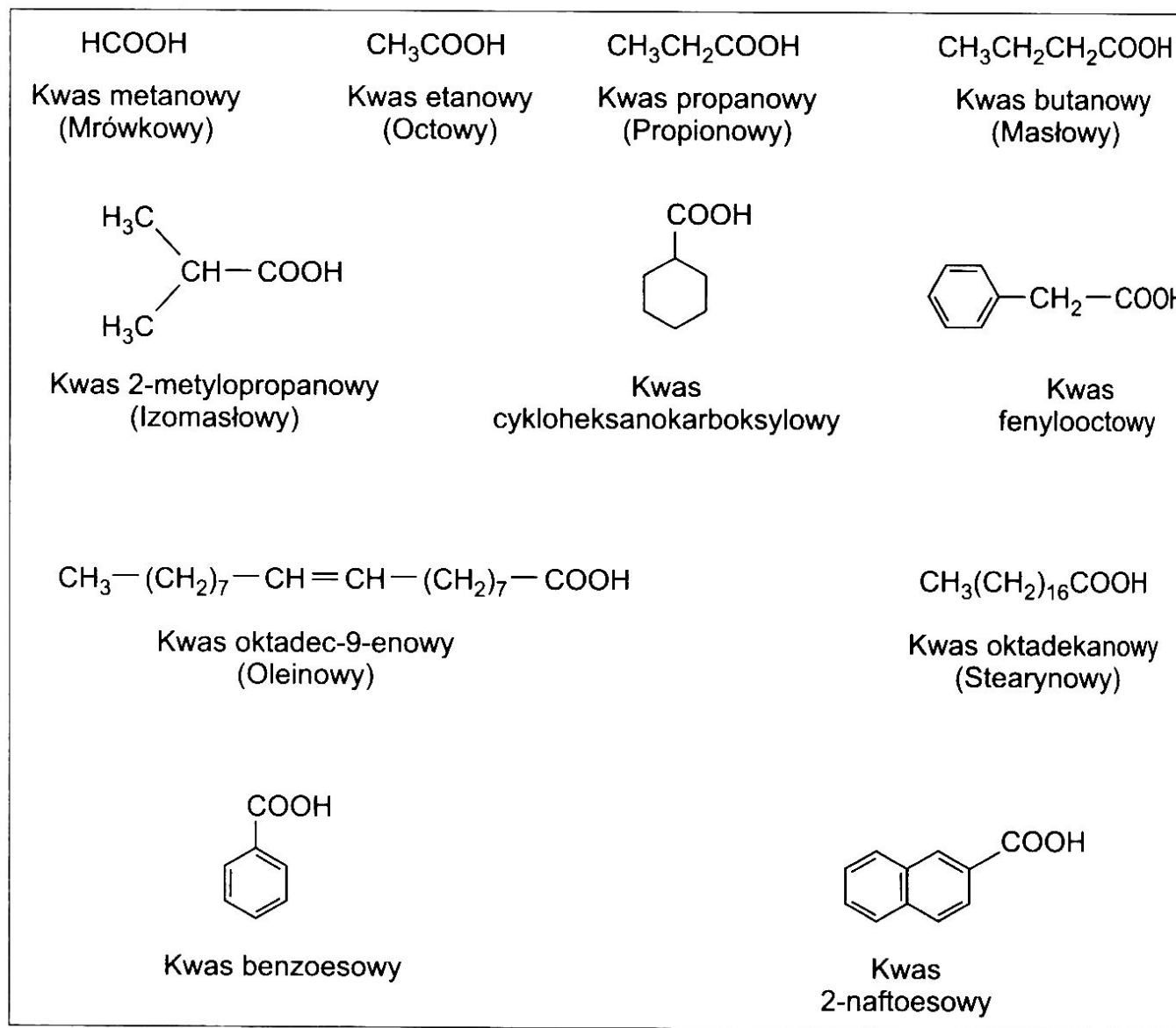


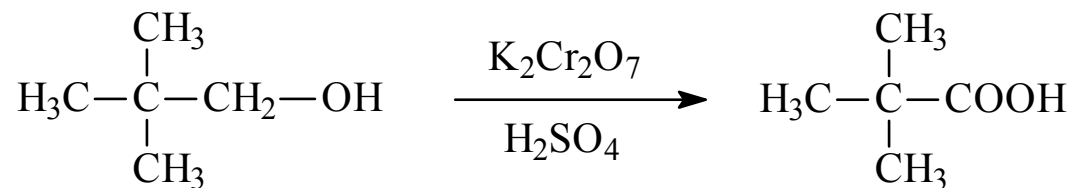
Kwasy karboksylowe – grupa funkcyjna: -COOH



Otrzymywanie kwasów

1. Reakcje utleniania

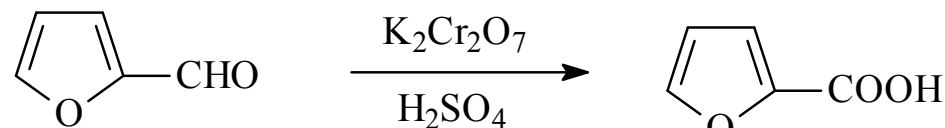
a) utlenianie alkoholi pierwszorzędowych



alkohol
pierwszorzędowy

kwas

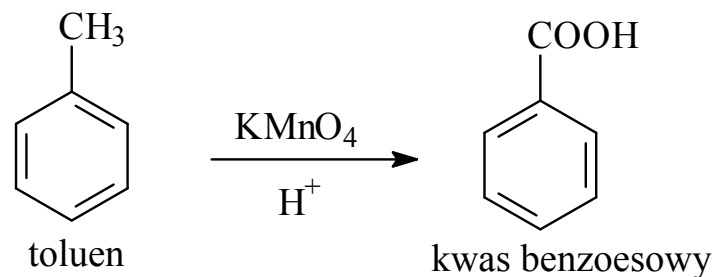
b) utlenienie aldehydów



aldehyd

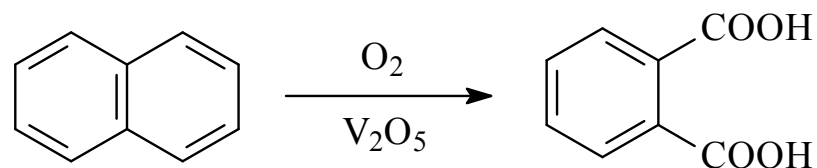
kwas

c) utlenianie związków aromatycznych



toluen

kwas benzoesowy

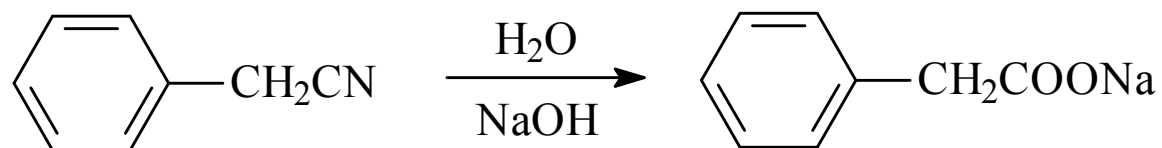
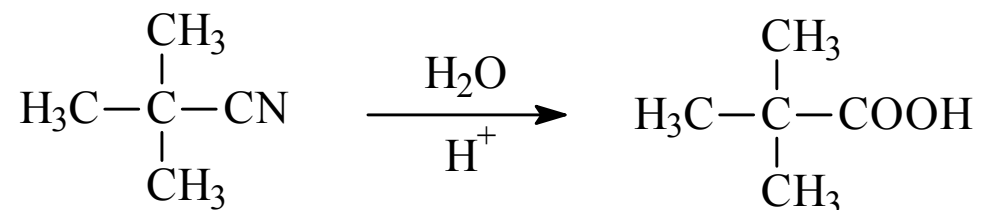


naftalen

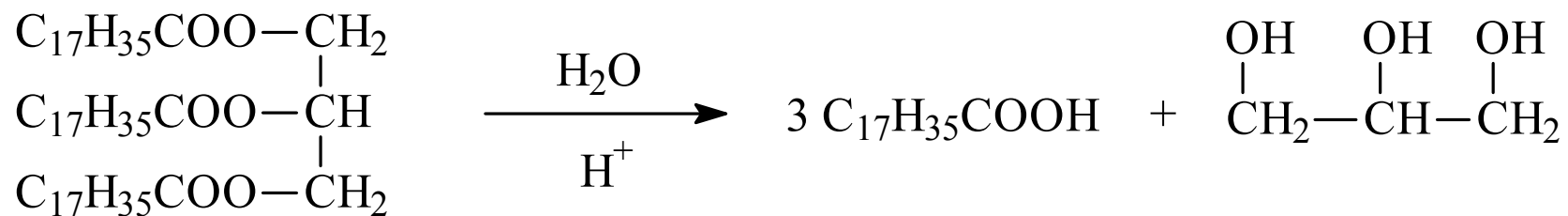
kwas ftalowy

2. Reakcje hydrolizy

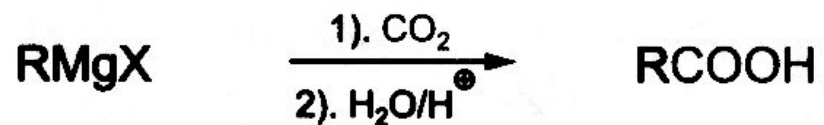
a) Hydroliza nitryli



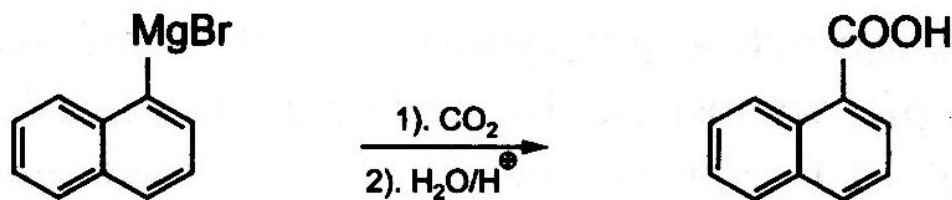
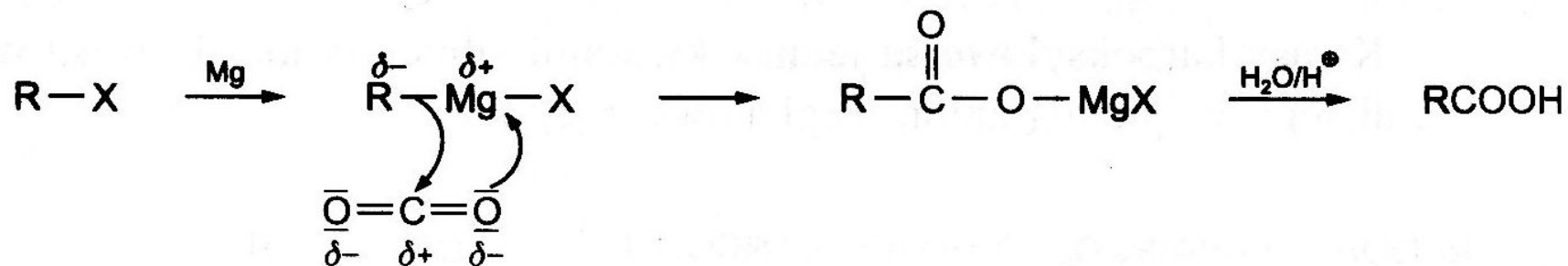
b) Hydroliza pochodnych kwasów (estrów, bezwodników, chlorków)



3. Addycja związków magnezooorganicznych do dwutlenku węgla

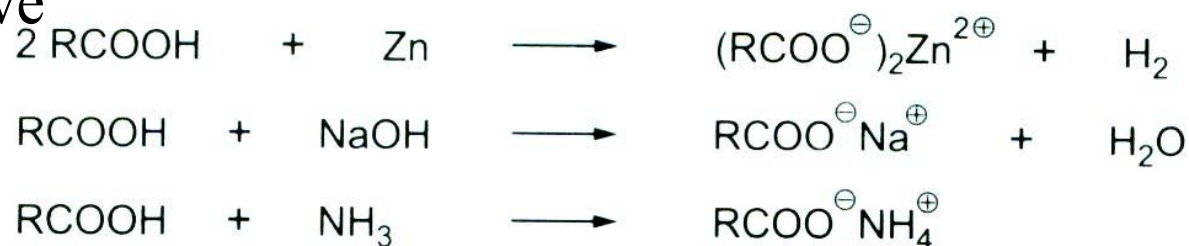


Mechanizm:

