

Alkohole C₁ – C₃ są rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność wyższych alkoholi szybko maleje wraz ze wzrostem liczby atomów węgla. Oktan-1-ol (C₈) jest w już wodzie praktycznie nierozpoczwalny. **Rozpuszczalność** niższych alkoholi wynika z możliwości tworzenia dużej liczby wiązań wodorowych z cząsteczkami wody.

ALKOHOL	Wzór	rozp (g 100gH ₂ O) temp. 25 °C
metylowy	CH ₃ –OH	∞
etylowy	Et–OH	∞
propylowy	Pr–OH	∞
izopropylowy	i-Pr–OH	∞
n-butylowy	n-Bu–OH	8,3
izobutylowy	i-Bu–OH	10
sec-butylowy	sec-Bu–OH	26
t-butylowy	t-Bu–OH	∞

ALKOHOL	Wzór	rozp (g 100gH ₂ O) temp. 25 °C
pentan-1-ol	n-C ₅ H ₁₁ –OH	2,3
heksan-1-ol	n-C ₆ H ₁₃ –OH	0,6
oktan-1-ol	n-C ₈ H ₁₇ –OH	0,05
cyklopentanol	C ₅ H ₉ –OH	9
cykloheksanol	C ₆ H ₁₁ –OH	4
benzylowy	PhCH ₂ –OH	4
1,2-etanodiol	HO–CH ₂ CH ₂ –OH	∞
pentaerytryt	C(CH ₂ –OH) ₄	6

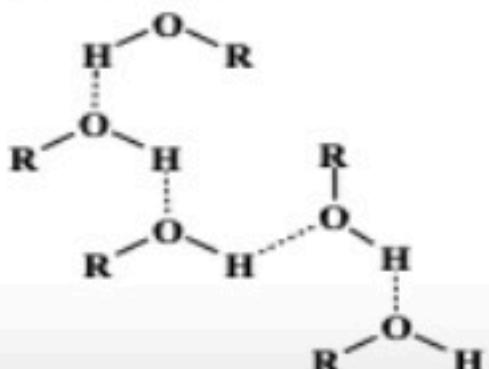
Alkohole **rozpuszczają się w wielu rozpuszczalnikach organicznych**, takich jak eter chloroform, benzen.

TEMPERATURA WRZENIA:

Alkohole mają stosunkowo wysokie temperatury wrzenia - znacznie wyższe niż fluorowcopochodne oraz związki karbonylowe o tej samej liczbie atomów węgla

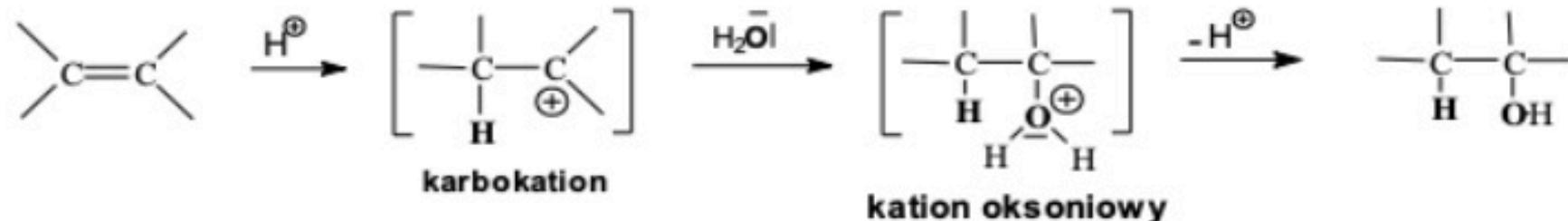
Fluorowcopochodne	T.wrz. [°C]	Zw. karbonylowe	T.wrz. [°C]	ALKOHOL	T.wrz. [°C]
chlorometan	- 24	formaldehyd	- 10	metylowy	65
chloroetan	12	aldehyd octowy	22	etylowy	80
1-chloropropan	47	aldehyd propionowy aceton	49 56	propylowy	97

Przyczyną tego zjawiska jest możliwość tworzenia wiązań wodorowych, co prowadzi do powstawania rozbudowanych ASOCJATÓW.



1. Addycja elektrofilowa wody do alkenów

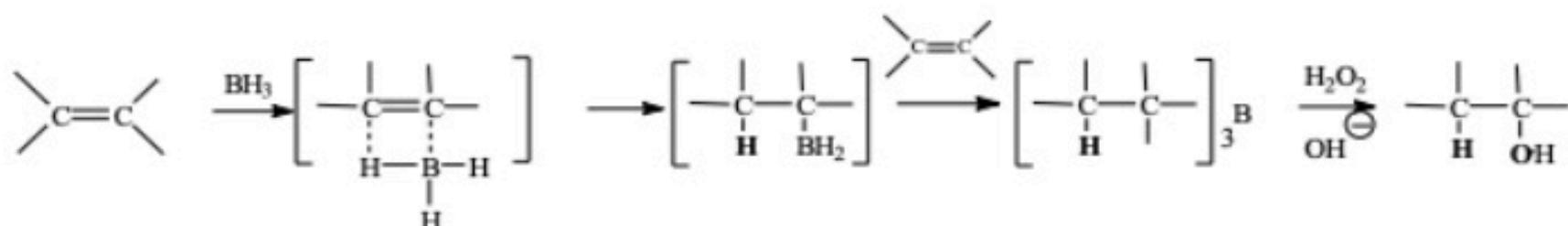
Jest to proces katalizowany kwasem. Cechuje go regioselektywność opisywana reg. Markownikowa.



Reakcja ta nie jest stereospecyficzna, ponieważ atak na cząsteczkę alkenu może nastąpić z obu stron cząsteczki alkenu. Podobnie: atak cząsteczki wody na płaski karbokation może nastąpić z takim samym prawdopodobieństwem z obydwu stron.

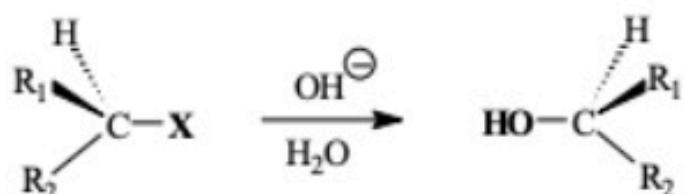
2. Hydroborowanie alkenów

Jest to proces dwuetapowy. Cechuje go regioselektywność opisywana regułą przeciwną do reg. Markownikowa.

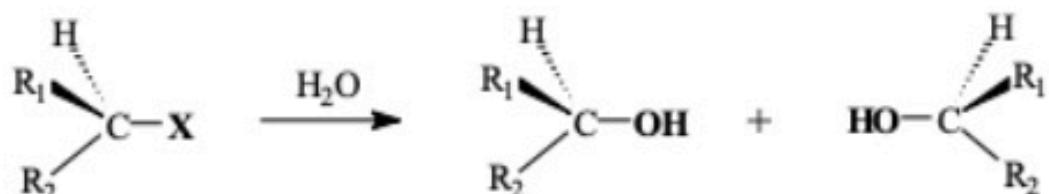


3. Substytucja nukleofilowa we fluorowcopochodnych

a) reakcja pierwszo- i drugorzędowych fluorowcopochodnych z wodnym roztworem NaOH. Jest to stereospecyficzna **substytucja S_N2**

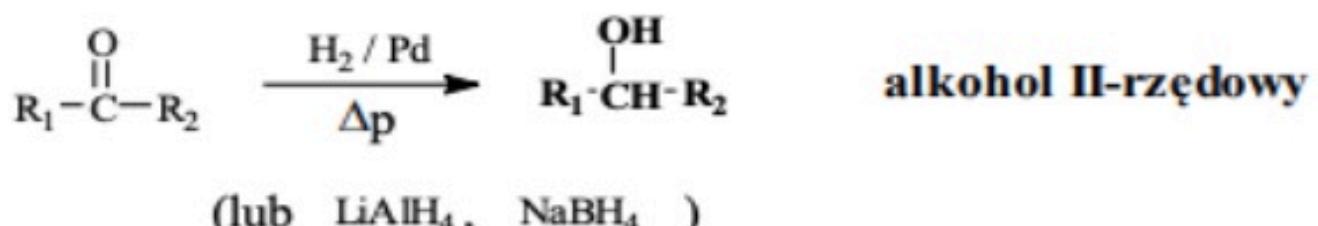
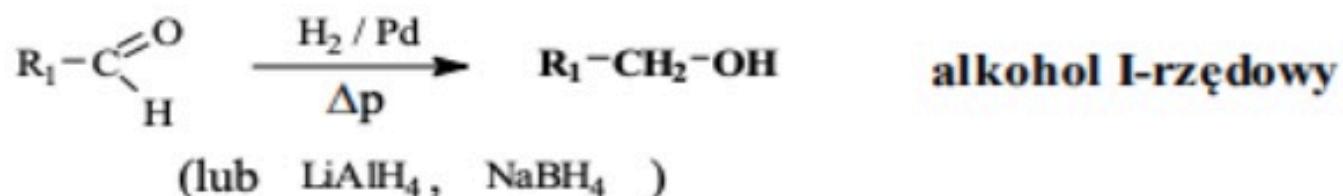


b) reakcja drugo- i trzeciorzędowych fluorowcopochodnych oraz pierwszorzędowych fluorowcopochodnych typu allilowego lub benzylowego z wodą. Jest to niestereospecyficzna **substytucja S_N1**



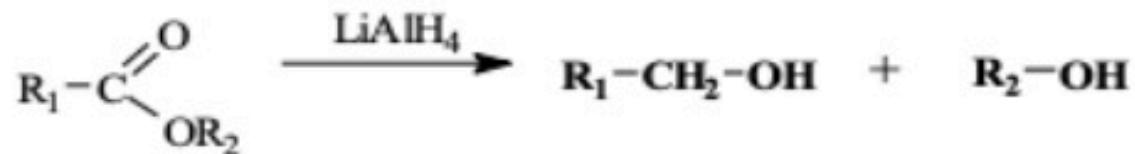
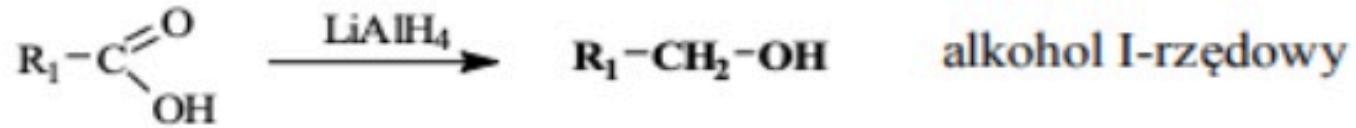
4. Redukcja aldehydów i ketonów

Redukcja katalityczna wodorem pod ciśnieniem lub za pomocą **LiAlH₄** (LAH) lub **NaBH₄**. Z aldehydów tworzą się alkohole I-rzędowe, zaś z ketonów - alkohole II-rzędowe.



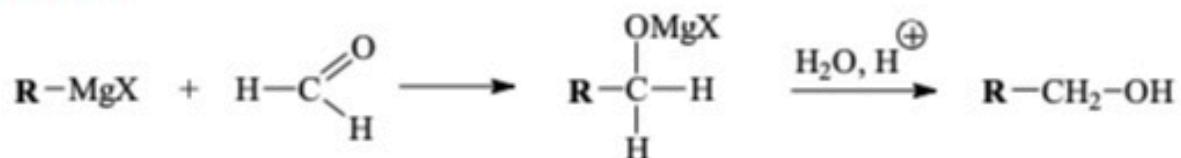
5. Redukcja kwasów karboksylowych i estrów

Redukcję przeprowadza się za pomocą LiAlH₄.

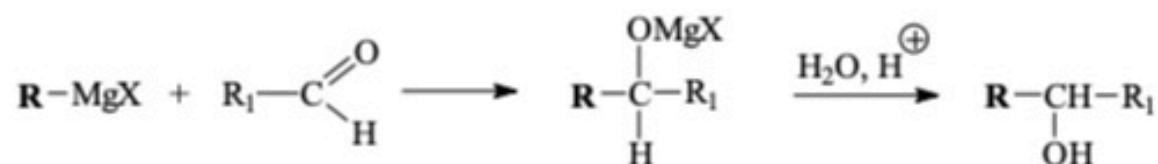


6. Syntezy z wykorzystaniem związków magnezo- lub litoorganicznych

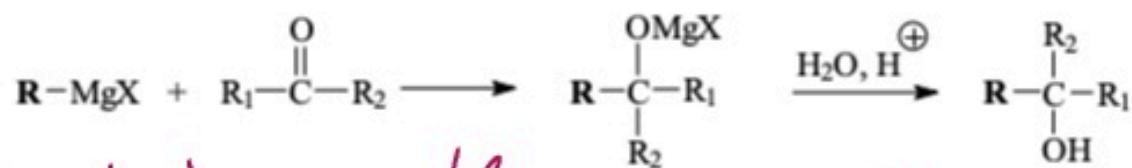
a) Reakcja z formaldehydem - otrzymuje się alkohole I-rzędowe złańcuchem przedłużonym o jeden atom węgla



b) Reakcja z aldehydami zawierającymi co najmniej 2 atomy węgla - otrzymuje się alkohole II-rzędowe.



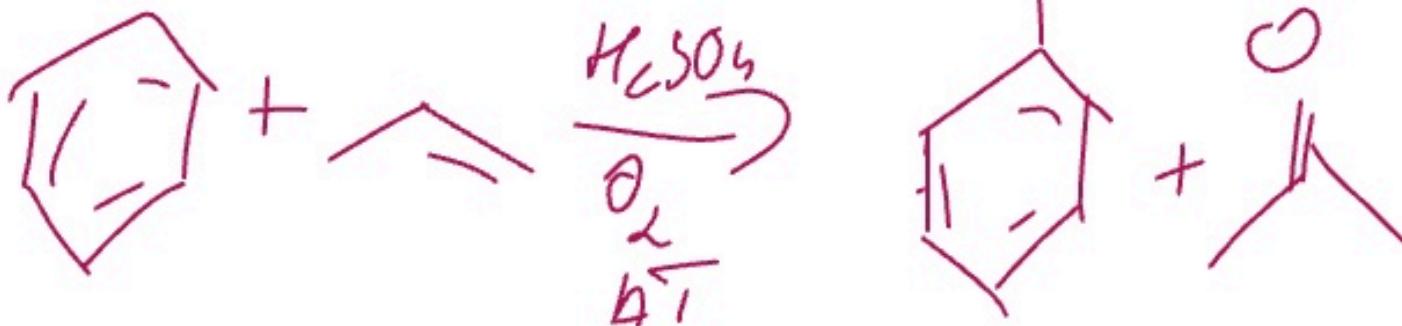
c) Reakcja z ketonami - otrzymuje się alkohole III-rzędowe



Reakcja Klemensowa



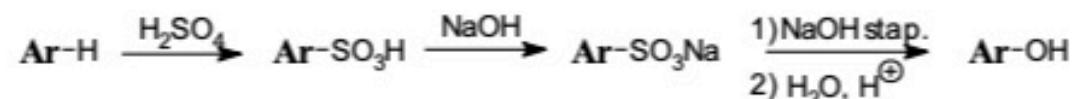
kumien



FENOLE

1. Stąpienie sulfonianów sodowych z NaOH

W wyniku stapiania otrzymuje się odpowiedni fenolan sodu. Po zakwaszeniu mieszaniny reakcji tworzy się fenol



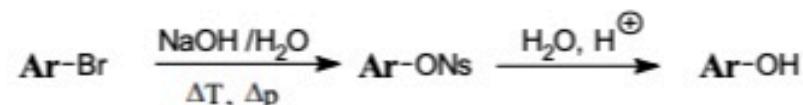
2. Z soli diazonowych

Zimny roztwór soli diazoniowej doprowadza się do temperatury pokojowej. W wyniku rozkładu soli tworzy się fenol



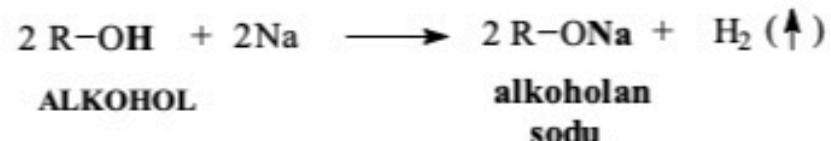
3. Z fluorowcopochodnych aromatycznych

Fluorowcopochodne ogrzewa się z wodnym roztworem NaOH pod zwiększym ciśnieniem. Tworzy się odpowiedni Fenolan. Reakcja biegnie poprzez BENZYN. Proces jest nieselektywny (na ogólnie tworzy się mieszanina produktów) i ma ograniczone zastosowanie.



ALKOHOŁE nie rozpuszczają się w wodnym roztworze NaOH
(wyjątek stanowią alkohole, które są rozpuszczalne w wodzie – np. metanol, etanol)

Alkohole sa natomiast znacznie mocniejszymi kwasami od alkinów terminalnych. Świadczy o tym reakcja alkoholi z sodem (a także z innymi metalami I-ej i II-ej grupy), przebiegająca energicznie w temperaturze pokojowej z wydzieleniem wodoru. (alkiny terminalne reagują z sodem bardzo powoli i w wysokiej temperaturze). W wyniku tej reakcji otrzymuje się sole zwane alkoholanami (np. metanolan sodu, etanolan magnezu itp.).

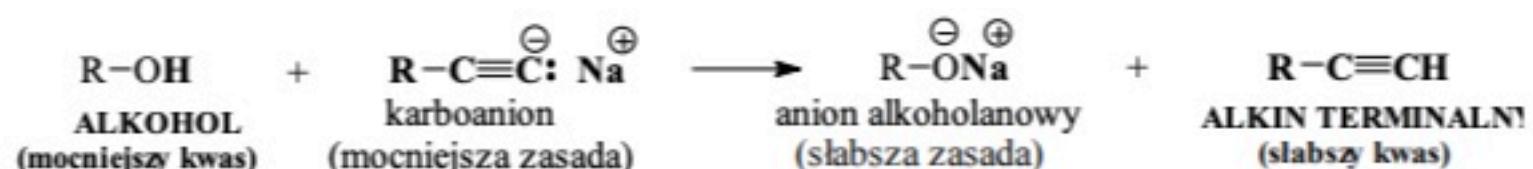


ALKOHOLE reagują z SODEM w temp. pokojowej z wydzieleniem wodoru

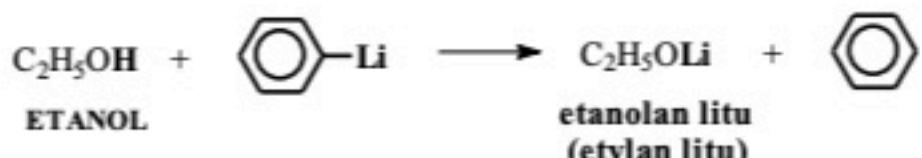
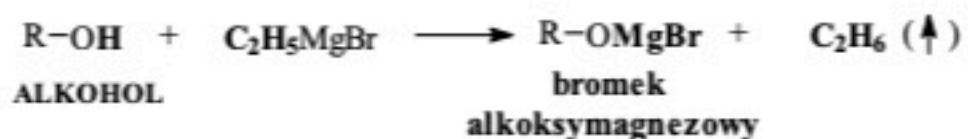
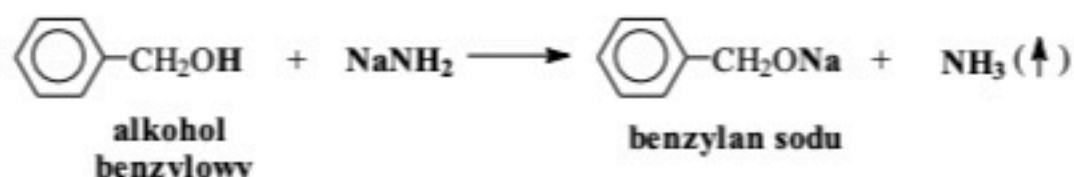
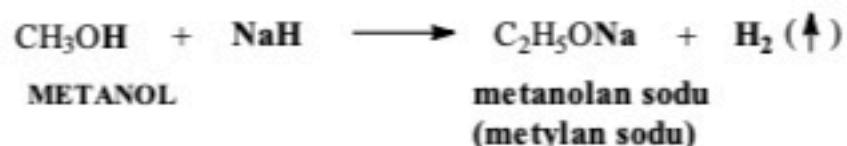
Reakcja ta jest wykorzystywana w chemii analitycznej (jako tzw. **reakcja probówkowa**) do szybkiego odróżniania alkoholi od wielu innych grup związków – np. od eterów, estrów, ketonów.

