

Лекция 4

Карбоновые кислоты и их производные - 2

Трудись для того чтобы наслаждаться.

Ж.-Ж. Руссо

www.chem.msu.su/rus/teaching/nen

♦Тетраэдрический механизм взаимодействия нуклеофилов с карбоновыми кислотами и их производными. Реакция карбоксилатов с литийорганическими соединениями.

♦Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью P_2O_5 и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Смешанные ангидриды, факторы определяющие хемоселективность. Реакции ангидридов кислот с нуклеофилами. Реакция Перкина.

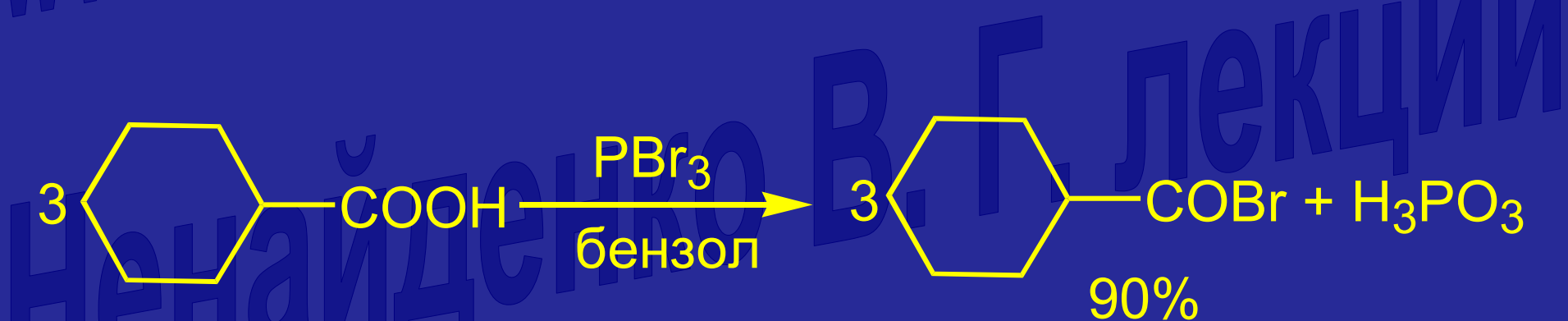
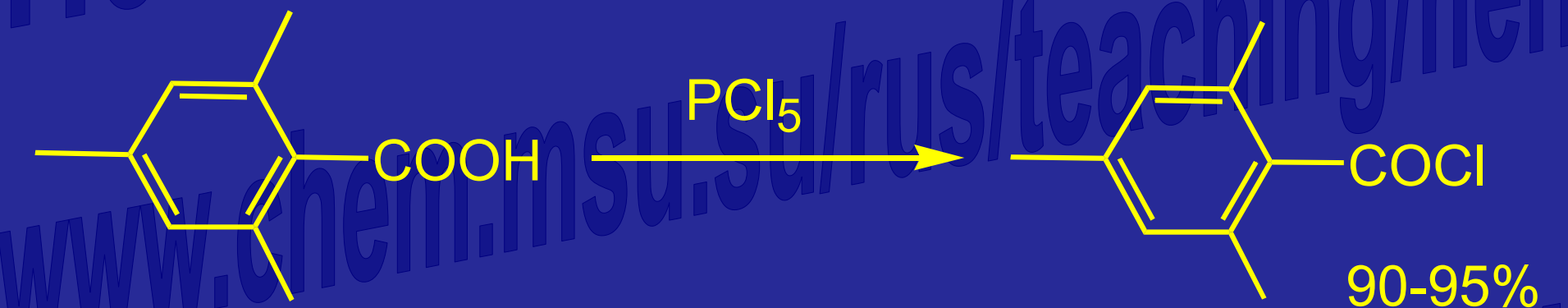
Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Синтез Арндта-Эйстерта.

Кетены. Получение и свойства.

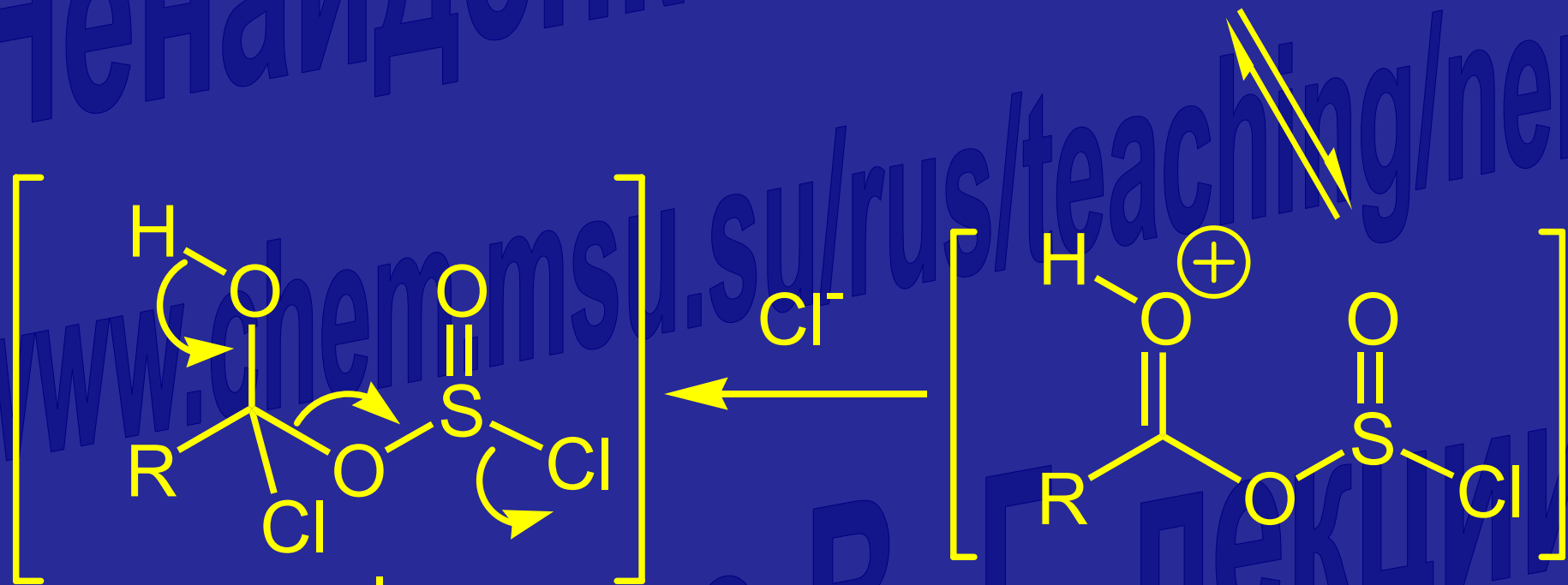
Реакции производных карбоновых кислот с нуклеофилами протекают через тетраэдрические интермедиаты

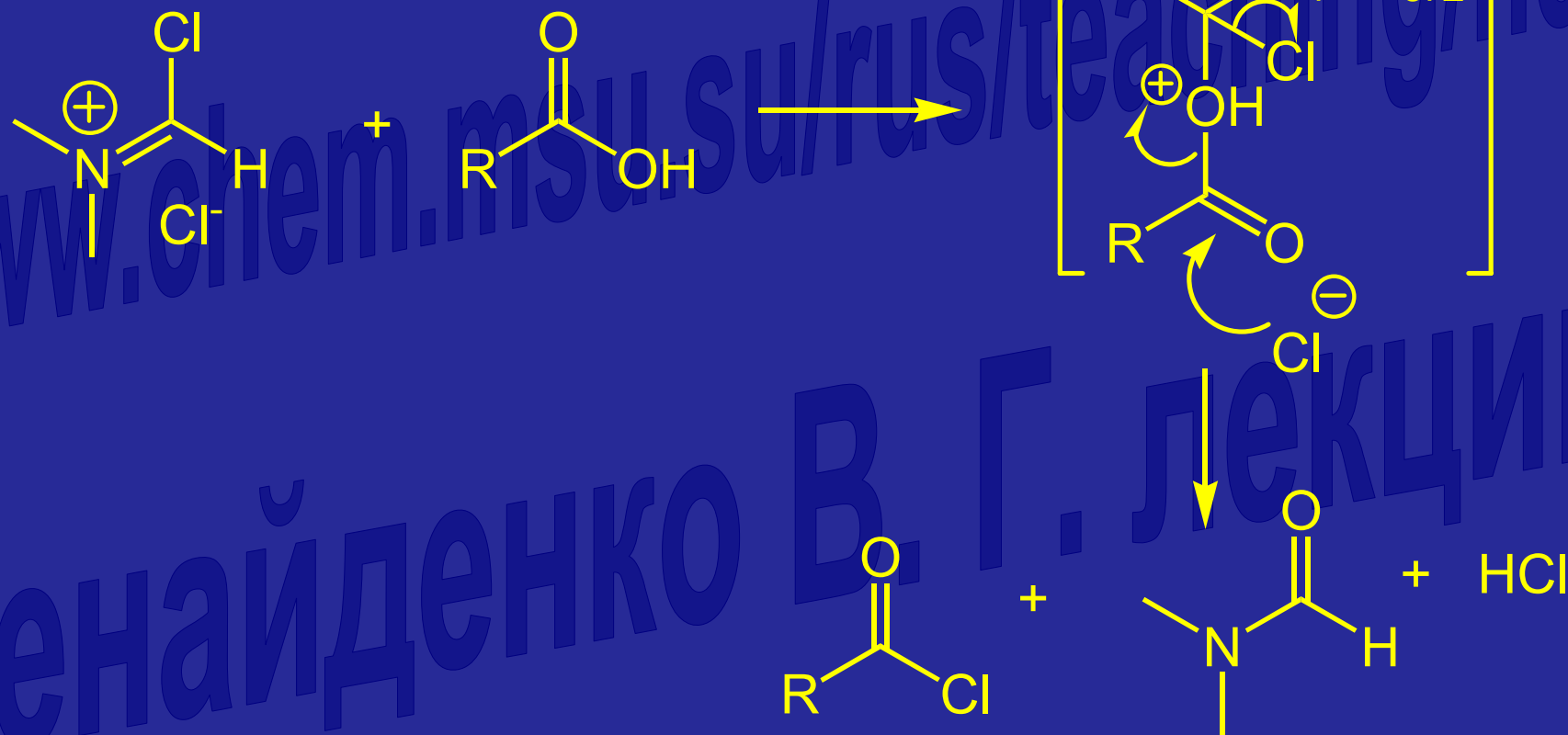
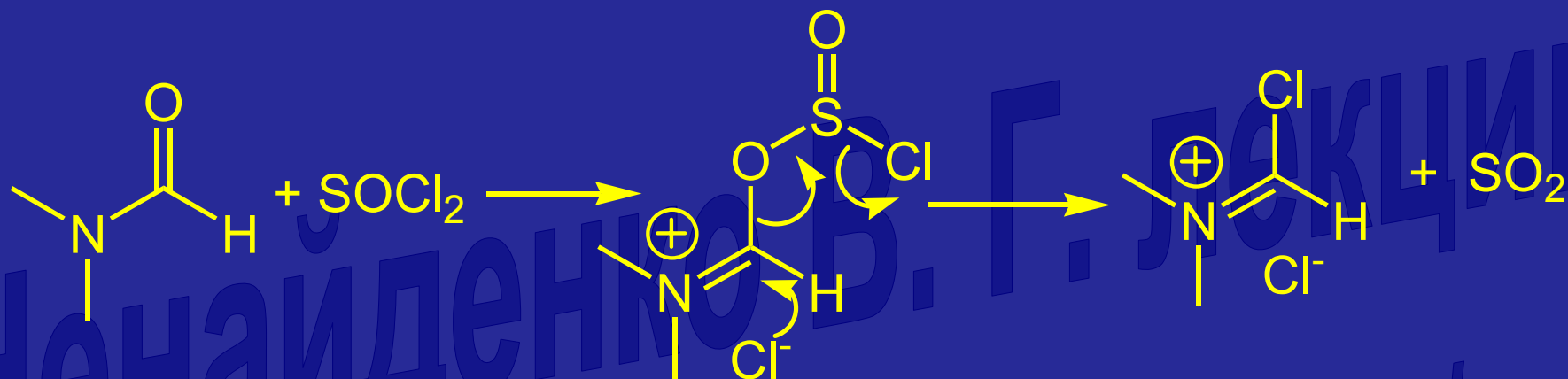


