

# Reakcje kwasów karboksylowych i ich pochodnych

## Reakcja addycji-eliminacji



KATEDRA  
CHEMII

dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

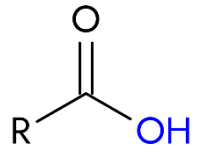
Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych

Akademia Tarnowska

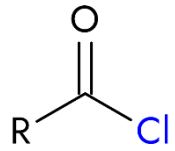
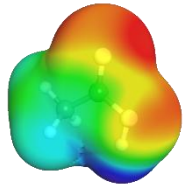
mail: [p\\_niemiec@atar.edu.pl](mailto:p_niemiec@atar.edu.pl)

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

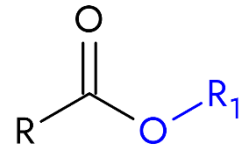
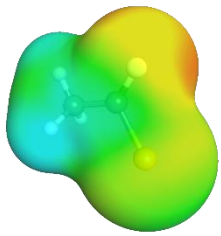
# Kwasy karboksylowe i ich pochodne



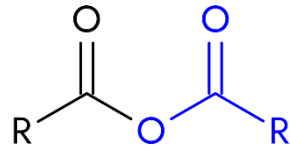
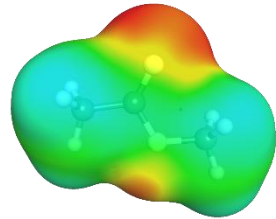
kwasy karboksylowy



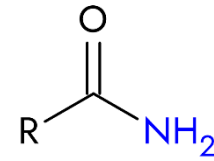
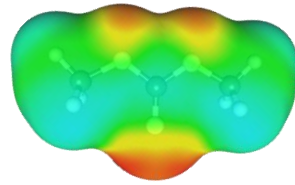
chlorek karboksylowy



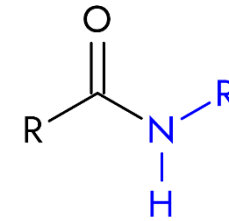
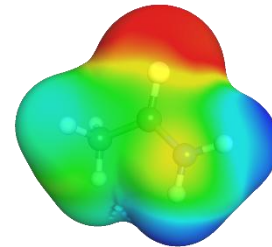
ester



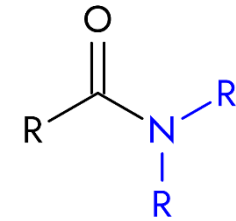
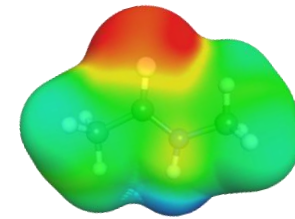
bezwodnik karboksylowy



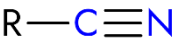
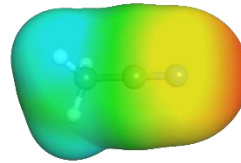
amid 1°



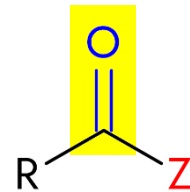
amid 2°



amid 3°

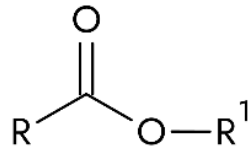
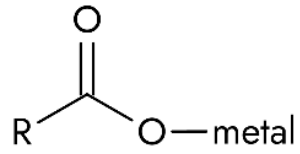


nitryl

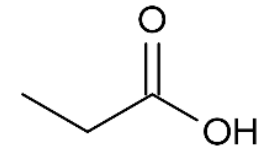


Z - atom (O, N lub Cl)  
o elektroujemności większej niż. at. C

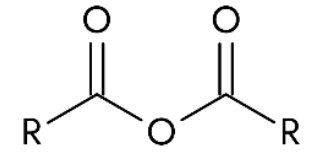
# Nazewnictwo pochodnych kwasów karboksylowych



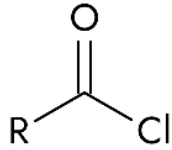
wymiana „-owy” na **-an** lub **-ian**  
 propanian sodu/metylu  
 propionian sodu/metylu



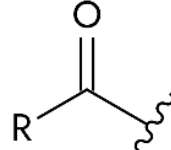
kwas propanowy  
 propionowy



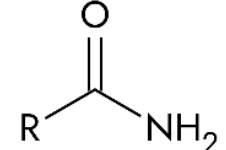
wymiana „kwas” na **bezwodnik**  
 propanowy  
 propionowy



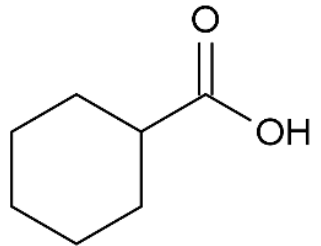
chlorek **-yl**u lub **-oil**u  
 propanoilu  
 propionylu



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

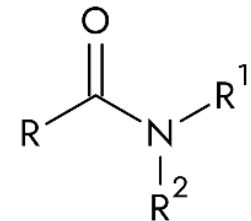


wymiana **-yl** lub **-oil** na amid  
 propanoamid  
 propionoamid

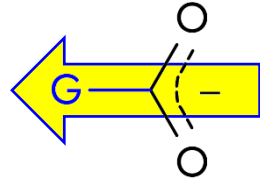
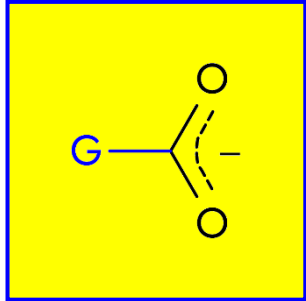


kwas cykloheksanokarboksylowy  
 (acyl) cykloheksanokarbonyl  
 (ester/sól) cykloheksylokarboksylan (metylu/sodu)  
 (amid) cykloheksanokarboksyamid

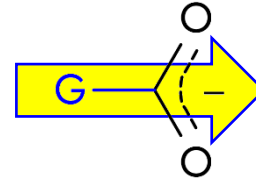
**N**-metylopropanamid  
**N**-etylo-**N**-metylopropanamid  
**N,N**-dimetylopropanamid



# Moc kwasów karboksylowych

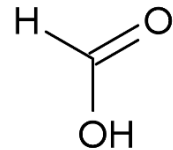


- G odciąga elektrony,
- stabilizuje anion
- zwiększa moc kwasu

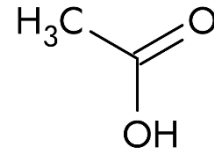


- G uwalnia elektrony,
- destabilizuje anion
- zmniejsza moc kwasu

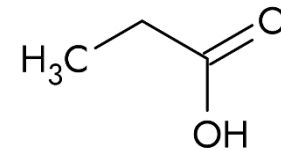
długość łańcucha



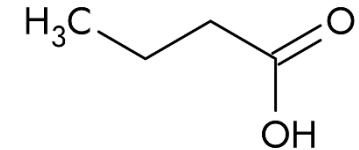
3,75



4,75



4,87

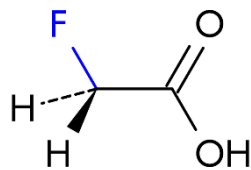


4,82

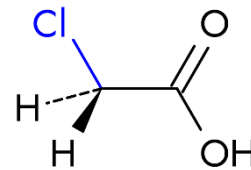
moc kwasu



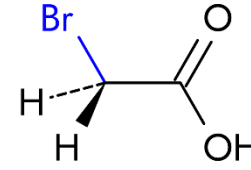
atom halogenu



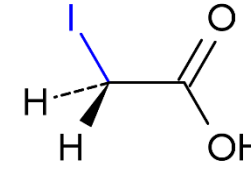
2,58



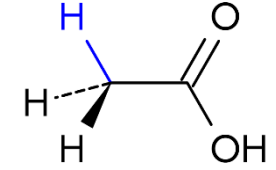
2,86



2,90



3,17



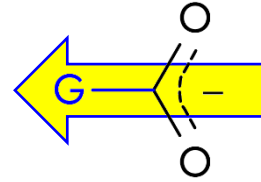
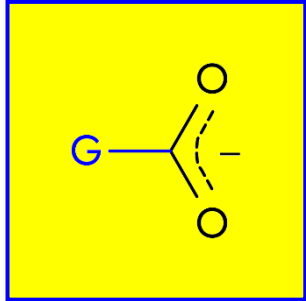
4,75

