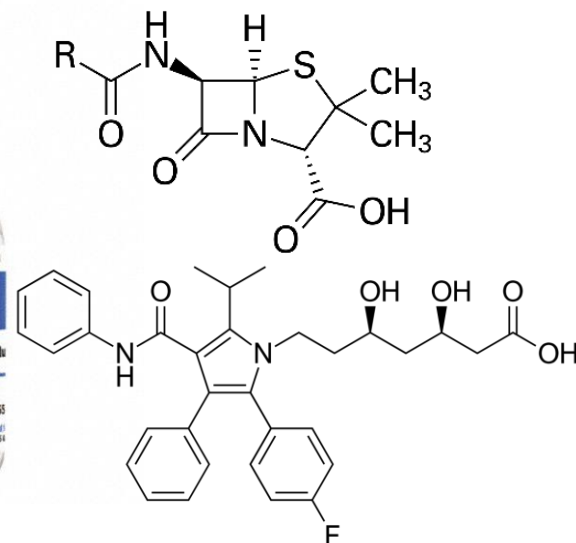
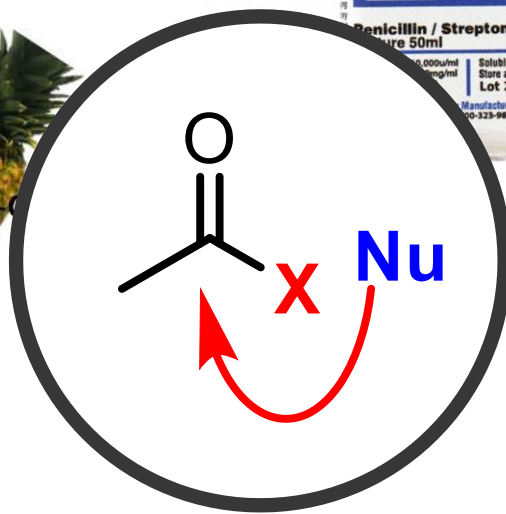
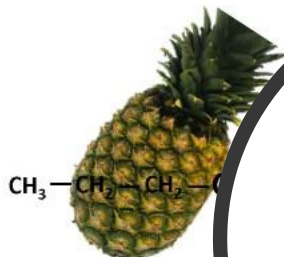
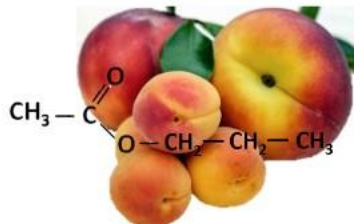
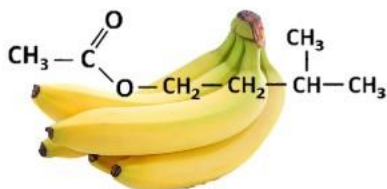
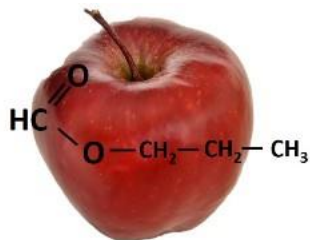


Bloc temàtic 3: Reaccions dels compostos carbonílics

TEMA 3.2: Àcids carboxílics i els seus derivats. Reaccions de substitució en el grup acil

Classe: 3.07:

Reaccions dels derivats dels àcids carboxílics: Esters i Amides



Química Orgànica II
Curs 2023-24
Dr. Ben Bradshaw



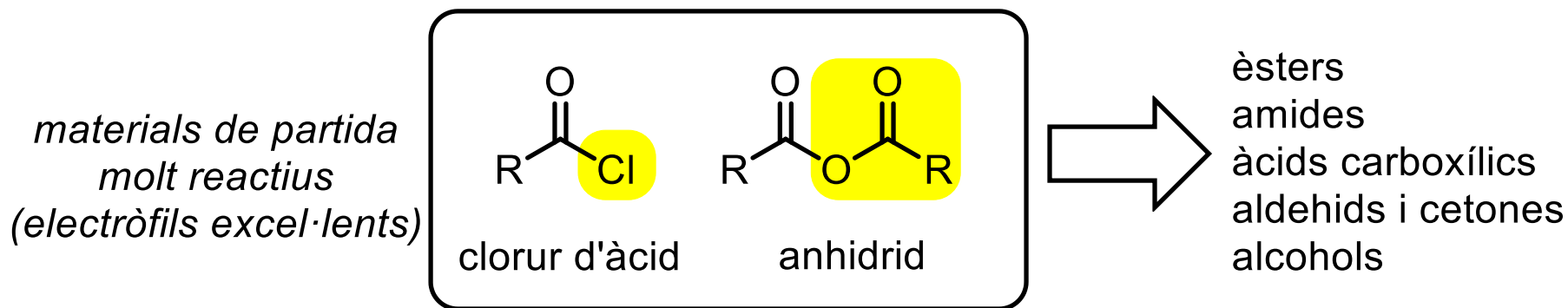
Classe 3.07: Objectius d'aprenentatge

- 1. Saber com formem èsters a partir d'àcids carboxílics.*
- 2. Saber com formem amides a partir dels àcids carboxílics*
- 3. Saber com podem convertir els èsters i les amides de nou en àcids carboxílics.*

Introducció

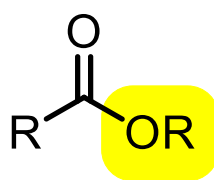
A la classe anterior vam discutir els derivats carbonílics molt reactius: clorurs àcids i anhídrids.

