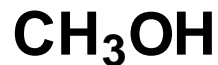


Alkohole; Etery

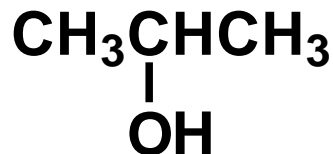


C_{sp3}

ALKOHOL

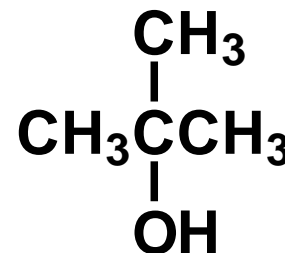


metanol



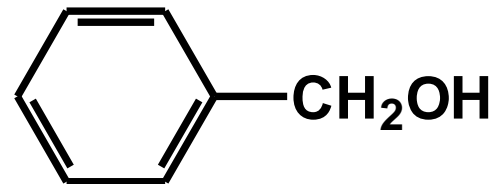
2-propanol

alkohol izopropyłowy



2-metylo 2-propanol

alkohol *tert*-butyłowy



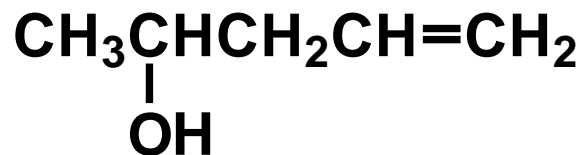
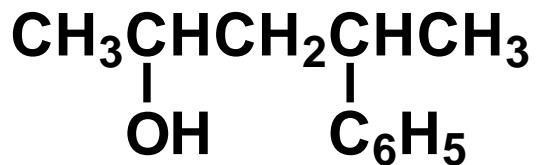
2-propenol

2-propynol

alkohol benzyłowy

alkohol allilowy

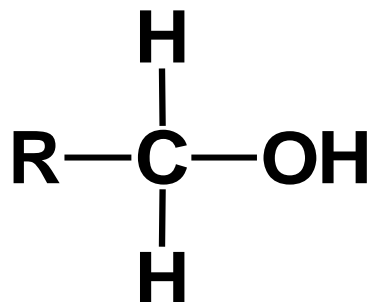
alkohol propargilowy



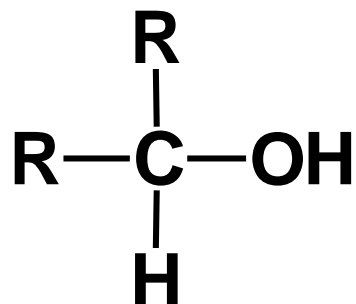
4-fenyl-2-propanol

4-pent-2-ol

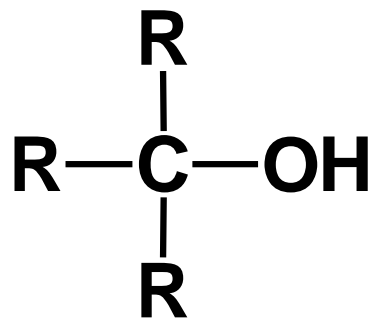
Klasyfikacja alkoholi



alkohol pierwszorzędowy



alkohol drugorzędowy

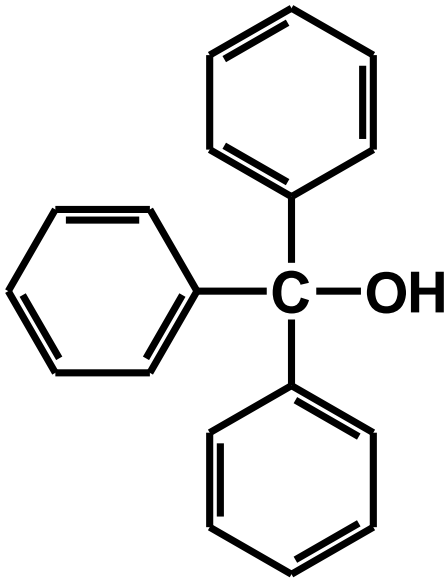


alkohol trzeciorzędowy

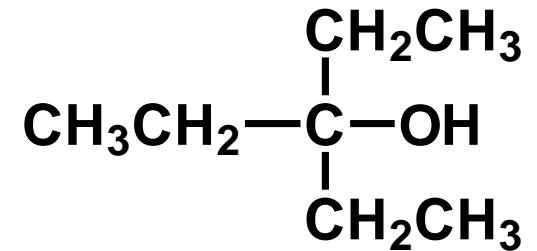
Nazewnictwo metanolowe (karbinolowe)

Obecnie jest to rzadko stosowany, używany głównie dla *alkoholi 3°*

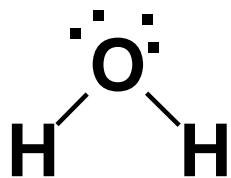
metanol był nazywany karbinolem



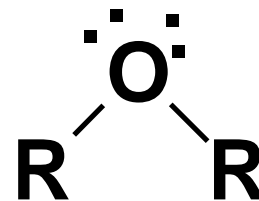
trifenylkarbinol



trietylokarbinol



Etery



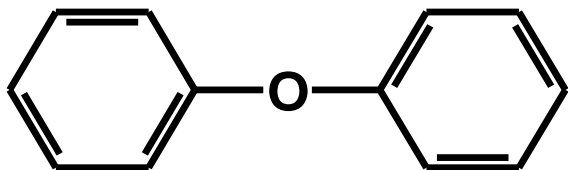
R: alkil aryl winyl



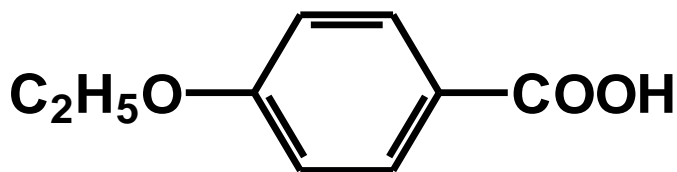
eter dietylowy



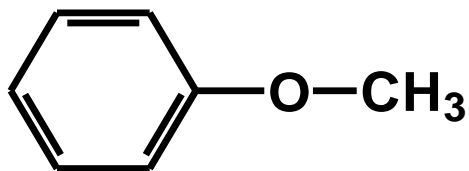
eter allilowo-metylowy



eter difenylowy

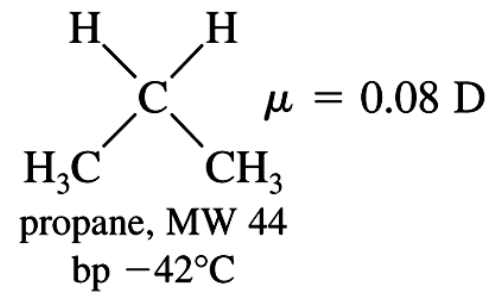
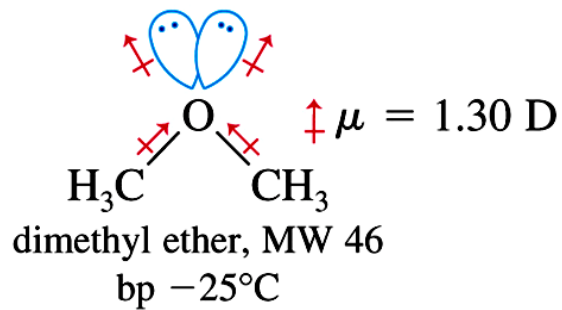
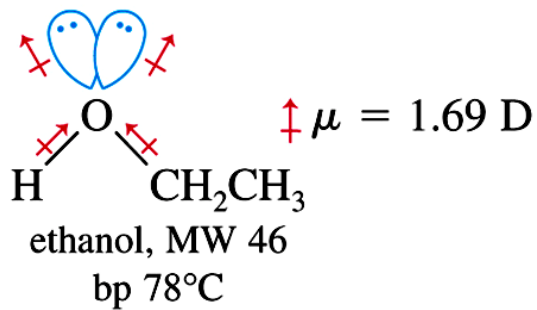