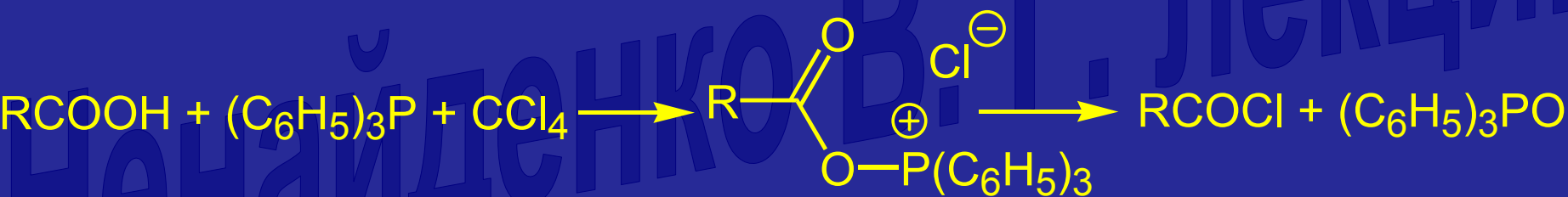
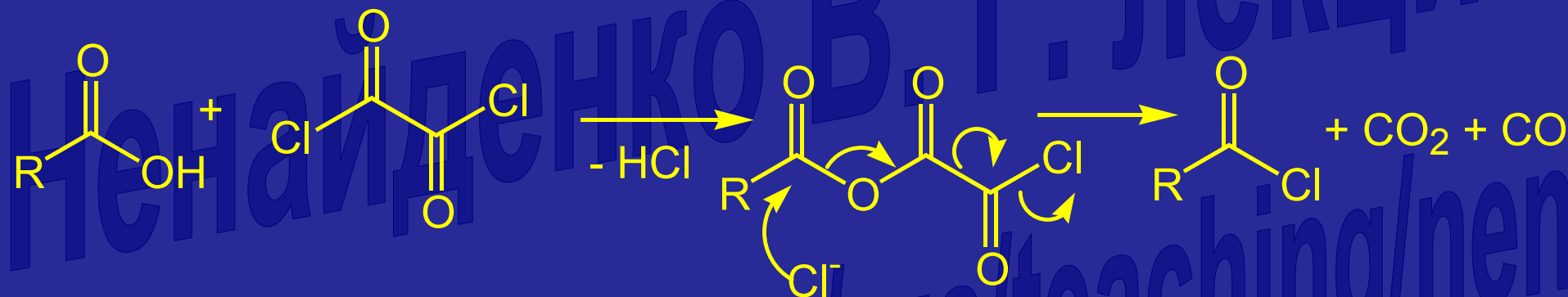
Получение галогенангидридов



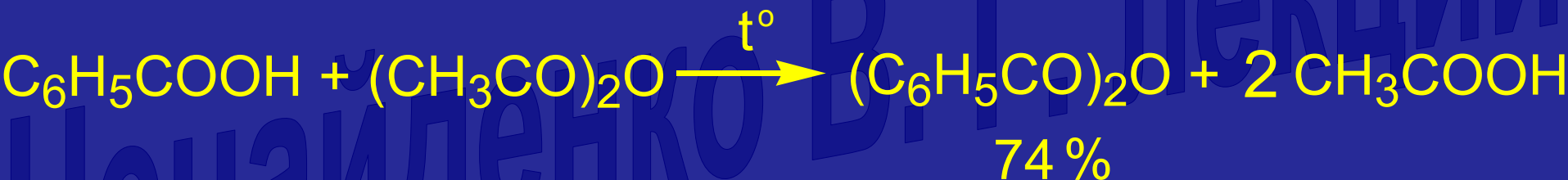
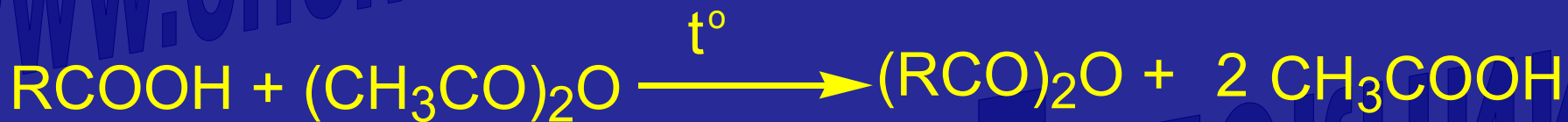
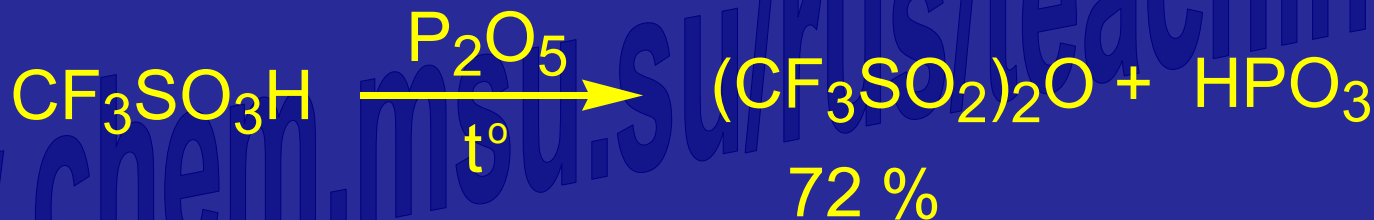
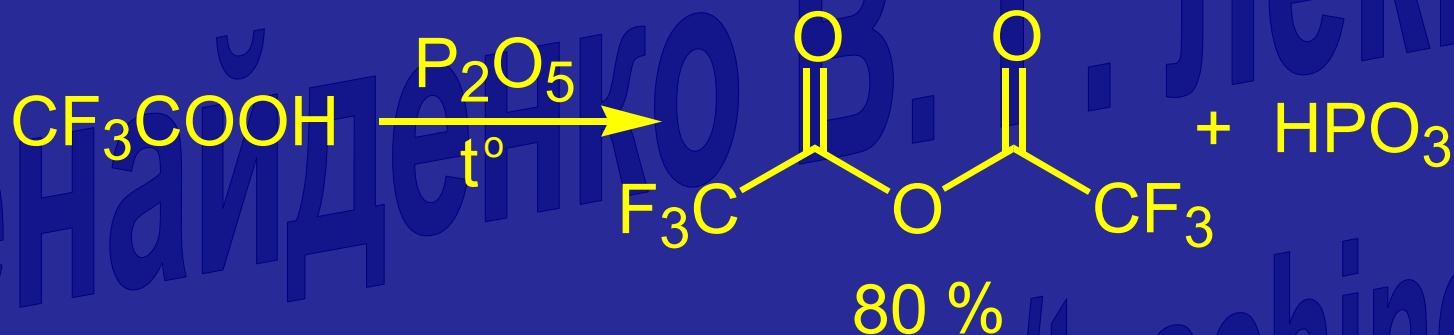
Превращение карбоновых кислот в хлорангидриды



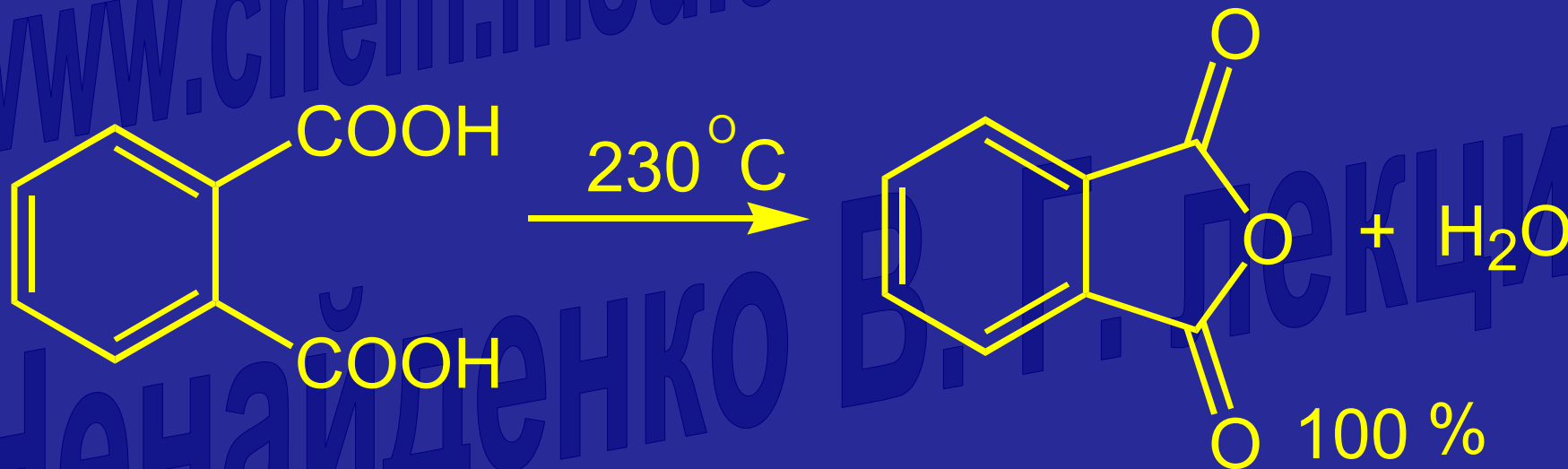
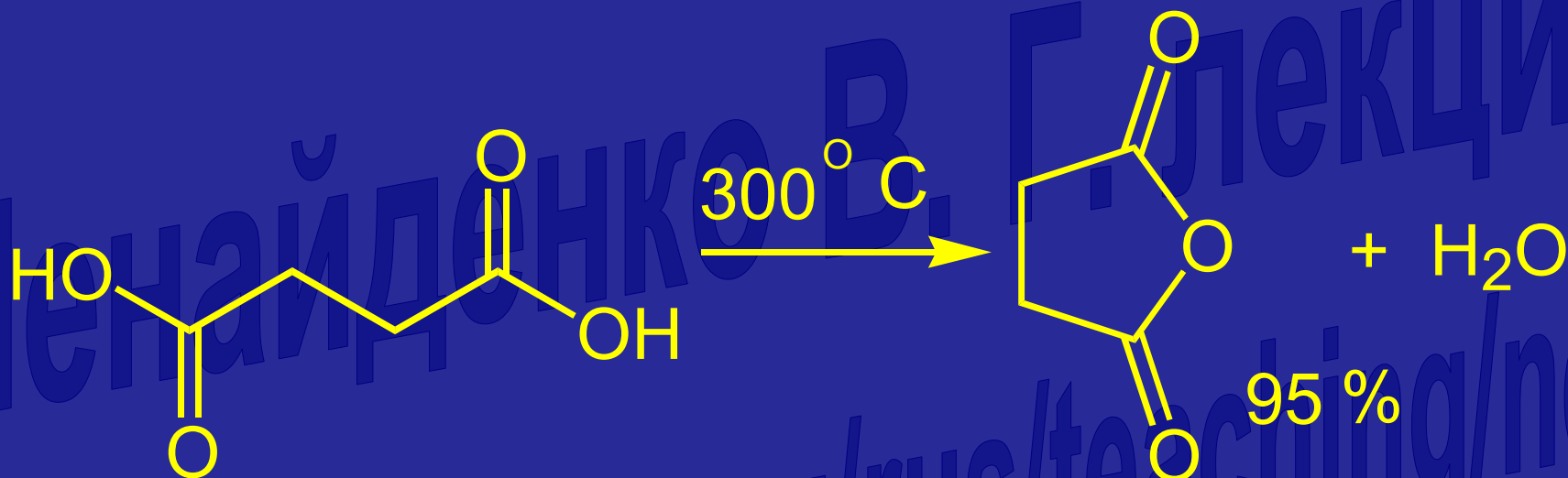




