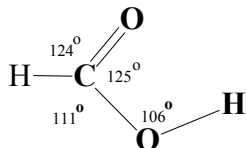
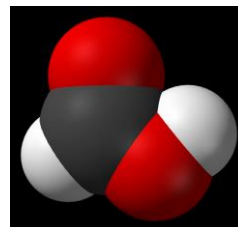
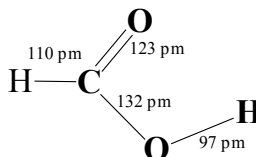


GRUPA KARBOKSYLOWA - budowa płaska

Kąty między wiązaniami

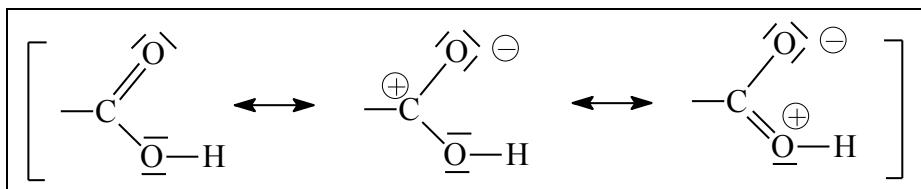


Długości wiązań



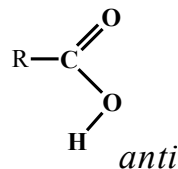
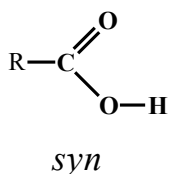
Długości wiązań: C–O i C=O świadczą o występowaniu sprzężenia (w alkoholach długość wiązania C–O wynosi **143 pm** natomiast długość wiązania C=O w **ketonach** wynosi **120 pm**)

Budowa MEZOMERYCZNA – sprzężenie p - π



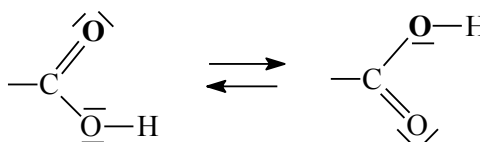
Energia rezonansu: 120 kJ/mol

Dwie możliwe KONFORMACJE grupy karboksylowej:



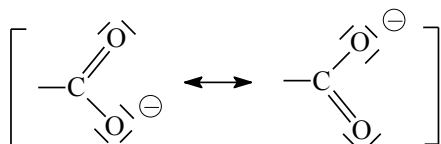
konformacja syn jest dominująca

TAUTOMERIA (w roztworach) – proton migruje między dwoma atomami tlenu



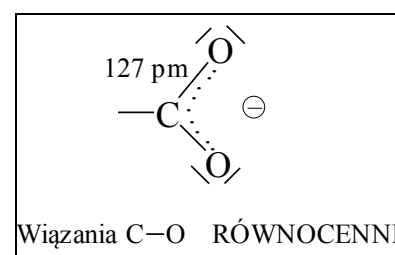
ANION KARBOKSYLANOWY (R-COO⁻)

Budowa MEZOMERYCZNA – sprzężenie p - π



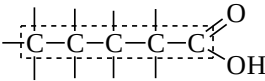
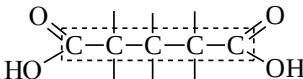
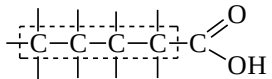
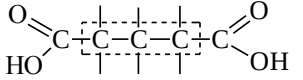
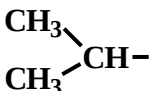
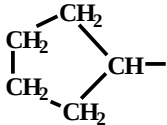
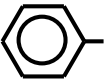
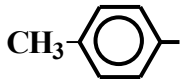
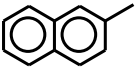
Struktury RÓWNOCENNE

Energia rezonansu: 185 kJ/mol

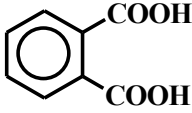
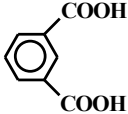
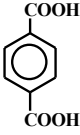
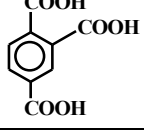
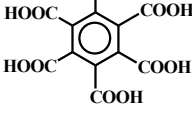


Kwasy karboksylowe

Nomenklatura

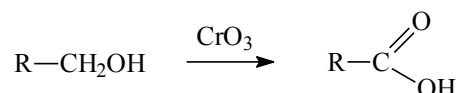
I system nazewnictwa (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>zawiera</u> atom węgla grupy karboksylowej). Do nazwy węglowodoru odpowiadającego szkieletowi węglowemu dodaje się końcówkę -owy lub -odiowy	 Kwas owy nazwa węglowodoru  Kwas odiowy nazwa węglowodoru grupy karboksylowe MUSZĄ być usytuowane na końcach łańcucha		
II system nazewnictwa (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>nie zawiera</u> atomu węgla grupy karboksylowej). Do nazwy węglowodoru odpowiadającego szkieletowi węglowemu dodaje się końcówkę -okarboksylowy , -odikarboksylowy , ... itd. oraz lokanty grup karboksylowych	 Kwas o-1-karboksylowy nazwa węglowodoru  Kwas o-1-5-dikarboksylowy nazwa węglowodoru grupy karboksylowe NIE MUSZĄ być usytuowane na końcach łańcucha		
$R-C(=O)OH$ Kwasy monokarboksylowe			
R	I SYSTEM NAZEWNICTWA	II SYSTEM NAZEWNICTWA	Nazwa ZWYCZAJOWA
H-	Kwas metanowy	-	Kwas MRÓWKOWY
CH₃-	Kwas etanowy	Kwas metanokarboksylowy	Kwas OCTOWY
C₂H₅-	Kwas propanowy	Kwas etanokarboksylowy	Kwas PROPIONOWY
CH₃CH₂CH₂-	Kwas butanowy	Kwas propano-1-karboksylowy	Kwas MASŁOWY
	Kwas 2-metylopropanowy	Kwas propano-2-karboksylowy	Kwas IZOMASŁOWY
CH₃CH₂CH₂CH₂-	Kwas pentanowy	Kwas butano-1-karboksylowy	Kwas WALERIANOWY
	-	Kwas cyklopentanokarbo-ksylowy	-
	-	Kwas benzenokarboksylowy	Kwas BENZOESOWY
	-	Kwas 4-metylobenzeno-1-karbo-ksylowy	Kwas p-TOLUILOWY
	-	Kwas naftaleno-2-karboksylowy	Kwas 2-NAFTOESOWY
CH₂=CH-	Kwas prop-2-enowy	Kwas etenokarboksylowy	Kwas AKRYLOWY
CH₂=CH-CH₂-	Kwas but-3-enowy	Kwas prop-2-enokarboksylowy	Kwas IZOKROTONOWY

Kwasy wielokarboksylowe

	I SYSTEM NAZEWNICTWA	II SYSTEM NAZEWNICTWA	Nazwa ZWYCZAJOWA
HOOC-COOH	Kwas etanodiowy	-	Kwas SZCZAWIOWY
HOOCCH ₂ COOH	Kwas propanodiowy	Kwas metanodikarboksylowy	Kwas MALONOWY
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Kwas butanodiowy	Kwas etano-1,2-dikarboksylowy	Kwas BURSZTYNOWY
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ / \quad \backslash \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{COOH} \end{array}$	Kwas pentanodiowy	Kwas propano-1,3-dikarboksylowy	Kwas GLUTAROWY
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ / \quad \backslash \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \backslash \quad / \\ \text{COOH} \end{array}$	Kwas heksanodiowy	Kwas butano-1,4-dikarboksylowy	Kwas ADYPINOWY
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$	Kwas (Z)-but-2-enodiowy	Kwas (Z)-eteno-1,2-dikarboksylowy	Kwas MALEINOWY
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$	Kwas (E)-but-2-enodiowy	Kwas (E)-eteno-1,2-dikarboksylowy	Kwas FUMAROWY
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{COOH} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HO} \quad \text{COOH} \end{array}$	Kwas 3-hydroksy-3-karboksypentanodiowy	Kwas 2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylowy	Kwas CYTRYNOWY
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC} \quad \text{COOH} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$	Kwas 2-hydroksy-3-karboksypentanodiowy	Kwas 1-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylowy	Kwas IZOCYTRYNOWY
	-	Kwas benzeno-1,2-dikarboksylowy	Kwas FTALOWY
	-	Kwas benzeno-1,3-dikarboksylowy	Kwas IZOFTALOWY
	-	Kwas benzeno-1,4-dikarboksylowy	Kwas TEREFTALOWY
	-	Kwas benzeno-1,2,4-trikarboksylowy	Kwas TRÓJMELITOWY
	-	Kwas benzeno-1,2,3,4,5,6-heksakarboksylowy	Kwas MELITOWY

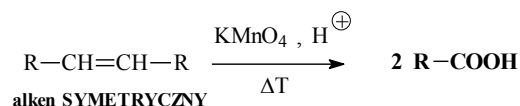
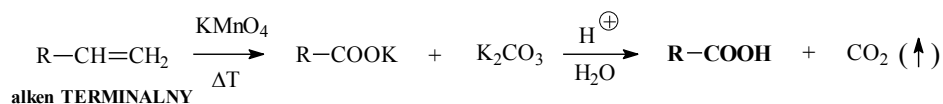
1. Utlenianie alkoholi I-rzędowych

Utlenianie alkoholi I-rzędowych za pomocą typowych utleniaczy (CrO_3 , KMnO_4 , itp.) prowadzi do powstawania kwasów karboksylowych (w pierwszym etapie tworzą się aldehydy, jednakże utleniają się one znacznie łatwiej niż same alkohole).



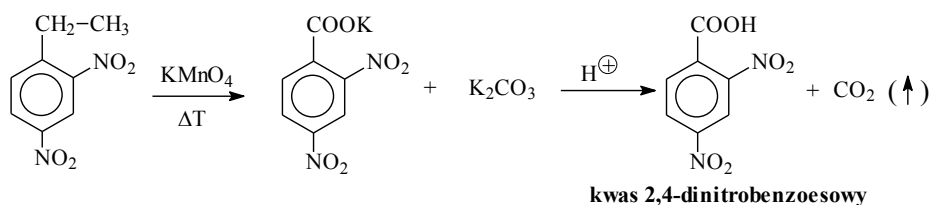
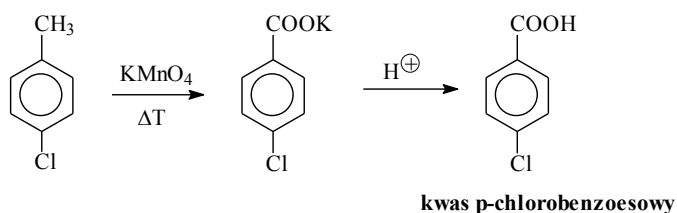
2. Utlenianie alkenów

W wyniku utleniania (za pomocą KMnO_4 na gorąco) alkenu zawierającego jedną grupę węglowodorową przy węglu sp^2 (oraz atom wodoru przy tym samym atomie węgla) tworzy się kwas karboksylowy (gdy utlenianie przebiega w środowisku kwaśnym) lub sól kwasu karboksylowego (gdy utlenianie przebiega w środowisku alkalicznym). W praktyce reakcję tę stosuje się do utleniania alkenów terminalnych lub alkenów symetrycznych.



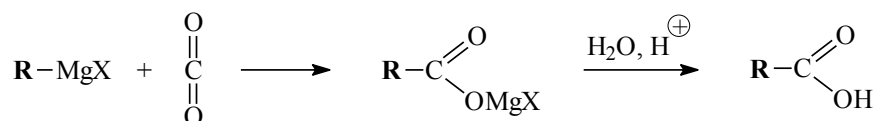
3. Utlenianie alkiloarenów

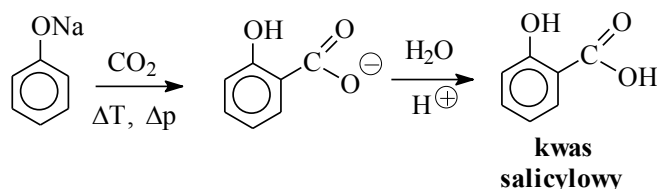
W trakcie reakcji utleniania alkiloarenów za pomocą KMnO_4 na gorąco następuje rozpad wiązania między atomami węgla α i β . Reakcja ta ma szczególne zastosowanie do otrzymywania podstawionych kwasów.



4. Ze związków magnezo- i litoorganicznych oraz CO_2

Bardzo ważną metodą jest synteza kwasów z fluorowcopochodnych poprzez związki magnezo- lub litoorganiczne. Jest to metoda uniwersalna i kwasy otrzymuje się tu z wysoką wydajnością. Szkielet węglowy fluorowcopochodnej ulega tu wydłużeniu o jeden atom węgla.





Własności fizyczne

ROZPUSTCZALNOŚĆ: Kwasy nasycone $C_1 - C_4$ (nierozgałęzione) są rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność wyższych kwasów szybko maleje wraz ze wzrostem liczby atomów węgla. Kwas kaprylowy (C_7) jest w już wodzie praktycznie nierozpuszczalny. Kwas benzoesowy rozpuszcza się w wodzie na gorąco. Podobnie, jak w przypadku alkoholi rozpuszczalność niższych kwasów wynika z możliwości tworzenia **wiązań wodorowych z cząsteczkami wody.**

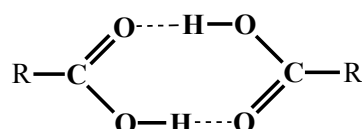
KWAS	Wzór	rozp (g 100gH ₂ O) tem. 25 °C	KWAS	Wzór	rozp (g 100gH ₂ O) tem. 25 °C
mrówkowy	H-COOH	rozpuszczalny	walerianowy	Bu-COOH	3,3
octowy	Me-COOH	rozpuszczalny	kapronowy	n-C ₅ H ₁₁ -COOH	1,08
propionowy	Et-COOH	rozpuszczalny	kaprylowy	n-C ₇ H ₁₅ -COOH	0,07
masłowy	Pr-COOH	rozpuszczalny	stearynowy	n-C ₁₇ H ₃₅ -COOH	0,03
izomasłowy	i-Pr-COOH	20	benzoesowy	Ph-COOH	0,27

Kwasy karboksylowe rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak eter chloroform, alkohol, benzen.

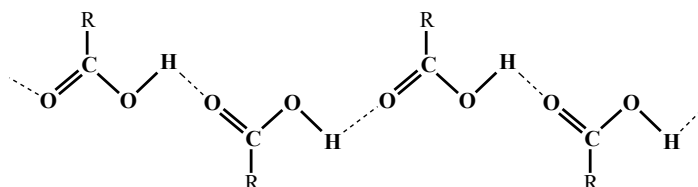
TEMPERATURA TOPNIENIA I WRZENIA: Kwasy mają stosunkowo wysokie temperatury topnienia i wrzenia - znacznie wyższe niż alkohole o tej samej liczbie atomów węgla

KWAS	wzór	T.top. [°C]	T.wrz. [°C]	ALKOHOL	wzór	T.top. [°C]	T.wrz. [°C]
mrówkowy	H-COOH	8	100,5	metylowy	H-CH ₂ OH	-97	65
octowy	CH ₃ -COOH	17	118	etylowy	CH ₃ -CH ₂ OH	-125	80
propionowy	C ₂ H ₅ -COOH	-22	141	propylowy	C ₂ H ₅ -CH ₂ OH	-126	97
benzoesowy	C ₆ H ₅ -COOH	122	250	benzylowy	C ₆ H ₅ -CH ₂ OH	-15	205

Przyczyną tego zjawiska jest dimeryzacja cząsteczek kwasów (konformacja syn) w wyniku tworzenia się dwóch wiązań wodorowych:



Dimery te stanowią dominującą formą strukturalną w krystalicznych postaciach kwasów. Oprócz dimerów mogą tworzyć się także formy łańcuchowe (tzw. *catemery*, w których grupa karboksylowa może przybierać konformację *anti*)



Forma ta występuje jednak w przypadku nielicznych (<10%) kwasów karboksylowych

MOMENT DIPOLOWY: Ze względu na polarny charakter wiązań węgiel - tlen, kwasy karboksylowe posiadają moment dipolowy. Dla ciekłych kwasów monokarboksylowych wartości momentów dipolowych plasują się na ogół w przedziale: 1,7 – 1,9 D. np.:



$$\mu = 1,74D (5,8 \cdot 10^{-30} \text{ Cm})$$

ZAPACH: Zapach kwasu mrówkowego jest ostry i drażniący. W miarę wzrostu liczby atomów węgla zapach jest mniej ostry lecz staje się **nieprzyjemny** (dla kwasu masłowego, walerianowego lub kapronowego). Przy dalszym wzroście liczby atomów węgla zapach kwasów staje się coraz mniej wyrazisty.