pKa

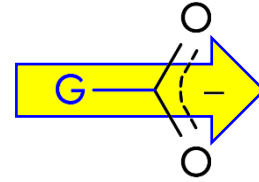
moc kwasu



# Moc kwasów karboksylowych

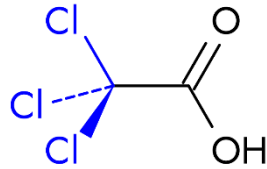


- G odciąga elektrony,
- stabilizuje anion
- zwiększa moc kwasu

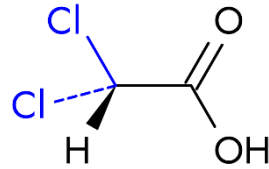


- G uwalnia elektrony,
- destabilizuje anion
- zmniejsza moc kwasu

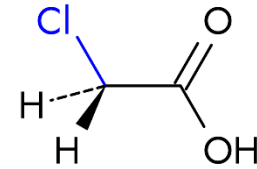
ilość atomów halogenu



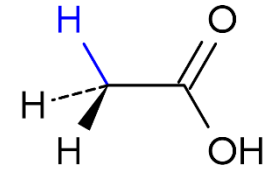
0,63



1,25



2,86

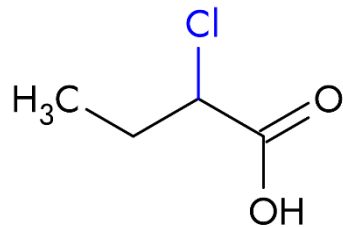


4,75

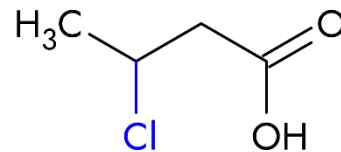
moc kwasu



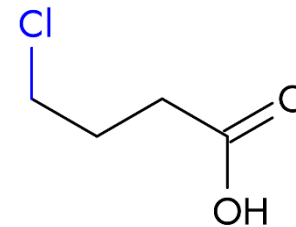
pozycja atomu halogenu



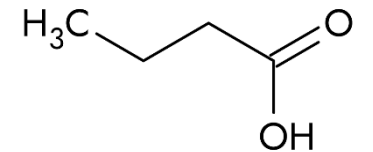
2,85



4,05



4,52

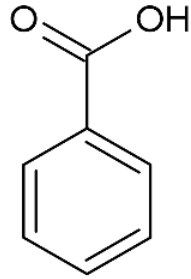


4,82

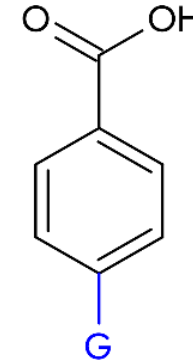
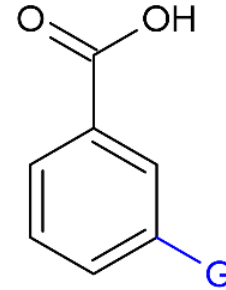
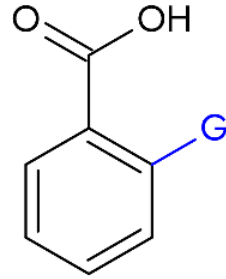
moc kwasu



# Moc kwasów karboksylowych



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



Podstawniki:

- **aktywujące**: np.: -OH, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, itd. - **zmniejszają moc kwasu**,
- **dezaktywujące**: np.: -NO<sub>2</sub>, -X, -CN, -SO<sub>3</sub>H, -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 <sub>2</sub>	36	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	32	<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	670
	<i>p</i> -Cl	10,3	<i>m</i> -Cl	15,1	<i>o</i> -Cl	120
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	4,2	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	5,4	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	12,4
aktywujące	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	3,3	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	8,2	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	8,2
	<i>p</i> -OH	2,6	<i>m</i> -OH	8,3	<i>o</i> -OH	105
	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	1,4	<i>m</i> -NH <sub>2</sub>	1,9	<i>o</i> -NH <sub>2</sub>	1,6

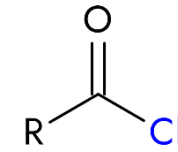
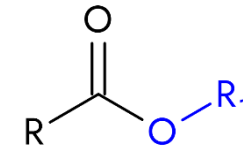
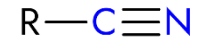
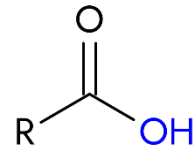
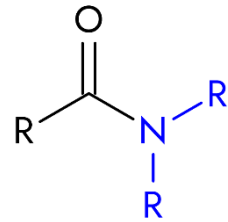
w pozycji *para* (-OH, -OCH<sub>3</sub>):

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

w pozycji *meta* (-OH, -OCH<sub>3</sub>):

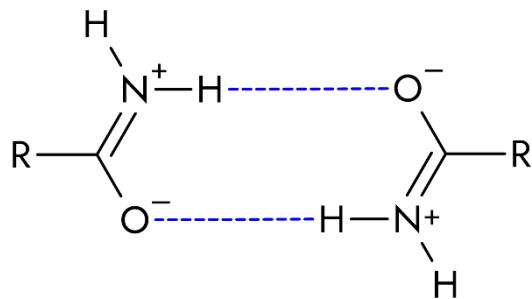
- odciągają elektrony – wzrost kwasowości;
- efekt indukcyjny dominuje nad mezomerycznym

# Właściwości fizyczne

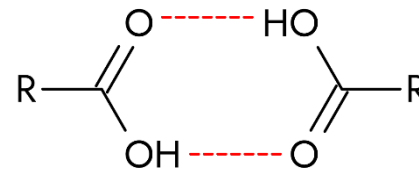


temperatura wrzenia

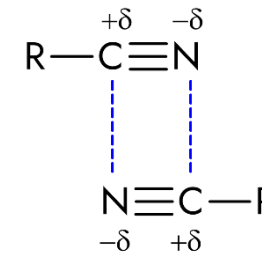
wzrost siły oddziaływania międzycząsteczkowego



oddziaływania  
dipol-dipol  
(+/-)

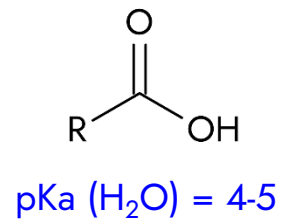


wiązania  
wodorowe

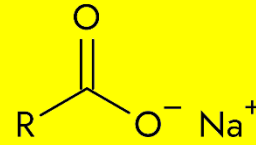


oddziaływania  
dipol-dipol  
(+δ/-δ)

# Reakcje kwasów karboksylowych z zasadami



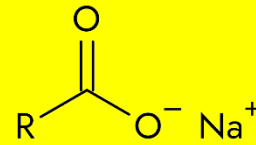
+ NaOH



+ H<sub>2</sub>O

pKa (H<sub>2</sub>O) = 15,5

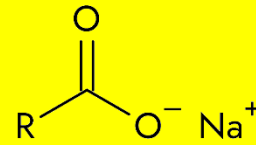
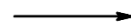
+ NaHCO<sub>3</sub>