kwasy p-etoksybenzoesowy

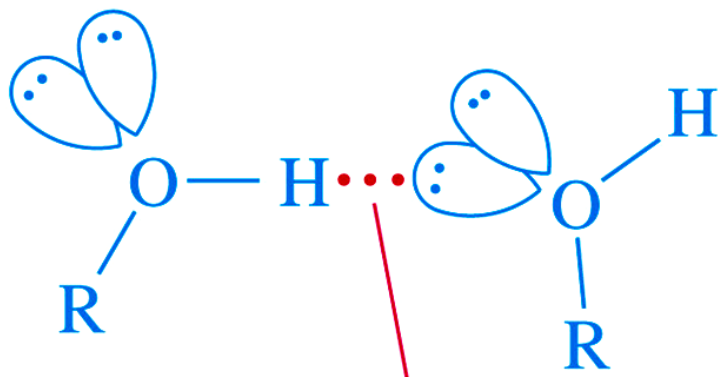


eter fenylo-metylowy

anizol

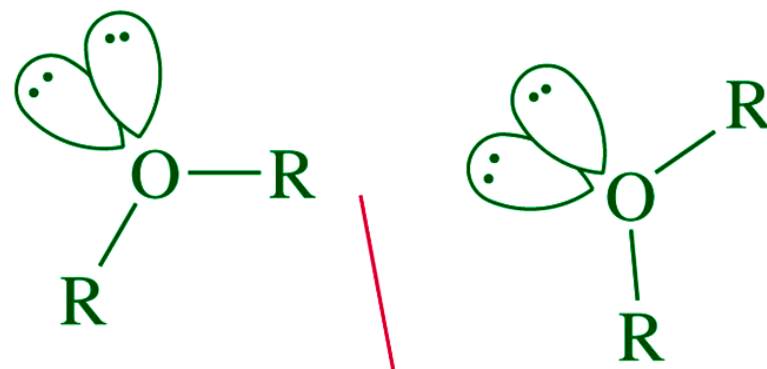


Alkohol

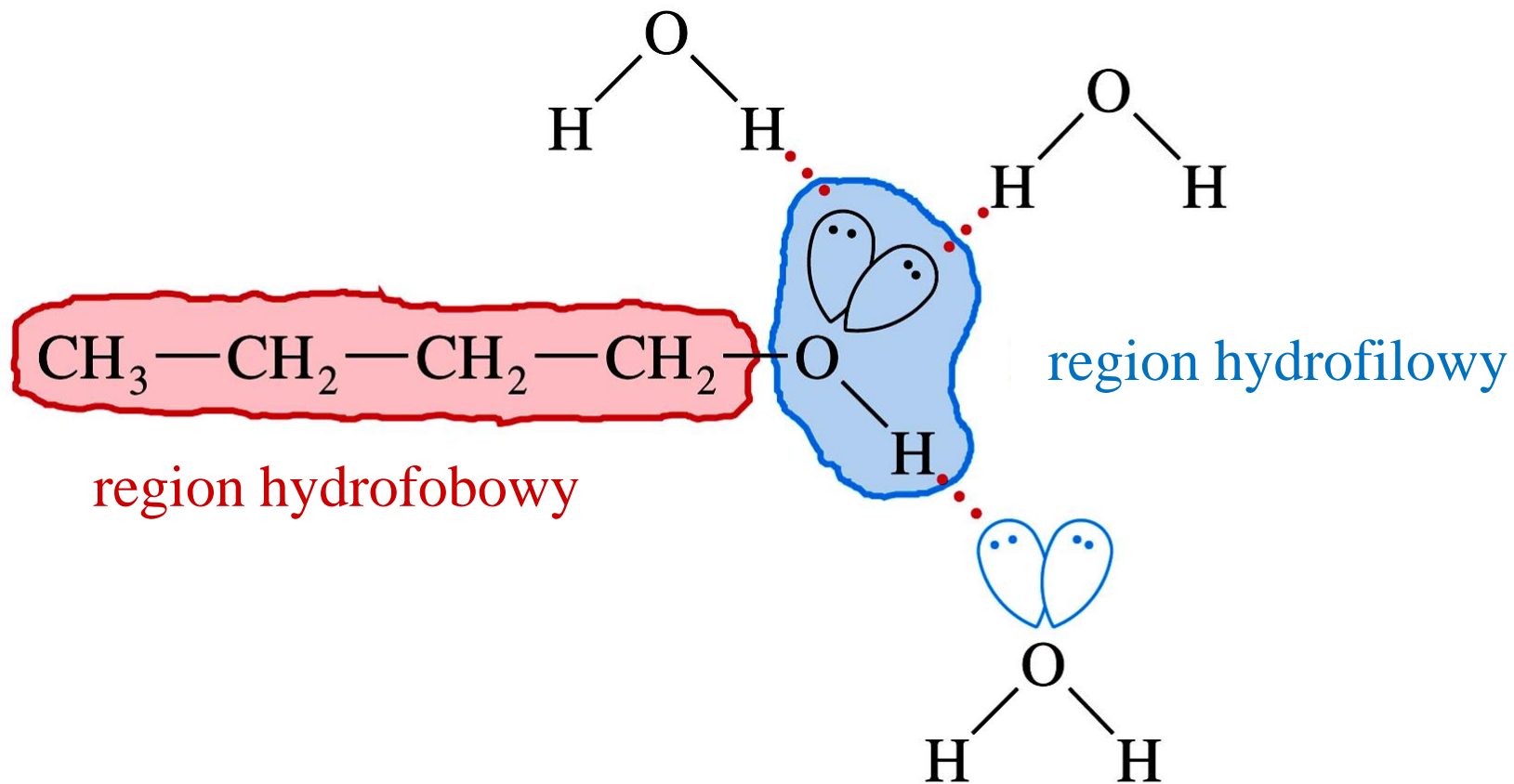


wiązanie wodorowe

Eter



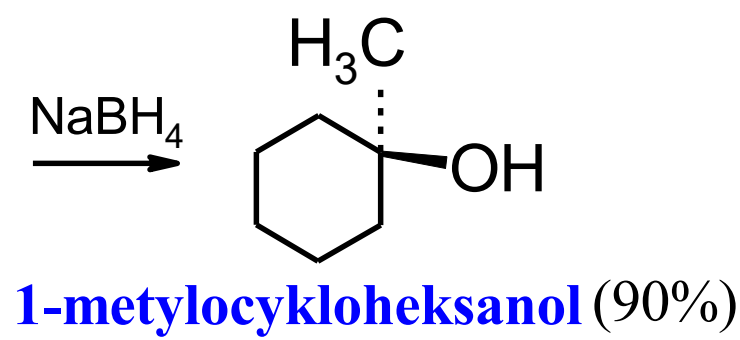
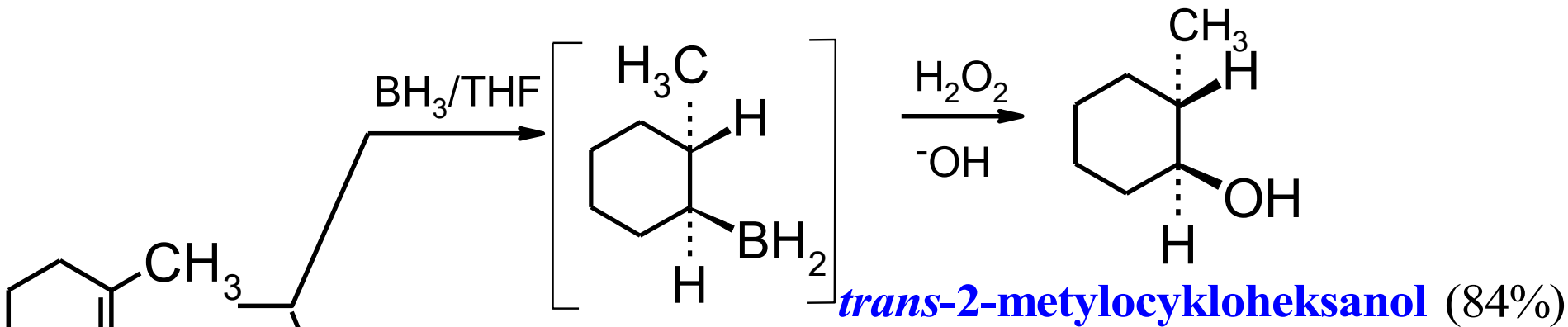
brak wiązań wodorowych



Wiązania wodorowe powstają pomiędzy silnie elektroujemnymi atomami (**F, Cl, O, N**),
 a atomami wodoru związanymi również z elektroujemnymi atomami
(H-F, H-Cl, -O-H -N-H)

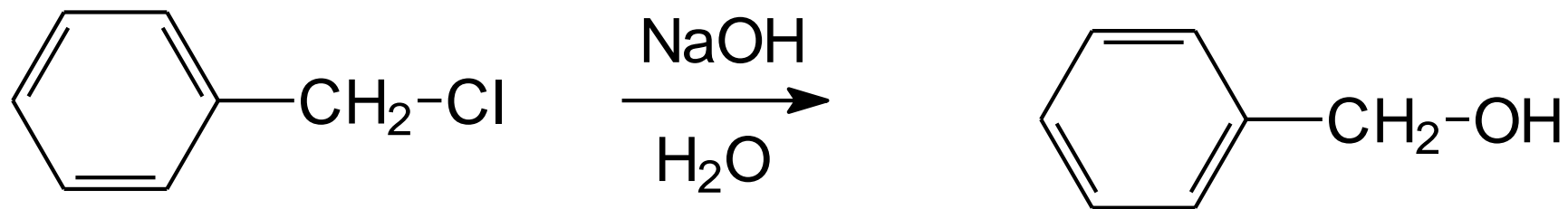
Hydroborowanie i oksyręciowanie

addycja *syn*



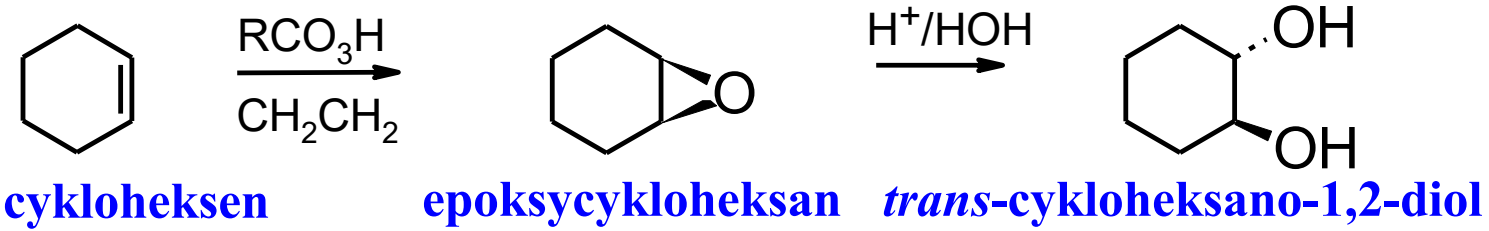
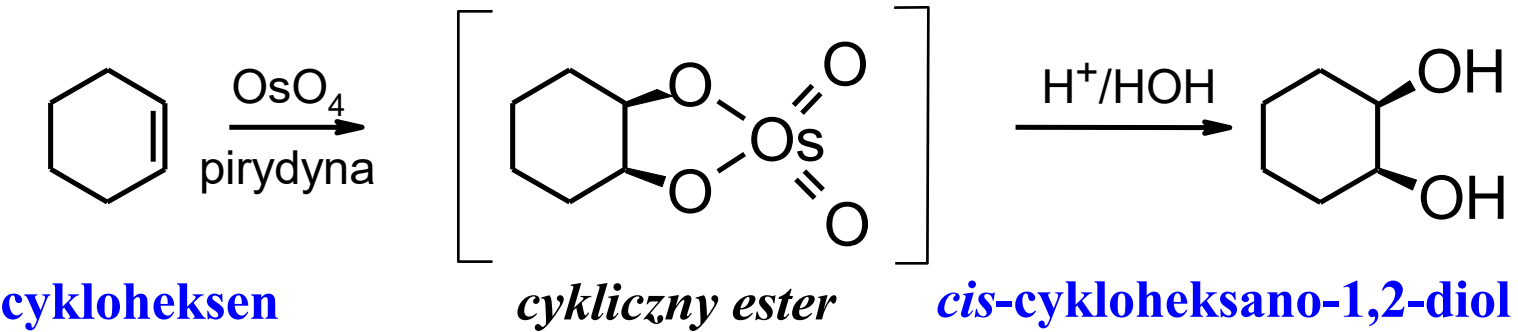
addycja *anti*

Hydroliza halogenków alkilowych

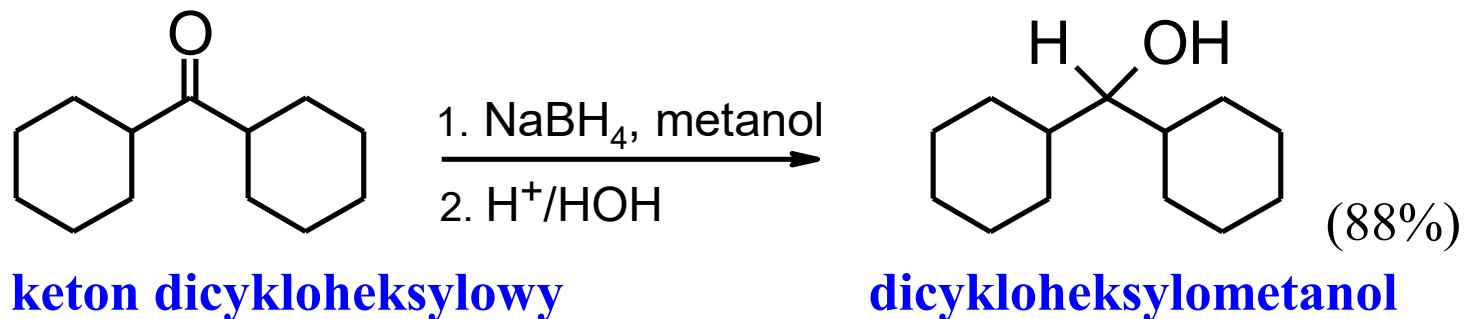
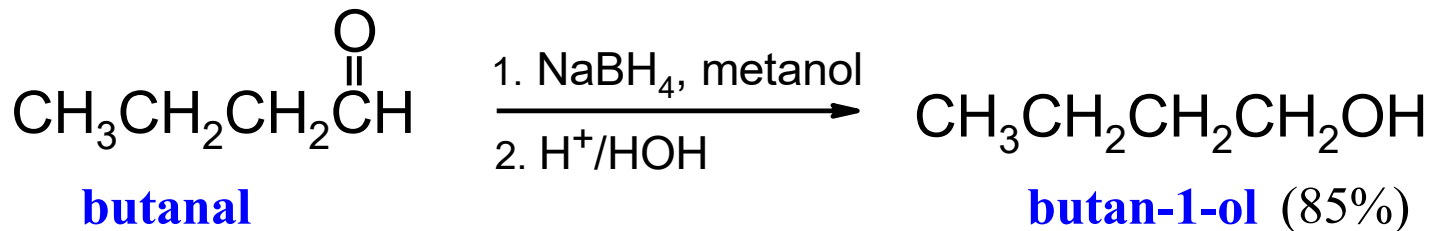


alkohol benzyłowy

Utlenianie podwójnego wiązania C=C do vic-glikoli



Redukcja aldehydów i ketonów

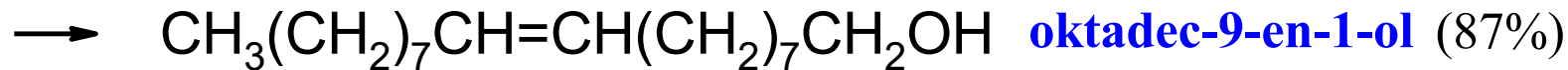
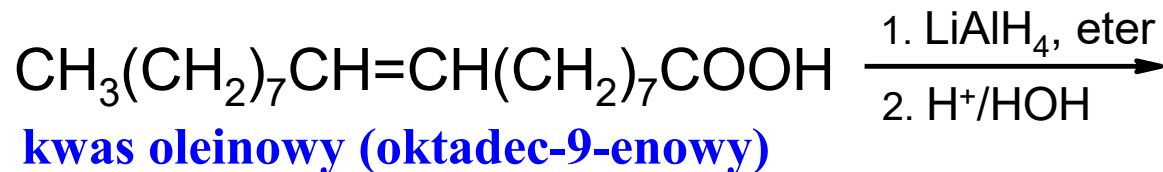


NaBH₄ MeOH/H₂O

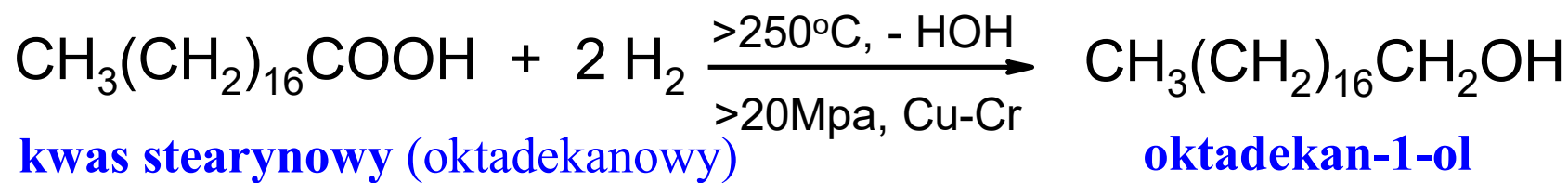
LiAlH₄ bezwodne środowisko np. Et₂O

Redukcja kwasów karboksylowych i ich pochodnych

Redukcja za pomocą wodorków jest reakcją częściowo selektywną, np. zachowane zostają wiązania wielokrotne pomiędzy atomami węgla



