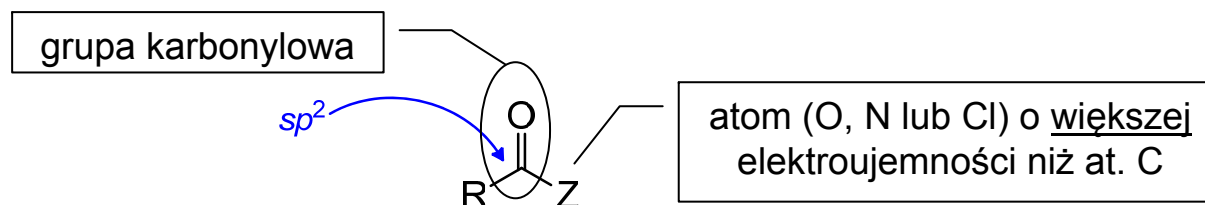
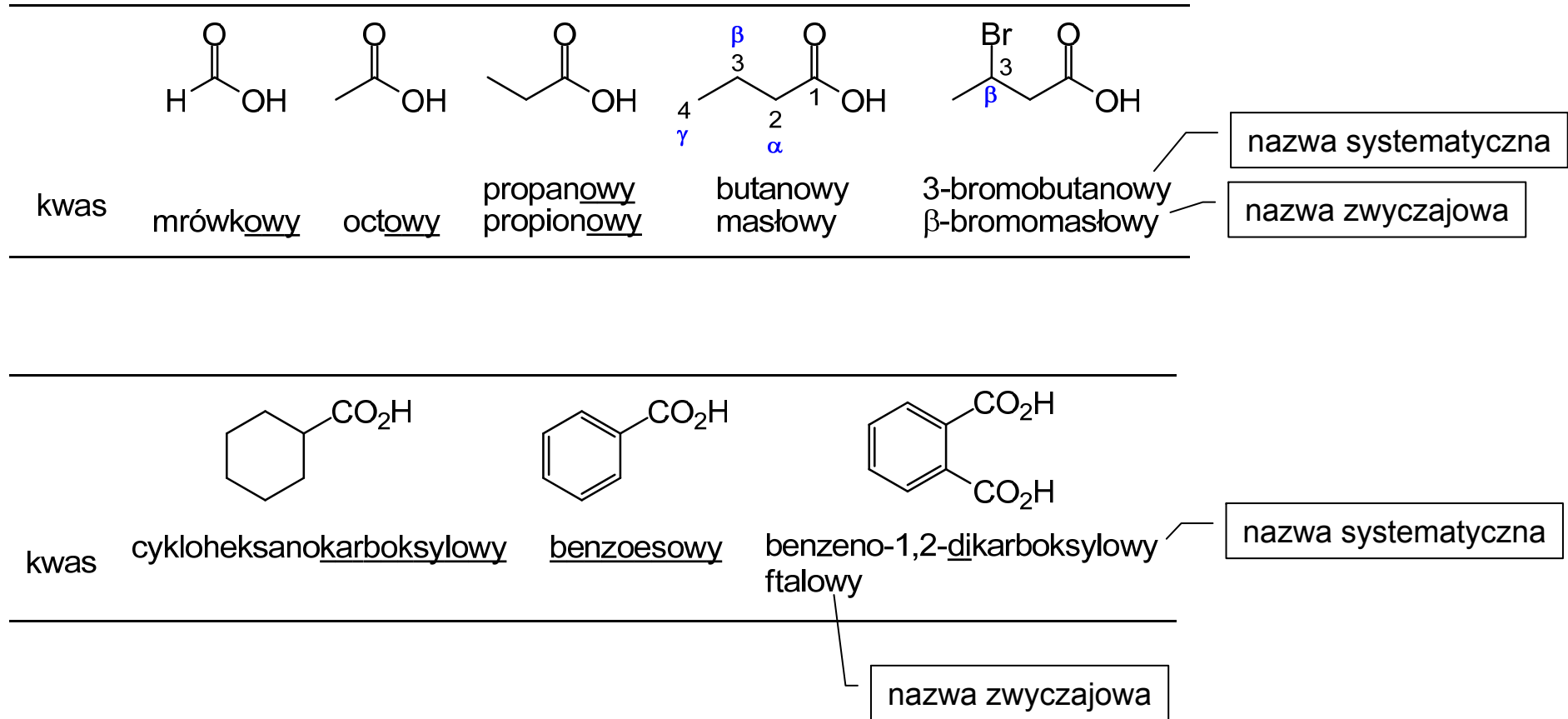


## 27-29. Reakcje kwasów karboksylowych i ich pochodnych

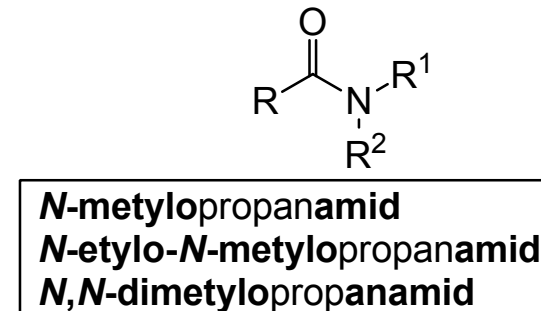
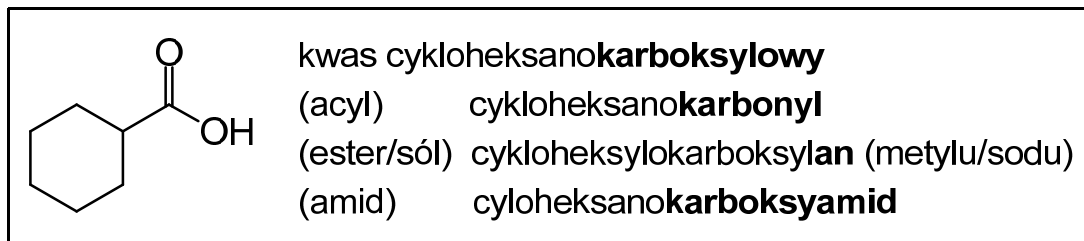
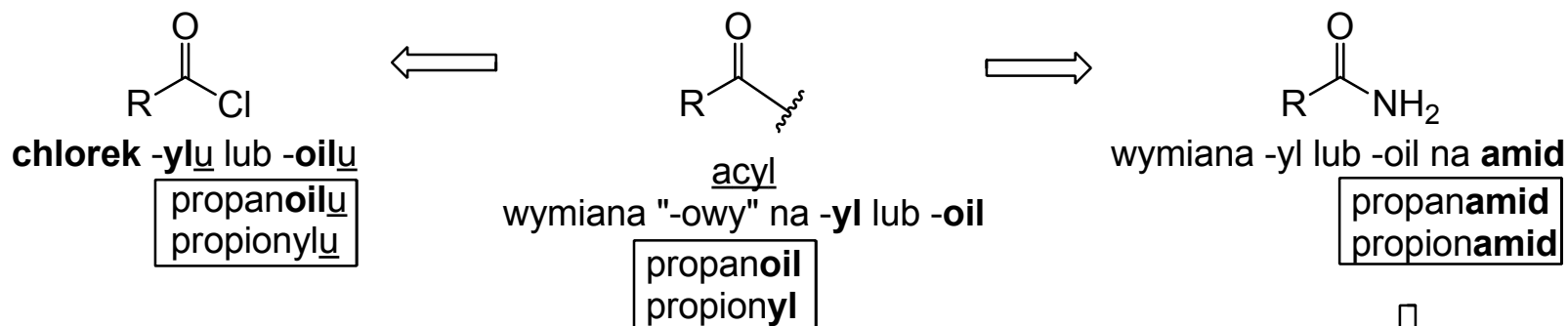
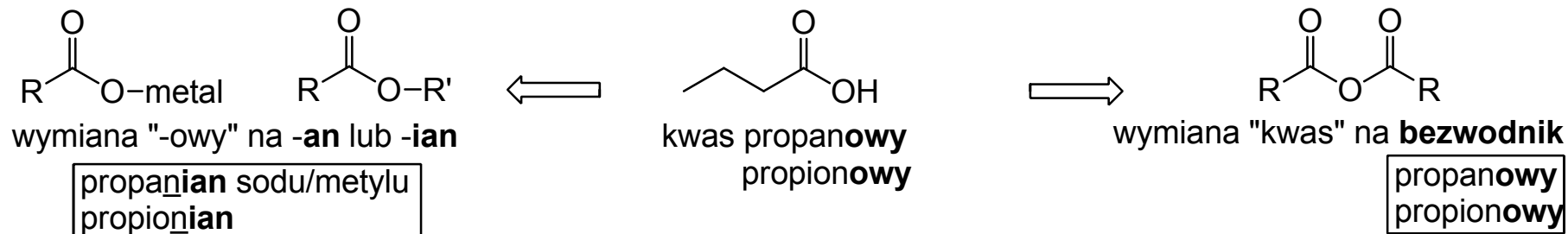
nazwa ogólna	kwas karboksylowy	bezwodnik kwasowy	chlorek kwasowy	ester	amid 1°	amid 2°	amid 3°	nitryl
wzór								