+ H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>

pKa<sub>1</sub> (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = 15,5

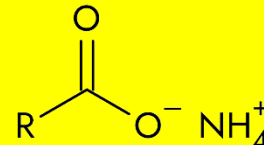
+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



+ NaHCO<sub>3</sub>

pKa<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = 15,5

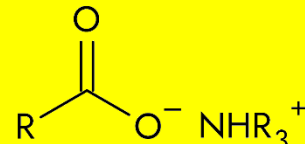
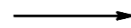
+ NH<sub>3</sub>



+ H<sub>2</sub>O

pKa (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) = 15,5

+ NR<sub>3</sub>

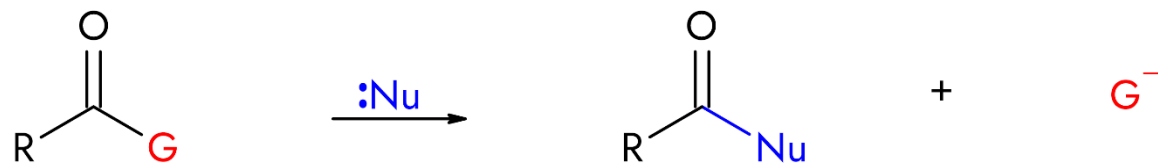


+ H<sub>2</sub>O

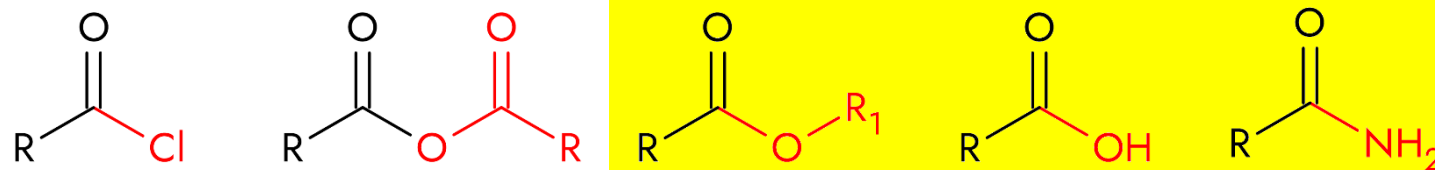
pKa (HNR<sub>3</sub><sup>+</sup>) = 15,5

Reakcje zachodzące poza  
karbonylowym atomem C!

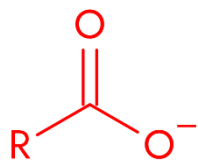
# Względna reaktywność kwasów karboksylowych i ich pochodnych



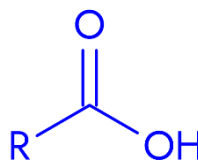
reakcja addycji-eliminacji,  
obowiązuje reguła:  
im słabsza zasada tym łatwiej odchodzi!



Grupa odchodząca



Sprzężony kwas



pKa

-7

~5

~15

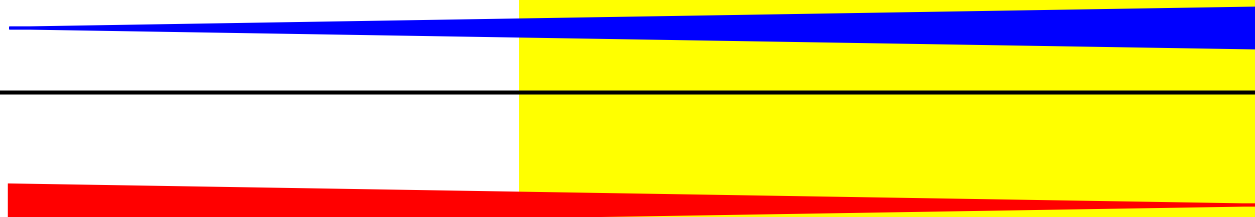
15,5

34

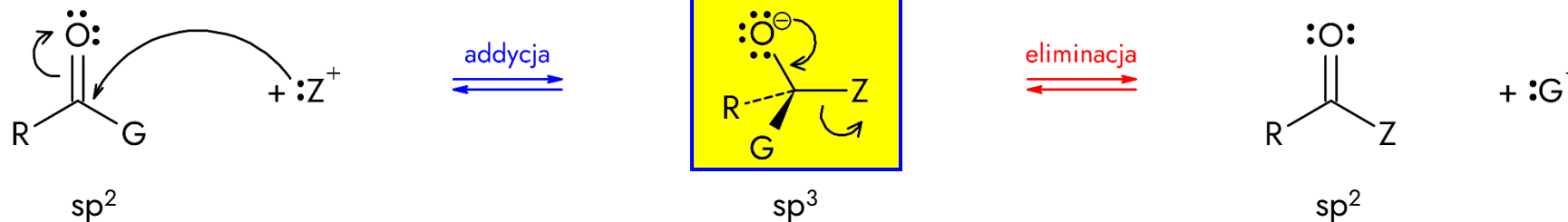
$R_1O^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_2^-$   
to zbyt mocne zasady

Aby reakcja zachodziła  
potrzebne jest obniżenie  
zasadowości grupy  
odchodzącej

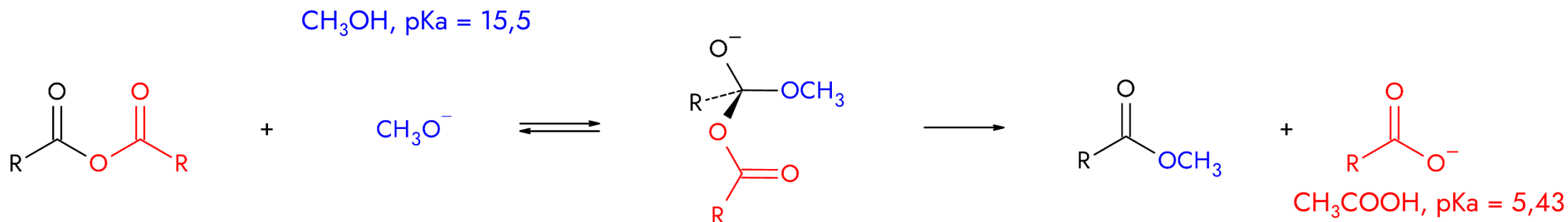
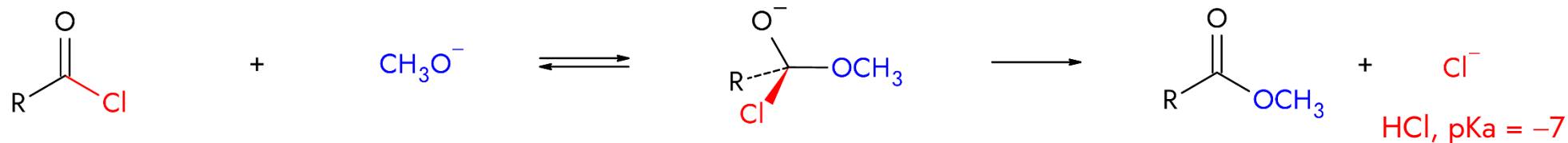
Podatność grupy  
odchodzącej na podstawienie



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

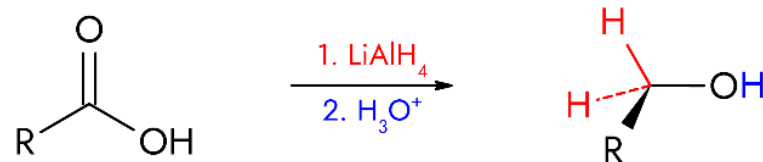


względna zasadowość	zasada odchodząca	spodziewany przebieg reakcji
$Z^- > G^-$	$G^-$	produkt
$Z^- \sim G^-$	$Z^-$ i $G^-$	mieszanina substrat/produkt
$Z^- < G^-$	$Z^-$	Substrat (objaw makroskopowy, reakcja nie zachodzi)

