

Wykład 8

Korzystałem z : R. Morrison, R. Boyd: „Chemia organiczna” (wyd. ang.)

ALKOHOLE I FENOLE

Związki o wzorze ogólnym R-OH. W fenolach grupa –OH jest bezpośrednio związana z pierścieniem aromatycznym.

Najprostszym przedstawicielem alkoholi jest metanol CH₃-OH, a fenoli – fenol.

Mimo, że alkohole i fenole posiadają tę samą grupę funkcyjną, to ich właściwości są całkowicie odmienne.

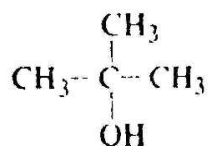
Nazewnictwo alkoholi

Według IUPAC, nazwy alkoholi tworzy się przez dodanie końcówki –ol do nazwy macierzystego węglowodoru, za który uważa się węglowódor o najdłuższym łańcuchu węglowym.

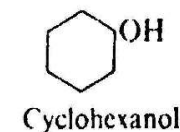
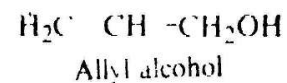
Nazewnictwo alkoholi

Pełna nazwa alkoholu obejmuje określenie rodzaju i położenia innych w cząsteczce podstawników, np.

alkohol metylowy (metanol)

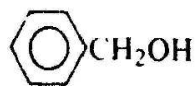


tert-Butyl alcohol

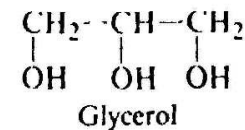
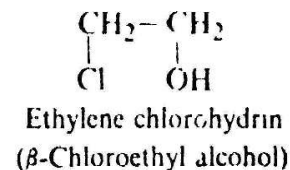


alkohol n-propylowy

alkohol izopropylowy (2-propanol)



Benzyl alcohol



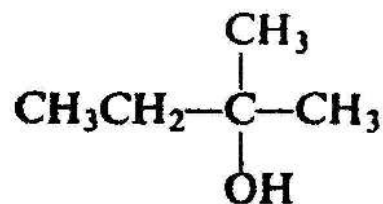
2-metylo-1-butanol

alkohol tert-butyłowy (2-metylo-2-butanol)

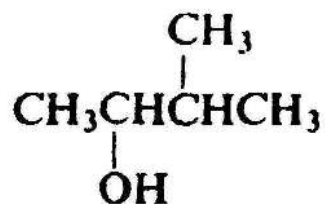
alkohol allilowy (2-propen-1-ol)

chlorohydryna etylenu (alkohol β -chloro-etyłowy, chloroetanol)

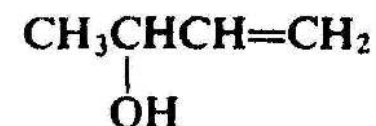
Nazewnictwo alkoholi



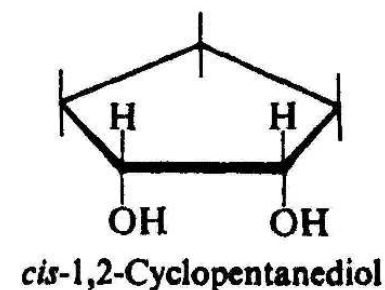
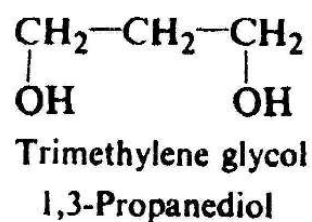
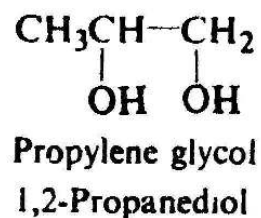
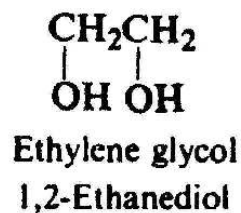
2-Methyl-2-butanol



3-Methyl-2-butanol



3-Buten-2-ol

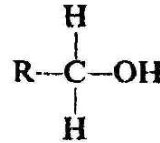


Alkohole klasyfikuje się według rzędowości atomu C, do którego przyłączona jest grupa OH.

