

ETERY

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

❖ wiązania C-O są kowalencyjne i spolaryzowane

❖ kąt walencyjny C-O-R $\alpha = 110^\circ$

$\mu = 1.2D$

❖ cząsteczka posiada wypadkowy moment dipolowy $\mu = 1.2D$; jest słabo polarna

❖ temp. wrzenia eterów są zbliżone do temp. wrzenia alkanów o tej samej masie cząsteczkowej

	Mcz	tw
1-butanol	74	118°C
eter dietylowy	74	35°C
pentan	76	36°C

❖ cząsteczki eterów o małych podstawnikach są solwatowane przez cząsteczki wody; ale już eter dietylowy jest nierozpuszczalny w wodzie; **wyjątek**: etery cykliczne

❖ ETERY SĄ NIEREAKTYWNE CHEMICZNIE

ETERY

OTRZYMYWANIE

1. SYNTEZA WILLIAMSONA OTRZYMYWANIA ETERÓW

WARIANT KORZYSTNIEJSZY

$CH_3CH_2CH_2Br + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-Na^+ \xrightarrow{Sw} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}-CH_2CH_2CH_3 + NaBr$

$CH_3CH_2CH_2O^-Na^+ + \text{C}_6\text{H}_5Br \xrightarrow{\text{„NIERUCHLIWY” CHLOROWIEC}}$

ETERY

OTRZYMYWANIE

1. SYNTEZA WILLIAMSONA OTRZYMYWANIA ETERÓW

METODA UNIWERSALNA

X: Cl, Br, I, OSO₂R"

R': CF₃, CH₃ lub

R'': CH₃ > 1° > 2°

ETERY

OTRZYMYWANIE

1. SYNTEZA WILLIAMSONA OTRZYMYWANIA ETERÓW

PRZYKŁADY

$CH_3CH_2OH + NaH \rightarrow CH_3CH_2O^-Na^+ + H_2$

$CH_3CH_2O^-Na^+ + \text{C}_6\text{H}_5CH_2Br \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5CH_2O-CH_2CH_3 + NaBr$
ETER BENZYLOWOETYLOWY

$CH_3CH_2CH_2OH + NaH \rightarrow CH_3CH_2CH_2O^-Na^+ + H_2$

$CH_3CH_2CH_2O^-Na^+ + (CH_3)_2CHCH_2Br \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2O-CH_2CH_2CH_3 + NaBr$
ETER FENYLOWIZOBTUYLOWY

ETERY

OTRZYMYWANIE

1. SYNTEZA WILLIAMSONA OTRZYMYWANIA ETERÓW

WARIANT KORZYSTNIEJSZY

$(CH_3)_2CHO^-Na^+ + CH_3CH_2-Br \xrightarrow{Sw} (CH_3)_2CHO-CH_2CH_3$

$(CH_3)_2CH-Br + CH_3CH_2O^-Na^+ \xrightarrow{E} CH_3CH_2OH + \text{alken} + NaBr$

ETERY

OTRZYMYWANIE

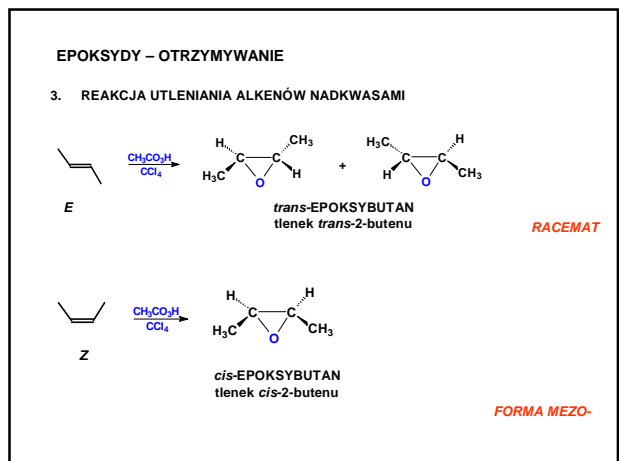
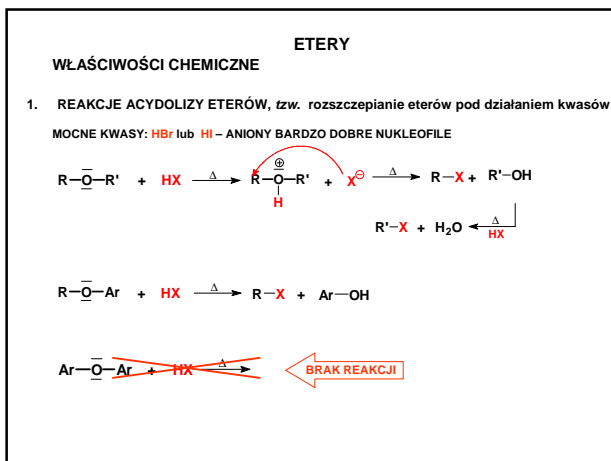
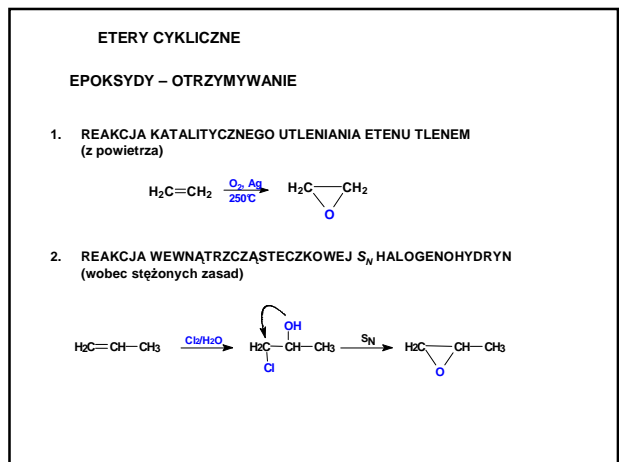
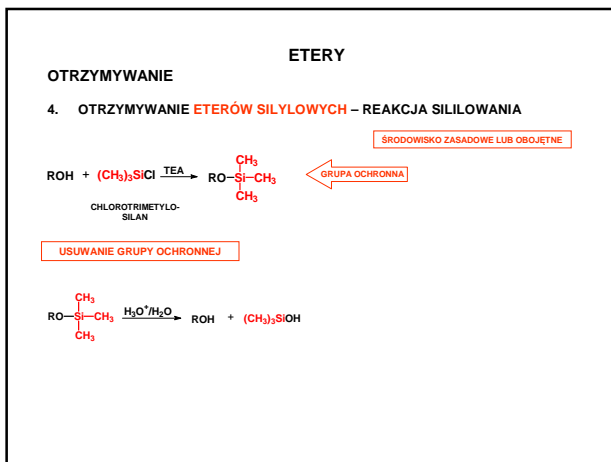
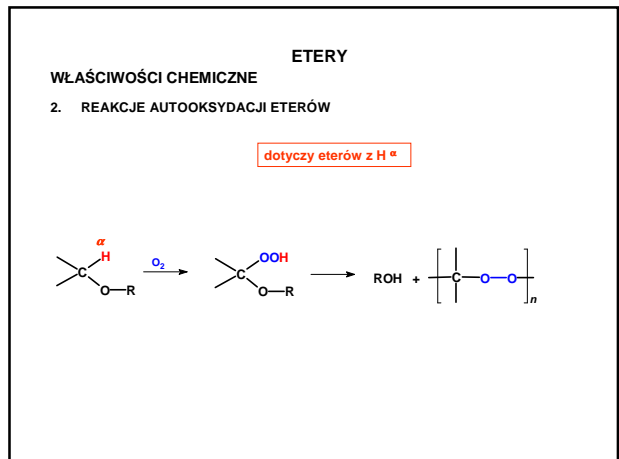
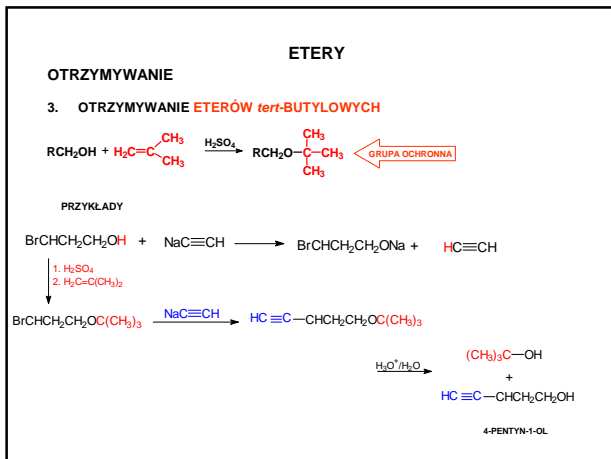
2. OTRZYMYWANIE ETERÓW SYMETRYCZNYCH PRZEZ ODWODNIENIE ALKOHOLI

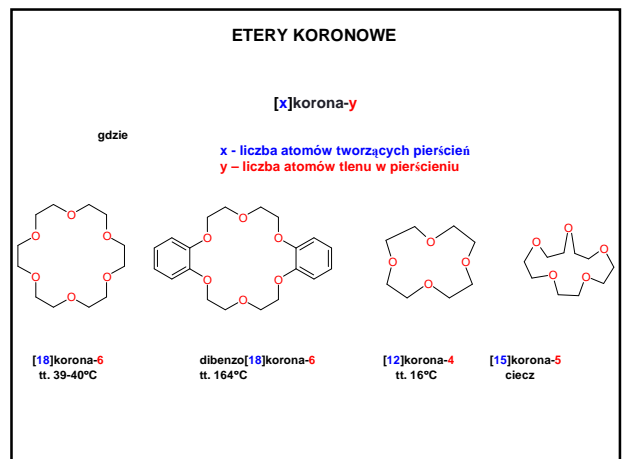
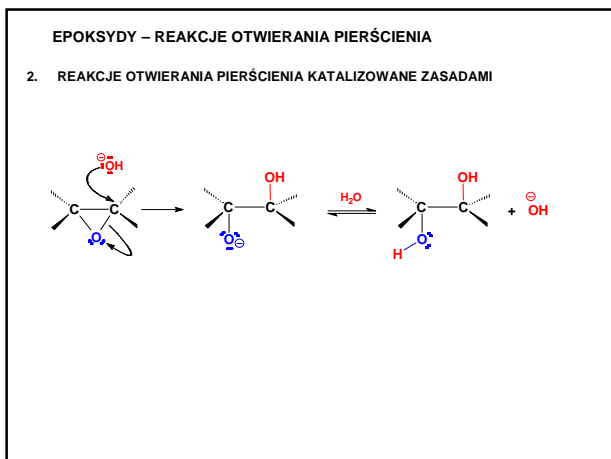
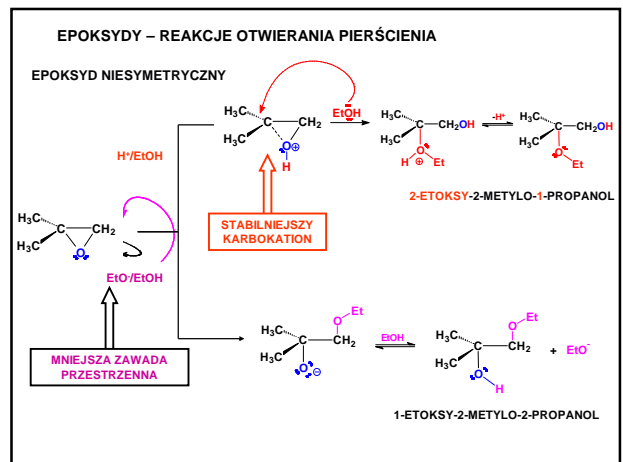
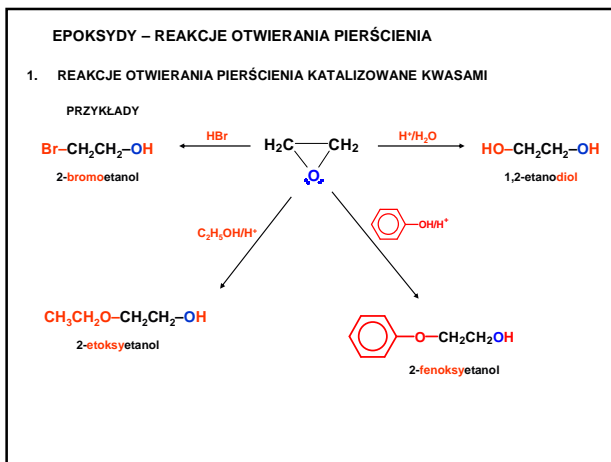
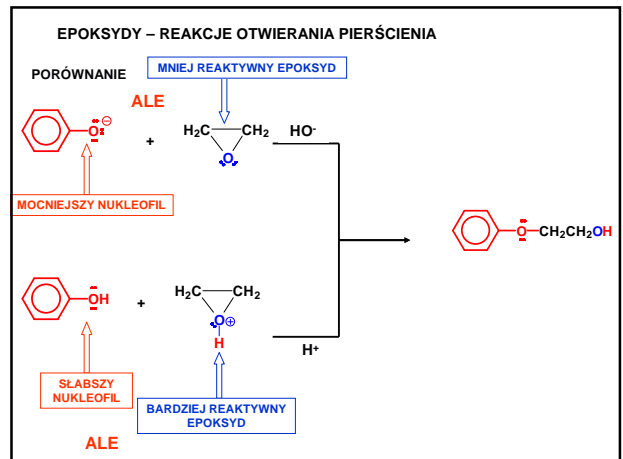
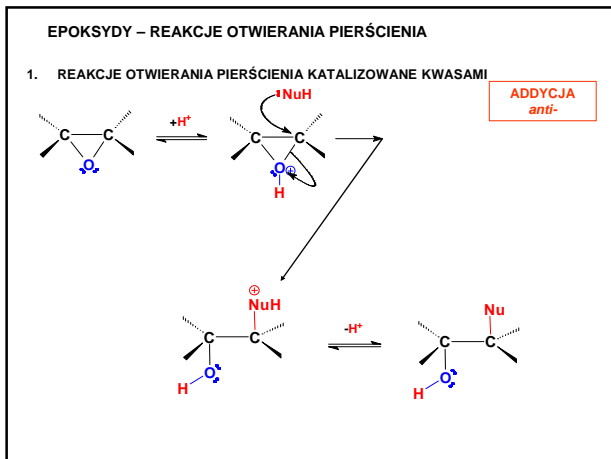
DLA 1° ALKOHOLI O ŁAŃCUCHU NORMALNYM