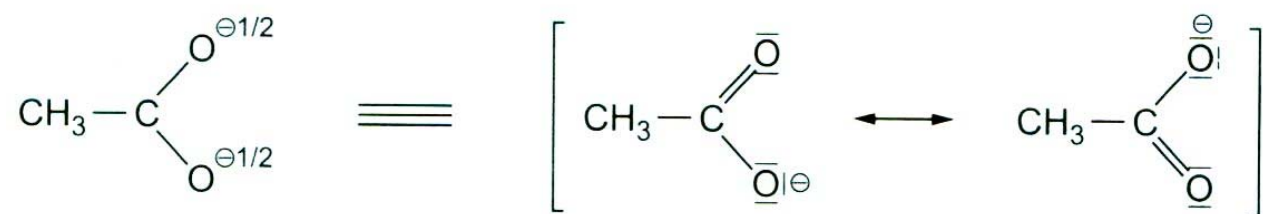


Reakcje kwasów karboksylowych

1. Reakcje z rozerwaniem wiązania O–H, reakcje kwasowo-zasadowe



Anion karboksylanowy jest stabilizowany przez rezonans:

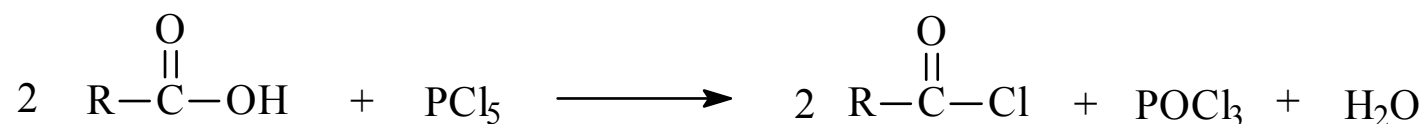
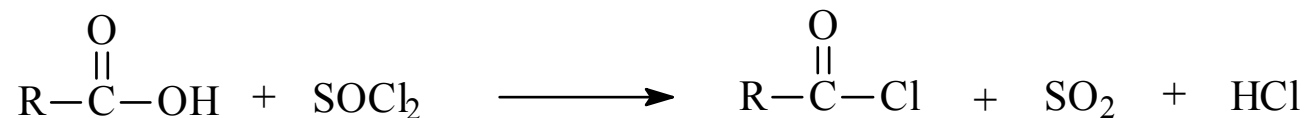


O mocy kwasu decydują podstawniki: elektronodonorowe osłabiają moc kwasów, a elektronoakceptorowe – wzmacniają.

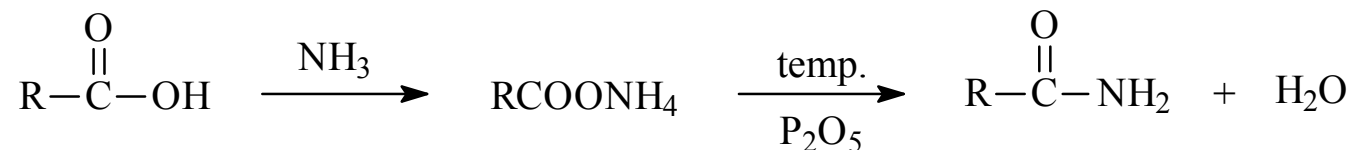


2. Reakcje z rozerwaniem wiązania C–O. Podstawienie grupy hydroksylowej.

a) tworzenie chlorków kwasowych:

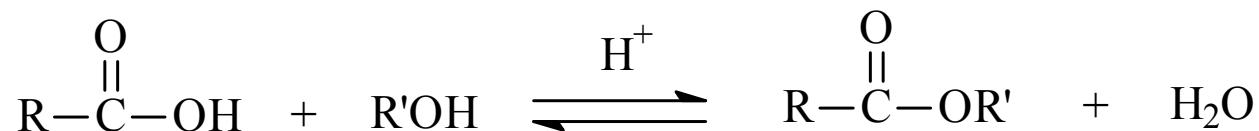


b) tworzenie amidów:

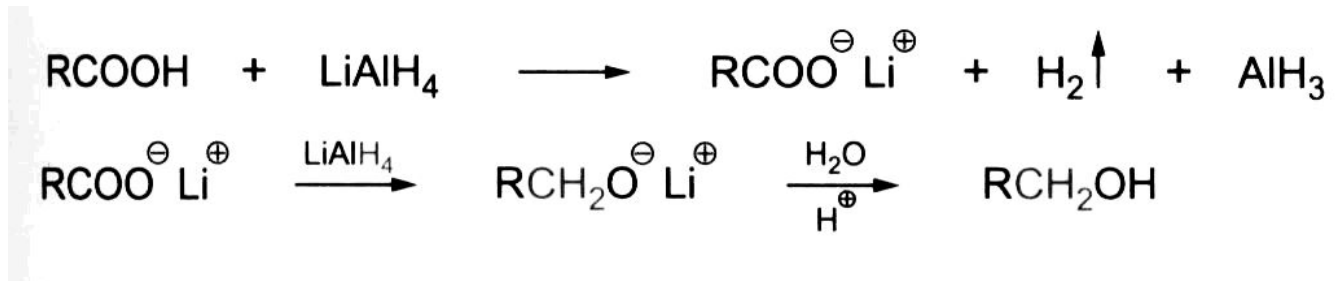


c) tworzenie bezwodników kwasowych

d) tworzenie estrów:

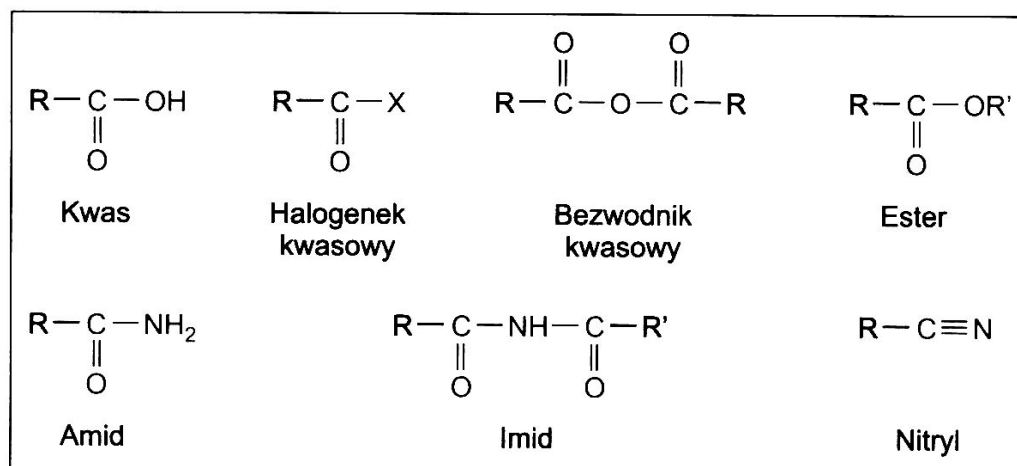


3. Redukcja grupy karboksylowej za pomocą glinowodoru litu.

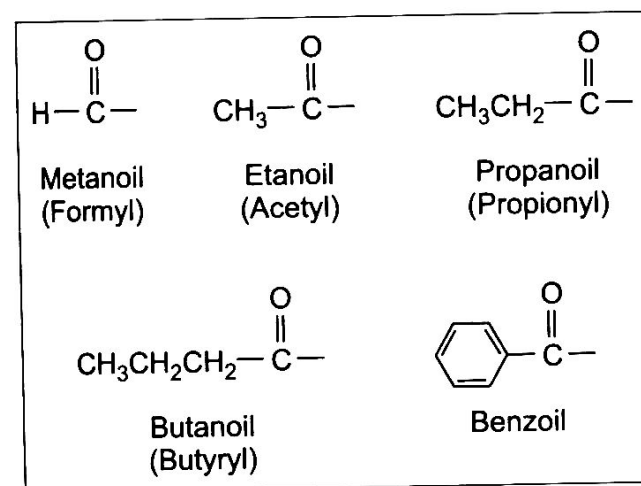


Ze względu na wybuchowość pierwszego etapu redukcji, najczęściej redukuje się estry zamiast wolnych kwasów karboksylowych.

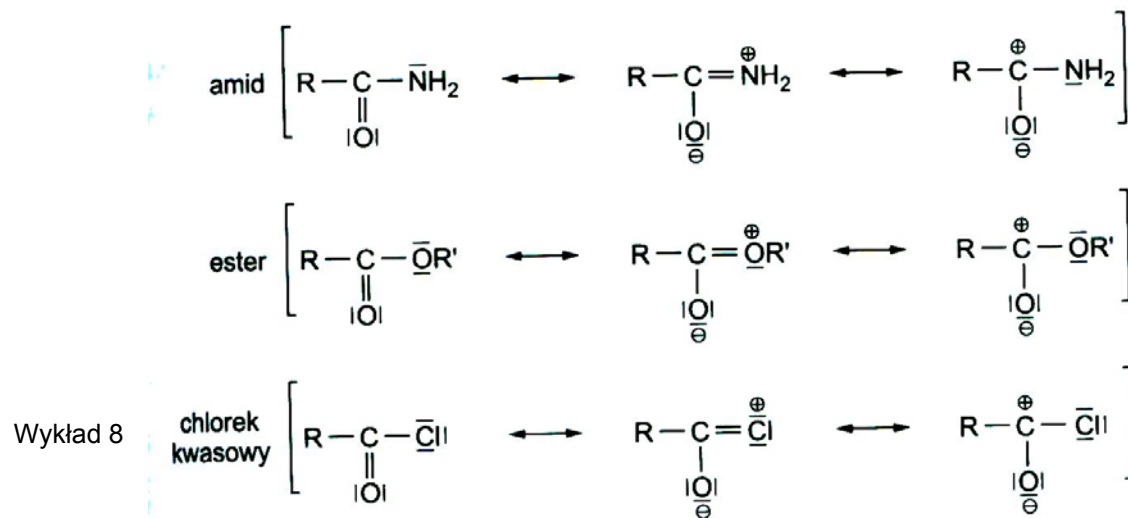
Pochodne kwasów karboksylowych to takie związki, które mogą hydrolizować do kwasów.



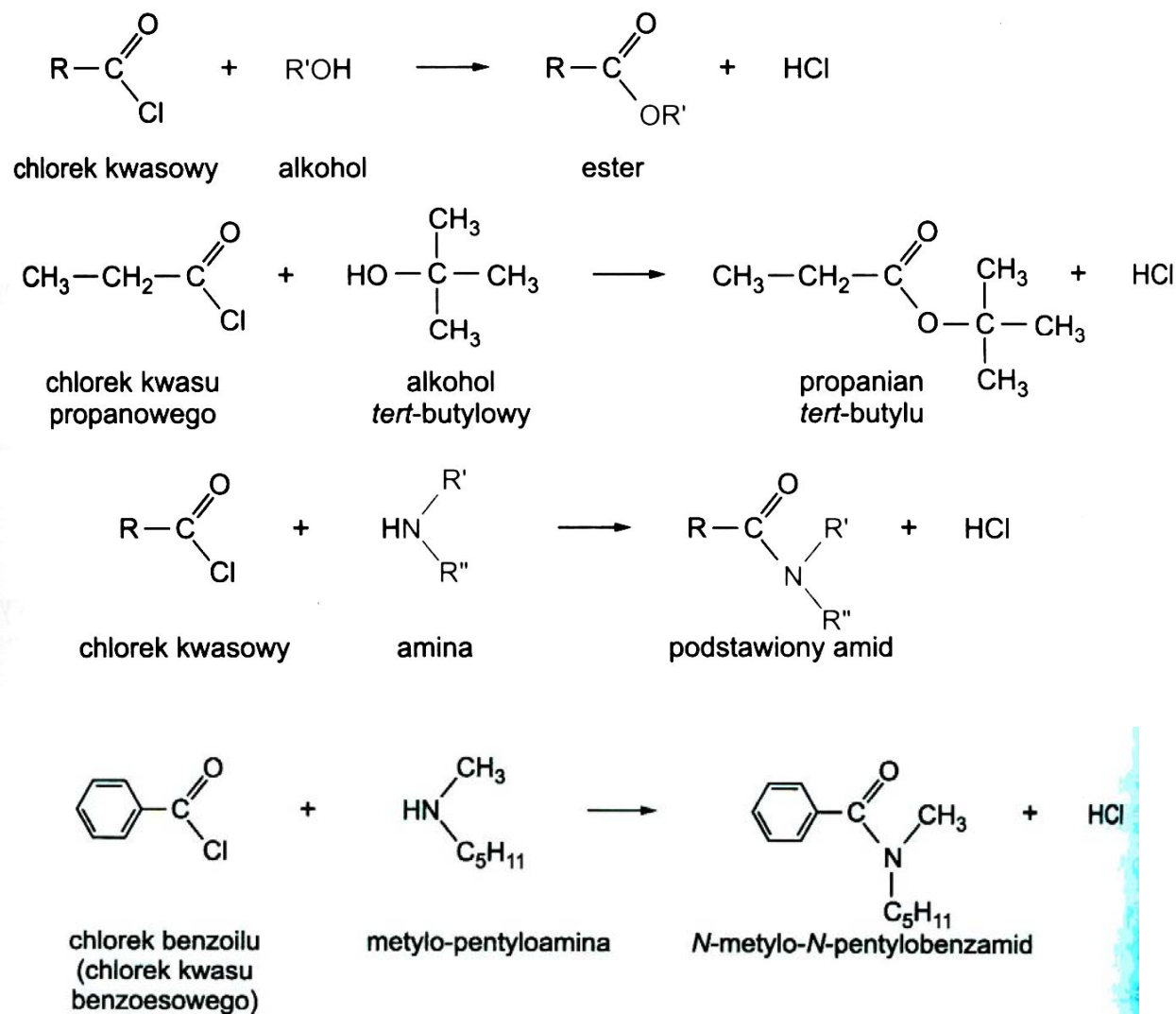
Nazwy grup acylowych



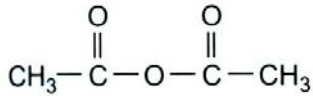
Stabilizowanie grupy acylowej



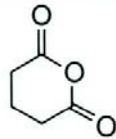
Reakcje chlorków kwasowych.