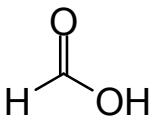
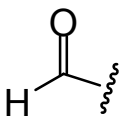
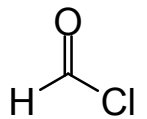
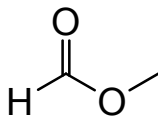
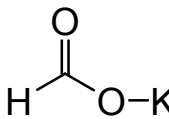
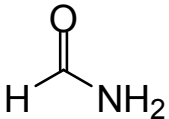
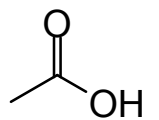
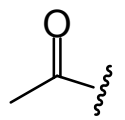
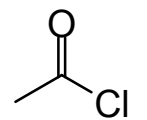
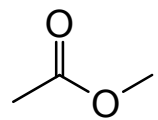
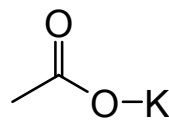
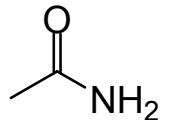
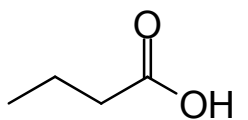
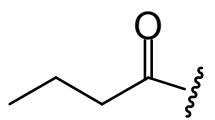
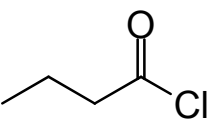
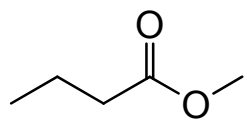
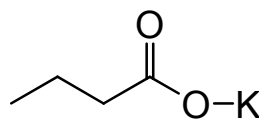
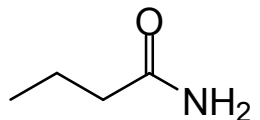
## 14.1. Nazewnictwo kwasów karboksylowych

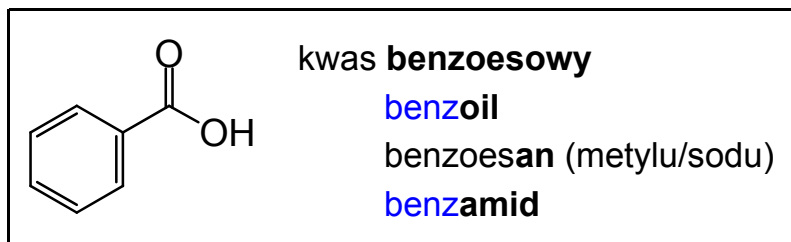


## 14.2. Nazewnictwo pochodnych kwasów karboksylowych

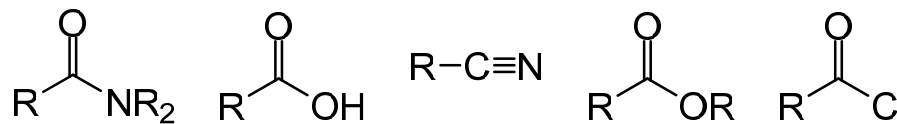


### 14.3. Nazewnictwo – wybrane wyjątki

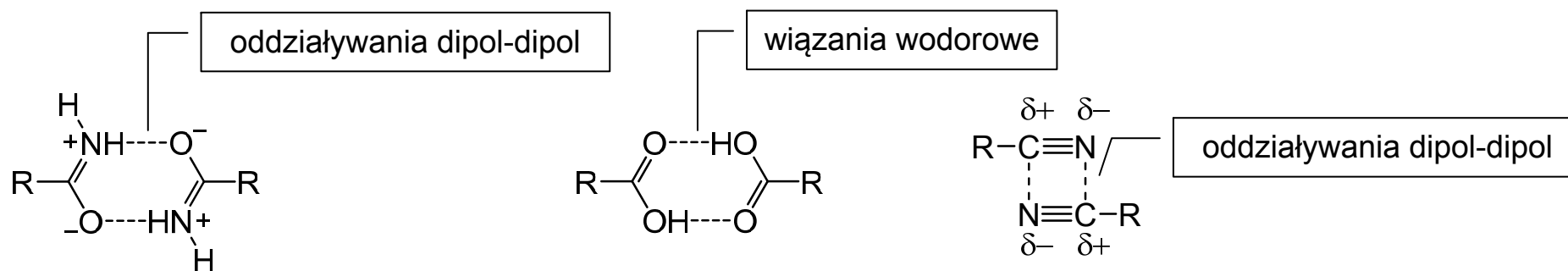
kwas	acyl	chlorek	ester	sól	amid
					
mrówkowy	formyl	formylu	mrówczan metylu	mrówczan potasu	formamid
					
octowy	acetyl	acetylu	octan metylu	octan potasu	acetamid
					
butanowy masłowy	butanoil butyryl	butanoilu butyrylu	butanian metylu maślan	butanian potasu maślan	butyroamid



## 14.4. Właściwości fizyczne

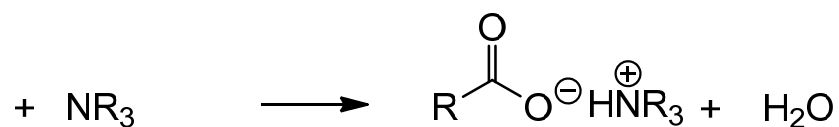
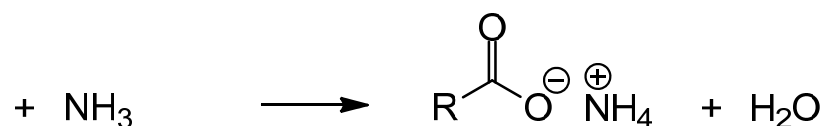
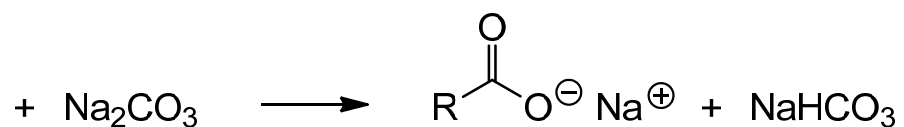
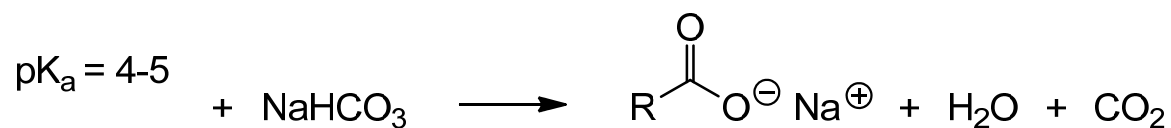
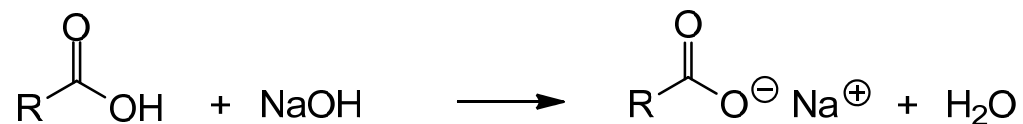


temperatura wrzenia



kwas tłuszczowy C-18	nazwa	tt/°C
	stearynowy	69
	oleinowy	13
	linoleninowy	-11

## 14.5. Reakcje kwasów karboksylowych z zasadami



reakcje zachodzące poza  
karbonylowym at. C

$$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}) = 15.5$$

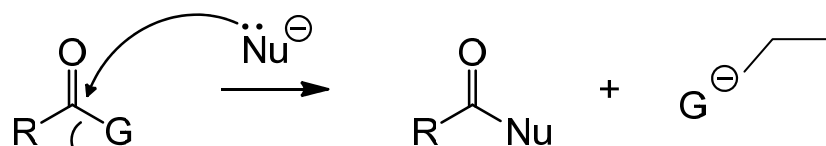
$$\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.35$$