Получение ангидридов



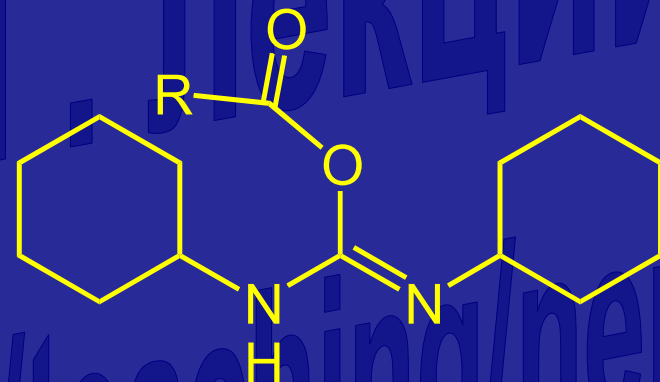
можно использовать фталевый ангидрид



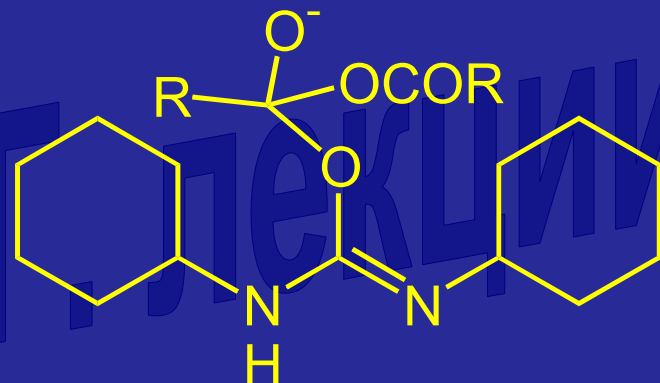
Получение ангидридов с ДЦК



дициклогексилкарбодиимид

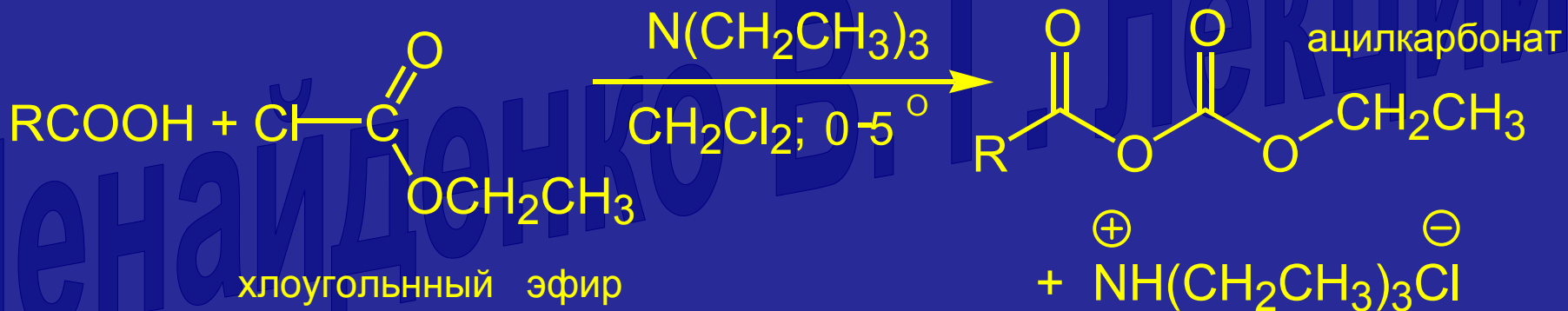
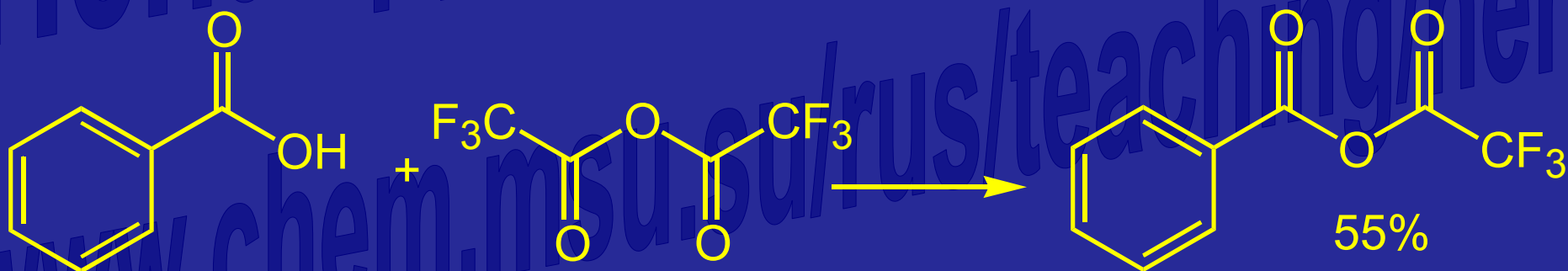
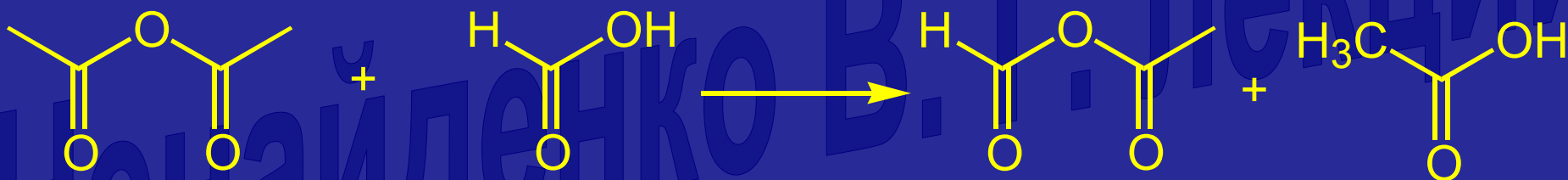


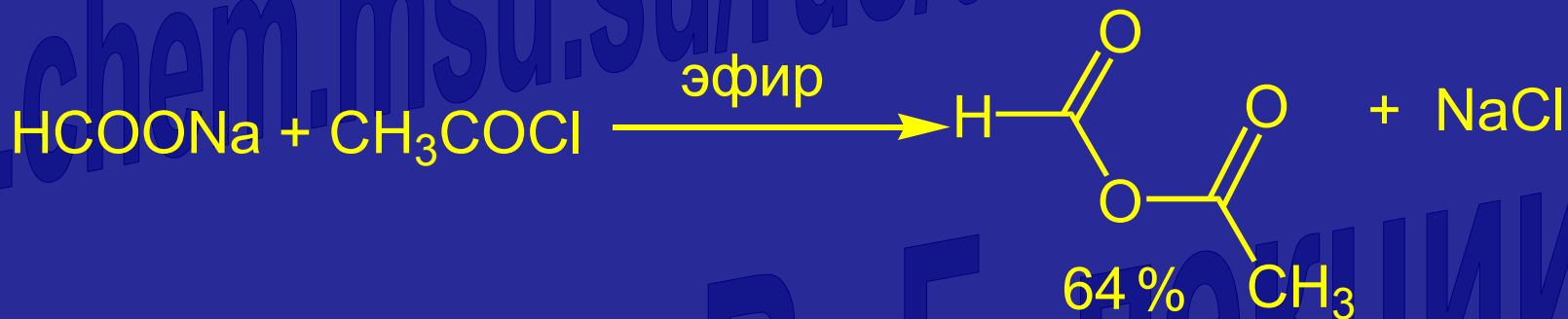
RCOOH



N,N- дициклогексилмочевина

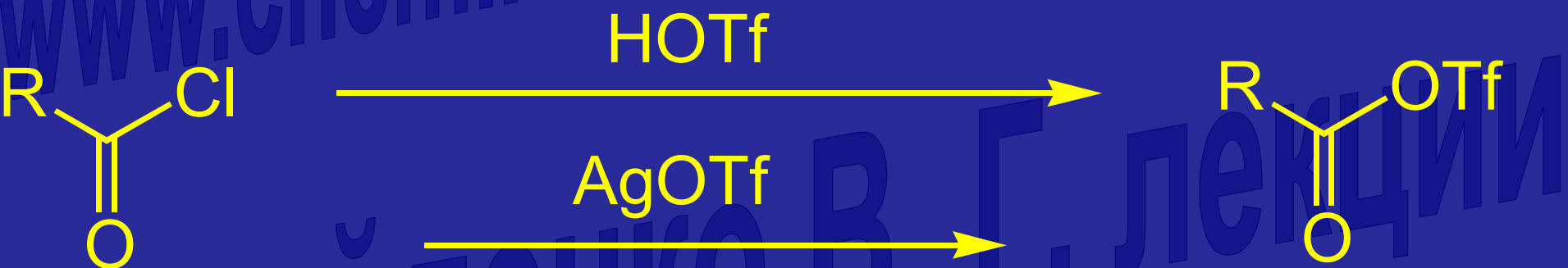
Смешанные ангидриды





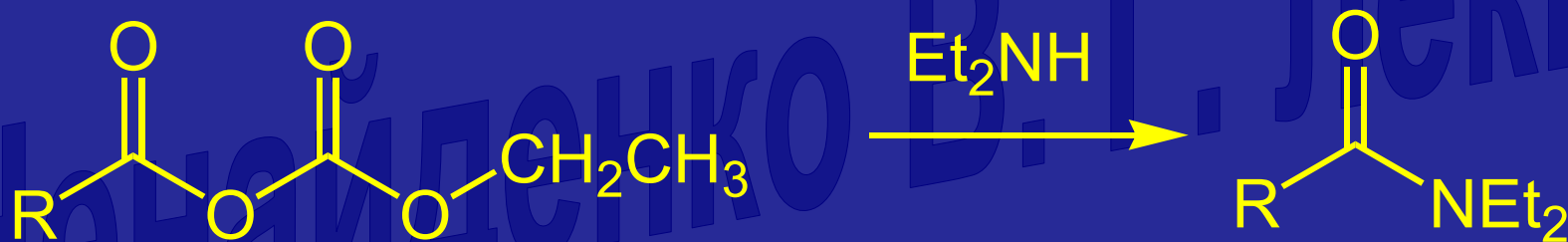
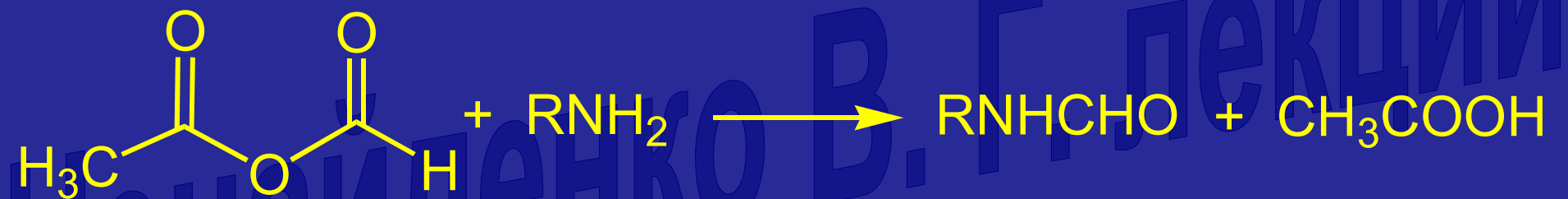
Факторы определяющие реакционную способность

- ◆ Нуклеофугность
- ◆ Пространственная доступность
- ◆ Электрофильность карбонильной группы

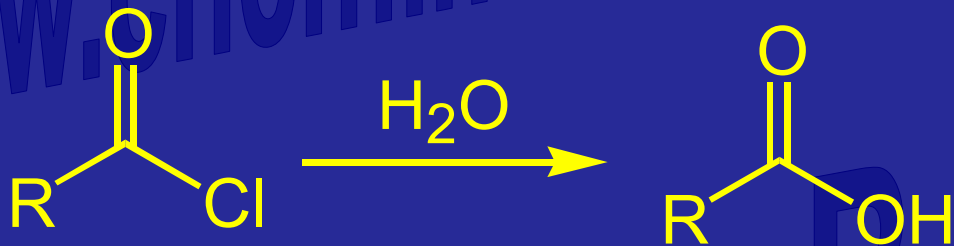
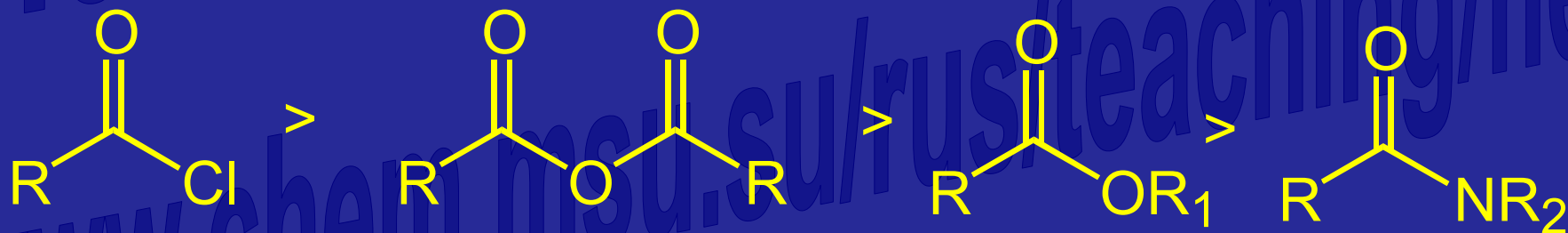
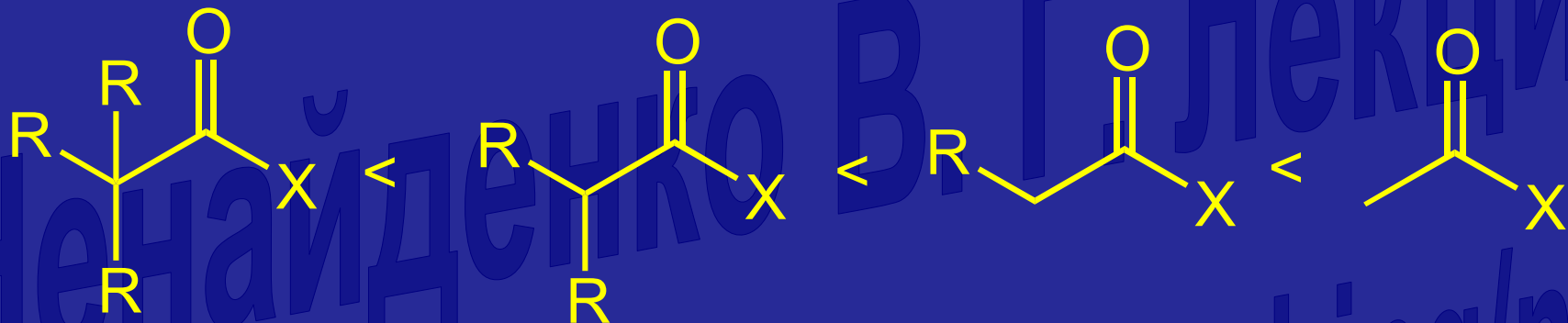