Vam veure que la reactivitat d'aquests grups ens permetia accedir a una àmplia gamma d'altres grups funcionals importants:

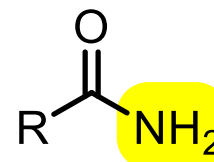


En aquesta classe parlarem de la química dels grups funcionals reactius: èsters i amides.

es troben en molts productes biològicament actius importants



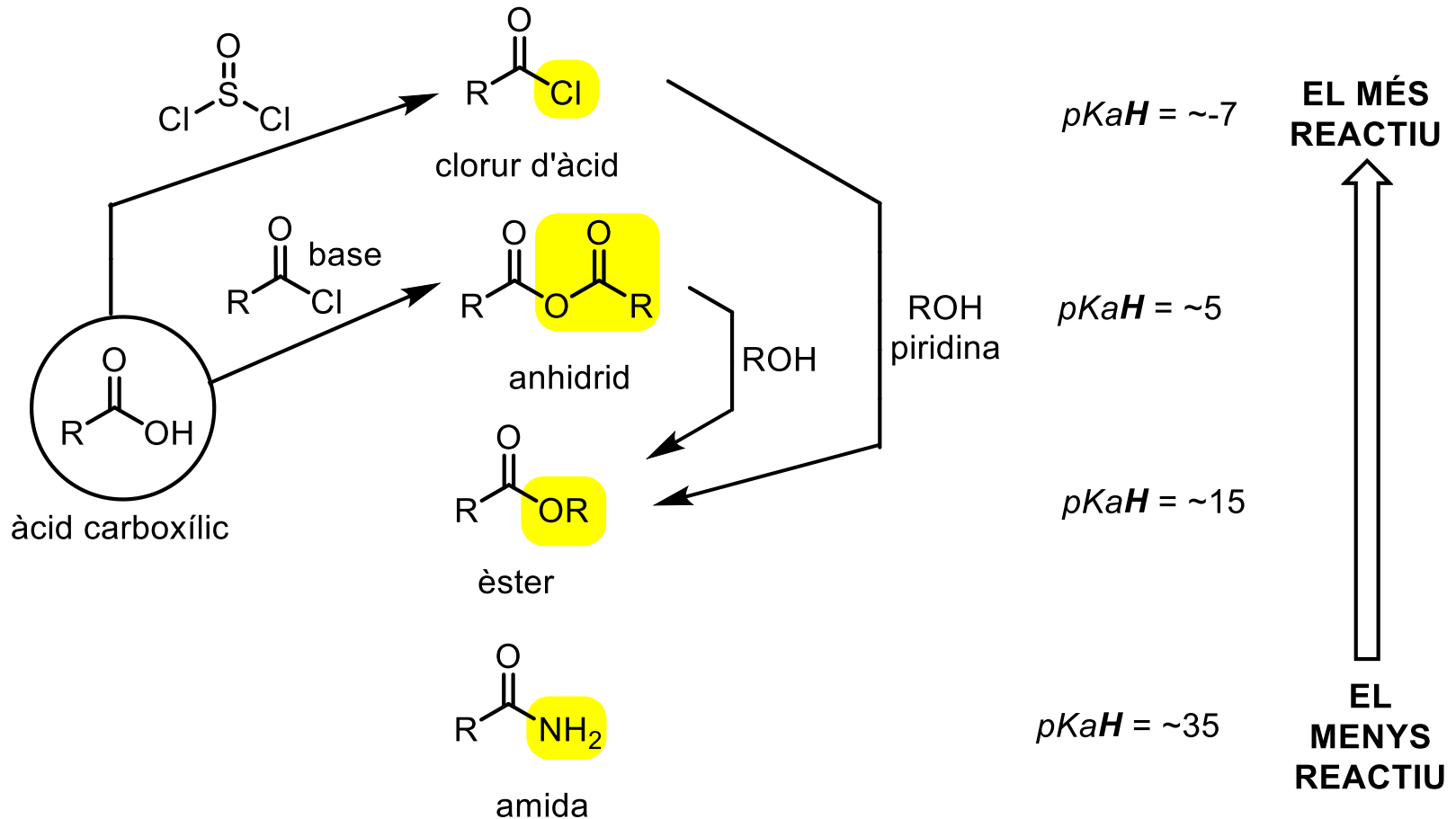
èster



amida

Èsters: Preparació

- Els èsters es poden fer a partir de derivats d'àcid carboxílic que són més reactius que els èsters.
- En altres paraules, podem fer un èster a partir d'un halogen àcid o d'un anhidrid:
- Recorda que podem preparar aquests grups del àcid carboxílic.

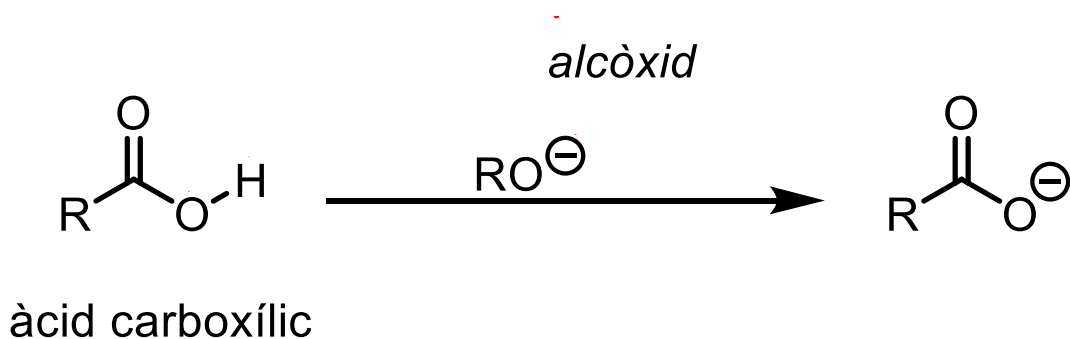


Síntesi en un pas d'èsters d'àcids carboxílics?

És a dir, podem convertir un àcid carboxílic en un èster en un sol pas, evitant la necessitat de preparar un halogen àcid? Si simplement intentem barrejar un alcohol i un àcid carboxílic, no observem cap reacció:

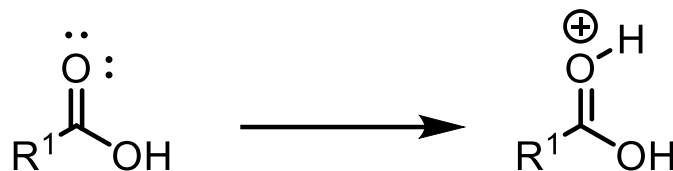


Si intentem que el nucleòfil sigui més nucleòfil, intentem utilitzar RO^- en lloc de ROH : els àcids carboxílics tenen un protó lleugerament àcid i els ions alcòxid (RO^-) són bases fortes.