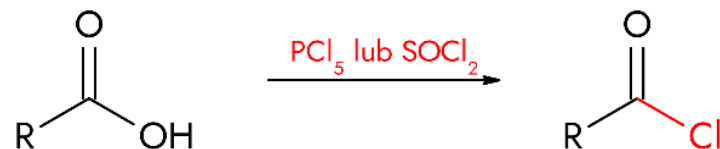


# Reakcje kwasów karboksylowych

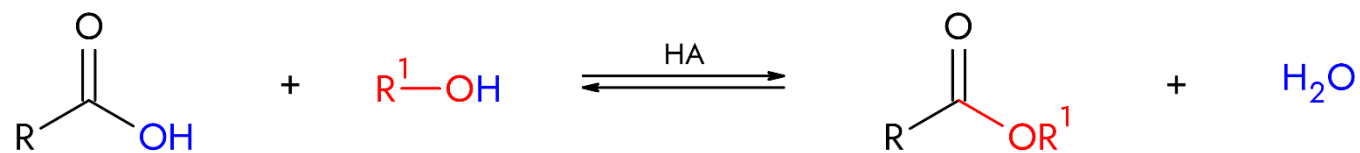
Redukcja



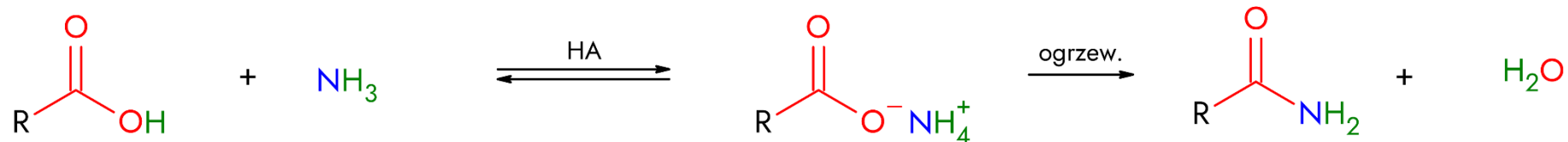
Konwersja do chlorków acylu



Konwersja do estrów



Konwersja do amidów

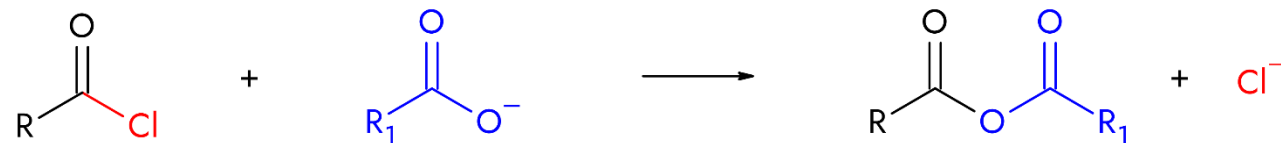


# Reakcje chlorków kwasowych

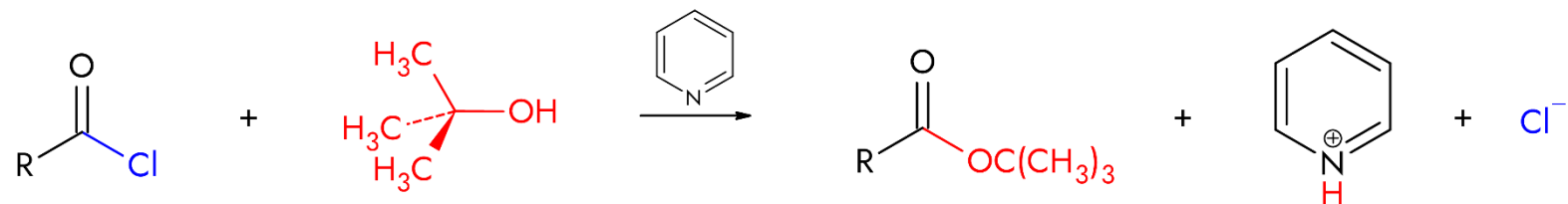
konwersja (hydroliza) do kwasów



konwersja do bezwodników

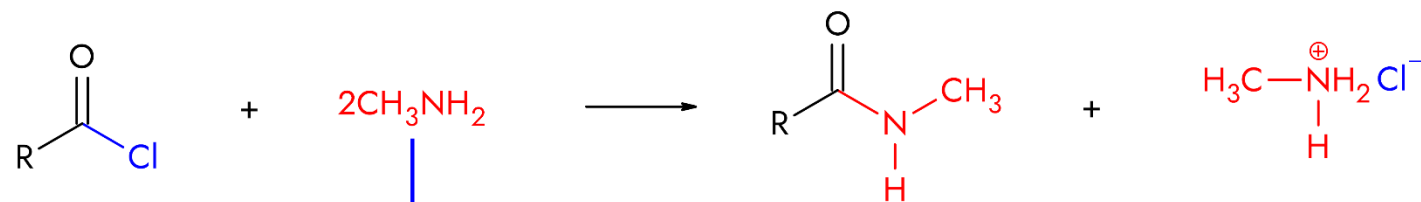


konwersja (alkoholiza) do estrów



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

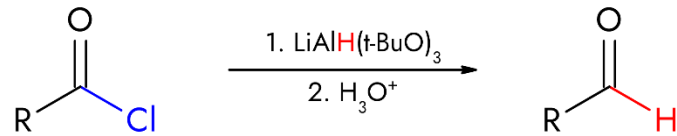
konwersja do amidów



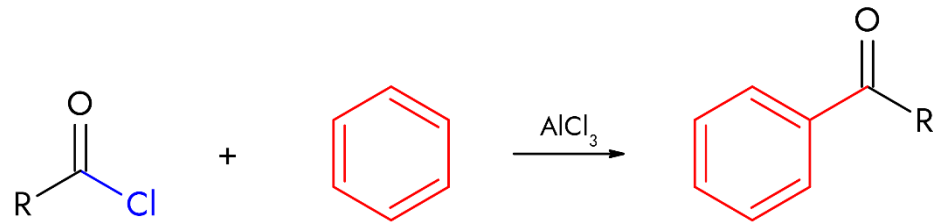
1 mol w roli reagenta, 1 mol w roli zasady do wiązania HCl