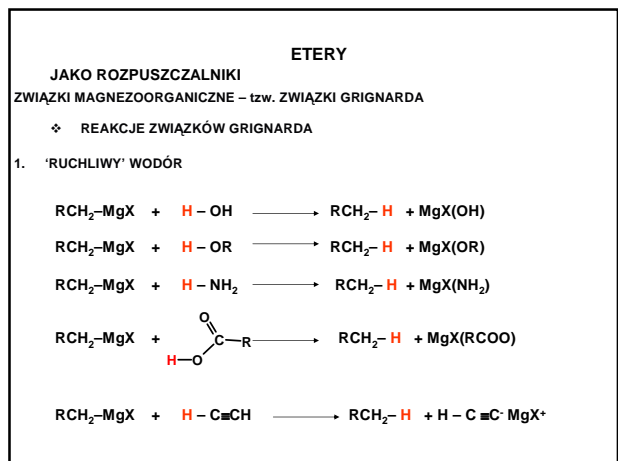
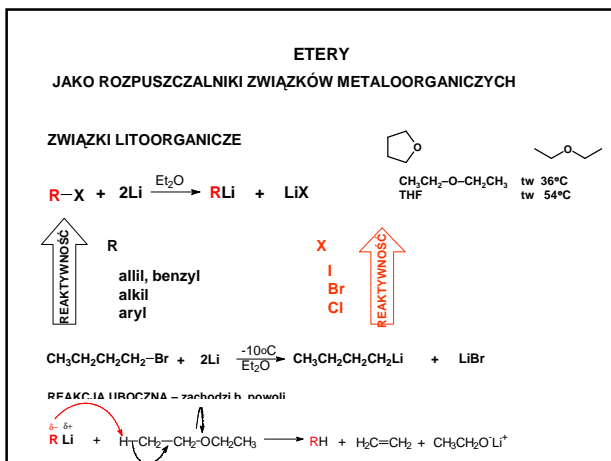
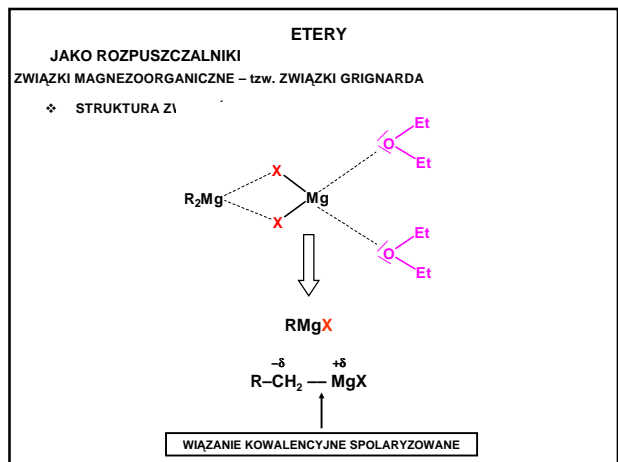
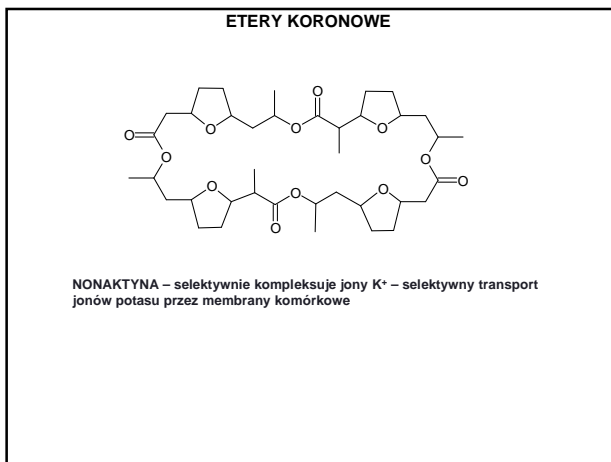
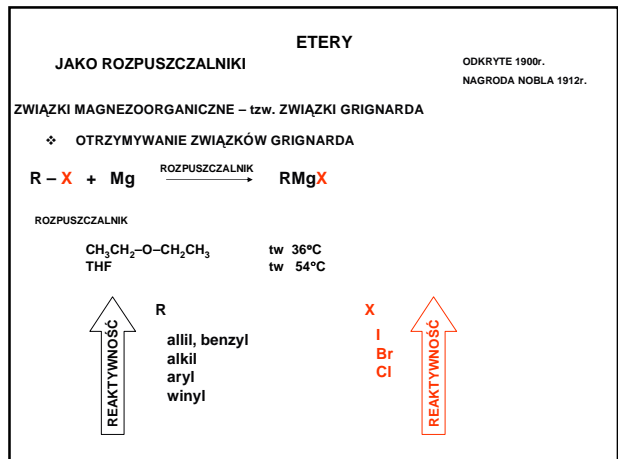
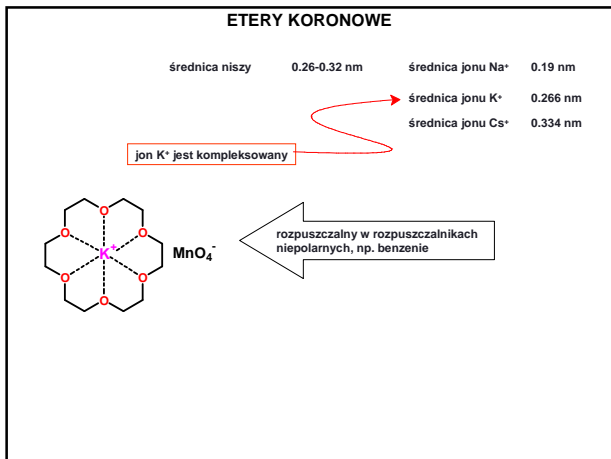
$CH_3(CH_2)_2CH_2OH \xrightarrow[t < 130^\circ C]{rozcz. H_2SO_4} CH_3(CH_2)_2CH_2OH_2^+$

$CH_3(CH_2)_2CH_2OH_2^+ \xrightarrow[t < 130^\circ C]{Sw} CH_3(CH_2)_2CH_2-O-CH_2(CH_2)_2CH_3 + H_2O$

$CH_3(CH_2)_2CH_2OH_2^+ \xrightarrow[t > 130^\circ C]{E} CH_3(CH_2)_2CH=CH_2 + H_2O$

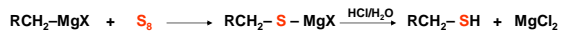
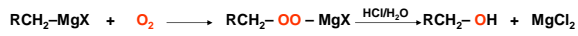




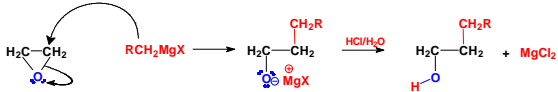


REAKCJE ZWIĄZKÓW GRIGNARDA

2. PIERWIASTKI

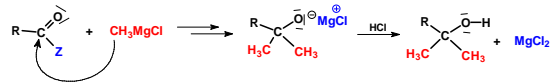


3. EPOKSYDY



REAKCJE ZWIĄZKÓW GRIGNARDA

5. POCHODNE KWASOWE

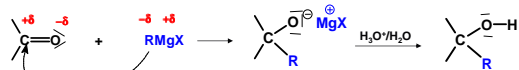


gdzie:

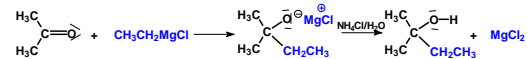
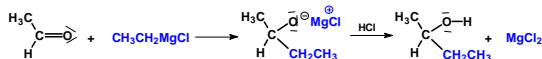
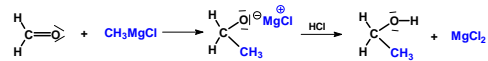


REAKCJE ZWIĄZKÓW GRIGNARDA

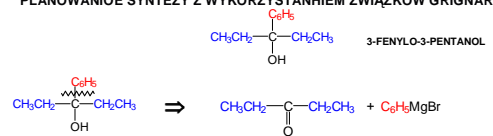
4. ZWIĄZKI KARBONYLOWE



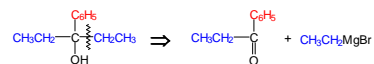
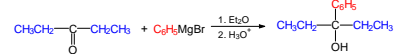
PRZYKŁADY



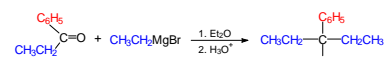
PLANOWANIE SYNTEZY Z WYKORZYSTANIEM ZWIĄZKÓW GRIGNARDA



SYNTEZA



SYNTEZA



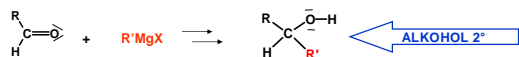
REAKCJE ZWIĄZKÓW GRIGNARDA

4. ZWIĄZKI KARBONYLOWE – PODSUMOWANIE

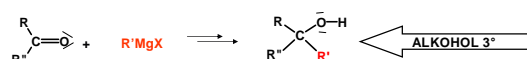
METANAL



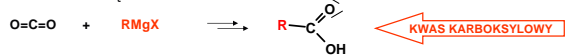
ALDEHYDY



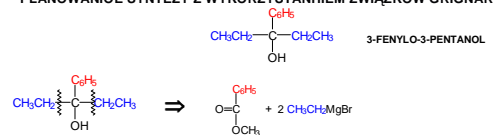
KETONY



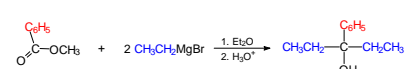
DWUTLENEK WĘGLA

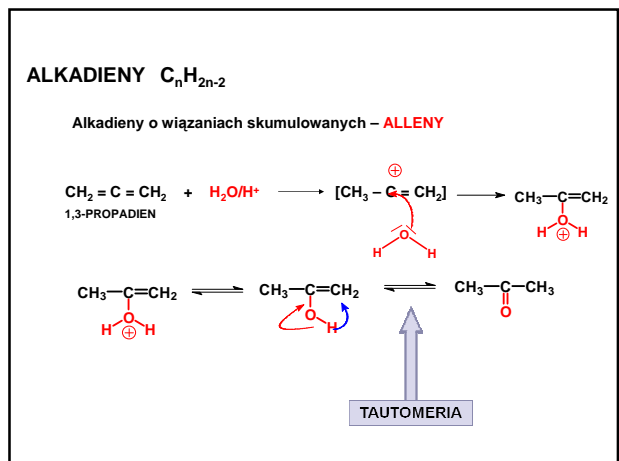
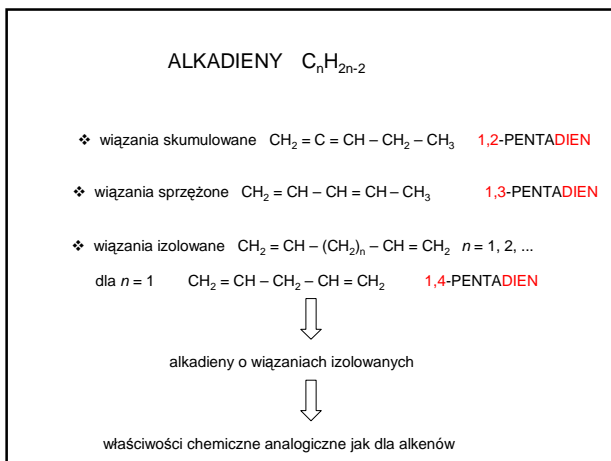
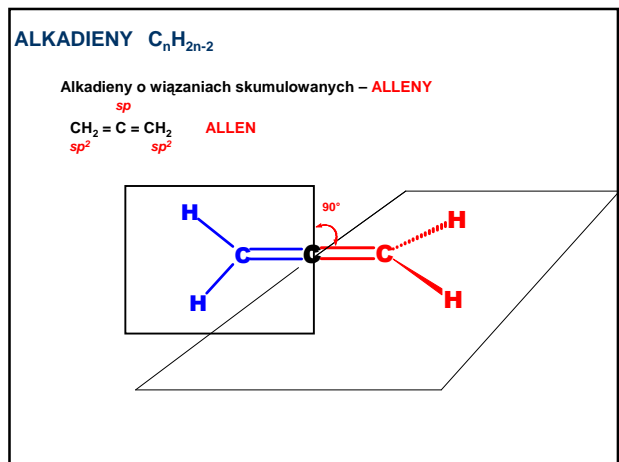
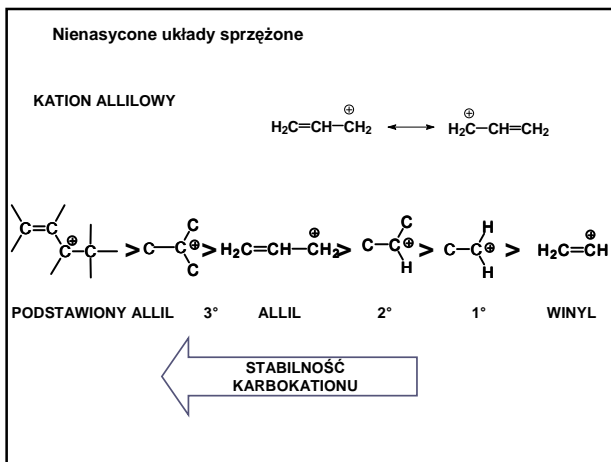
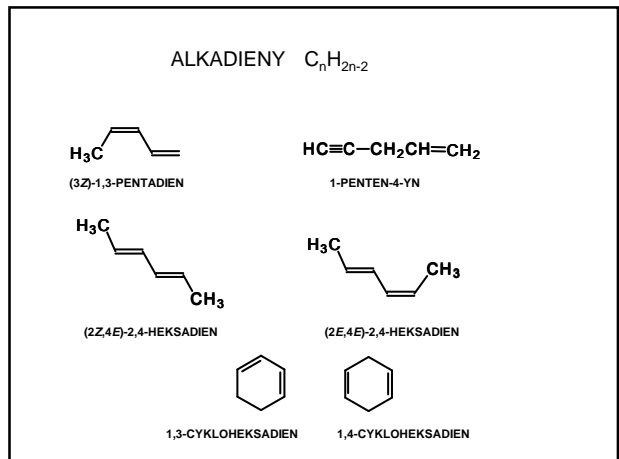
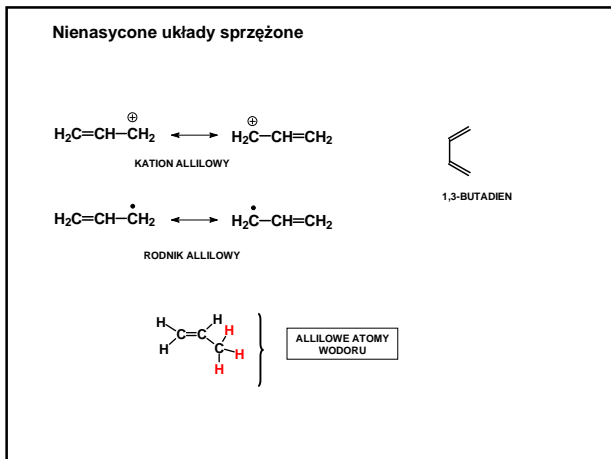


