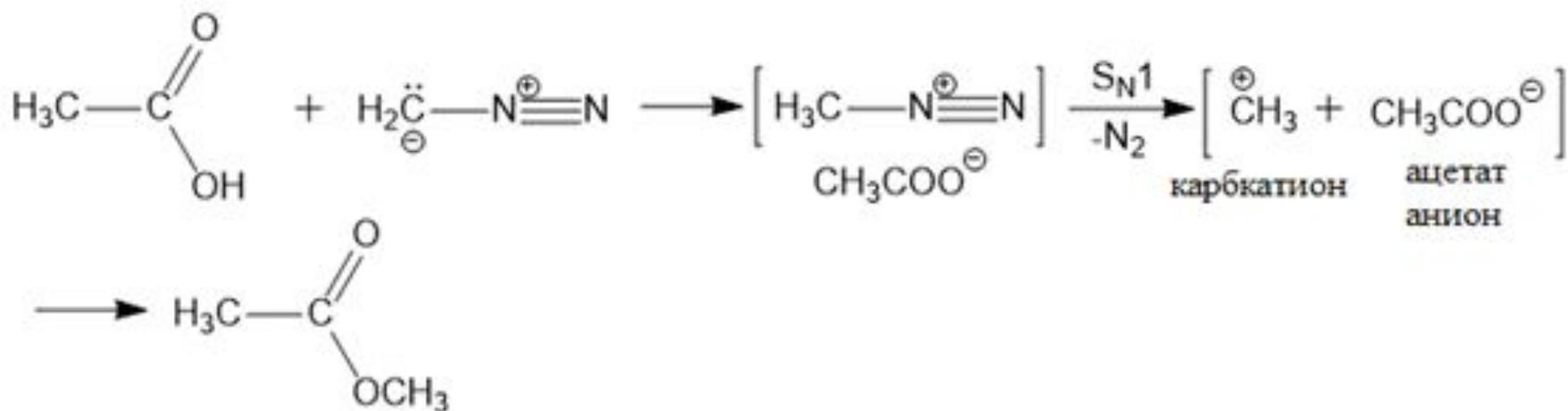
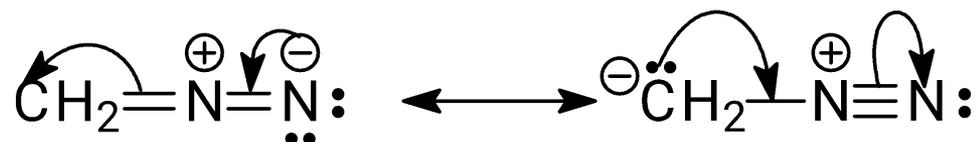
д) Реакции переэтерификации



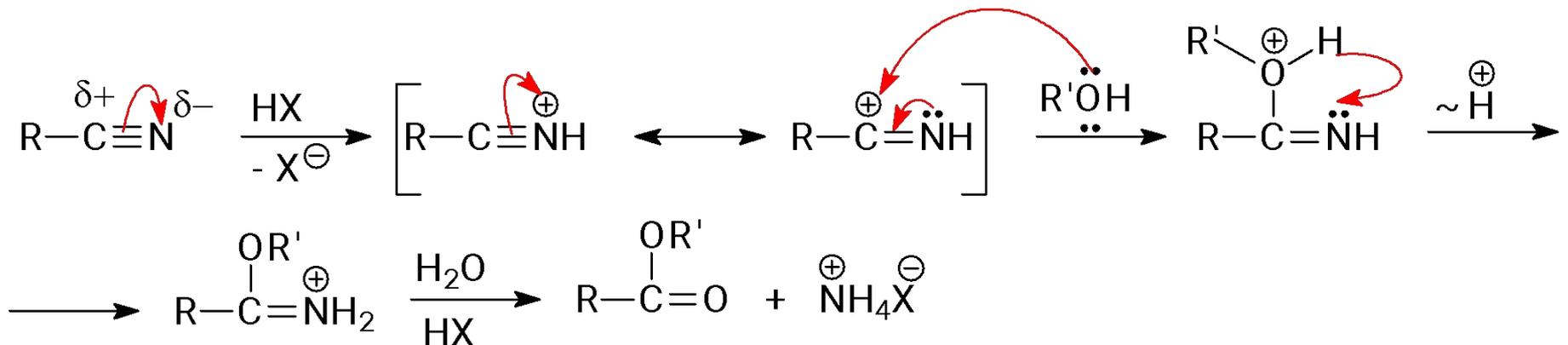
е) Алкилирование солей карбоновых кислот



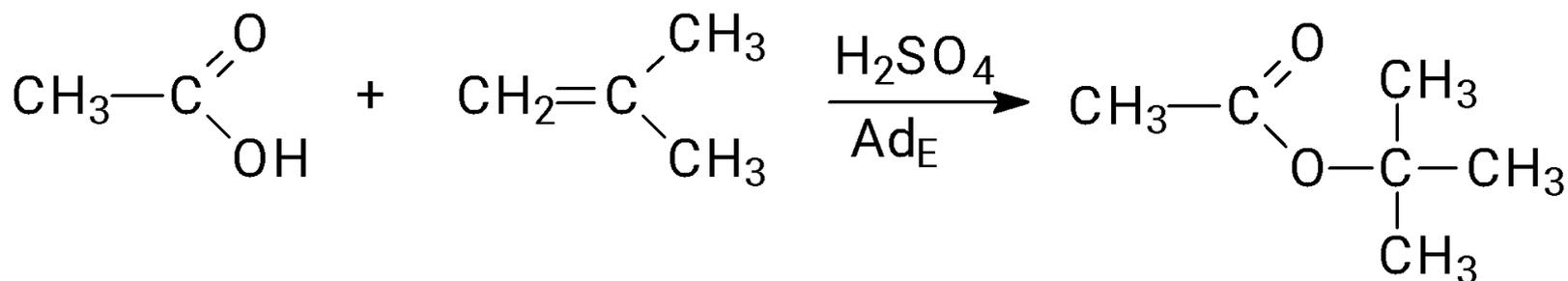
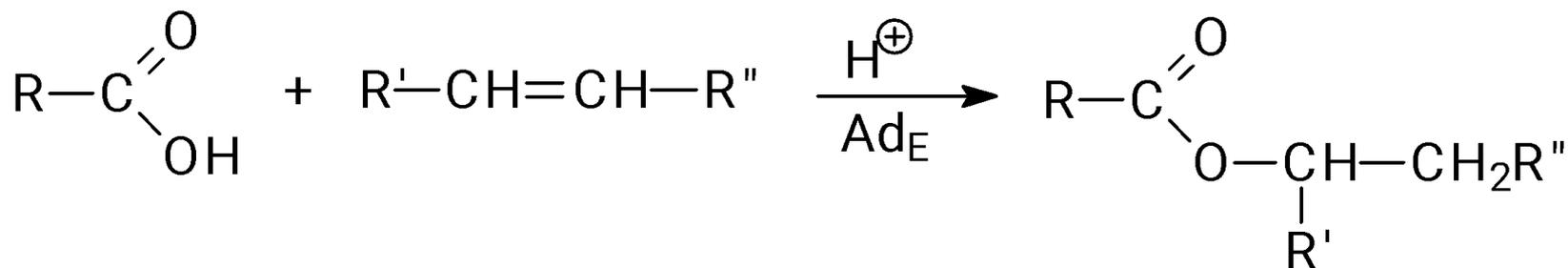
ж) Синтезы метиловых эфиров с использованием диазометана



3) Алкоголиз нитрилов в присутствии кислот



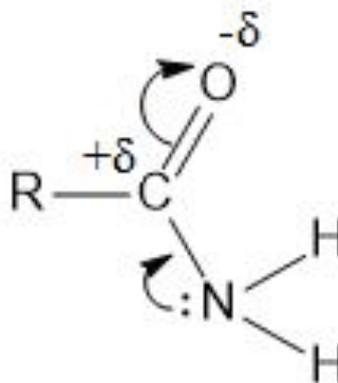
и) Присоединение карбоновых кислот к алкенам



изобутилен

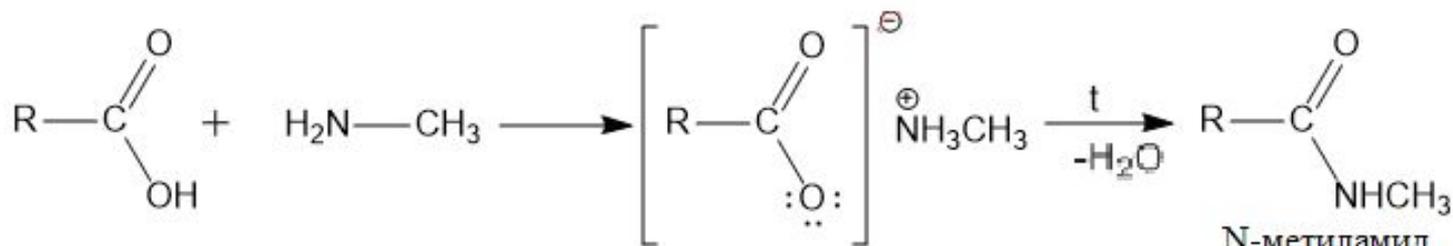
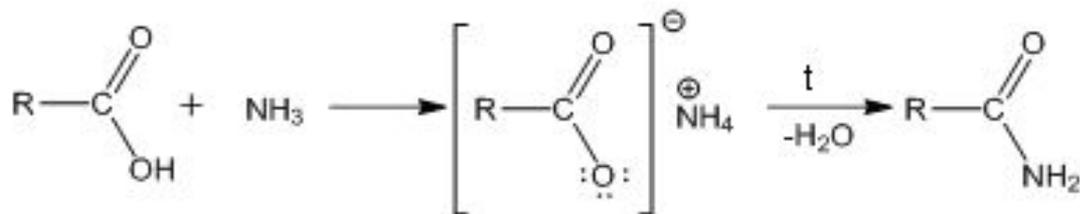
трет-бутилацетат