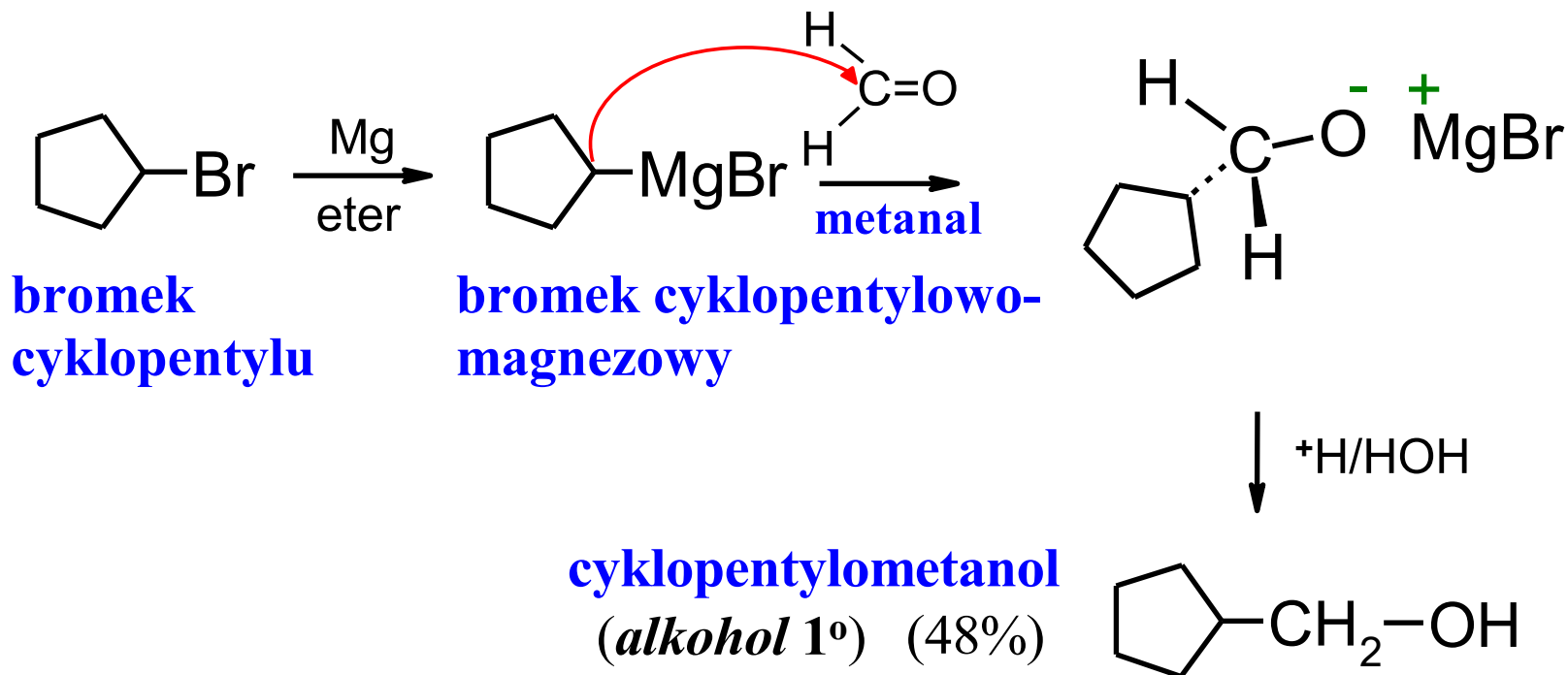
W **przemyśle**, zarówno *kwasy*, jak i *estry* **redukuje** się wodorem w obecności katalizatorów heterogennych



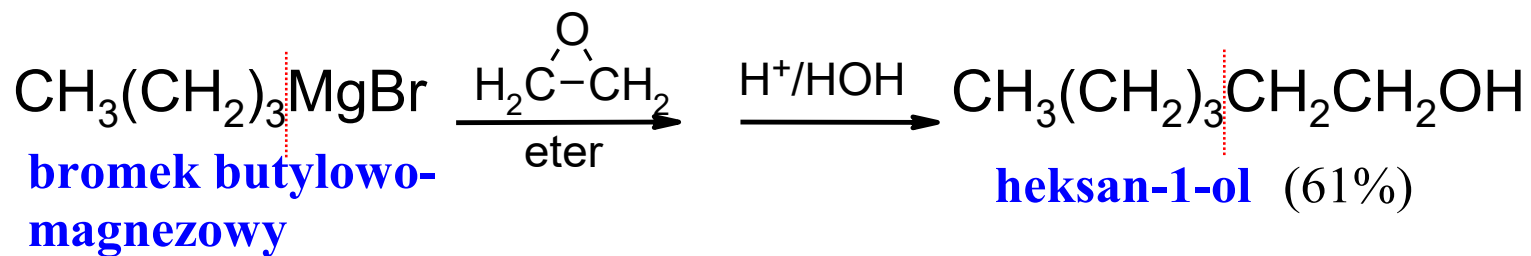
Addycja związków Grignarda do aldehydów lub ketonów (estrów)

Związki Grignarda RMgX reagują z grupą karbonylową w wyniku, czego tworzą się *alkohole*

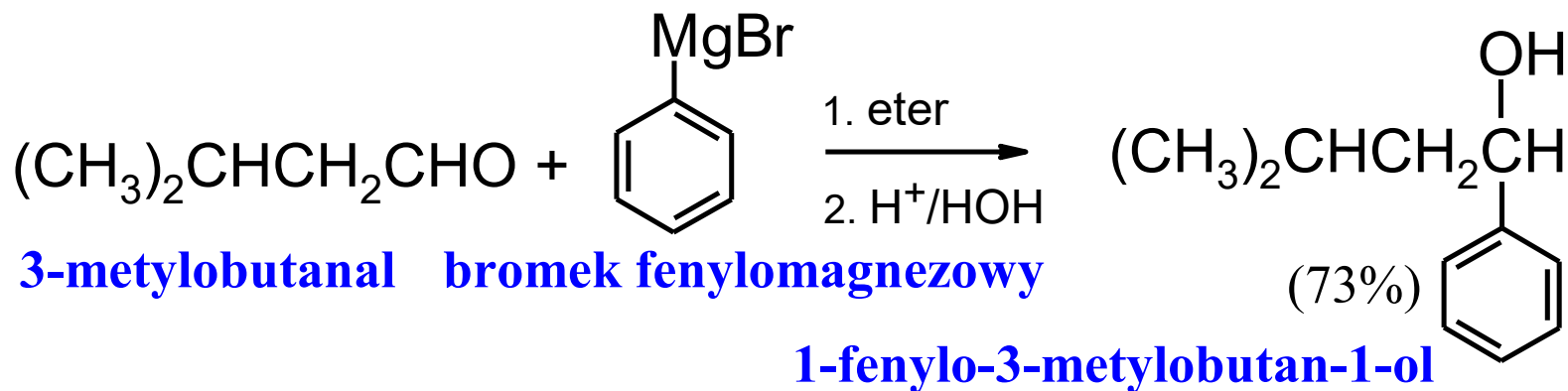
Z formaldehydu powstają *alkohole* 1° ,
z pozostałych *aldehydów* – *alkohole* 2° ,
a z *ketonów* i *estrów* – *alkohole* 3°



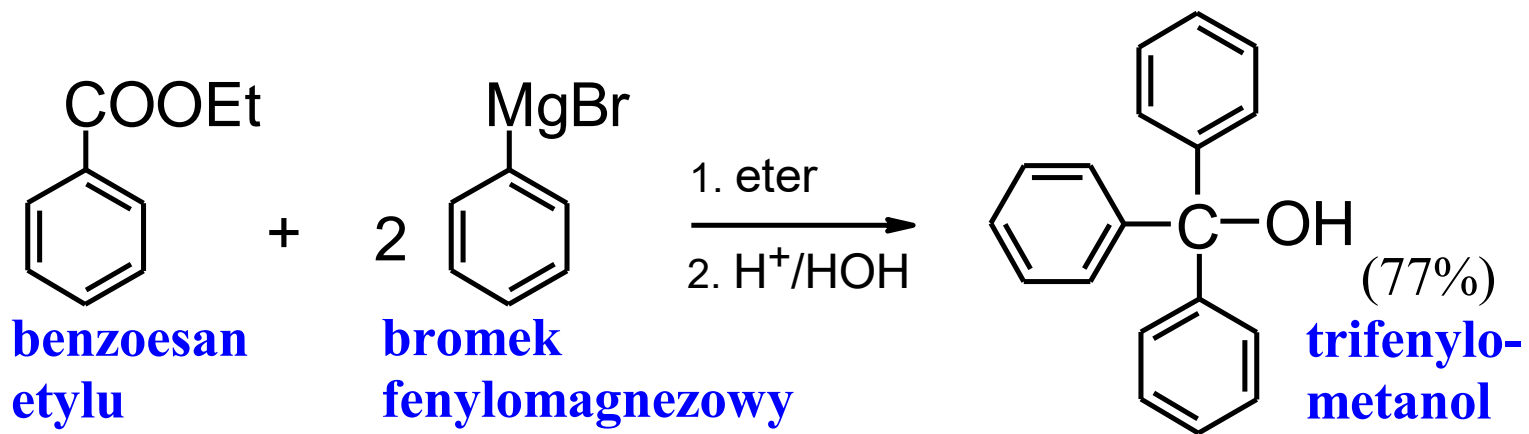
z **tlenkiem etylenu** powstają *alkohole 1°* zbudowane z **2** atomów węgla więcej niż *halogenek alkilu* użyty do wytworzenia *związku Grignarda*



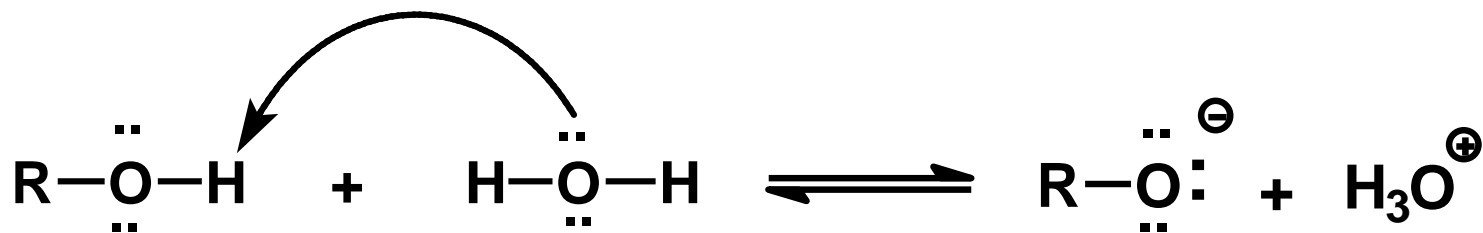
Z *aldehydów* w reakcji ze *związkami Grignarda* powstają *alkohole 2°*



Z ketonów, estrów i chlorków kwasowych tworzą się alkohole 3°




Reaktywność alkoholi



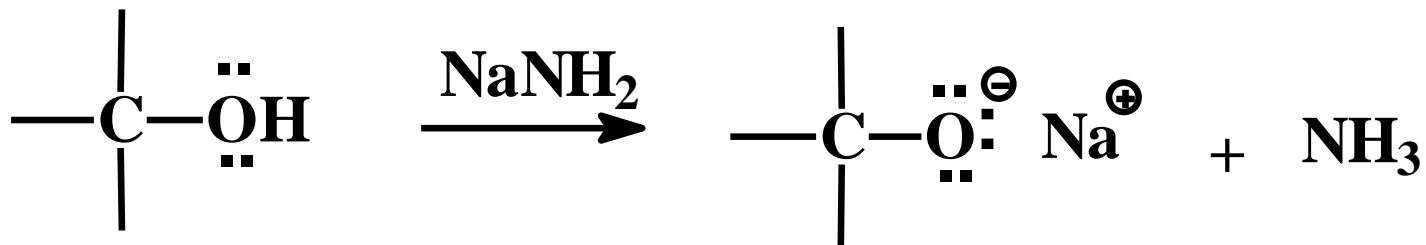
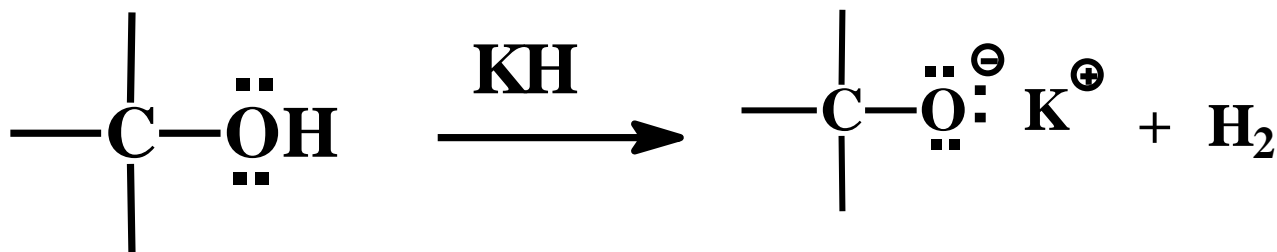
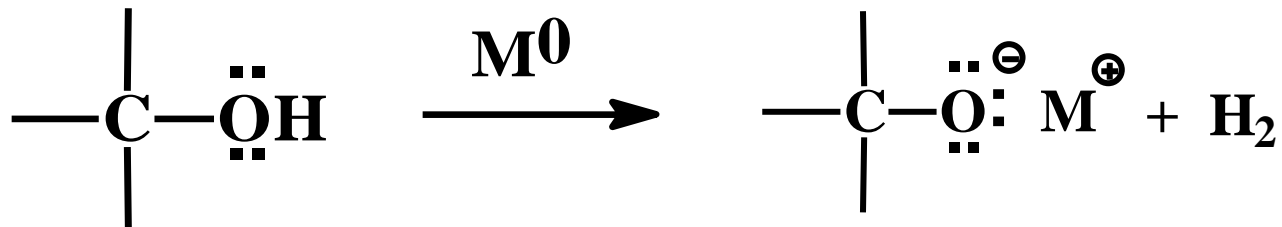
$$K_a = \frac{[\text{RO}^{\ominus}][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{ROH}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

