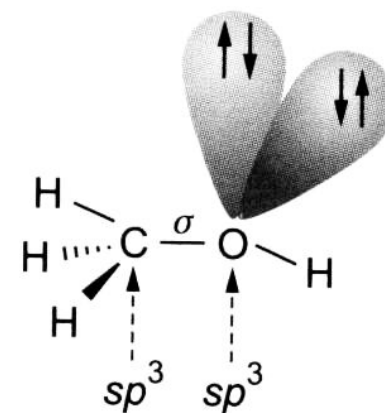


Alkohole

Alkohole to związki organiczne, posiadające w cząsteczce przynajmniej jedną hydroksylową grupę funkcyjną (-OH). Jeżeli grupa ta jest połączona bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym, to taki związek należy do fenoli.

Duża różnica elektroujemności między węglem a tlenem, oraz hybrydyzacja sp^3 na atomie tlenu wraz z obecnością niewiążących par elektronów, powoduje polarność cząsteczki. Grupa hydroksylowa jest hydrofilowa, a część węglowodorowa jest hydrofobowa (lipofilowa).

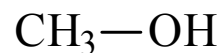


Alkohole są dobrymi rozpuszczalnikami zarówno dla związków polarnych, jak i niepolarnych.

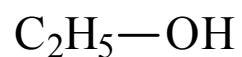
Wyższa temperatura wrzenia dzięki obecności wiązań wodorowych.

Nomenklatura alkoholi

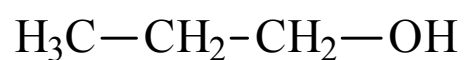
Nazwy alkoholi tworzy się dodając do nazwy odpowiedniego węglowodoru końcówkę –ol, poprzedzoną numerem węgla, przy którym występuje –OH. Dla alkoholi wielowodorotlenowych dodaje się końcówkę: -diol, -triol, itd.



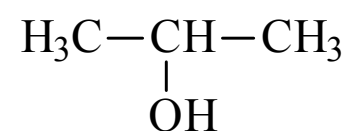
metanol



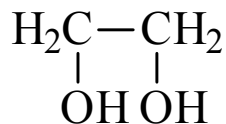
etanol



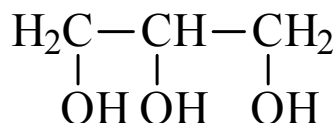
propan-1-ol



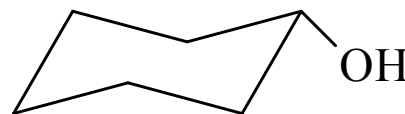
propan-2-ol



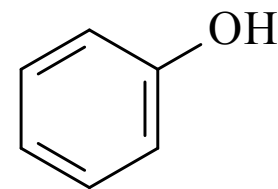
etano-1,2-diol
(glikol etylenowy)



propano-1,2,3-triol
(gliceryna, glicerol)



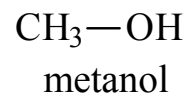
cykloheksanol



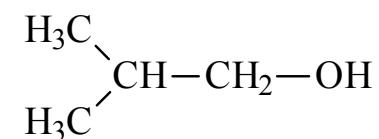
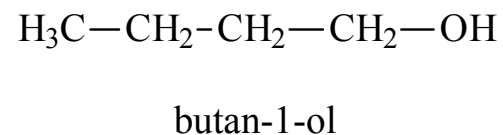
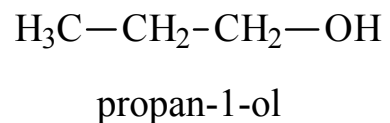
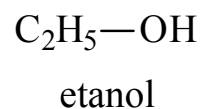
fenol

Rzędowość alkoholi

Rząd zerowy

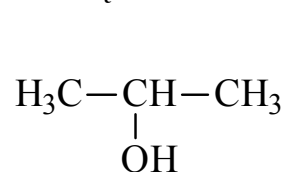


Alkohole 1-rzędowe

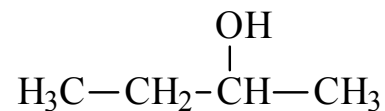


2-metylopropan-1-ol
(izobutanol)

Alkohole 2-rzędowe



propan-2-ol

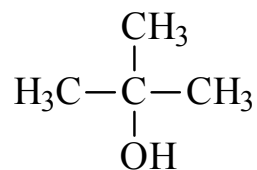


butan-2-ol
(sec-butanol)



cykloheksanol

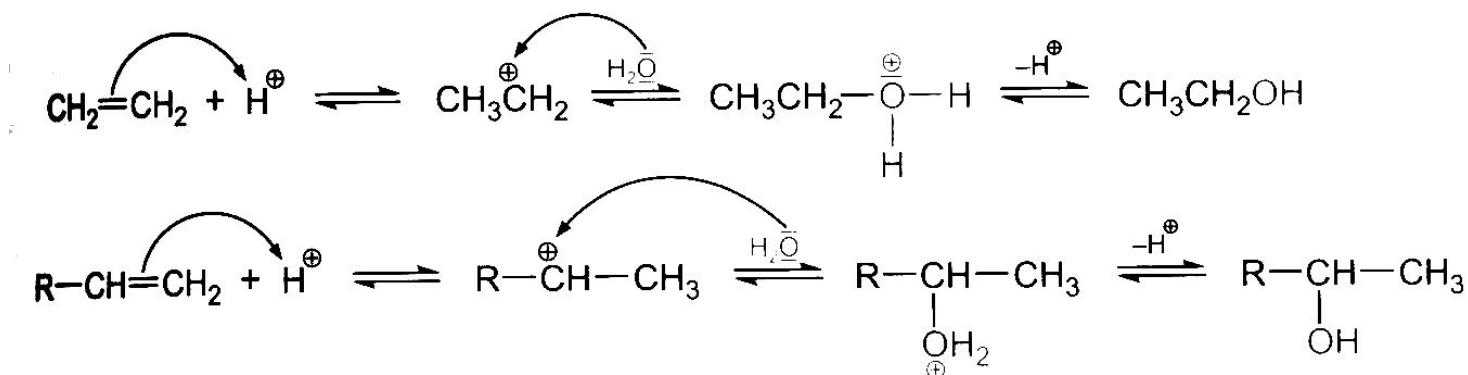
Alkohole 3-rzędowe



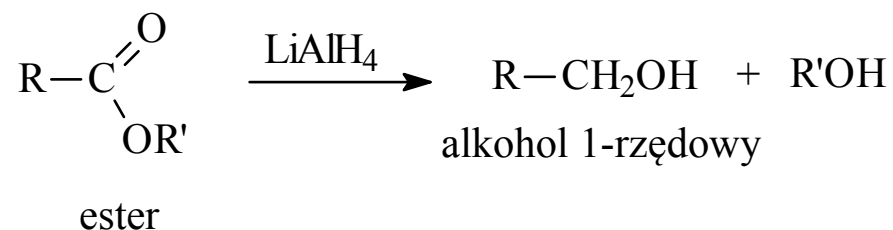
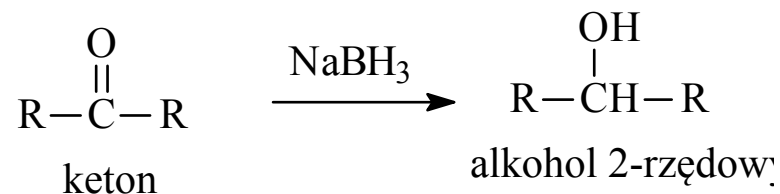
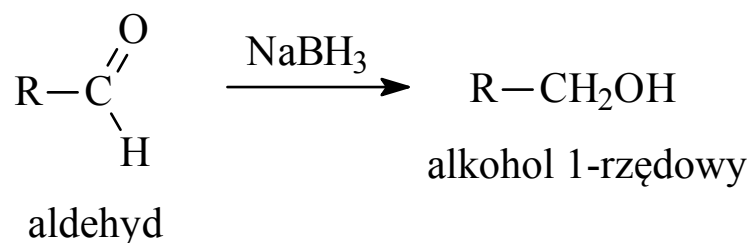
2-metylopropan-2-ol
(tert-butanol)

Reakcje otrzymywania alkoholi

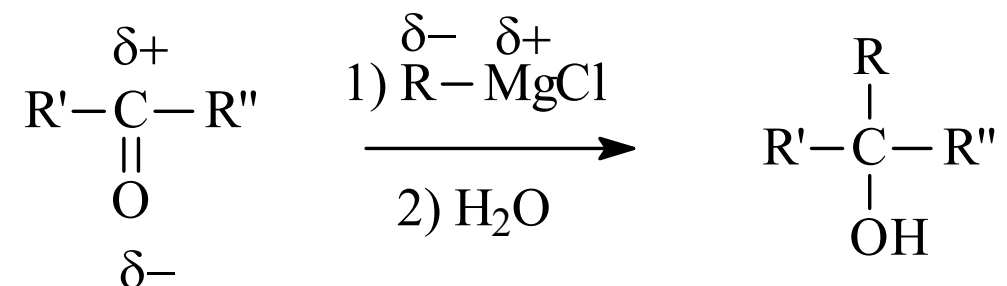
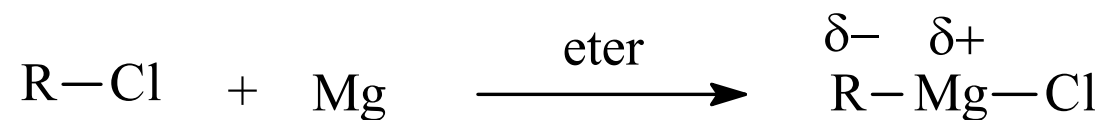
1. Addycja wody do wiązania podwójnego węgiel-węgiel



2. Redukcja związków karbonylowych i karboksylowych



3. Synteza Grignarda – otrzymywanie alkoholi ze związków magnezoorganicznych i związków karbonylowych

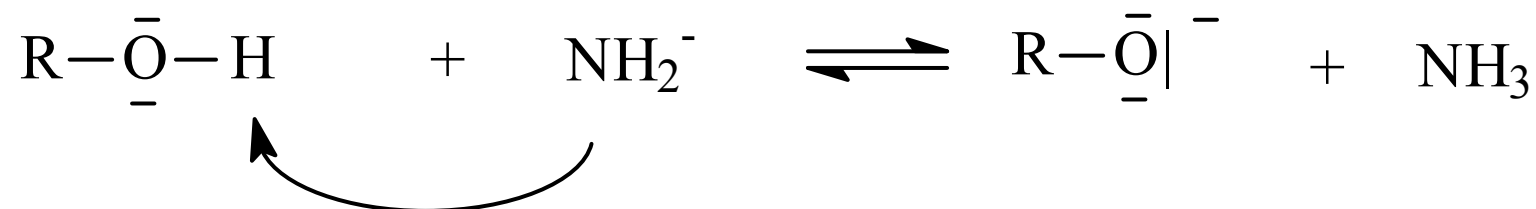


4. Hydroliza halogenków alkilowych

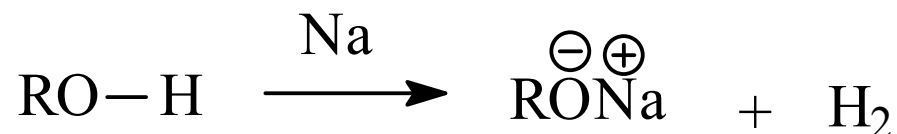


Reakcje alkoholi

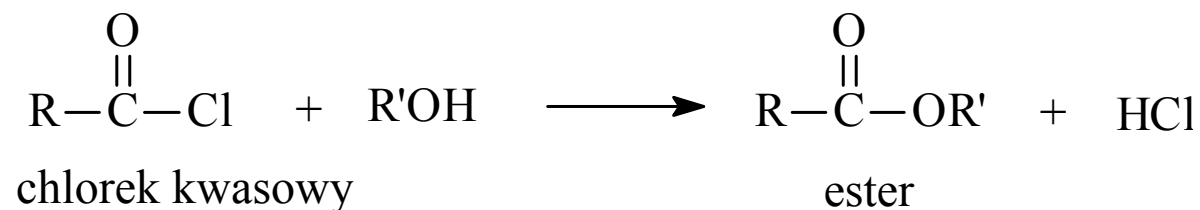
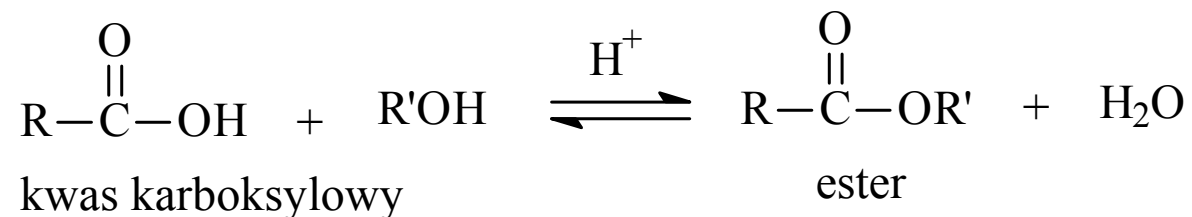
1. Reakcje z rozerwaniem wiązania O-H. W obecności silnych zasad, alkohole mogą zachowywać się jak kwasy. W roztworach wodnych jednak nie ulegają dysocjacji.



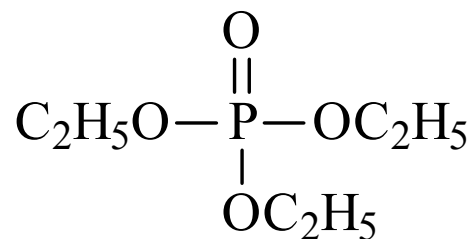
Bezwodne alkohole reagują z metalami alkalicznymi w wydzielaniu gazowego wodoru i tworzeniem alkoholatów.



Reakcja estryfikacji. Z kwasami karboksylowymi i ich pochodnymi (chlorkami, bezwodnikami) alkohole tworzą estry:



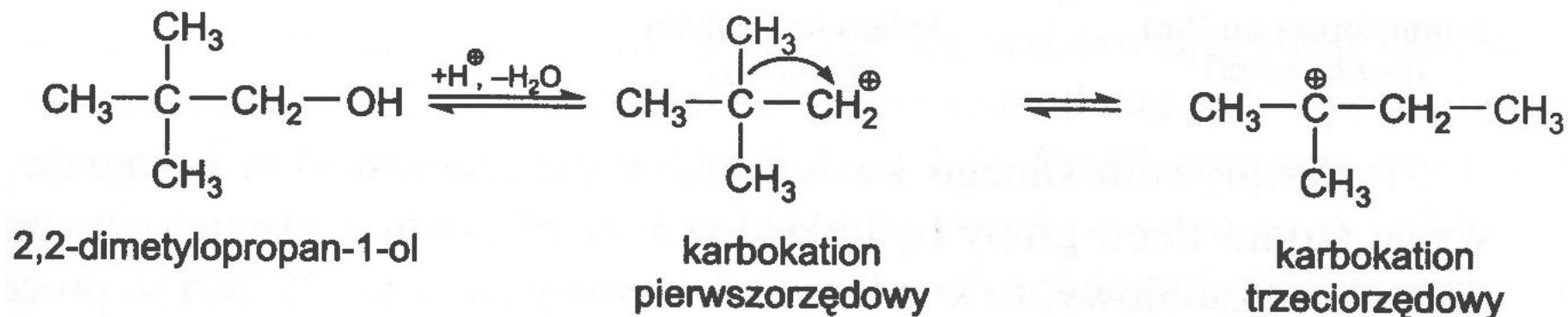
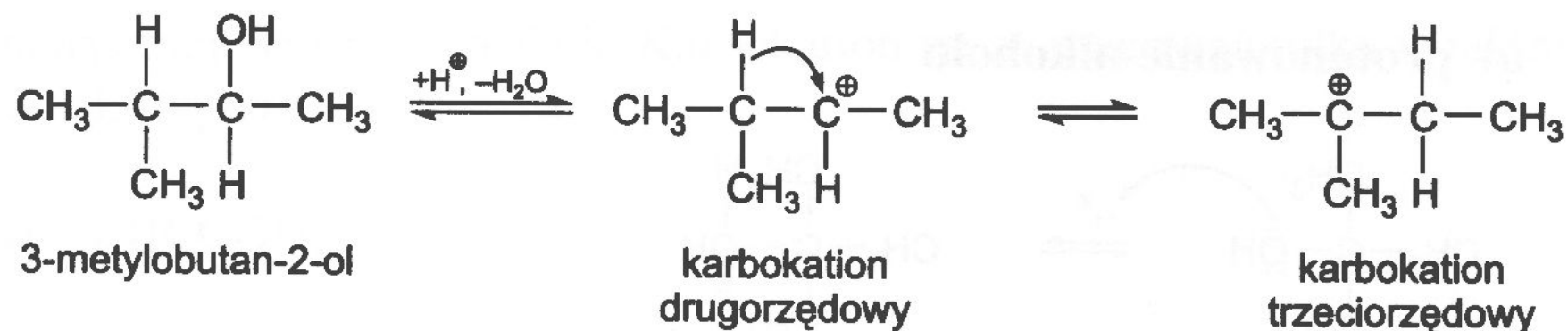
Estry mogą tworzyć również kwasy nieorganiczne:



fosforan (V) trietylu

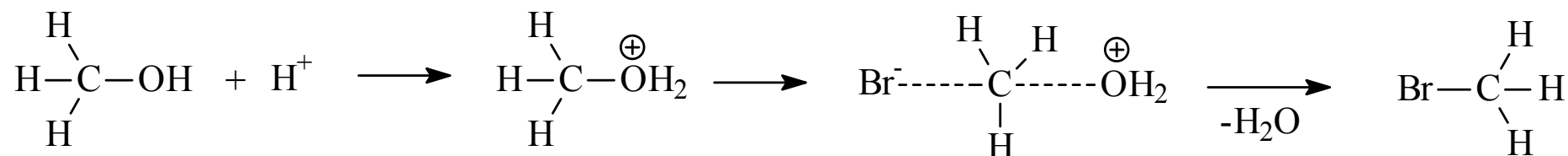
2. Reakcje z rozerwaniem wiązania C-O. Reakcje podstawienia nukleofilowego. Często przebiegają poprzez karbokationy: protonowanie grupy hydroksylowej i oderwanie cząsteczki wody.

