

Reakcje kwasów karboksylowych i ich pochodnych

Reakcja addycji-eliminacji



dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

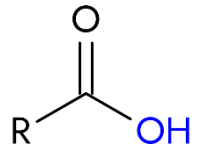
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Akademia Tarnowska

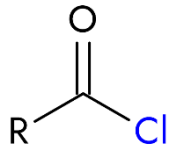
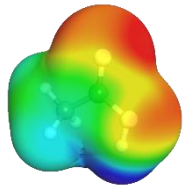
mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

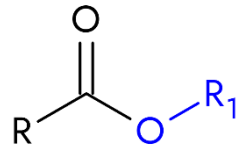
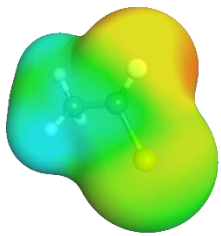
Kwasy karboksylowe i ich pochodne



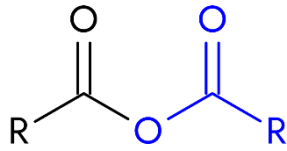
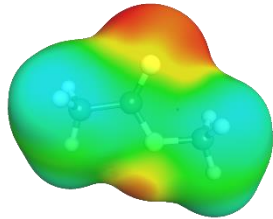
kwasy karboksylowe



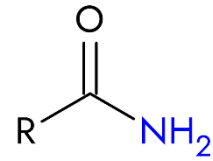
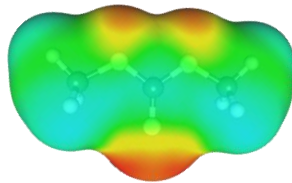
chlorek karboksylowy



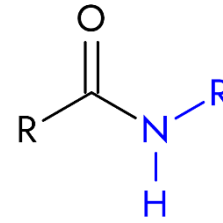
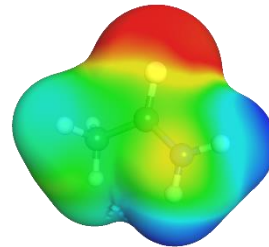
ester



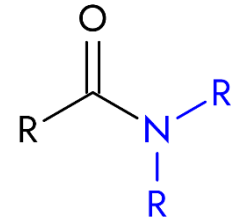
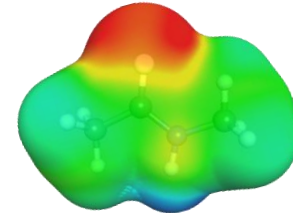
bezwodnik karboksylowy



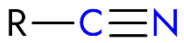
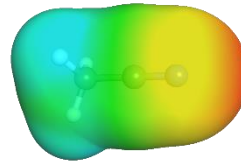
amid 1°



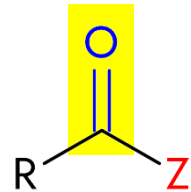
amid 2°



amid 3°

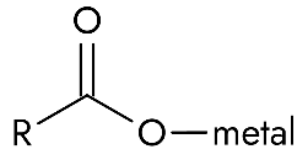


nitryl

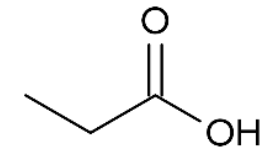
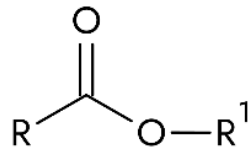


Z - atom (O, N lub Cl)
o elektroujemności wiekszej niż. at. C

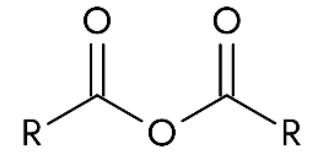
Nazewnictwo pochodnych kwasów karboksylowych



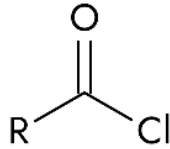
wymiana „-owy” na **-an** lub **-ian**
 propanian sodu/metylu
 propionian sodu/metylu



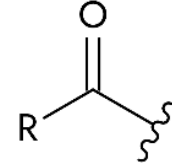
kwas propanowy
 propionowy



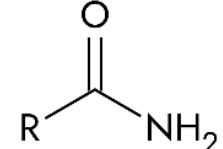
wymiana „kwas” na **bezwodnik**
 propanowy
 propionowy



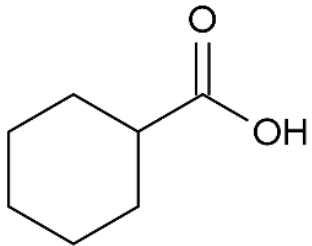
chlorek **-ylu** lub **-oilu**
 propanoilu
 propionylu



acyl
 wymiana „-owy” na **-yl** lub **-oil**
 propanoil
 propionyl

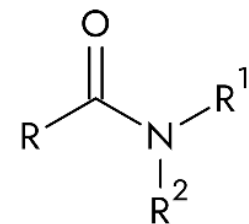


wymiana **-yl** lub **-oil** na amid
 propanamid
 propionamid

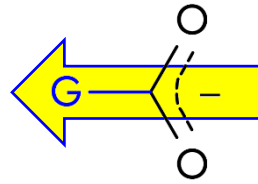
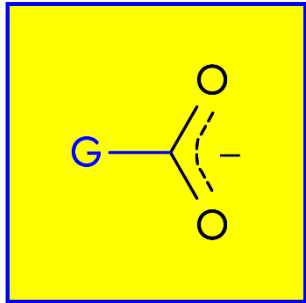


kwas cykloheksanokarboksylowy
 (acyl) cykloheksanokarbonyl
 (ester/sól) cykloheksylokarboksylan (metylu/sodu)
 (amid) cykloheksanokarboksamid

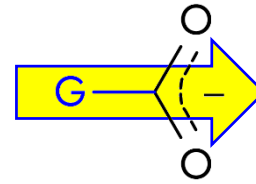
Nmetylopropanamid
Netylo-**N**metylopropanamid
N,Ndimetylopropanamid



Moc kwasów karboksylowych

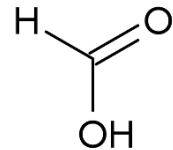


- G odciąga elektrony,
- stabilizuje anion
- zwiększa moc kwasu

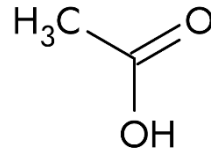


- G uwalnia elektrony,
- destabilizuje anion
- zmniejsza moc kwasu

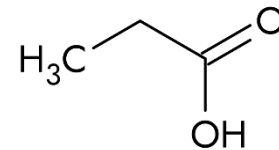
długość łańcucha



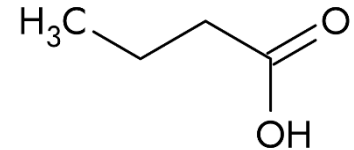
3,75



4,75



4,87

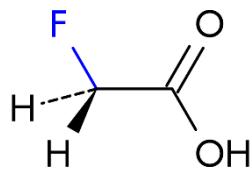


4,82

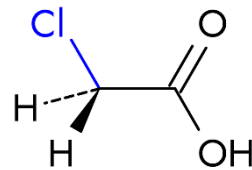
moc kwasu



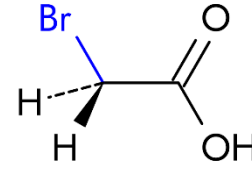
atom halogenu



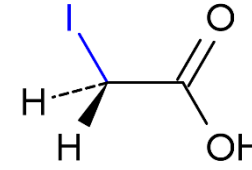
2,58



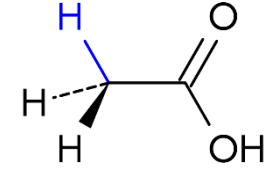
2,86



2,90



3,17



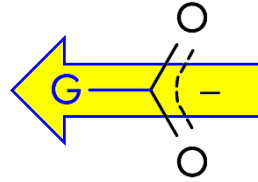
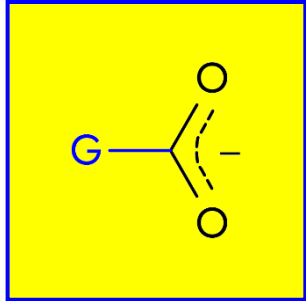
4,75