# Reakcje chlorków kwasowych

konwersja do aldehydów



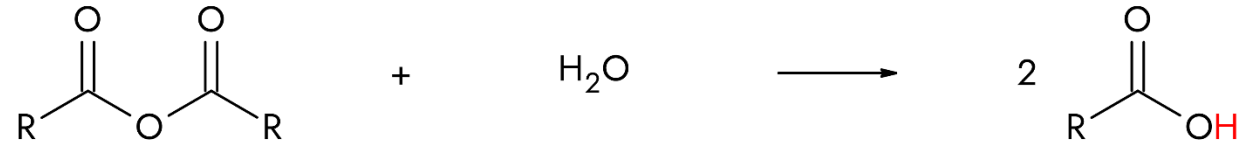
konwersja do ketonów



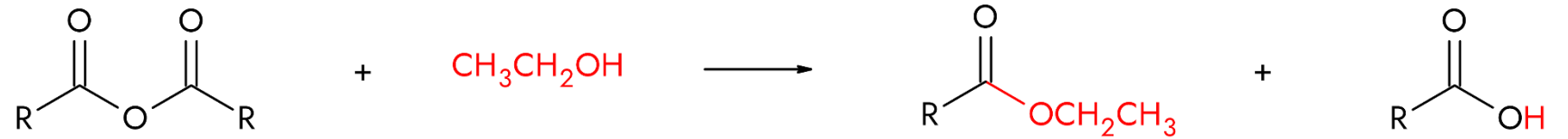
acylowanie Friedla-Craftsa

# Reakcje bezwodników kwasowych

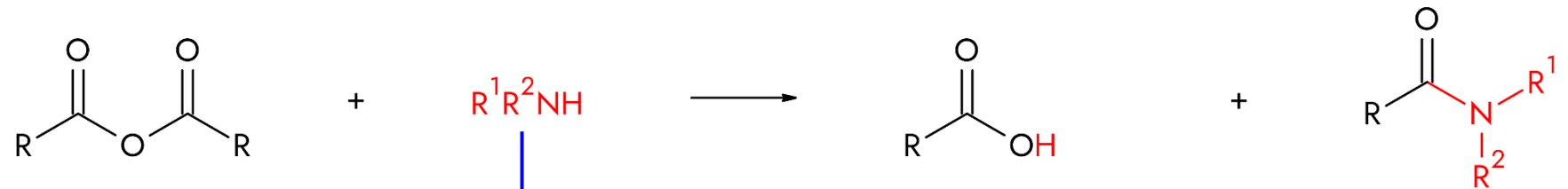
konwersja (hydroliza) do kwasów



konwersja do estrów

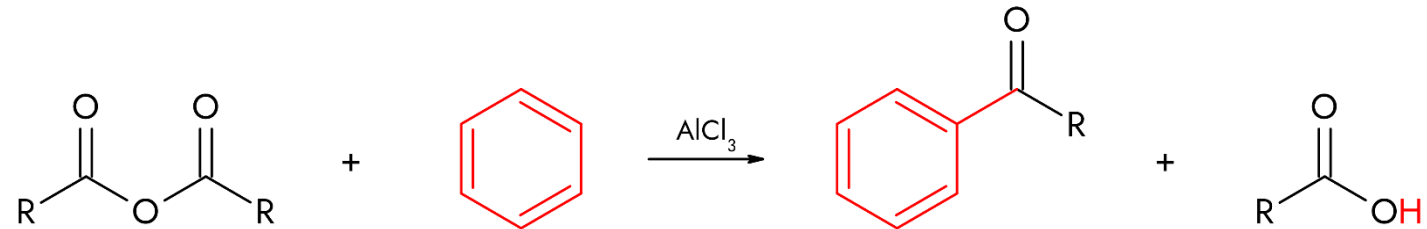


konwersja do amidów



R<sup>1</sup> i/lub R<sup>2</sup> mogą być H

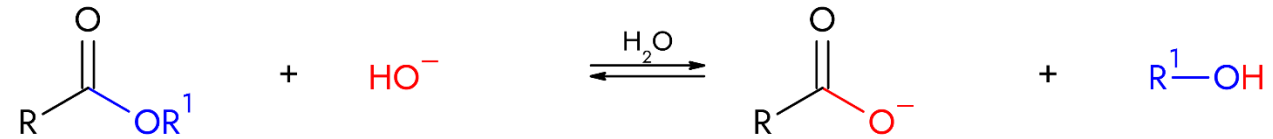
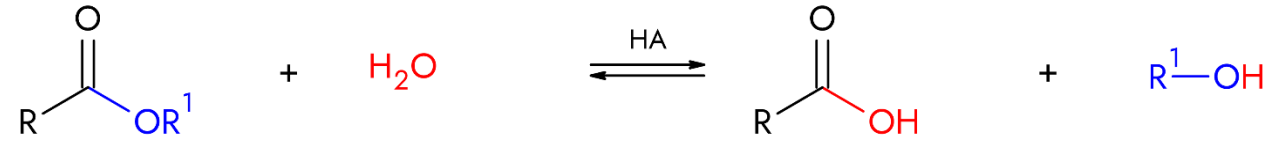
konwersja do ketonów arylowych



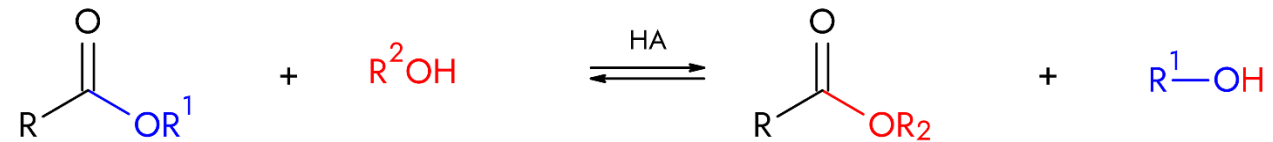
acylowanie Friedla-Craftsa

# Reakcje estrów

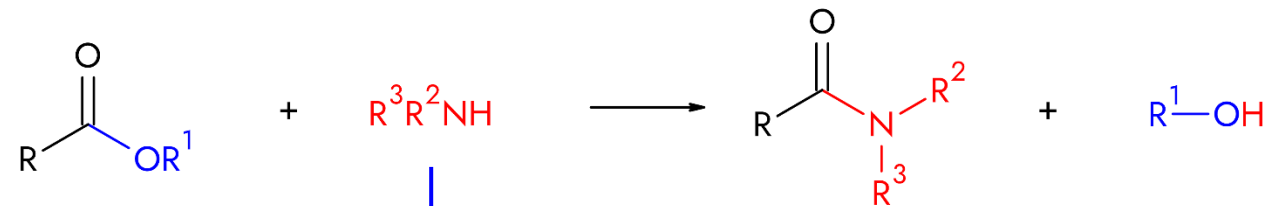
konwersja (hydroliza) do kwasów



konwersja do innych estrów  
(transestryfikacja)



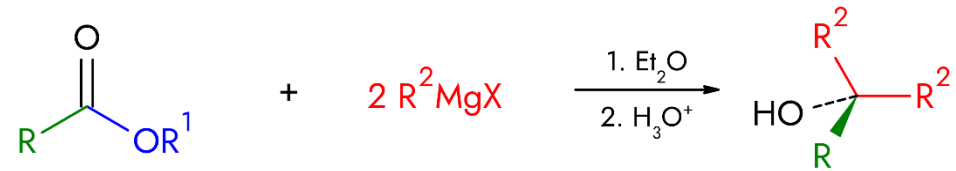
konwersja do amidów



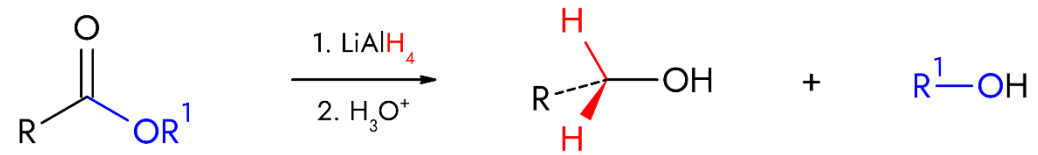
R<sup>1</sup> i/lub R<sup>2</sup> mogą być H

# Reakcje estrów

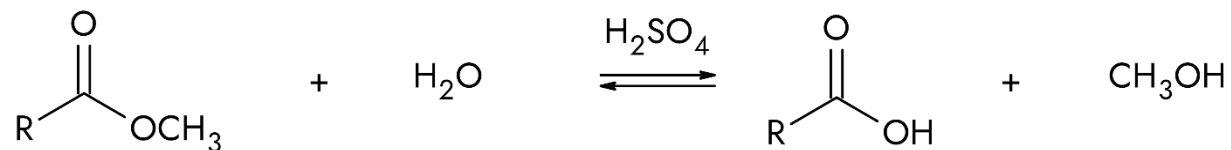
reakcja z odczynnikiem Grignarda







redukcja

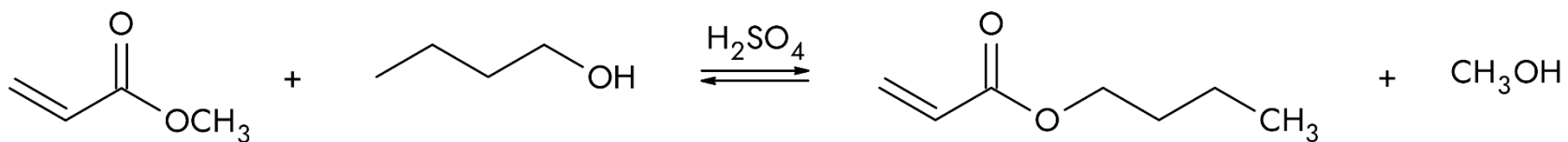


# Reakcje estrów



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

ester	grupa odchodząca (zasada)	sprężony kwas	pKa (moc. sprzężonego kwasu)	moc zasady	reaktywność estru
$R-C(=O)OCH_3$	$H_3C-OH$	$H_3C-OH_2^+$	-5		
$R-C(=O)OC_6H_5$	$HO-C_6H_5$	$H_2O^+-C_6H_5$	-6,4		