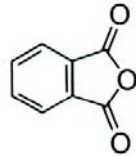
Bezwodniki kwasowe i ich reakcje



Bezwodnik kwasu octowego
(Bezwodnik octowy)



Bezwodnik kwasu
pentanodiowego
(Bezwodnik glutarowy)

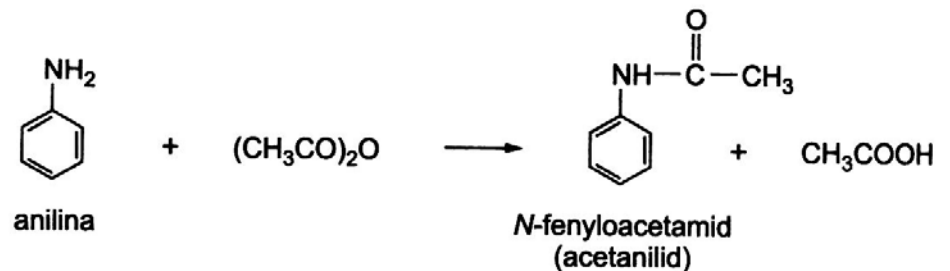
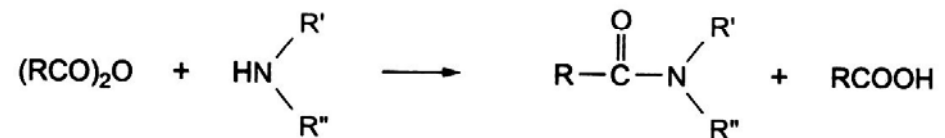
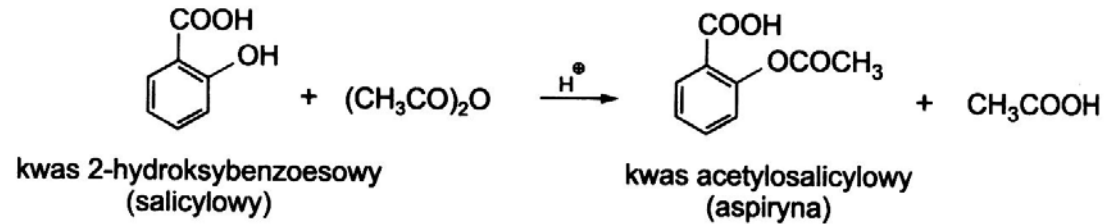
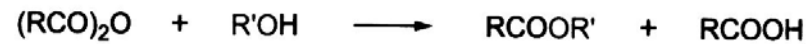


Bezwodnik
ftalowy

Przykładowe bezwodniki kwasowe

Reakcje bezwodników kwasowych :

z alkoholami dają estry,
a z aminami dają amidy

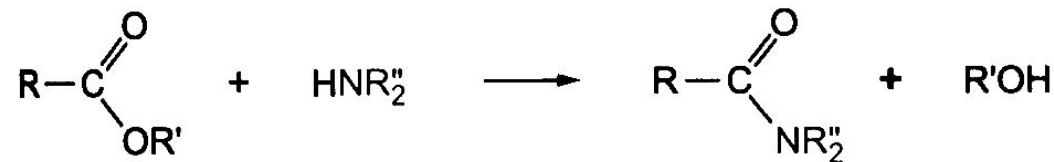
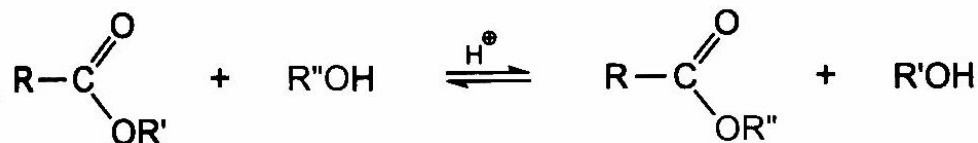
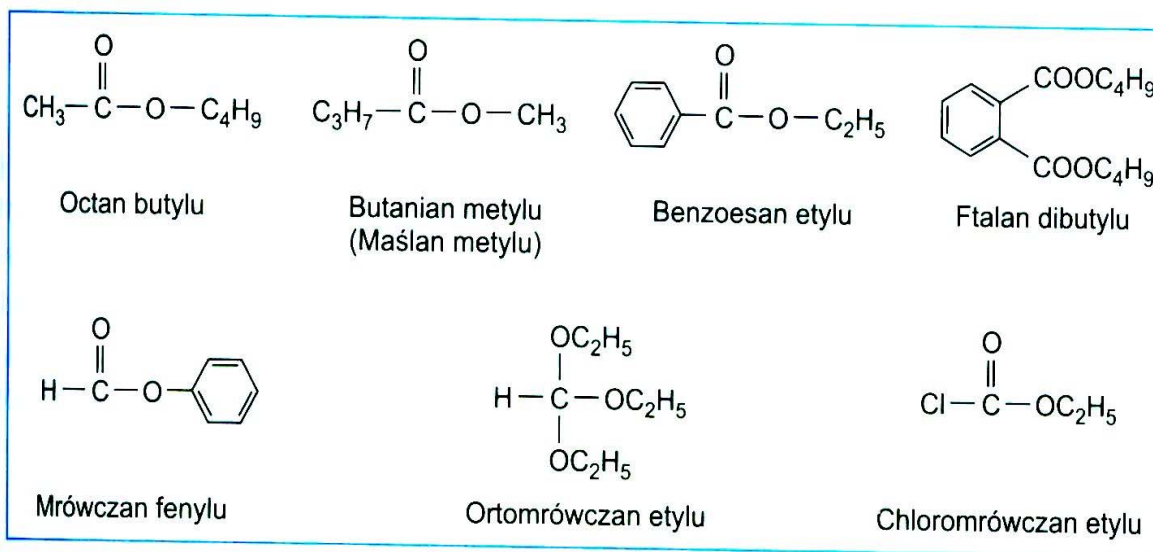


Estry to związki powstałe w wyniku reakcji kwasów z alkoholami.

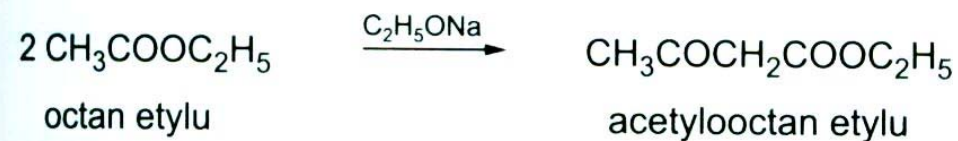
Ortoestry to estry zawierające trzy reszty alkoholowe przy grupie karboksylowej.

Reakcje transestryfikacji

Tworzenie amidów



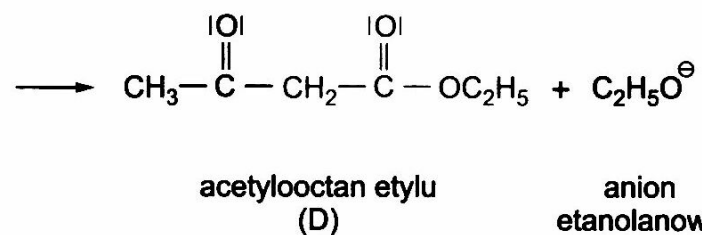
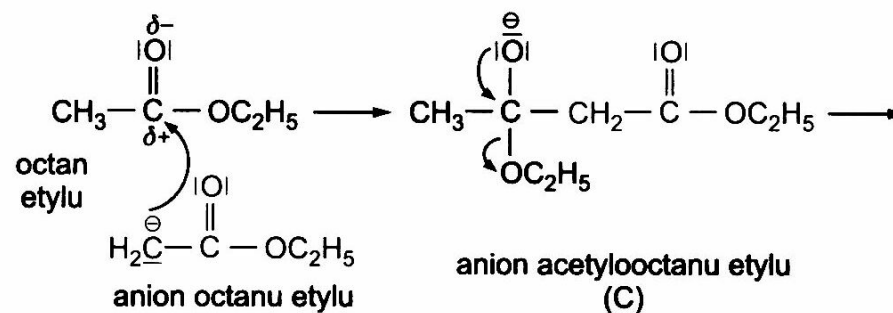
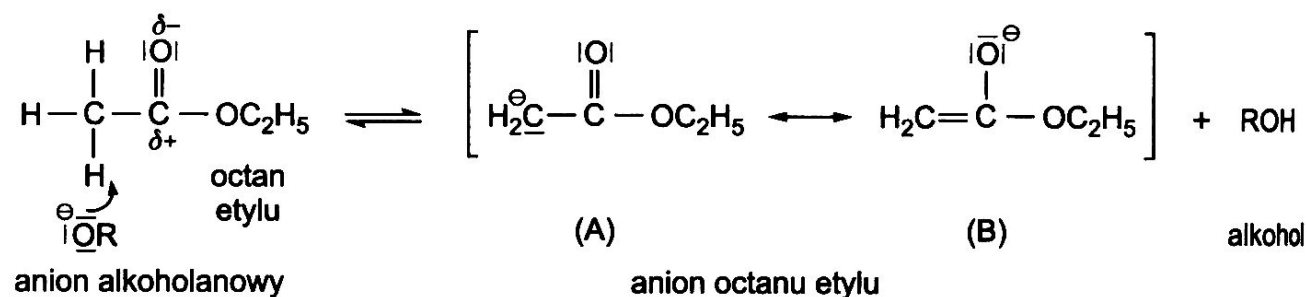
Kondensacja Claisena – otrzymywanie β -ketokwasów



