

Школа за подготовка на ученици за олимпиада

доц. д-р Донка Ташева
СУ „Св. Кл. Охридски“
Факултет по химия и фармация

София, 2016 г.

II ЧАСТ

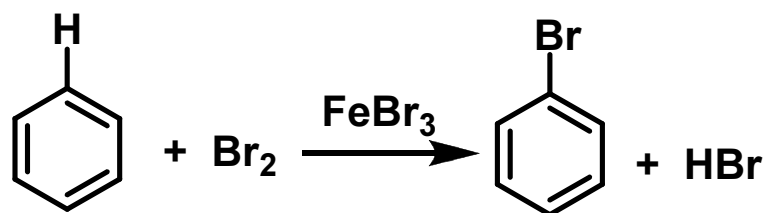
- Реакции на електрофилно заместване в ароматно ядро
- Реакции на нуклеофилно присъединяване към карбонилна група
- Реакции на ацилно нуклеофилно заместване

Реакции на електрофилно заместване в ароматно ядро:

- Реакции на електрофилно заместване при бензена
- Механизъм на реакциите на електрофилно заместване в ароматно ядро
- Реакции на халогениране, нитриране, сулфониране, алкилиране по Фридел-Крафтс, ацилиране по Фридел-Крафтс
- Реакции на заместени арени. Теория на ориентиране в ароматното ядро

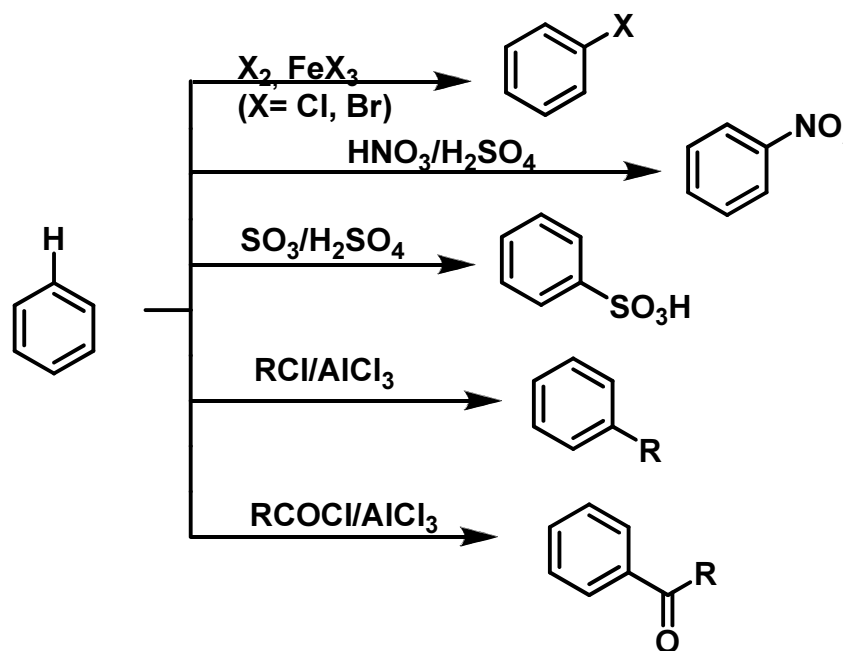
Реакции на електрофилно заместване при бензена

- Бензенът и неговите производни са ароматни по Хюкел. Въпреки че бензенът е с висока степен на ненаситеност, то за него, за разлика от алкените, диените и алкините, не са характерни реакциите на присъединяване и окисление.
- Най-характерните реакции за бензена и неговите производни са реакциите на електрофилно заместване.
- Бензенът взаимодейства с бром в присъствие на Люисови киселини (FeBr_3 , AlCl_3), като се получава само един продукт на монобромидане. Това е указание, че всички въглеродни атоми са еквивалентни.



Реакции на електрофилно заместване при бензена

- Най-характерните реакции на заместване при бензена са: халогениране, нитриране, сулфониране, алкилиране по Фридел-Крафтс и ацилиране по Фридел-Крафтс. При всички тези реакции електрофилът има цял или частичен положителен заряд.



Електрофили, използвани в реакции на електрофилно заместване в арили

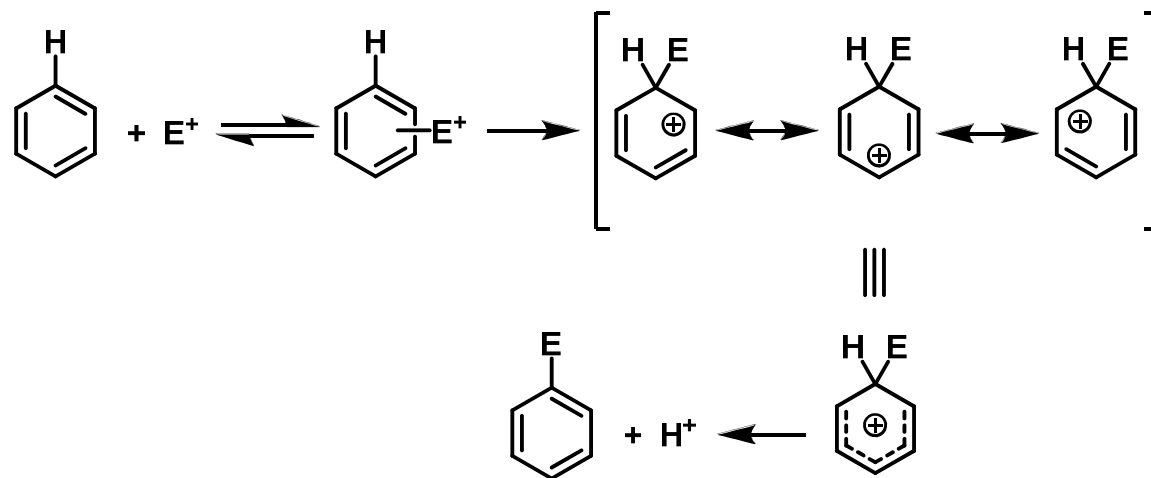
	Електрофил	Начин за генериране
1	$\text{O}=\text{N}^+=\text{O}$	$2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
2	X_2	
	$\text{X}_2\cdots\text{MX}_n$	$\text{X}_2 + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{X}_2\cdots\text{MX}_n$
3	SO_3	
	SO_3H^+	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{SO}_2\text{OH}^+$
4	$\text{RCH}_2\text{-X}\cdots\text{MX}_n$	$\text{RCH}_2\text{-X} + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{RCH}_2\text{-X}\cdots\text{MX}_n$
	R_3C^+	$\text{R}_3\text{C-X} + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{R}_3\text{C}^+ + [\text{MX}_{n+1}]^-$
5	$\text{RCOX}\cdots\text{MX}_n$	$\text{RCOX} + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{RCOX}\cdots\text{MX}_n$
	$\text{RC}\equiv\text{O}^+$	$\text{RCOX} + \text{MX}_n \rightleftharpoons \text{RC}\equiv\text{O}^+ + [\text{MX}_{n+1}]^-$

X = Cl, Br

Реакции на електрофилно заместване при бензена.

Механизъм

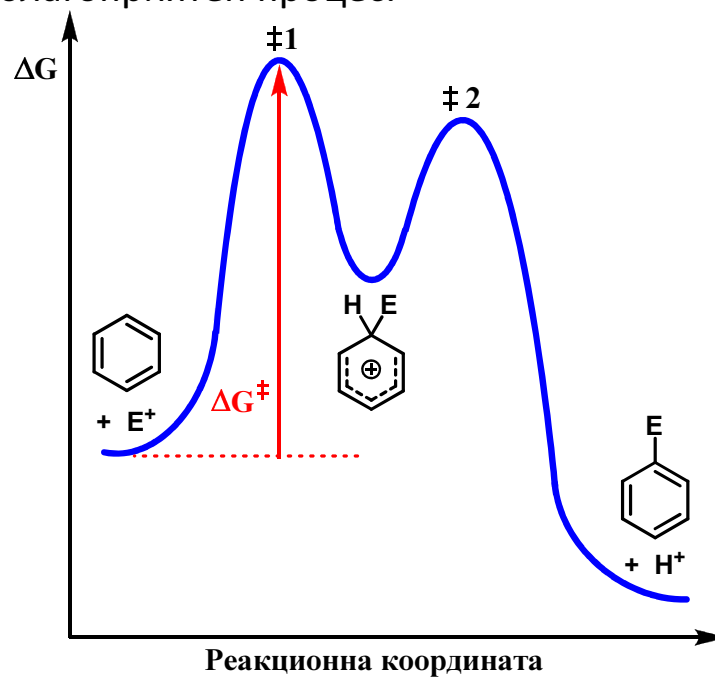
- На първата стъпка електрофилът взаимодейства с бензена, при което се нарушава ароматната структура. Образува се арениев катион (карбониев тип йон), наречен σ -комплекс.
- Тази стъпка е скоростоопределящият етап на реакцията.



Реакции на електрофилно заместване при бензена.

Механизъм

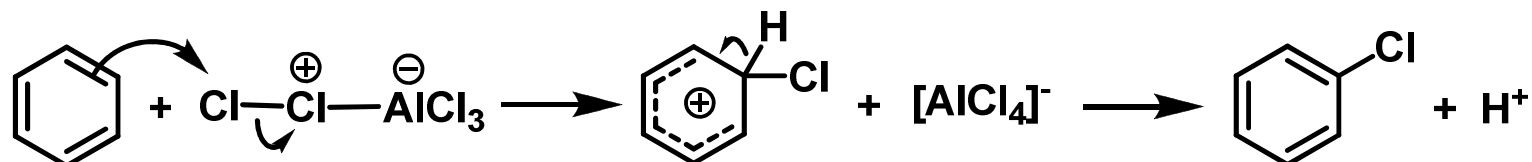
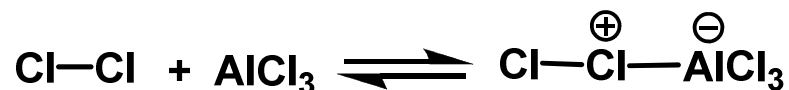
- На следващия етап се отцепва протон и се възстановява ароматната структура, поради което тази стъпка е изключително благоприятен процес.



Реакции на електрофилно заместване при бензена

Халогениране

- Реакцията на халогениране се извършва в присъствие на Люисова киселина. В тази реакция като реагенти за халогениране се използват с хлор или бром.

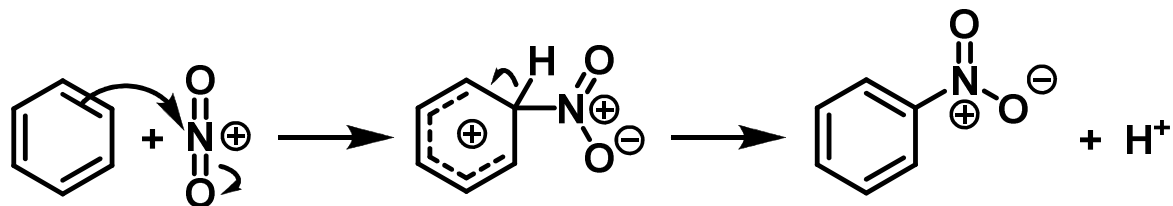


- На първата стъпка халогенът взаимодейства с Люисовата киселина, като се образува електрофилната частица, който на втората стъпка реагира с бензеновото ядро. На последната стъпка се отцепва протон и се възстановява ароматната структура.
- С флуор реакцията протича изключително бурно и по тази причина няма синтетично значение.
- Йодът е изключително нереактоспособен в тази реакция, поради което йодоарени се получават с използване на ICl (йоден хлорид) или по други пътища.

Реакции на електрофилно заместване при бензена

Нитриране

- Реакцията на нитриране на бензена се извършва със смес от концентрирани азотна и сярна киселини (нитрирна смес) или само с азотна киселина. В хода на взаимодействието се получава високо реактивоспособен нитрониев катион, който играе ролята на електрофил.

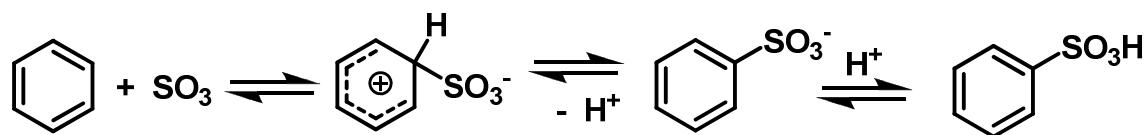


- Обикновено реакцията спира на етапа на мононитриране.