Karbokationy mogą ulegać przegrupowaniom do trwalszych, o większej rzędowości.

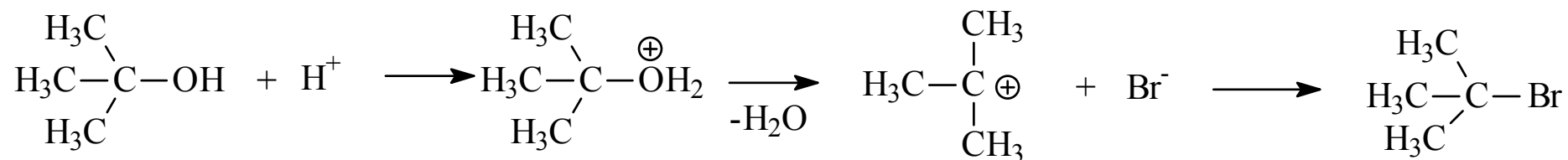


Mechanizm substytucji nukleofilowej S_N1 i S_N2

W związku z różnicami trwałości karbokationów, reakcja podstawienia nukleofilowego może przebiegać wg dwóch mechanizmów: dwucząsteczkowego S_N2 (metanol i 1-rzędowe):



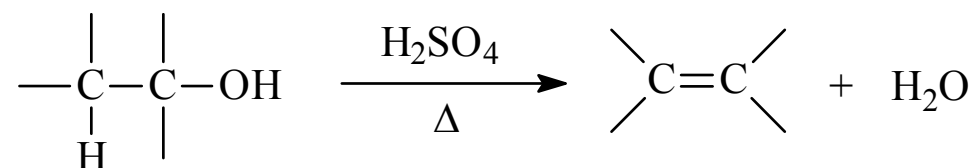
lub jednocząsteczkowego S_N1 (3-rzędowe):



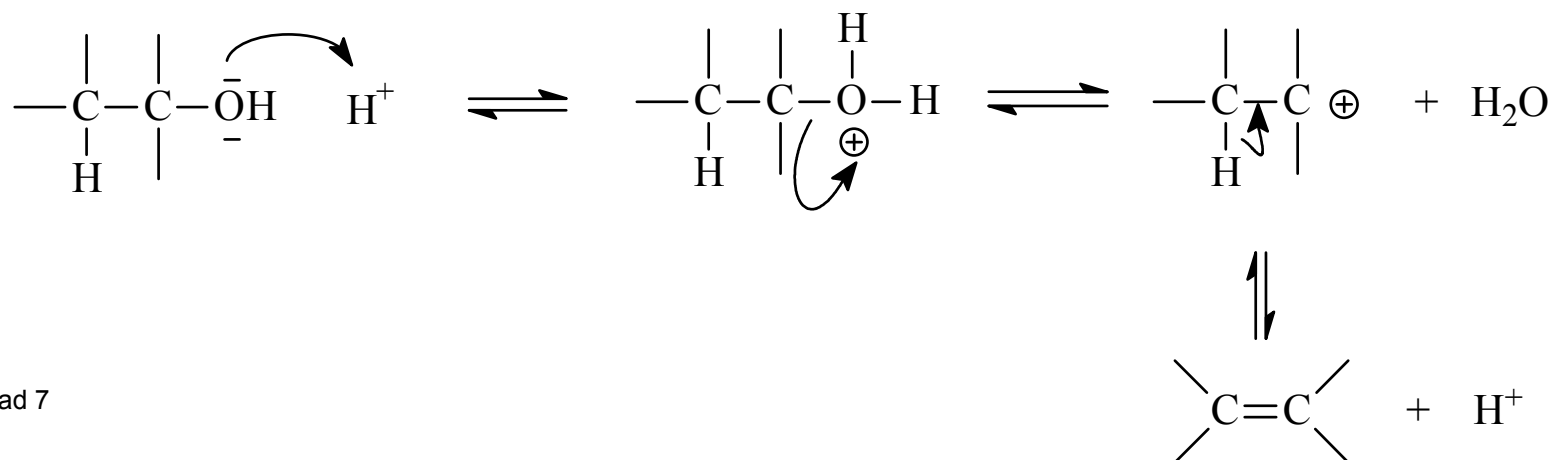
2-rzędowe reagują wg mechanizmu mieszanego.

Reakcje z halogenowodorami przebiega wg mechanizmu substytucji nukleofilowej. Do tej reakcji konkurencyjna jest reakcja eliminacji wody. Eliminacja również może przebiegać wg mechanizmu jednocząsteczkowego E1, jak i dwucząsteczkowego E2.

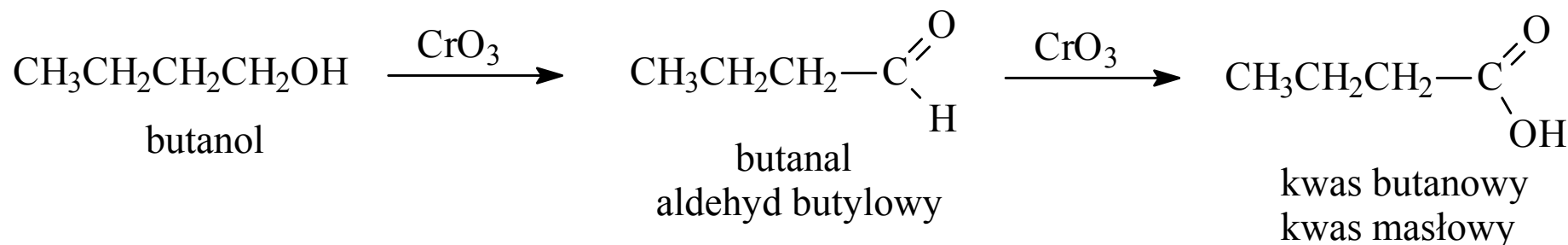
Na etapie karbokationu może nastąpić przegrupowanie.



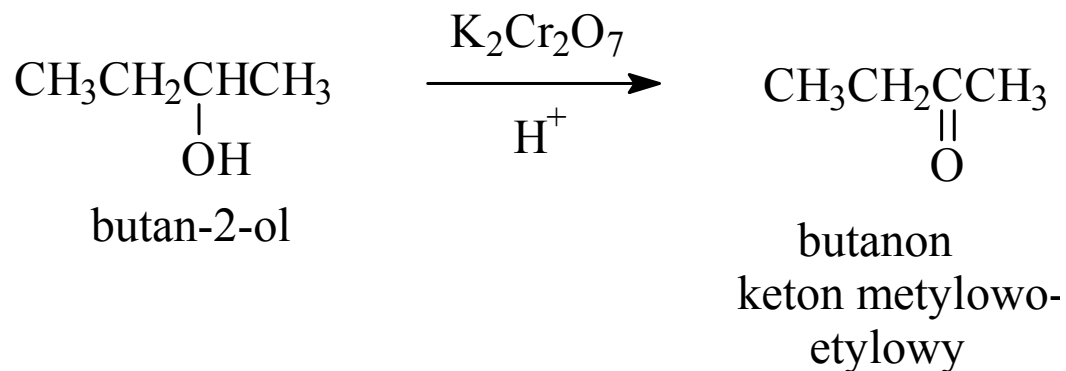
Mechanizm



Utlenianie alkoholi 1-rzędowych prowadzi do aldehydów i kwasów karboksylowych:



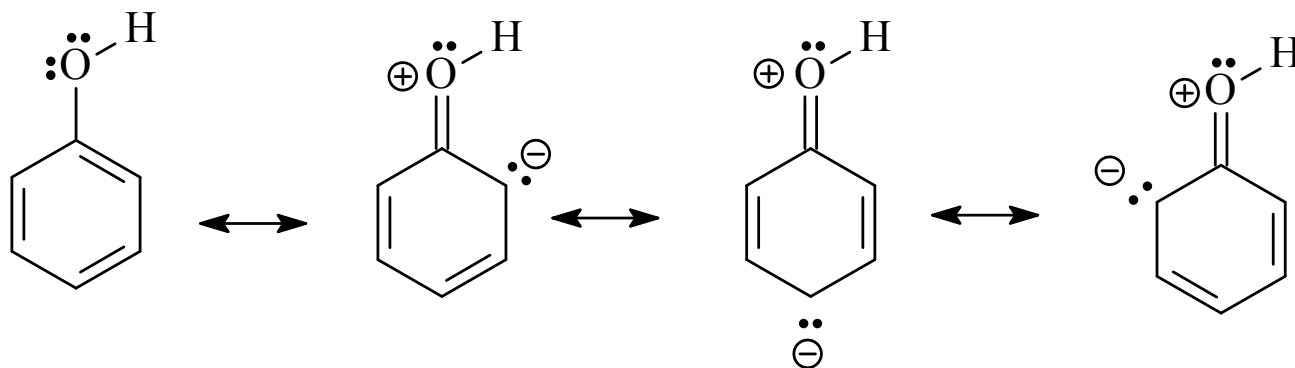
Alkohole 2-rzędowe utleniają się do ketonów:



Alkohole 3-rzędowe można utlenić jedynie z rozpadem cząsteczki.

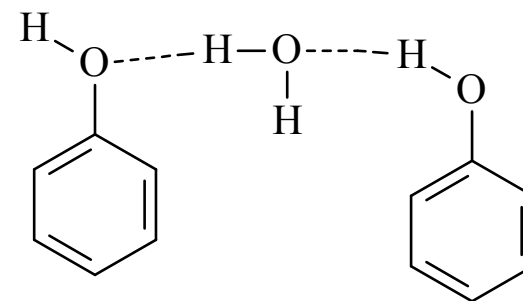
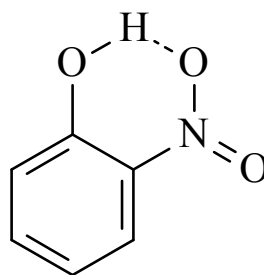
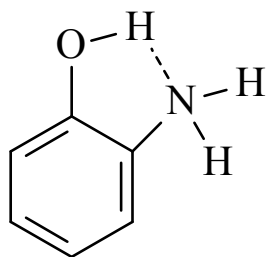
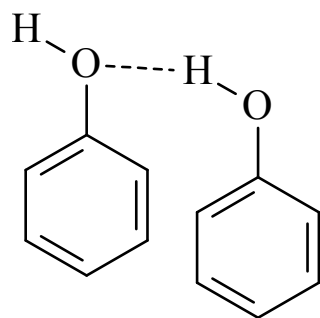
Związki, które posiadają grupę hydroksylową połączoną bezpośrednio do pierścienia aromatycznego, to **fenole**.

Fenole mają charakter słabo kwaśny. W wodzie dysocjują na jony, a z zasadami tworzą sole – fenolany. Właściwości te nadają wolne pary elektronowe na atomie tlenu, które wchodzą w rezonans z elektronami pierścienia:

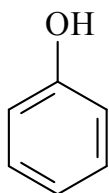


Z tego też powodu fenole są bardziej aktywne w reakcji substytucji elektrofilowej.

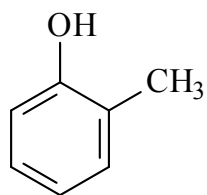
W fenolach występują wiązania wodorowe. Mogą one być pomiędzy cząsteczkami, lub wewnątrzcząsteczkowe. Związki z wiązaniami wodorowymi wewnątrz cząsteczki charakteryzują się mniejszą polarnością i niższą lotnością.



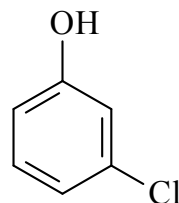
Nazewnictwo fenoli.



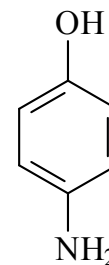
fenol



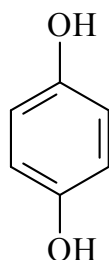
2-metylofenol
(o-krezol)



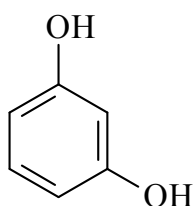
3-chlorofenol
(m-chlorofenol)



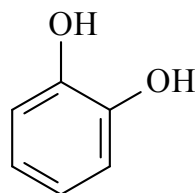
4-aminofenol
(p-aminofenol)



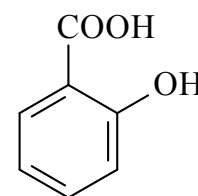
Benzeno-1,4-diol
(Hydrochinon)



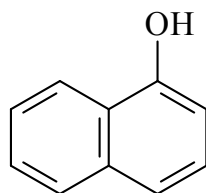
Benzeno-1,3-diol
(Rezorcynol)



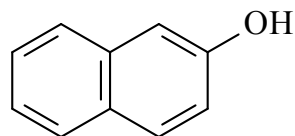
Benzeno-1,2-diol
(Pirokatechol)



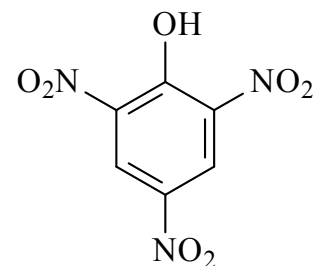
Kwas o-hydroksybenzoesowy
(Kwas salicylowy)



1-naftol



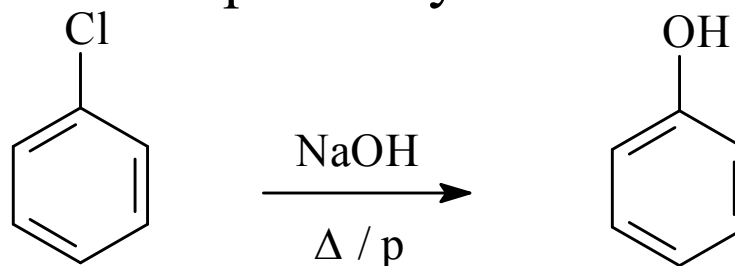
2-naftol



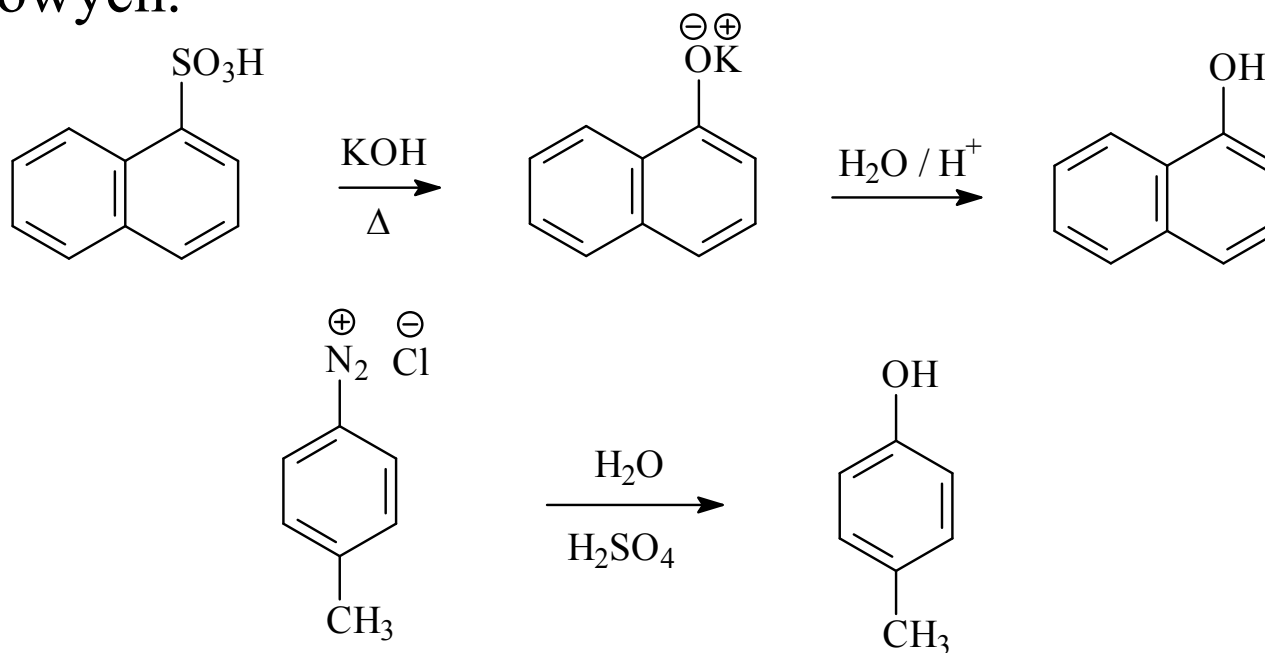
2,4,6-trinitrofenol
(kwas pikrynowy)

Otrzymywanie fenoli

1. Na przemysłową skalę fenol otrzymuje się z chlorobenzenu w wysokiej temperaturze i pod dużym ciśnieniem.

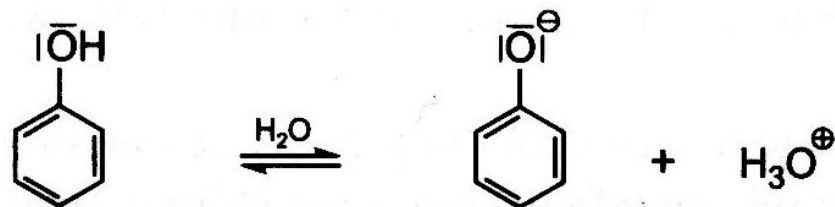


2. W laboratorium fenole otrzymuje się z sulfonianów lub soli diazoniowych.

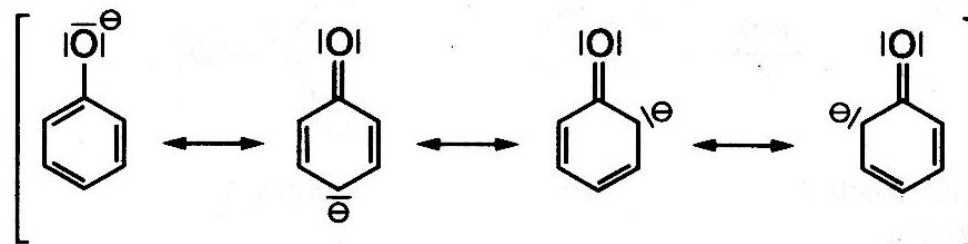


Reakcje fenoli

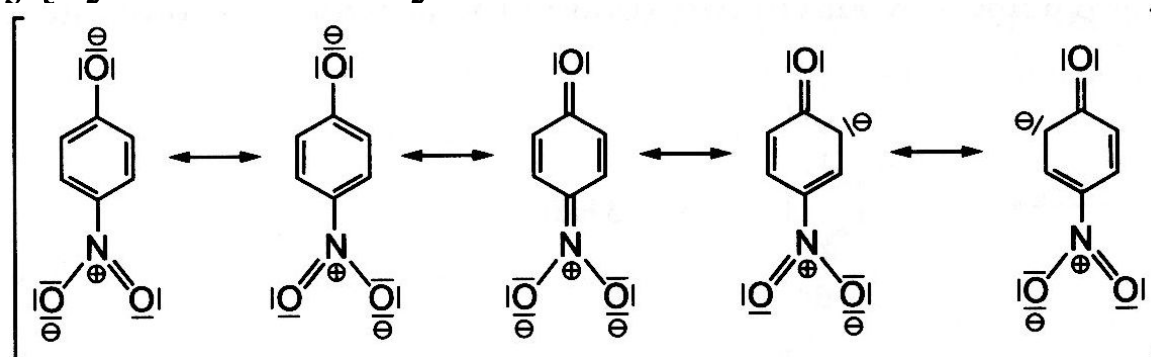
1. Dysocjacja elektrolityczna.



