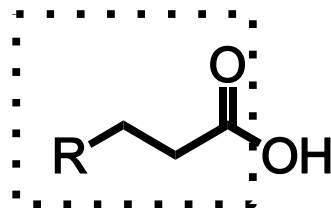
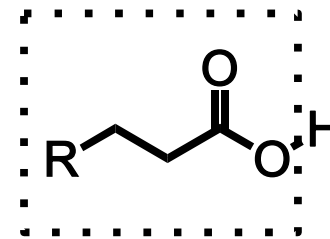


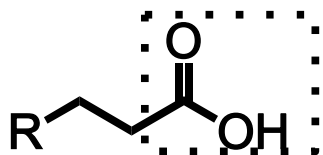
Карбоновая к-та



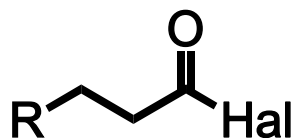
Ацил



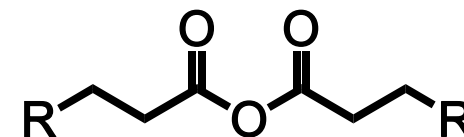
Ацилокси



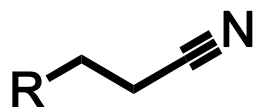
Карбоксил



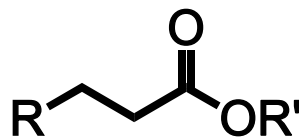
Ацилгалогенид



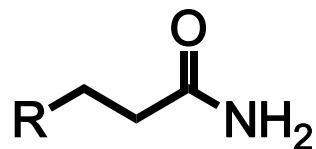
Ангидрид



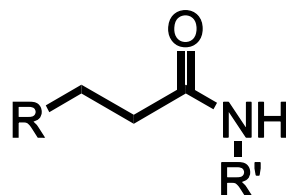
Нитрил



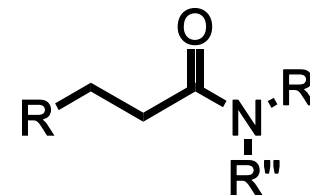
Сложный эфир



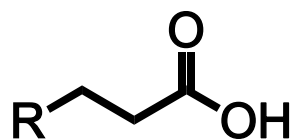
Перв.амид



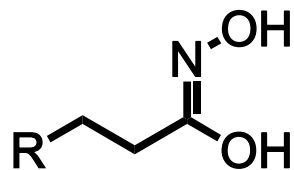
Втор.амид



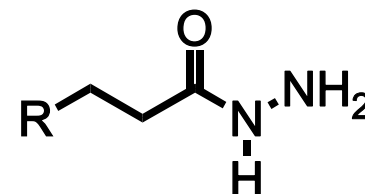
Трет.амид



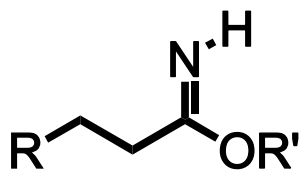
Карбоновая к-та



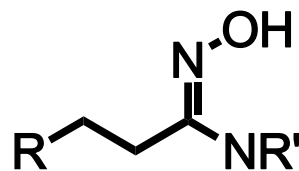
Гидроксамовая к-та



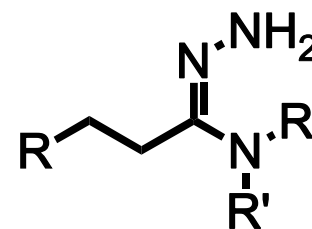
Гидразид



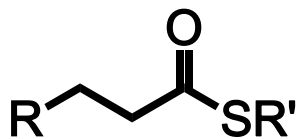
Иминоэфир



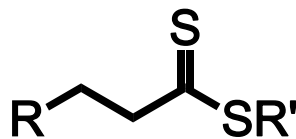
Амидоксим



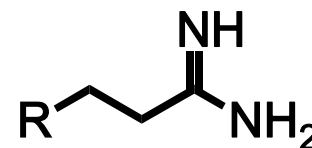
Амидразон



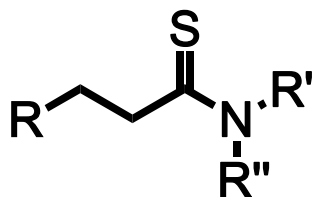
Тиоэфир



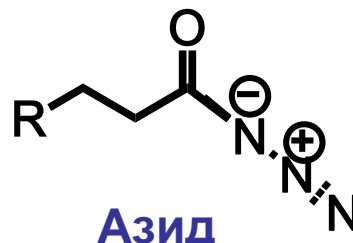
Дитиоэфир



Амидин



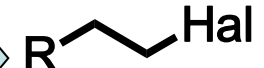
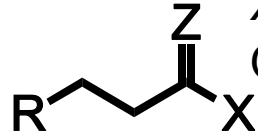
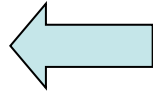
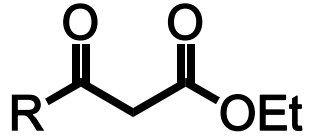
Тиоамид



Азид

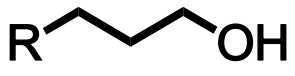
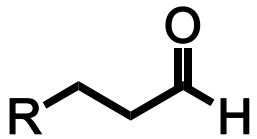
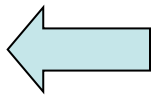
Общие подходы к синтезу карбоновых кислот

Z=O, S, NR  
X=Cl, OAc,  
OR, SR, NR<sub>2</sub>



R=CH<sub>3</sub>, COOEt

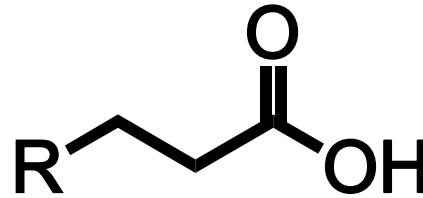
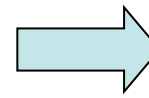
Окисление



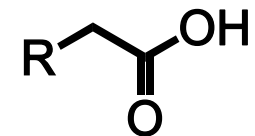
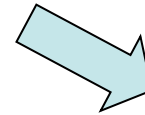
Гидролиз



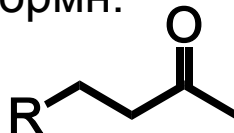
Карбоксилирование



Арндт-Эйстерт



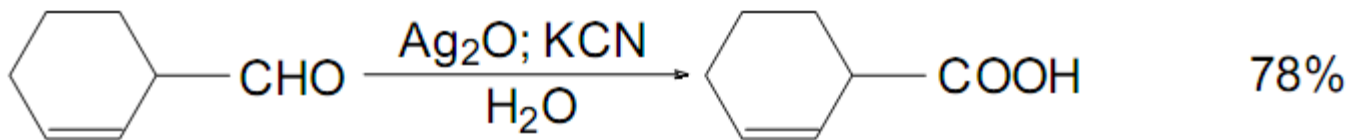
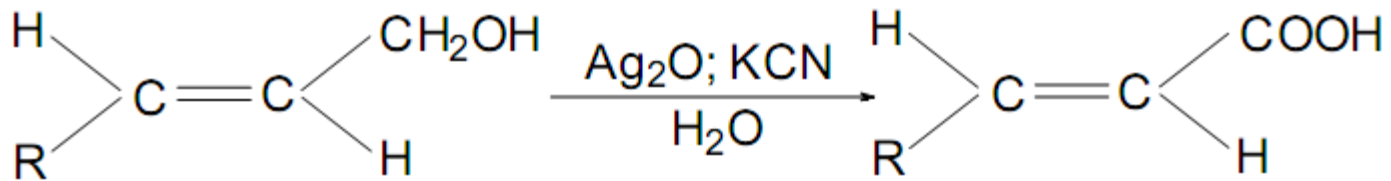
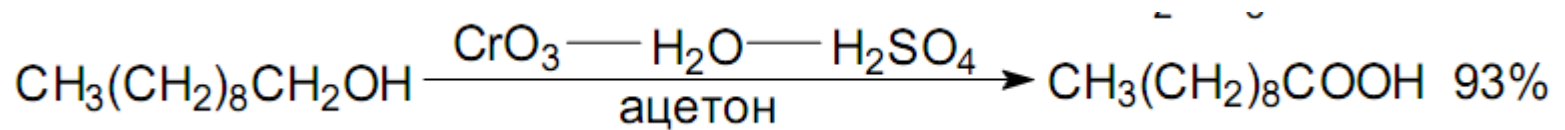
Галоформн.



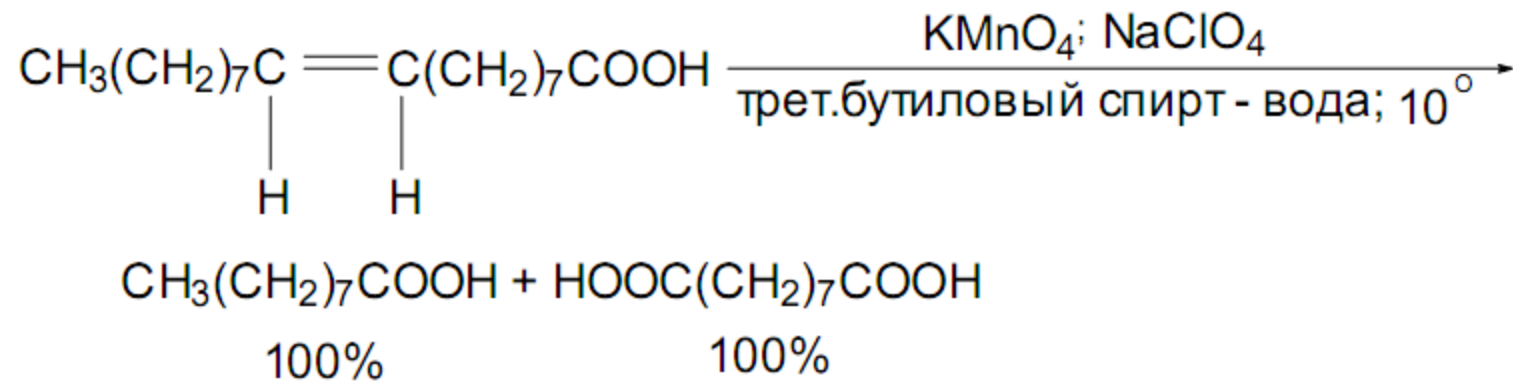
Окисл.расщепл.



