

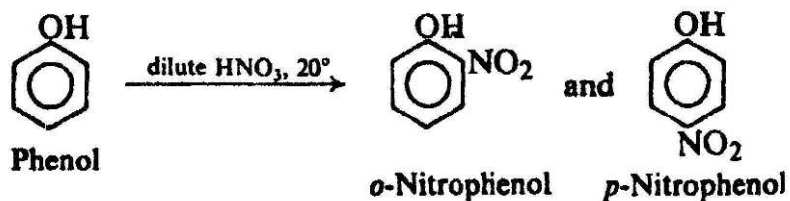
Wykład 9

Korzystałem z : R. Morrison, R. Boyd: „Chemia organiczna” (wyd. ang.)

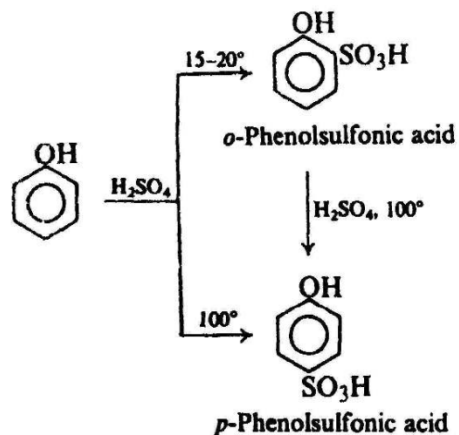
Reakcje fenoli c.d.

4. Substytucja w pierścieniu.

a) Nitrowanie

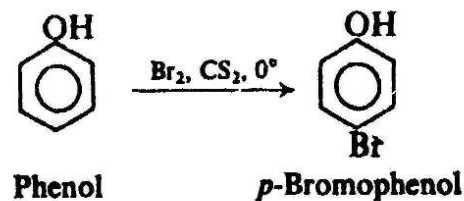
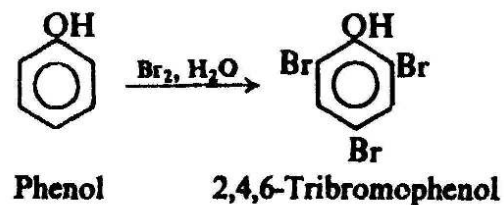


b) sulfonowanie

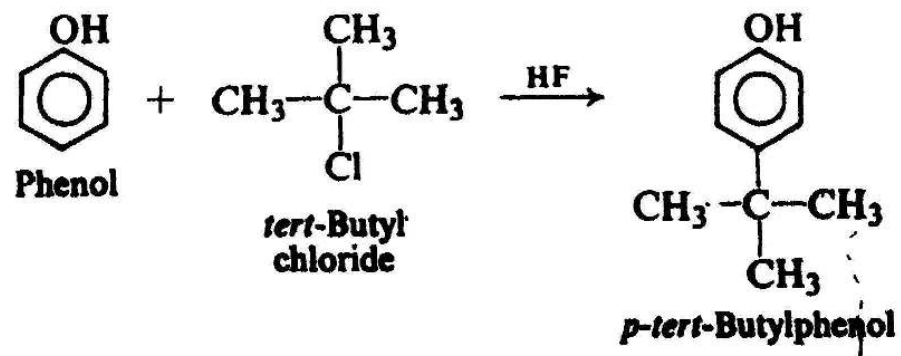


Reakcje fenoli

c) Halogenowanie

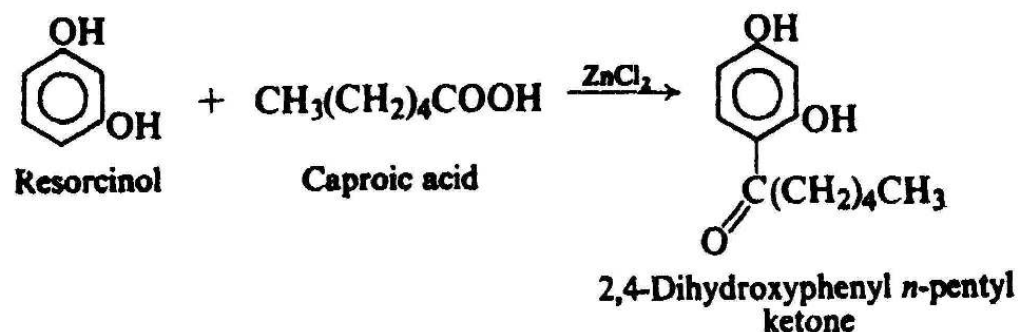


d) alkilowanie metodą Friedla-Craftsa

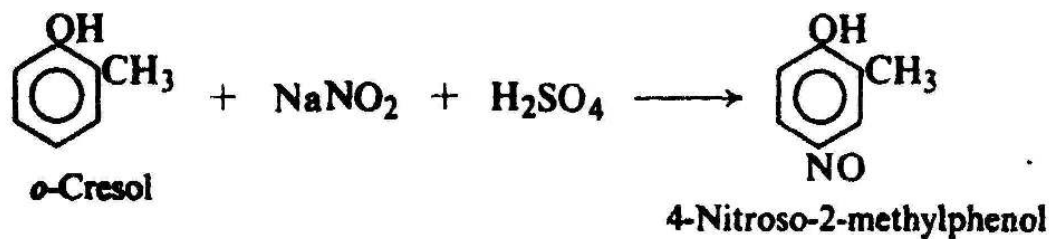


Reakcje fenoli

e) acylowanie metodą Friedla-Craftsa (przegrupowanie Friesa)



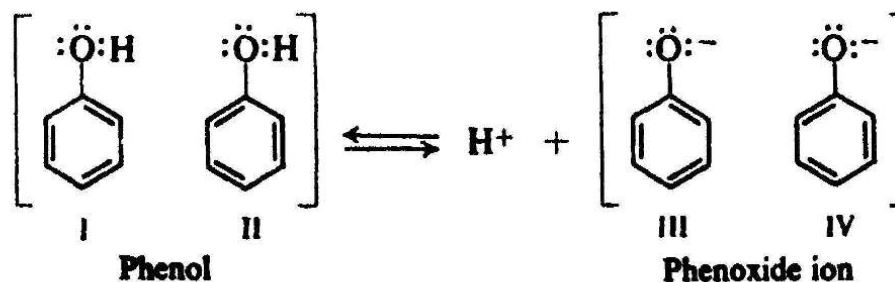
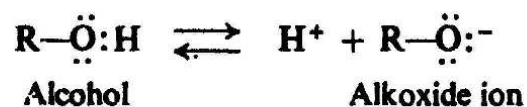
f) Nitrozowanie



Ad. 1. Kwasowość fenoli.

Fenole są zatem mocniejszymi kwasami od wody ale słabszymi niż kwasy karboksylowe. Są także znacznie silniejszymi kwasami od alkoholi. Różna kwasowość alkoholi i fenoli jest związana z różną trwałością substratów i produktów dysocjacji tych związków.

dysocjacja alkoholu



dysocjacja fenolu

jon fenolanowy

Rezonans stabilizuje cząsteczkę jonu fenolanowego, przez co jest ona trwalsza od cząsteczki fenolu.

Ad.2. w roztworze zasadowym, fenol istnieje w postaci jonów fenolanowych

Jon fenolanowy działa jak odczynnik nukleofilowy

W/w reakcje tworzenia eterów są typowymi reakcjami substytucji nukleofilowej.

Ad. 3.

Grupa -OH w alkoholach i fenolach jest grupą trudno odchodzącą. Wymiana na inne podstawniki w reakcjach wymagających odejścia anionu OH^- nie jest możliwa do przeprowadzenia.

Wymiana grupy OH^- na inny podstawnik jest możliwa tylko po uprzednim przekształceniu tej grupy w inne łatwo odchodzące ugrupowanie.

Ad. 4. Grupa fenolowa silnie aktywuje pierścień w reakcjach substytucji elektrofilowej.

Podsumowanie:

1. Fenole są znacznie silniejszymi kwasami od alkoholi.
2. Estry fenoli powstają tylko w reakcjach z najbardziej reaktywnymi pochodnymi kwasów, tj. chlorkami kwasowymi.
3. Alkohole utleniają się do aldehydów, ketonów lub kwasów karboksylowych a fenole do chinonów.
4. Fenole ulegają polikondensacji i polimeryzacji.
5. Reakcja powstawania soli.

ETERY I EPOKSYDY

Etery są związkami o wzorze ogólnym:

R-O-R Ar-O-R lub Ar-O-Ar

Nazwę eteru tworzy się zwykle w ten sposób, że po słowie „eter” dodaje się w kolejności alfabetycznej nazwy 2 grup, które są przyłączone do atomu O.

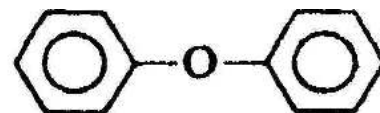
R-O- grupa alkoksylowa

CH₃-O- metoksy

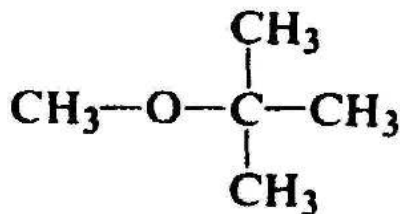
CH₃CH₂-O- etoksy



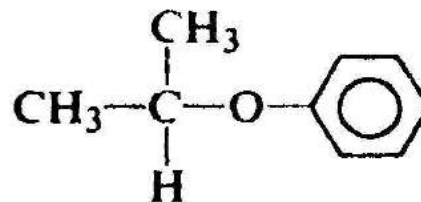
Ethyl ether



Phenyl ether

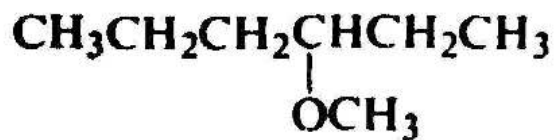


**Methyl *tert*-butyl
ether**



Isopropyl phenyl ether

Jeżeli jedna z grup nie ma prostej budowy związek traktuje się jako pochodną alkoksylową.



3-Methoxyhexane



***p*-Ethoxybenzoic acid**

Najprostszy eter arylowo-alkilowy

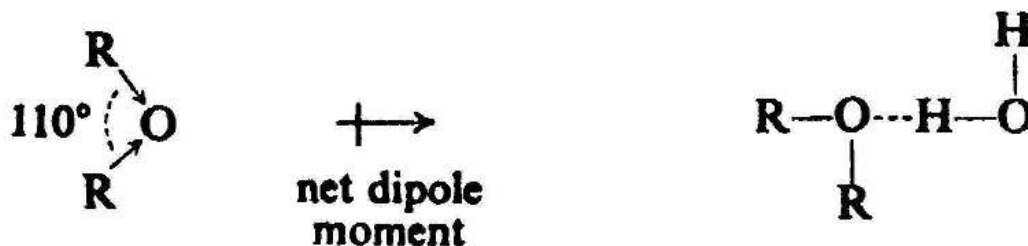


Anisole

Budowa i właściwości fizyczne eterów

Kąt C-O-C w cząsteczce eteru nie ma wartości 180° i dlatego momenty dipolowe 2 wiązań C-O nie kompensują się. W efekcie etery wykazują niewielkie momenty dipolowe.

Z powodu obecności atomu O w cząsteczkach etery mogą tworzyć wiązania wodorowe z innymi związkami zawierającymi atomy H, np. z H_2O



Polarność i zdolność do tworzenia wiązań wodorowych z innymi związkami sprawiają, że etery są bardzo dobrymi rozpuszczalnikami dla wielu substancji organicznych.

Właściwości chemiczne eterów

Cechą wspólną dla wszystkich eterów jest ich zasadowość, wynikająca z obecności wolnych par elektronowych przy atomie O.

1. z silnymi kwasami protonowymi etery tworzą sole oksoniowe.

Sole oksoniowe są nietrwałe.

Znacznie trwalsze są związki koordynacyjne eterów z silnymi kwasami

Lewisa, np. BF_3

Tetra trifluorku boru

2. z atomami metali w związkach metaloorganicznych etery tworzą silne wiązania koordynacyjne, np.

w roztworach eterowych, związki Grignarda występują w postaci kompleksów.

3. rozpad eterów pod wpływem kwasów, np.
pod wpływem kwasu HI następuje rozerwanie C-O



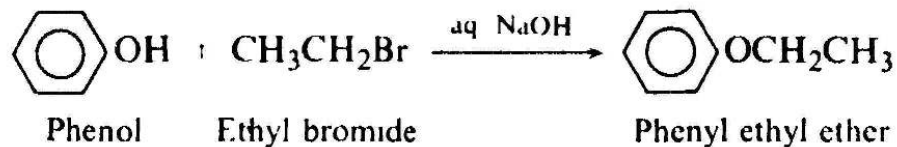
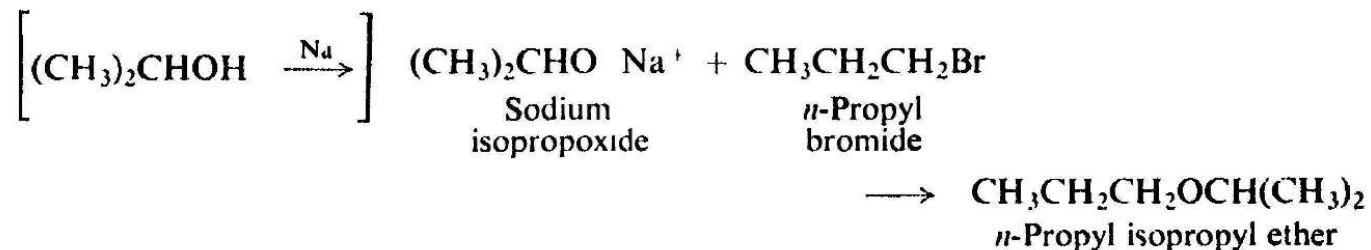
Reactivity of HX: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

Wybrane metody otrzymywania eterów

1. dehydratacja alkoholi (za pomocą stęż. H_2SO_4)
2. reakcje alkoholanów lub fenolanów z fluorowcopochodnymi (metoda Williamsona)



Examples:



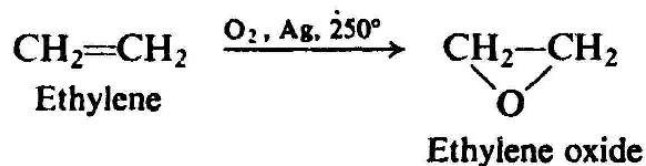
Epoksydy

Epoksydy (epitlenki) są związkami zawierającymi w cząsteczce pierścień trójcłonowy

Związki te są eterami ale trójcłonowy pierścień nadaje mu specyficzne właściwości.