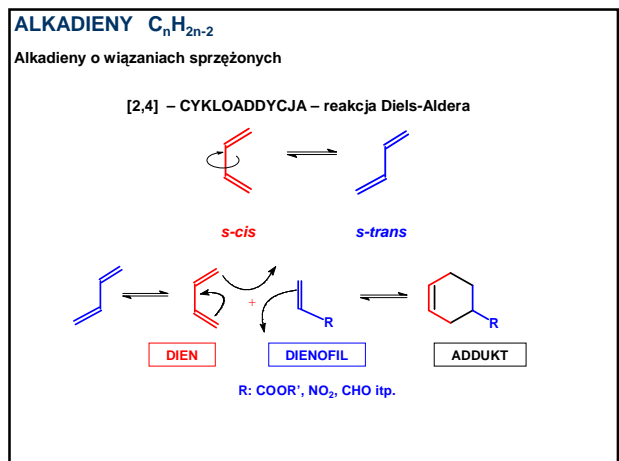
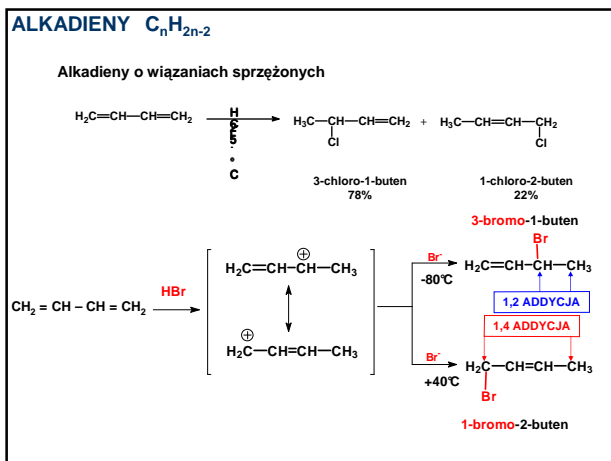
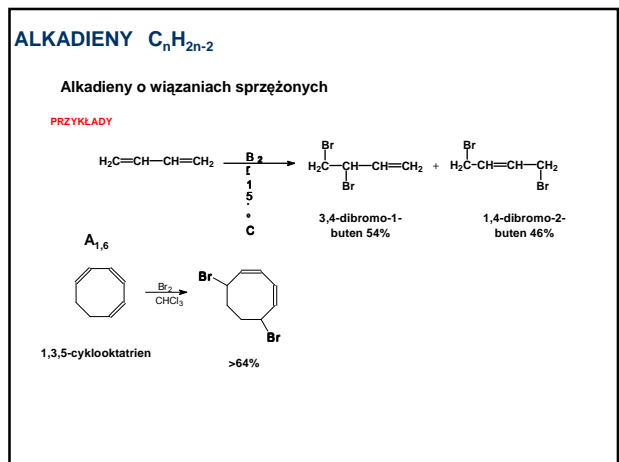
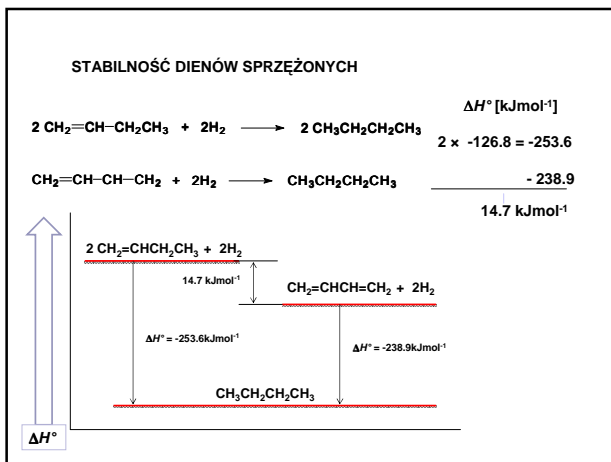
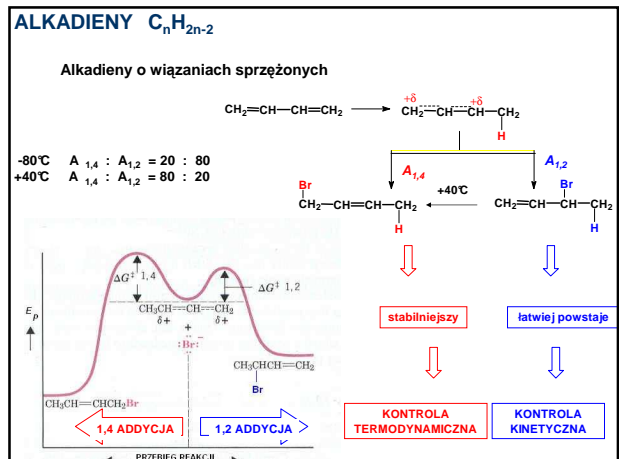
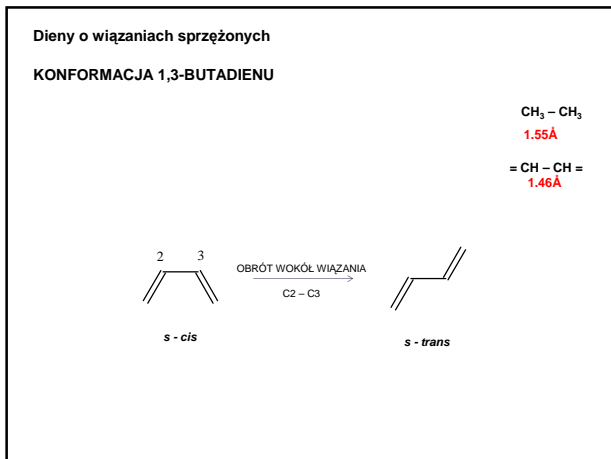
PLANOWANIE SYNTEZY Z WYKORZYSTANIEM ZWIĄZKÓW GRIGNARDA



SYNTEZA







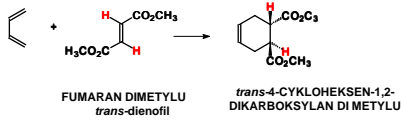
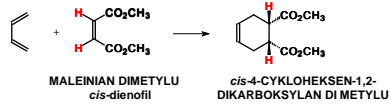
ALKADIENY C_nH_{2n-2}

Alkadieny o wiązaniach sprzężonych

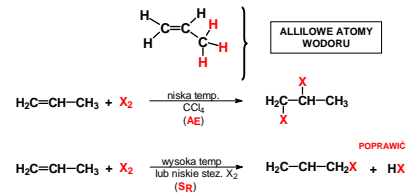
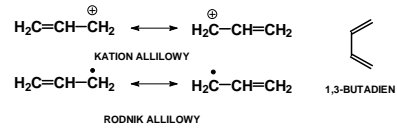
[2,4] – CYKLOADDYCJA – reakcja Diels-Aldera

WYSOKA STEREOSPECYFICZNOŚĆ

- Addycja syn:
- konfiguracja dienofila zachowana w produkcie



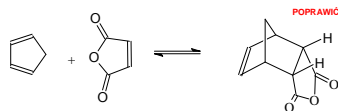
Nienasycone układy sprzężone



ALKADIENY C_nH_{2n-2}

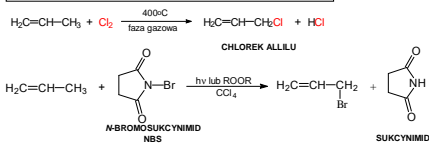
Alkadieny o wiązaniach sprzężonych

[2,4] – CYKLOADDYCJA – reakcja Diels-Aldera

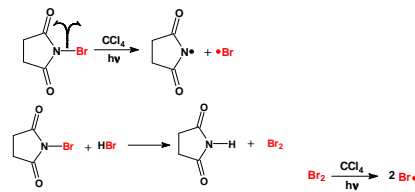


Nienasycone układy sprzężone

REAKCJA HALOGENOWANIA W POZYCJĘ ALLILOWĄ



MECHANIZM

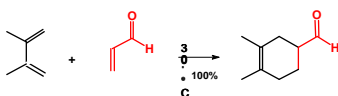
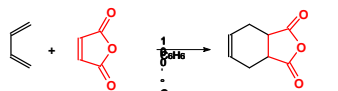


ALKADIENY C_nH_{2n-2}

Alkadieny o wiązaniach sprzężonych

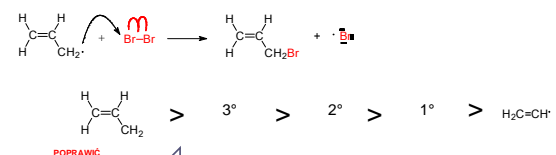
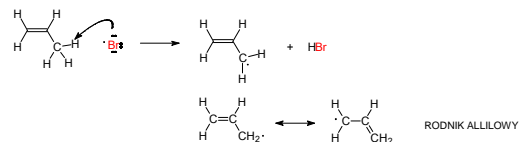
[2,4] – CYKLOADDYCJA – reakcja Diels-Aldera

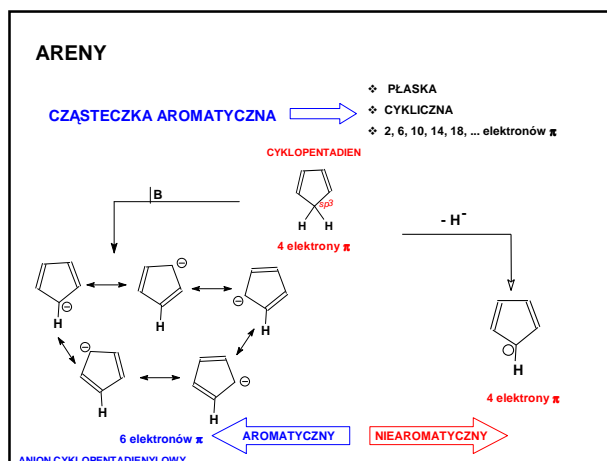
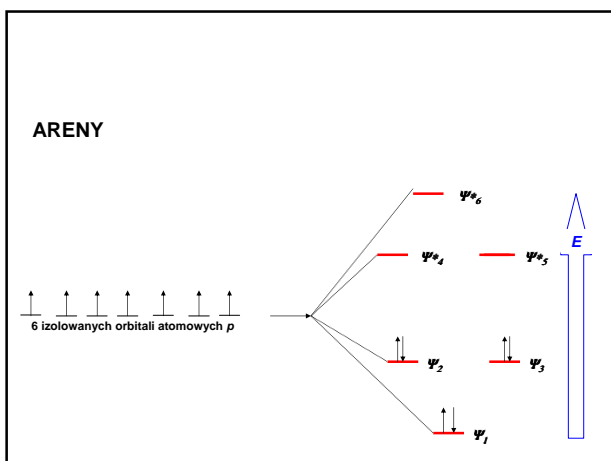
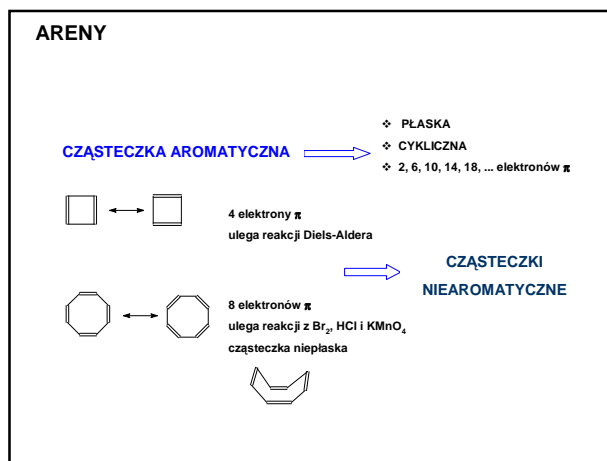
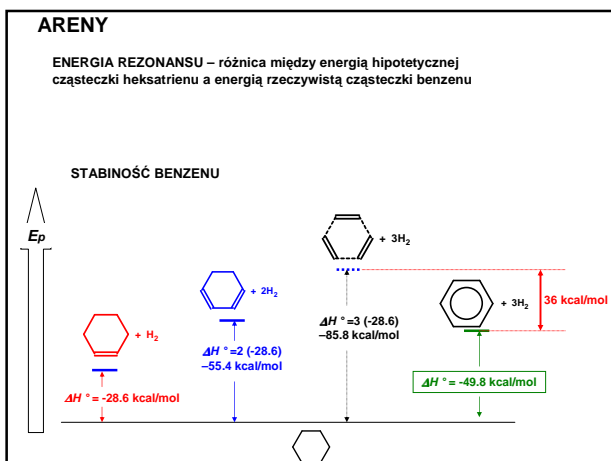
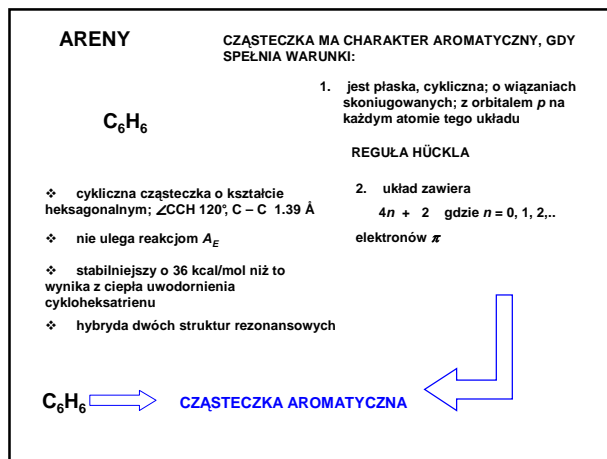
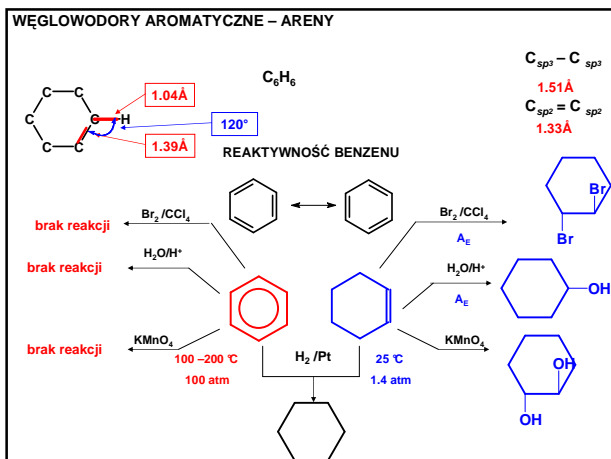
PRZYKŁADY

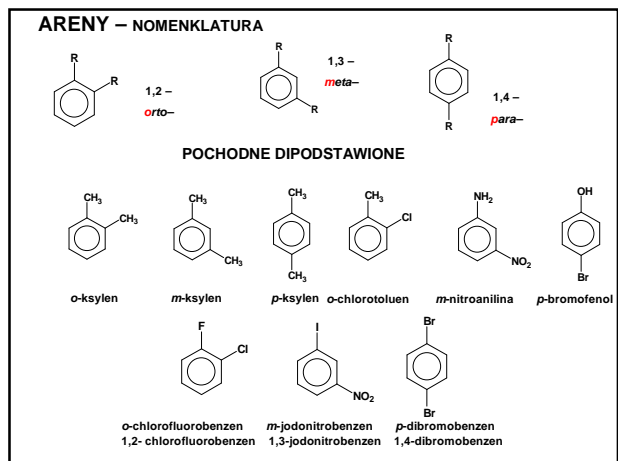
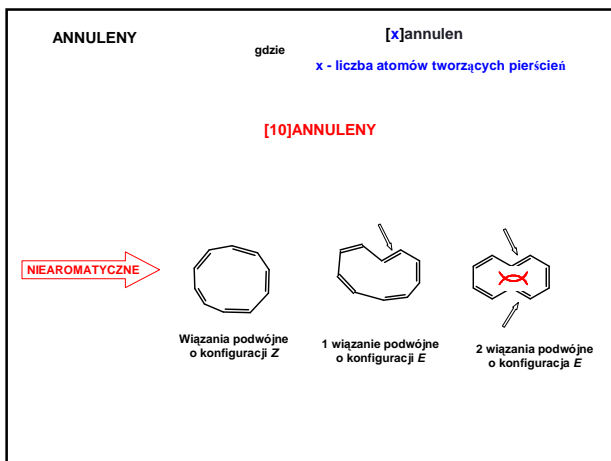
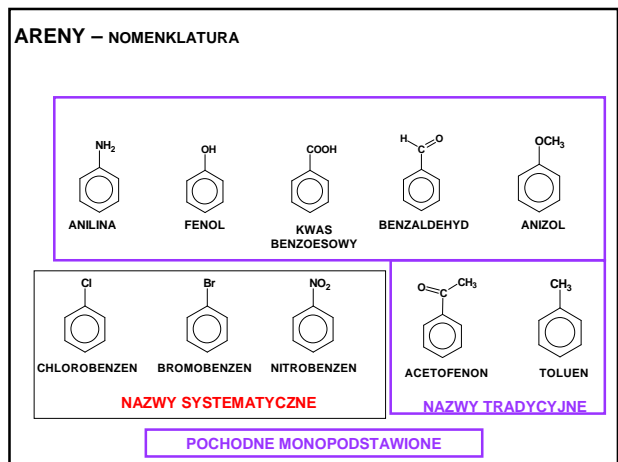
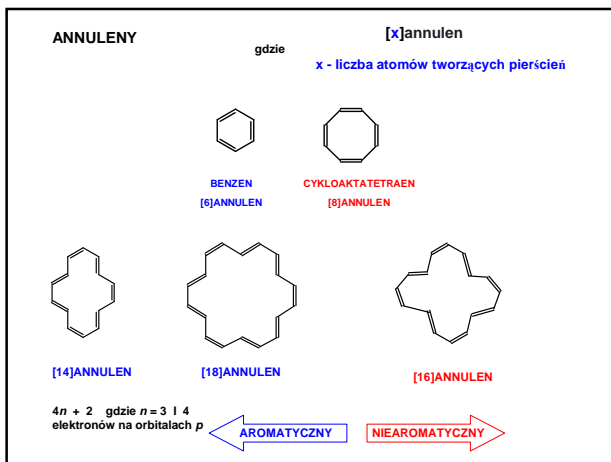
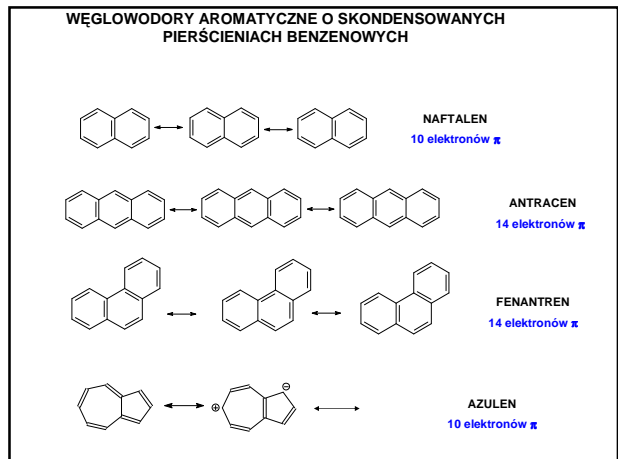
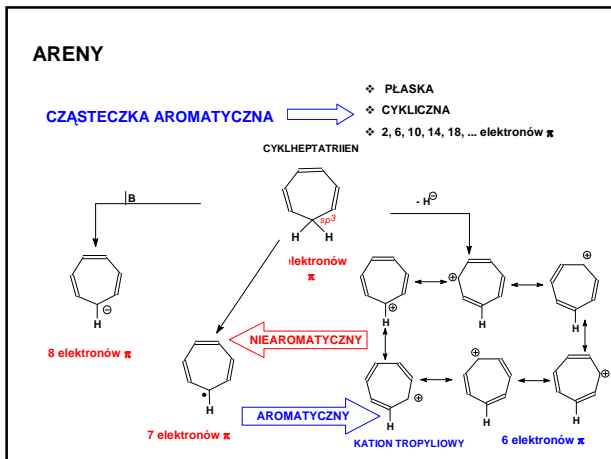