Własności chemiczne

1. Kwasowość. Wartości pK_a . Tworzenie SOLI (karboksylanów)

1a. Kwasy karboksylowe są stosunkowo mocnymi kwasami organicznymi. Dla niepodstawionych kwasów monokarboksylowych pK_a mieści się na ogół w zakresie 3 – 6. W przypadku podstawionych kwasów, na wartość pK_a wpływa również charakter elektronowy i steryczny podstawnika

KWASY MONOKARBOKSYLOWE

KWAS	Wzór	pK_a	KWAS	Wzór	pK_a
mrówkowy	H-COOH	3,75	benzoesowy	C ₆ H ₅ -COOH	4,19
octowy	CH ₃ -COOH	4,75	1-naftoesowy		3,70
propionowy	C ₂ H ₅ -COOH	4,87	2-naftoesowy		4,17
masłowy	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -COOH	4,83	fenylooctowy	C ₆ H ₅ CH ₂ -COOH	4,28
walerianowy	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -COOH	4,84	akrylowy	CH ₂ =CH-COOH	4,25
piwalowy		5,03	mlekowy		3,08
kaprylowy	CH ₃ (CH ₂) ₆ -COOH	4,89			
laurynowy	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ -COOH	5,02			

KWASY DI- i TRIKARBOKSYLOWE

KWAS	Wzór	pK_{a1}	pK_{a2}	KWAS	Wzór	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
szczawiowy	HOOC-COOH	1,23	4,19	cytrynowy		3,14	4,77	6,39
malonowy	HOOC-CH ₂ -COOH	2,83	5,69	hemimelitowy		2,80	4,20	5,87
bursztynowy	HOOC-CH ₂ CH ₂ -COOH	4,16	5,61	trójmelitowy		2,52	3,84	5,20
ftalowy		2,89	5,51	trymezowy		3,12	3,90	4,70
izoftalowy		3,54	4,60	fumarowy		3,03	4,44	
tereftalowy		3,51	4,82					
maleinowy		1,83	6,07					

1b. Kwasy karboksylowe są mocniejszymi kwasami od fenoli co można tłumaczyć dwójako:

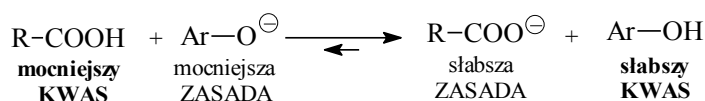
- większą polaryzacją wiązania O-H w kwasach (w stosunku do fenoli) spowodowaną silniejszym niż w fenolach sprzężeniem p- π występującym w grupie karboksylowej i w konsekwencji większym deficytem elektronów na atomie tlenu.
- lepszą stabilizacją anionu karboksylanowego (w porównaniu z jonem fenolanowym) opisywanego dwoma RÓWNOCENNYMI strukturami granicznymi W przypadku jonu fenolanowego

struktury graniczne nie są równocenne. Różnica trwałości obydwu jonów (karboksylanowego i fenolanowego) uwidacznia się również w RÓŻNICY energii rezonansu formy kwasowej i anionu ($\Delta E_{\text{rez}} = E_{\text{rez ANIONU}} - E_{\text{rez f. Kwasowej}}$)

Dla FENOLU: $\Delta E_{\text{rez}} = 35 \text{ kJ/mol}$

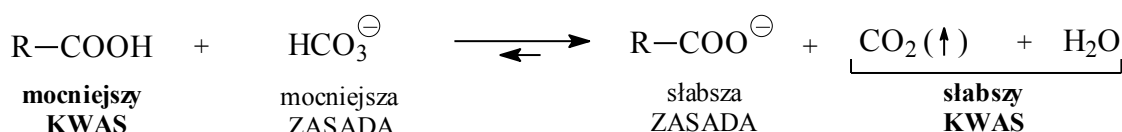
Dla KWASU KARBOKSYLOWEGO: $\Delta E_{\text{rez}} = 65 \text{ kJ/mol}$

Ta duża różnica kwasowości kwasów karboksylowych i fenoli (różnica ok. 5 jednostek pK_a), oznacza, że **równowaga**:



jest zdecydowanie przesunięta w PRAWO (mocniejszy kwas wypiera słabszy i mocniejsza zasada wypiera słabszą). **Kwasy karboksylowe wypierają fenole z ich soli.**

1c. Kwasy karboksylowe są mocniejszymi kwasami od kwasu węglowego – wypierają go zatem z jego soli (z węglanów lub wodorowęglanów).



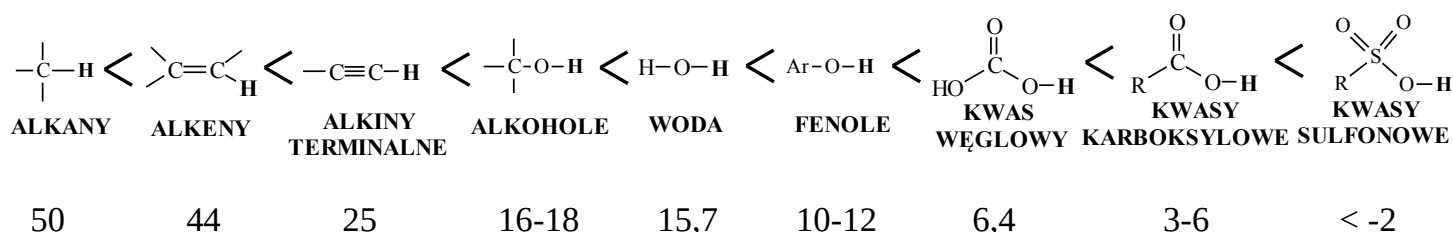
KWASY KARBOKSYLOWE rozpuszczają się w wodnym roztworze NaHCO_3 z wydzielaniem CO_2

Reakcja rozpuszczalności kwasów w wodnym roztworze NaHCO_3 jest wykorzystywana w chemii analitycznej (jako tzw. **reakcja próbowa**) do szybkiego odróżniania kwasów od innych związków – m.in. od fenoli. Efekt wizualny w tej reakcji jest rozpuszczanie się kwasu w fazie wodnej (wodny roztwór NaHCO_3) i wydzielanie się pęcherzyków gazu (CO_2). Przykładowo dwa związki:



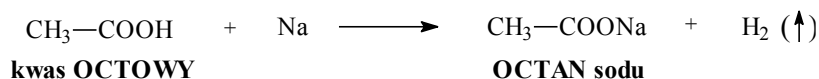
różnią się tym, że **pierwszy z nich rozpuszcza się w wodnym roztworze NaHCO_3 z wydzielaniem CO_2 , zaś drugi z nich pozostaje w roztworze NaHCO_3 nierozpuszczalny.**

Podstawowy szereg kwasowości dla różnych grup związków organicznych i wody:

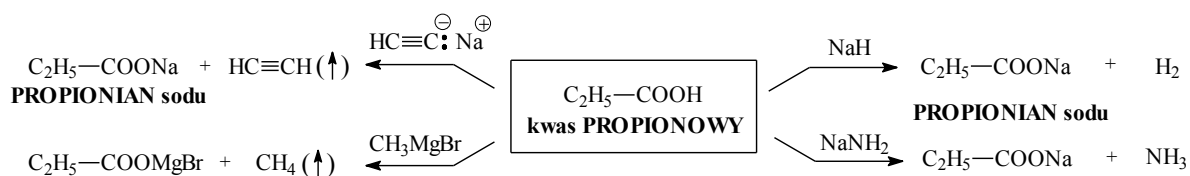


1d. Kwasy karboksylowe jako mocniejsze kwasy od fenoli ulegają tym wszystkim kwasowym reakcjom, którym ulegają FENOLE:

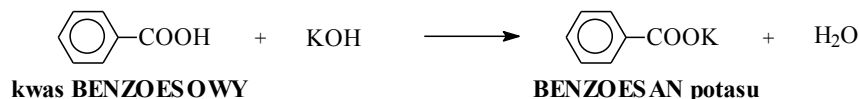
– reagują zatem z sodem, potasem, wapniem (i wieloma innymi metalami) z wydzielaniem wodoru



- rozkładają acetylenki, wodorek sodu, amidek sodu oraz związki lito- i magnezooorganiczne



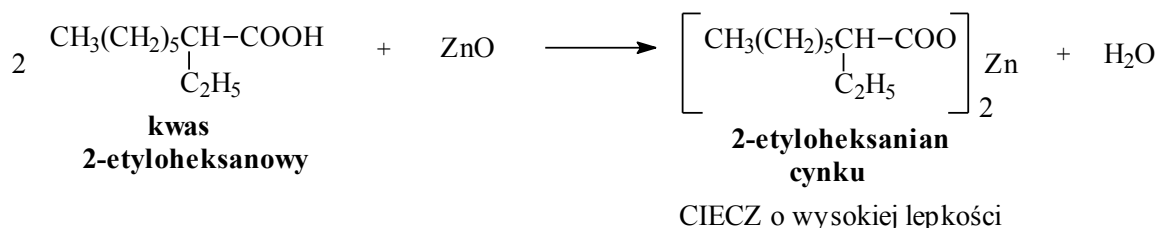
- rozpuszczają się w wodnych roztworach wodorotlenków (np. NaOH, KOH) tworząc SOLE (karboksylany).



SOLE te można również otrzymywać w reakcjach kwasów z tlenkami, metalami lub w reakcji wymiany jonowej

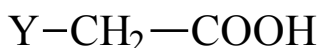
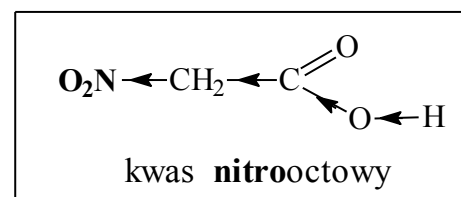
SOLE kwasów karboksylowych z metalami I-ej i II-ej grupy układu okresowego są **typowymi związkami JONOWYMI** – tworzą białe kryształy o stosunkowo wysokich temperaturach topnienia, dobrze rozpuszczalne w wodzie i najczęściej słabo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych

SOLE kwasów karboksylowych z pozostałymi metalami **mogą mieć budowę kowalencyjną**. Na przykład sól cynkowa kwasu 2-etyloheksanowego (używana jako stabilizator termiczny do PCV) ma postać gęstej CIECZY słabo rozpuszczalnej w wodzie i dobrze rozpuszczalnej w rozpuszczalnikach organicznych



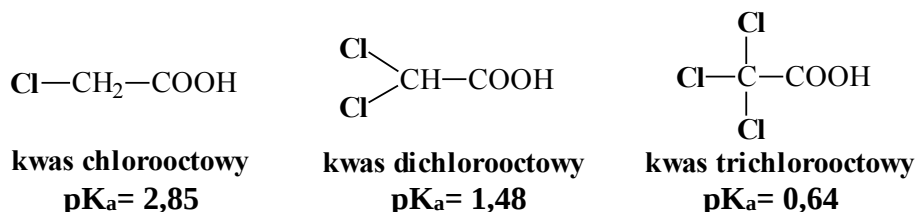
1e. Wpływ podstawników na kwasowość kwasów karboksylowych – kwasy LIFATYCZNE

A. W kwasach alifatycznych podstawniki w łańcuchu (np. w pozycji α) zwiększają na ogół moc kwasów (zmniejszają wartość pK_a) na zasadzie **EFEKTU INDUKCYJNEGO**. Podstawniki elektronoakceptorowe („wyciągające” elektrony) zmniejszają gęstość elektronów w obrębie wiązania O—H (ułatwiając tym samym oderwanie protonu) a także stabilizują energetycznie tworzący się anion. Podstawniki elektrondonorowe (np. grupy alkilowe lub cykloalkilowe) zwiększają gęstość elektronów w obrębie wiązania O—H i tym samym zmniejszają moc kwasu (zwiększają wartość pK_a). Widoczne to jest na przykładzie pochodnych kwasu OCTOWEGO

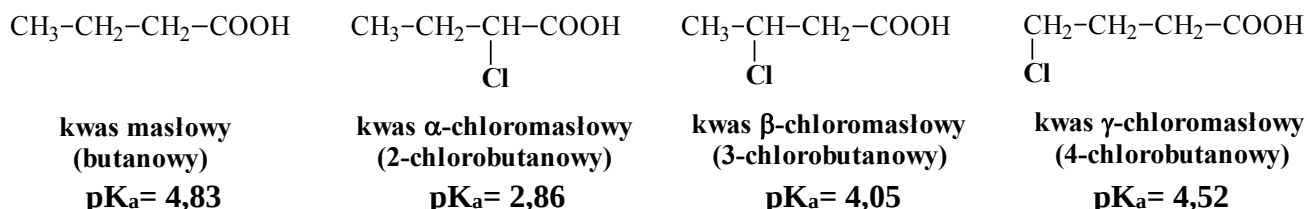


Y	pK _a	Y	pK _a	Y	pK _a
H	4,75	CN	2,45	CH ₃ CO	3,58
F	2,59	NO ₂	1,68	NH ₃ ⁺	2,35
Cl	2,85	OCH ₃	3,53	CH ₃	4,86
Br	2,69	SH	3,67	C ₆ H ₅	4,19
I	3,12	SCH ₃	3,72	CH ₂ =CH	4,25
OH	3,83	N ₃	3,03	cykloheksyl	4,90

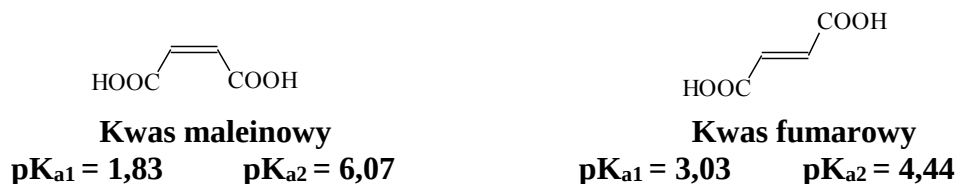
B. Wraz ze wzrostem liczby grup w pozycji α kwasowość znacząco wzrasta



C. Wraz ze wzrostem odległości podstawnika od grupy COOH (podstawnik kolejno w pozycji α , β , γ , itd): wpływ podstawnika na kwasowość szybko maleje

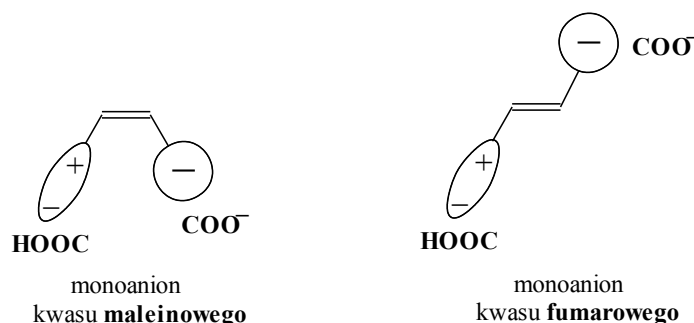


D. Wpływ podstawników na dysocjację grupy karboksylowej może odbywać się nie tylko poprzez wiązania (wspomniany wyżej **efekt indukcyjny**), ale także **POPRAZ PRZESTRZEŃ (efekt pola)**. Widoczne to jest w przypadku kwasów dikarboksylowych: MALEINOWEGO i FUMAROWEGO. Oderwanie pierwszego protonu jest w przypadku kwasu maleinowego łatwiejsze niż w przypadku kwasu fumarowego (pierwsza wartość pK_a kwasu maleinowego jest niższa niż pierwsza wartość pK_a kwasu fumarowego) natomiast oderwanie drugiego protonu jest łatwiejsze w przypadku kwasu fumarowego.



Wyjaśnienie tego faktu przedstawia poniższy rysunek. Anion powstały przez oderwanie **pierwszego protonu** jest lepiej stabilizowany w przypadku kwasu maleinowego z uwagi na **BLISKOŚĆ** dipola drugiej grupy karboksylowej. **BLISKOŚĆ** grupy anionowej (COO^-) w stosunku do grupy COOH w utworzonym monoanionie kwasu maleinowego utrudnia natomiast podejście anionu (np. OH^-) i oderwanie drugiego protonu.