Najprostszym przedstawicielem epoksydów jest tlenek etylenu.

Na skalę przemysłową otrzymuje się go w procesie katalitycznego utleniania etylenu tlenem z powietrza:

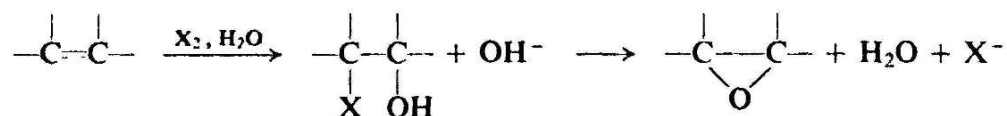


Do najważniejszych zastosowań tlenku etylenu należy otrzymywanie glikolu etylenowego i glikoli polietylenowych

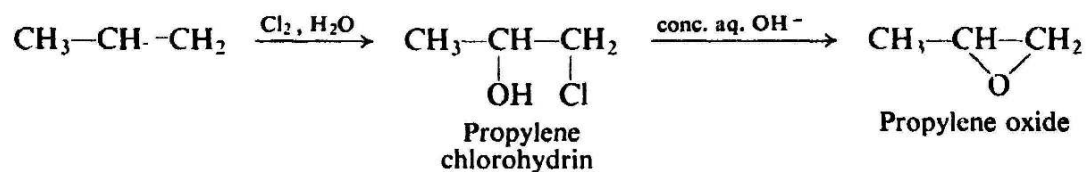
Carbowax

Otrzymywanie epoksydów

1. z halogenohydryn



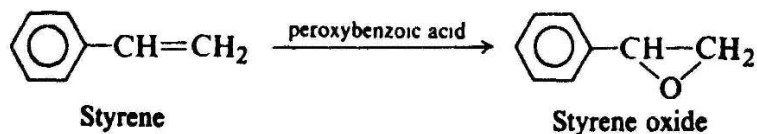
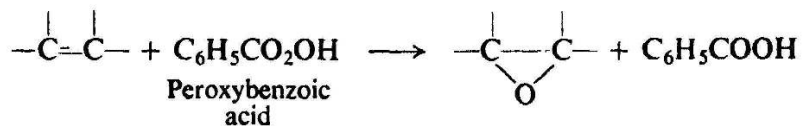
Example:



2. utlenianie wiązań C=C za pomocą nadkwasów

Utlenianie do oksiranu a następnie otwarcie pierścienia oksiranowego prowadzi do glikoli z grupami –OH w położeniu „trans” względem siebie.

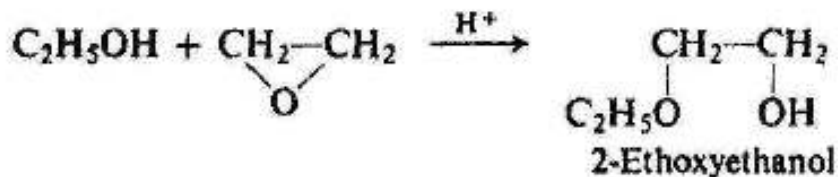
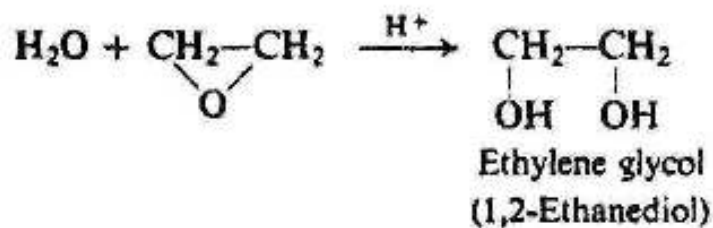
Metoda dostarcza mieszaniny racemicznej glikoli.



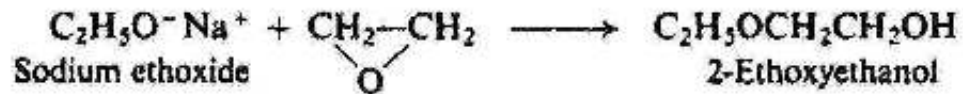
Reakcje epoksydów

Epoksydy są bardzo reaktywne, ze względu na łatwość otwierania się silnie naprężonego pierścienia trójcłonowego. Ponieważ atomy w pierścieniu epoksydowym nie mogą być rozmieszczone tak aby zapewnić maksymalne nakładanie się orbitali, wiązania są słabsze niż w zwykłym eterze a cząsteczka mniej trwała.

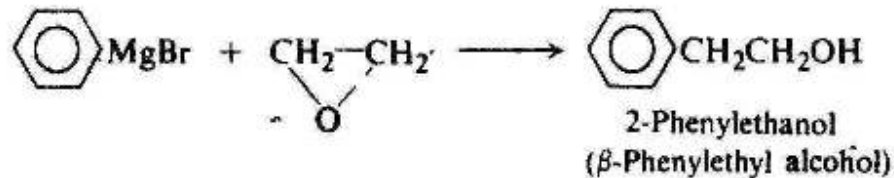
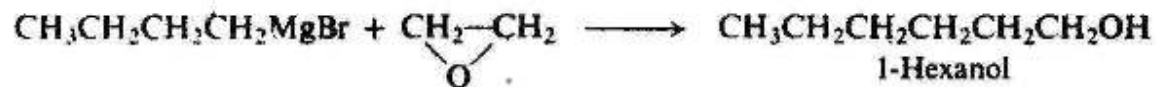
1. rozszczepienie katalizowane przez kwas



2. rozszczepienie katalizowane przez zasadę.



reakcja ze związkami Grignarda



Dioksyne – związki o bardzo dużej szkodliwości dla zdrowia. Dioksyne są produktem ubocznym lub produktem rozkładu trichlorofenoli.

2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxyna

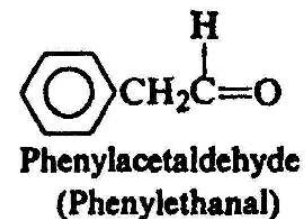
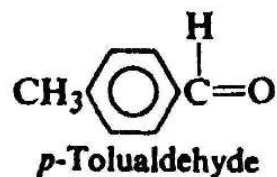
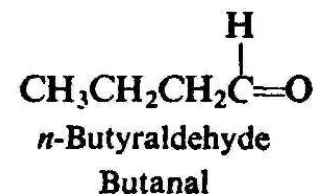
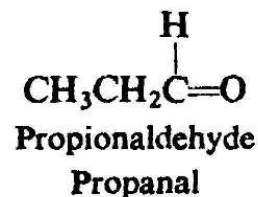
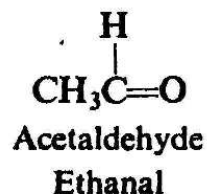
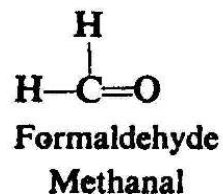
Związek ten stanowi również zanieczyszczenie preparatu chwastobójczego o nazwie 2,4,5-T (kwasu trichlorofenoksyoctowego), same się wytwarzają, a nie ulegają rozkładowi, b.mąła ilość powoduje śmierć.

tetrahydrofuran (chromatografia)

dioksan (rozpuszczalnik)

Aldehydy i ketony

ALDEHYDY I KETONY



Aldehyd benzoesowy – zapach migdałów – glikozyd amigdaliny



aldehyd anyżowy

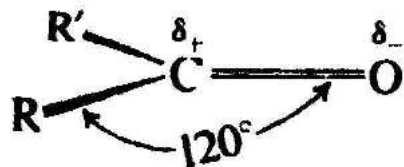
wanilina

muskon – kozioł piżmowy (musk- piżmo)

kamfora, menton, geranon, cytronenon

Aldehydy są związkami o wzorze ogólnym R-CHO

Struktura grupy karbonylowej:

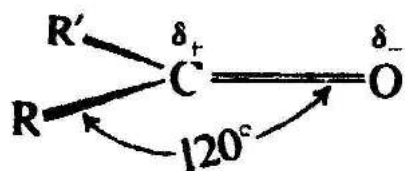


Wszystkie atomy grupy karbonylowej leżą też w jednej płaszczyźnie.

Reaktywne miejsca w cząsteczkach

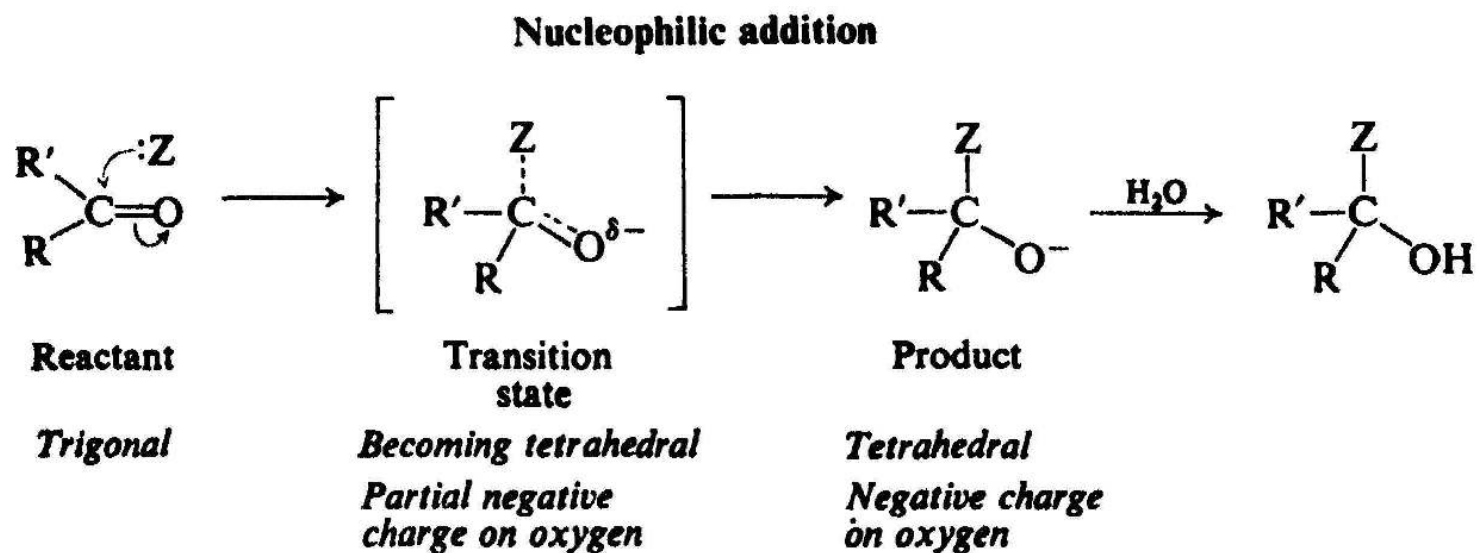
aldehydu

ketonu



Konsekwencją są reakcje:

1. przyłączenia (addycji) wg schematu

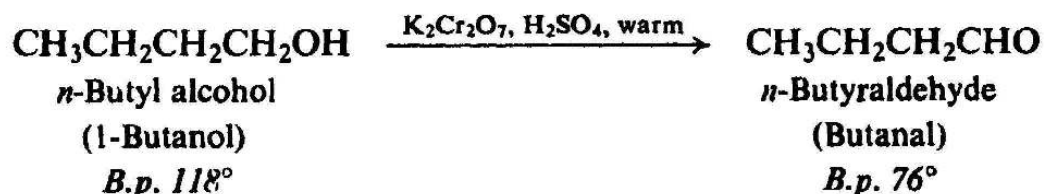
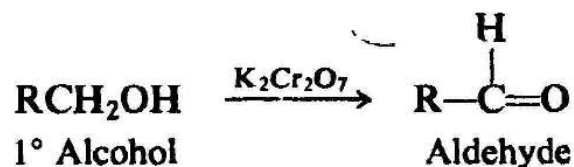


2. przy węglu α w związku ze zjawiskiem tautomerii keto-enolowej

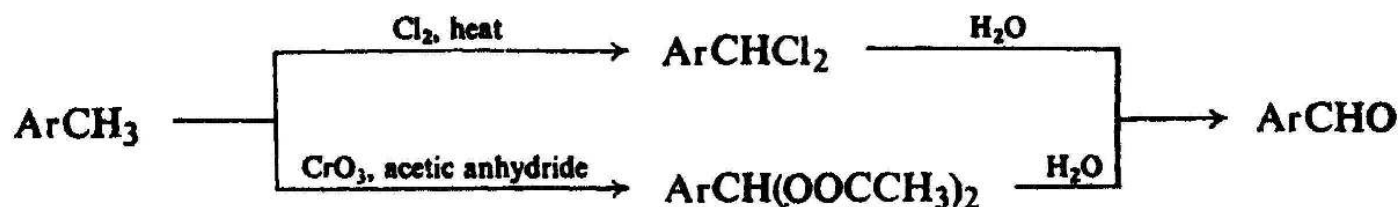
Otrzymywanie aldehydów i ketonów

ALDEHYDY

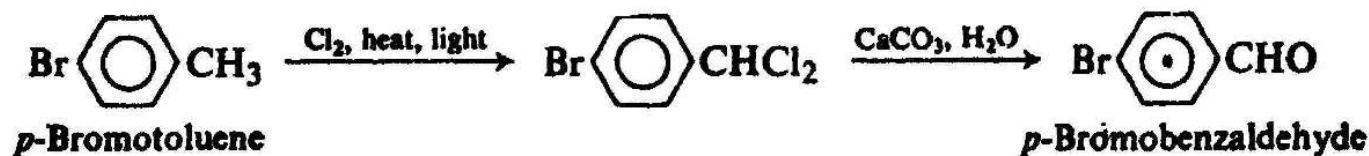
1. Utlenianie alkoholi I rz.