$$\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10.33$$

$$\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9.26$$

$$\text{pK}_a(\text{HNR}_3^+) \approx 10$$

## 14.6. Względna reaktywność kwasów karboksylowych i ich pochodnych



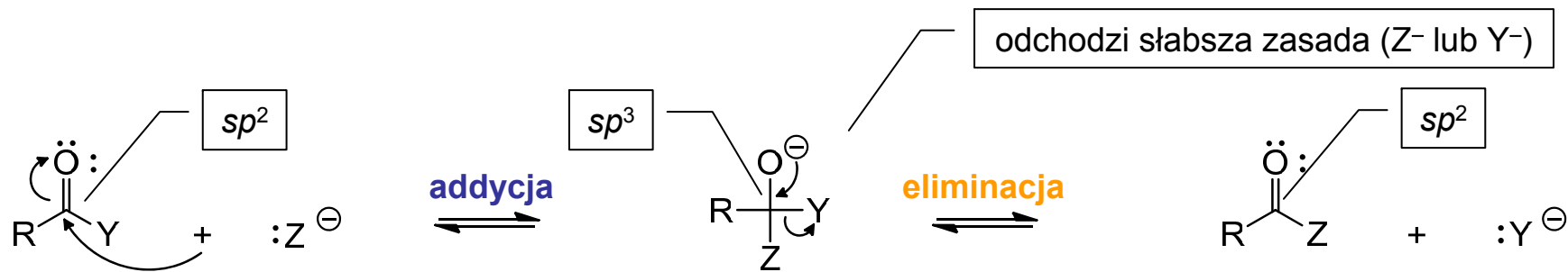
grupa odchodząca

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

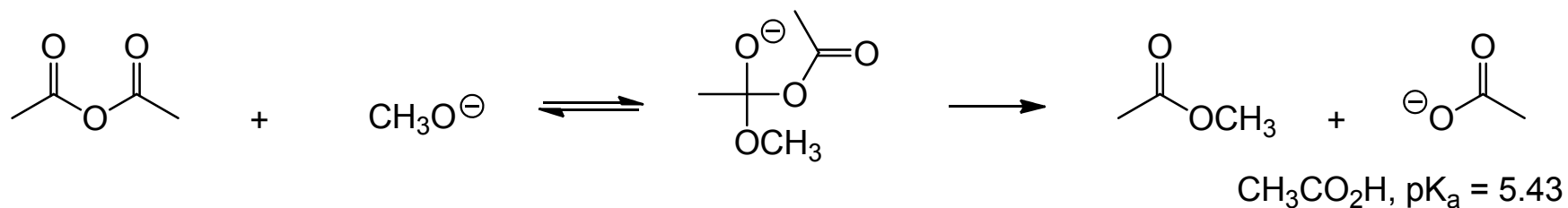
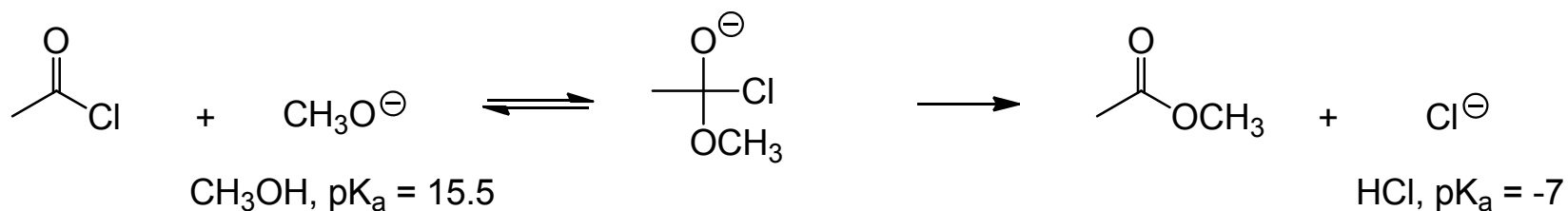
$R'O^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_2^-$  - zbyt mocne zasady, aby  
reakcja zachodziła bez aktywacji mającej na celu  
obniżenie zasadowości grupy odchodzącej

	$R-C(=O)Cl$	$R-C(=O)O-C(=O)R$	$R-C(=O)OR'$	$R-C(=O)OH$	$R-C(=O)NH_2$
grupa odchodząca ( $G^-$ )	$Cl^-$	$R-C(=O)O^-$	$R'O^-$	$OH^-$	$NH_2^-$
sprzężony kwas	HCl	$R-C(=O)OH$	$R'OH$	$H_2O$	$NH_3$
$pK_a$	<b>-7</b>	<b>~ 5</b>	<b>~ 15</b>	<b>15.5</b>	<b>34</b>
podatność gr. odchodzącej na podstawienie					

## 14.7. Wzajemne przekształcenia kwasów karboksylowych i ich pochodnych - reakcja addycji-eliminacji



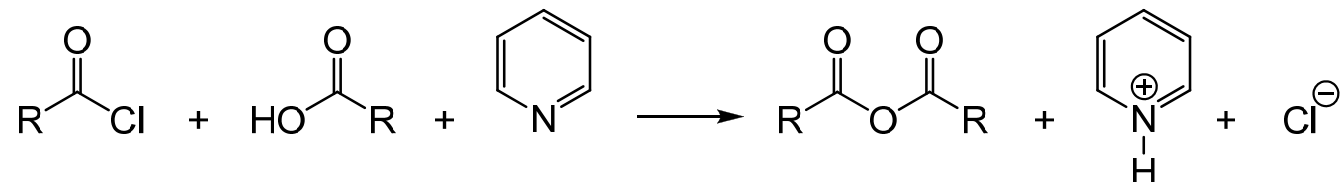
względna zasadowość	zasada odchodząca	spodziewany przebieg reakcji
$Z^- > Y^-$	$Y^-$	produkt
$Z^- \sim Y^-$	$Z^-$ i $Y^-$	mieszanina substrat/produkt
$Z^- < Y^-$	$Y^-$	substrat ( <i>objaw makroskopowy</i> , reakcja nie zachodzi)



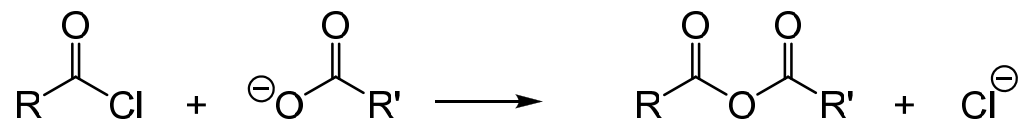


## 14.7.1. Przekształcanie chlorków kwasowych

w bezwodniki symetryczne



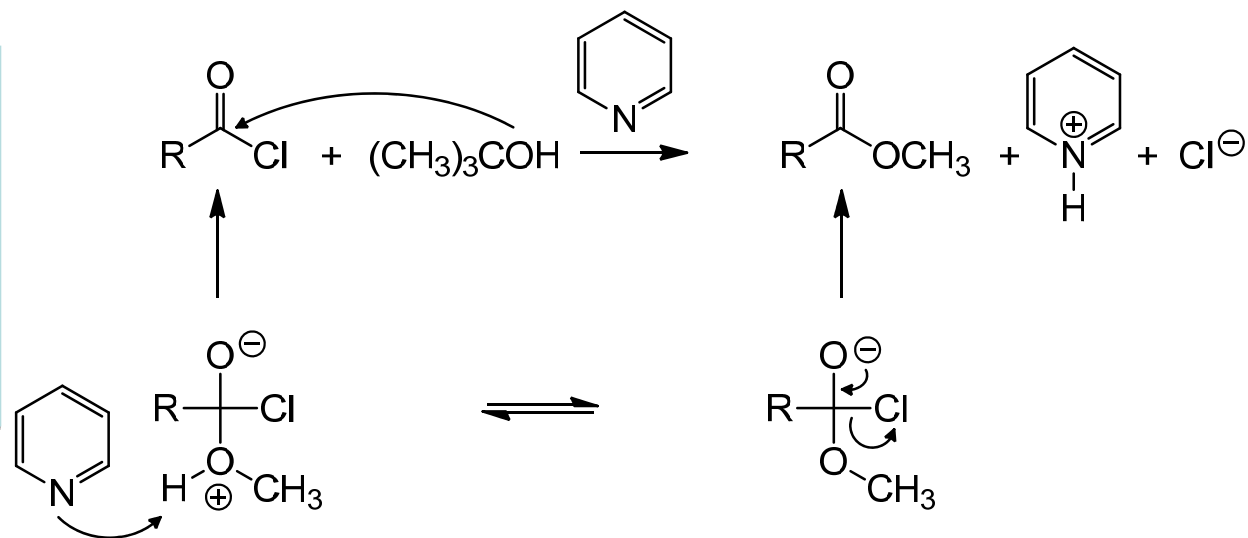
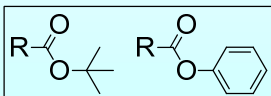
w bezwodniki mieszane,  
 $\text{R} \neq \text{R}'$



w estry,  
estryfikacja (**alkoholiza**)

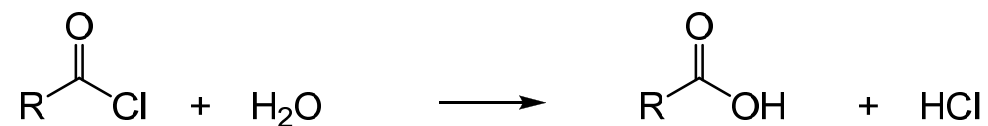
pirydyna, amina do związania HCl

w praktyce reakcja stosowana do otrzymywania estrów alkoholi 3° i fenoli (chlorki kwasowe trudniej dostępne niż kwasy karboksylowe)

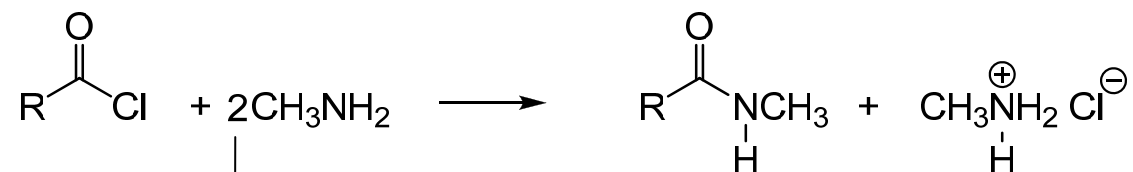


## 14.7.1.cd. Przekształcanie chlorków kwasowych

w kwasy,  
hydroliza



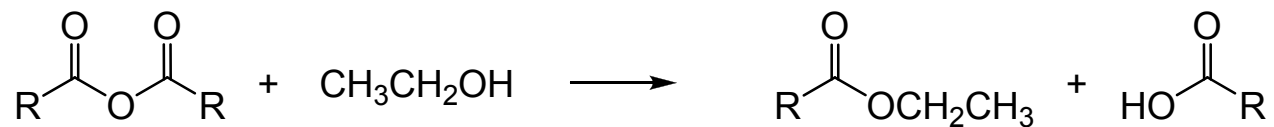
w amidy,  
aminoliza



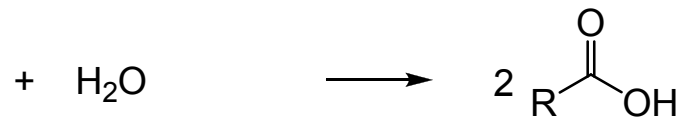
1 mol w roli reagenta  
1 mol w roli zasady do związania HCl

