

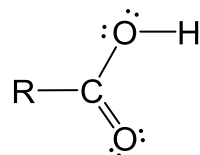


Kapittel 21

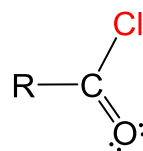
Karboksylsyrers derivater:
Nukleofil substitusjon på acyl-gruppen

Karboksylsyrers derivater

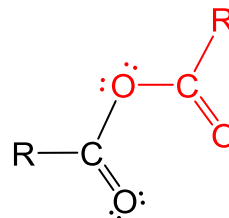
Viktige stoffklasser:



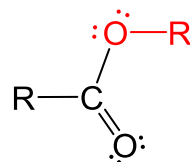
karboksylsyre



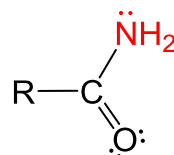
syreklorid



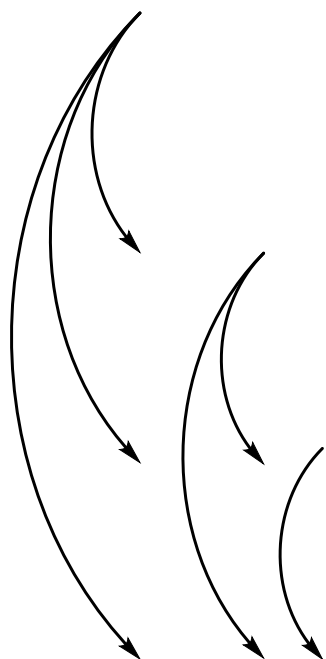
syreanhydrid



ester



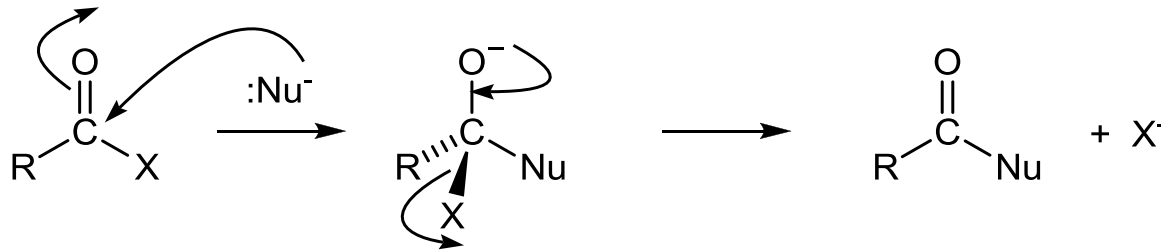
amid



økende
reaktivitet i
nukleofil acyl
substitusjon

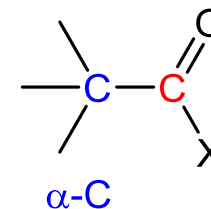
De mer reaktive syrederivatene
kan gi de mindre reaktive ved
nukleofil substitusjon på acylgruppen