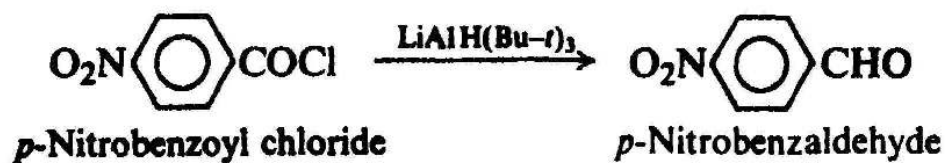
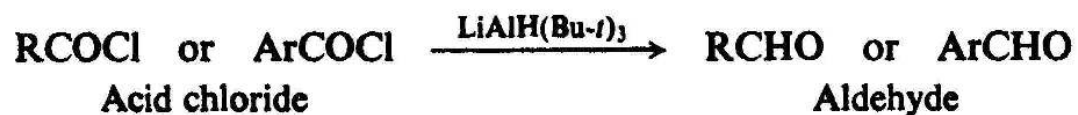
2. Utlenianie metylowych pochodnych benzenu



Examples:



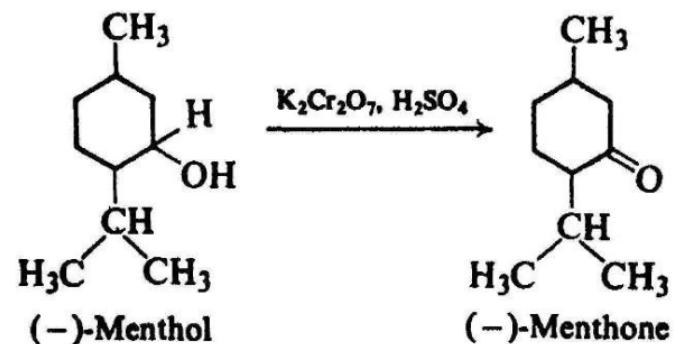
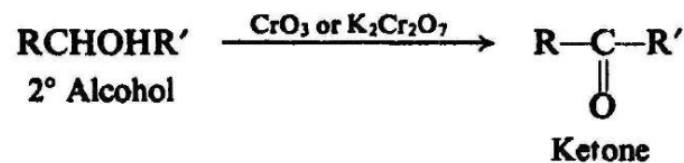
3. Redukcja chlorków kwasowych (reakcja Rosenmunda)



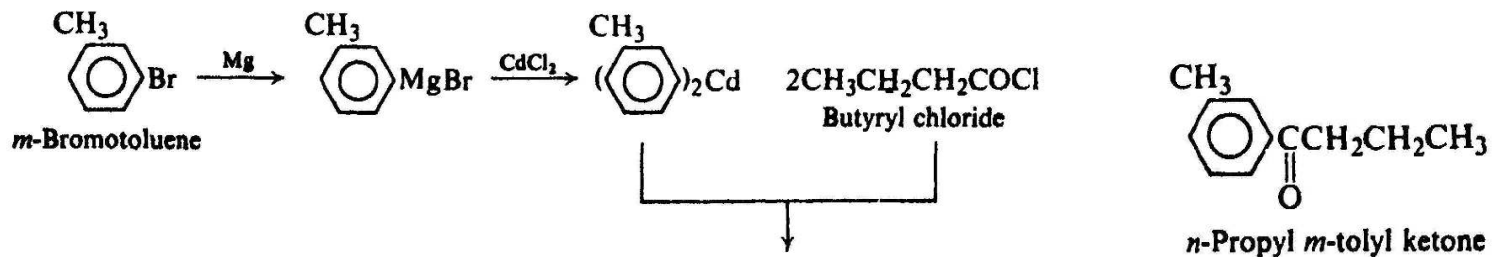
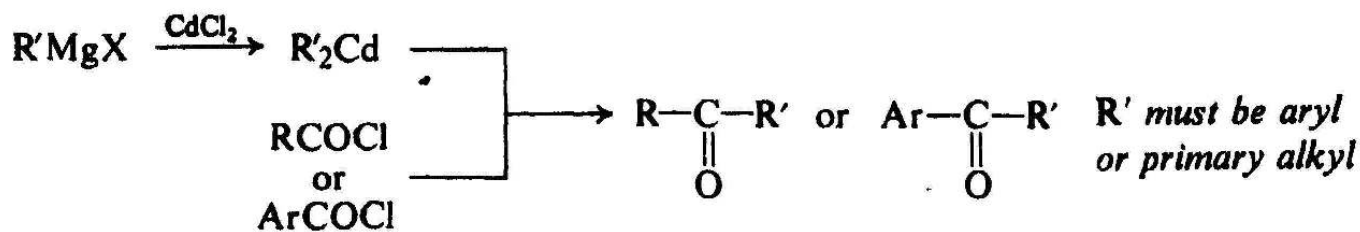
4. Synteza Reimera-Tiemanna (formylowanie fenoli)

KETONY:

1. Utlenianie alkoholi II rz.

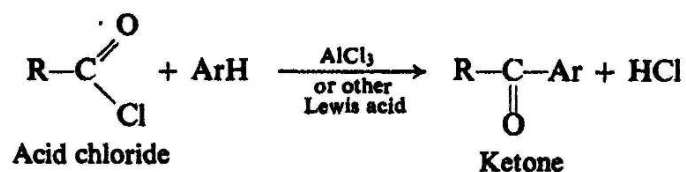


2. z chlorków kwasowych ze związkami metaloorganicznymi

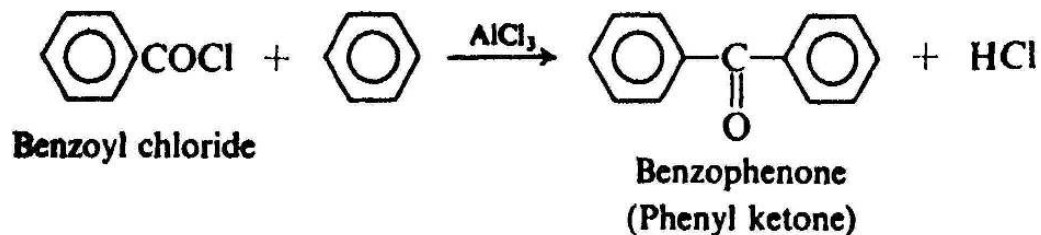
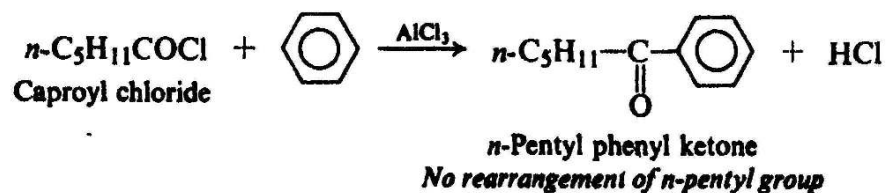


3. dekarboksylacja soli wapniowych

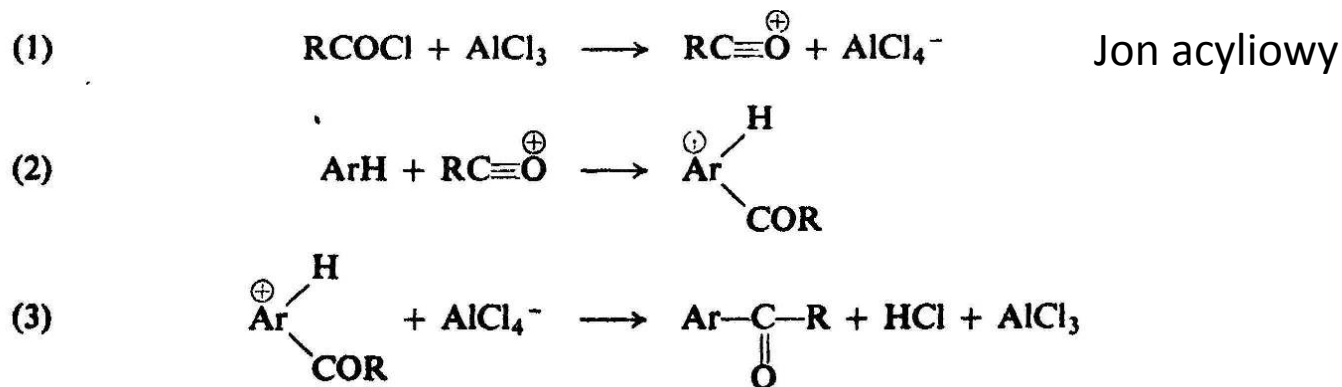
4.acylowanie metodą Friedla-Craftsa



Examples:



Mechanizm acylowania metodą Friedla-Craftsa



Metody specyficzne:

1. Formyowanie alkenów (reakcja „oxo”)
2. Przyłączenie wody do węglowodorów acetylenowych (metoda Kuczerowa)

Reakcje aldehydów i ketonów

1. Utlenianie i redukcja

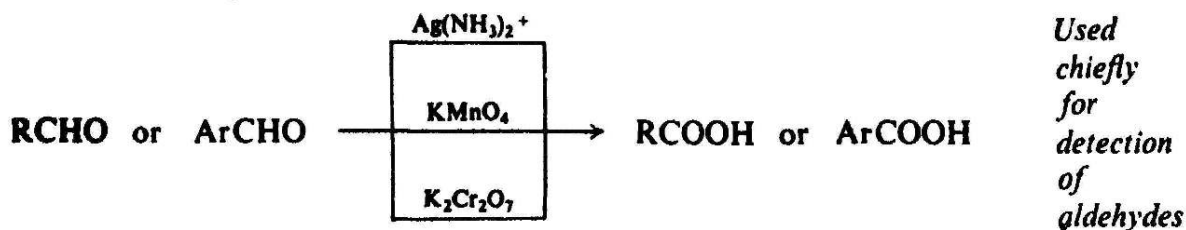
Utlenianie aldehydów i ketonów (utlenianie wiązania C-H grupy aldehydowej)

np. utlenianie aldehydu kwasem chromowym

Odczynnik Tollensa (lustro srebrne)

Odczynnik Fehlinga ($\text{CuSO}_4 + \text{AgOH} + \text{winian glinowo-potasowy}$)

(a) Aldehydes



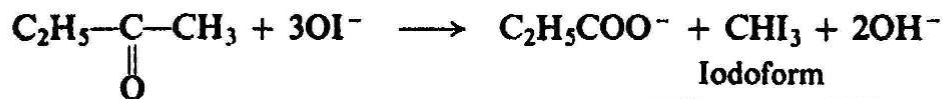
Examples:



(b) Methyl ketones



Examples:



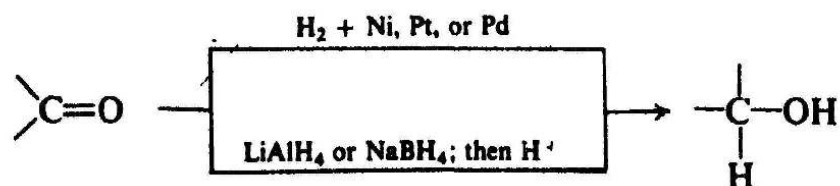
Yellow; m.p. 119°

Redukcja aldehydów i ketonów

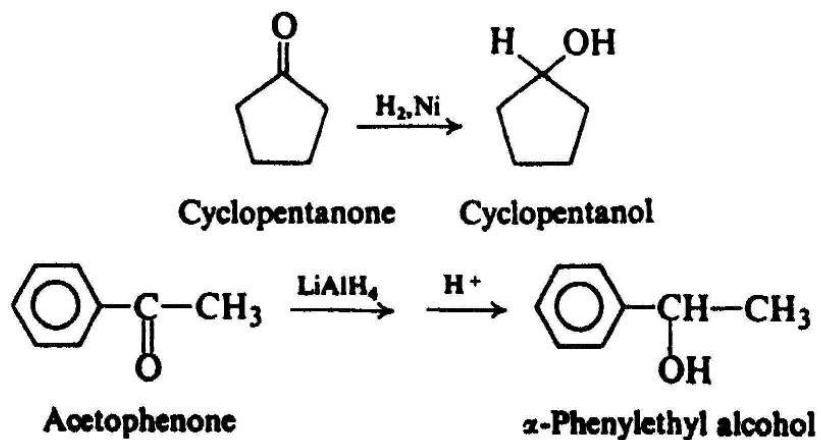
redukcja do alkoholi

reduktory: H/Pt , LiAlH_4 , NaBH_4 , metale: Na , Mg , Zn , alkoholany glinowe

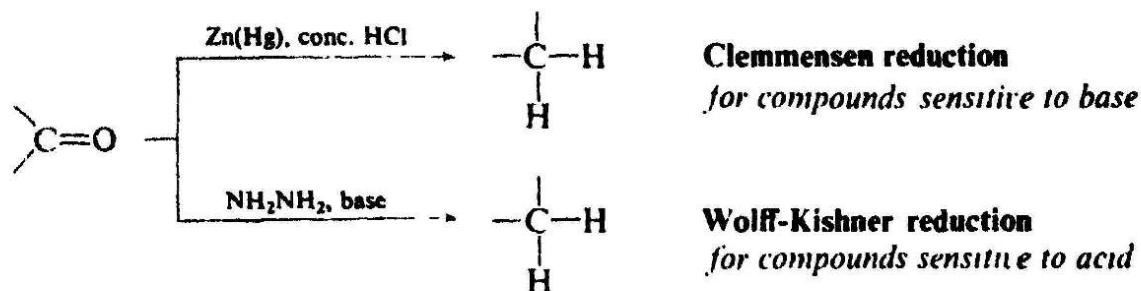
(a) Reduction to alcohols. Discussed in Sec. 19.10.