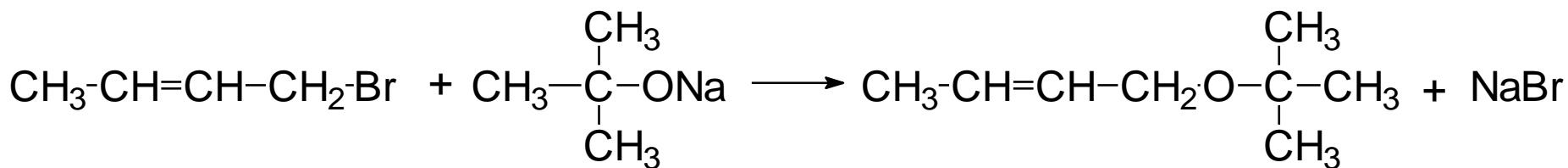
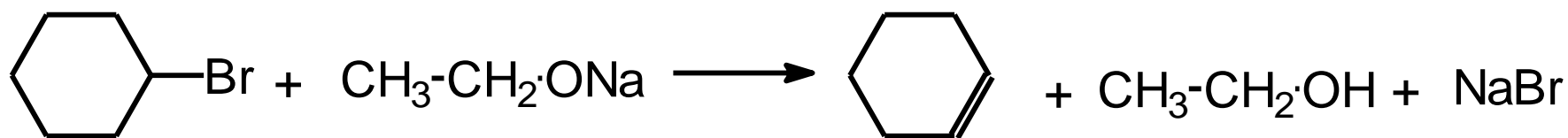
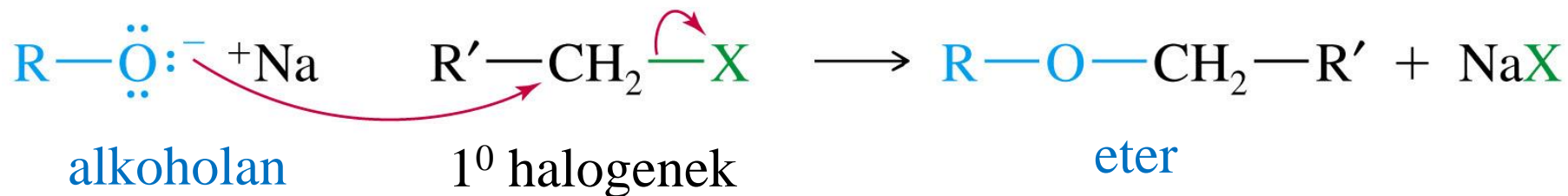
Mała wartość $\text{p}K_a$ - mocny kwas

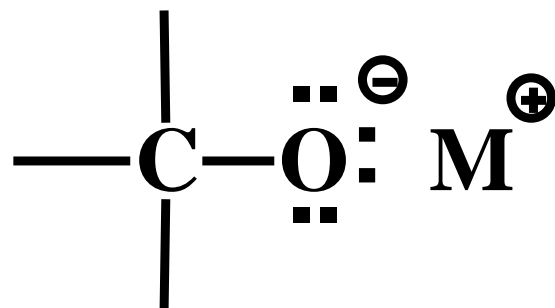
Związek	pK _a	Slaby kwas
(CH ₃) ₃ COH	18	
CH ₃ CH ₂ OH	16	
HOH	15.74	
CH ₃ OH	15.54	
CF ₃ CH ₂ OH	12.43	
(CF ₃) ₃ COH	5.4	
HCl	-7	

Alkoholany



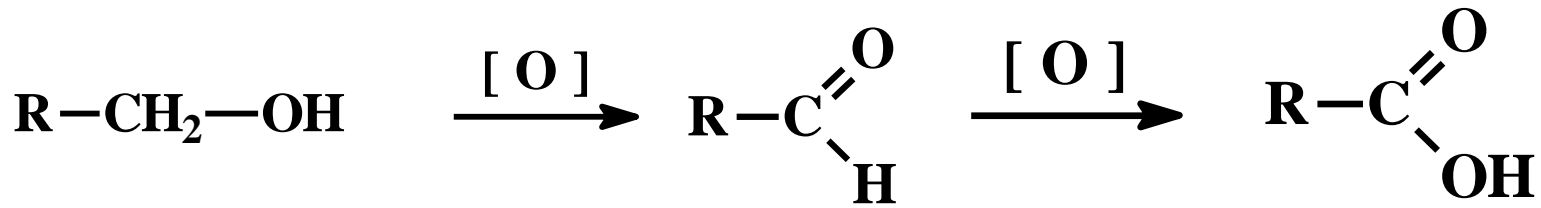
Synteza eterów Williamsona





Alkoholany są zasadami oraz mogą być odczynnikami nukleofilowymi

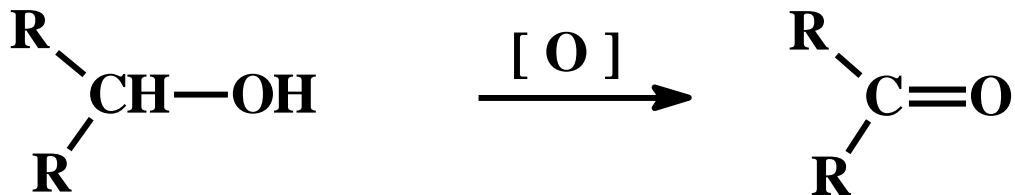
Reakcje utleniania alkoholi



alkohol 1^o

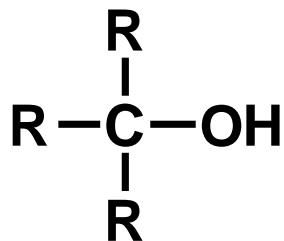
aldehyd

kwas karboksylowy



alkohol 2^o

keton



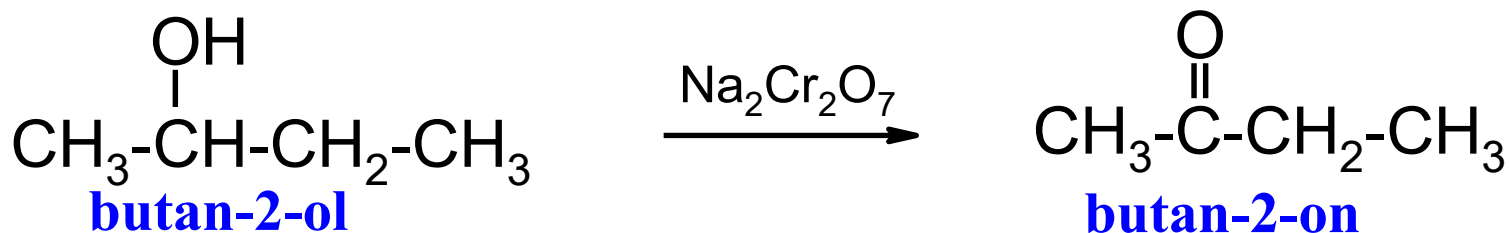
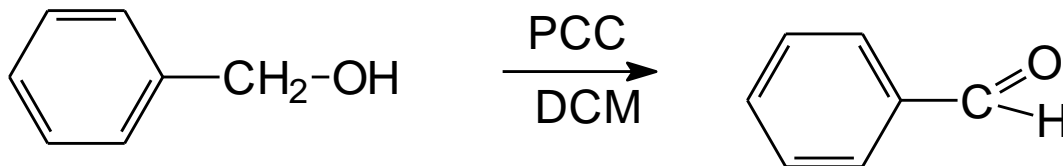
BRAK REAKCJI

alkohol 3^o

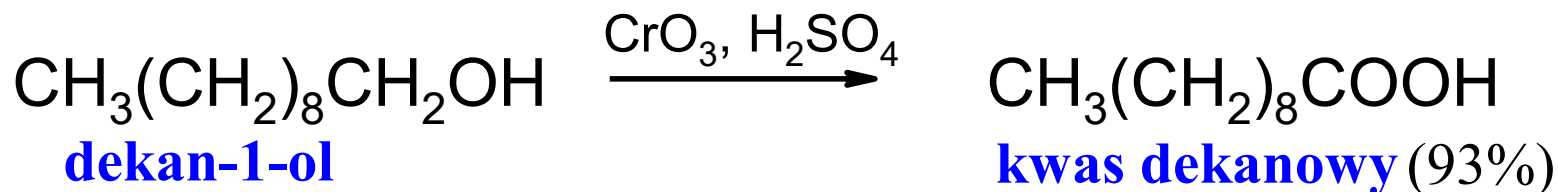
Stosowane utleniacze:

K_2CrO_7 ; Na_2CrO_7 ; CrO_3 ; KMnO_4 ; HNO_3 ; O_2 / kat

Roztwór chlorochromianu pirydyny (PCC) – $C_5H_6NCrO_3Cl$ – w dichlorometanie utlenia *alkohole* 1° do *aldehydów*



Tritlenek chromu (CrO_3) w wodnym roztworze kwasu siarkowego, (*odczynnik Jonesa*) utlenia *alkohole* 1° do *kwasów karboksylowych*



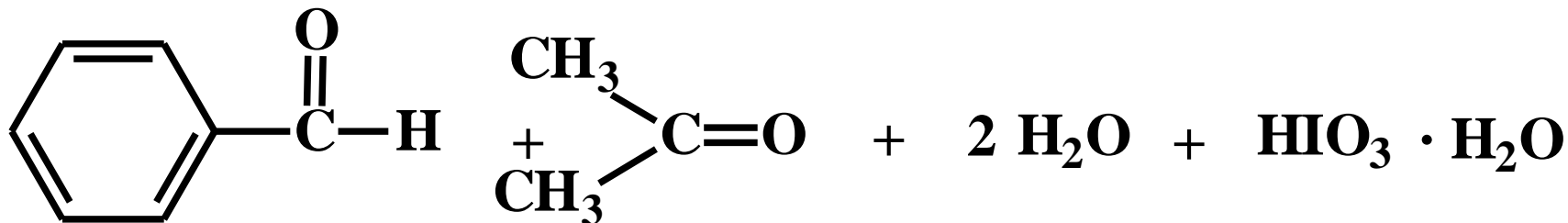
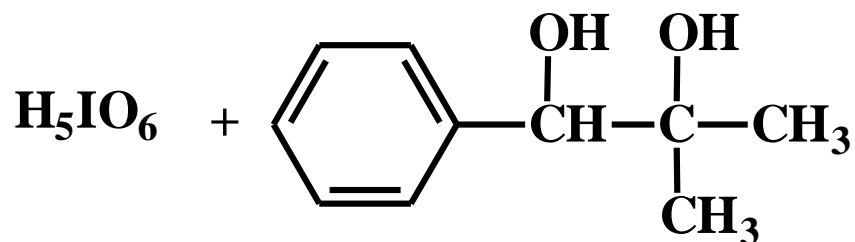
Utlenianie wicynalnych dioli



