

Карбоновые кислоты и их функциональные производные

Лекция

Автор: доц. Оловянникова Р.Я.

Актуальность

- Карбоновые кислоты и их функциональные производные (сложные эфиры и тиоэфиры, амиды, гидразиды галогенангидриды и ангидриды) широко распространены в природе.
- Работа функциональных групп этих классов лежит в основе различных процессов жизнедеятельности.

Актуальность

- Их взаимопревращаемость используется химиками-органиками для получения новых соединений.
- Функциональные группы карбоновых кислот, сложных эфиров и тиоэфиров, амидов являются составной частью биомолекул и лекарственных веществ.

Актуальность

- Поэтому знание электронного строения функциональных групп вышеуказанных классов органических соединений и на этой основе прогнозирование реакционной способности чрезвычайно важно для понимания процессов, протекающих в организме и возможностей проведения синтезов.

Цель лекции

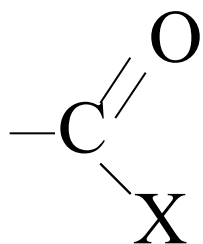
- На основе электронного строения функциональных групп типа $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$ где $\text{X} = -\text{OH}, -\text{OR}, -\text{SR}, -\text{NH}_2, -\text{Hal}, -\text{OCOR}$ и т.д.

рассмотреть основные закономерности химического поведения карбоновых кислот и их функциональных производных.

План

- Реакционные центры карбоновых кислот и их функциональных производных10 мин
- Сравнительная кислотность карбоновых кислот.....20 мин
- Реакции нуклеофильного замещения S_N у тригонального атома углерода. Механизм в общем виде и схема процесса..... 25 мин
- Реакции этерификации и гидролиза. Условия протекания.....35 мин

Общий вид карбоновых кислот и их функциональных производных



X= -OH $\Rightarrow$ карбоновые кислоты

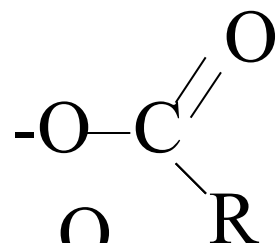
- OR $\Rightarrow$ сложные эфиры

- SR $\Rightarrow$ сложные тиоэфиры

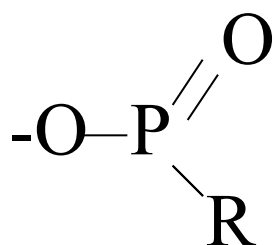
- NH₂ $\Rightarrow$ амиды

- NH-NH₂ $\Rightarrow$ гидразиды

- Hal $\Rightarrow$ галогенангидриды



$\Rightarrow$ Ангидриды карбоновых кислот



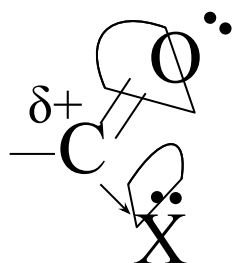
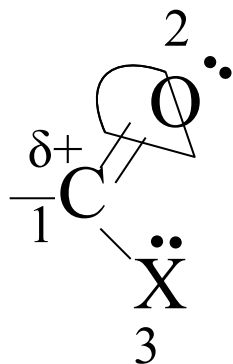
$\Rightarrow$ Смешанные карбофосфоангидриды

Реакционные центры

1 -электрофильный

2 - оснóвный, нуклеофильный

3 - оснóвный, нуклеофильный
но более слабый, чем 2



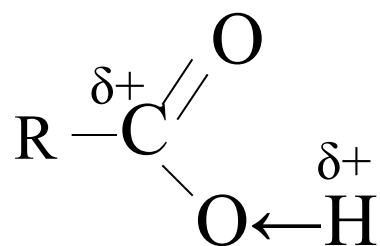
Любая группа **X** (кроме Cl и оксикарбонильной) является **электронодонором** для оксогруппы и ослабляет её электрофильный центр.

Поэтому атака нуклеофилом идет хуже, чем у альдегидов и кетонов. Реакции A_N не характерны. См. механизм (слайд 11)

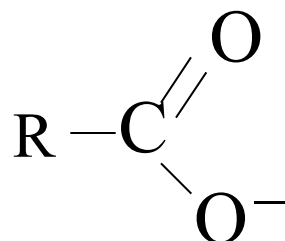
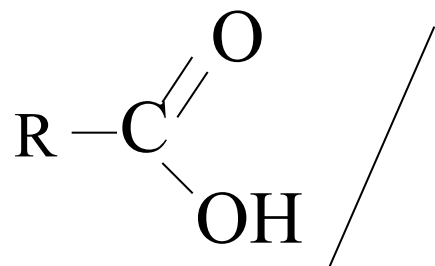
-I, +M

Кислотность карбоновых кислот

- В карбоновых кислотах существует ещё один важный центр – ОН-кислотный.



