

ФУНКЦИОНАЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА КАРБОКСИЛНИТЕ КИСЕЛИНИ¹

Реакционна способност:

по-важните функционални производни се подредат в следния ред на намаляваща реакционна способност:



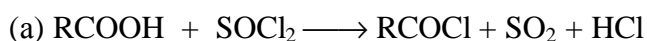
ацилхалогениди > анхидриди > естери > амиди > соли

Този ред е в съответствие с размера на частичния положителен заряд върху карбонилния въглероден атом – най-голям е той в ацилхалогенидите (обяснете чрез електронните ефекти!).

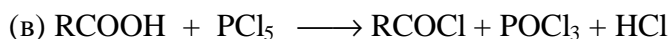
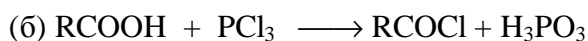
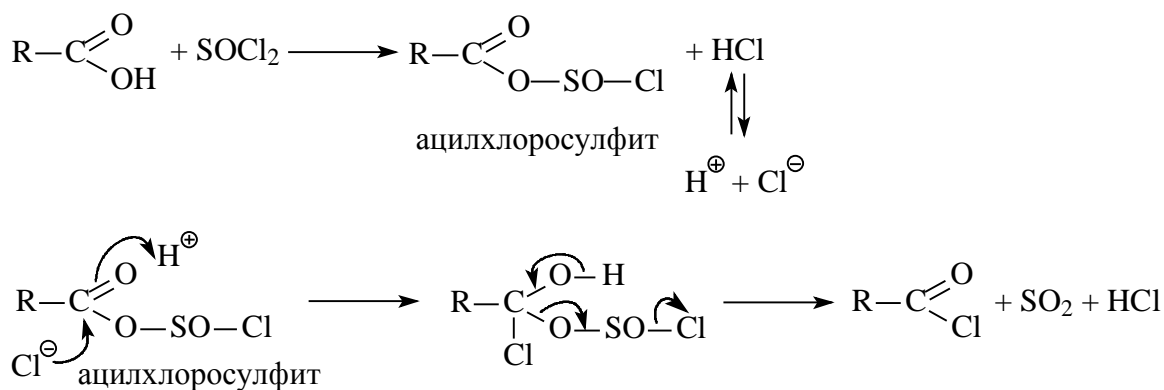
1. Соли. Обща формула $\text{RCOO}^y \text{M}^A$, където М е метал, приравнен към едновалентен (Na, K, Li, Ca/2, Mg/2, Al/3, Zn/2, Fe/3 и т. н.) – образуват се при неутрализация на киселините.

2. Ацилхалогениди (RCOHal) (наричат се още *киселинни халогениди*):

Получаване:



Механизъм:

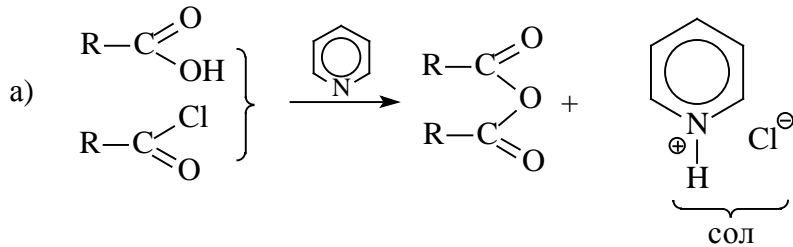


Аналогично с SOBr_2 , PBr_3 , POBr_3 и т. н. се получават ацилбромиди. Ацилйодидите (RCOI) са нестабилни и нямат практическо значение. Ацилфлуоридите (RCOF) се получават по-трудно (специални методи) и са извънредно реактивоспособни.

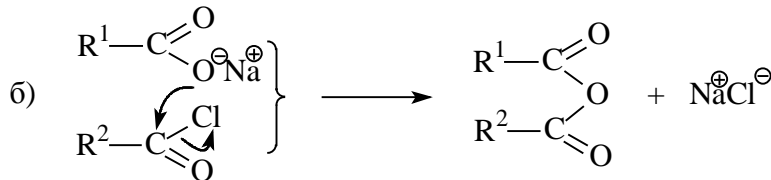
3. Киселинни анхидриди – обща формула $(\text{RCO})_2\text{O}$:

Получаване:

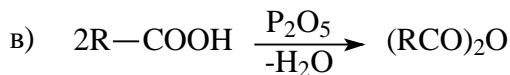
¹ Всичко 12 вида производни.