ацилтрифлаты-

мощные ацилирующие агенты



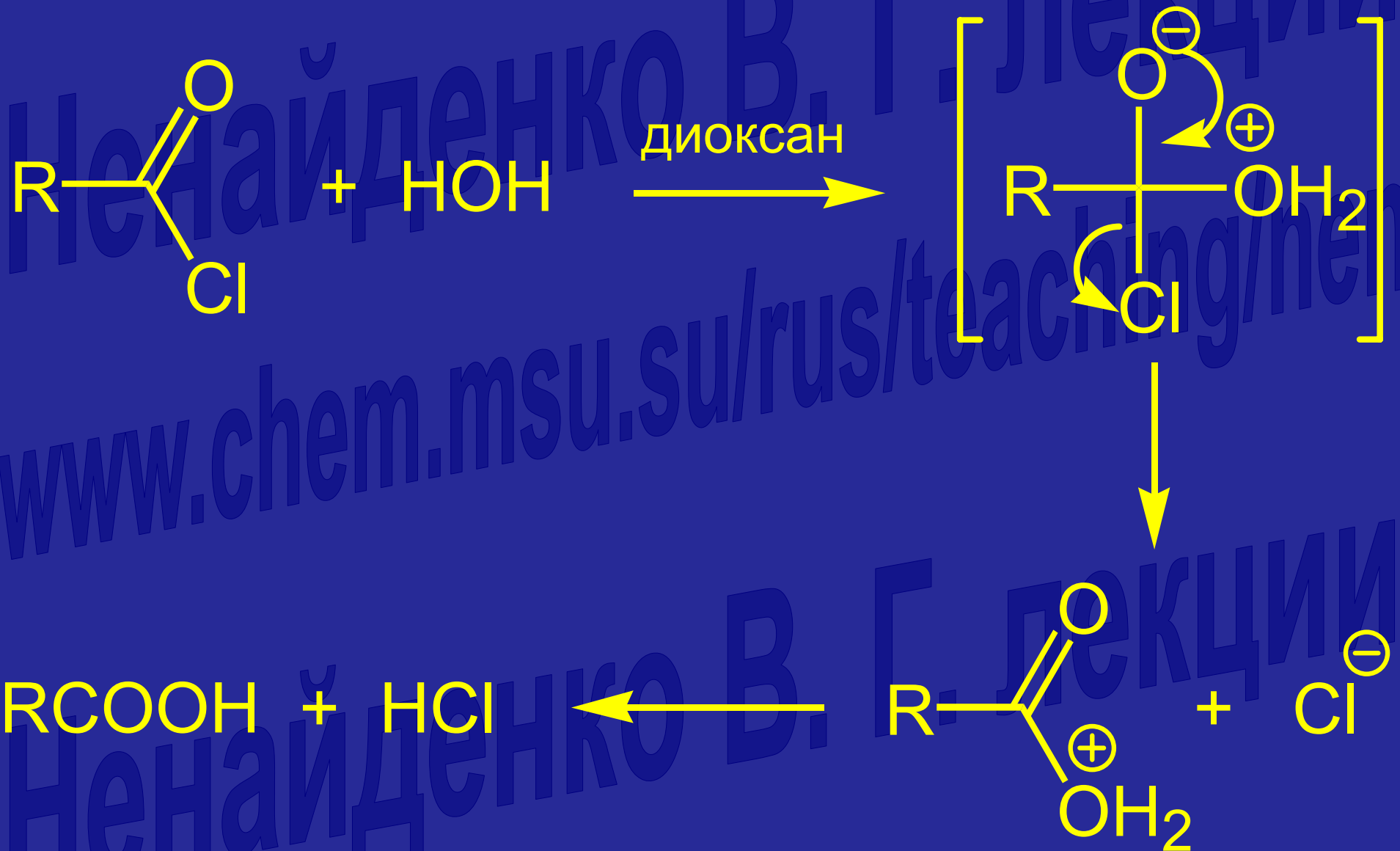
Электрофильность карбонильной группы



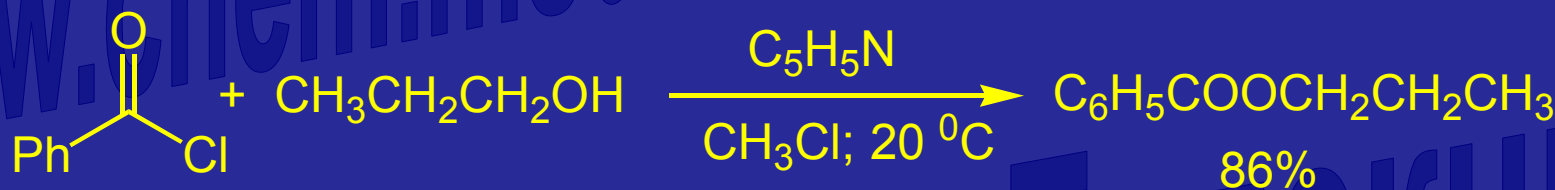
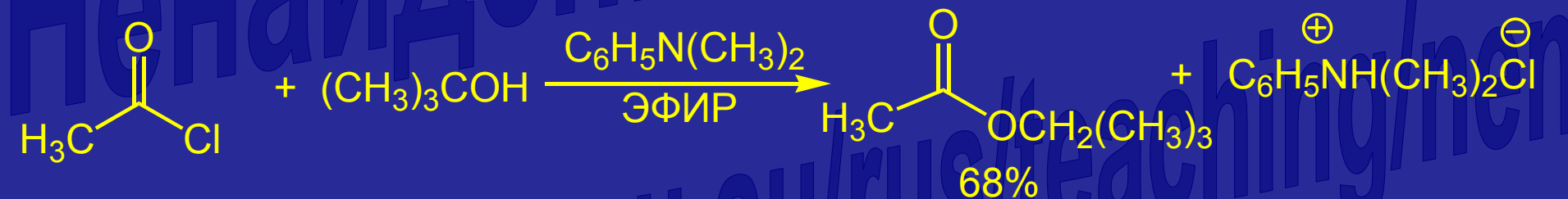
быстро при 20°C

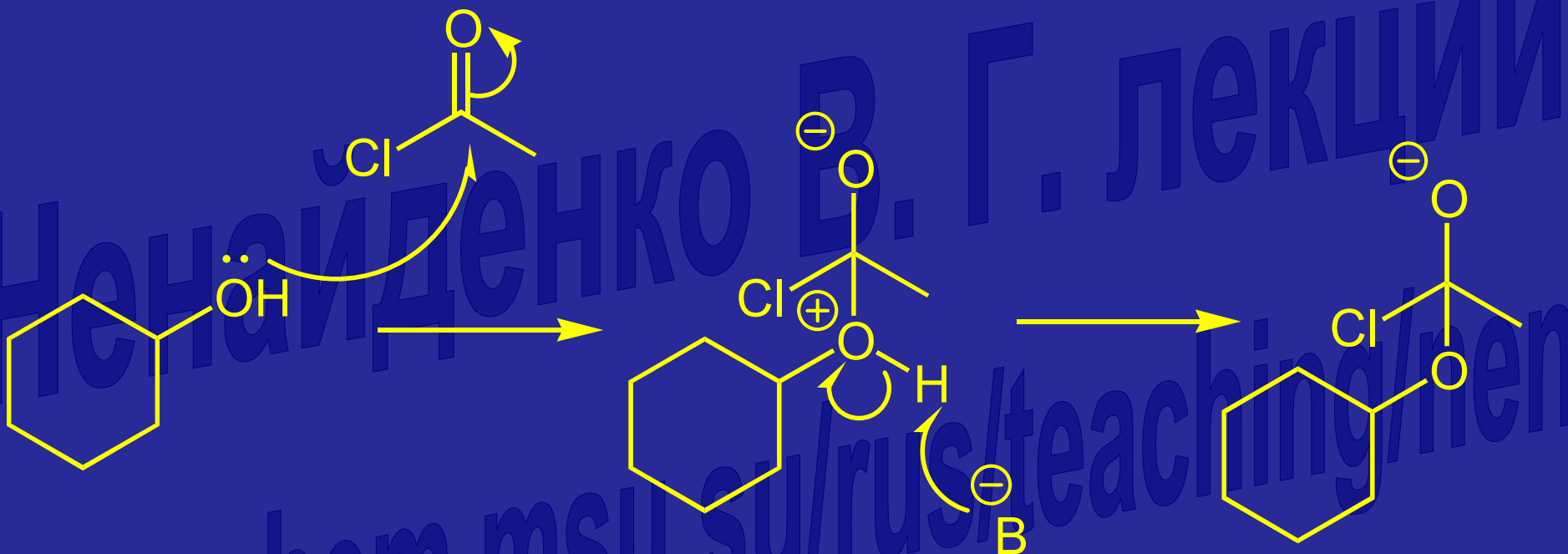


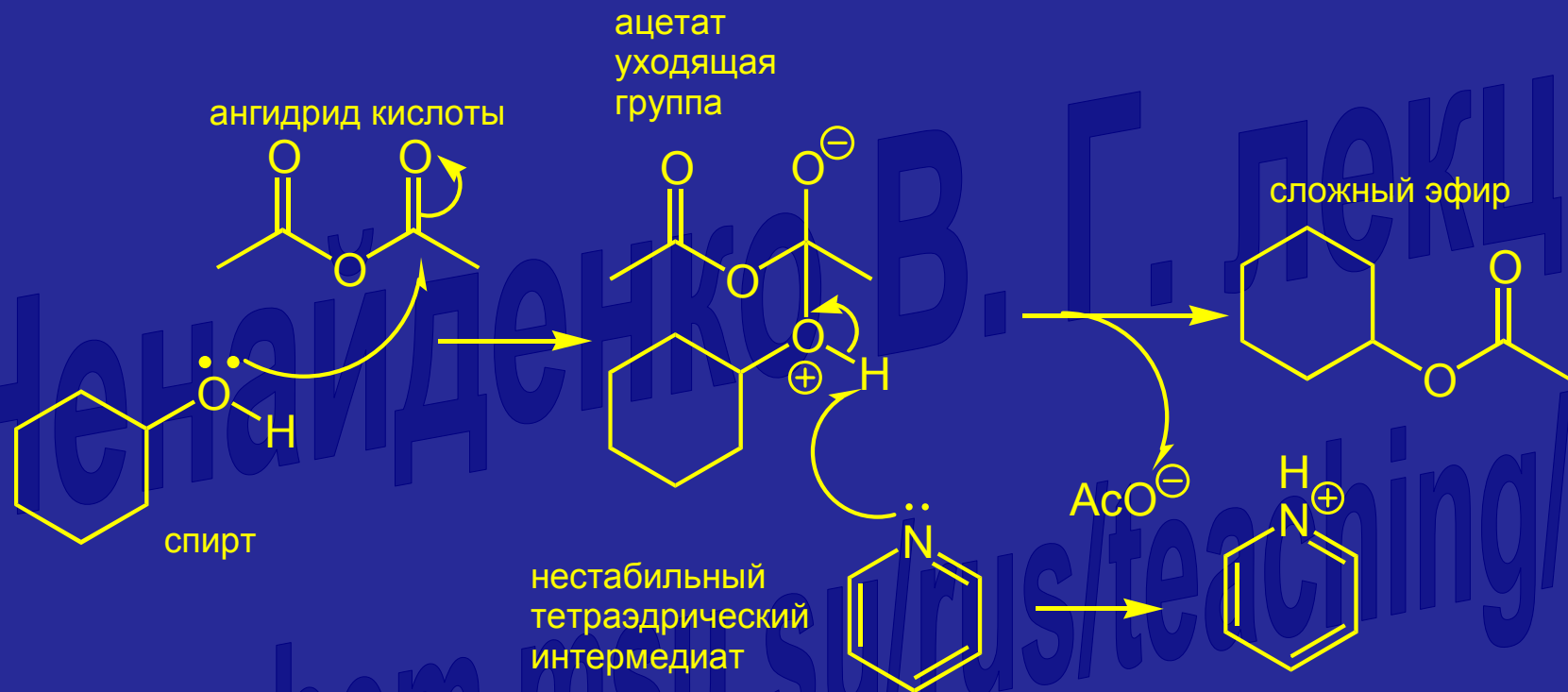
Гидролиз галогенангидридов



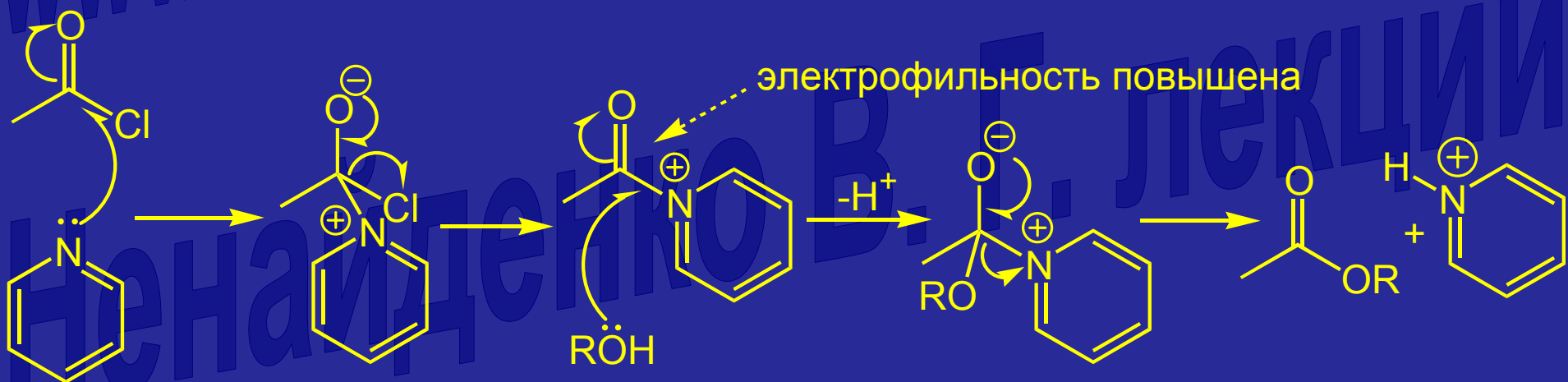
Алкоголиз галогенангидридов

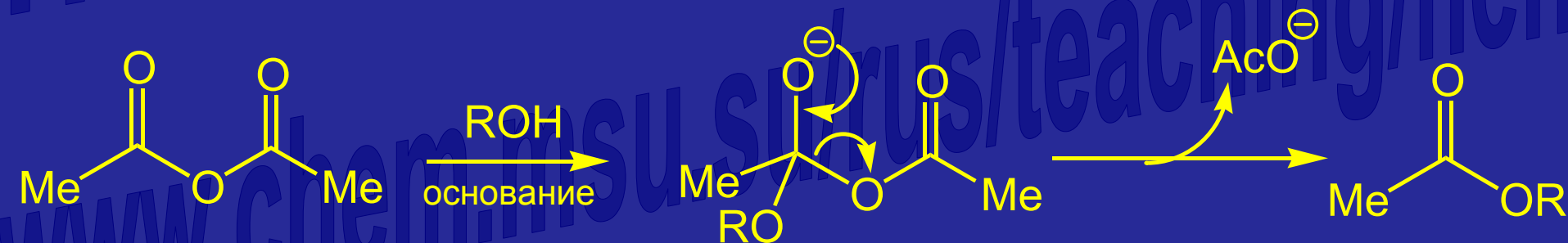
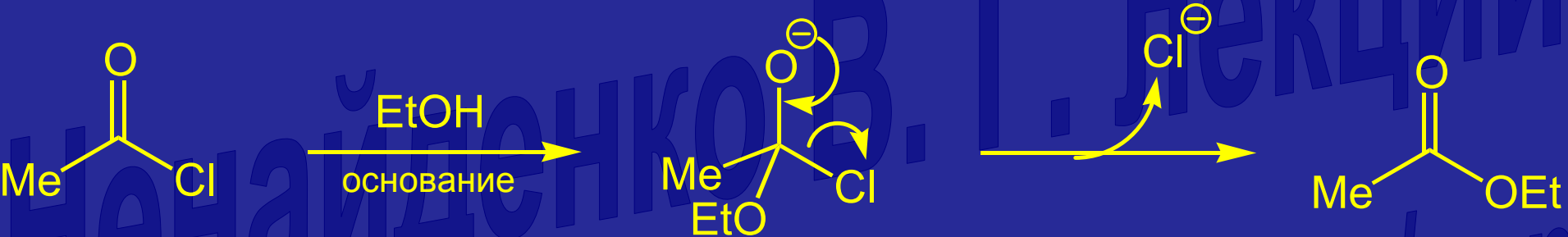






