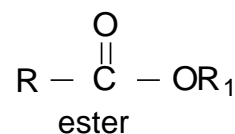
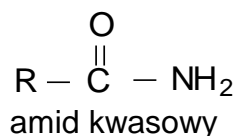
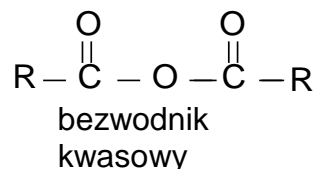
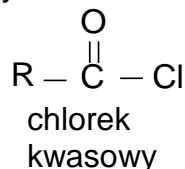
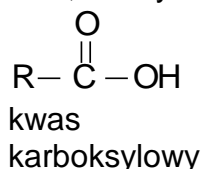




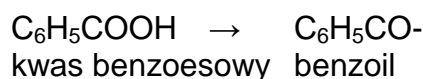
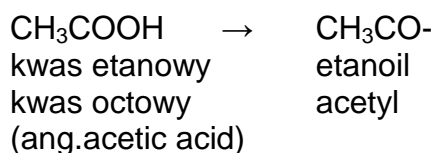
ĆWICZENIE 4

Pochodne kwasów karboksylowych, acylowanie

Podstawienie w kwasach karboksylowych grupy –OH w karboksylu atomem, grupą funkcyjną lub resztą organiczną prowadzi do otrzymania ważnych pochodnych kwasów karboksylowych. Należą do nich m.in.: chlorki kwasowe, bezwodniki kwasowe, amidy kwasowe, estry.

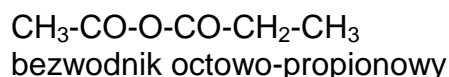
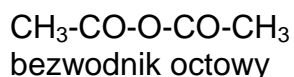


Chlorki kwasowe zwane są również chlorkami acylowymi, od nazwy grupy acylowej R-CO-, powstałej z cząsteczki kwasu, przez odszczepienie grupy –OH. Nazwy grup acylowych wywodzi się z nazwy odpowiedniego kwasu, w której pomijając słowo „kwas” końcówkę „owy” zamienia się na „oil” (wg nomenklatury IUPAC) lub na „yl” (w nazewnictwie zwyczajowym), np.:



Nazwy chlorków kwasowych tworzy się zatem umieszczając słowo „chlorek” przed nazwą odpowiedniej grupy acylowej, np. CH₃COCl – chlorek acetylu (etanoilu), CH₃CH₂COCl – chlorek propionylu (propanoilu).

Bezwodniki kwasowe mogą być symetryczne (jednolite) lub mieszane. Symetryczne bezwodniki kwasów karboksylowych nazywa się zastępując słowo „kwas” słowem „bezwodnik”, natomiast bezwodniki mieszane nazywa się wymieniając w kolejności alfabetycznej części nazw obu kwasów poprzedzone słowem „bezwodnik”, np.:



Acylowanie

Reakcjami acylowania nazywane są reakcje postawienia atomu wodoru w cząsteczkach różnych związków organicznych grupą acylową R-CO-.

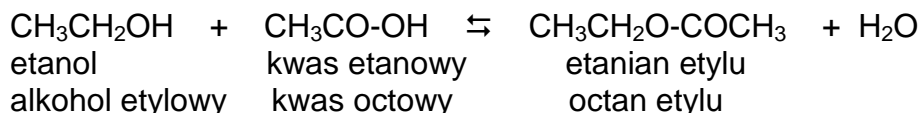


Praktyczne znaczenie jako czynniki acylujące posiadają chlorki kwasowe, bezwodniki kwasowe i w mniejszym stopniu kwasy karboksylowe. W ich cząsteczkach na atomie węgla silnie spolaryzowanej grupy karbonylowej występuje deficyt elektronowy, znacznie jednak zróżnicowany w zależności od rodzaju związku. W chlorkach kwasowych indukcyjne oddziaływanie atomu chloru zwiększa ten deficyt, natomiast sąsiedztwo atomu tlenu w bezwodnikach kwasowych i kwasach karboksylowych obniża deficyt, przy czym silniej obniża w kwasach karboksylowych. W reakcjach acylowania, przebiegających wg mechanizmu substytucji elektrofilowej S_E , wielkość tego deficytu jest miarą aktywności poszczególnych czynników acylujących.

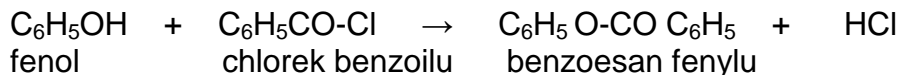
Najsilniejszymi zatem środkami acylującymi są chlorki kwasowe, a acylowanie przy ich pomocy zachodzi na zimno, często w sposób gwałtowny. Mniej energicznie działają bezwodniki kwasowe, reakcja przebiega wolniej, wymaga niekiedy podwyższonej temperatury i dłuższego czasu. Acylowanie najslabszymi czynnikami z tej grupy, czyli kwasami karboksylowymi, zachodzi w podwyższonej temperaturze, w czasie nawet do kilkunastu godzin.