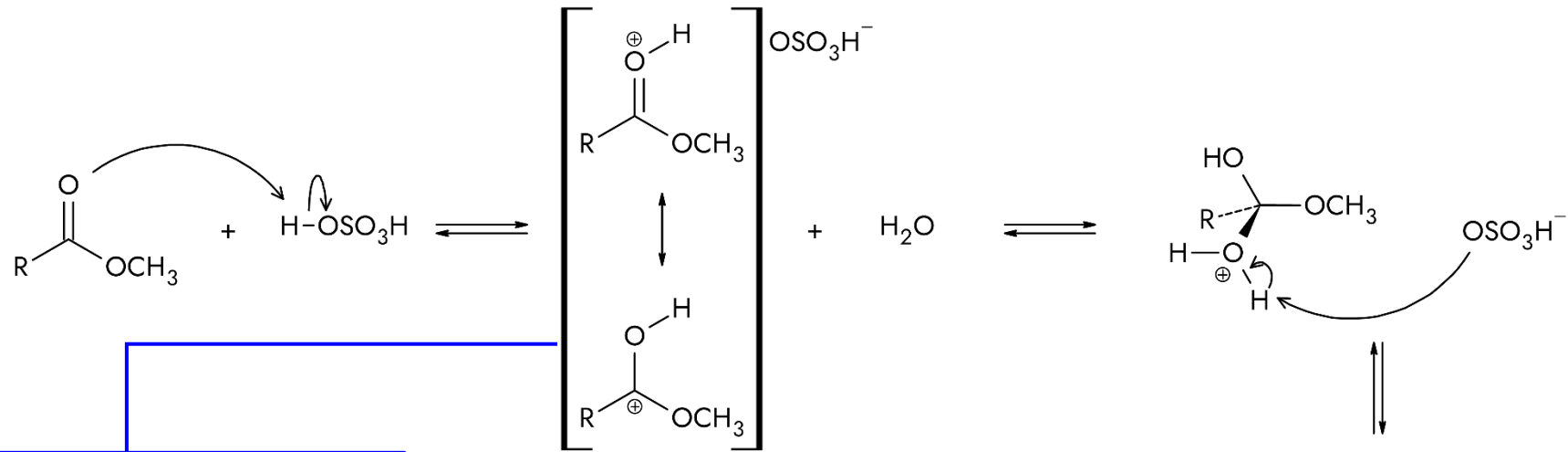
ester E1

alkohol A2

ester E2  
wyżej wrzący niż E1

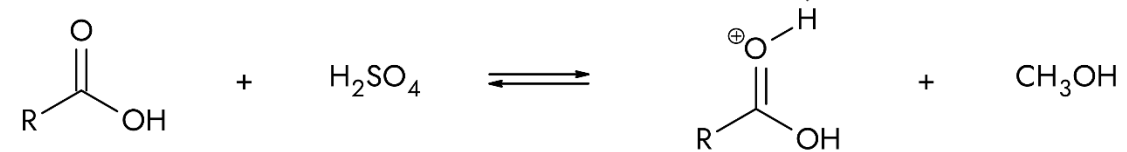
alkohol A1  
niżej wrzący niż A2

# Mechanizm hydrolizy w warunkach kwasowych



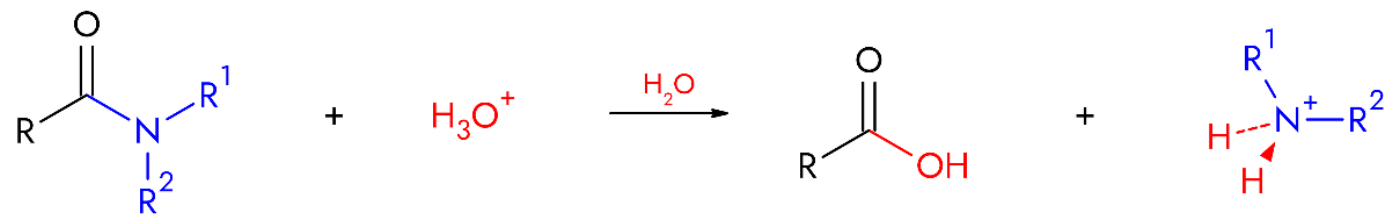
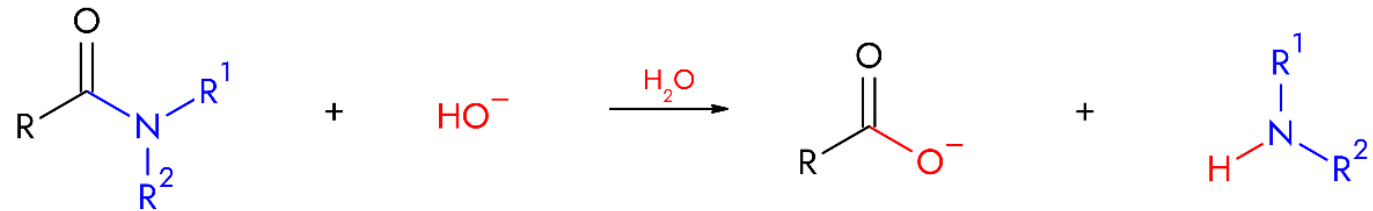
kwas zwiększa podatność estru na przyłączenie nukleofila