Efektem wizualnym w tej reakcji jest wydzielanie się pęcherzyków wodoru

Jako mocniejsze kwasy, **alkohole powodują zatem rozkład acetylenników do alkinów** (jest to typowa reakcja kwasowo-zasadowa – mocniejszy kwas wypiera słabszy a mocniejsza zasada wypiera słabszą zasadę):

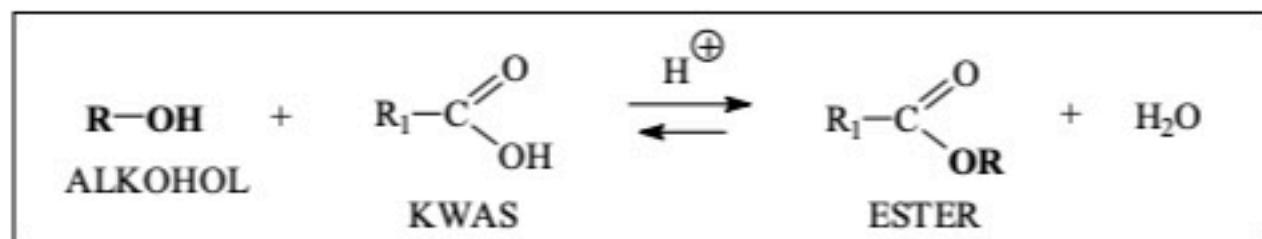


Kwasowe własności alkoholi ujawniają się także w reakcjach rozkładu wodorków, amidków oraz związków magnezo- lub litoorganicznych.



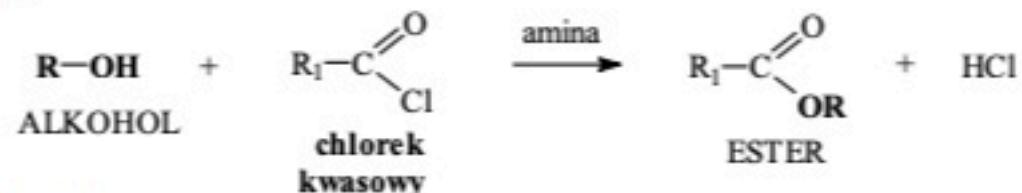
3a Reakcja z kwasami karboksylowymi (reakcja estyfikacji)

Reakcja alkoholu z kwasem karboksylowym jest katalizowana mocnym kwasem mineralnym (np. siarkowym). Reakcja ta jest odwracalna, jednak stan równowagi przesunięty jest na ogół na korzyść estru. Mechanizm tej reakcji oraz aspekty przesuwania stanu równowagi omówione zostaną w rozdziale dotyczącym kwasów karboksylowych.



3b Reakcja z chlorkami kwasowymi

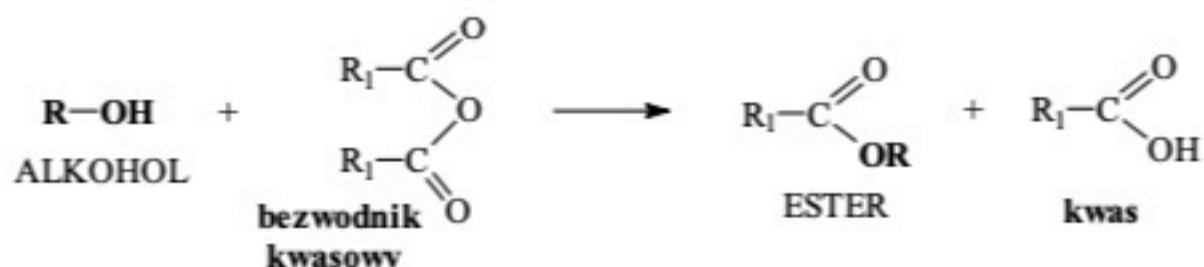
Reakcja **alkoholi** z chlorkami kwasowymi przebiega łatwo – szczególnie w obecności zasad (np. amin trzeciorzędowych), które wiążą powstający w trakcie reakcji HCl. Estry otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością



Reakcja alkoholanów z chlorkami kwasowymi przebiega bardzo energicznie. Produktem jej jest ester i chlorek odpowiedniego metalu (najczęściej sodu).

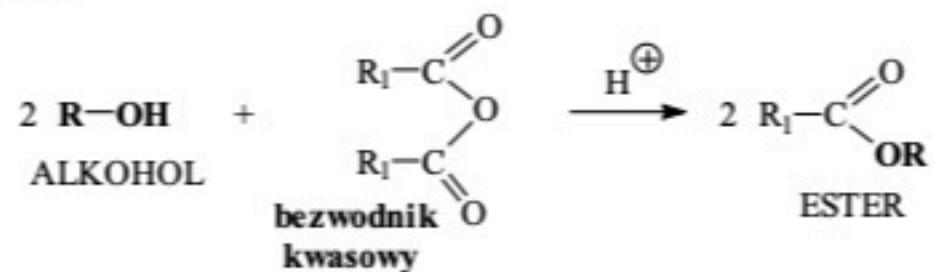
3c Reakcja z bezwodnikami kwasowymi

Reakcja z bezwodnikami również przebiega łatwo i wydajnie. Reakcja może być prowadzona bez katalizatora kwasowego – wówczas kwas i bezwodnik reagują w stosunku molowym 1 : 1 i w reakcji powstaje dodatkowo cząsteczka kwasu



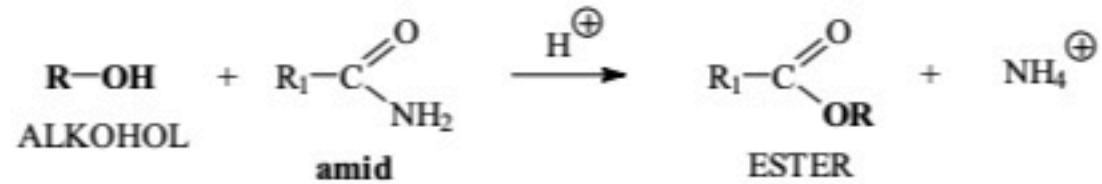
Reakcja ta ma zastosowanie do otrzymywania wodoroestrów (kwaśnych estrów) kwasów dikarboksylowych. Bezwodnik takiego kwasu ma budowę cykliczną

Gdy reakcję prowadzi się w obecności mocnego kwasu mineralnego (np. siarkowego), tworzący się kwas karboksylowy reaguje z drugą cząsteczką alkoholu i jeden mol bezwodnika przereagowuje z dwoma molami alkoholu



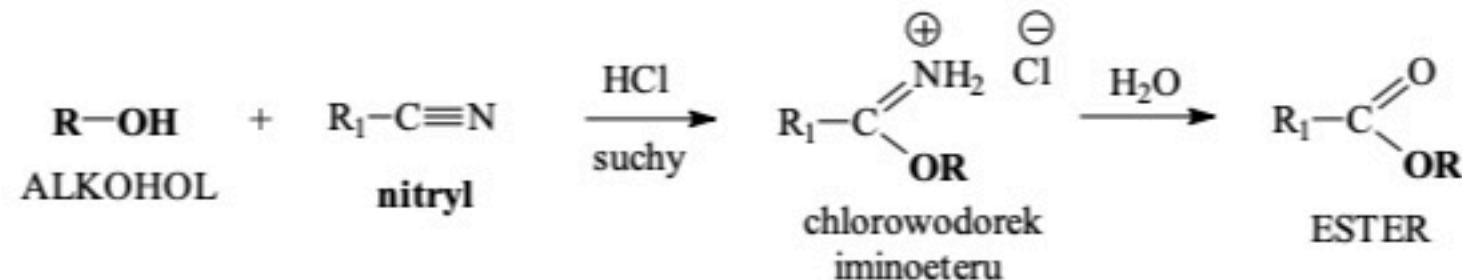
3d Reakcja z amidami

Reakcja alkoholi z amidami wymaga katalizatora (kwasu mineralnego) i przebiega trudniej niż z kwasami karboksylowymi. Ma ona małe znaczenie praktyczne.



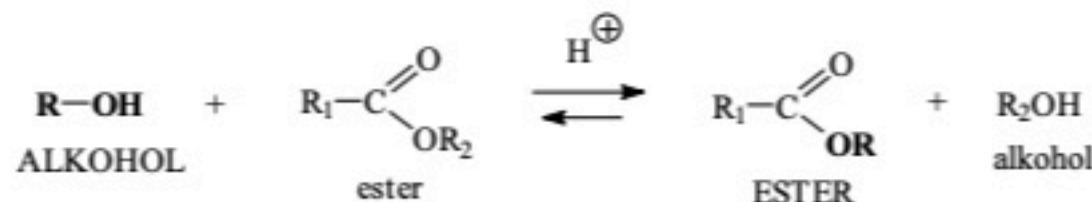
3e Reakcja z nitrylami

Reakcja z nitrylami przebiega bardzo powoli. Przeprowadza się ją ogrzewając nitryl z alkoholem nasyconym bezwodnym chlorowodorem. W wyniku tej reakcji tworzy się chlorowodorek iminoetheru, który następnie poddaje się hydrolizie prowadzącej do estru.

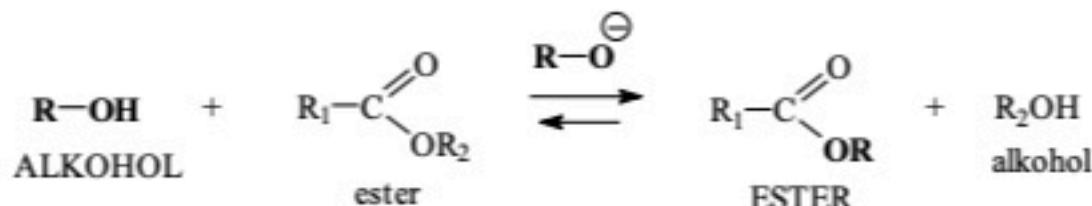


3f Reakcja z estrami (reakcja TRANSESTRYFIKACJI)

Reakcja transestryfikacji może przebiegać w warunkach kwasowych lub zasadowych. W pierwszym przypadku ogrzewa się ester z alkoholem w obecności katalitycznych ilości kwasu mineralnego



Reakcja transestryfikacji może być także katalizowana jonami alkoholanowymi

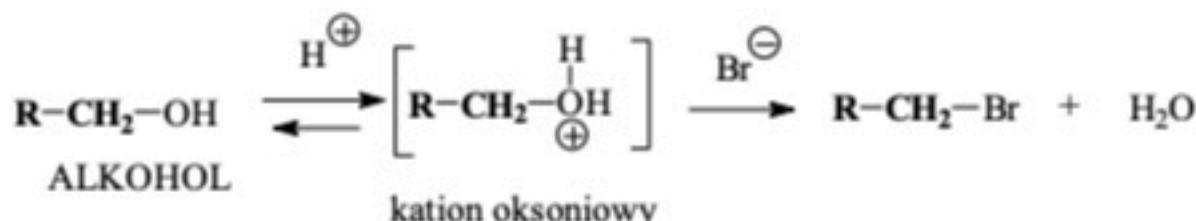


4. Reakcje z kwasami halogenowodorowymi (tworzenie halogenków alkilowych)

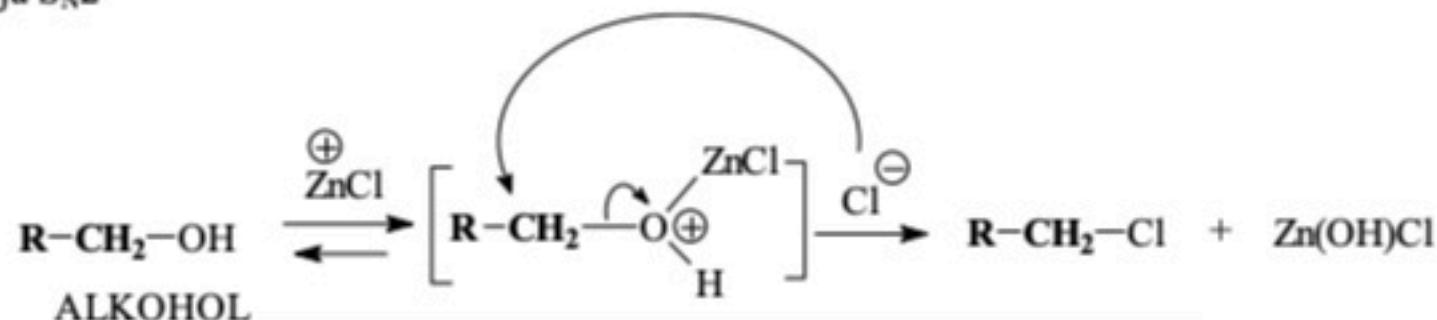
Alkohole reagują ze wszystkimi kwasami fluorowcowodorowymi dając odpowiednie halogenki. Szybkość tych reakcji zależy od rodzaju kwasu fluorowcowodorowego (szybkość wzrasta wraz z liczbą masową fluorowca) oraz od rzędowości alkoholu (szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem rzędowości)



- a) Alkohole I-rzędowe reagują łatwo jedynie z kwasami: bromowodorowym i jodowodorowym. W trakcie reakcji grupa OH ulega najpierw protonowaniu (w wyniku czego obniża się zasadowość grupy odchodzącej) a następnie utworzony kation oksoniowy ulega reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$ z anionem halogenkowym.



Reakcja z kwasem chlorowodorowym jest powolna i wymaga katalizatora (stosuje się chlorek cynku). Chlorek cynku tworzy najpierw związek addycyjny z alkoholem (czynnikiem atakującym jest tu prawdopodobnie solwatowany trzema cząsteczkami wody kation $ZnCl^+$, w którym jedna cząsteczka wody zostaje wymieniona na bardziej nukleofilową cząsteczkę alkoholu), a następnie przebiega reakcja S_N2



W reakcji alkoholi z roztworem $ZnCl_2$ w kwasie solnym można odróżnić ich rzędowość. Jest to tzw. **próba LUCASA**. Po dodaniu do alkoholu roztworu $ZnCl_2/HCl$ roztwór staje się początkowo klarowny i w trakcie reakcji wytrąca się nierozpuszczalny w wodzie chlorek alkilu. Alkohole III-rzędowe dają zmętnienie na zimno niemal natychmiastowo, alkohole II-rzędowe – także na zimno – po kilku minutach, natomiast alkohole I-rzędowe – dopiero po podgrzaniu.

- b) Alkohole II i III-rzędowe reagują z kwasem chlorowodorowym bez katalizatora. (Przykładowo: chlorek t-butylu otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością poprzez kilkunastominutowe wytrząsanie t-butanolu z kwasem chlorowodorowym w rozdzielaczu.)

Reakcje te biegą one wg mechanizmu jednocząsteczkowego S_N1 . w przypadku alkoholi III-rzędowych, allilowych i benzylowych. Alkohole II-rzędowe reagują wg mechanizmu mieszanego: S_N2 i S_N1 z przewagą mechanizmu S_N2 . Alkohole I-rzędowe reagują wg mechanizmu S_N2

UWAGA! W reakcjach tych nie można otrzymać czystego optycznie halogenku z optycznie czynnego alkoholu (z uwagi na całkowity lub częściowy przebieg tych reakcji wg mechanizmu S_N1). Pozwalają na to reakcje wymienione w punkcie 9.

5. Reakcje z chlorkiem tionylu (SOCl_2)

Alkohole reagują łatwo z chlorkiem tionylu w stereospecyficznej reakcji substytucji wewnętrzcząsteczkowej (połączonej z eliminacją ditlenku siarki) w tworzącym się przejściowo estrze kwasu chlorosiarkowego(IV) (reakcja **S_Ni**). Reakcja przebiega z retencją konfiguracji.

Etap I

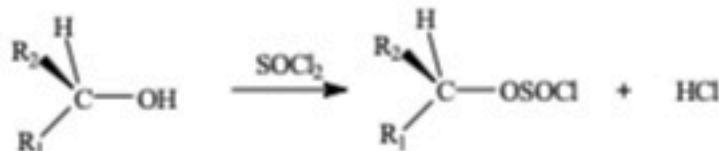


Etap II



Reakcja ta przebiega szybko i jest bardzo dogodna z praktycznego punktu widzenia, gdyż oprócz halogenku tworzą się w niej jedynie produkty gazowe. Jej modyfikacją jest reakcja z dodatkiem pirydyny, która przebiega z inwersją konfiguracji (reakcja **S_N2** - patrz rozdział 5.2). Jej mechanizm jest następujący:

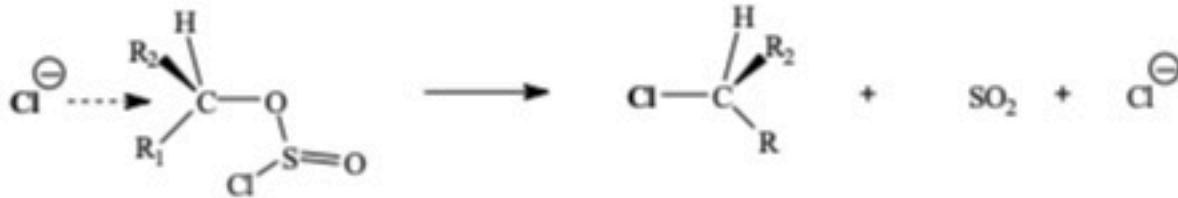
Etap I



Etap II



Etap III



Reakcje z halogenkami fosforu (PCl_3 i PBr_3)

Alkohole reagują z trichlorkiem i tribromkiem fosforu dając odpowiedni halogenek i kwas fosforowy. Jakkolwiek reakcja przebiega równie szybko jak reakcja z chlorkiem tonylu to jednak jest mniej dogodna z praktycznego punktu widzenia ze względu na konieczność oddzielania tworzącego się w toku reakcji kwasu fosforowego.



6. Reakcje z bromem lub jodem w obecności fosforu

Modyfikacją powyższej reakcji jest zastosowanie - zamiast halogenku fosforu - jodu (lub bromu) i czerwonego fosforu. Przyjmuje się, że halogenek fosforu tworzy się *in situ* i reaguje z alkoholem wg podanego w punkcie 6 równania reakcji. Reakcja z zastosowaniem jodu pozwala na otrzymywanie jodków alkilowych z bardzo wysokimi wydajnościami.



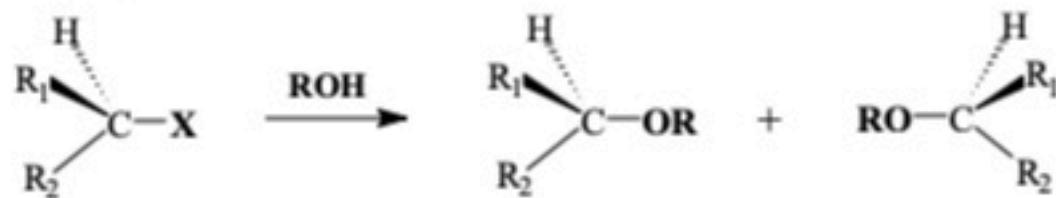
7. Tworzenie ETERÓW (w reakcji alkoholi lub alkoholanów z fluorowcopochodnymi)

8a) **Etery dialkilowe** można otrzymywać w reakcji pierwszorzędowych fluorowcopochodnych z ALKOHOLANAMI. Jest to **reakcja Williamsona**.



Obie reakcje są reakcjami **substytucji Sn2**.

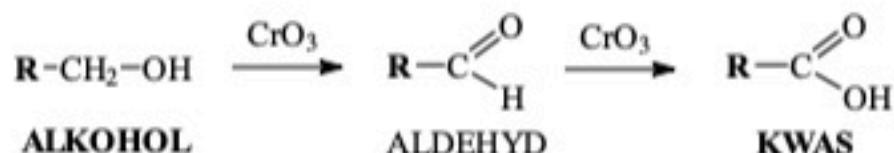
- 1b) **Etery dialkilowe** otrzymuje się także w reakcji drugo- i trzeciorzędowych fluorowcopochodnych oraz pierwszorzędowych fluorowcopochodnych typu allilowego lub benzylowego z ALKOHOLAMI. Jest to niestereospecyficzna **substytucja Sn1**



Analogiczna reakcja z fenolami nie przebiega z uwagi na znacznie mniejszą nukleofilowość fenoli w porównaniu z alkoholami.