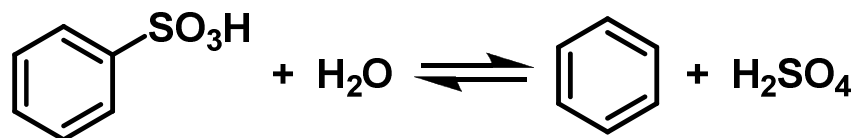
Реакции на електрофилно заместване при бензена

Сулфониране

- Реакцията на сулфониране на бензена се извършва с олеум или с концентрирана сярна киселина, която генерира малки количества SO_3 , който играе ролята на електрофил.



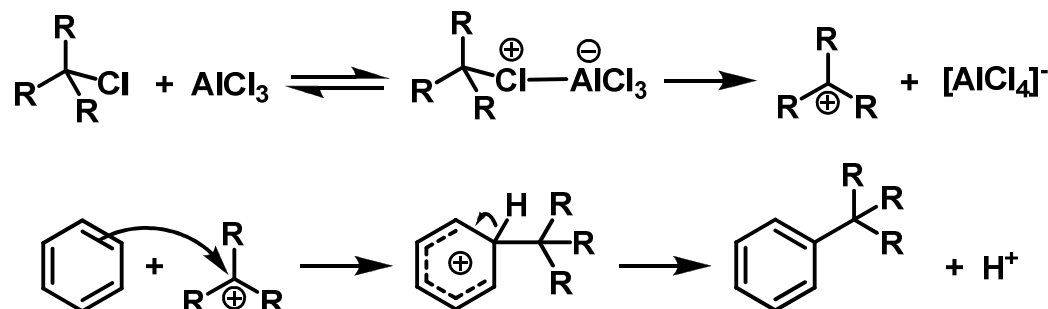
- Реакцията на сулфониране е обратима реакция. Десулфурирането се извършва с разреден воден разтвор на сярна киселина или аренсулфоновата киселина се подлага на дестилация с водна пара, при което се осъществява десулфуриране.



Реакции на електрофилно заместване при бензена

Алкилиране по Фридел-Крафтс

- Бензенът участва в реакции на алкилиране по Фридел-Крафтс. Алкилирането се извършва с първични, вторични или третични алкилхалогениди в присъствие на Люисови киселини като катализатор. Люисовата киселина генерира карбениев йон, който да играе ролята на електрофил.

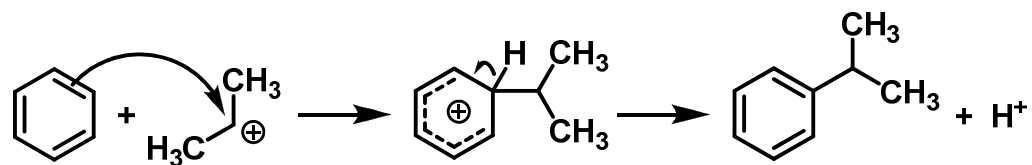
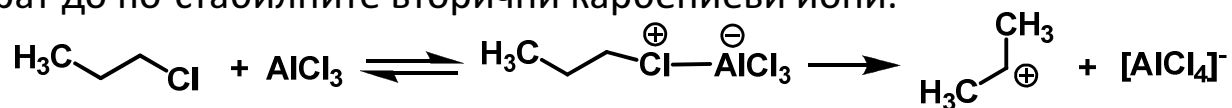


- Алкилирането се провежда с използване на каталитични количества Люисова киселина. В зависимост от условията могат да се получат не само продукти на моноалкилиране, но и продукти на полиалкилиране.

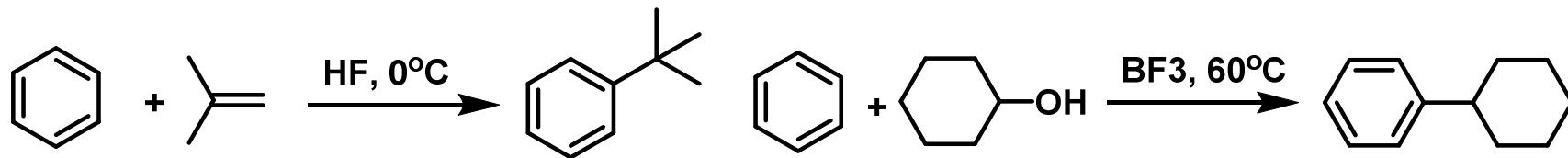
Реакции на електрофилно заместване при бензена

Алкилиране по Фридел-Крафтс

- При това ако за алкилиране се използват първични алкилхалогениди, в хода на реакцията те се изомеризират до по-стабилните вторични карбениеви йони.



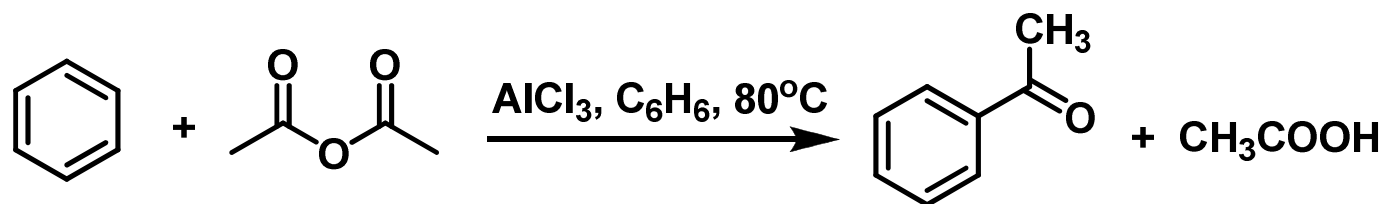
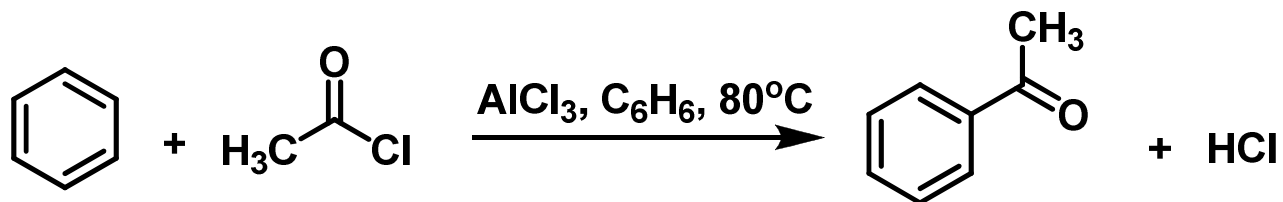
- Като алкилиращи агенти могат да се използват не само алкилхалогениди, но и алкени и алкохоли, т.е. Съединения, които могат да генерират карбениеви йони.



Реакции на електрофилно заместване при бензена

Ацилиране по Фридел-Крафтс

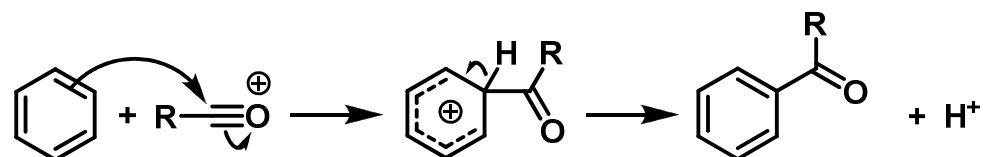
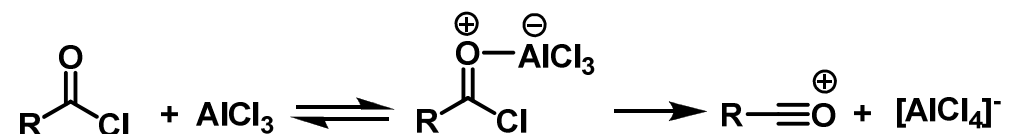
- Ацилирането по Фридел-Крафтс се извършва с киселинни хлориди или с анхидриди на карбоксилни киселини като ацилиращи агенти, в присъствие на Люисова киселина, взета в еквимоларно количество на реагентите.



Реакции на електрофилно заместване при бензена

Ацилиране по Фридел-Крафтс

- При реакцията на ацилиране по Фридел-Крафтс под действие на Люисовата киселина най-напред се генерира ацилиев катион, който играе роля на електрофил.



- Полученият в хода на реакцията кетон е Люисова основа и се свързва с AlCl_3 , поради което реакцията се провежда с еквимоларно количество от Люисовата киселина.



Реакции на заместени арени.

Теория на ориентиране в ароматното ядро

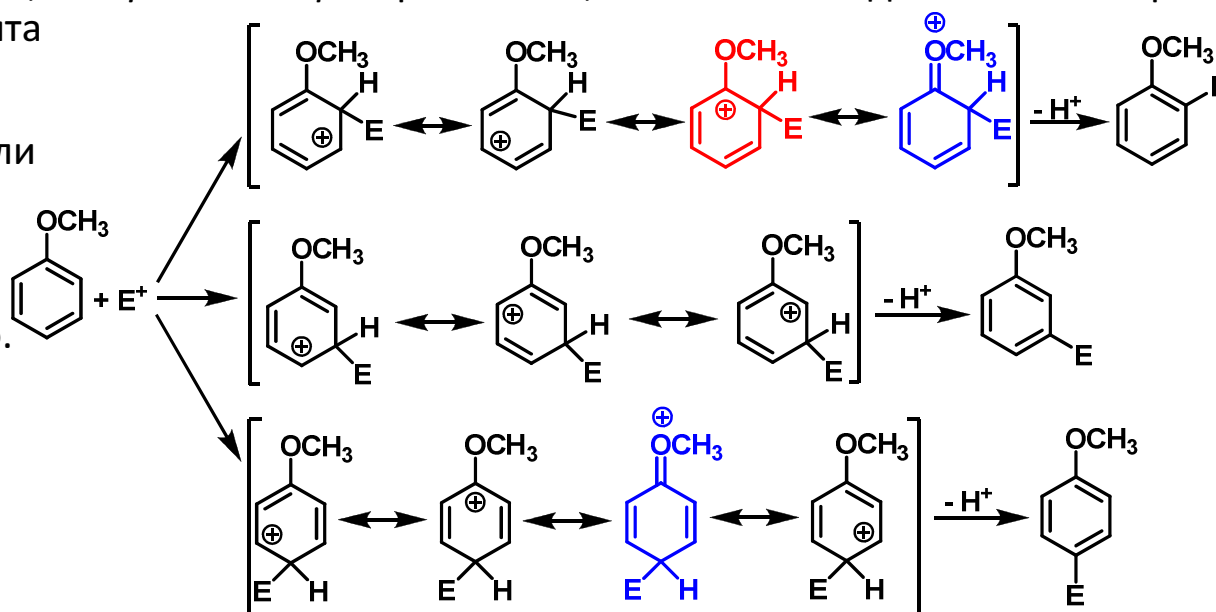
- Присъстващата в ароматното ядро група влияе върху реактивоспособността на ароматното съединение в реакции на електрофилно заместване и върху позицията, която заемат новите заместители в ароматното ядро.
- Тези признаци обуславят факта, че заместителите се разделят на:
 - Активиращи – които водят до повишаване на реактивоспособността на ароматното ядро в сравнение с бензена (ОН, -OR, Alkyl-, -NH₂, -NHCOR)
 - Дезактивиращи – които водят до понижаване на реактивоспособността на ароматното ядро в сравнение с бензена (X (халоген), -NO₂, -CHO, карбонилна, -COOH, -COOR, SO₃H)
 - *Орто*- и *пара*-ориентанти – които насочват новите заместители главно в *орто*- и *пара*-позиция.
 - *Мета*-ориентанти – които насочват новите заместители главно в *мета*-позиция.

Реакции на заместени арили.

Теория на ориентиране в ароматното ядро

Активиращи заместители

- Алкиловите групи и хетероатоми, директно свързани с ароматното ядро, които имат поне една неподелена електронна двойка, са *орто*- и *пара*-ориентанти, тъй като неподелената електронна двойка участва в стабилизацията на σ -комплекса.
- Всички активиращи заместители са *орто*- и *пара*-ориентанти. Най-изгодните резонансни структури са означени в синьо.