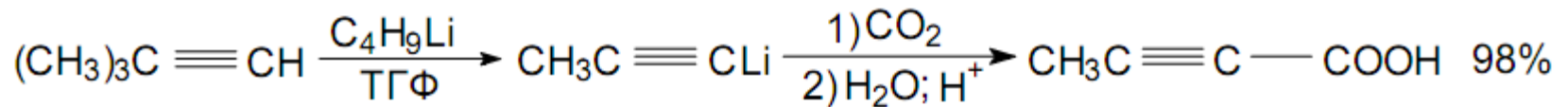
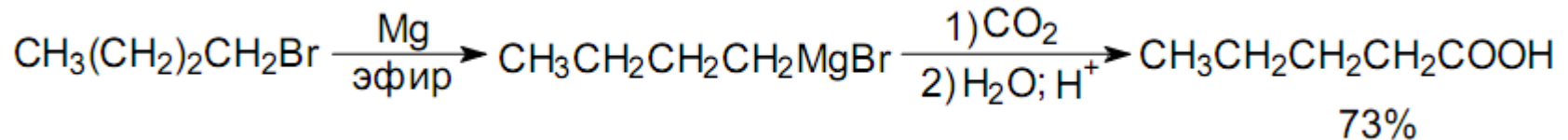
- Некоторые реакции получения: окисление кислородсодерж. (0)



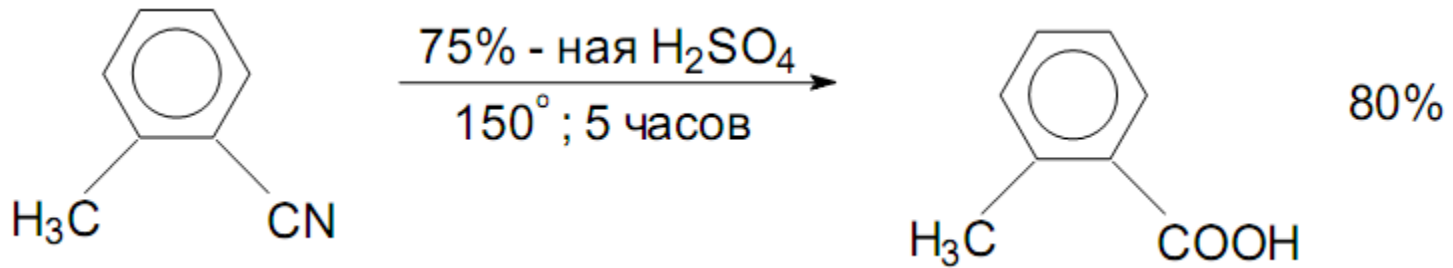
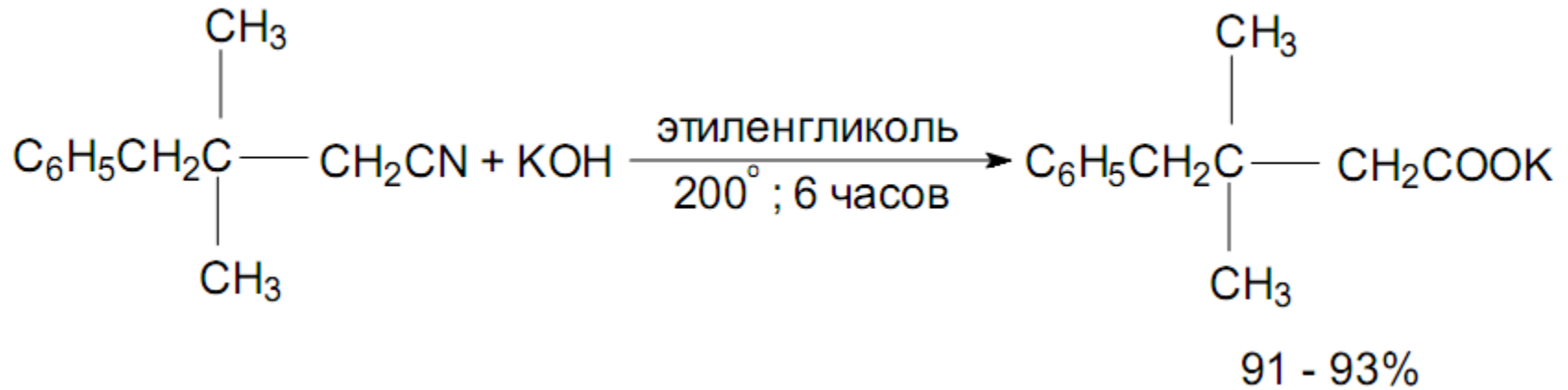
- Некоторые реакции получения:  
окисление (-C)



- Некоторые реакции получения: карбоксилирование (+C)



- Некоторые реакции получения: гидролиз нитрилов (0)



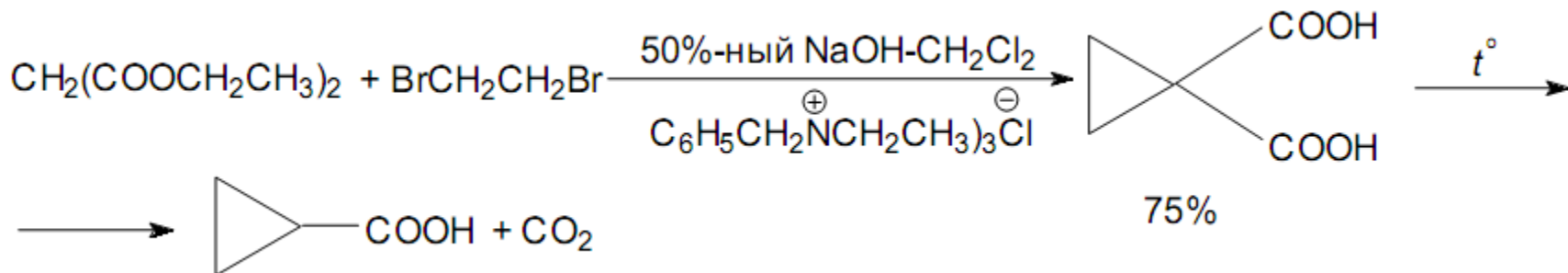
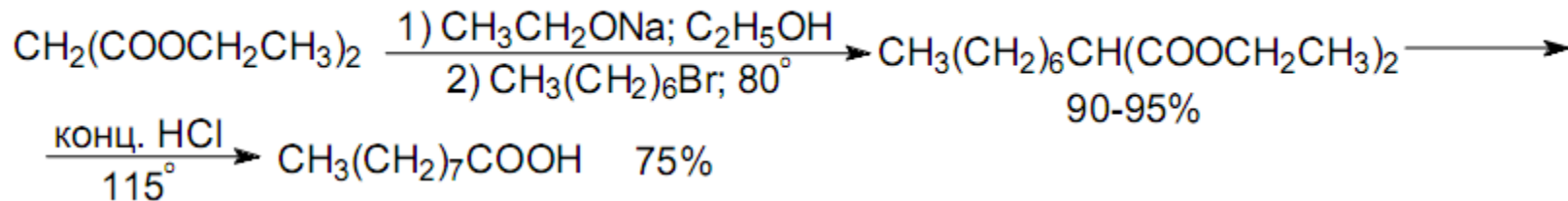
- Некоторые реакции получения:  
гидролиз производных (0)

**Все производные карбоновых кислот при гидролизе в кислой или щелочной среде образуют карбоновые кислоты.**

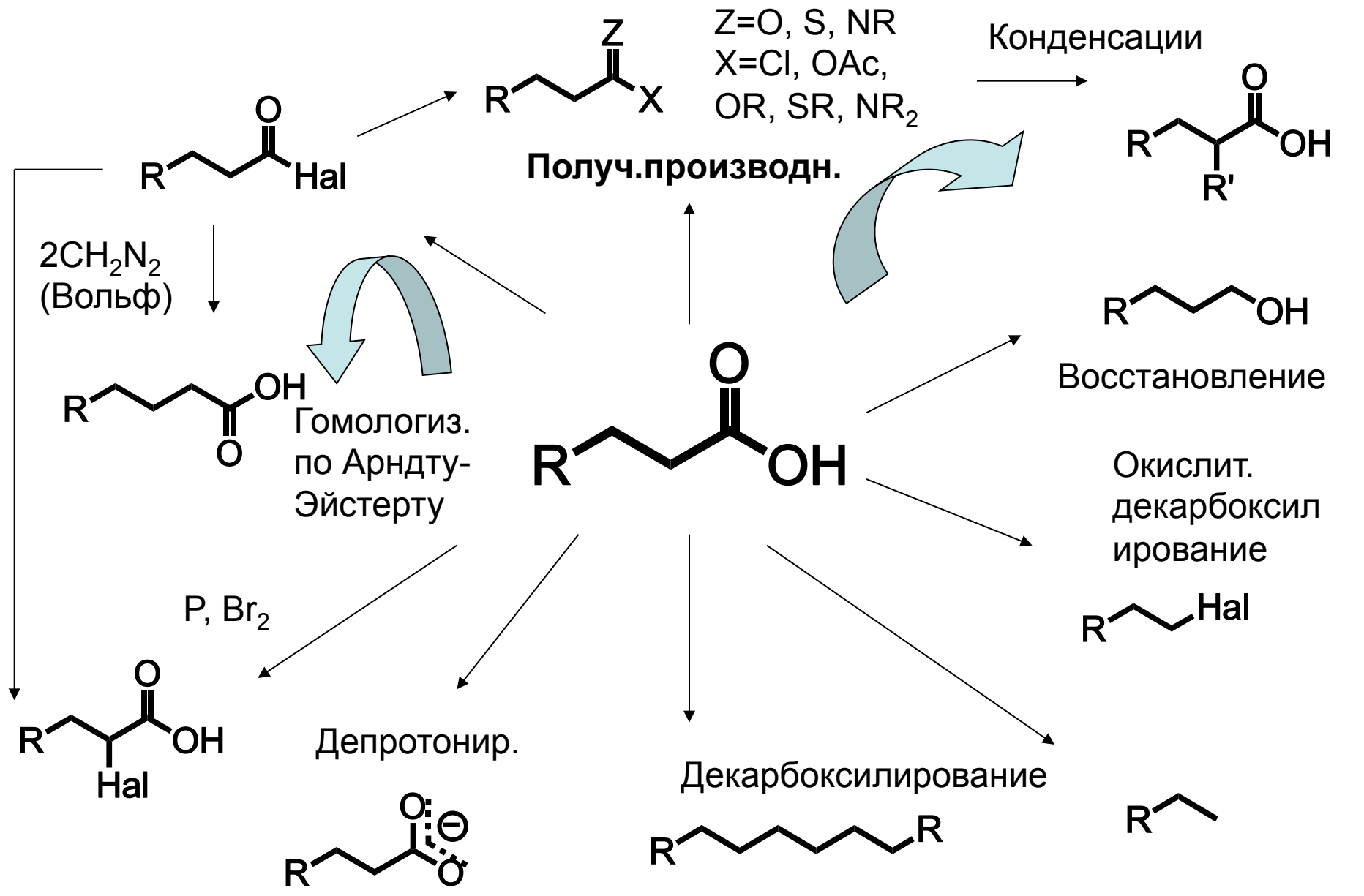


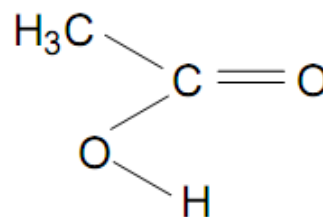
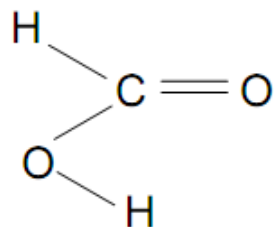
- Некоторые реакции получения: малоновый эфир (+C<sub>n</sub>)