pKa

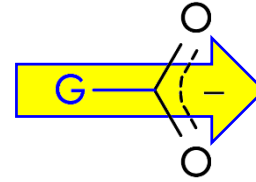
moc kwasu



Moc kwasów karboksylowych

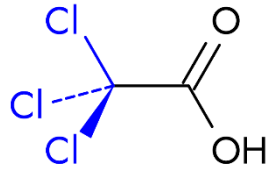


- G odciąga elektrony,
- stabilizuje anion
- zwiększa moc kwasu

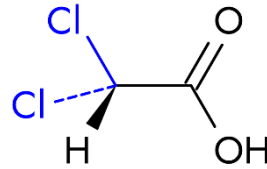


- G uwalnia elektrony,
- destabilizuje anion
- zmniejsza moc kwasu

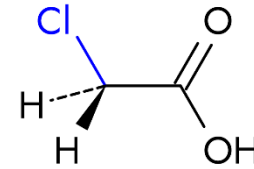
ilość atomów halogenu



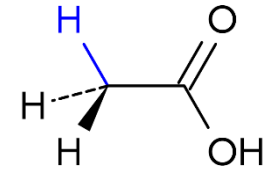
0,63



1,25



2,86

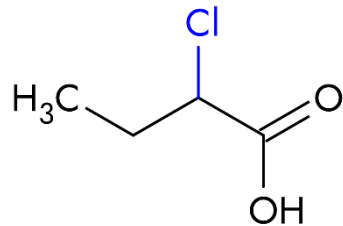


4,75

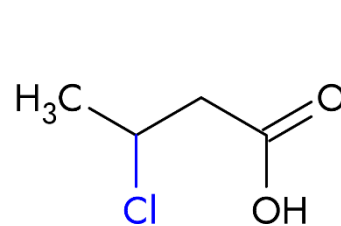
moc kwasu



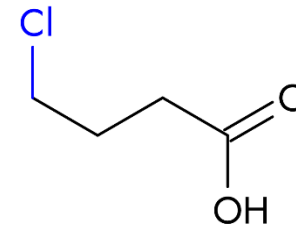
pozycja atomu halogenu



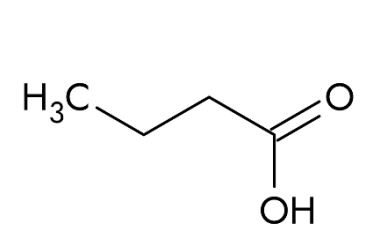
2,85



4,05



4,52

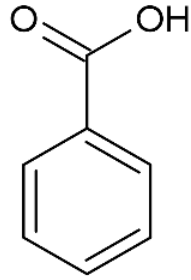


4,82

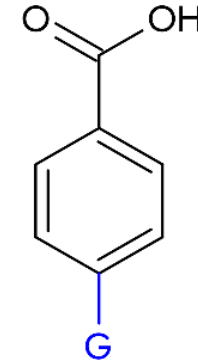
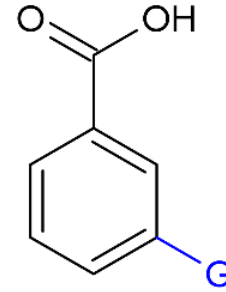
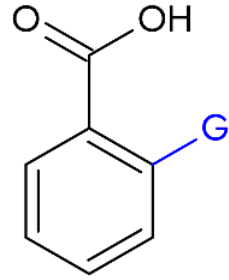
moc kwasu



Moc kwasów karboksylowych



$$K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$$



Podstawniki:

- **aktywujące**: np.: -OH, -NH₂, -OCH₃, itd. - **zmniejszają moc kwasu**,
- **dezaktywujące**: np.: -NO₂, -X, -CN, -SO₃H, -COOH, -CHO, -COR, itd. - **zwiększają moc kwasu**

	Podstawnik	$K_a \cdot 10^5$	Podstawnik	$K_a \cdot 10^5$	Podstawnik	$K_a \cdot 10^5$
dezaktywujące	<i>p</i> -NO ₂	36	<i>m</i> -NO ₂	32	<i>o</i> -NO ₂	670
	<i>p</i> -Cl	10,3	<i>m</i> -Cl	15,1	<i>o</i> -Cl	120
	<i>p</i> -CH ₃	4,2	<i>m</i> -CH ₃	5,4	<i>o</i> -CH ₃	12,4
aktywujące	<i>p</i> -OCH ₃	3,3	<i>m</i> -OCH ₃	8,2	<i>o</i> -OCH ₃	8,2
	<i>p</i> -OH	2,6	<i>m</i> -OH	8,3	<i>o</i> -OH	105
	<i>p</i> -NH ₂	1,4	<i>m</i> -NH ₂	1,9	<i>o</i> -NH ₂	1,6

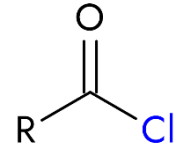
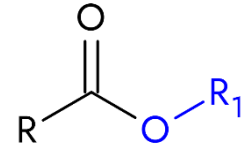
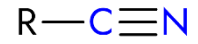
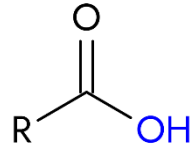
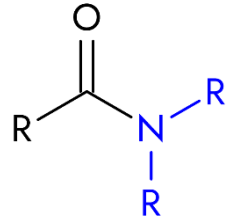
w pozycji *para* (-OH, -OCH₃):

- uwalniają elektrony - spadek kwasowości;
- dominuje efekt mezomeryczny nad indukcyjnym

w pozycji *meta* (-OH, -OCH₃):

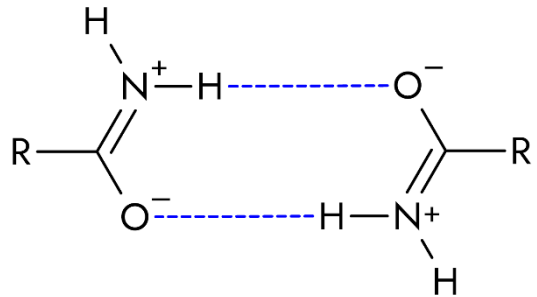
- odciągają elektrony – wzrost kwasowości;
- efekt indukcyjny dominuje nad mezomerycznym

Właściwości fizyczne

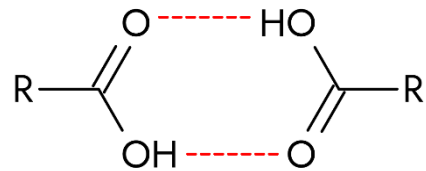


temperatura wrzenia

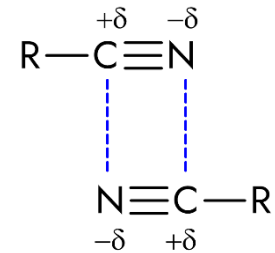
wzrost siły oddziaływania międzycząsteczkowego



oddziaływania
dipol-dipol
(+/-)

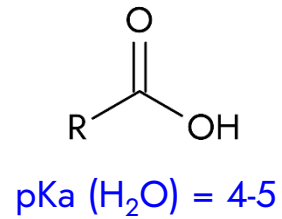


wiązania
wodorowe

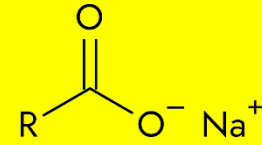


oddziaływania
dipol-dipol
(+δ/-δ)