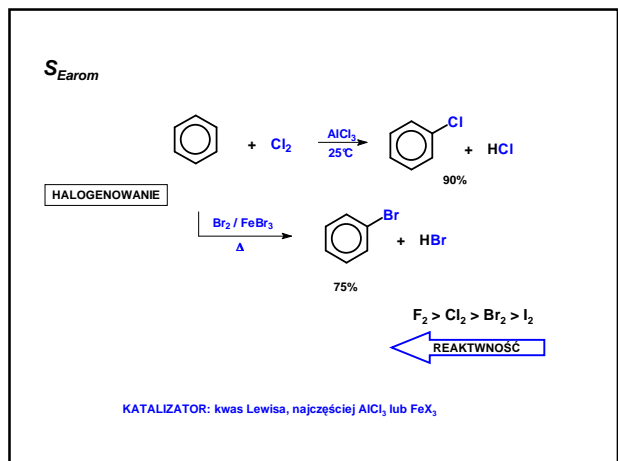
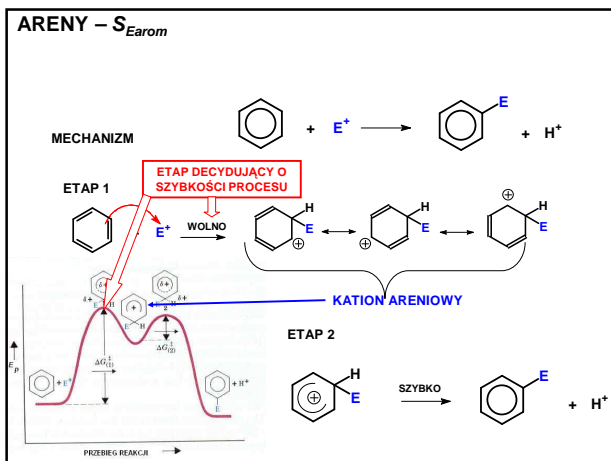
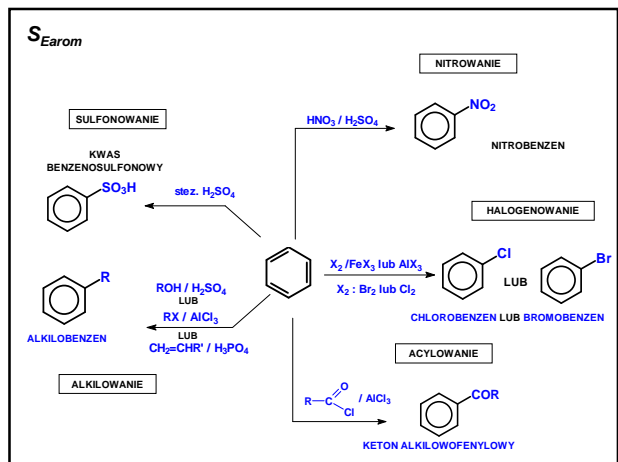
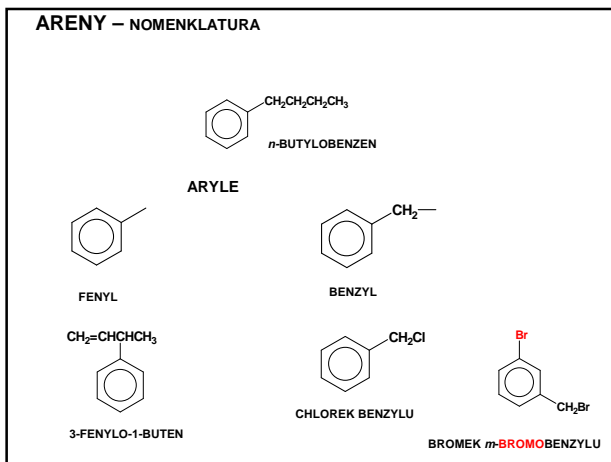
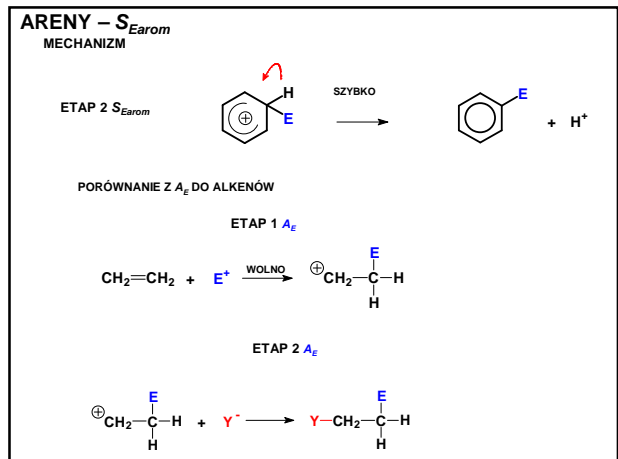
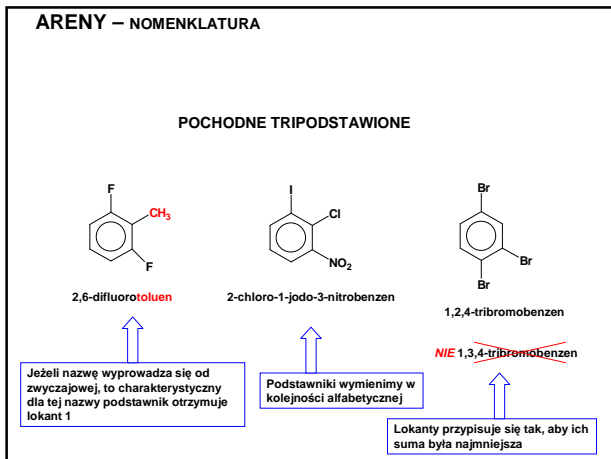
Nienasycone układy sprzężone

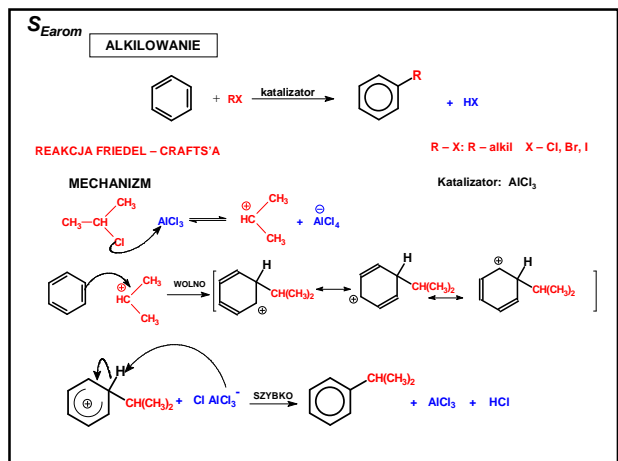
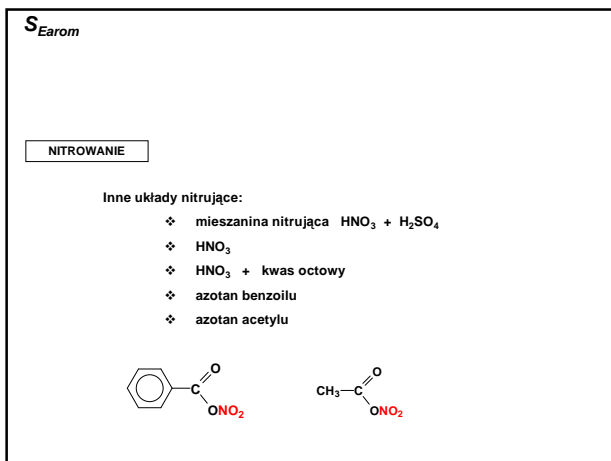
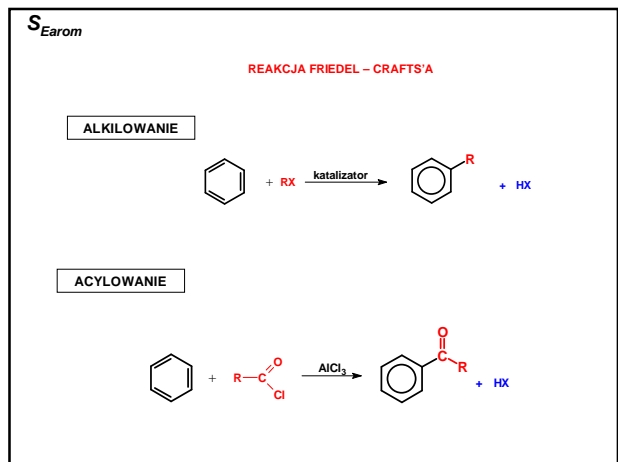
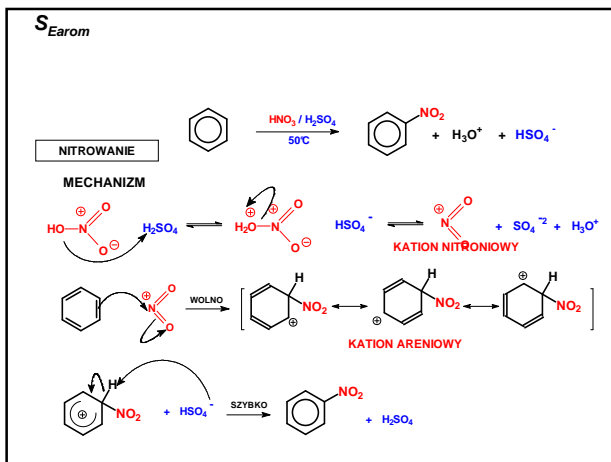
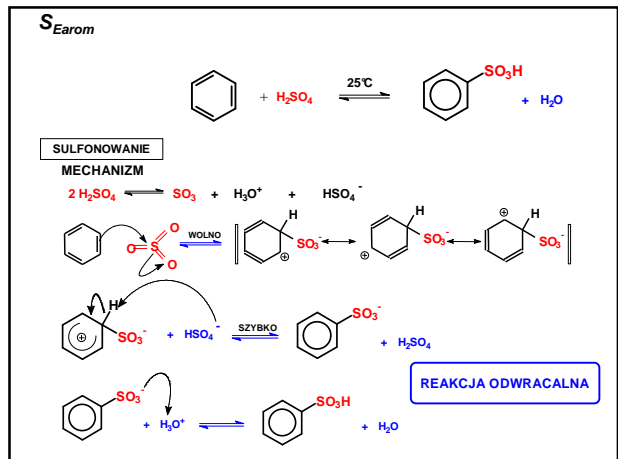
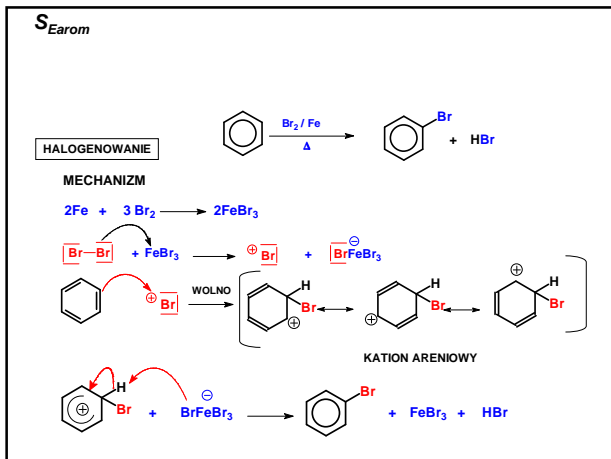
REAKCJA HALOGENOWANIA W POZYCJĘ ALLILOWĄ