- Алкилирование по С (S<sub>N</sub>2)
- Гидролиз сложных эфиров (S<sub>N</sub>)
- Декарбосилирование (?)



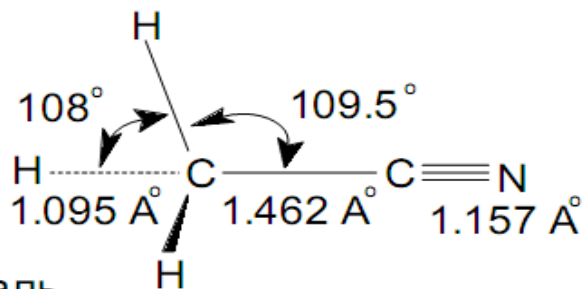
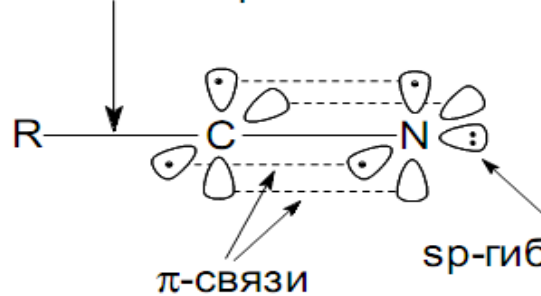
• Основные трансформации

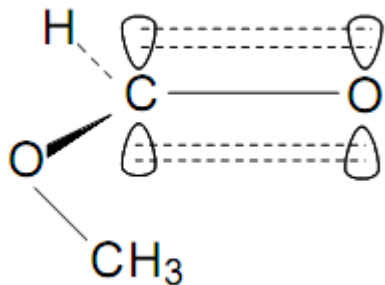




HCOOH				CH <sub>3</sub> COOH			
Длина связи в Å		Валентный угол в °		Длина связи в Å		Валентный угол в °	
C=O	1.202	H—C=O	124	C=O	1.25	C—C=O	119
C—O	1.343	O—C=O	125	C—O	1.31	O—C=O	122
O—H	0.972	H—C—O	111	O—H	0.95	C—C—O	119
H—C	1.097	H—O—C	106	C—C	1.52		

C<sub>sp<sup>3</sup></sub> — C<sub>sp</sub>

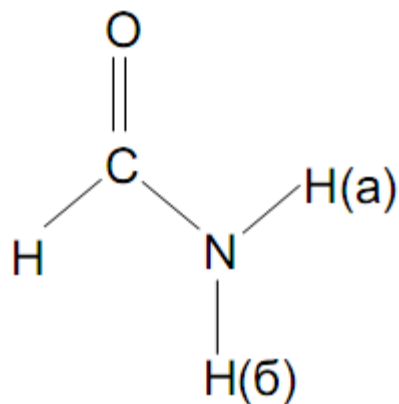




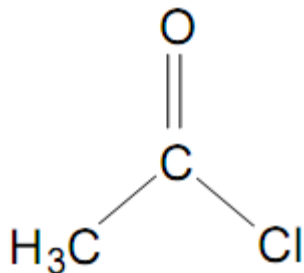
Длина связи, Å

Валентный угол в °

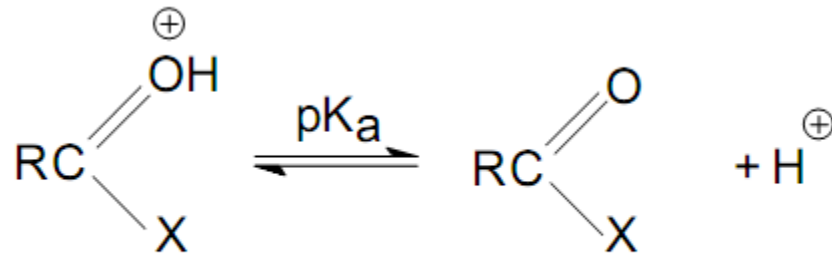
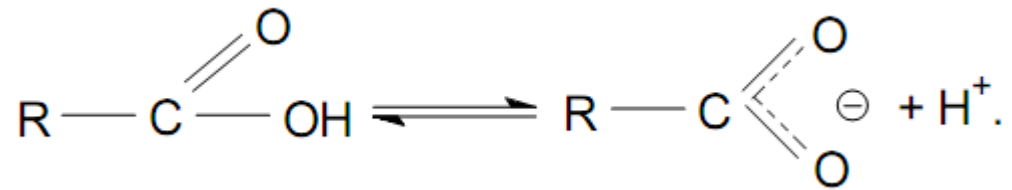
C=O	1.200	H—C=O	124.95
O=C—O	1.334	O—C=O	125.87
C(H <sub>3</sub> )—O	1.437	H—C—O	109.18
O=C—H	1.101	CH <sub>3</sub> —O—C	114.78



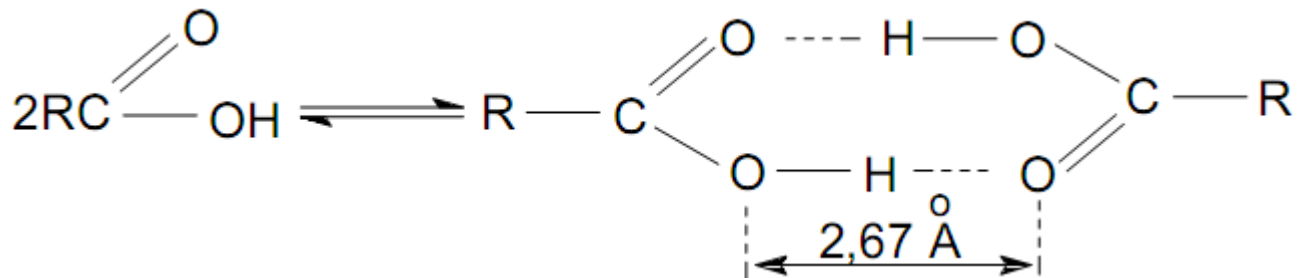
C=O	1.193	H—C=O	122.97
C—N	1.376	H—C—N	113.23
H—H	1.102	N—C—O	123.80
N—H (a)	1.014	C—N—H (a)	117.15
N—H (б)	1.002	C—N—H (б)	120.62
		H—N—H	118.88



C=O	1.192	C—C=O	127.08
C—C	1.499	C—C—Cl	112.66
C—Cl	1.789	O=C—Cl	120.26
C—H	1.083		



ОКСОНИЕВАЯ СОЛЬ



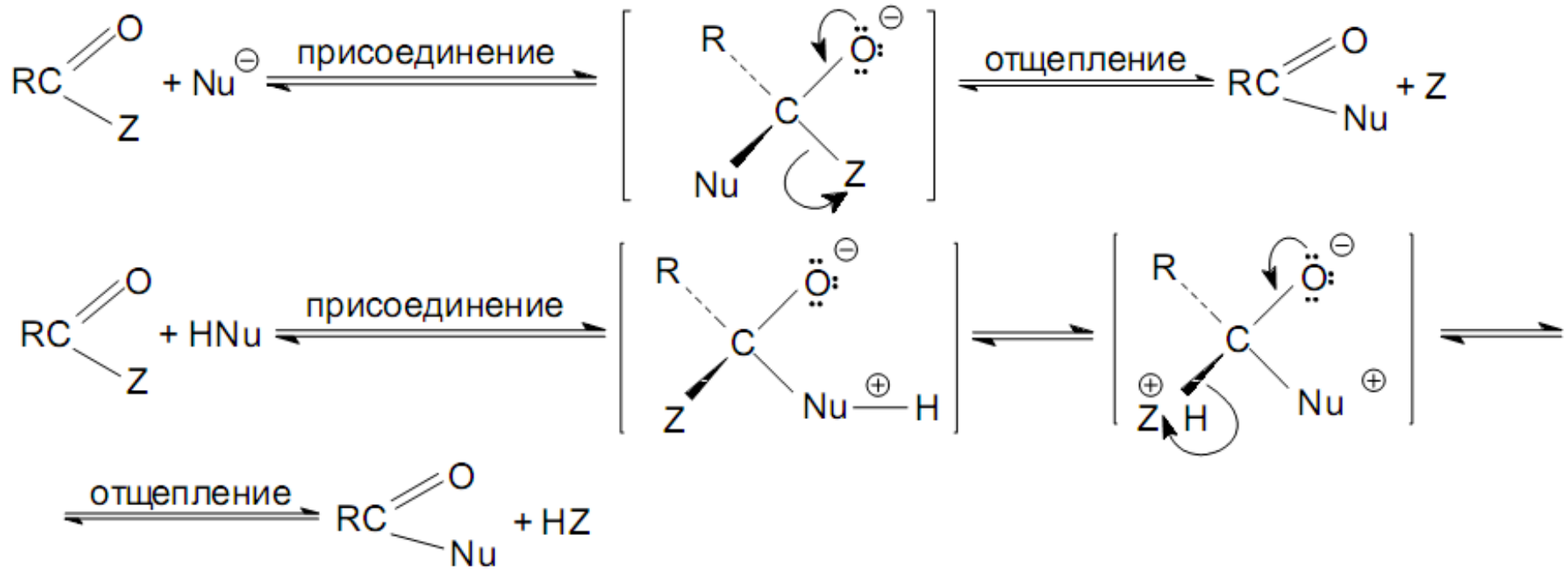
- Кислотность - основность

# 17. Карбоновые кислоты и производные

Соединение	Сопряженная кислота	$pK_a$ сопряженной кислоты
$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=OH}^{\oplus} \\ \text{—NH}_2 \end{array}$	0.0
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$	-1.7
$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}_2^{\oplus}$	-2.2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{\oplus}\text{CH}_2\text{CH}_3$	-3.6
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=OH}^{\oplus} \\ \text{—OH} \end{array}$	-6
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=OH}^{\oplus} \\ \text{—OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	-6.5
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=OH}^{\oplus} \\ \text{—CH}_3 \end{array}$	-7.2
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=OH}^{\oplus} \\ \text{—H} \end{array}$	-8
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—Cl} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{=OH}^{\oplus} \\ \text{—Cl} \end{array}$	-9
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N}$	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{NH}^{\oplus}$	-10