Reakcje kwasów karboksylowych z zasadami



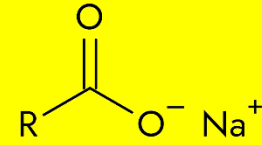
+ NaOH



+ H₂O

pKa (H₂O) = 15,5

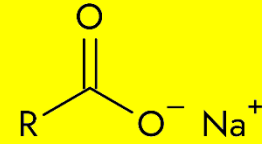
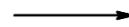
+ NaHCO₃



+ H₂O + CO₂

pKa₁ (H₂CO₃) = 15,5

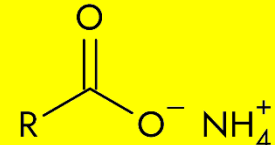
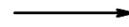
+ Na₂CO₃



+ NaHCO₃

pKa₂ (H₂CO₃) = 15,5

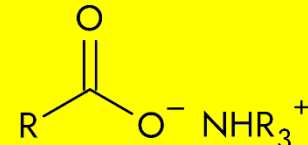
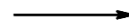
+ NH₃



+ H₂O

pKa (NH₄⁺) = 15,5

+ NR₃

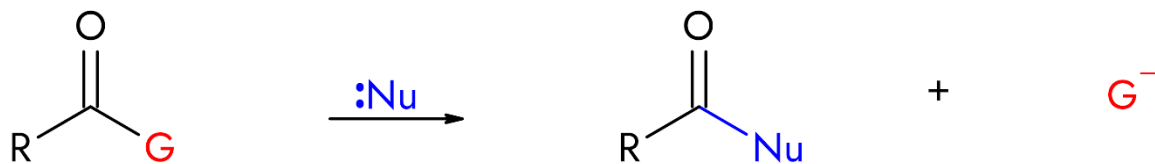


+ H₂O

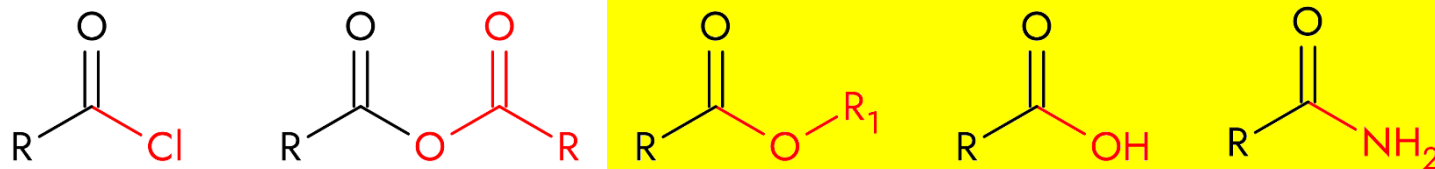
pKa (HNR₃⁺) = 15,5

Reakcje zachodzące poza
karbonylowym atomem C!

Względna reaktywność kwasów karboksylowych i ich pochodnych

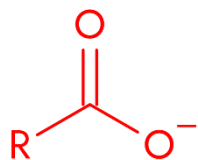


reakcja addycji-eliminacji,
obowiązuje reguła:
im słabsza zasada tym łatwiej odchodzi!



Grupa odchodząca

Cl^-



R_1O^-

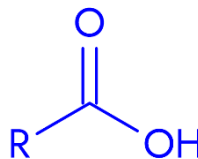
OH^-

NH_2^-

R_1O^- , OH^- , NH_2^-
to zbyt mocne zasady

Sprzężony kwas

HCl



R_1OH

H_2O

NH_3

Aby reakcja zachodziła
potrzebne jest obniżenie
zasadowości grupy
odchodzącej

pKa

-7

~5

~15

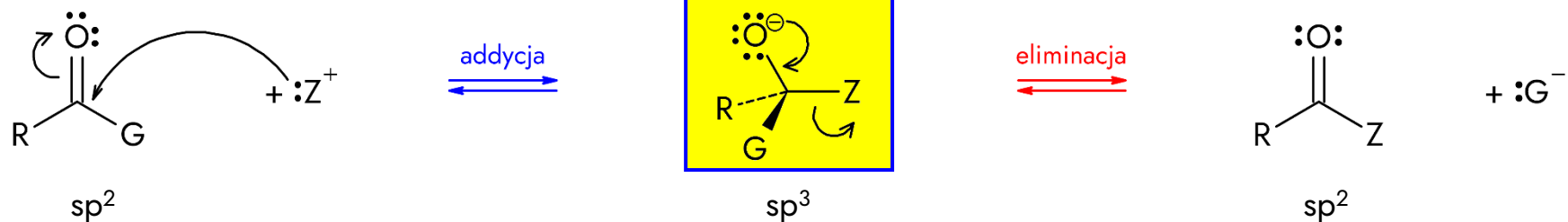
15,5

34

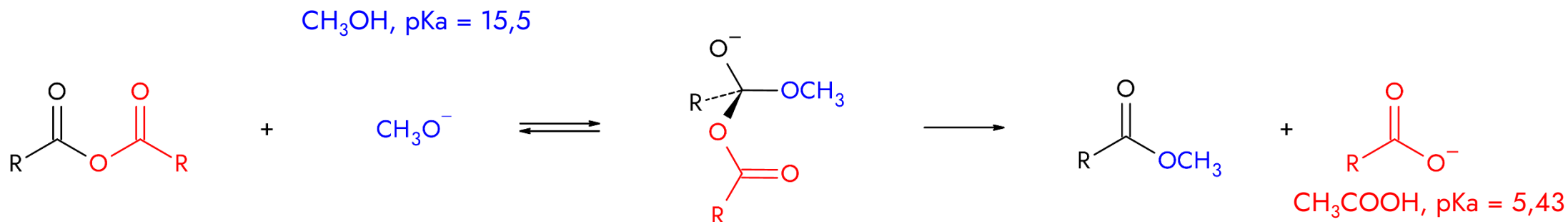
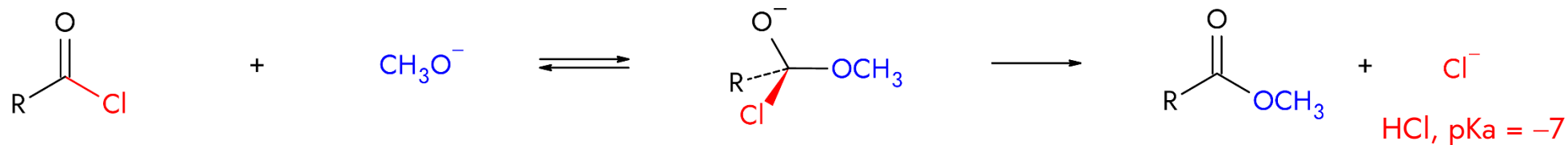
Podatność grupy
odchodzącej na podstawienie



Wzajemne przekształcanie kwasów karboksylowych i ich pochodnych - reakcja substytucji acylowej (addycji-eliminacji)

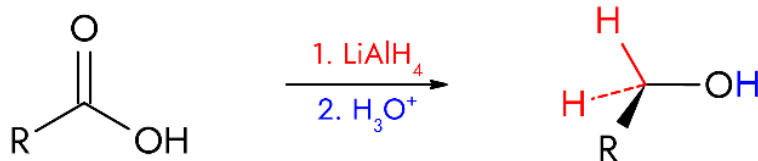


względna zasadowość	zasada odchodząca	spodziewany przebieg reakcji
$Z^- > G^-$	G^-	produkt
$Z^- \sim G^-$	Z^- i G^-	mieszanina substrat/produkt
$Z^- < G^-$	Z^-	Substrat (objaw makroskopowy, reakcja nie zachodzi)