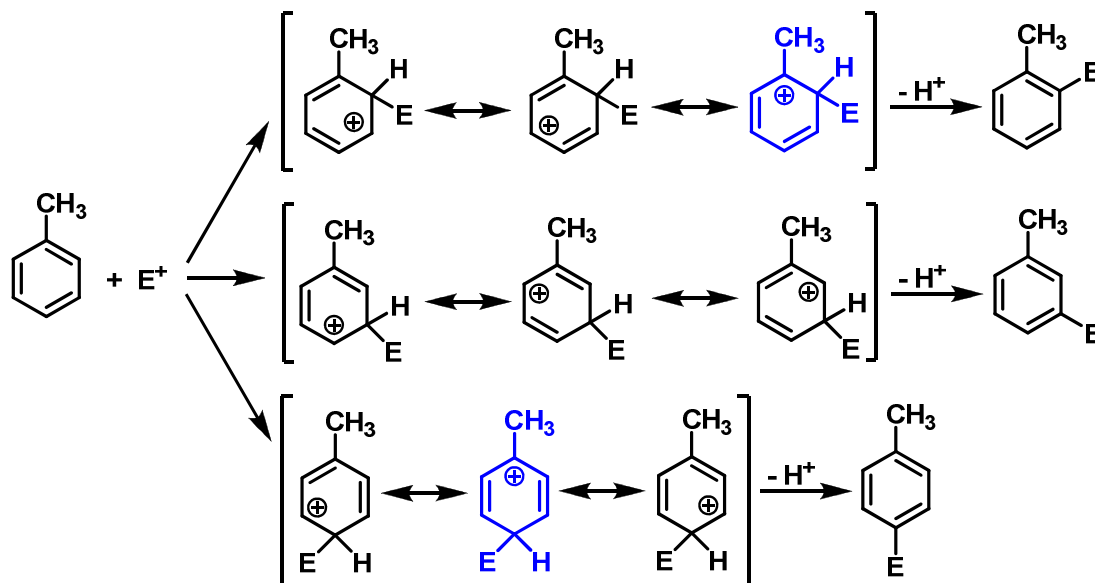


Реакции на заместени арени.

Теория на ориентиране в ароматното ядро

Активиращи заместители

- Алкиловите заместители са *орто*- и *пара*-ориентанти и са активиращи заместители, което се дължи на електронодонорните свойства на алкиловия заместител, който проявява положителен индукционен ефект и стабилизира σ -комплекса. Най-изгодните резонансни структури са означени в синьо.



Реакции на заместени арени.

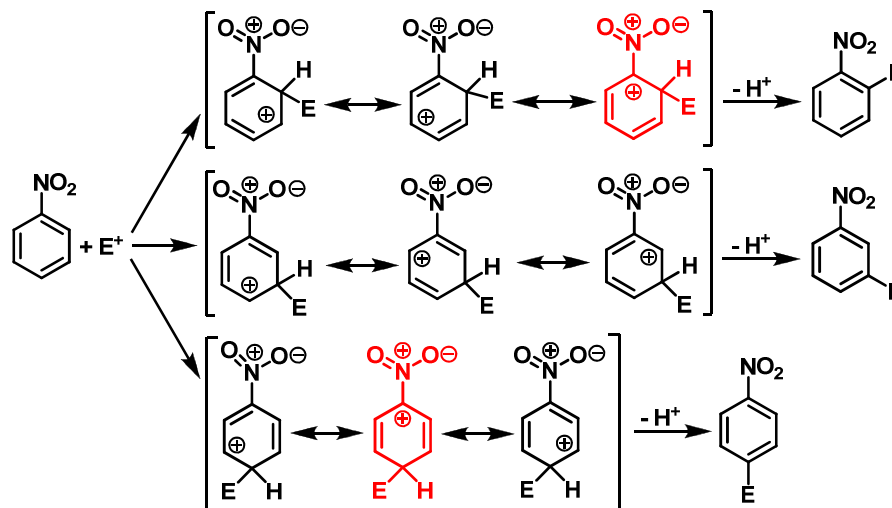
Теория на ориентиране в ароматното ядро

Дезактивиращи заместители

- Групите, които проявяват силни електроноакцепторни свойства ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$), са дезактивиращи и са *мета*-ориентанти, което се дължи на дестабилизацията на σ -комплекса от електроноакцепторната група, която действа чрез индукционния и мезомерния си ефект. Тъй като при електрофилна атака в

мета-позиция не се наблюдава дестабилизация на σ -комплекса, то главният продукт, който се получава е продуктът на *мета*-заместване.

Най-неизгодната резонансна структура е означена с червено.

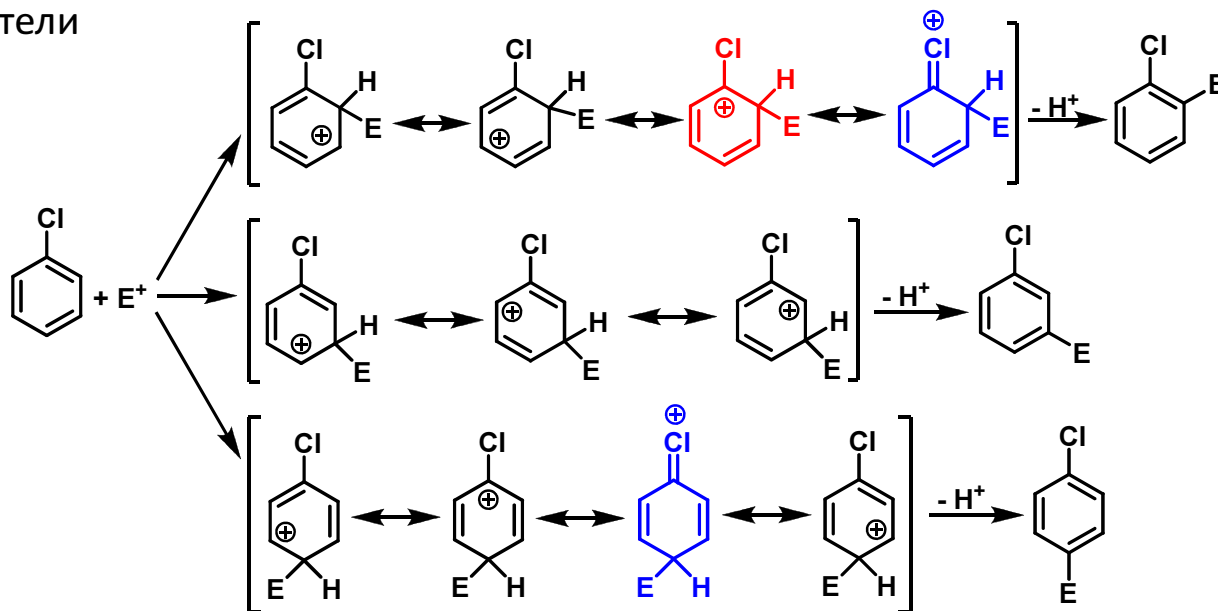


Реакции на заместени арени.

Теория на ориентиране в ароматното ядро

Дезактивиращи заместители

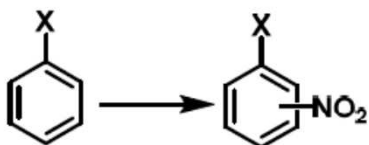
- Халогените са дезактивиращи заместители, тъй като халогенните атоми проявяват електроноакцепторни свойства, което се дължи на отрицателния индукционен ефект на халогените. В същото време тези заместители са *орто*- и *пара*-ориентанти, което се дължи на положителния им мезомерен ефект. Най-изгодните резонансни структури са означени в синьо.



Реакции на заместени арени.

Теория на ориентиране в ароматното ядро

Класификация на заместителите



Заместител	Продукт (%)		
	орто	мета	пара
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	-	89	11
NO_2	7	92	1
COOH	18	81	1
CN	16	82	2
F	11	1	88
Cl	33	1	68
Br	40	1	59
I	45	1	54
CH_3	60	3	37
CH_2CH_3	51	2	47
OCH_3	34	1	65

В таблицата е показано съотношението на продуктите на *орто*-, *мета*- и *пара*-заместване при арени, съдържащи активиращ или дезактивиращ заместител. Заместителите, които притежават електроноакцепторни свойства и нямат хетероатом с неподелена електронна двойка, свързан с бензеновото ядро, са *мета*-ориентанти. Заместителите, които притежават електронодонорни свойства и съдържат хетероатом с неподелена електронна двойка, свързан с бензеновото ядро, са *орто*- и *пара*-ориентанти.

Обобщение:

- Най-характерните реакции на бензена и неговите производни са реакциите на електрофилно заместване в ароматното ядро.
- Реакции, които протичат по електрофилен механизъм са:
халогениране, нитриране, сулфониране, алкилиране по Фридел-Крафтс, ацилиране по Фридел-Крафтс
- Заместителите, присъстващи в ароматното ядро се разделят на:
 - активиращи и дезактивиращи
 - *орто*-, *пара*- и *мета*-ориентанти

Реакции на нуклеофилно присъединяване към карбонилна група

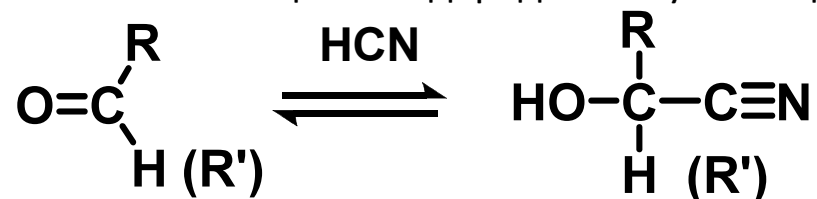
- Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили:
Взаимодействие с циановодород
Взаимодействие с органометални съединения:
 - метални соли на алкини
 - органолитиеви
 - органомагнезиеви

Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили

- Взаимодействието на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили е важен метод за изграждане на връзка въглерод-въглерод и за удължаване на въглеводородната верига.

Взаимодействие с циановодород

- При реакциите на алдехидите и кетоните с циановодород се получават цианхидрини.



- Присъединяването на циановодород към алдехиди и кетони протича изключително бавно, тъй като циановодородът е слаб нуклеофил и слаба киселина ($\text{pK}_a \approx 9$). Ето защо реакцията се извършва с водни разтвори на алкални цианиди в присъствие на киселина, така че да се достигне $\text{pH} \approx 10$. По този начин в реакционната смес CN^- и HCN присъстват в съотношение около 10:1.

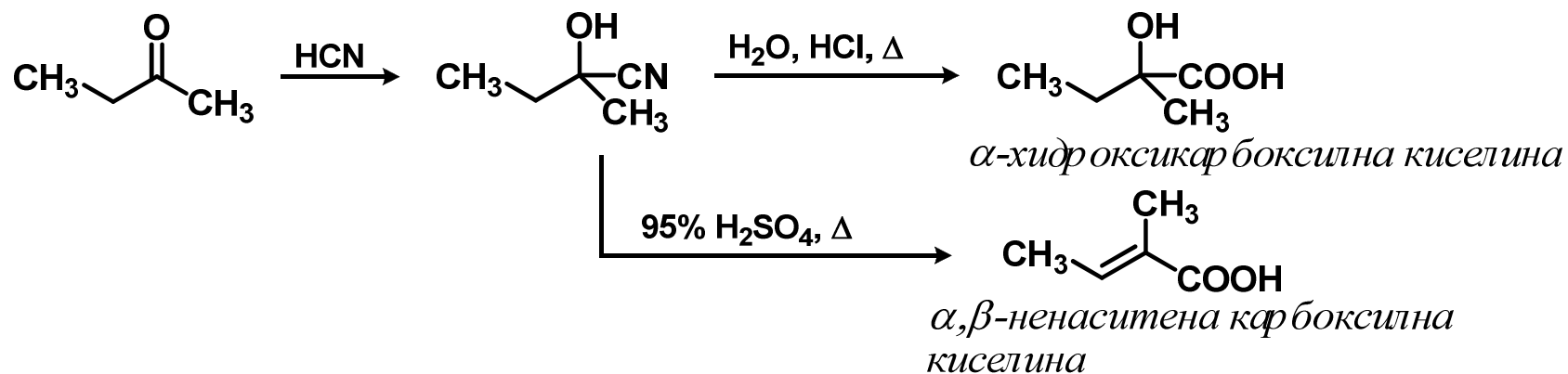
Механизъм:



Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили

Взаимодействие с циановодород

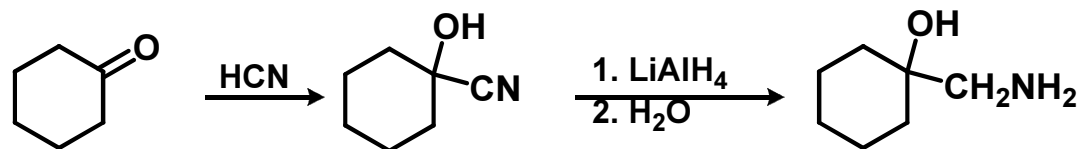
- Цианхидрините са полезни интермедиати в органичния синтез - те могат да бъдат превърнати в различни органични съединения.
- Киселинната хидролиза на цианхидрините води до получаване на α -хидроксикарбоксилни киселини или на α,β -ненаситени карбоксилни киселини.



Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили

Взаимодействие с циановодород

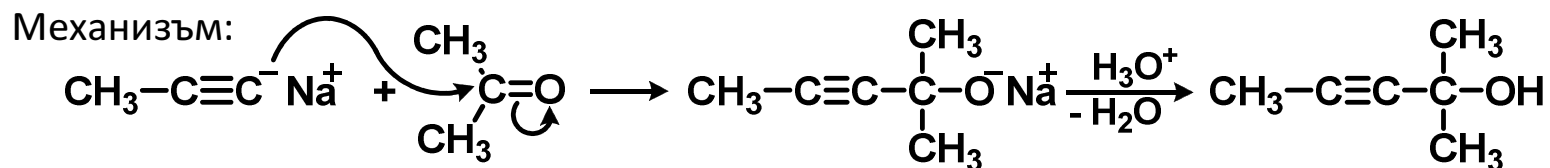
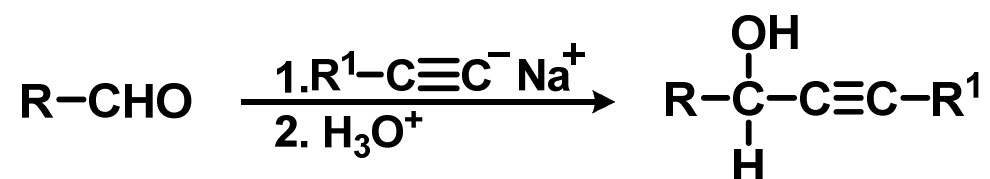
- Редукцията на цианхидрините води до получаване на β -аминоалкохоли.



Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили

Взаимодействие с органометални съединения. Взаимодействие с натриеви соли на алкини (реакция на Фаворски)

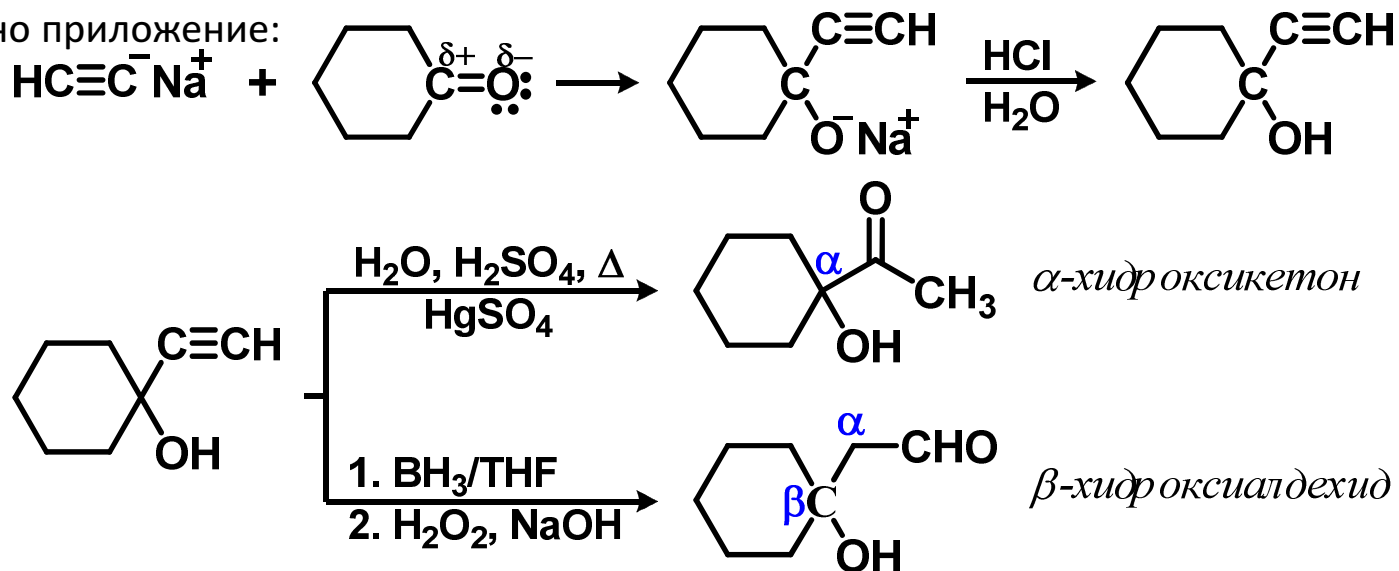
- Натриевите соли на алкини реагират като нуклеофили при взаимодействие с алдехиди и кетони, като се създава връзка въглерод-въглерод. Получават се алкохоли.



Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили

Взаимодействие с органометални съединения. Взаимодействие с натриеви соли на алкини (реакция на Фаворски)

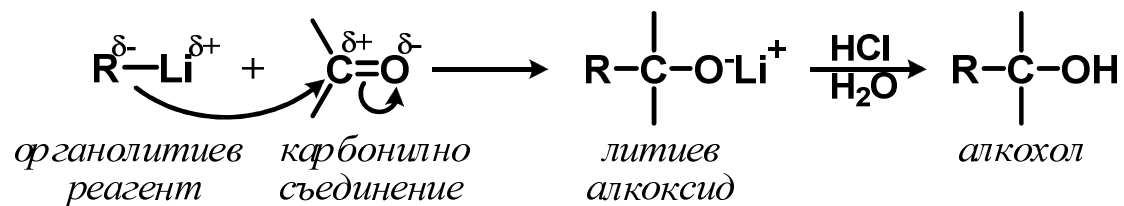
- Синтетично приложение:



Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили

Взаимодействие с органометални съединения. Реакции с органолитиеви съединения

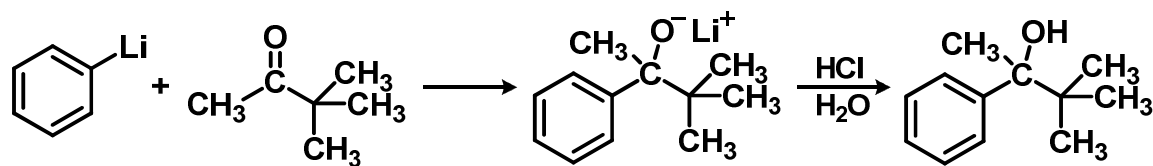
- Органолитиевите съединения са много реактивоспособни нуклеофили и участват в реакции на присъединяване към алдехиди и кетони. Създава се връзка въглерод-въглерод.
- Взаимодействията се провеждат при ниска температура в атмосфера от аргон или азот, тъй като органолитиевите съединения реагират бурно с кислорода и влагата на въздуха.
- При взаимодействие на органолитиеви съединения с алдехиди или кетони се получават съответните алкохоли.



Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили

Взаимодействие с органометални съединения. Реакции с органолитиеви съединения

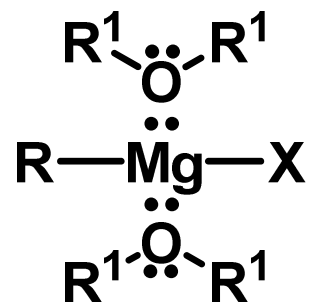
Пример:



Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили

Взаимодействие с органометални съединения. Реакции с органомгнезиеви съединения

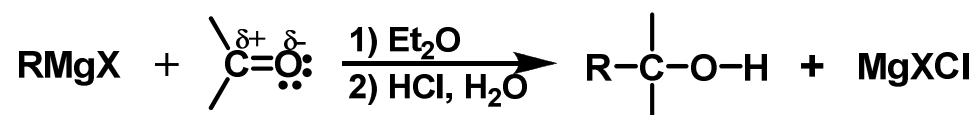
- Гриняровите реактиви се получават при взаимодействие на алкил- или арилхалогенид с магнезий. Реакцията протича в безводни условия – в среда от абсолютен диетилов етер или тетраhydroфуран. Добавят се каталитични количества йод. При синтеза на Гринярови реактиви реактивоспособността на алкил- и арилхалогенидите се променя в реда $\text{RI (ArI)} > \text{RBr (ArBr)} > \text{RCl (ArCl)}$. При наличие на вода Гриняровите реактиви се хидролизират до съответните въглеводороди. Органомгнезиевите съединения образуват комплекс с разтворителя:



Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили

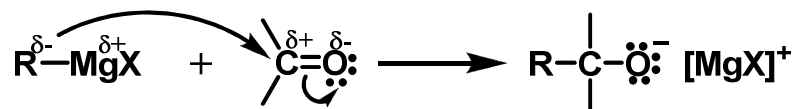
Взаимодействие с органометални съединения. Реакции с органомгнезиеви съединения

- Най-важната реакция на Гриняровите реактиви е взаимодействието им с алдехиди и кетони. Създава се връзка въглерод-въглерод. Аналогично на реакциите на алдехидите и кетоните с органолитиеви съединения, взаимодействието на карбонилните съединения с Гринярови реактиви е важен метод за получаване на първични, вторични или третични алкохоли.

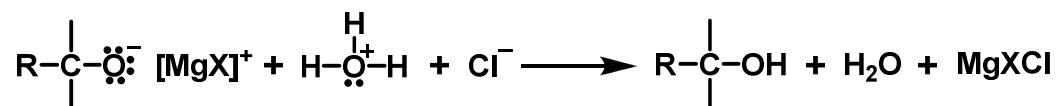


Механизъм:

I етап



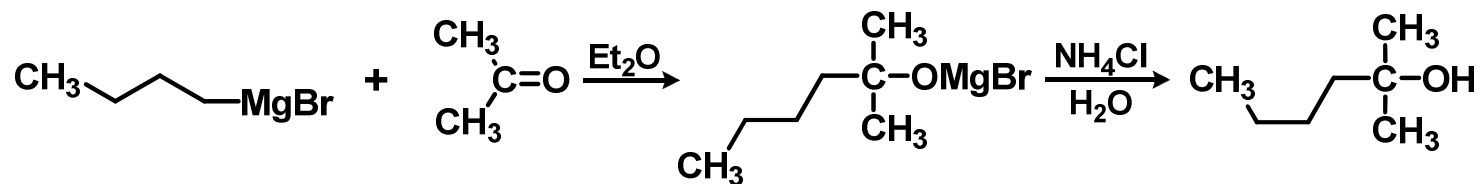
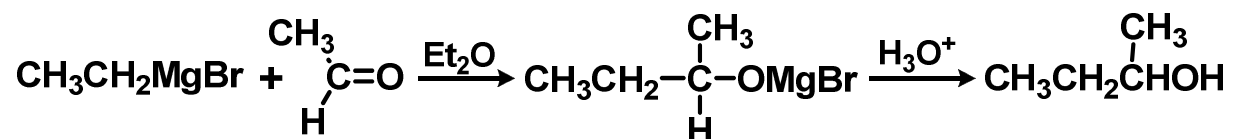
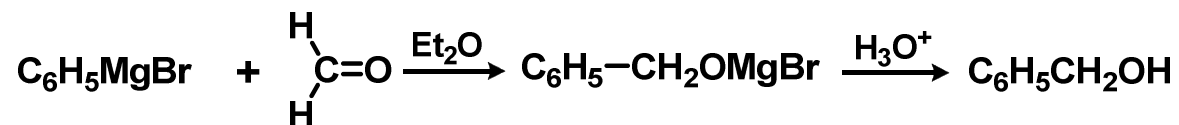
II етап



Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили

Взаимодействие с органометални съединения. Реакции с органомгнезиеви съединения

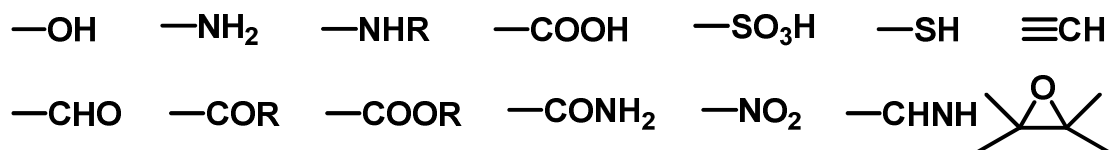
Примери:



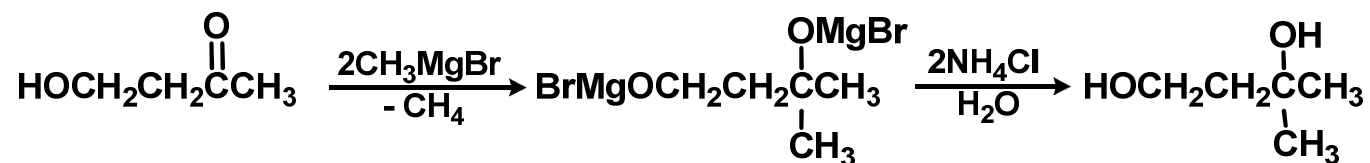
Взаимодействие на алдехиди и кетони с въглеродни нуклеофили

Взаимодействие с органометални съединения. Реакции с органомagneзиеви съединения

- Гриняровите реактиви са силни нуклеофили и силни бази.
- Гринярови реактиви **НЕ МОГАТ** да бъдат получени от съединения, които съдържат следните функционални групи в молекулите си:



- Ако субстратът съдържа кисели водородни атоми, то Гриняровият реактив ще реагира най-напред с тях.