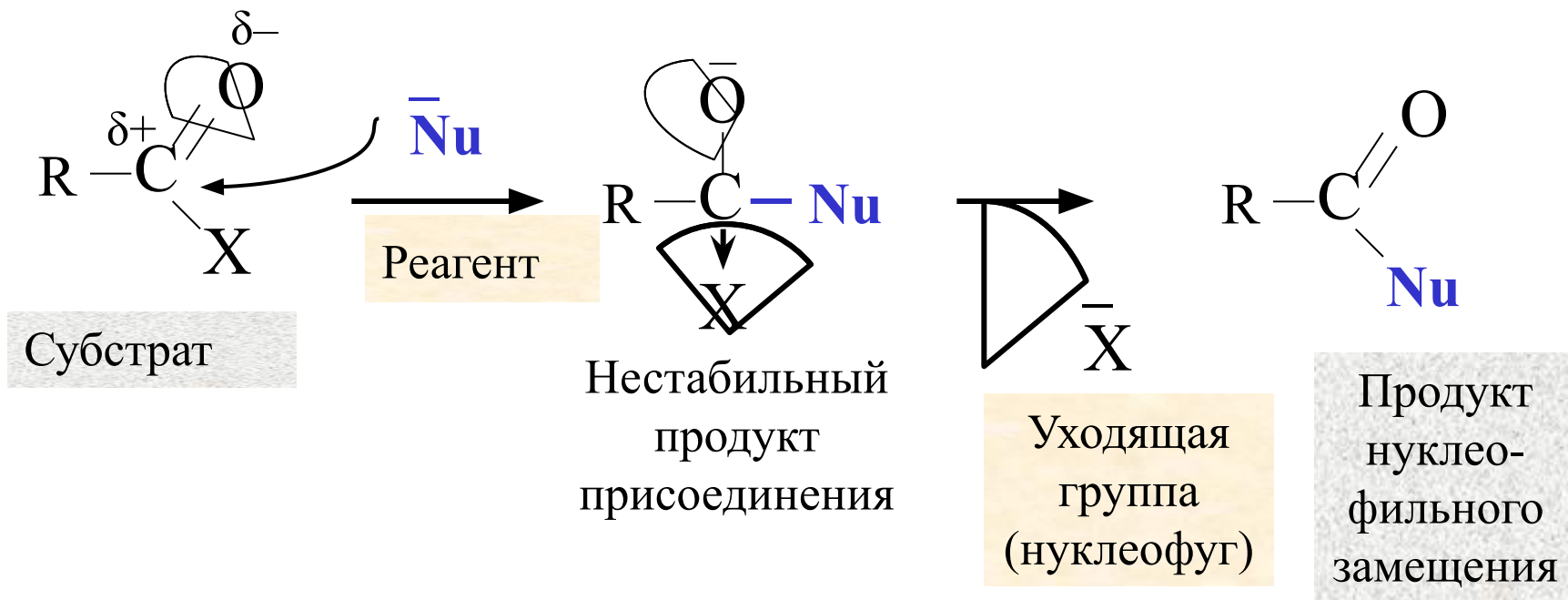
С работой этого центра связаны реакции образования солей при взаимодействии кислот со щелочами или основными оксидами



Кислотность карбоновых кислот

- Электроноакцепторные заместители усиливают кислотность карбоновых кислот, т.к. стабилизируют сопряженный анион.
- Электронодоноры дестабилизируют сопряженный анион и поэтому ослабляют кислотность карбоновых кислот.

Реакции S_N . Общий механизм



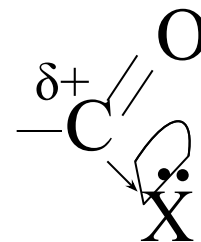
Такой механизм нуклеофильного замещения называют тетраэдрическим (по имени нестабильного продукта)

Условия протекания реакции

- Наличие *хорошей уходящей группы*
- Наличие **сильного нуклеофильного реагента** или
- **сильного электрофильного центра**

Если и нуклеофильный реагент, и электрофильный центр являются *слабыми*, то необходим **катализатор**.