5. Получение амидов



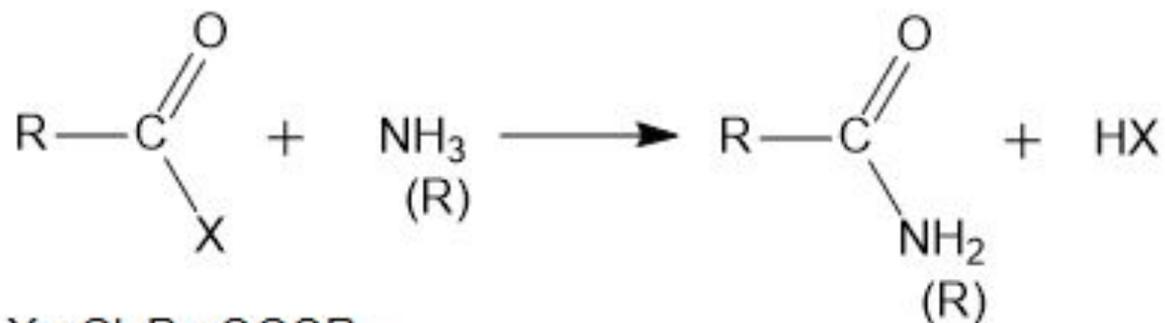
p-π перекрывание

а) Амидирование карбоновых кислот



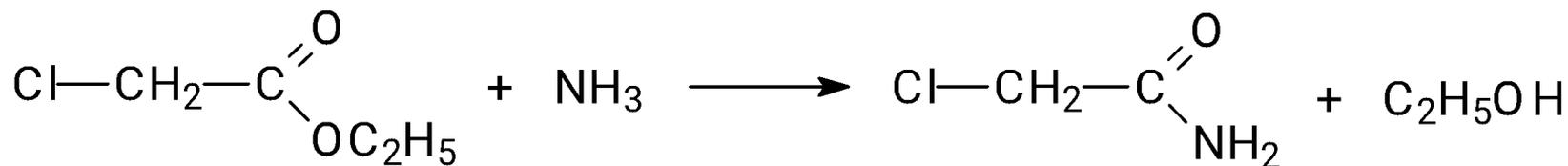
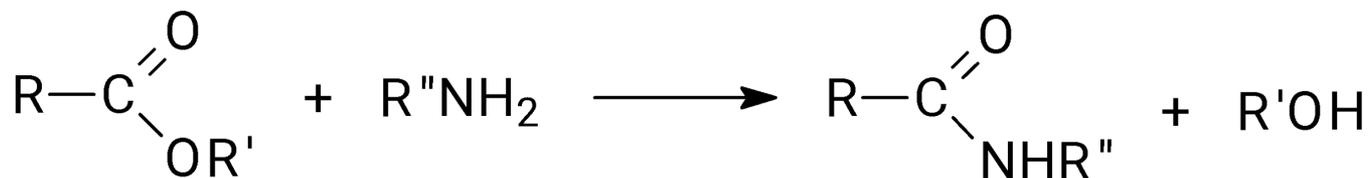
N-метиламид

б) Ацилирование аммиака и аминов



X = Cl, Br, OCOR

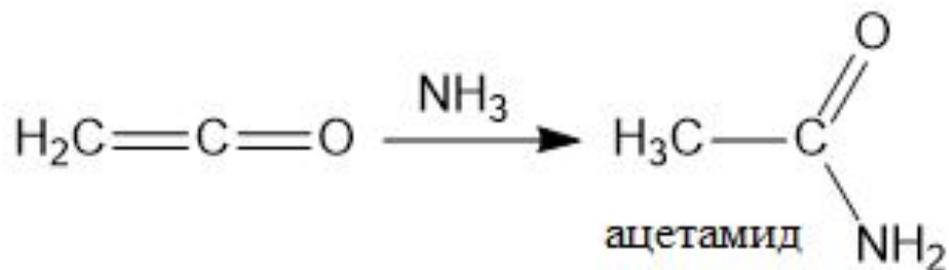
в) Амидирование сложных эфиров



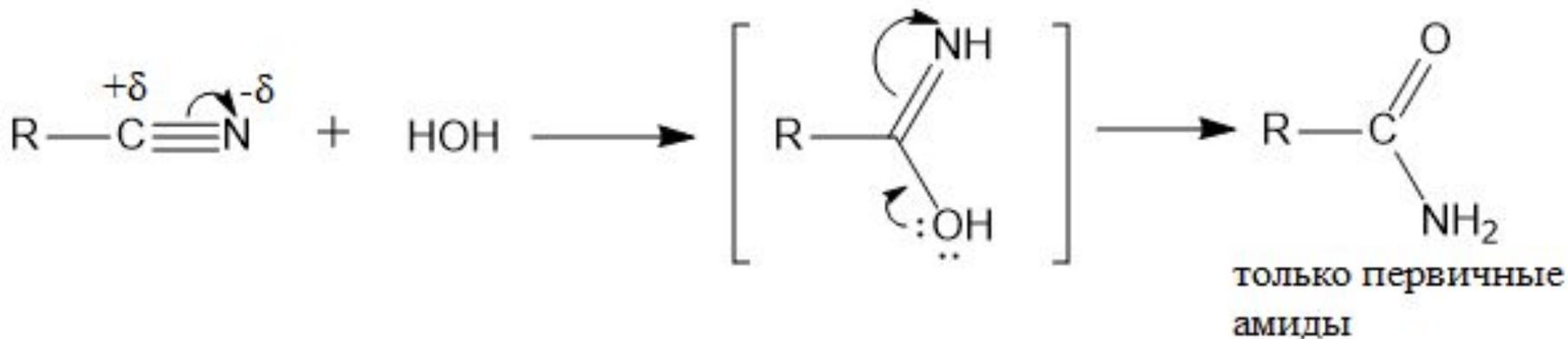
этилхлорацетат

хлорацетамид

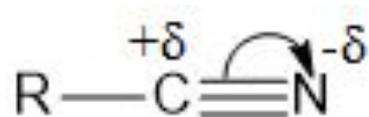
г) Синтез амидов из кетенов



д) Гидролиз нитрилов



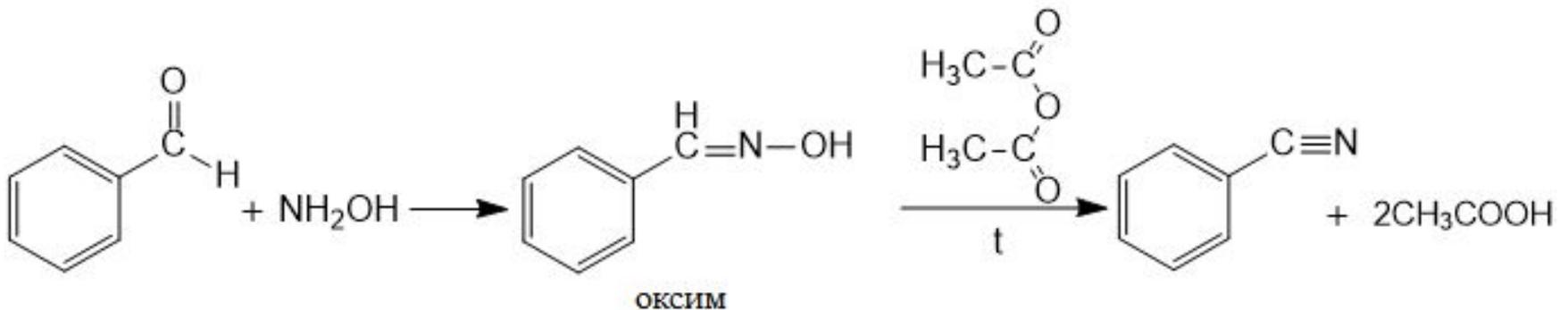
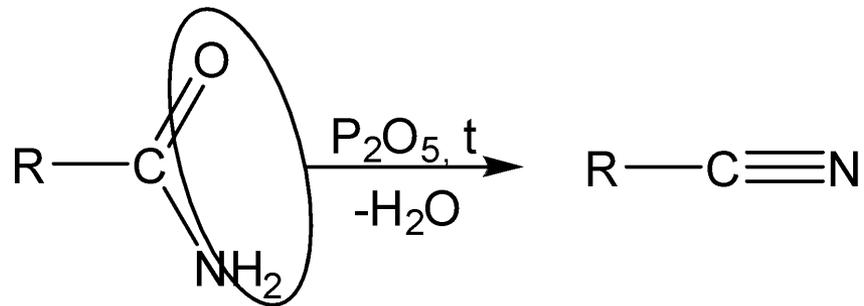
6. Получение нитрилов



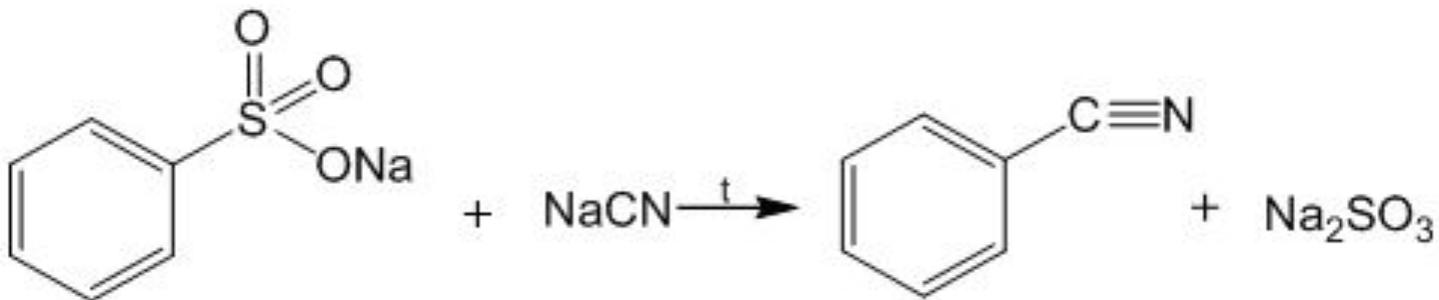
а) из галогенпроизводных и солей синильной кислоты (S_N)