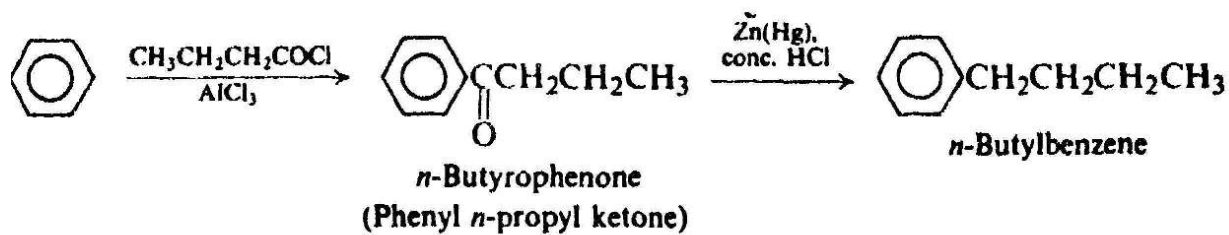
Examples:



redukcja do węglowodorów (redukcja Clemmensena)
 redukcja Wolfa-Kiznera



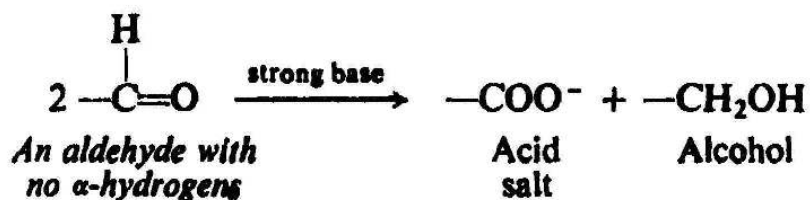
Examples:



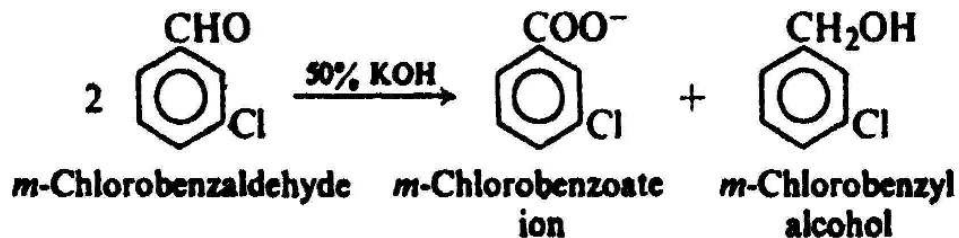
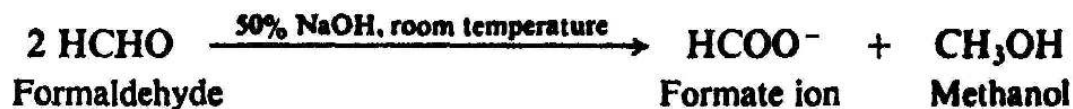
Samoutlenianie i redukcja (**reakcja Cannizarro**)

Reakcja zachodzi dla aldehydów nie zawierających atomów H w pozycji α (dla furfuralu, aldehydu benzoesowego, glioksalu)

mechanizm: (zgodny ze schematem addycji nukleofilowej)



Examples:

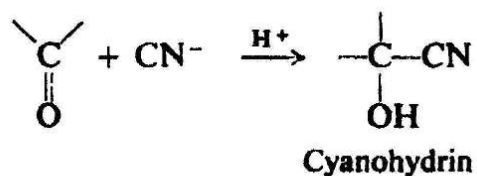


2. Addycja nukleofilowa

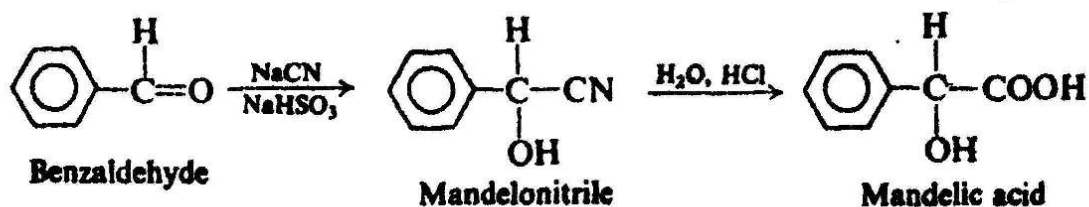
Reakcje nukleofilowe:

2a) Przyłączenie wody

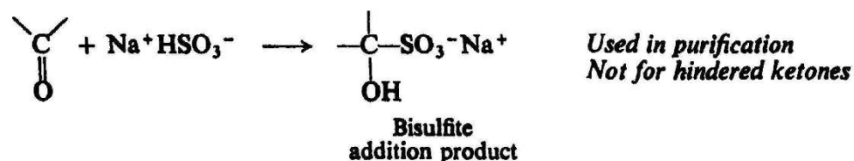
2b) Addycja cyjanowodoru (cyjanohydryny)



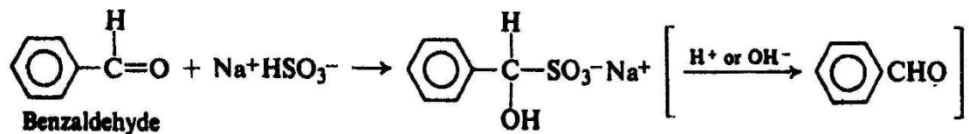
Examples:



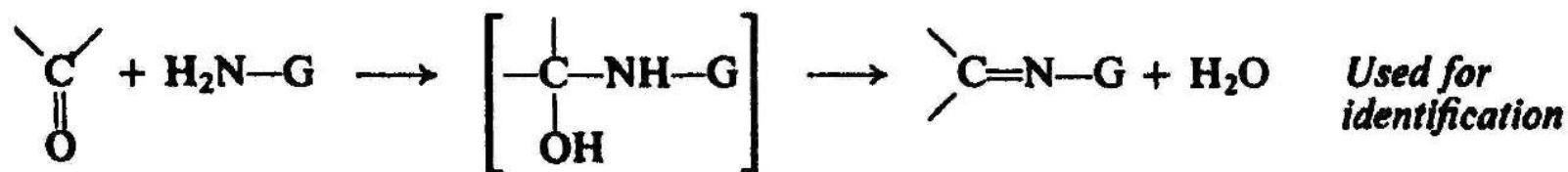
2c) Addycja wodorosiarczyny sodowej



Examples:



2d) Addycja pochodnych amoniaku

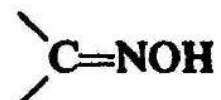


H₂N-G

Product



Hydroxylamine



Oxime



Hydrazine



Hydrazone



Phenylhydrazine



Phenylhydrazone

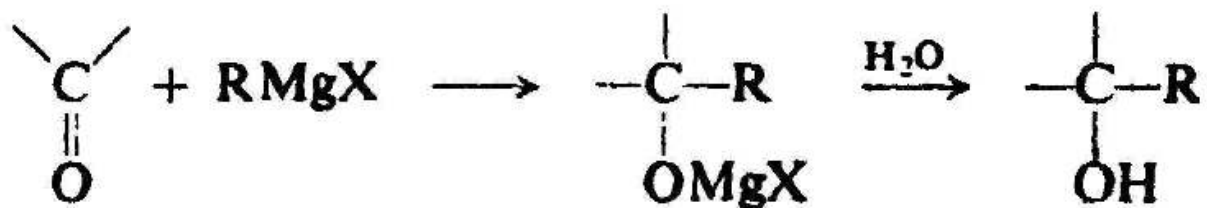


Semicarbazide

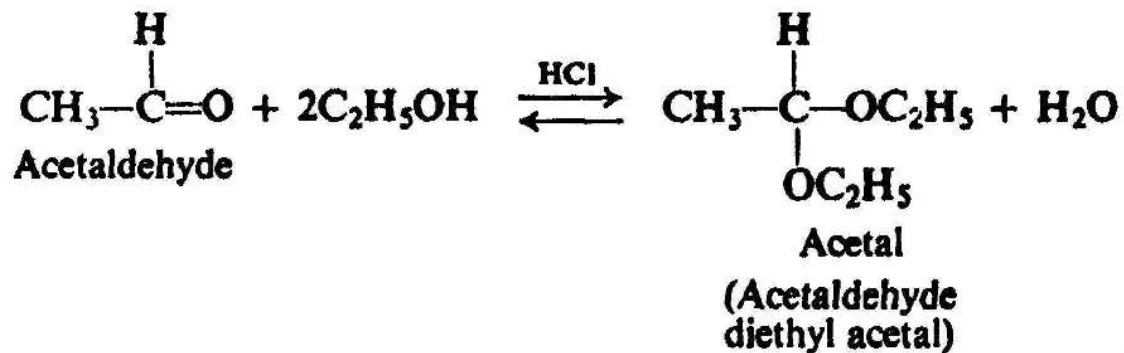
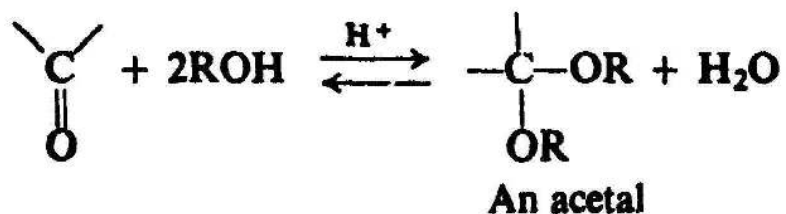


Semicarbazone

3. Addycja związków Grignarda

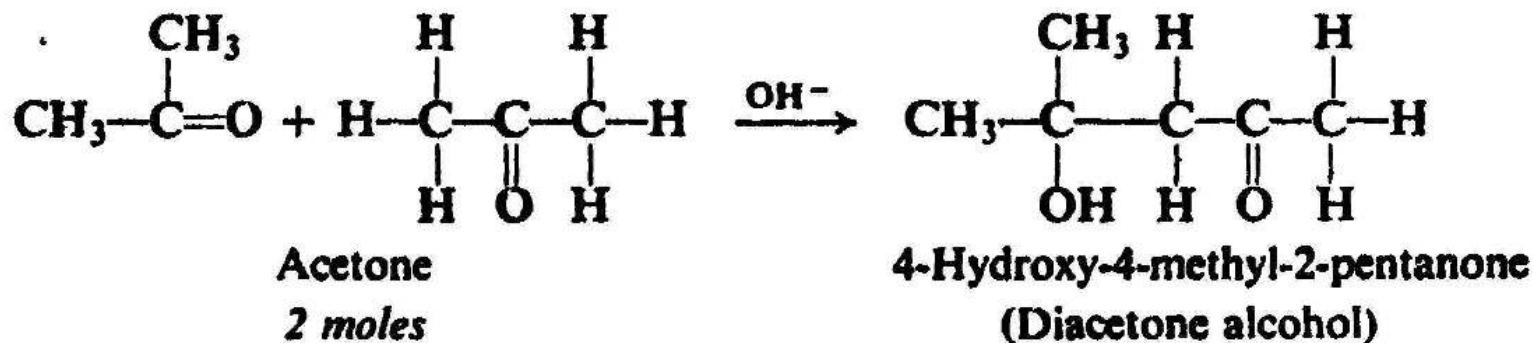
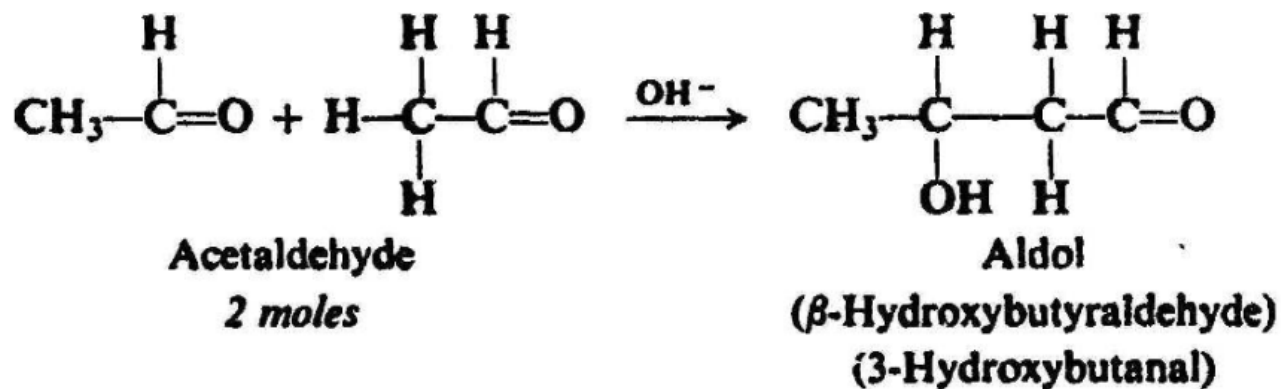


4. Addycja alkoholi (tworzenie acetalu)

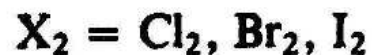
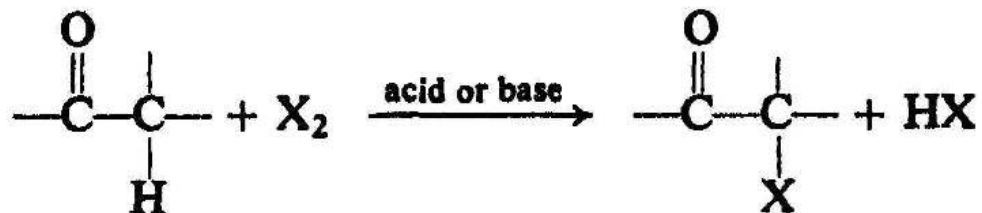


5. Kondensacja (uwidacznia się reaktywność węgli α)

5a. kondensacja aldolowa



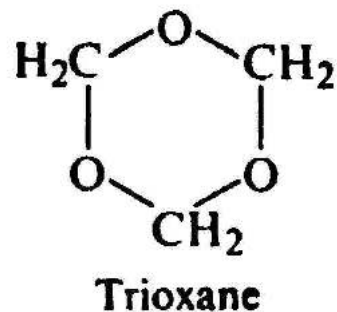
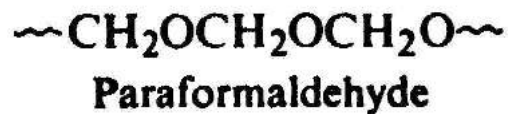
6. Reakcja podstawienia



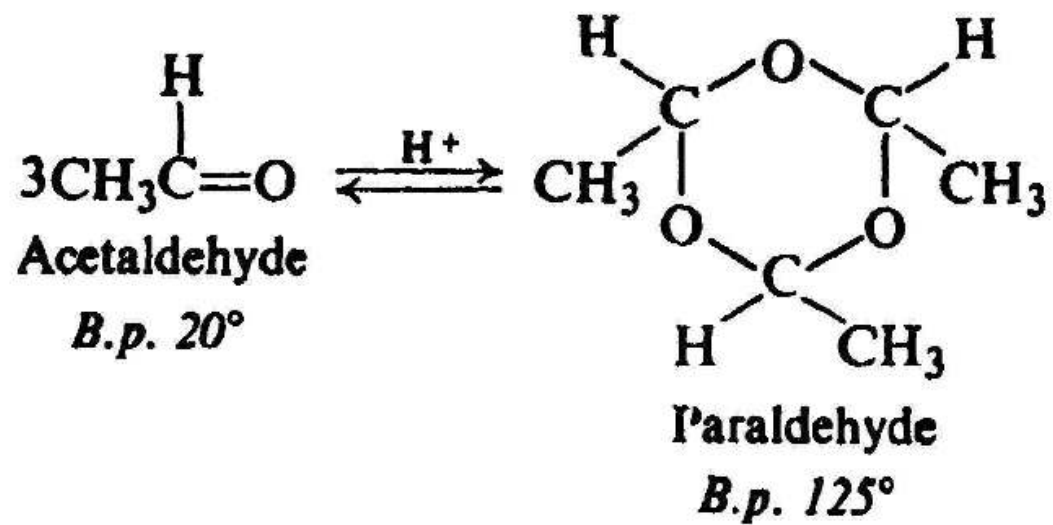
Polimeryzacja aldehydów

Polega na addycji kolejnych spolaryzowanych cząsteczek z gr. C=O.