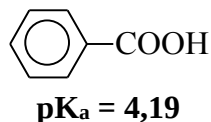
EFEKT POLA : Odległości obu grup karboksylowych liczone „poprzez wiązania σ ” (co ma znaczenie w przypadku efektu indukcyjnego) są dla obu kwasów takie same. Natomiast przestrzenne odległości obu grup są różne

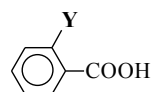
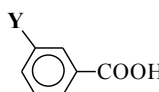
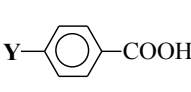


1f. Wpływ podstawników na kwasowość kwasów karboksylowych – kwasy AROMATYCZNE

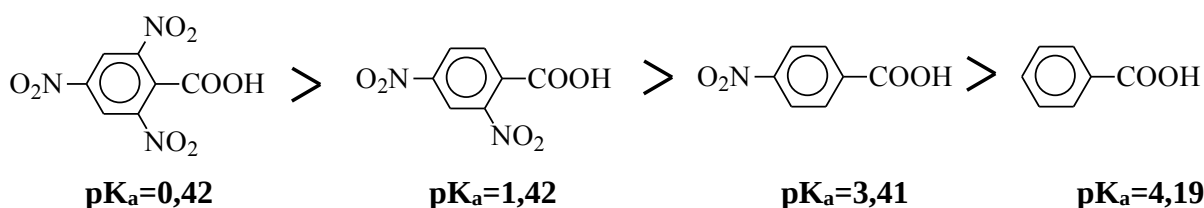
A. W kwasach aromatycznych podstawniki na ogół zwiększają moc kwasów. Podstawniki elektronoakceptorowe („wyciągające” elektrony podstawnika II rodzaju) a także podstawniki I i III rodzaju (które aktywują pierścień w wyniku sprzężenia, lecz deaktywują w wyniku efektu indukcyjnego – np. fluorowce lub grupa hydroksylowa) zwiększają moc kwasów (obniżają wartość pK_a). Jedynie grupy alkilowe w pozycji para- lub meta- oraz inne podstawniki I rodzaju w pozycji para- zmniejszają

moc kwasu (zwiększając wartość pK_a). Najsilniejszy jest wpływ podstawnika w pozycji **orto**-.

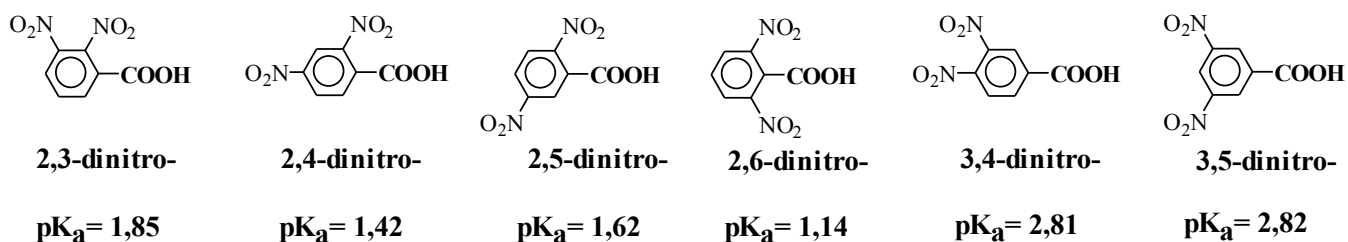


<i>orto</i> - 		<i>meta</i> - 		<i>para</i> - 	
Y	pK_a	Y	pK_a	Y	pK_a
CH ₃	3,91	CH ₃	4,27	CH ₃	4,36
F	3,26	F	3,86	F	4,14
Cl	2,52	Cl	3,82	Cl	3,98
Br	2,84	Br	3,86	Br	3,97
I	2,85	I	3,80	I	4,00
OH	2,97	OH	4,06	OH	4,48
OCH ₃	2,69	OCH ₃	4,08	OCH ₃	4,46
CN	3,14	CN	3,60	CN	3,53
NO ₂	2,16	NO ₂	3,47	NO ₂	3,41
NH ₃ ⁺	2,12	NH ₃ ⁺	3,12	NH ₃ ⁺	2,41

B. Ze wzrostem liczby podstawników w pierścieniu pK_a kwasu stopniowo maleje (moc kwasu wzrasta), jednak wpływ ten nie jest tak silny jak w przypadku fenoli.

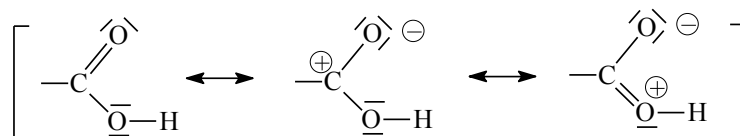


Wartości pK_a dla kwasów dinitrobenzoesowych:

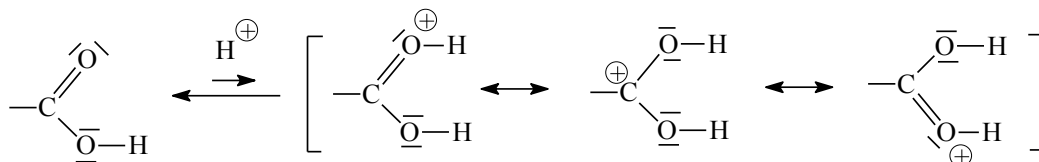


2. Zasadowość grupy karboksylowej

Na obydwu atomach tlenu grupy karboksylowej istnieją pary elektronowe, które mogą ulegać protonowaniu. Kwasy wykazują zatem słabe własności zasadowe ($pK_b = \sim 20$)



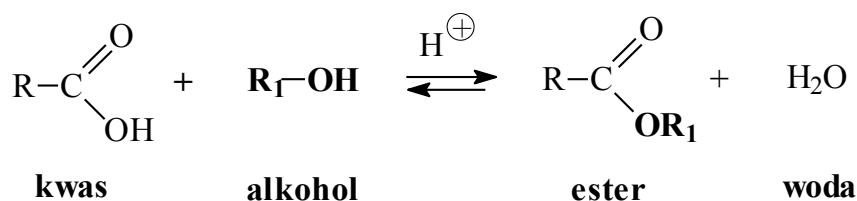
Karbonylowy atom tlenu wykazuje znacznie większe powinowactwo do protonu niż atom tlenu związany z wodorem (na którym istnieje deficyt elektronów jako wynik sprzężenia p- π w grupie karboksylowej) i protonowanie tego właśnie atomu stanowi pierwszy etap reakcji estryfikacji. W wyniku protonowania tworzy się MEZOMERYCZNY KATION



3. Reakcja z ALKOHOLAMI. Tworzenie ESTRÓW

Reakcja alkoholu z kwasem karboksylowym jest **katalizowana mocnym kwasem mineralnym** (np. siarkowym). Katalityczna rola kwasu mineralnego polega na odwracalnym protonowaniu wyjściowej cząsteczki kwasu karboksylowego (patrz: zasadowość grupy karboksylowej – p.2) dzięki czemu zwiększa się deficyt elektronów na karbonowym atomie węgla, co z kolei ułatwia atak nukleofilowej cząsteczki alkoholu. W reakcji tej tworzy się pochodna kwasu – ESTER oraz woda.

Reakcja ta – zwana reakcją ESTRYFIKACJI – jest **odwracalna**, jednak stan równowagi przesunięty jest na ogół na korzyść estru (stała równowagi reakcji jest > 1).



$$\text{stała równowagi reakcji : } K = \frac{[\text{ester}] [\text{woda}]}{[\text{alkohol}] [\text{kwas}]}$$

Przykłady zawartości ESTRU w **mieszaninie równowagowej** (oznaczonej tu przez x) otrzymanej w wyniku reakcji **1 mola kwasu** i **1 mola alkoholu** przedstawia poniższa tabela

$$x = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

Alkohol	Kwas	K	Zawartość estru x [%]
metylowy	octowy	5,24	69,6
etylowy	octowy	3,96	66,6
allilowy	octowy	2,18	59,6
izobutyłowy	mrówkowy	3,22	64,2
izobutyłowy	piwalowy	7,06	72,7
izobutyłowy	p-toluilowy	10,62	76,5

Aby zwiększyć stopień przereagowania w reakcji ESTRYFIKACJI stosuje się następujące zabiegi:

a) **Nadmiar jednego z reagentów** (tańszego). (jeżeli do mieszaniny równowagowej otrzymanej z reakcji 1 mola kwasu i 1 mola alkoholu doda się jednego z substratów, to pociąga to za sobą wzrost mianownika w wyrażeniu na stałą równowagi. Aby więc wartość ułamka pozostała stała musi nastąpić przesunięcie stanu równowagi, co musi skutkować zmniejszeniem mianownika i wzrostem licznika, a tym samym musi wzrosnąć ilość estru w mieszaninie. Można to także tłumaczyć w oparciu o regułę przekory – gdy w mieszaninie równowagowej nagle wzrasta ilość jednego z substratów, układ musi zareagować tak, aby przeciwdziałać tej zmianie; czyli część substratu musi przereagować co prowadzi do wzrostu zawartości estru)

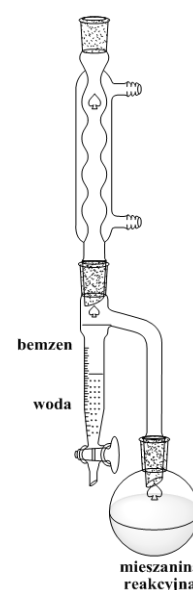
Przykłady zawartości ESTRU (x) w mieszaninach równowagowych otrzymanych w wyniku reakcji 1 mola droższego substratu z n molami tańszego przedstawiają poniższe tabele

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{K}(n+1) - \sqrt{\mathbf{K}^2(n-1)^2 + 4\mathbf{K}n}}{2(\mathbf{K}-1)}$$

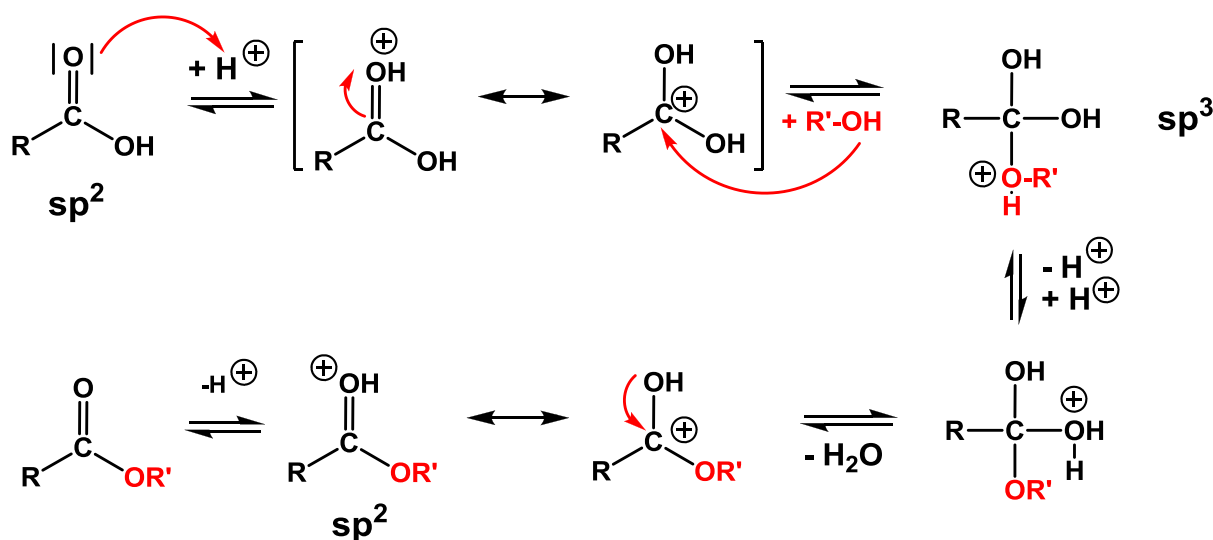
K	n	Zawartość estru x [%]
5,24	1	69,6
	2	87,2
	5	95,7
	10	98,0
	20	99,0

K	n	Zawartość estru x [%]
2,18	1	59,6
	2	77,5
	5	90,8
	10	95,3
	20	97,7

b) **Usuwanie jednego z produktów.** (Jeżeli z mieszaniny stopniowo ubywa jednego z produktów, to układ musi reagować tak, aby ten ubytek kompensować, co pociąga za sobą konieczność przebiegu reakcji). Jeżeli ester ma temperaturę wrzenia dużo niższą niż substraty (przypadek taki ma miejsce rzadko), wówczas można go oddestylowywać z mieszaniny reakcyjnej. Najczęściej jednak usuwa się z mieszaniny reakcyjnej WODĘ. Używa się tu techniki destylacji azeotropowej. Reakcję estryfikacji prowadzi się w rozpuszczalniku tworzącym z wodą niżej wrzący (od rozpuszczalnika) azeotrop. Gdy rozpuszczalnik jest lżejszy od wody (np. benzen lub toluen) wówczas stosuje się nasadkę destylacyjną pokazaną na rysunku. Z wrzącej mieszaniny oddestylowuje w sposób ciągły azeotrop, który skrapla się w chłodnicy i po skropleniu rozdziela się na dwie fazy (wodę i rozpuszczalnik). Woda jako cięższa zbiera się w dolnej części nasadki zaś rozpuszczalnik spływa z powrotem do naczynia reakcyjnego. Reakcję kończy się, gdy objętość zebranej wody przestaje wzrastać..

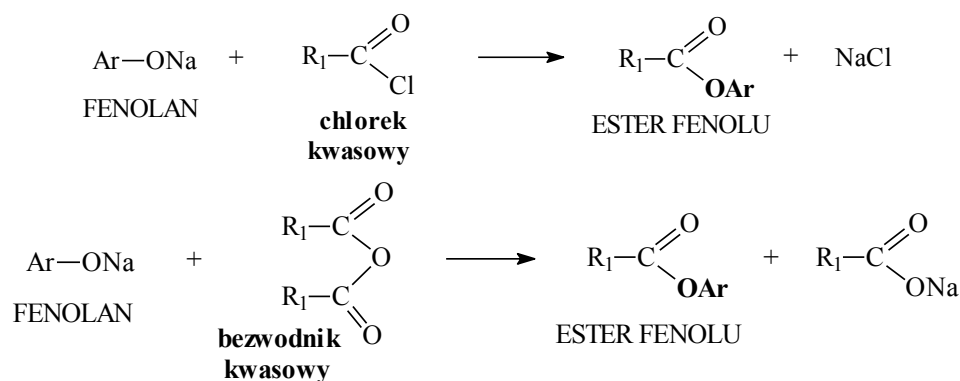


Mechanizm reakcji estryfikacji:



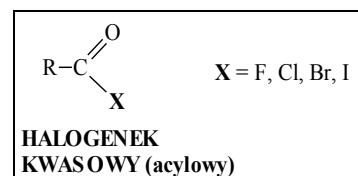
Uwaga: Reakcja estryfikacji jest odwracalna na każdym etapie.

Uwaga: Analogiczna reakcja estryfikacji KWASÓW z FENOLAMI przebiega na ogół BARDZO TRUDNO z powodu dużo mniejszej nukleofilowości atomu tlenu. Estry fenoli otrzymuje się z CHLORKÓW KWASOWYCH lub BEZWODNIKÓW (w reakcji z fenolanami).



4. Tworzenie HALOGENKÓW KWASOWYCH (halogenków acylowych)

Halogenki kwasowe stanowią pochodne kwasów, które powstają w wyniku wymiany grupy hydroksylowej na atom fluorowca. Jakkolwiek dla wielu kwasów można otrzymywać dowolnego typu halogenki kwasowe (*fluorek, chlorek, bromek lub jodek*) jednak **praktyczne znaczenie mają głównie CHLORKI KWASOWE** z uwagi na łatwość ich otrzymywania.

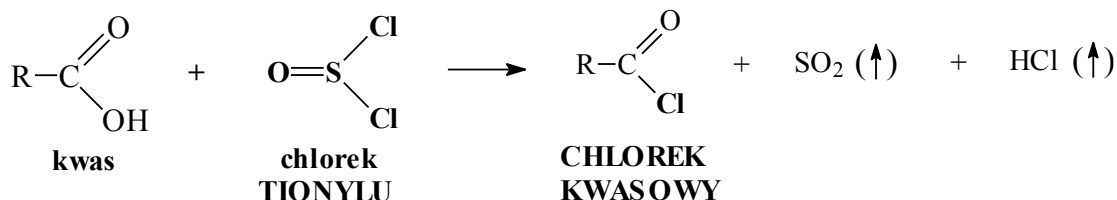


W handlu – oprócz chlorków - dostępne są również niektóre bromki oraz fluorki acylowe.