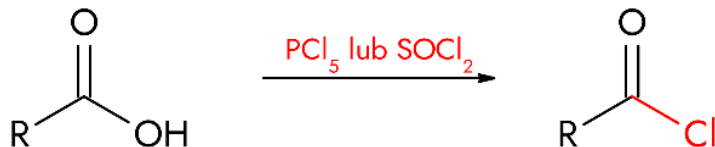


Reakcje kwasów karboksylowych

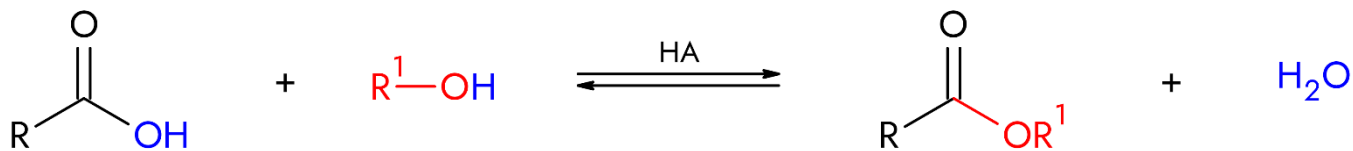
Redukcja



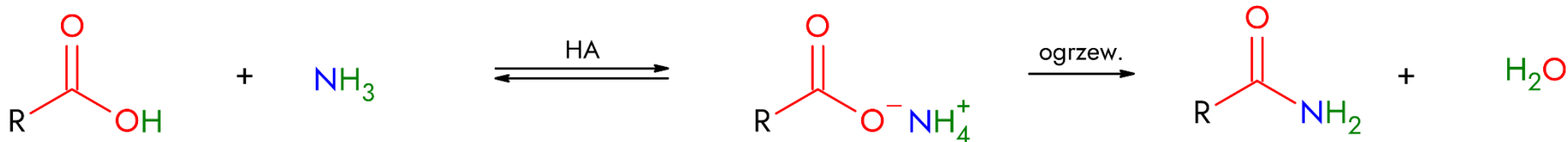
Konwersja do chlorków acylu



Konwersja do estrów

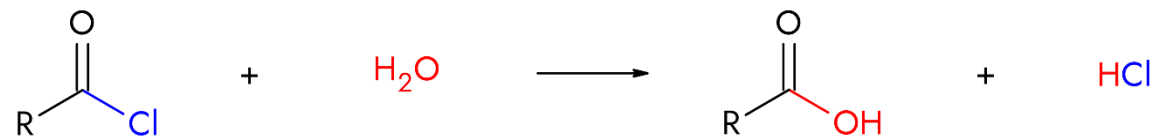


Konwersja do amidów

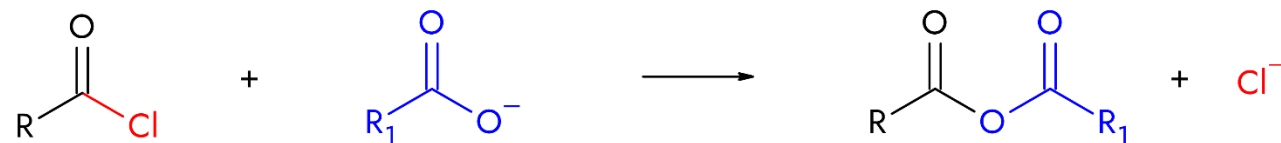


Reakcje chlorków kwasowych

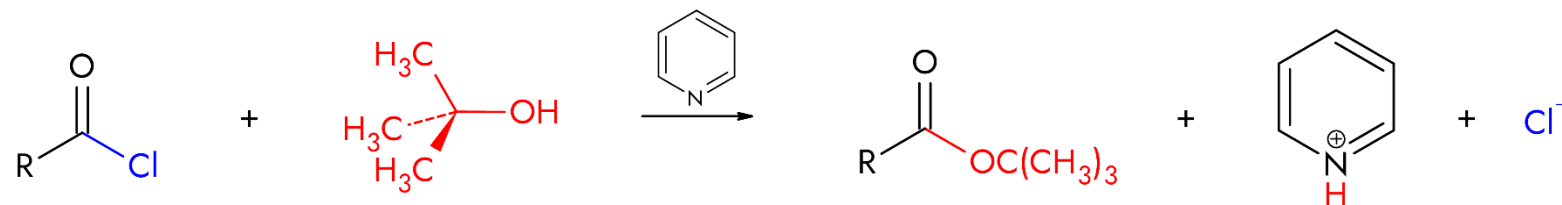
konwersja (hydroliza) do kwasów



konwersja do bezwodników

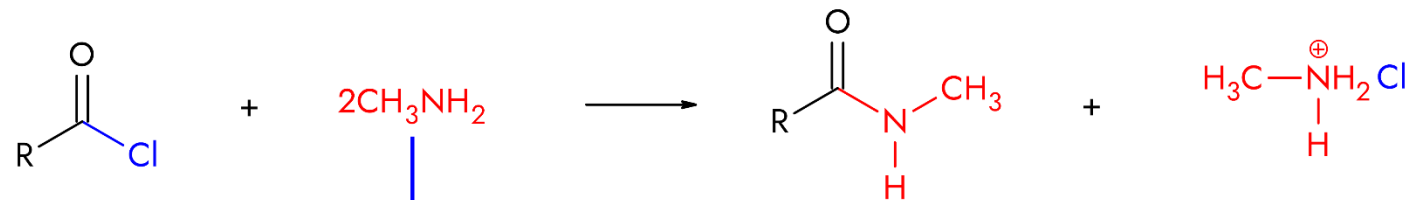


konwersja (alkoholiza) do estrów



w praktyce stosowana do otrzymywania estrów alkoholi 3° i fenoli,

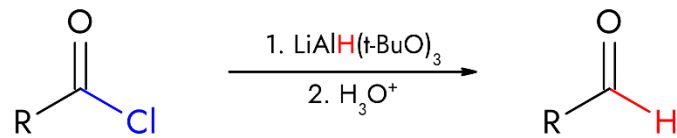
konwersja do amidów



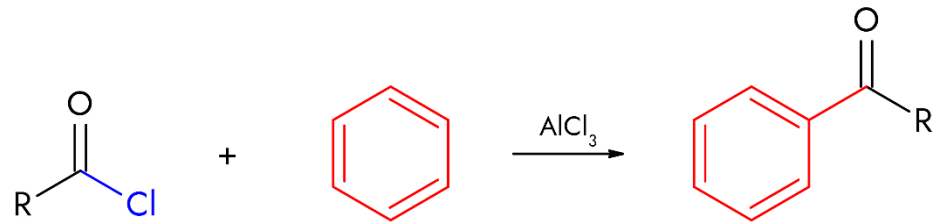
1 mol w roli reagenta, 1 mol w roli zasady do wiązania HCl