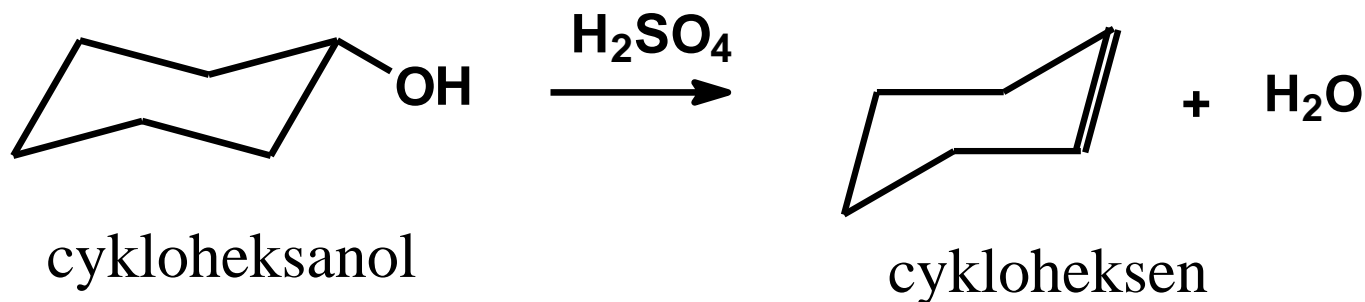
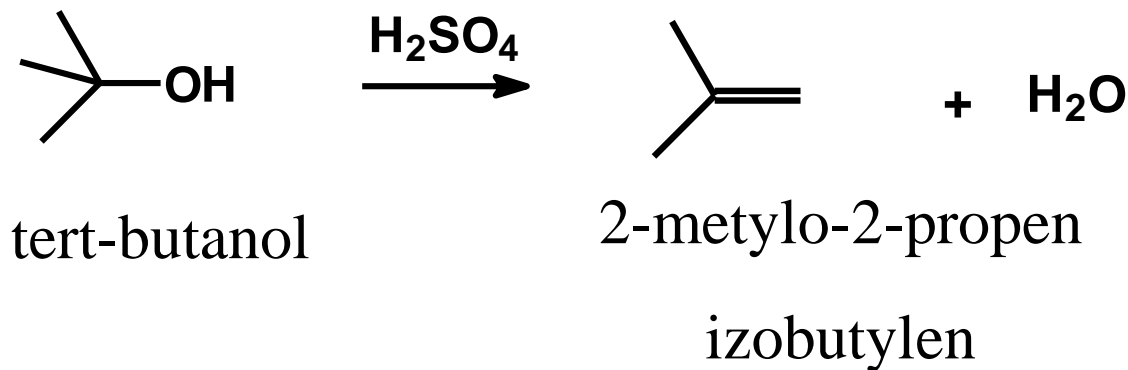
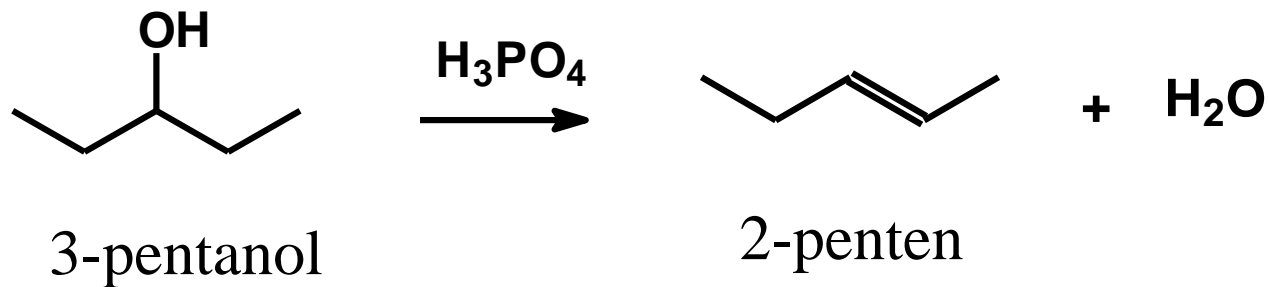
kwask nadjodowy

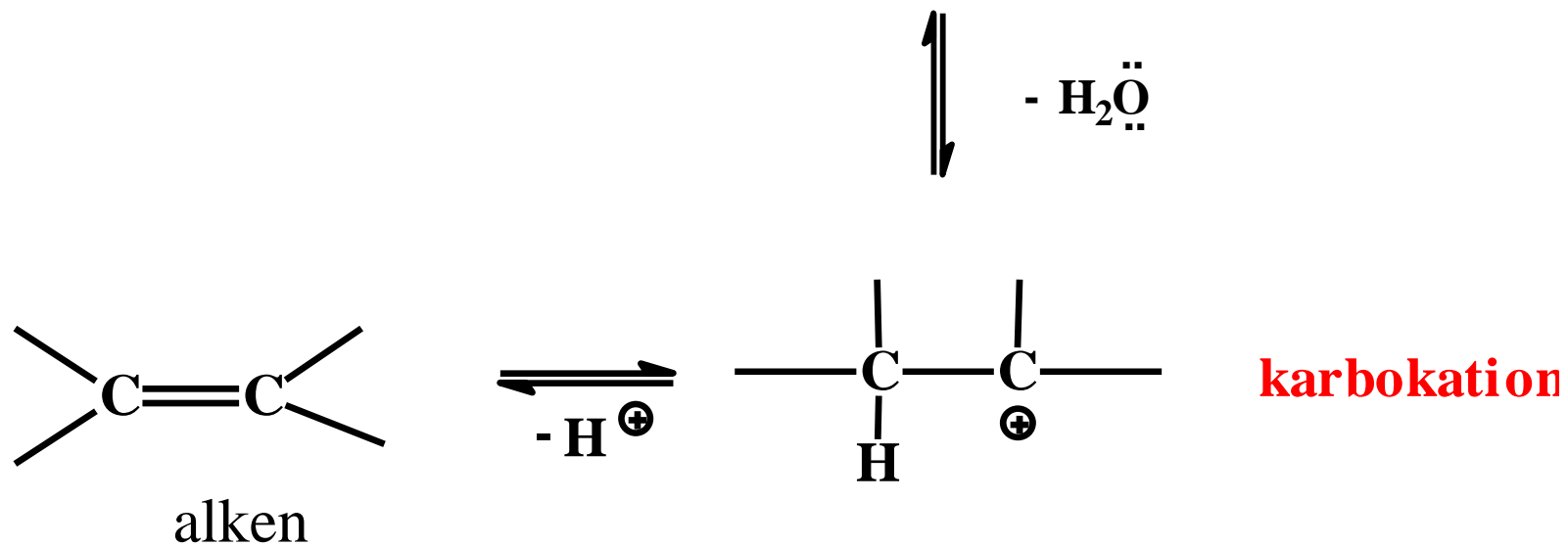
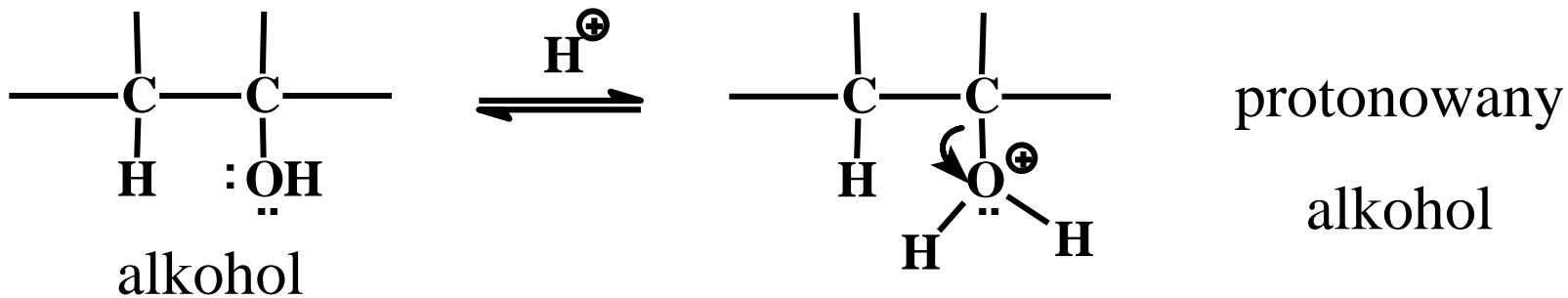


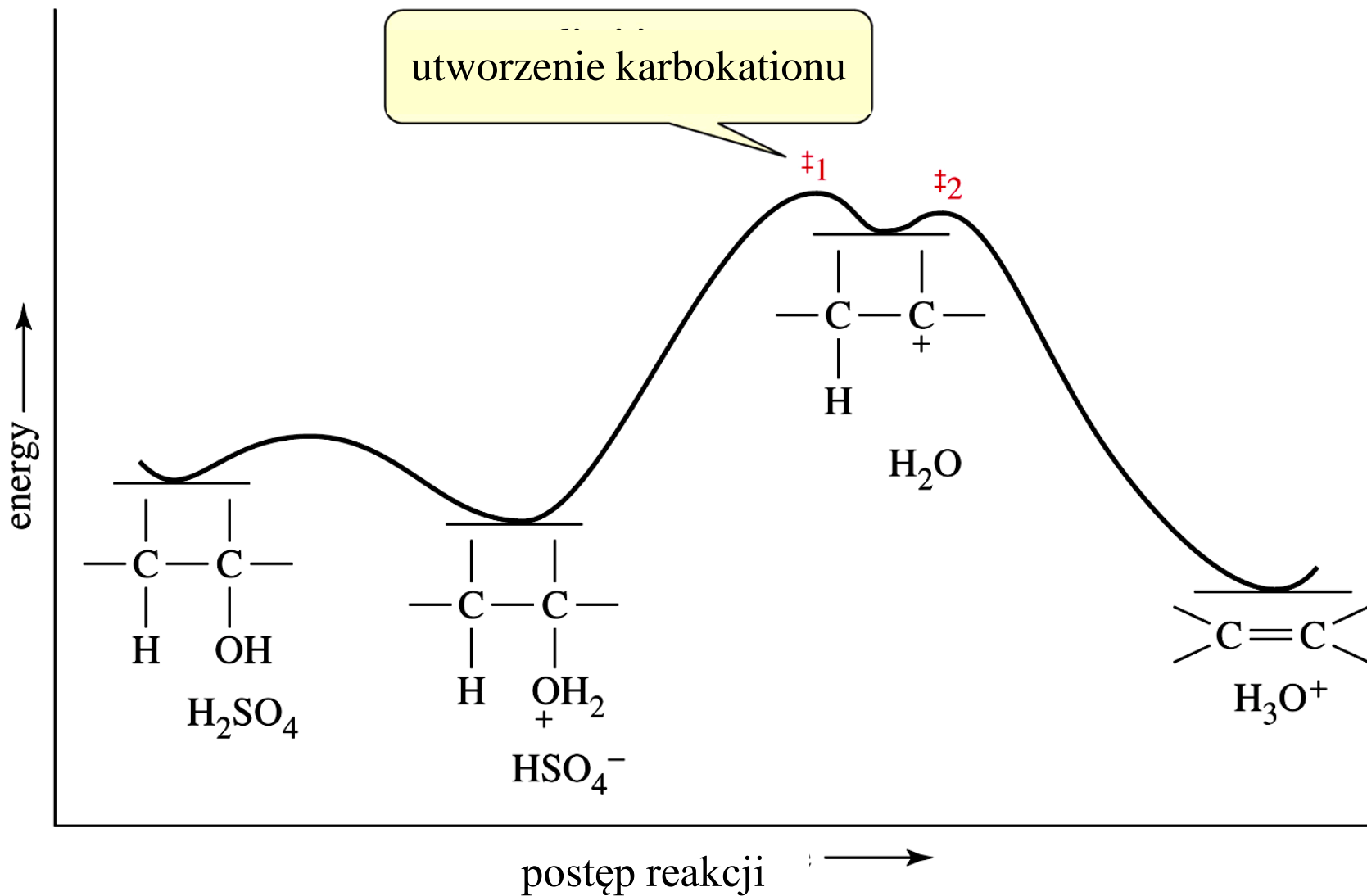
wodzian kwasu nadjodowego



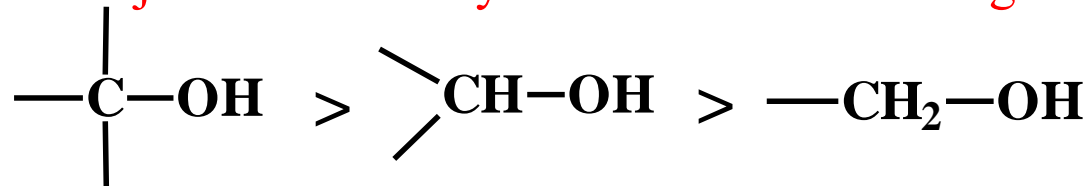
Dehydratacja alkoholi



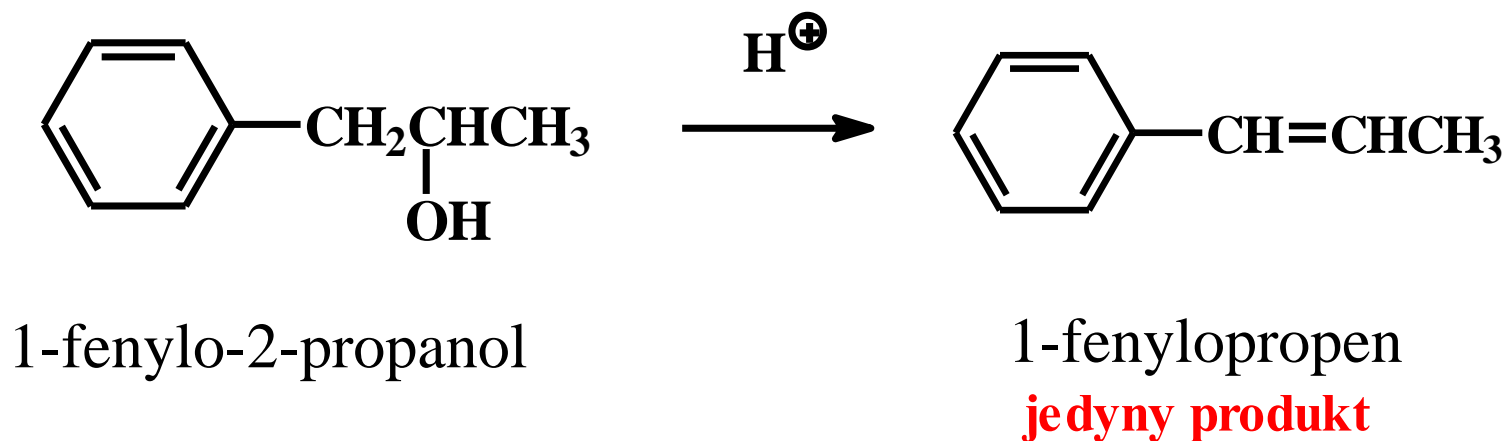
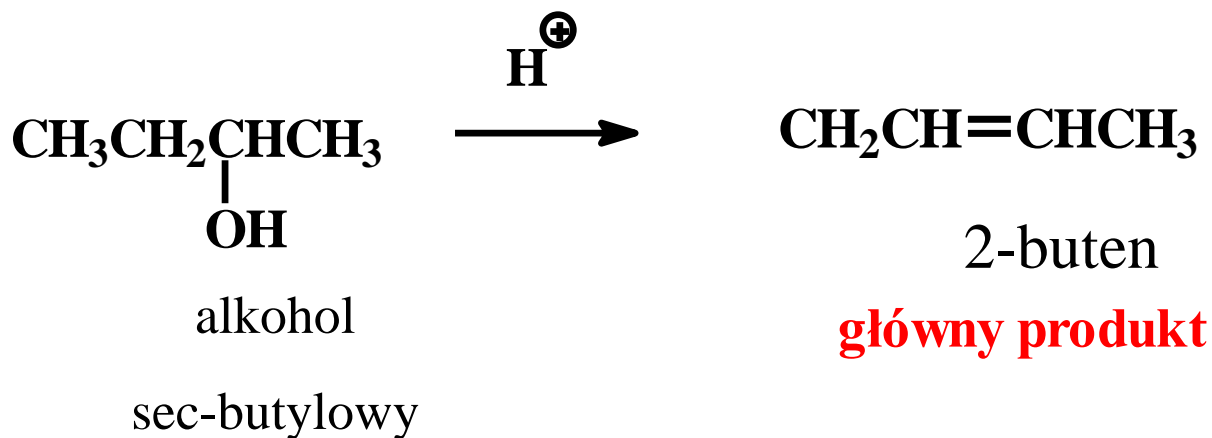