4a. Tworzenie CHLORKÓW KWASOWYCH.

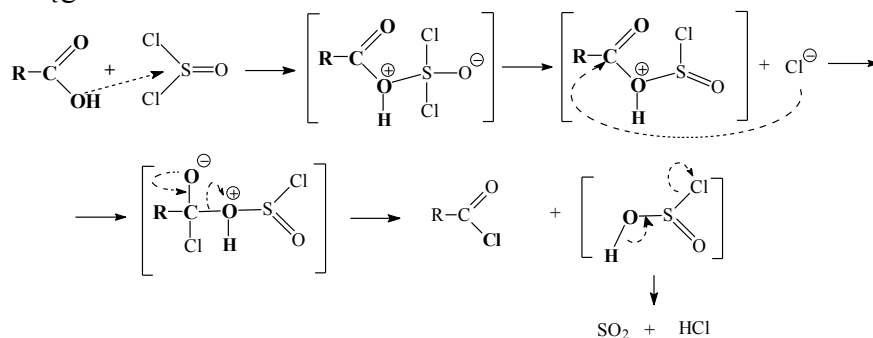
– Reakcja kwasów z CHLORKIEM TIONYLU.

Kwasy alifatyczne i wiele kwasów aromatycznych łatwo reaguje z chlorkiem TIONYLU. W wyniku reakcji tworzy się CHLOREK KWASOWY.



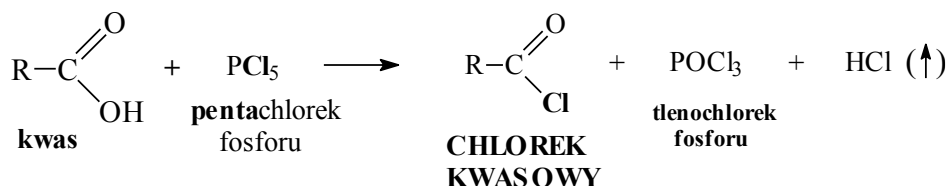
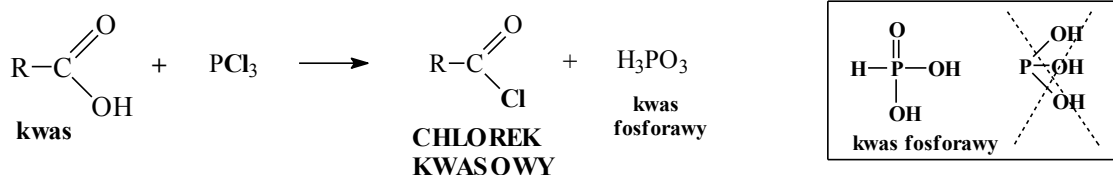
Reakcja ta przebiega szybko i jest bardzo dogodna z praktycznego punktu widzenia, gdyż oprócz chlorku kwasowego tworzą się w niej **jedynie produkty gazowe**. Nieprzereagowany substrat (chlorek tionylu) jest łatwy do oddzielenia, ponieważ ma niską temperaturę wrzenia (79 °C)

Mechanizm tej reakcji jest nieco inny niż w przypadku alkoholi (alkohole w reakcji z chlorkiem tionylu tworzą chlorki alkilowe i reakcja biegnie poprzez stadium estru kwasu chlorosulfinowego, w którym przebiega wewnątrzcząsteczkowa reakcja S_Ni). Pierwszy etap jest tu podobny – w wyniku addycji cząsteczki chlorku tionylu i następczej eliminacji jonu chlorkowego tworzy się sprotonowany bezwodnik mieszany wyjściowego kwasu i kwasu chlorosulfinowego, jednak na tym etapie (w przeciwieństwie do alkoholi) nie następuje wydzielanie HCl, lecz powstały anion chlorkowy atakuje karbonyłowy atom węgla.

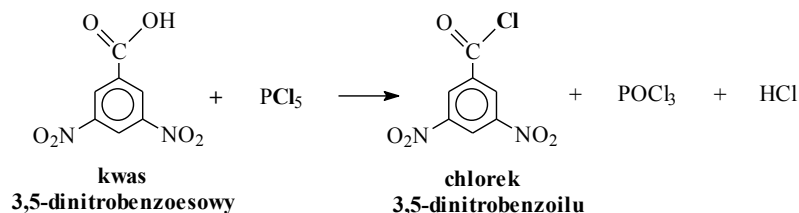


– Reakcja kwasów z CHLORKAMI FOSFORU.

Kwasy reagują łatwo także z trichlorkiem i pentachlorkiem fosforu dając chlorek kwasowy. Jakkolwiek reakcje te przebiegają równie szybko jak reakcja z chlorkiem tionylu to jednak są mniej dogodne z praktycznego punktu widzenia ze względu na konieczność oddzielania tworzącego się w toku reakcji kwasu fosforowego lub tlenochloru fosforu.



Reakcja z pentachlorkiem fosforu stosowana jest do otrzymywania chlorków tych kwasów aromatycznych, które trudno reagują z SOCl_2 – np. kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego



4b. Tworzenie BROMKÓW KWASOWYCH

Bromki kwasowe otrzymuje się z kwasów karboksylowych z PBr_3 (reakcja przebiega analogicznie, jak reakcja z PCl_3).



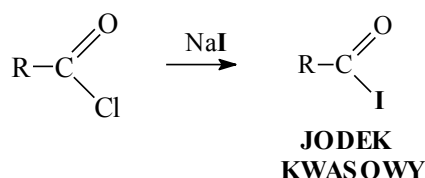
4c. Tworzenie FLUORKÓW KWASOWYCH

Fluorki kwasowe otrzymuje się z chlorków w reakcji wymiany. Na chlorek działa się np. fluorowodorem lub trifluorkiem antymonu.



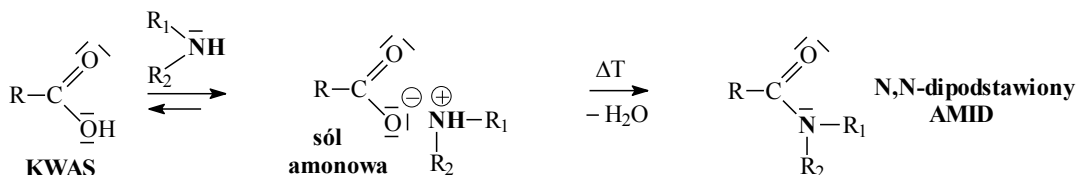
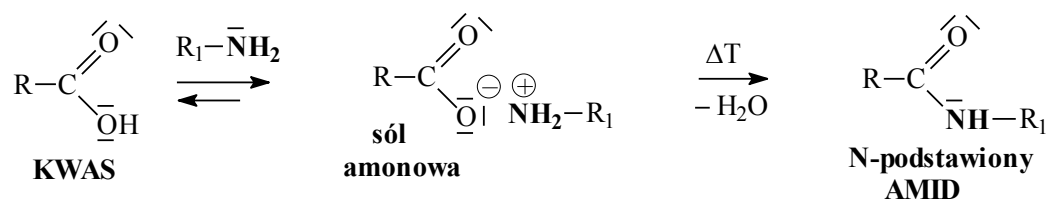
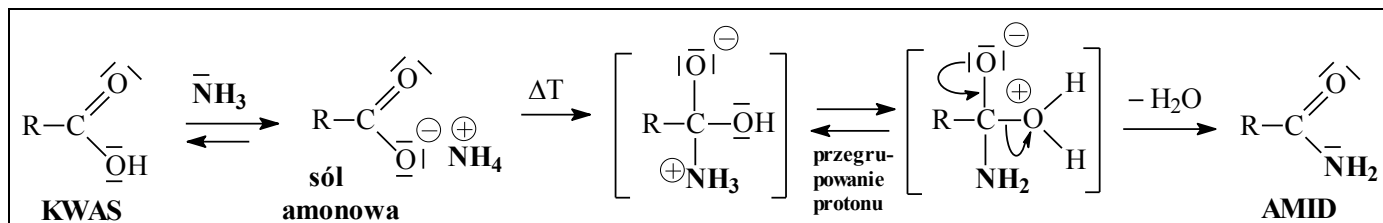
4d. Tworzenie JODKÓW KWASOWYCH

Jodki kwasowe – podobnie, jak fluorki – otrzymuje się z chlorków kwasowych w reakcjach wymiany z jodowodorem lub jodkami metali.



5. Reakcja z AMONIAKIEM i AMINAMI. Tworzenie AMIDÓW

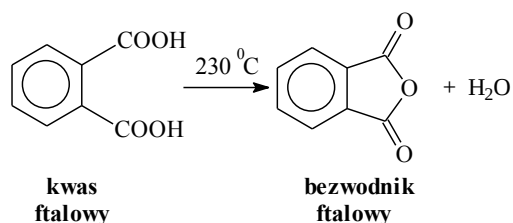
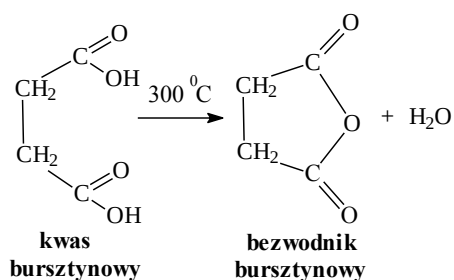
Kwasy bardzo łatwo reagują z amoniakiem i aminami z utworzeniem SOLI amonowych (lub amoniowych). W wyniku ogrzewania tych soli w wysokiej temperaturze (najczęściej powyżej 150 °C) tworzą się AMIDY. Rzadko jednak otrzymuje się amidy tą metodą (bezpośrednio z kwasów), ponieważ reakcja ta przebiega wolno i wymaga usuwania wody ze środowiska reakcji (w celu przesunięcia stanu równowagi).



AMIDY **znacznie prościej** otrzymuje się z CHLORKÓW KWASOWYMCH lub ESTRÓW (w reakcji z amoniakiem lub aminami)

6. Reakcja DEHYDRATACJI. Tworzenie BEZWODNIKÓW

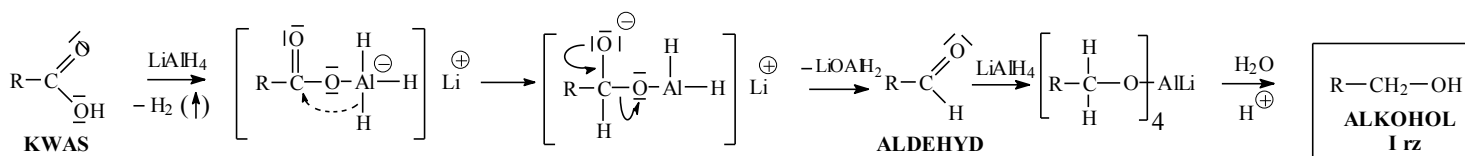
Kwasy monokarboksylowe **nie ulegają na ogół dehydratacji** do bezwodników pod wpływem ogrzewania. Łatwo przebiega jedynie dehydratacja niektórych kwasów dikarboksylowych – takich, których bezwodnik posiada pierścień pięcio- lub sześcioczłonowy. W ten sposób można otrzymać np. bezwodnik kwasu bursztynowego (butanodiowego) lub ftalowego.



BEZWODNIKI otrzymuje się przede wszystkim z CHLORKÓW KWASOWYMCH. Niektóre bezwodniki (np. bezwodnik benzoesowy) można otrzymać także w reakcji kwasu z bezwodnikiem octowym. (jest to reakcja wymiany – z wyjściowego kwasu tworzy się bezwodnik, zaś z bezwodnika octowego – kwas octowy).

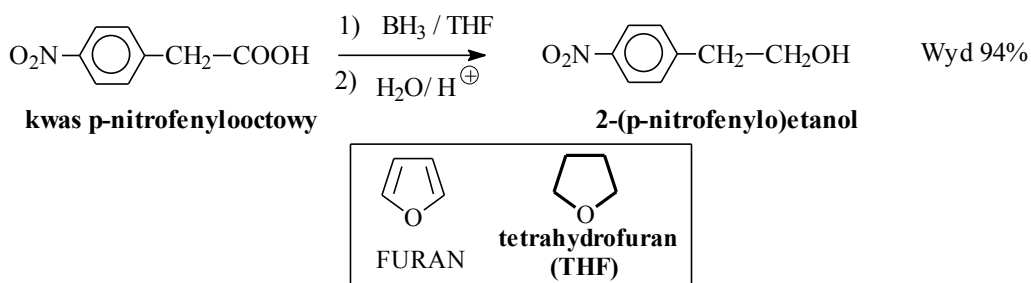
7. Redukcja KWASÓW. Tworzenie ALKOHOLI I-rzędowych

Kwasy monokarboksylowe **NIE ULEGAJĄ katalitycznej redukcji wodorem**. Można je zredukować do ALKOHOLI **za pomocą LiAlH₄**. Początkowo wydziela się wodór i tworzy się sól kwasu, która następnie ulega redukcji w sposób analogiczny do aldehydów i ketonów. Po hydrolizie utworzonej soli litowej otrzymuje się ALKOHOL I-rzędowy.



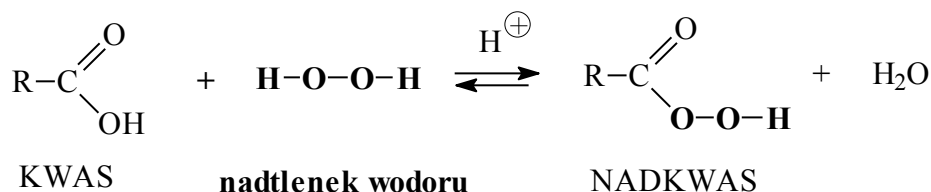
UWAGA! Analogiczna redukcja przy użyciu NaBH₄ **NIE PRZEBIEGA!**

Alternatywną metodą redukcji kwasów do alkoholi jest redukcja za pomocą BH₃ w roztworze tetrahydrofuranu (THF). Borowodór (boran) reaguje znacznie szybciej z grupą karboksylową niż z wieloma innymi grupami funkcyjnymi (np. nitrową), co umożliwia selektywną redukcję grupy karboksylowej.



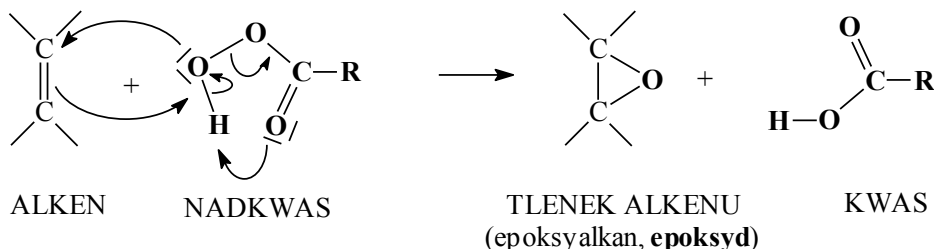
8. Utlenianie KWASÓW. Tworzenie NADKWASÓW

Kwasy karboksylowe można utleniać za pomocą NADTLENKU WODORU w obecności mocnego kwasu jako katalizatora. Produkty tej reakcji noszą nazwę **NADKWASÓW** i zawierają wiązanie mostkowe O–O. Dla kwasów alifatycznych stosuje się jako katalizator niewielką ilość kwasu siarkowego, natomiast w przypadku kwasów aromatycznych – kwas metanosulfonowy, który często pełni też rolę rozpuszczalnika.



Tą metodą można otrzymać np. kwas NADOCTOWY lub kwas NADBENZOESOWY.