Образование эфиров при нуклеофильном катализе





Уходящая группа

pK_{aH}

Me^-

48

EtO^-

16

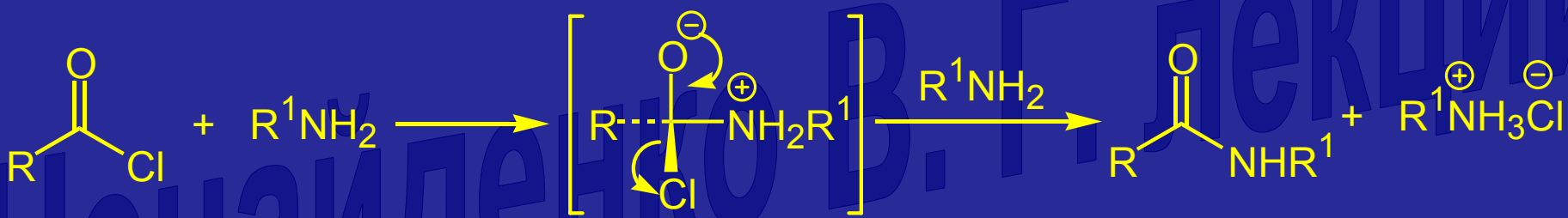
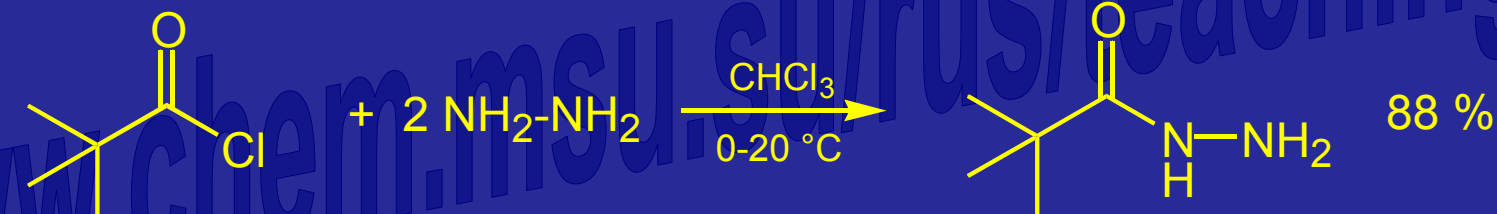
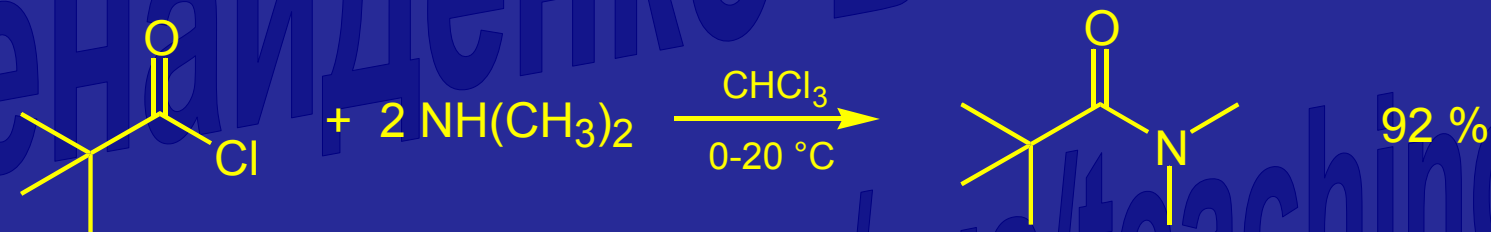
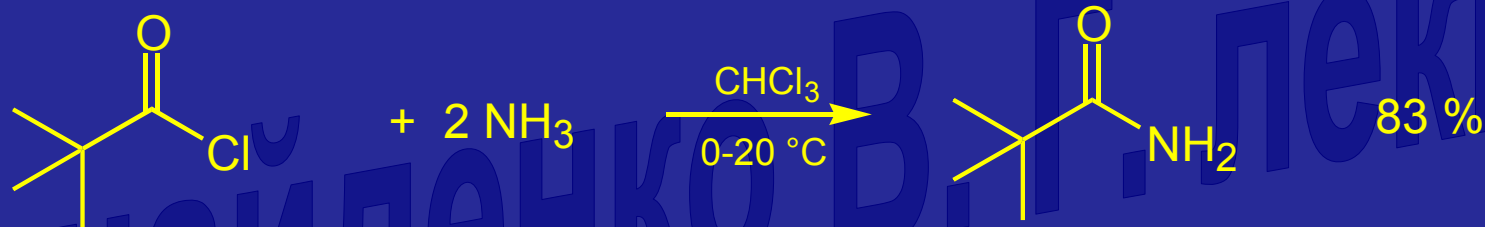
MeCO_2^-