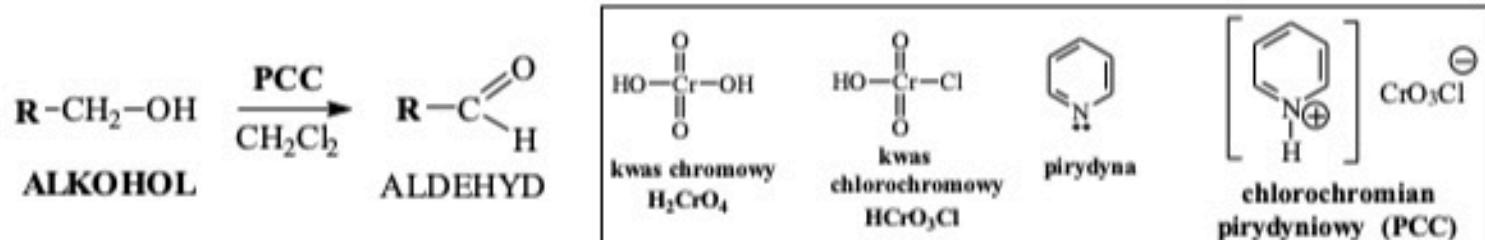
9. Utlenianie

Alkohole I-rzędowe ulegają łatwo utlenieniu pod wpływem typowych środków utleniających (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, CrO₃, H₂O₂). Produktem reakcji utlenienia jest początkowo ALDEHYD, jednak związek ten w środowisku wodnym ulega utlenieniu jeszcze łatwiej niż wyjściowy alkohol i ostatecznym produktem tej reakcji jest KWAS KARBOKSYLOWY

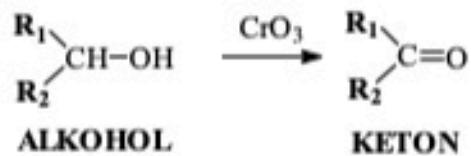


Reakcję tę (prowadziła przy użyciu typowych utleniaczy) można zatrzymać na stadium tworzenia aldehydu jedynie wtedy, gdy możliwe jest usuwanie tego produktu z mieszaniny reakcyjnej (np. drogą destylacji)

W wyniku dokładnego zbadania mechanizmu reakcji utleniania alkoholi za pomocą chromianów i dichromianów opracowano metody (utleniacze + warunki) pozwalające na efektywne utlenianie alkoholi I-rzędowych do aldehydów. Popularnie stosowanym utleniaczem jest tu chlorochromian pirydyniowy – PCC (ang. *pyridinium chlorochromate*), zwany doczynnikiem Corey'a



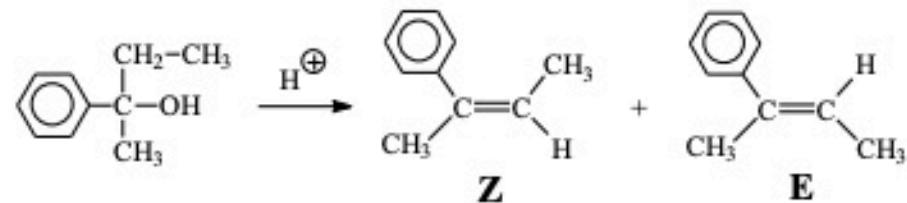
Alkohole II-rzędowe także łatwo ulegają utlenieniu pod wpływem typowych środków utleniających. Produktem reakcji jest tu KETON, który nie ulega już dalszemu utlenieniu



Alkohole III-rzędowe NIE ULEGAJĄ UTLENIANIU

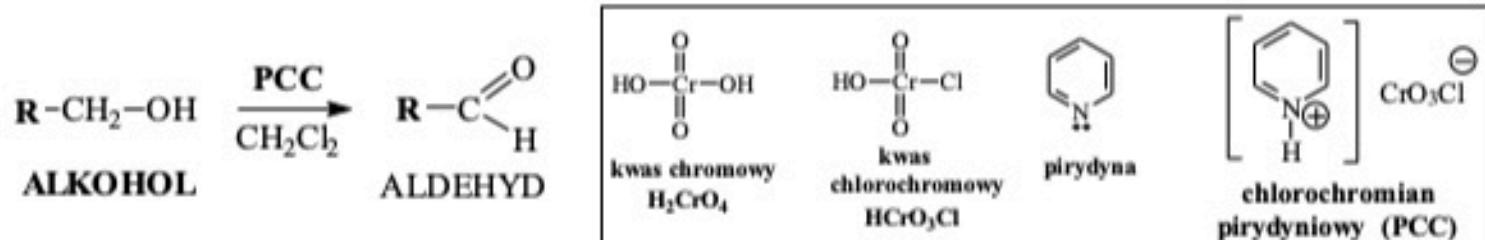
11. Reakcja DEHYDRATACJI

Alkohole posiadające atomy wodoru przy węglu α ulegają pod wpływem kwasów procesowi DEHYDRATACJI do ALKENÓW. Reakcja ta przebiega wg mechanizmu E-1, zgodnie z regułą Zajcewa a jej szybkość zależy od rzędowości alkoholu. Alkohole III-rzędowe ulegają eliminacji najłatwiej (w łagodnych warunkach), natomiast alkohole I-rzędowe – dopiero w wysokiej temperaturze (w wyniku ogrzewania z kwasem siarkowym)

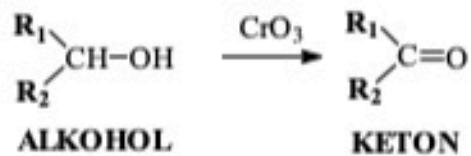


Sklonność alkoholi do ulegania reakcji dehydratacji:

III rz > II rz > I rz



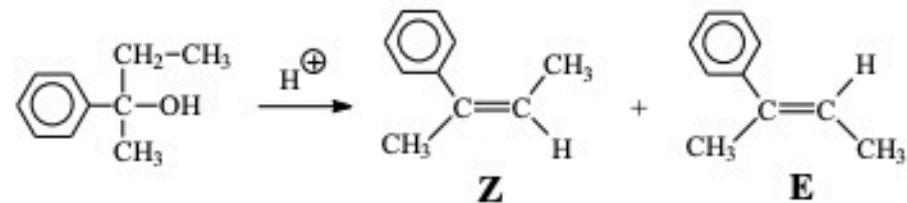
Alkohole II-rzędowe także łatwo ulegają utlenieniu pod wpływem typowych środków utleniających. Produktem reakcji jest tu KETON, który nie ulega już dalszemu utlenieniu



Alkohole III-rzędowe NIE ULEGAJĄ UTLENIANIU

11. Reakcja DEHYDRATACJI

Alkohole posiadające atomy wodoru przy węglu α ulegają pod wpływem kwasów procesowi DEHYDRATACJI do ALKENÓW. Reakcja ta przebiega wg mechanizmu E-1, zgodnie z regułą Zajcewa a jej szybkość zależy od rzędowości alkoholu. Alkohole III-rzędowe ulegają eliminacji najłatwiej (w łagodnych warunkach), natomiast alkohole I-rzędowe – dopiero w wysokiej temperaturze (w wyniku ogrzewania z kwasem siarkowym)

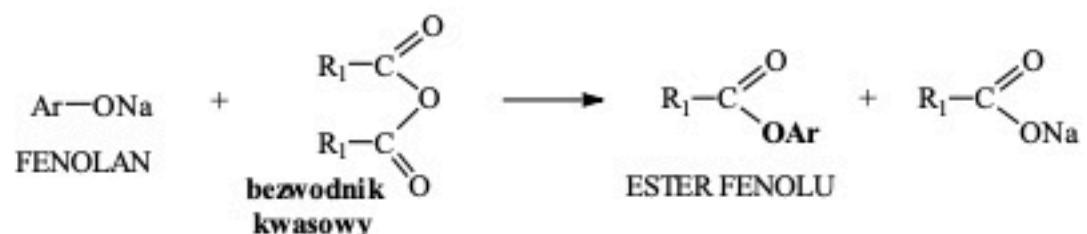


Sklonność alkoholi do ulegania reakcji dehydratacji:

III rz > II rz > I rz

3c Reakcja z bezwodnikami kwasowymi

W reakcji fenolanów z bezwodnikami tworzy się ester fenolu i sól kwasu karboksylowego



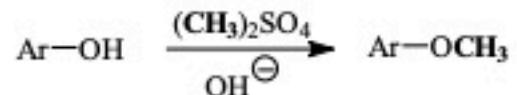
4. Reakcje z kwasami halogenowodorowymi, chlorkiem tionylu, halogenkami fosforu oraz z bromem lub jodem w obecności fosforu nie przebiegają, z powodu bardzo niskiej zasadowości fenoli (fenole nie ulegają protonowaniu).

5. Tworzenie ETERÓW (w reakcji fenolanów z fluorowcopochodnymi)

8a) Etery alkilowo-arylowe można otrzymać w reakcji **pierwszo- i drugorzędowych** fluorowcopochodnych z FENOLANAMI



8b) Etyry metylowe można otrzymywać w reakcji fenoli z siarczanem dimetylu w środowisku zasadowym.

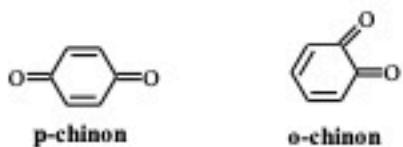


8c) Etyry metylowo-arylowe można także otrzymywać w reakcji fenoli z DIAZOMETANEM



6. Utlenianie

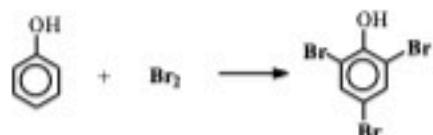
Fenole ulegają stosunkowo łatwo utlenieniu do chinonów,



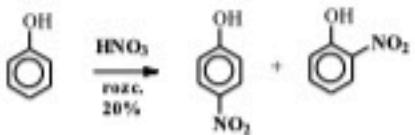
które z kolei ulegają dalszym reakcjom z utworzeniem związków polimerycznych. Fenole przechowywane przy dostępie tlenu szybko ciemnieją i przed użyciem do reakcji wymagają oczyszczania.

7. Reakcje substytucji elektrofilowej

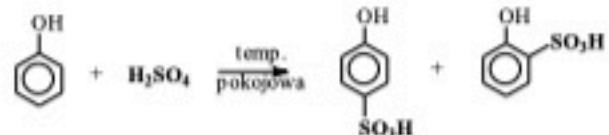
7a. Reakcja z FLUOROWCAMI (chlorem lub bromem) **PRZEBIEGA BARDZO LATWO** szybko, bez udziału kwasu Lewisa (Fe, FeCl₃, AlCl₃ itp) a z wodą bromową przebiega **od razu w trzy pozycje** (podstawienie zachodzi w dwie pozycje *ortho* i w jedną pozycję *para*)



7b. Reakcja NITROWANIA – reakcja z rozcieńczonym kwasem azotowym (**20%**). Tworzą się dwa produkty. Reakcja przebiega z małą wydajnością ze względu na uboczny proces utleniania fenolu przez kwas azotowy



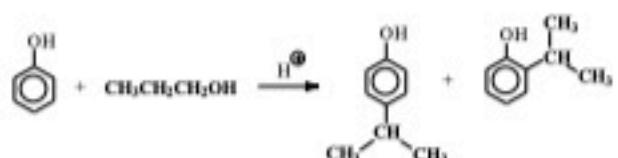
7c. Reakcja SULFONOWANIA – w zależności od temperatury reakcji można uzyskać przewagę produktu *ortho* (niska temp.) lub *para* (wyższa temp.)



7d. Reakcje ALKILOWANIA – mogą być prowadzona DWOMA metodami:

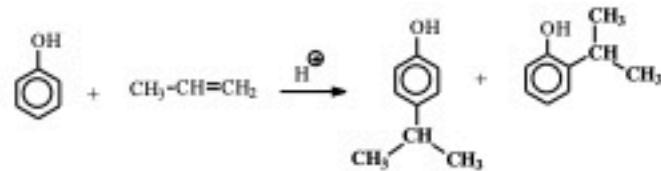
I. Reakcja Friedla-Craftsa – stosuje się rzadko, ponieważ fenol reaguje z chlorkiem glinu tworząc sól.

II. Reakcja z ALKOHOŁAMI w środowisku kwaśnym



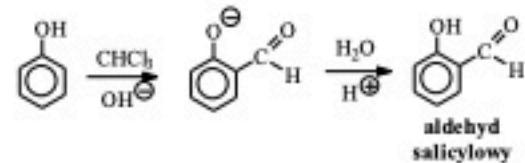


III. Reakcja z ALKENAMI w środowisku kwaśnym.

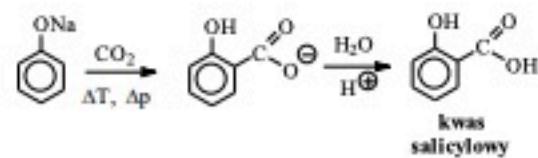


7e. Reakcje z efektem kierującym „orto”:

I. Reakcja Reimera-Tiemanna – otrzymywanie hydroksyaldehydów aromatycznych

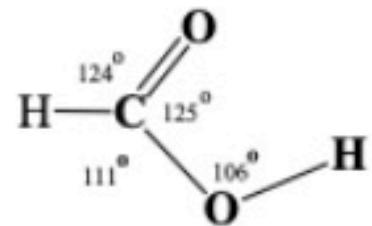


II. Reakcja Kolbego – otrzymywanie kwasów

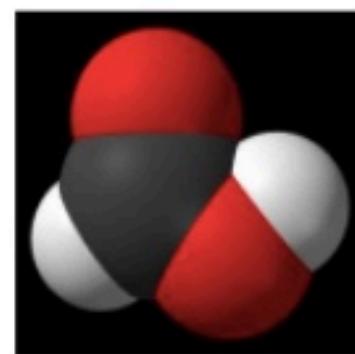
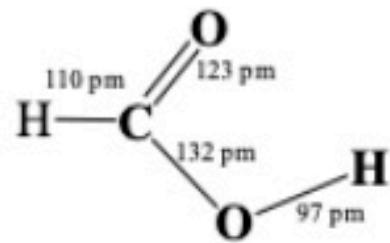


GRUPA KARBOKSYLOWA - budowa płaska

Kąty między wiązaniem

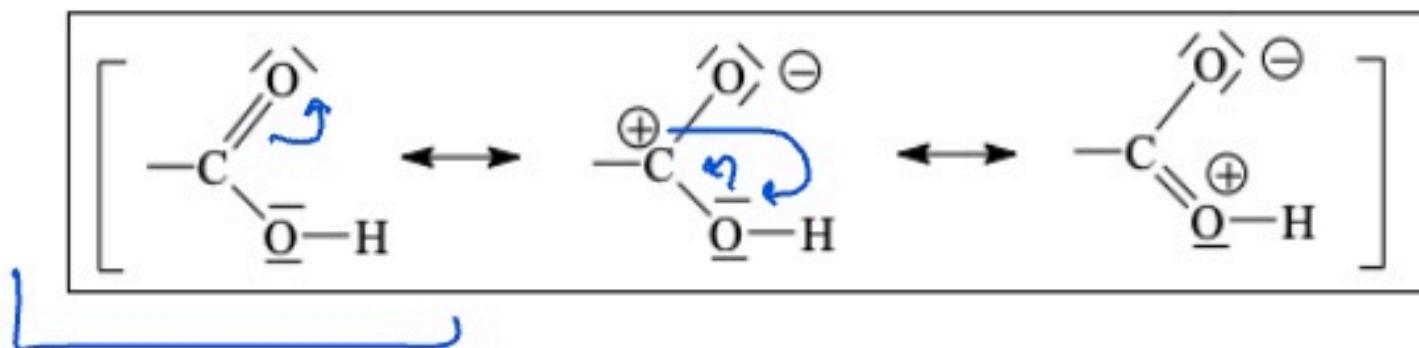


Długości wiązań



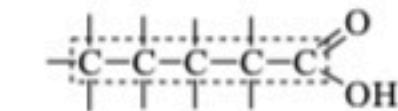
Długości wiązań: C–O i C=O świadczą o występowaniu sprzężenia (w alkoholach długość wiązania C–O wynosi 143 pm natomiast długość wiązania C=O w ketonach wynosi 120 pm)

Budowa MEZOMERYCZNA – sprzężenie p - π

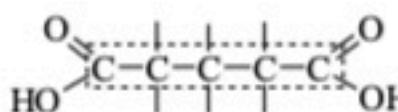


I system nazewnictwa

(szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy zawiera atom węgla grupy karboksylowej). Do nazwy węglowodoru odpowiadającego szkieletowi węglowemu dodaje się końówkę **-owy** lub **-odiowy**



Kwas **owy**
nazwa węglowodoru

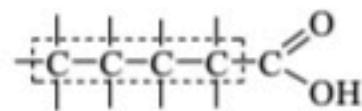


Kwas **odiowy**
nazwa węglowodoru

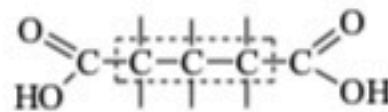
grupy karboksylowe MUSZĄ być usytuowane na końcach łańcucha

II system nazewnictwa

(szkielet węglowy odpowiadający podstawie nazwy nie zawiera atomu węgla grupy karboksylowej). Do nazwy węglowodoru odpowiadającego szkieletowi węglowemu dodaje się końówkę **-okarboksylowy**, **-odikarboksylowy**, ... itd. oraz lokanty grup karboksylowych

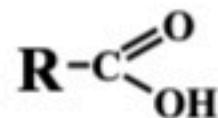


lokant
▼
Kwas **-o-□-karboksylowy**
nazwa węglowodoru

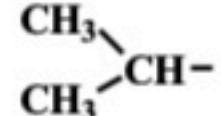


lokanty
▼
Kwas **-o-□-di karboksylowy**
nazwa węglowodoru

grupy karboksylowe NIE MUSZĄ być usytuowane na końcach łańcucha

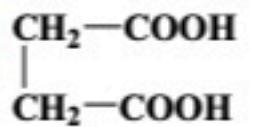
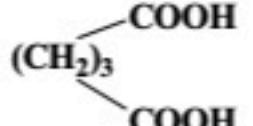
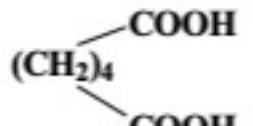
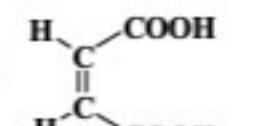
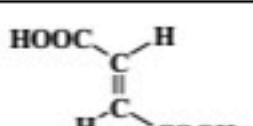
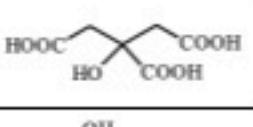
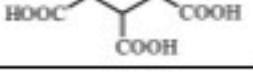


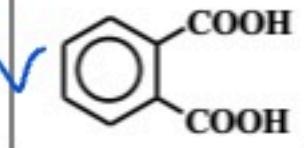
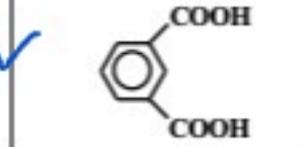
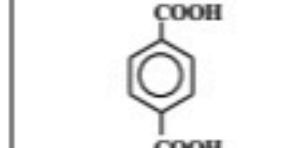
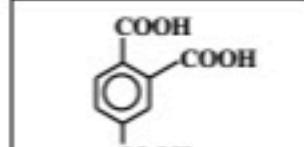
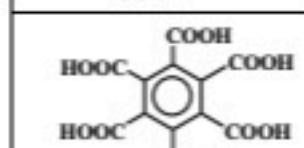
Kwasy monokarboksylowe

R	I SYSTEM NAZEWNICTWA	II SYSTEM NAZEWNICTWA	Nazwa ZWYCZAJOWA
H-	Kwas metanowy	-	Kwas MRÓWKOWY
CH ₃ -	Kwas etanowy	Kwas metanokarboksylowy	Kwas OCTOWY
C ₂ H ₅ -	Kwas propanowy	Kwas etanokarboksylowy	Kwas PROPIONOWY
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Kwas butanowy	Kwas propano-1-karboksylowy	Kwas MASLOWY
	Kwas 2-metylopropanowy	Kwas propano-2-karboksylowy	Kwas IZOMASLOWY
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Kwas pentanowy	Kwas butano-1-karboksylowy	Kwas WALERIANOWY

		Kwas 2-metylopropanowy	Kwas propano-2-karboksylowy	Kwas IZOMASLOWY
		Kwas pentanowy	Kwas butano-1-karboksylowy	Kwas WALERIANOWY
		-	Kwas cyklopantanokarboksylowy	-
		-	Kwas benzenokarboksylowy	Kwas BENZOESOWY
		-	Kwas 4-metylobenzeno-1-karbo-ksylowy	Kwas p-TOLUILOWY
		-	Kwas naftaleno-2-karboksylowy	Kwas 2-NAFTOESOWY
		Kwas prop-2-enowy	Kwas etenokarboksylowy	Kwas AKRYLOWY
		Kwas but-3-enowy	Kwas prop-2-enokarboksylowy	Kwas IZOKROTONOWY

