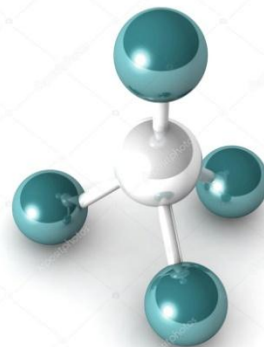




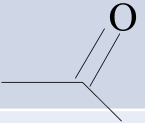
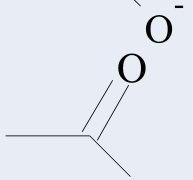
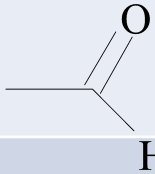
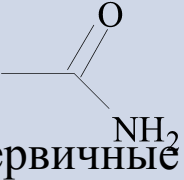
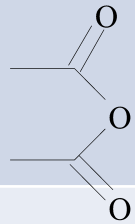
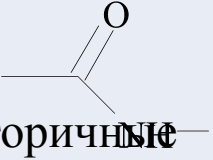
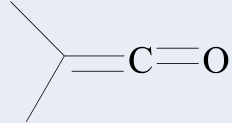
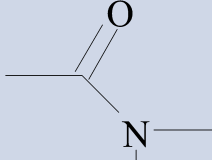
## *ЛЕКЦИЯ*

### *«Производные карбоновых кислот»*

*Лектор: старший преподаватель  
Оренбургского государственного университета,  
канд. хим. наук  
Строганова Елена Алексеевна*



## Классы производных карбоновых кислот:

Функциональная группа	Класс	Функциональная группа	Класс
	Соли кислот	$\text{—C}\equiv\text{N}$	Нитрилы
	Сложные эфиры		Галогенангидриды
 первичные	Амиды		Ангидриды
 вторичные			Кетены
 третичные			

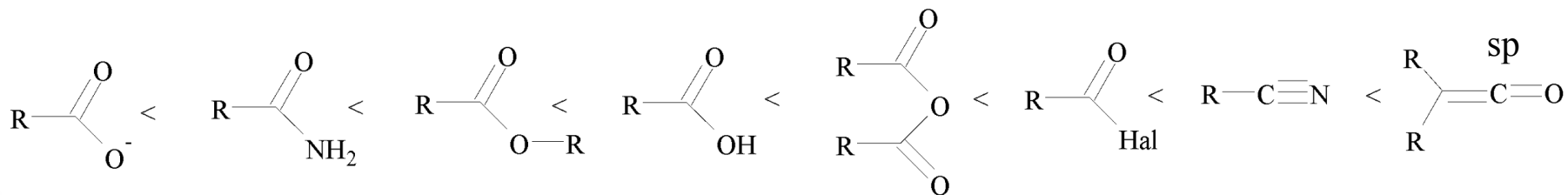
***! Гидролиз любого производного карбоновой кислоты всегда ведет к образованию исходной карбоновой кислоты***

Основная роль производных карбоновых кислот – ацилирование нуклеофилов.

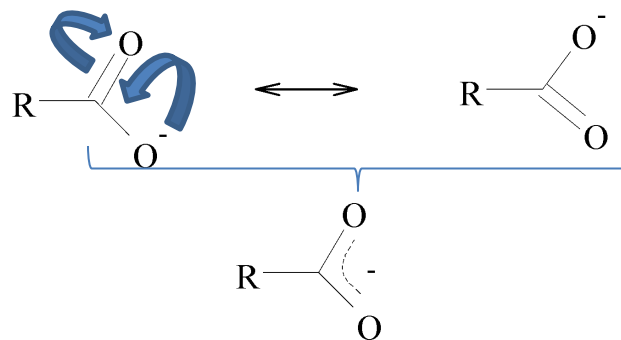
*Ацилирование = перенос катионов ацилия на нуклеофильную частицу*

В целом, чем больше  $\delta^+$  на ацильном атоме углерода, тем легче процесс ацилирования.

По способности к реакциям ацилирования производные кислот распределяются в следующий ряд:



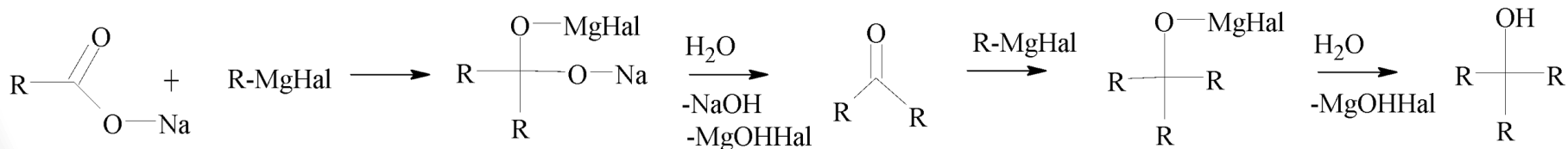
# I Соли карбоновых кислот



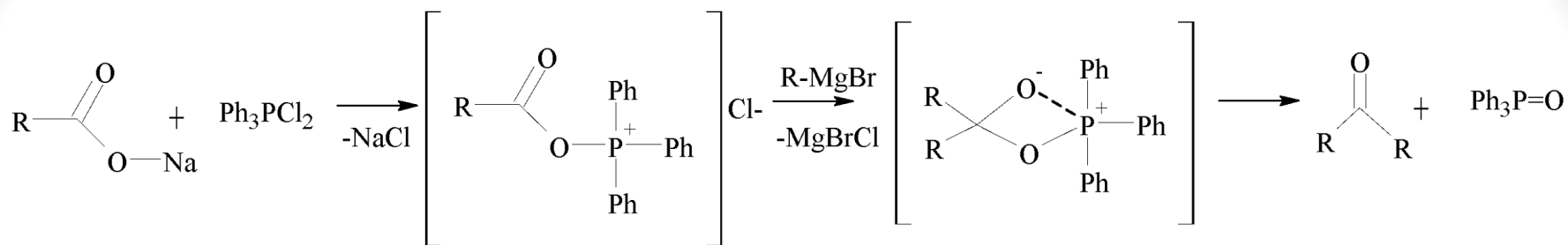
Распределение отрицательного заряда с атома кислорода за счет эффекта сопряжения гасит  $\delta^+$  ацильного атома углерода, что обуславливает слабую ацилирующую способность

## Химические свойства

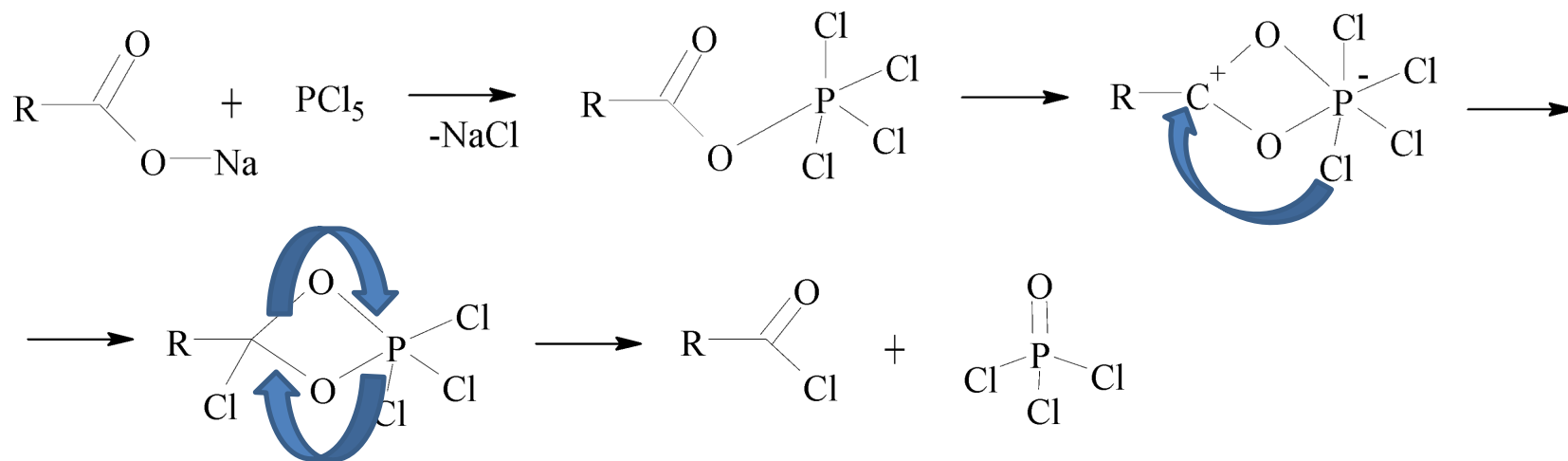
### 1) Реакция Гриньяра (превращение солей в третичные спирты)



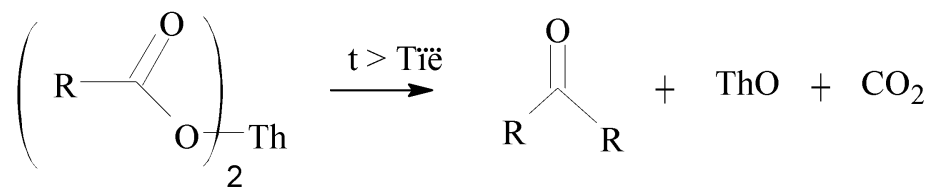
2) Превращение солей в кетоны в реакции Гриньяра с ДХТФФ (дихлортрифенилфосфораном)