В случая са необходими два молни еквивалента Гриняров реактив.

Обобщение:

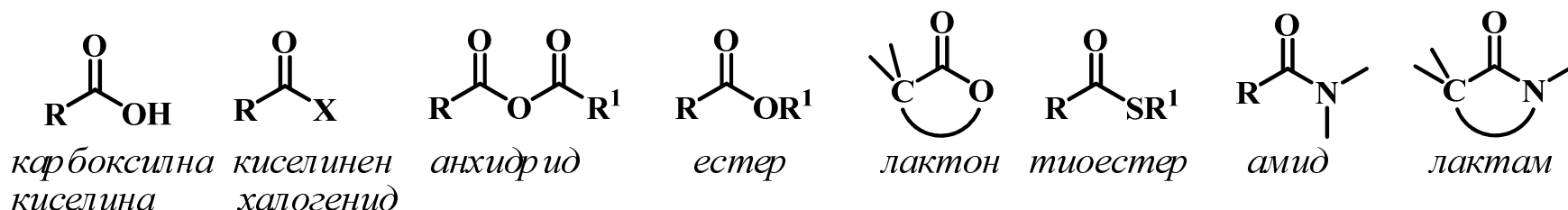
- Алдехидите и кетоните участват в реакции на нуклеофилно присъединяване с различни въглеродни нуклеофили.
- Реакциите на присъединяване на циановодород към алдехиди и кетони се използват за удължаване на въглеродната верига с един атом.
- Реакциите на присъединяване на натриеви соли на алкини, както и на органометални съединения към алдехиди и кетони водят до получаване на алкохоли.

Реакции на ацилно нуклеофилно заместване

- Видове производните на карбоксилните киселини.
- Реактивоспособност на производните на карбоксилните киселини в реакции на ацилно нуклеофилно заместване.
- Получаване и реакции на киселинните хлориди.
- Получаване и реакции на анхидриди на карбоксилни киселини.
- Получаване и реакции на естери на карбоксилни киселини.
- Получаване и реакции на амиди на карбоксилни киселини.
- Получаване и реакции на нитрили.

Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

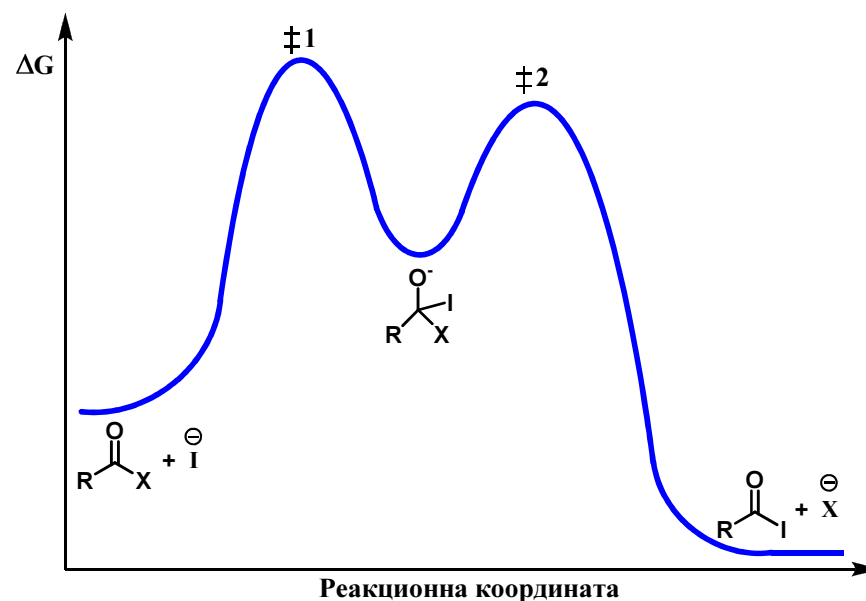
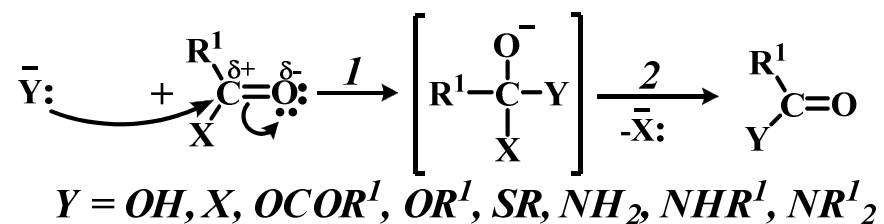
- Карбоксилните киселини и техните производни са съединения съдържат различни функционални групи ($-\text{OH}$, $-\text{X}$, $-\text{OCOR}^1$, $-\text{OR}^1$, $-\text{SR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^1$, NR^1_2), свързани с ацилния въглероден атом, които могат да бъдат напускащи групи в реакции с нуклеофили.



- Реакциите на карбоксилните киселини и техните производни с нуклеофили протичат на два етапа:
 - Присъединяване на нуклеофила и образуване на тетраедричен интермедиат.
 - Разпадане на тетраедричния интермедиат с отцепване на напускащата група, която е различна при производните на карбоксилните киселини.

Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

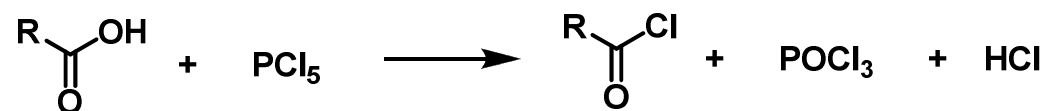
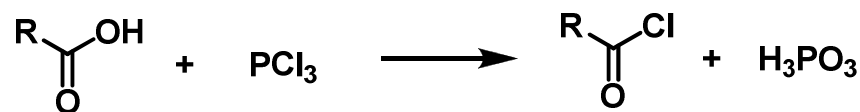
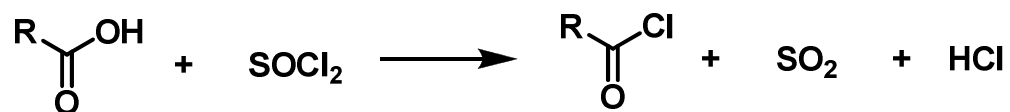
- Механизмът се означава като ацилно нуклеофилно заместване (протича като присъединяване-елиминирание).



Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Получаване и реакции на киселинните хлориди

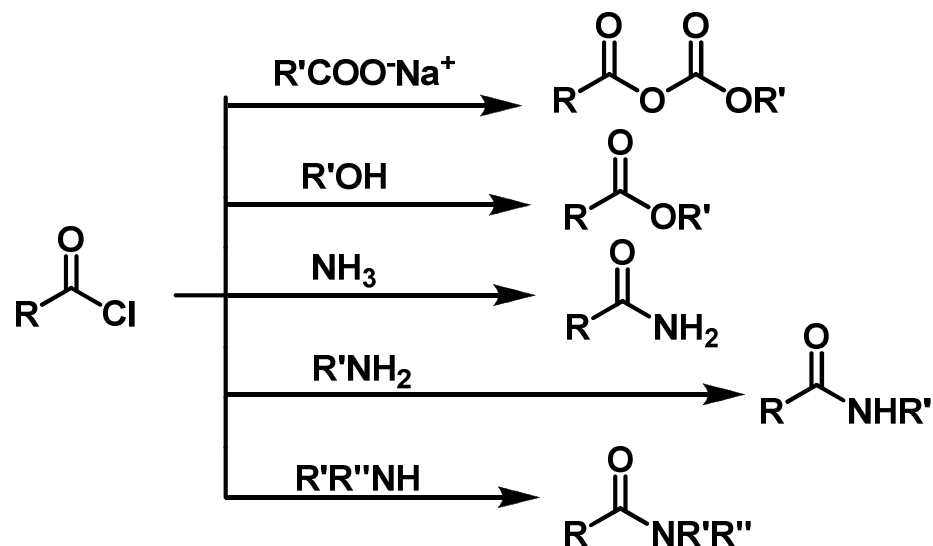
- Киселинните хлориди са производни на карбоксилните киселини, които проявяват висока реактивоспособност при използването им в реакции като ацилиращи агенти.
- Най-разпространените методи за получаване на киселинни хлориди е взаимодействие на съответните карбоксилни киселини с SOCl_2 , PCl_3 или с PCl_5 . Всички тези реакции се извършват в безводни условия, тъй като киселинните хлориди се хидролизират много лесно.



Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на киселинните хлориди

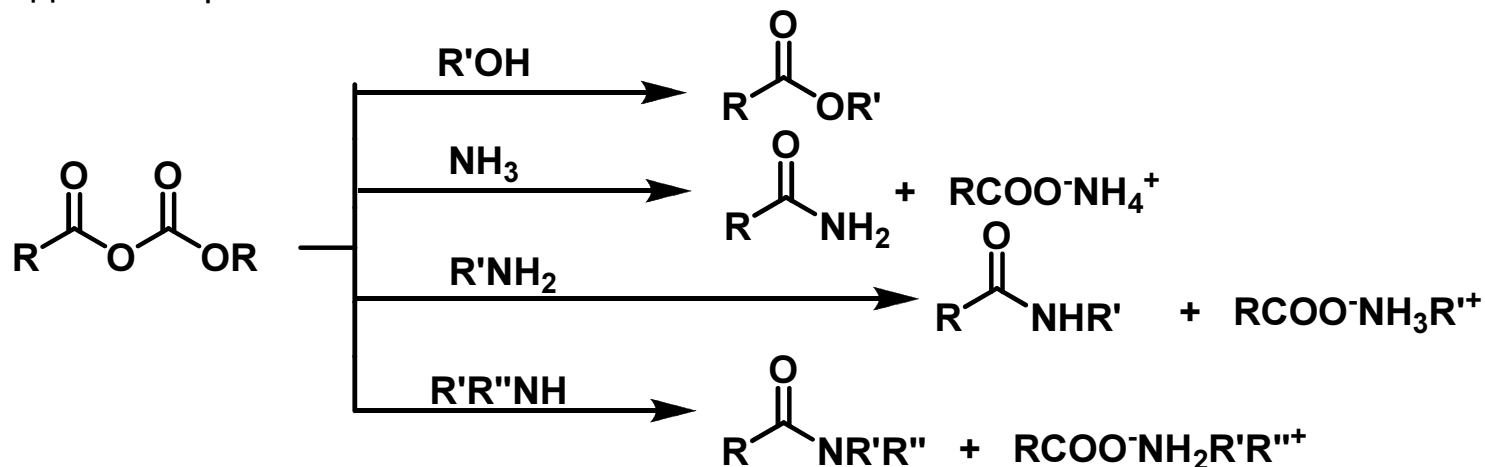
- Взаимодействието на киселинните хлориди с вода протича много бързо, но тази реакция няма синтетично значение.
- Киселинните хлориди са реактивоспособни и могат да се използват за получаване на другите производни на киселините.



Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на киселинните анхидриди

- Анхидридите като реактивоспособни ацилиращи агенти могат да се използват за получаване на производни на карбоксилните киселини.