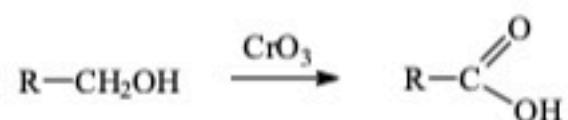
Kwasy wielokarboksylowe

	I SYSTEM NAZEWNICTWA	II SYSTEM NAZEWNICTWA	Nazwa ZWYCZAJOWA
✓ HOOC-COOH	Kwas etanodiowy	-	Kwas SZCZAWIOWY
✓ HOOCCH ₂ COOH	Kwas propanodiowy	Kwas metanodikarboksylowy	Kwas MALONOWY
✓ 	Kwas butanodiowy	Kwas etano-1,2-dikarboksylowy	Kwas BURSZTYNOWY
	Kwas pentanodiowy	Kwas propano-1,3-dikarboksylowy	Kwas GLUTAROWY
	Kwas heksanodiowy	Kwas butano-1,4-dikarboksylowy	Kwas ADYPINOWY
✓ 	Kwas (Z)-but-2-enodiowy	Kwas (Z)-eteno-1,2-dikarboksylowy	Kwas MALEINOWY
✓ 	Kwas (E)-but-2-enodiowy	Kwas (E)-eteno-1,2-dikarboksylowy	Kwas FUMAROWY
✓ 	Kwas 3-hydroksy-3-karboksypentanodiowy	Kwas 2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylowy	Kwas CYTRYNOWY
✓ 	Kwas 2-hydroksy-3-karboksypentanodiowy	Kwas 1-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylowy	Kwas IZOCYTRYNOWY

	-	Kwas benzeno-1,2-dikarboksylowy	Kwas FTALOWY
	-	Kwas benzeno-1,3-dikarboksylowy	Kwas IZOFATALOWY
	-	Kwas benzeno-1,4-dikarboksylowy	Kwas TEREFTALOWY
	-	Kwas benzeno-1,2,4-trikarboksylowy	Kwas TRÓJMELITOWY
	-	Kwas benzeno-1,2,3,4,5,6-heksakarboksylowy	Kwas MELITOWY

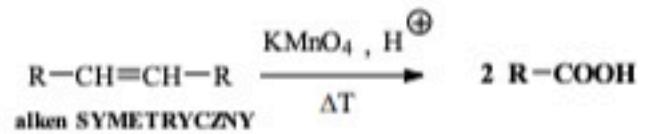
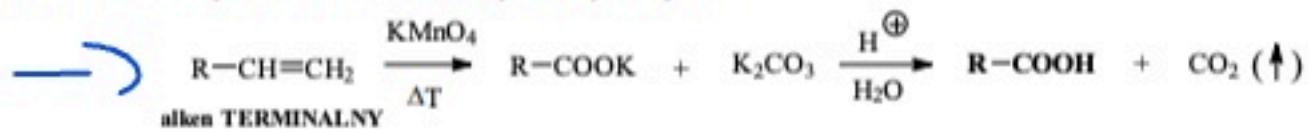
1. Utlenianie alkoholi I-rzędowych

Utlenianie alkoholi I-rzędowych za pomocą typowych utleniaczy (CrO_3 , KMnO_4 , itp.) prowadzi do powstawania kwasów karboksylowych (w pierwszym etapie tworzą się aldehydy, jednakże utleniają się one znacznie łatwiej niż same alkohole).



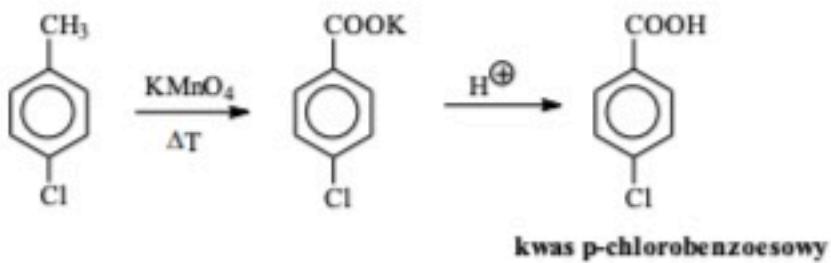
2. Utlenianie alkenów

W wyniku utleniania (za pomocą KMnO_4 na gorąco) alkenu zawierającego jedną grupę węglowodorową przy węglu sp^2 (oraz atom wodoru przy tym samym atomie węgla) tworzy się kwas karboksylowy (gdy utlenianie przebiega w środowisku kwaśnym) lub sól kwasu karboksylowego (gdy utlenianie przebiega w środowisku alkalicznym). W praktyce reakcję tę stosuje się do utleniania alkenów terminalnych lub alkenów symetrycznych.

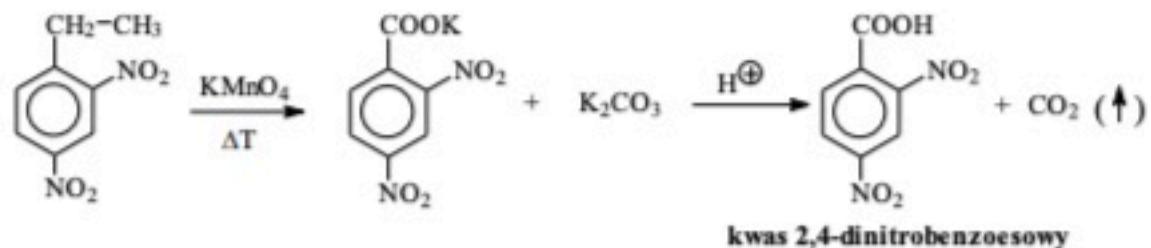


3. Utlenianie alkiloarenów

W trakcie reakcji utleniania alkiloarenów za pomocą KMnO_4 na gorąco następuje rozpad wiązania między atomami węgla α i β . Reakcja ta ma szczególne zastosowanie do otrzymywania podstawionych kwasów.



kwas p-chlorobenzoesowy

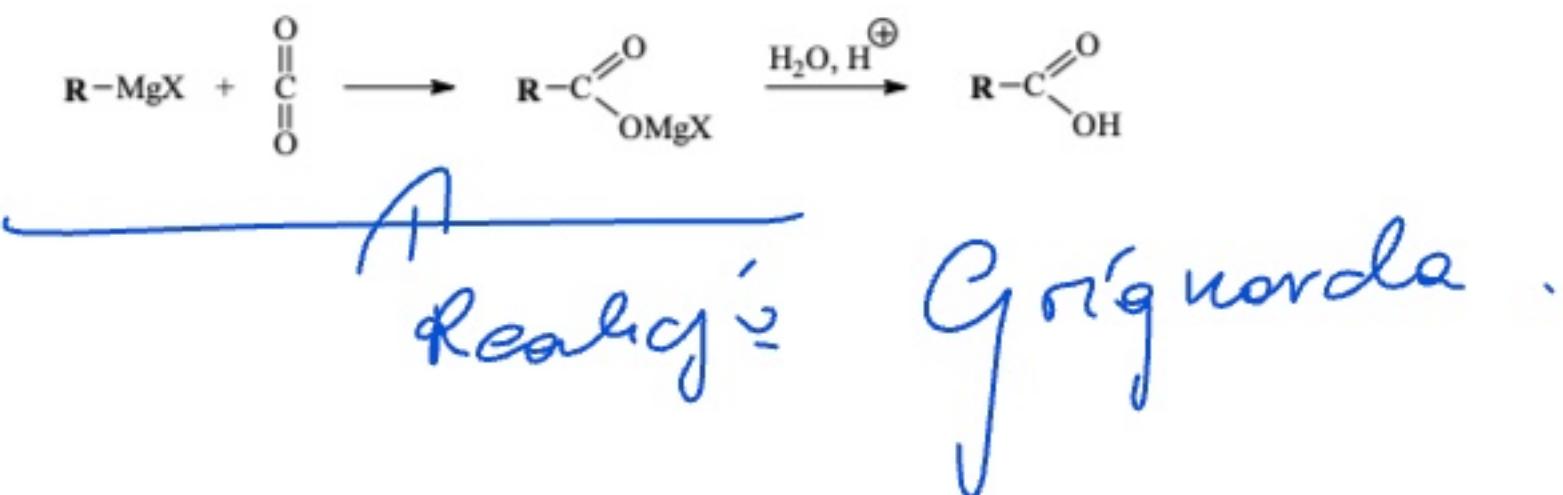


kwas 2,4-dinitrobenzoesowy

kwas 2,4-dinitrobenzoesowy

4. Ze związków magnezo- i litoorganicznych oraz CO₂

Bardzo ważną metodą jest synteza kwasów z fluorowcopochodnych poprzez związkę magnezo- lub litoorganiczną. Jest to metoda uniwersalna i kwas otrzymuje się tu z wysoką wydajnością. Szkielet węglowy fluorowcopochodnej ulega tu wydłużeniu o jeden atom węgla.



5. Hydroliza pochodnych kwasów

Wszystkie pochodne kwasów karboksylowych (chlorki, estry, amidy, bezwodniki, nitryle) ulegają hydrolizie w środowisku kwaśnym lub zasadowym dając odpowiednie kwasy. Praktyczne znaczenie w syntezie kwasów karboksylowych ma jednak tylko hydroliza **nitryli** i – w znacznie mniejszym stopniu – hydroliza **estrów naturalnych** (ponieważ chlorki, amidy i bezwodniki otrzymuje się na ogół z kwasów).

5a. Hydroliza NITRYLI – jest to ważna z praktycznego punktu widzenia metoda, ponieważ nitryle alifatyczne można otrzymać z **halogenków alkilowych** w wyniku substytucji S_N2 , natomiast nitryle aromatyczne – z **amin**, w wyniku reakcji soli diazoniovych z CuCN.

W środowisku kwaśnym. Hydroliza w środowisku kwaśnym przebiega POWOLI. Na ogół stosuje się tu stęż kwas siarkowy.

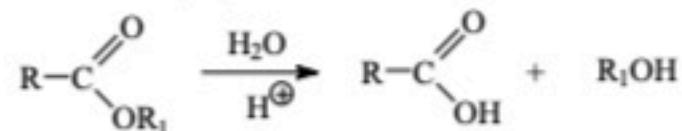


W środowisku zasadowym tworzy się sól kwasu oraz amoniak (aniony OH^- nie pełnią tu funkcji katalizatora, lecz reagują stochiometrycznie (w charakterze czynnika nukleofilowego atakującego atom węgla grupy cyjanowej).



5b. Hydroliza ESTRÓW – w przeciwnieństwie do hydrolizy nitryli przebiega szybko i z dobrą wydajnością zarówno w środowisku kwaśnym, jak i zasadowym.

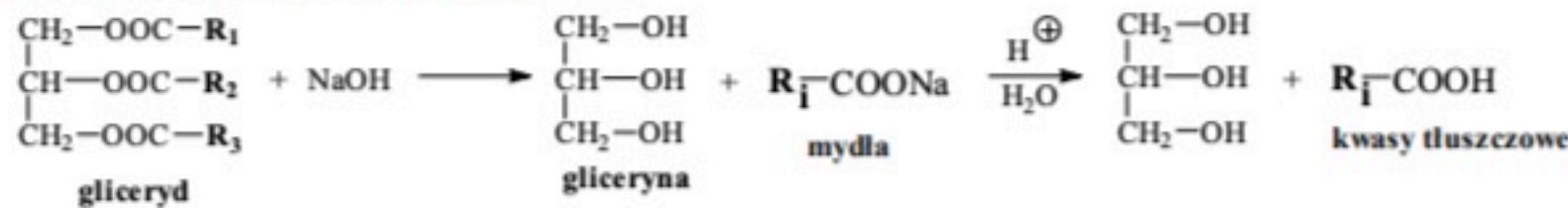
W środowisku kwaśnym. Hydroliza w środowisku kwaśnym przebiega z udziałem niewielkiej ilości mocnego kwasu mineralnego, który pełni tu rolę katalizatora. Jest to reakcja ODWROTNIA DO REAKCJI ESTRYFIKACJI i ma taki sam mechanizm (mechanizm reakcji estryfikacji napisany w kierunku odwrotnym)



W środowisku zasadowym W wyniku hydrolizy tworzy się sól kwasu oraz alkohol (podobnie, jak w przypadku nitryli, aniony OH^- nie pełnią tu funkcji katalizatora, lecz reagują stochiometrycznie).

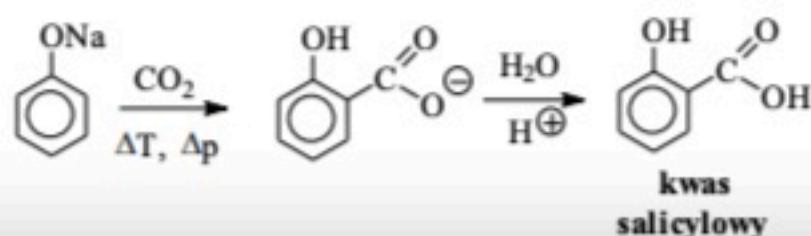


Przykładem praktycznego zastosowania tej reakcji jest **otrzymywanie kwasów tłuszczych z estrów gliceryny - glicerydów (tłuszców)**

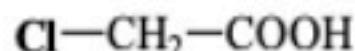


6. Reakcja Kolbego

Fenolany ulegają reakcji z CO_2 pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Jest to reakcja substytucji elektrofilowej, przy czym dominuje tu podstawienie w pozycję *orto* względem grupy hydroksylowej fenolu.

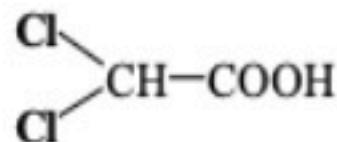


B. Wraz ze wzrostem liczby grup w pozycji α kwasowość znacząco wzrasta



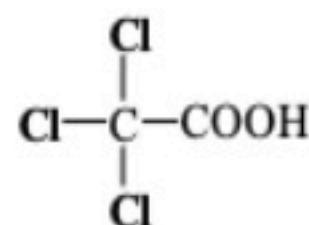
kwas chlorooctowy

$$\text{pK}_a = 2,85$$



kwas dichlorooctowy

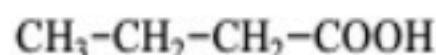
$$\text{pK}_a = 1,48$$



kwas trichlorooctowy

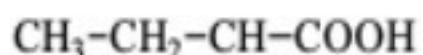
$$\text{pK}_a = 0,64$$

C. Wraz ze wzrostem odległości podstawnika od grupy COOH (podstawnik kolejno w pozycji α , β , γ , ... itd): wpływ podstawnika na kwasowość szybko maleje



kwas maslowy
(butanowy)

$$\text{pK}_a = 4,83$$



kwas α -chloromaslowy
(2-chlorobutanowy)

$$\text{pK}_a = 2,86$$



kwas β -chloromaslowy
(3-chlorobutanowy)

$$\text{pK}_a = 4,05$$



kwas γ -chloromaslowy
(4-chlorobutanowy)

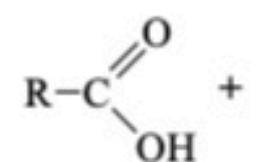
$$\text{pK}_a = 4,52$$

R-COOH

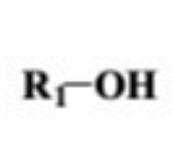
R-OH

R-COO-

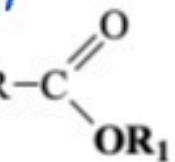
H₂O



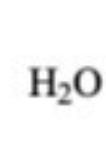
kwas



alkohol



ester

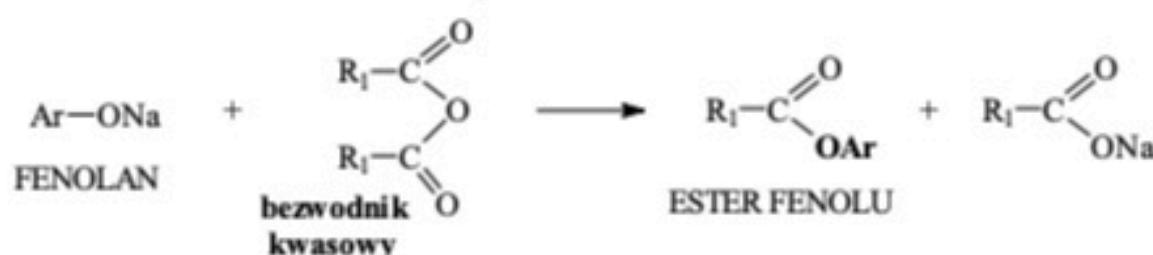
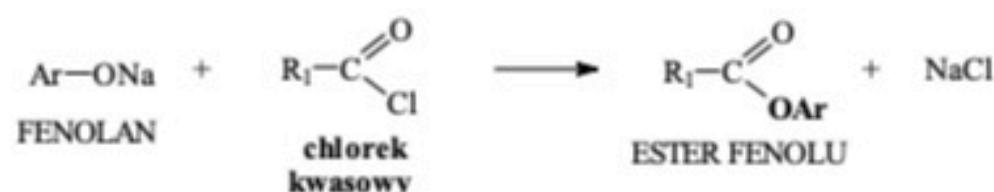


woda

Fischer.

stala równowagi reakcji : $K = \frac{[\text{ester}] [\text{woda}]}{[\text{alkohol}] [\text{kwas}]}$

Uwaga: Analogiczna reakcja estryfikacji KWASÓW z FENOLAMI przebiega na ogólnie BARDZO TRUDNO z powodu dużo mniejszej nukleofilowości atomu tlenu. Estry fenoli otrzymuje się z CHLORKÓW KWASOWYCH lub BEZWODNIKÓW (w reakcji z fenolanami).

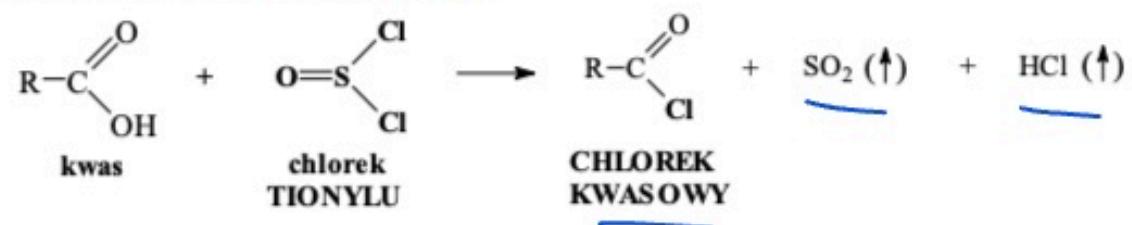


kwasowy

4a. Tworzenie CHLORKÓW KWASOWYCH.

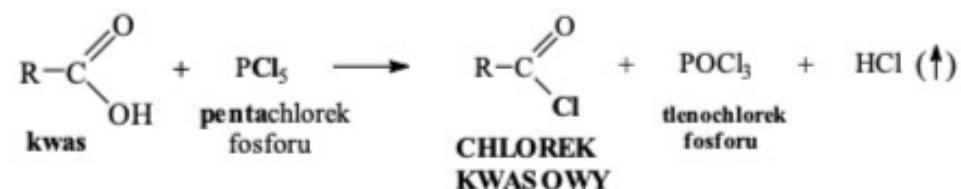
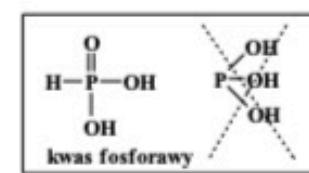
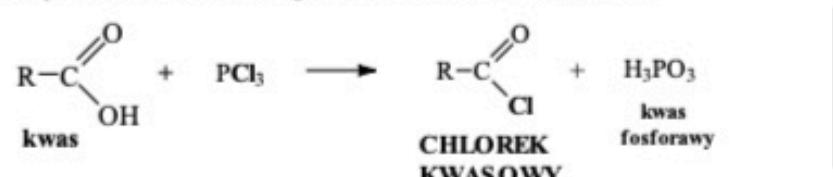
- Reakcja kwasów z CHLORKIEM TIONYLU. *Soda*

Kwasy alifatyczne i wiele kwasów aromatycznych łatwo reaguje z chlorkiem TIONYLU. W wyniku reakcji tworzy się CHLOREK KWASOWY.