Nukleofil substitusjon på acyl-grupper



To-trinns: addisjon + eliminasjon = substitusjon

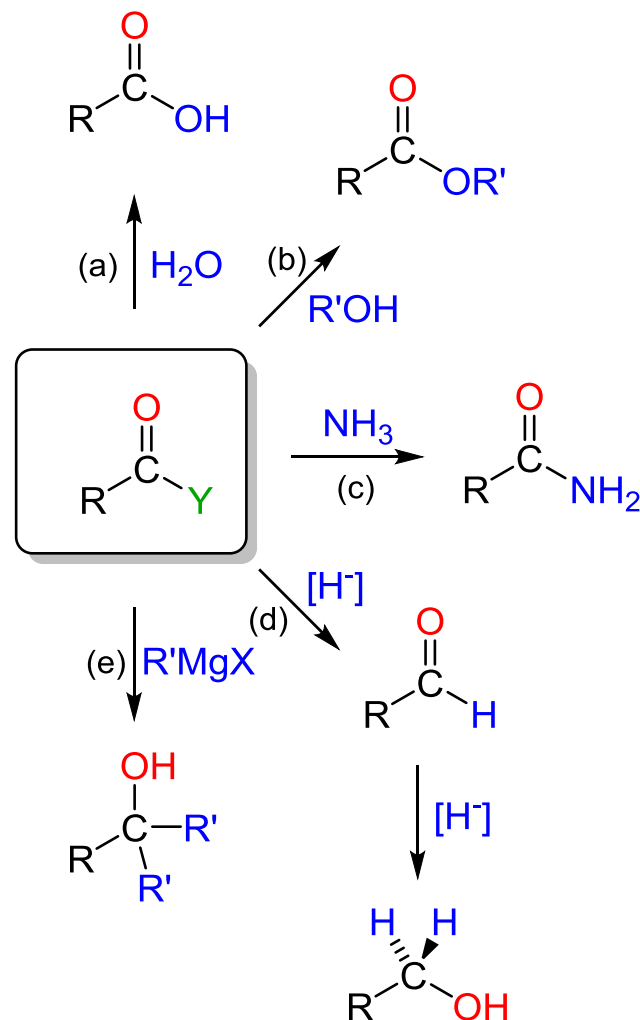
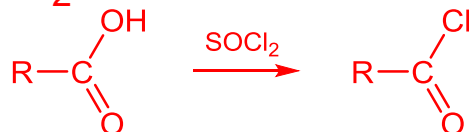
- Reaktiviteten bestemmes av
 - Stoffklassen:
Reaktivitet for amid < ester < anhydrid < syreklorid
 - Trenden følger avtagende elektrontetthet på **karbonyl-C**
 - Trenden følger utgående gruppe-egenskapene til X
 - Sterisk hindrende grupper på α -karbonatomet
Forgreninger på α -C reduserer reaktiviteten



Nukleofile reaksjoner ved acyl

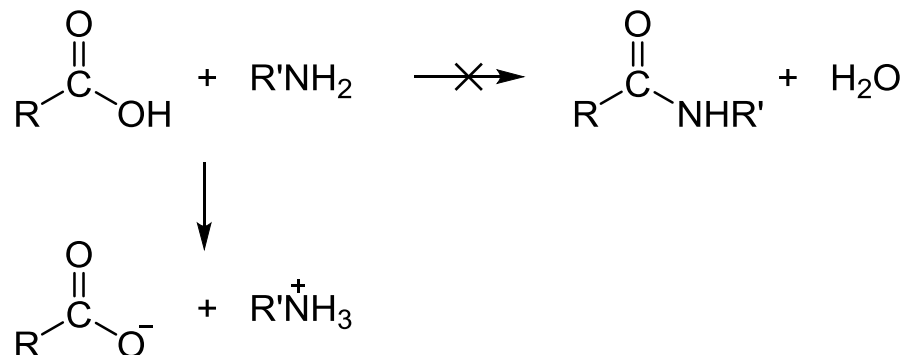
- Hydrolyse
 - reaksjon med vann gir karboksylsyre (a)
- Alkoholyse
 - reaksjon med alkohol gir ester (b)
- Aminolyse
 - reaksjon med amin gir amid (c)
- Reduksjon
 - hydridreagenser gir aldehyd eller alkohol (d)
- Grignard-reaksjon
 - gir tertiær alkohol (e)