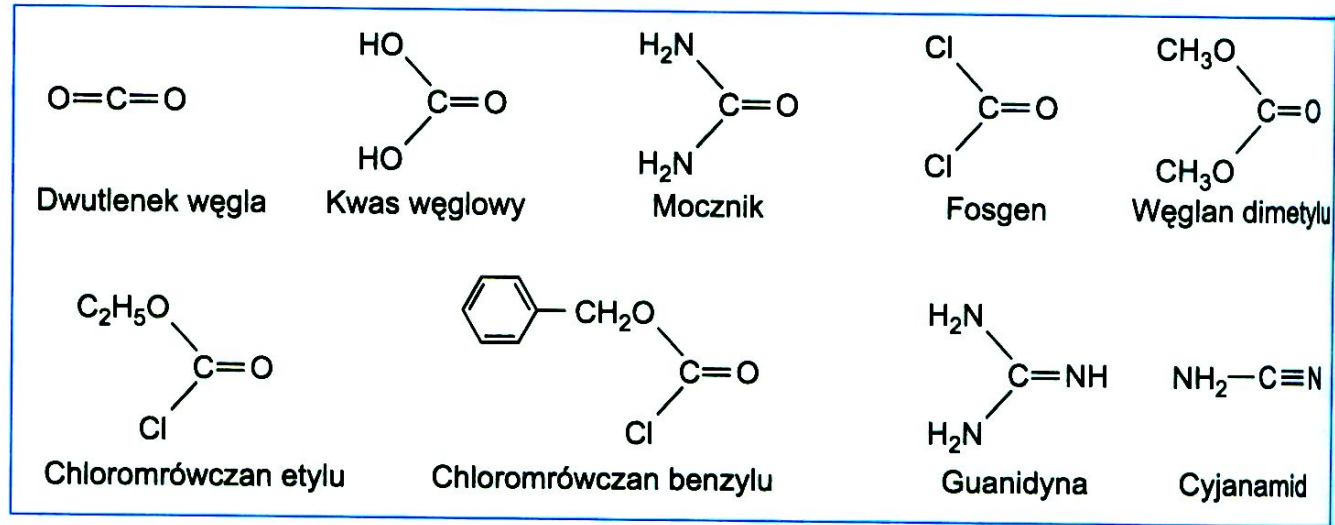
Mechanizm

reakcji

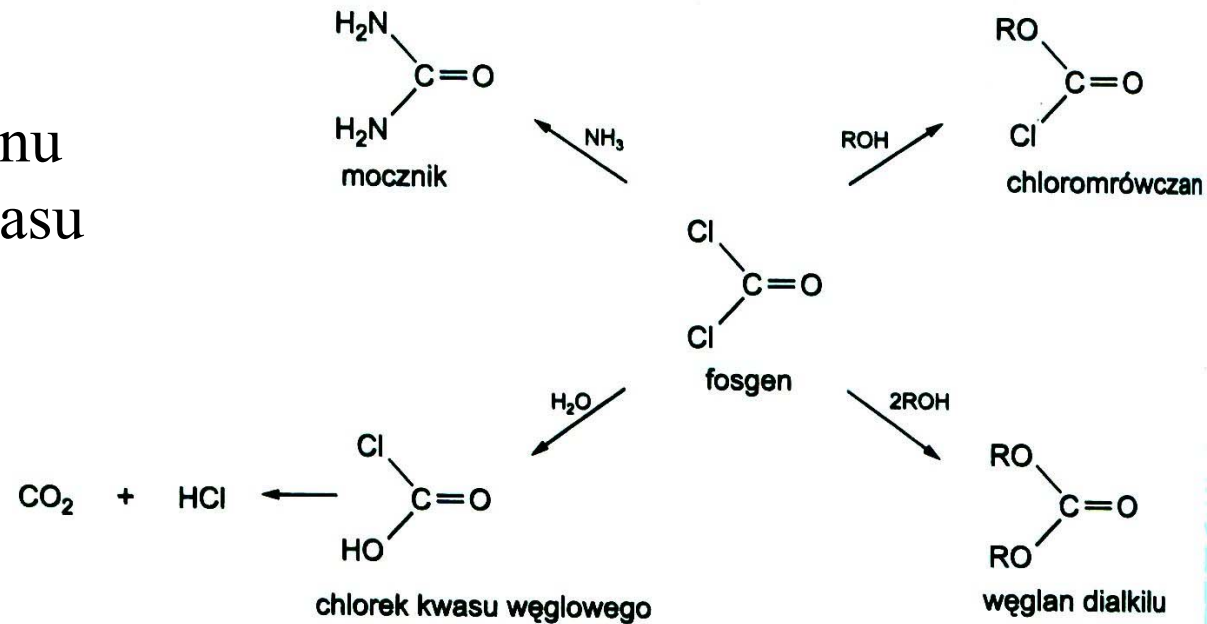
Claisena



Pochodne kwasu węglowego



Reakcje fosgenu (dichloroku kwasu węglowego)



Kwasy wielofunkcyjne

-wielokarboksylowe

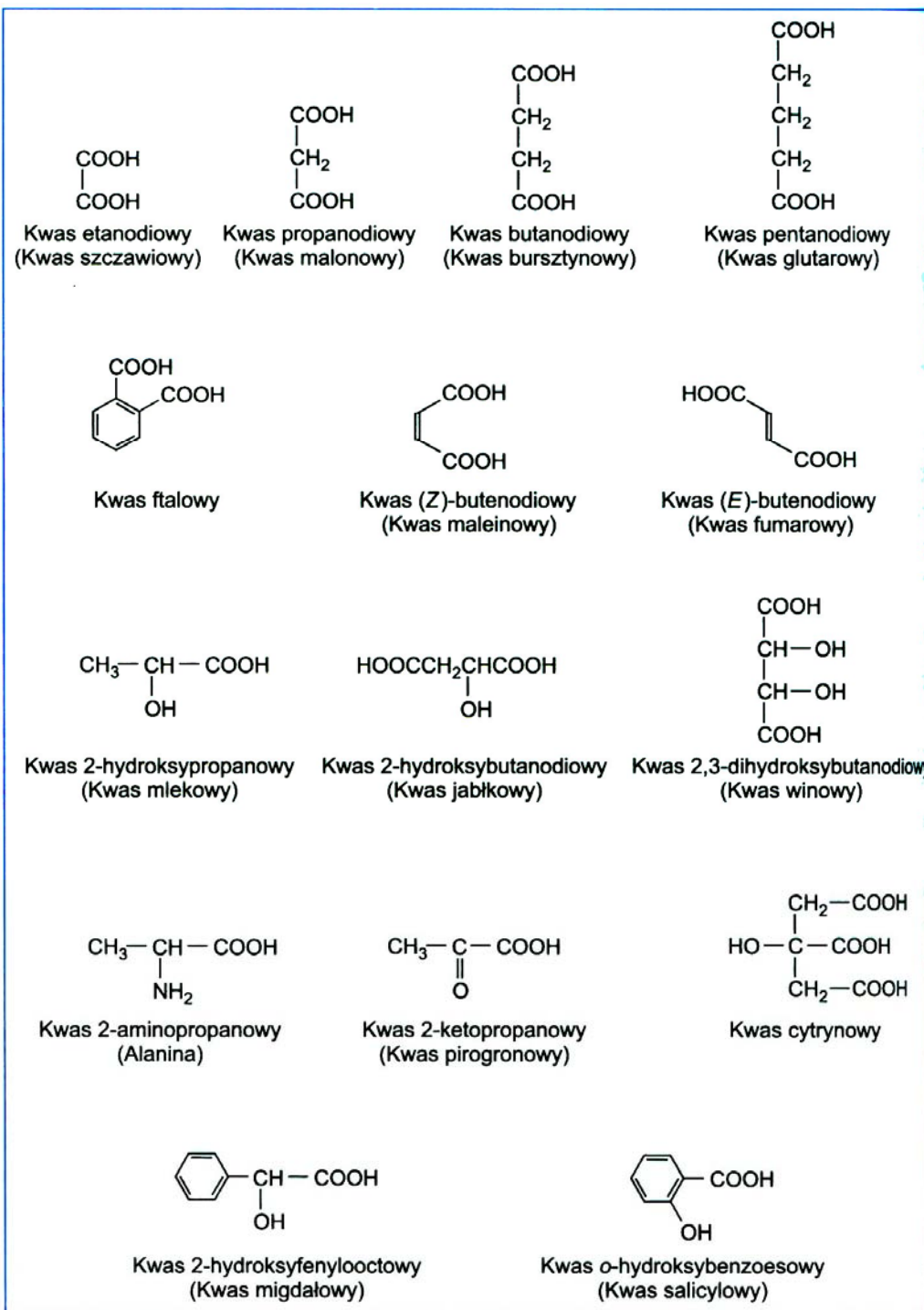
-hydroksykwasy

-aminokwasy

-ketokwasy

-kwasy nienasycone

Kwasy te najczęściej są biologicznie aktywne.

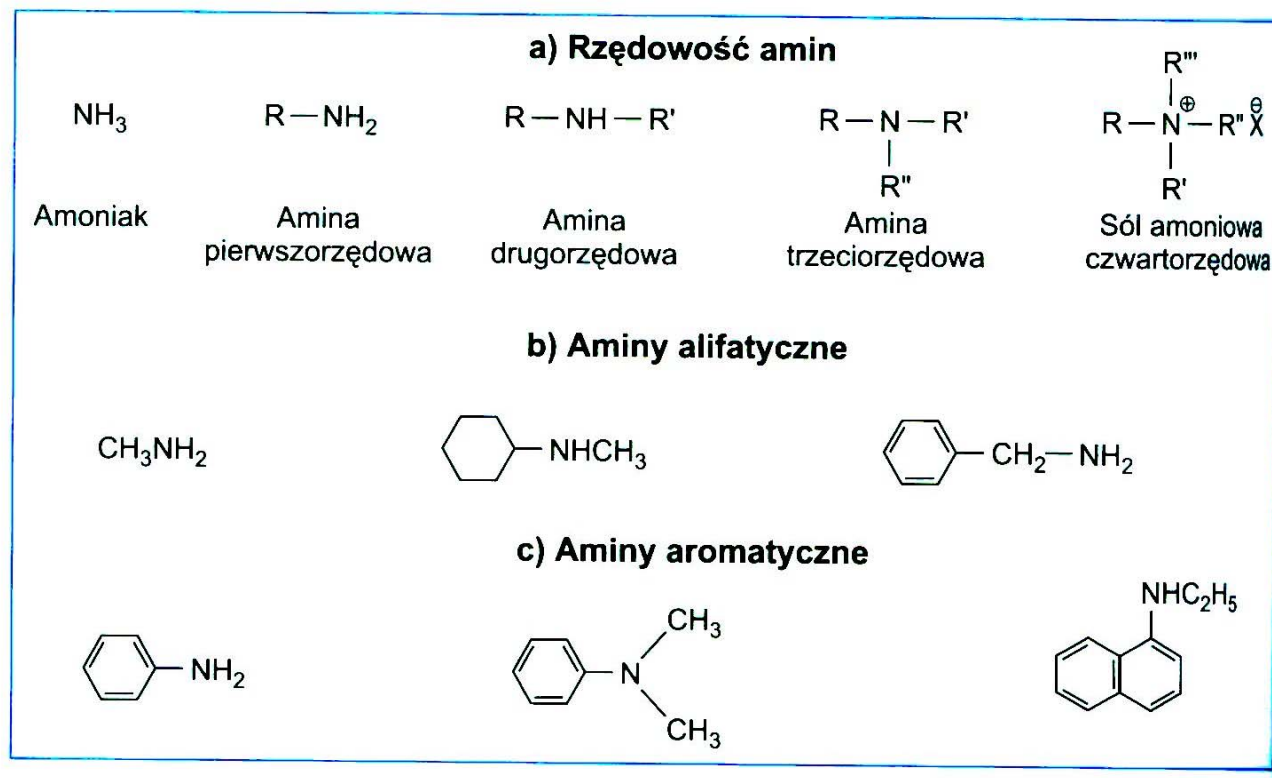


Aminy – pochodne amoniaku, gdzie atomy wodoru są zastępowane przez podstawniki łańcuchowe lub aromatyczne.

W zależności od liczby podstawionych atomów wodoru, aminy mogą być 1-, 2-, 3-rzędowe lub występować w postaci 4-rzędowych soli amoniowych.

Aminy alifatyczne zawierają tylko alifatyczne podstawniki.

Aminy aromatyczne posiadają przynajmniej jeden podstawnik aromatyczny.