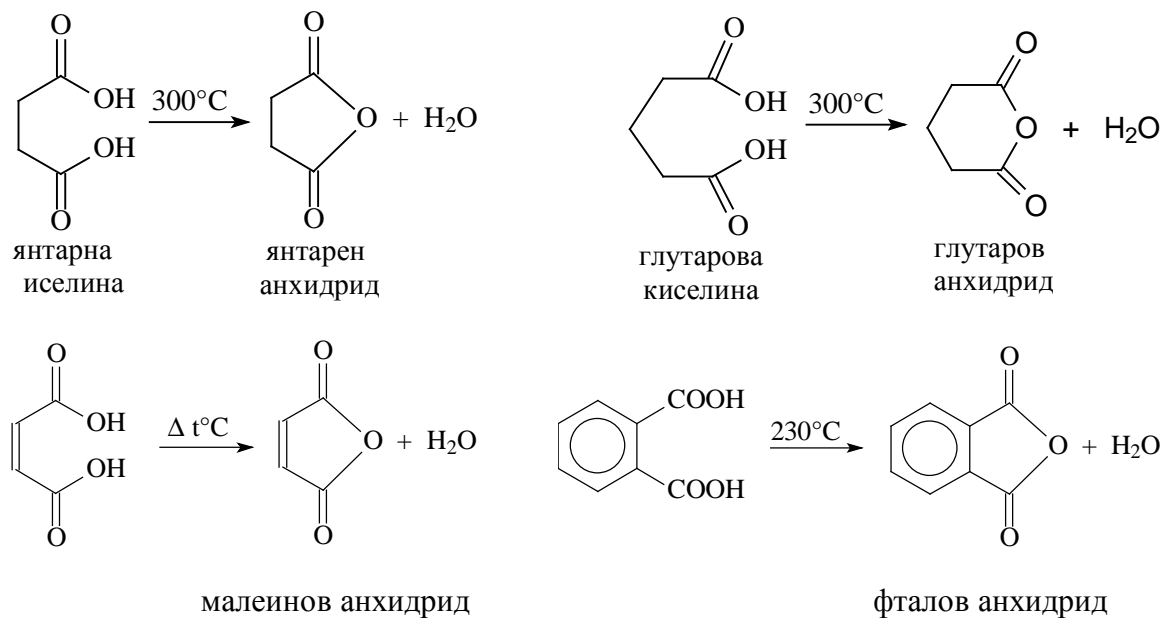
По този начин могат да се синтезират и смесени анхидриди.



Това е най-подходящият метод за получаване на смесени анхидриди.

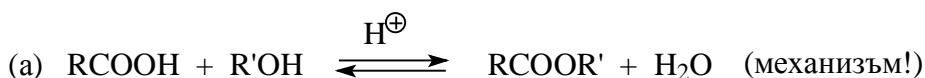


Цикличните анхидриди с 5- или 6-атомен пръстен се образуват спонтанно просто при загряване на 1,2-дикарбоксилни киселини:



4. Естери (RCOOR’):

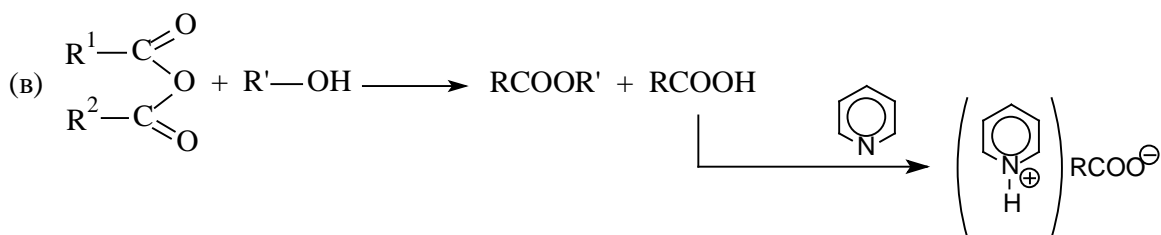
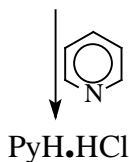
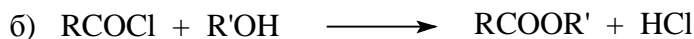
Получаване:



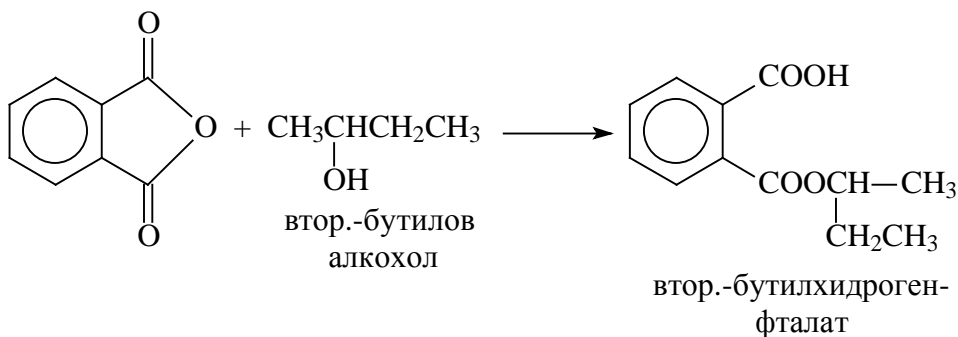
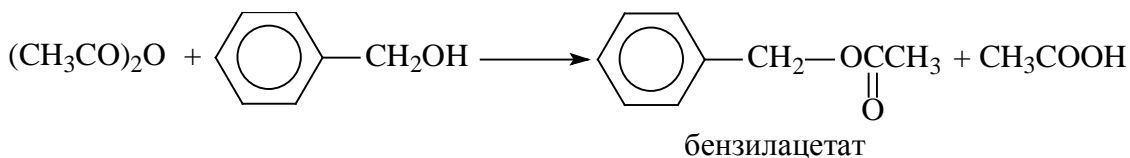
Това е познатата от алкохоли обратима реакция **естерификация**, катализирана от минерални киселини.

Естерифицирането на алкохоли протича необратимо, ако се използват ацилхалогениди или анхидриди. В реакционната средата често се добавя пиридин, който до-

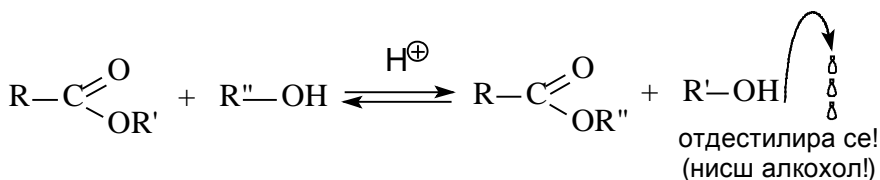
пълнително активира ацилхалогенида (или анхидрида) и свързва отделящата се киселина в сол.



Например:



(г) **преестерификация:** най-удобно равновесието се изтегля надясно чрез постоянно отдестилиране на по-ниско кипящия алкохол, ето защо реакцията се прилага най-вече за получаване на естери на по-висши (напр. бутилови, амилови, бензилови и др.) от естери на по-нисши алкохоли (напр. метилови или етилови):

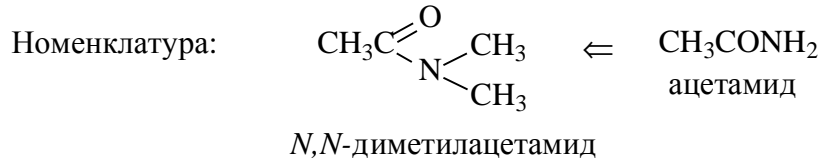


(д) лактони – циклични естери (вж. при хидроксикарбоксилни киселини!).

Химични свойства:

- киселинна хидролиза – равновесен процес (вж. при алкохоли и при карбоксилни киселини)
- алкална хидролиза (напр. с NaOH) – необратима (осапуване).