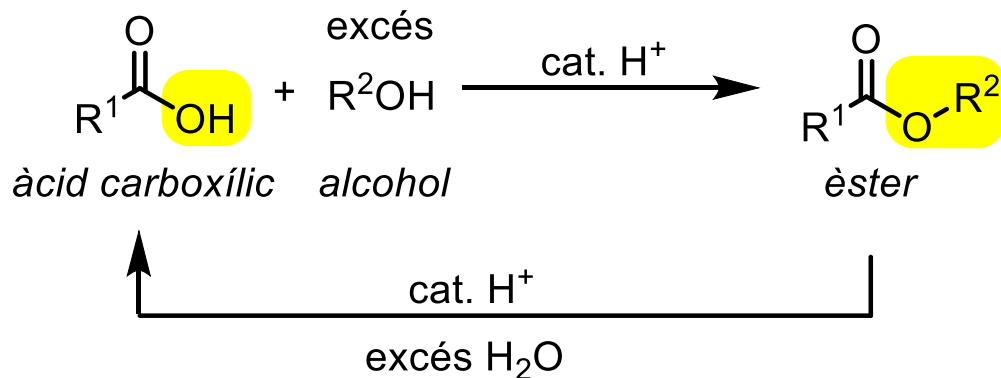


L'esterificació de Fischer: síntesi d'un sol pas d'èsters a partir d'àcids carboxílics:

En lloc de fer que el nucleòfil sigui més nucleòfil, podem intentar fer l'electròfil més electròfil per protonació:



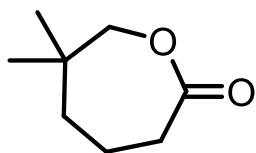
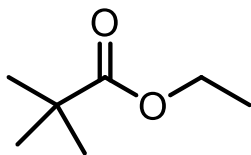
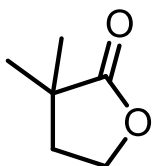
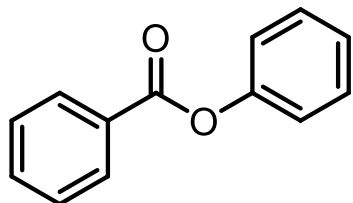
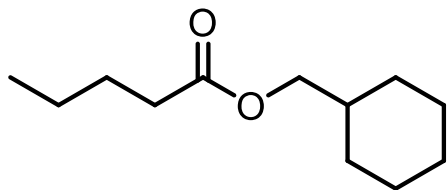
En aquestes condicions (condicions àcides), observem la reacció desitjada (una síntesi en un pas d'un èster a partir d'un àcid carboxílic): es diu **esterificació de Fischer**



Esterificació de Fischer

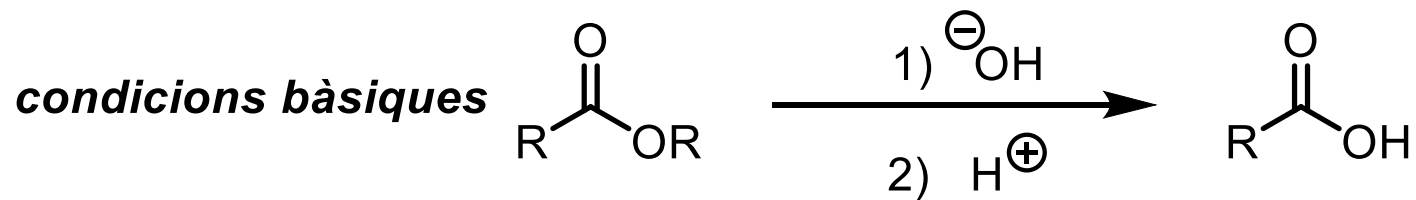
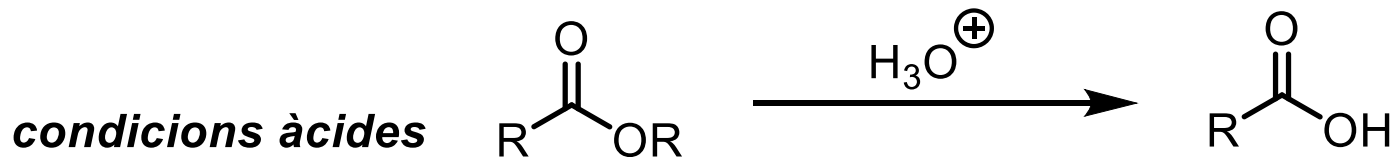
La posició d'equilibri és molt sensible a les concentracions de materials i productes de partida.

PROBLEMES Identifiqueu els reactius que faríeu servir per fabricar cadascun dels èsters següents:



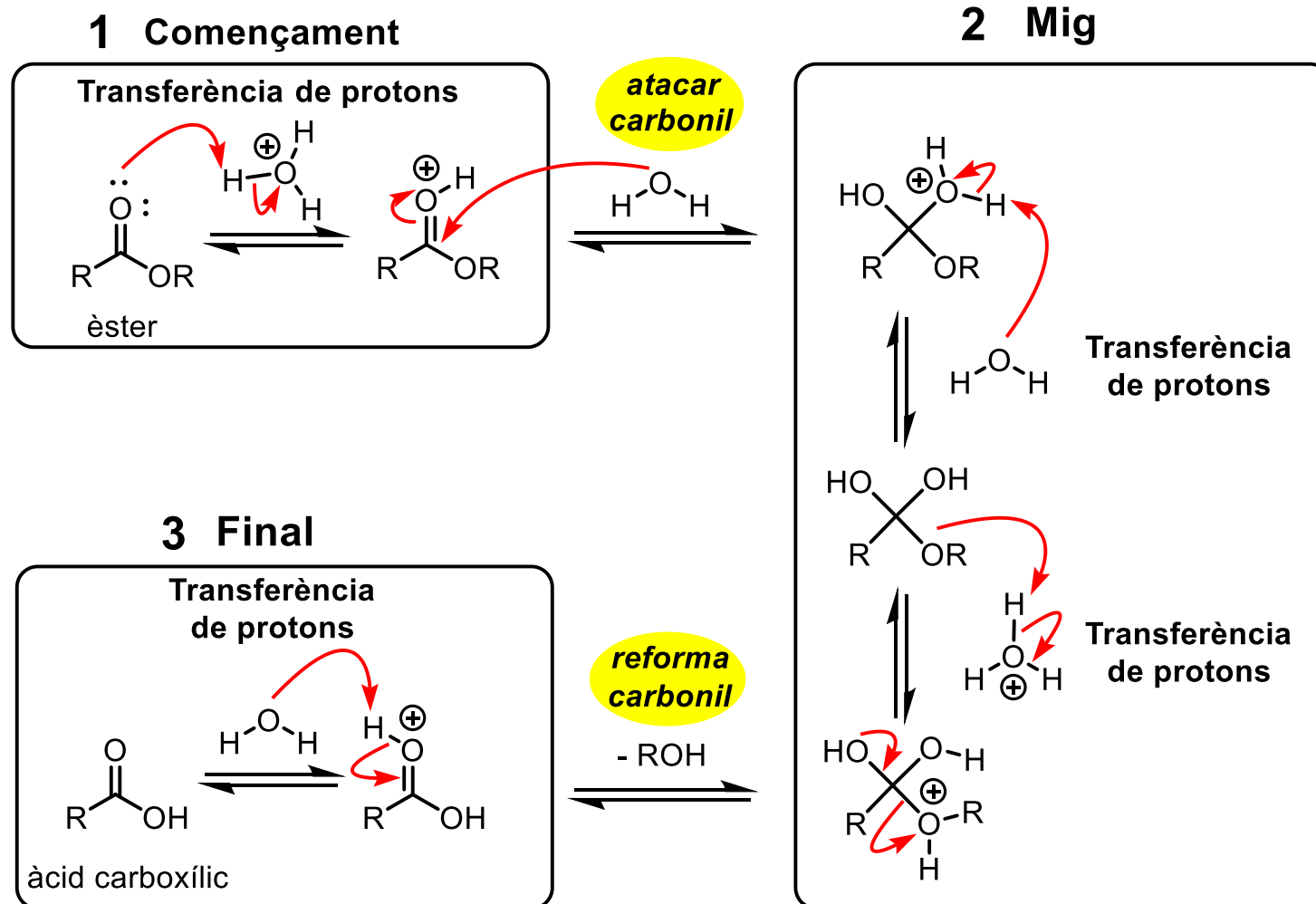
Reaccions dels Èsters

Ara que hem vist com fer èsters, centrem la nostra atenció en les reaccions dels èsters.



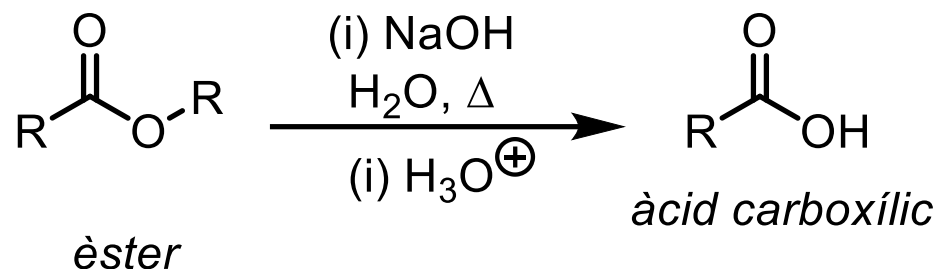
Hidròlisi d'èsters a àcids carboxílics en condicions àcides

El primer conjunt de condicions anteriors (condicions àcides) us hauria de semblar molt familiar. Aquesta reacció és simplement el revers d'una esterificació de Fischer. Explorem el mecanisme acceptat per a aquest procés:

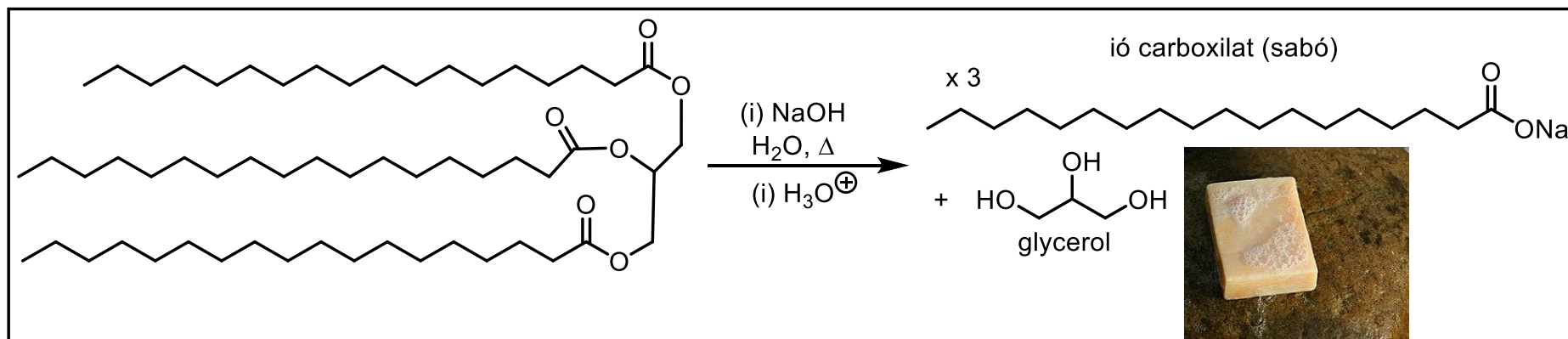


Saponificació: hidròlisi d'èsters a àcids carboxílics en condicions bàsiques

Els èsters poden ser hidrolitzades i convertides en el seu corresponent àcid carboxílic mitjançant una hidròlisi bàsica en medi aquós i calor.