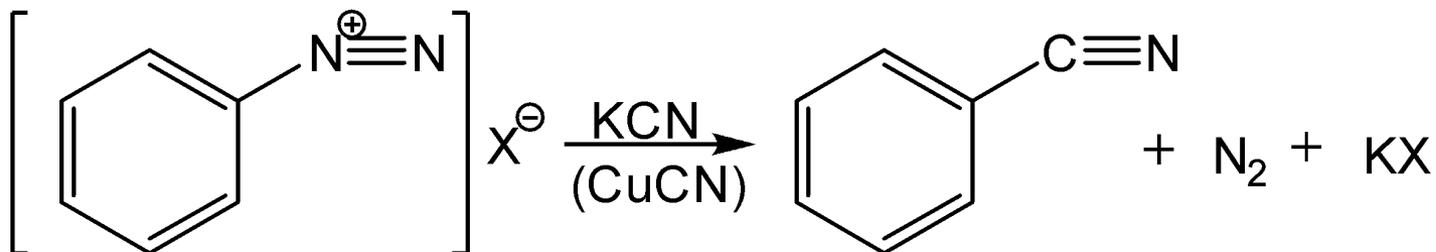
б) Дегидратацией амидов и оксимов



в) Сплавление солей сульфокислот с NaCN



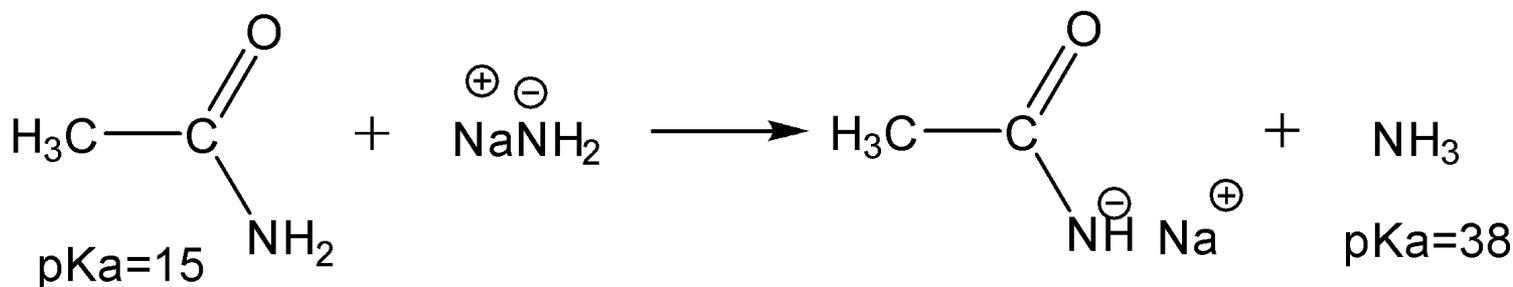
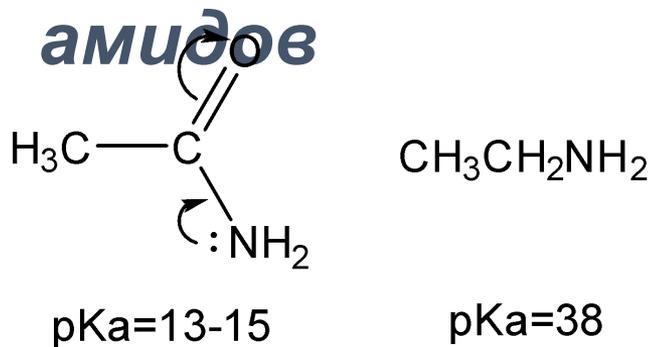
г) Реакция Зандмейера



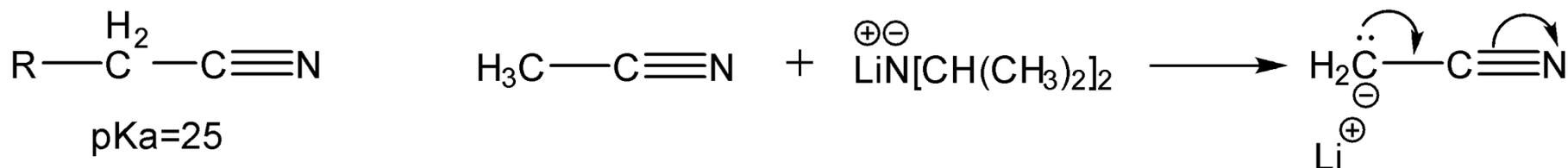
Химические свойства производных карбоновых кислот

• 1. Кислотность

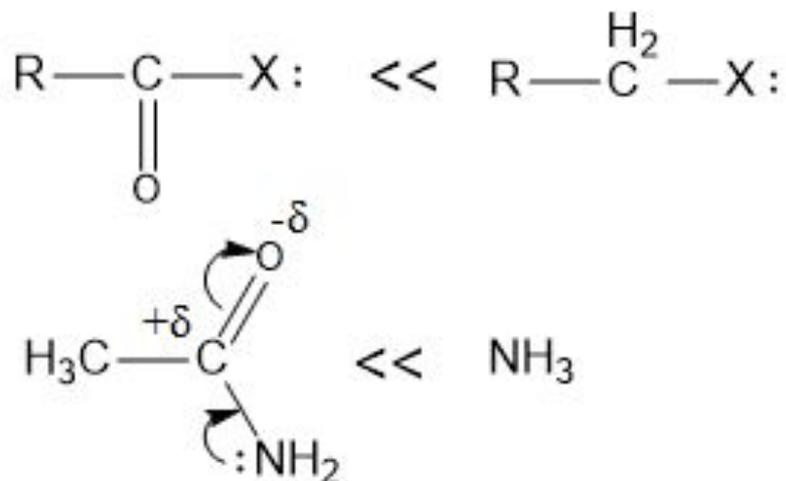
а) N-H – кислотность – характерна для амидов



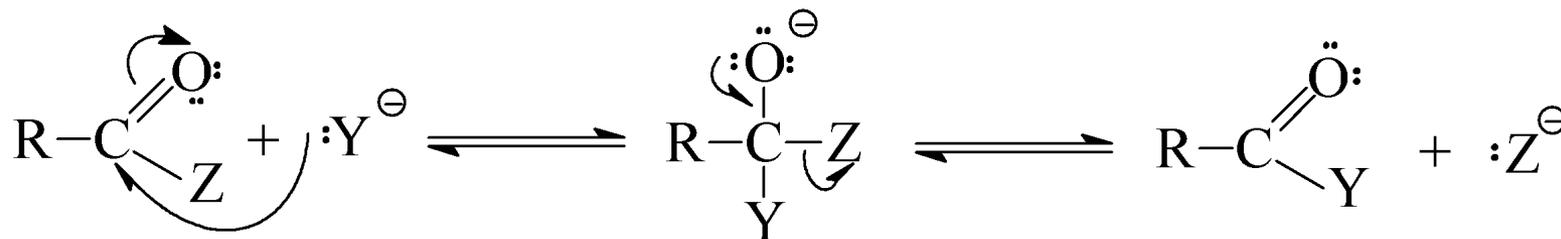
б) *CN*-кислотность



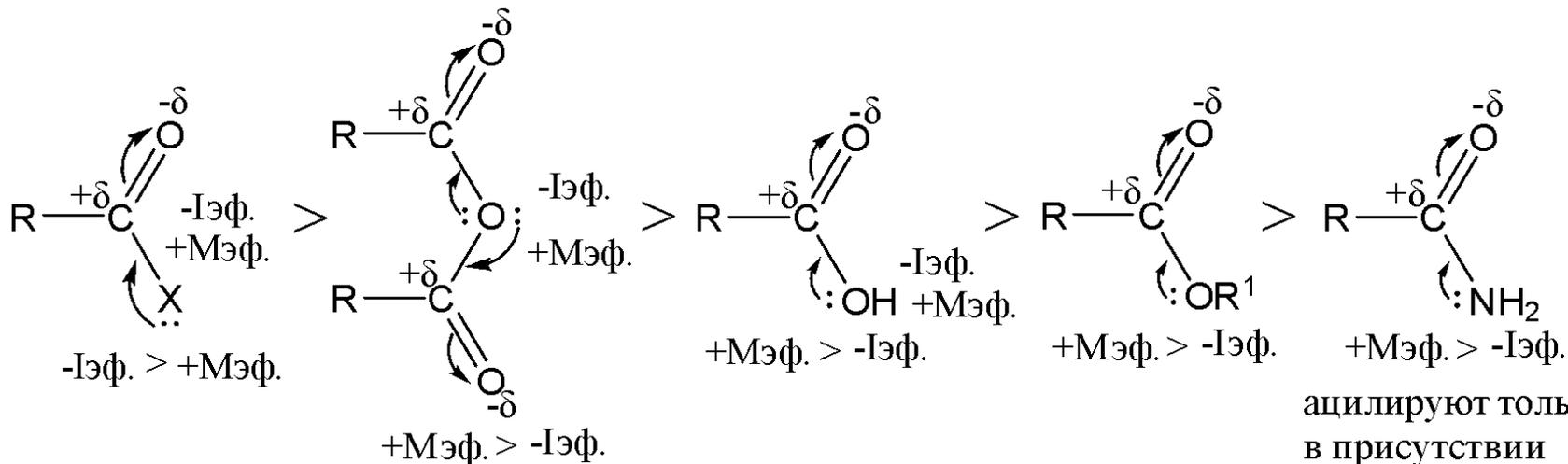
2. Основность



• Реакции нуклеофильного замещения при карбонильной группе

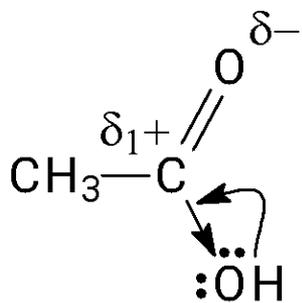


Реакционная способность производных карбоновых кислот в реакциях S_N :

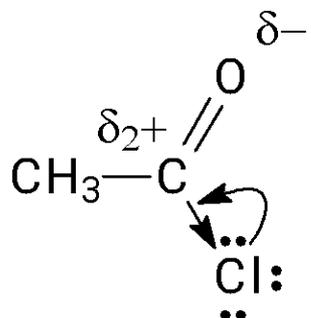


ацилируют только
в присутствии
катализатора

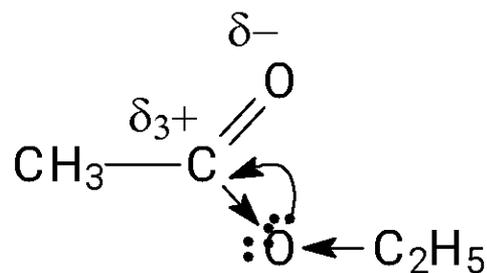
Реакционная способность производных карбоновых кислот в реакциях S_N :