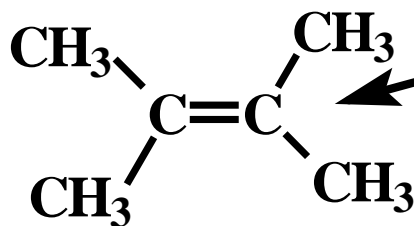
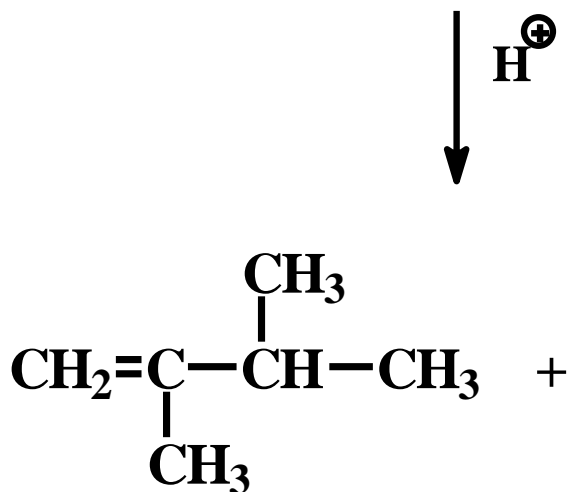
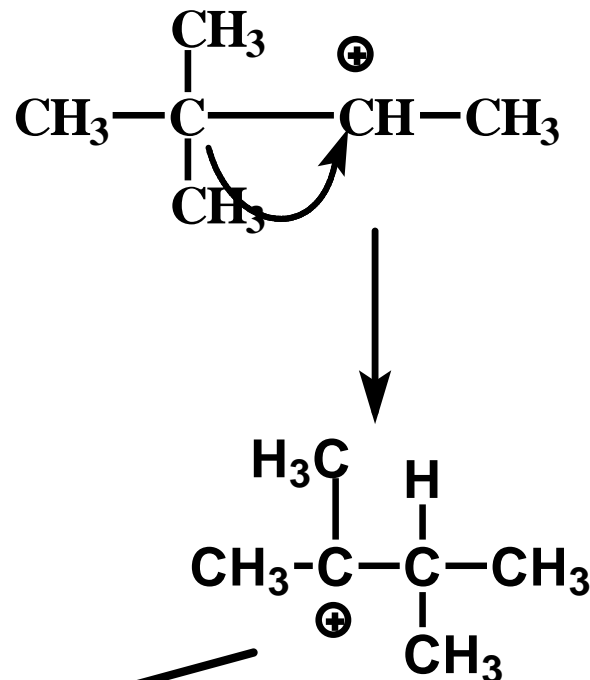
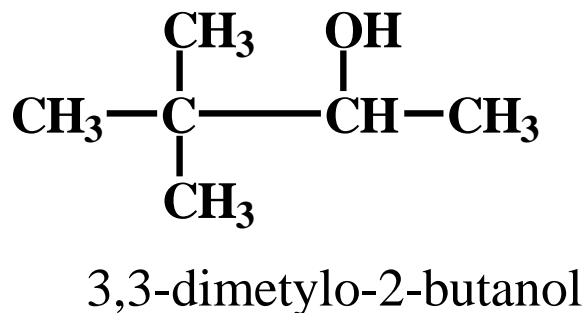
Szybkość reakcji dehydratacji alkoholi zależy od trwałości tworzonego karbokationu



Orientacja w reakcjach dehydratacji alkoholi



Przegrupowania towarzyszące dehydratacji alkoholi

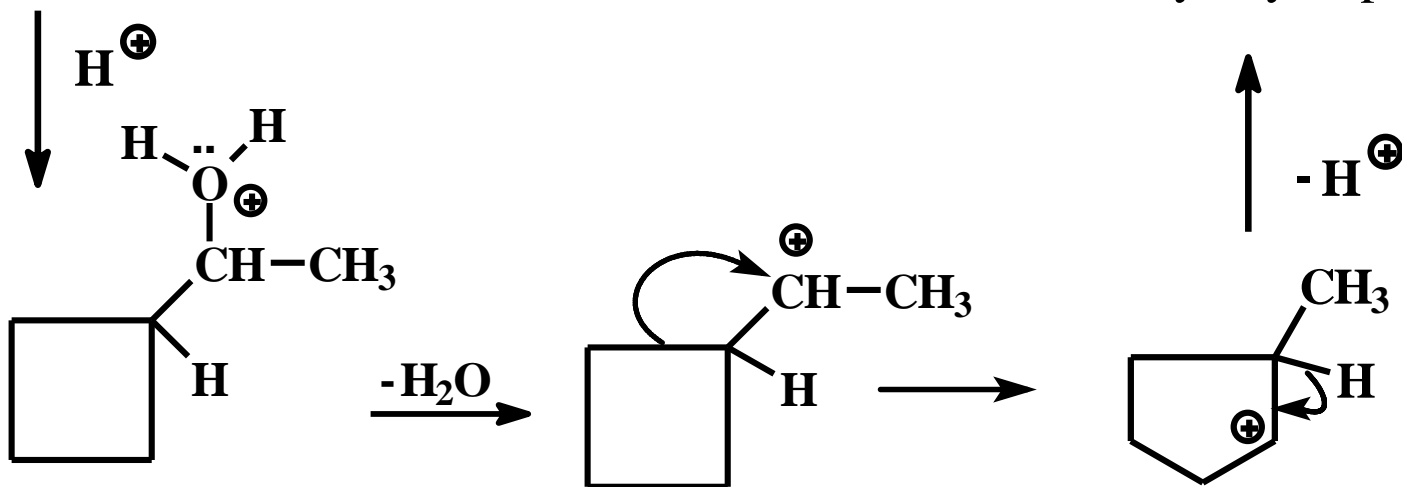
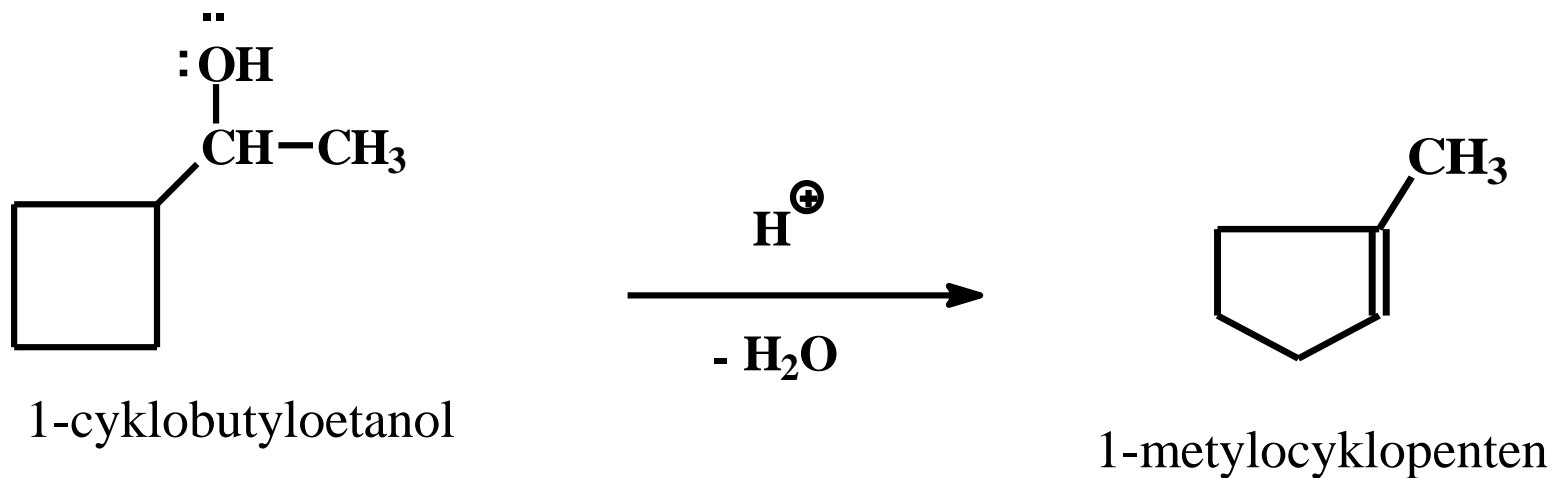


29%

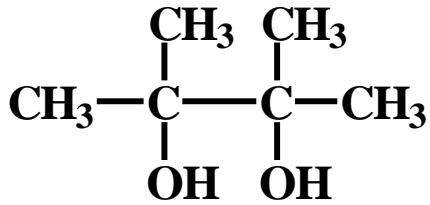
71%

2,3-dimetylo-1-buten

2,3-dimetylo-2-buten

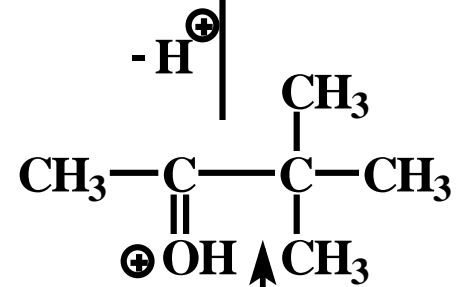
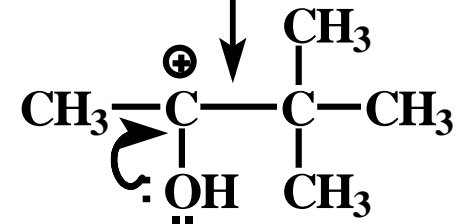
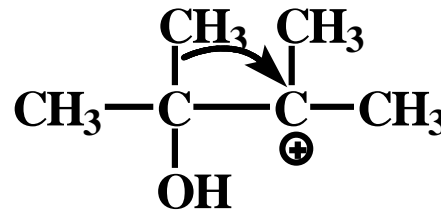
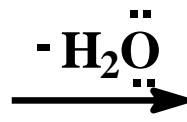
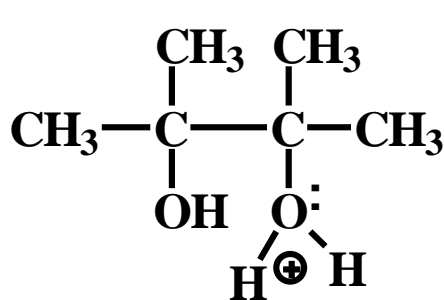
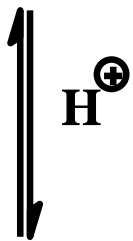


Reakcja dehydratacji alkoholi biegnie poprzez stadium karbokationu, a więc towarzyszyć jej może przegrupowanie karbokationu