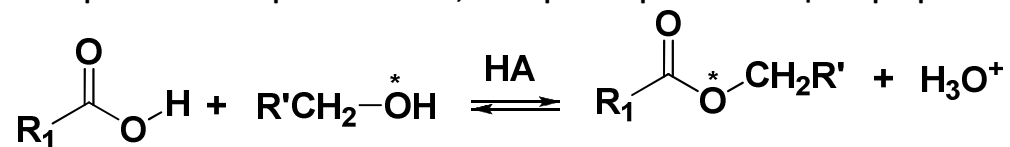
- Взаимодействието на анхидридите с вода води до получаване на съответните карбоксилни киселини. Както и при киселинните хлориди тази реакция няма синтетично значение.

Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

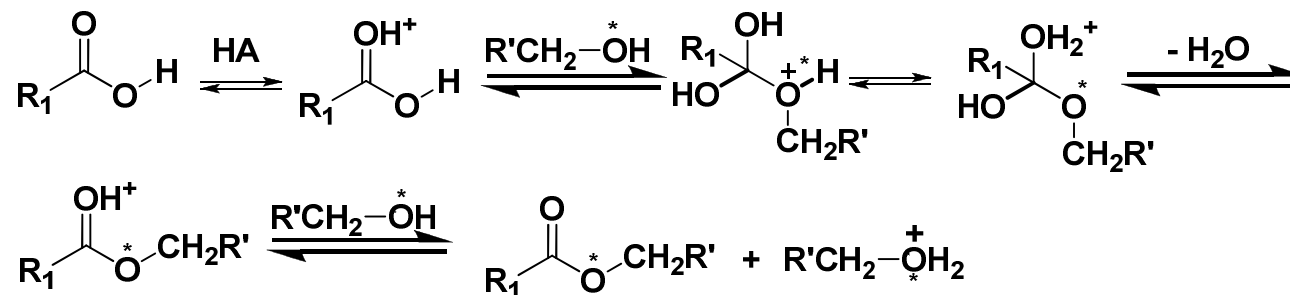
Получаване и реакции на естерите на карбоксилните киселини

Естерификация по Фишер

- Естерите на карбоксилните киселини с първични или вторични алкохоли се получават от киселините и алкохолите при нагряване в присъствие, например на концентрирана сярна киселина.



- Механизмът е доказан с използване на алкохол, в който кислородният атом е ^{18}O , условно означен със звездичка. Скоростоопределящият етап е атаката на алкохола към протонираната киселина. Означаваме механизма като Ac2 ($\text{AcS}_\text{N}2$).

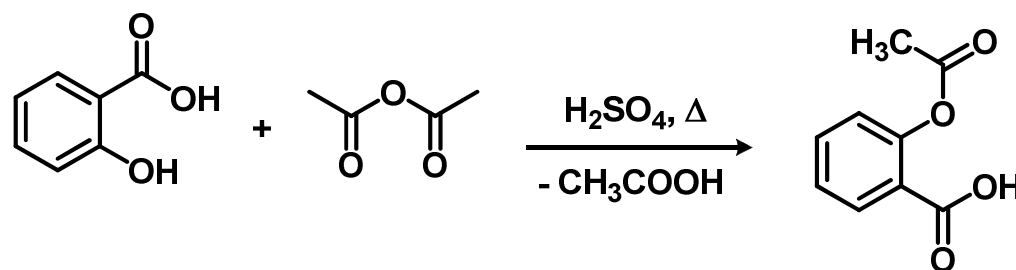
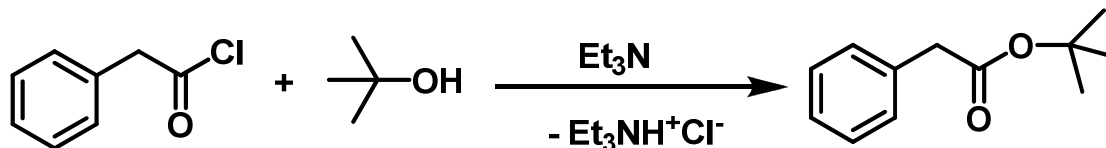


Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Получаване и реакции на естерите на карбоксилните киселини

- Другите класически методи за получаване на естери на карбоксилни киселини са:
Взаимодействие на киселинните халогениди и анхидриди с алкохоли (първични, вторични или третични) и феноли.

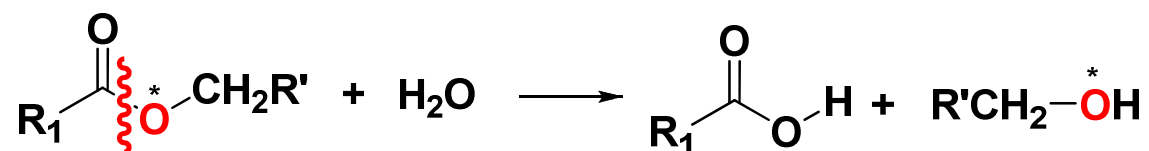
Примери:



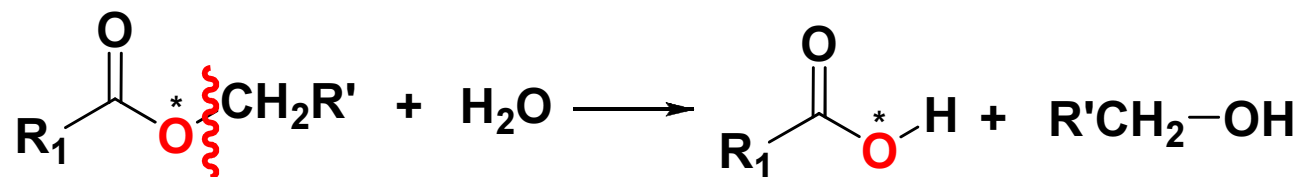
Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на естерите на карбоксилните киселини. Хидролиза на естери

- Реакциите на хидролиза на естерите могат да протичат по два начина:
 - С разкъсване на връзката между карбоксилния въглероден атом и кислородния атом от алкохолния остатък.



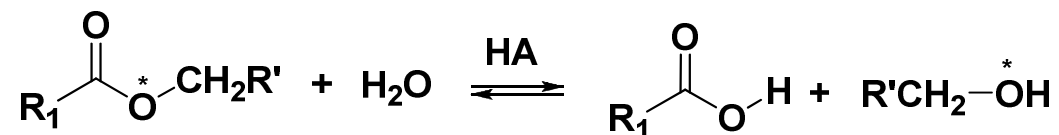
- С разкъсване на връзката между кислородния атом от карбоксилатната група и въглероден атом от алкиловия остатък на алкохола.



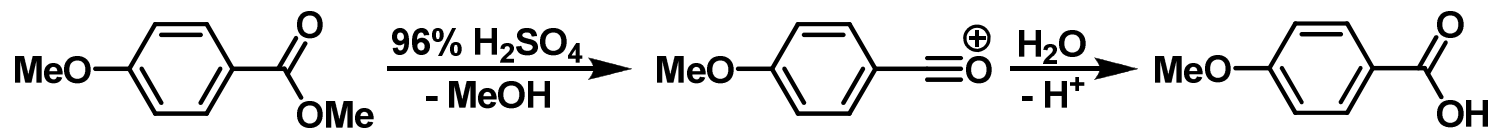
Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на естерите на карбоксилните киселини. Киселинно катализирана хидролиза на естери

- Реакциите на хидролиза, проведени с разредена сярна киселина при нагряване, протичат по същия механизъм, както и получаването на естерите (Ac2).



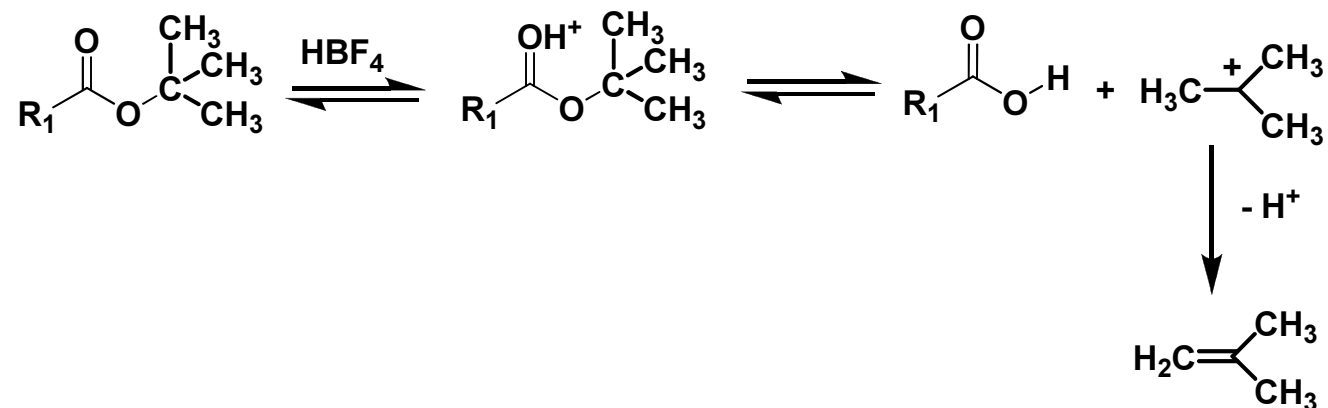
- Когато на хидролиза са подложени естери на запречени карбоксилни киселини или хидролизата се извършва с концентрирана сярна киселина, то скоростопределящият етап на реакцията е образуването на ацилиев катион (Ac1).



Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на естерите на карбоксилните киселини. Киселинно-катализирана хидролиза на естери

- Реакциите на хидролиза на естери на третични алкохоли, проведени в кисела среда протичат с разкъсване на връзката между кислородния атом от карбоксилатната група и въглероден атом от алкиловия остатък на алкохола. Скоростоопределящият етап е образуването на карбениевия йон. Означаваме механизма като $A_{Al}1$.



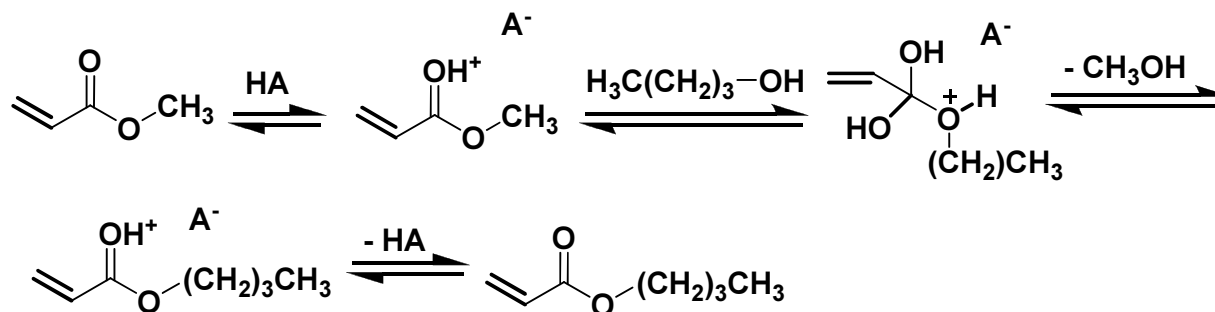
Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на естерите на карбоксилните киселини. Киселинно-катализирана преестерификация

- Същият подход, както при хидролиза на естери се използва при превръщането на един естер в друг. Протича реакция на преестерификация. В посочения случай отделеният метанол се отдестилира и така се благоприятства протичането на правата реакция.