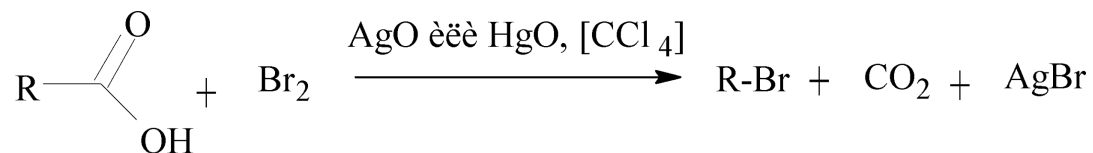
3) Превращение солей в галогенангидриды



4) Превращение солей Ca, Ba, Th, Mn в кетоны в процессе пиролиза



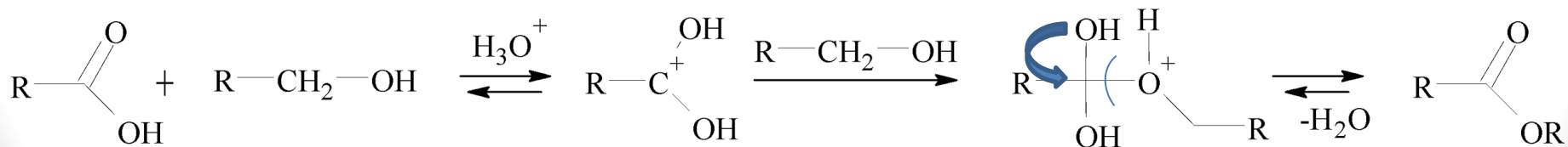
5) Реакция Хундиккера-Бородина



## II Сложные эфиры

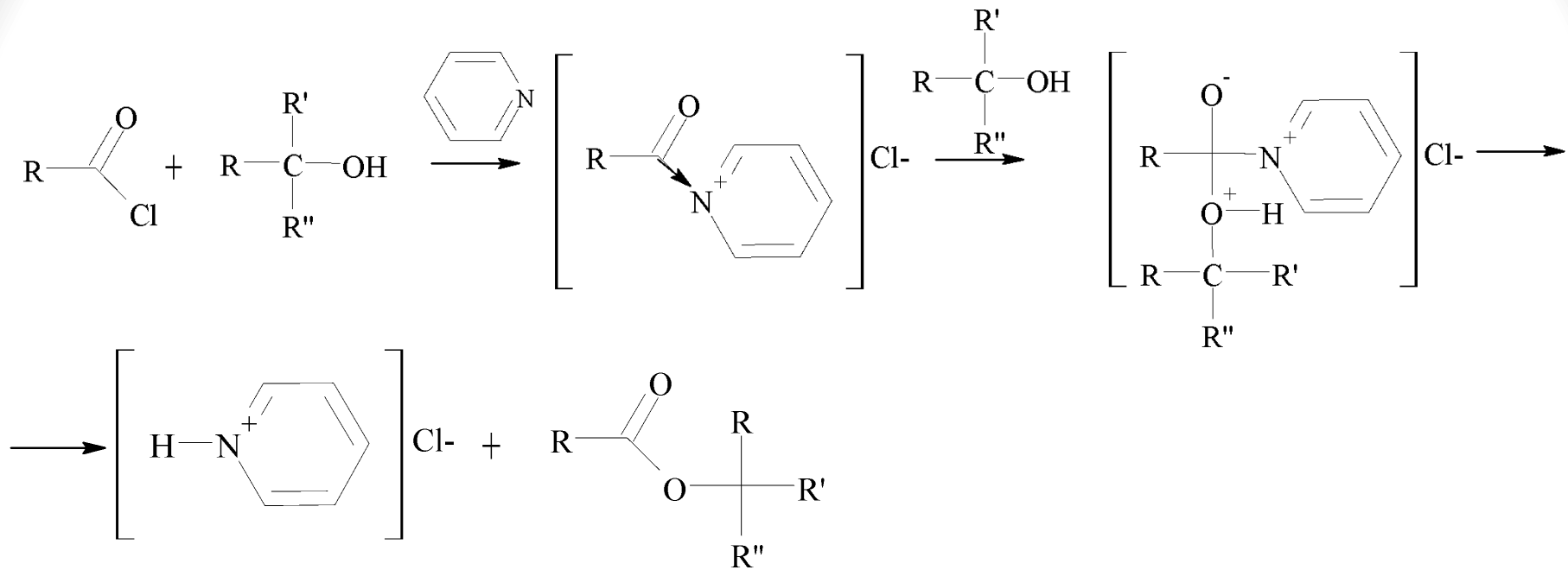
### Методы получения

1) Реакция этерификации по Фишеру (получение сложных эфиров первичных спиртов)

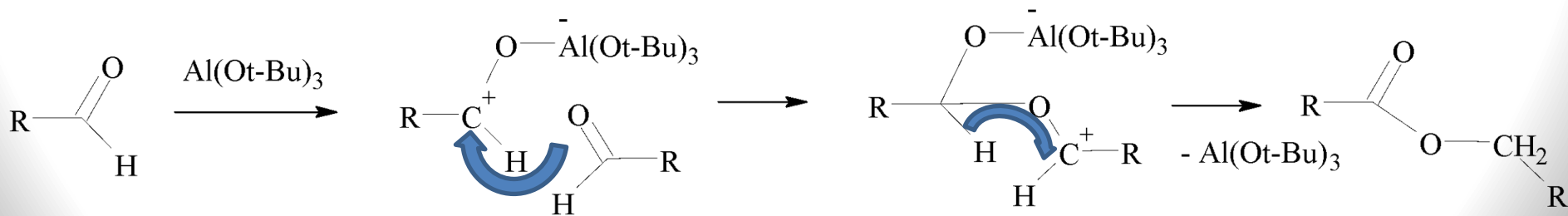


## 2) Получение сложных эфиров вторичных и третичных спиртов

Ацилирующий агент: галогенангидрид

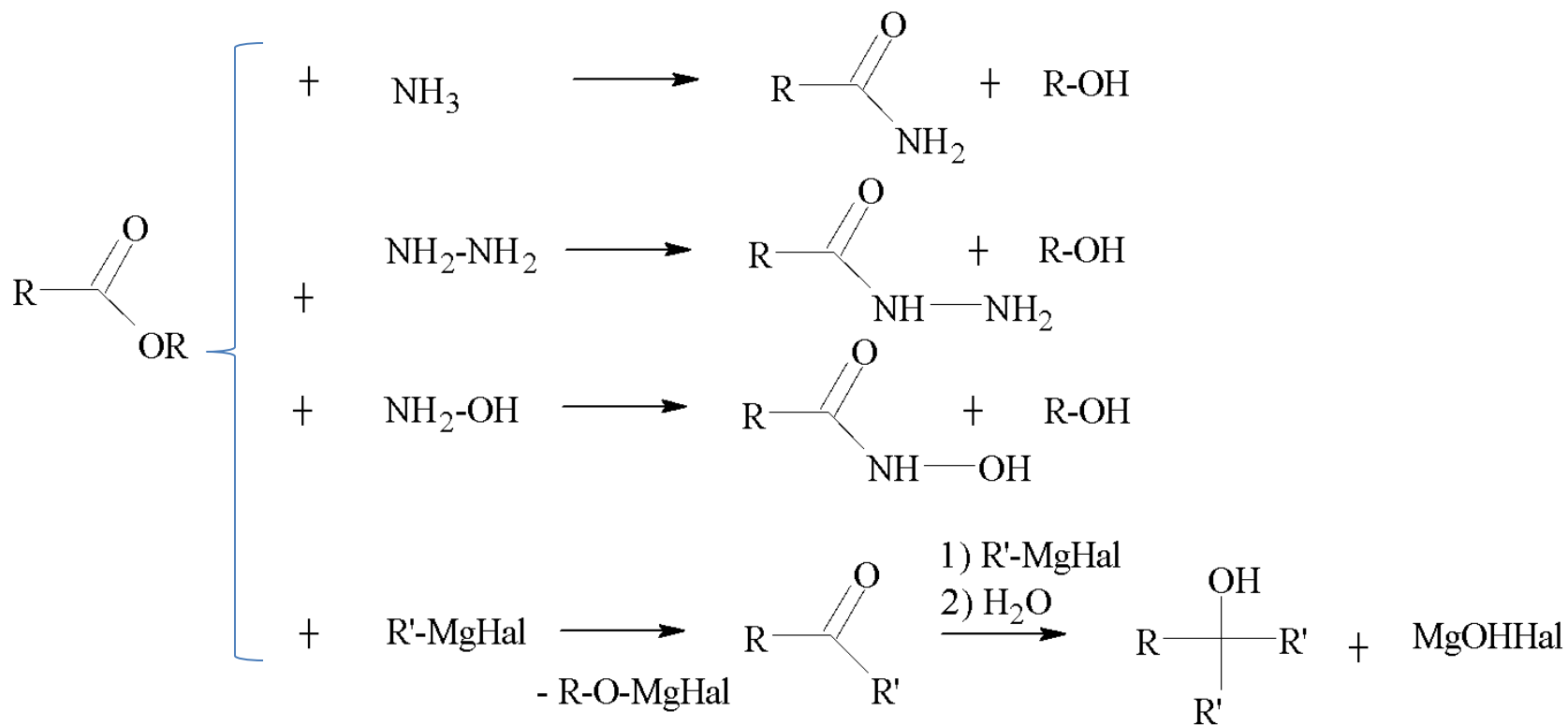


## 3) Реакция Тищенко



## Химические свойства

### 1) Реакции ацилирования ( $Ad_N-S_N$ ) сильных нуклеофилов



### 2) Гидролиз по Ингольду

Катализируется кислотами и основаниями. В зависимости от вида катализа различают следующие механизмы:

-кислотный катализ:  $Aac2$ ,  $Aac1$ ,  $Aal1$

-Основный катализ:  $Bac2$ ,  $Bal1$ ,  $Bal2$

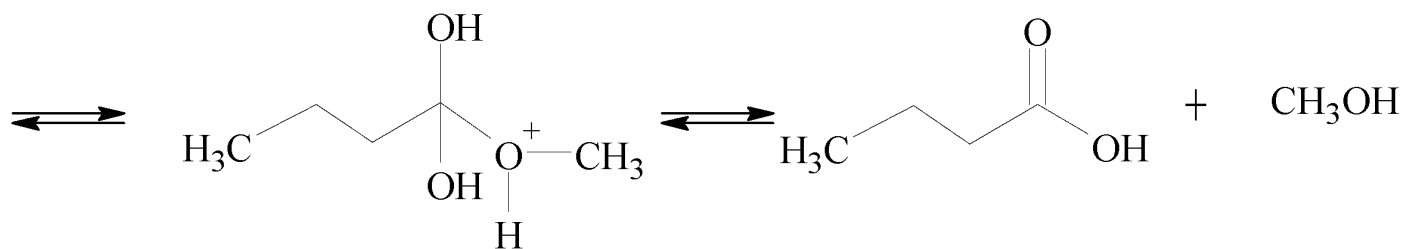
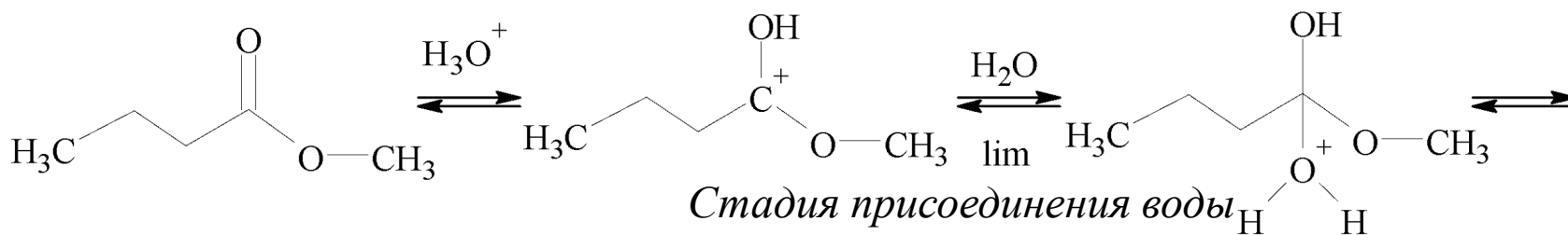


**Ac2** — Бимолекулярный

Реализуется для стерически незатрудненных сложных эфиров

Acid =  
кислота

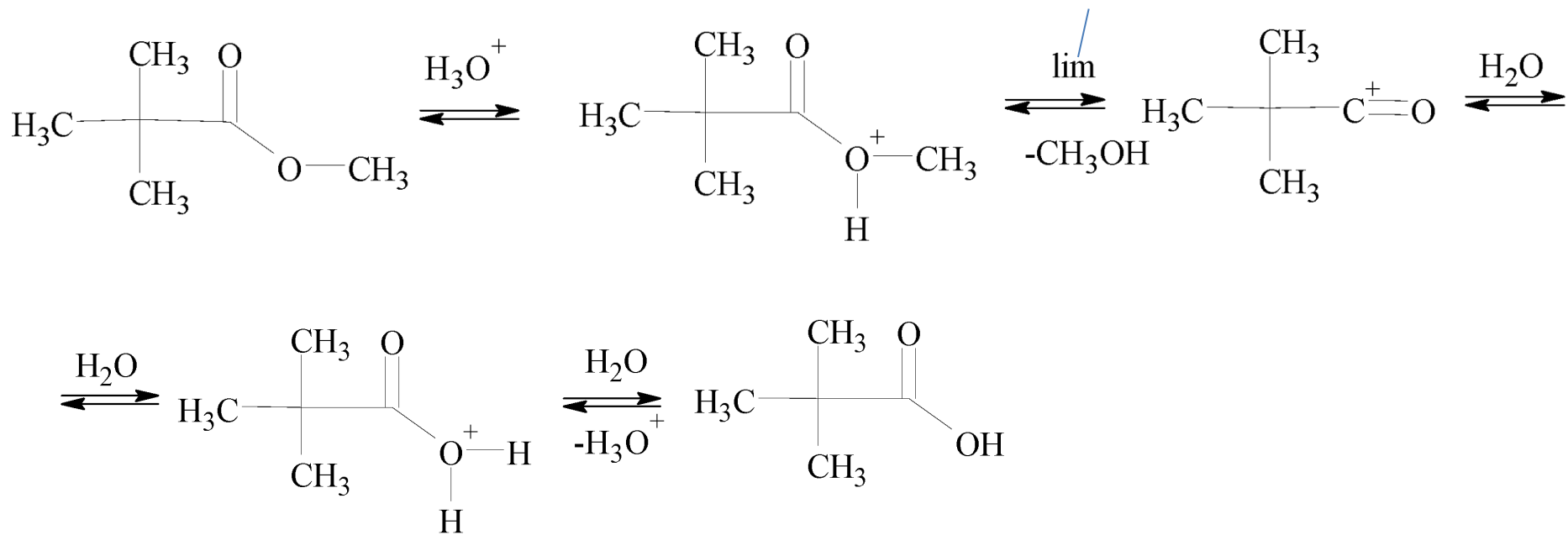
Acyl = ацил



**Aac1** Реализуется для стерически затрудненных сложных эфиров  
(пространственное затруднение со стороны ацильной группы)

Мономолекулярный

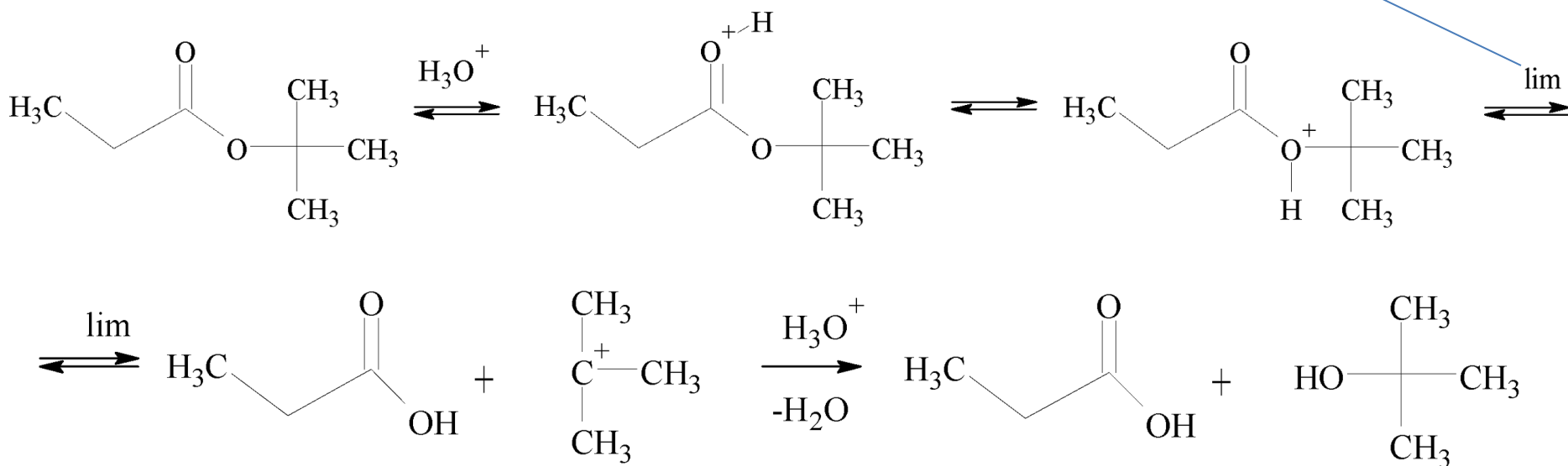
Стадия диссоциации



**Aal 1** Реализуется для стерически затрудненных сложных эфиров  
(пространственное затруднение со стороны алкокси-группы)

Расщепление по алкокси-группе

Стадия диссоциации

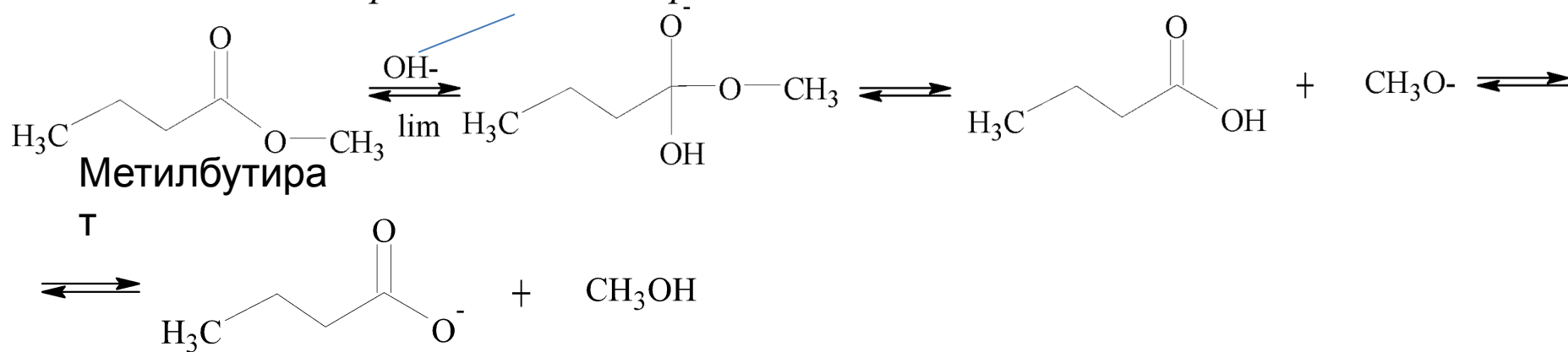


Bas2

Реализуется для стерически незатрудненных сложных эфиров

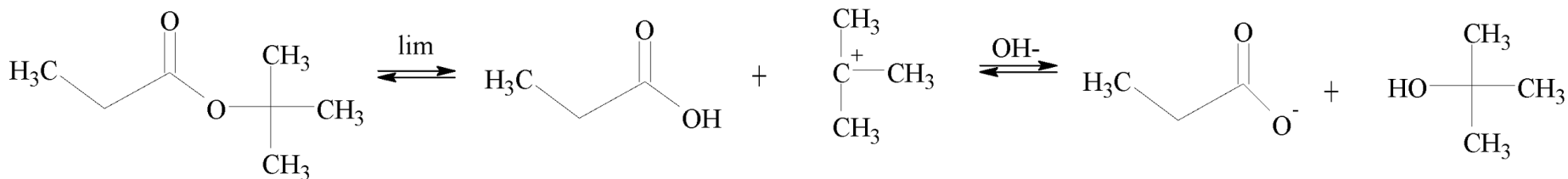
Basic = основной

Стадия присоединения гидроксила



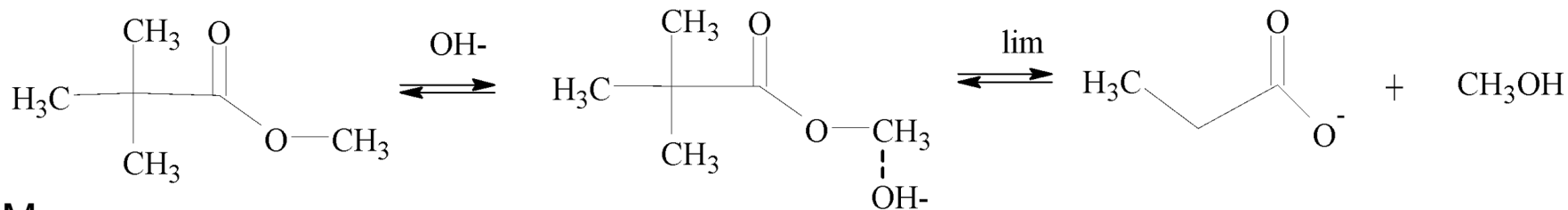
**Val1** Реализуется для стерически затрудненных сложных эфиров  
(пространственное затруднение со стороны алкокси-группы)