kwas zwiększa podatność grupy odchodzącej na odejście

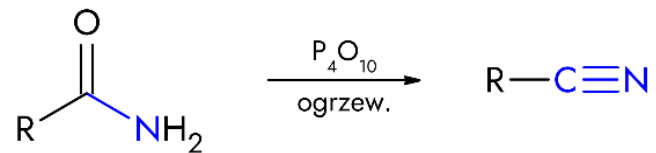


# Reakcje amidów

konwersja (hydroliza) do  
anionu karboksylanowego  
lub kwasu karboksylowego

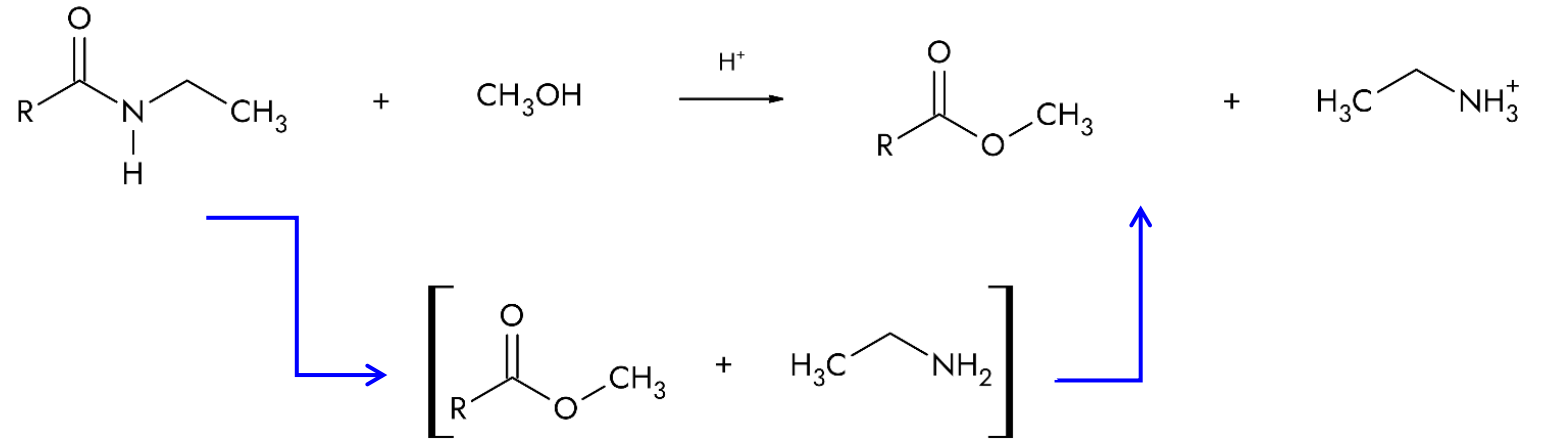


konwersja do nitryli

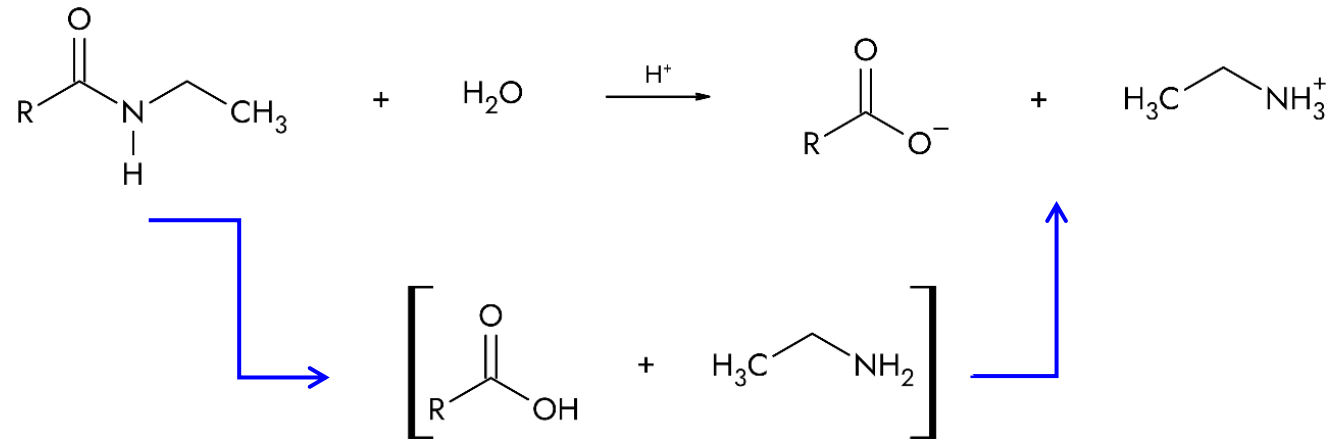


# Reakcje amidów

konwersja do estrów

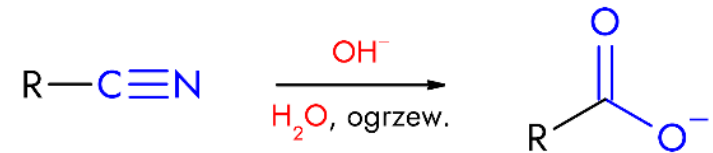
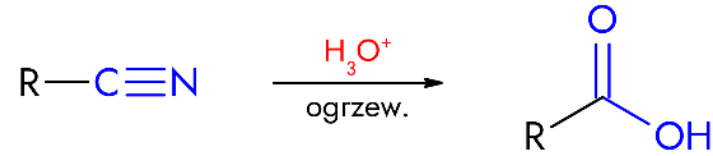


konwersja do soli amoniowych



# Reakcje nitryli

konwersja (hydroliza) do  
anionu karboksylanowego  
lub kwasu karboksylowego



Przykłady nazewnictwa:

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

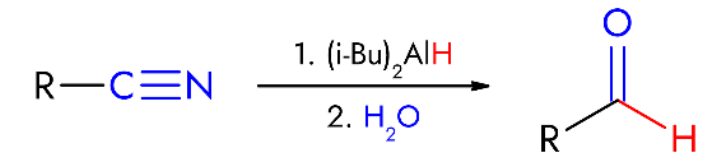
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CN}$ : propionitryl, cyjanek etylu

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

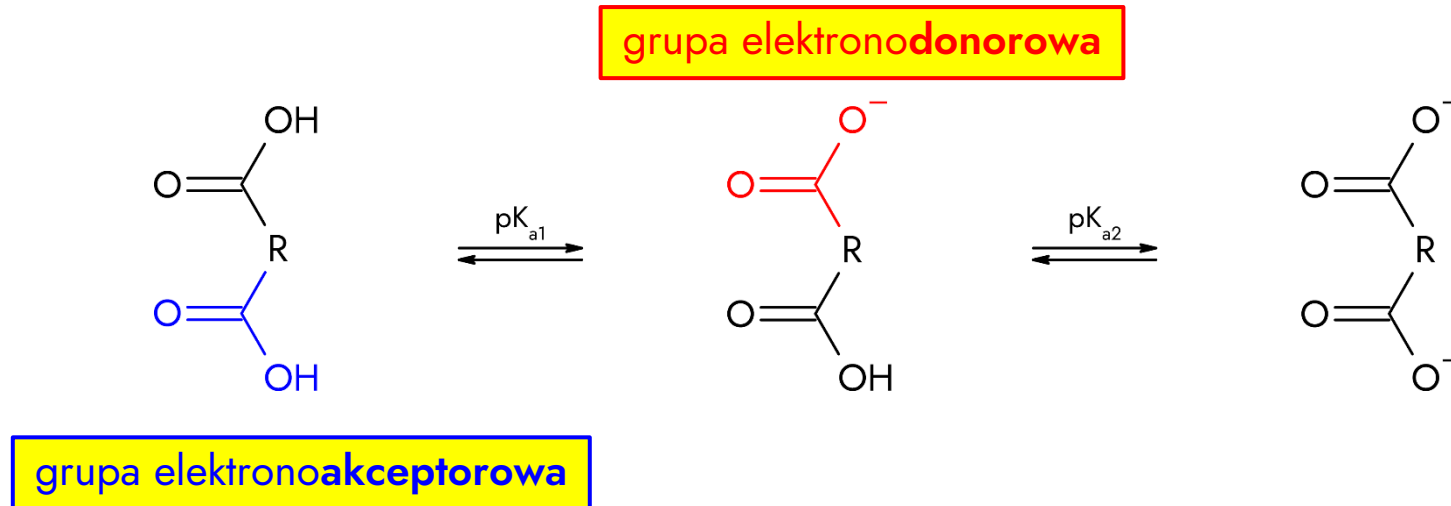
konwersja do ketonu za pomocą  
odczynnika Grignarda lub  
związku liteoorganicznego



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



# Kwasy dikarboksyłowe

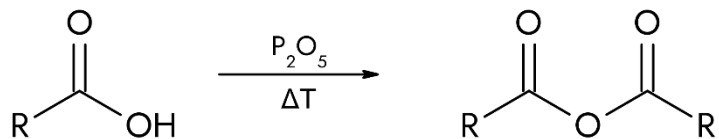


		$pK_{a1}$	$pK_{a2}$		$pK$
szczawiowy	$\text{HOOC-COOH}$	1,27	4,27	$\text{H-COOH}$	3,68
malonowy	$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$	2,86	5,70	$\text{H-CH}_2\text{-COOH}$	4,74
burstynowy	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	4,21	5,64	$\text{H-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	4,85
glutarowy	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	4,34	5,27	$\text{H-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	4,80