5

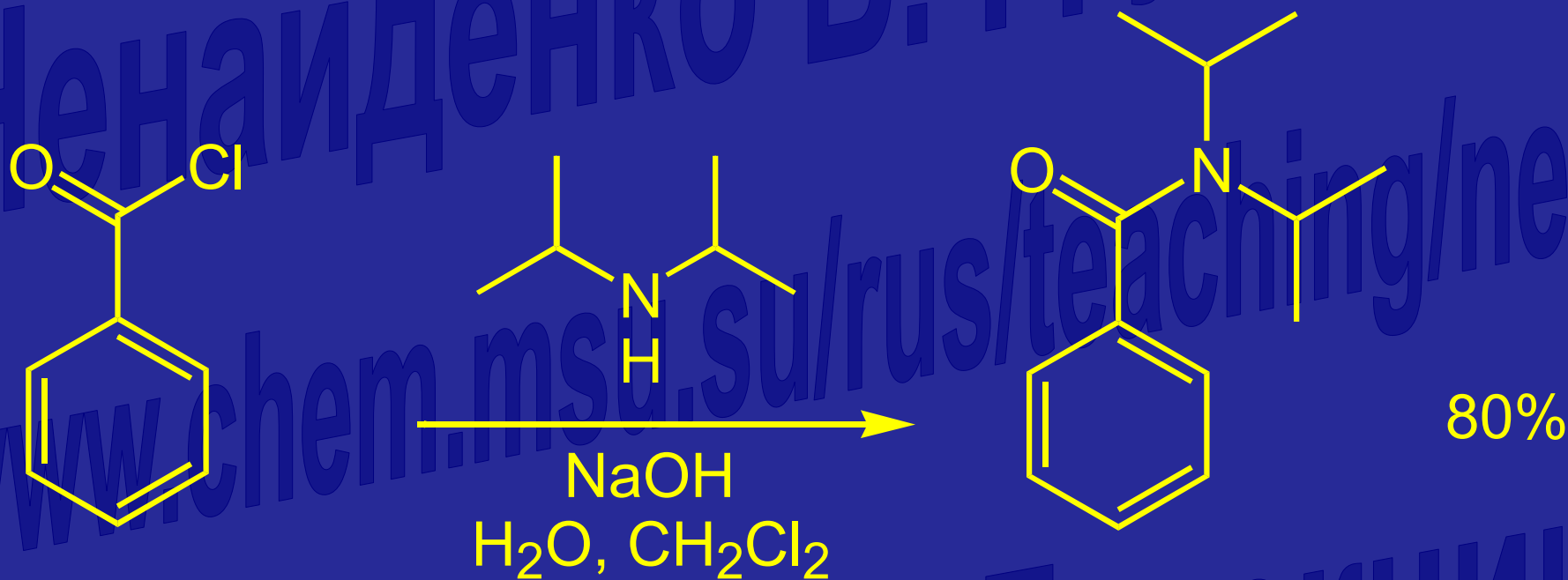
Cl^-

-7

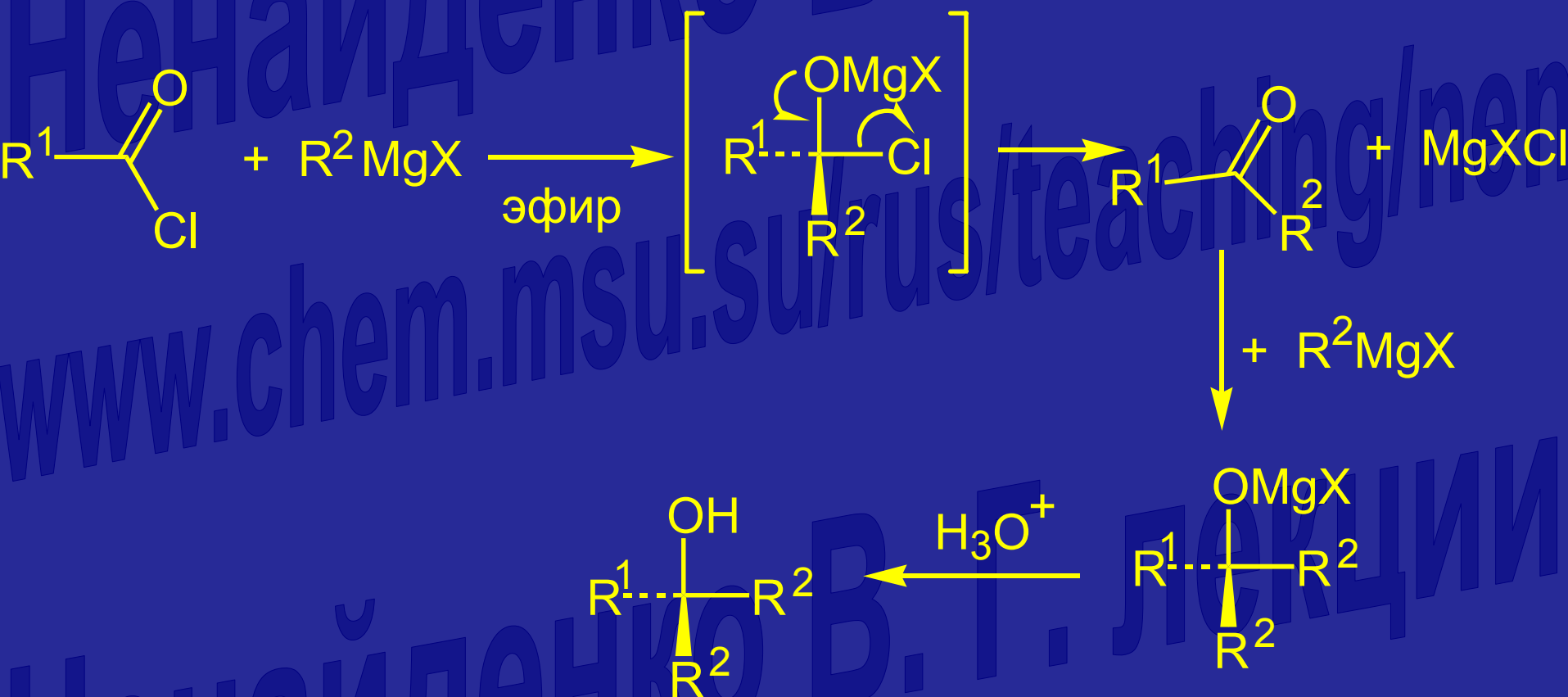
Реакция галогенангидридов с аминами



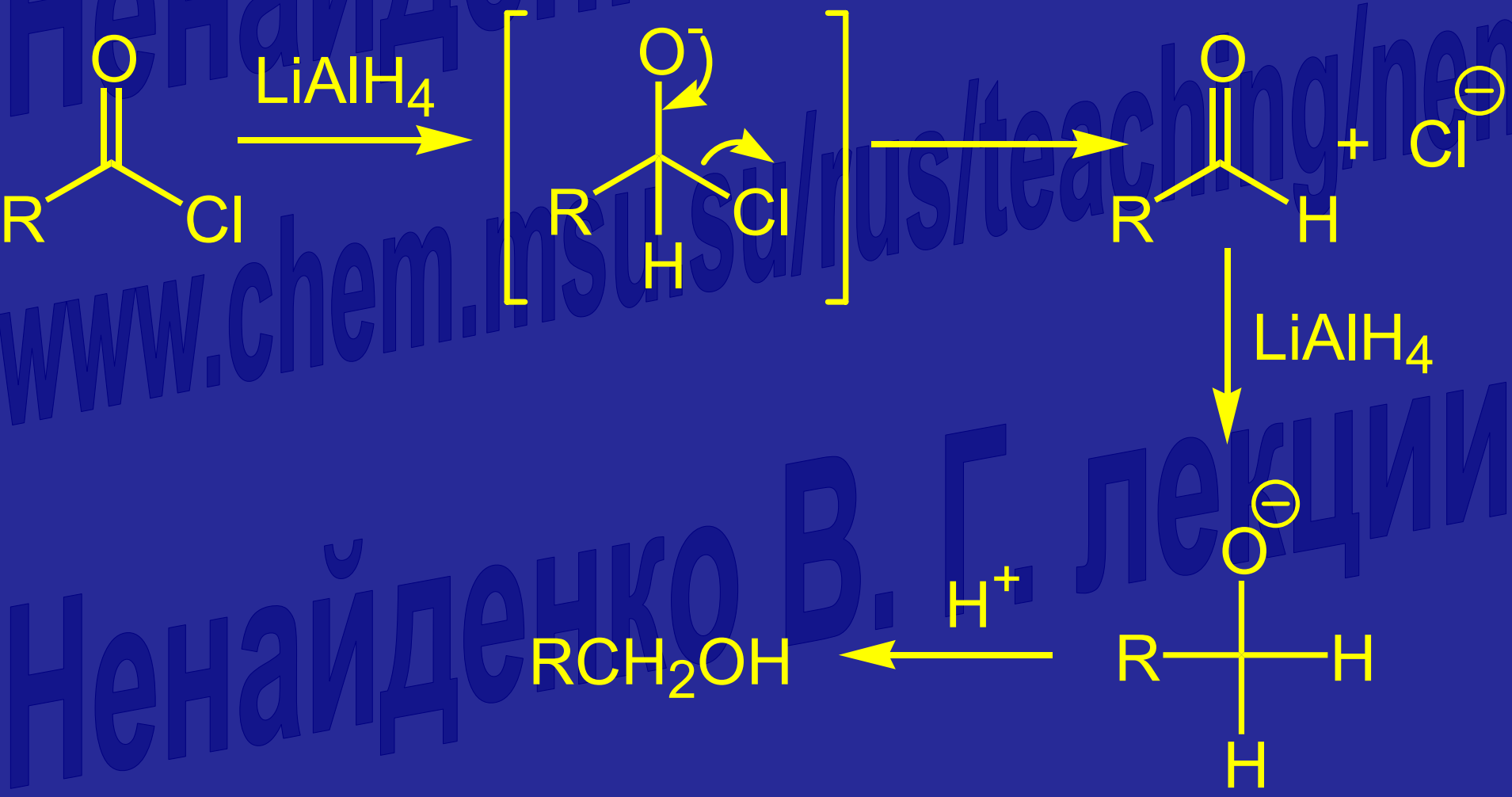
Синтез Шоттена-Баумана



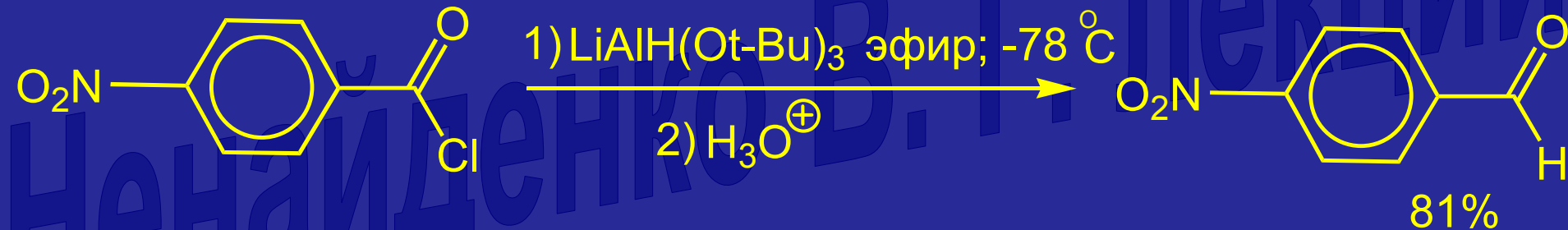
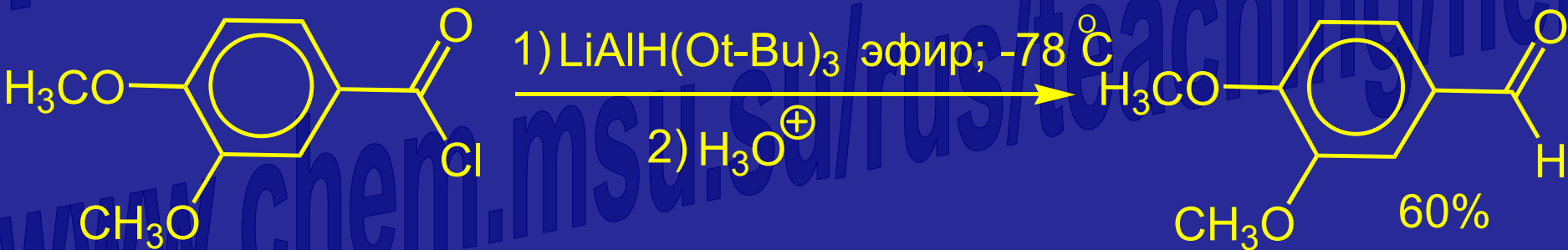
Реакция галогенангидридов с реактивами Гриньяра



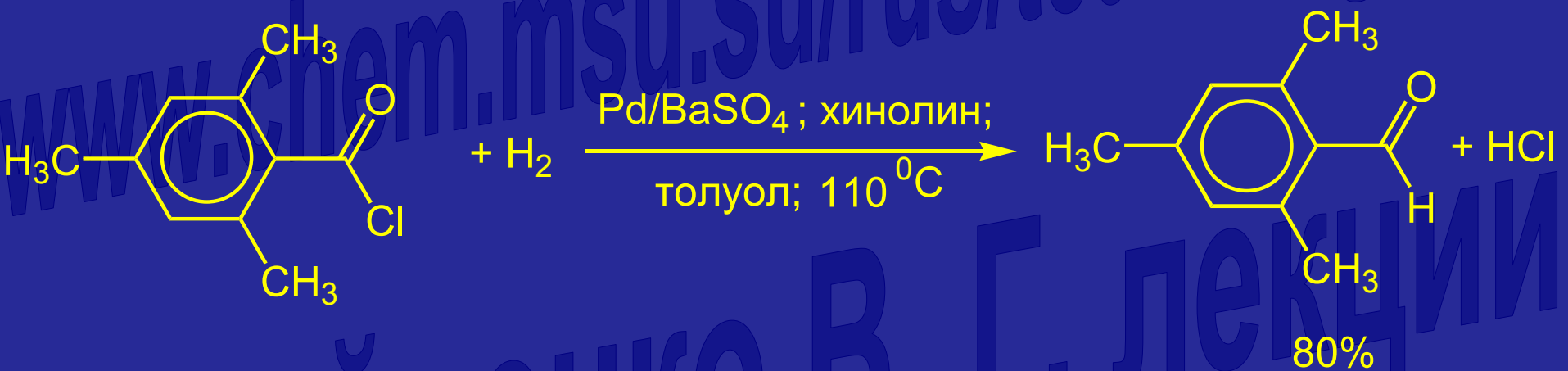
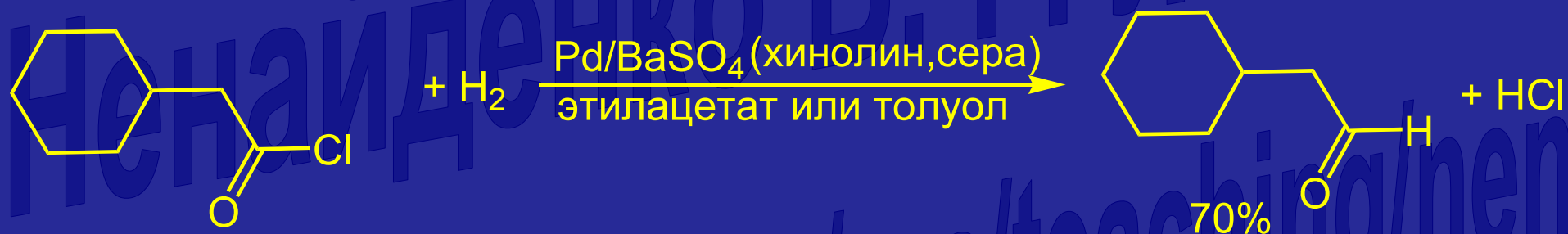
Восстановление хлорангидридов до спиртов



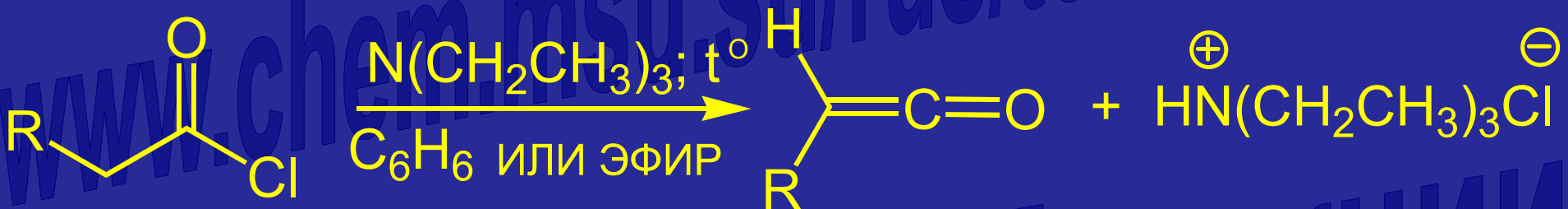
Восстановление хлорангидридов до альдегидов

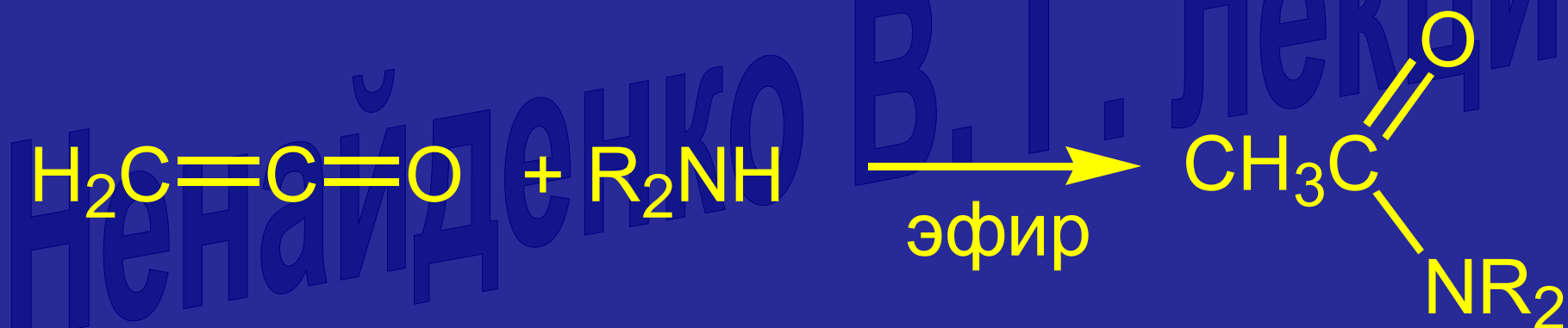
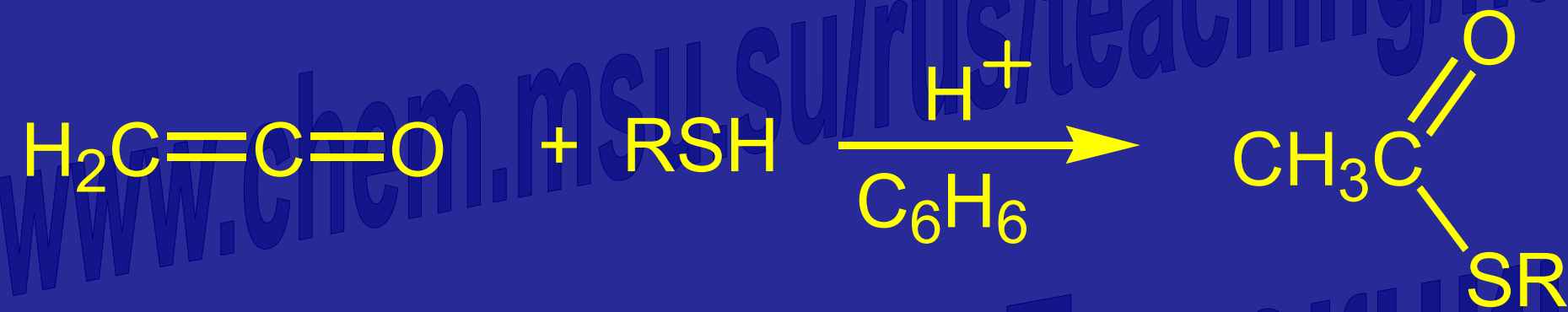