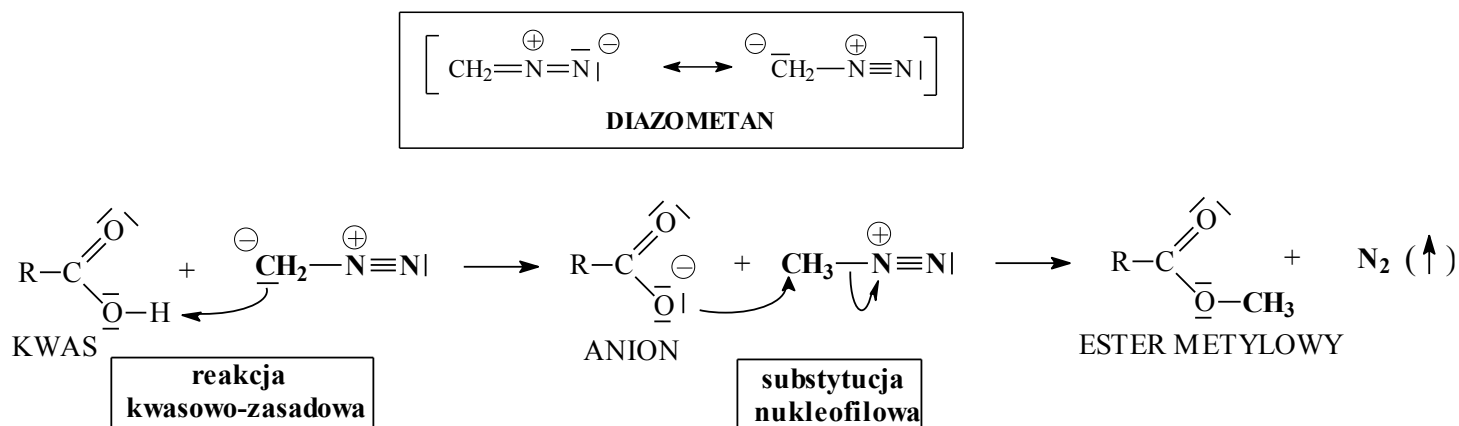
Mechanizm tej reakcji jest **podobny** do mechanizmu ESTRYFIKACJI. Reakcja jest odwracalna i równowagę przesuwają na korzyść produktów usuwając powstającą w reakcji wodę. Uzyskiwane nadkwasy mają zastosowanie w syntezie organicznej jako utleniacze – m.in. do otrzymywania EPOKSYDÓW (w wyniku utleniania podwójnego wiązania).



Najczęściej do tego celu używane są kwas m-chloronadbenzoesowy (skrót: **m-CPBA**), kwas nadbenzoesowy, oraz kwas trifluorodoctowy ($\text{CF}_3\text{-COOOH}$).

9. Reakcja z DIAZOMETANEM. Tworzenie ESTRÓW METYLOWYCH

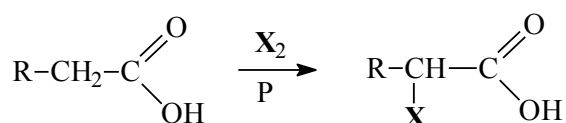
Kwasy – podobnie, jak fenole – reagują z diazometanem (CH_2N_2) tworząc estry metylowe. Reakcja przebiega szybko i z wysoką wydajnością. Jest to dogodna metoda otrzymywania estrów metylowych w sytuacji, gdy nie można stosować tańszych, tradycyjnych metod.



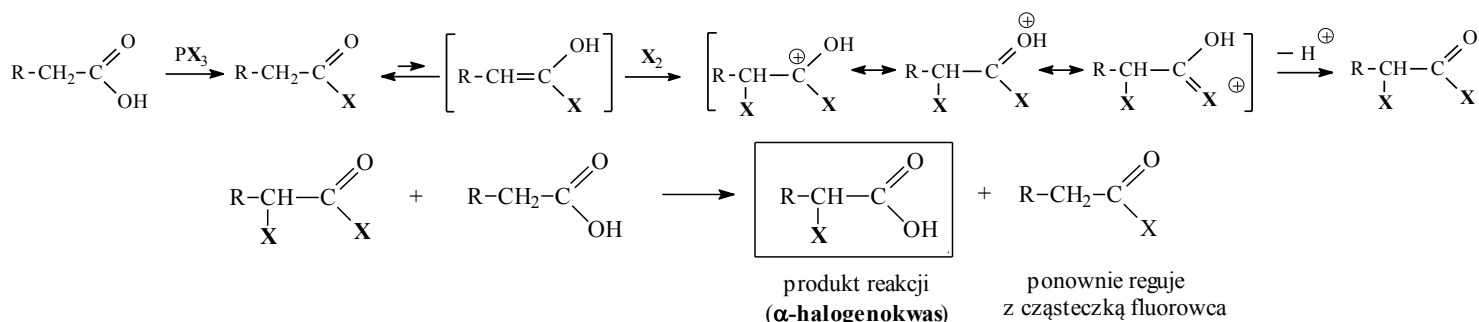
10. Reakcje w grupach bocznych

10a. Halogenowanie w łańcuchu bocznym w kwasach ALIFATYCZNYCH (reakcja Hella-Volharda-Zielińskiego).

Alifatyczne kwasy karboksylowe zawierające atomy wodoru przy węglu α reagują łatwo z chlorem lub bromem w obecności katalitycznych ilości fosforu tworząc chloro- lub bromopochodne, w których atom fluorowca znajduje się w łańcuchu w pozycji α .

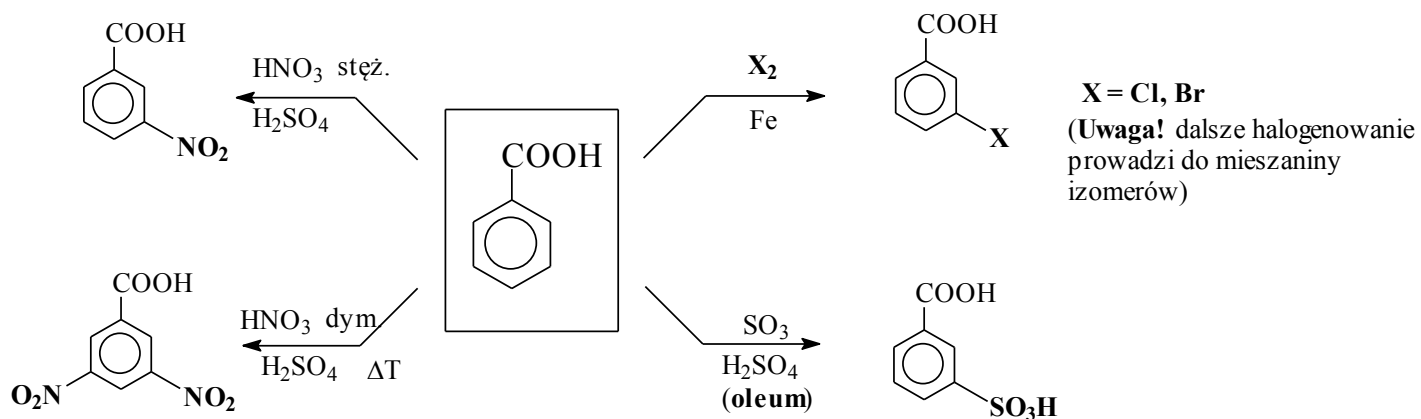


W przypadku nadmiaru fluorowca podstawiane są kolejne atomy wodoru w pozycji α . Podstawienie przy dalszych atomach węgla nie przebiega. W reakcji tej powstaje najpierw trihalogenek fosforu, który przeprowadza kwas w odpowiedni halogenek kwasowy. Forma enolowa tego halogenku przyłącza fluorowiec przechodząc w halogenek α -halogenokwasu, który z kolei reaguje z nieprzereagowanym wyjściowym kwasem, w wyniku czego powstaje **α -halogenokwas**.



10b. Substytucja elektrofilowa w kwasach AROMATYCZNYCH.

Aromatyczne kwasy karboksylowe ulegają reakcjom substytucji elektrofilowej (nitrowanie, sulfonowanie, chlorowanie i bromowanie). W przypadku kwasu benzoowego tworzą się odpowiednie pochodne meta-

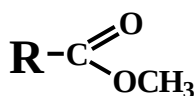




Nomenklatura

Nazwy pochodnych kwasów wyprowadza się od nazw kwasów karboksylowych

	<u>KWAS</u>	<u>ESTER</u>
<u>I system nazewnictwa</u> (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>zawiera</u> atom węgla grupy karboksylowej) 	Kwas -owy -ian alkilu (arylu) Kwas -diowy -dian dialkilu	
<u>II system nazewnictwa</u> (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>nie zawiera</u> atomu węgla grupy karboksylowej) 	Kwas -karboksłowy -karboksylan alkilu Kwas -trikarboksłowy -trikarboksylan trialkilu	



Estry kwasów monokarboksylowych

R	I SYSTEM NAZEWNICTWA	II SYSTEM NAZEWNICTWA	Nazwa ZWYCZAJOWA
H-	metanian metylu	-	mrówczan metylu
CH ₃ -	etanian metylu	metanokarboksylan metylu	octan metylu
C ₂ H ₅ -	propanian metylu	etanokarboksylan metylu	propionian metylu
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	butanian metylu	propano-1-karboksylan metylu	maślan metylu
	2-metylo propanian metylu	propano-2-karboksylan metylu	izomaślan metylu
	-	cyklopentanokarboksylan metylu	-
	-	benzenokarboksylan metylu	benzoesan metylu

Estry kwasów wielokarboksylowych

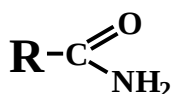
	3-metoksykarbonylo heksanodian dimetylu	butano-1,2,4-trikarboksylan trimetylu	
	-	benzeno-1,4-dikarboksylan dimetylu	Tereftalan dimetylu



Nomenklatura

Nazwy pochodnych kwasów wyprowadza się od nazw kwasów karboksylowych

	<u>KWAS</u>	<u>AMID</u>
<u>I system nazewnictwa</u> (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>zawiera</u> atom węgla grupy karboksylowej) 	Kwas -owy Kwas -diowy	-oamid -diamid
<u>II system nazewnictwa</u> (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>nie zawiera</u> atomu węgla grupy karboksylowej) 	Kwas -karboksylowy Kwas -trikarboksylowy	-karboksamid -trikarboksamid

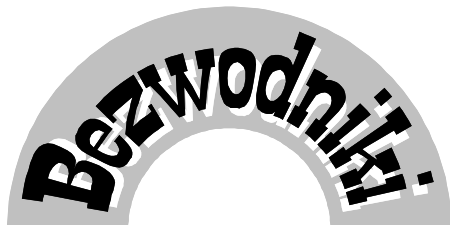


Amidy kwasów monokarboksylowych

R	I SYSTEM NAZEWNICTWA	II SYSTEM NAZEWNICTWA	Nazwa pochodząca od GRUPY ACYLOWEJ
H-	metanoamid	-	Formamid
CH ₃ -	etanoamid	metanokarboksamid	Acetamid
C ₂ H ₅ -	propanoamid	etanokarboksamid	Propionamid
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	butanoamid	propano-1-karboksamid	Butyramid
	2-metylo propanoamid	propano-2-karboksamid	Izobutyramid
	-	cyklopentanokarboksamid	-
	-	benzenokarboksamid	Benzamid

Amidy kwasów wielokarboksylowych

	3-karbamilo heksanodiamid	butano-1,2,4-trikarboksamid	
	-	benzeno-1,4-dikarboksamid	



Nomenklatura

Nazwy pochodnych kwasów wyprowadza się od nazw kwasów karboksylowych.

Słowo „kwas” w nazwie kwasu zastępuje się słowem „bezwodnik”

	<u>KWAS</u>	<u>BEZWODNIK</u>
<u>I system nazewnictwa</u> (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>zawiera</u> atom węgla grupy karboksylowej) 	Kwas -owy Kwas -diowy	Bezwodnik -owy Bezwodnik -diowy
<u>II system nazewnictwa</u> (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>nie zawiera</u> atomu węgla grupy karboksylowej) 	Kwas -karboksylowy	Bezwodnik -karboksylowy

$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ Bezwodniki kwasów monokarboksylowych			
R	I SYSTEM NAZEWNICTWA	II SYSTEM NAZEWNICTWA	Nazwa ZWYCZAJOWA
CH ₃ -	Bezwodnik etanowy	Bezwodnik metanokarboksylowy	Bezwodnik octowy
C ₂ H ₅ -	Bezwodnik propanowy	Bezwodnik etanokarboksylowy	Bezwodnik propionowy
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Bezwodnik etanowy	Bezwodnik propano-1-karboksylowy	Bezwodnik masłowy
	Bezwodnik 2-metylo propanowy	Bezwodnik propano-2-karboksylowy	Bezwodnik izomasłowy
	-	Bezwodnik cyklopentanokarboksylowy	-
	-	Bezwodnik benzenokarboksylowy	Bezwodnik benzoesowy



Nomenklatura

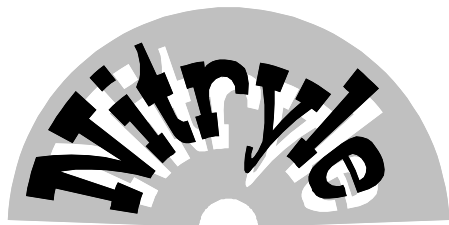
Nazwy pochodnych kwasów wyprowadza się od nazw kwasów karboksylowych

	<u>KWAS</u>	<u>CHLOREK KWASOWY</u>
<u>I system nazewnictwa</u> (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>zawiera</u> atom węgla grupy karboksylowej) 	Kwas -owy Kwas -diowy	Chlorek -oilu Dichlorek -dioilu
<u>II system nazewnictwa</u> (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>nie zawiera</u> atomu węgla grupy karboksylowej) 	Kwas -karboksylowy Kwas -trikarboksylowy	Chlorek -karbonylu Trichlorek -trikarbonylu

$R-C(=O)Cl$ Chlorki kwasów monokarboksylowych			
R	I SYSTEM NAZEWNICTWA	II SYSTEM NAZEWNICTWA	Nazwa pochodząca od GRUPY ACYLOWEJ
H-	Chlorek metanoilu	-	Chlorek formylu
CH ₃ -	Chlorek etanoilu	Chlorek metanokarbonylu	Chlorek acetylu
C ₂ H ₅ -	Chlorek propanoilu	Chlorek etanokarbonylu	Chlorek propionylu
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Chlorek butanoilu	Chlorek propano-1-karbonylu	Chlorek butyrylu
	Chlorek 2-metylo propanoilu	Chlorek propano-2-karbonylu	Chlorek izobutyrylu
	-	Chlorek cyklopentanokarbonylu	-
	-	Chlorek benzenokarbonylu	Chlorek benzoilu

Chlorki kwasów wielokarboksylowych

	Dichlorek 3- chloroformylo heksanodioilu	Trichlorek butano-1,2,4-trikarbonylu	
	-	Dichlorek benzeno-1,4-dikarbonylu	



Nomenklatura

Nazwy pochodnych kwasów wyprowadza się od nazw kwasów karboksylowych

	<u>KWAS</u>	<u>NITRYL</u>
I system nazewnictwa (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>zawiera</u> atom węgla grupy karboksylowej) 	Kwas -owy -onitryl Kwas -diowy -dinitryl	
II system nazewnictwa (szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy <u>nie zawiera</u> atomu węgla grupy karboksylowej) 	Kwas -karboksłowy -karbonitryl Kwas -trikarboksylowy -trikarbonitryl	

R-C≡N Nitryle kwasów monokarboksylowych			
R	I SYSTEM NAZEWNICTWA	II SYSTEM NAZEWNICTWA	Nazwa pochodząca od GRUPY ACYLOWEJ
CH ₃ -	etanonitryl	metanokarbonitryl	Acetonitryl
C ₂ H ₅ -	propanonitryl	etanokarbonitryl	Propionitryl
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	butanonitryl	propano-1-karbonitryl	Butyronitryl
	2-metylopropanonitryl	propano-2-karbonitryl	Izobutyronitryl
	-	cyklopentanokarbonitryl	-
	-	benzenokarbonitryl	Benzonitryl

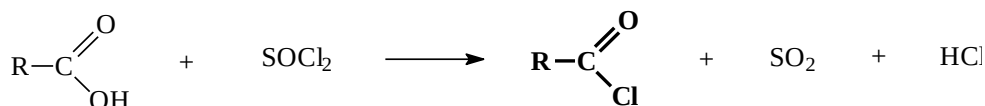
Nitryle kwasów wielokarboksylowych

	3-cyanoheksanodinitryl	butano-1,2,4-trikarbonitryl	
	-	benzeno-1,4-dikarbonitryl	

CHLORKI KWASOWE

1. Reakcja kwasów karboksylowych z SOCl₂

Jest to reakcja szybka, wydajna i łatwa do przeprowadzenia. Produkt reakcji (chlorek kwasowy) daje się łatwo izolować z mieszaniny poreakcyjnej a następnie oczyszczać, gdyż chlorek tionylu ma niską temperaturę wrzenia a produkty uboczne tej reakcji są gazami..