Reakcje chlorków kwasowych

konwersja do aldehydów



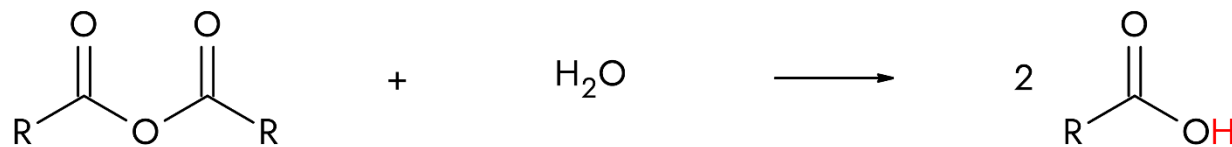
konwersja do ketonów



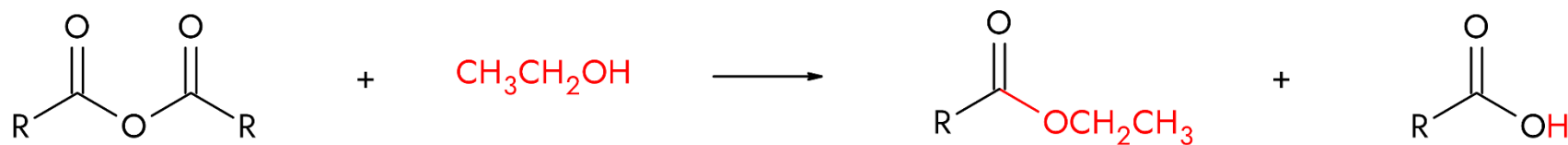
acylowanie Friedla-Craftsa

Reakcje bezwodników kwasowych

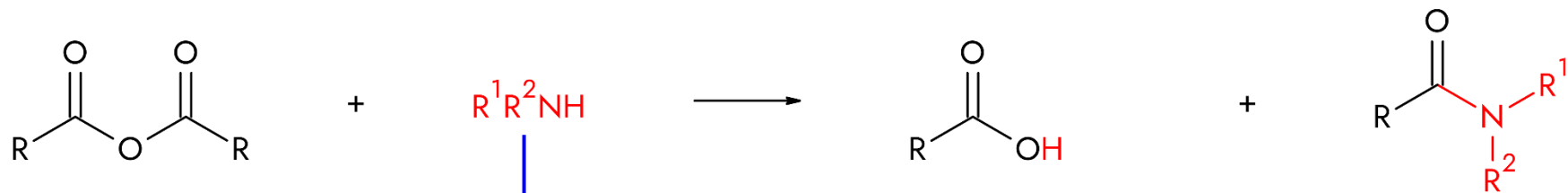
konwersja (hydroliza) do kwasów



konwersja do estrów

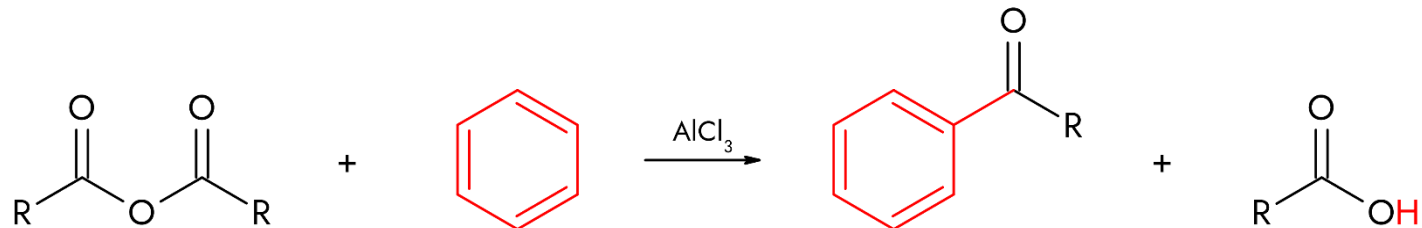


konwersja do amidów



R¹ i/lub R² mogą być H

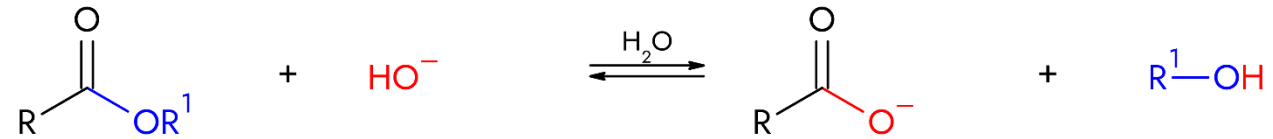
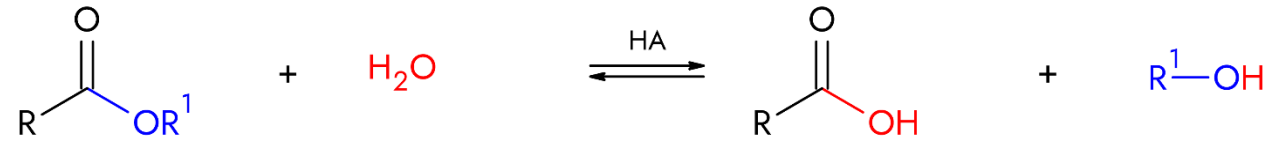
konwersja do ketonów arylowych



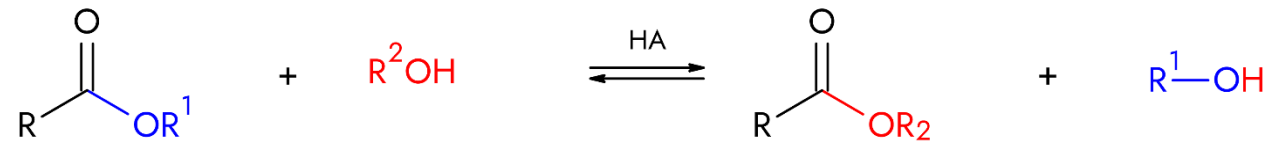
acylowanie Friedla-Craftsa

Reakcje estrów

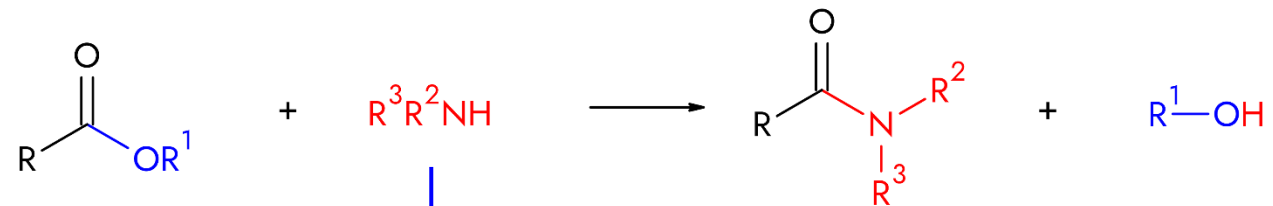
konwersja (hydroliza) do kwasów



konwersja do innych estrów
(transestryfikacja)



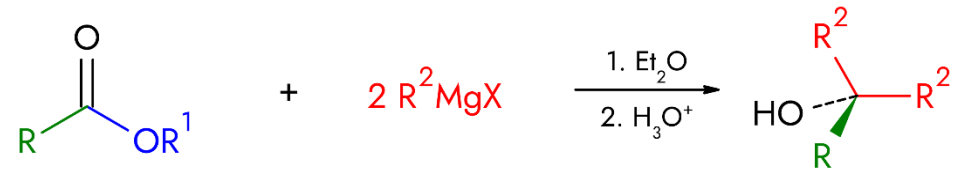
konwersja do amidów



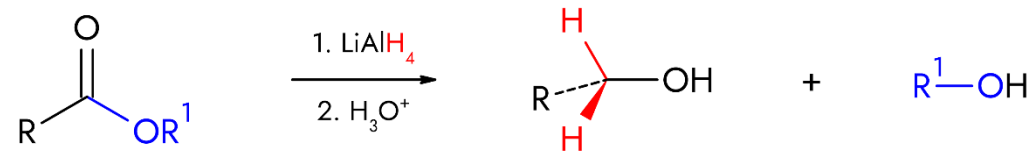
R¹ i/lub R² mogą być H

Reakcje estrów

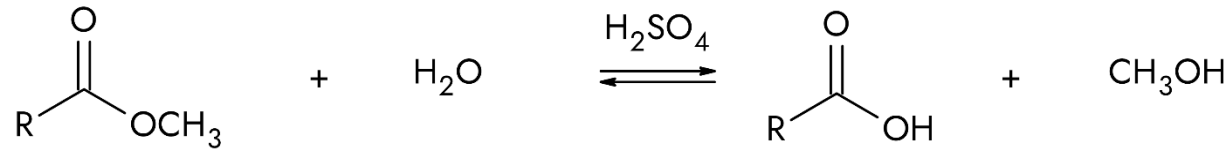
reakcja z odczynnikiem Grignarda



redukcja

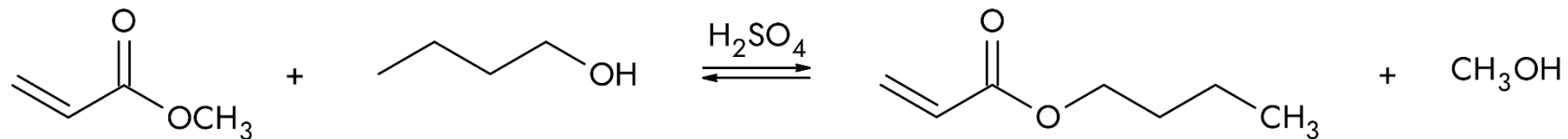


Reakcje estrów



podatność na hydrolizę, wyjaśnienie na podstawie mechanizmu reakcji addycji-eliminacji

ester	grupa odchodząca (zasada)	sprężony kwas	pKa (moc. sprzężonego kwasu)	moc zasady	reaktywność estru
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}_2^+$	-5		
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_2^+$	-6,4		