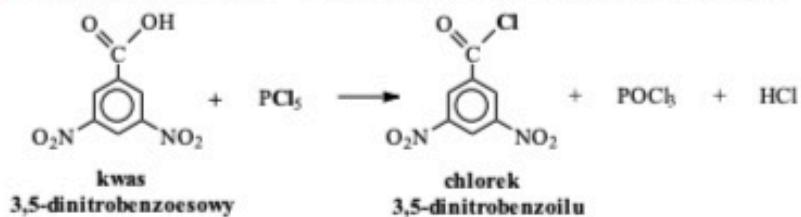


- #### - Reakcja kwasów z CHLORKAMI FOSFORU.

Kwasy reagują łatwo także z trichlorkiem i pentachlorkiem fosforu dając chlorek kwasowy. Jakkolwiek reakcje te przebiegają równie szybko jak reakcja z chlorkiem tionylu to jednak są mniej dogodne z praktycznego punktu widzenia ze względu na konieczność oddzielania tworzącego się w toku reakcji kwasu fosforowego lub tlenochlorku fosforu.

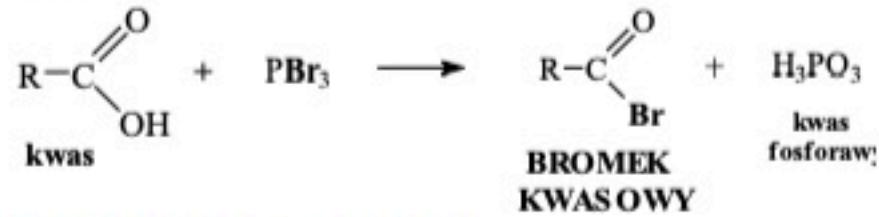


Reakcja z pentachlorkiem fosforu stosowana jest do otrzymywania chlorków tych kwasów aromatycznych, które trudno reagują z SOCl_2 - np. kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego



4b. Tworzenie BROMKÓW KWASOWYCH

Bromki kwasowe otrzymuje się z kwasów karboksylowych z PBr_3 (reakcja przebiega analogicznie, jak reakcja z PCl_3).



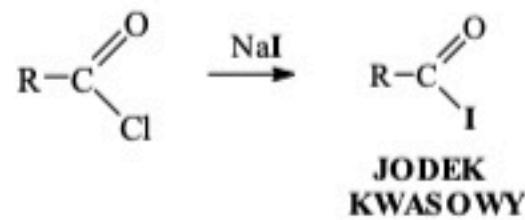
4c. Tworzenie FLUORKÓW KWASOWYCH

Fluorki kwasowe otrzymuje się z chlorków w reakcji wymiany. Na chlorek działa się np. fluorowodorem lub trifluorkiem antymonu.



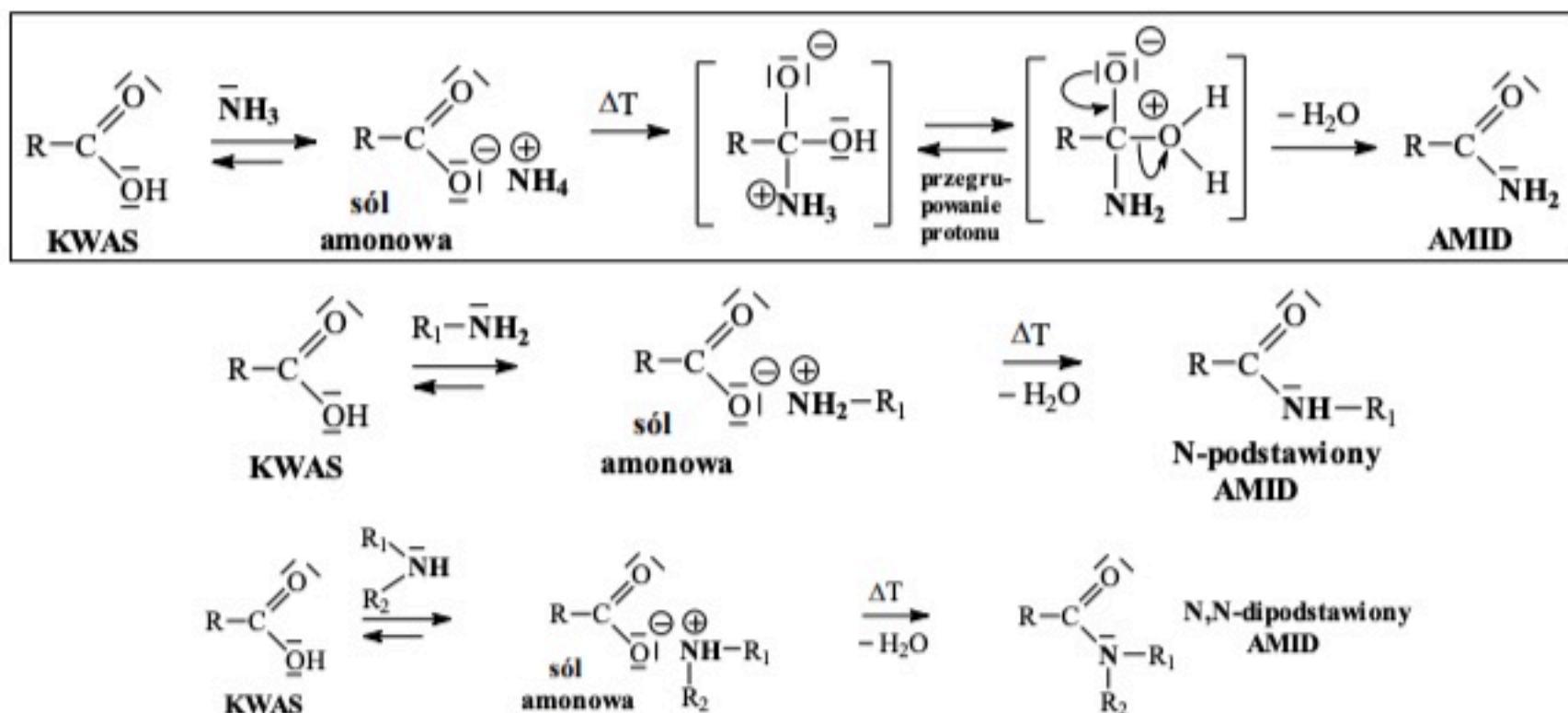
4d. Tworzenie JODKÓW KWASOWYCH

Jodki kwasowe – podobnie, jak fluorki – otrzymuje się z chlorków kwasowych w reakcjach wymiany z jodowodorem lub jodkami metali.



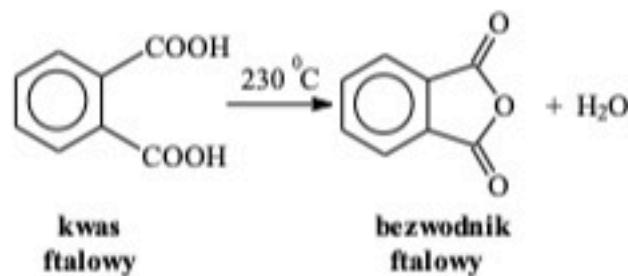
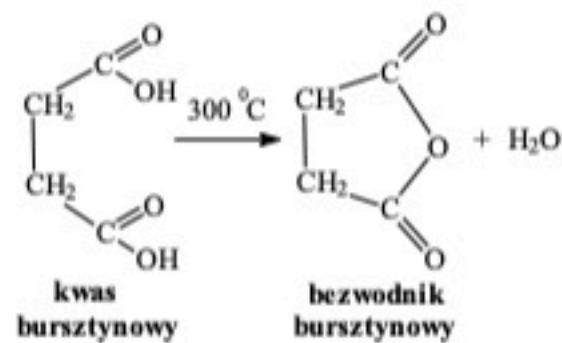
5. Reakcja z AMONIAKIEM i AMINAMI. Tworzenie AMIDÓW

Kwasy bardzo łatwo reagują z amoniakiem i aminami z utworzeniem SOLI amonowych (lub amoniowych). W wyniku ogrzewania tych soli w wysokiej temperaturze (najczęściej powyżej 150 °C) tworzą się AMIDY. Rzadko jednak otrzymuje się amidy tą metodą (bezpośrednio z kwasów), ponieważ reakcja ta przebiega wolno i wymaga usuwania wody ze środowiska reakcji (w celu przesunięcia stanu równowagi).



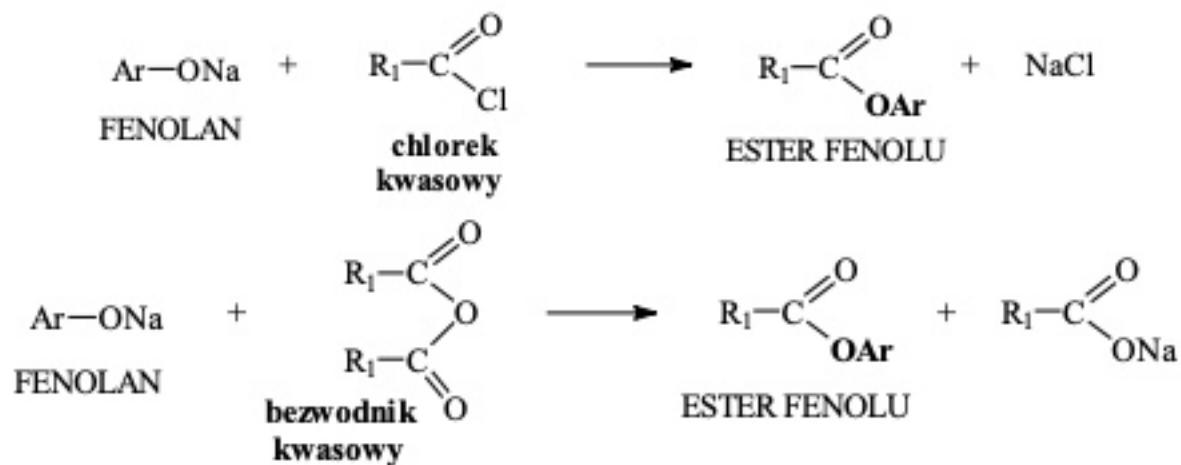
6. Reakcja DEHYDRATACJI. Tworzenie BEZWODNIKÓW

Kwasy monokarboksylowe nie ulegają na ogół dehydratacji do bezwodników pod wpływem ogrzewania. Łatwo przebiega jedynie dehydratacja niektórych kwasów dikarboksylowych – takich, których bezwodnik posiada pierścień pięcio- lub sześcioczłonowy. W ten sposób można otrzymać np. bezwodnik kwasu bursztynowego (butanodiowego) lub ftalowego.



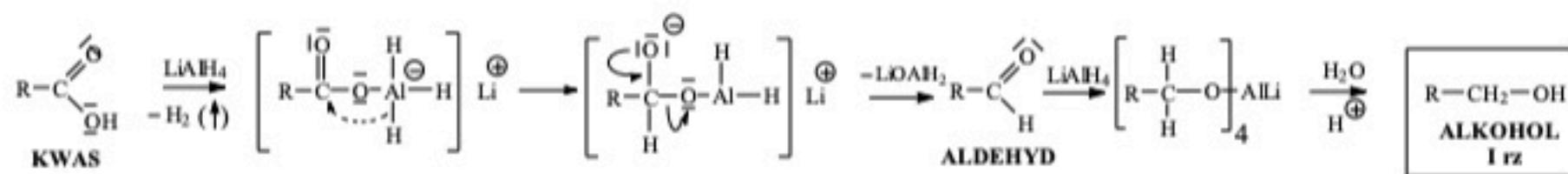
BEZWODNIKI otrzymuje się przede wszystkim z CHLORKÓW KWASOWYMCH. Niektóre bezwodniki (np. bezwodnik benzoësowy) można otrzymać także w reakcji kwasu z bezwodnikiem octowym. (jest to reakcja wymiany – z wyjściowego kwasu tworzy się bezwodnik, zaś z bezwodnika octowego – kwas octowy).

Uwaga: Analogiczna reakcja estryfikacji **KWASÓW** z **FENOLAMI** przebiega na ogół **BARDZO TRUDNO** z powodu dużo mniejszej nukleofilowości atomu tlenu. Estry fenoli otrzymuje się z CHLORKÓW KWASOWYCH lub BEZWODNIKÓW (w reakcji z fenolanami).



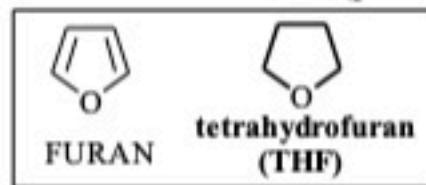
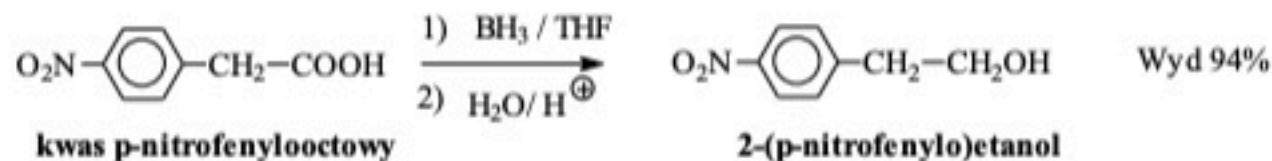
7. Redukcja KWASÓW. Tworzenie ALKOHOLI I-rzędowych

Kwasy monokarboksylowe **NIE ULEGAJĄ katalitycznej redukcji wodorem**. Można je zredukować do ALKOHOLI za pomocą LiAlH₄. Początkowo wydziela się wodor i tworzy się sól kwasu, która następnie ulega redukcji w sposób analogiczny do aldehydów i ketonów. Po hydrolizie utworzonej soli litowej otrzymuje się ALKOHOL I-rzędowy.



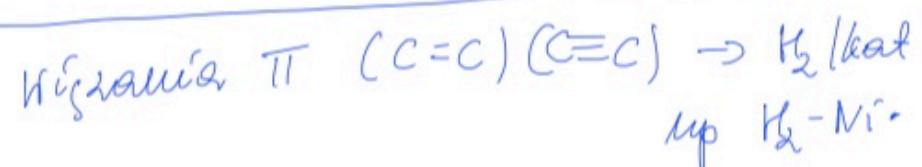
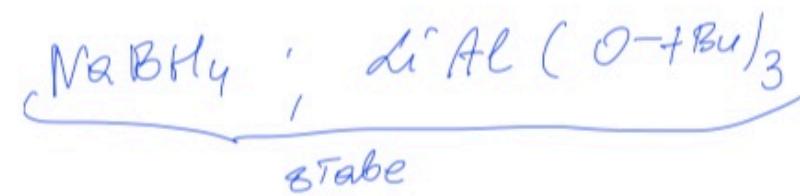
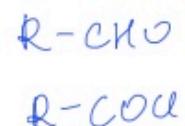
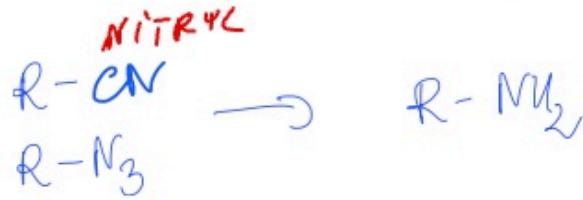
UWAGA! Analogiczna redukcja przy użyciu NaBH_4 NIE PRZEBIEGA!

Alternatywną metodą redukcji kwasów do alkoholi jest redukcja za pomocą BH_3 w roztworze tetrahydrofuranu (THF). Borowodór (boran) reaguje znacznie szybciej z grupą karboksylową niż z wieloma innymi grupami funkcyjnymi (np. nitrową), co umożliwia selektywną redukcję grupy karboksylowej.

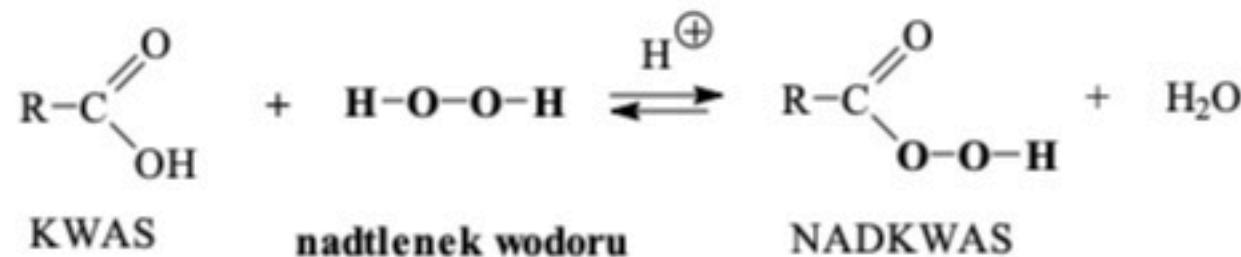


Reduktionen!

LiAlH₄, DIBAL (n-octanol, diisobutylaluminiumhydrid)
sehr reduzierend

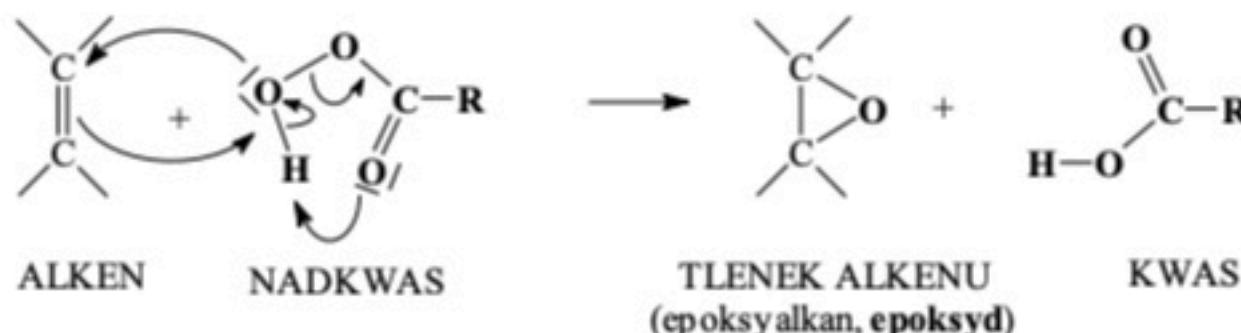


Kwasy karboksylowe można utleniać za pomocą NADTLENKU WODORU w obecności mocnego kwasu jako katalizatora. Produkty tej reakcji noszą nazwę **NADKWASÓW** i zawierają wiązanie mostkowe O–O. Dla kwasów alifatycznych stosuje się jako katalizator niewielką ilość kwasu siarkowego, natomiast w przypadku kwasów aromatycznych – kwas metanosulfonowy, który często pełni też rolę rozpuszczalnika.

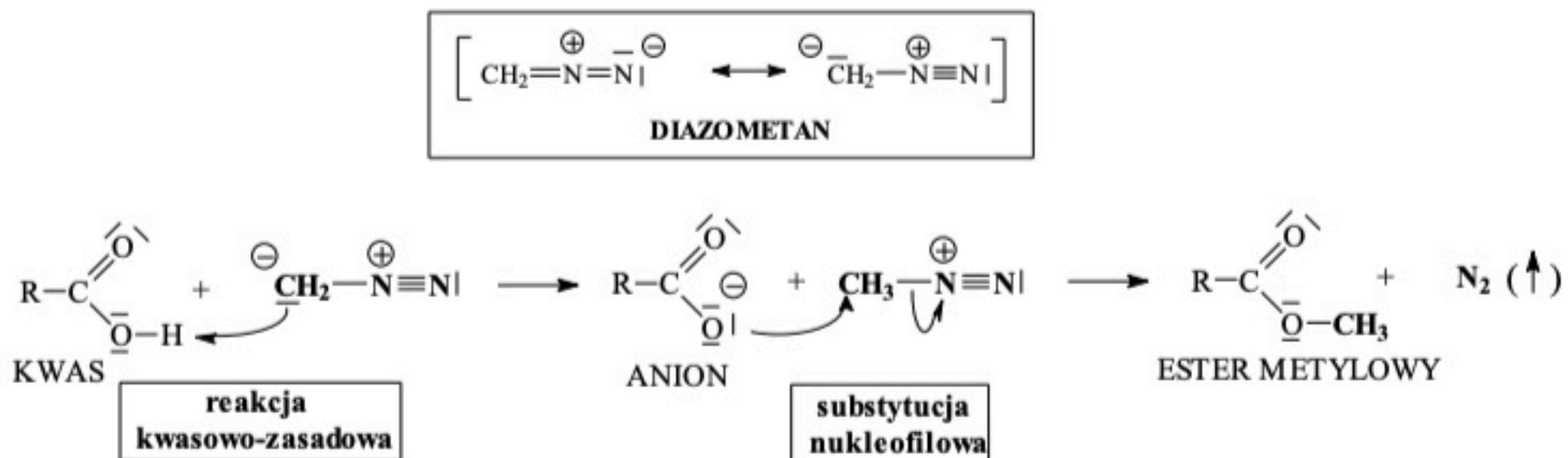


Tą metodą można otrzymać np. kwas NADOCTOWY lub kwas NADBENZOESOWY.