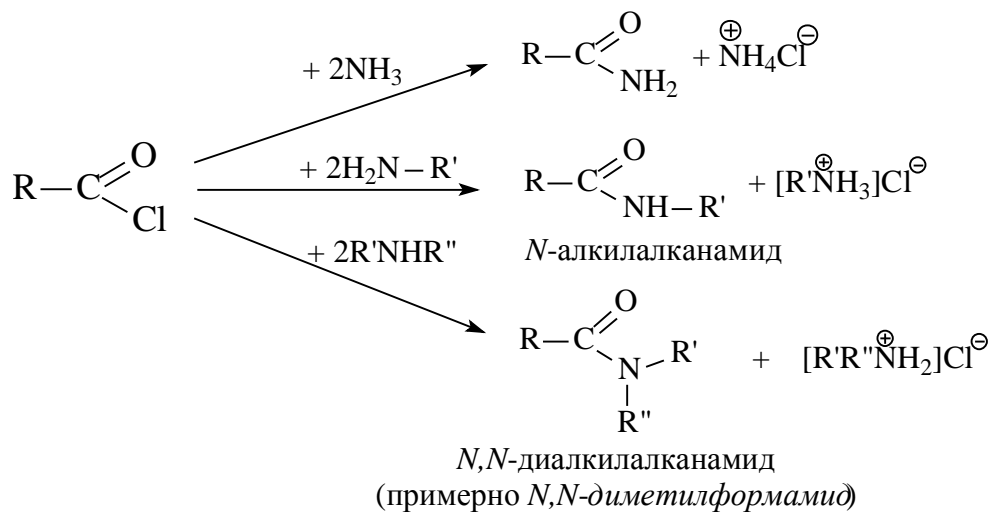
5. **Амиди** [първични **RCONH₂**, вторични **RCONHR'** и третични **RCON(R')**]:



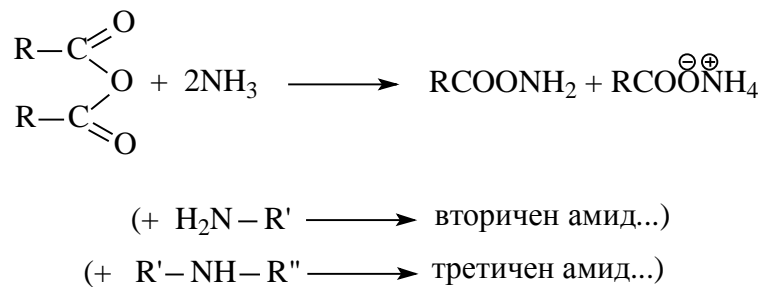
Ацетамидът по IUPAC се нарича **етанамид**, общо – **алканамиди**.

Получаване на амиди:

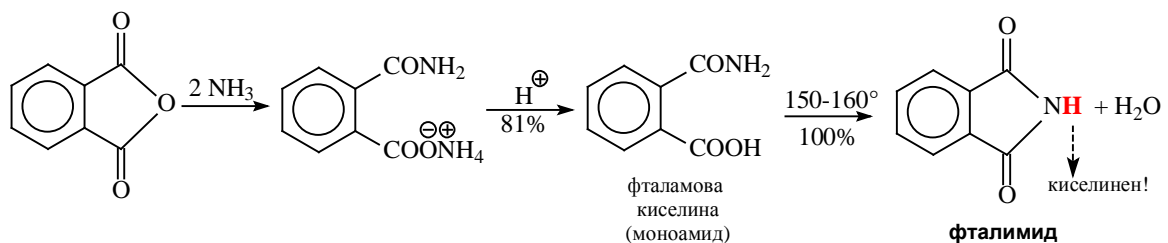
(а) от киселинни халогениди:



(б) от анхидриди:



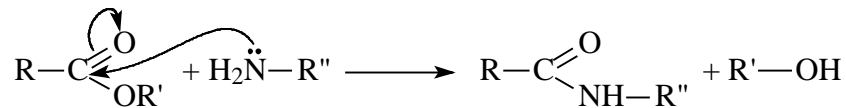
По този метод лесно се синтезира **фталиимид**, който намира приложение за получаване на първични амини по метода на *Габриел*:



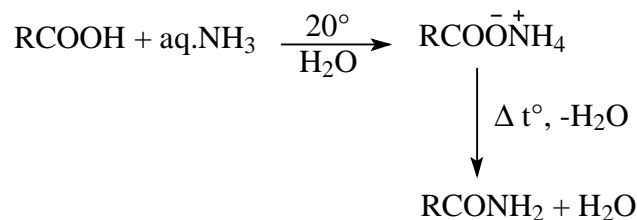
Имидите са циклични моноамиди на дикарбоксилни киселини (сукцинимид, глутаримид, малеимид, фталимид и т. н. – *напишете структурните им формули!*). Те могат да се причислят и към хетероциклените съединения.