## 14.7.2. Przekształcanie bezwodników kwasowych

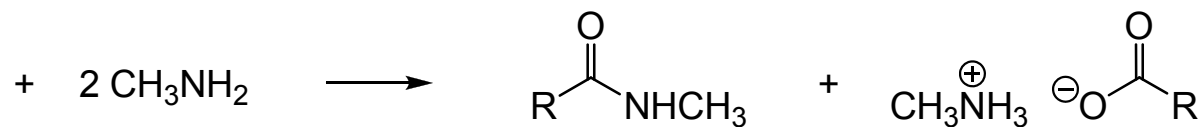
w estry,  
estryfikacja



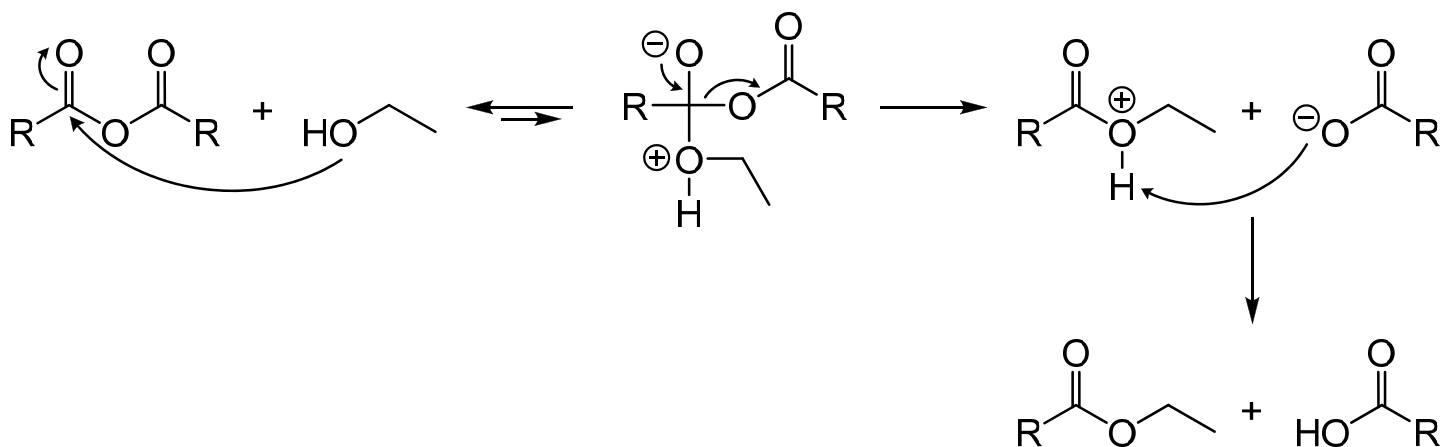
w kwasy,  
hydroliza



w amidy,  
aminoliza

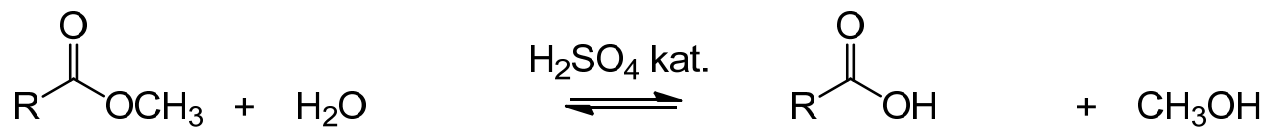


mechanizm estryfikacji



### 14.7.3. Przekształcanie estrów – w warunkach kwasowych

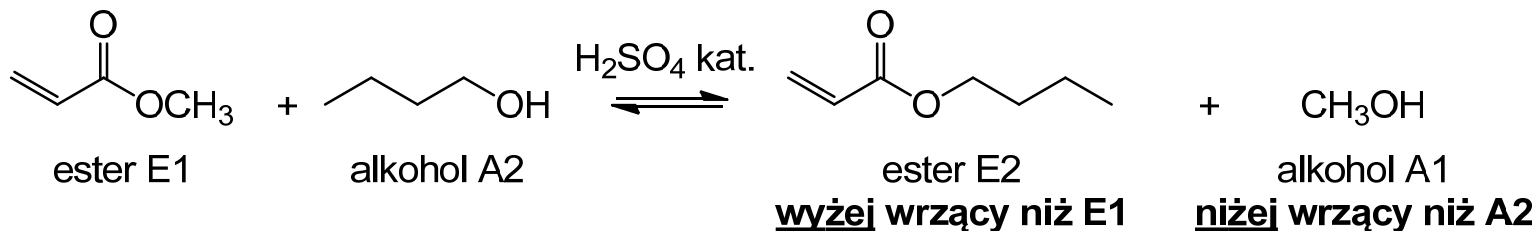
w kwasy,  
hydroliza  
(w warunkach kwasowych)



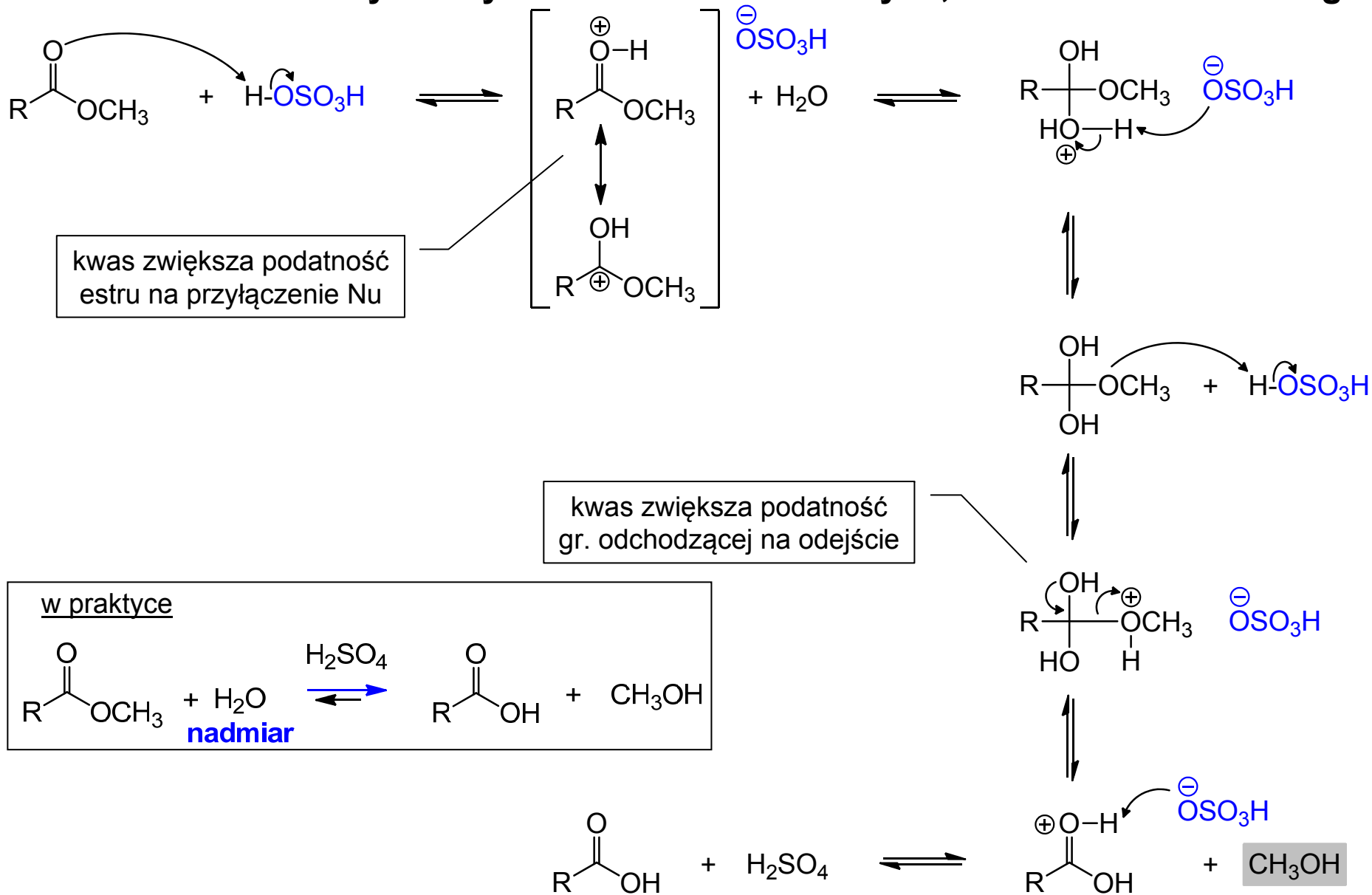
podatność na hydrolizę, wyjaśnienie na podstawie mechanizmu reakcji **addycji-eliminacji**

ester	grupa odchodząca (zasada)	sprzężony kwas	pK <sub>a</sub> (moc sprzęż. kwasu)	moc zasady	reaktywność estru
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-2		
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	HO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-6.4		

w estry wyższych alkoholi, transestryfikacja (w warunkach kwasowych)