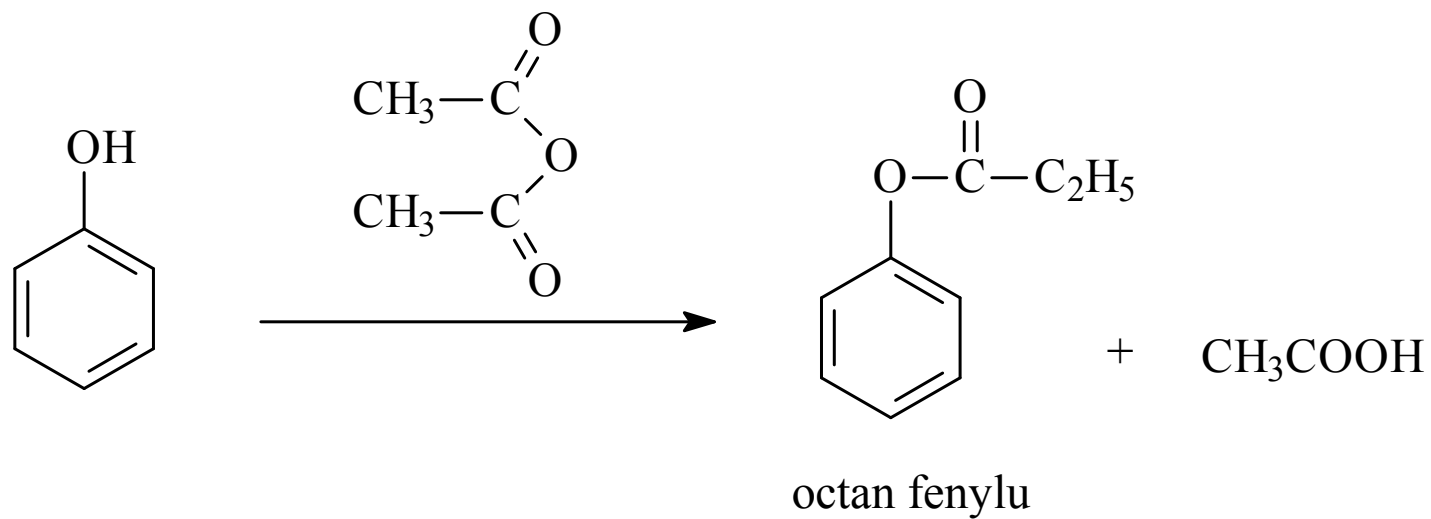
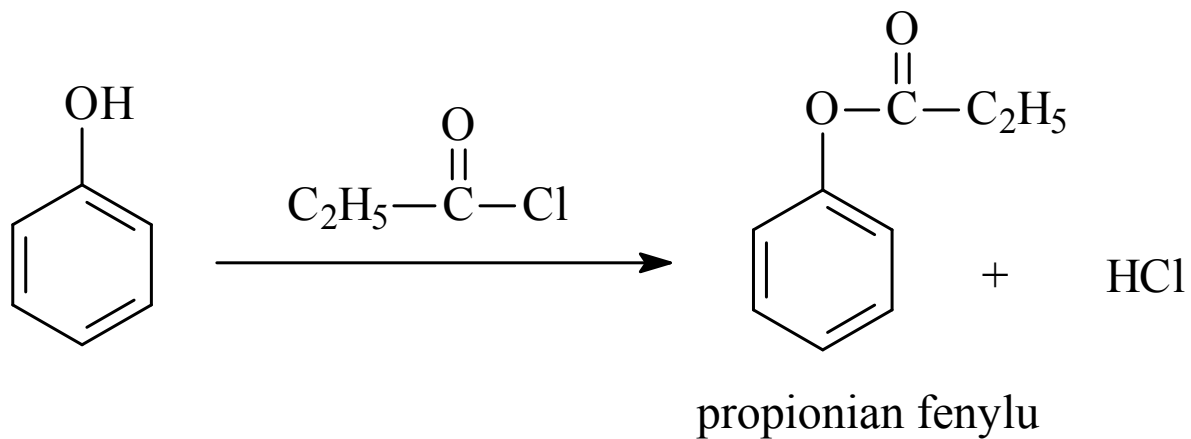
Anion jest stabilizowany przez rezonans:



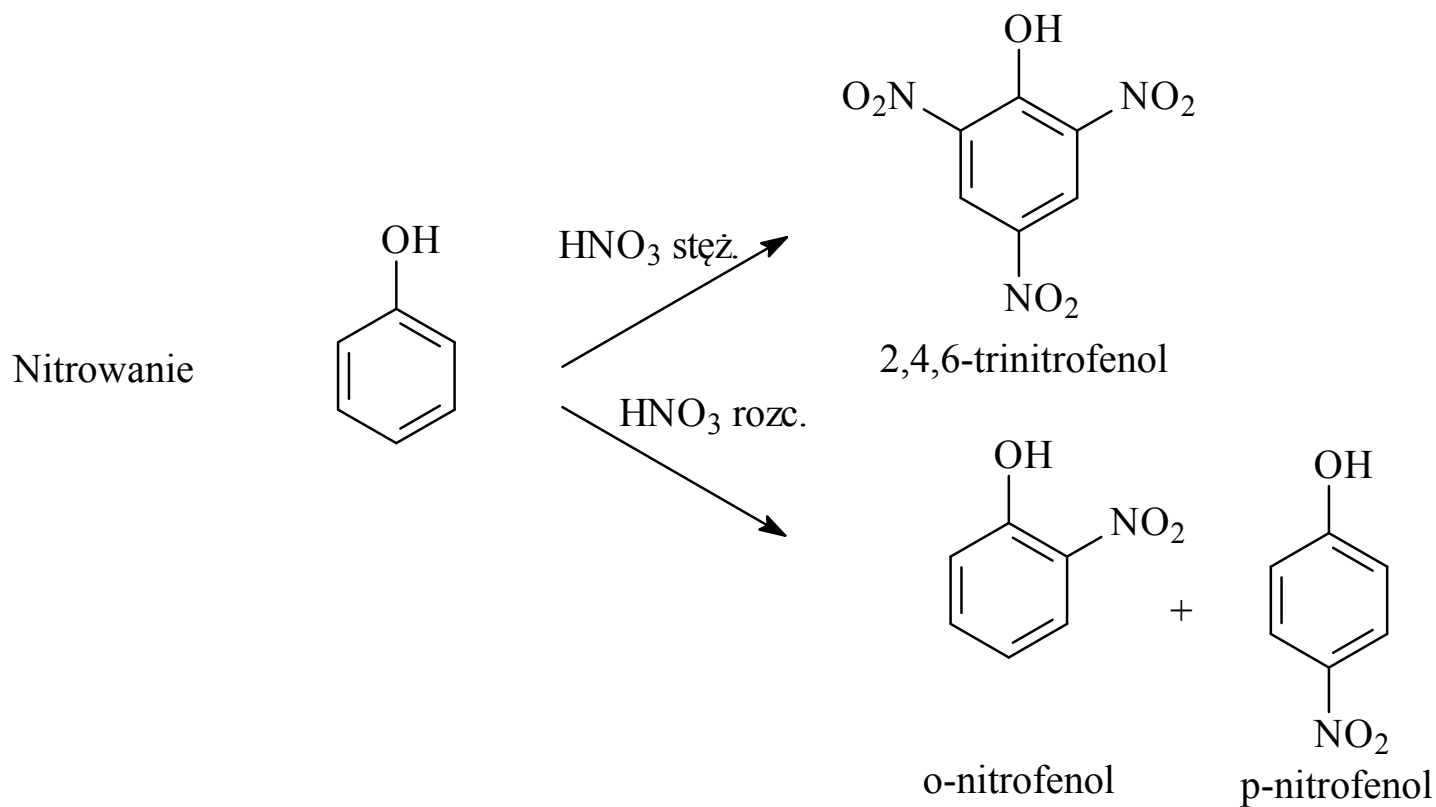
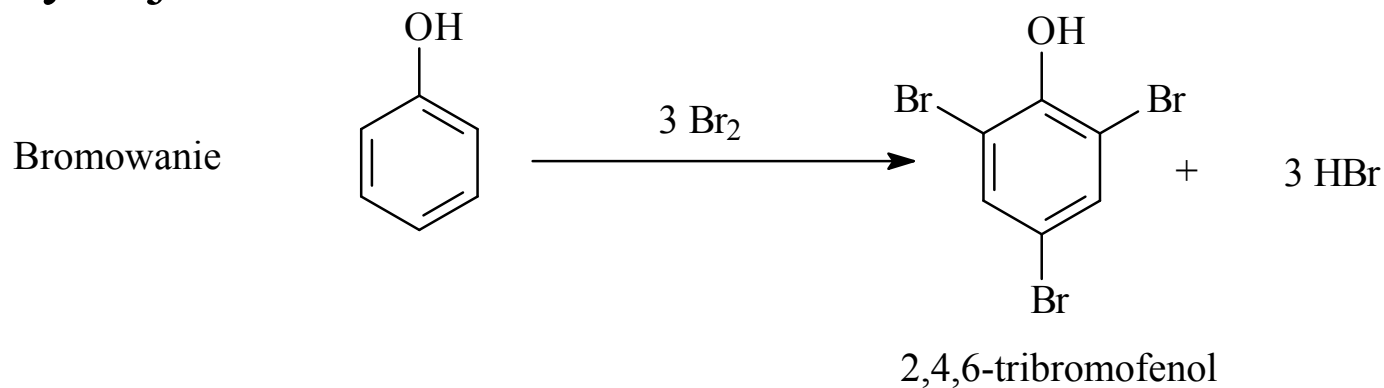
Jeszcze lepsza stabilizacja jest dla fenolanów z podstawnikami wyciągającymi elektrony.



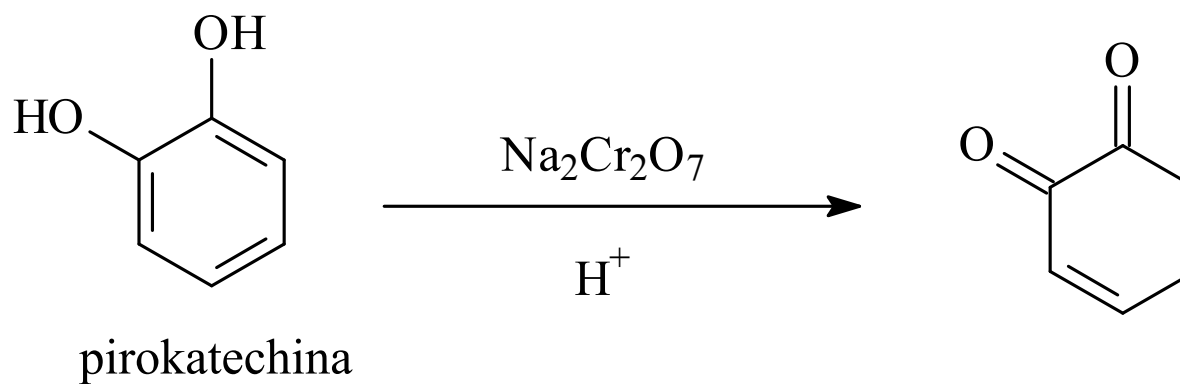
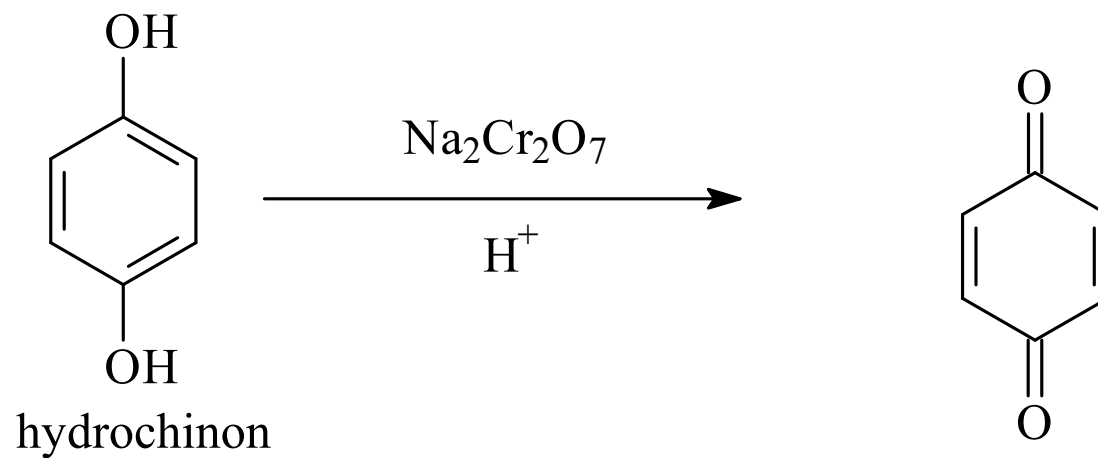
2. Tworzenie estrów



3. Substytucja elektrofilowa



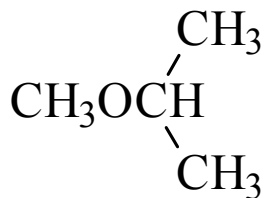
4. Utlenianie



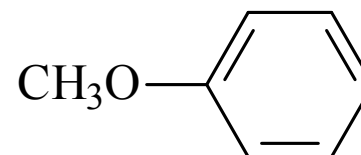
Etery – związki o wzorze ogólnym R-O-R'. R i R' mogą być pochodnymi alifatycznymi lub aromatycznymi.



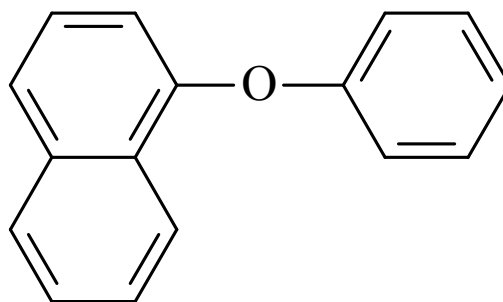
eter dietylowy



eter izopropylowo-metylowy



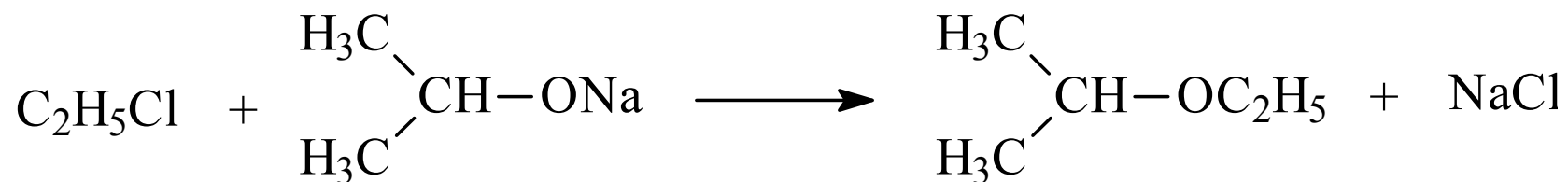
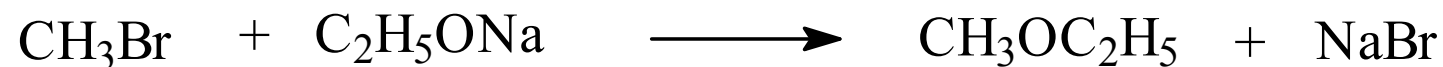
eter fenylo-metylowy
(metoksybenzen)



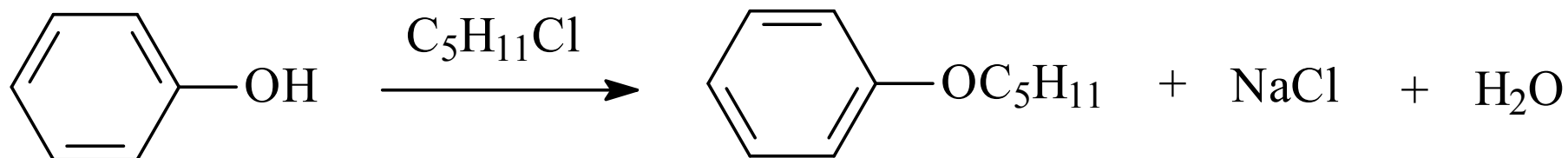
eter fenylo-1-naftylowy

Otrzymywanie eterów

Synteza Williamsona:



Etery aromatyczno-alifatyczne:





Fluorowcowęglowodory – są to pochodne węglowodorów, gdzie jeden lub więcej atomów wodoru jest podstawione atomem fluorowca.