Mechanizm tej reakcji jest **podobny** do mechanizmu ESTRYFIKACJI. Reakcja jest odwracalna i równowagę przesuwa się na korzyść produktów usuwając powstającą w reakcji wodę. Uzyskiwane nadkwasy mają zastosowanie w syntezie organicznej jako utleniacze – m.in. do otrzymywania EPOKSYDÓW (w wyniku utleniania podwójnego wiązania).

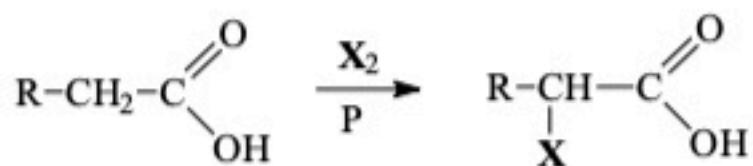


Kwasy – podobnie, jak fenole – reagują z diazometanem (CH_2N_2) tworząc estry metylowe. Reakcja przebiega szybko i z wysoką wydajnością. Jest to dogodna metoda otrzymywania estrów metylowych w sytuacji, gdy nie można stosować tańszych, tradycyjnych metod.

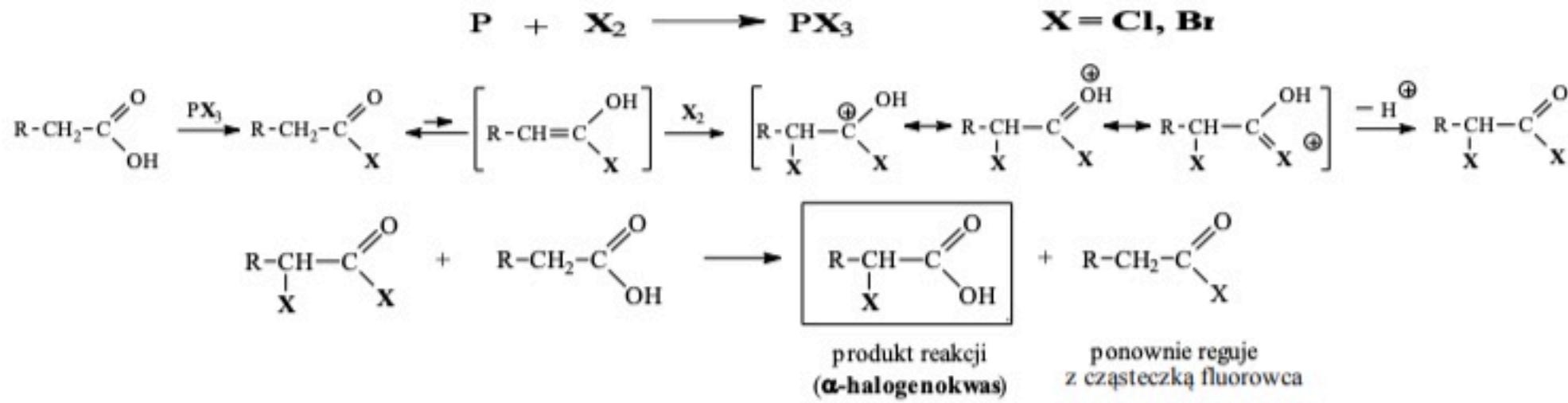


10a. Halogenowanie w łańcuchu bocznym w kwasach ALIFATYCZNYCH (reakcja Hell-Volharda-Zielńskiego).

Alifatyczne kwasy karboksylowe zawierające atomy wodoru przy węglu α reagują łatwo z chlorem lub bromem w obecności katalitycznych ilości fosforu tworzą chloro- lub bromopochodne, w których atom fluorowca znajduje się w łańcuchu w pozycji α .

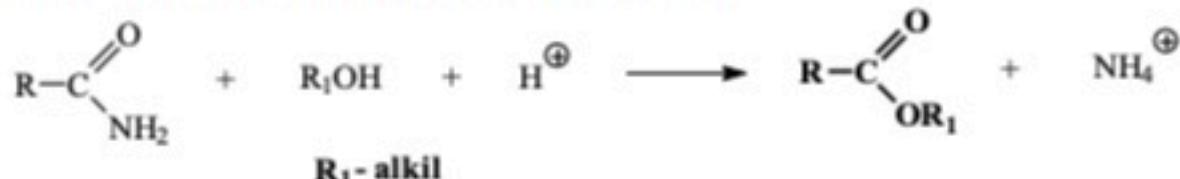


W przypadku nadmiaru fluorowca podstawiane są kolejne atomy wodoru w pozycji α . Podstawienie przy dalszych atomach węgla nie przebiega. W reakcji tej powstaje najpierw trihalogenek fosforu, który przeprowadza kwas w odpowiedni halogenek kwasowy. Forma enolowa tego halogenku przyłącza fluorowiec przechodząc w halogenek α -halogenokwasu, który z kolei reaguje z nieprzereagowanym wyjściowym kwasem, w wyniku czego powstaje **α -halogenokwas**.



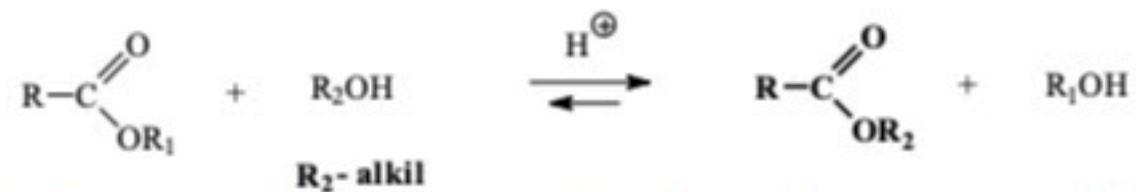
3. Reakcja AMIDÓW z alkoholami (*ALKOHOLIZA amidów*)

Reakcja przebiega w obecności mocnego kwasu mineralnego.



4. Reakcja ESTRÓW z alkoholami lub kwasami (*reakcja TRANSESTRYFIKACJI*)

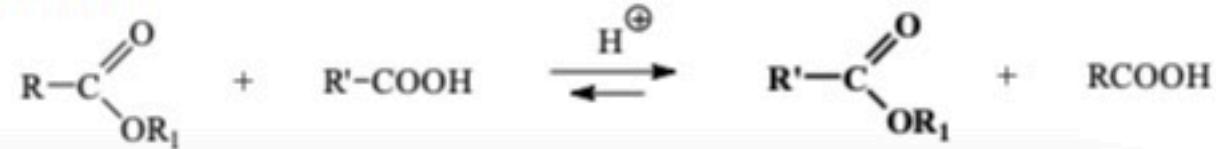
Reakcja estrów z ALKOHOLAMI ma analogiczny mechanizm do reakcji ESTRYFIKACJI i jest katalizowana poprzez dodatek mocnego kwasu mineralnego. Polega ona na wymianie grupy alkilowej w grupie estrowej.



Reakcja ta może przebiegać również w środowisku zasadowym (przy użyciu alkoholanów). Obydwie reakcje transestryfikacji są odwrotnie przemienne.

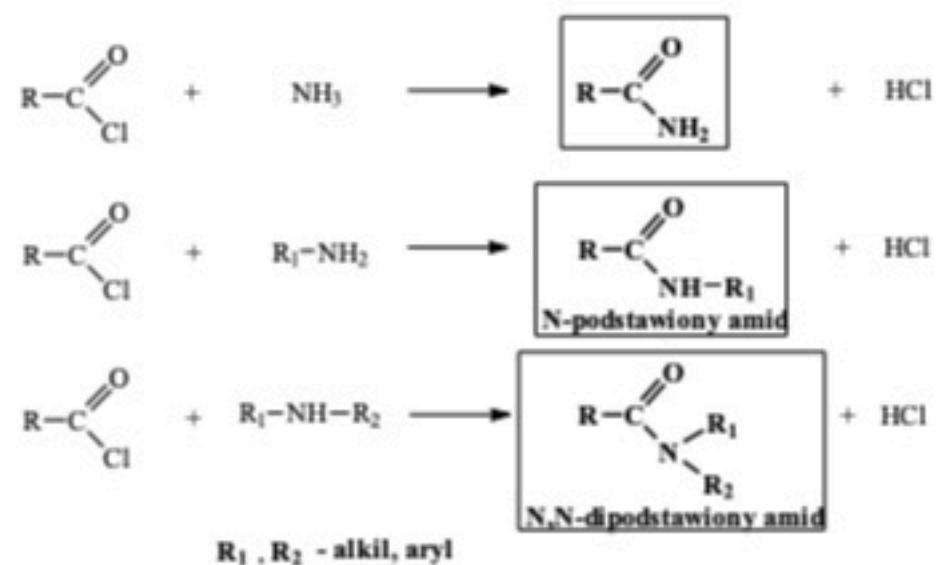


Transestryfikacja może również przebiegać z wymianą grupy acylowej. Polega ona na reakcji estrów z KWASAMI KARBOKSYLOWYMI wobec kwasu mineralnego.

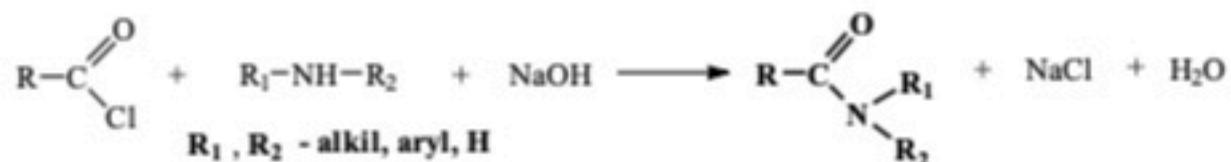


1. Reakcja CHLORKÓW KWASOWYCH z amoniakiem lub aminami

W reakcji tej tworzy się amid i chlorowodór, który jest wiązany przez amoniak lub aminę (tworzy się chlorek amonu lub chlorowodorek aminy).

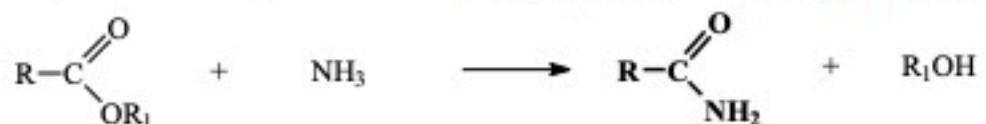


Dlatego (aby uniknąć strat aminy) wygodnie jest prowadzić tę reakcję z dodatkiem roztworu wodorotlenku sodu.



2. Reakcja ESTRÓW z amoniakiem lub aminami (*AMONOLIZA estrów*)

Reakcja estrów z AMONIAKIEM lub AMINAMI przebiega łatwo i z wysoką wydajnością



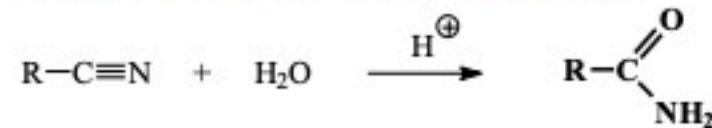
3. Reakcja BEZWODNIKÓW z amoniakiem lub aminami

Reakcja bezwodników z AMONIAKIEM lub AMINAMI przebiega łatwo i w jej wyniku tworzy się amid oraz cząsteczka kwasu karboksylowego



5. Częściowa hydroliza NITRYLI

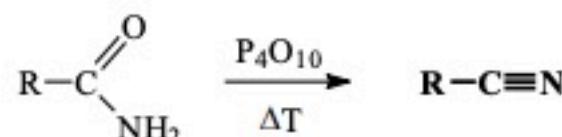
Niepodstawione amidy można otrzymywać w wyniku częściowej hydrolizy nitryli w obecności kwasu (całkowita ich hydroliza prowadzi do kwasu karboksylowego).



NITRYLE

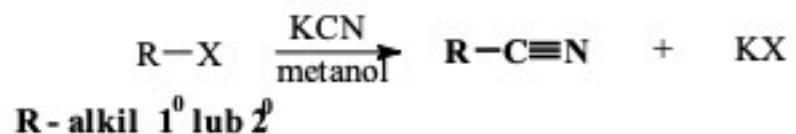
1. Dehydratacja amidów

W wyniku ogrzewania niepodstawionych amidów w wysokiej temperaturze z P_4O_{10} zachodzi reakcja dehydratacji z utworzeniem nitryli..



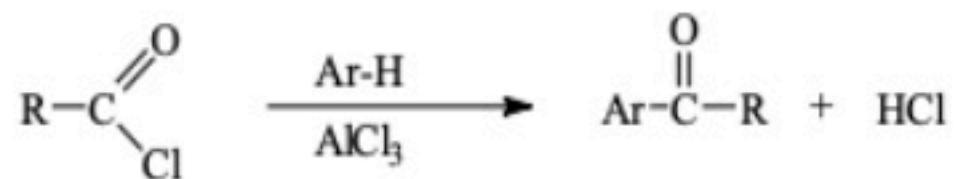
2. Reakcja FLUOROWCOPOCHODNYCH z KCN (NaCN)

W wyniku reakcji substytucji nukleofilowej (S_N2) we fluorowcopochodnych pierwszo- i drugorzędowych pod wpływem anionu cyjankowego tworzą się nitryle



5. Reakcje acylowania Friedla-Craftsa

Chlorki kwasowe są czynnikami acylującymi w reakcjach substytucji elektrofilowej w arenach (reakcja Friedla-Craftsa)..

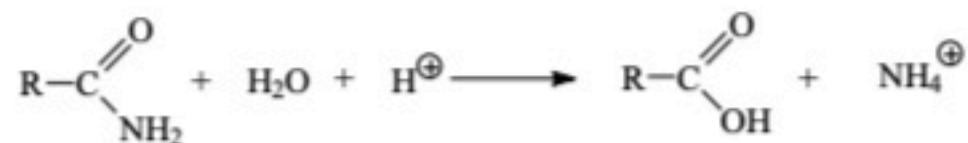


W reakcji tej chlorek glinu pełni zarówno rolę katalizatora (generującego czynnik elektrofilowy) oraz stochiometrycznego reagenta kompleksującego grupę karbonylową. Stąd na 1 mol chlorku kwasowego należy użyć 1,1 mola chlorku glinu.



1. Hydroliza

1a. W środowisku kwaśnym. Hydroliza amidów w środowisku kwaśnym przebiega ŁATWO z udziałem mocnego kwasu mineralnego. (proton pełni tu zarówno rolę katalizatora, jak i czynnika wiążącego tworzący się w reakcji amoniak w kation amonowy)



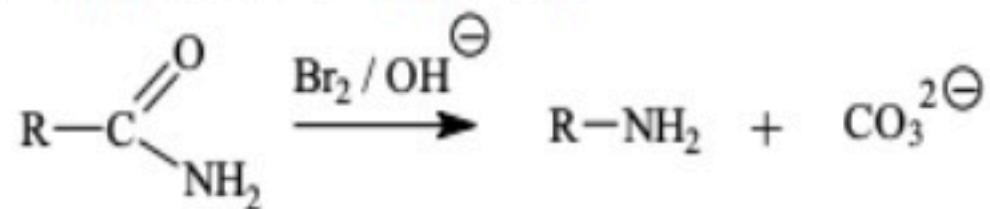
1b. W środowisku zasadowym Hydroliza amidów w środowisku zasadowym przebiega szybko i w jej wyniku tworzy się sól kwasu oraz amoniak (aniony OH^- nie pełnią tu funkcji katalizatora, lecz reagują stochiometrycznie - w charakterze czynnika nukleofilowego atakującego karbonylowy atom węgla.



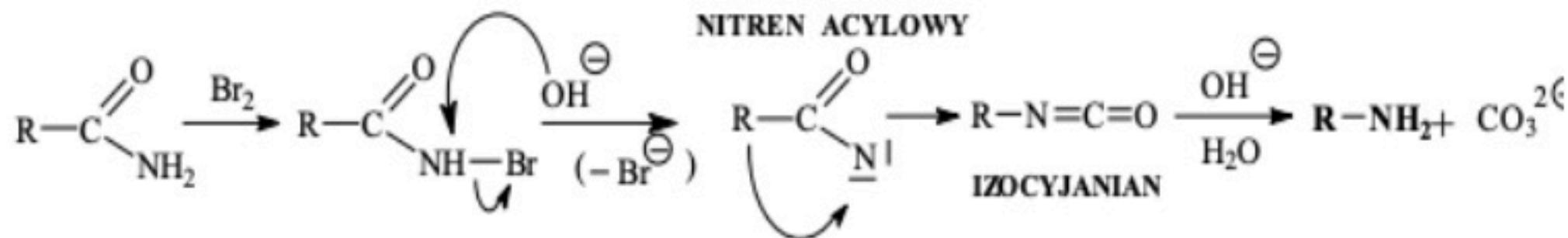
Reakcja ta ma zastosowanie w organicznej analizie jakościowej, gdyż w oparciu o charakterystyczny zapach tworzącego się w niej amoniaku, można za jej pomocą odróżnić amidy i nitryle od innych grup związków organicznych.

3. Reakcja przegrupowania Hofmanna

Pod wpływem bromu w środowisku zasadowym, niepodstawione amidy ulegają reakcji przegrupowania (poprzez stadium nitrenu acylowego) tworząc AMINĘ zawierającą szkielet węglowy zmniejszony o jeden atom węgla oraz anion węglanowy.

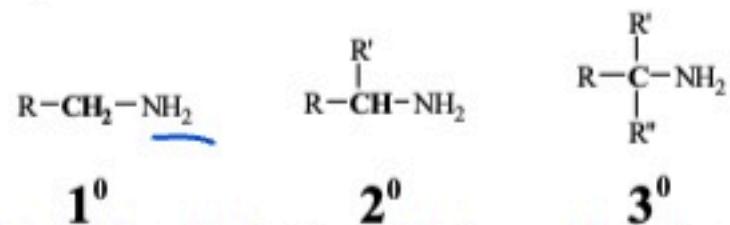


MECHANIZM:



Uwaga! N-podstawione amidy NIE ULEGAJĄ analogicznej reakcji, gdyż warunkujący przebieg reakcji przegrupowania Hofmanna niestabilny nitren, **nie może** w tym wypadku powstawać

AMINY I-rzędowe



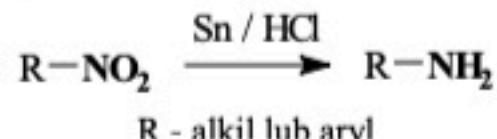
Typy amin I-rzędowych w zależności od rzędowości atomu węgla związanego z grupą aminową

METODY REDUKCYJNE

1. Redukcja nitrozwiązków (można otrzymywać aminy typu: 1^0 , 2^0 , 3^0)

Nitroziązki można redukować do amin I-rzędowych za pomocą:

- a) wodoru wobec katalizatora (np. Pt, Pd, Ni)
- b) metali (np. Sn, Zn, Fe) i kwasu solnego
- c) LiAlH₄ (tylko nitrozwiązków **alifatycznych**)



2. Redukcja nitryli (1^0)

Nitryle można redukować do amin I-rzędowych typu 1^0 za pomocą:

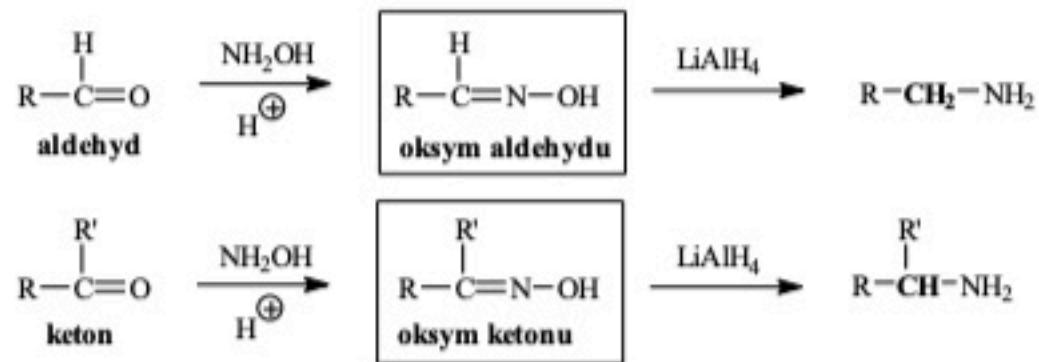
- a) wodoru wobec katalizatora (np. Pt, Pd, Ni)
- b) LiAlH₄