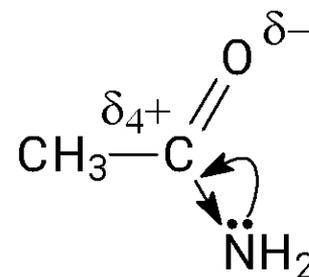
-I < +M



-I >> +M

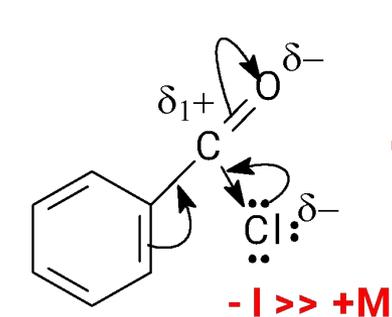


-I < +M + I

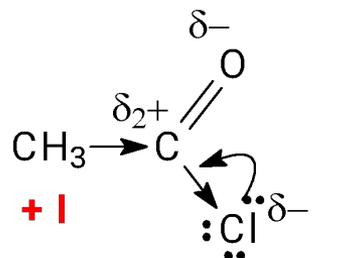


-I < +M

$\delta_2 \gg \delta_1 > \delta_3 > \delta_4$



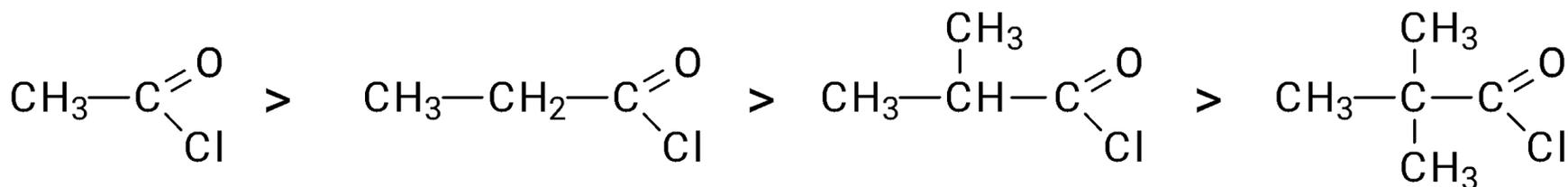
-I << +M



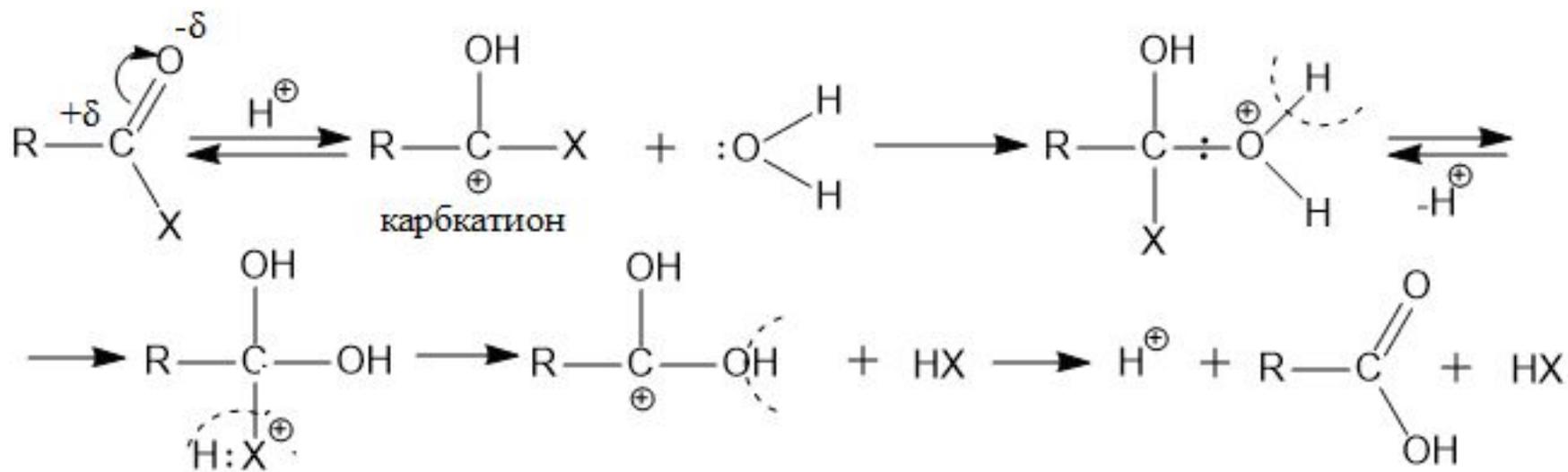
-I >> +M

Реакционная способность производных карбоновых кислот в реакциях S_N :

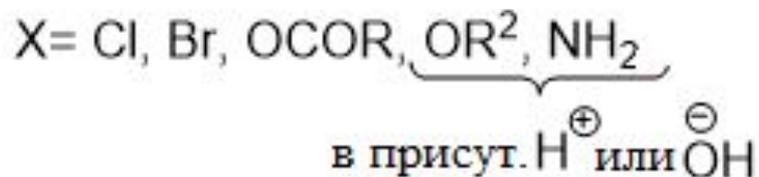
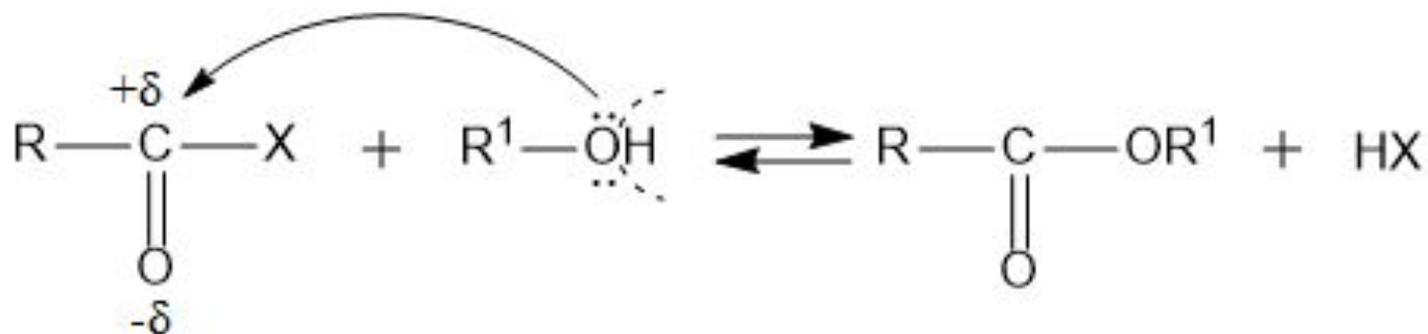
- **Стерические факторы**



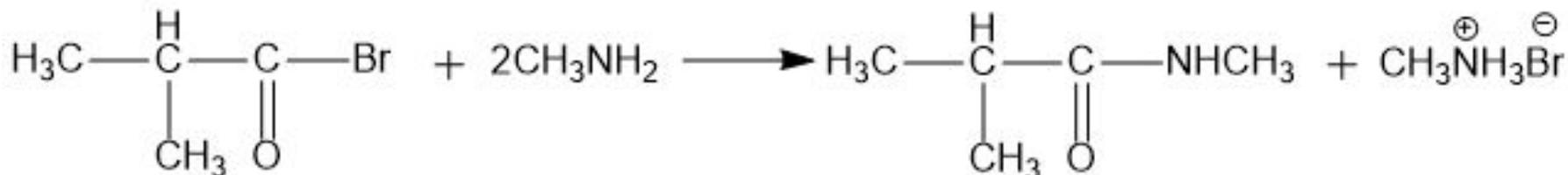
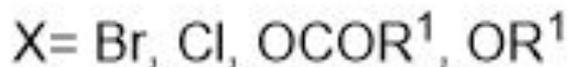
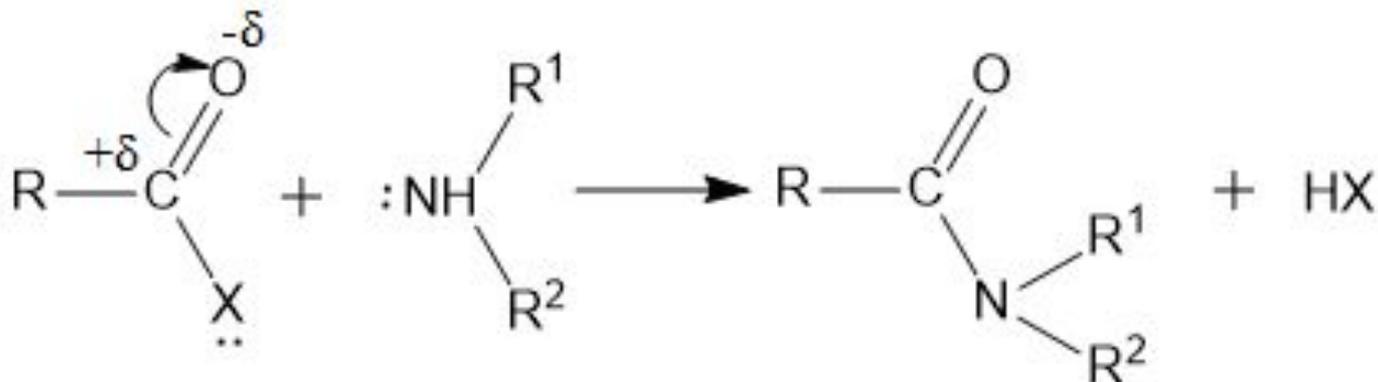
• 1.2. Кислотный гидролиз