Расщепление по алкокси-группе



Трет-  
бутилпропионат

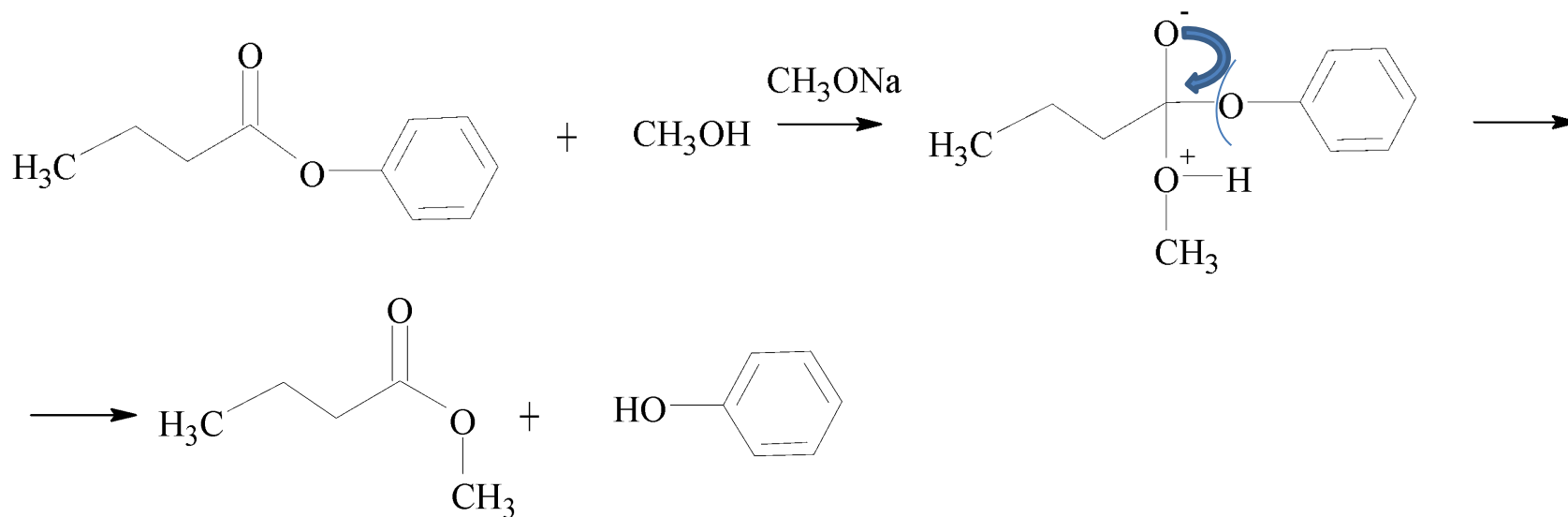
**Val2** Реализуется для стерически затрудненных сложных эфиров  
(пространственное затруднение со стороны ацильной группы)



Метил-нео-  
валерат

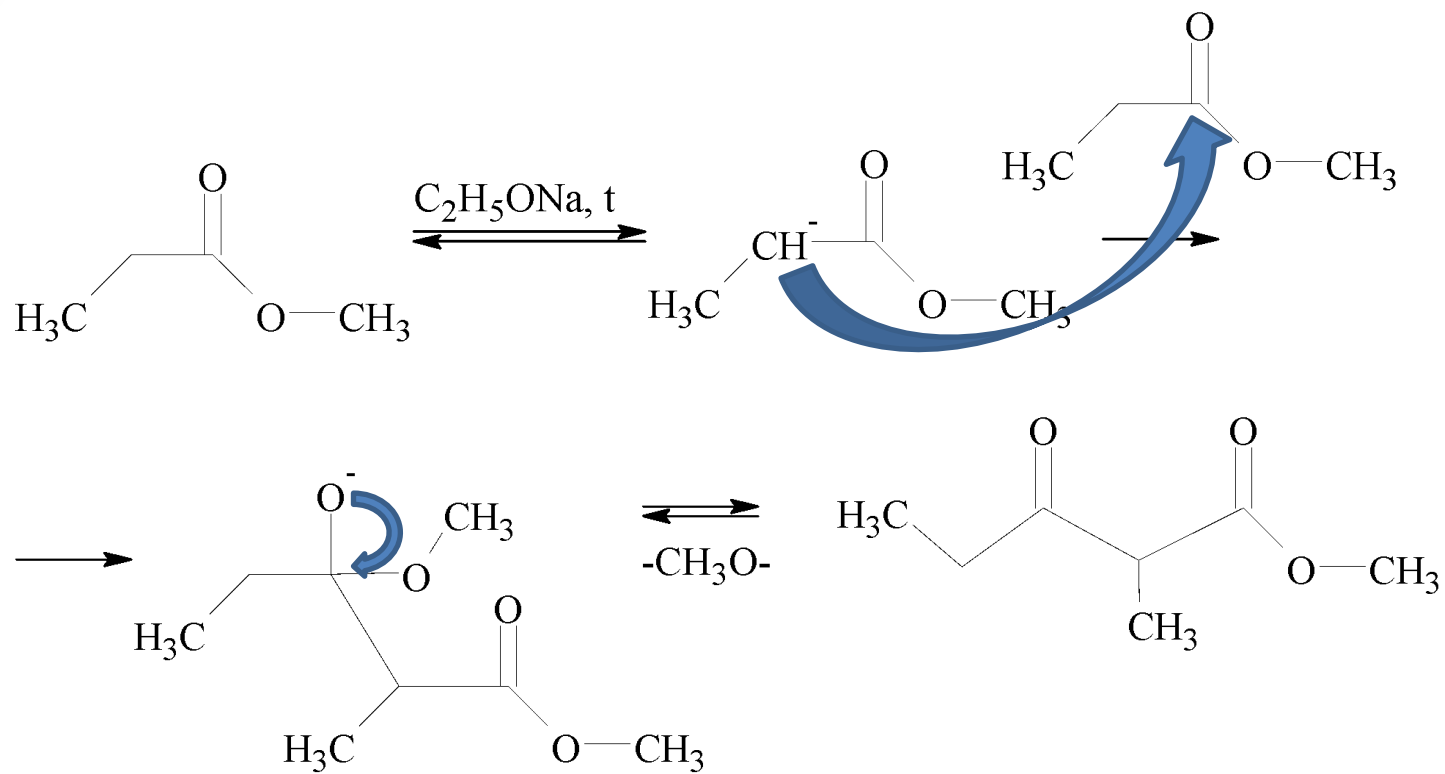
### 3) Реакция переэтерификации

Протекает до конца в случае замещения более сильным нуклеофилом более слабый

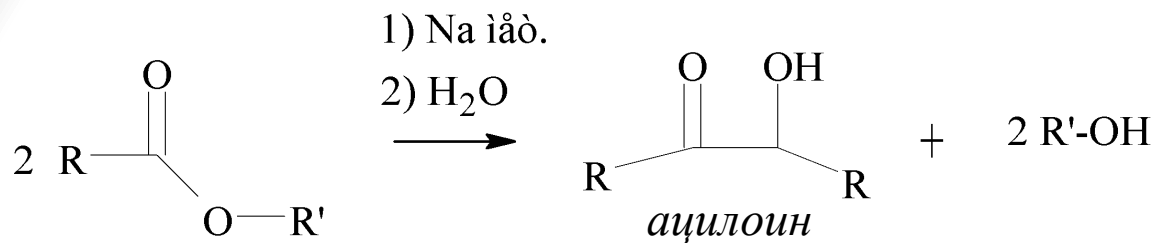


### 4) Сложноэфирная конденсация

Сложные эфиры уступают альдегидам и кетонам как СН-кислоты на 5-8 порядков. Сгенерировать енольную форму из сложного эфира **с помощью кислотного катализа нельзя**. Исследуя процессы конденсации Кляйзен в 1887 году установил, что наилучшим конденсирующим агентом является этилат натрия (сегодня применяют различные алкоголяты, либо гидриды натрия, либо металлический натрий в среде бензола). Кляйзен установил схему конденсации, отсюда название «конденсация Кляйзена»