Polimeryzacja formaldehydu:



Polimeryzacja aldehydu octowego



Metody przemysłowe i zastosowanie aldehydów i ketonów

Aldehyd mrówkowy (formaldehyd)

Aldehyd octowy

Aldehyd benzoesowy

chloral (aldehyd trichlorooctowy) – bardzo reaktywny

akroleina

aceton

Podsumowanie wiadomości o aldehydach i ketonach

1° Aldehydy ulegają reakcji Tollensa i Fehlinga

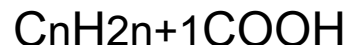
2° Aldehydy utleniają się do kwasów o tej samej liczbie atomów C w łańcuchu głównym

3° aldehydy łatwo ulegają polimeryzacji (ketony bardzo rzadko)

4° ketony nie tworzą prostych związków z amoniakiem

KWASY KARBOKSYLOWE

Alifatyczne kwasy karboksylowe tzw. tłuszczowe mają ogólny wzór:



Szereg homologiczny kwasów alifatycznych

1. $HCOOH$	kw. metanowy (mrówkowy)
2. CH_3COOH	kw. etanowy (octowy)
3. CH_3CH_2COOH	kw. propanowy (propionowy)
4. $CH_3CH_2CH_2COOH$	kw. butanowy (masłowy)
5. $CH_3(CH_2)_3COOH$	kw. pentanowy (walerianowy)
6. $CH_3(CH_2)_4COOH$	kw. heksanowy (kapronowy)
7. $CH_3(CH_2)_5COOH$	kw. heptanowy (enanowy)
8. $CH_3(CH_2)_6COOH$	kw. oktanowy (kaprylowy)
9. $CH_3(CH_2)_7COOH$	kw. nonanowy (pelargonowy)
10. $CH_3(CH_2)_8COOH$	kw. dekanowy (kaprynowy)
11. $CH_3(CH_2)_9COOH$	kw. undekanowy (undecylowy)
12. $CH_3(CH_2)_{10}COOH$	kw. dodekanowy (laurynowy)
16. $CH_3(CH_2)_{14}COOH$	kw. heksadekanowy (palmitynowy)
17. $CH_3(CH_2)_{15}COOH$	kw. heptadekanowy (margarynowy)
18. $CH_3(CH_2)_{16}COOH$	kw. oktadekanowy (stearynowy)

Nazewnictwo kwasów

HCOOH
Formic acid
Methanoic
acid

CH_3COOH
Acetic acid
Ethanoic
acid

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Lauric acid
Dodecanoic
acid

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Oleic acid
cis-9-Octadecenoic acid

$\overset{\delta}{\text{C}}-\overset{\gamma}{\text{C}}-\overset{\beta}{\text{C}}-\overset{\alpha}{\text{C}}-\text{COOH}$ Nazwa zwyczajowa

$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
p-Nitrobenzoic acid

$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{COOH}$
 α -Methylbutyric
acid

$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$
Acrylic acid
Propenoic acid

Izomeria związana z położeniem grupy COOH pojawia się od kwasu butanowego.

n-butanowy, masłowy

2-propanokarboksylowy, izomasłowy

n-pentanowy, walerianowy

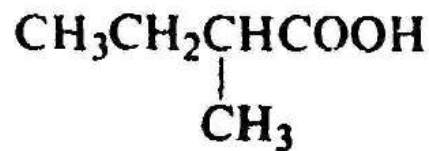
3-metylobutanowy, izowalerianowy

2,2-dimetylopropanowy, piwalonowy, trimetylooctowy

2-metylobutanowy, 2-butano-karboksylowy



Pentanoic acid



2-Methylbutanoic
acid

Metody otrzymywania kwasów karboksylowych

Utlenianie alkoholi do aldehydów a następnie do kwasów



Utlenianie ketonów

Hydroliza nitryli

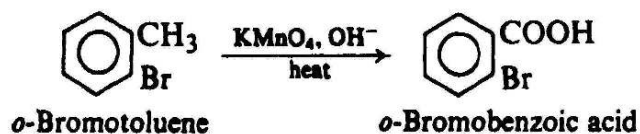
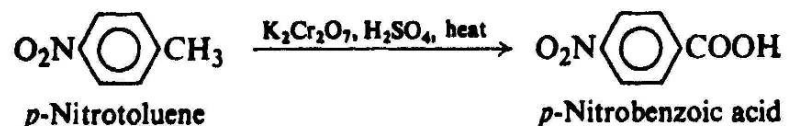
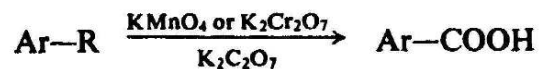
Metoda wykorzystywana jest głównie do otrzymywania kwasów aromatycznych

Utlenianie węglowodorów

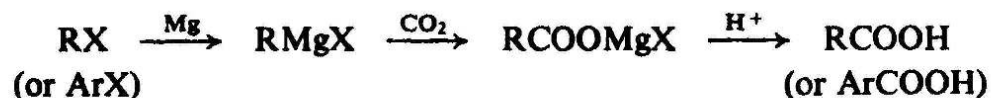
ze związków Grignarda z suchym lodem

Reakcję można zacząć od chlorku alkilu

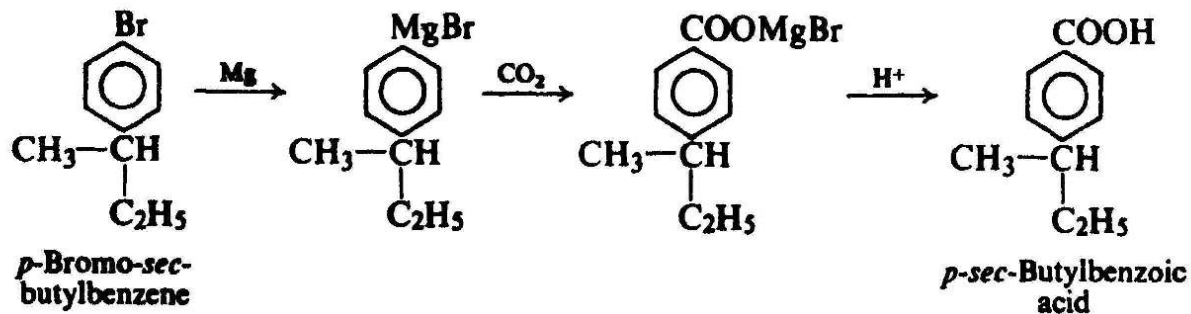
Utlenianie węglowodorów



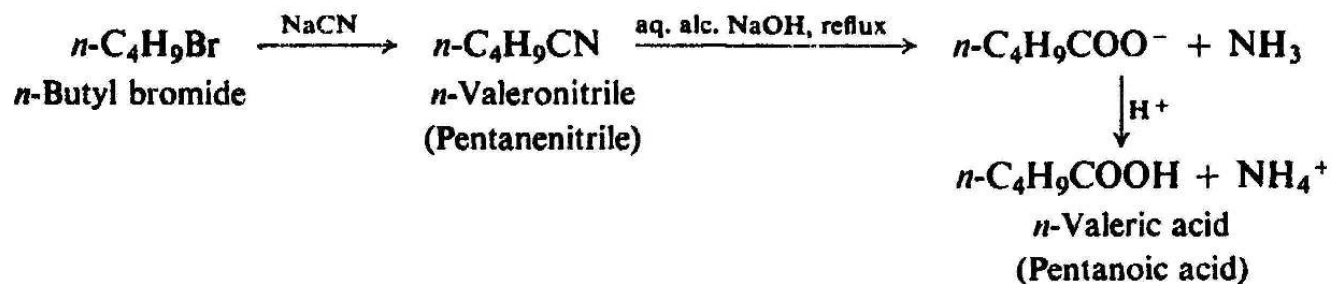
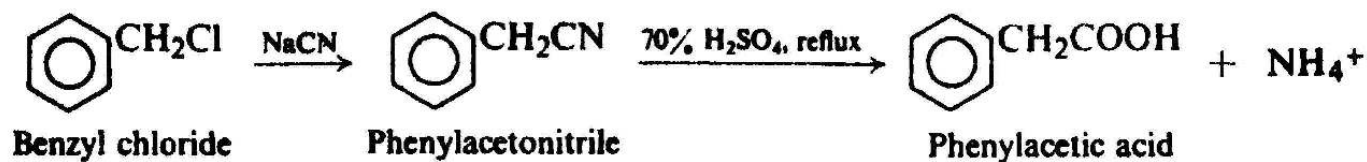
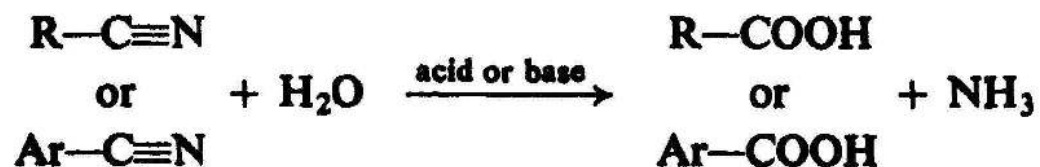
ze związków Grignarda z suchym lodem
Reakcję można zacząć od chlorku alkilu



Examples:



Hydroliza nitryli



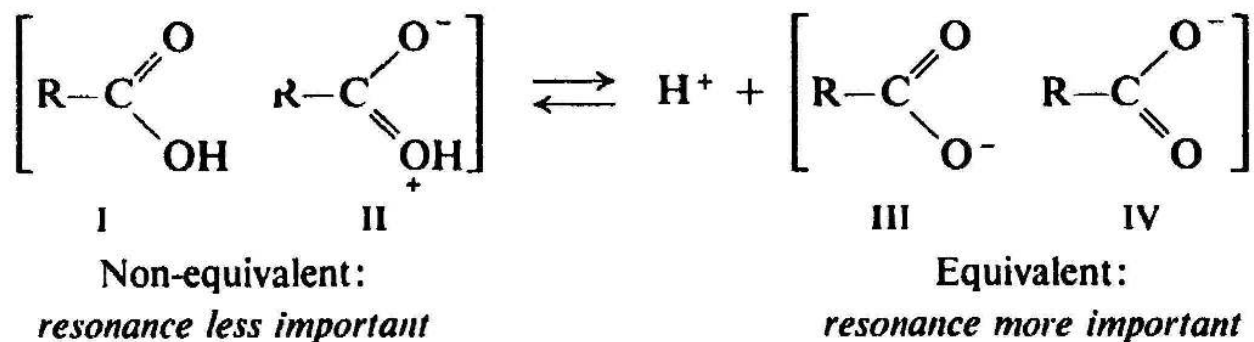
Budowa grupy karboksylowej

Grupa karboksylowa jest płaska (rentgenografia, dyfrakcja elektronów).

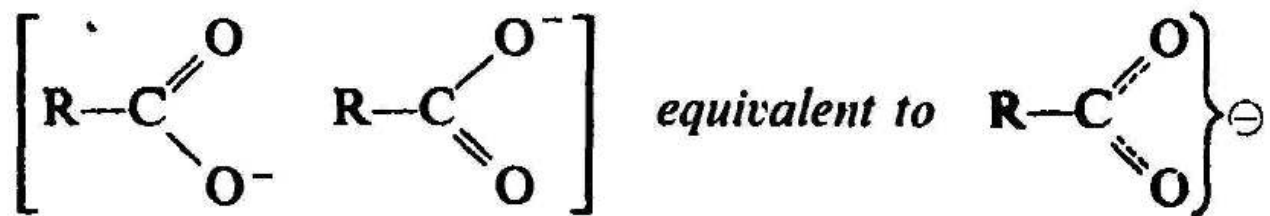
W niezdysocjowanej cząsteczce kwasu, w grupie karboksylowej istnieją 2 wiązania o różnej długości.

Natomiast w anionach kwasów karboksylowych, wiązania C-O mają jednakową długość.

Do kwasu karboksylowego i jego anionu można narysować po 2 struktury:



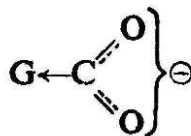
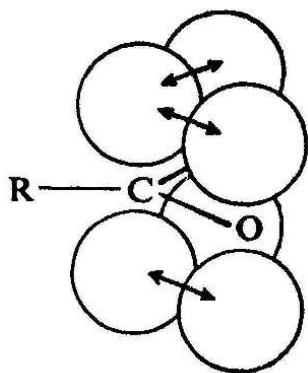
Zarówno cząsteczka kwasu jak i anion są hybrydami rezonansowymi, ale znacznie bardziej stabilne są równoważne struktury III i IV. Kwasowość kwasów karboksylowych jest następstwem silnej stabilizacji ich anionów przez rezonans. Ładunek ujemny w jonie karboksylowym jest zlokalizowany w równym stopniu na obu atomach tlenu:



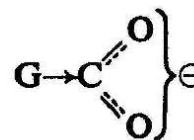
Atom C grupy karboksylowej jest w stanie hybrydyzacji sp^2 (3 wiązania w jednej płaszczyźnie). Pozostały orbital p nakłada się z orbitalami p atomów O, tworząc orbital zdelokalizowany, w którym elektrony przynależą równoważnie do 3 jąder. Z tego powodu elektrony są silnie związane i anion jest trwalszy.