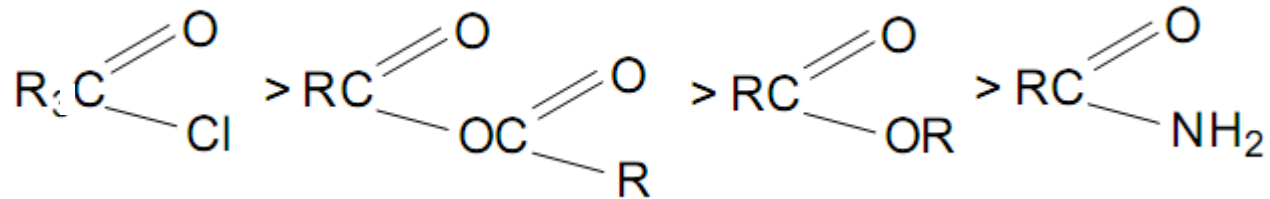
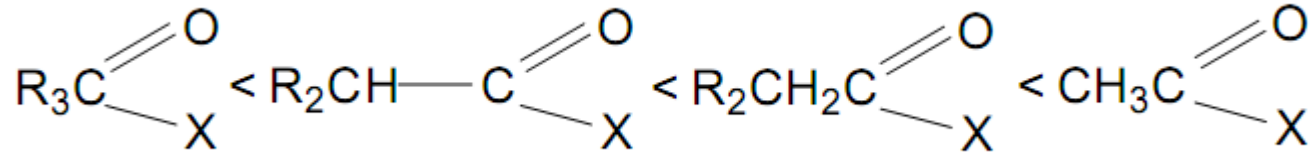
- Общие свойства: карбонильная активность

Нуклеофильное замещение – главная реакция



Z = F, Cl, Br, I, OR, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub> и др.

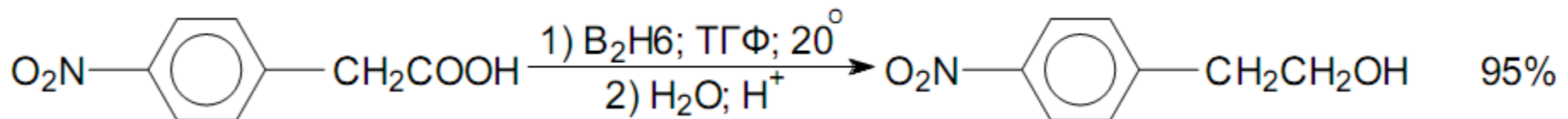
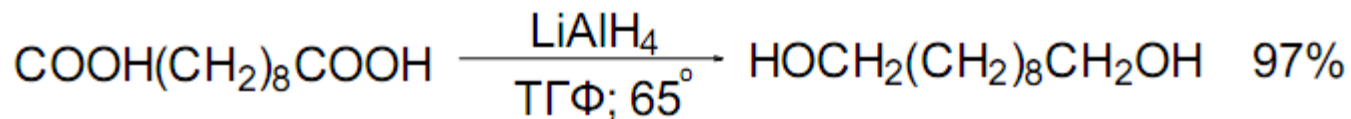
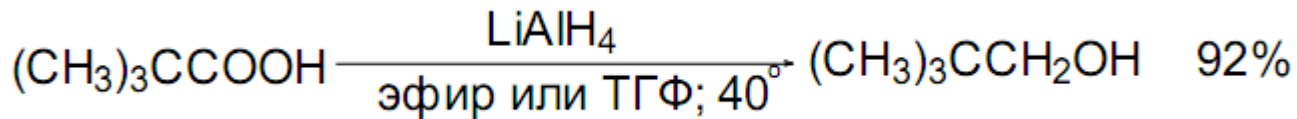
- Общие свойства: карбонильная активность





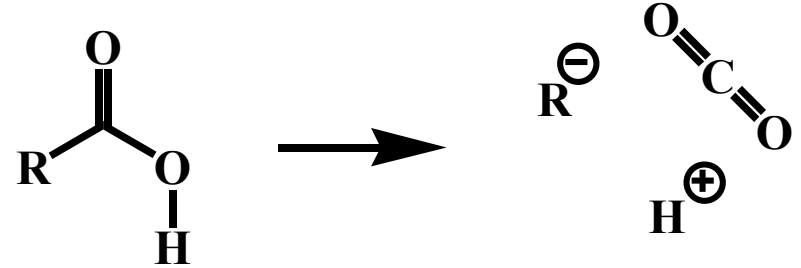
- Реакции: восстановление до спиртов

### Алюмогидрид лития или диборан

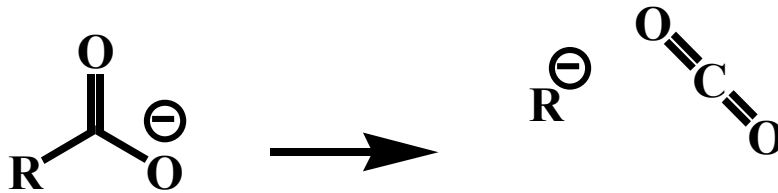


• Декарбоксилирование

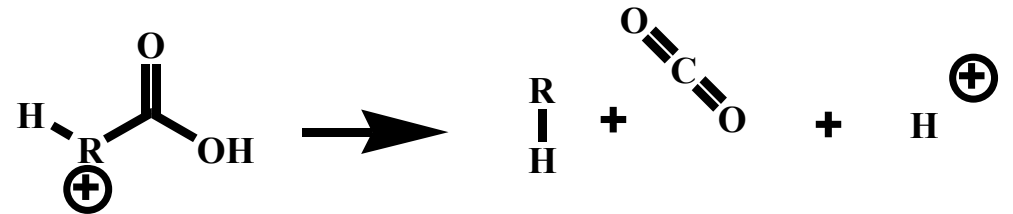
• Недиссоциированная кислота



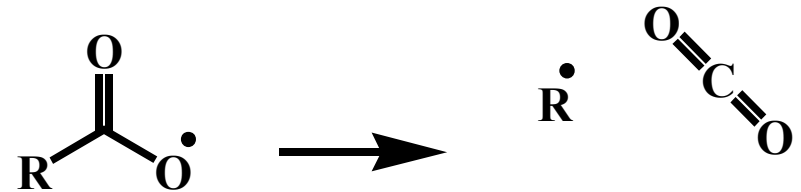
• Анион



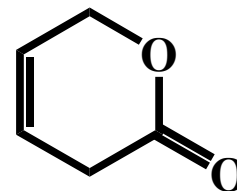
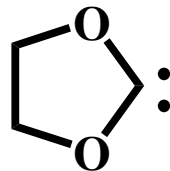
• Кислые условия



• Радикальные условия



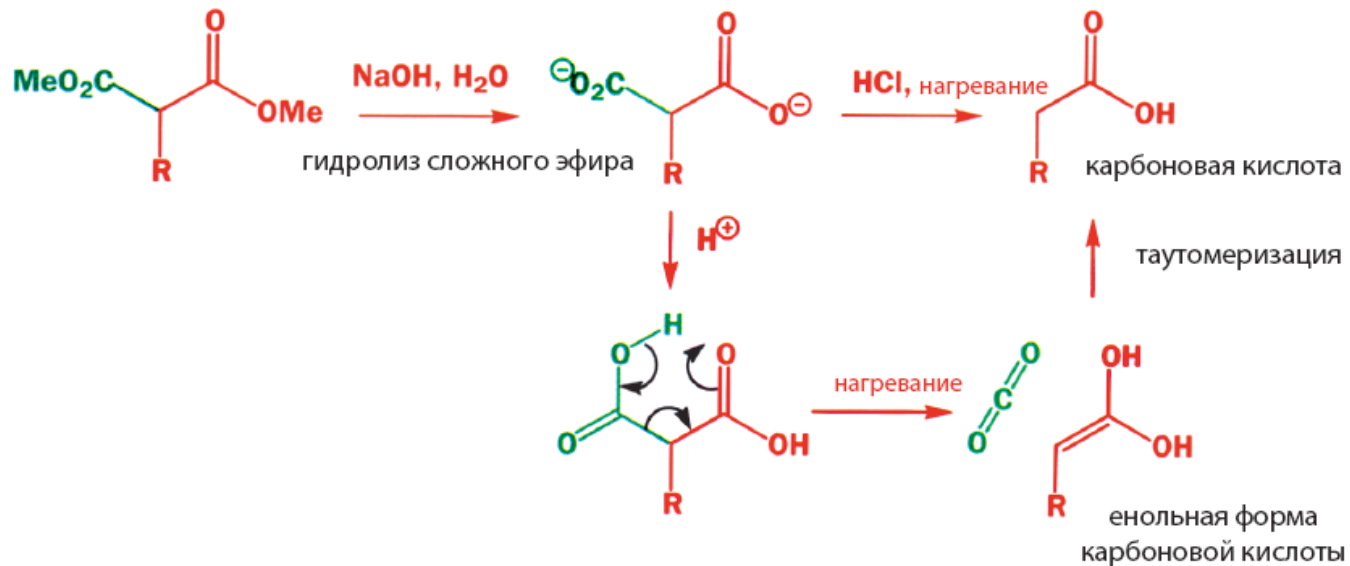
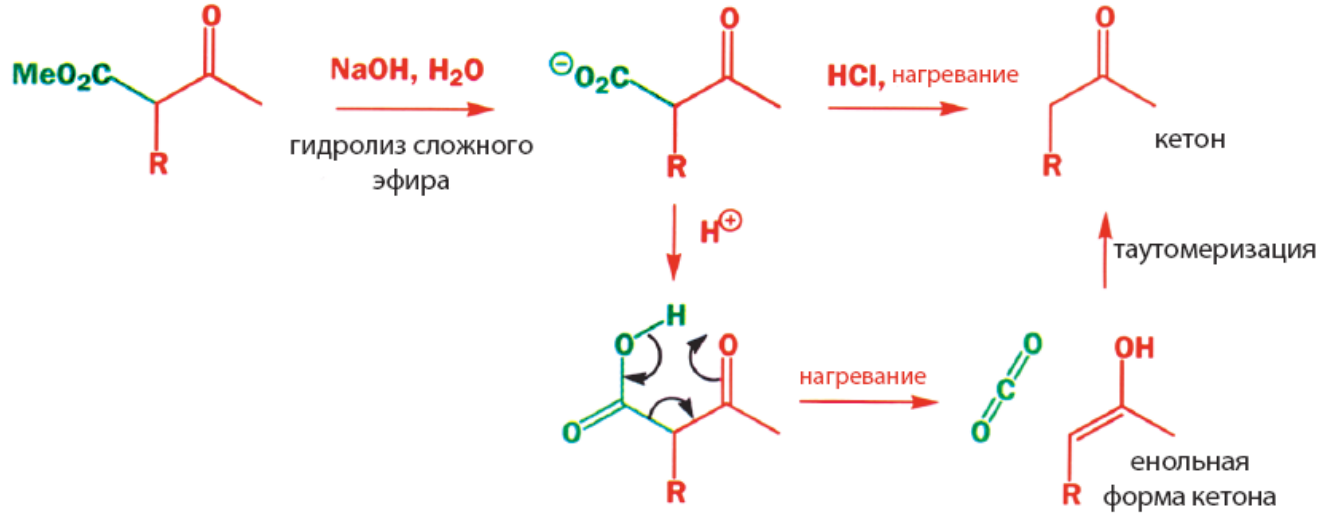
• Эфиры