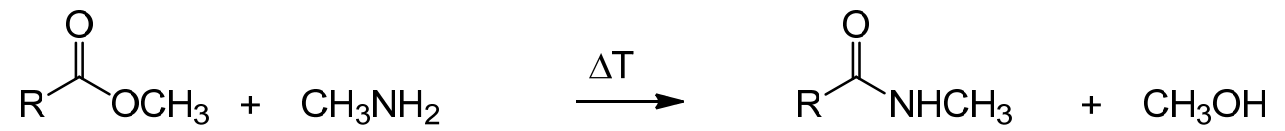


### 14.7.3a. Mechanizm hydrolizy w warunkach kwasowych, rola kwasu mineralnego

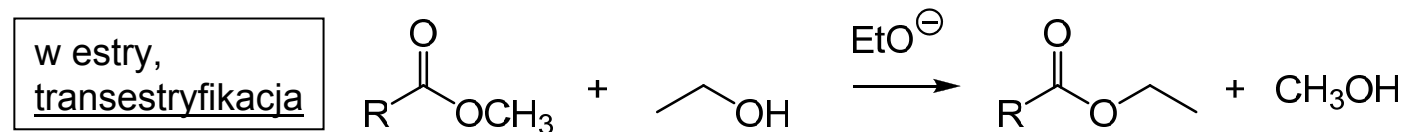
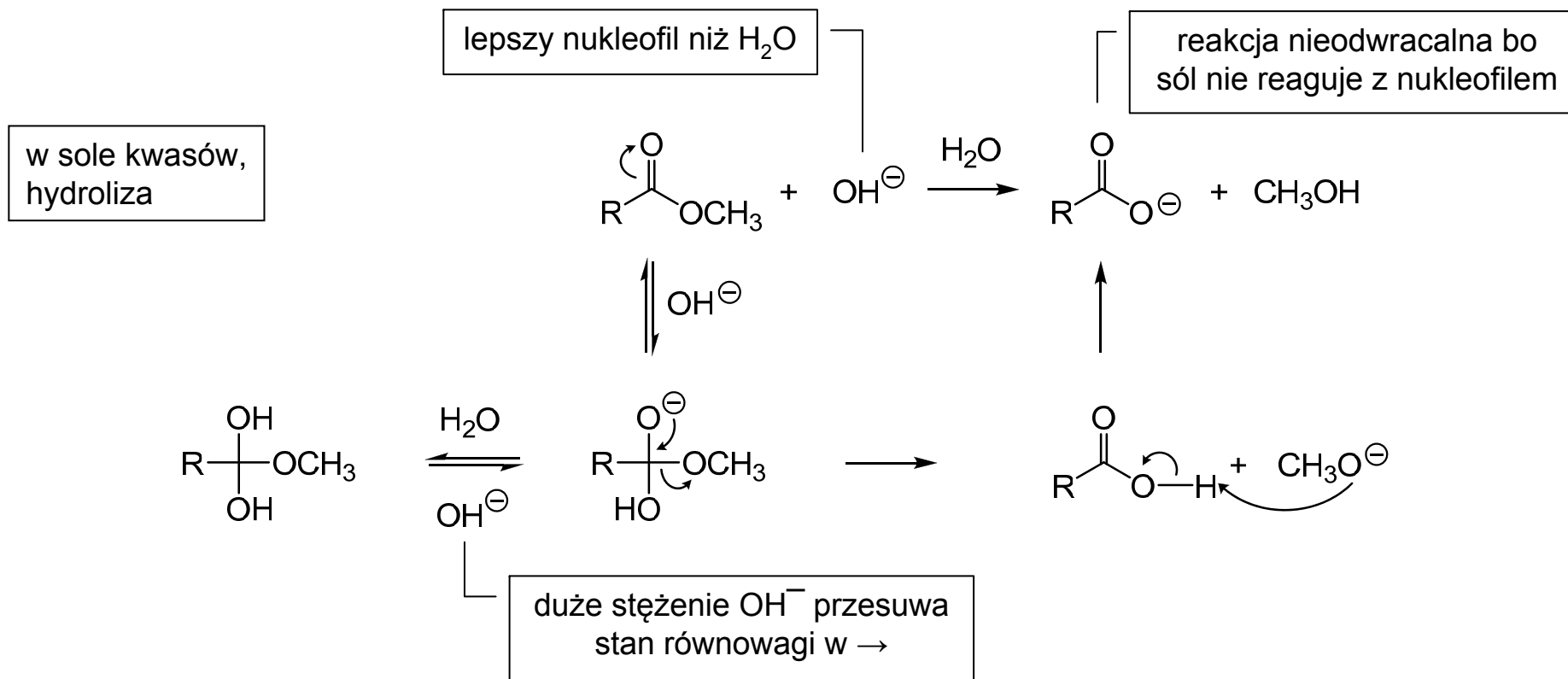


#### 14.7.4. Przekształcanie estrów w warunkach obojętnych

w amidy, aminoliza  
(w warunkach obojętnych)

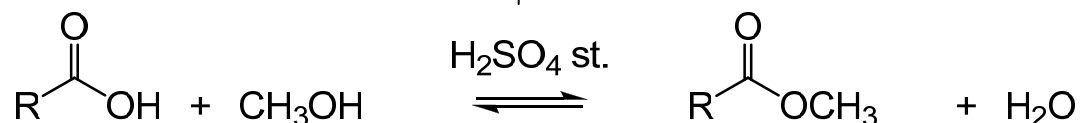


## 14.7.5. Przekształcanie estrów w warunkach zasadowych



## 14.7.6. Przekształcanie kwasów karboksylowych

w estry alkoholi 1° i 2°,  
estryfikacja Fischera

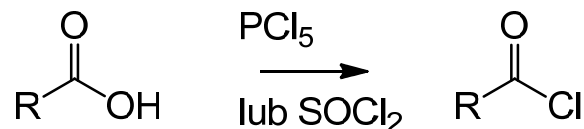


reakcja odwrotna do reakcji hydrolizy estru

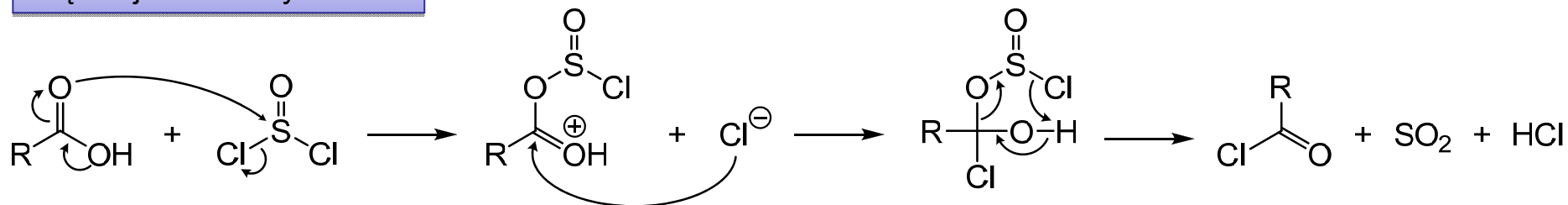
Sposoby przesunięcia stanu równowagi w →:

- duży nadmiar alkoholu lub kwasu karboksylowego (porównaj: synteza octanu *n*-butylu i synteza benzoesu metylu),
- usuwanie estru w miarę powstawania (jeśli  $T_w(\text{estru}) < T_w(\text{pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej})$ ), patrz synteza mrówczanu etylu (materiały do pracowni),
- usuwanie  $\text{H}_2\text{O}$  w miarę powstawania (techniką azeotropową, jeśli pozostałe składniki nie tworzą azeotropu).

w chlorki kwasowe



wariant z użyciem  $\text{SOCl}_2$  –  
częściej stosowany

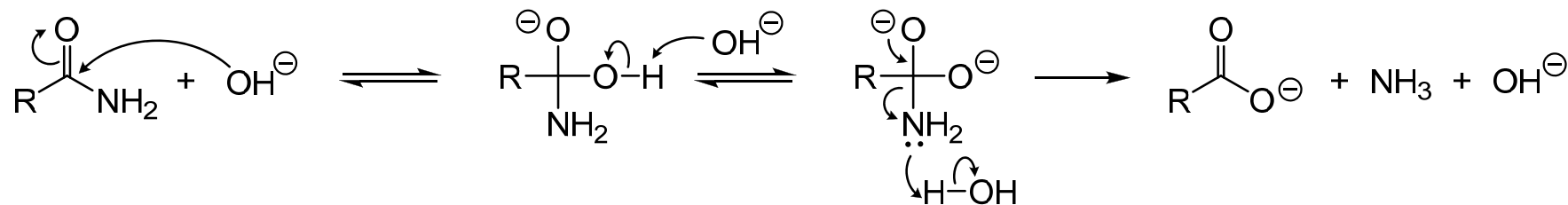
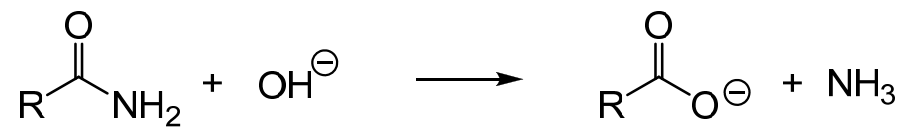