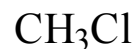
Fluorowcowęglowodory mogą być alifatyczne i aromatyczne. Grupą funkcyjną dla tych związków jest atom fluorowca.

Pochodne chlorowe i bromowe wykazują podobne właściwości chemiczne i fizyczne, pochodne jodowe w dużej mierze wykazują podobne zachowanie. Dla pochodnych fluorowych ze względu na dużą różnicę elektroujemności, a z drugiej strony zbliżoną wielkość do atomów wodoru różnice w reaktywności i metodach syntezy są znaczące. Duże różnice istnieją również dla pochodnych alifatycznych i aromatycznych.

Pochodne fluorowcowe często nazywa się pochodnymi halogenowymi.

Nomenklatura halogenowęglowodorów

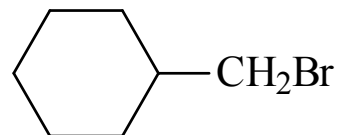
Chlorowcopochodne 1-rzędowe



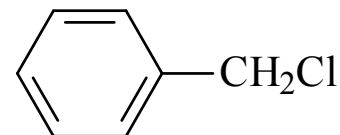
chlorometan
(chlorek metylu)



chloroetan
(chlorek etylu)

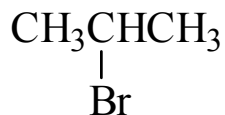


cykloheksylobromometan

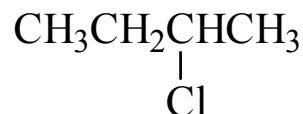


chlorek benzyl

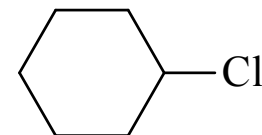
Chlorowcopochodne 2-rzędowe



2-bromopropan
(bromek izopropylu)

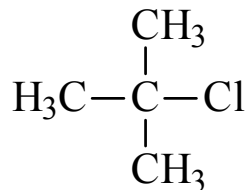


2-chlorobutan
(chlorek sec-butyłu)



chlorocykloheksan
(chlorek cykloheksylu)

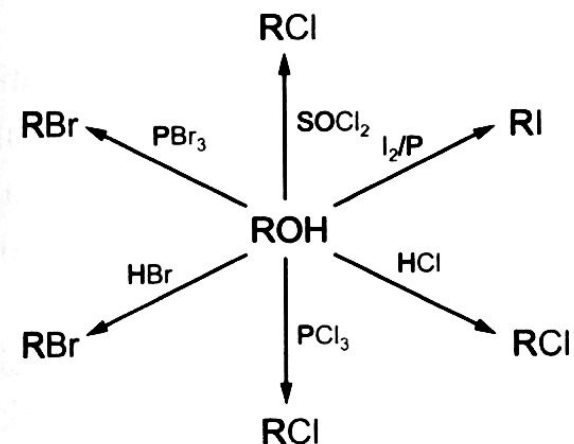
Chlorowcopochodne 3-rzędowe



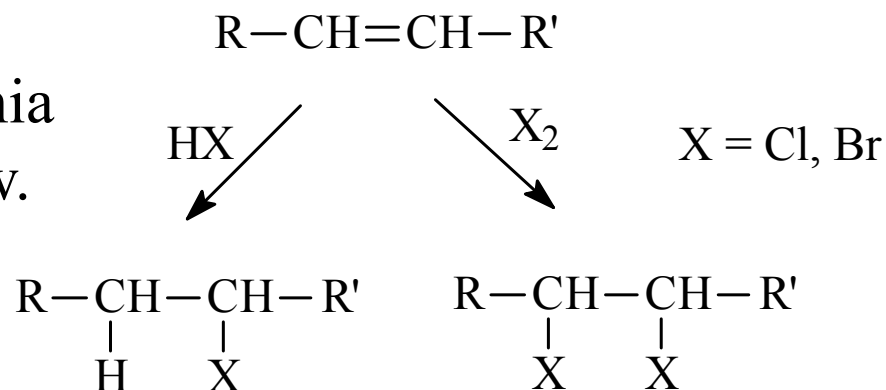
2-chloro-2-metylopropan
(chlorek tert-butyłu)

Otrzymywanie halogenków alkilowych

1. Podstawienie nukleofilowe grupy hydroksylowej w alkoholach.



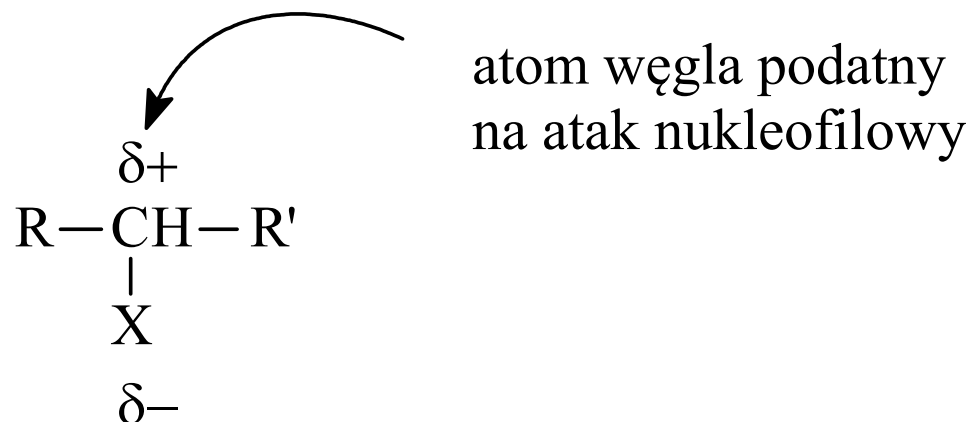
2. Addycja elektrofilowa do wiązania wielokrotnego alkenów lub alkinów.



3. Podstawienie rodnikowe w alkanach.

Reakcje chlorowcopochodnych alifatycznych

1. Reakcje podstawienia nukleofilowego – otrzymywanie alkoholi, eterów, estrów, amin, alkilobenzenów.

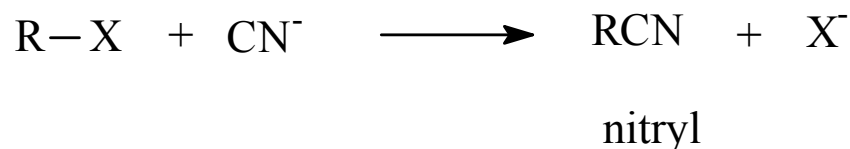
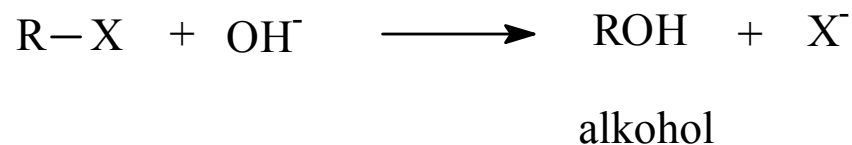
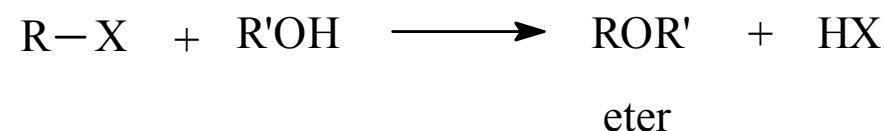
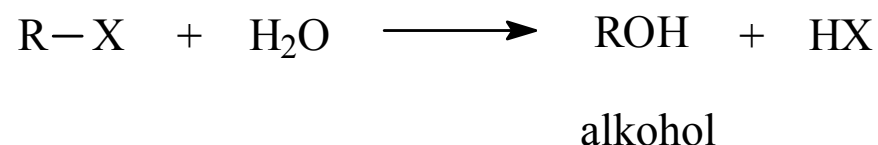
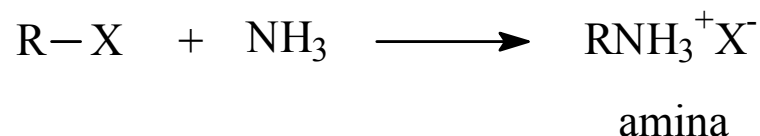


2. Reakcje dehydrohalogenacji (eliminacji)
3. Otrzymywanie związków magnezoorganicznych (związków Grignarda)
4. Reakcje redukcji

Reakcje substytucji nukleofilowej halogenowęgłowodorów

X = Cl, Br, I

Substytucja nukleofilowa może przebiegać wg mechanizmu S_N1 (pochodne 3-rzędowe i inne mogące stabilizować karbokation) i S_N2 (pochodne 1-rzędowe i inne nie posiadające objętościowych podstawników).

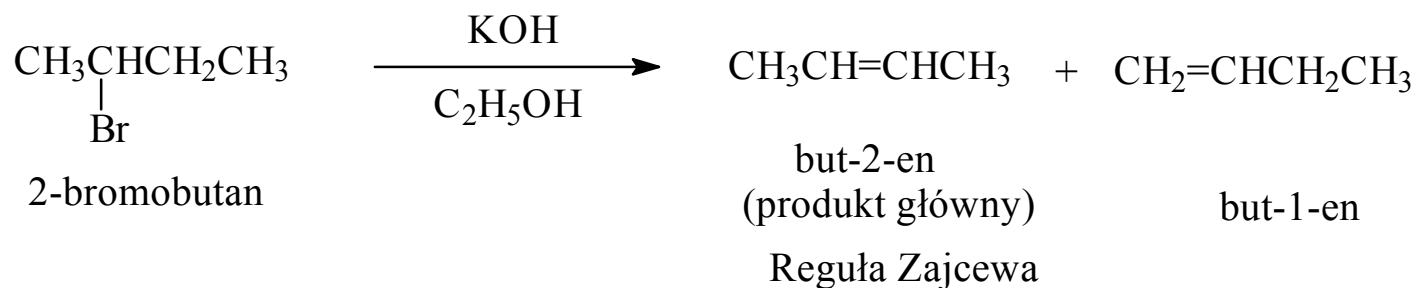
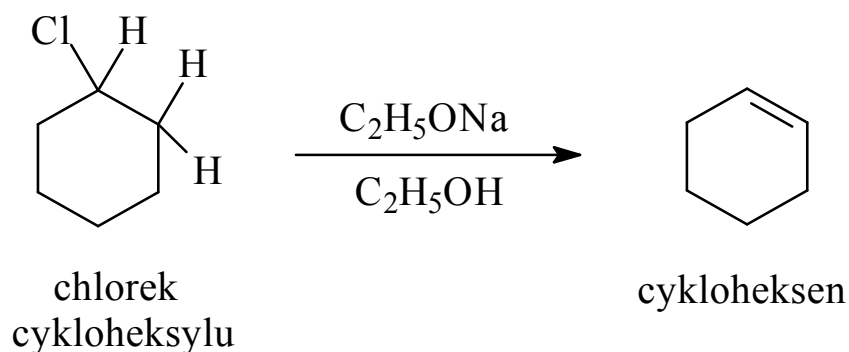
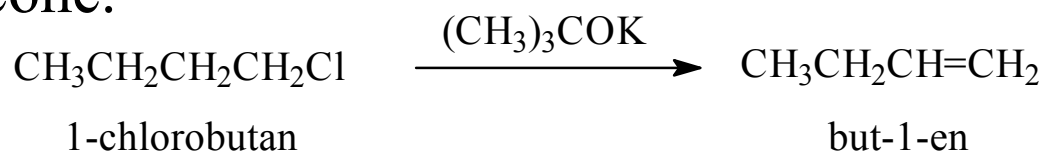


Czynniki wpływające na mechanizm substytucji nukleofilowej

1. Struktura łańcucha węglowego – im trwalszy karbokation, tym bardziej prawdopodobny mechanizm S_N1 . Trwałość karbokationów rośnie wraz z rzędowością atomu węgla, przy którym występuje.
2. Rodzaj grupy odchodzącej – im łatwiej pęka wiązanie C-X tym szybciej zachodzi reakcja substytucji. Reaktywność halogenków zmienia się w szeregu: $R-I > R-Br > R-Cl$.
3. Właściwości nukleofila – im silniejszy nukleofil, tym bardziej prawdopodobny mechanizm S_N2 . Nukleofile silne: I^- , dobre: Br^- , RO^- , CN^- , OH^- , średnie: Cl^- , NH_3 , $RCOO^-$, słabe: H_2O , ROH .
4. Stężenie nukleofila – wzrost stężenia nukleofila zwiększa szybkość reakcji S_N2 .
5. Środowisko reakcji – rozpuszczalnik stabilizujący karbokation (solvatujący) przyspiesza mechanizm S_N1 .

Reakcje eliminacji chlorowcopochodnych (dehydrohalogenacja)

Reakcja dehydrohalogenacji zachodzi w środowisku zasadowym, w podwyższonej temperaturze. W wyniku powstają węglowodory nienasycone.



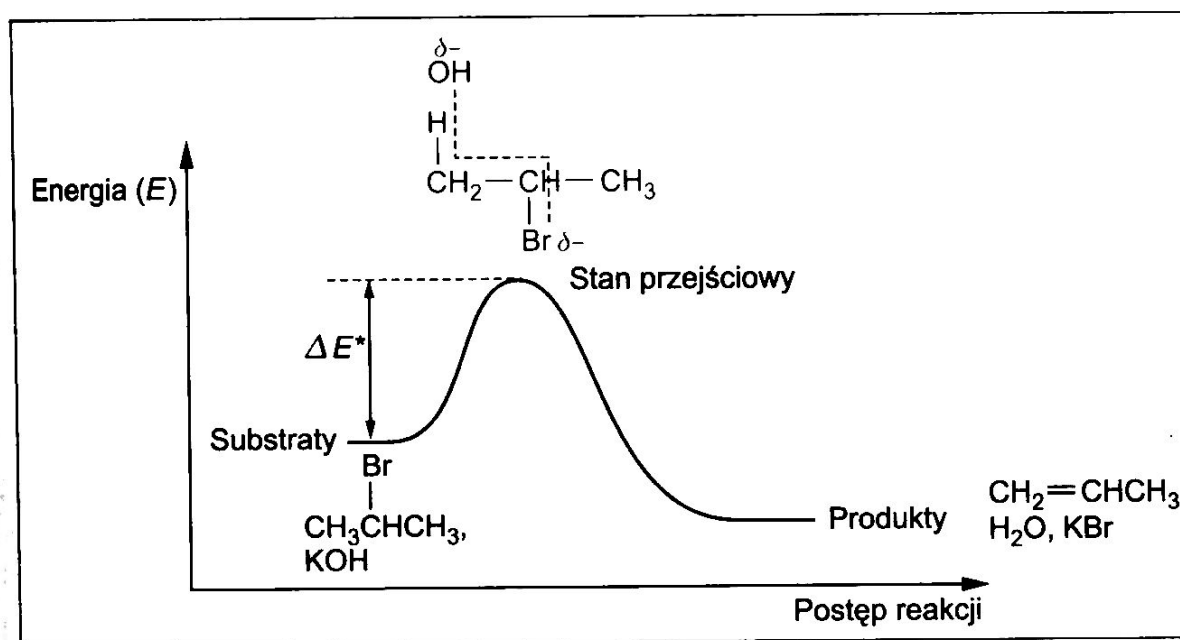
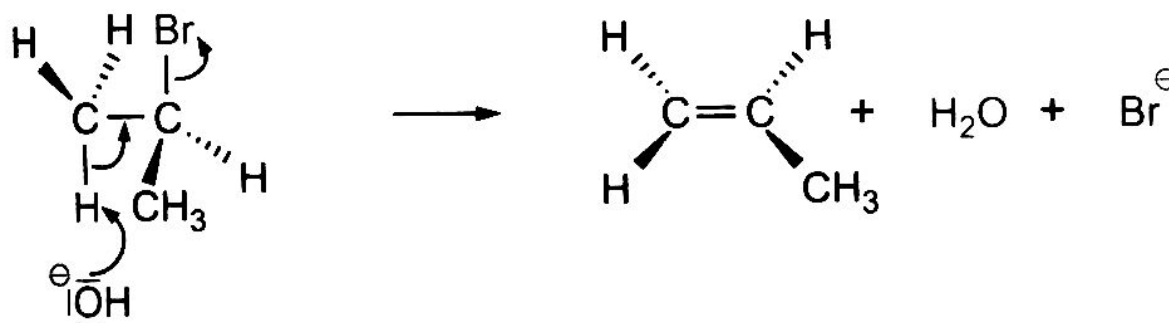
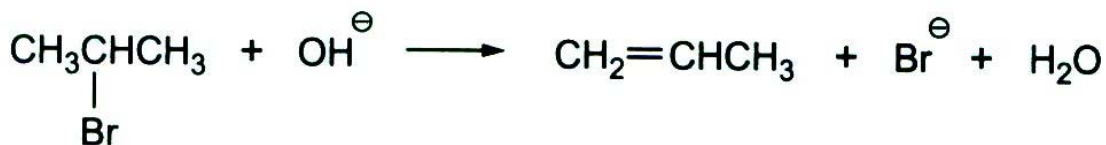
Mechanizm eliminacji dwucząsteczkowej E2

Eliminacja E2 sprowadza się do jednoczesnego odejścia chlorowca z parą elektronów i oderwania protonu o sąsiedniego atomu węgla z utworzeniem wiązania podwójnego.