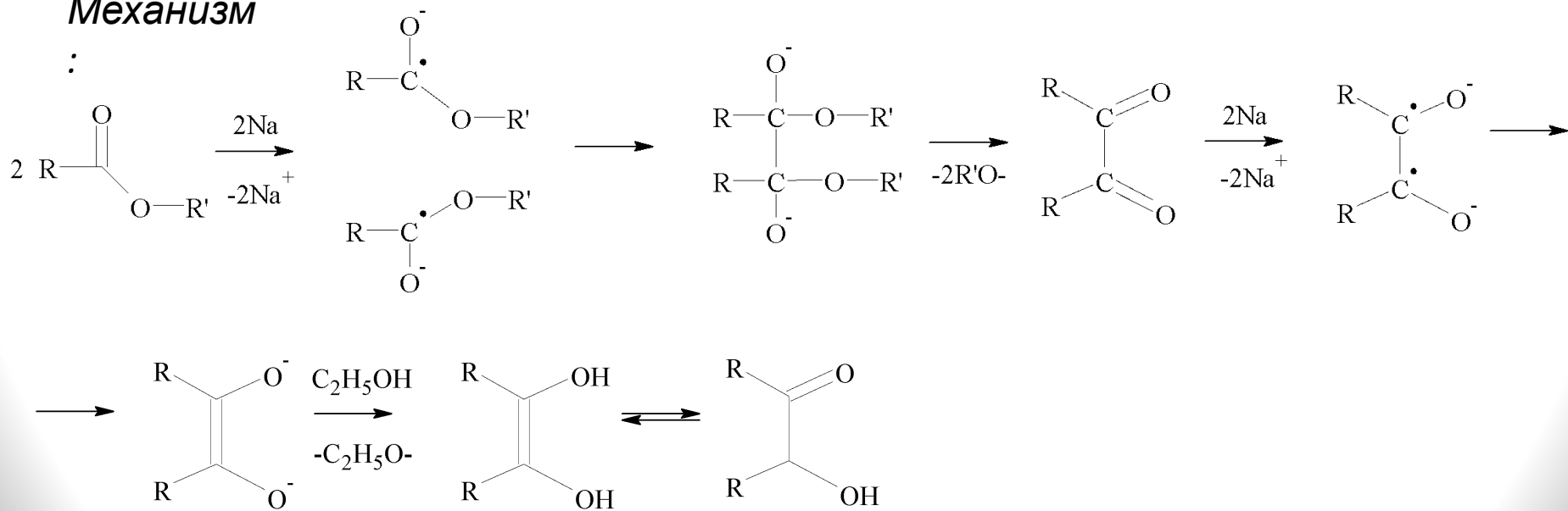


## 5) Ацилоиновая конденсация



Соотношение эфир : натрий = 1 : 2

### Механизм

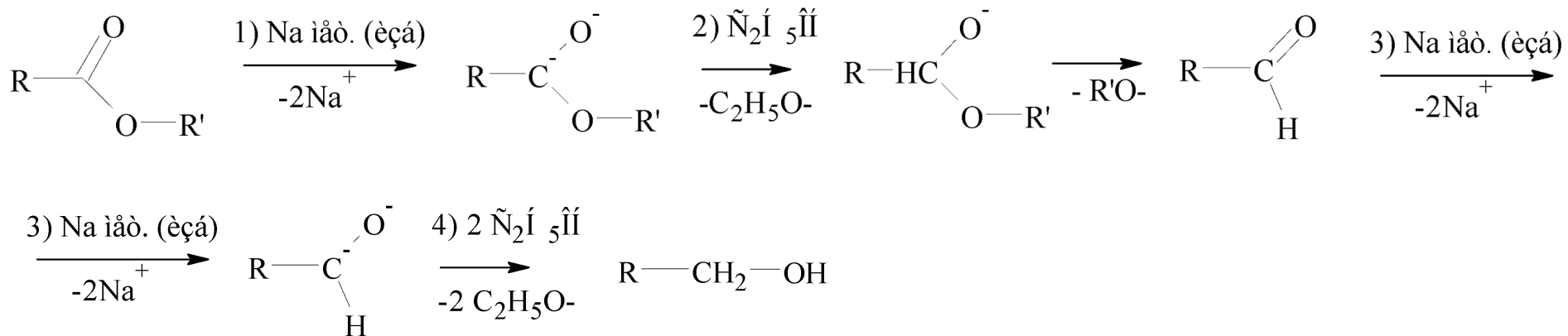




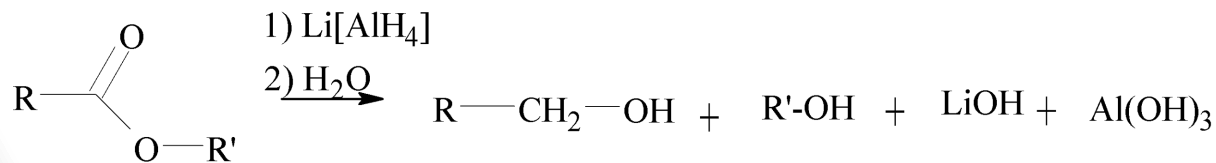
## б) Восстановление сложных эфиров

### а) Восстановление по Буво-Блану

Условия проведения реакции похожи на ацилоиновую конденсацию, но для восстановления требуется избыток натрия и среда – этиловый спирт



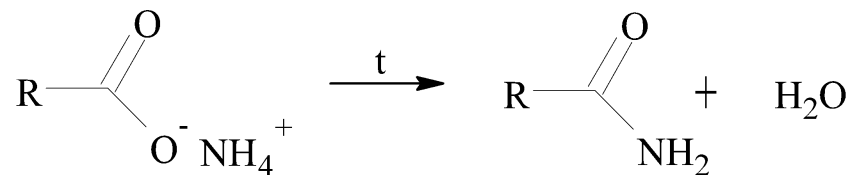
### б) Восстановление с $\text{Li}[\text{AlH}_4]$



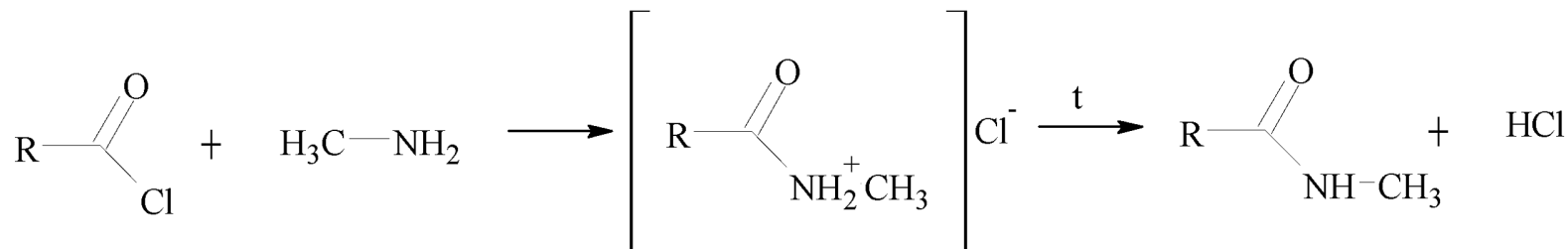
### III Амиды

#### Методы получения

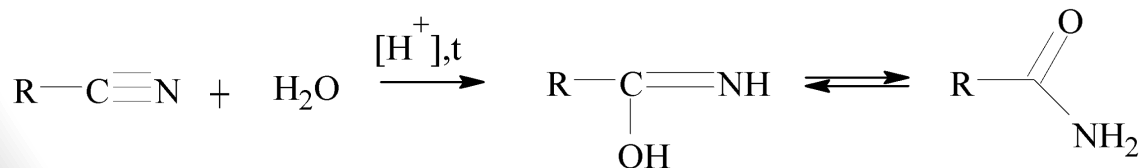
1) Термическая дегидратация аммонийных солей карбоновых кислот



2) Ацилирование аммиака, первичных и вторичных аминов ангидридами или галогенангидридами



3) Гидролиз нитрилов



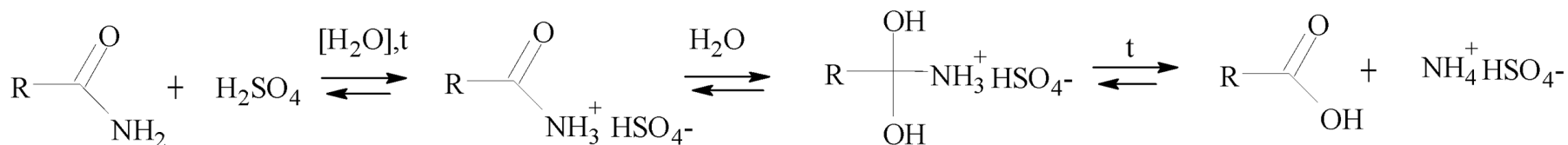
## Химические свойства

### 1) Гидролиз

Процесс обратимый. Катализируется кислотами и основаниями. Требует более жестких условий, чем гидролиз сложных эфиров. Осуществляется по механизмам Аас2 или Вас2.