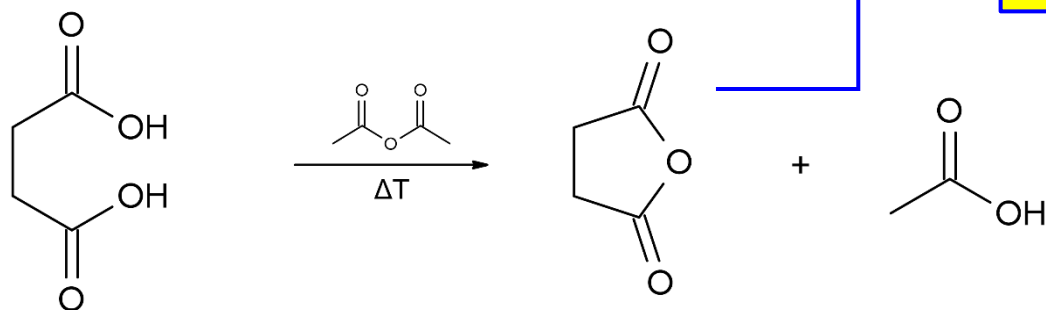
$$pK_{a1} < pK < pK_{a2}$$

# Odwadnianie kwasów karboksylowych

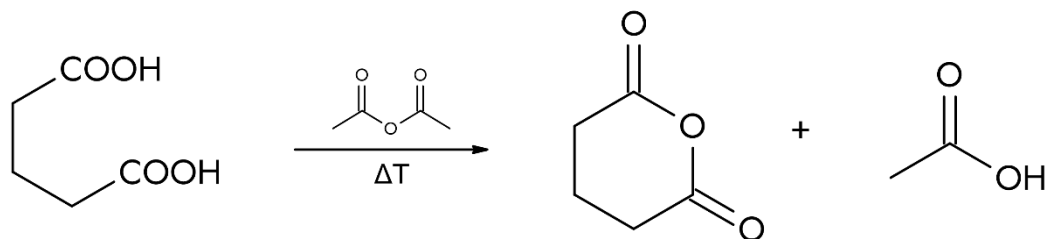
kwasów monokarboksylowych



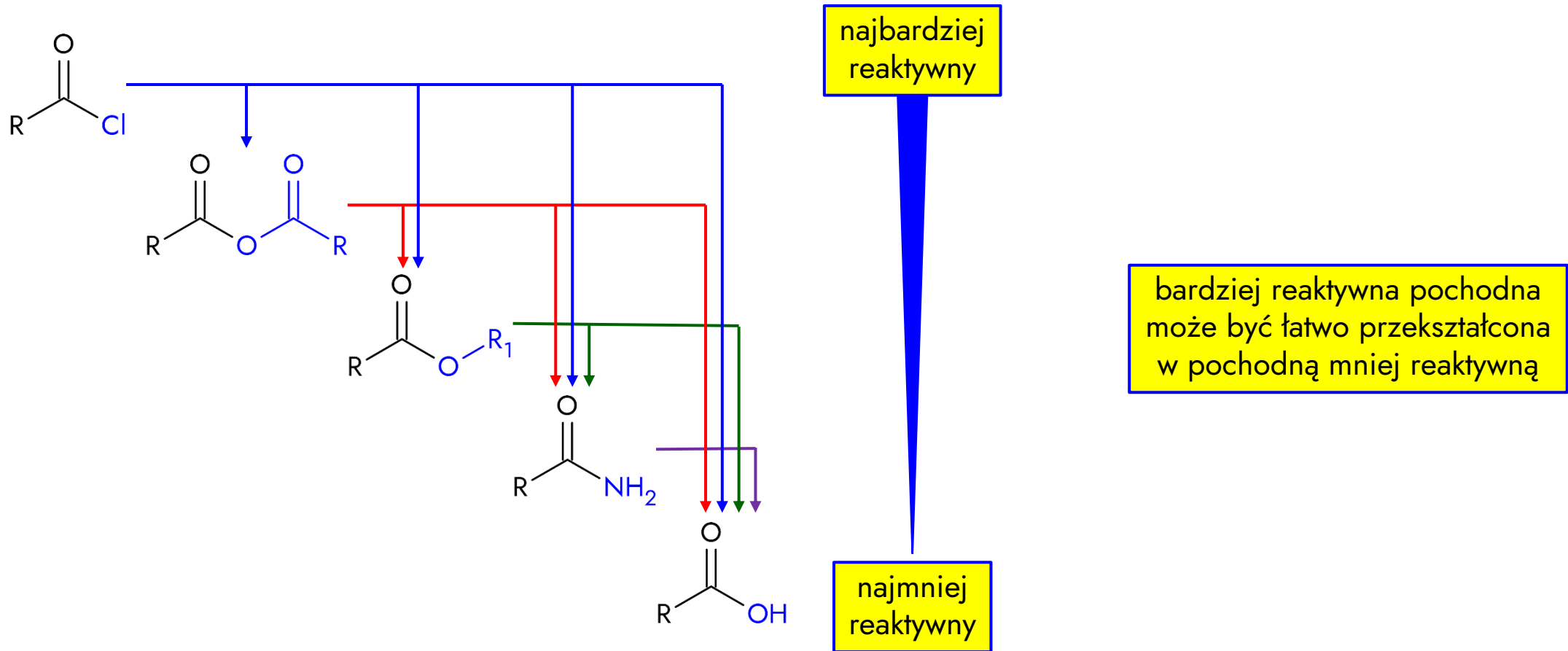
kwasów dikarboksylowych



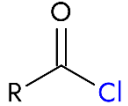
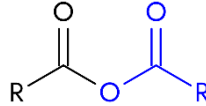
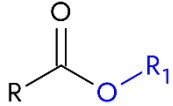
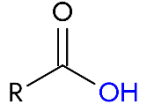
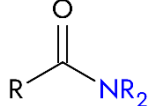
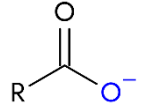
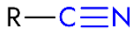
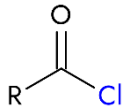
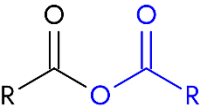
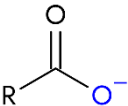
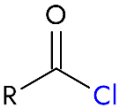
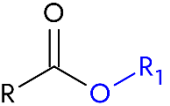
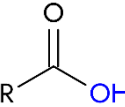
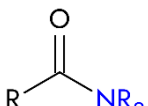
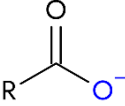
pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień



# Wzajemne przekształcanie kwasów karboksylowych i ich pochodnych



# Względna reaktywność kwasów karboksylowych i ich pochodnych

Substrat → Produkt ↓							
	X			SOCl <sub>2</sub> POCl <sub>3</sub>		SOCl <sub>2</sub>	
		X		SOCl <sub>2</sub> POCl <sub>3</sub> [CH <sub>3</sub> C(O)] <sub>2</sub> O			
	ROH, NR <sub>3</sub> Uwaga 1	ROH/H <sup>+</sup>	X	ROH/H <sup>+</sup>	ROH/H <sup>+</sup> Uwaga 2		H <sub>2</sub> O/H <sup>+</sup>
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/H <sup>+</sup>	X	H <sub>2</sub> O/H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O/H <sup>+</sup>	
	2 NHR <sub>2</sub>	2 NHR <sub>2</sub>	2 NHR <sub>2</sub>	1. NHR <sub>2</sub> 2. ΔT	X		
	OH <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>		OH <sup>-</sup>	X	OH <sup>-</sup>