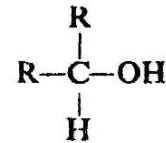
1° etanol

2° 2-propanol (alkohol sec-propylowy)

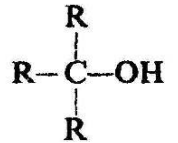
3° 2-metylo-2-propanol (alkohol tert-butylo)



Primary
(1°)



Secondary
(2°)



Tertiary
(3°)

Alkohole zawierające w cząsteczce 2 grupy wodorotlenkowe nazywane są diolami (glikolami).

1,2-etanodiol (glikol etylenowy)

1,3-propanodiol

Występowanie alkoholi

W wosku pszczelim. $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ – palmitynian merycyłowy

$C_{30}H_{61}OH$

$C_{24}H_{49}OH$

Terpenale – w przemyśle pefrumeryjnym i spożywczym

mentol (mięta)

cytronetol (róża)

geraniol (feromon) – wydzielany przez pszczoły

bombykol (atraktant płciowy wydzielany przez samice jedwabnika)

Etanol używany jest do celów spożywczych i jako rozpuszczalnik.

Równie popularnym rozpuszczalnikiem jest metanol.

Etanol	dawka śmiertelna	6-8 g/kg wagi ciała
--------	------------------	---------------------

Metanol		~1 g/kg wagi ciała
---------	--	--------------------

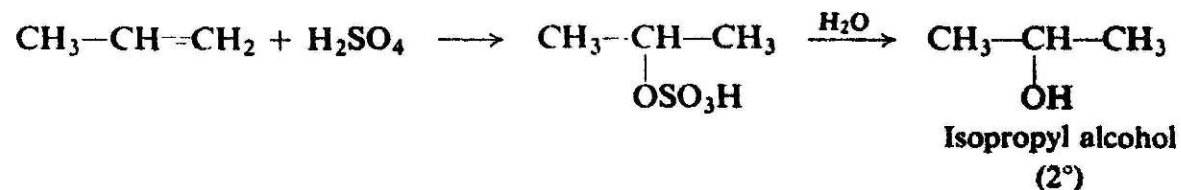
(5-10 g ciężkie zatrucia, utrata wzroku)

Po przedawkowaniu śmierć przez uduszenie, porażenie ośrodków oddechowych.

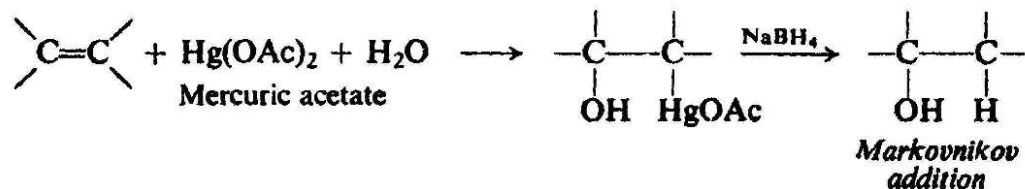
Otrzymywanie alkoholi

1. z alkenów

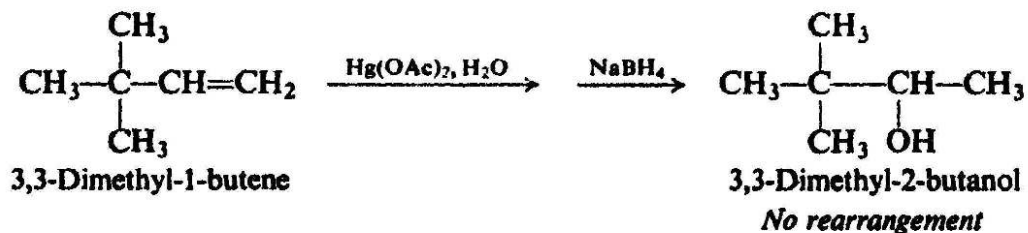
ze stężonym H_2SO_4



hydroksyrtęciowanie połączone z odrtęciowaniem



Examples:

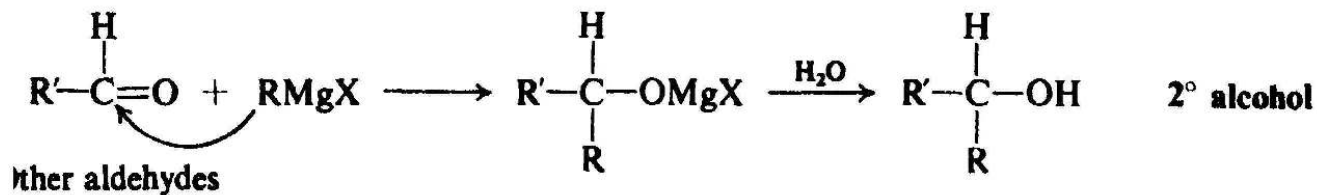
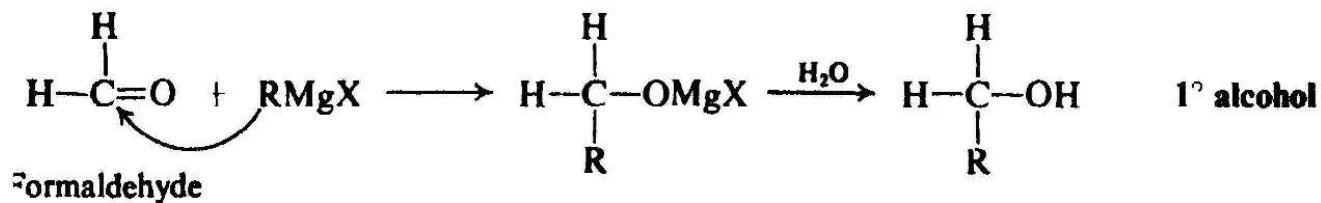
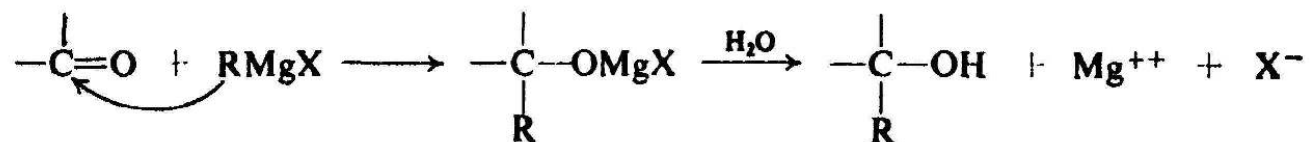


2. ze związków karbonylowych

przez redukcję

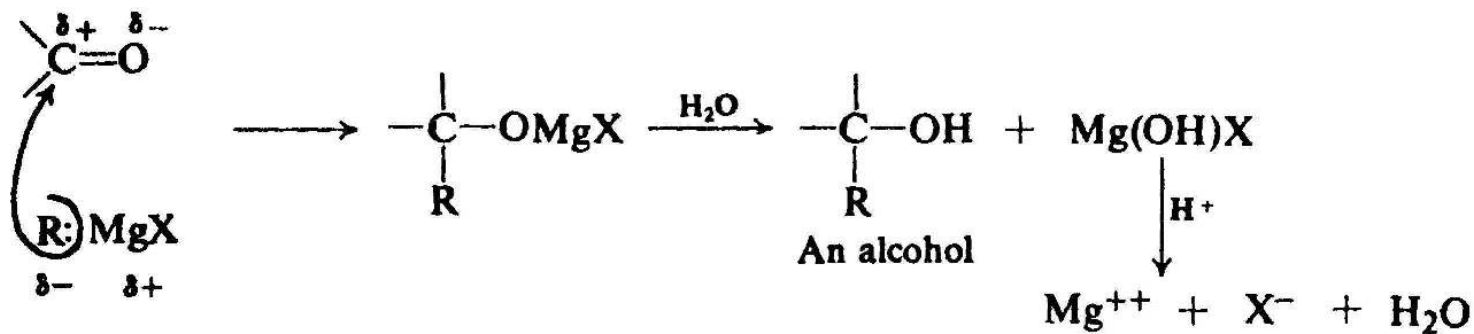
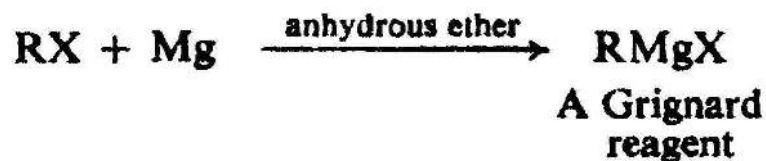
przez przyłączenie związków metaloorganicznych (najczęściej związków Grignarda do grupy $=\text{C}=\text{O}$)

Mechanizm syntezy alkoholi metodą Grignarda



Mechanizm syntezy alkoholi metodą Grignarda

Związek Grignarda o wzorze RMgX powstaje w reakcji metalicznego magnezu z odpowiednim halogenkiem alkilu. Wiązanie C-Mg w związku Grignarda, jest wiązaniem silnie polarnym, atom C ma ładunek ujemny w stosunku do elektrododatniego atomu Mg.