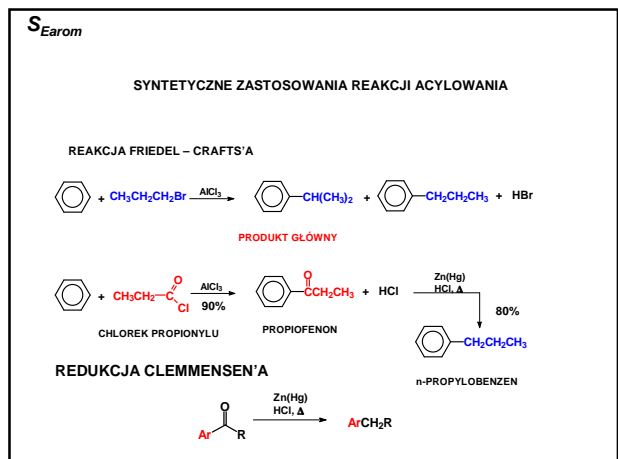
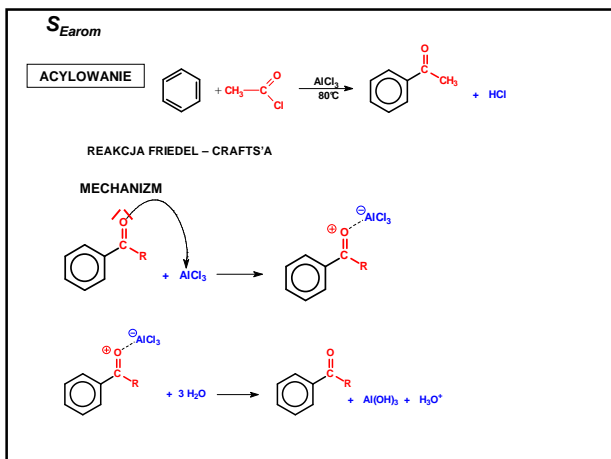
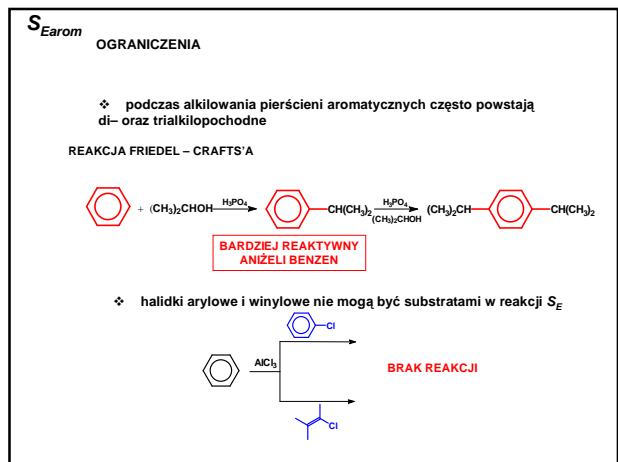
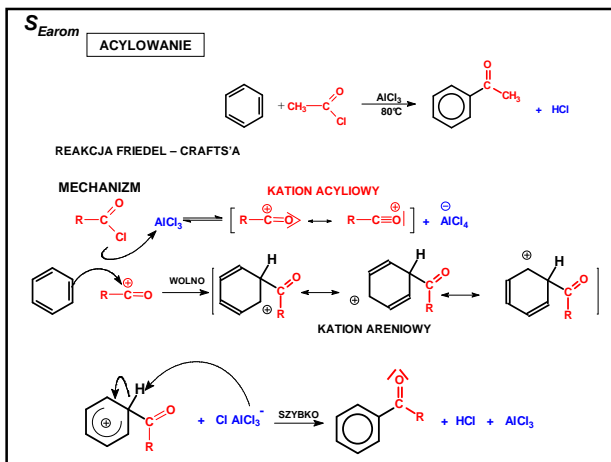
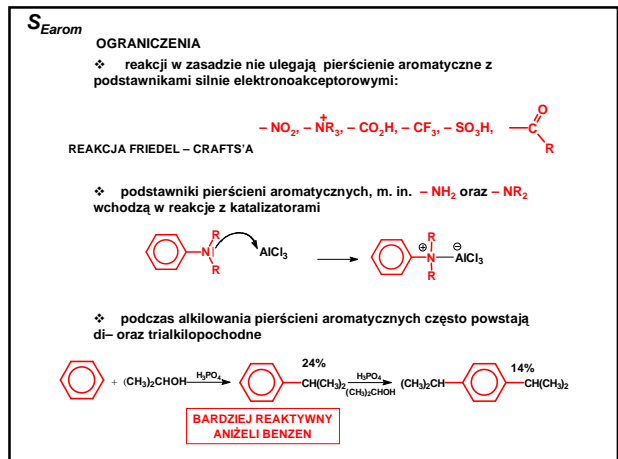
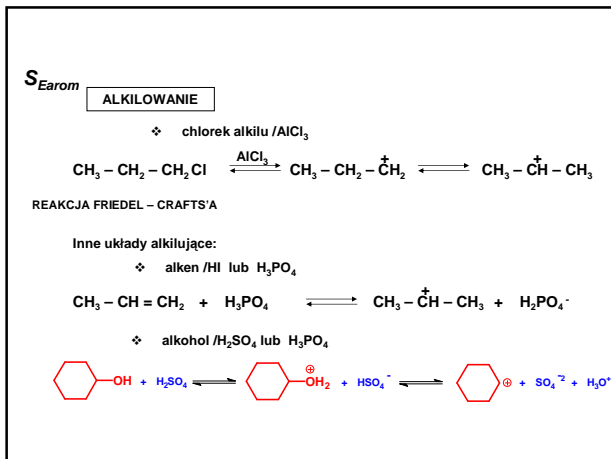


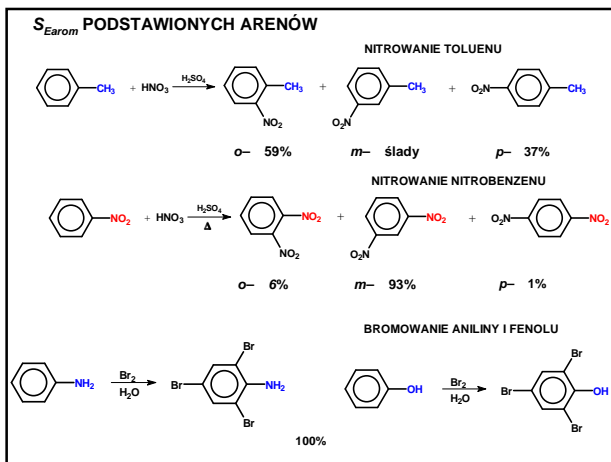
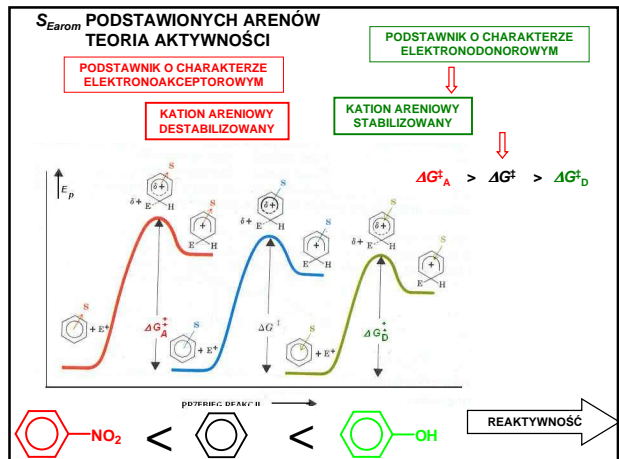
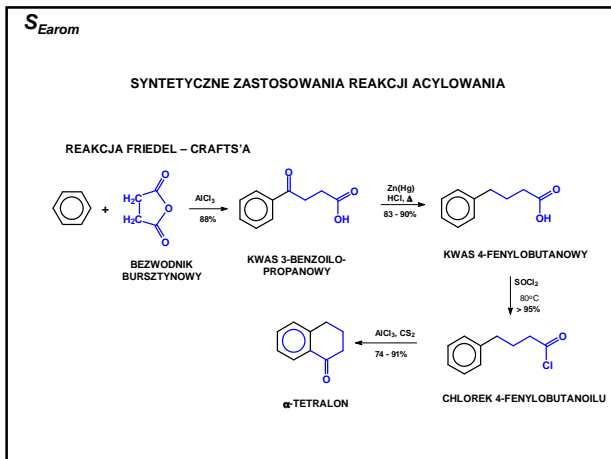






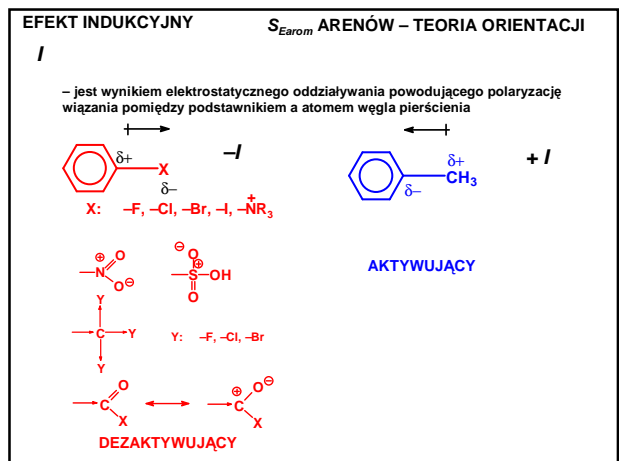
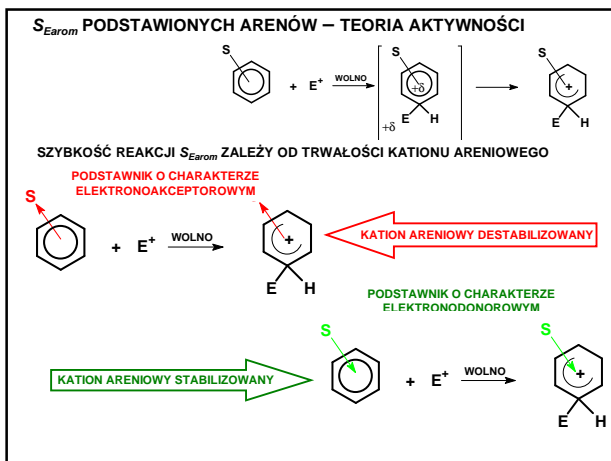


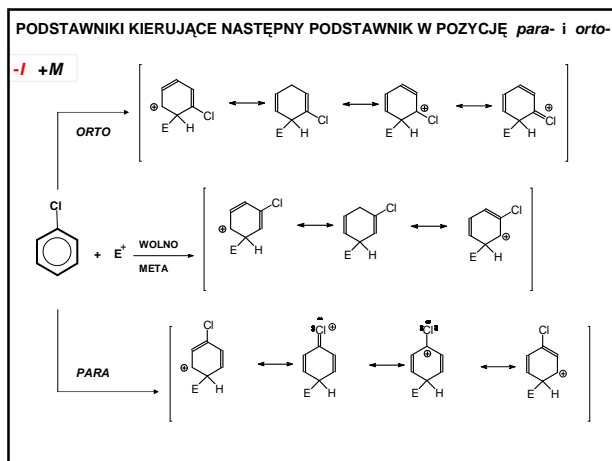
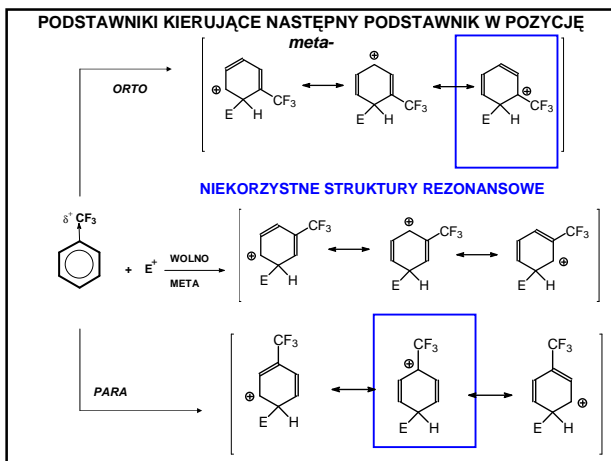
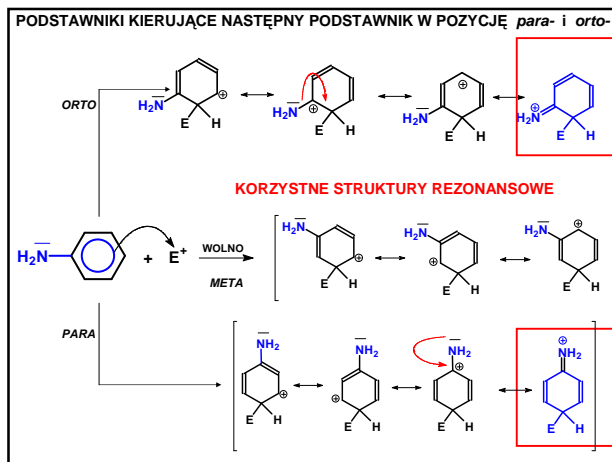
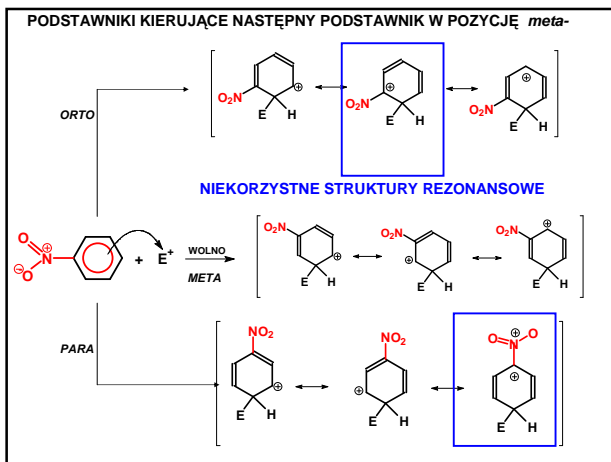
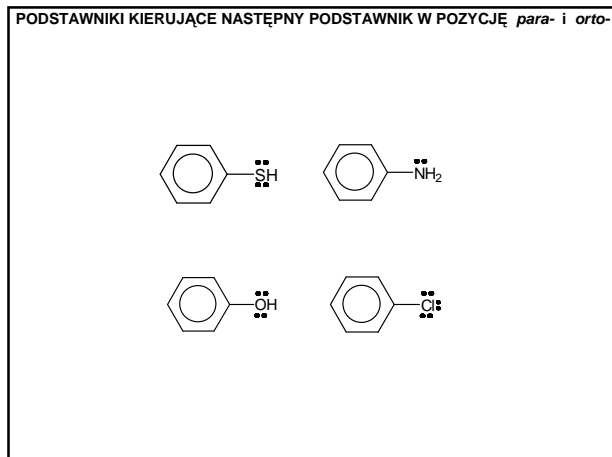
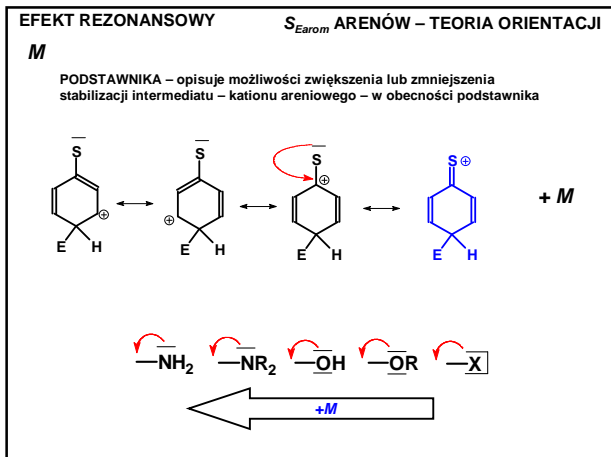