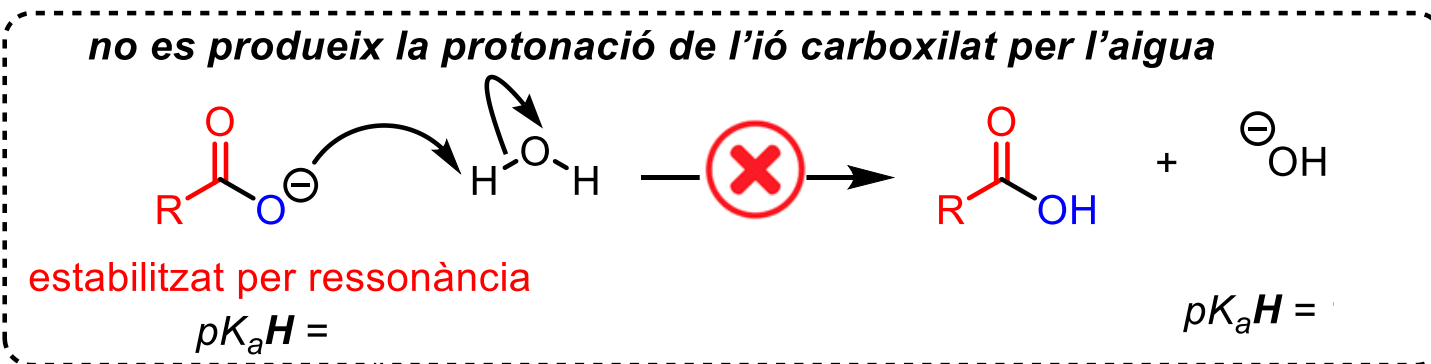
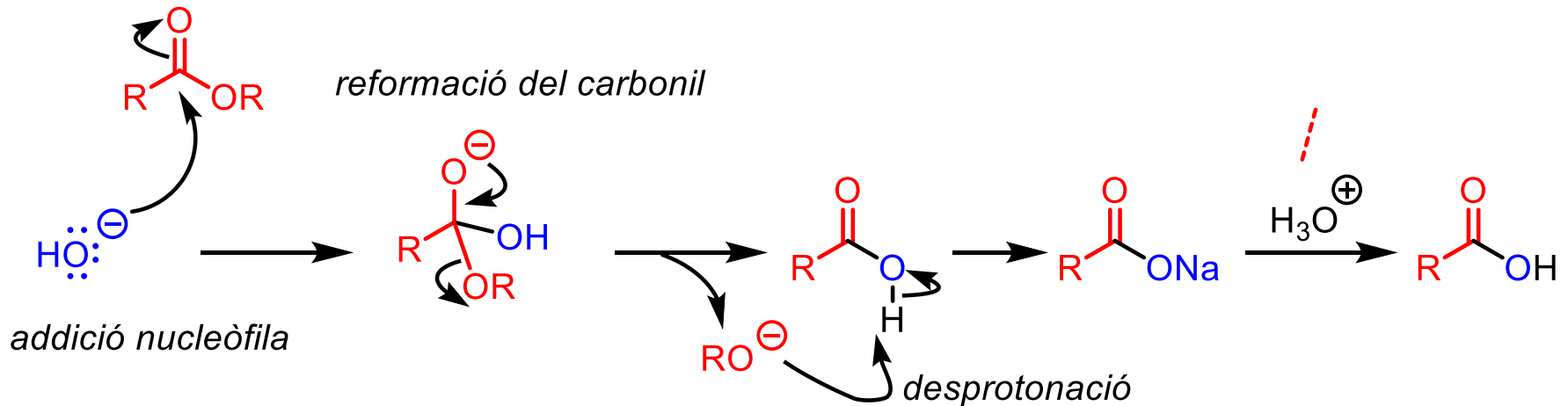


Quan l'èster deriva d'un àcid gras, el procés que condueix a la formació del carboxilat s'anomena saponificació i és un procés important per a la formació de sabons.



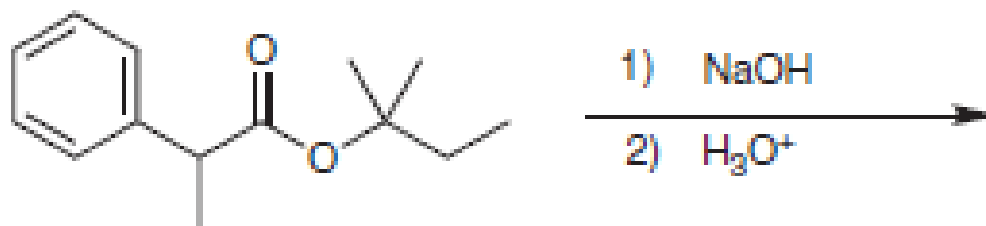
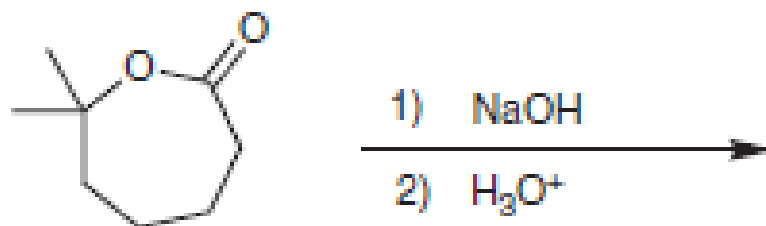
Mecanisme: Hidròlisi d'èsters (Saponificació)

Hi ha dos passos bàsics (atac i reforma), per donar àcid carboxílic que es desprotona en les condicions bàsiques. La formació d'un anió més estable (estabilitzat per ressonància) actua com a força motriu d'aquesta reacció:



Per protonar l'ió carboxilat, cal introduir una font de protons al matràs de reacció