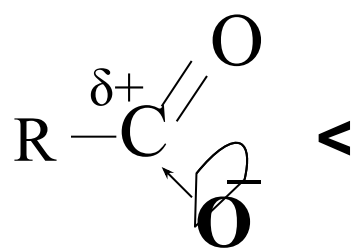
Величина эффективного положительного заряда карбонильной группы



-I, +M

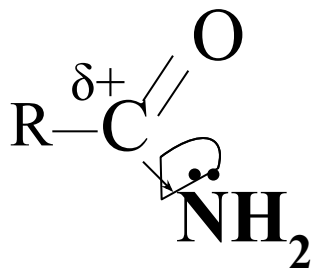
- Зависит от соотношения $-I$ и $+M$ -эффектов группы X :
с увеличением $-I$ -эффекта и уменьшением $+M$ -эффекта группы X эффективный положительный заряд на атоме углерода увеличивается.

Увеличение δ^+ на карбонильном атоме углерода



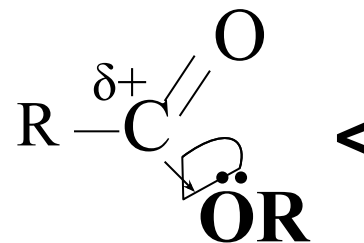
$+I, +M$

Ацилат-ионы



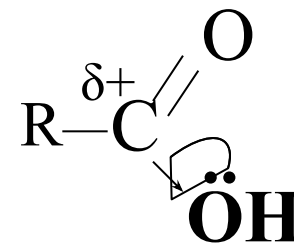
$-I \ll +M$

Амиды



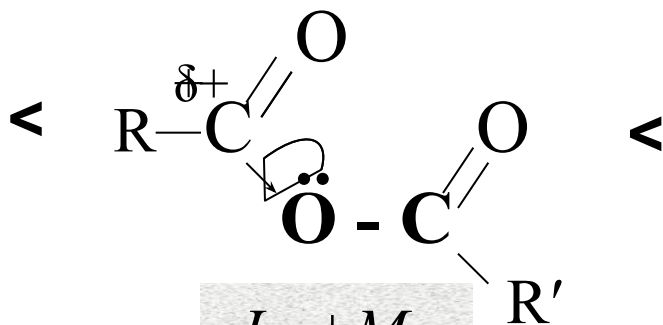
$-I < +M$

Сложные эфиры



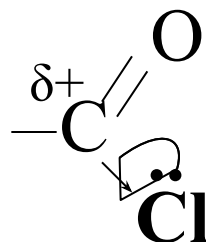
$-I < +M$

Карбоновые
кислоты



$-I, +M$

Ангидриды

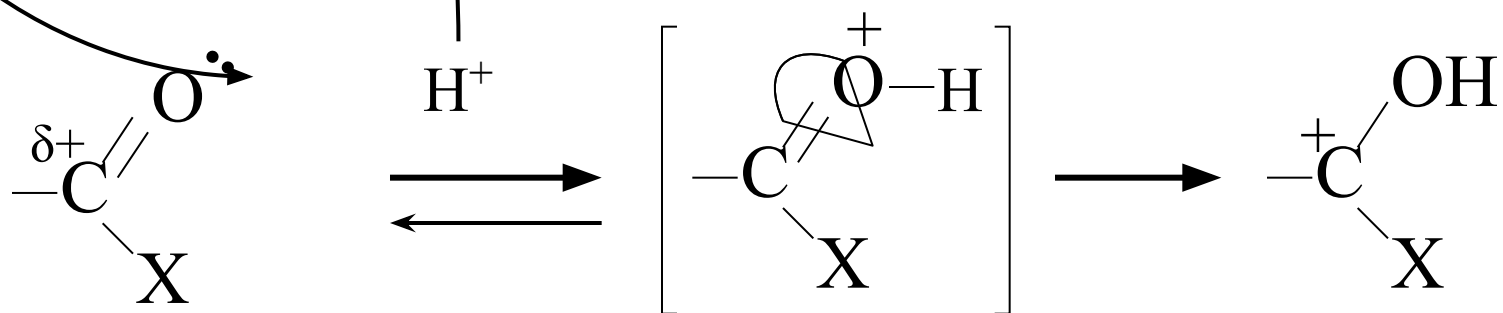


$-I > +M$

Хлорангидриды

Активация электрофильного центра

Для усиления электрофильного центра обычно используют кислотный катализатор:

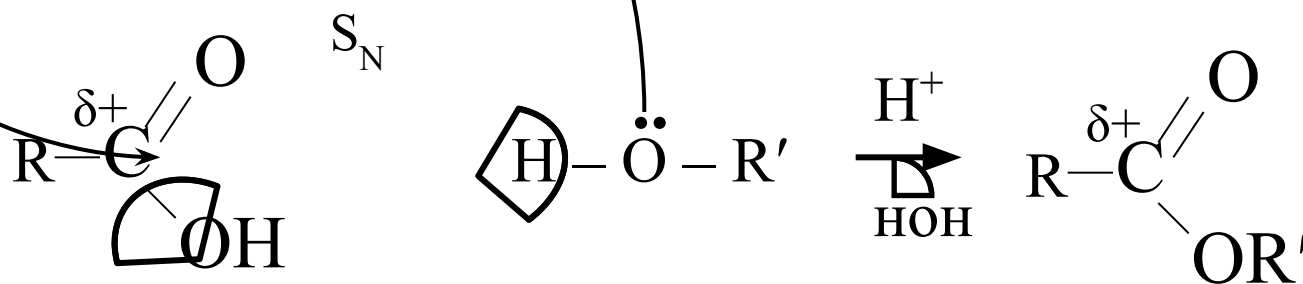


Исходная
функциональная
группа

Активированная
функциональная
группа

Реакция образования сложных эфиров

- **Схема:**

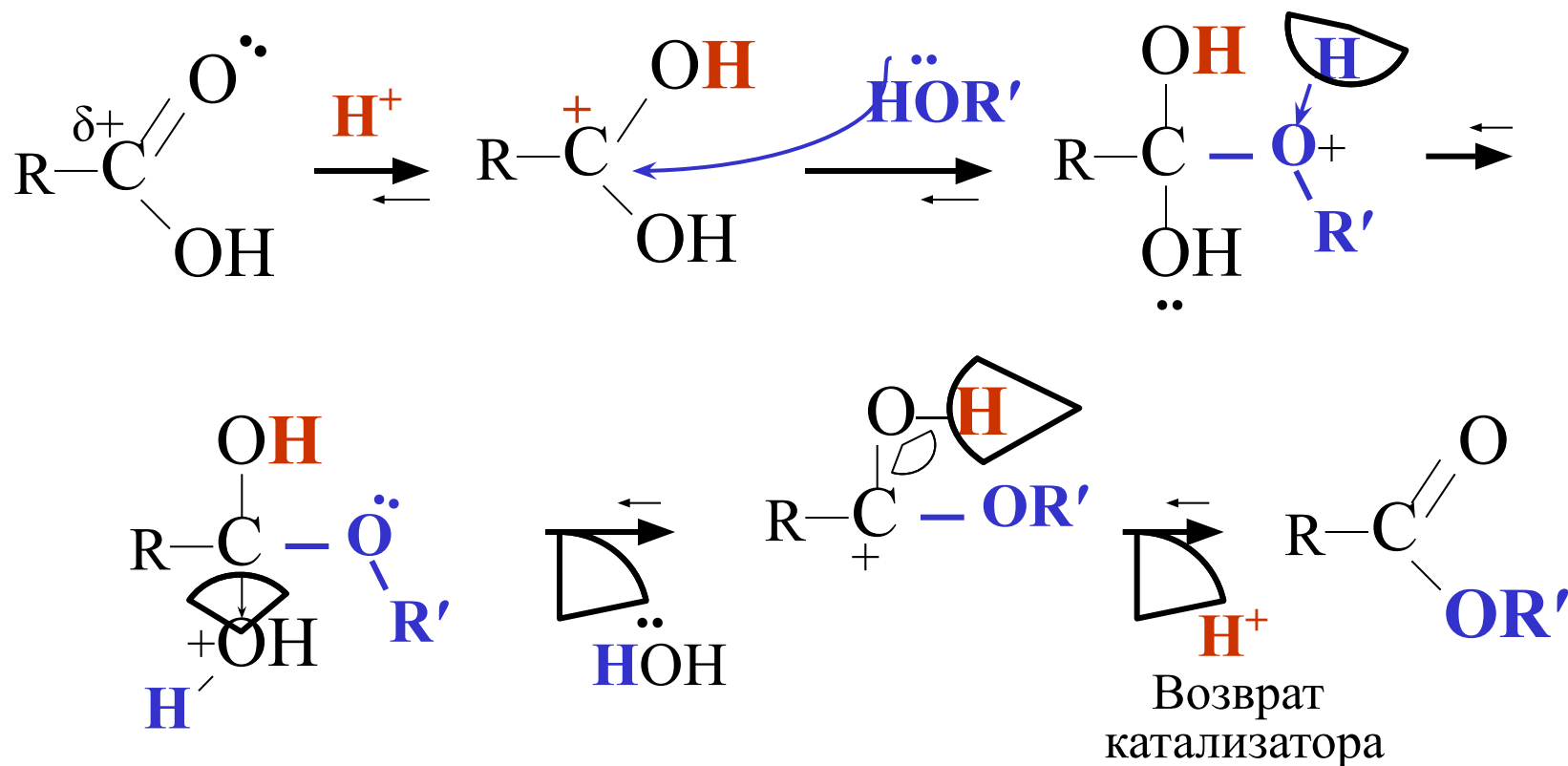


Эта реакция называется реакцией **этерификации**
Но она может носить и другое название — реакция **ацилирования спиртов**.