3. Redukcja oksymów (1^0 , 2^0)

Oksymy można redukować do amin I-rzędowych typu 1^0 lub 2^0 za pomocą:

- a) wodoru wobec katalizatora (np. Pt, Pd, Ni)
- b) LiAlH₄



4. Redukcja amidów (1^0)

Amidy można redukować do amin I-rzędowych typu 1^0 za pomocą:

- a) LiAlH₄



5. Redukcja azydków (1^0 , 2^0 , 3^0)

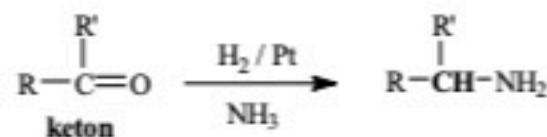
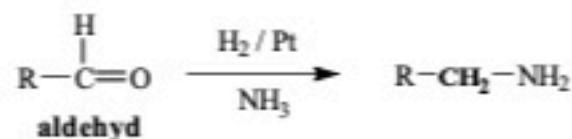
Azydki można redukować do amin I-rzędowych za pomocą:

- a) wodoru wobec katalizatora (np. Pt, Pd, Ni)
- b) LiAlH₄



6. Aminowanie redukcyjne (1^0 , 2^0) - METODA NIESELEKTYWNA

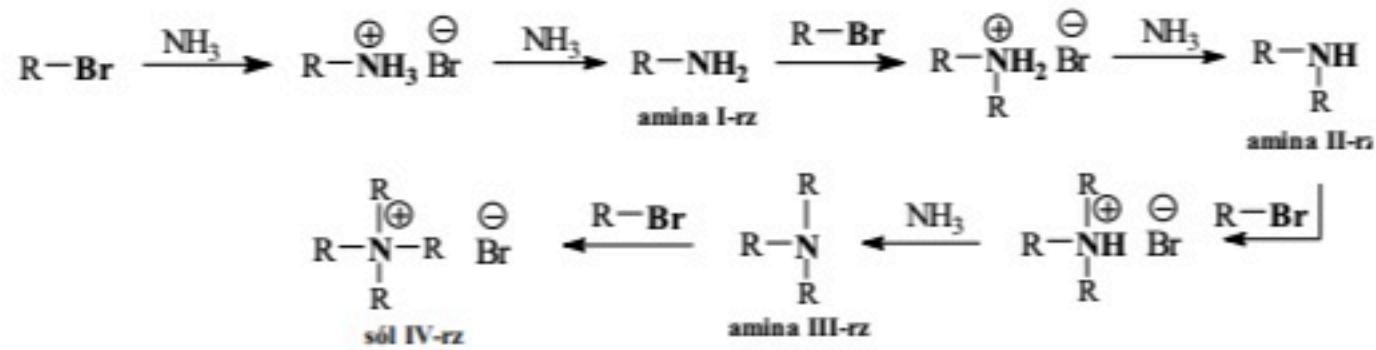
Redukcję aldehydów lub ketonów przeprowadza się za pomocą wodoru wobec katalizatora (np. Pt, Pd, Ni) w obecności **amoniaku**



Tworzące się aminy I-rzędowe mogą dalej reagować z wyjściowym aldehydem lub ketonem tworząc aminy II-rzędowe, które mogą także reagować ze związkami karbonylowymi dając aminy III-rzędowe. Tak więc reakcja aminowania redukcyjnego NIE POZWALA na otrzymanie aminy I-rzędowej BEZ DOMIESZEK amin wyższej rzędowości.

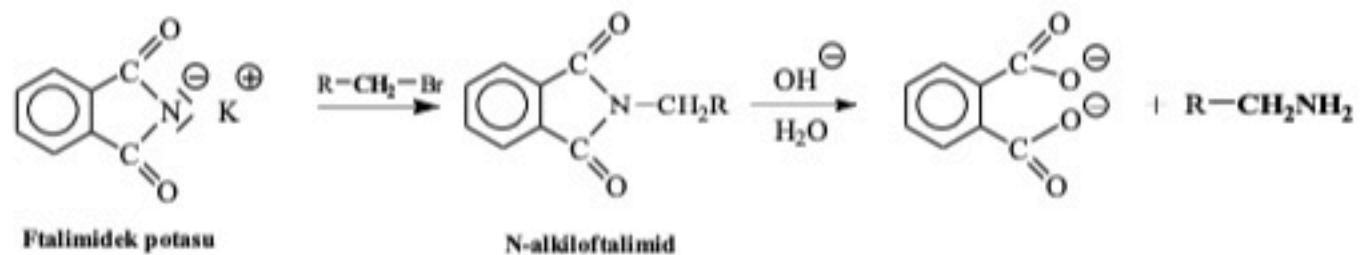
7. Z fluorowcopochodnych i amoniaku (1^0 , 2^0) - METODA NIESELEKTYWNA

Jest to reakcja substytucji nukleofilowej połączona z reakcją kwasowo-zasadową (wymiana protonu).



8. Reakcja fluorowcopochodnych z ftalimidkiem potasu - reakcja GABRIELA (1^o)

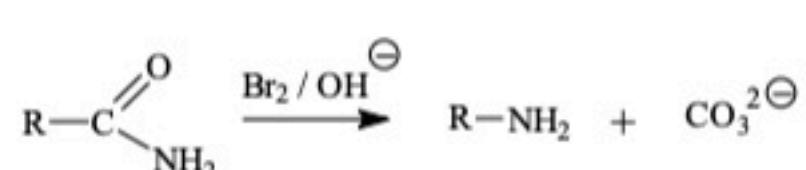
Jest to reakcja substytucji nukleofilowej połączona z następczą hydrolizą utworzonego N-alkiloftalimidu



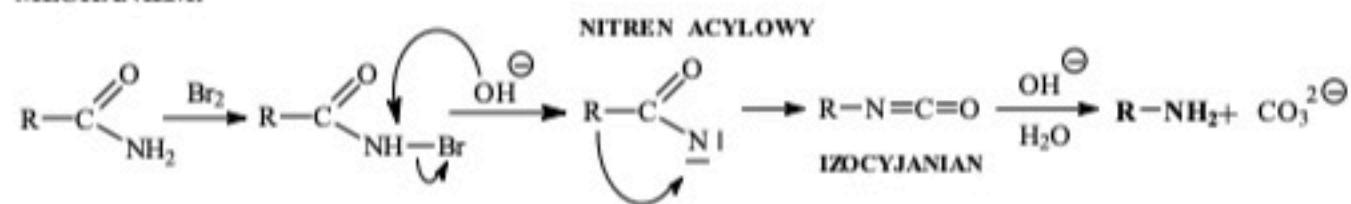
Reakcja tworzenia N-alkiloftalimidu przebiega wyłącznie dla fluorowcopochodnych I-rzędowych (dla II- i III-rzędowych przebiega reakcja ELIMINACJI)

9. Przegrupowanie Hofmanna (1⁰, 2⁰, 3⁰)

Jest to reakcja amidów z BROMEM w środowisku ZASADOWYM. Przebiega ze skróceniem szkieletu

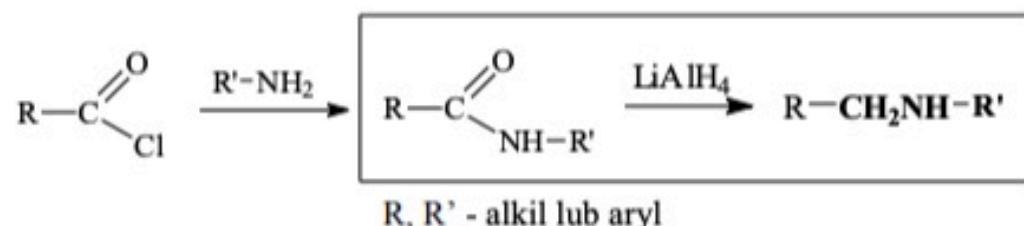


MECHANIZM:



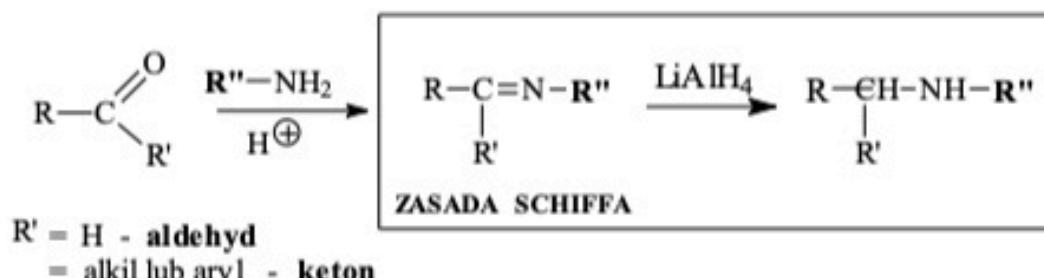
1. Redukcja N-alkiloamidów (lub N-aryloamidów) uzyskanych z amin I-rzędowych i chlorków kwasowych

Redukcję tę przeprowadza się za pomocą LiAlH_4



2. Redukcja zasad Schiffa uzyskanych z amin I-rzędowych oraz aldehydów lub ketonów

Redukcję tę przeprowadza się za pomocą LiAlH_4 lub za pomocą wodoru wobec katalizatora (Pt, Pd, Ni)

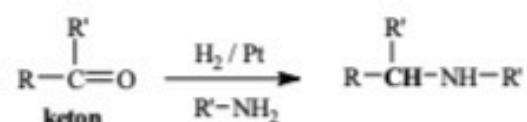
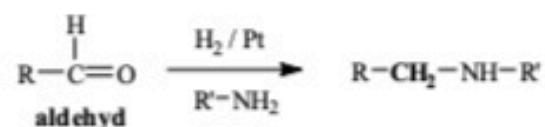


$\text{R}' = \text{H} - \text{aldehyd}$
 $= \text{alkil lub aryl} - \text{keton}$

*zmożna
(IM 1112)*

3. Aminowanie redukcyjne - METODA NIESELEKTYWNA

Redukcję aldehydów lub ketonów przeprowadza się za pomocą wodoru wobec katalizatora (np. Pt, Pd, Ni) w obecności **amin I-rzędowych**

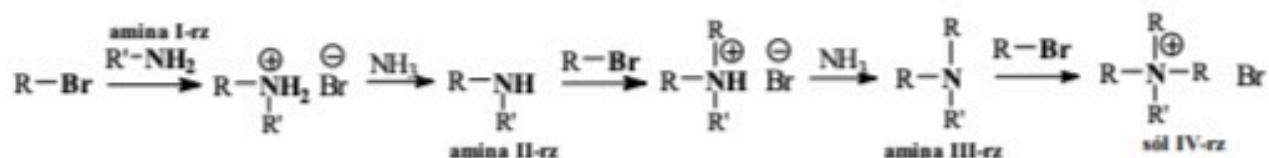


Tworzące się aminy II-rzędowe mogą dalej reagować z wyjściowym aldehydem lub ketonem tworząc aminy III-rzędowe. Tak więc reakcja aminowania redukcyjnego NIE POZWALA na otrzymanie aminy II-rzędowej BEZ DOMIESZEK aminy trzeciorzędowej.

uzysmanie aminy II-rzędowej BEZ DOMIESZEK aminy III-rzędowej.

4. Z fluorowcopochodnych i amin I-rzędowych - METODA NIESELEKTYWNA

Jest to reakcja substytucji nukleofilowej połączona z reakcją kwasowo-zasadową (wymiana protonu).

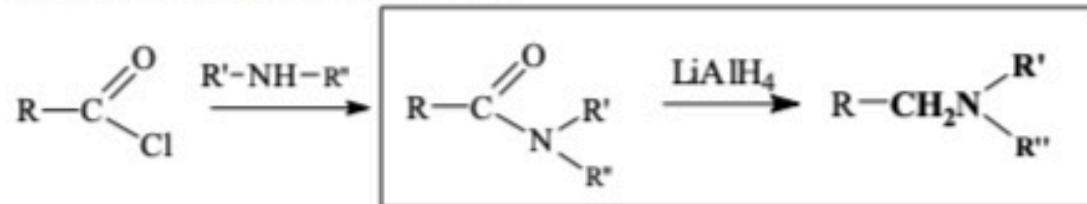


Tak więc reakcja fluorowcopochodnych z aminami I-rzędowymi NIE POZWALA na otrzymanie aminy II-rzędowej BEZ DOMIESZEK aminy III-rzędowej.

AMINY III-rzędowe

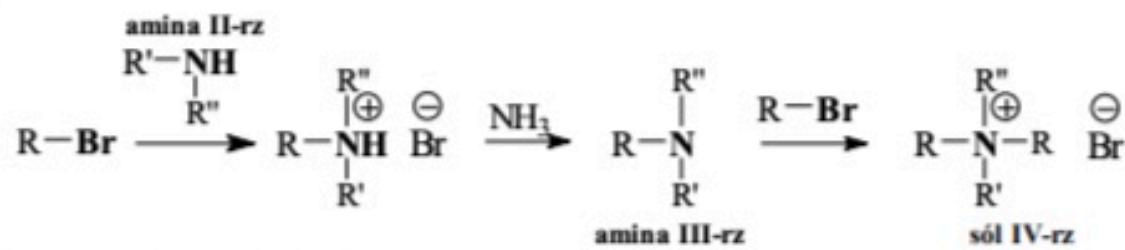
1. Redukcja N,N-dialkiloamidów uzyskanych z amin II-rzędowych i chlorków kwasowych

Redukcję tę przeprowadza się za pomocą LiAlH₄



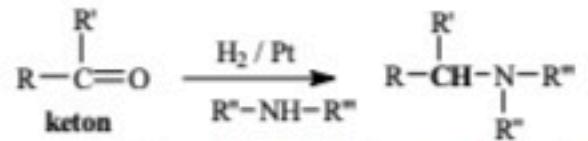
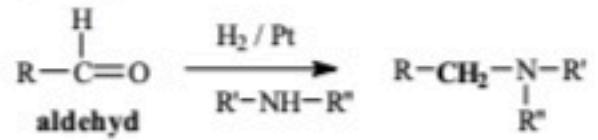
2. Z fluorowcopochodnych i amin II-rzędowych - METODA NIESELEKTYWNA

Jest to reakcja substytucji nukleofilowej połączona z reakcją kwasowo-zasadową (wymiana protonu).

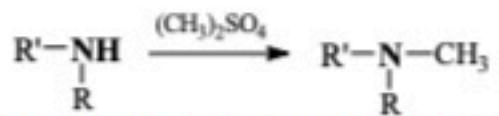
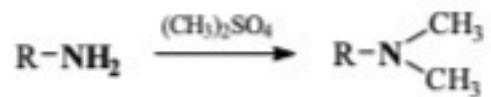


3. Aminowanie redukcyjne

Redukcję aldehydów lub ketonów przeprowadza się za pomocą wodoru wobec katalizatora (np. Pt, Pd, Ni) w obecności **amin II-rzędowych**



4. Metylowanie amin I-rzędowych i II-rzędowych za pomocą siarczanu dimetylu



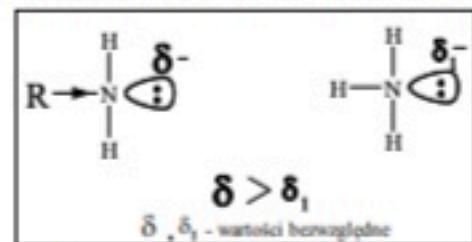
Podobnie można przeprowadzić reakcje etylowania (stosując siarczan dietylów)

AMINY ALIFATYCZNE są nieco **mocniejszymi** zasadami od amoniaku

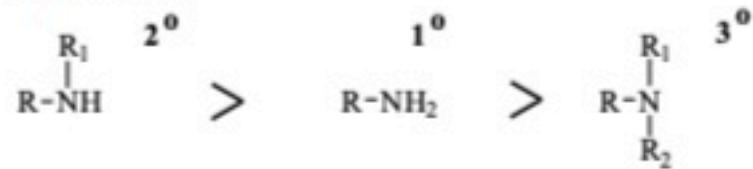
Wartości pK_b dla amoniaku i różnych amin alifatycznych:

AMINA	pK_b	AMINA	pK_b	AMINA	pK_b
AMONIAK	4,76	Propyloamina	3,40	Pentyloamina	3,37
Metyloamina	3,36	Butyloamina	3,23	Diizopropyloamina	2,95
Dimetyloamina	3,32	<i>sec</i> -Butyloamina	3,44	N-metylodietyloamina	3,65
Trimetyloamina	4,2	<i>tert</i> Butyloamina	3,32	Heksylamina	3,44
Etyloamina	3,30	Dietyloamina	2,98	Heptyloamina	3,33

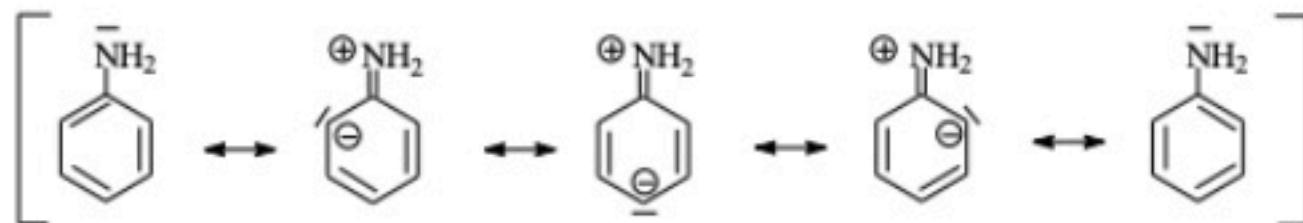
Wyjaśnia się to wpływem indukcyjnym grup alkilowych powodującym zwiększenie gęstości elektronów na atomie azotu (lub też odpychaniem pary elektronowej azotu przez chmurę elektronową grup alkilowych i zwiększenie tym samym powinowactwa wolnej pary do protonu).



Zasadowość amin powinna rosnąć wraz z ich rzędowością (i rzeczywiście obserwuje się to zjawisko w fazie gazowej) jednak w roztworach wodnych RÓWNOWAGA PROTONOWANIA zależy nie tylko od **GĘSTOŚCI ELEKTRONÓW na atomie azotu**, lecz także od **możliwości SOLWATOWANIA tworzącego się kationu** (solwatacja obniża energię kationu). Dla amin trzeciorzędowych możliwość solwatacji kationu jest znacznie mniejsza (ze względów sterycznych) niż dla amin niższej rzędowości. Tak więc, w roztworach wodnych obserwuje się następującą zależność zasadowości amin od ich rzędowości:



AMINY AROMATYCZNE są dużo **słabszymi** zasadami od amoniaku i amin alifatycznych ze względu na **SPRZEŻENIE wolnej pary na atomie azotu z sekstetem aromatycznym pierścienia**, co powoduje zmniejszenie gęstości elektronów na atomie azotu i osłabia jego powinowactwo do protonu.

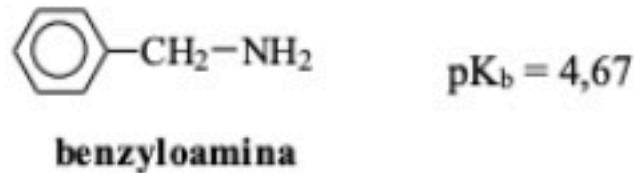


Mimo to aminy aromatyczne **LATWO** rozpuszczają się w wodnych roztworach kwasów mineralnych.

Wartości pK_b dla amoniaku i różnych amin aromatycznych:

AMINA	pK_b	AMINA	pK_b	AMINA	pK_b
AMONIAK	4,76	<i>p</i> -nitroanilina	13,00	2-naftyloamina	9,84
anilina	9,37	<i>o</i> -nitroanilina	14,26	N-metyloanilina	9,16
difenylammina	13,21	<i>p</i> -metyloanilina	8,92	N-etylanoanilina	8,88
trifenyloamina	~ 19	<i>p</i> -metoksyanilina	8,66	N,N-dimetyloanilina	8,85
<i>p</i> -chloroanilina	9,85	1-naftyloamina	10,08	N,N-dietylanoanilina	7,39

UWAGA! **Benzylamina** jest aminą typu alifatycznego i jej pK_b jest zbliżone do wartości pK_b amin zawierających grupy alkilowe

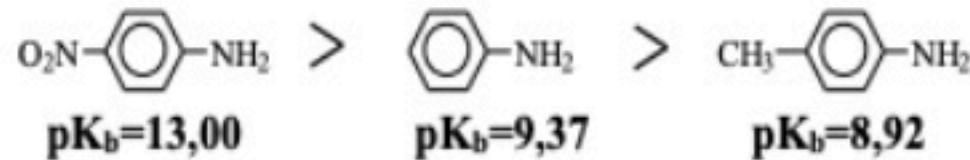


Zasadowość amin aromatycznych **SZYBKO MALEJE** wraz ze wzrostem liczby grup arylowych związanych z atomem azotu. **Trifenyloamina** jest tak słabą zasadą, że **nie rozpuszcza się w wodnych roztworach kwasów**.