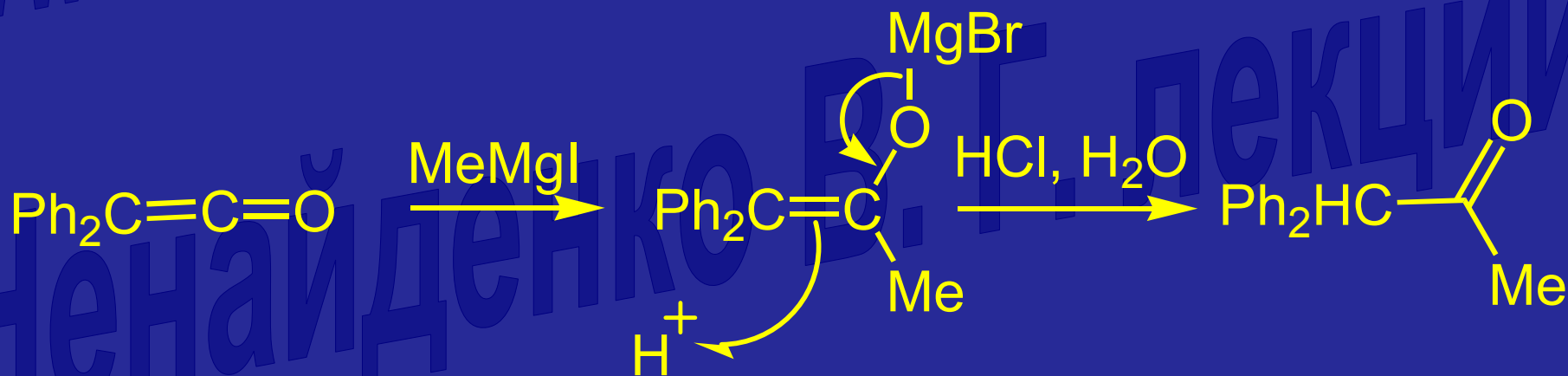
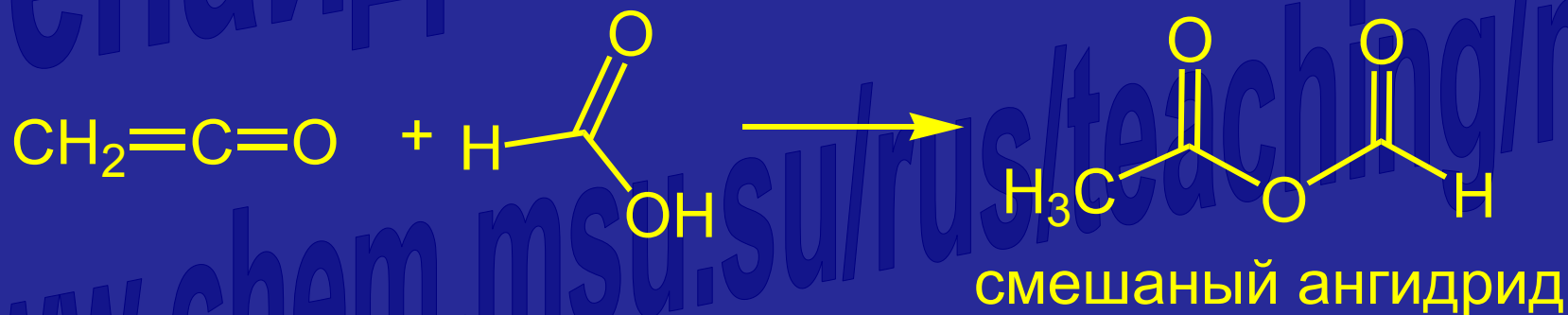
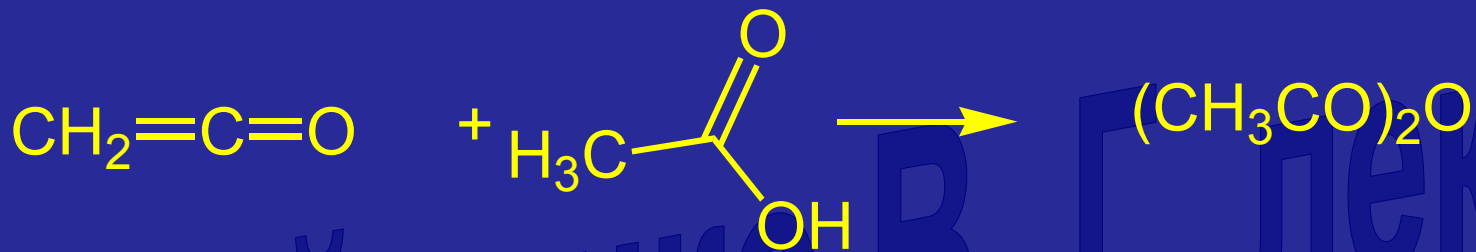
Восстановление хлорангидридов до альдегидов по Розенмунду



Синтез кетенов

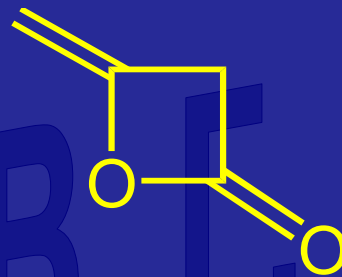




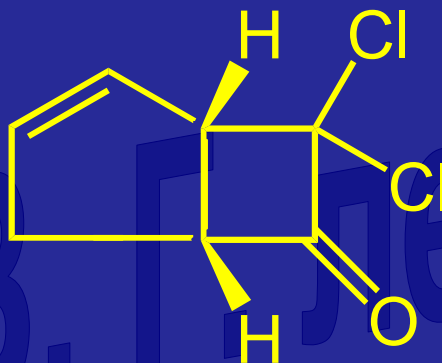
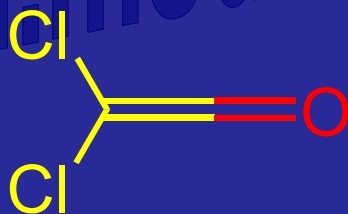
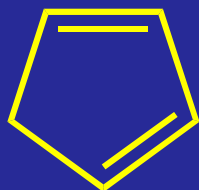
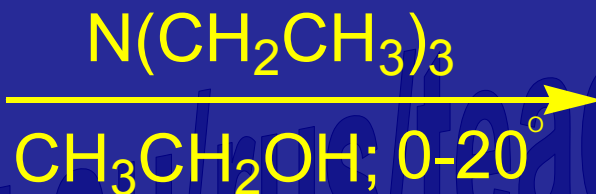
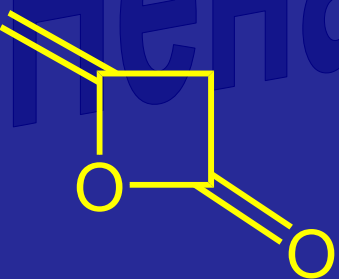




+

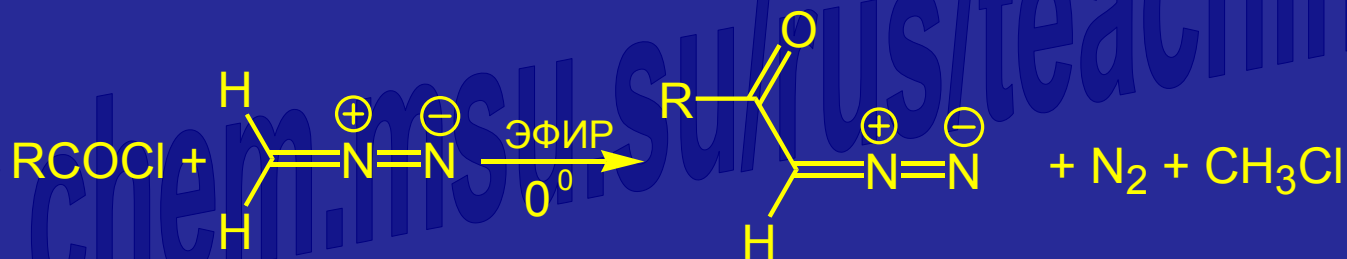
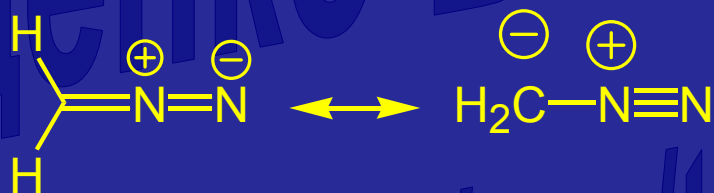


димер кетена

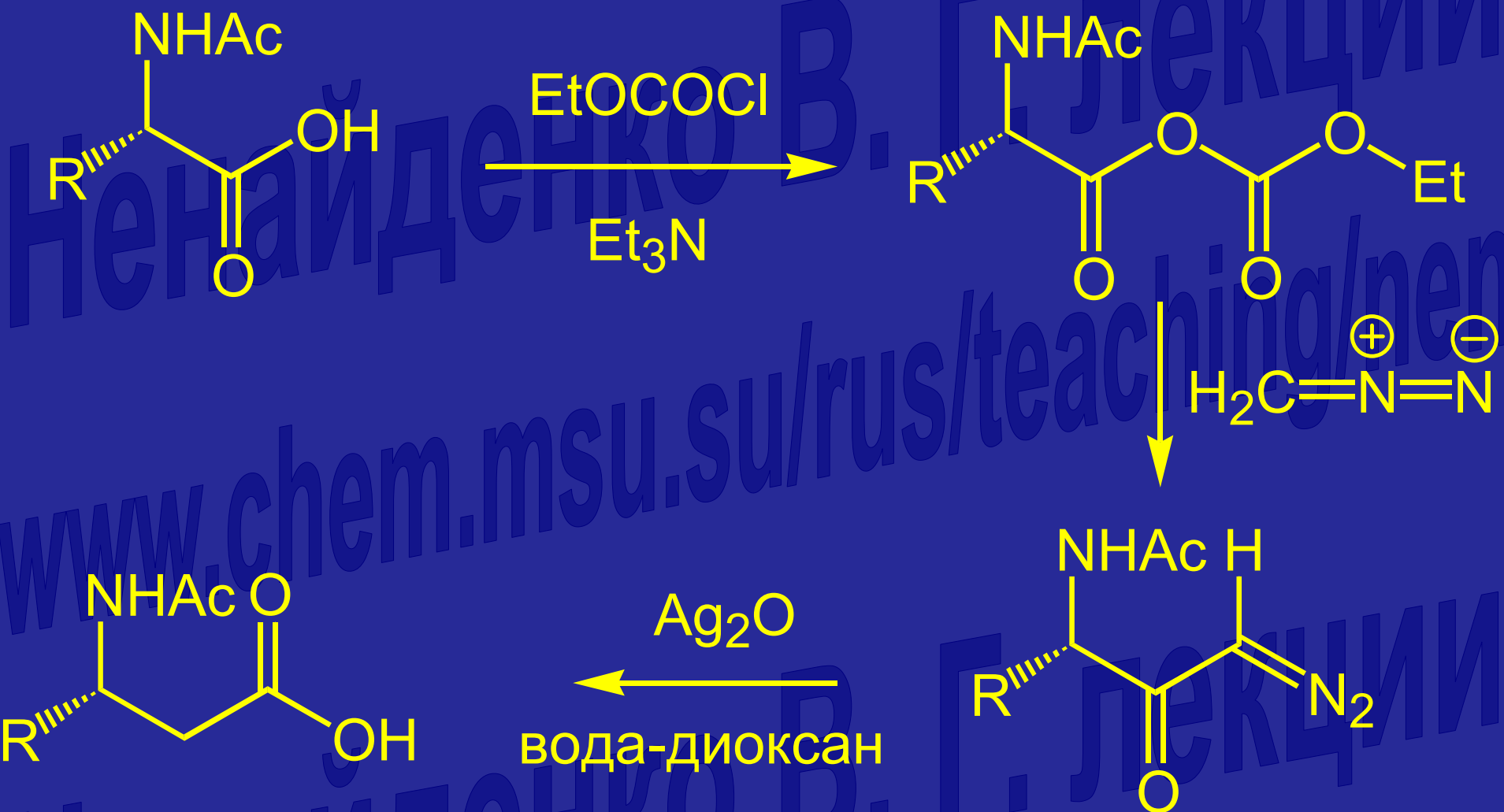


дихлоркетен вступает в реакции
[2+2] циклоприсоединения

Синтез Арндта-Эйстерта



Можно использовать смешанные ангидриды



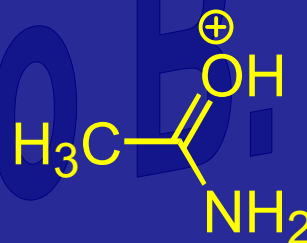
из хиральных природных альфа-аминокислот
можно получать хиральные бета-аминокислоты

Кислотность протонированной формы производных карбоновых кислот

Соединение

Сопряжённая кислота

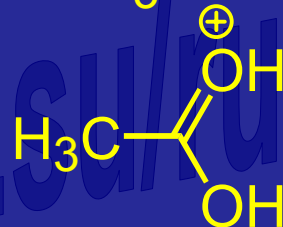
pK_a сопряжённой кислоты



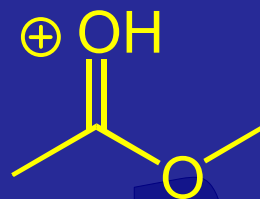
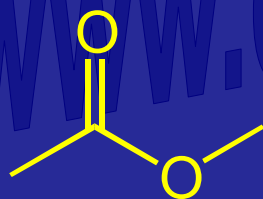
0.0



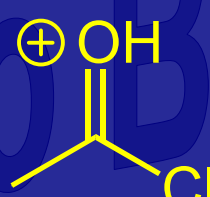
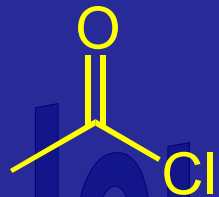
-1.7