Szczególnie podatne na atak elektrofilowego odczynnika acylującego są związki zawierające atomy z wolnymi parami elektronów (najczęściej tlenu lub azotu), z którymi związany jest ulegający podstawieniu atom wodoru. Związkami spełniającymi powyższe warunki są: alkohole, fenole, ketony (w formie enolowej), aminy, amidy oraz związki heterocykliczne z azotem jako atomem heterocyklicznym.

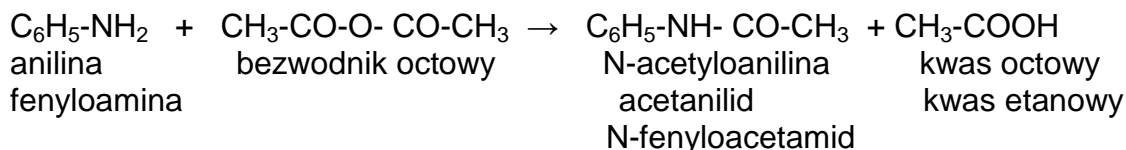
Reakcją acylowania, a dokładniej acetylowania, jest reakcja estryfikacji np. alkoholu etylowego i kwasu octowego,



Estry są również produktami acylowania fenoli. Jednakże fenole acylują się trudniej i w tym przypadku należy użyć mocniejszego czynnika acylującego jakim jest chlorek kwasowy.



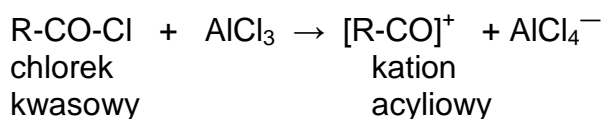
Produkty acylowania amin można traktować jako N-acylowe pochodne amin lub jako N-pochodne amidów kwasowych. Jeśli acylowana jest anilina, wówczas produkt reakcji nosi nazwę anilidu.



Acylowanie węglowodorów aromatycznych i nienasyconych węglowodorów alifatycznych przebiega bardzo opornie i dlatego reakcję tę przeprowadza się



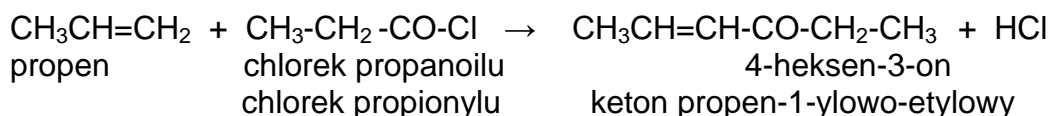
w obecności katalizatorów, którymi są silnie elektrofilowe kwasy Lewisa, takie jak AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 lub ZnCl_2 . Efektem działania katalizatora jest powstanie kationu acyliowego, w którym niedobór elektronów na karbonylowym atomie węgla jest większy, niż w cząsteczce bezwodnika czy chlorku kwasowego.



Produktami acylowania węglowodorów aromatycznych i nienasyconych alifatycznych w obecności kwasu Lewisa są odpowiednie ketony, np.:



W przypadku węglowodorów nienasyconych, w których wiązanie wielokrotne łączy atomy węgla o różnym stopniu uwodornienia acylowanie zawsze następuje na atomie węgla bogatszym w atomy wodoru.



Doświadczenie 1. Otrzymywanie kwasu acetylosalicylowego (aspiryny)

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 250 cm³ szlif
2 Zlewki 150 i 250 cm³
3 Menzurki 10, 50 i 100 cm³
Wodna chłodnica zwrotna szlif
Zestaw do sączenia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Kwas salicylowy (kwas o-hydroksybenzoesowy)
Bezwodnik octowy
 H_2SO_4 stężony
Węgiel aktywowany

W zlewce miesza się 3 g kwasu salicylowego i 4,2 cm³ bezwodnika octowego z 2 kroplami stężonego H_2SO_4 . Mieszanie przeprowadza się bagietką tak długo, aż cała zawartość zlewki zamieni się w gęstą papkę. Wtedy należy dodać 45 cm³ wody i jeszcze chwilę mieszać, po czym na lejku Biichnera odsącza się osad. Osad ten przenosi się do kolbki, dodaje 60 cm³ wody destylowanej, 1 g węgla aktywowanego i 2 - 3 kamyczki wrzenne. Kolbkę umieszcza się pod chłodnicą zwrotną i ogrzewa do wrzenia. Gorący roztwór sączy się przez sączek karbowany. Po oziębieniu wykrystalizowany osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i suszy kilka godzin w suszarce w temp. 110°C, po czym waży i oblicza wydajność procesu.