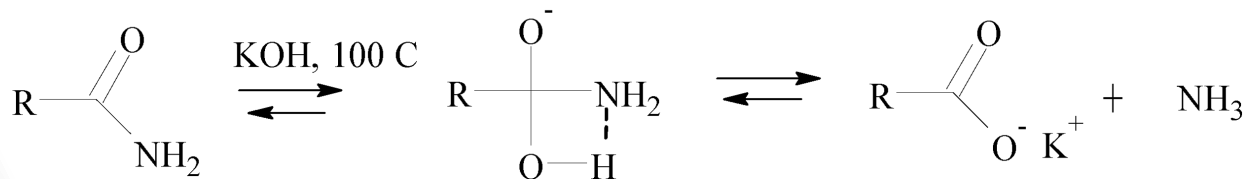
#### а) Кислотный гидролиз

Условия: 50 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, t, длительно

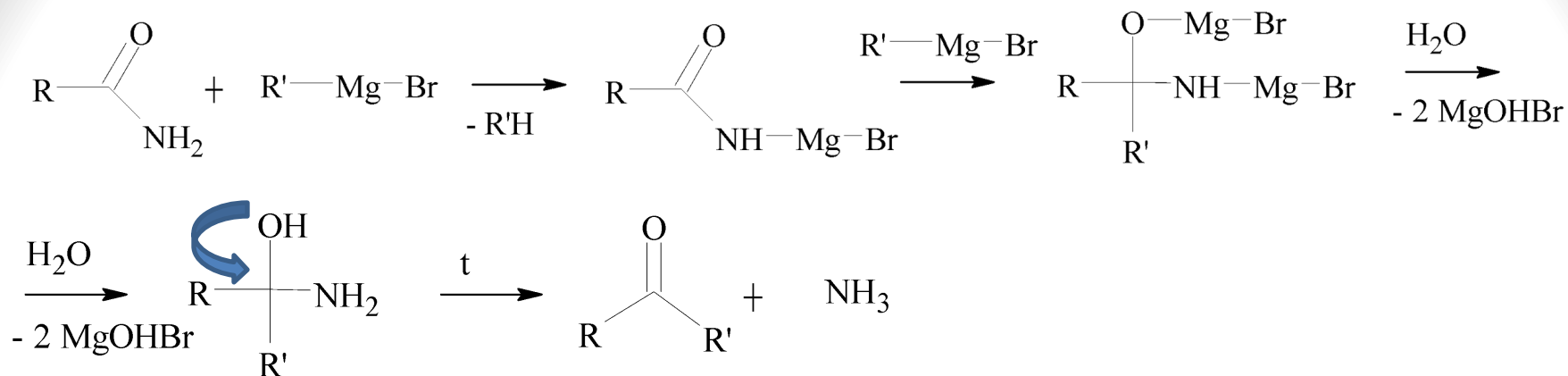


#### б) Основной гидролиз

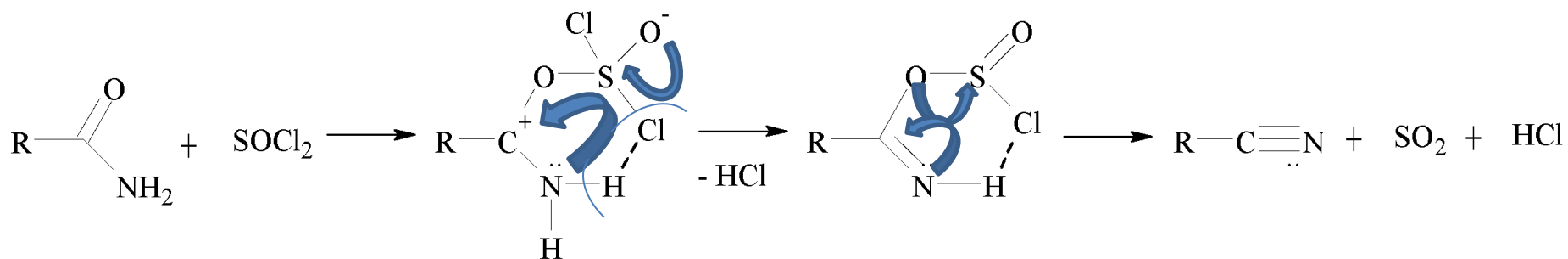
Условия: 60 % KOH, 100 C



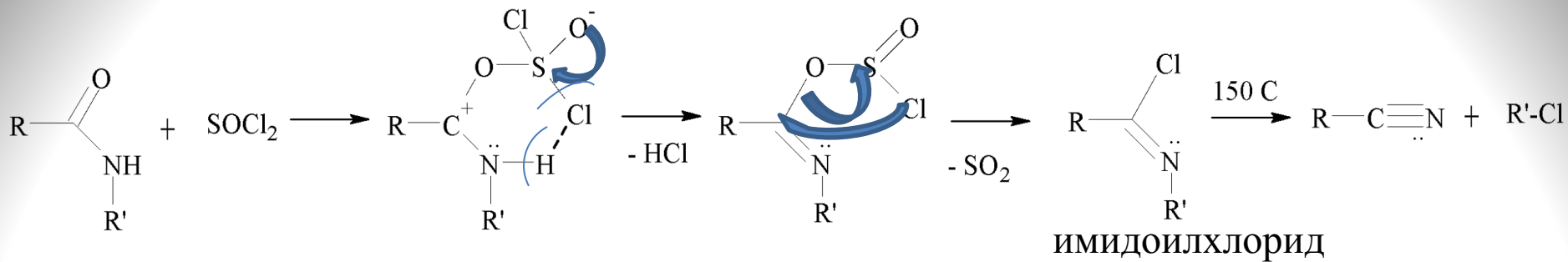
## 2) Реакция Гриньяра



## 3) Дегидратация под действием $\text{POCl}_3$ или $\text{SOCl}_2$



Вторичные амиды образуют устойчивые **имидохлориды**, распадающиеся на нитрил и алкилгалогенид при температурах более 150 С:

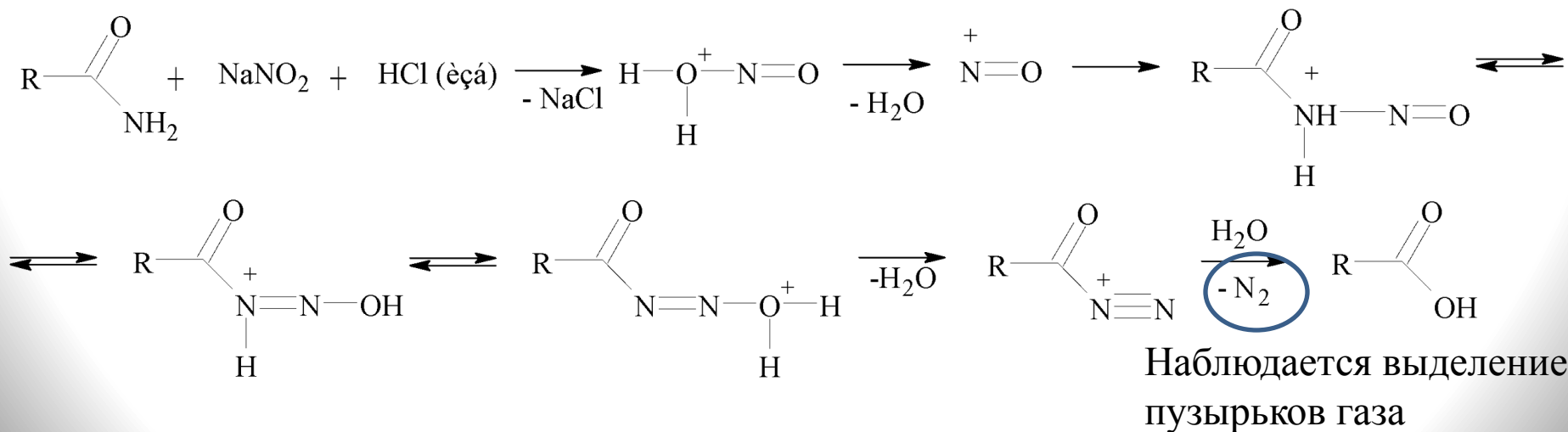


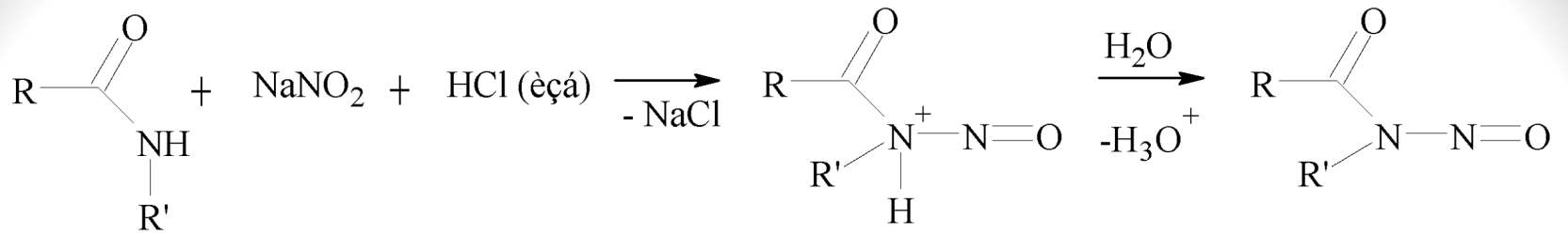
#### 4) Нитрозирование

Условия:  $NaNO_2$ ,  $HCl$

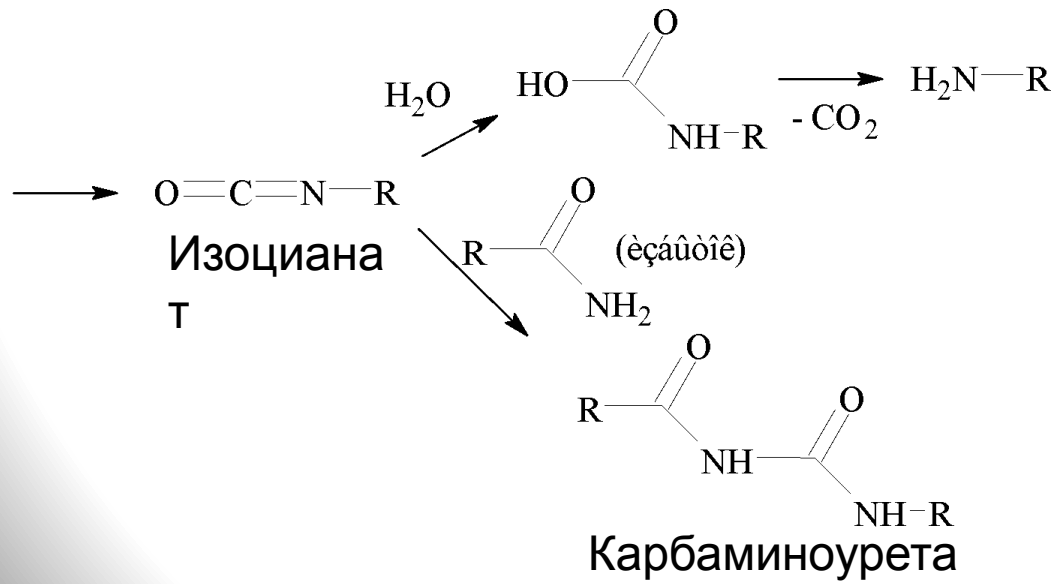
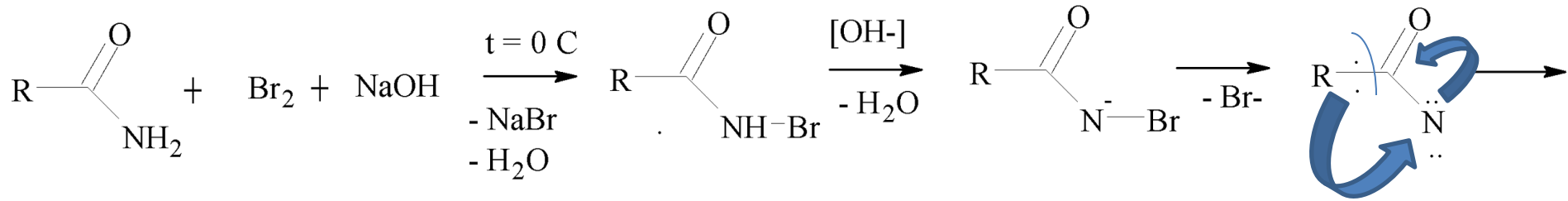
Эта реакция является *качественной на первичные амиды* (происходит диазотирование с последующим отщеплением  $N_2$ ).