- Syreklorid (mest reaktivt) dannes fra karboksylsyre og SOCl_2

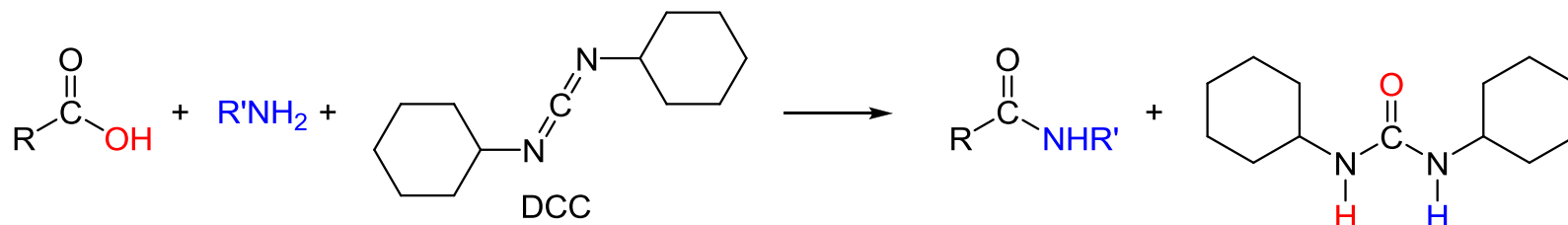


Amid fra karboksylsyre og amin

- Direkte reaksjon mellom karboksylsyre og amin er vanskelig

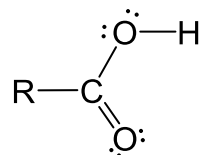


- Det basiske aminet gjør karboksylsyra om til det ganske ureaktive karboksylat-anionet
- OH^- er i tillegg en dårlig utgående gruppe
- DCC (disykloheksylkarbodiimid) benyttes til å gjøre karboksylsyren mer reaktiv før reaksjonen

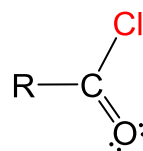


Karboksylsyrers derivater

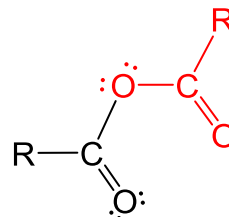
Viktige stoffklasser:



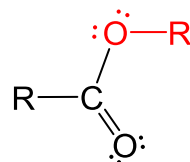
karboksylsyre



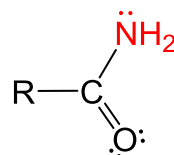
syreklorid



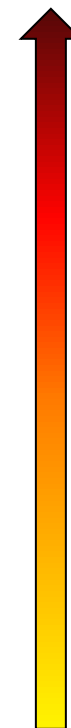
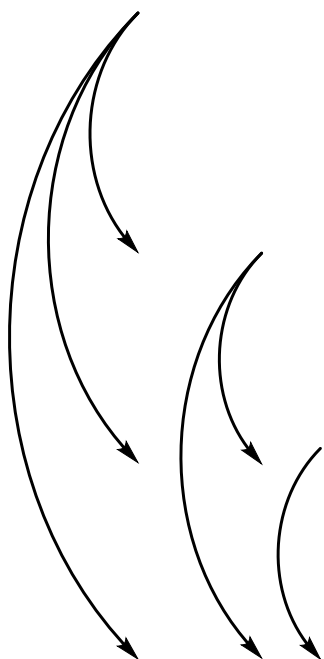
syreanhydrid



