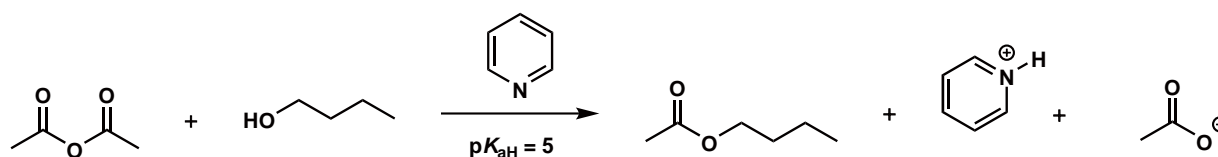


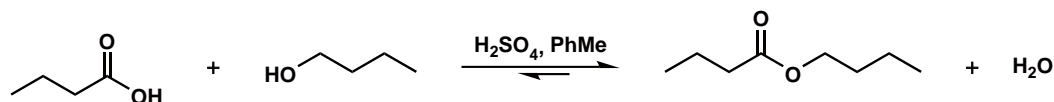
Rys. 7.12. Synteza estru z chlorku kwasowego i alkoholu

Otrzymywanie estru z bezwodnika kwasowego zwykle wymaga nieco bardziej drastycznych warunków niż w przypadku reakcji z chlorkiem kwasowym, ze względu na mniejszą reaktywność bezwodnika w porównaniu z chlorkiem kwasowym (rys. 7.13). Ponownie, jak w poprzednim przypadku, w reakcji jest obecna zasada potrzebna do usunięcia protonu z alkoholu, gdy atakuje on grupę karbonylową. W przypadku stosowania bezwodników konieczne jest określenie, który koniec nukleofila zaatakuje, w przeciwnym razie uzyskany zostanie niewłaściwy produkt!



Rys. 7.13. Synteza estru z bezwodnika kwasowego i alkoholu

W alternatywnej drodze syntezy, zwanej syntezą Fischera, wykorzystuje się kwas karboksylowy w obecności kwasowego katalizatora (rys. 7.14). Kwas aktywuje grupę karbonylową przez protonowanie karbonylowego atomu tlenu (pełny mechanizm, patrz Przykład 7.6B). W tej reakcji ustala się równowaga, dlatego najlepiej jest upewnić się, że produkt uboczny – woda – jest usuwana za pomocą aparatu Deana-Starka, po to, aby wymusić przesunięcie równowagi w taki sposób, aby faworyzowała powstanie produktu. Alternatywnie można stosować nadmiar alkoholu.



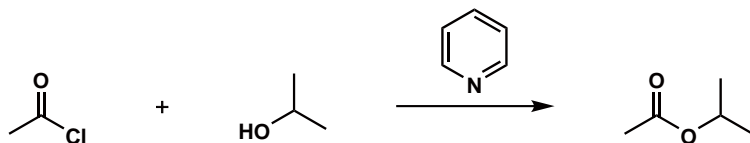
Rys. 7.14. Synteza estru z kwasu karboksylowego i alkoholu

Jak reagują estry?

Estry mogą ulegać reakcji hydrolizy, tworząc kwasy karboksylowe (co omówiono w podrozdziale 7.4). Można je również wykorzystać do wytwarzania trzeciorzędowych alkoholi przez reakcję z dobrym nukleofilem, np. z odczynnikiem Grignarda.

Przykład 7.6A

Zaproponuj mechanizm następującej przemiany.

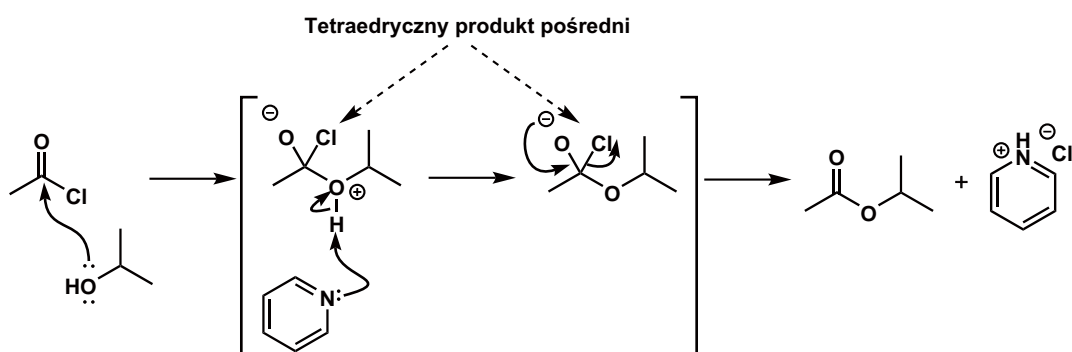


➔ Jeśli w reakcji jako zasadę użyje się trietyloaminę, Ścieżka 2 jest mniej prawdopodobna z powodu efektów sterycznych.

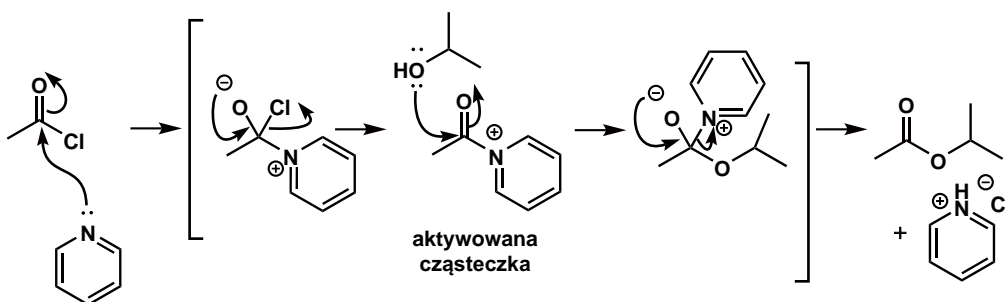
Rozwiązanie

Przedstawiona reakcja jest typowym sposobem otrzymywania estrów. Chlorki kwasowe są wyjątkowo reaktywne, dlatego reakcja przebiega łatwo. Pirydyna spełnia dwie funkcje: jedna polega na neutralizacji HCl wytwarzanego podczas reakcji poprzez tworzenie soli (Ścieżka 1), a druga polega na aktywacji chlorku kwasowego (Ścieżka 2). Pirydyna nie jest wystarczająco silną zasadą, aby deprotonować alkohol, dlatego nie można tego uwzględniać w mechanizmie reakcji! Jak we wszystkich reakcjach, w których następuje addycja do grupy karbonylowej, tworzy się tetraedryczny produkt pośredni, z którego w tym przypadku może zostać wyeliminowany anion chlorkowy i powstanie ester.

Ścieżka 1:

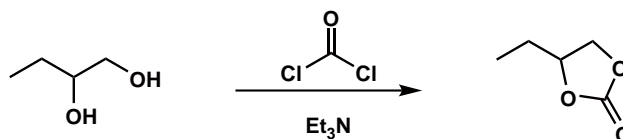


Ścieżka 2:



Przykład 7.6B

Zaproponuj mechanizm przedstawionej reakcji:



Rozwiązanie

W tej reakcji diol został przekształcony w węglan, czyli grupę karbonylową z dwoma wiązaniami do atomów tlenu złączonych łańcuchem alkilowym. Mechanizm jest podobny do tego z poprzedniego przykładu: trietyloamina zaatakuje fosgen (COCl_2),