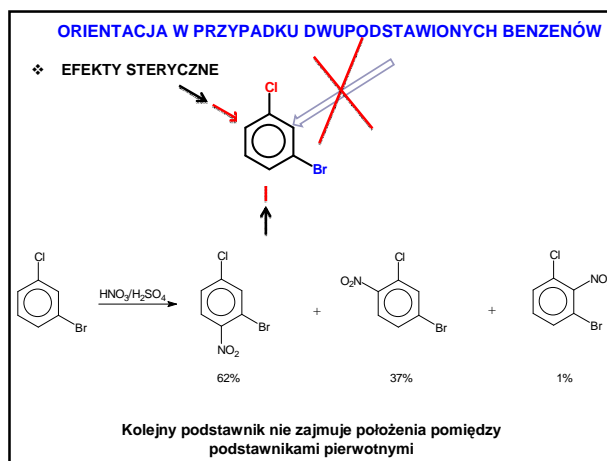
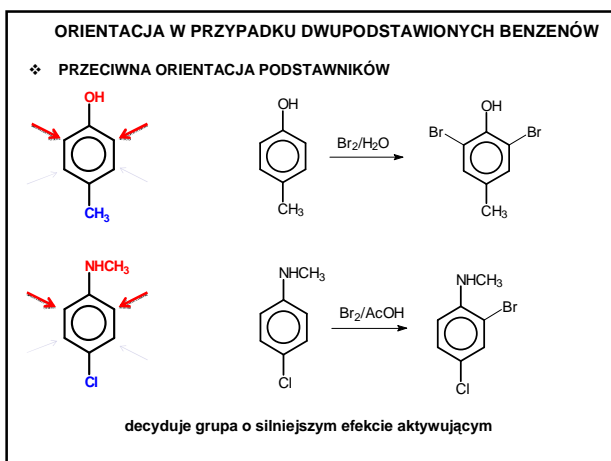
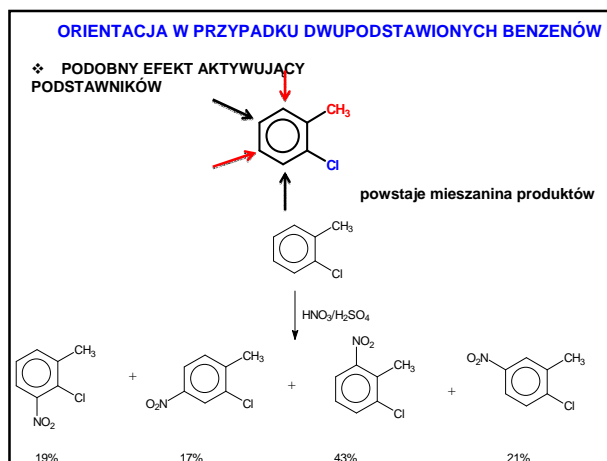
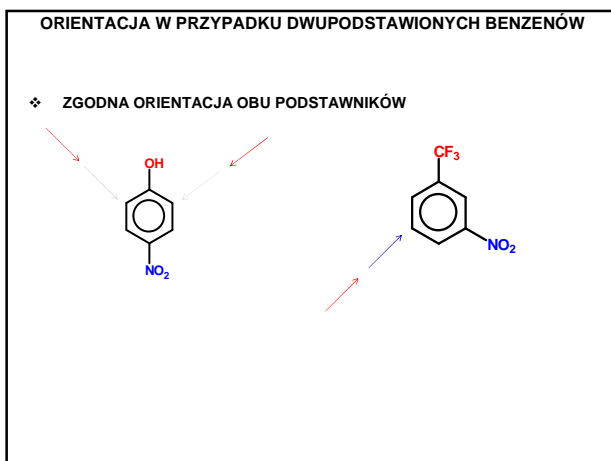
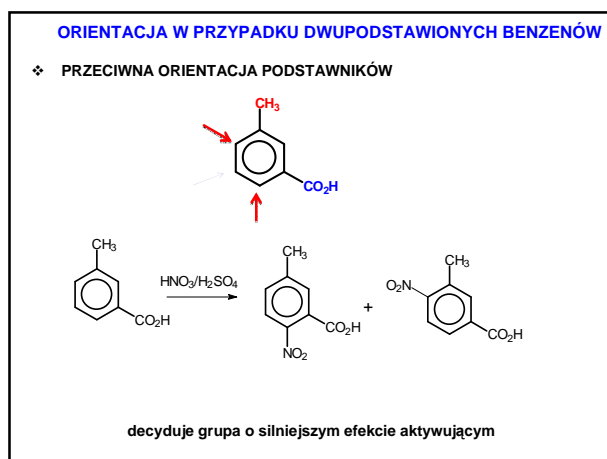
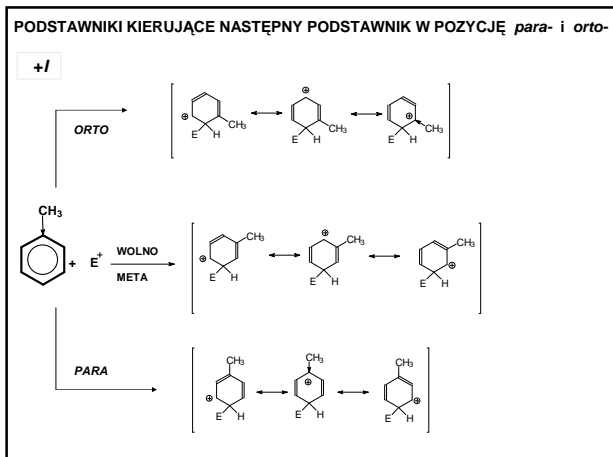


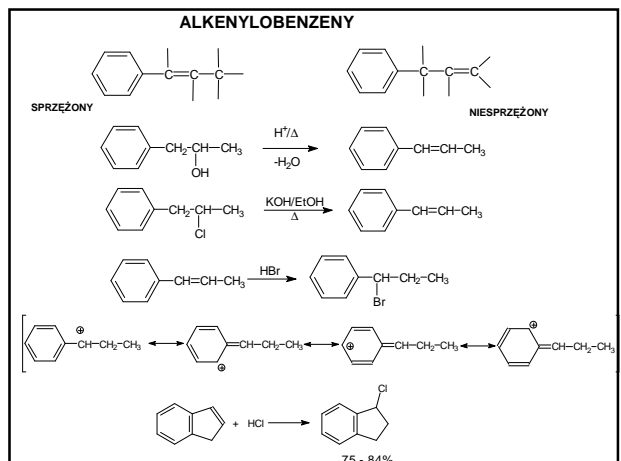
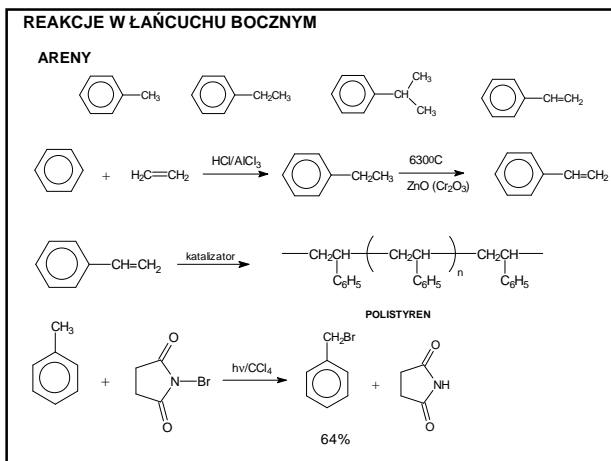
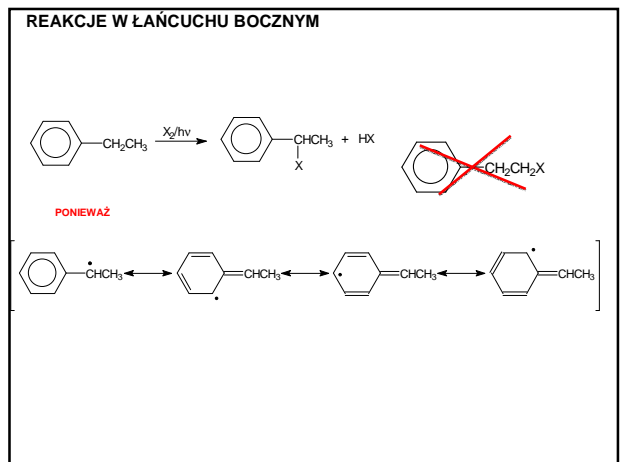
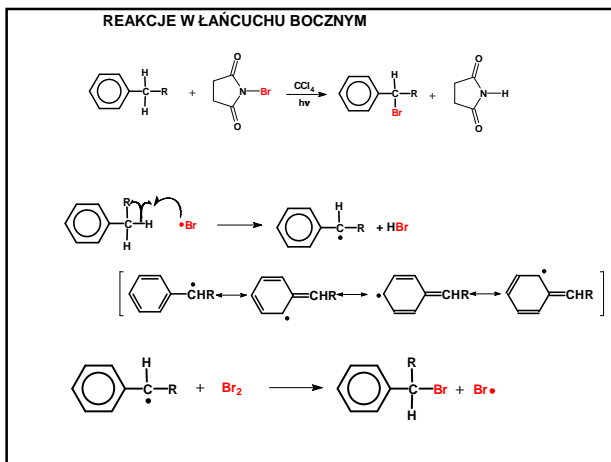
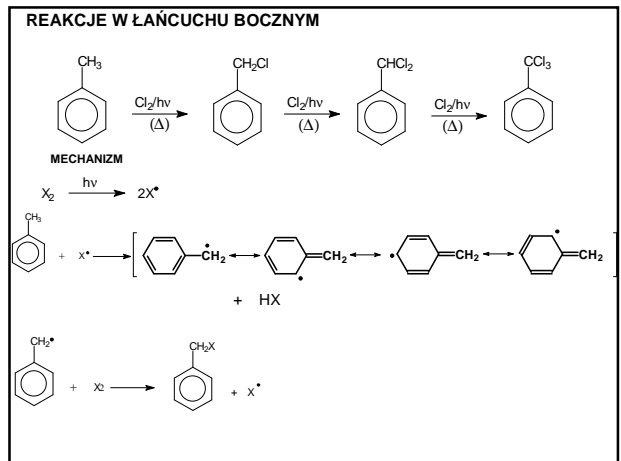
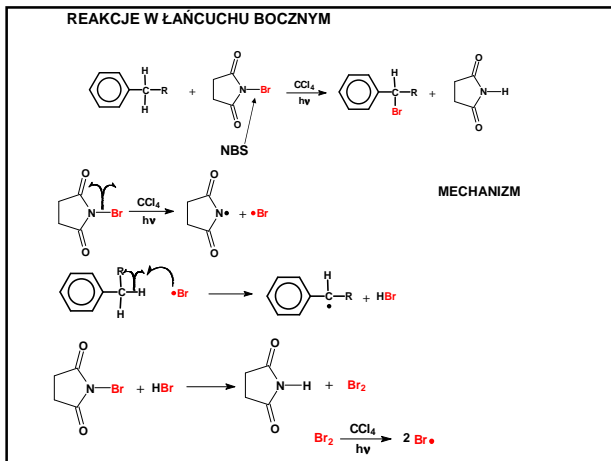
S_{Ea}rom **PODSTAWIONYCH ARENÓW – TEORIA AKTYWNOŚCI**

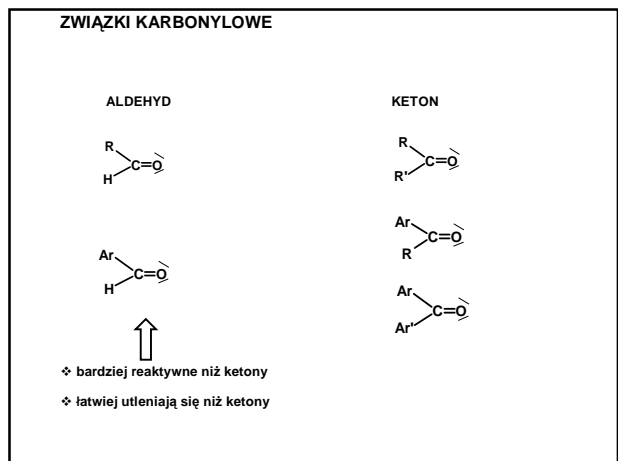
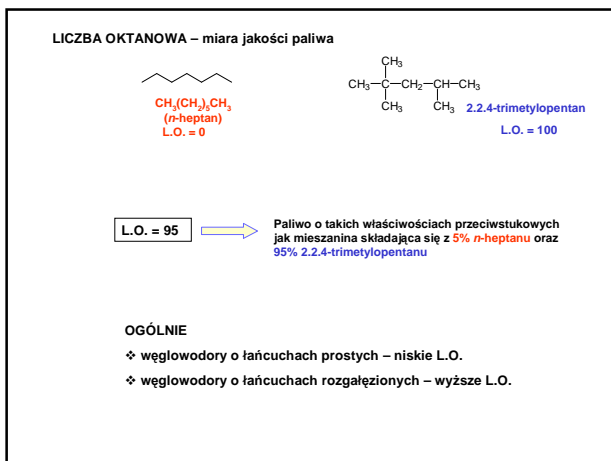
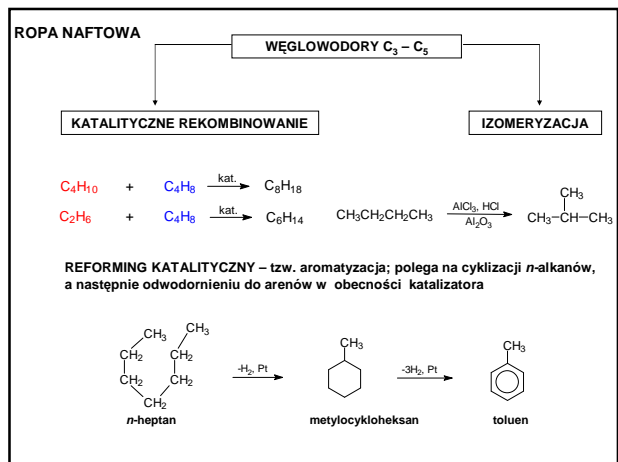
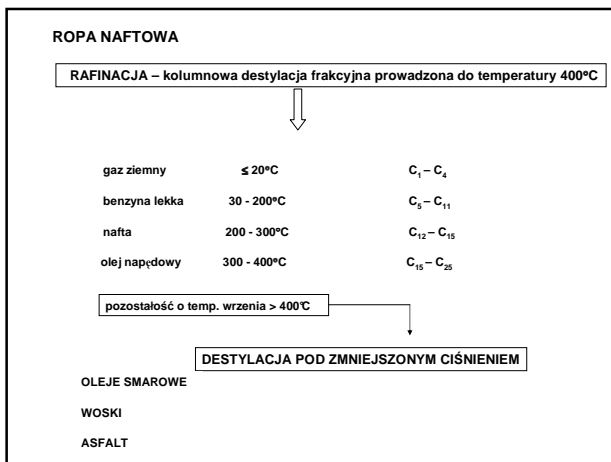
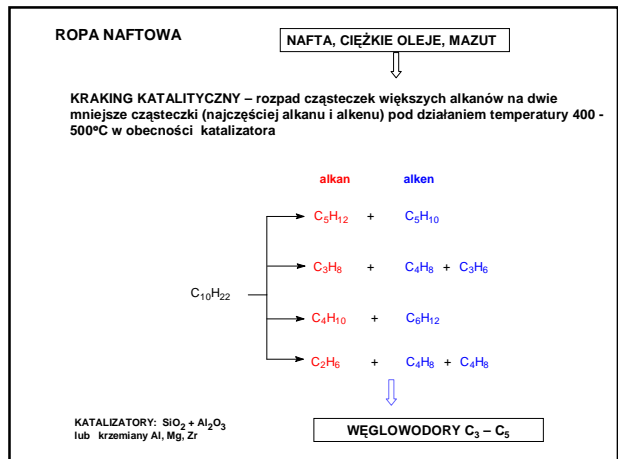
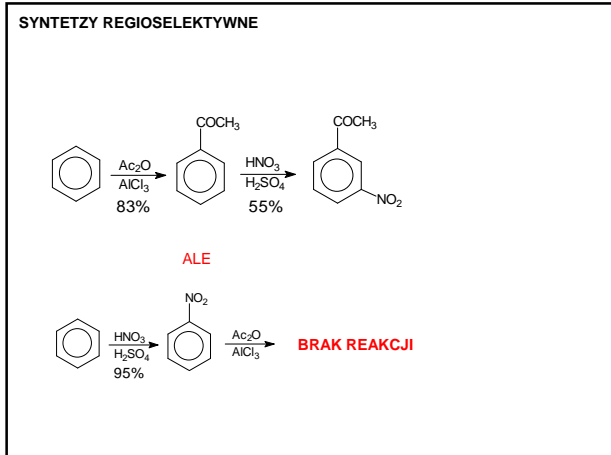
PODSTAWNIKI	
AKTYWUJĄCE	DEZAKTYWUJĄCE
<p>silnie aktywujące</p> <p>-NH₂, -NHR, -NR₂, -OH, -O⁻</p> <p>umiarkowanie aktywujące</p> <p>-NHCOR oraz -OR gdzie R – alkil lub aryl</p> <p>slabo aktywujące</p> <p>R – np. CH₃-, CH₂CH₂- Ar – np. C₆H₅-</p>	<p>slabo dezaktywujące</p> <p>umiarkowanie dezaktywujące</p> <p>-C≡N, -SO₃H, -COOH, -COOR,</p> <p><chem>C=O</chem> / <chem>C=O</chem> R gdzie R – alkil lub aryl</p> <p>mocno dezaktywujące</p> <p>-NO₂, ⁺NR₃</p> <p>-CX₃ gdzie X – chlor lub fluor gdzie R – alkil lub aryl</p>
ORTO – i PARA –	META –











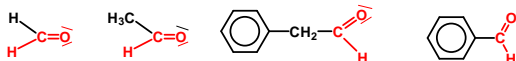
ZWIĄZKI KARBONYLOWE – NOMENKLATURA

ALDEHYD –

łac. 'Alcohol **DEHY**drogenatus' ('otrzymany przez odwodnienie alkoholu')