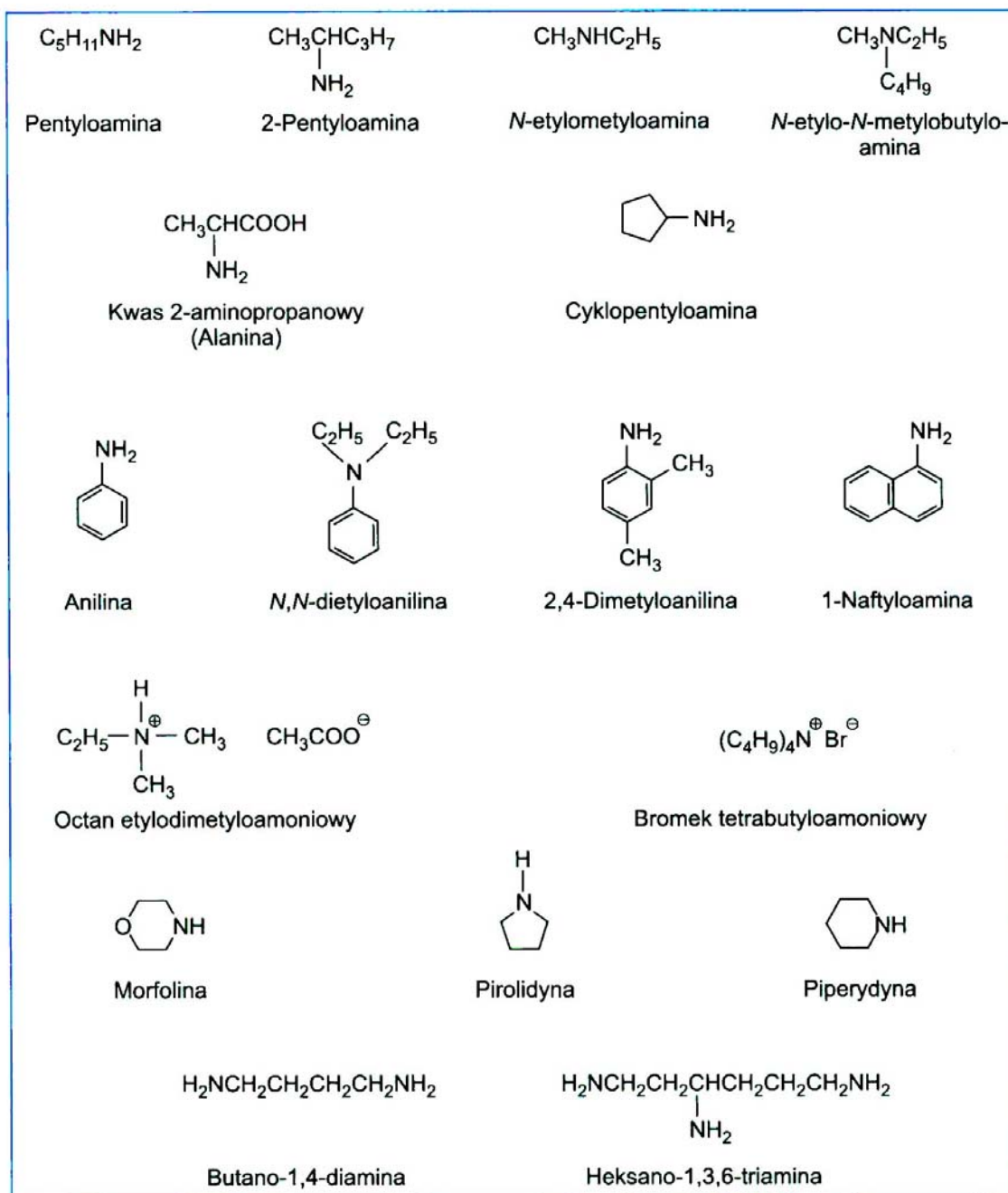
Nazewnictwo amin.

Nazwy amin tworzy się dodając przyrostek –amina do nazwy łańcucha lub pierścienia.

Grupę aminową można również traktować jako podstawnik węglowodoru.

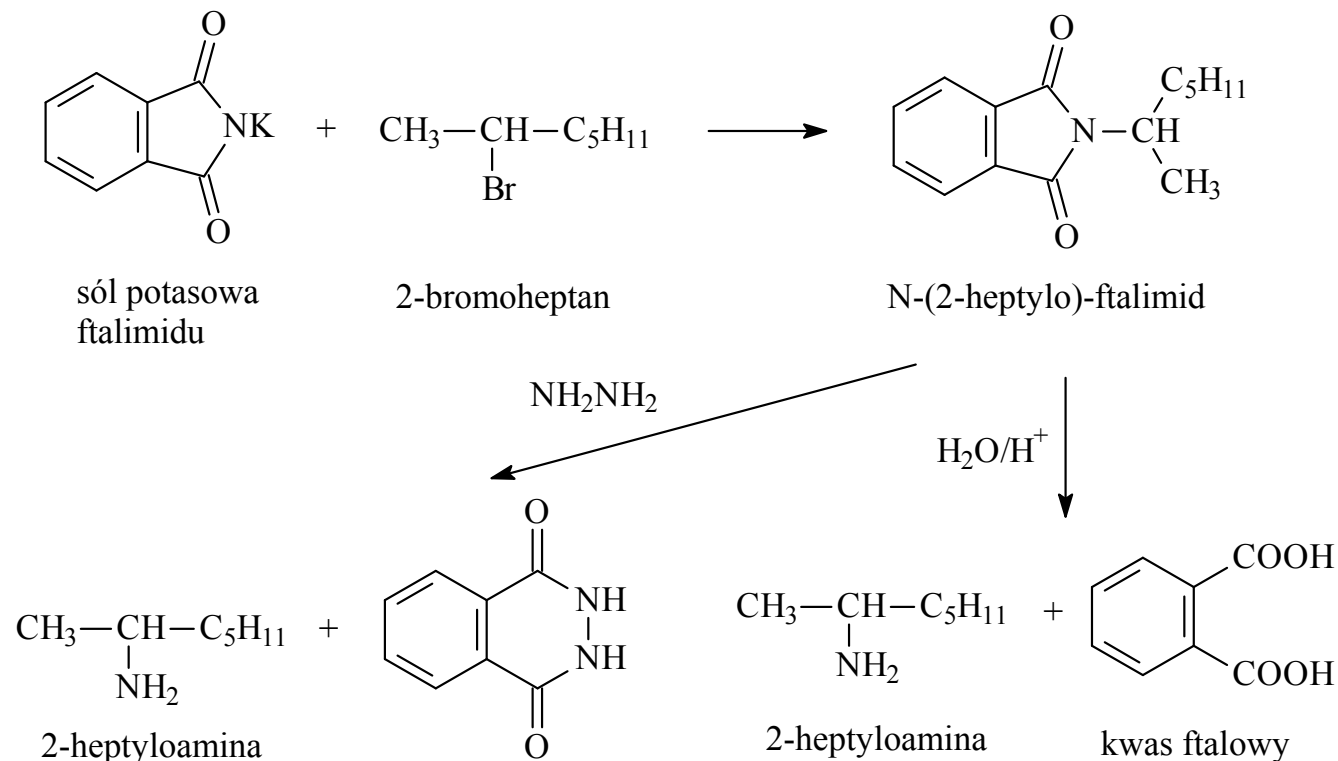
Aminy 2- i 3- rzędowe traktuje się jako N-podstawione aminy 1-rzędowe.

Niektóre aminy mają nazwy zwyczajowe.

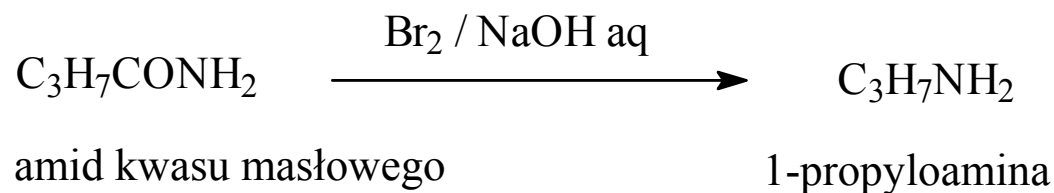


2. Synteza Gabriela – metoda otrzymania czystych amin 1-rzędowych

Alkilowaniu poddaje się sól ftalimidu, a następnie powstały amid hydrolizuje się lub poddaje reakcji z hydrazyną z uwolnieniem odpowiedniej aminy.



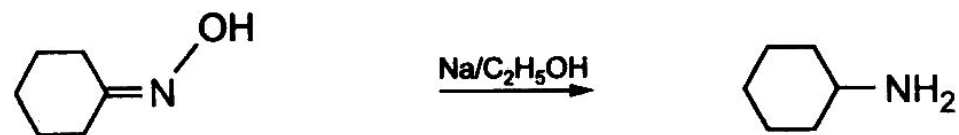
3. Przegrupowanie Hofmanna – otrzymywanie amin z amidów



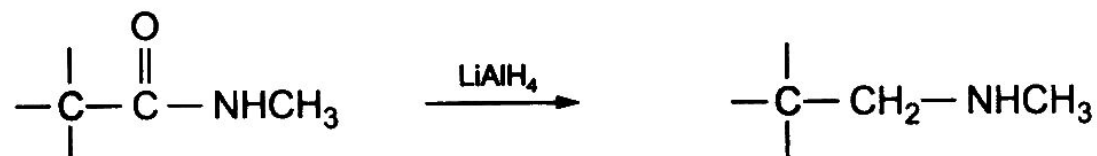
4. Redukcja pochodnych azotowych (oksymów, amidów, nitryli, nitrozwiązków i innych)

Redukcji można poddać prawie każdą grupę funkcyjną zawierającą azot.

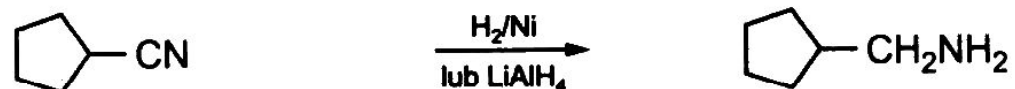
Redukować się mogą zarówno atomy azotu, jak i atomy węgla, sąsiadujące z azotem.



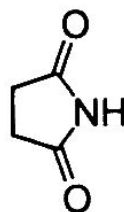
oksym



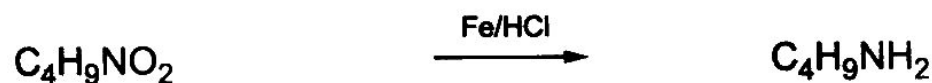
amid



nitryl

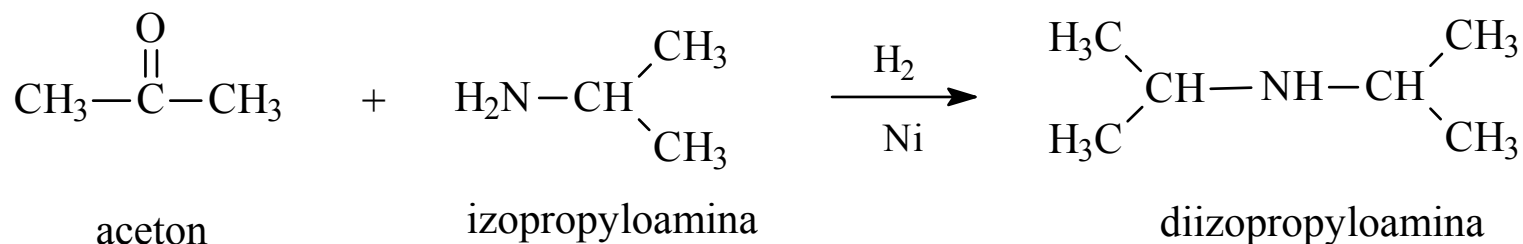
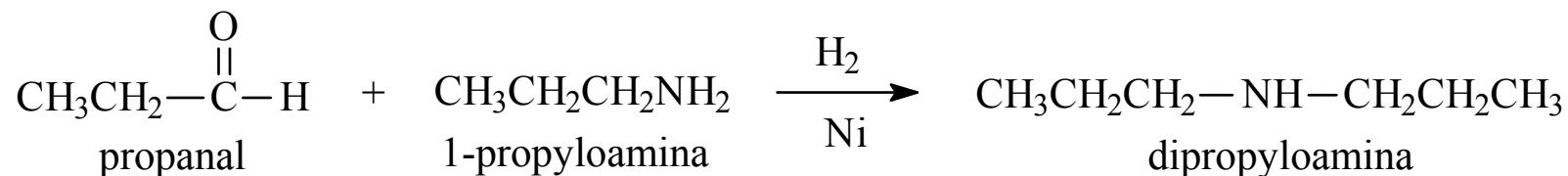
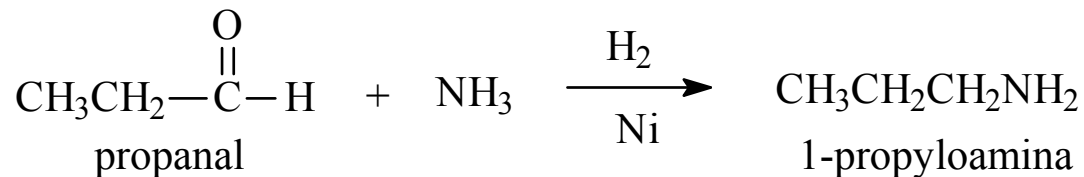


imid



nitroalkan

5. Otrzymywanie amin przez aminowanie redukcyjne

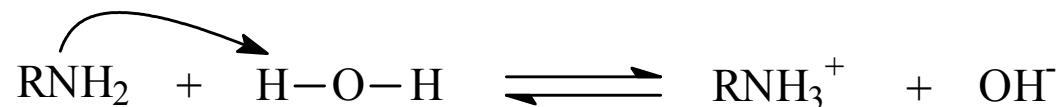


Aminowanie redukcyjne polega na addycji amoniaku lub aminy do grupy karbonylowej, a następnie redukcji powstałej iminy bez jej wyodrębniania. Możliwość otrzymywania niesymetrycznych amin.