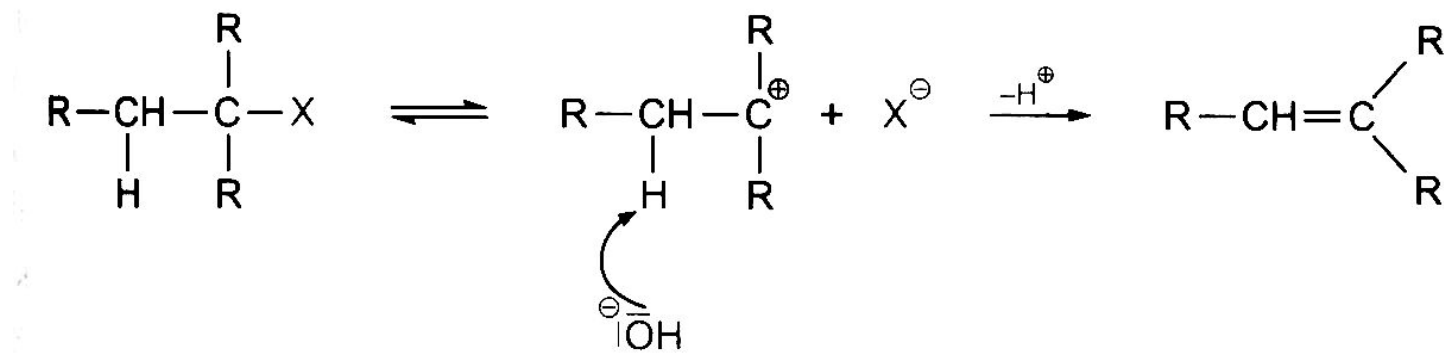
Szybkość tej reakcji zależy jednocześnie od stężenia chlorowcopochodnej jak i zasady.

Dehydrohalogenacja jest eliminacją **anti** – oderwaniu ulegają fragmenty po przeciwnych stronach płaszczyzny cząsteczki.

Wykład 7



Mechanizm eliminacji jednocząsteczkowej E1



Eliminacja E1 jest stosunkowo rzadka dla halogenoalkilów. Odnosi się w zasadzie do nielicznych pochodnych 3-rzędowych i najczęściej w nieobecności zasad. Funkcję zasady pełni wówczas rozpuszczalnik. Ponieważ w trakcie tej reakcji tworzy się produkt przejściowy (karbokation), musi on być w miarę trwały i stabilizowany np. przez solwujący rozpuszczalnik.



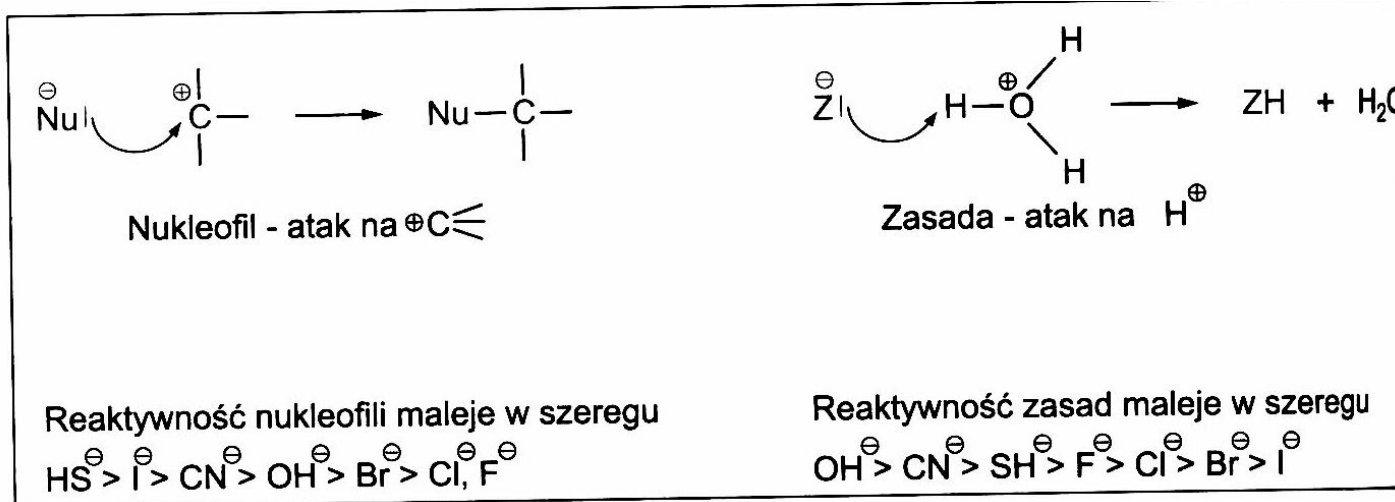
Porównanie mechanizmów eliminacji E1 i E2

- Łatwiej reagują halogenki o wyższej rzędowości
- Łatwiej reagują jodki, potem bromki, chlorki i fluorki
- Szybciej i w przewadze powstają produkty o bardziej podstawionych atomach węgla przy wiązaniu podwójnym
- W wyniku eliminacji E1 mogą następować przegrupowania (tworzenie się bardziej trwałych karbokationów, jako produktów pośrednich), w przypadku eliminacji E2 – przegrupowania nie występują.

Porównanie substytucji nukleofilowej i eliminacji

Reakcje substytucji nukleofilowej i eliminacji są konkurencyjne względem siebie. O kierunku i mechanizmie decydują czynniki:

1. Rzędowość halogenku alkilu - pierwszorzędowe ulegają S_N2 , podstawianiu trzeciorzędowych zawsze towarzyszy eliminacja.
2. Rodzaj grupy odchodzącej – łatwość rozerwania wiązania C-X sprzyja zarówno podstawieniu jak i eliminacji.
3. Rodzaj grupy atakującej nukleofil – zasada.



4. Rozpuszczalnik – modyfikuje właściwości nukleofilowe lub zasadowe.

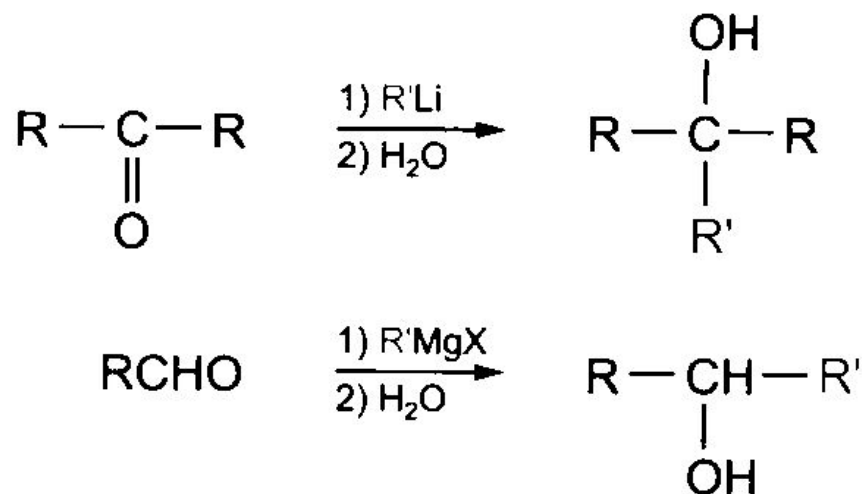
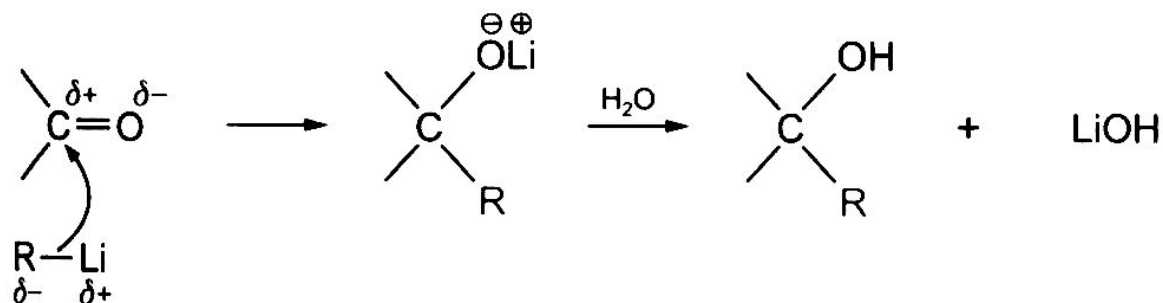
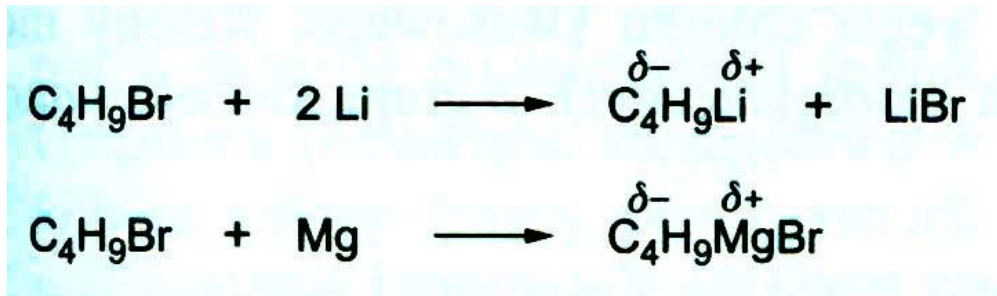
Wykład 7

5. Temperatura – podwyższona sprzyja eliminacji.

Związki metaloorganiczne

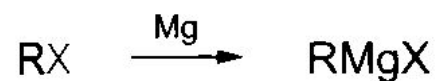
Halogenowodory mogą reagować z niektórymi metalami (np. Li, Na, Mg) i tworzyć związki metaloorganiczne.

Ze względu na spolaryzowanie wiązania metal-węgiel, są one dogodnymi odczynnikami wprowadzającymi podstawnik jako anion.

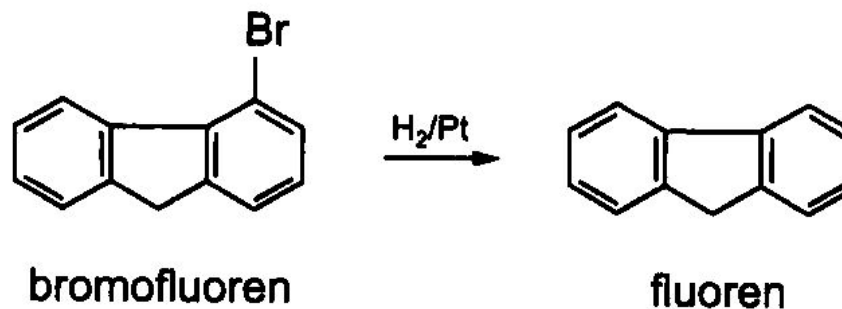
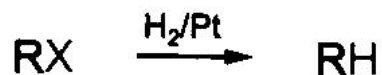


Redukcja halogenowęglowodorów

1. Redukcja związków metaloorganicznych



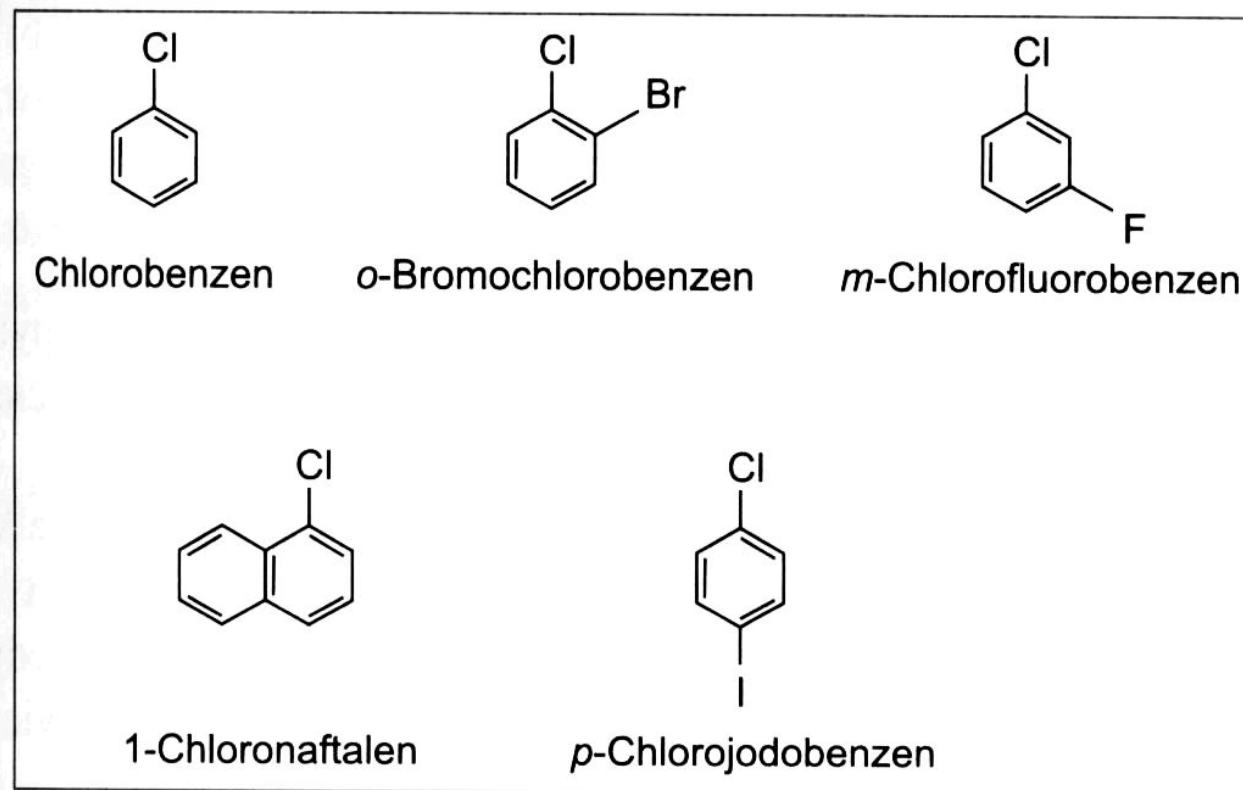
2. Redukcja halogenowęglowodorów wodorem w obecności katalizatora



Halogenopochodne aromatyczne – atom chlorowca jest bezpośrednio połączony z pierścieniem aromatycznym.

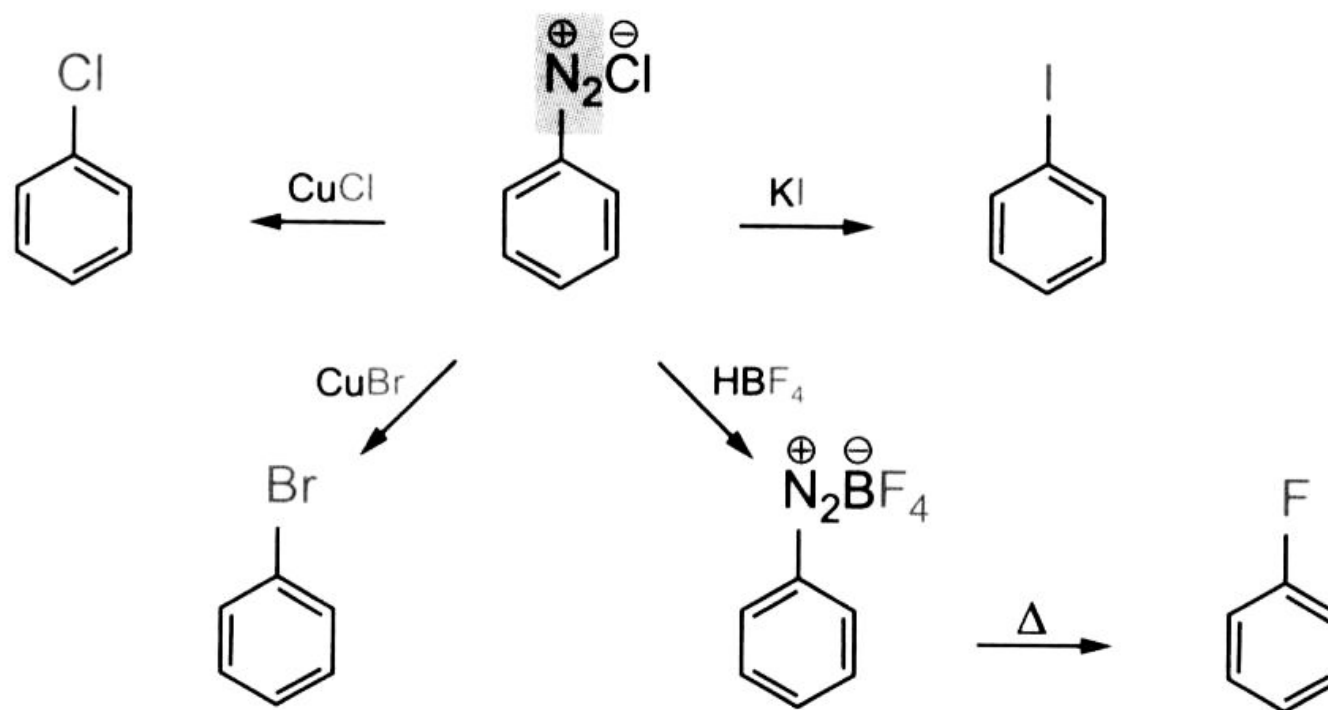
Sprzężenie z elektronami sekstetu aromatycznego obniża spolaryzowanie wiązania C-X.