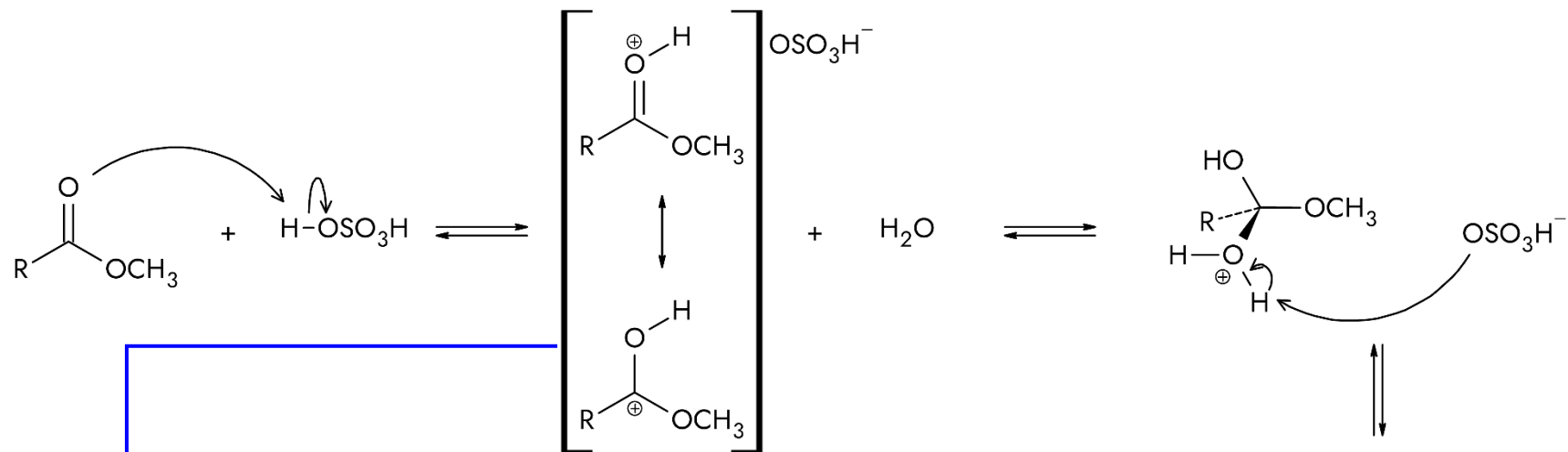
ester E1

alkohol A2

ester E2
wyżej wrzący niż E1

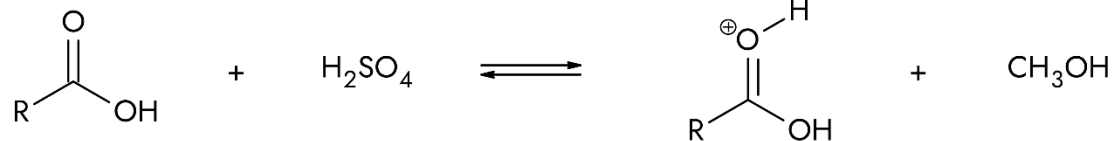
alkohol A1
niżej wrzący niż A2

Mechanizm hydrolizy w warunkach kwasowych



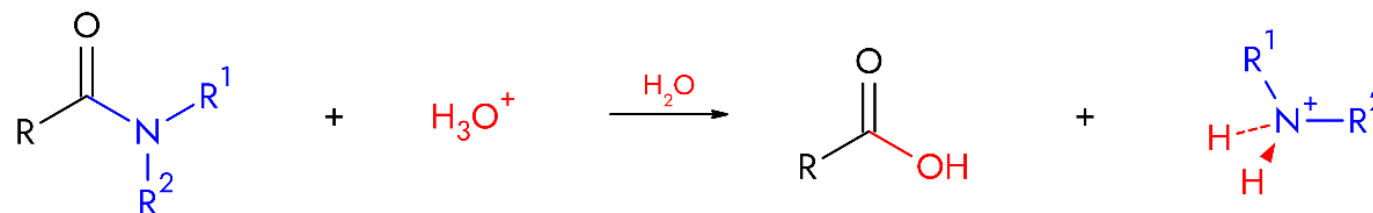
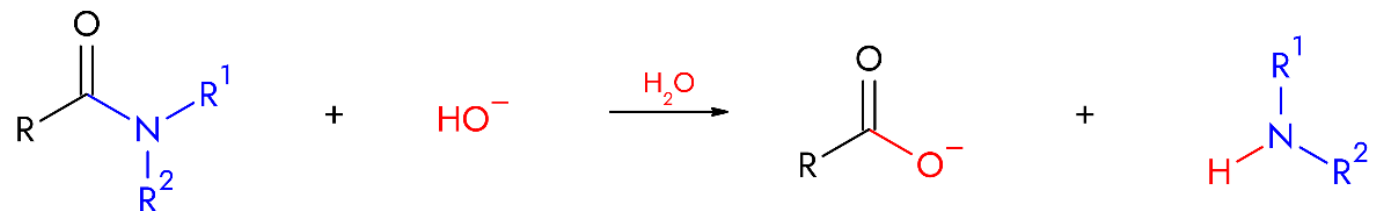
kwas zwiększa podatność
estru na przyłączenie nukleofila