Карбоновые кислоты, однако, являются плохими ацилирующими агентами. Для ацилирования спиртов лучше брать ангидриды или галогенангидриды.

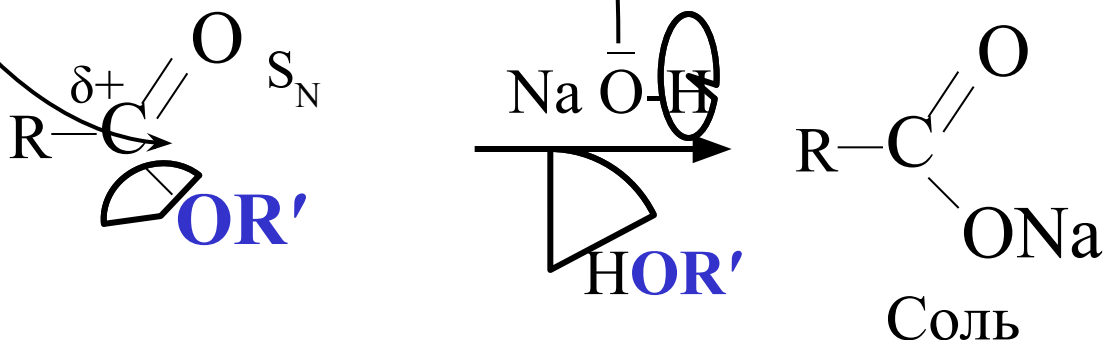
Реакция образования сложных эфиров

- Механизм реакции:



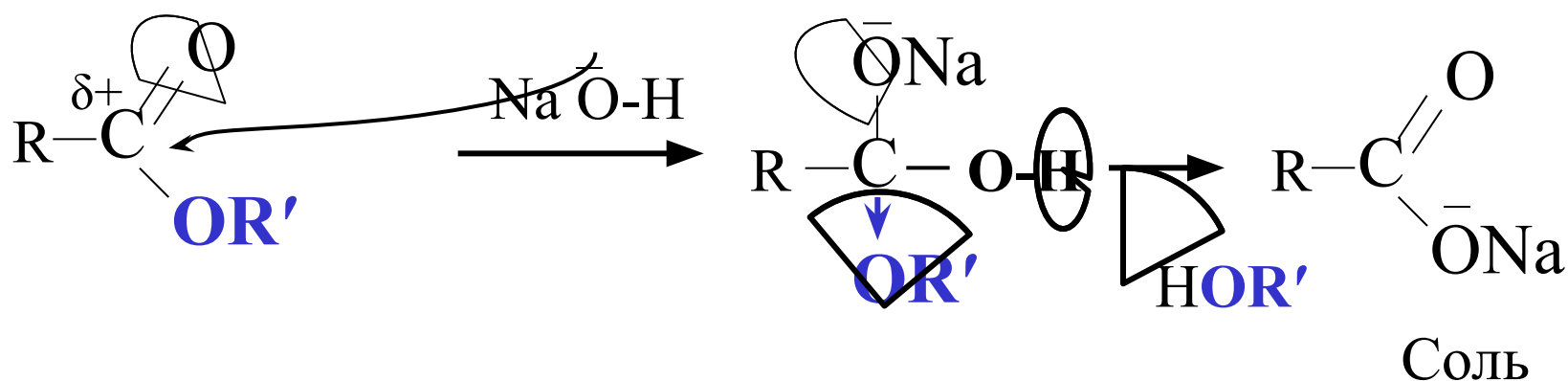
Гидролиз сложных эфиров

- Кислотный (ацидолиз)
- Щелочной (щелحوлиз)
- Ферментативный
- Схема щелочного гидролиза:



Гидролиз сложных эфиров

- Механизм щелчоллиза:



Процесс необратим, так как ацилат-анион стабилизирован резонансом.

Значение гидролиза

- В организме по принципу кислотного гидролиза расщепляются жиры и сложные омыляемые липиды, белки, нуклеиновые кислоты и др. биомолекулы
- Но роль кислотных катализаторов здесь выполняют ферменты.

Конец лекции

Благодарю за внимание

Ответим на контрольный вопрос