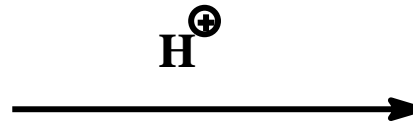
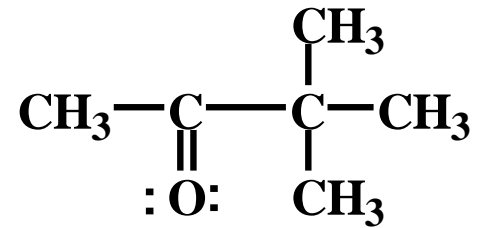
2,3-dimetylo-2,3-butanodiol

pinakol



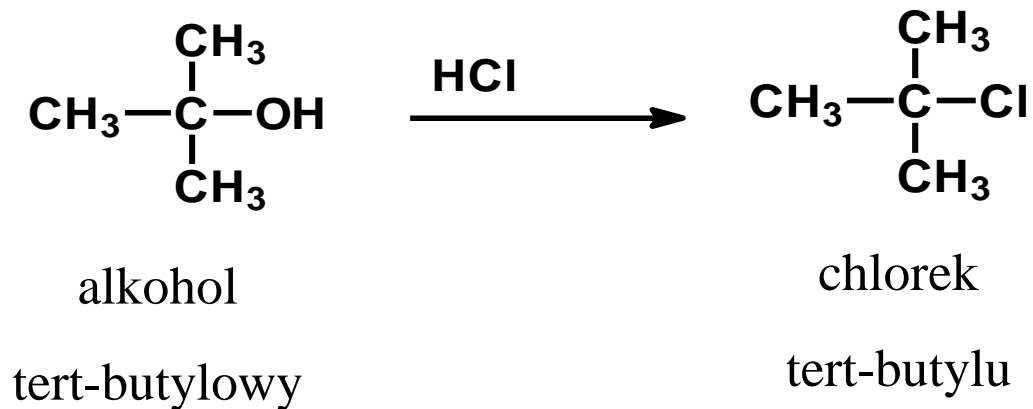
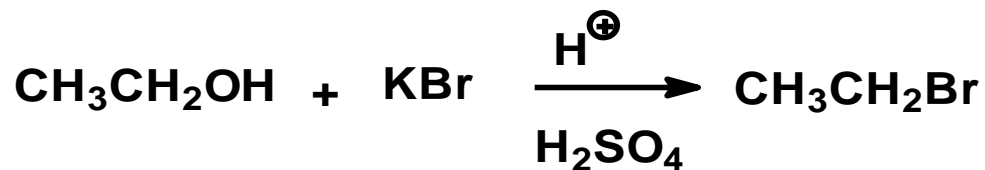
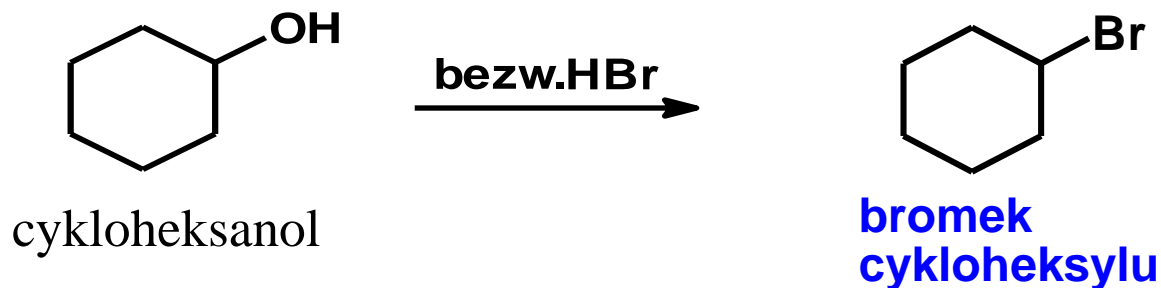
pinakolon

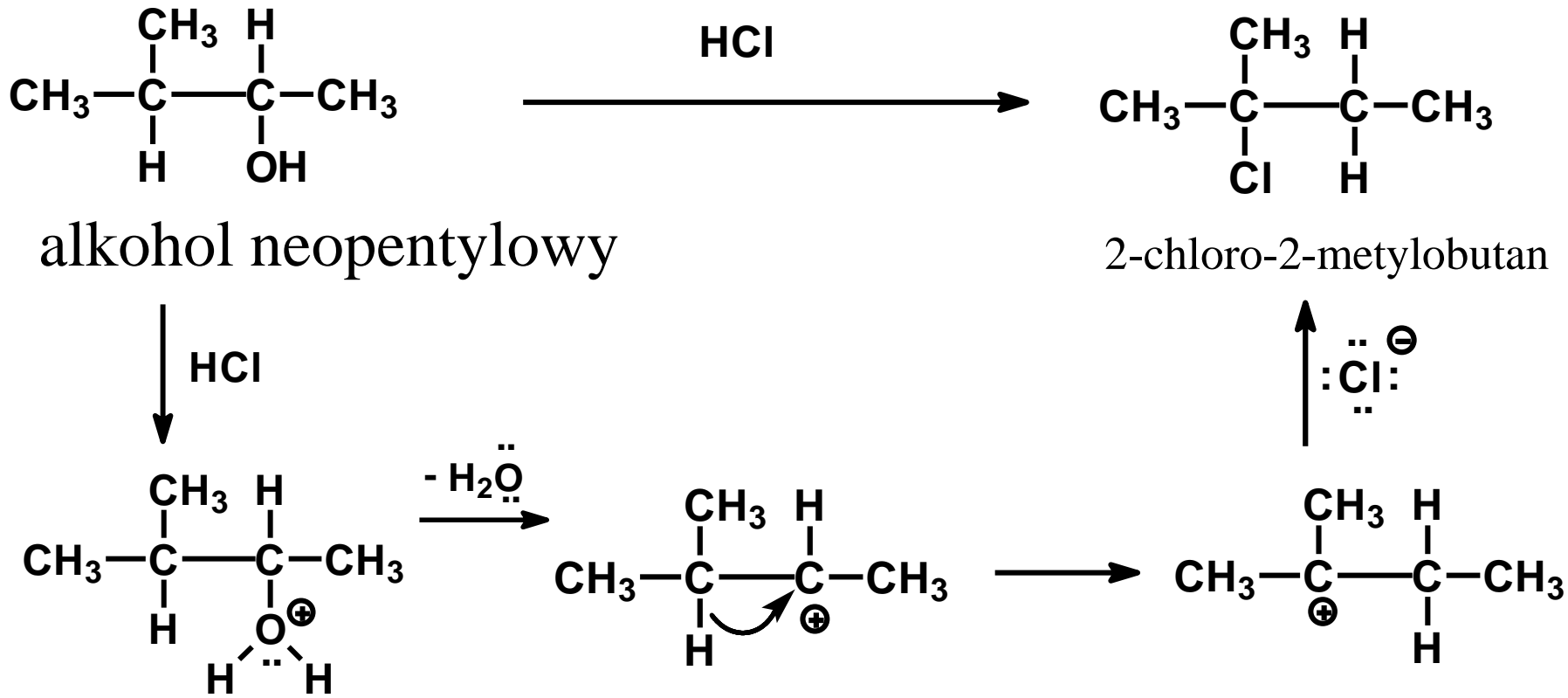
3,3-dimetylo-2-butanon



W wyniku działania mocnymi kwasami nieorganicznymi na 1,2-diole (vicynalne diole), w warunkach reakcji dehydratacji alkoholi, mamy do czynienia z przegrupowaniem zwanym przegrupowaniem pinakolinowym

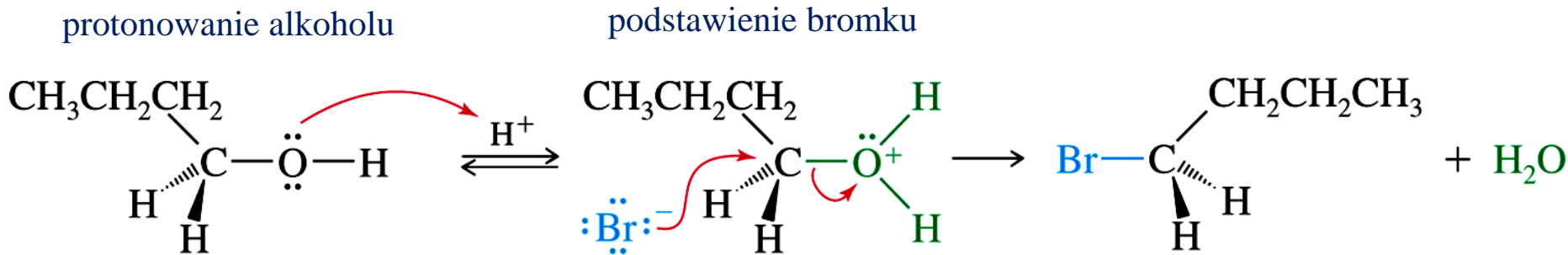
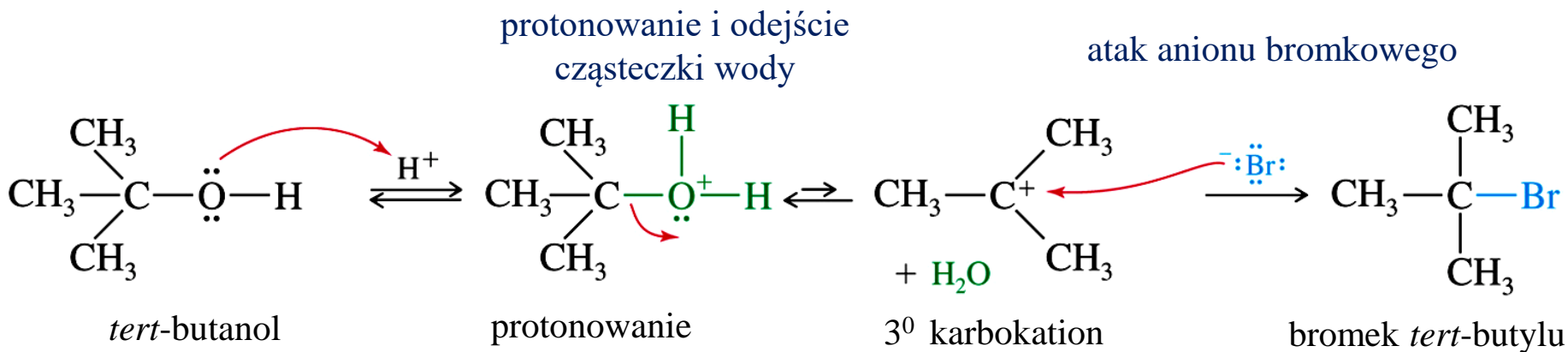
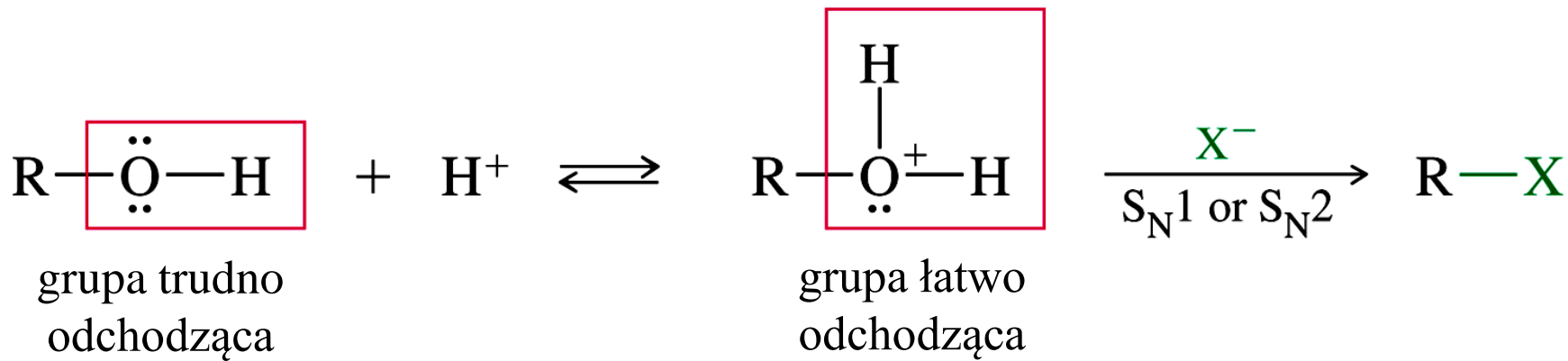
Reakcje alkoholi z halogenowodorami

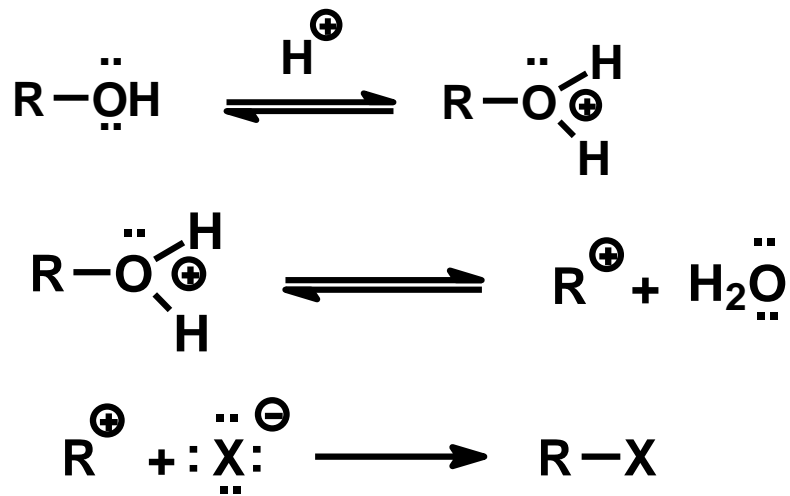




Co wiemy na temat reakcji alkoholi z halogenowodorami ?