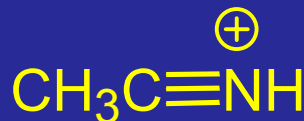
-6



-6.5



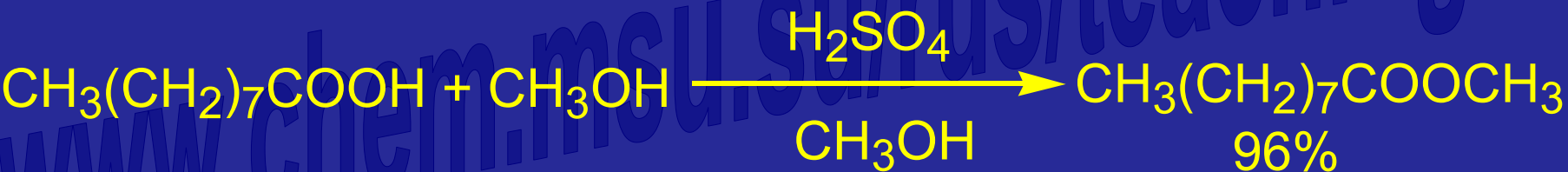
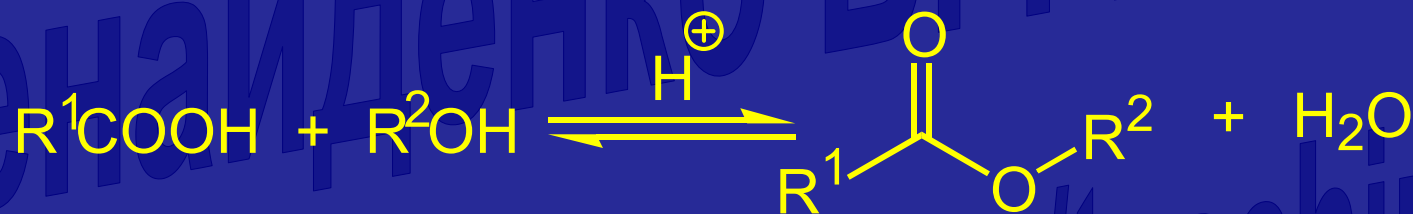
-9



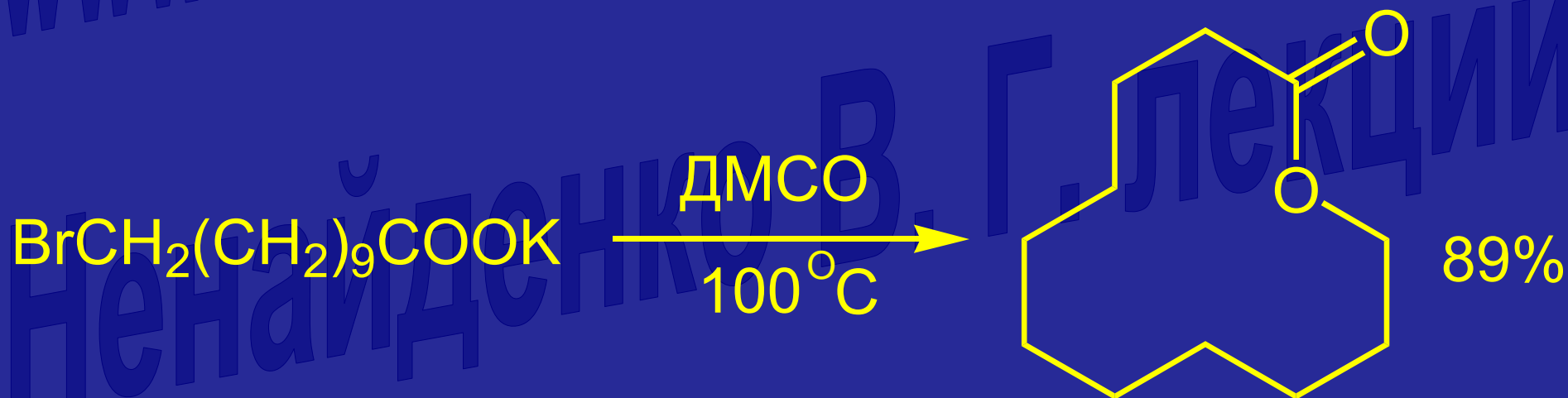
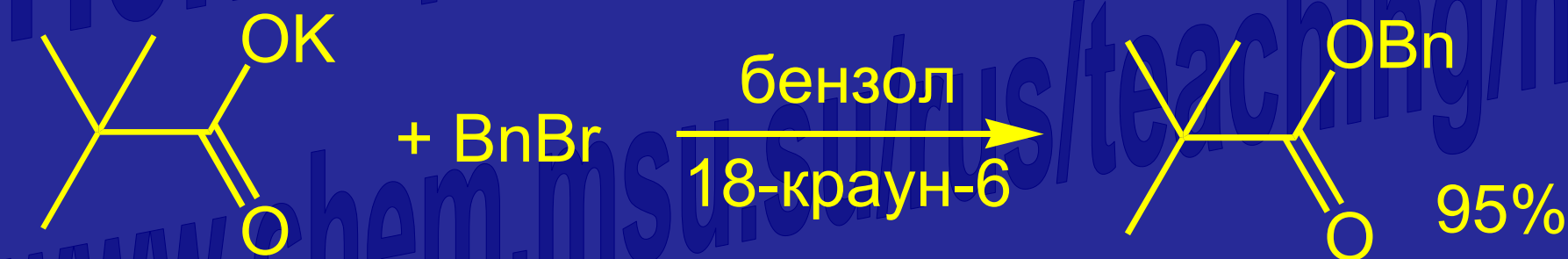
-10

Важное следствие – этерификация кислот по Фишеру

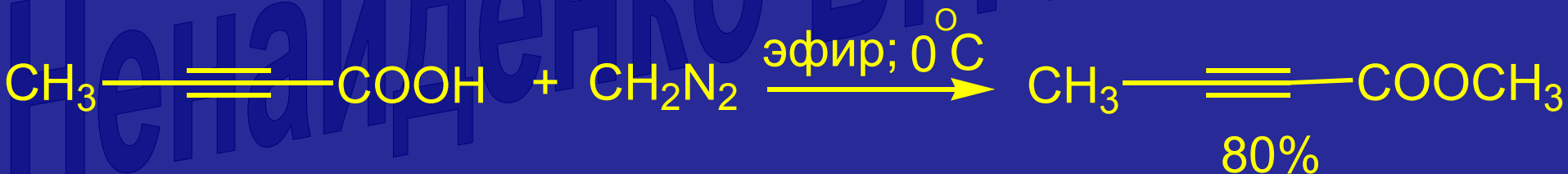
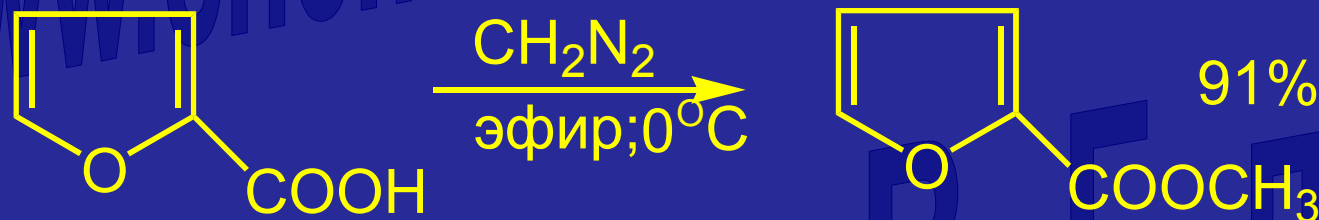
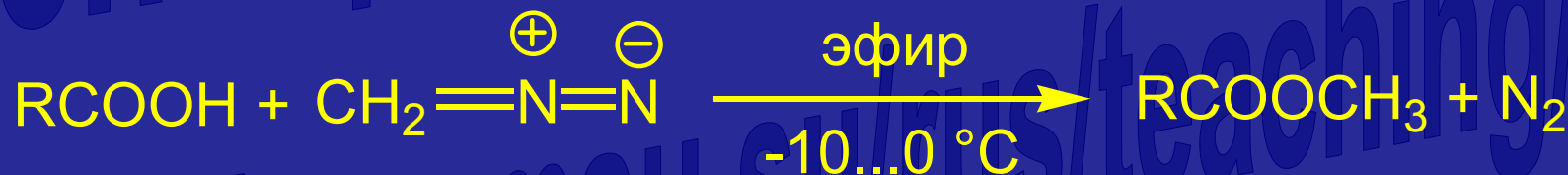
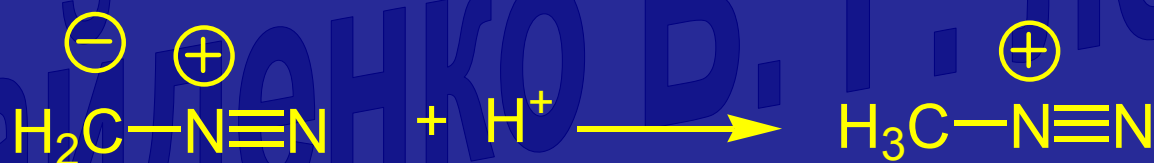
Синтез сложных эфиров



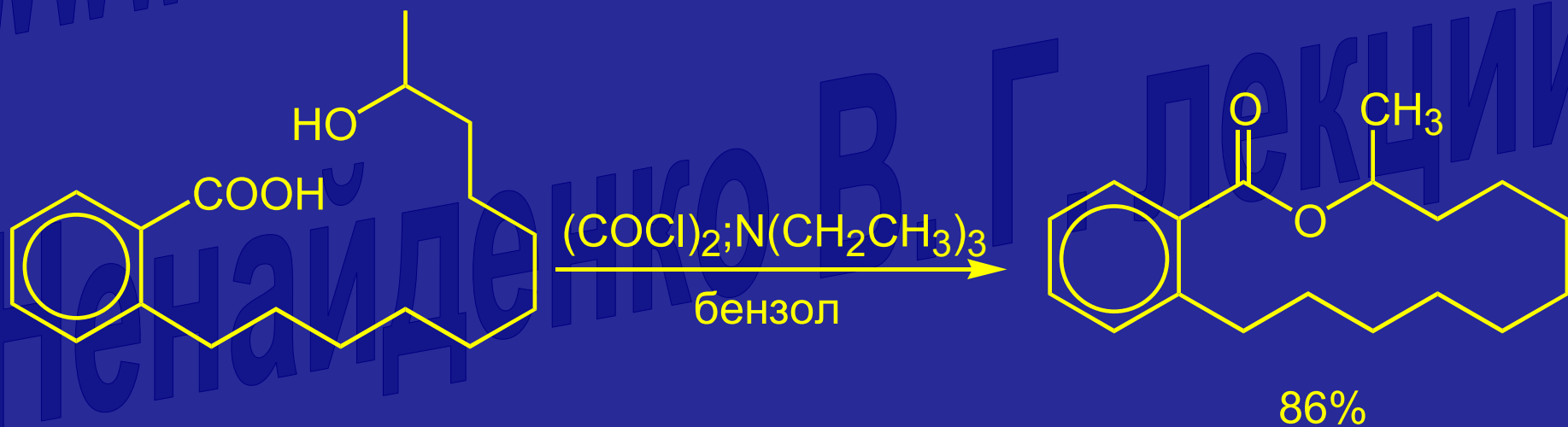
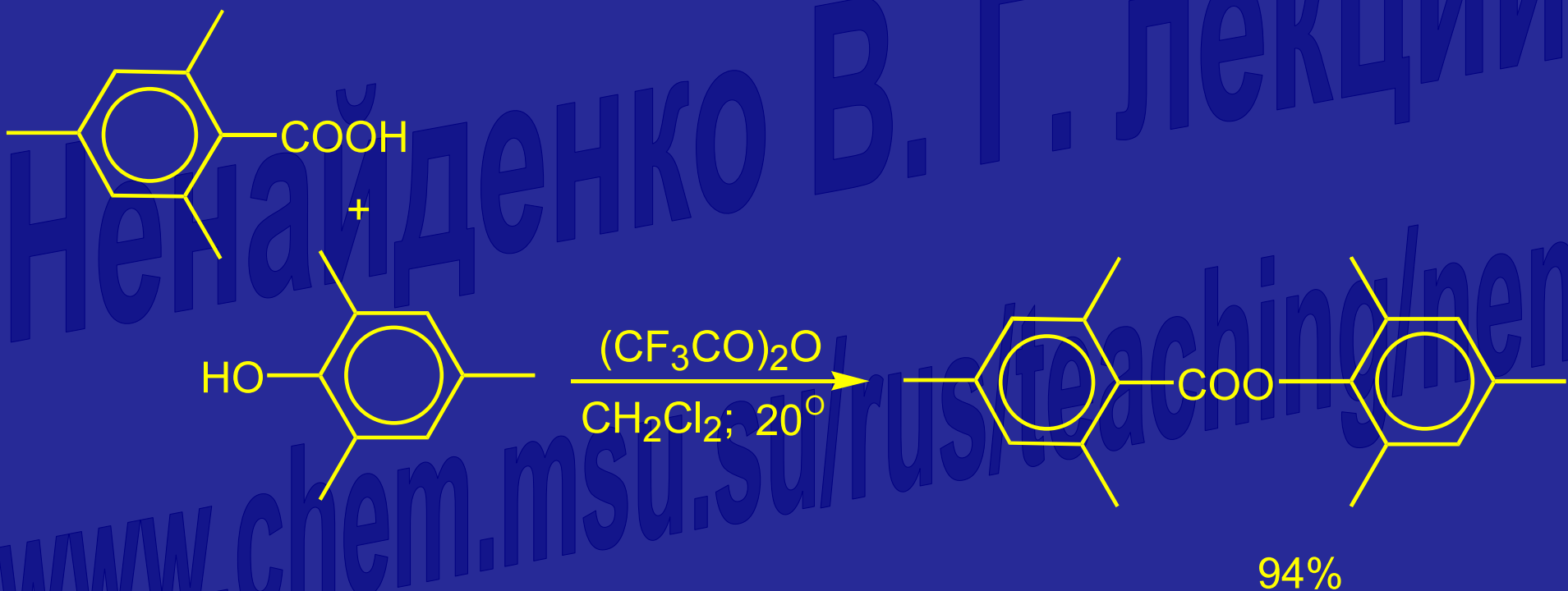
Алкилирование карбоксилатов



Метилирование кислот с использованием диазометана



Этерификация через ангидриды



Алкоголиз нитрилов