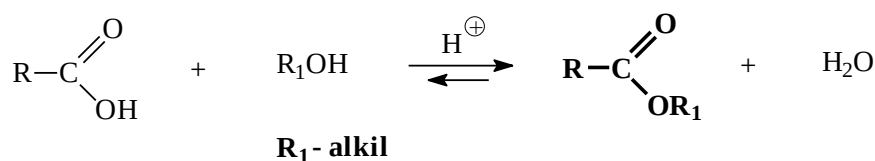


Zamiast chlorku tionylu można stosować chlorki fosforu.

ESTRY

1. Reakcja KWASÓW KARBOKSYLOWYCH z alkoholami

Reakcja jest katalizowana poprzez dodatek mocnego kwasu mineralnego (najczęściej używa się stęż. kwasu siarkowego).



Jest to reakcja ODWRACALNA a jej równowaga przesunięta jest na prawo. Przy użyciu równomolowych ilości substratów w mieszaninie poreakcyjnej w stanie równowagi znajduje się na ogół > 50% estru. Równowagę reakcji przesuwa się na prawo dwoma metodami:

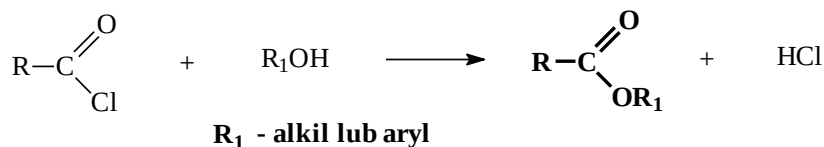
a) usuwając jeden z produktów: reakcji **wodę** (stosując środki suszące lub destylację azeotropową) lub **ester** (jeżeli ma on niską temperaturę wrzenia)

b) stosując nadmiar jednego z substratów

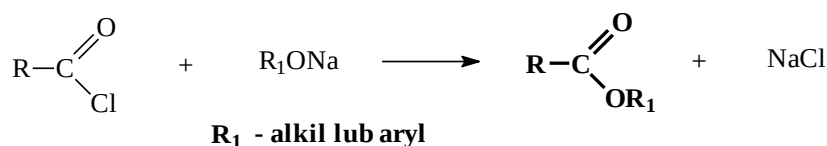
UWAGA! Analogiczna reakcja kwasów z **fenolami** NIE PRZEBIEGA z uwagi na słabsze własności nukleofilowe fenoli w porównaniu z alkoholami (w stanie równowagi zawartość estru jest bardzo mała)

2. Reakcja CHLORKÓW KWASOWYCH z alkoholami (fenolami) lub alkoholanami (fenolanami)

Reakcja z chlorków kwasowych z ALKOHOLAMI lub FENOLAMI przebiega łatwo. W jej wyniku otrzymuje się z dobrą wydajnością ester a produktem ubocznym jest chlorowódor.

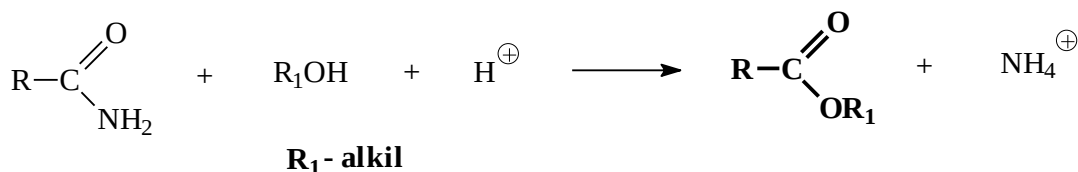


Reakcja chlorków kwasowych z ALKOHOLANAMI przebiega szybko i bardzo energicznie, z FENOLANAMI natomiast (reakcja Schotten-Baumann) – znacznie łagodniej, jakkolwiek również bardzo szybko.



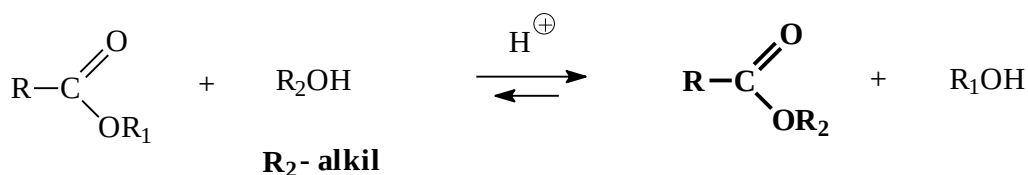
3. Reakcja AMIDÓW z alkoholami (ALKOHOLIZA amidów)

Reakcja przebiega w obecności mocnego kwasu mineralnego.

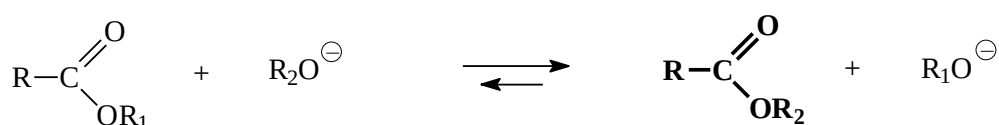


4. Reakcja ESTRÓW z alkoholami lub kwasami (reakcja TRANSESTRYFIKACJI)

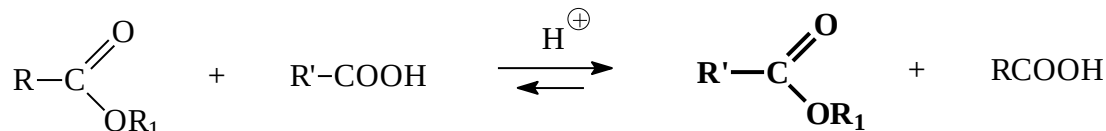
Reakcja estrów z ALKOHOLAMI ma analogiczny mechanizm do reakcji ESTRYFIKACJI i jest katalizowana poprzez dodatek mocnego kwasu mineralnego. Polega ona na wymianie grupy alkilowej w grupie estrowej.



Reakcja ta może przebiegać również w środowisku zasadowym (przy użyciu alkoholanów). Obydwie reakcje transestryfikacji są odwracalne.

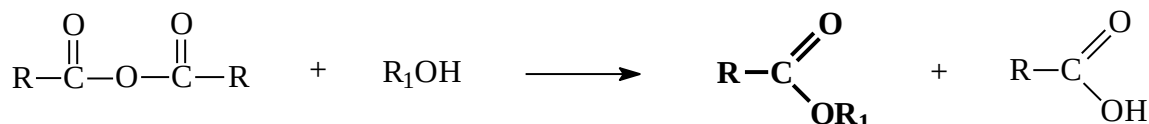


Transestryfikacja może również przebiegać z wymianą grupy acylowej. Polega ona na reakcji estrów z KWASAMI KARBOKSYLOWYMI wobec kwasu mineralnego.



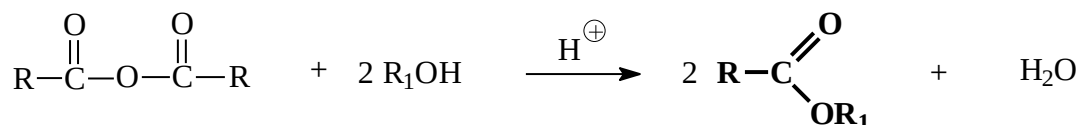
5. Reakcja BEZWODNIKÓW z alkoholami

Reakcja ta przebiega dwuetapowo. W **pierwszym etapie** (nie wymagającym katalizatora) z bezwodnika tworzy się cząsteczka estru i kwasu karboksylowego.

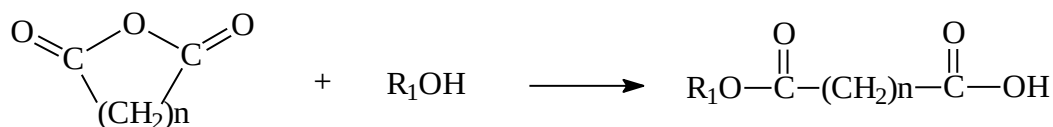


Tworzący się kwas może reagować (w obecności kwasu mineralnego) z drugą cząsteczką

alkoholu. Sumaryczny wynik reakcji jest następujący:.



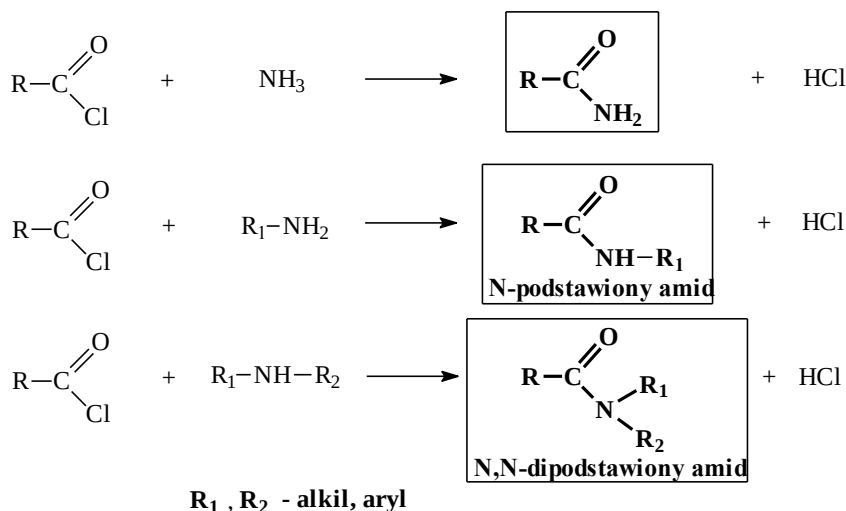
Prowadząc reakcję cyklicznych bezwodników z alkoholami bez udziału kwasu mineralnego można otrzymywać **monoestry kwasów dikarboksylowych** (sole tych monoestrów mają ważne zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych).



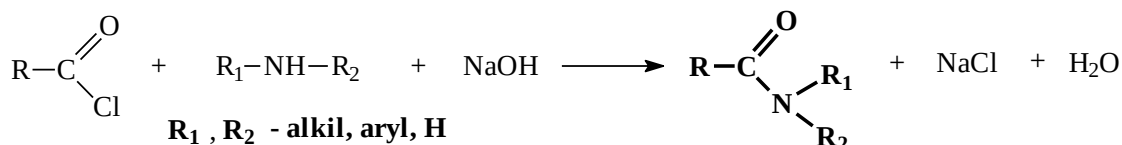
AMIDY

1. Reakcja CHLORKÓW KWASOWYCH z amoniakiem lub aminami

W reakcji tej tworzy się amid i chlorowódor, który jest wiązany przez amoniak lub aminę (tworzy się chlorek amonu lub chlorowodorek aminy).

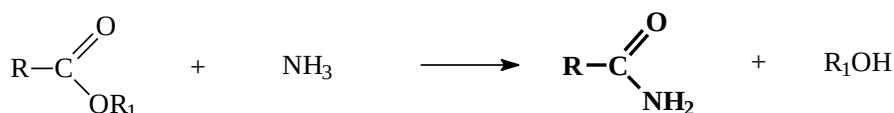


Dlatego (aby uniknąć strat aminy) wygodnie jest prowadzić tę reakcję z dodatkiem roztworu wodorotlenku sodu.



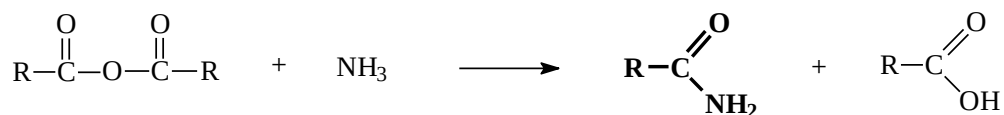
2. Reakcja ESTRÓW z amoniakiem lub aminami (AMONOLIZA estrów)

Reakcja estrów z AMONIAKIEM lub AMINAMI przebiega łatwo i z wysoką wydajnością



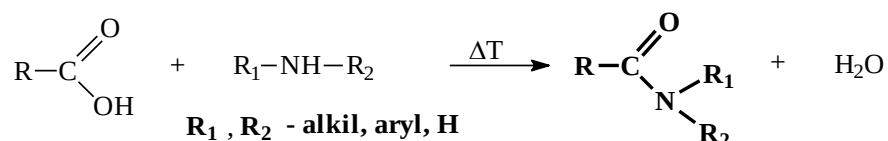
3. Reakcja BEZWODNIKÓW z amoniakiem lub aminami

Reakcja bezwodników z AMONIAKIEM lub AMINAMI przebiega łatwo i w jej wyniku tworzy się amid oraz cząsteczka kwasu karboksylowego



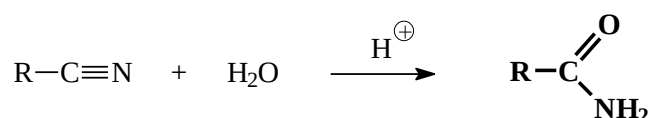
4. Reakcja KWASÓW KARBOKSYLOWYCH z amoniakiem lub aminami

Reakcja ta przebiega w wysokiej temperaturze i jest rzadko stosowana w praktyce laboratoryjnej.



5. Częściowa hydroliza NITRYLI

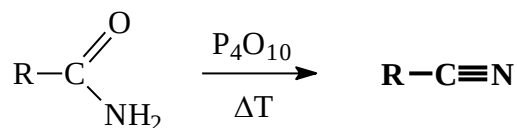
Niepodstawione amidy można otrzymywać w wyniku częściowej hydrolizy nityli w obecności kwasu (całkowita ich hydroliza prowadzi do kwasu karboksylowego).



NITRYLE

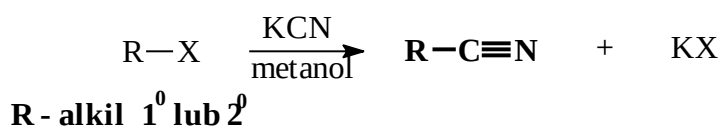
1. Dehydratacja amidów

W wyniku ogrzewania niepodstawionych amidów w wysokiej temperaturze z P_4O_{10} zachodzi reakcja dehydratacji z utworzeniem nityli..



2. Reakcja FLUOROWCOPOCHODNYCH z KCN (NaCN)

W wyniku reakcji substytucji nukleofilowej ($\text{S}_{\text{N}}2$) we fluorowcopochodnych pierwszo- i drugorzędowych pod wpływem anionu cyjankowego tworzą się nityle



3. Substytucja w aromatycznych SOLACH DIAZONIOWYCH

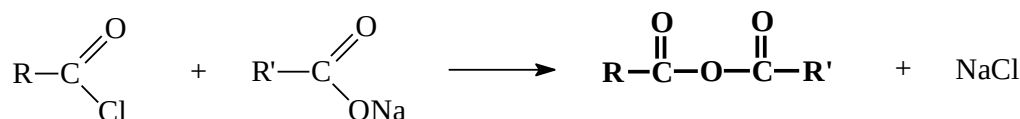
Nitryle aromatyczne otrzymuje się w wyniku reakcji soli diazoniowych z CuCN



BEZWODNIKI

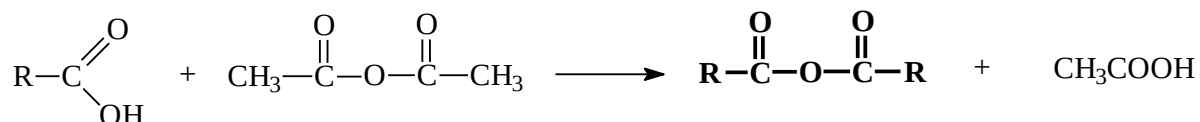
1. Reakcja CHLORKÓW KWASOWYCH z SOLAMI KWASÓW

Jest to najbardziej ogólna metoda syntezy pozwalająca otrzymywać również bezwodniki mieszane



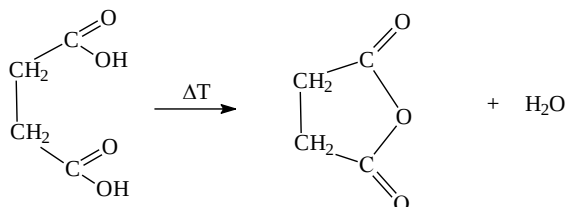
2. Reakcja kwasów karboksylowych z BEZWODNIKIEM OCTOWYM

Jest to reakcja wymiany. Tworzący się w jej wyniku kwas octowy można łatwo usunąć z mieszaniny poreakcyjnej drogą destylacji



3. Dehydratacja kwasów dikarboksylowych

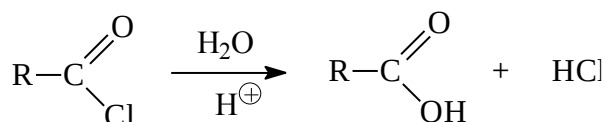
W wyniku ogrzewania niektórych kwasów dikarboksylowych zachodzi reakcja dehydratacji z utworzeniem bezwodników. W ten sposób można otrzymać np. bezwodnik kwasu bursztynowego (butanodiowego) lub ftalowego



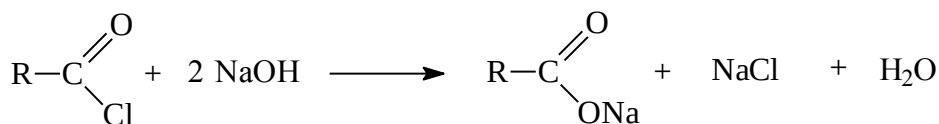
CHLORKI KWASOWE

1. Hydroliza

1a. W środowisku kwaśnym. Chlorki ulegają łatwo hydrolizie w środowisku kwaśnym (kataliza) lub zasadowym. Hydroliza w środowisku obojętnym przebiega początkowo powoli, lecz w miarę postępu reakcji tworzy się chlorowodór, który wywiera efekt katalityczny, przyspieszający hydrolizę (polega on na protonowaniu atomu tlenu grupy karbonylowej, co zwiększa deficyt elektronów na karbonylowym atomie węgla i ułatwia atak nukleofila - cząsteczki wody).