Wpływ grupy karboksylowej na reakcje podstawienia w pierścieniu aromatycznym

Grupa karboksylowa dezaktywuje pierścień i skierowuje podstawniki elektrofilowe



G withdraws electrons: *stabilizes anion, strengthens acid*



G releases electrons: *destabilizes anion, weakens acid*

Reakcje chemiczne kwasów karboksylowych

1° wymiana wodoru (sole)

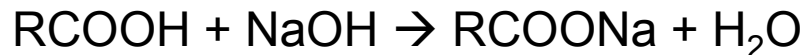
2° podstawienie grupy hydroksylowej (estry, amidy, halogenki kwasowe)

3° reakcje w obrębie grupy karbonylowej

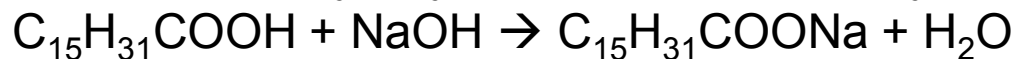
4° wymiana grupy karboksylowej

5° reakcje w obrębie łańcucha alkilowego

Ad.1. Sole powstają w reakcji metali lub zasad z kwasami:



Sole sodowe wyższych kwasów tłuszczowych są mydłami:



Ad. 2. podstawienie grupy hydroksylowej (estry, amidy, halogenki kwasowe)

W wyniku tej reakcji powstają chlorki kwasowe, bezwodniki, estry amidy.

Charakter zasadowy grup podstawiających grupę -OH .

I -Cl (bardzo słaba zasada)

II -RCOO

III -OR

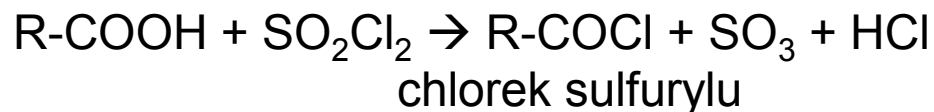
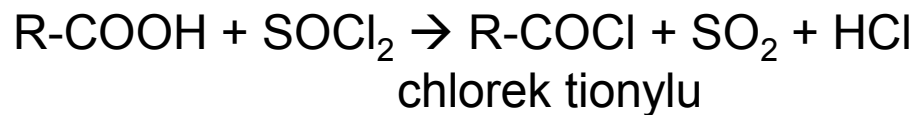
IV -NH_2

Cechą charakterystyczną związków acylowych jest substytucja nukleofilowa, podczas której grupa -Cl , -RCOO , -OR , -NH_2 zostaje zastąpiona inną grupą o charakterze zasadowym. Związki acylowe wykazują pewne podobieństwa do aldehydów i ketonów. Występuje tu jednak istotna różnica:

addycja (aldehydy i ketony)

substytucja (związek acylowy)

Metody otrzymywania chlorków kwasowych



Reaktywność chlorków kwasowych wyraża się w przemianach zachodzących przy karbonylowym atomie C oraz w jego bezpośrednim sąsiedztwie.

Substytucja nukleofilowa w chlorkach kwasowych

- a) przemiana w kwasy i ich pochodne
- b) redukcja do aldehydów (reakcja Rosemunda)
- c) acylowanie metoda Friedla-Craftsa
- d) reakcje ze związkami Grignarda

Aby zapobiec reakcji II stosuje się słabszy odczynnik Grignarda – CH_3CdCl – nie reagujący z ketonami.

II. Metody otrzymywania bezwodników kwasowych
teoretycznie:

bezwodnik octowy

bezwodnik mieszany

Praktyczne metody otrzymywania bezwodników
chlorek

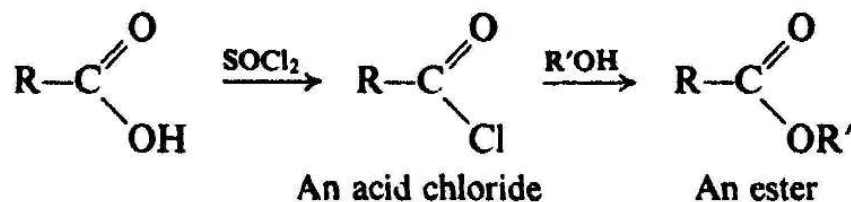
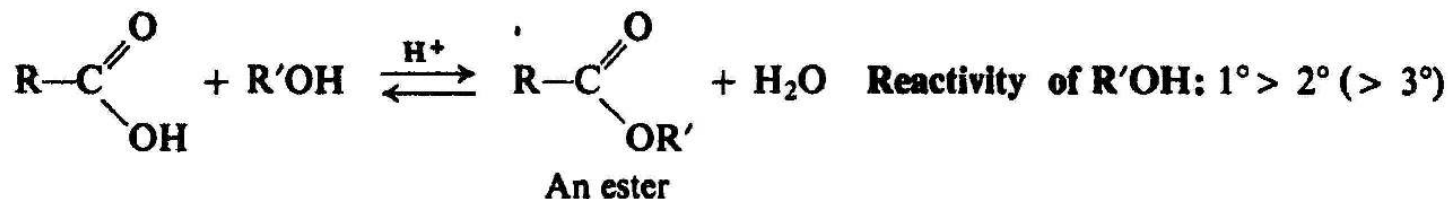
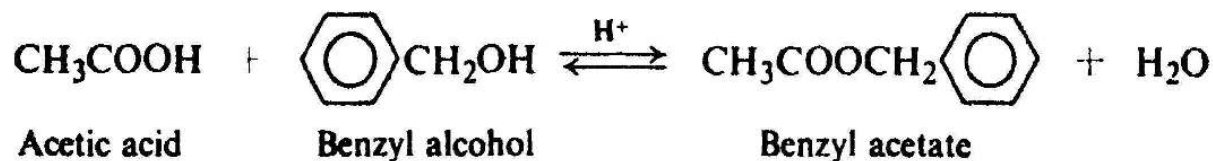
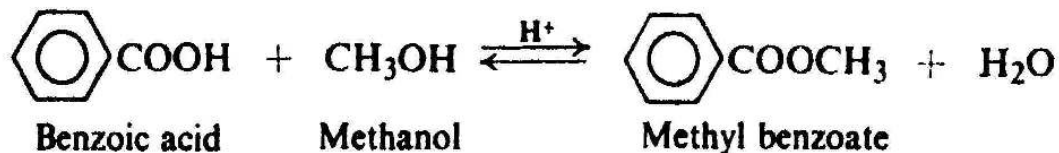
z ketonu, otrzymywanego z bromków bromokwasów

przemysłowa metoda otrzymywania bezwodnika octowego (z
acetylenu)

Jest to reakcja typu kondensacji aldolowej, której pierwszym etapem jest utworzenie karbokationu z bezwodnika pod wpływem obecnego w układzie anionu kwasu octowego. Karboanion przyłącza się następnie do grupy karboksylowej aldehydu, po czym następuje szereg przemian, prowadzących do powstania kwasu cynamonowego. Powstały produkt będący zestryfikowanym przy grupie OH kwasem 2-fenilo-2-hydroksypropionowym ulega następnie eliminacji z wydzieleniem cząsteczki CH_3COOH i utworzeniem kwasu cynamonowego.

ESTRY

1. Metody otrzymywania estrów



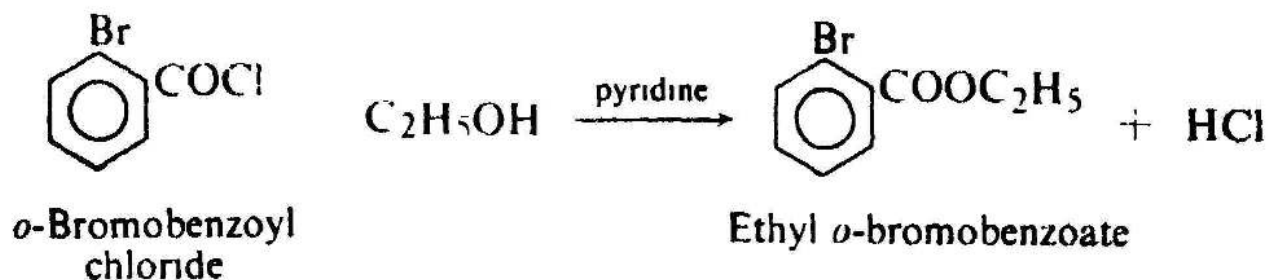
2. Z chlorków kwasowych



3. Z bezwodników kwasowych



Examples:



4. transestryfikacja (alkoholiza estrów)

Metoda jest szeroko stosowana w przemyśle, np. przy produkcji elany

TMD (tereftalan dimetylu)

Transestryfikacja jest procesem odwracalnym, z wyjątkiem transestryfikacji dioli (glikoli) gdyż powstający w reakcji keton nie jest zdolny do reakcji z estrem.

gliceryna octan izopropylu

trioctan gliceryny

6. Reakcja Tiszczenki – dysproporcjonowanie aldehydów do alkoholi i kwasów , które reagując ze sobą wydzielają się w formie estrów (w środowisku bezwodnym) – pewne analogie do reakcji Cannizarro i Meerweina, Pandorfa i Verleya.
np.

7. octan winylu otrzymuje się przez przyłączenie kwasu karboksylowego do acetylenu

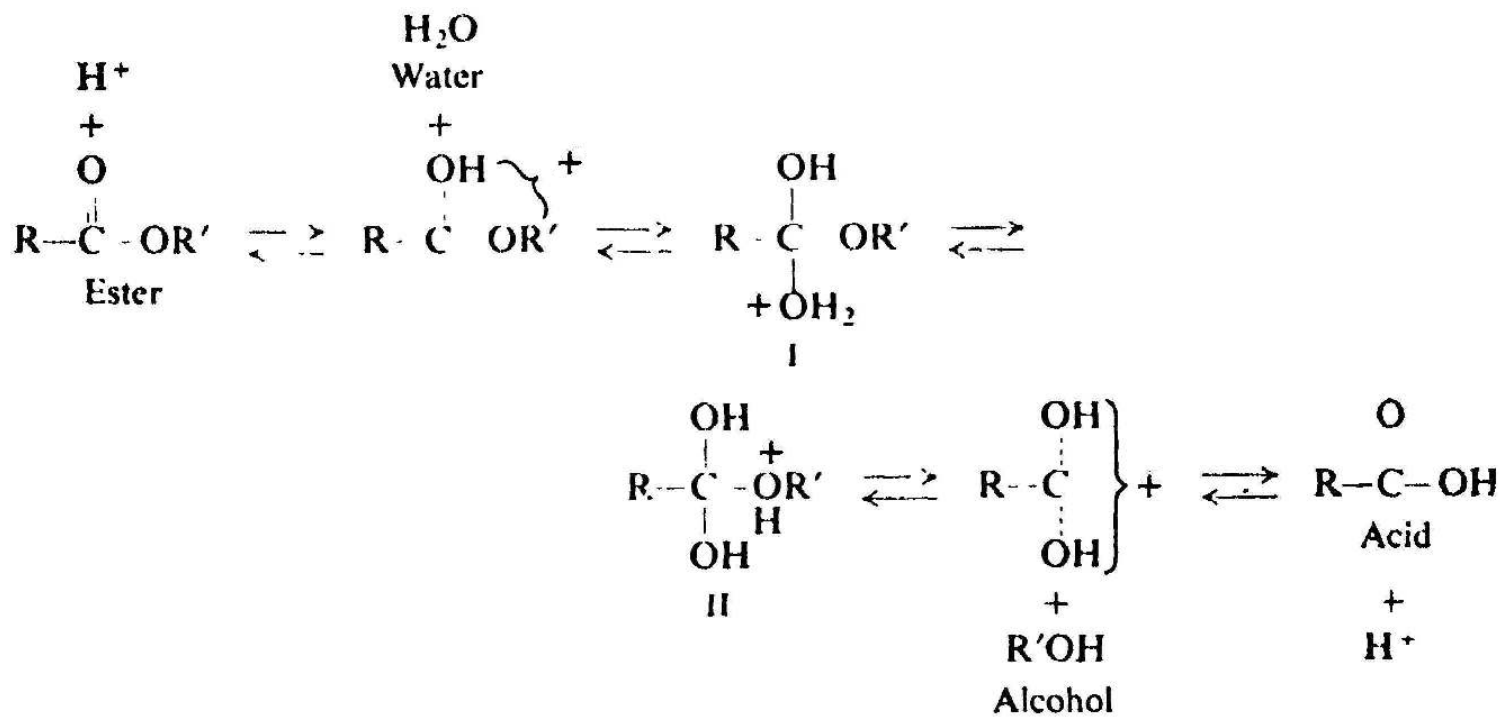
8. estryfikacja wewnątrzcząsteczkowa (z hydroksykwasów tworzą się laktony)

Sól γ -hydroksykwasu

β -lakton

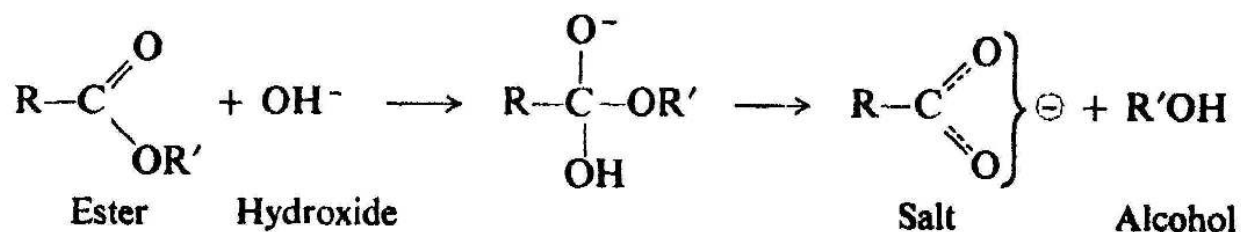
Estry są mniej reaktywne od chlorków i bezwodników kwasowych. Zmniejszenie reaktywności grupy karboksylowej estrów jest wynikiem sprzężenia wolnej pary elektronów eterowego atomu O z wiązaniem podwójnym C=O. Sprzężenie to utrudnia powstanie ładunku dodatniego na acylowym at. C.

Mechanizm estryfikacji:

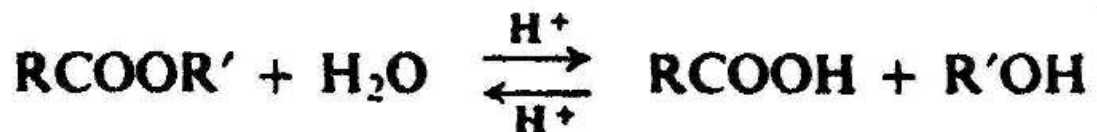


Hydroliza estrów

W środowisku zasadowym, nukleofilem atakującym acylowy at.C jest anion OH^- (reakcja słabo odwracalna)

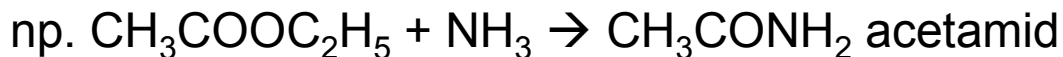


W środowisku kwasowym, nukleofilem atakującym acylowy at.C jest cząsteczka wody.