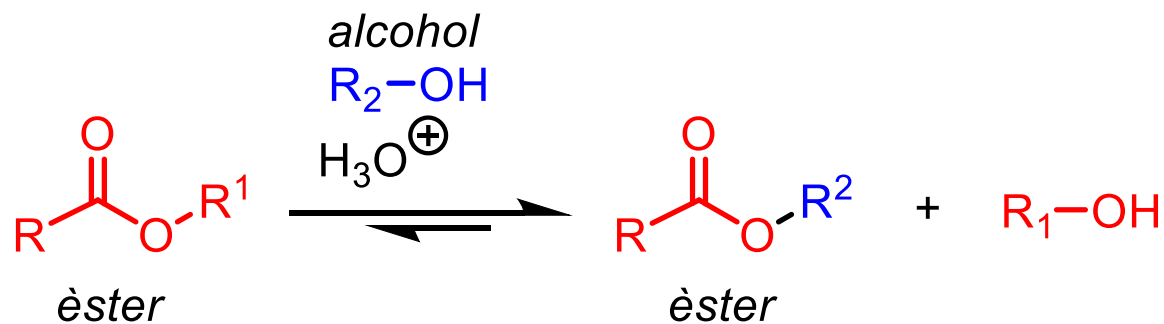
PROBLEMES Prediu els productes de cadascuna de les reaccions següents:



Transesterificació

La transesterificació és la conversió d'un èster a un altre en la presència d'un alcohol.

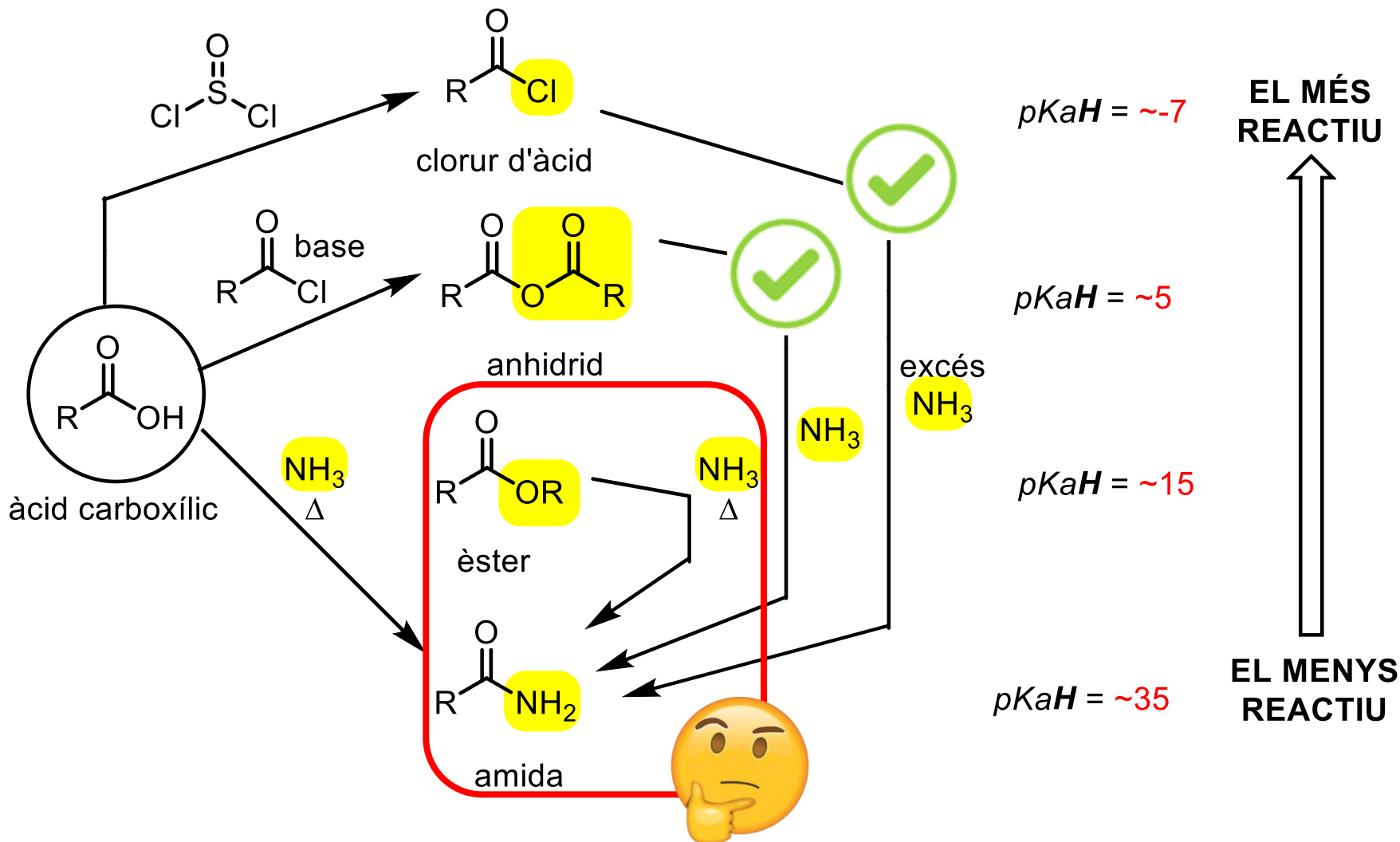
Igual que l'esterificació de Fischer i la hidròlisi de l'èster, també és una reacció reversible. Per tant, si fem servir un excés elevat d'alcohol, actuarà com a nucleòfil i, en una sèrie de passos reversibles, substituirà eventualment l'alcòxid de l'èster:



El mecanisme segueix els mateixos passos clau que el comentat anteriorment per a l'esterificació de Fischer.