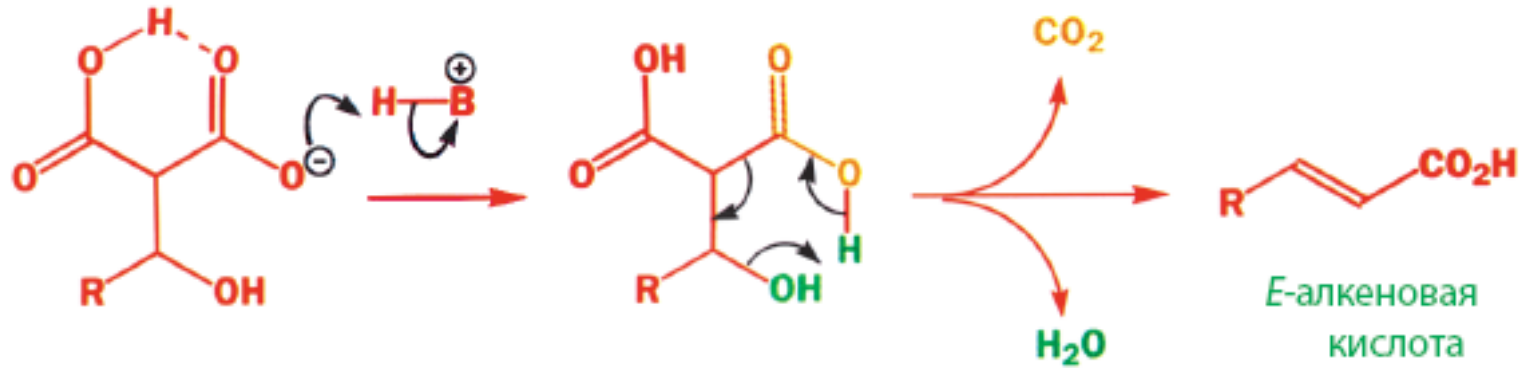
# 17. Карбоновые кислоты и производные

- Малоновый (1877) и ацетоуксусный (1909) эфиры

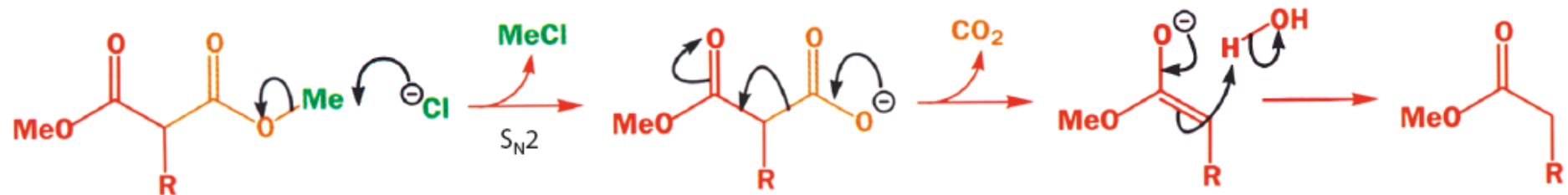
Декарбоксилирование производных ацетоуксусного эфира с образованием кетонов



- Малоновый (1877) и ацетоуксусный (1909) эфиры



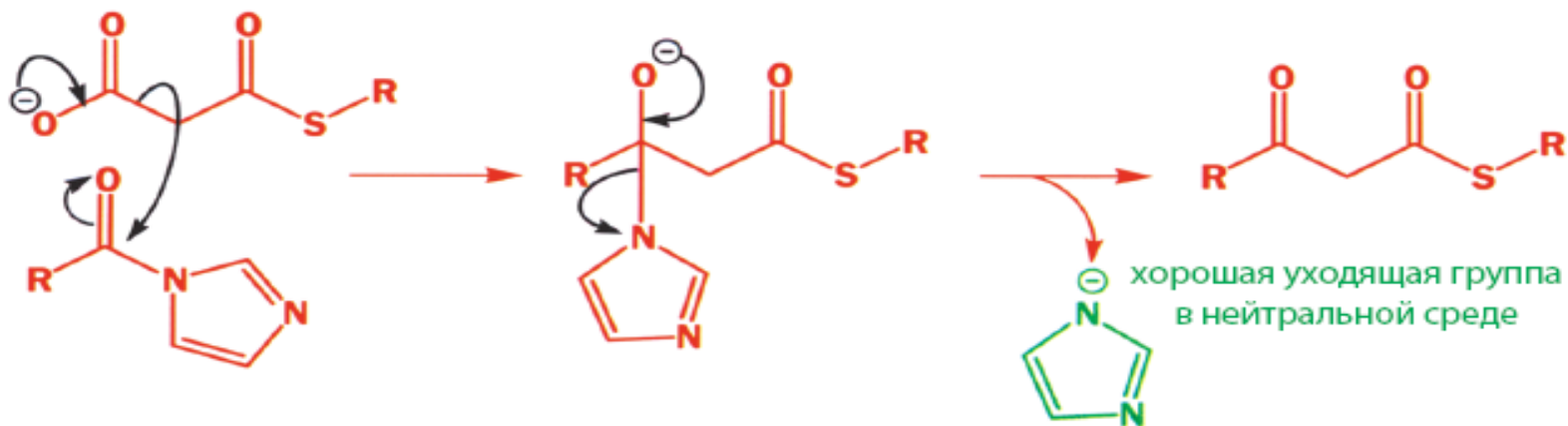
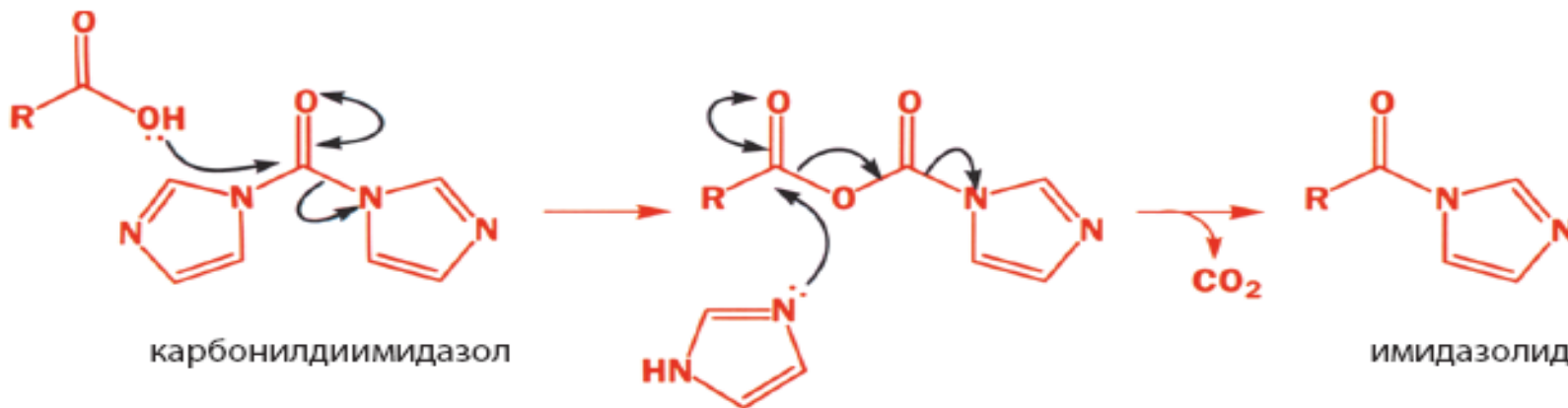
### Декарбоксилирование по Крапчо, 1967