Вторичные амиды образуют N-нитрозоамиды.

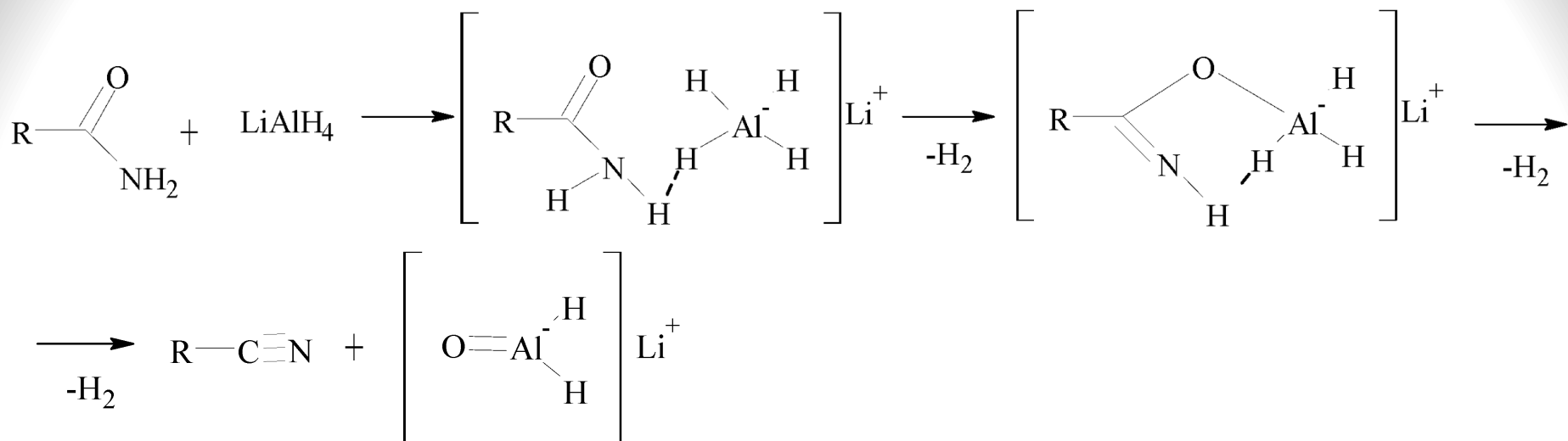




5) Взаимодействие с гипогалогенитами первичных амидов (перегруппировка Гофмана)



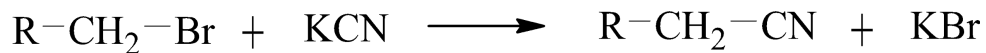
б) Восстановление с  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$



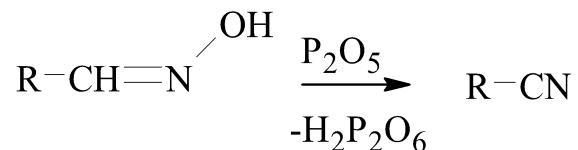
## IV Нитрилы

### Методы получения

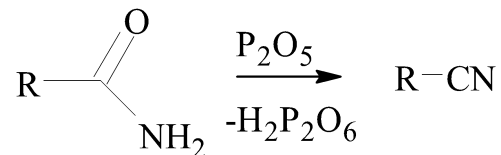
1) S<sub>N</sub> при взаимодействии алкилгалогенидов с цианидом калия



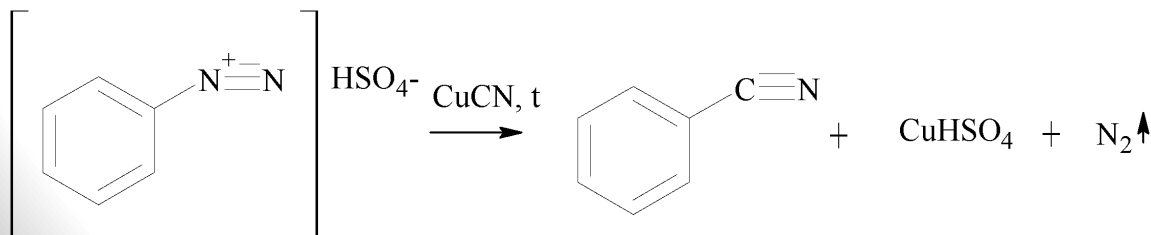
2) Дегидратация оксимов



3) Дегидратация амидов



4) Реакция Зандмейера (синтез ароматических нитрилов)





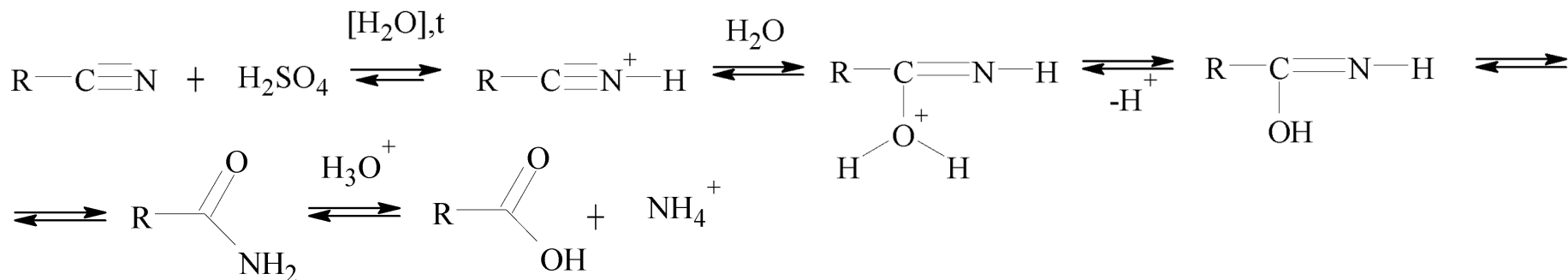
# Химические свойства

## 1) Гидролиз

Процесс обратимый. Катализируется кислотами и основаниями. Требуется еще более жестких условий, чем гидролиз амидов и многочасового прогрева.