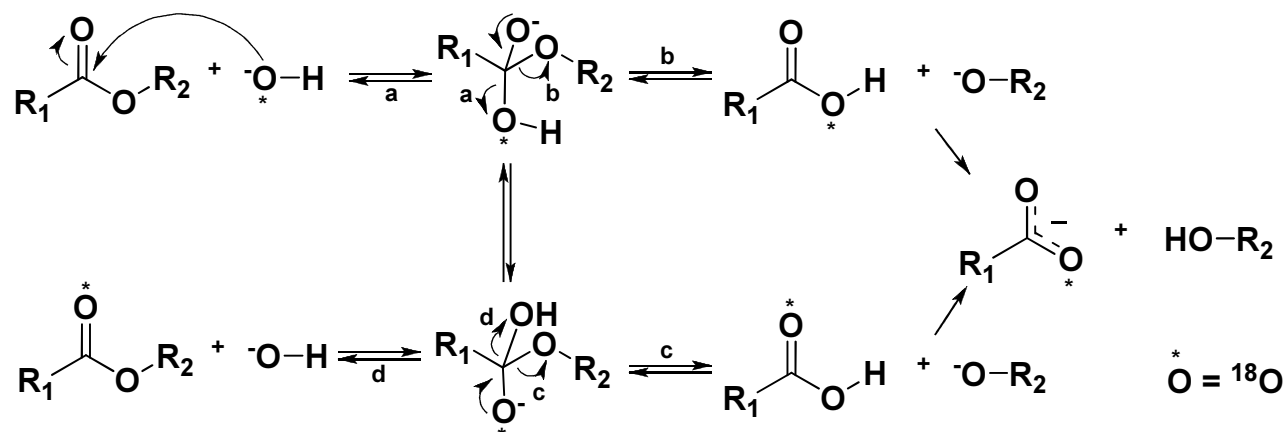
- Механизъм:



Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на естерите на карбоксилните киселини. Хидролиза на естери в базична среда

- Реакциите на хидролиза на естери на карбоксилни киселини, проведени под действие на водни разтвори на алкални хидроксиди, протичат с разкъсване на връзката между карбонилния въглероден атом и кислородния атом от алкохолния остатък. Механизмът е доказан с използване на алкален хидроксид, съдържащ ^{18}O ($\text{B}_{\text{Ac}2}$). Тези реакции се наричат **реакции на осапунване**.

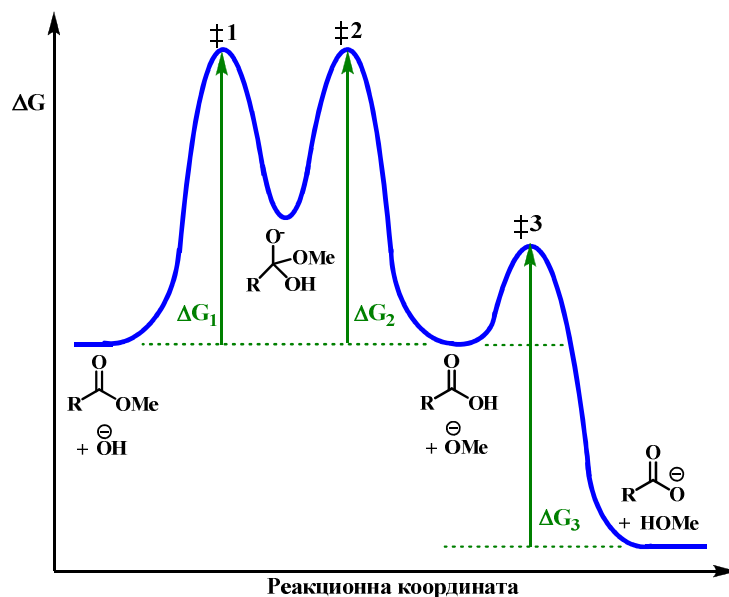


Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на естерите на карбоксилните киселини. Хидролиза на естери в базична среда

- Протичането на реакциите на хидролиза в основна среда е благоприятно, тъй като на последния етап се получават соли от карбоксилните киселини.

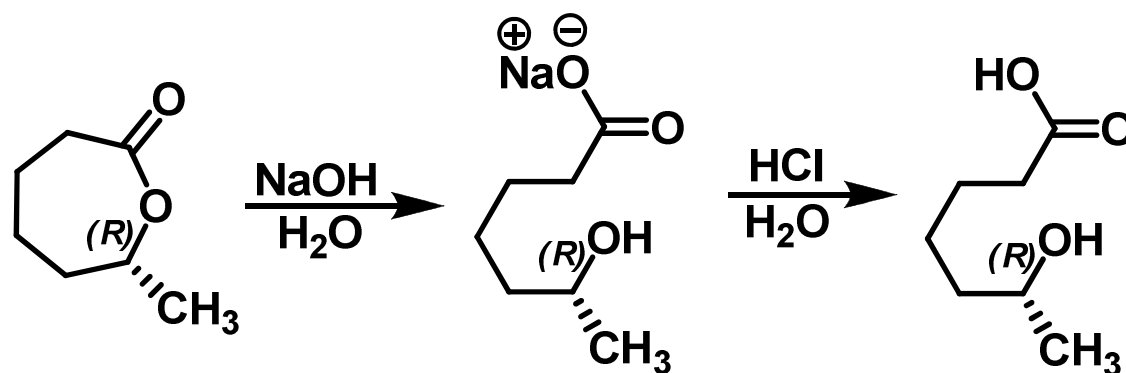
Енергетична диаграма на реакция на хидролиза на метилов естер на карбоксилна киселина



Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на естерите на карбоксилните киселини. Хидролиза на естери в базична среда

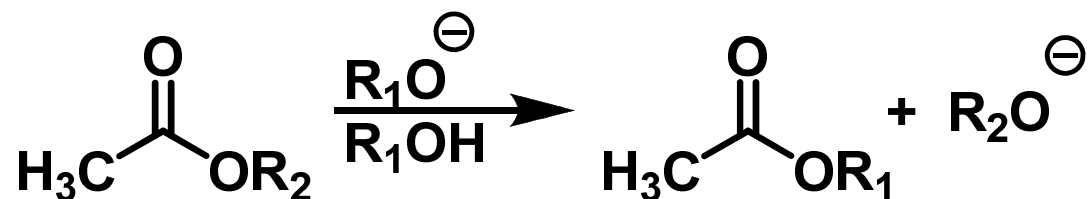
- Реакциите на хидролиза на цикличните естери на карбоксилни киселини (лактони), проведени под действие на водни разтвори на алкални хидроксиди протичат с отваряне на пръстена. Ако лактонът съдържа стереогенен център в алкохолния остатък, то конфигурацията на този център се запазва при хидролизата. Подкисляването се извършва с 1 еквивалент от киселината, тъй като при използването ѝ в излишък протича лактонизация.



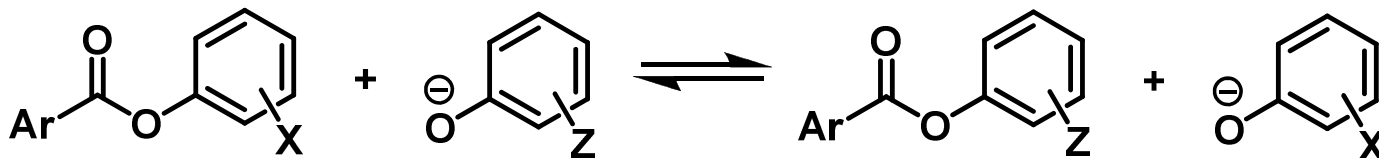
Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на естерите на карбоксилните киселини. Преестерификация на естери в базична среда

- Взаимодействието между естер на карбоксилна киселина и алкоксид, получен от друг алкохол, взет в еквимоларно количество, в среда от алкохол, от който е получен алкоксидът, води до протичането на реакция на преестерификация. Новият естер се получава с висок добив.



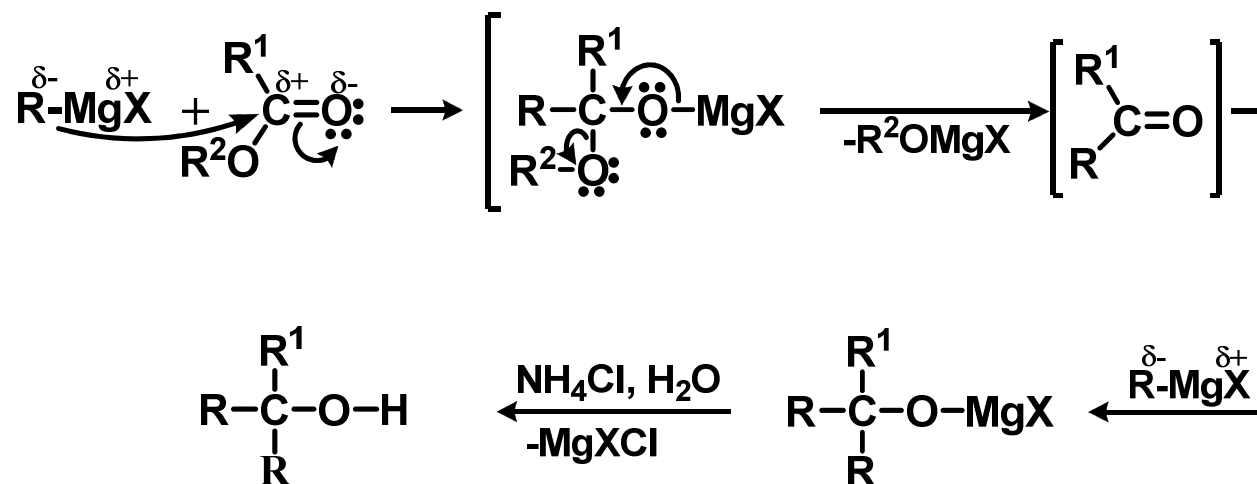
- В някои случаи е възможно протичането на реакция на преестерификация по синхронен механизъм. Например посоченият на схемата бензоилен трансфер, където X и Z са електроноакцепторни заместители, а Ar съдържа електронодонорен заместител, протича по синхронен механизъм.



Взаимодействие на производни на карбоксилни киселини с Гринярови реактиви

Взаимодействие на естери на карбоксилни киселини с органомгнезиеви съединения

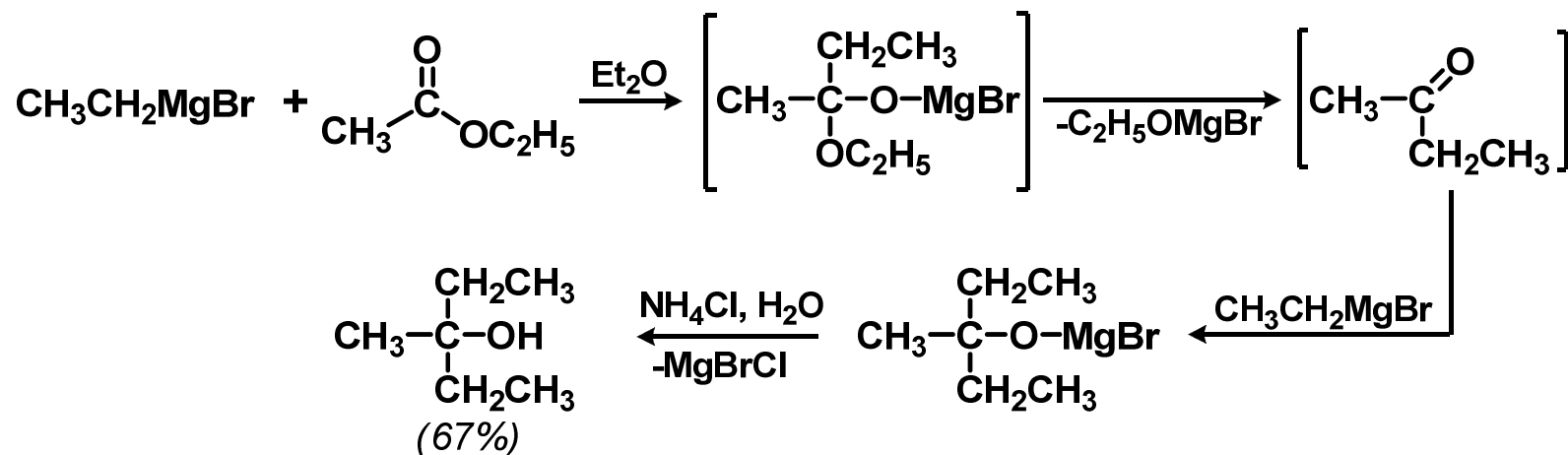
- За взаимодействието на Гриняровите реактиви с естери са необходими два молни еквивалента органомгнезиево съединение. На първия етап се образува кетон, който реагира с излишъка от Гриняров реактив и се получава третичен алкохол с два еднакви заместителя.



Взаимодействие на производни на карбоксилни киселини с Гринярови реактиви

Взаимодействие на естери на карбоксилни киселини с оргономагнезиеви съединения

- Взаимодействието на естерите на карбоксилните киселини с Гринярови реактиви протича по аналогичен механизъм, както и с киселинните хлориди. Получават се третични алкохоли с два еднакви заместителя.