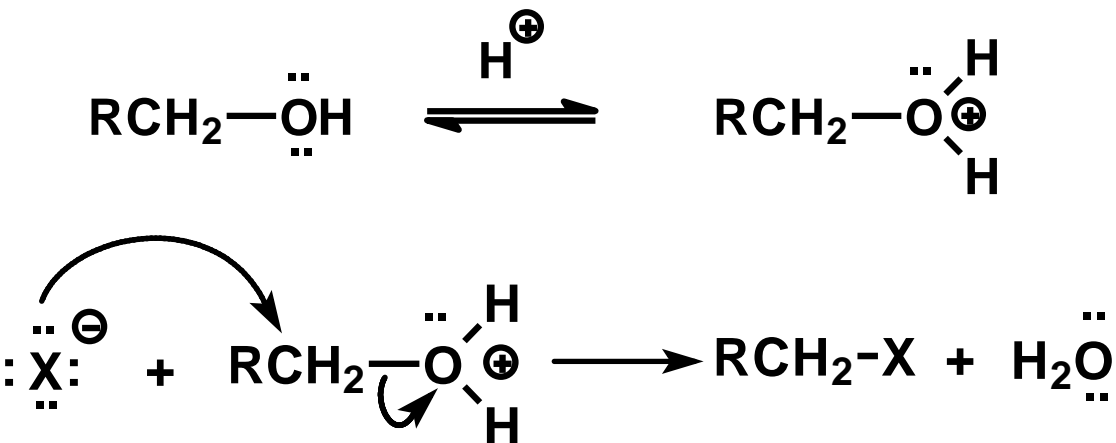
- ✓ Reakcja jest katalizowana przez kwasy
- ✓ Reakcji tej towarzyszą przegrupowania





SN1

wszystkie alkohole
z wyjątkiem metanolu
i alkoh. I-rzędowych



SN2

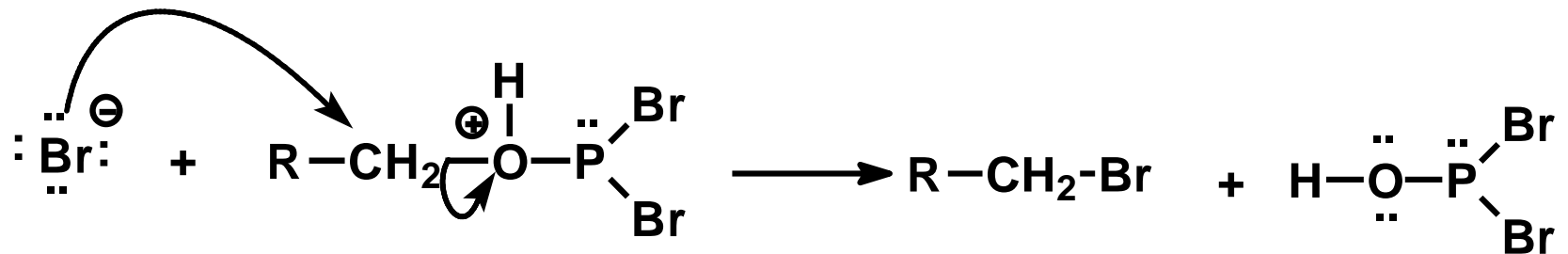
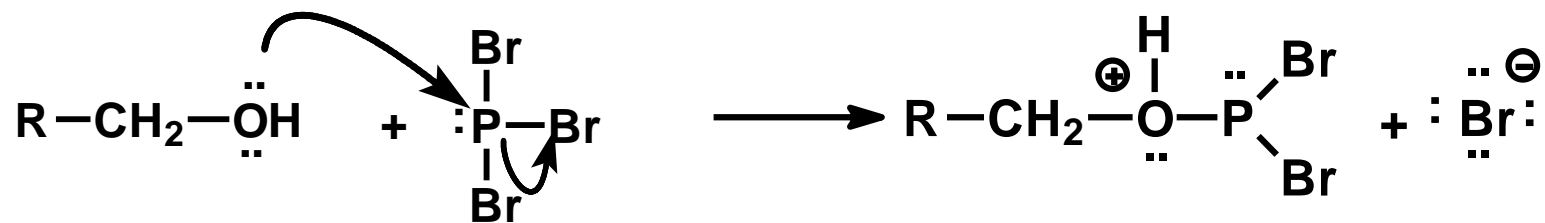
metanol
oraz
alkohole I-rzędowe

Szereg aktywności alkoholi w reakcjach S_N :



alkohol allilowy *benzylowy* 3° 2° 0° 1°

Reakcja alkoholi z PX_3

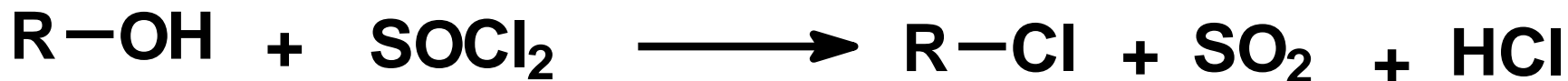


10 lub 20

I-rzędowe i II-rzędowe alkohole reagują z PX_3 dając halogenopochodną (wymiana funkcji hydroksylowej na halogen) bez przegrupowania szkieletu węglowego

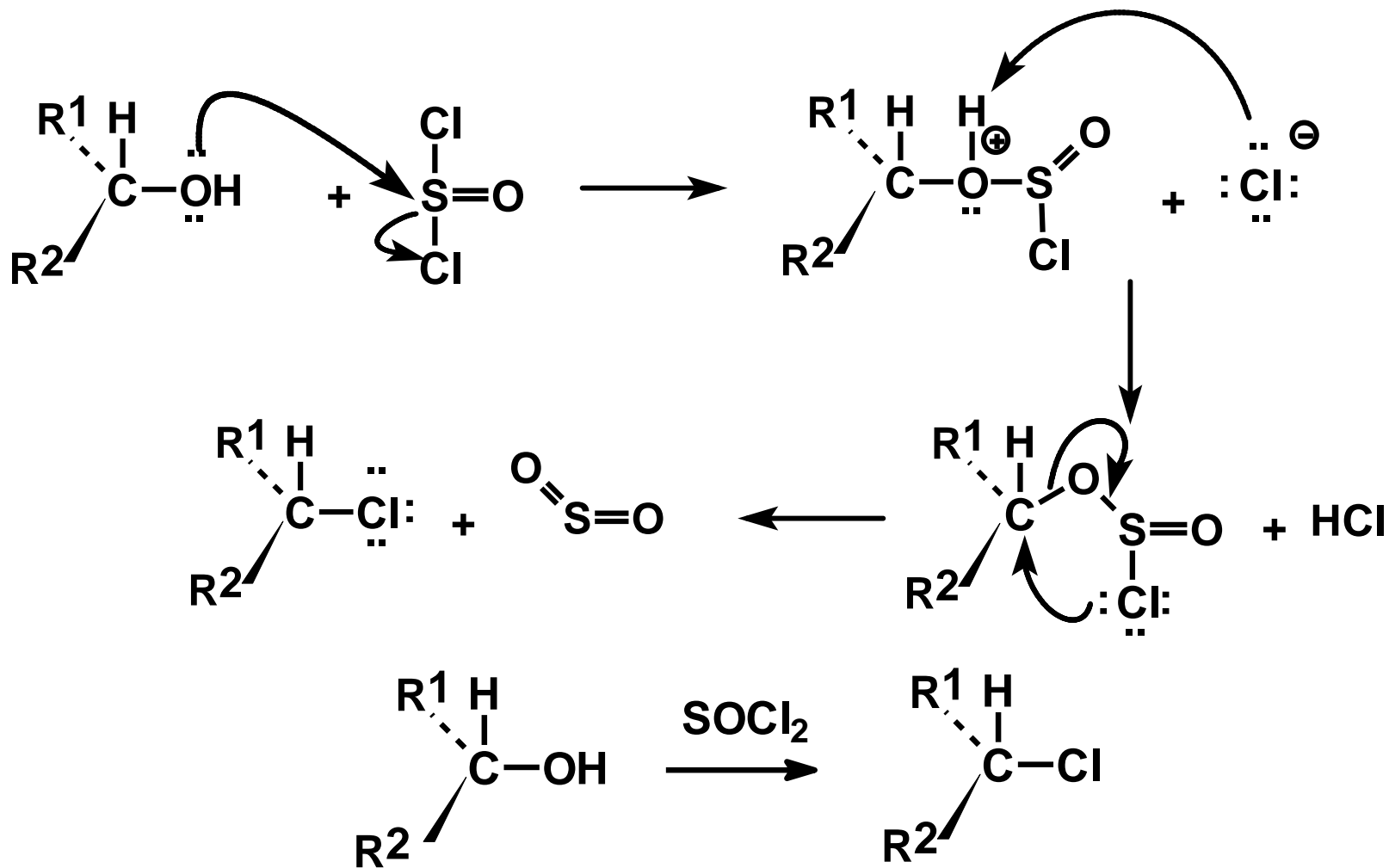
Reakcja alkoholu z SOCl_2

Chlorek tionylu w reakcji z 1° i 2° alkoholami daje chloropochodne

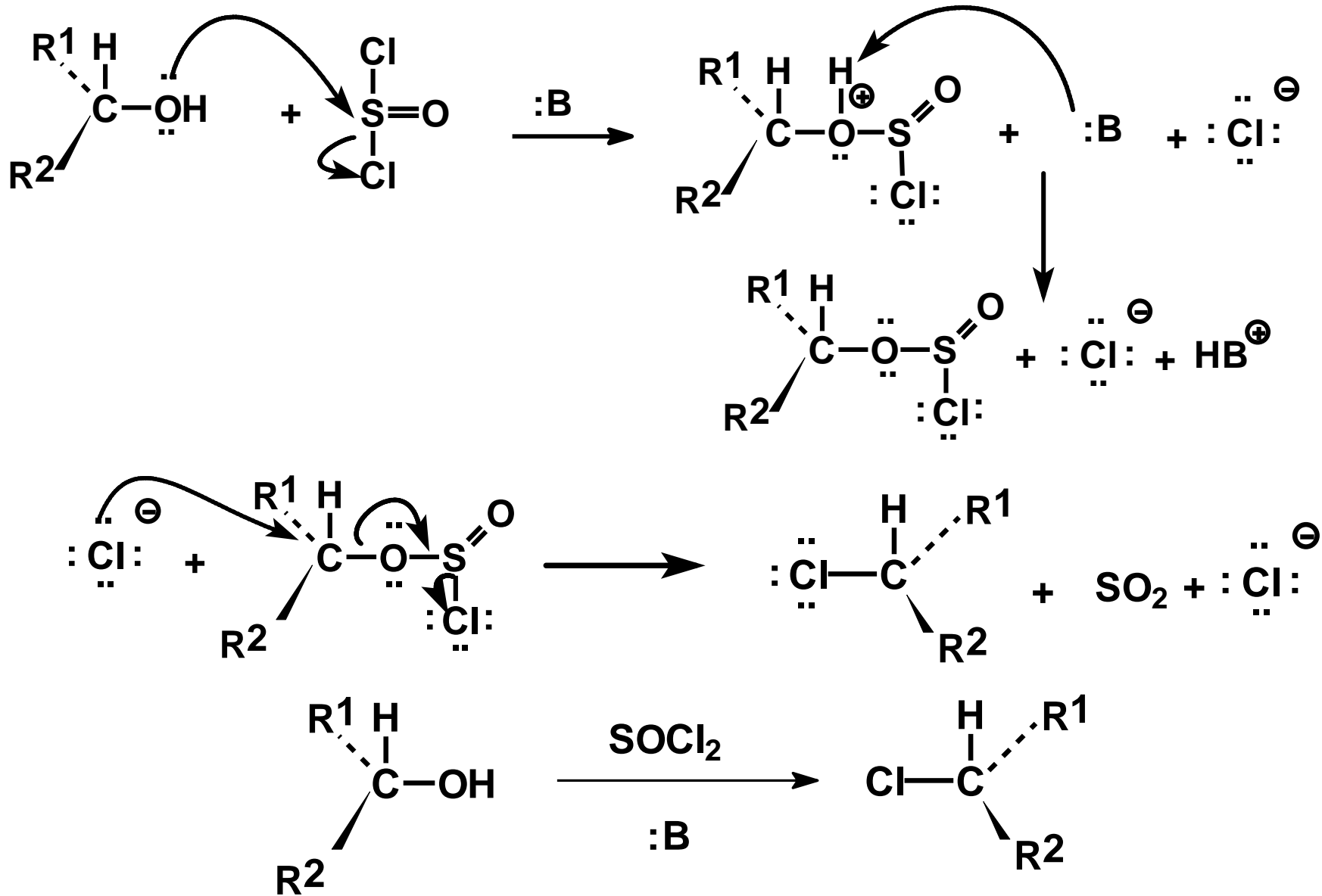


Badając reakcję na modelach chiralnych stwierdzono, iż w zależności od środowiska reakcji, mamy do czynienia z inwersją lub retencją konfiguracji:

- ✓ Reakcji prowadzonej wobec zasad towarzyszy inwersja konfiguracji
- ✓ Reakcji prowadzonej bez udziału zasad towarzyszy retencja konfiguracji



Retencija konfiguracije; mehanizam S_Ni



Inwersja konfiguracji; mechanizm S_N2

Reaktywność alkoholi (podsumowanie)