• Декарбоксилирование

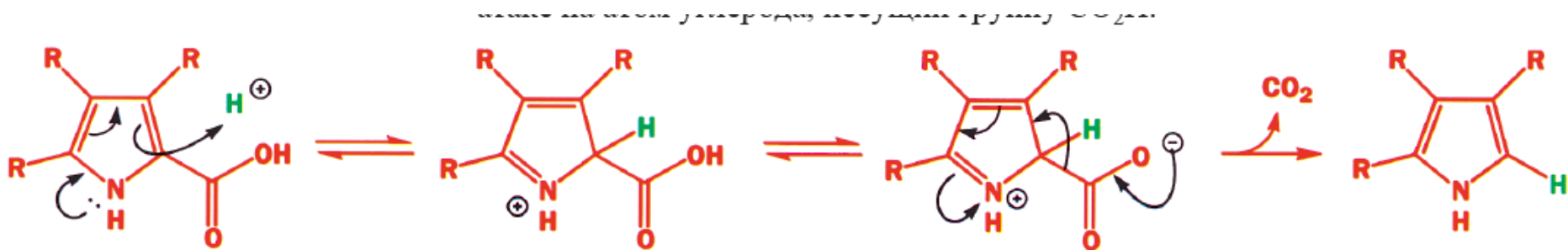
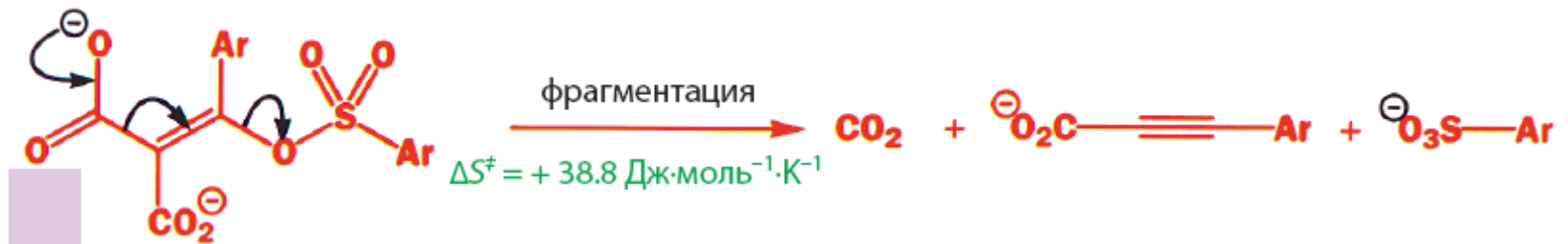
17. Карбоновые кислоты и производные

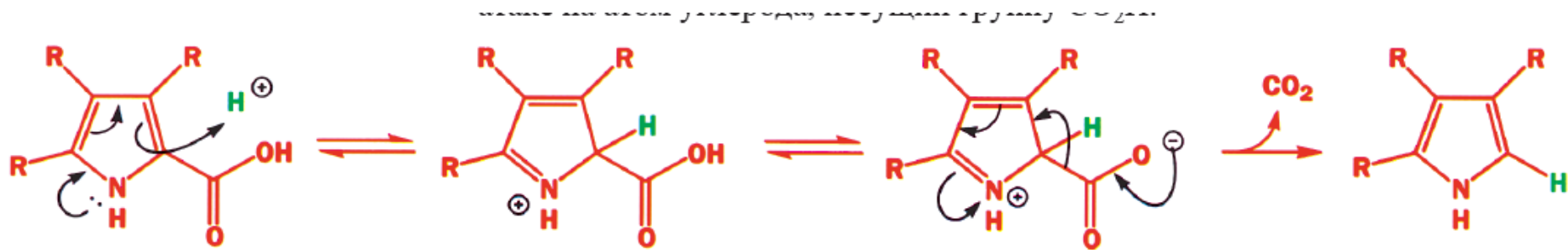
карбоновая кислота



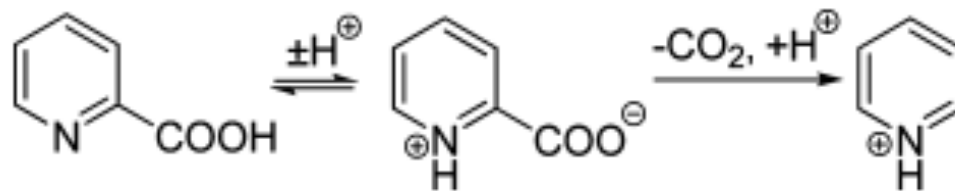
• Декарбоксилирование

17. Карбоновые кислоты и производные



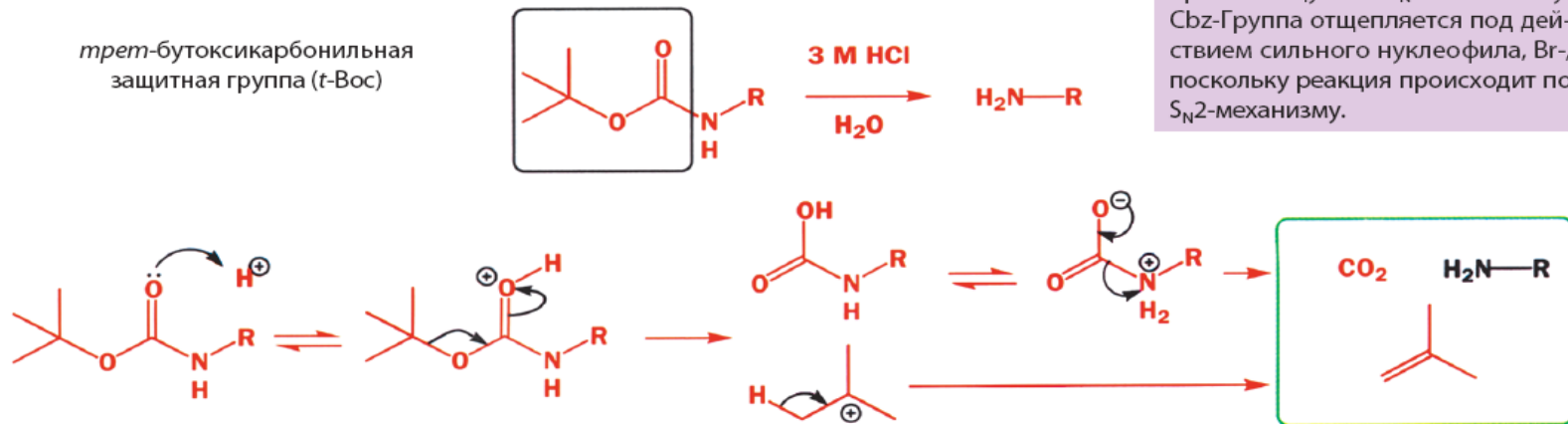


*Scheme 2.* Decarboxylation of 2-Picolinic Acid

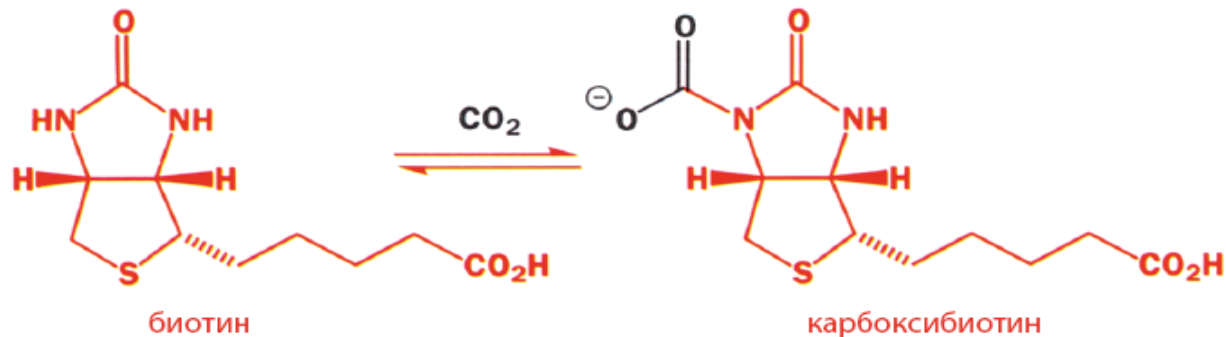


Гидролиз карбаминных кислот – последняя стадия перегруппировок Гофмана, Курциуса и Лоссена.

Механизм этого гидролиза сравним с механизмом катализируемой кислотой отщепления Cbz-группы, но помните, что здесь *tert*-бутильная группа отщепляется в одну стадию, протекающую по S<sub>N</sub>1-механизму. Cbz-Группа отщепляется под действием сильного нуклеофила, Br<sup>-</sup>, поскольку реакция происходит по S<sub>N</sub>2-механизму.