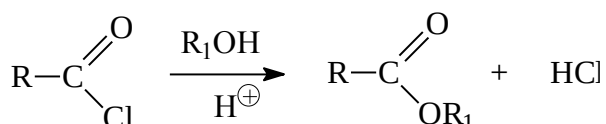
1b. W środowisku zasadowym W wyniku hydrolizy tworzy się sól kwasu oraz chlorek sodu (aniony OH^- nie pełnią tu funkcji katalizatora, lecz reagują stechiometrycznie - najpierw w charakterze czynnika nukleofilowego atakującego karbonyłowy atom węgla, a następnie jako czynnik zobojętniający tworzący się w wyniku hydrolizy kwas karboksylowy).



2. Alkoholiza

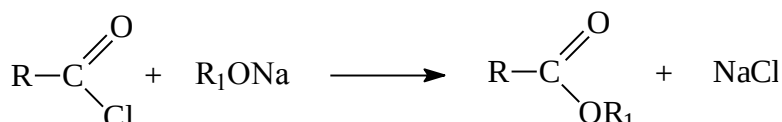
2a. Reakcja z alkoholami

Chlorki ulegają łatwo reakcji z alkoholami. Reakcja przebiega w początkowym stadium powoli, lecz w miarę postępu reakcji tworzy się chlorowodór, który wywiera efekt katalityczny, przyspieszający alkoholizę (polega on na protonowaniu atomu tlenu grupy karbonylowej, co zwiększa deficyt elektronów na karbonylowym atomie węgla i ułatwia atak nukleofila - cząsteczki alkoholu).

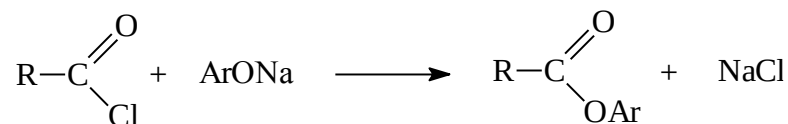


2b. Reakcja z alkoholami i fenolanami

Reakcja chlorków kwasowych z ALKOHOLANAMI przebiega bardzo energicznie z silnym efektem egzotermicznym. W wyniku reakcji tworzy się ester i chlorek sodu..

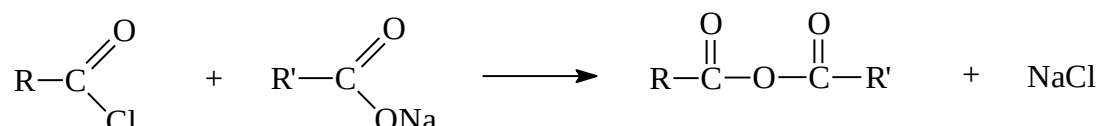


Reakcja z FENOLANAMI przebiega mniej energicznie, jednakże jest również reakcją szybką, pozwalającą uzyskać z dobrą wydajnością ester aryłowy. Nosi ona nazwę **reakcji Schotten-Baumann**



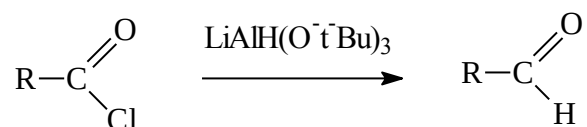
3. Tworzenie bezwodników

Chlorki kwasowe reagują łatwo z solami kwasów karboksylowych tworząc bezwodniki kwasowe (symetryczne lub mieszane).

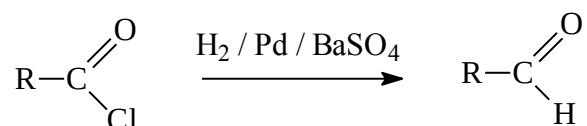


4. Redukcja do aldehydów

Chlorki kwasowe pod wpływem $\text{LiAlH}(\text{O}^-\text{t-Bu})_3$ ulegają selektywnej redukcji do ALDEHYDÓW.

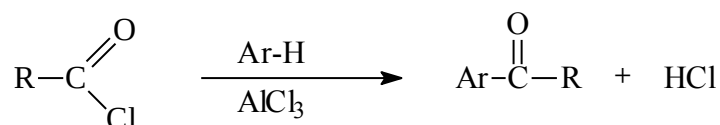


Redukcję chlorków do aldehydów można także przeprowadzać wodorem na palladzie osadzonym na siarczanie baru. Jest to **redukcja Rosenmunda**.



5. Reakcje acylowania Friedla-Craftsa

Chlorki kwasowe są czynnikami acylującymi w reakcjach substytucji elektrofilowej w arenach (reakcja Friedla-Craftsa)..

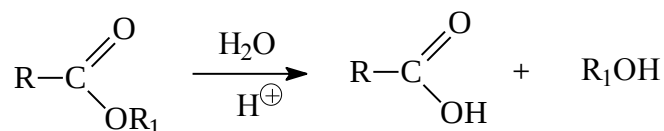


W reakcji tej chlorek glinu pełni zarówno rolę katalizatora (generującego czynnik elektrofilowy) oraz stechiometrycznego reagenta kompleksującego grupę karbonylową. Stąd, na 1 mol chlorku kwasowego należy użyć 1,1 mola chlorku glinu.

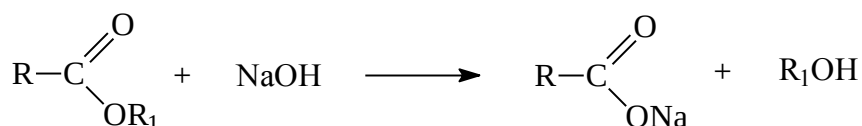
ESTRY

1. Hydroliza

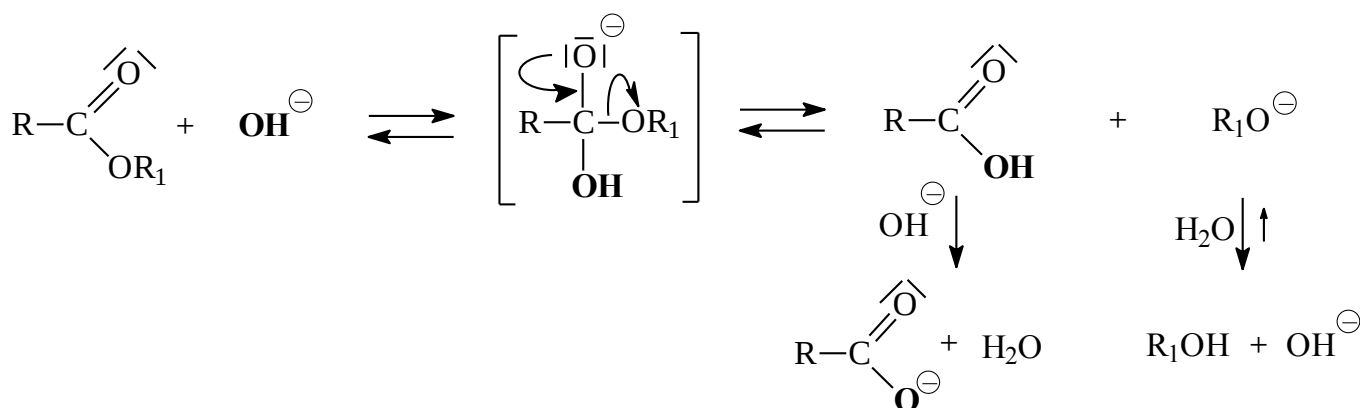
1a. W środowisku kwaśnym. Hydroliza w środowisku kwaśnym przebiega z udziałem niewielkiej ilości mocnego kwasu mineralnego, który pełni tu rolę katalizatora. Jest to reakcja ODWROTNA DO REAKCJI ESTRYFIKACJI i ma taki sam mechanizm (mechanizm reakcji estryfikacji napisany w kierunku odwrotnym)



1b. W środowisku zasadowym W wyniku hydrolizy tworzy się sól kwasu oraz alkohol (aniony OH^- nie pełnią tu funkcji katalizatora, lecz reagują stechiometrycznie - w charakterze czynnika nukleofilowego atakującego karbonylowy atom węgla).



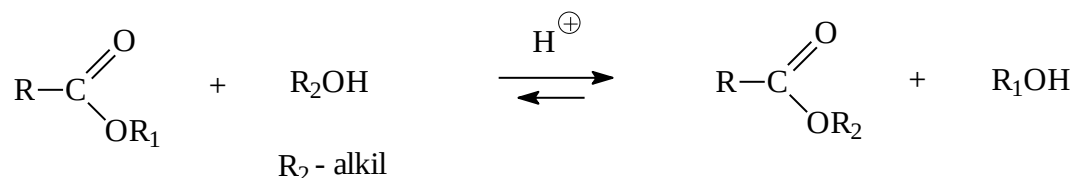
MECHANIZM:



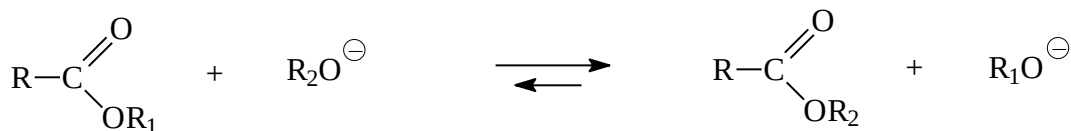
Dwa ostatnie etapy (przebiegające z udziałem wody i anionu OH^-) stanowią sumarycznie proces kwasowo-zasadowy przebiegający między kwasem karboksylowym i anionem alkoholowym: mocniejszy kwas (kwas karboksylowy) wypiera kwas słabszy (alkohol)

2. Alkoholiza (reakcja TRANSESTRYFIKACJI)

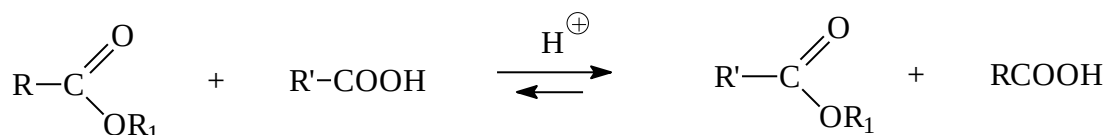
Reakcja estrów z ALKOHOLAMI ma analogiczny mechanizm do reakcji ESTRYFIKACJI i jest katalizowana poprzez dodatek mocnego kwasu mineralnego. Polega ona na wymianie grupy alkilowej w grupie estrowej.



Reakcja ta może przebiegać również w środowisku zasadowym (przy użyciu alkoholanów). Obydwie reakcje transestryfikacji są odwracalne.

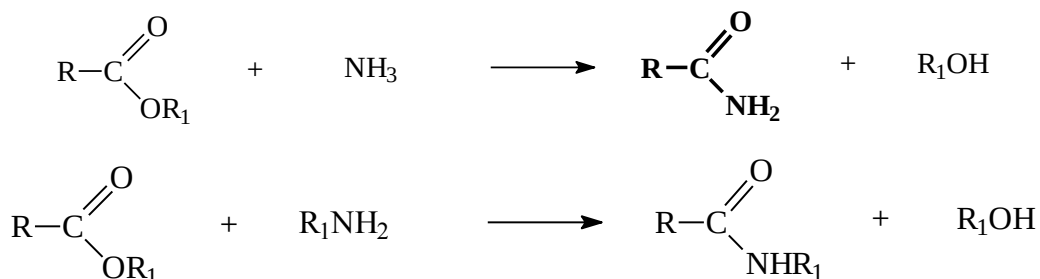


Transestryfikacja może również przebiegać z wymianą grupy acylowej. Polega ona na reakcji estrów z KWASAMI KARBOKSYLOWYMI wobec kwasu mineralnego.



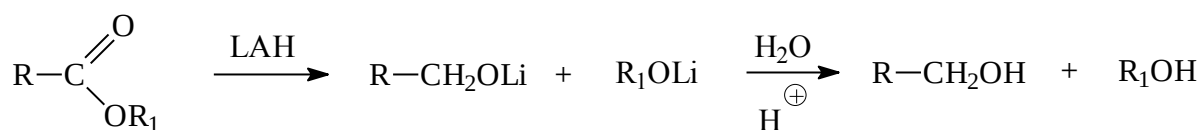
3. Reakcja z amoniakiem lub aminami (AMONOLIZA estrów)

Reakcja estrów z AMONIAKIEM lub AMINAMI przebiega łatwo i z wysoką wydajnością



4. Redukcja do alkoholi

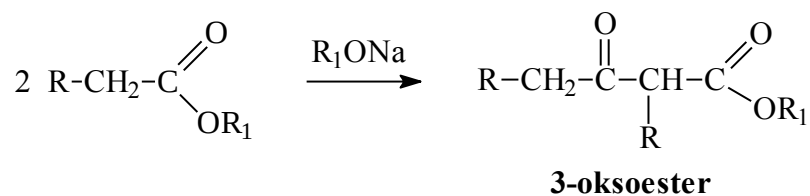
Pod wpływem LiAlH_4 estry ulegają redukcji tworząc dwa alkoholany, które po hydrolizie przechodzą w alkohole:



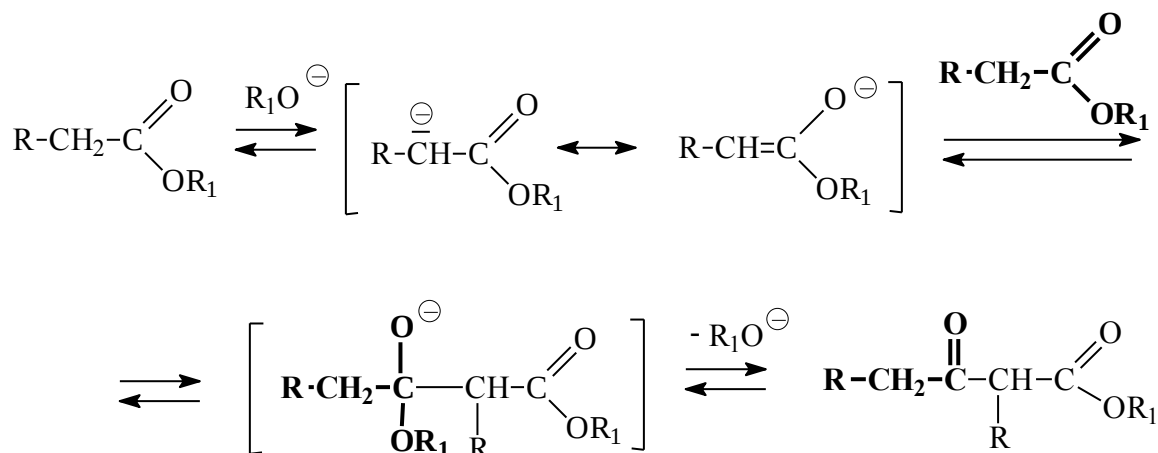
Gdy R_1OH jest niskocząsteczkowym, łatwym do oddzielenia alkoholem, wówczas proces ten jest dogodną metodą otrzymywania alkoholu RCH_2OH .