ester



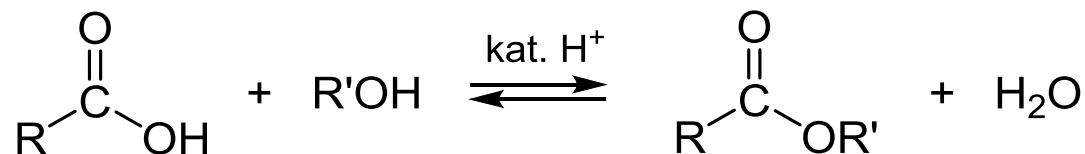
amid



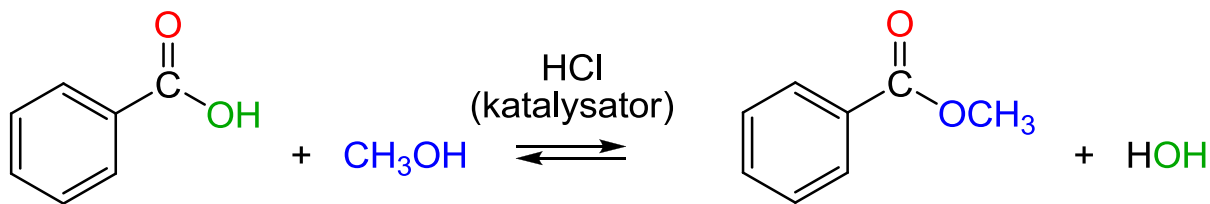
økende
reaktivitet i
nukleofil acyl
substitusjon

De mer reaktive syrederivatene
kan gi de mindre reaktive ved
nukleofil substitusjon på acylgruppen

Syrekatalysert forestring



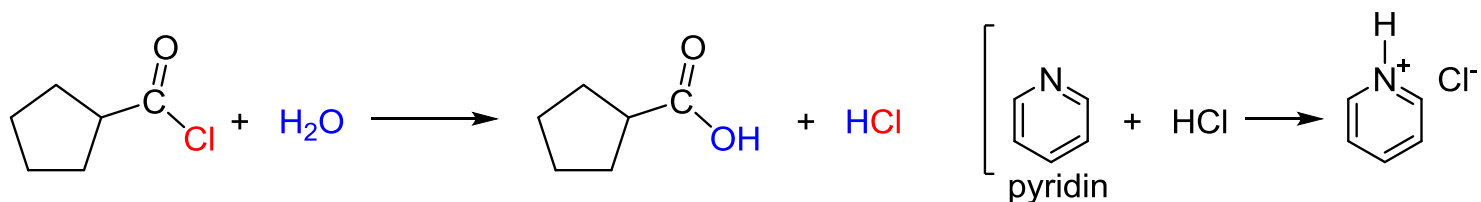
- Likevektsreaksjon
- Stort overskudd alkohol nødvendig
- Syrekatalysert reaksjon
- Grundig studert mekanisme