2) Алкоголиз. Образование сложных эфиров

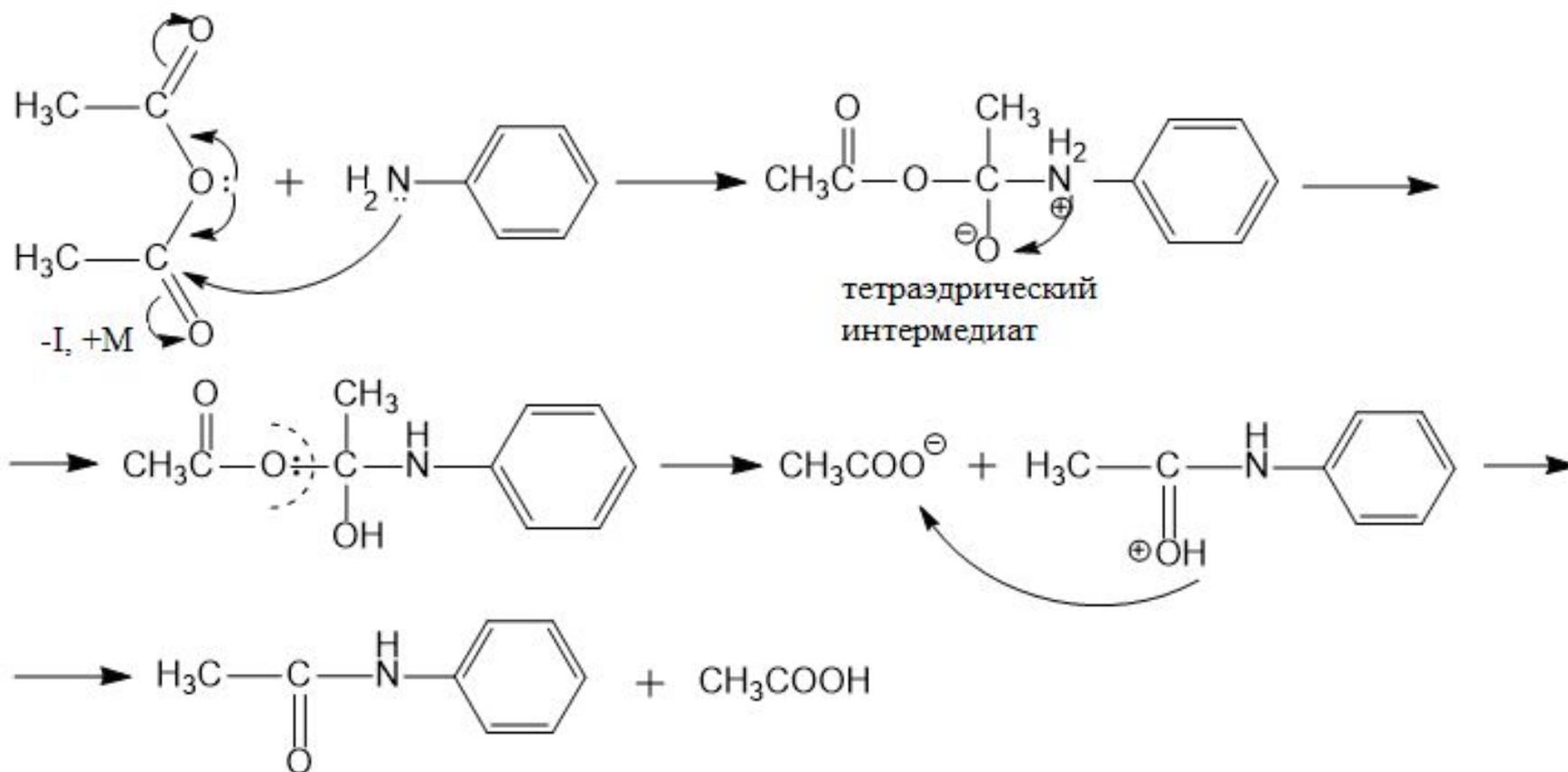


Б. Реакция с *N*-нуклеофилами. Аминолиз

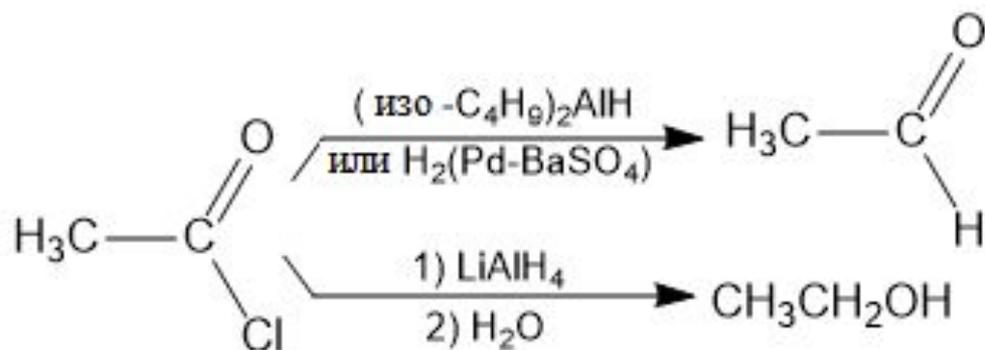


N-метиламид
изомасляной кислот

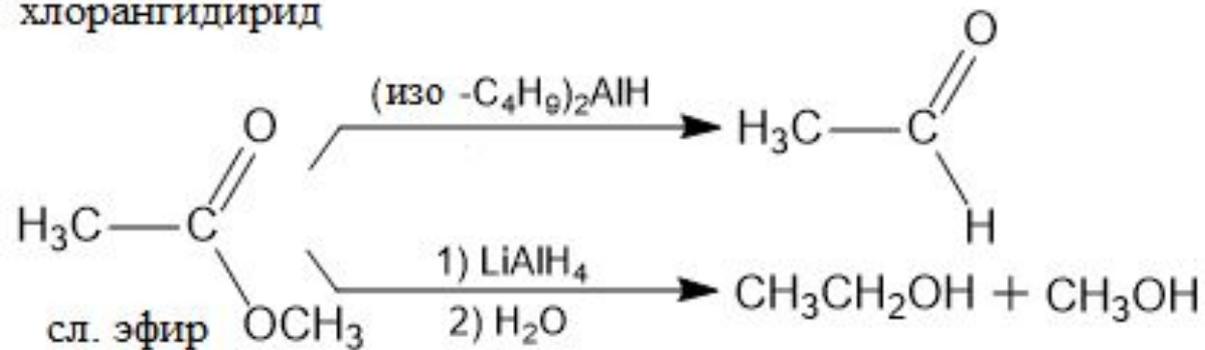
Механизм реакции аминоллиза:



В. Реакции с Н-нуклеофилами

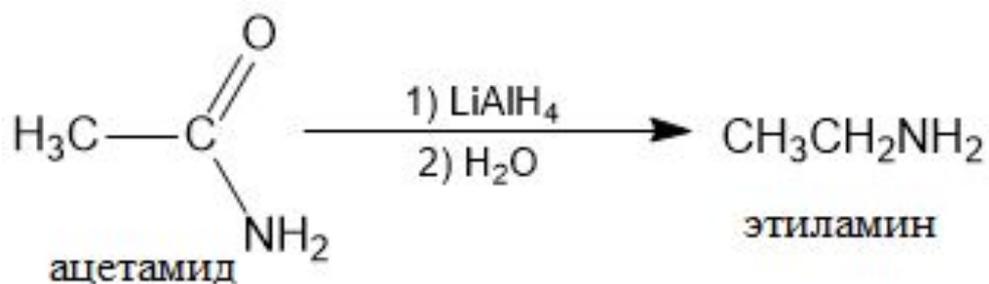
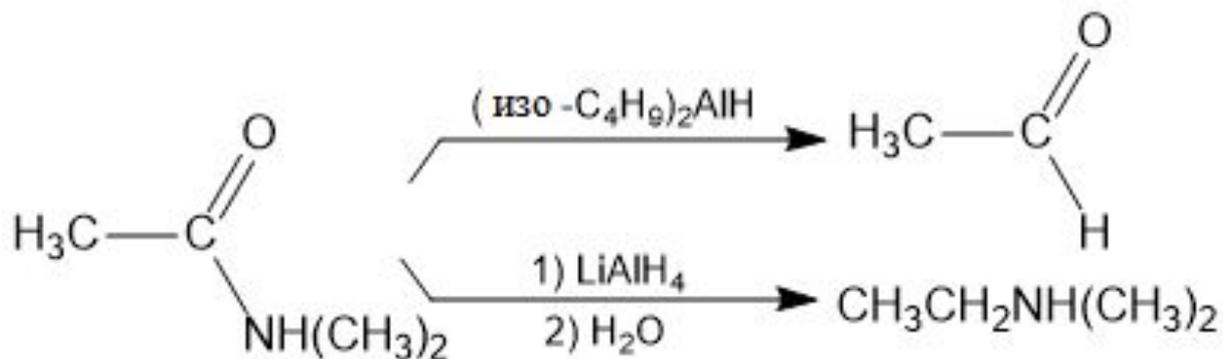


хлорангидрид



сл. эфир

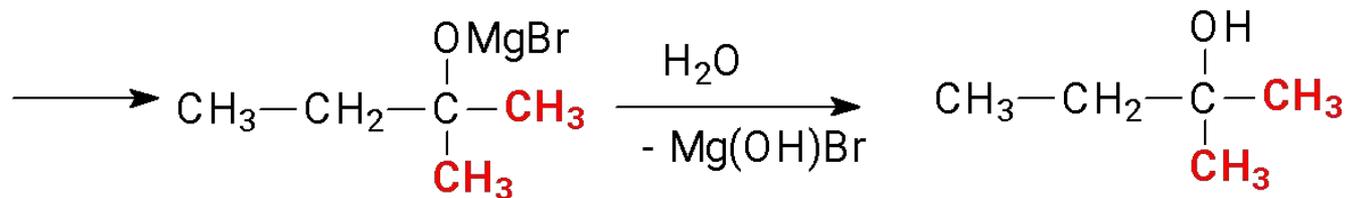
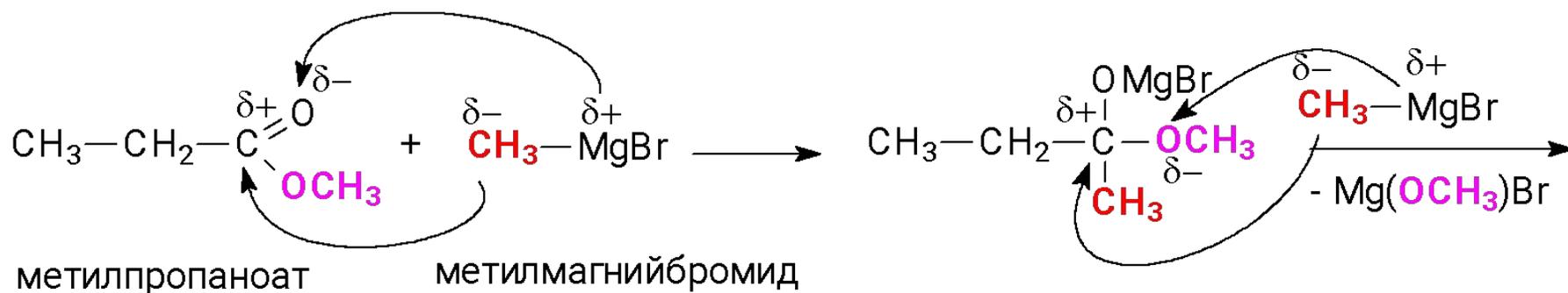
• **В. Реакции с N-нуклеофилами (продолжение)**



Г. Реакции с С-нуклеофилами

а) реакции с реактивами Гриньяра

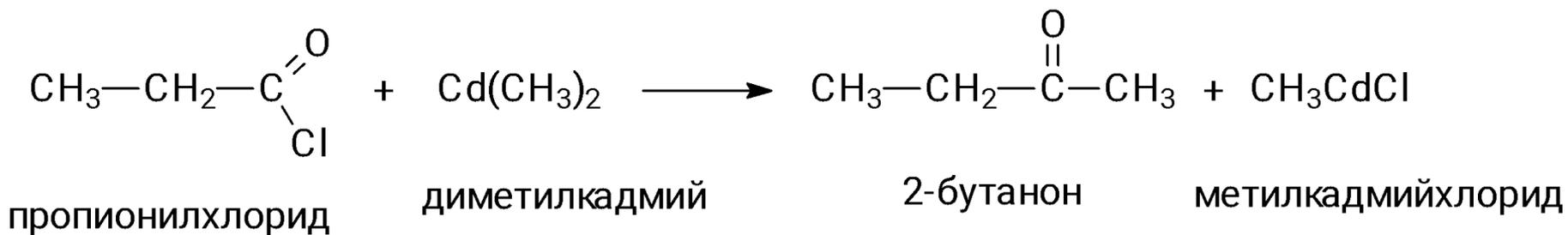
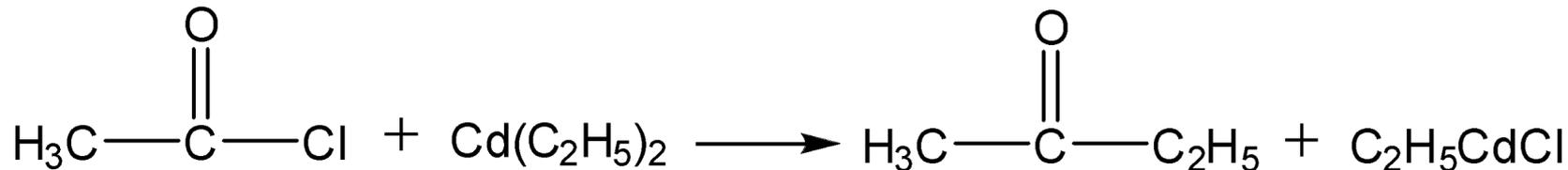
- из сложных эфиров получаем спирты:



2-метил-2-бутоксимагнийбромид

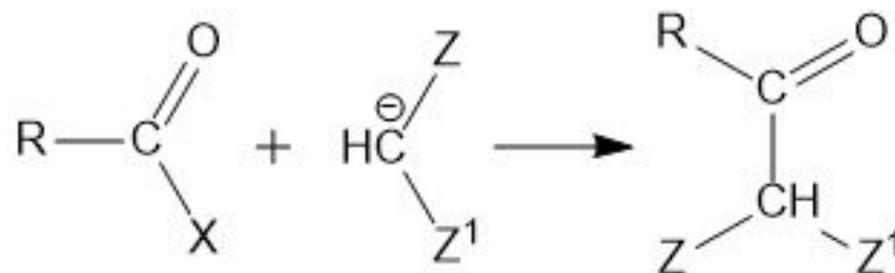
2-метил-2-бутанол

б) реакции с Cd-органическими соединениями

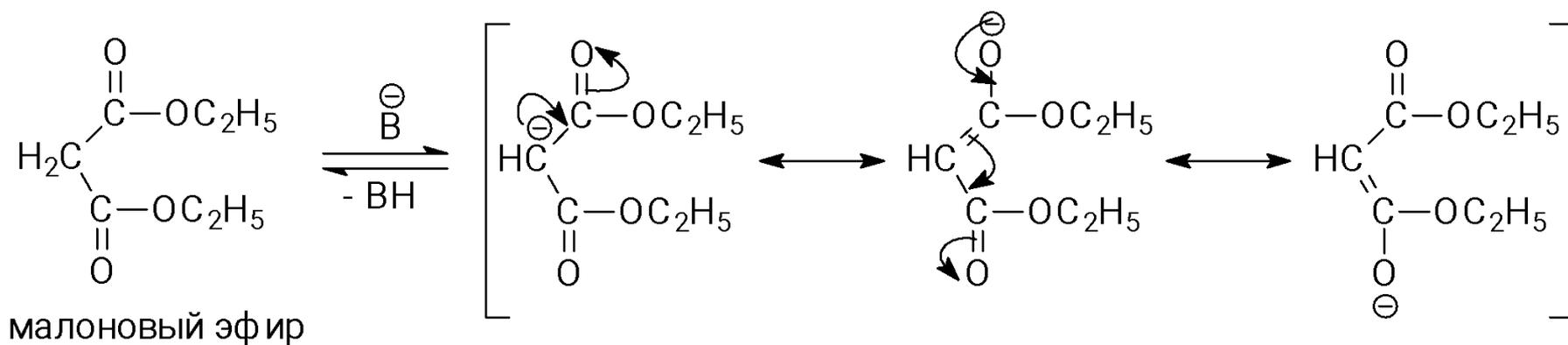


в) Реакции с *CN*-кислотами

реакции с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу

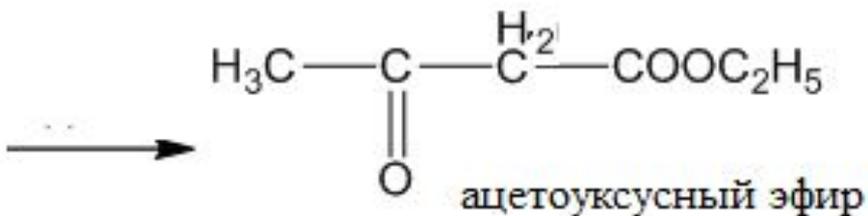
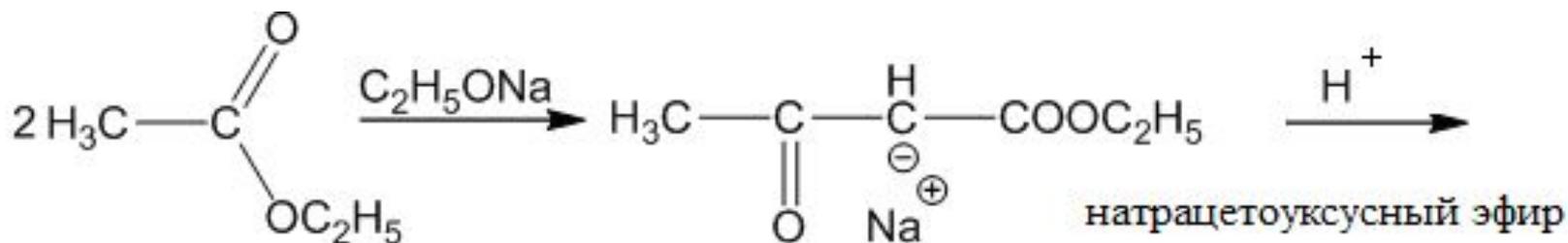


$Z, Z^1 =$ группы, которые
могут проявлять $-M$ эффект
($-\text{CN}, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$ и др.)