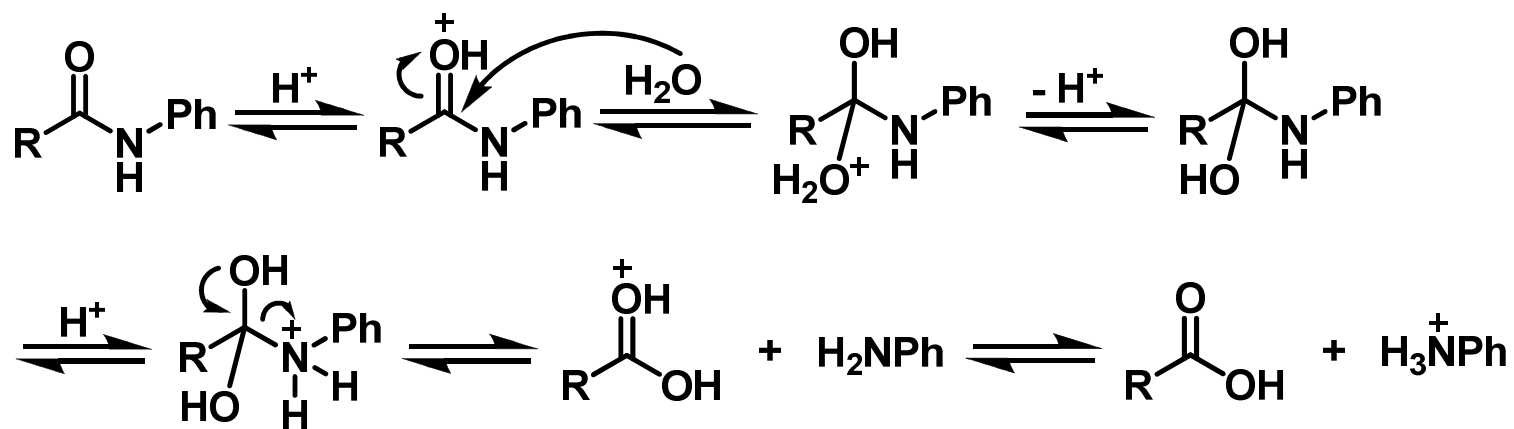


Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на амидите на карбоксилните киселини

Хидролиза на амидите в кисела среда

- Хидролизата на амидите се извършва при нагряване в присъствие на излишък от концентриран воден разтвор на киселина. Получават се карбоксилната киселина и съответната амониева сол.
- Хидролизата на амидите протича по-бавно, отколкото хидролизата на естерите.

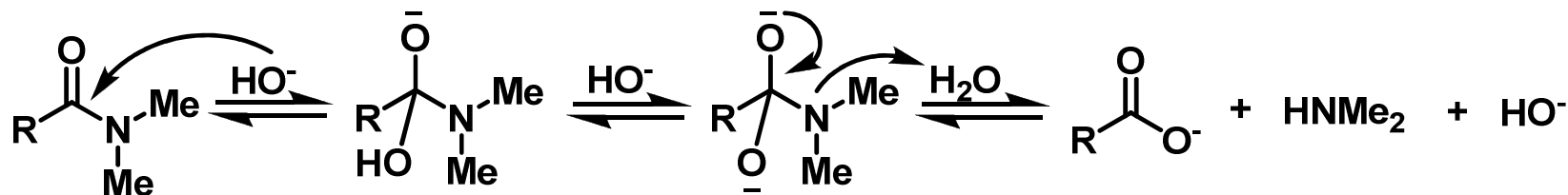


Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на амидите на карбоксилните киселини

Хидролиза на амидите в основна среда

- Хидролизата на амидите се извършва при нагряване в присъствие на излишък най-често от алкален хидроксид. Получават се сол на карбоксилната киселина и амоняк или съответният амин.
- Хидролизата на амидите протича по-бавно, отколкото хидролизата на естерите.

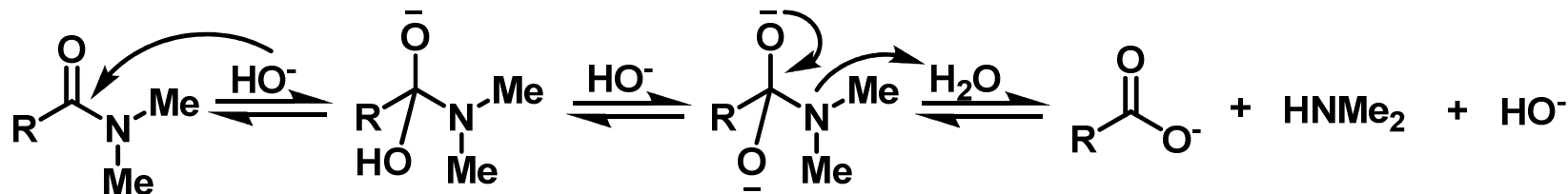


Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на амидите на карбоксилните киселини

Хидролиза на амидите в основна среда

- Хидролизата на амидите се извършва при нагряване в присъствие на излишък най-често от алкален хидроксид. Получават се сол на карбоксилната киселина и амоняк или съответният амин.
- Хидролизата на амидите протича по-бавно, отколкото хидролизата на естерите.

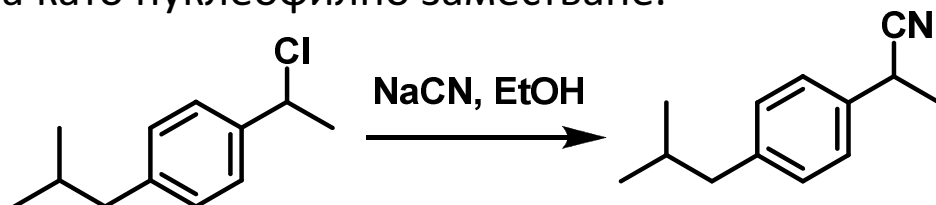


Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

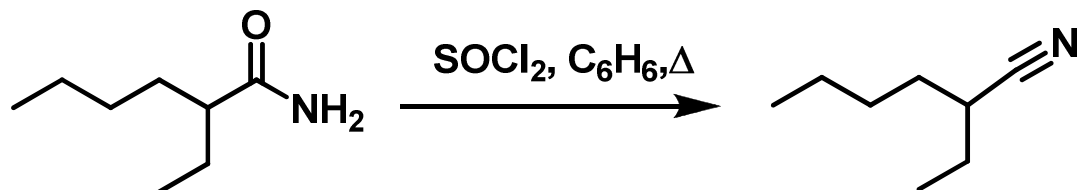
Получаване и реакции на нитрили

Нитрилите се получават главно по няколко начина:

- Взаимодействие на първични или вторични алкилхалогениди с алкални цианиди. Реакцията протича като нуклеофилно заместване.



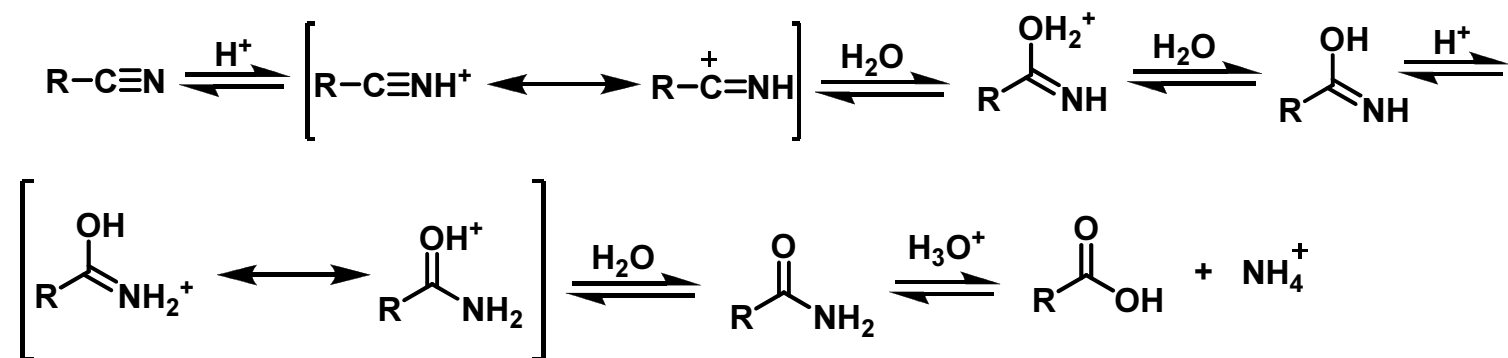
- Дехидратация на незаместени амиди, която се провежда при нагряване на амида с оцетен анхидрид, тионилхлорид или P_4O_{10} .



Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на нитрили. Хидролиза на нитрилите

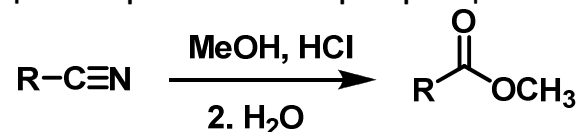
- Хидролизата на нитрилите се извършва в кисела или в основна среда.
- Хидролизата на нитрилите се извършва при нагряване в присъствие на излишък от концентриран воден разтвор на киселина. Хидролизата протича на етапи – на първия етап се получава амид, от който се получава карбоксилната киселина.



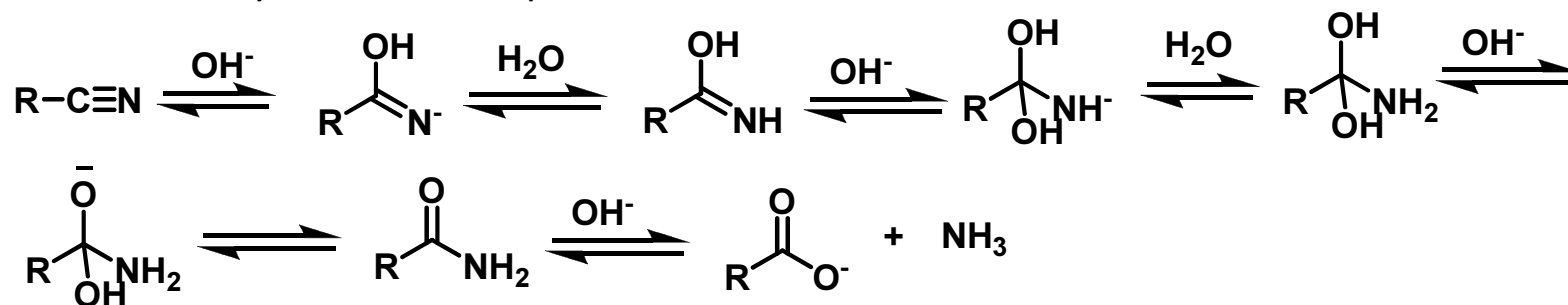
Взаимодействие на карбоксилни киселини и техни производни с нуклеофили

Реакции на нитрили. Алкохолиза на нитрилите, хидролиза на нитрили в базична среда

- Алкохолизата на нитрилите се извършва в кисела среда.
- Алкохолизата на нитрилите се извършва при взаимодействие с алкохоли в присъствие на сух хлороводород. Тази реакция е пряк път за превръщане на нитрилите в естери.



- Хидролизата на нитрилите в основна среда се извършва при нагряване в излишък от концентриран воден разтвор на алкален хидроксид. Хидролизата протича на етапи – на първия етап се получава амид, от който се получава сол на карбоксилната киселина.



Обобщение:

- Реакциите на карбоксилните киселини и техните производни с нуклеофили протичат на два етапа:
 - I. Присъединяване на нуклеофила и образуване на тетраедричен интермедиат.
 - II. Разпадане на тетраедричния интермедиат с отцепване на напускащата група, която е различна при производните на карбоксилните киселини.
- Киселинните хлориди се получават от киселини при взаимодействието им с SOCl_2 или с PCl_3 , PCl_5 . От киселинните хлориди се получават анхидриди, естери, амиди.
- Киселинните анхидриди се използват за получаване на естери и амиди.
- Естерите на карбоксилните киселини се получават от киселини, киселинни хлориди и анхидриди.
- Естерите на карбоксилните киселини се хидролизират както в кисела, така и в базична среда.
- Амидите се получават от киселинни хлориди, анхидриди, естери.
- Амидите се хидролизират по-бавно от естерите в кисела или основна среда.
- Нитрилите се хидролизират по-бавно от естерите или амидите в кисела или основна среда.

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО! УСПЕХ!

за контакт:

доц. д-р Донка Ташева

СУ „Св. Кл. Охридски“

Факултет по химия и фармация

Катедра Органична химия и фармакогнозия

е-mail: dtasheva@chem.uni-sofia.bg тел: 028161 437