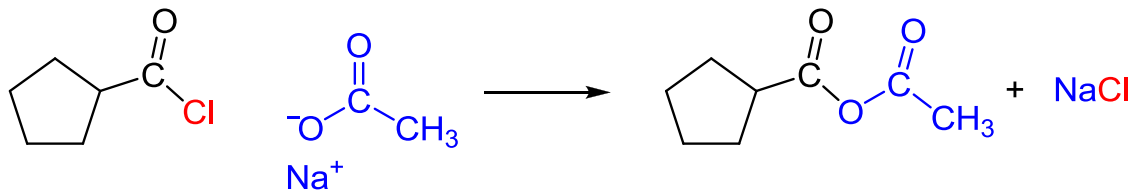
^{18}O isotopmerket metanol

Syrekloriders reaksjoner

- Hydrolyse til karboksylsyre
 - Tilsats av pyridin (base) for å fange opp HCl

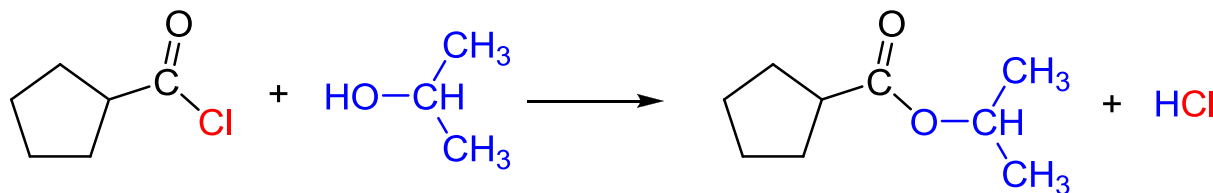


- Omdanning til anhydrider
 - Nukleofil substitusjon med karboksylat

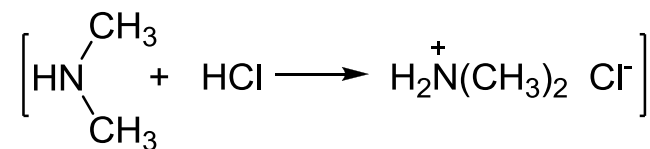
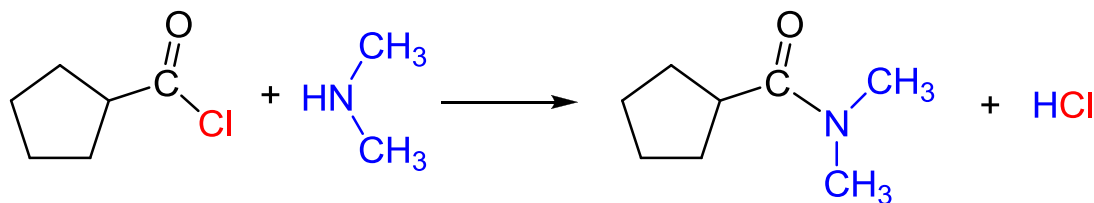


Syrekloriders reaksjoner

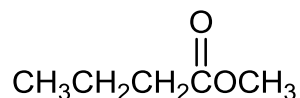
- Omdanning til ester: alkoholyse
 - Tilsats av pyridin (base) for å fange opp HCl



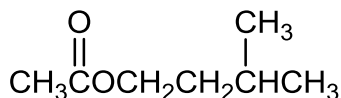
- Omdanning til amid: aminolyse
 - To mol amin forbrukes pr. mol syreklorid



Estere



metylbutanoat
ananasduft



isopentylacetat
bananduft

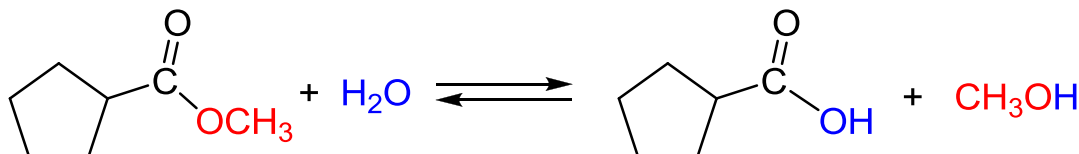


- Blant de vanligst forekommende naturprodukter
 - Luktestoffer (fruktig) – se <http://en.wikipedia.org/wiki/Ester>
 - Vegetabilisk fett
 - Biologiske systemer
- Industriell bruk
 - Løsemidler (eks. etylacetat, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)
 - Myknere i plast-materialer
 - Forsåpning av fett (tidligere tiders såpeproduksjon)

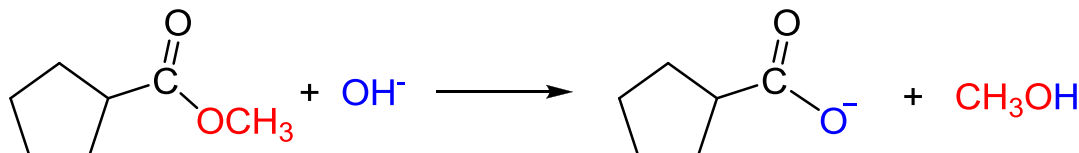
Esterhydrolyse (spalting med vann)



- I surt miljø
 - reversibel reaksjon (likevekt)
 - mekanismen er den samme som for syrekatalysert esterdannelse fra karboksylsyre og alkohol, men i motsatt retning og rekkefølge



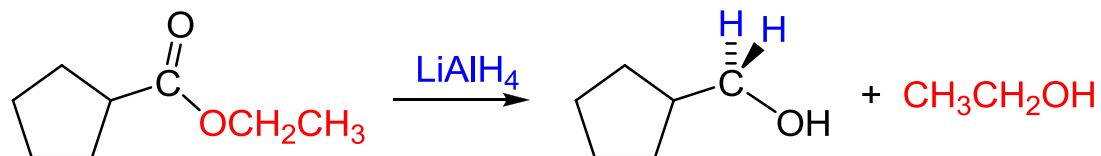
- I basisk miljø
 - “forsåpning”
 - irreversibel