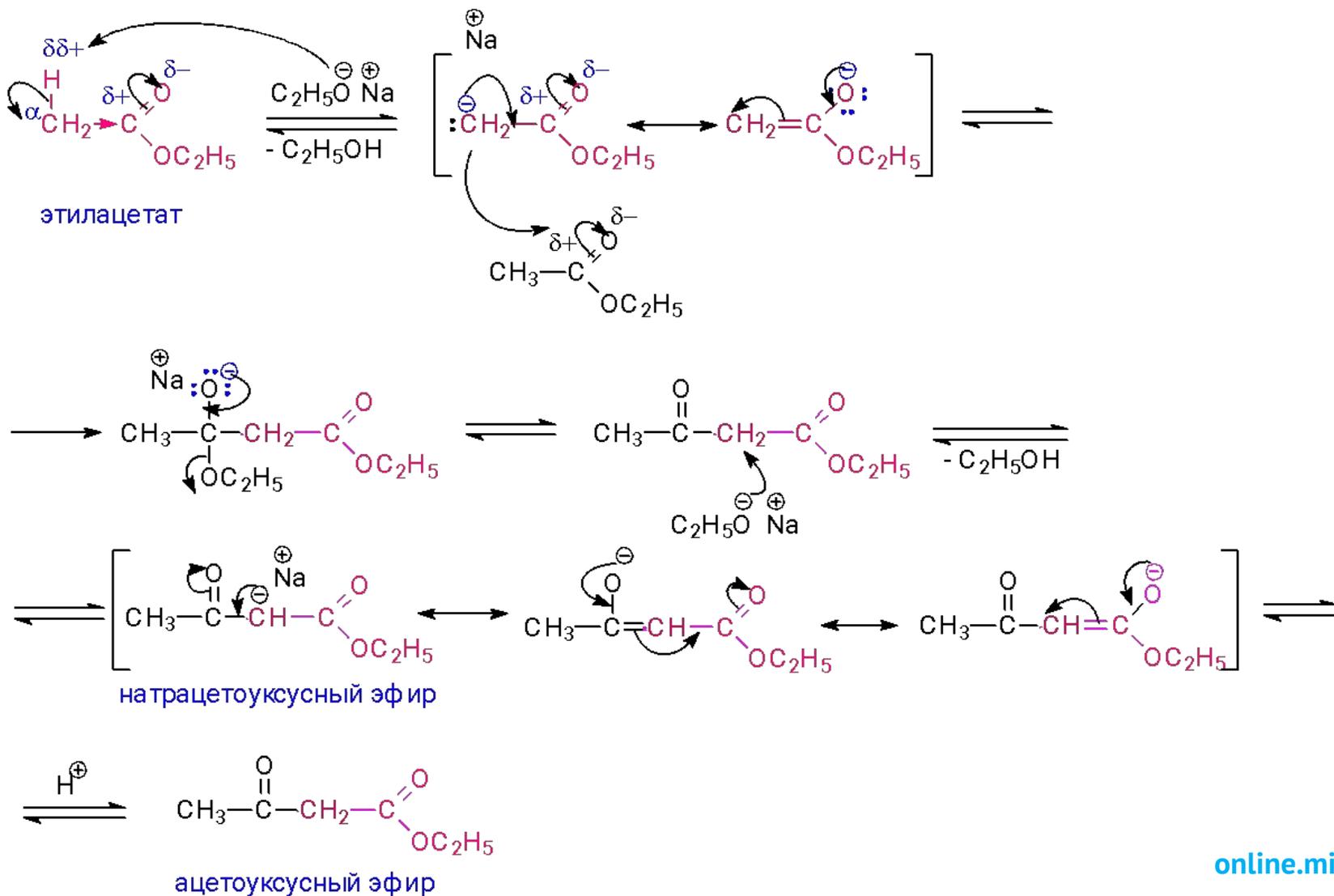


• Сложноэфирная конденсация Кляйзена

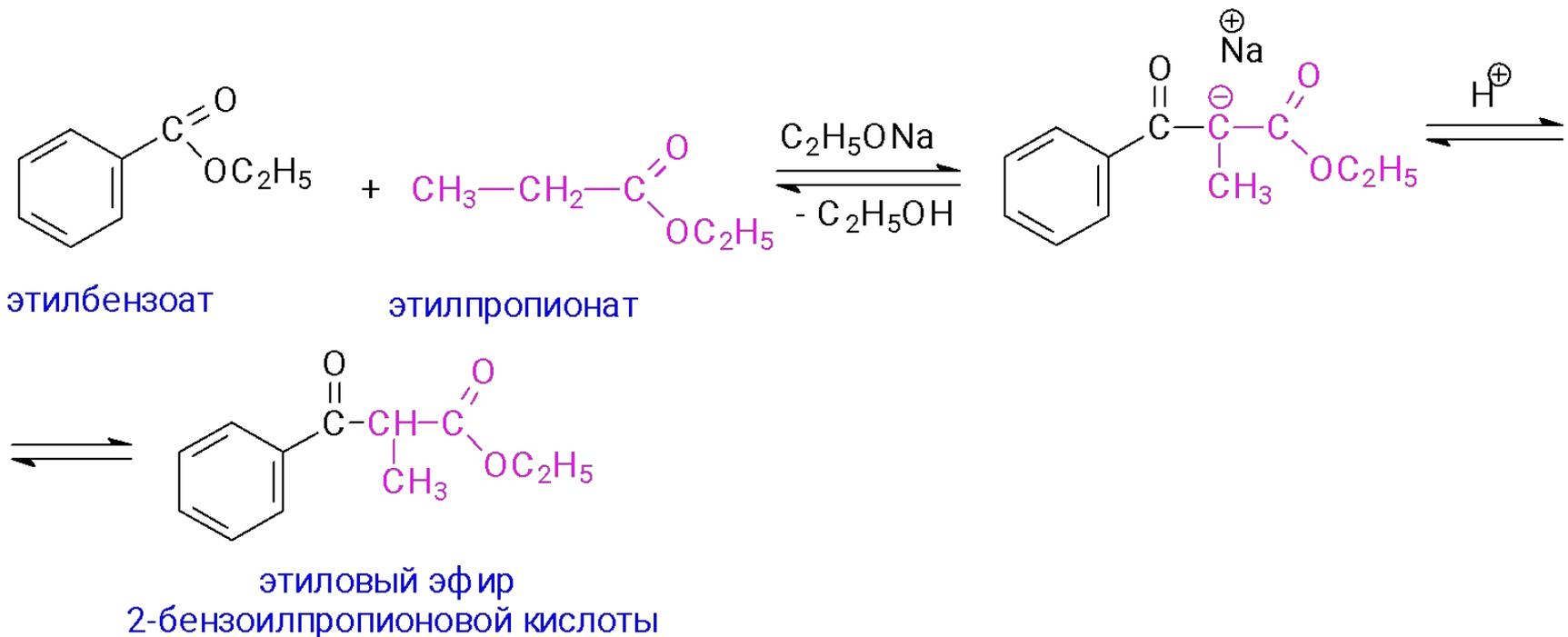
- 1. метиленовые компоненты – эфиры кислот



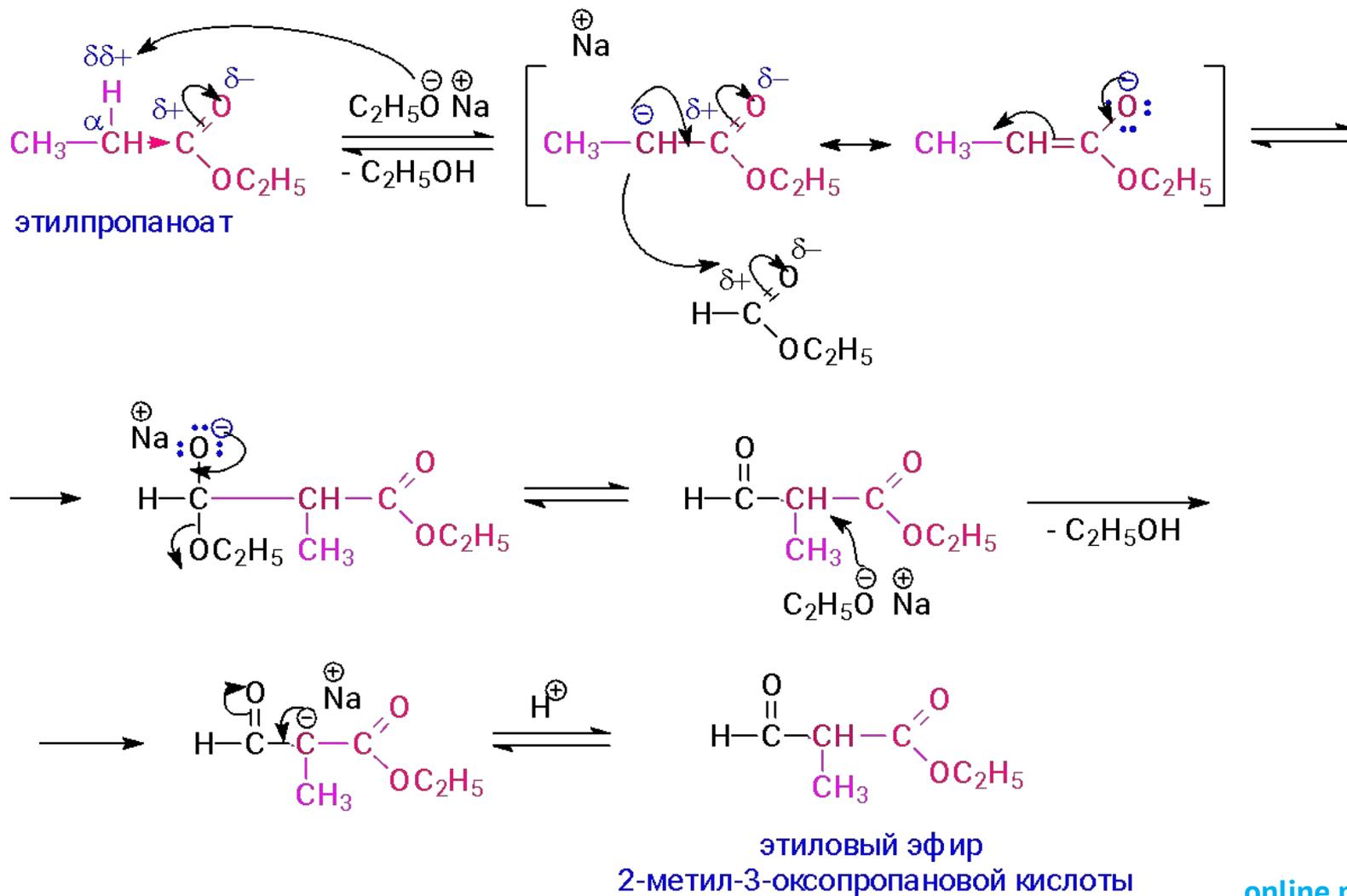
• Механизм сложноэфирной конденсации



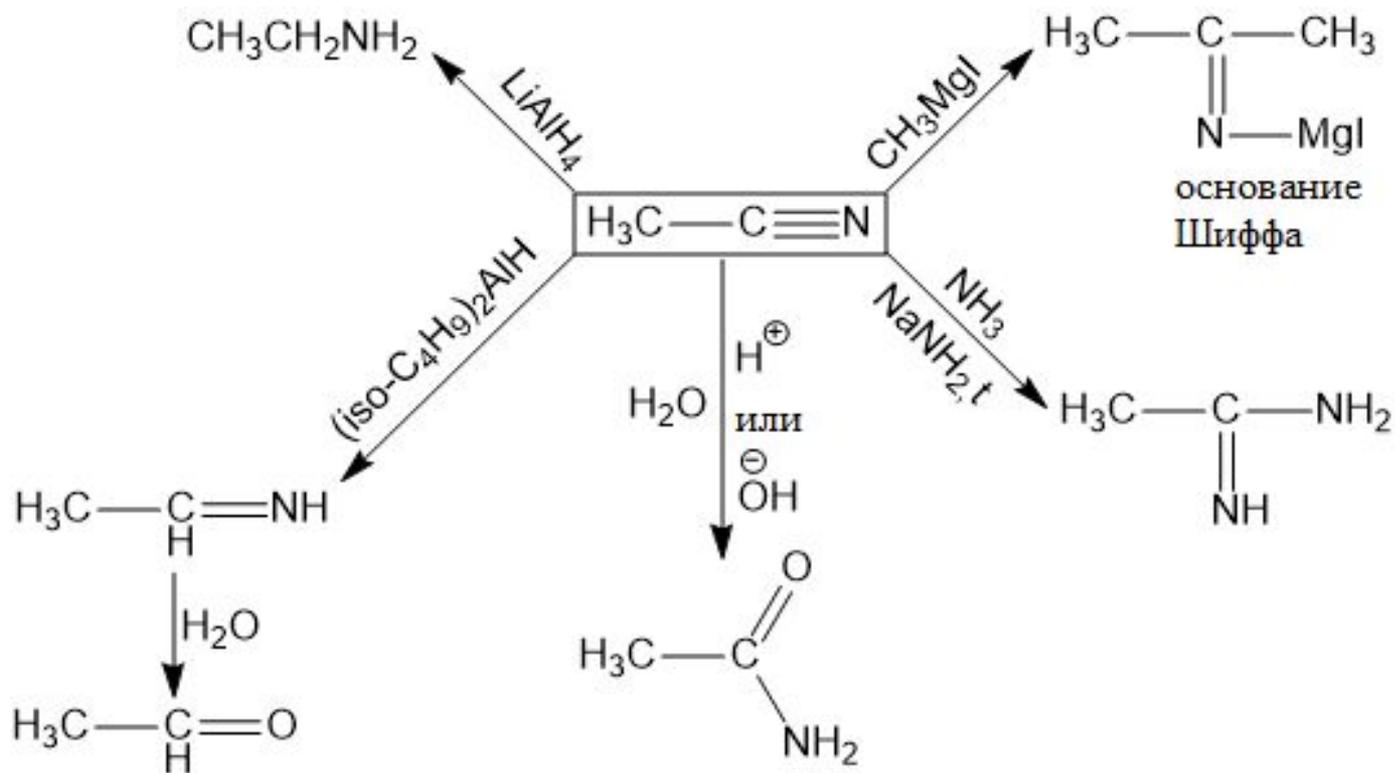
• Направленная сложноэфирная конденсация