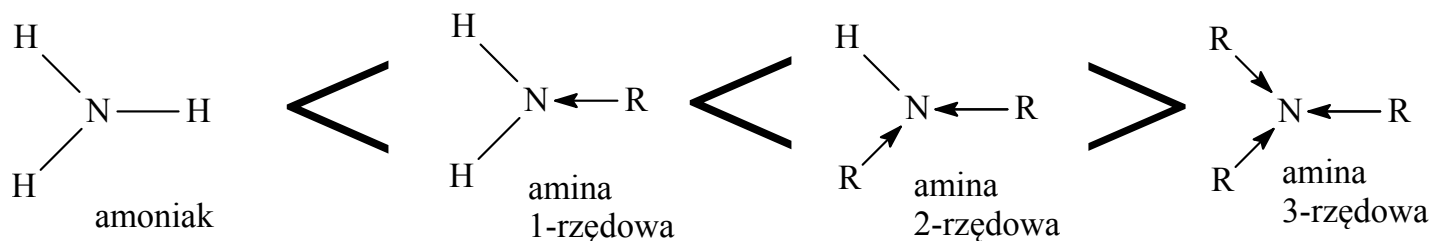
Właściwości chemiczne amin

Aminy są zasadami Lewisa (dysponują wolną parą elektronów na azocie), oraz zasadami Brönsteda (azot może przyłączać proton).

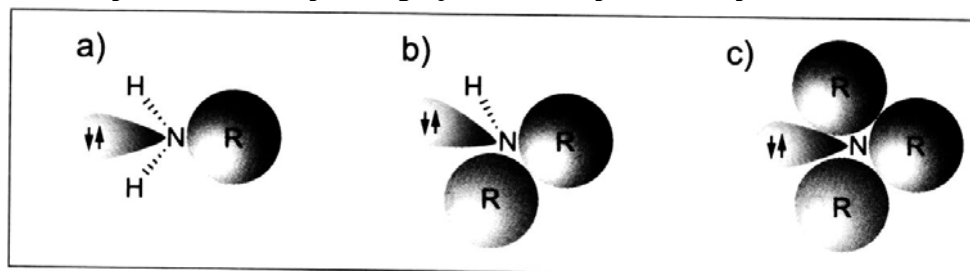
W środowisku wodnym przesuwają równowagę dysocjacji wody:



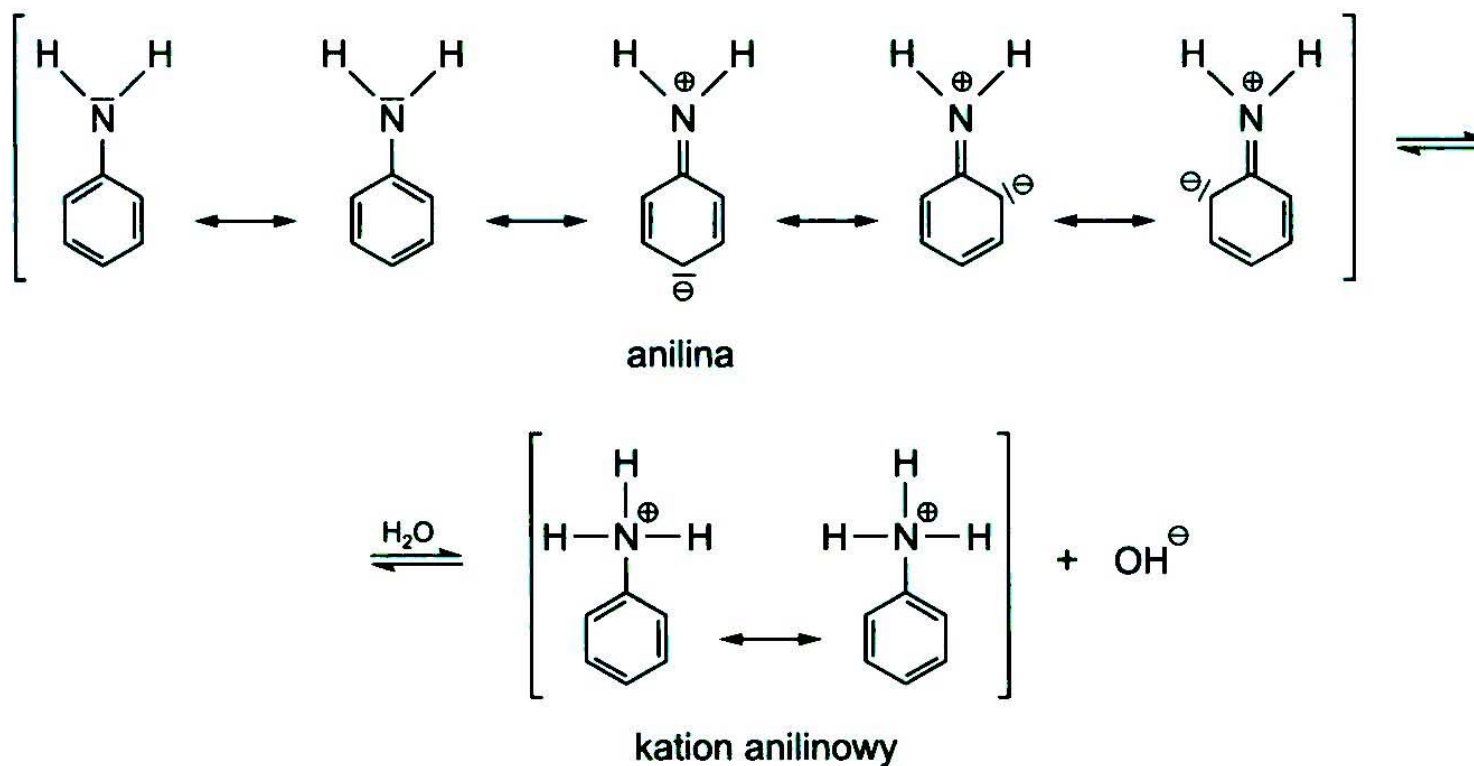
Moc zasady zależy od podstawników elektronodonorowych i efektu indukcyjnego. Podstawniki alkilowe zwiększają moc zasady:



dla amin 3-rzędowych decydują efekty steryczne

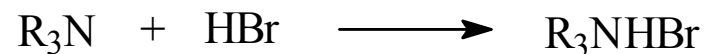
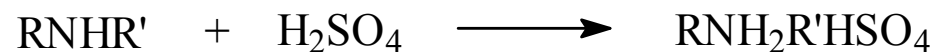
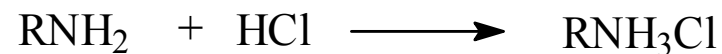


W przypadku amin aromatycznych, wolna para elektronowa na azocie bierze udział w strukturach rezonansowych pierścienia. Z kolei kation amoniowy jest słabiej stabilizowany. Wpływa to na słabszą zasadowość amin aromatycznych:



Reakcje amin

1. Reakcje z kwasami:



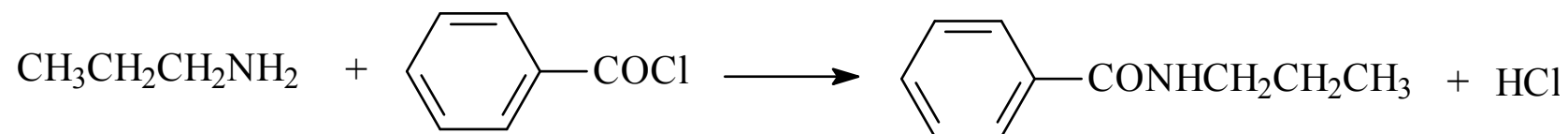
2. Wypieranie amin z soli przez silniejsze zasady:



3. Tworzenie amidów – dehydratacja soli:

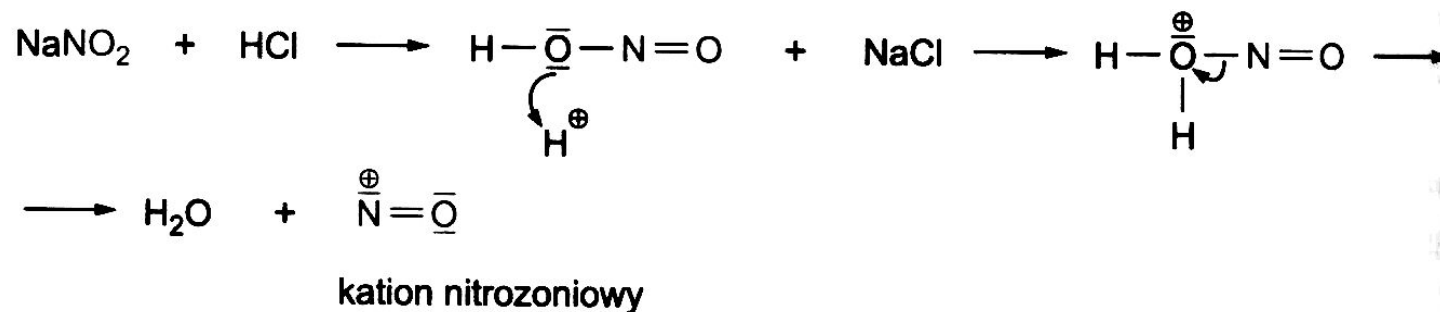


– substytucja nukleofilowa:

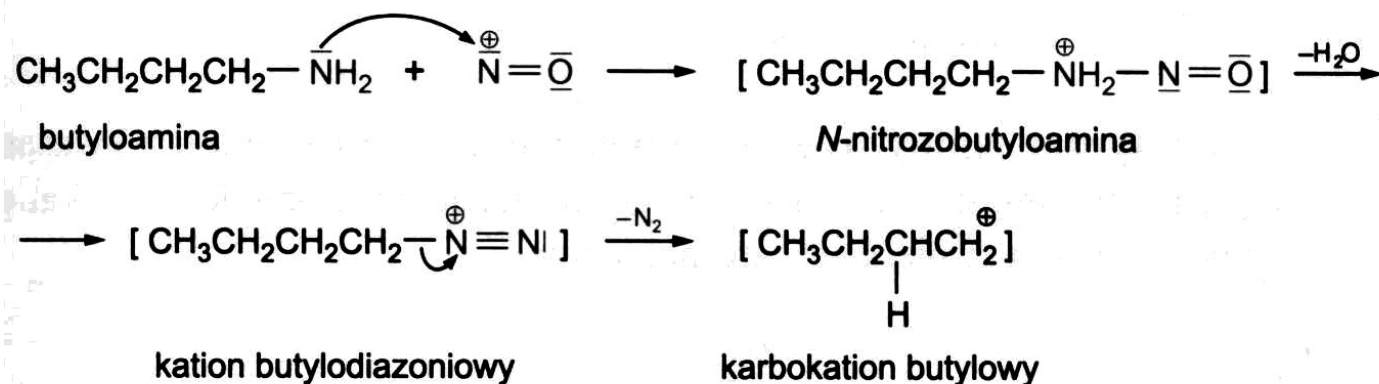


Reakcje amin z kwasem azotowym (III)