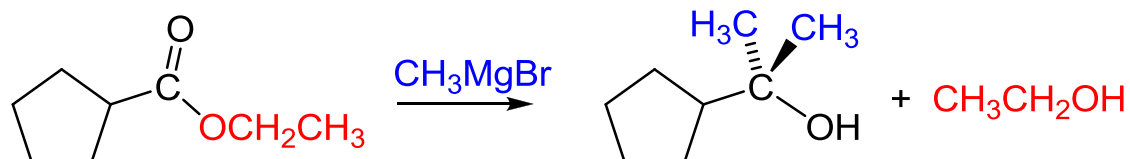
Reduksjon av estere og Grignard-reaksjon med estere



- Reduksjon av estere gir primære alkoholer



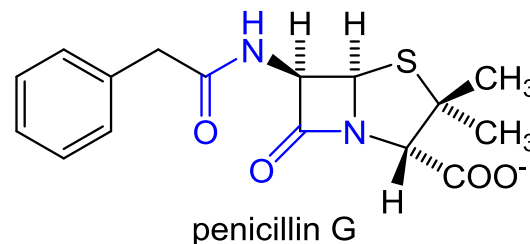
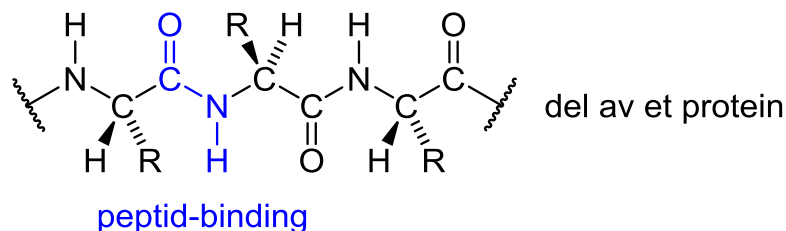
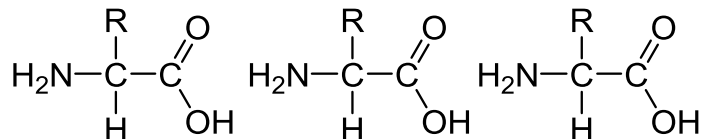
- Grignard på estere gir tertiære alkoholer



- NB: Hydridreagenset “DIBAH” gir aldehyd i steden for alkohol, se tidligere kapittel!

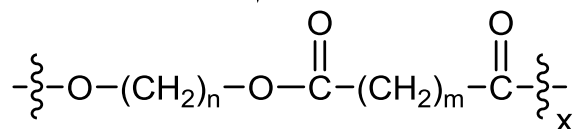
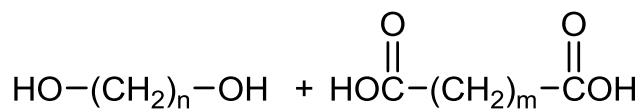
Amider

α -aminosyrer

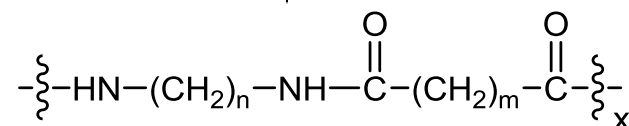
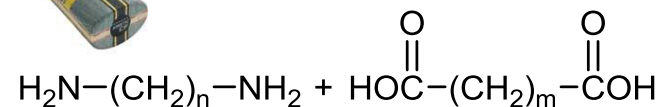


- Hydrolyse til karboksylsyrer
 - Basisk hydrolyse
 - Sur hydrolyse
 - Enzymkatalysert hydrolyse
- Reduksjon av amider
 - LiAlH_4 gir det tilsvarende aminet

Polyestere og polyamider



en polyester



et polyamid (nylon)