• Направленная сложноэфирная конденсация

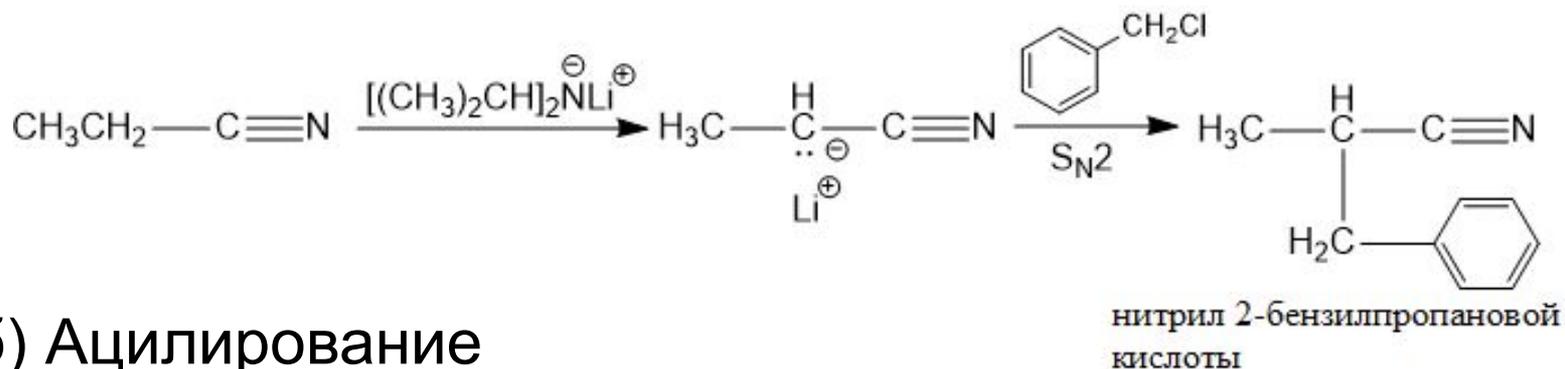


• Реакции присоединения к нитрилам

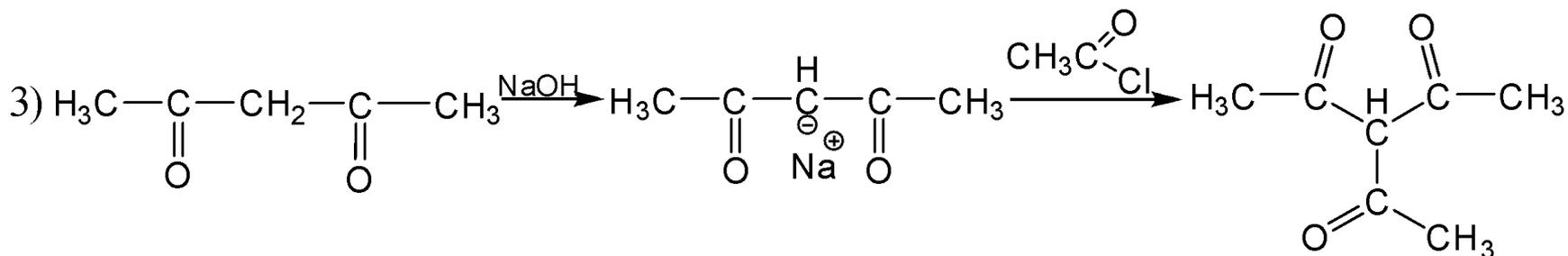


• Реакции замещения в α-положение

а) Алкилирование

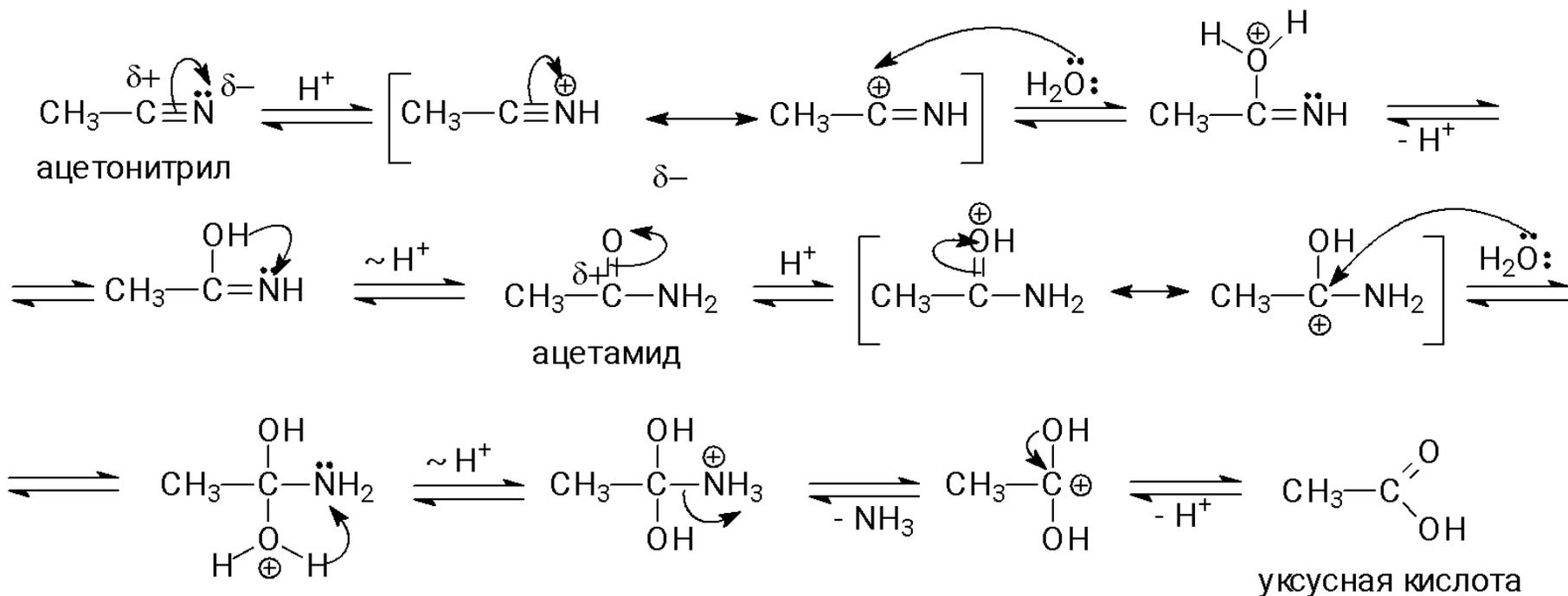


б) Ацилирование

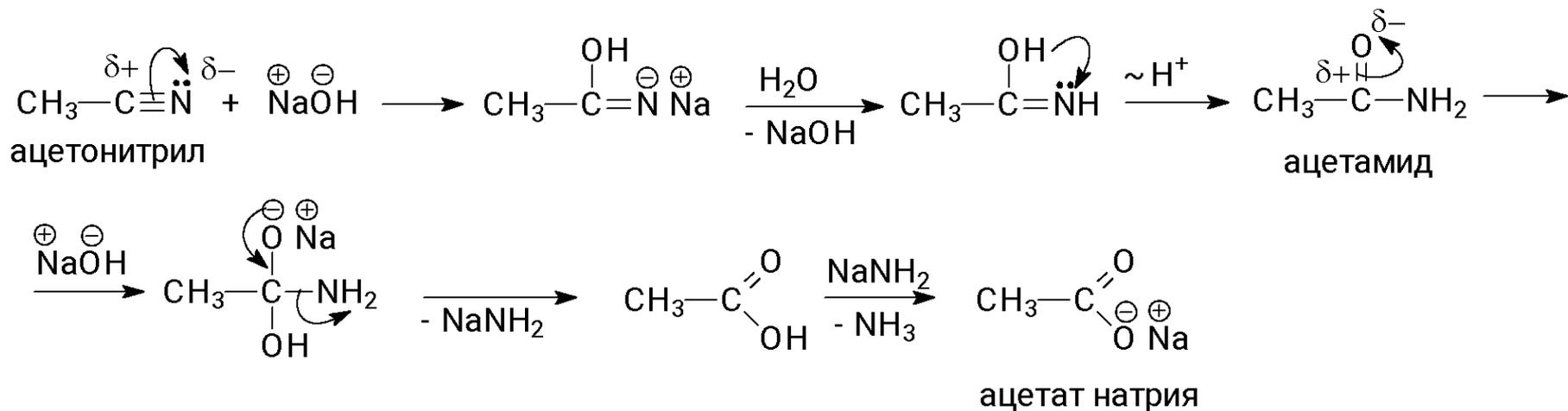


1) Гидролиз

а) Механизм гидролиза в кислой среде

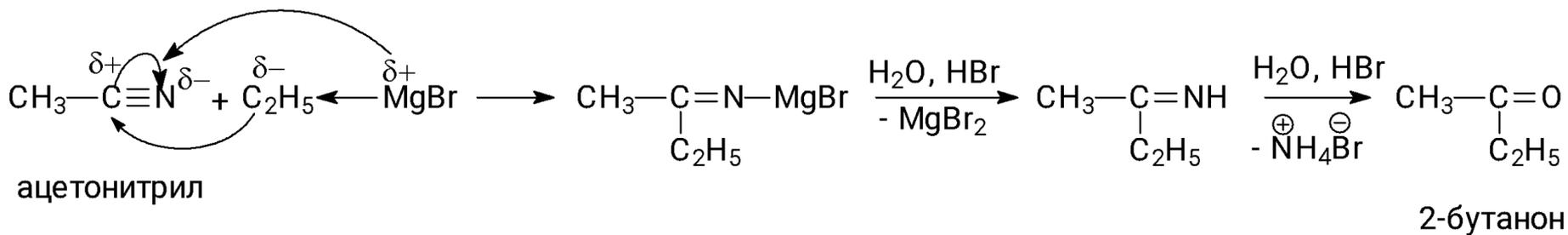
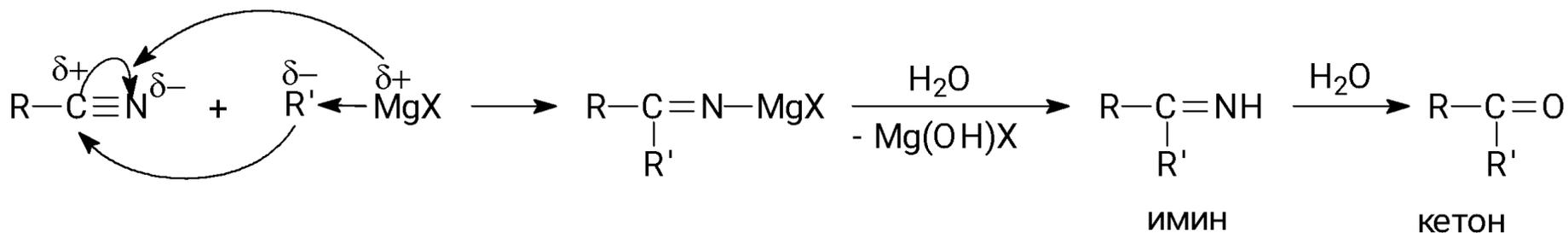


б) Механизм гидролиза в основной среде – образуются **соли**



2) Реакции с реактивами Гриньяра:

- из нитрилов получаем **кетоны**



Список литературы

- Электронный конспект лекции на сайте учебного портала МИРЭА <https://online-edu.mirea.ru/course/view.php?id=1628>
- Реутов, О. А. Органическая химия : учебник : в 4 частях / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 6-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, [б. г.]. — Часть 3 — 2017. — 547 с. — ISBN 978-5-00101-508-6. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/94166> (дата обращения: 07.04.2020). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

**Спасибо за
внимание!**