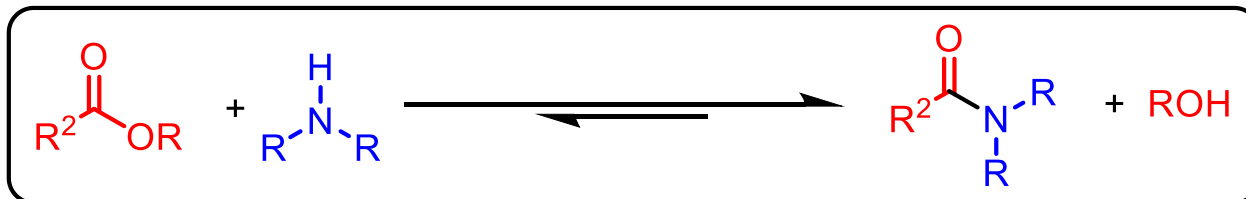
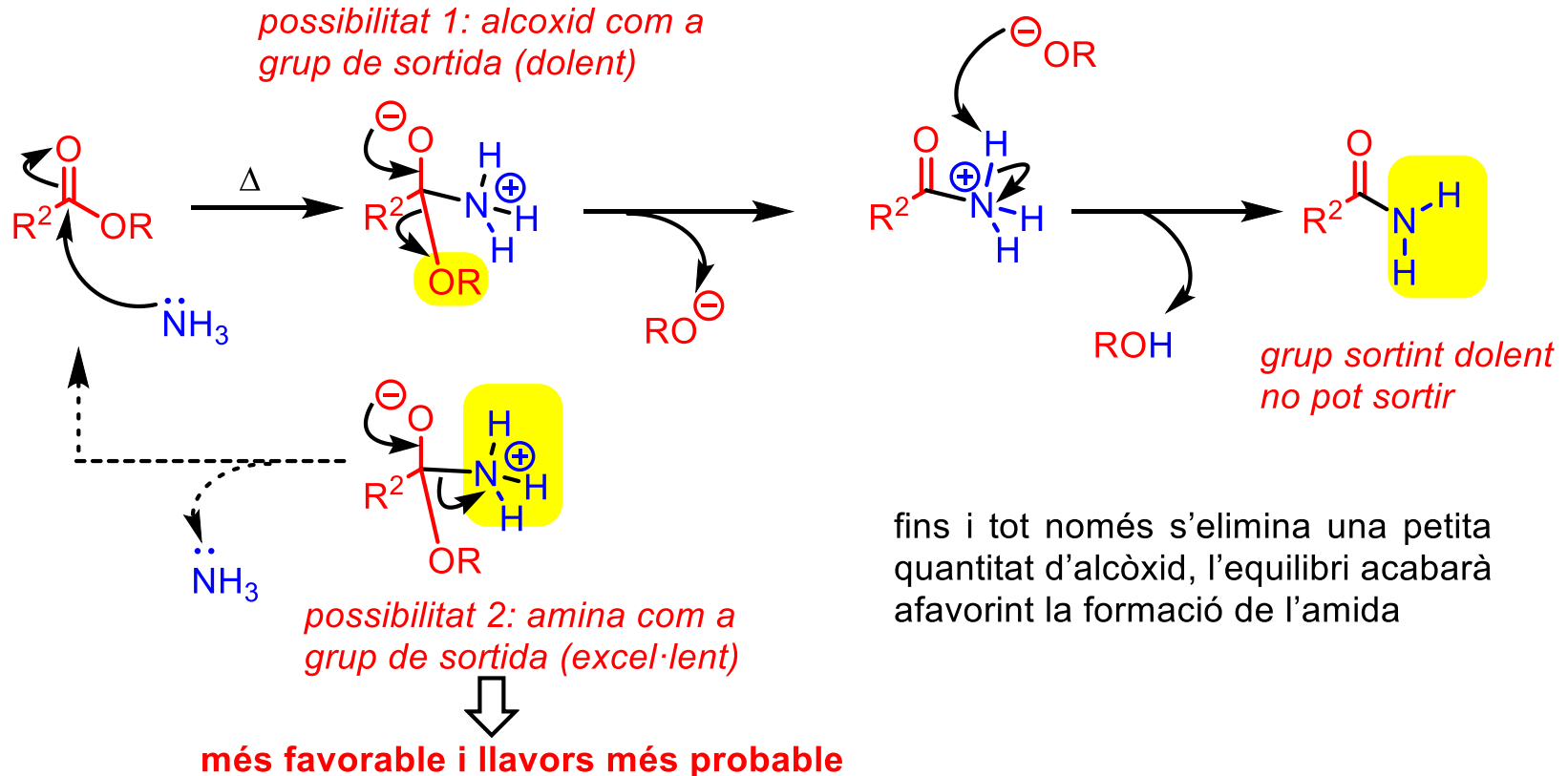
Amides

Abans hem dit que un derivat d'àcid carboxílic es pot preparar a partir de qualsevol altre derivat d'àcid carboxílic que sigui més reactiu. Tornem al nostre gràfic de reactivitat per veure què significa pràcticament:



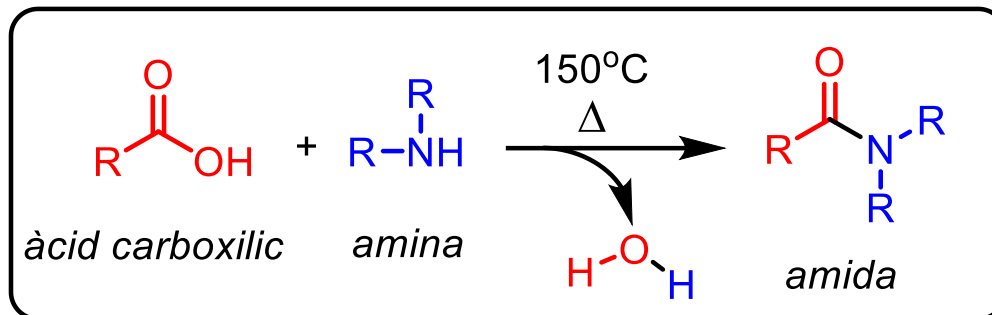
Síntesi d'amides a partir d'èsters

Els èsters són menys reactius que els halurs o els anhídrids àcids. Com a resultat, hem d'utilitzar més condicions forçadores i paciència per fer que la reacció funcioni.