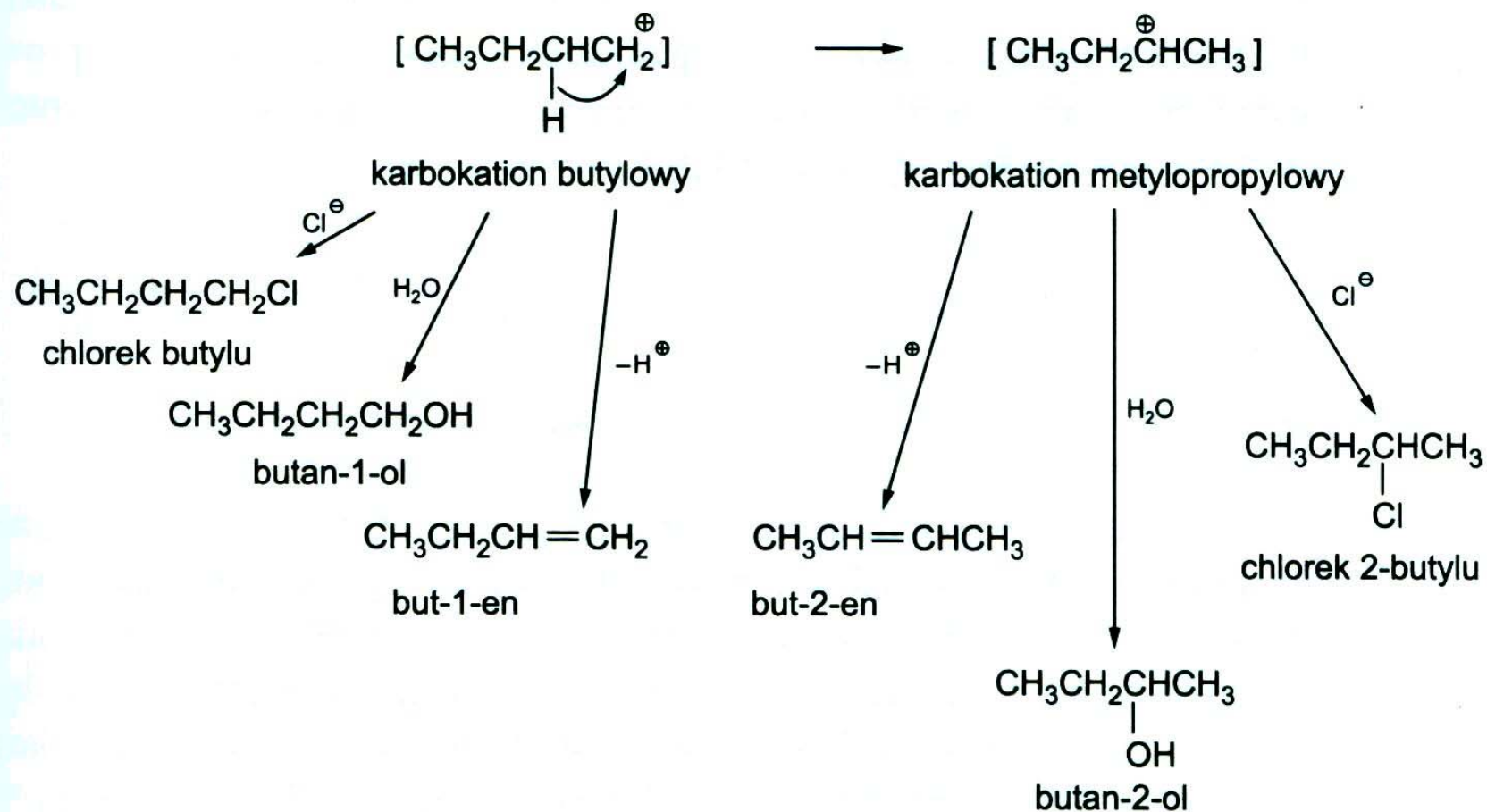
Kwas azotowy (III) jest nietrwały. W środowisku reakcji ulega rozpadowi z utworzeniem reaktywnego kationu nitrozoniowego:



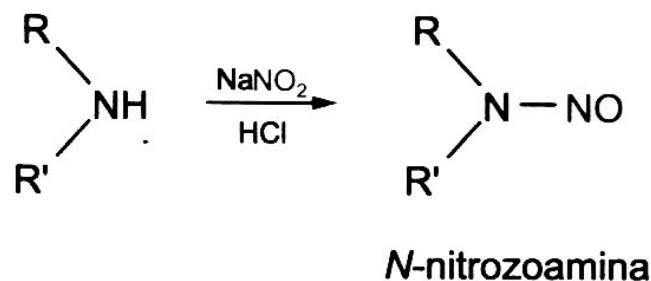
Kation nitrozoniowy jest czynnikiem elektrofilowym i może przyłączać się do amin. Jednak dalszy przebieg reakcji silnie zależy od rodzaju aminy. Dla amin alifatycznych 1-rzędowych:



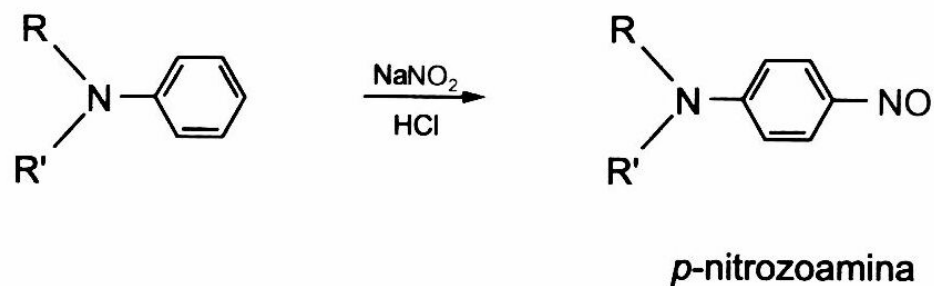
N-nitrozoamina 1-rzędowa szybko rozpada się z wydzieleniem karbokationu, który może przegrupowywać, ulegać reakcjom eliminacji lub podstawienia:



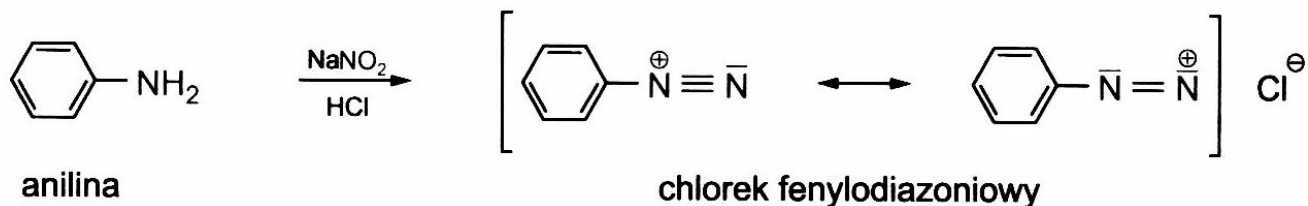
Aminy 2-rzędowe zarówno alifatyczne, jak i aromatyczne z kwasem azotowym (III) tworzą N-nitrozoaminy:



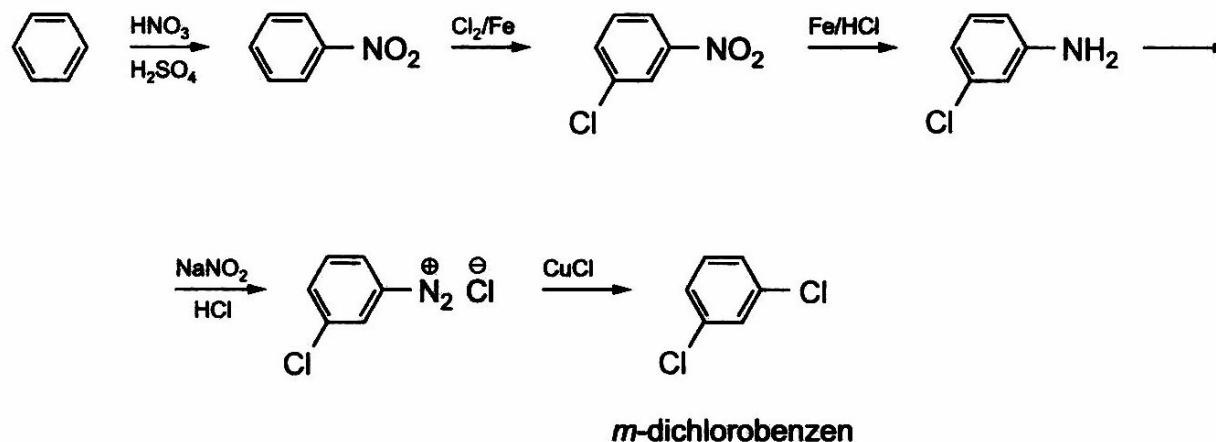
Aminy 3-rzędowe alifatyczne nie reagują z kwasem azotowym (III), natomiast dla 3-rzędowych amin aromatycznych następuje podstawienie elektrofilowe w pierścieniu benzenowym:



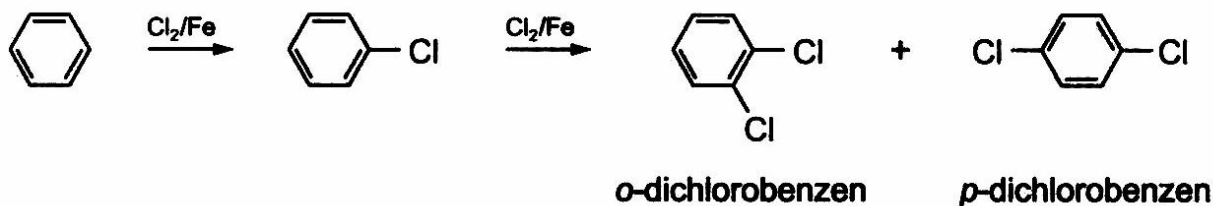
1-rzędowe aminy aromatyczne tworzą dość trwałe sole diazoniowe



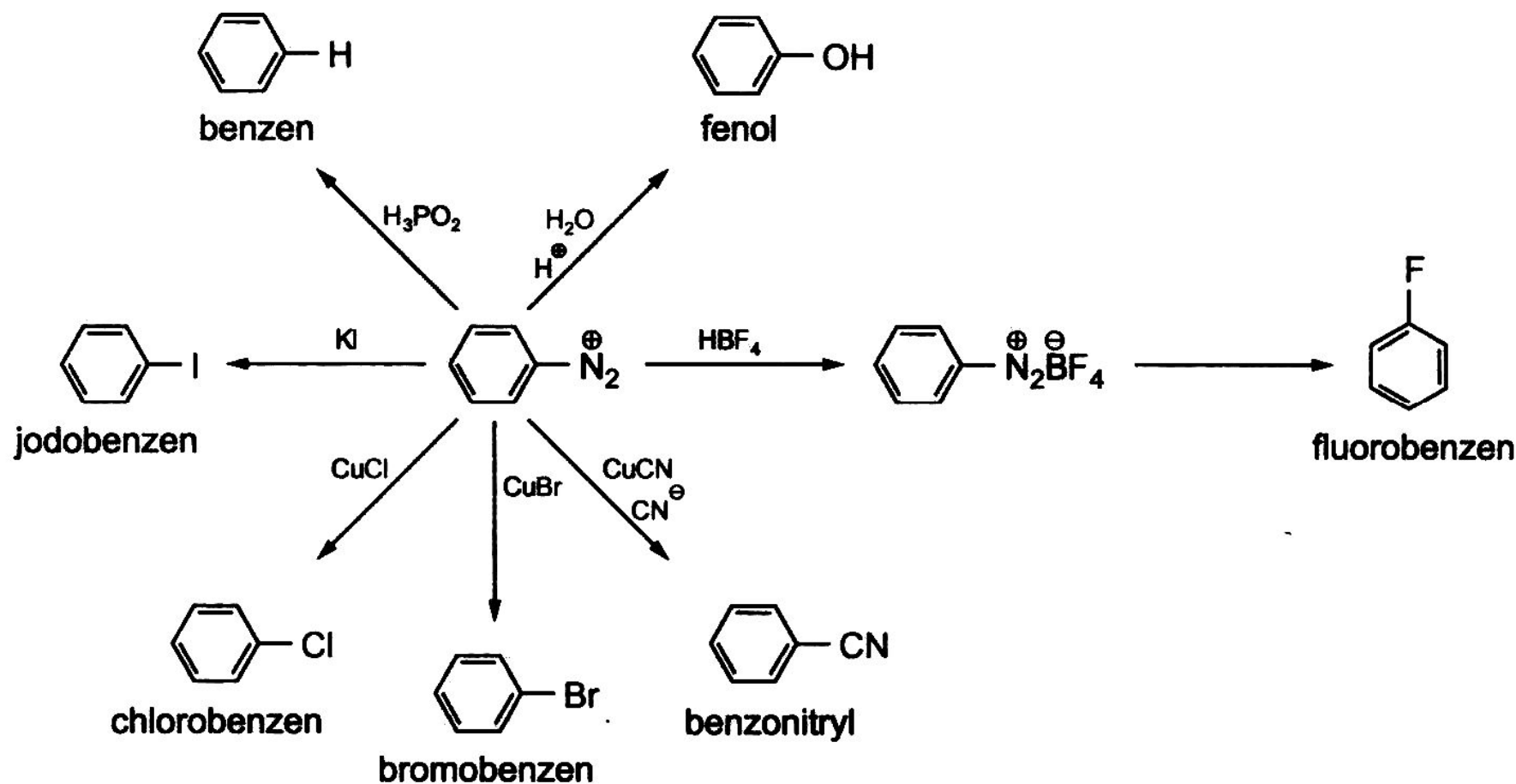
Sole diazoniowe są podatne na atak nukleofilowy, pozwalają np. na otrzymanie m-dichloropochodnych benzenu.