Inne przykłady podstawienie nukleofilowego w estrach

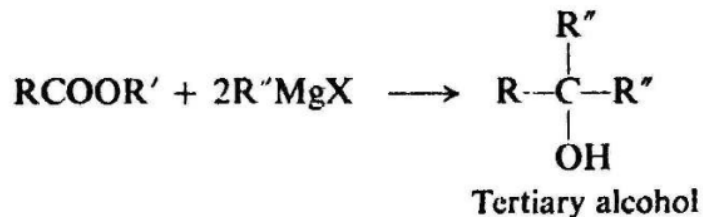
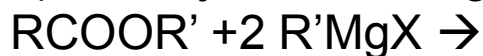
1) Amonoliza



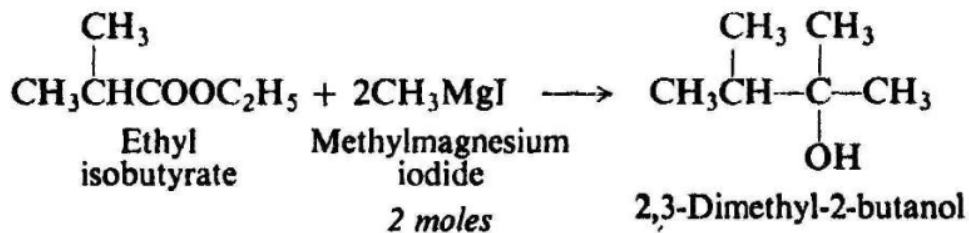
2) Trans estryfikacja alkoholiza)



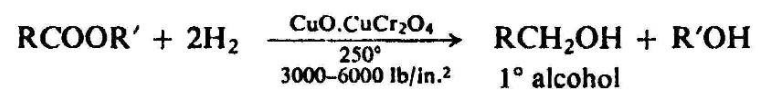
3) Reakcje ze zw. Grignarda



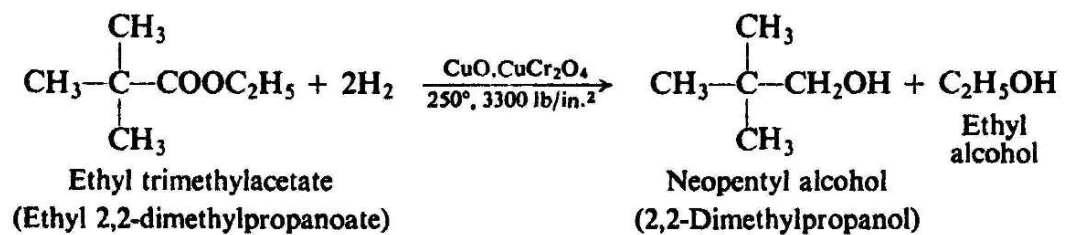
Example:



Redukcja do alkoholi



Example:



Amidy kwasowe

Metody otrzymywania amidów kwasowych.

1. Teoretyczna . $\text{RCOOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RCONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{RCOOH} + \text{R}'\text{NH}_2 \rightarrow \text{RCONH}_2 + \text{R}'\text{OH}$
3. $\text{RCOCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RCONH}_2 + \text{HCl}$
4. $(\text{RCO})_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RCONH}_2 + \text{RCOOH}$
5. $\text{RCOOR}' + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RCONH}_2 + \text{R}'\text{OH}$
6. $\text{RCOONH}_4 \rightarrow \text{RCONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Przemysłowa metoda otrzymywania kaprolaktamu (surowca do syntezy włókien poliamidowych) polega na przegrupowaniu Beckmana oksym cykloheksanolu.

Mocznik otrzymuje się z CO_2 i NH_3 .

Mocznik jest diamidem kwasu węglowego –
zastosowanie: nawóz oraz produkcja żywic mocznikowo-
formaldehydowych

KWASY WIELOKARBOKSYLOWE

W przyrodzie rozpowszechnione są kwasy dikarboksyłowe, zawierające 2 grupy – COOH.

Z wyjątkiem kwasu szczawiowego kwasy di karboksylowe mają wzór ogólny:



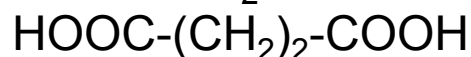
Szereg homologiczny kwasów di karboksylowych



kwas szczawiowy

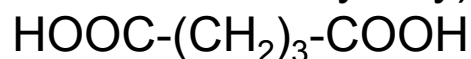


kw. malonowy (kw. metanodikarboksylowy)



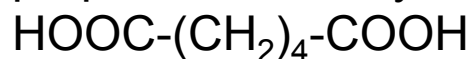
kw. bursztynowy (kw. 1,2-

etanodikarboksylowy)

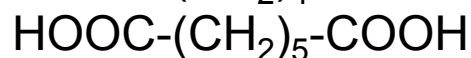


kw. glutarowy (kw. 1,3-

propanodikarboksylowy)

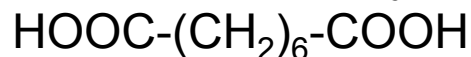


kw. adypinowy (kw. 1,4-butanodikarboksylowy)

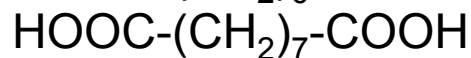


kw. pimelinowy (kw. 1,5-

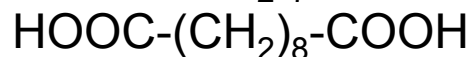
pentanodikarboksylowy)



kw. korkowy (kw. 1,6-heksanodikarboksylowy)



kw. azelainowy (1,7-heptanodikarboksylowy)



kw. sebacynowy (1,8-oktanodikarboksylowy)

Właściwości kwasów dikarboksylowych

Mają takie same właściwości jak kwasy monokarboksylowe.

Pochodne kwasów powstają stopniowo, tzn. najpierw podstawia się jedną, a potem druga grupa karboksylowa.

Hydroksykwasy

Najprostszymi przedstawicielami kwasów zawierających grupę –OH w łańcuchu bocznym są:

Kw. glikolowy (hydroksyoctowy) – winogrona

Kw. mlekowy (α -hydroksy-propionowy) – mięśnie, kiszonki

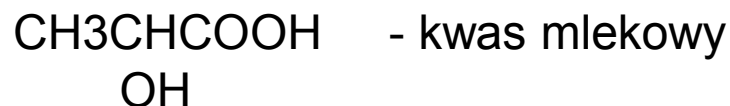
Rozróżnia się kwasy α , β i γ .

Otrzymywanie α -hydroksykwasów

1° przez częściowe utlenienie glikoli

2° z chlorowcokwasów

3° z aldehydów, poprzez cyjanohydryny



Hydroksykwasy podczas ogrzewania tracą cząsteczkę wody.

α -hydroksykwasy tracąc wodę tworzą laktydy.

β -hydroksykwasy tracąc wodę dają kwasy nienasycone

γ -hydroksykwasy, tracąc wodę, tworzą laktony (wewnętrzne estry)

Cechą charakterystyczną hydroksykwasów (oprócz kwasu glikolowego) jest izomeria optyczna, związana z obecnością asymetrycznego atomu C w cząsteczce.

Kwas mlekowy występuje w odmianach: dwóch optycznie czynnych i racemicznej.

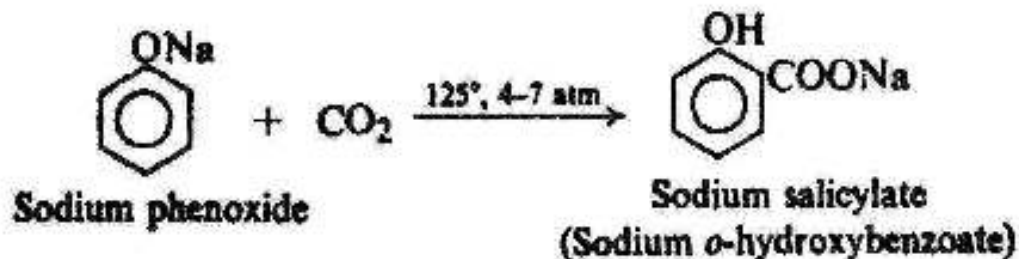
Wśród aromatycznych hydroksykwasów najważniejszy jest kwas salicylowy (o-hydroksybenzoesowy).

Otrzymuje się go metodą Kolbego z fenolanu sodu

Kwas salicylowy stanowi podstawę szeregu ważnych środków leczniczych (salicylany)

Aspiryna (polopiryna)-

Kwas acetylosalicylowy



Reakcja Kolbego

Ketonokwasy

Najprostszym przedstawicielem jest kwas pirogronowy.

Można go otrzymać :

1° w wyniku utleniania hydroksykwasów

2o wprowadzając grupę karboksylową do związku acetylenowego

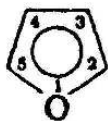
Jest ważnym produktem metabolizmu.

Najważniejszym przedstawicielem β -ketonokwasów jest kwas acetylooctowy. (jest nietrwały, w niewielkich ilościach w moczu osób chorych na cukrzycę).

Związki heterocykliczne



Pyrrole



Furan



Thiophene



Imidazole



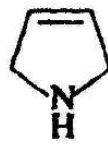
Oxazole



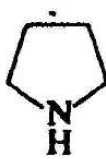
Thiazole



Pyrazole



3-Pyrroline



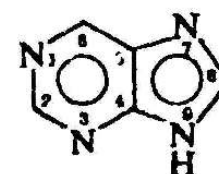
Pyrrolidine



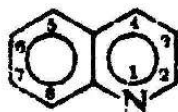
Pyridine



Pyrimidine



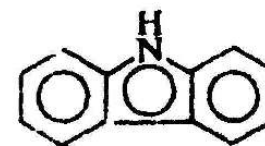
Purine



Quinoline



Isoquinoline



Carbazole

Związki o pierścieniu pięcioczłonowym

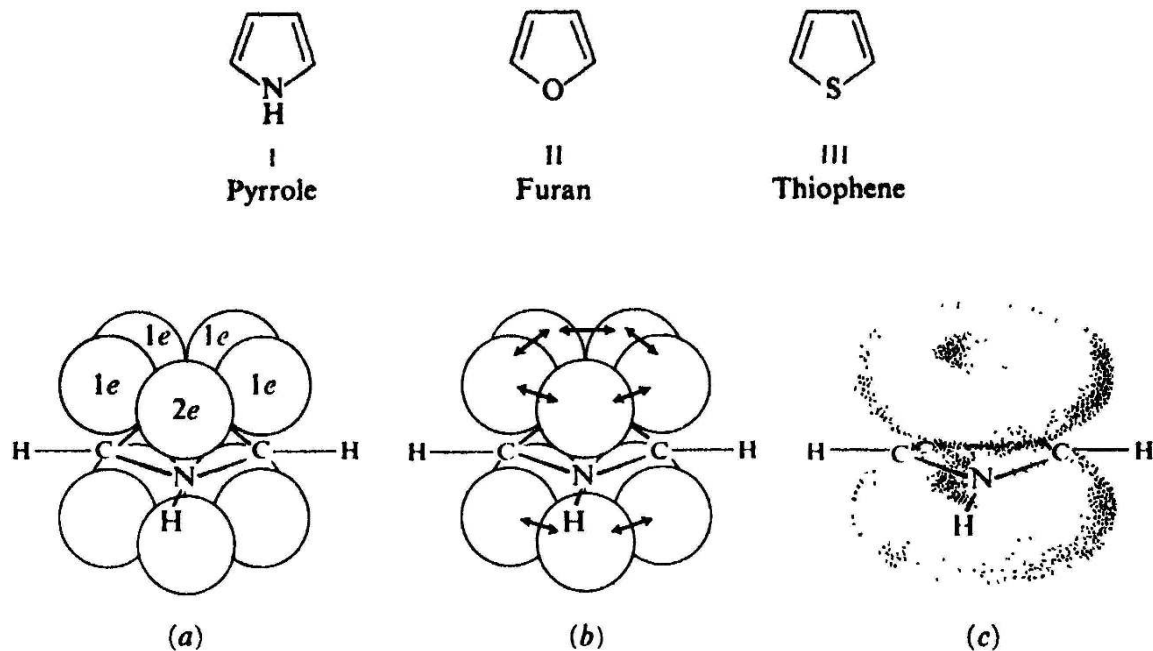
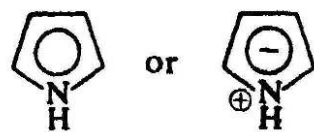
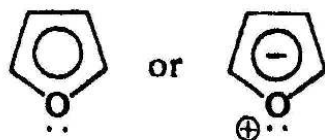


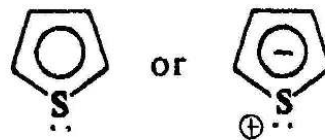
Figure 31.1. Pyrrole molecule. (a) Two electrons in p orbital of nitrogen; one electron in p orbital of each carbon. (b) Overlap of p orbitals to form π bonds. (c) Clouds above and below plane of ring; total of six π electrons, the aromatic sextet.