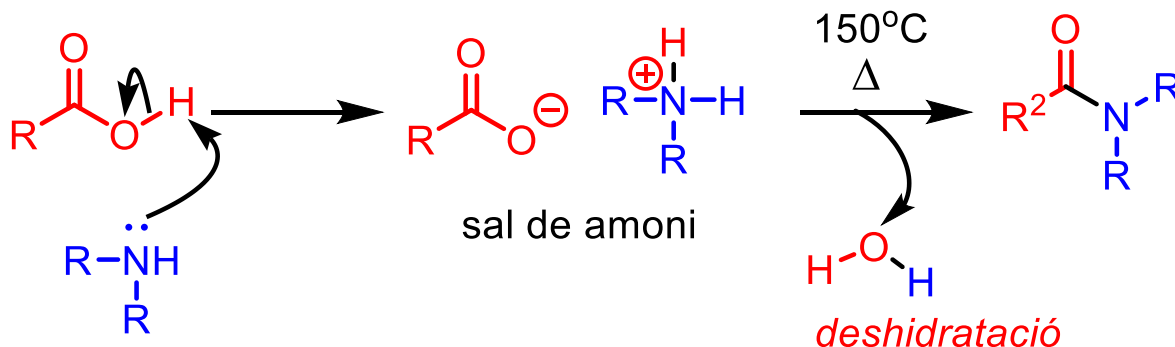


Preparació d'amides des d'àcids carboxílics: mètode 1

La reacció dels àcids carboxílics amb les amines dona amides.



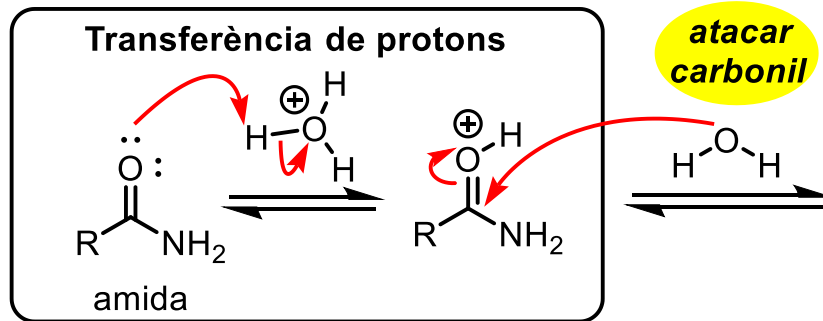
- Els àcids carboxílics són àcids orgànics forts i, quan es barregen amb una base, es produeix primer la reacció àcid-base ràpida, abans de qualsevol reacció de substitució nucleofílica que converteixi l'àcid carboxílic en una sal d'amoni.
- Tanmateix, si escalfem la sal >100 °C, es produeix la deshidratació i la sal d'amoni es converteix en amides.



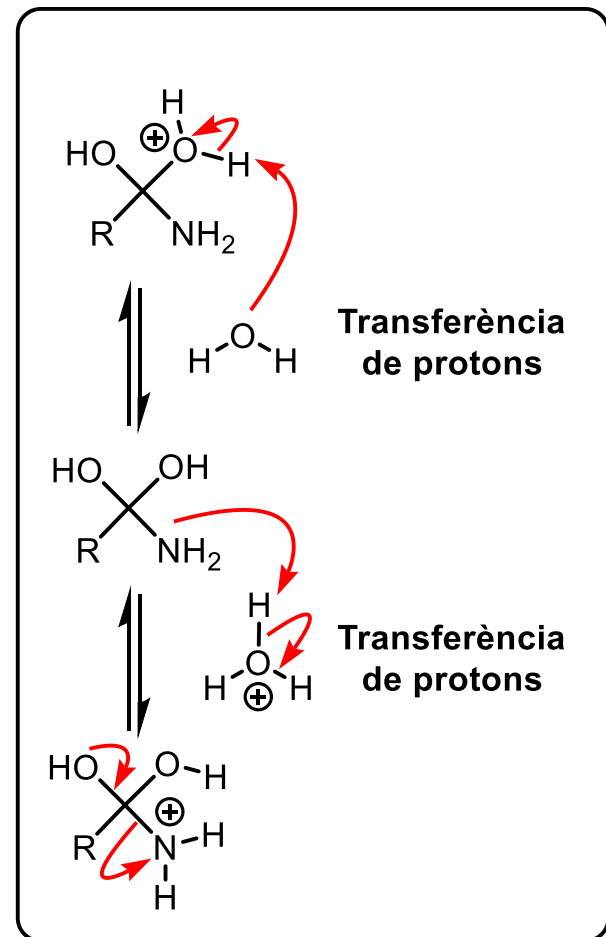
Hidròlisi d'amides

Comencem per condicions catalitzades per àcids. Aquesta reacció no és realment diferent de les altres reaccions catalitzades per àcids que hem vist. Mireu de prop el mecanisme següent:

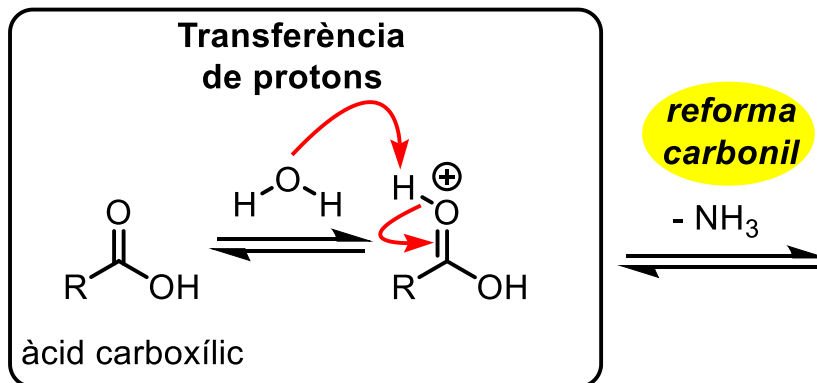
1 Començament



2 Mig



3 Final



Resum de 3.07: Reaccions dels derivats dels àcids carboxílics: Esters i Amides