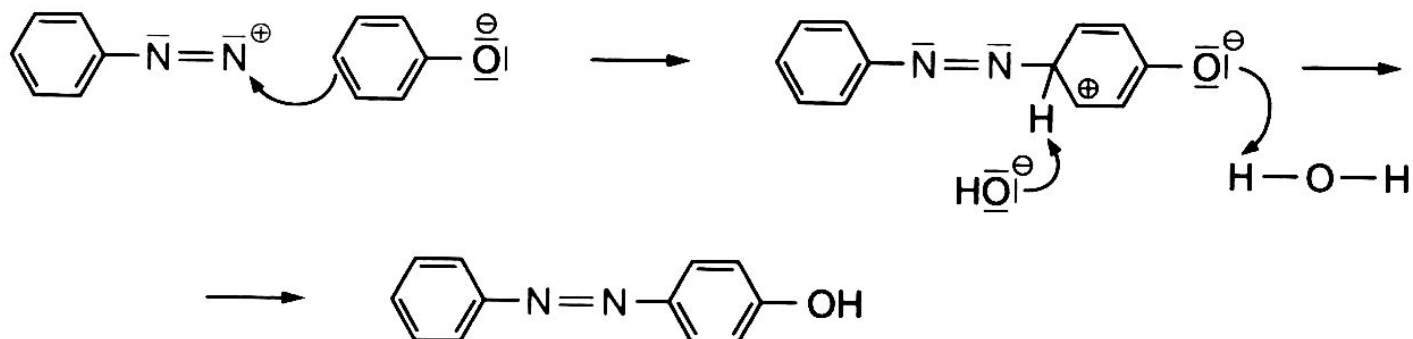
W bezpośrednim chlorowaniu benzenu można uzyskać tylko pochodne orto i para.



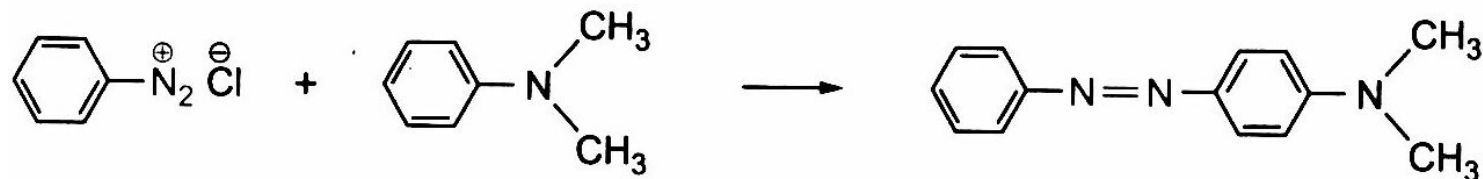
Zastosowanie soli diazoniowych pozwala na syntezę wielu pochodnych aromatycznych w wyniku reakcji substytucji nukleofilowej.



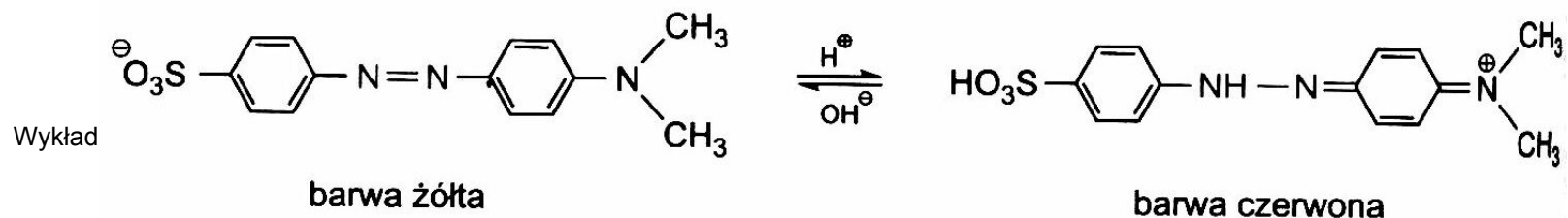
Aromatyczne sole diazoniowe mogą ulegać reakcjom sprzężania z aktywowanymi związkami aromatycznymi (fenolami, aminami)



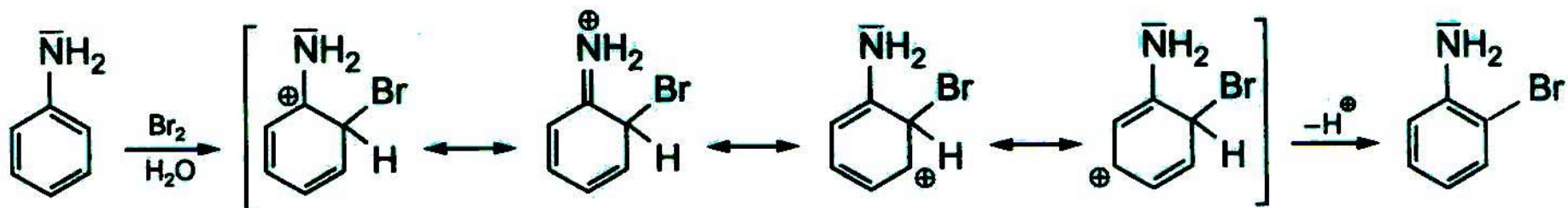
Jest to rodzaj substytucji elektrofilowej, gdzie elektrofilem jest sól diazoniowa. Otrzymuje się wtedy związki azowe.



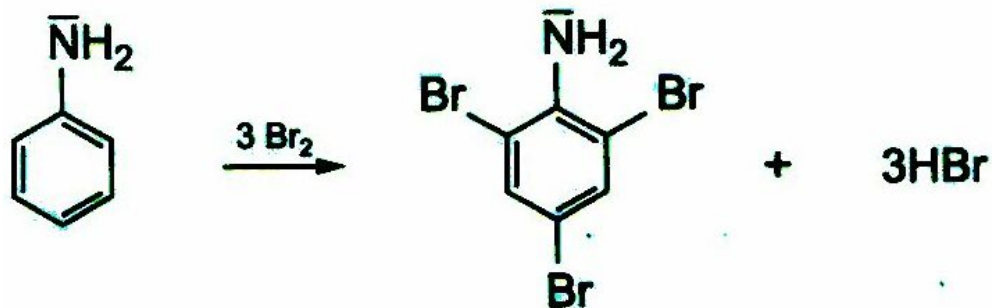
Związki azowe charakteryzuje intensywna barwa, czasem zależna od pH środowiska, jak np. dla heliantyny (oranżu metylowego)



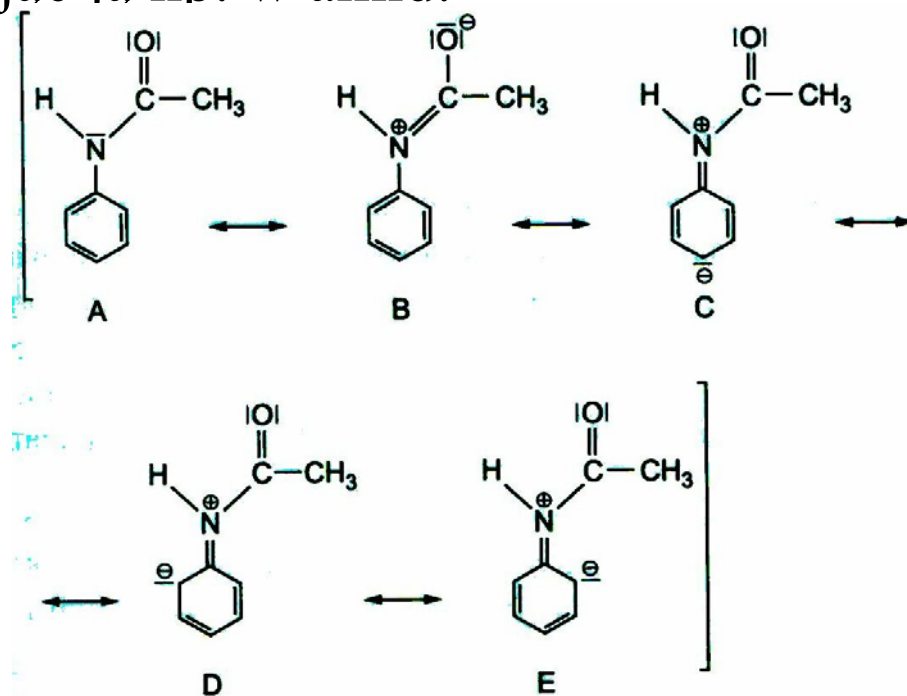
Substytucja elektrofilowa w aminach aromatycznych zachodzi łatwiej niż w benzenie. Podstawnik amonowy stabilizuje karbokation



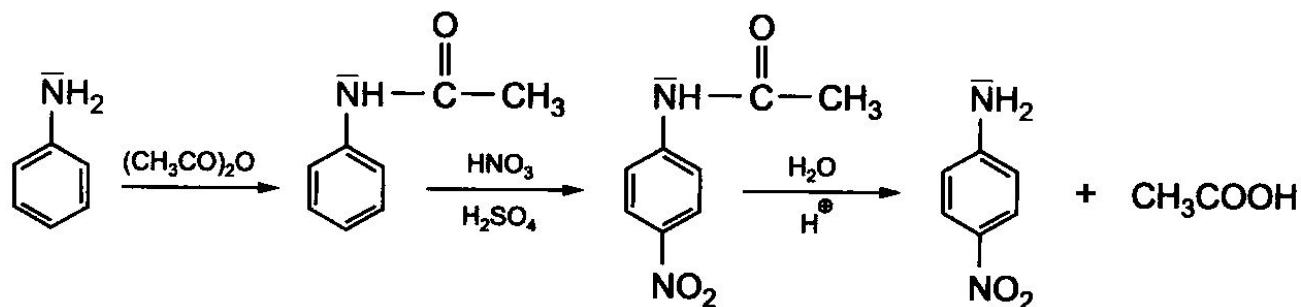
Reaktywność grupy aminowej najczęściej powoduje szybkie podstawienie na wszystkich pozycjach orto i para.



Czasem jest wymagane zabezpieczenie grupy aminowej, przeprowadzając ją np. w amid.

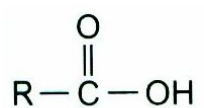


Wtedy nie uczestniczy ona w innych reakcjach w warunkach substytucji elektrofilowej i jest łatwa do hydrolizy po reakcji.

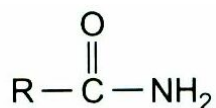


Inne związki organiczne zawierające azot.

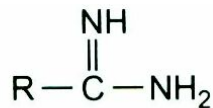
Azotowe pochodne kwasów karboksylowych



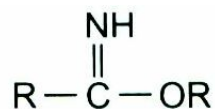
Kwas karboksylowy



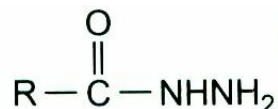
Amid



Amidyna

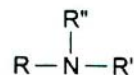


Karbaminian



Hydrazyd

Wiązania pojedyncze węgiel-azot



Amina

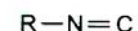
Wiązania podwójne węgiel-azot



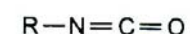
Imina



Karbodiimid

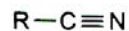


Izocjanek

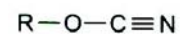


Izocyjanian

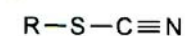
Wiązania potrójne węgiel-azot



Cyjanek

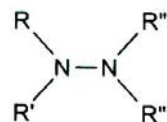


Cyjanian

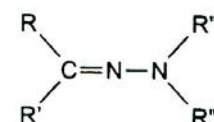


Tiocyjanian
(Rodanek)

Wiązania pojedyncze azot-azot

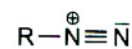


Hydrazyna

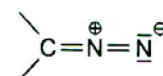


Hydrazon

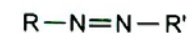
Wiązania wielokrotne azot-azot



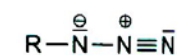
Kation diazoniowy



Związek diazowy

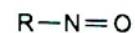


Związek azowy

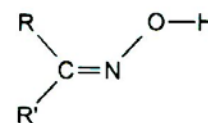


Azydek

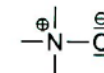
Wiązania azot-tlen



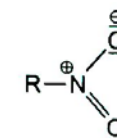
Związek nitrozowy



Oksym



N-tlenek aminy



Związek nitrowy