IV
Pyrrole

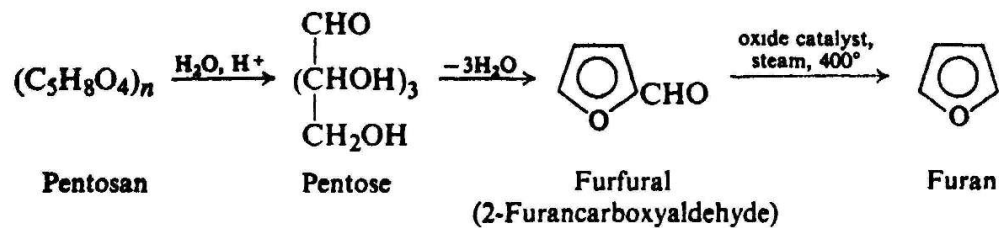
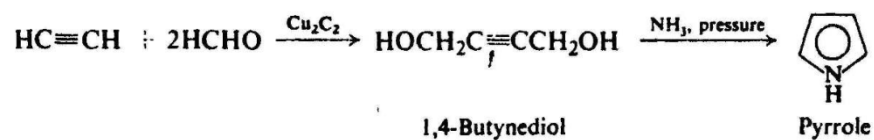
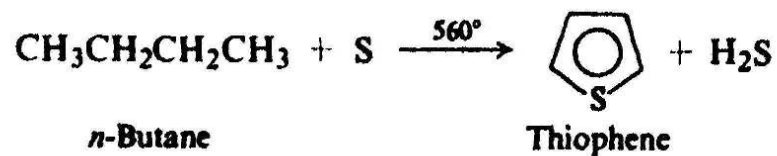


Furan

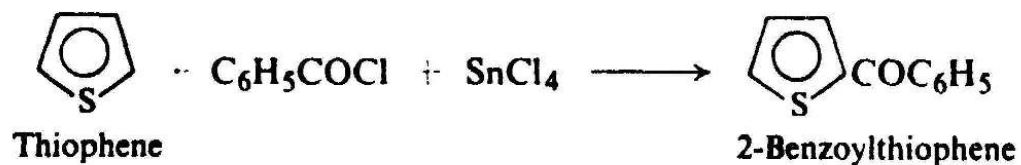
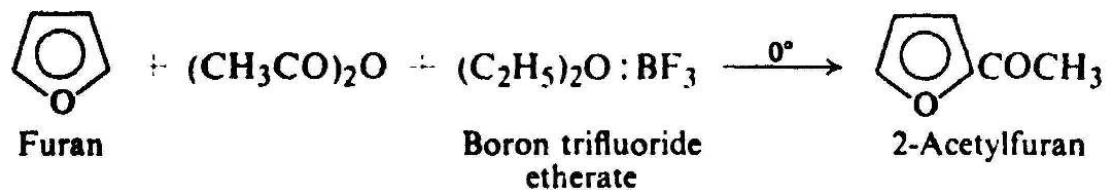
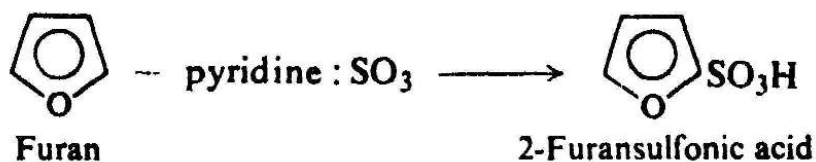


Thiophene

Metody otrzymywania pirolu, furanu i tiofenu

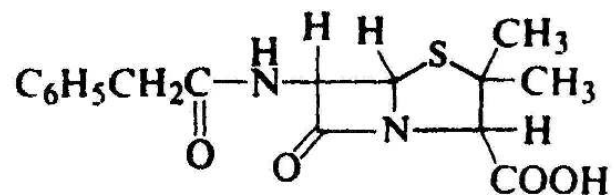


Reakcje substytucji elektrofilowej pirolu, furanu i tiofenu

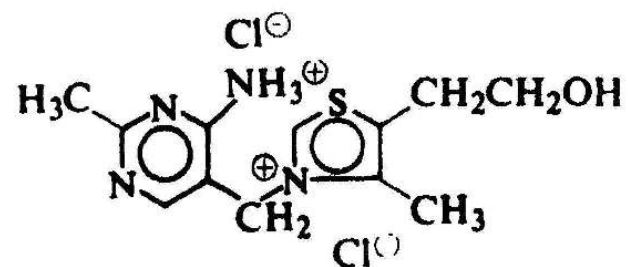


Występowanie związków heterocyklicznych

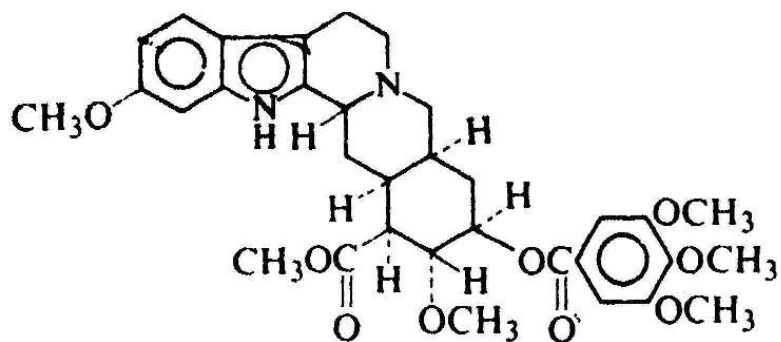
- Węglowodany – są to związki heterocykliczne
- Chlorofil – zielony barwnik liści
- Hemina – czerwony barwnik krwi
- Tworzą centra reakcyjne w wielu enzymach i koenzymach
- Podstawowy element budowy kwasów nukleionowych



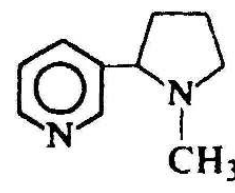
Penicillin G
Antibiotic



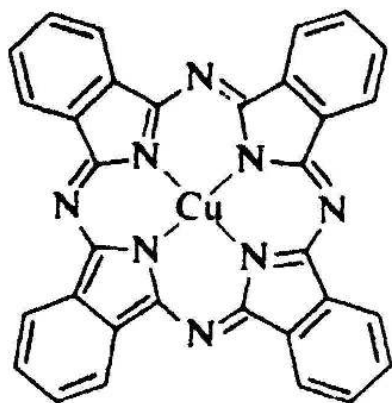
Thiamine
Vitamin B₁
Anti-beriberi factor



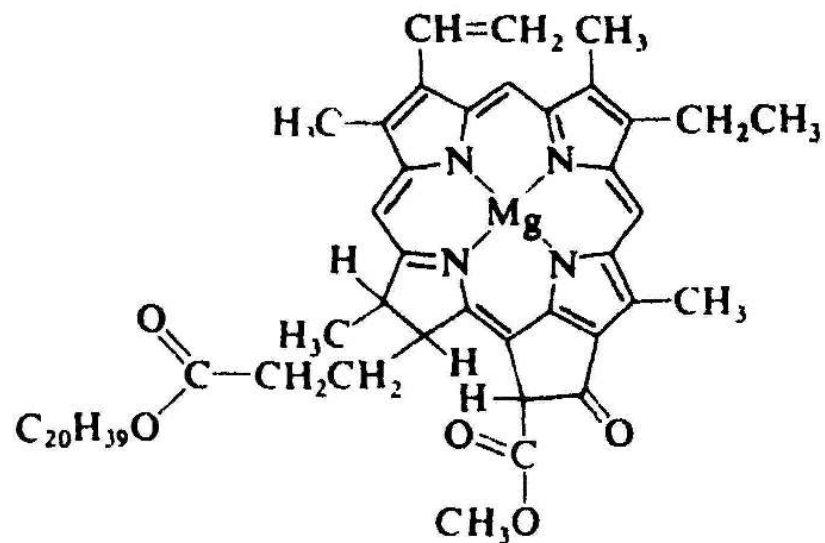
Reserpine
A tranquilizing drug



Nicotine
A tobacco alkaloid

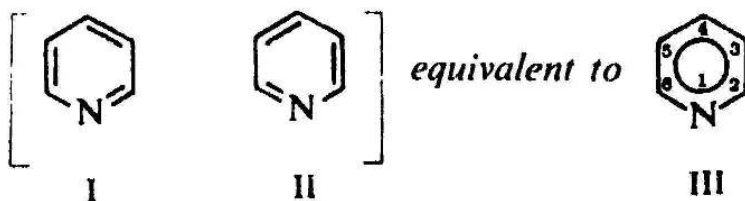


Copper phthalocyanine
A blue pigment



Chlorophyll a
*Green plant pigment:
catalyst for photosynthesis*

Związki o pierścieniu sześciocznym



pirydyna

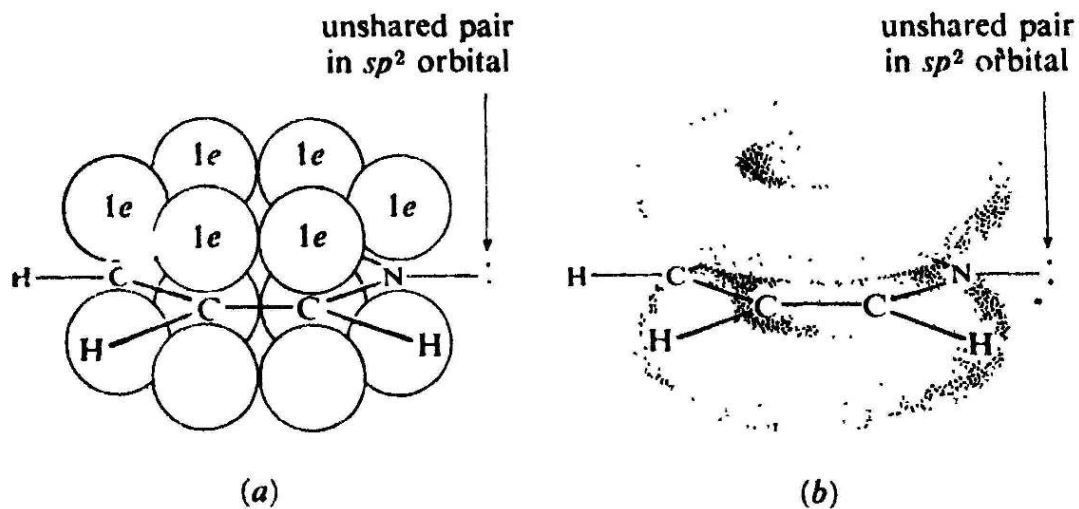
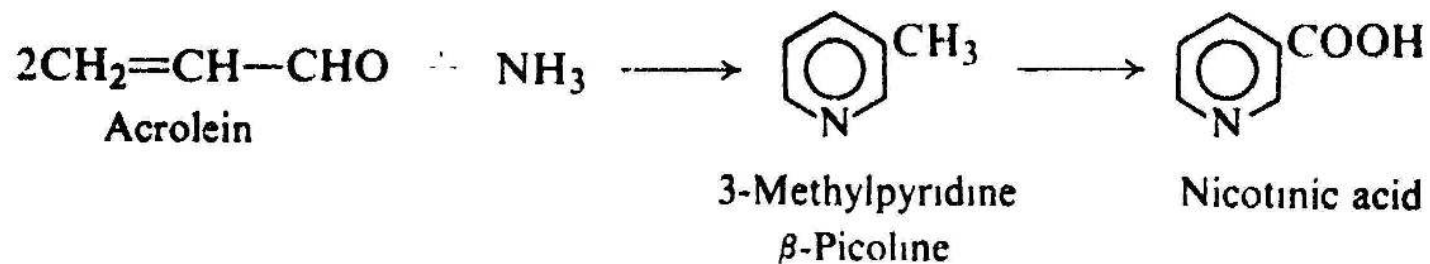
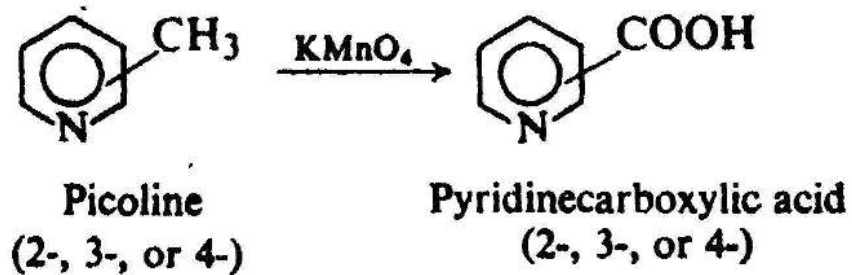
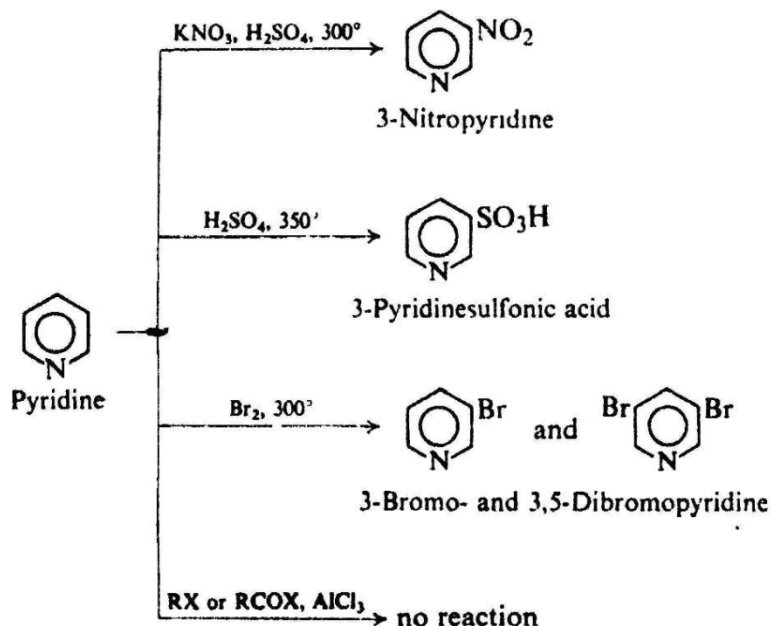


Figure 31.2. Pyridine molecule. (a) One electron in each p orbital; two electrons in sp^2 orbital of nitrogen. (b) The p orbitals overlap to form π clouds above and below plane of ring; two unshared electrons still in sp^2 orbital of nitrogen.

Otrzymywanie pirydyny

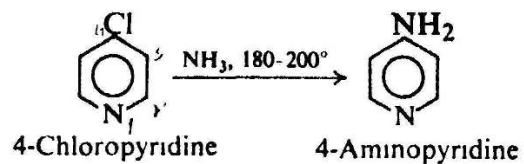
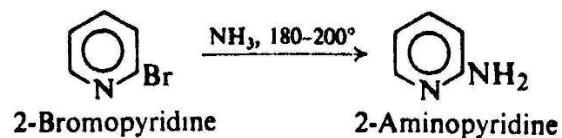


Reakcje pirydyny – substytucja elektrofilowa



Pirydyna jest znacznie mniej reaktywna od pirolu, ze względu na konfigurację elektronową atomu azotu, jest dużo mocniejszą zasadą niż pirol, w reakcjach substytucji elektrofilowej przypomina silnie zdezaktywowane pochodne benzenu, ulega substytucji elektrofilowej tylko w drastycznych warunkach

Substytucja nukleofilowa



Bardzo duża reaktywność w reakcjach substytucji nukleofilowej, szczególnie w pozycjach 2 i 4