kwas zwiększa podatność
grupy odchodzącej na odejście

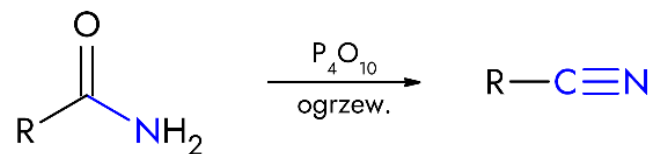


Reakcje amidów

konwersja (hydroliza) do
anionu karboksylanowego
lub kwasu karboksylowego

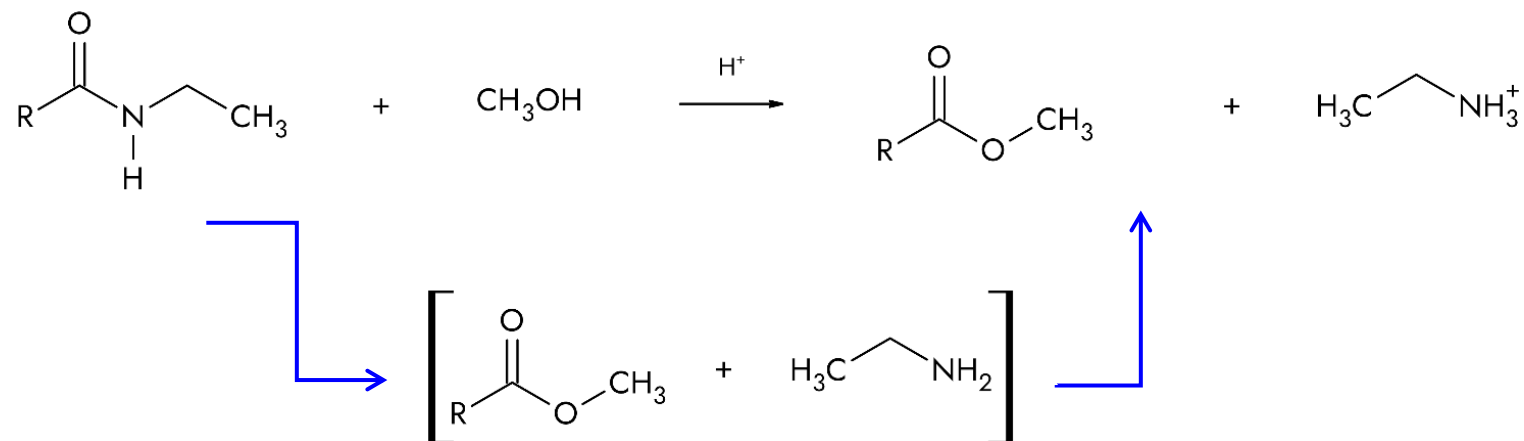


konwersja do nitryli

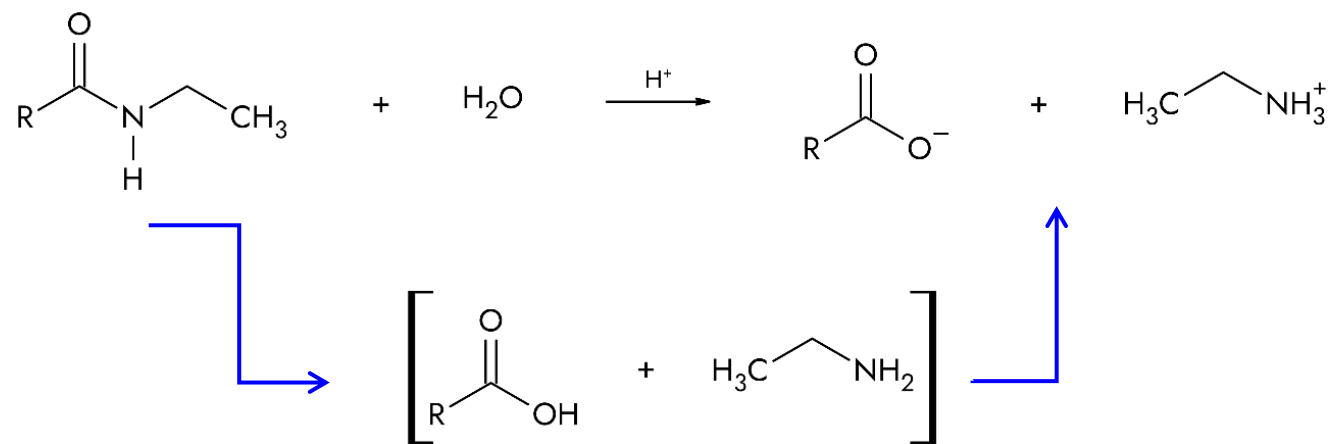


Reakcje amidów

konwersja do estrów

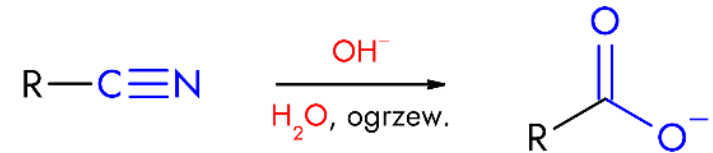
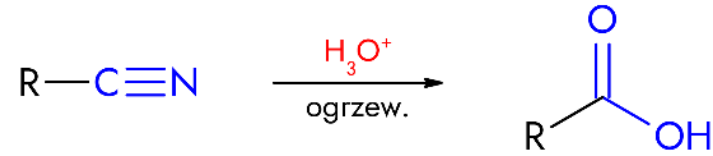


konwersja do soli amoniowych



Reakcje nitryli

konwersja (hydroliza) do
anionu karboksylanowego
lub kwasu karboksylowego



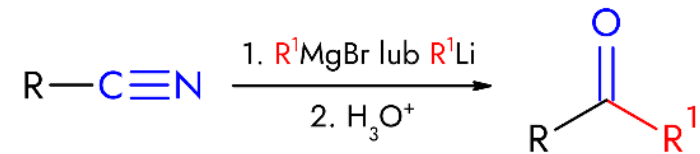
Przykłady nazewnictwa:

$\text{CH}_3\text{-CN}$: acetonitryl, cyjanek metylu

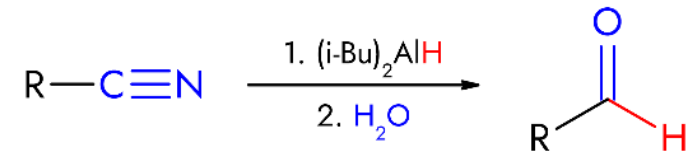
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CN}$: propionitryl, cyjanek etylu

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$: butyroponitryl, cyjanek propylu

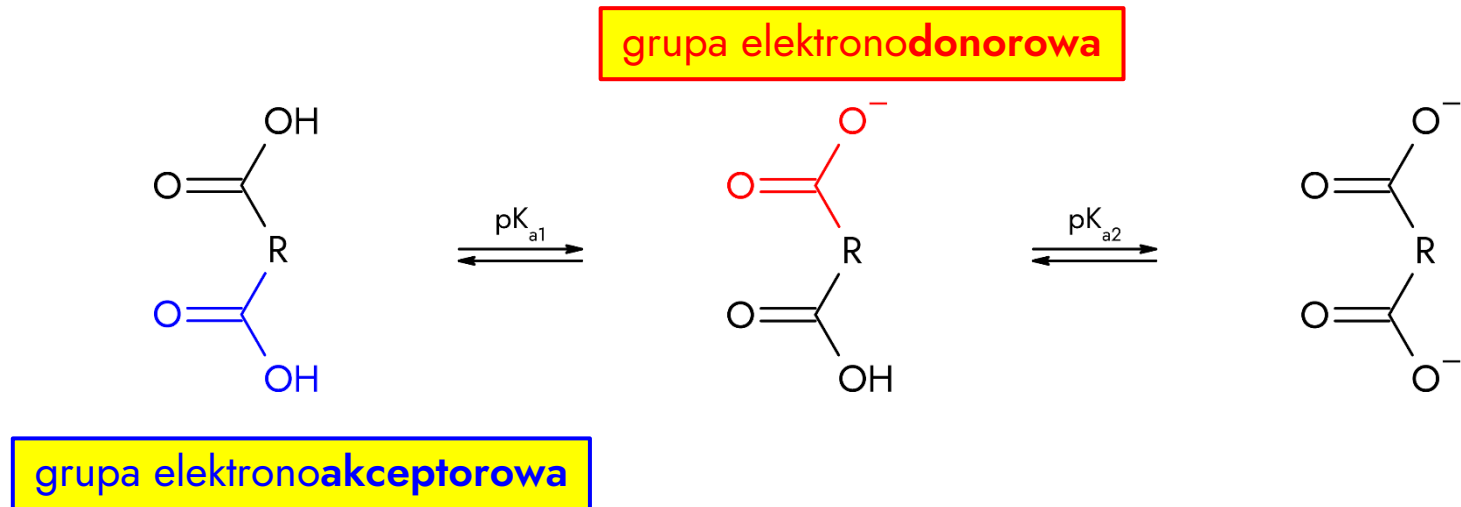
konwersja do ketonu za pomocą
odczynnika Grignarda lub
związku liteoorganicznego



konwersja do aldehydu za pomocą
 $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ - DIBAL-H