Nomenklatura halogenopochodnych aromatycznych:



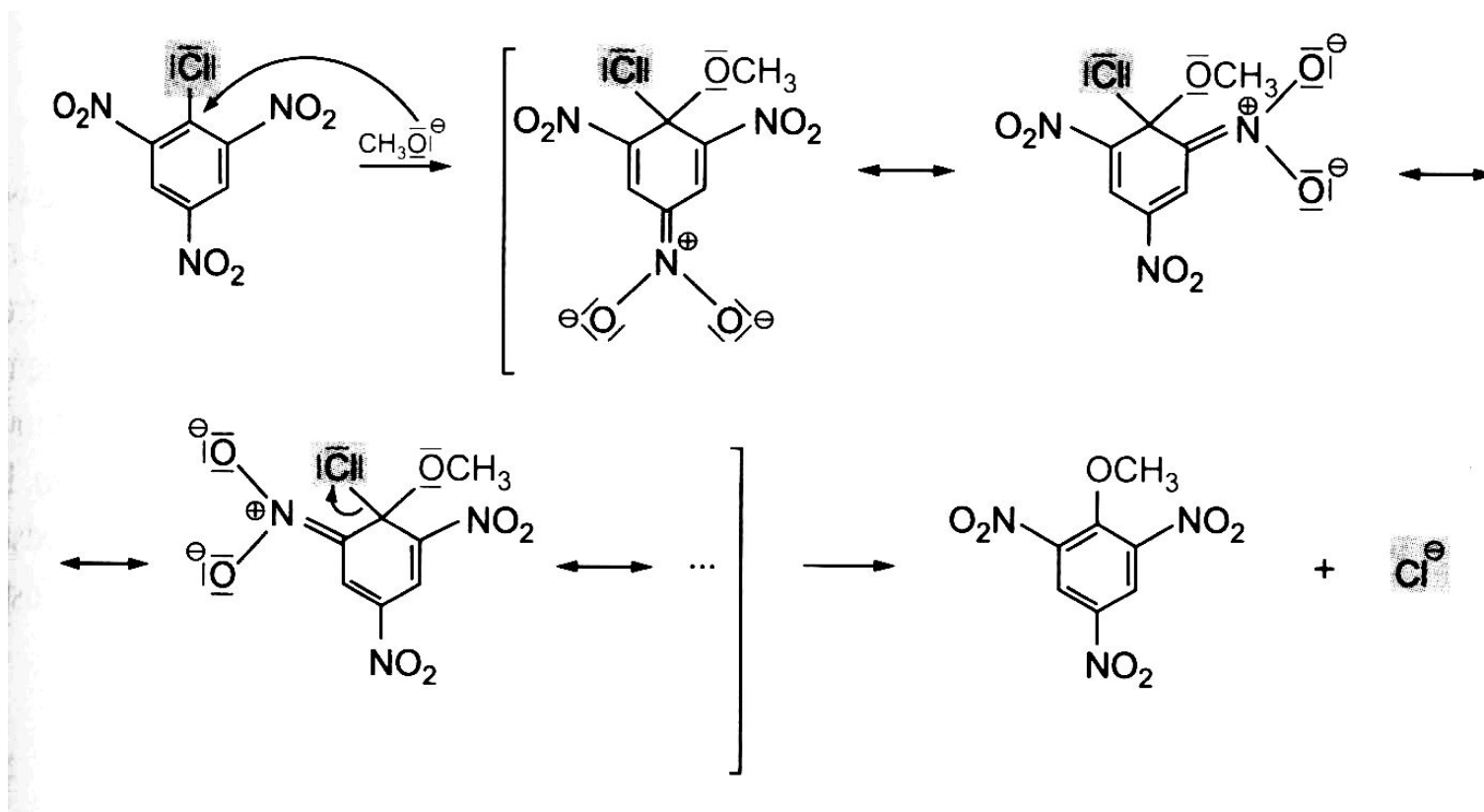
Otrzymywanie halogenków aromatycznych

1. Bezpośrednie chlorowcowanie benzenu i związków aromatycznych (wprowadzanie tylko chloru i bromu)
2. Podstawienie soli diazoniowych



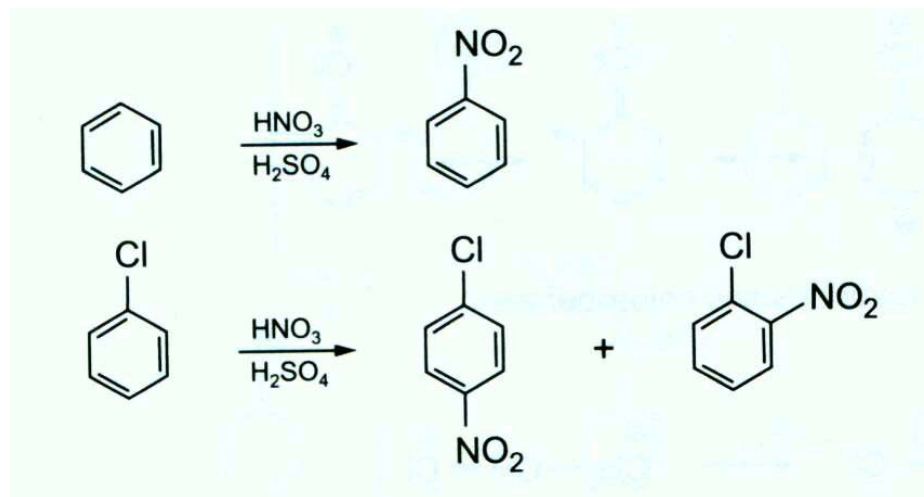
Substytucja nukleofilowa w związkach aromatycznych

Obecność sprzężonego układu elektronów aromatycznych zmniejsza ładunek dodatni na atomie węgla, połączonym z chlorowcem. Dla niepodstawionego chlorobenzenu, substytucja nukleofilowa nie zachodzi. Możliwa jest ona przy obecności podstawników wyciągających elektrony:

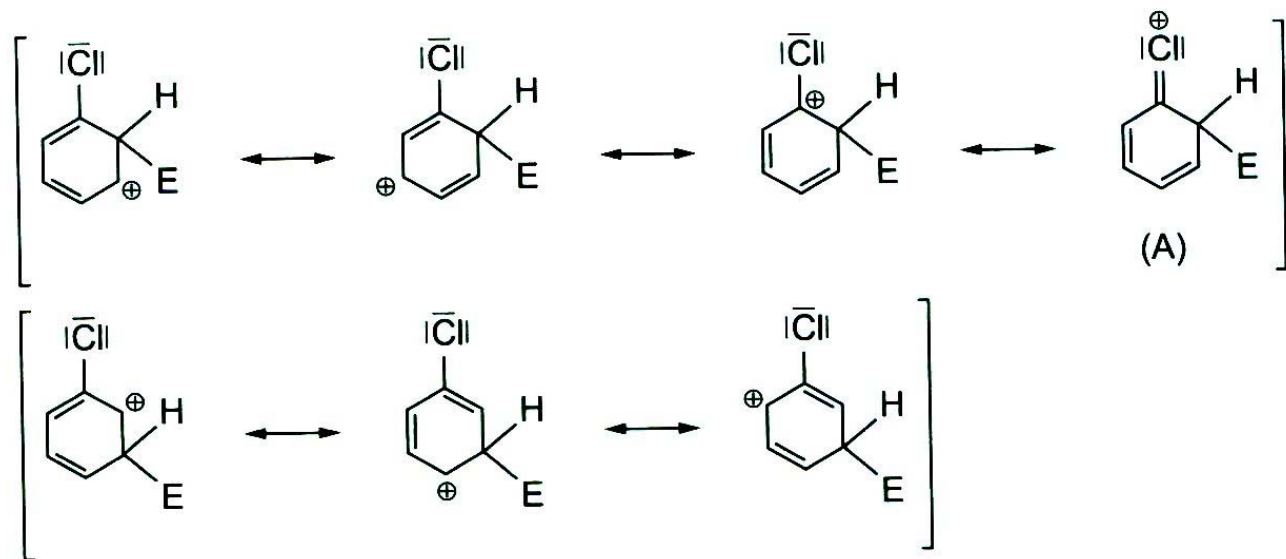


Substytucja elektrofilowa halogenopochodnych arenów

Porównanie substytucji elektrofilowej dla benzenu i chlorobenzenu.

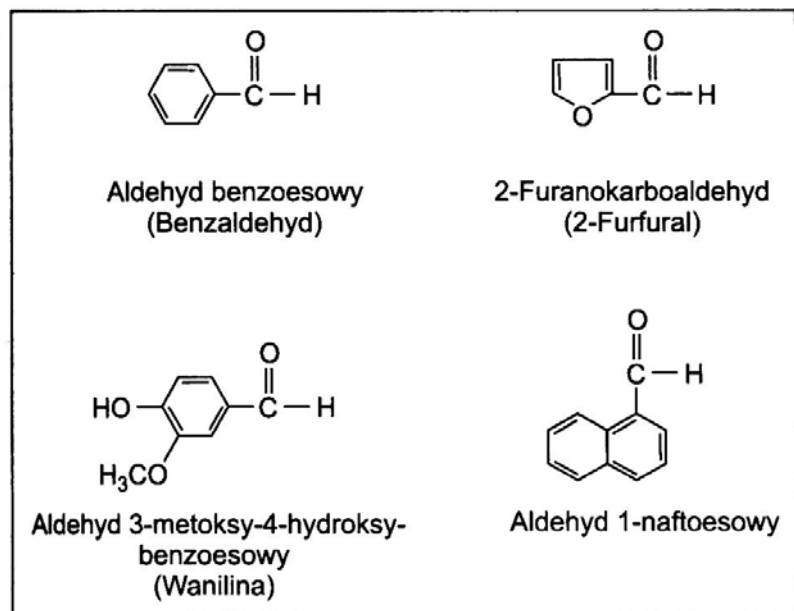
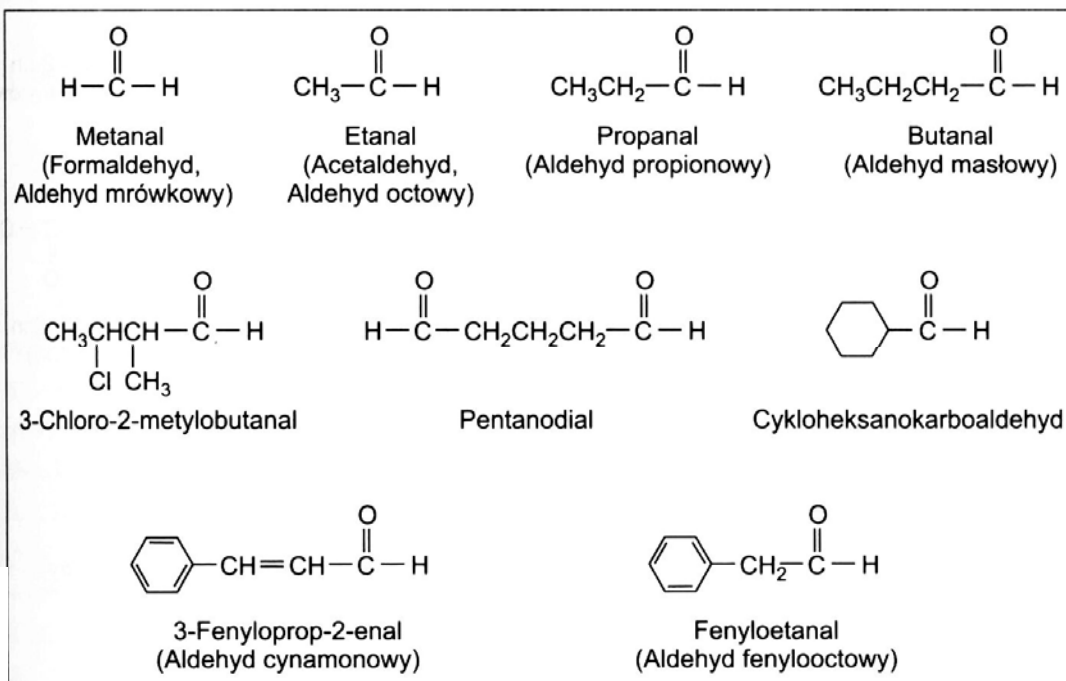


Struktury rezonansowe przy podstawieniu w pozycję orto i meta. Pozycje uprzywilejowane: orto i para.



Aldehydy i ketony – związki z karbonylową grupą funkcyjną (C=O)

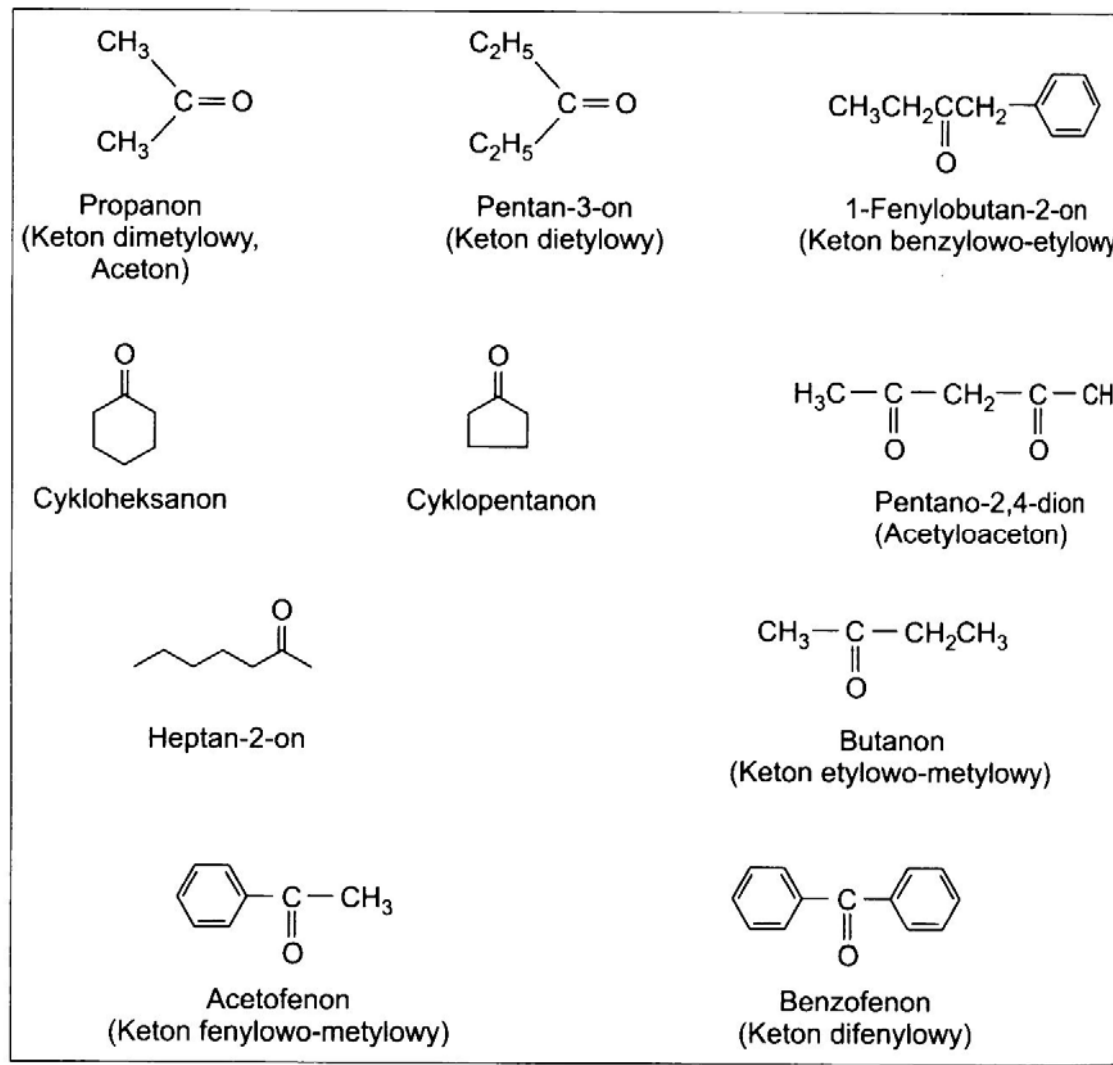
Aldehydy powstają podczas niepełnego utleniania alkoholi pierwszorzędowych. Posiadają one przy grupie karbonylowej przynajmniej jeden wodór.