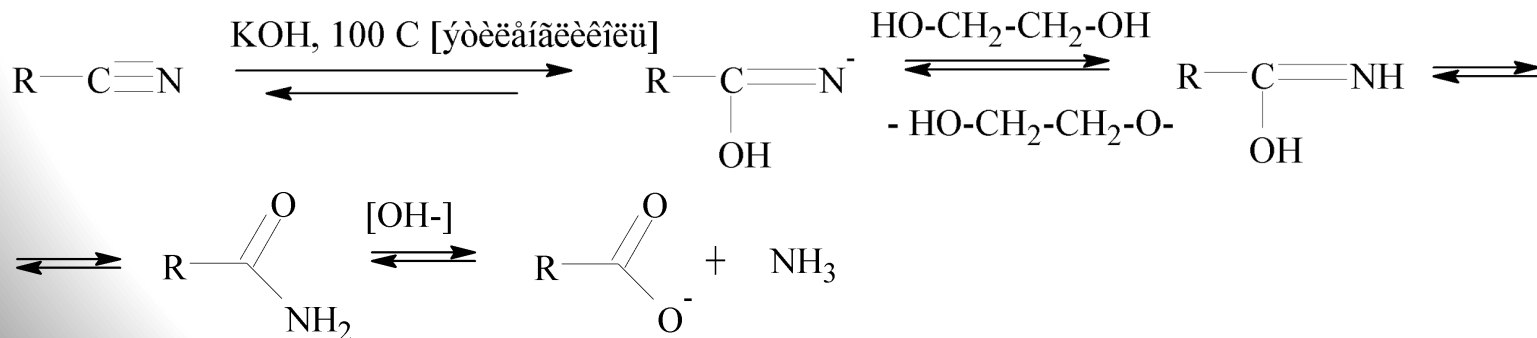
### а) Кислотный гидролиз

Условия: 75 %  $H_2SO_4$ ,  $t$ , длительно

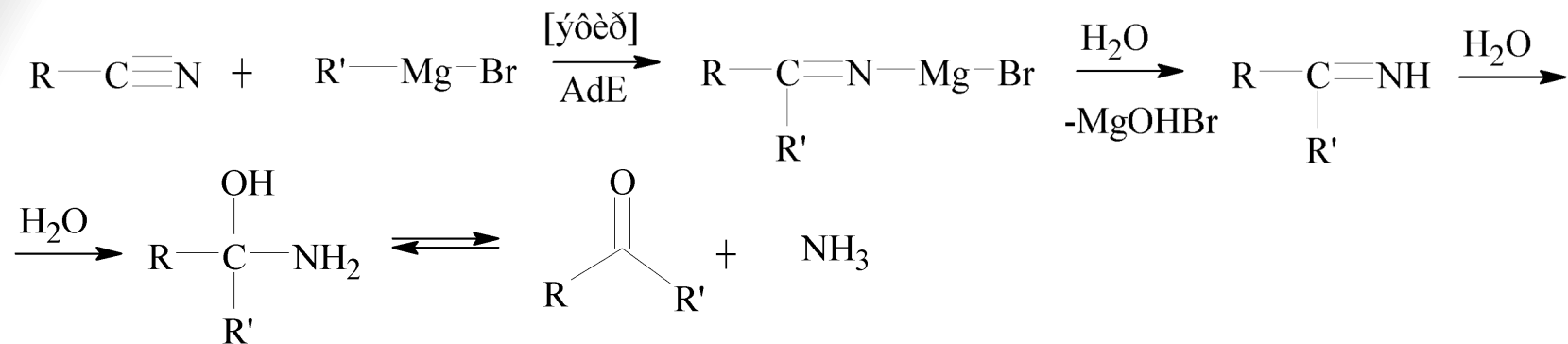


### б) Основной гидролиз

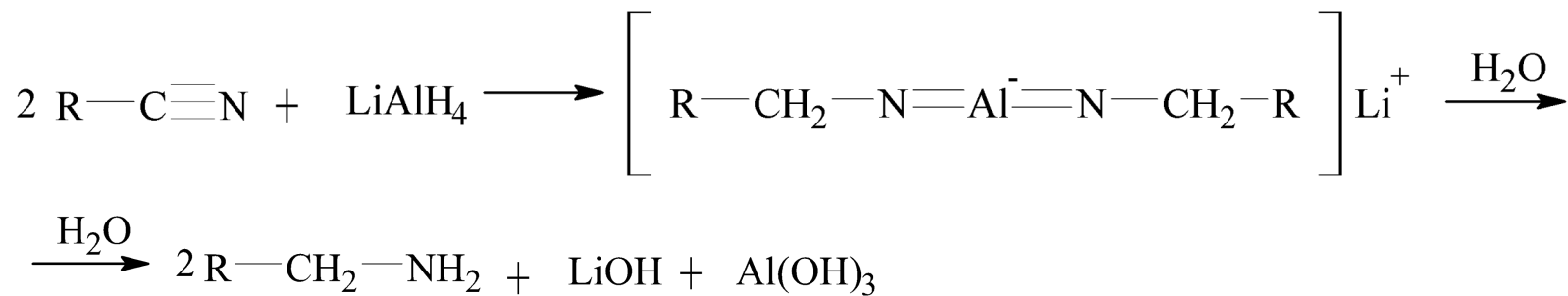
Условия: 60 %  $\text{KOH}$ , 100 C



## 2) Реакция Гриньяра



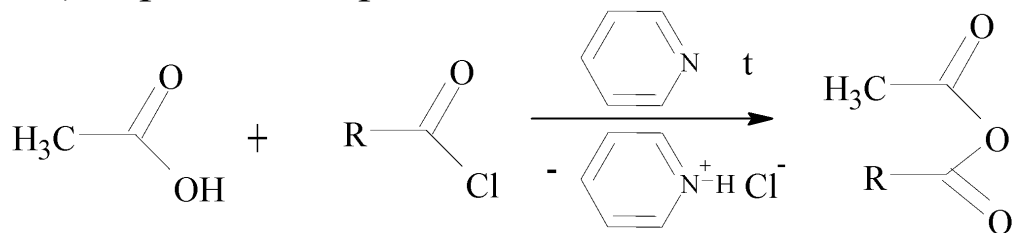
## 3) Восстановление с $\text{Li}[\text{AlH}_4]$



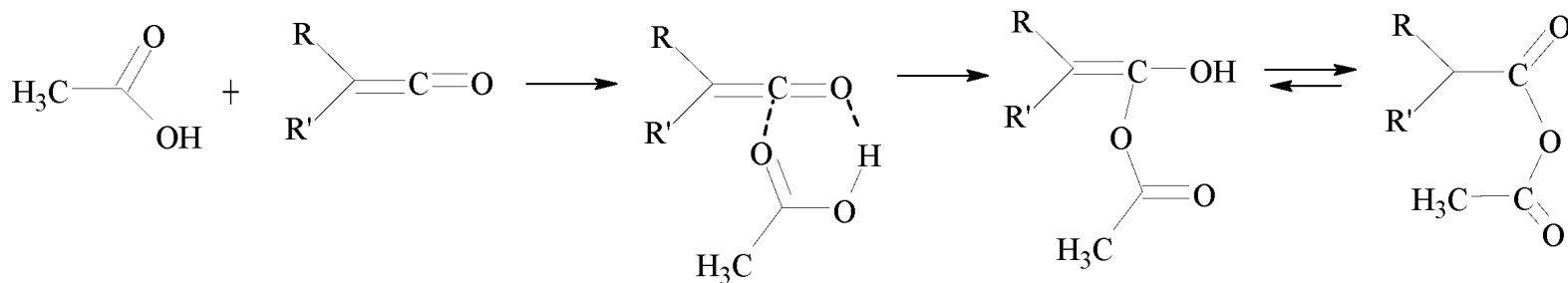
## V Ангидриды

### Методы получения

#### 1) Ацилирование карбоновых кислот и их солей галогенангидридами



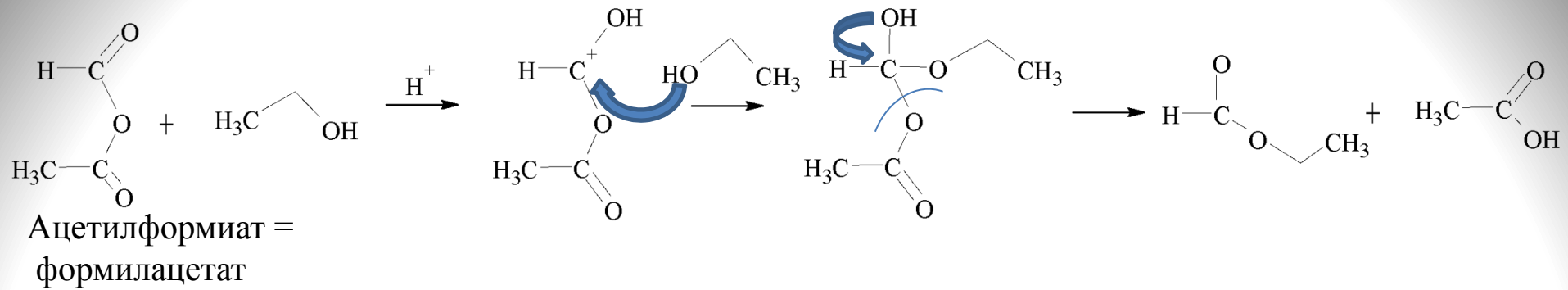
#### 2) Ацилирование карбоновых кислот кетенами



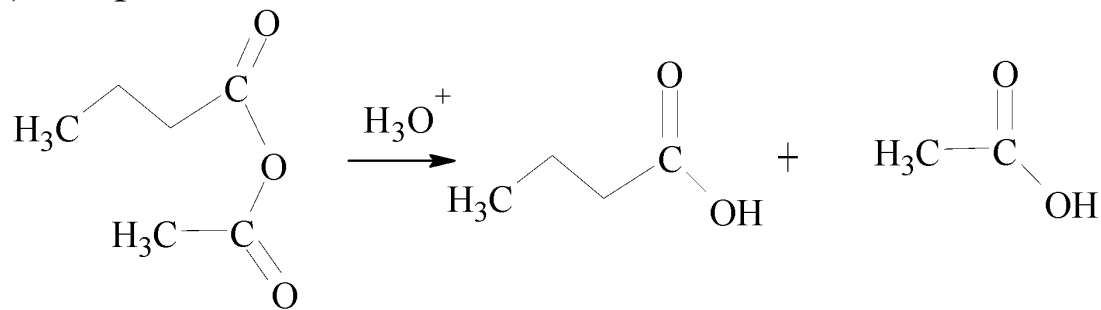
### Химические свойства

#### 1) Ацилирование нуклеофилов

Для взаимодействия со слабыми нуклеофилами требуется активация минеральными кислотами (создается слабо кислая среда)



## 2) Гидролиз



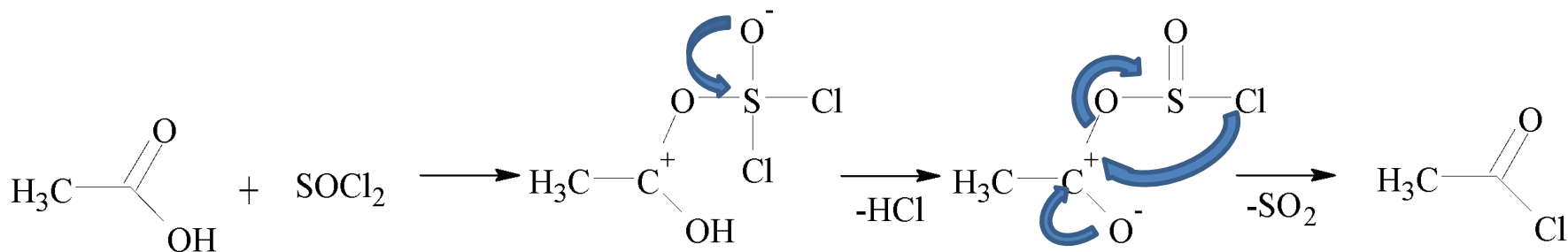
Ацетилбутаноат =  
бутаноилацетат

## V Галогенангидриды

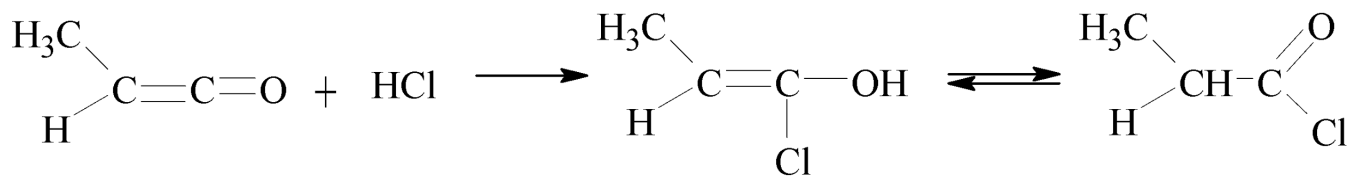
### Методы получения

#### 1) Галогенирование карбоновых кислот галогенирующими агентами

Галогенирующие агенты:  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$



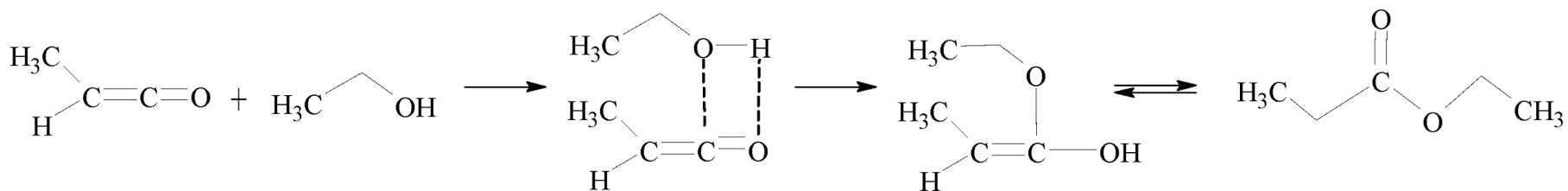
#### 2) Гидрогалогенирование кетенов



## Химические свойства

### 1) Ацилирование нуклеофилов

Галогенангидриды – самые сильные ацилирующие агенты после кетенов, поэтому при взаимодействии с любыми нуклеофилами активация не нужна.



### 2) Восстановление по Розенмунду