### 14.7.8. Przekształcanie amidów w warunkach zasadowych

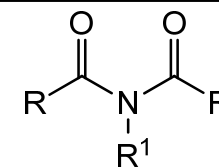
w sole kwasów,  
hydroliza



## 14.7.9. Przekształcanie *N*-alkilimidów w warunkach zasadowych

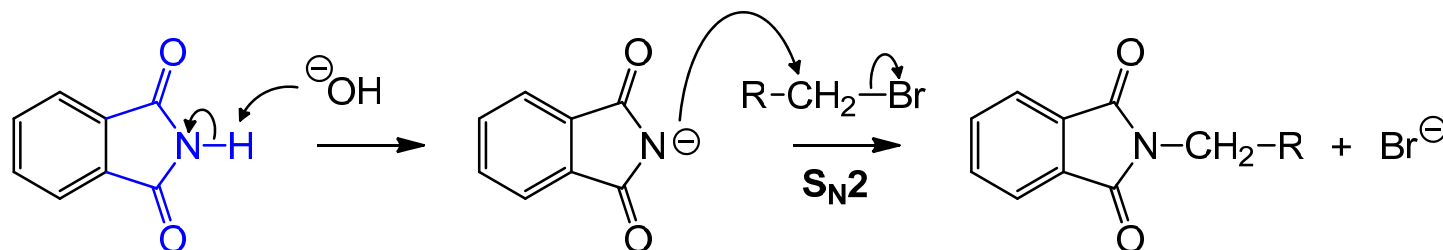
synteza Gabriela – metoda otrzymywania amin 1°

halogenek 1°  
(ewentualnie 2°)

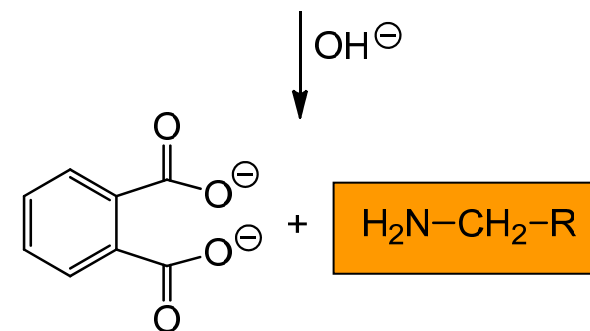
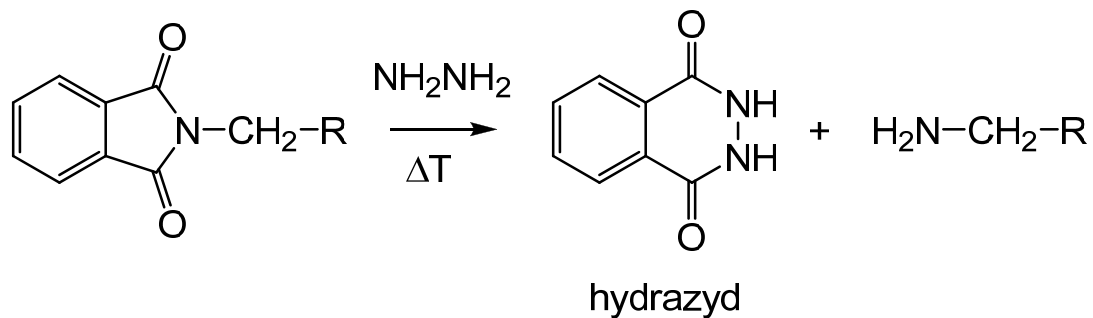


imid, R = H

*N*-alkylimid, R<sup>1</sup> = alkil



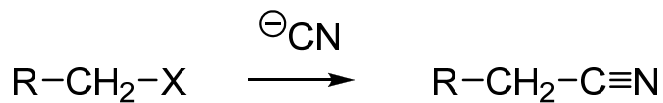
Wariant Inga-Manske'a



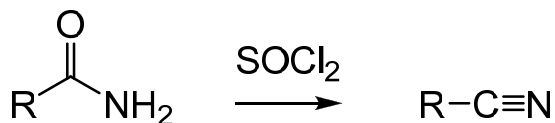
## 14.8. Otrzymywanie i reakcje nityryli

Otrzymywanie:

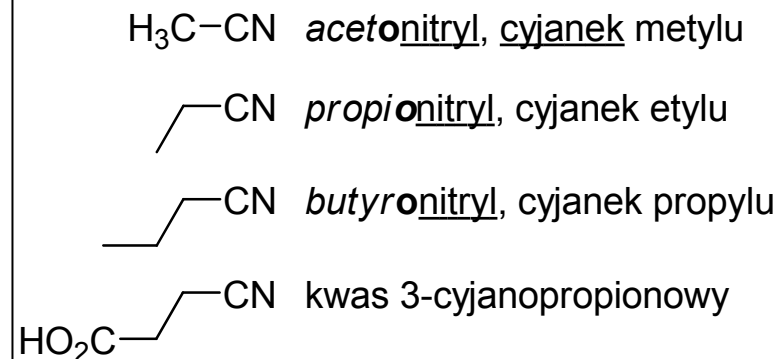
z halogenku 1°



z amidu 1°



Nazewnictwo (przykłady)

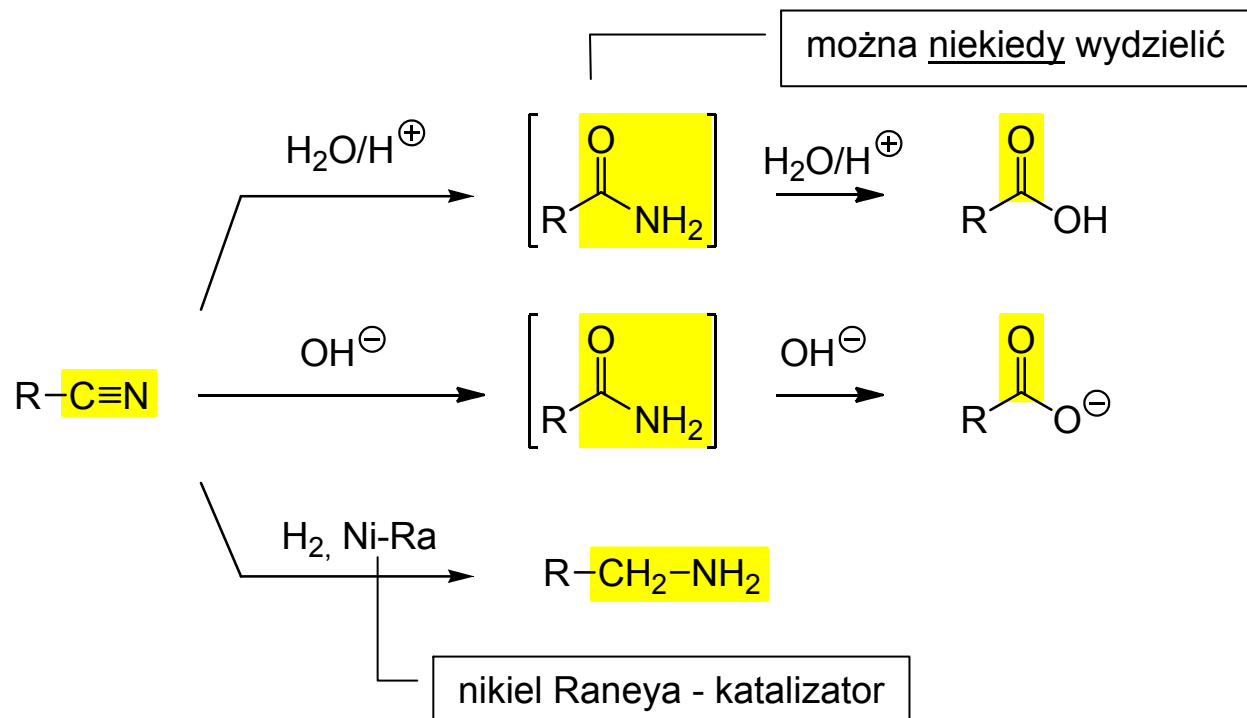


Reakcje:

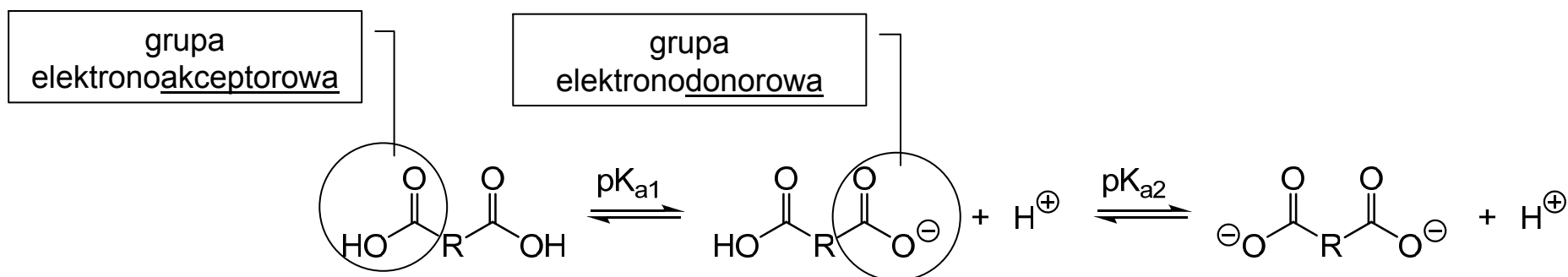
hydroliza w warunkach kwasowych

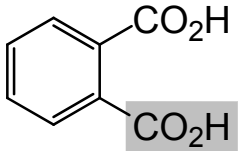
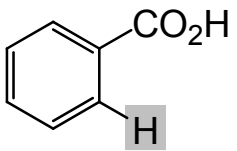
hydroliza w warunkach zasadowych

redukcja do amin 1°



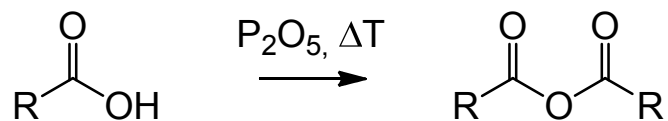
## 14.9. Kwasy dikarboksylowe



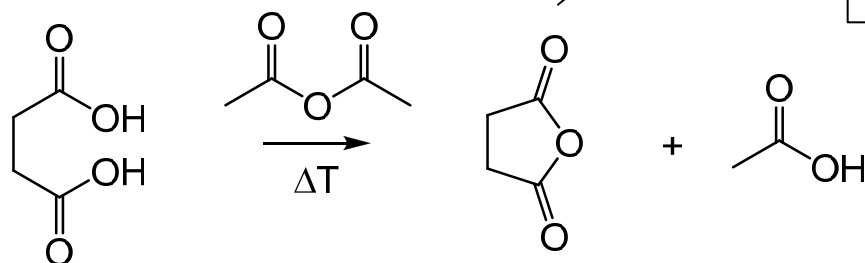
wzór	kwasy	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	wzór	pK <sub>a</sub>
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	szczawiowy	1.27	4.27	$\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$	3.68
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	malonowy	2.86	5.70	$\text{H}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	4.74
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	bursztynowy	4.21	5.64	$\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	4.85
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	glutarowy	4.34	5.27	$\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	4.80
	ftalowy	2.95	5.41		4.18

## 14.10. Odwadnianie kwasów karboksylowych

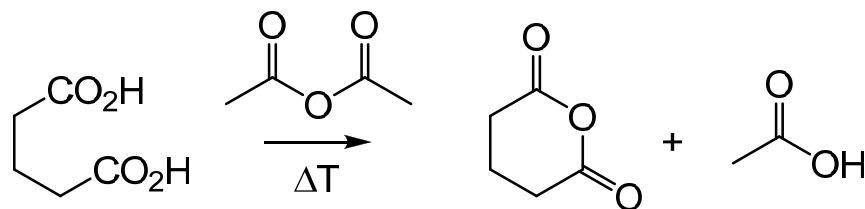
kwasy monokarboksylowych



kwasy dikarboksylowych (działanie  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  lub  $\text{SOCl}_2$ )

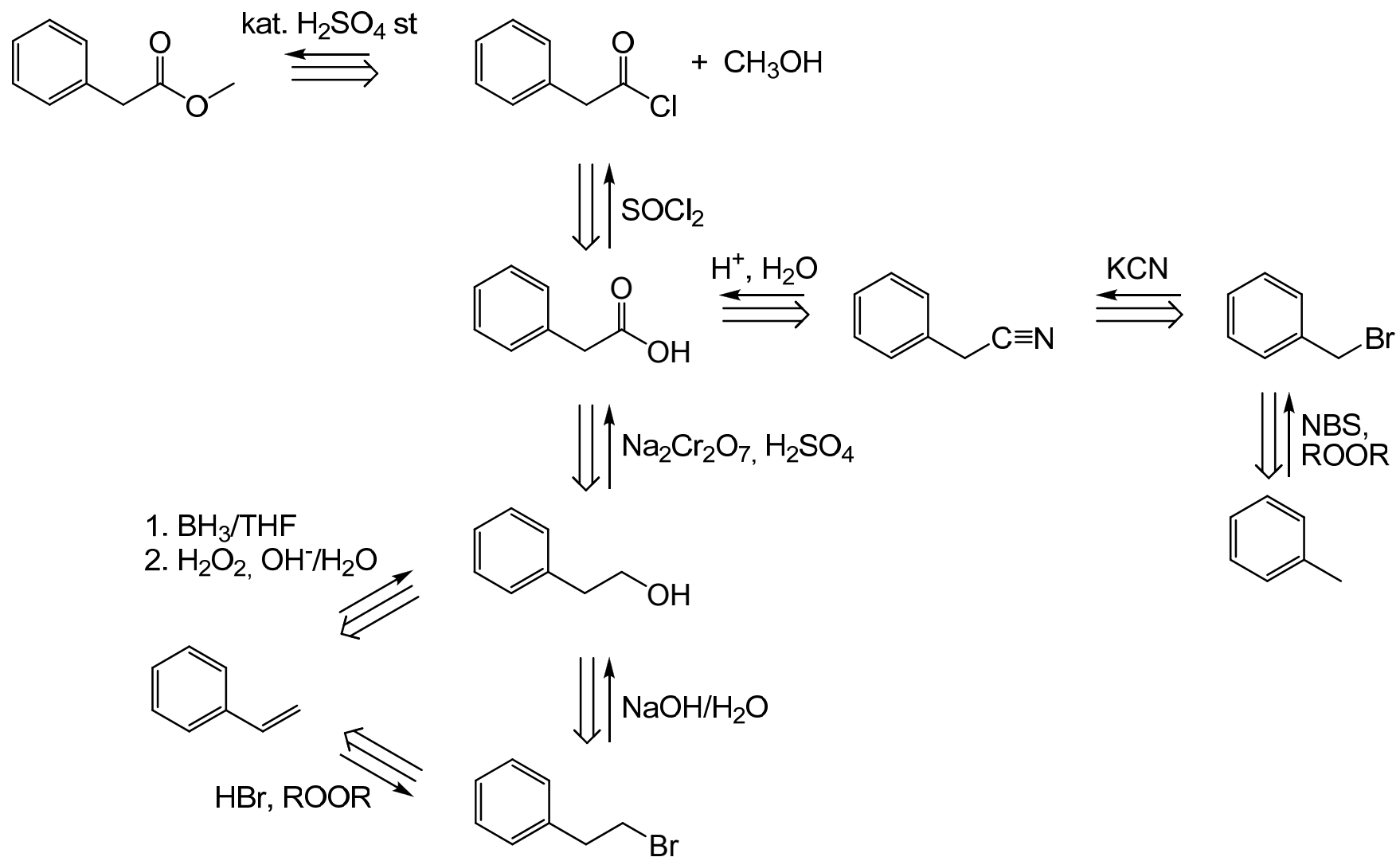


pięcio-  
lub  
sześcioczłonowy pierścień



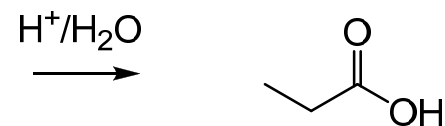
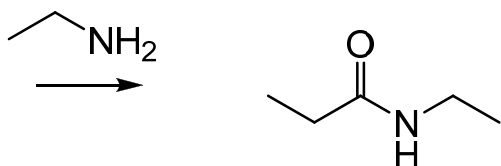
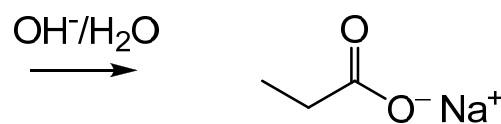
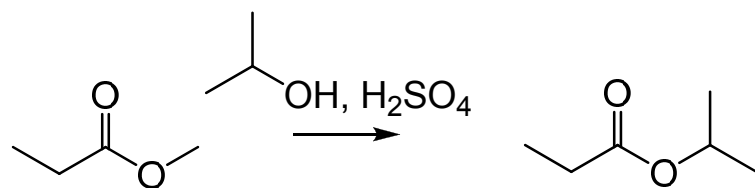
## 14.12. Przykłady

Zaproponować sposoby otrzymania estru:



## 14.12. Przykłady

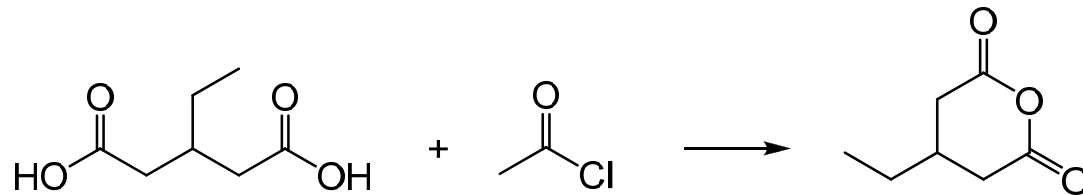
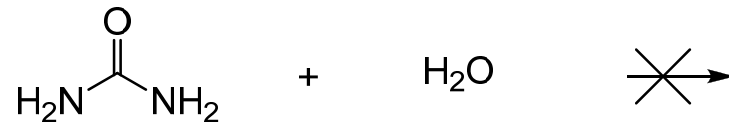
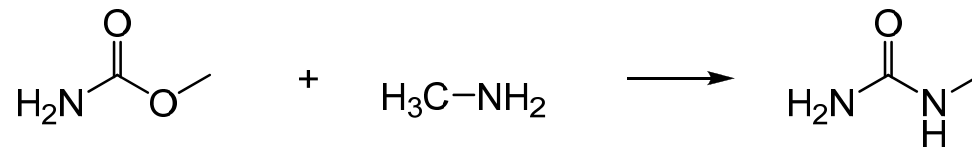
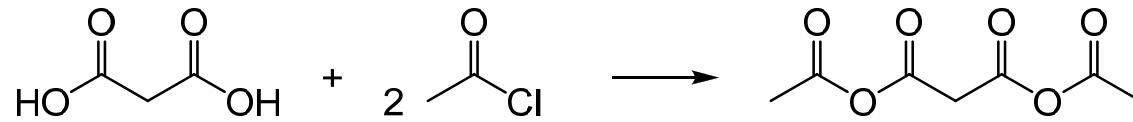
Podać reagenty niezbędne do wykonania reakcji:



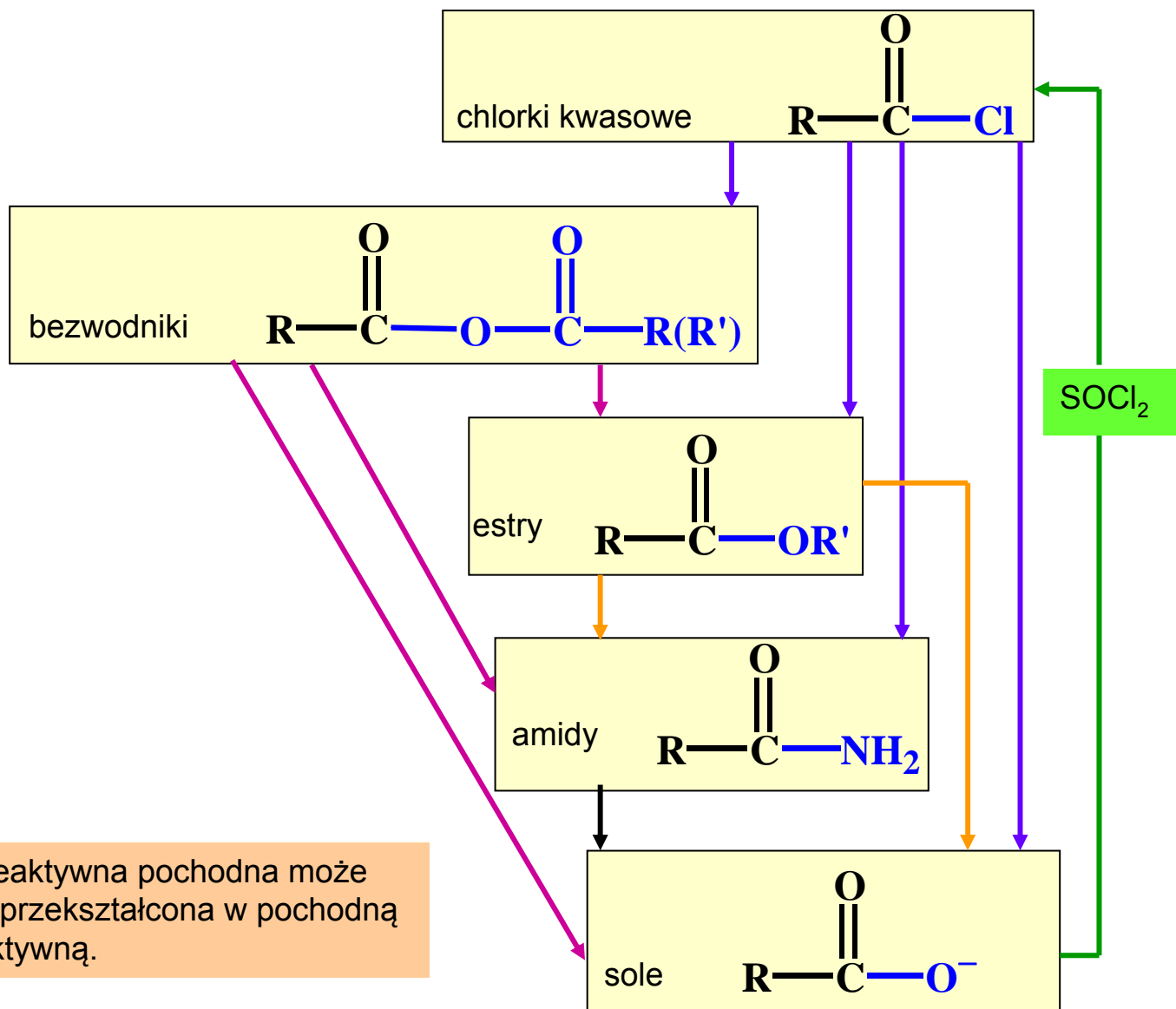


## 14.12. Przykłady

Podać produkt(y) reakcji:



## 14.13. Wzajemne przekształcenia pochodnych kwasów karboksylowych



Bardziej reaktywna pochodna może być łatwo przekształcona w pochodną mniej reaktywną.

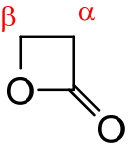
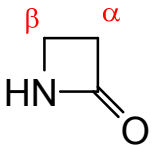
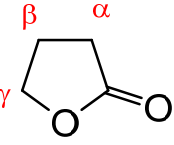
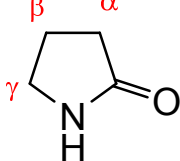
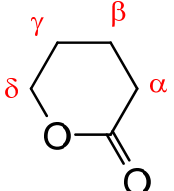
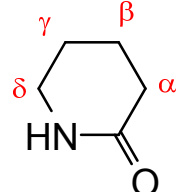
## 14.14. Wzajemne przekształcenia pochodnych kw. karboksylowych - zestawienie

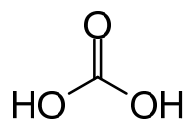
substrat → produkt ↓	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NR}_2$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^\ominus$	$\text{R}-\text{CN}$
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	X			$\text{SOCl}_2$ $\text{POCl}_3$		$\text{SOCl}_2$	
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^\ominus$	X		$\text{SOCl}_2$ $\text{P}_2\text{O}_5$ $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$		$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$	$\text{ROH}, \text{NR}_3$ uwaga 1	$\text{ROH}/\text{H}^\oplus$	X	$\text{ROH}/\text{H}^\oplus$	$\text{ROH}/\text{H}^\oplus$ uwaga 2		$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus$
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus$	X	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^\oplus$	
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NR}_2$	$2 \text{NHR}_2$	$2 \text{NHR}_2$	$\text{NHR}_2$	1. $\text{NHR}_2$ 2. $\Delta\text{T}$	X		
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^\ominus$	$\text{OH}^\ominus$	$\text{OH}^\ominus$	$\text{OH}^\ominus$	$\text{CO}_2^{2\ominus}$ $\text{HCO}_3^\ominus$ $\text{OH}^\ominus$ $\text{NHR}_2^\ominus$	$\text{OH}^\ominus$	X	$\text{OH}^\ominus$

uwaga 1: w praktyce reakcja stosowana do otrzymywania estrów alkoholi 3° (chlorki kwasowe trudniej dostępne niż kwasy karboksylowe)

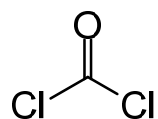
uwaga 2: tylko alkohole 1° i 2°

## Uzupełnienie - laktony, laktamy i pochodne kwasu węglowego

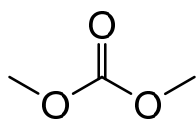
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	wzór laktonu	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	wzór laktamu
<p>n=2</p> <p><b>β</b>-lakton</p> <p>β-propiolakton</p> <p>2-<u>oksacyklobutanon</u></p>		<p>n=2</p> <p><b>β</b>-laktam</p> <p>β-propiolaktam</p> <p>2-<u>azacyklobutanon</u></p>	
<p>n=3</p> <p><b>γ</b>-lakton</p> <p>γ-walerolakton</p> <p>2-<u>oksacyklopentanon</u></p>		<p>n=3</p> <p><b>γ</b>-laktam</p> <p>γ-walerolaktam</p> <p>2-<u>azaacyklopentanon</u></p>	
<p>n=4</p> <p><b>δ</b>-lakton</p> <p>δ-kaprolakton</p> <p>2-<u>oksacykloheksanon</u></p>		<p>n=4</p> <p><b>δ</b>-laktam</p> <p>δ-kaprolaktam</p> <p>2-<u>azacykloheksanon</u></p>	



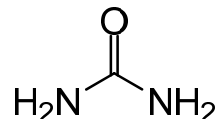
kwas węglowy



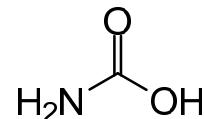
fosgen



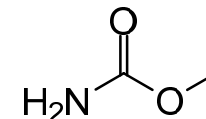
węglan dimetylu



mocznik



kwas karbaminowy



karbaminian metylu