NOMENKLATURA SYSTEMATYCZNA IUPAC ALDEHYDÓW

- Najdłuższy łańcuch zawierający grupę –CHO decyduje o rdzeniu nazwy; dodaje się końcówkę **-al**
- Atom węgla grupy –CHO otrzymuje lokant **1** **nie uwzględnia się go w nazwie**



metanal

etanal

fenyloetanal

ALE

aldehyd mrówkowy aldehyd octowy aldehyd fenylooctowy aldehyd benzoesowy

formaldehyd

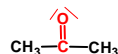
acetaldehyd

benzaldehyd

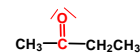
ZWIĄZKI KARBONYLOWE – NOMENKLATURA

NOMENKLATURA ZWYCZAJOWA KETONÓW

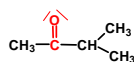
Po słowie **KETON** podaje się w kolejności alfabetycznej nazwy w formie przymiotnikowej podstawników na atomie karbonylowym węgla



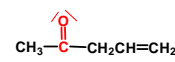
keton dimetylowy



keton etylowometylowy



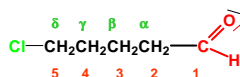
keton izopropylowometylowy



keton alilowometylowy

ZWIĄZKI KARBONYLOWE – NOMENKLATURA

NOMENKLATURA ALDEHYDÓW



5-chloropentanal

ALE

aldehyd δ -chlorowalerianowy

PODSTAWNIK

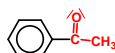


FORMYL

ZWIĄZKI KARBONYLOWE – NOMENKLATURA

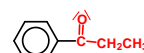
NOMENKLATURA ZWYCZAJOWA KETONÓW

ketony fenylowe – występuje w nazwie końcówka **-FENON**



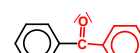
acetofenon

1-fenyloetanon
keton fenylowometylowy



propiofenon

1-fenylo-1-propanon
keton etylowofenylowy



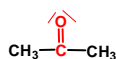
benzofenon

difenyloetanon
keton difenylowy

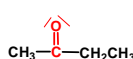
ZWIĄZKI KARBONYLOWE – NOMENKLATURA

NOMENKLATURA SYSTEMATYCZNA IUPAC KETONÓW

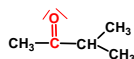
- Ustala się najdłuższy łańcuch zawierający grupę –CO–
- Do nazwy alkanu o takiej samej liczbie atomów węgla dodaje się końcówkę **-on**
- Przed nazwą należy podać najniższy z możliwych lokantów atomu węgla karbonylowego (powiązanego z atomem tlenu)



propanon

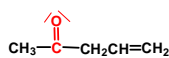


2-butanon



3-metylo-2-butanon

nie ma potrzeby podawać lokantu

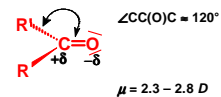


~~4-penten-2-on~~

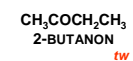
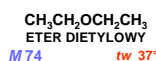
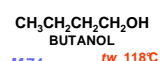
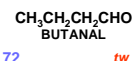
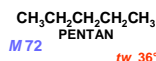
a nie ~~1-penten-4-on~~

ZWIĄZKI KARBONYLOWE

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE



- Temperatura wrzenia



TEMPERATURA WRZENIA / POLARNOŚĆ

ZWIĄZKI KARBONYLOWE

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

2. Rozpuszczalność w wodzie

Małe związki karbonylowe (C ≤ 5) – dobrze rozpuszczalne w H₂O



formaldehyd, gaz *tw* -21°C

formalina – roztwór wodny

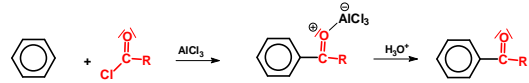
paraformaldehyd – polimery, ciała stałe
trioksan



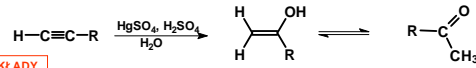
ZWIĄZKI KARBONYLOWE

OTRZYMYWANIE

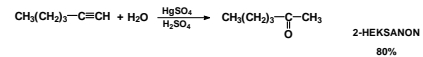
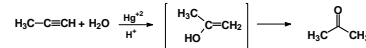
2. Reakcje acylowania – metoda Friedel – Crafts'a



3. Metoda przemysłowa – reakcja addycji wody do alkinów



PRZYKŁADY

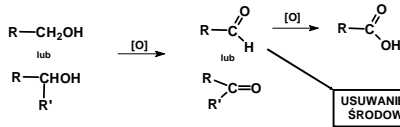


ZWIĄZKI KARBONYLOWE

OTRZYMYWANIE

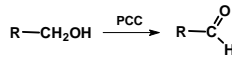
1. Reakcje utleniania

❖ reakcje utleniania alkoholi 1° i 2°

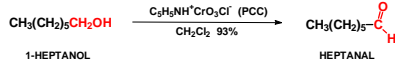


USUWANIE ALDEHYDU ZE ŚRODOWISKA REAKCJI

[O]: Na₂Cr₂O₇/H₂SO₄
CrO₃/CH₃CO₂H
CrO₃·xPyr + HCl (PCC)



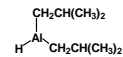
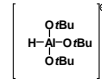
PRZYKŁADY



ZWIĄZKI KARBONYLOWE

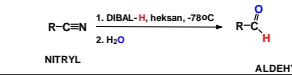
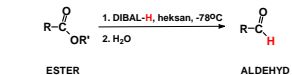
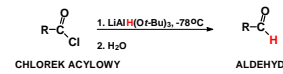
OTRZYMYWANIE

4. Reakcje redukcji chlorków acylowych, estrów i nityli



WODOREK TRI-*tert*-BUTOKSY-
GLINOWO-LITOWY LiAlH(O-*t*-Bu)₃

WODOREK DIZOBUTYLO-GLINOWY
DIBAL-H (i-Bu)₂AlH

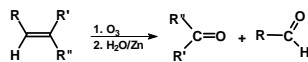


ZWIĄZKI KARBONYLOWE

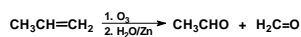
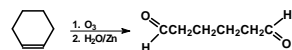
OTRZYMYWANIE

1. Reakcje utleniania

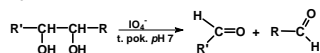
❖ reakcje utleniania alkenów



PRZYKŁADY



❖ reakcje utleniania *vic*-dioli

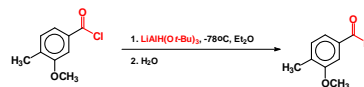


ZWIĄZKI KARBONYLOWE

OTRZYMYWANIE

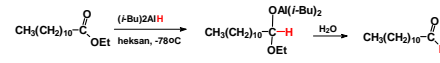
4. Reakcje redukcji chlorków acylowych, estrów i nityli

PRZYKŁADY



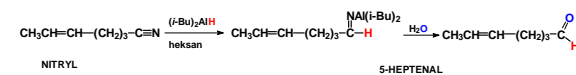
CHLOREK ACYLOWY

3-METOKSYLO-4-
METYLOBENZALDEHYD



ESTER

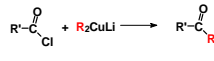
DODEKANAL
88%



ZWIĄZKI KARBONYLOWE

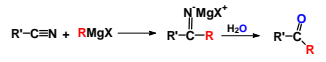
OTRZYMYWANIE

5. Reakcje chlorków acylowych i nityli ze związkami metaloorganicznymi



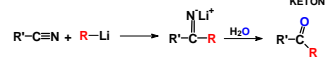
CHLOREK ACYLOWY

KETON

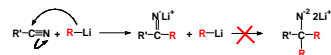


NITRYL

KETON



ALE



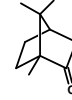
ZWIĄZKI KARBONYLOWE

OTRZYMYWANIE

4. Związki karbonylowe izolowane ze źródeł naturalnych

❖ olejek migdałowy – aldehyd benzoesowy

❖ kamfora



❖ olejek miętowy – karwon

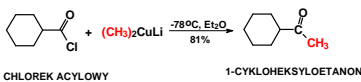


ZWIĄZKI KARBONYLOWE

OTRZYMYWANIE

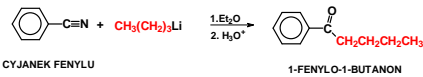
5. Reakcje chlorków acylowych i nityli ze związkami metaloorganicznymi

PRZYKŁADY



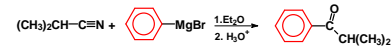
CHLOREK ACYLOWY

1-CYKLOHEKSYLOETANON



CYJANEK FENYLU

1-FENYLO-1-BUTANON



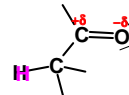
CYJANEK IZOPROPYLU

1-FENYLO-2-METYLO-1-PROPANON

ZWIĄZKI KARBONYLOWE

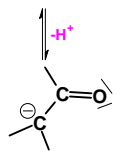
WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

1. SPOLARYZOWANE WIĄZANIE C=O – niewiążące pary elektronów na atomie tlenu



2. DEFICYT ELEKTRONOWY NA ATOMIE WĘGLA

3. 'RUCHLIWY' PROTON NA ATOMIE WĘGLA C α



4. TAUTOMERIA – wiązanie podwójne C=C

ZWIĄZKI KARBONYLOWE

OTRZYMYWANIE

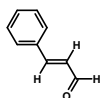
6. Związki karbonylowe izolowane ze źródeł naturalnych

❖ makrocycliczne ketony utrwalające zapachy – piżmo

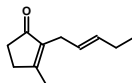


muskon

❖ kora drzewa cynamonowego – aldehyd cynamonowy



❖ jaśmin – pochodna pochodna cyklopentenonu



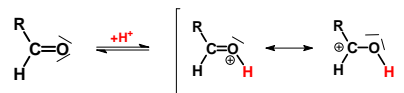
❖ fiołki - *n*-oktanal + *n*-nonanal

❖ olejek różany – 50% *n*-heptanal

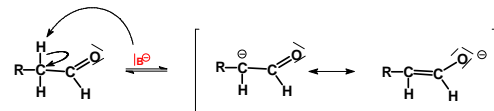
ZWIĄZKI KARBONYLOWE

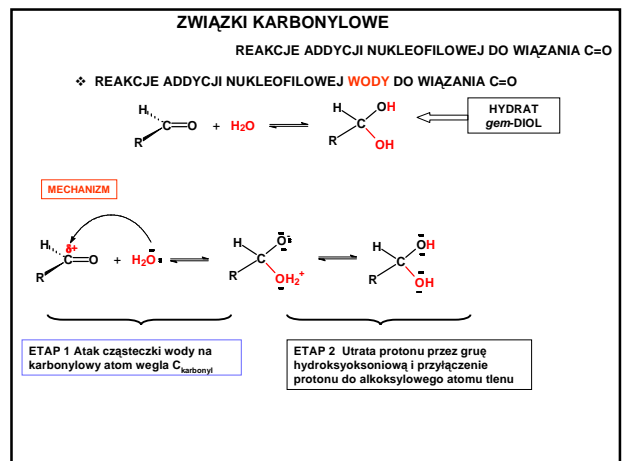
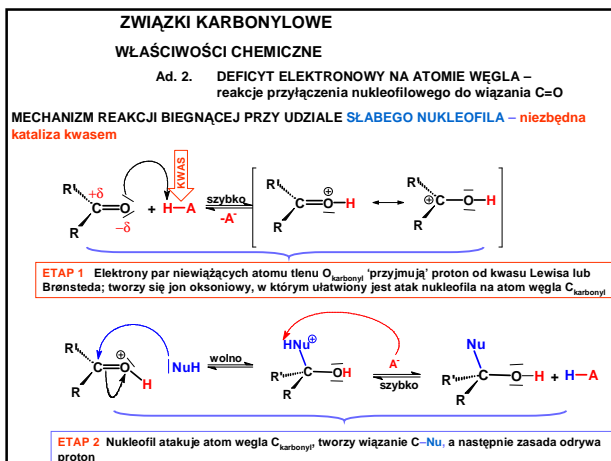
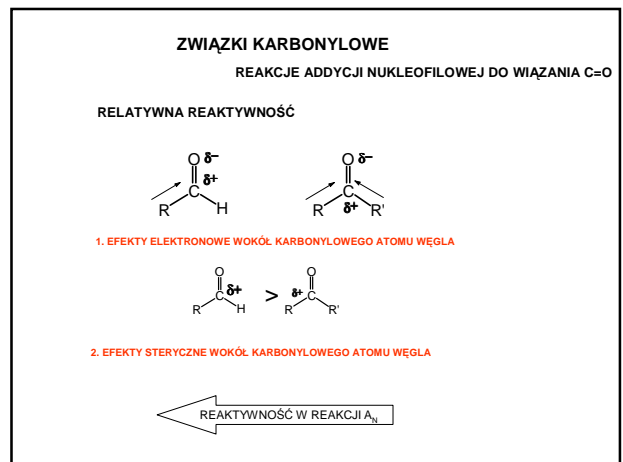
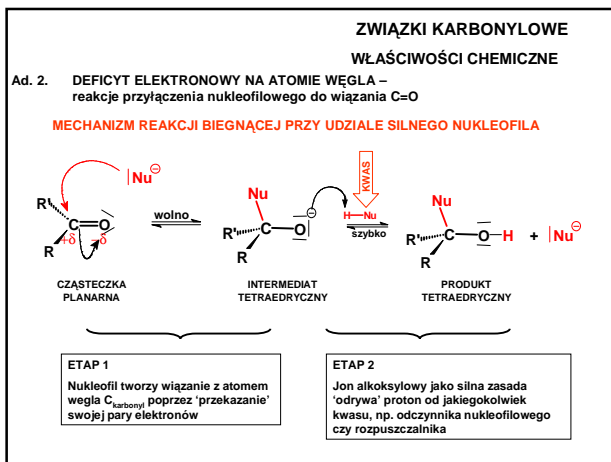
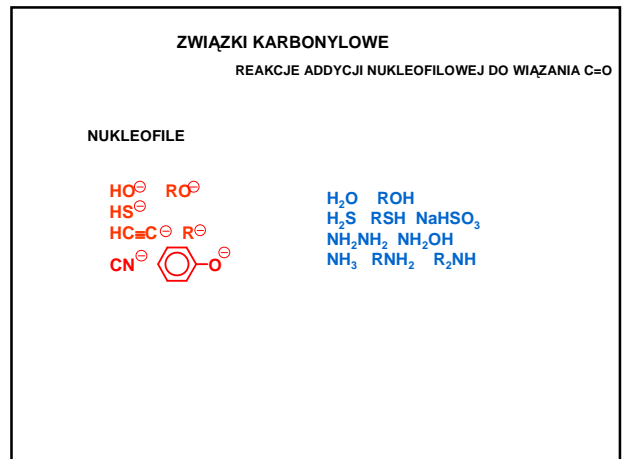
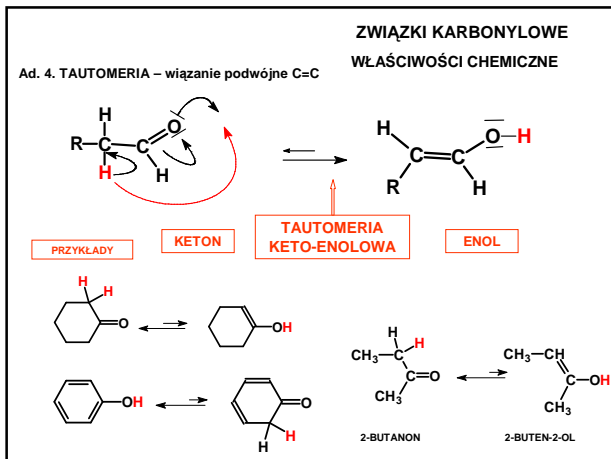
WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