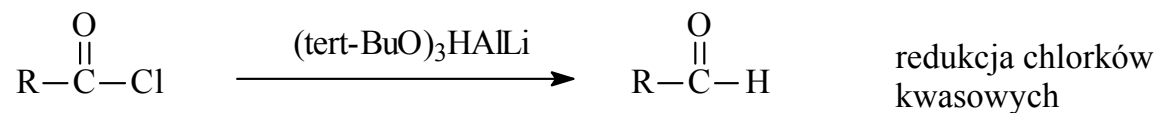
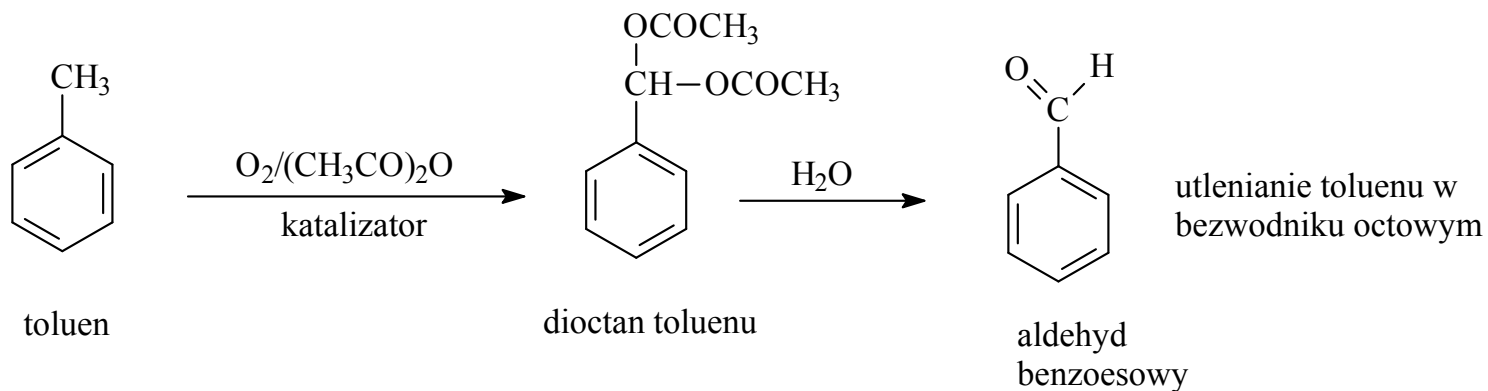
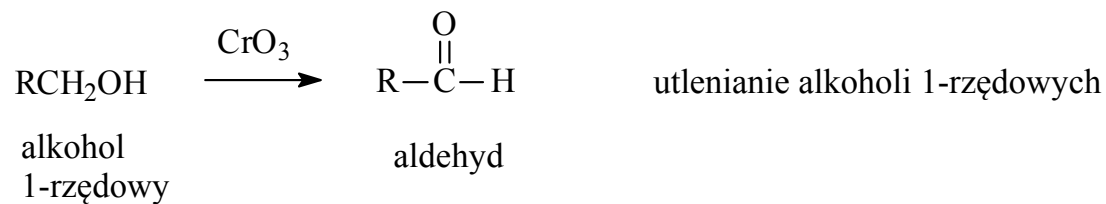
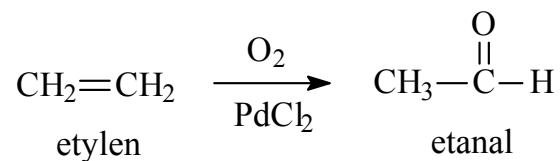
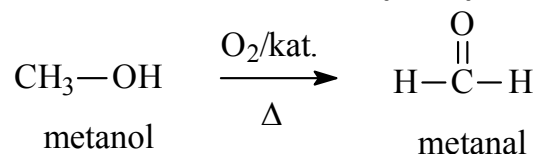
Nazwy aldehydów tworzy się od nazw węglowodorów dodając końcówkę -al, lub od nazw kwasów dodając słowo: aldehyd.

Ketony powstają w wyniku utleniania alkoholi drugorzędowych. Grupa karbonylowa jest połączona z dwoma podstawnikami węglowodorowymi.

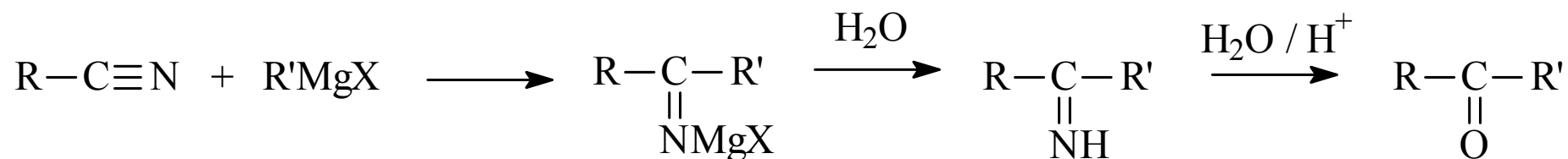
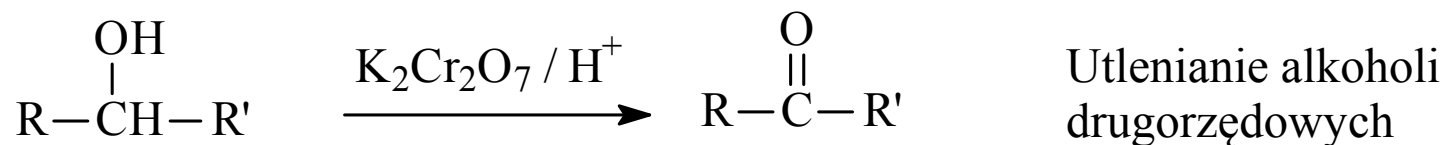
Nazwy ketonów tworzy się od nazw węglowodorów dodając końcówkę –on, poprzedzoną numerem, lub od słowa keton osobno traktując podstawniki przy grupie karbonylowej.



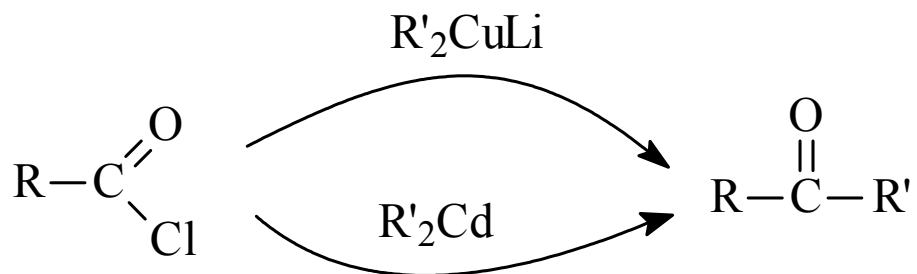
Otrzymywanie aldehydów.



Otrzymywanie ketonów



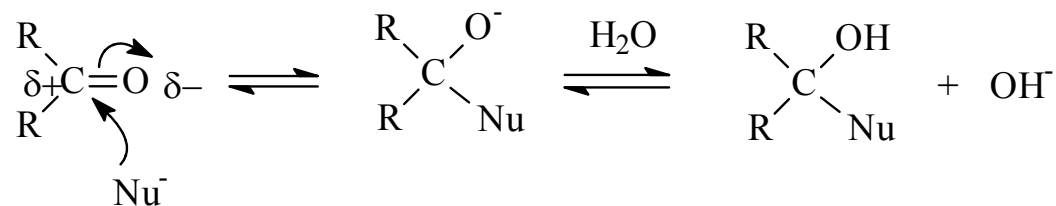
Addycja związków Grignarda do nityli i hydroliza iminy



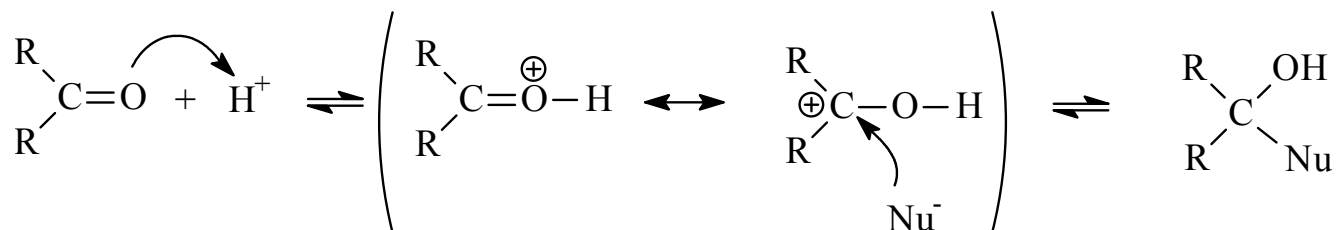
Reakcje chlorków kwasowych ze związkami metaloorganicznymi

Addycja nukleofilowa do grupy karbonylowej

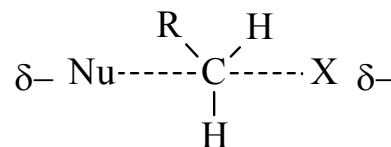
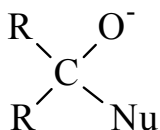
Addycja nukleofilowa w środowisku obojętnym



Addycja nukleofilowa w środowisku kwaśnym

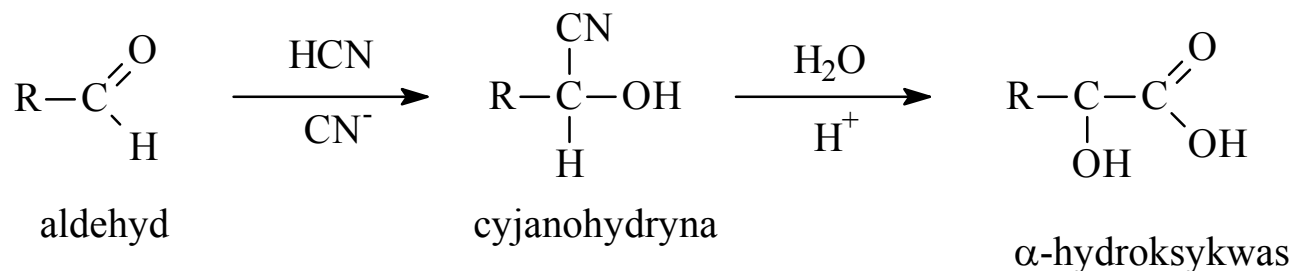


Prównanie addycji i substytucji $\text{S}_{\text{N}}2$

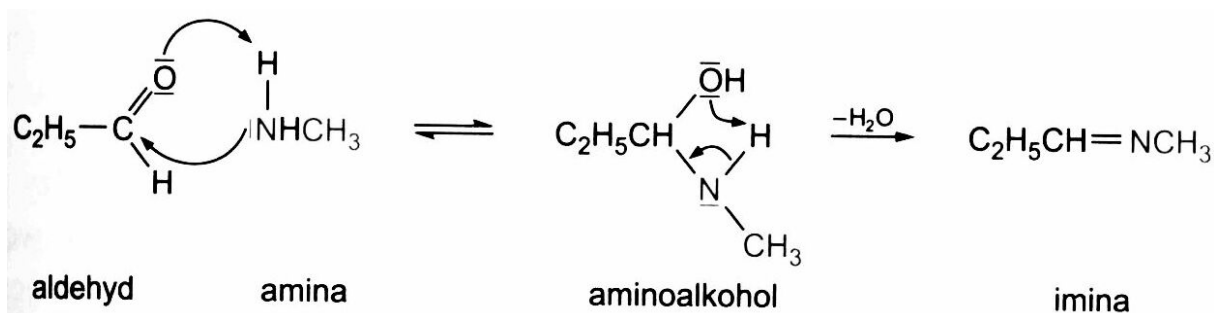
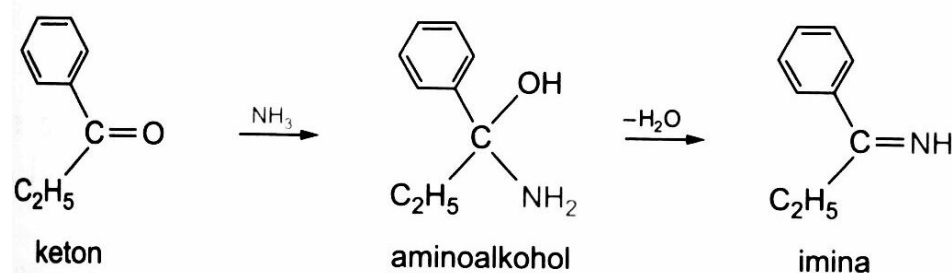


Reakcje addycji nukleofilowej do grupy karbonylowej

1. Addycja cyjanowodoru – tworzenie cyjanohydryn i ich redukcja do pochodnych α -hydroksykwasów

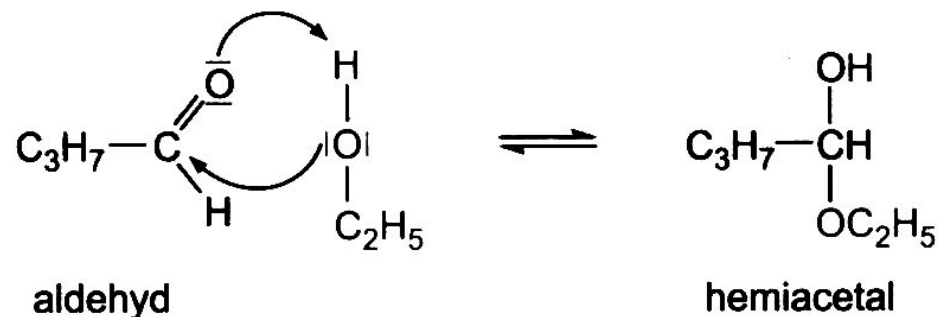


2. Addycja amoniaku i amin – tworzenie imin

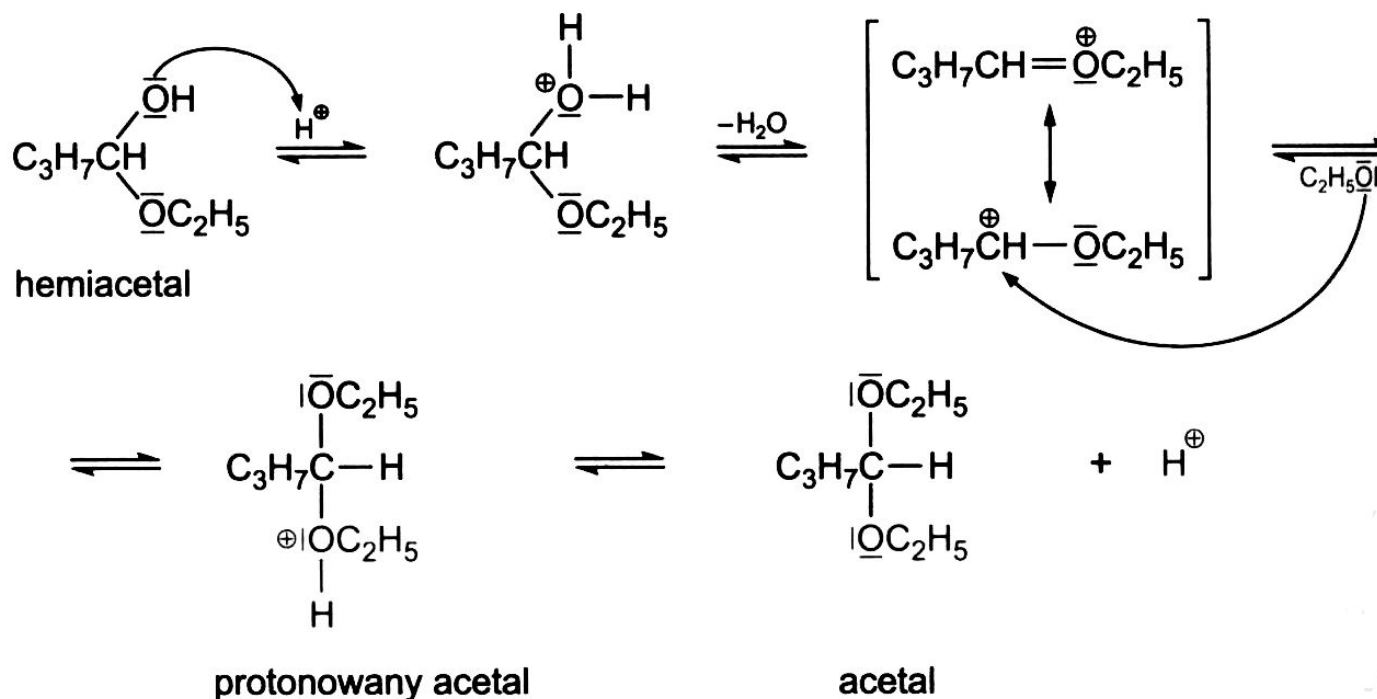


3. Addycja alkoholi – tworzenie hemiacetali i acetalu

Alkohole samorzutnie reagują z aldehydami, tworząc hemiacetale.

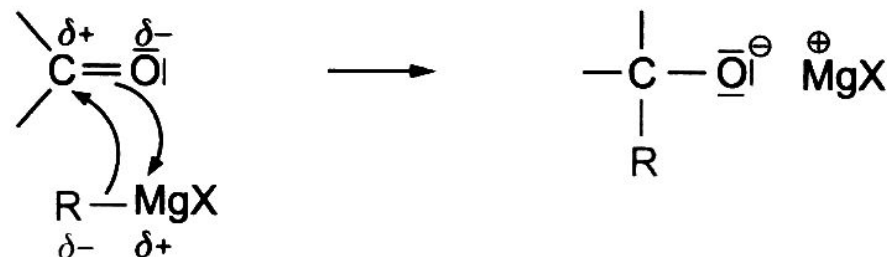


Natomiast w obecności kwasu aldehyd może przyłączyć drugą cząsteczkę alkoholu i utworzyć acetal z wydzieleniem cząsteczki wody.