5. Kondensacja Cleisena

Estry zawierające atomy wodoru przy węglu **a** ulegają reakcji kondensacji analogicznej do kondensacji aldolowej. Reakcja ta - zwana **kondensacją Cleisena** - przebiega pod wpływem alkoholanu zawierającego tę samą grupę alkoksylową, co ester użyty do reakcji. Anion alkoksylanowy odrywa kwasowy atom wodoru od węgla **a** tworząc mezomeryczny karboanion, który atakuje następnie karbonylowy atom węgla w drugiej cząsteczce estru. W wyniku tego ataku tworzy się anion, który stabilizuje się przez eliminację anionu alkoksylanowego z jednoczesnym utworzeniem cząsteczki KETOESTRU (**oksoestru**)



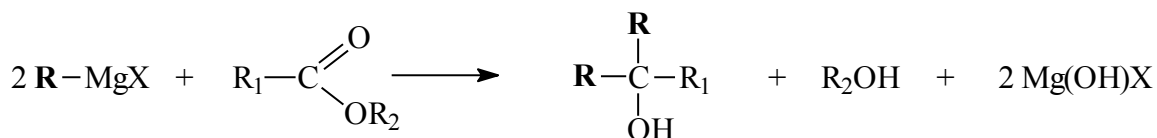
MECHANIZM:



Reakcja ta odgrywa ważną rolę w syntezie ketonów oraz kwasów karboksylowych.

6. Reakcja ze związkami magnezoorganicznymi

Estry reagują z nadmiarem związku magnezoorganicznego tworząc alkohole III-rzędowe. Produktem pośrednim tej reakcji jest keton.

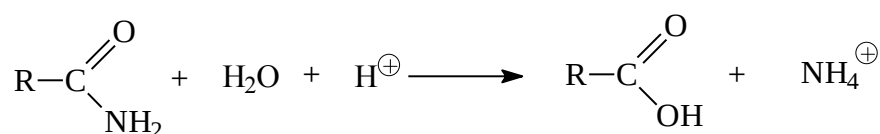


W reakcji tej można zatem otrzymywać trzeciorzędowe alkohole zawierające dwie takie same grupy przy atomie węgla związanym z grupą hydroksylową

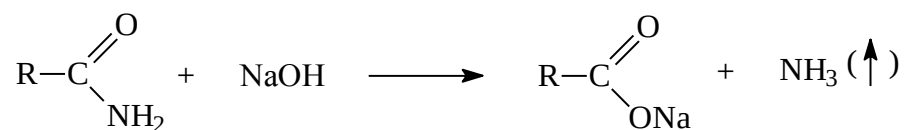
AMIDY

1. Hydroliza

1a. W środowisku kwaśnym. Hydroliza amidów w środowisku kwaśnym przebiega ŁATWO z udziałem mocnego kwasu mineralnego. (proton pełni tu zarówno rolę katalizatora, jak i czynnika wiążącego tworzący się w reakcji amoniak w kation amonowy)



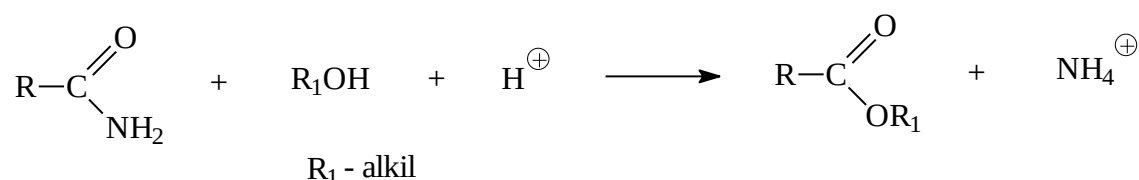
1b. W środowisku zasadowym Hydroliza amidów w środowisku zasadowym przebiega szybko i w jej wyniku tworzy się sól kwasu oraz amoniak (aniony OH^- nie pełnią tu funkcji katalizatora, lecz reagują stechiometrycznie - w charakterze czynnika nukleofilowego atakującego karbonylowy atom węgla).



Reakcja ta ma zastosowanie w organicznej analizie jakościowej, gdyż w oparciu o charakterystyczny zapach tworzącego się w niej amoniaku, można za jej pomocą odróżnić amidy i nityle od innych grup związków organicznych.

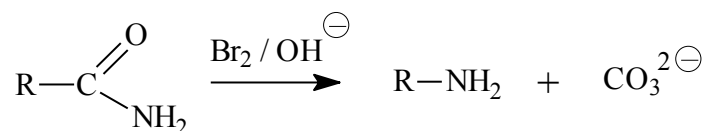
2. Reakcja z alkoholami (ALKOHOLIZA amidów)

Reakcja przebiega w obecności mocnego kwasu mineralnego.

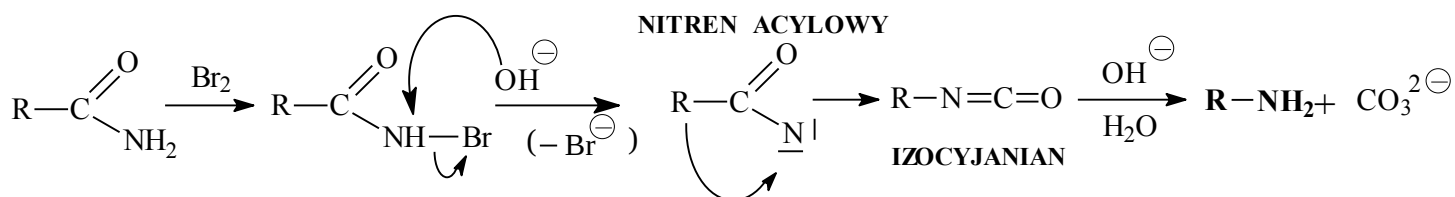


3. Reakcja przegrupowania Hofmanna

Pod wpływem bromu w środowisku zasadowym, niepodstawione amidy ulegają reakcji przegrupowania (poprzez stadium nitrenu acylowego) tworząc AMINĘ zawierającą szkielet węglowy zmniejszony o jeden atom węgla oraz anion węglanowy.



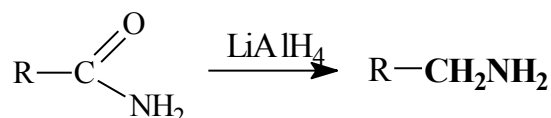
MECHANIZM:



Uwaga! N-podstawione amidy NIE ULEGAJĄ analogicznej reakcji, gdyż warunkujący przebieg reakcji przegrupowania Hofmanna niestabilny nitren, **nie może** w tym wypadku powstawać

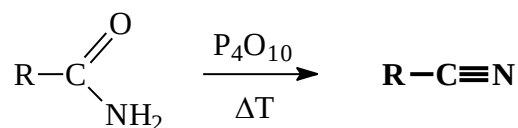
4. Redukcja do amin

Amidy można redukować za pomocą: LiAlH_4 do amin I-rzędowych.



5. Dehydratacja (tworzenie NITRYLI)

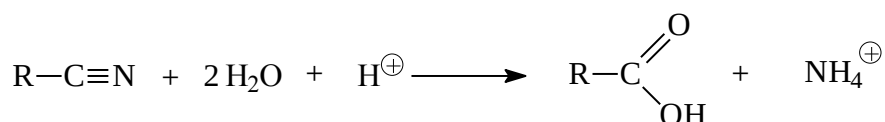
W wyniku ogrzewania niepodstawionych amidów w wysokiej temperaturze z P_4O_{10} zachodzi reakcja dehydratacji z utworzeniem nitryli.



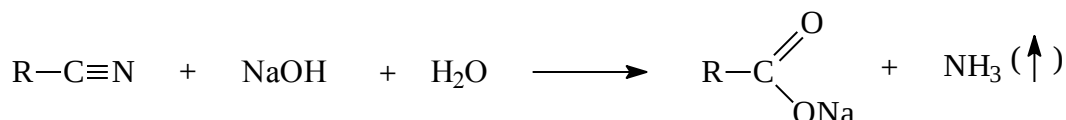
NITRYLE

1. Hydroliza

1a. W środowisku kwaśnym. Hydroliza w środowisku kwaśnym przebiega BARDZO POWOLI. Na ogół stosuje się tu stęż kwas siarkowy. (proton pełni tu zarówno rolę katalizatora, jak i czynnika wiążącego tworzący się w reakcji amoniak w kation amonowy)



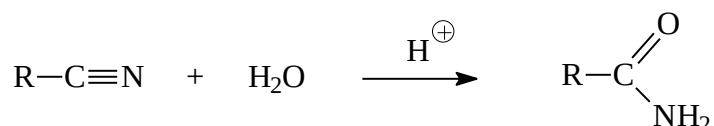
1b. W środowisku zasadowym tworzy się sól kwasu oraz amoniak (aniony OH^- nie pełnią tu funkcji katalizatora, lecz reagują stechiometrycznie - w charakterze czynnika nukleofilowego atakującego atom węgla grupy cyjanowej).



Reakcja ta ma zastosowanie w organicznej analizie jakościowej, gdyż w oparciu o charakterystyczny zapach tworzącego się w niej amoniaku, można za jej pomocą odróżnić amidy i nitryle od innych grup związków organicznych.

2. Częściowa hydroliza

Hydrolizę nitryli można przeprowadzać w środowisku kwaśnym (dobierając odpowiednio stężenie kwasu oraz czas reakcji) w sposób częściowy. Tworzą się wówczas niepodstawione amidy.



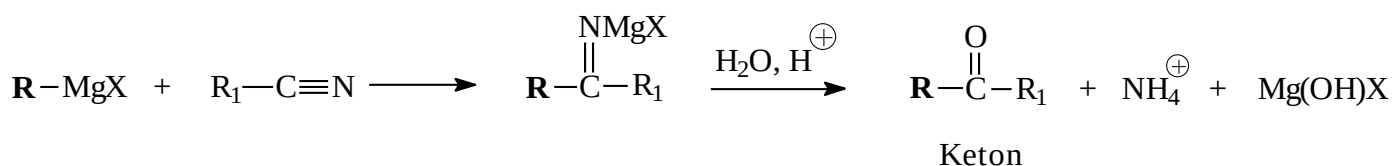
3. Redukcja do amin

Nitryle można redukować za pomocą: LiAlH_4 (lub wodorem w obecności Pt lub Pd) do amin I-rzędowych.



4. Reakcja ze związkami magnezoorganicznymi (tworzenie KETONÓW)

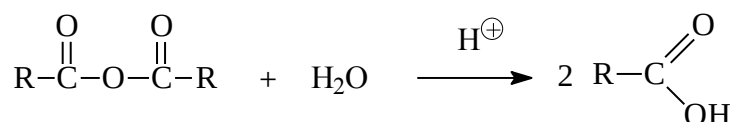
Grupa cyjanowa (-CN) reaguje ze związkami magnezoorganicznymi w sposób analogiczny jak grupa karbonylowa jest także spolaryzowana co powoduje, iż. W wyniku hydrolizy adduktu tworzą się ketony.



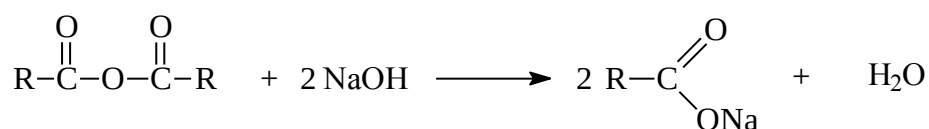
BEZWODNIKI

1. Hydroliza

1a. W środowisku obojętnym lub kwaśnym. Hydroliza w środowisku obojętnym przebiega POWOLI. Dodatek katalizatora kwasowego przyspiesza jej przebieg. W wyniku hydrolizy tworzy się kwas karboksylowy

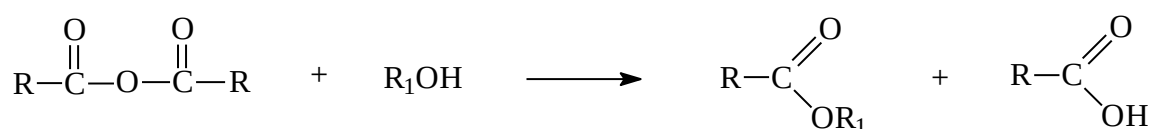


1b. W środowisku zasadowym hydroliza przebiega bardzo szybko tworzy się sól kwasu karboksylowego (aniony OH⁻ nie pełnią tu funkcji katalizatora, lecz reagują stechiometrycznie - w charakterze czynnika nukleofilowego atakującego atom węgla grupy karbonylowej).

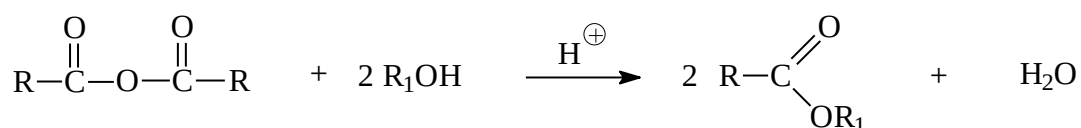


2. Alkoholiza

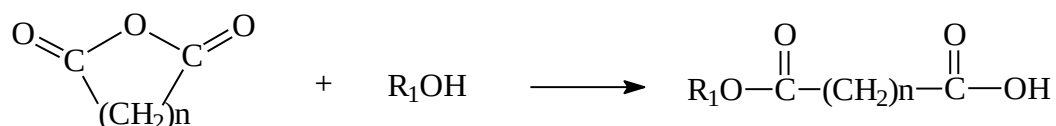
Reakcja ta przebiega dwuetapowo. W **pierwszym etapie** (nie wymagającym katalizatora) z bezwodnika tworzy się cząsteczka estru i kwasu karboksylowego.



Tworzący się kwas może reagować (w obecności kwasu mineralnego) z drugą cząsteczką alkoholu. Sumaryczny wynik reakcji jest następujący:.

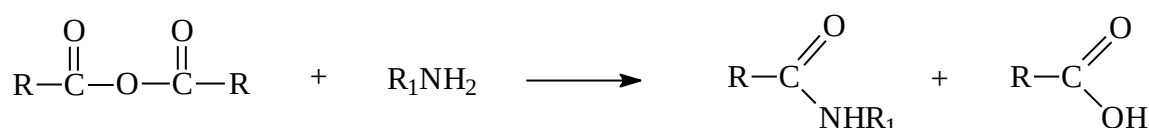
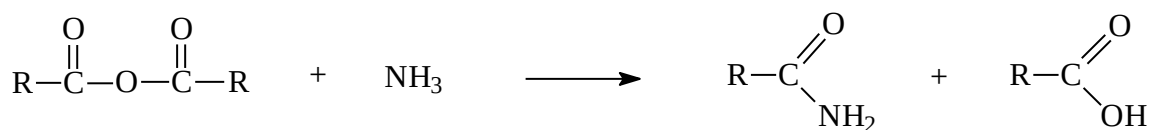


Prowadząc reakcję cyklicznych bezwodników z alkoholami bez udziału kwasu mineralnego można otrzymywać **monoestry kwasów dikarboksylowych** (sole tych monoestrów mają ważne zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych).



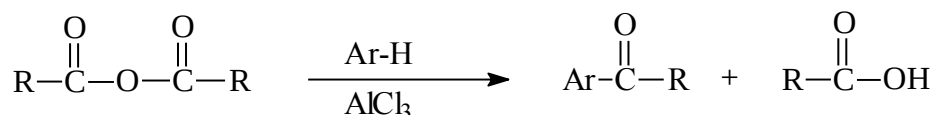
3. Reakcja z amoniakiem lub aminami

Reakcja bezwodników z AMONIAKIEM lub AMINAMI przebiega łatwo i w jej wyniku tworzy się amid oraz cząsteczka kwasu karboksylowego



4. Reakcje acylowania Friedla-Craftsa

Bezwodniki są czynnikami acylującymi w reakcjach substytucji elektrofilowej w arenach (reakcja Friedla-Craftsa).



W reakcji tej chlorek glinu pełni zarówno rolę katalizatora (generującego czynnik elektrofilowy) oraz stechiometrycznego reagenta kompleksującego grupę karbonylową. Stąd, na 1 mol chlorku kwasowego należy użyć 2,1 mola chlorku glinu.

Kwasy karboksylowe i ich pochodne – reakcje