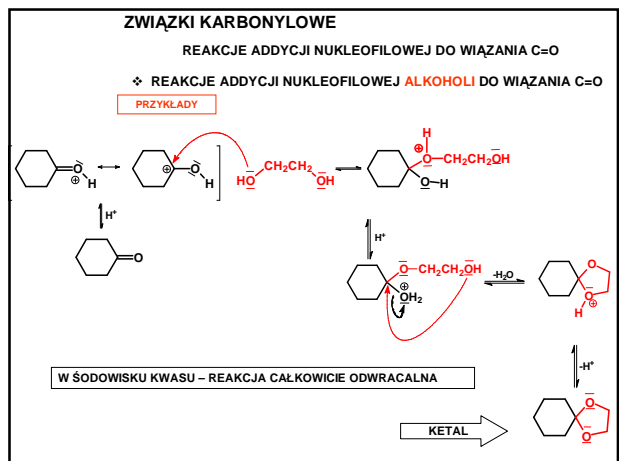
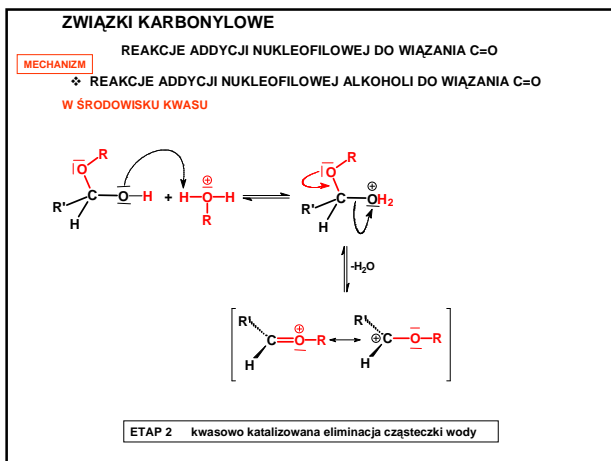
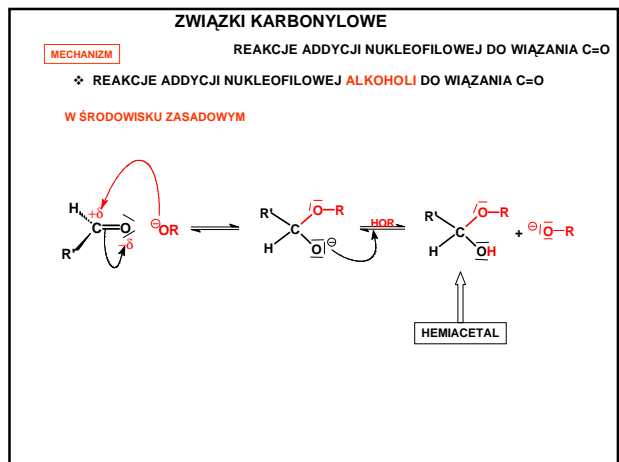
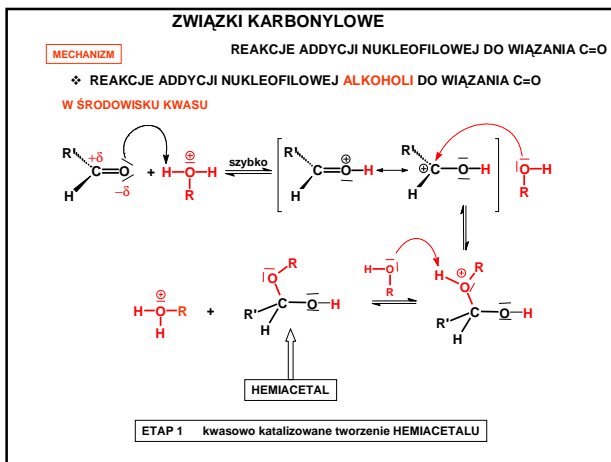
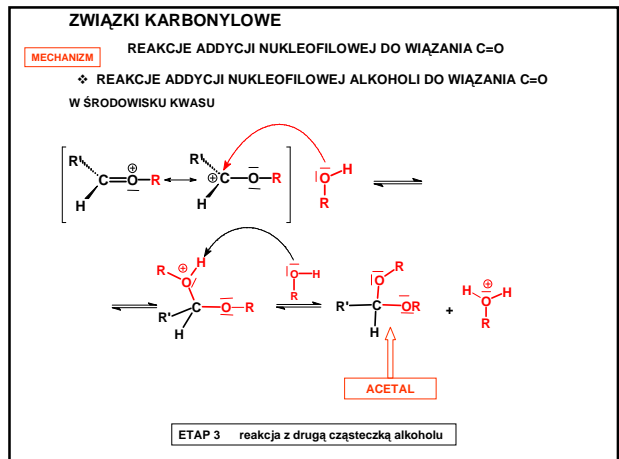
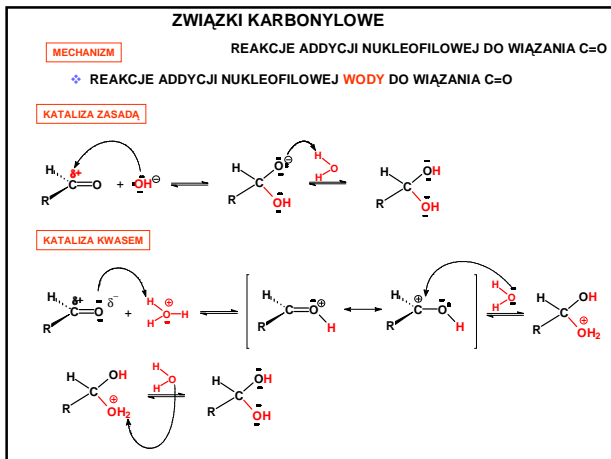
Ad. 1. SPOLARYZOWANE WIĄZANIE C=O – niewiążące pary elektronów na atomie tlenu

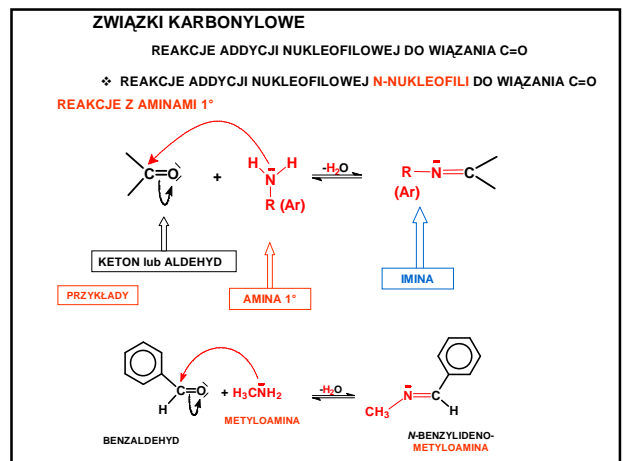
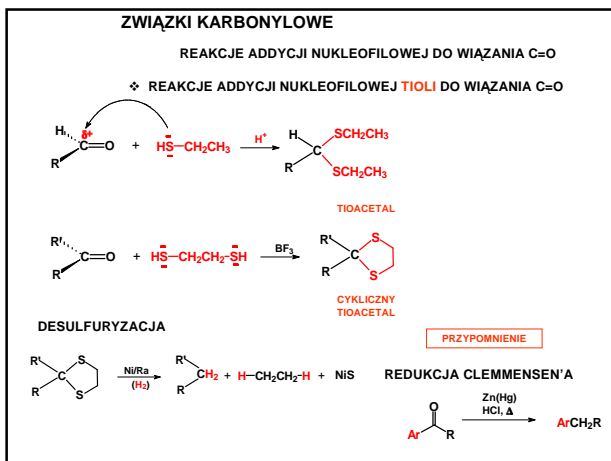
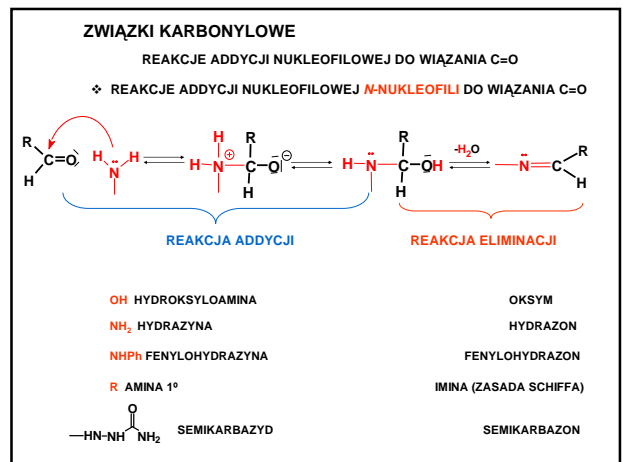
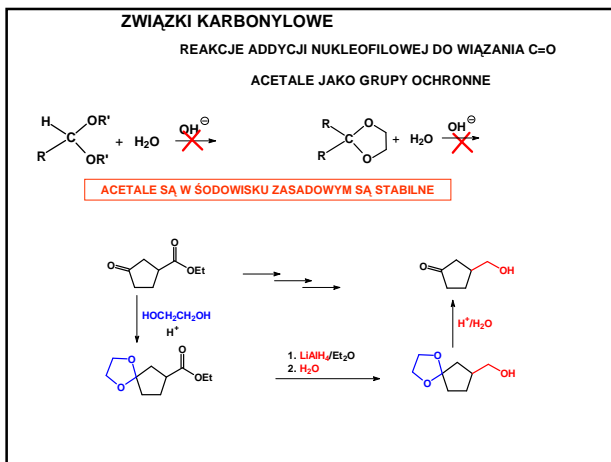
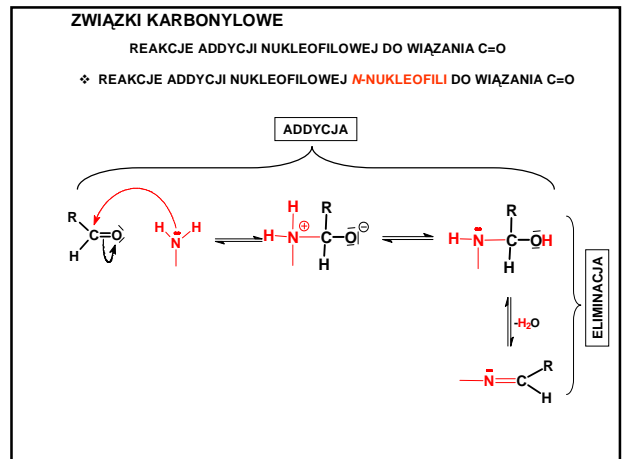
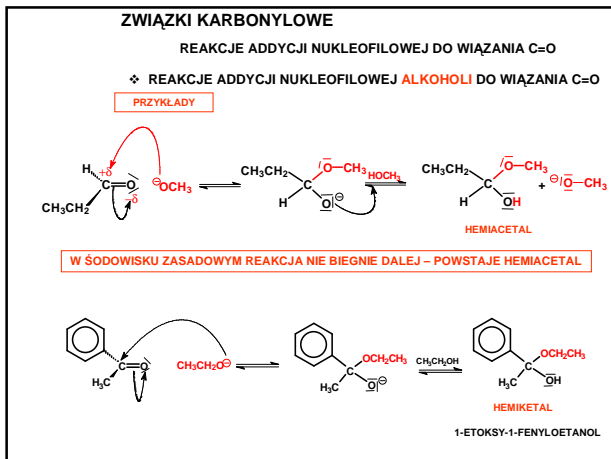


Ad. 3. RUCHLIWY' PROTON NA ATOMIE WĘGLA C α









ZWIĄZKI KARBONYLOWE
REAKCJE ADDYCJI NUKLEOFIWEJ DO WIĄZANIA C=O
 ❖ **REAKCJE ADDYCJI NUKLEOFIWEJ N-NUKLEOFILI DO WIĄZANIA C=O**
REAKCJE Z 1^o-AMINAMI

$$R^1R^2C=O + H-NH-R \xrightleftharpoons{H_3O^+} R^1R^2C=N-R$$

MECHANIZM

$$R^1R^2C=O + H-NH-R \rightleftharpoons R^1R^2C(O^-)NH_2^+-R \rightleftharpoons R^1R^2C(OH)NH-R$$

$$R^1R^2C(OH)NH-R \xrightleftharpoons{H_3O^+} R^1R^2C(OH_2^+)NH-R \xrightarrow{-H_2O} R^1R^2C=NH_2^+-R \xrightleftharpoons{OH_2} R^1R^2C=N-R + H_3O^+$$

ZWIĄZKI KARBONYLOWE
REAKCJE ADDYCJI NUKLEOFIWEJ DO WIĄZANIA C=O
IMINA – ZASADA SCHIFFA

Rodopsyna jest białkiem transbłonkowym złożonym z 7 helikalnych łańcuchów; zmiana konformacyjna rodopsyny, powoduje aktywację związanego z nią białka G - transdukcyny, a następnie inicjację sygnału komórkowego.

ZWIĄZKI KARBONYLOWE
REAKCJE ADDYCJI NUKLEOFIWEJ DO WIĄZANIA C=O
 ❖ **REAKCJE ADDYCJI NUKLEOFIWEJ N-NUKLEOFILI DO WIĄZANIA C=O**
REAKCJE Z 1^o-AMINAMI

$$R^1R^2C=O + H-NH-R \xrightleftharpoons{H_3O^+} R^1R^2C=N-R$$

R = aryl lub alkil (najlepiej o dużej zawadzie przestrzennej)

IMINA – ZASADA SCHIFFA

- ❖ identyfikacja amin głównie aromatycznych oraz jonów niektórych metali - tworzą charakterystycznie zabarwione związki kompleksowe (spektrofotometria)
- ❖ Katalizatory polimeryzacji anionowej

ZWIĄZKI KARBONYLOWE
REAKCJE ADDYCJI NUKLEOFIWEJ DO WIĄZANIA C=O
 ❖ **REAKCJE ADDYCJI NUKLEOFIWEJ N-NUKLEOFILI DO WIĄZANIA C=O**
REAKCJE Z HYDROKSYLOAMINĄ

$$R^1R^2C=O + NH_2OH \xrightarrow{-H_2O} R^1R^2C=N-OH$$

PRZYKŁADY

$$CH_3CHO + NH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH=N-OH$$

ACETALDEHYD OKSYM ACETALDEHYDU

ZWIĄZKI KARBONYLOWE
REAKCJE ADDYCJI NUKLEOFIWEJ DO WIĄZANIA C=O
 ❖ **REAKCJE ADDYCJI NUKLEOFIWEJ N-NUKLEOFILI DO WIĄZANIA C=O**
IMINA – ZASADA SCHIFFA

biologiczna aktywność zasad Schiffa:

- ❖ działanie przeciwzapalne, a także inhibitory lipooksygenazy (leki oxphaman i oxphalin)
- ❖ gabamimetyki (lek progabid)
- ❖ zasady Schiffa fenoli i naftoli wykazują właściwości antibakteryjne, np. zasady Schiffa kwasu p-aminosalicylowego – działanie przeciwgruźlicze
- ❖ zasady Schiffa gossypolu wykazują również szereg właściwości biologicznych (przeciwnowotworowe, antymalaryczne, przeciwbakteryjne); transformacja gossypolu w zasady Schiffa jest dogodną metodą obniżania toksyczności samego gossypolu

OXPHAMAN OXPHALIN PROGABID GOSSYPOL

ZWIĄZKI KARBONYLOWE
REAKCJE ADDYCJI NUKLEOFIWEJ DO WIĄZANIA C=O
 ❖ **REAKCJE ADDYCJI NUKLEOFIWEJ N-NUKLEOFILI DO WIĄZANIA C=O**
REAKCJE Z HYDROKSYLOAMINĄ

PRZYKŁADY

$$CH_3COCH_3 + NH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3C=N-OH$$

ACETON OKSYM ACETONU

$$C_6H_5COCH_3 + NH_2OH \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5C=N-OH$$

ACETOFENON OKSYM ACETOFENONU