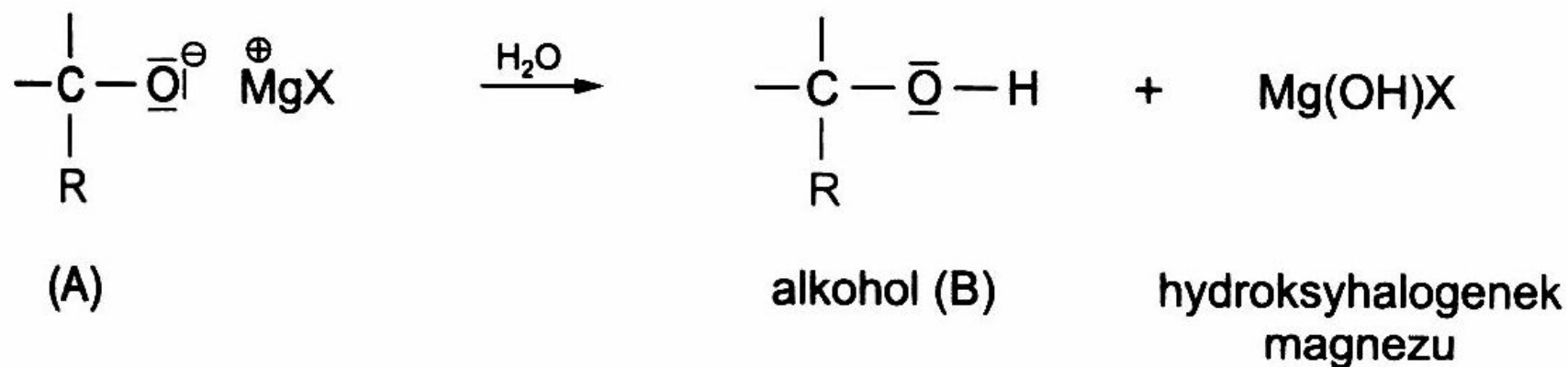


4. Addycja związków magnezooorganicznych – reakcja Grignarda

Mechanizm addycji
związku Grignarda

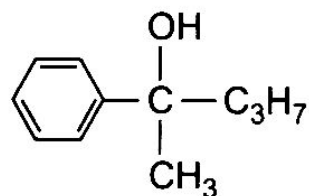


halogenek alkylomagnezu

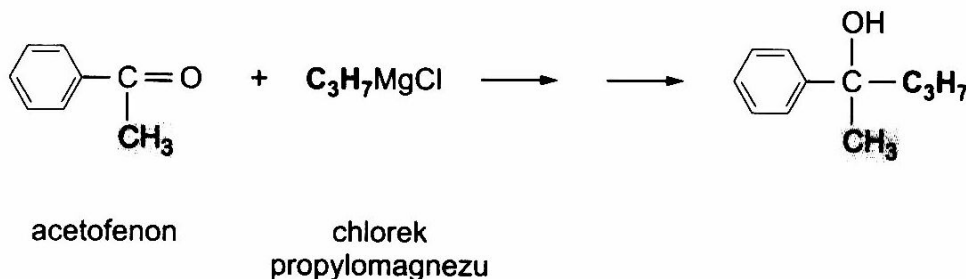


Projektowanie syntezy Grignarda

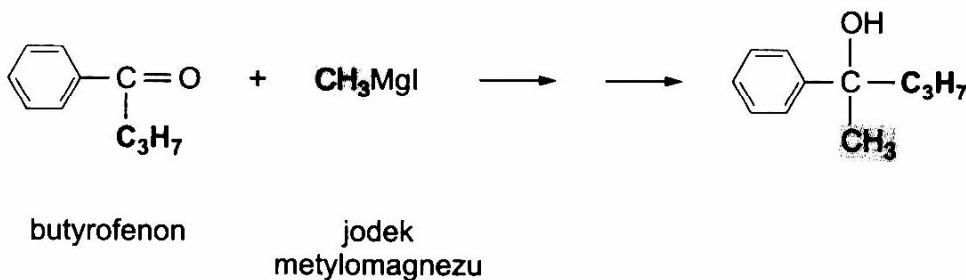
1. Halogenek propylomagnezu i acetofenon



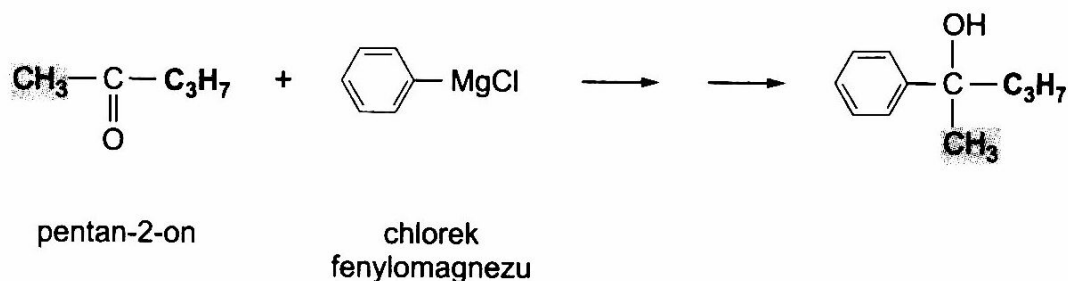
2-fenylopentan-2-ol



2. Halogenek metylomagnezu i butyrofenon



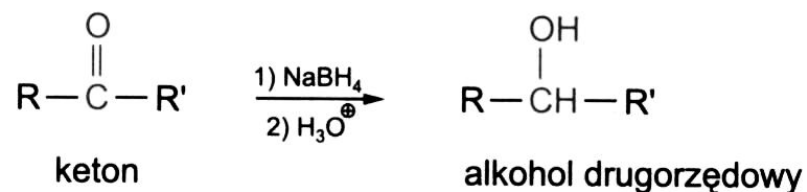
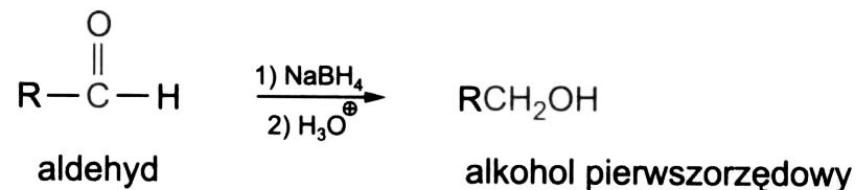
3. Halogenek fenylomagnezu i pentan-2-on



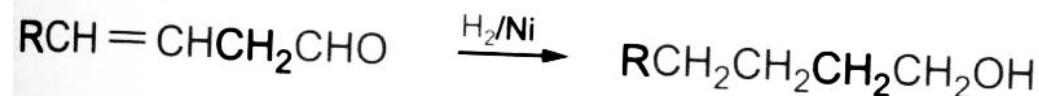
Aby otrzymać alkohol o konkretnej strukturze, można przeprowadzić reakcję Grignarda na różne sposoby, wychodząc z różnych substratów.

Redukcja związków karbonylowych

1. Redukcja wodorkami do alkoholi

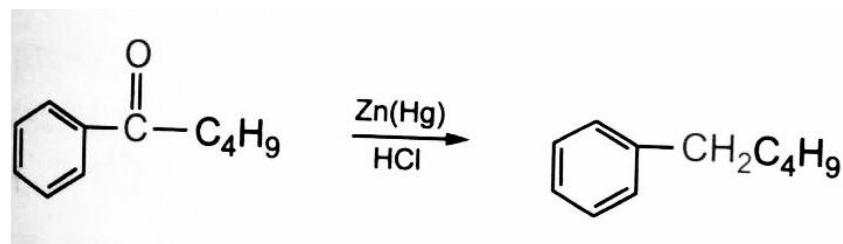


2. Redukcja wodorem



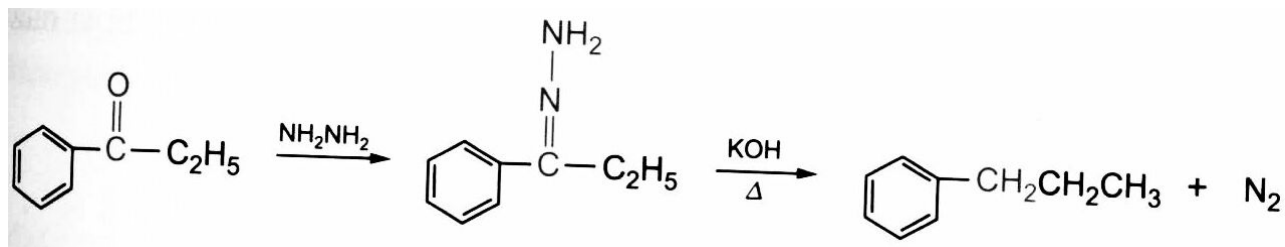
3. Redukcja do węglowodorów:

a) Reakcja Clemmensen



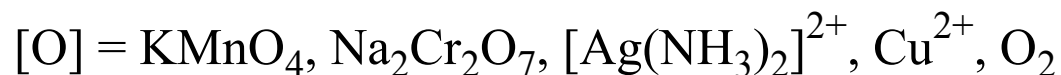
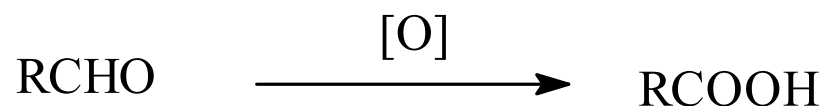
b) Reakcja

Wolffa-Kiznera



Utlenianie związków karbonylowych

1. Aldehydy utleniają się do kwasów karboksylowych. Jako utleniacze mogą występować: manganian (VII) potasu, dichromian sodu, odczynnik Tollensa (kompleks jonów srebra i amoniaku), odczynnik Trommera (jony Cu^{2+}).

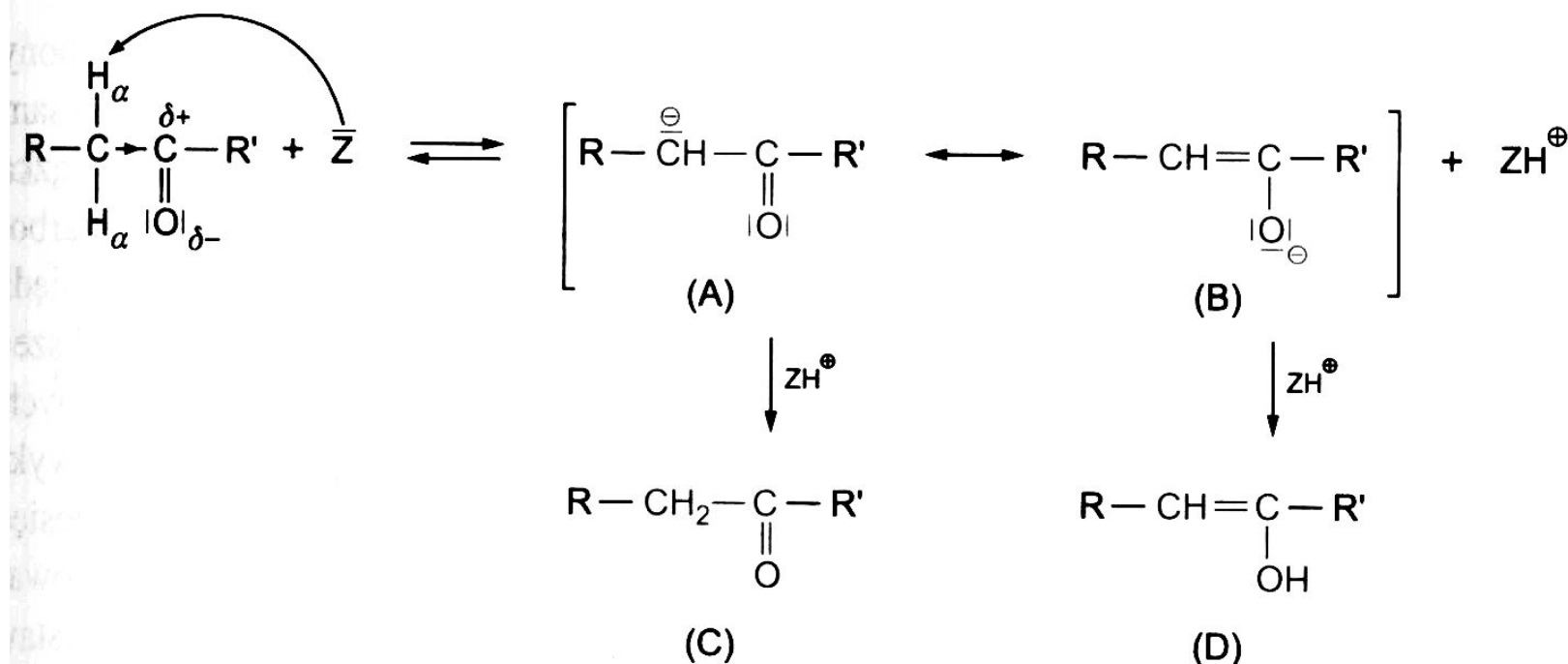


2. Metyloketony ulegają reakcji haloformowej z chlorem lub bromem z utworzeniem kwasu o łańcuchu krótszym o jeden atom węgla.

„Kwasowość” wodorów α , tautomeria keto-enolowa.

Polaryzacja grupy karbonylowej powoduje przesunięcie elektronów wokół sąsiadującego z nią atomu węgla (α). Wodory α są słabiej przyciągane i łatwo się odrywają.

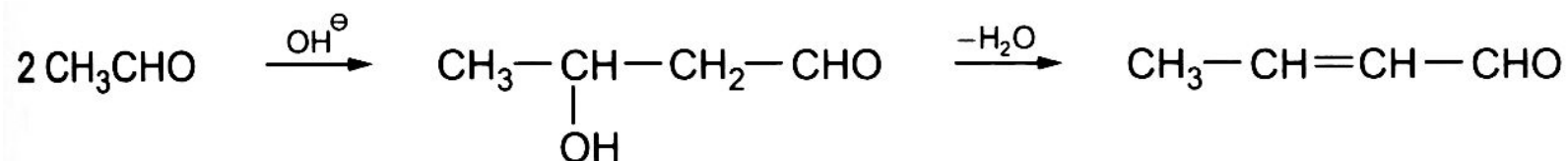
W odpowiednich aldehydach i ketonach wytwarza się równowaga tautomeryczna pomiędzy formą ketonową a enolową.



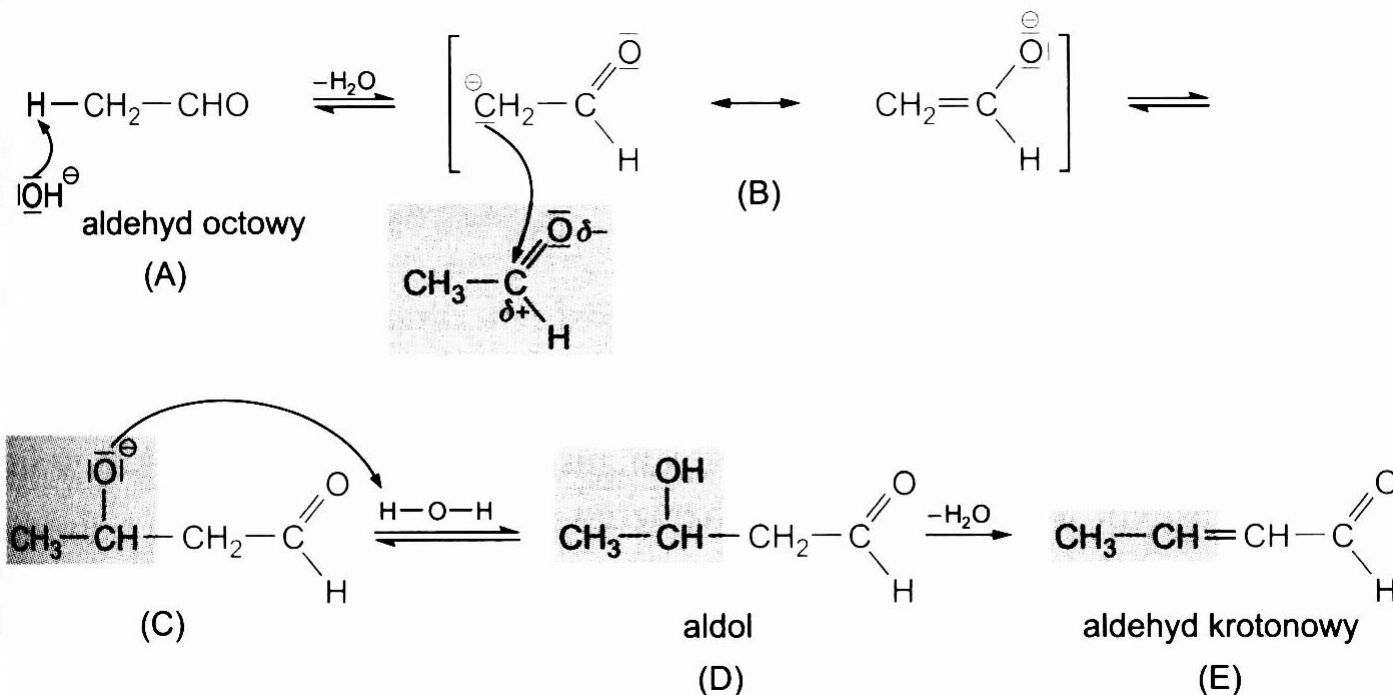
Reakcje z udziałem karboanionów. Kondensacja aldolowa.

Reakcją z udziałem protonów α jest kondensacja aldolowa.

Kondensacja to reakcja połączenia dwóch cząsteczek z eliminacją innej mniejszej, np. wody. Poniżej kondensacja aldehydu octowego.



Mechanizm kondensacji aldolowej:



Reakcja dysproporcjonowania. Reakcja Canizzaro.

Aldehydy nie zawierające wodorów α w środowisku zasadowym ulegają reakcji dysproporcjonowania. Jedna cząsteczka aldehydu utlenia się do kwasu, podczas gdy druga redukuje się do alkoholu.