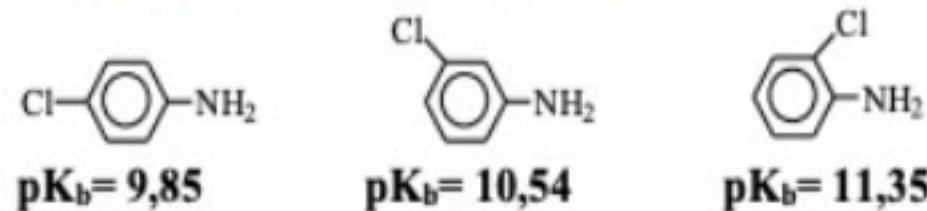
ZASADOWOŚĆ PODSTAWIONYCH AMIN AROMATYCZNYCH:

Podstawniki pierwszego rodzaju (ELEKTRONODONOROWE – wzbogacające pierścień w elektryny) ZWIĘKSZAJĄ (przeważnie) ZASADOWOŚĆ AMIN AROMATYCZNYCH (można to wyjaśnić ZMNIEJSZENIEM – w stosunku do niepodstawionej aminy – deficytu elektronów na atomie azotu)

Podstawniki drugiego rodzaju (ELEKTRONOAKCEPTOROWE – wyciągające elektryny z pierścienia) ZMNIEJSZAJĄ (przeważnie) ZASADOWOŚĆ AMIN AROMATYCZNYCH (można to wyjaśnić ZWIĘKSZENIEM – w stosunku do niepodstawionej aminy – deficytu elektronów na atomie azotu)



Podstawniki trzeciego rodzaju (fluorowane) ZMNIEJSZAJĄ ZASADOWOŚĆ AMIN AROMATYCZNYCH, ponieważ efekt indukcyjny (elektronoakceptorowy – spowodowany dużą elektrojemnością atomów fluorowców) przeważa tu nad wpływem elektronodonorowym, związanym ze sprzężeniem wolnej pary z sekstetem aromatycznym

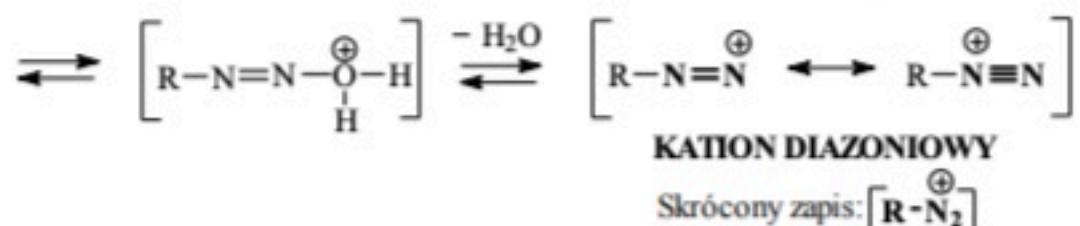
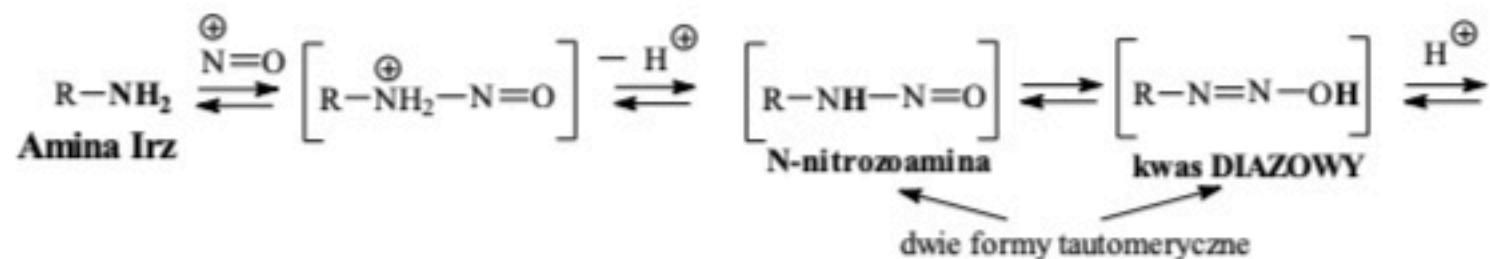
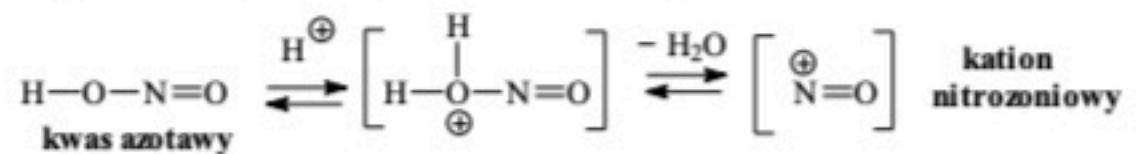


3. Reakcje amin z KWASEM AZOTAWYM (HNO_2)

Reakcje z kwasem azotowym generowanym *in situ* z NaNO_2 i z kwasu (najczęściej z kwasu solnego a rzadziej – z kwasu siarkowego lub bromowodorowego) są charakterystycznymi reakcjami amin i mają bardzo duże znaczenie w syntezie organicznej a także malejące już znaczenie w organicznej chemii analitycznej, jako reakcje probówkowe pozwalające odróżniać rzędowość amin.

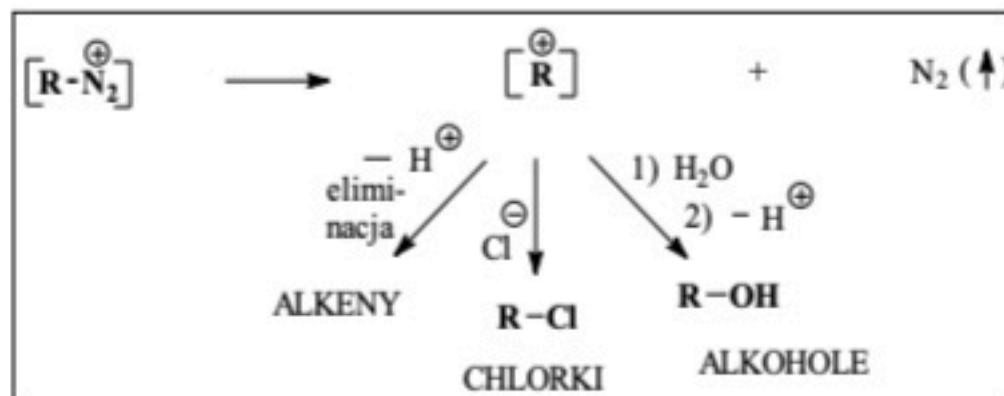
3a Reakcje z aminami PIERWSZORZĘDOWYMI

Aminy pierwszorzędowe tworzą w reakcji z kwasem azotawym SOLE DIAZONIOWE





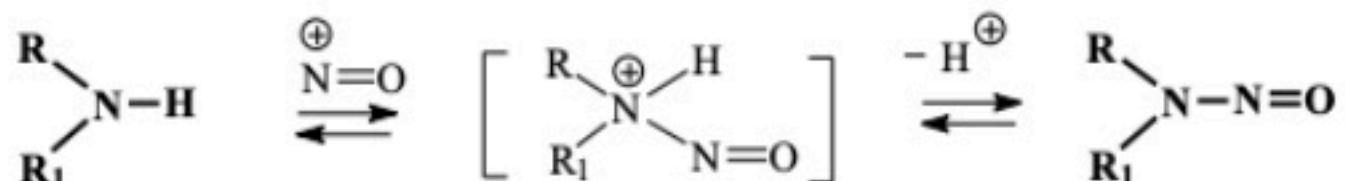
Sole diazoniowe amin ALIFATYCZNYCH (R – grupa **alkilowa**) są NIETRWAŁE i nawet w niskiej temperaturze (np. ok. $0\text{ }^\circ C$) ulegają **rozkładowi z wydzieleniem azotu**, w wyniku czego tworzy się bardzo nietrwały karbokation, który może się stabilizować albo przez eliminację protonu (tworzą się wówczas **alkeny**) albo poprzez addycję nukleofila (powstają wówczas **chlorki** lub **alkohole**). W reakcji tej tworzy się na ogół mieszanina produktów i nie ma ona znaczenia preparatywnego.



Natomiast **sole diazoniowe amin AROMATYCZNYCH** ($R=Ar$ – grupa **arylowa**) są stosunkowo TRWAŁE w temperaturze poniżej $5^\circ C$ (stabilizuje je sąsiedztwo elektronów π układu aromatycznego) i mają duże zastosowanie w syntezie organicznej, bowiem grupa diazoniowa może być łatwo wymieniana na rozmaite grupy funkcyjne.

3b Reakcje z aminami DRUGORZĘDOWYMI

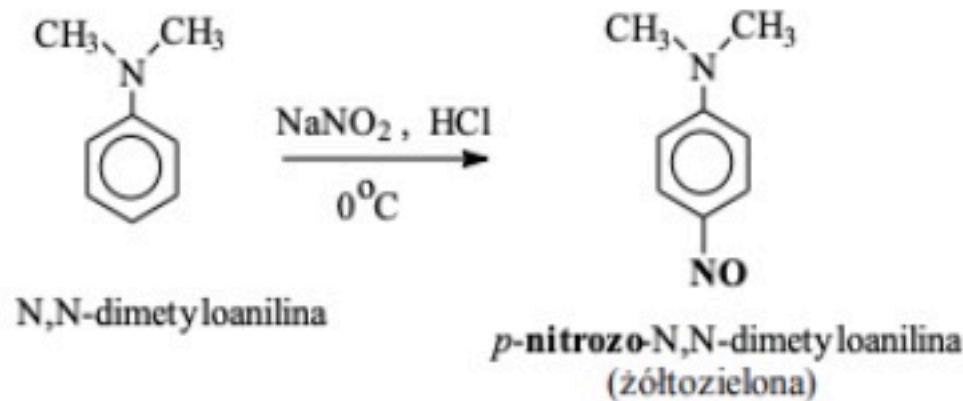
Aminy drugorzędowe także ulegają reakcji z kwasem azotawym, jednak zatrzymuje się ona na stadium N-nitrozoaminy, która w tym wypadku nie może już ulegać dalszym reakcjom



3c Reakcje z aminami TRZECIORZĘDOWYMI

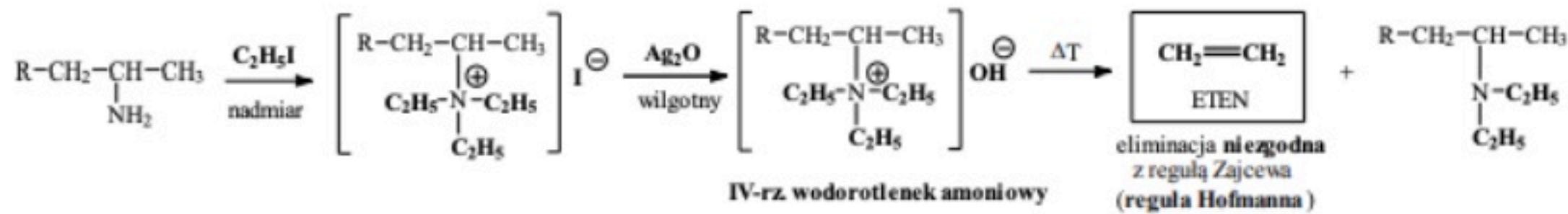
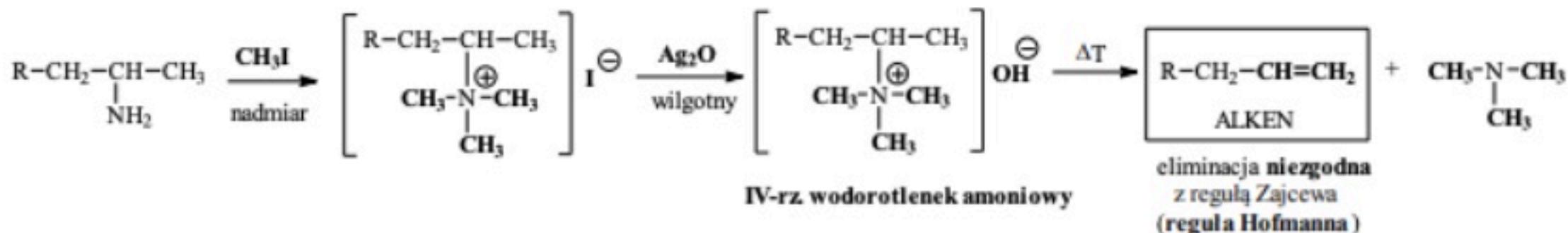
Aminy trzeciorzędowe **alifatyczne** NIE DAJĄ reakcji charakterystycznych z kwasem azotawym. Tworzą jedynie sole – azotyny.

Aminy trzeciorzędowe **aromatyczne** w reakcji z kwasem azotawym tworzą **barwne p-nitrozoaminy**

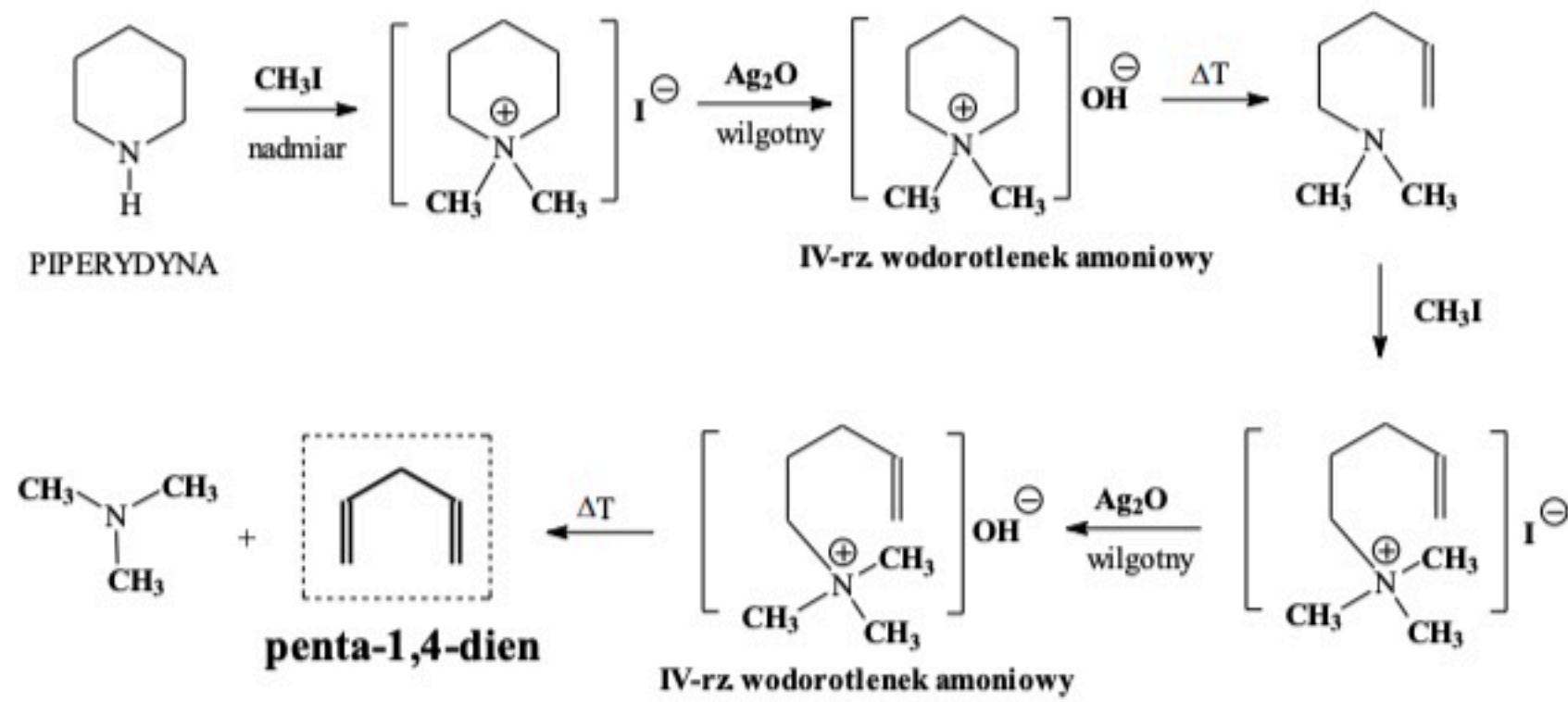


7. Termiczny rozpad IV-rzędowych wodorotlenków amoniowych. Eliminacja Hofmanna

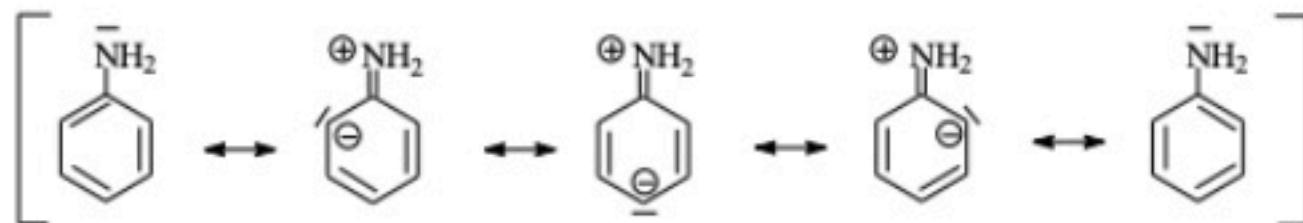
W wyniku reakcji IV-rzędowych halogenków amoniowych z WILGOTNYM TLENKIEM SREBRA otrzymuje się odpowiednie **WODOROTLENKI AMONIOWE**. Wodorotlenki te w wysokiej temperaturze ulegają reakcji ELIMINACJI, w wyniku której powstaje amina III-rzędowa oraz ALKEN. Reakcja ta jest **regioselektywna** i atom wodoru odrywany jest tu od atomu węgla o NIŻSZEJ RZĘDOWOŚCI (jest to tzw. REGUŁA HOFMANNA – **przeciwna do reguły Zajcewa**). (czynnikiem odrywającym proton jest anion OH^- ; w reakcji ubocznie tworzy się woda).



Reakcja ta znajduje zastosowanie w SYNTEZIE ORGANICZNEJ. Za jej pomocą można na przykład otrzymać **penta-1,4-dien** z PIPERYDYNY



AMINY AROMATYCZNE są dużo **słabszymi** zasadami od amoniaku i amin alifatycznych ze względu na **SPRZEŻENIE wolnej pary na atomie azotu z sekstetem aromatycznym pierścienia**, co powoduje zmniejszenie gęstości elektronów na atomie azotu i osłabia jego powinowactwo do protonu.

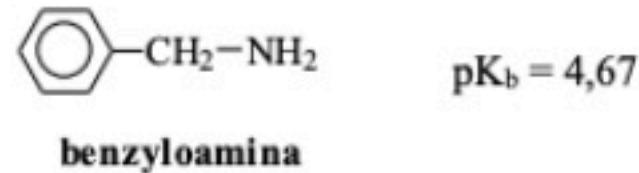


Mimo to aminy aromatyczne **LATWO** rozpuszczają się w wodnych roztworach kwasów mineralnych.

Wartości pK_b dla amoniaku i różnych amin aromatycznych:

AMINA	pK_b	AMINA	pK_b	AMINA	pK_b
AMONIAK	4,76	<i>p</i> -nitroanilina	13,00	2-naftyloamina	9,84
anilina	9,37	<i>o</i> -nitroanilina	14,26	N-metyloanilina	9,16
difenylammina	13,21	<i>p</i> -metyloanilina	8,92	N-etyloanilina	8,88
trifenyloamina	~ 19	<i>p</i> -metoksyanilina	8,66	N,N-dimetyloanilina	8,85
<i>p</i> -chloroanilina	9,85	1-naftyloamina	10,08	N,N-dietyloanilina	7,39

UWAGA! **Benzylamina** jest aminą typu alifatycznego i jej pK_b jest zbliżone do wartości pK_b amin zawierających grupy alkilowe



Zasadowość amin aromatycznych **SZYBKO MALEJE** wraz ze wzrostem liczby grup arylowych związanych z atomem azotu. **Trifenyloamina** jest tak słabą zasadą, że **nie rozpuszcza się w wodnych roztworach kwasów**.