Kwasy dikarboksylowe

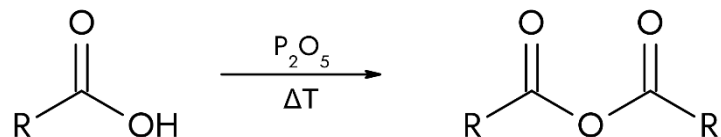


		pK _{a1}	pK _{a2}		pK
szczawiowy	HOOC-COOH	1,27	4,27	H-COOH	3,68
malonowy	HOOC-CH ₂ -COOH	2,86	5,70	H-CH ₂ -COOH	4,74
burstynowy	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,21	5,64	H-CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,85
glutarowy	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,34	5,27	H-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,80

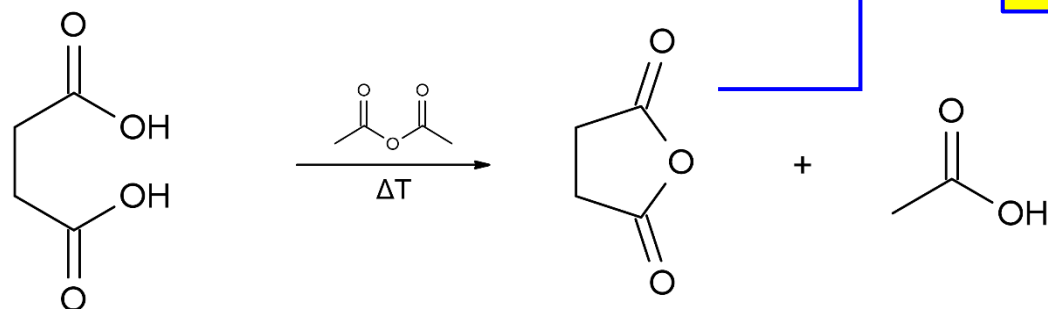
$$pK_{a1} < pK < pK_{a2}$$

Odwadnianie kwasów karboksylowych

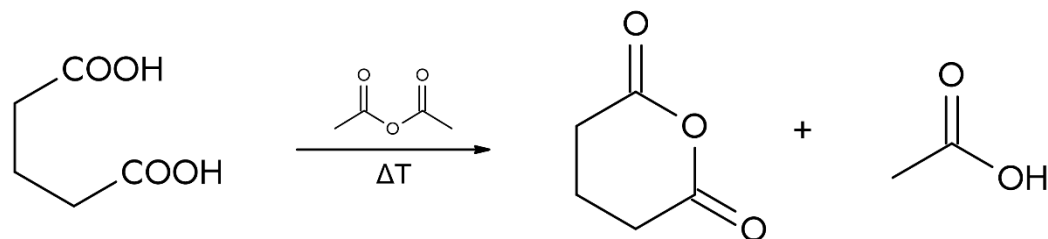
kwasów monokarboksylowych



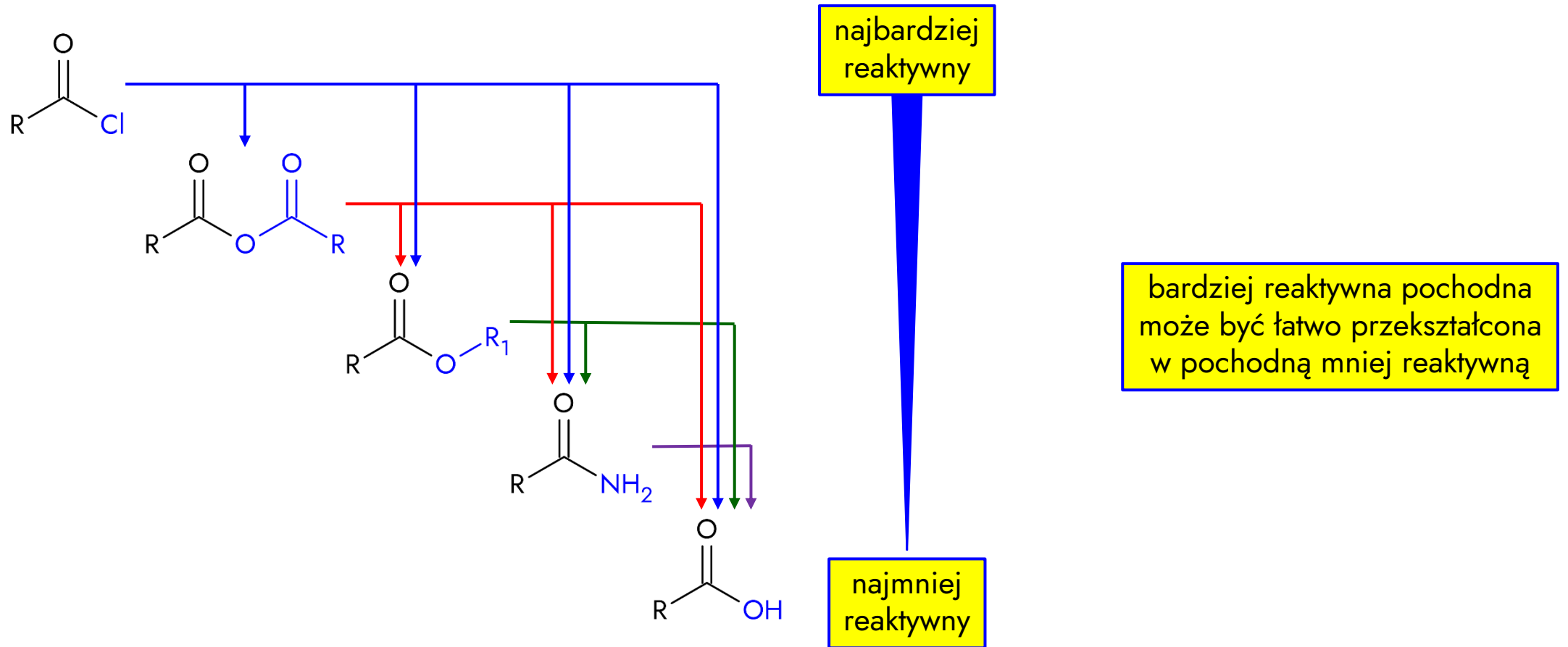
kwasów dikarboksylowych



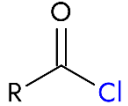
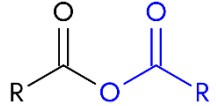
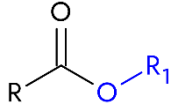
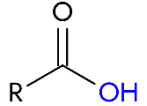
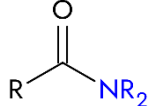
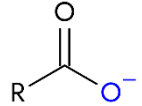
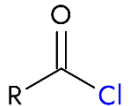
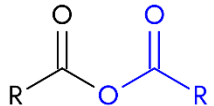
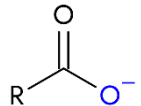
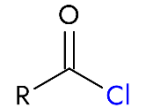
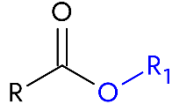
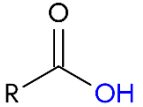
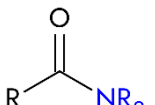
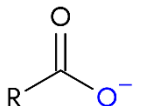
pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień



Wzajemne przekształcanie kwasów karboksylowych i ich pochodnych



Względna reaktywność kwasów karboksylowych i ich pochodnych

Substrat → Produkt ↓							$R-C\equiv N$
	X			$SOCl_2$ $POCl_3$		$SOCl_2$	
		X		$SOCl_2$ $POCl_3$ $[CH_3C(O)]_2O$			
	ROH, NR_3 Uwaga 1	ROH/H^+	X	ROH/H^+	ROH/H^+ Uwaga 2		H_2O/H^+
	H_2O	H_2O	H_2O/H^+	X	H_2O/H^+	H_2O/H^+	
	$2 NHR_2$	$2 NHR_2$	$2 NHR_2$	1. NHR_2 2. ΔT	X		
	OH^-	OH^-	OH^-		OH^-	X	OH^-