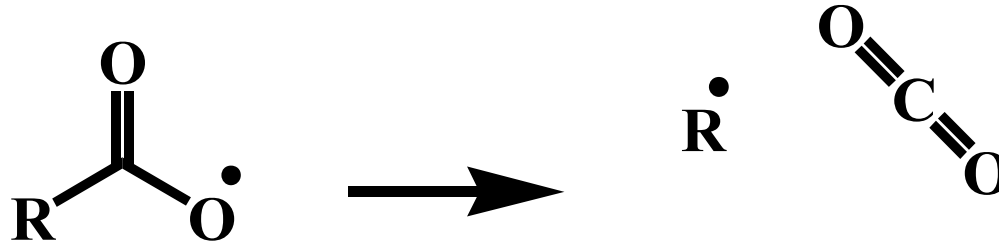


А также – важнейший процесс в нашем организме





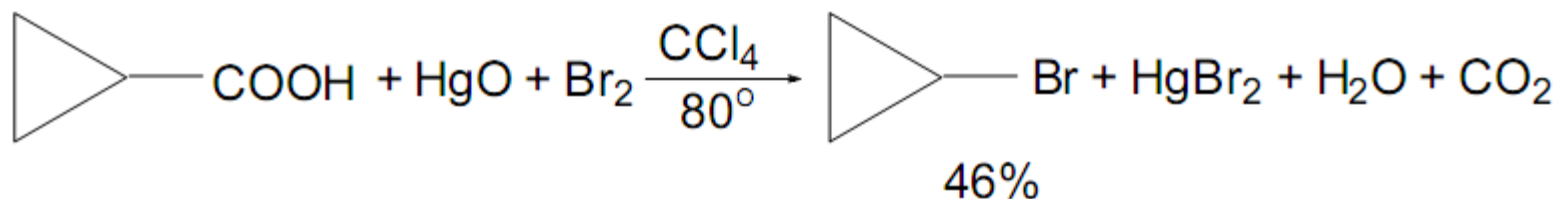
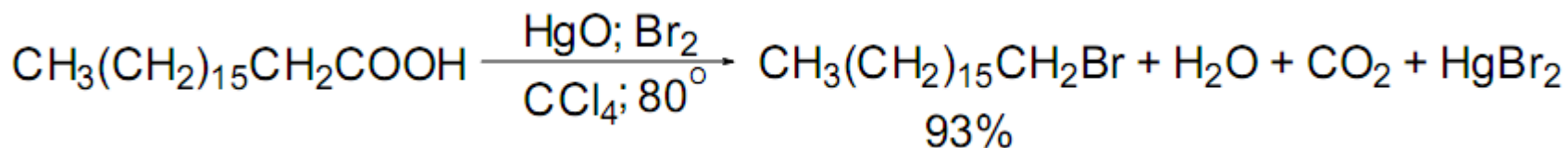
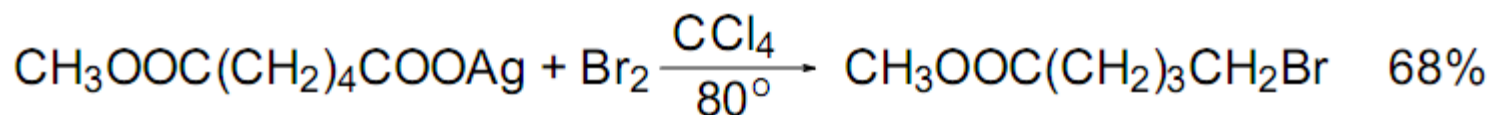
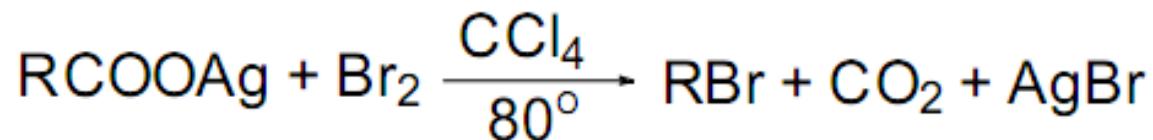
- Декарбоксилирование  
радикальное



Что может быть с R?

- Присоединение подвижной группы в другой молекуле
- Димеризация
- Присоединение атома водорода
- Окисление в катион и далее реакции катионов

Реакция Бородина (1861) – Хунсдиккера (1942)



- Декарбоксилирование  
радикальное: Бородин

Реакция ускоряется светом

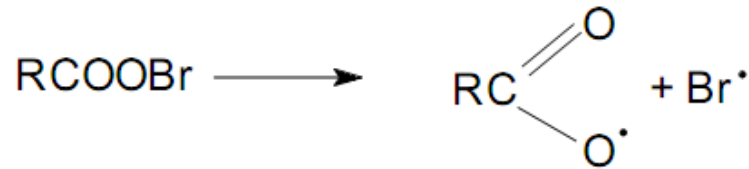
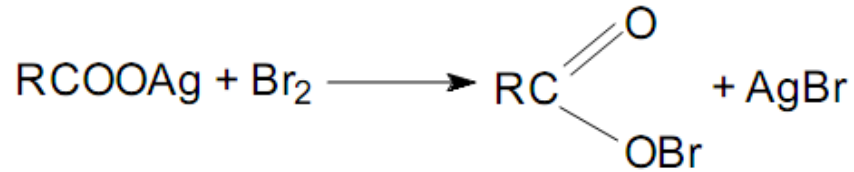
При проведении реакции в хлористом метиле наряду с другими продуктами образуется  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ .

При взаимодействии бензоата серебра с бромом в  $\text{CCl}_4$  среди продуктов реакции находят хлорбензол и  $\text{CCl}_3\text{Br}$ .

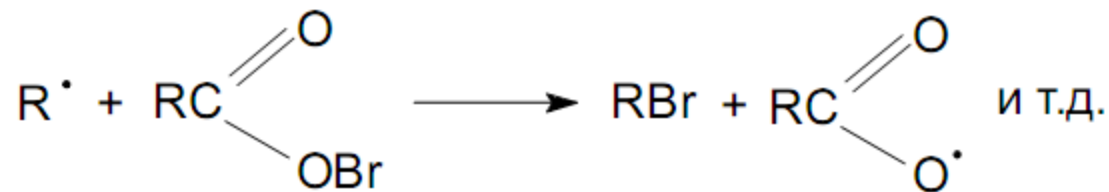
Предложите механизм реакции (3 балла).

- Декарбосилирование радикальное: Бородин

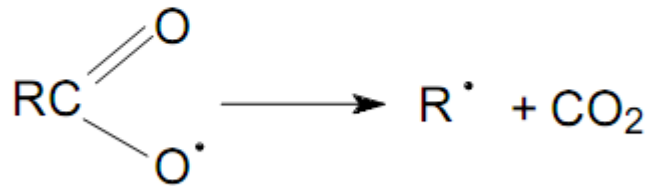
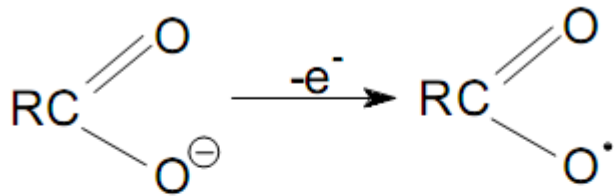
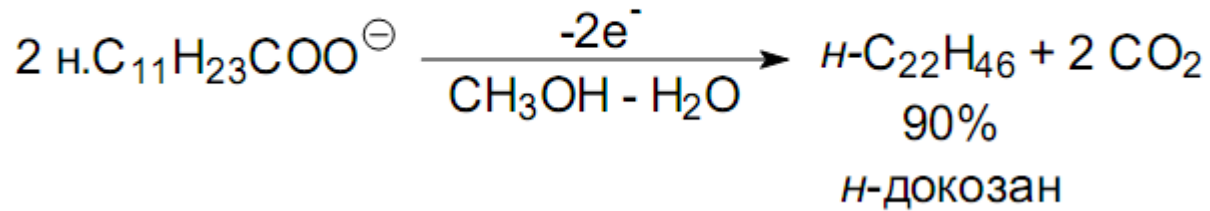
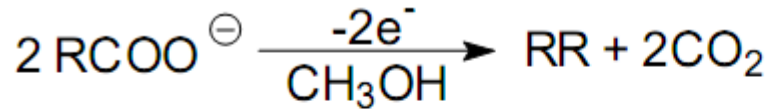
Инициирование цепи:



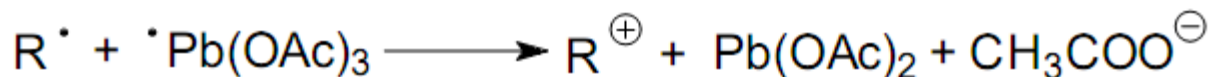
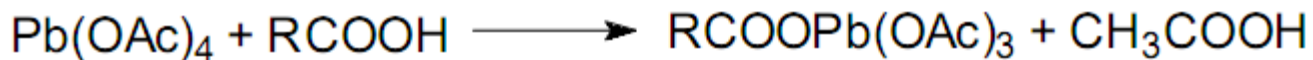
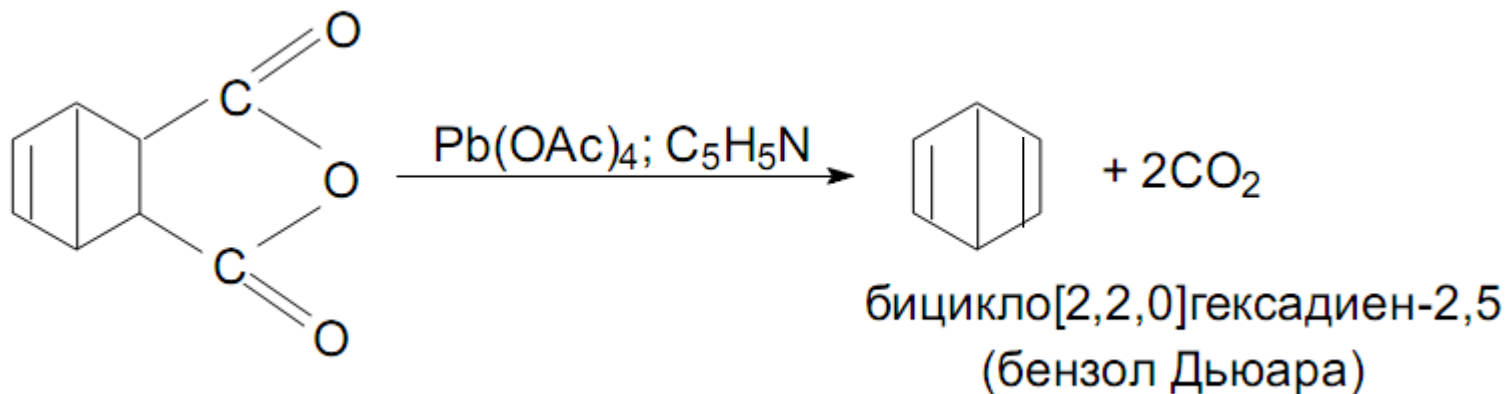
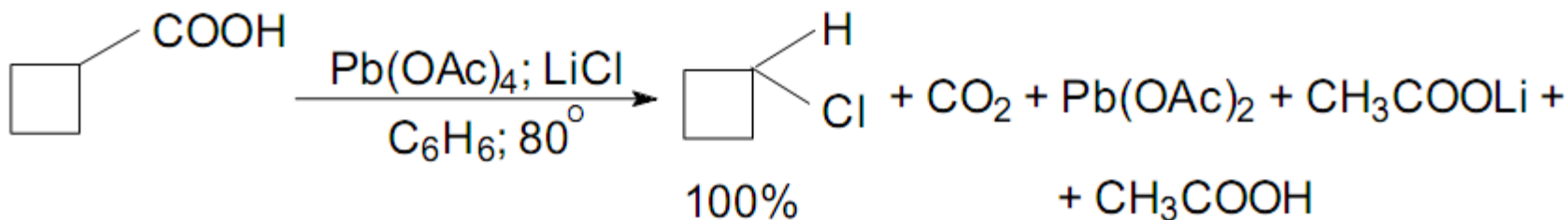
Развитие цепи:



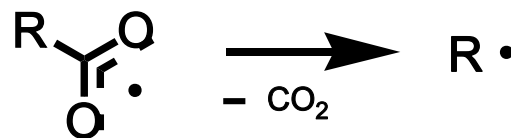
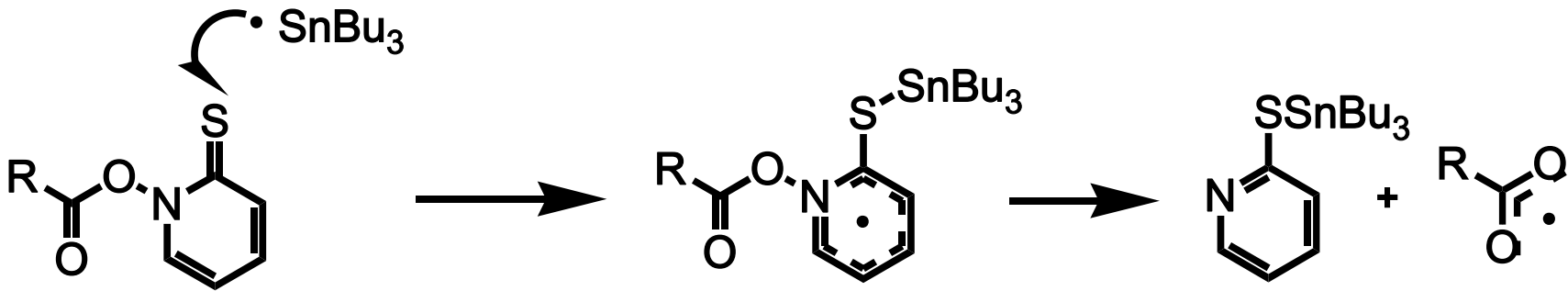
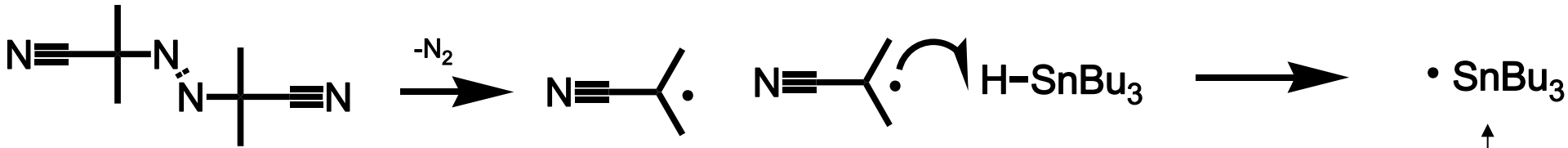
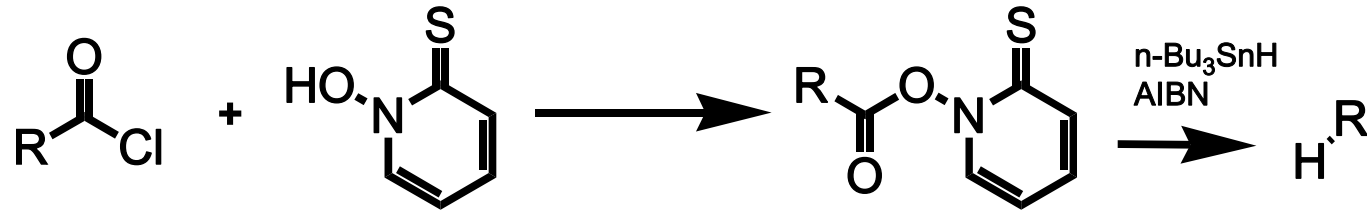
- Декарбоксилирование радикальное: Кольбе (1849)



• Декарбоксилирование радикальное: Кочи (1965)

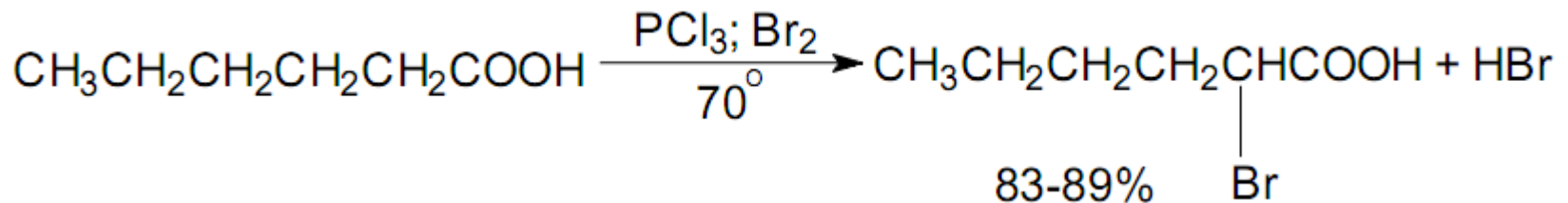
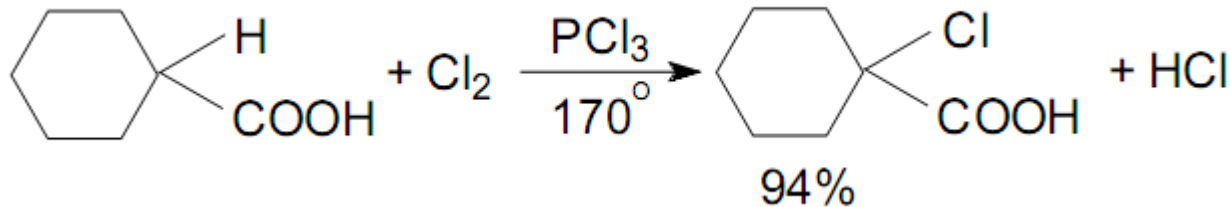
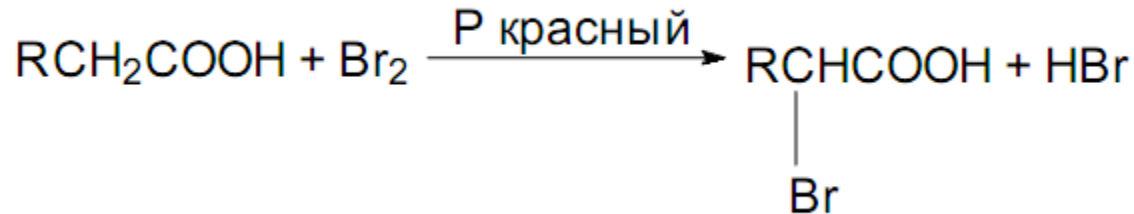


• Декарбоксилирование радикальное: Бартон (1983)



- Галогенирование в альфа-положение

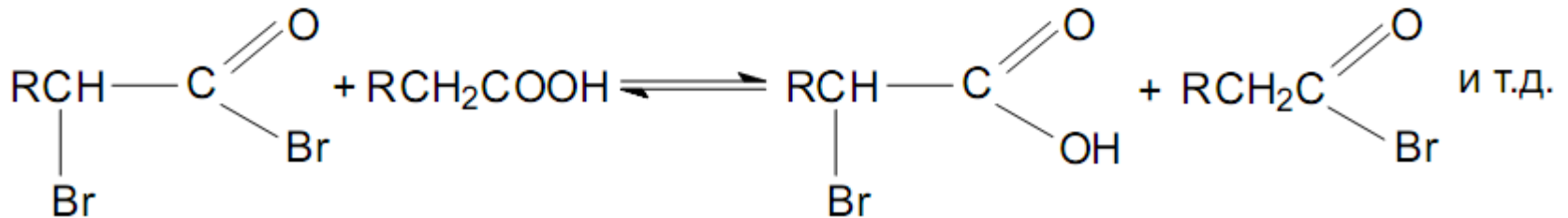
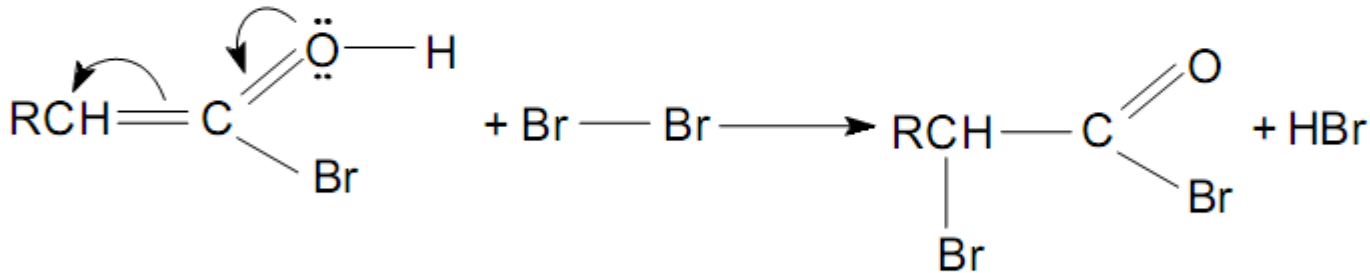
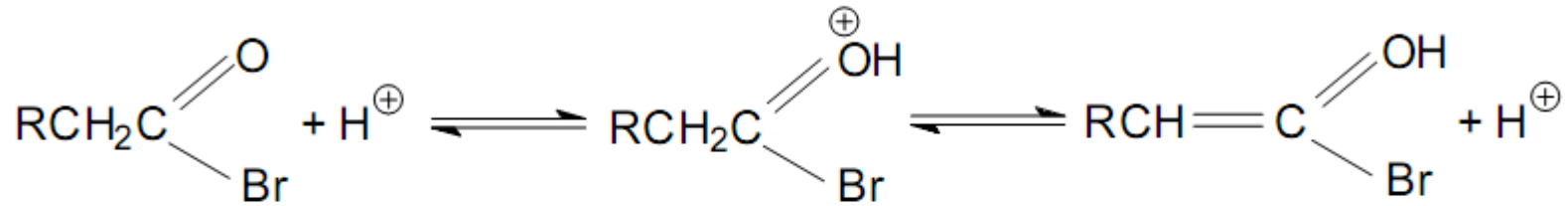
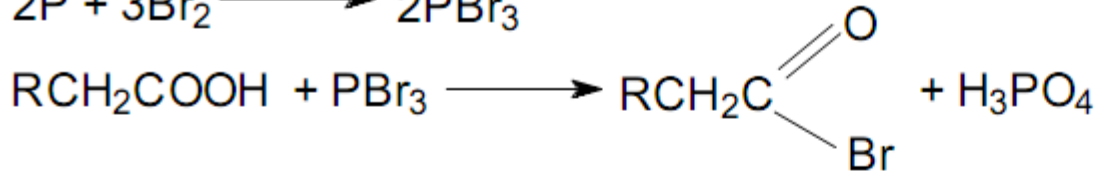
### Реакция Гелль (1881) -Фольгарда-Зелинского



Что будет при радикальном галогенировании?



• Галогенирование в альфа-положение



Сравните с галогенированием альдегидов и кетонов в кислой среде!!!