N-Бромосукцинимид (NBS) е много добър реактив за бромране по реакцията *радикалово заместване* (S_R). Киселинните имиди са относително силни NH-киселини и дават соли с алкални основи.

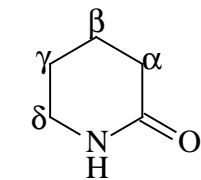
(в) от естери – реакцията протича по-бавно, отколкото с халогениди и анхидриди:



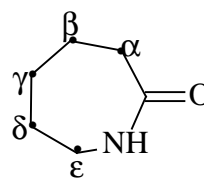
(г) от киселини с амоняк и амини – при обикновена температура се образува сол, която се обезводнява едва при нагряване над 200 °C:



Лактамите са циклични амиди на аминокиселини (вж. там), например:



δ - валеролактам

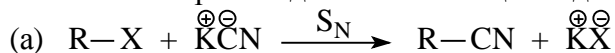


ϵ - капролактам

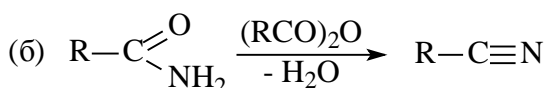
6. Нитрили ($R-C^{\circ}N$). Наименования – според киселината, в която се превръщат след пълна хидролиза, напр. ацетонитрил CH_3CN , пропионитрил C_2H_5CN , бензонитрил C_6H_5CN и т. н.; по IUPAC съотв. етанонитрил, пропанонитрил, бутанонитрил и т. н.

Получаване:

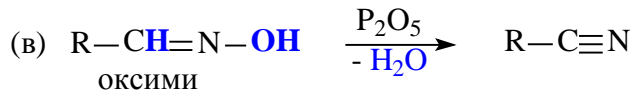
От халогенопроизводни с алкални цианиди (нуклеофилно заместване):



От амиди с обезводняващи средства:



От оксими с обезводняващи средства:

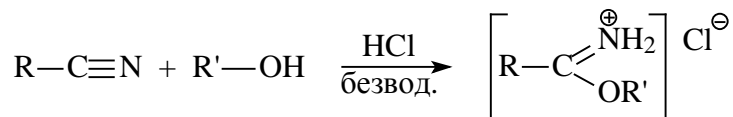


Химични свойства на нитрили. При хидролиза се превръщат последователно в амиди и в карбоксилни киселини:

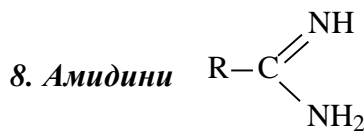
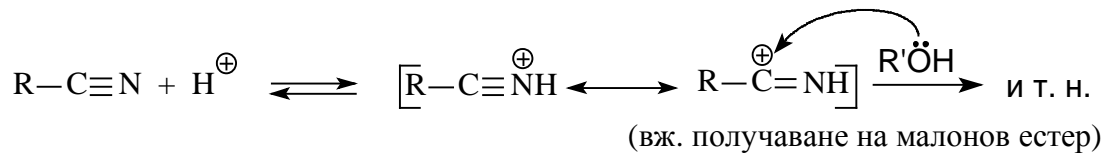


Други свойства – вж. получаване на имидоестери и амидини по-долу.

7. Имидоестери:

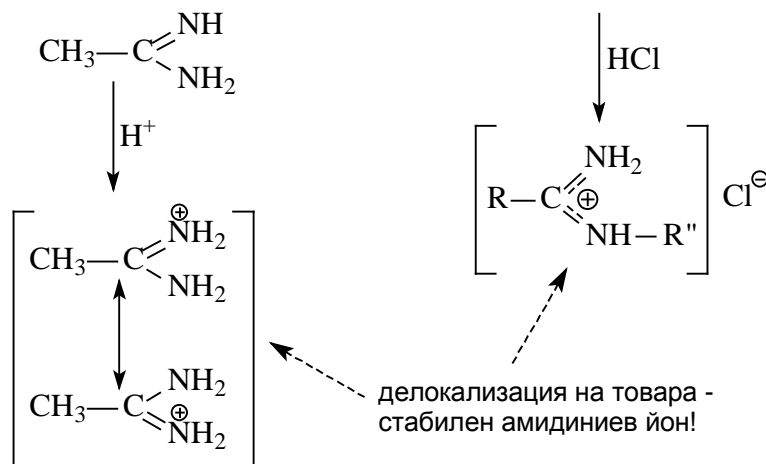
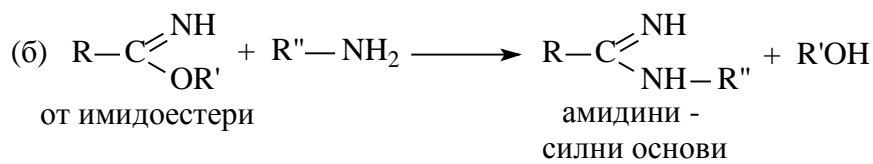
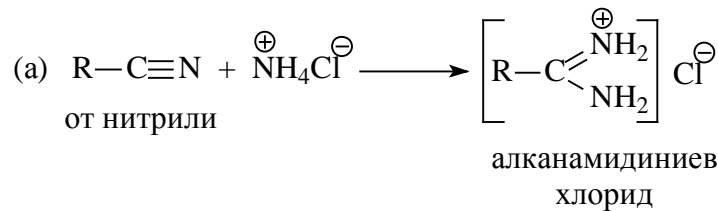


Механизъм:

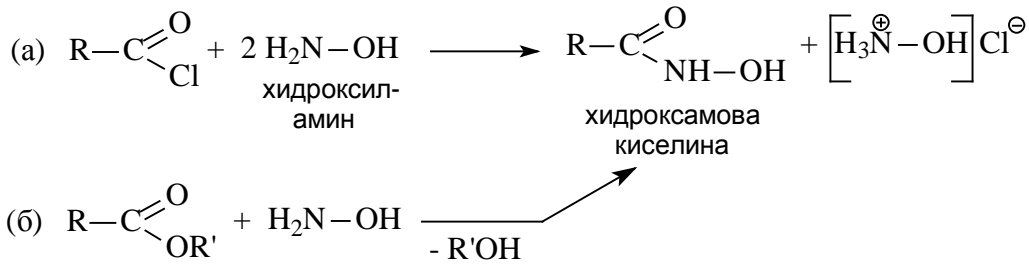


При двата азотни атома може да има един, два или три въглеродни остатъка.

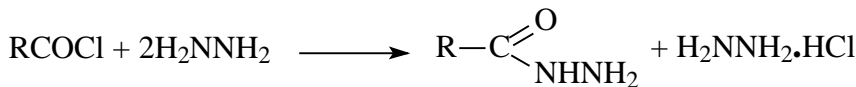
Номенклатура: формаамидин, ацетаамидин, бензаамидин и т. н.



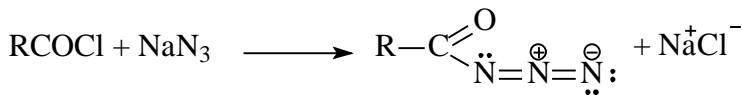
9. Хидроксамови киселини – киселинните им свойства са относително слабо изразени, много по-слаби са от карбоксилните киселини.



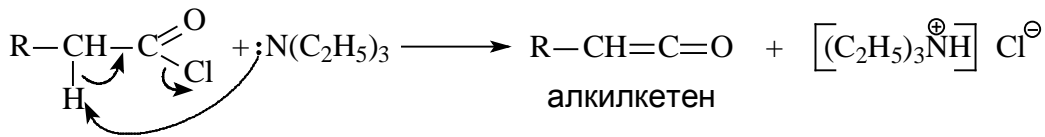
10. Хидразиди



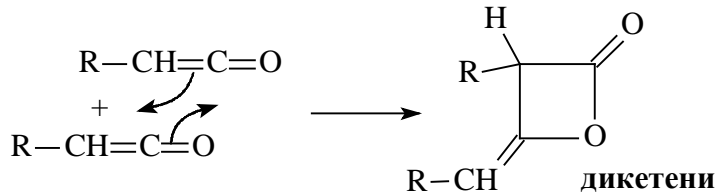
11. Азиди



12. Кетени



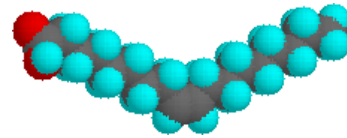
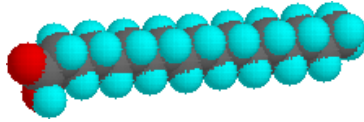
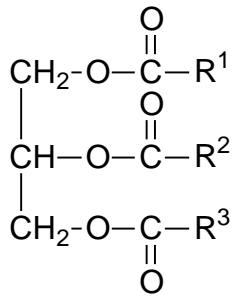
Димеризация $\frac{3}{4}$ ® дикетени:



Мазнини и восъци: алкилалканоати – естери на висши мастни киселини с висши (дълговерижни) мастни алкохоли! Например *спермацет, пчелен восък* и т. н.

Липиди: триацилглицероли, глицерилтриалканоати; често се наричат неправилно “триглицериди”. Екстрахират се лесно с етер, хлороформ, бензин, толуен и др. неполярни разтворители.

Представяват естери на глицерина с висши мастни киселини (наситени, ненаситени). Липидите с твърда или полутвърда консистенция се наричат **масти** (свинска мас, краве масло), а течните – **масла** (слънчогледово масло, рапично масло и т. н.).



триацилглицерол

стеаринова киселина

олеинова киселина

В състава на липидите преобладават киселините с четен брой С-атоми, например:

Наситени:

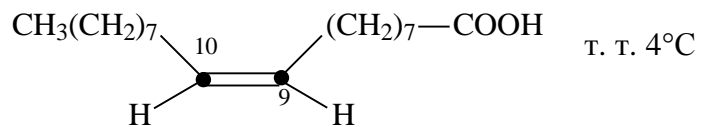
$\text{C}_{16} \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ палмитинова киселина (т.т. 63°C)

$\text{C}_{18} \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ стеаринова киселина (т. т. 70°C)

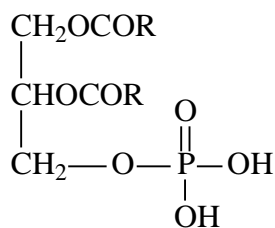
Ненаситени:

$\text{C}_{18} \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$
олеинова киселина

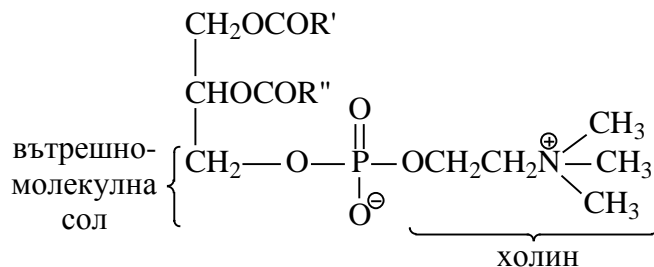
(cis-9-октадеценова к-на)



Фосфолипиди



фосфатидна
киселина



вътрешно-
молекулна
сол


фосфатиди: ЛЕЦИТИНИ

Повърхностно-активни вещества (ПАВ) – детергенти, тензиди: в малки концентрации понижават повърхностното напрежение на водни разтвори.

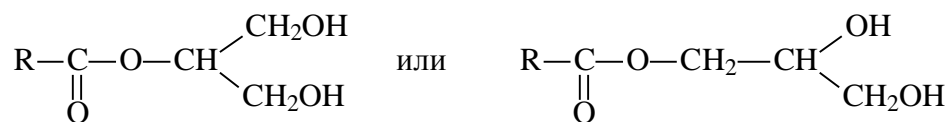
(а) Йоногенни ПАВ – соли, във вода се дисоциират, например *сапуните*:

$\text{RCOONa}^{\ominus\oplus}$ (pH > 7) ← алкални!

Неутрални детергенти (pH ~ 7):

анионен детергент	(1) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ —  — $\text{SO}_3^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ натриев <i>p</i> -додецилбензенсулфонат
катионен детергент	(2) $\left[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{\oplus} - \text{C}_{16}\text{H}_{33-n} \right] \text{Br}^{\ominus}$ N-цетилпиридиниев бромид

(б) Нейоногенни ПАВ – не се разпадат на йони във воден разтвор:



(частично хидролизирани мазнини)

Фосфолипидите също са повърхностноактивни вещества.