Przemysłowe metody otrzymywania alkoholi

Przemysłowe metody otrzymywania alkoholi

Metanol – z CO i H₂

Etanol – w procesie fermentacji cukrów pod wpływem drożdży. W przypadku gdy materiałem wyjściowym jest skrobia, oprócz alkoholu etylowego uzyskuje się pewne ilości oleju fuzlowego (izopentanol, n-pentanol, izobutanol, 2-metylo-1-butanol).

Otrzymywanie alkoholi polihydroksylowych (metody przemysłowe)

W tej grupie związków największe znaczenie mają: glikol etylenowy, propylenowy, gliceryna i pentaerytryt

Glikole etylenowy i propylenowy – otrzymuje się wyłącznie w procesie hydrolizy epoksydów

glicerynę otrzymuje się jako produkt uboczny hydrolizy tłuszczów oraz z propylenu lub akroleiny

pentaerytryt otrzymuje się w reakcji kondensacji alkoholowej aldehydu octowego z nadmiarem formaldehydu

Reakcje alkoholi

I. Reakcje z rozerwaniem wiązania C-OH

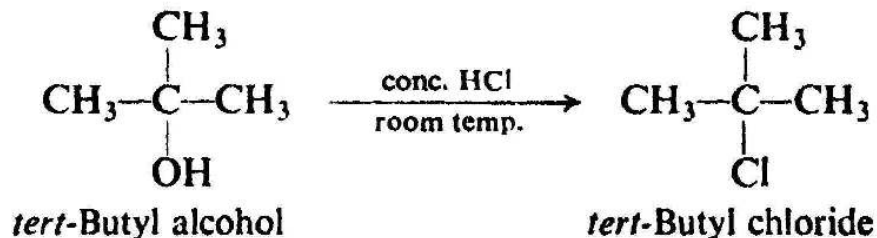
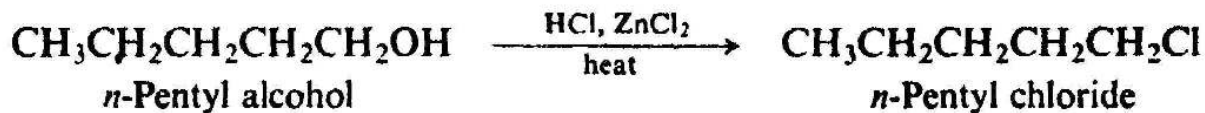
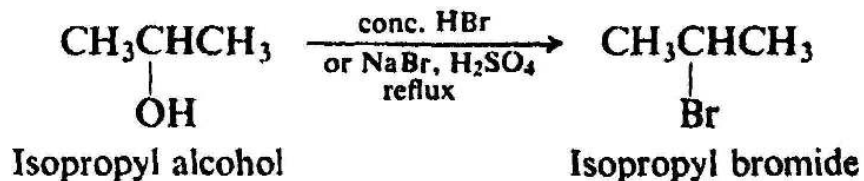
1. z halogenowodorami



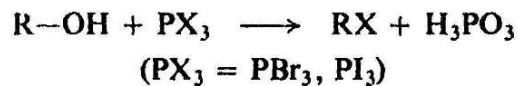
Reactivity of HX: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

Reactivity of ROH: allyl, benzyl $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

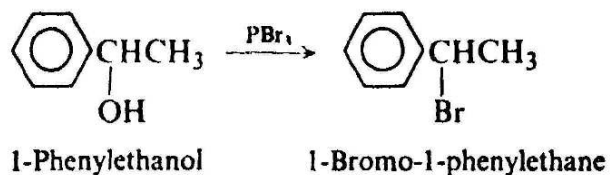
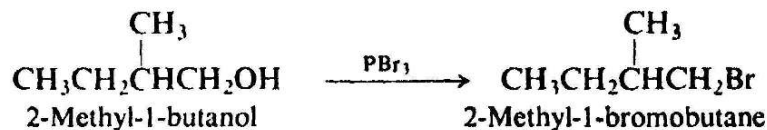
Examples:



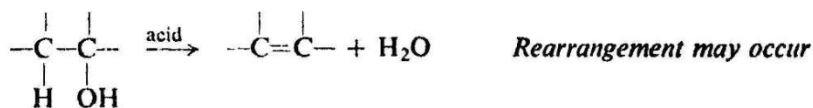
2. z trihalogenkami fosforu



Examples:

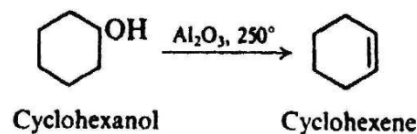
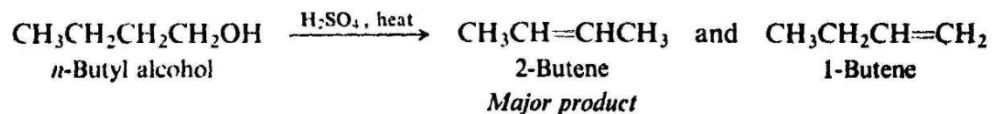


3. dehydratacja



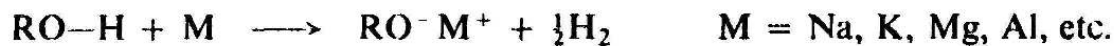
Reactivity of ROH: 3° > 2° > 1°

Examples:



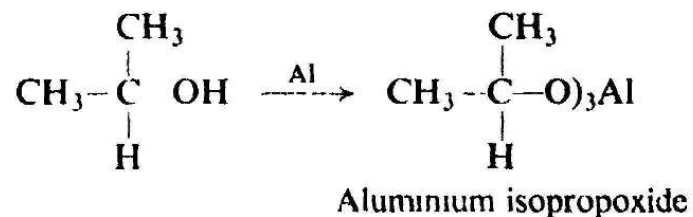
II. Reakcje z rozerwaniem wiązania O-H

1. z metalami aktywnymi (reakcja alkoholi jako kwasów)



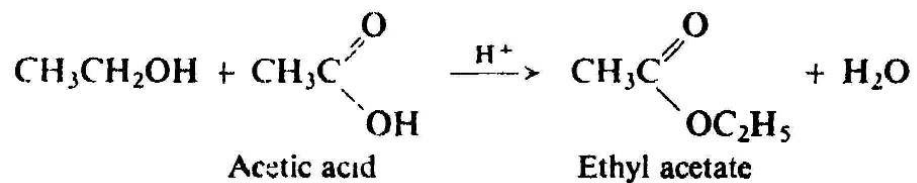
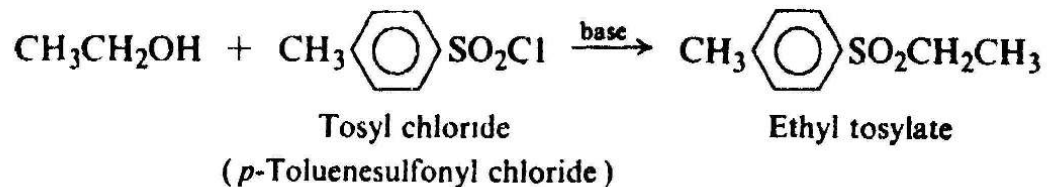
Reactivity of ROH: $\text{CH}_3\text{OH} > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

Examples:



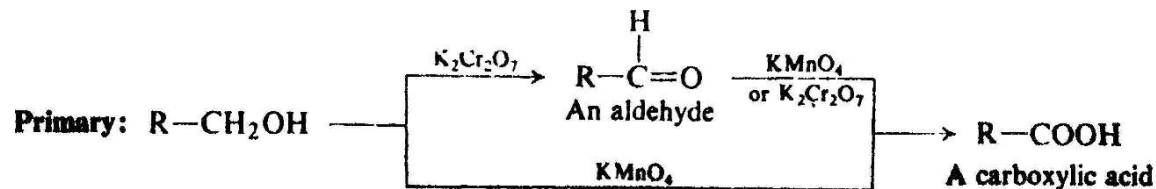
2. tworzenie estrów

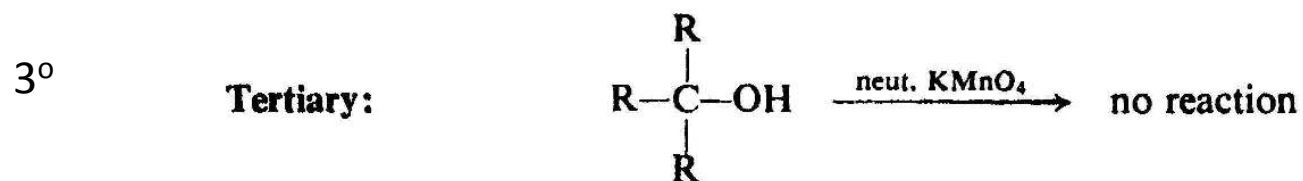
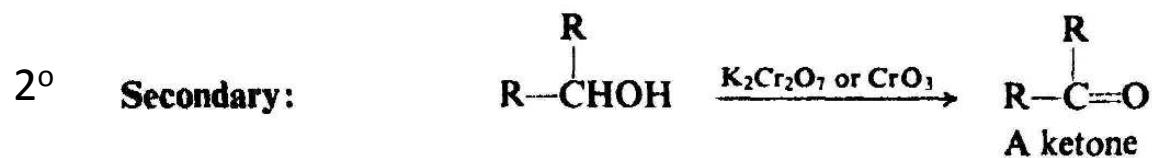
Examples:



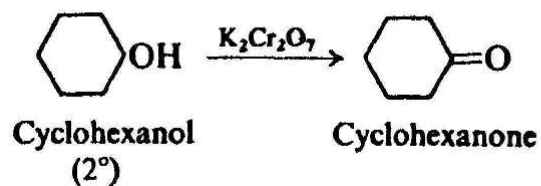
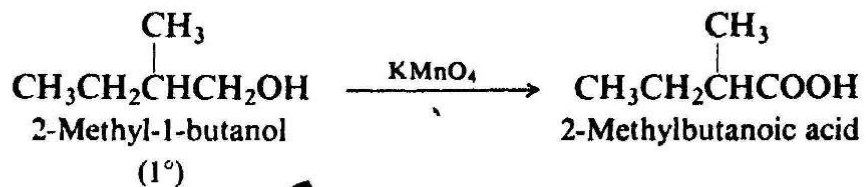
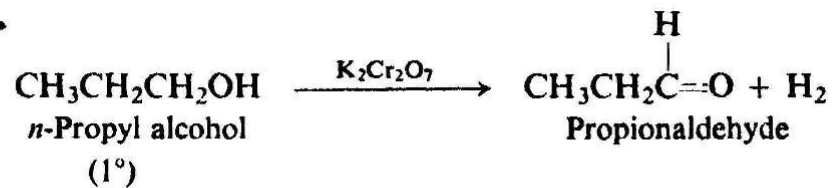
3. utlenianie

1°





Examples:



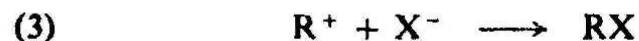
3° Utlenianie alkoholi 3° zachodzi tylko z rozerwaniem łańcucha węglowego. Obowiązuje tu inny mechanizm reakcji.

Mechanizmy wymienionych reakcji

Ad.1. Reakcja z halogenowodorami

Reakcja ta jest katalizowana przez kwasy. Katalizowanie reakcji przez kwasy sugeruje, że w tym przypadku bierze udział protonowana forma alkoholu ROH_2^+ (jon alkilooksoniowy).

Szereg aktywności alkoholi względem HX jest następujący: allilowy, benzyłowy > 3° > 2° > 1° > CH_3OH i jest zgodny z szeregiem karbokationów.



S_N1:

*all except methanol and
most 1° alcohols*

Mechanizm ten odzwierciedla przebieg reakcji substytucji nukleofilowej, w której protonowany alkohol jest substratem, a jony halogenkowe odczynnikami nukleofilowymi. Jest więc to reakcja S_N1 . Powstawanie karbokationów odpowiedzialne jest za pojawianie się przegrupowań. Z tego powodu grupa alkilowa halogenku nie zawsze ma taką samą strukturę jak w macierzystym alkoholu, np.

3-metylo-2-butanol

2-chloro-2-metylobutan

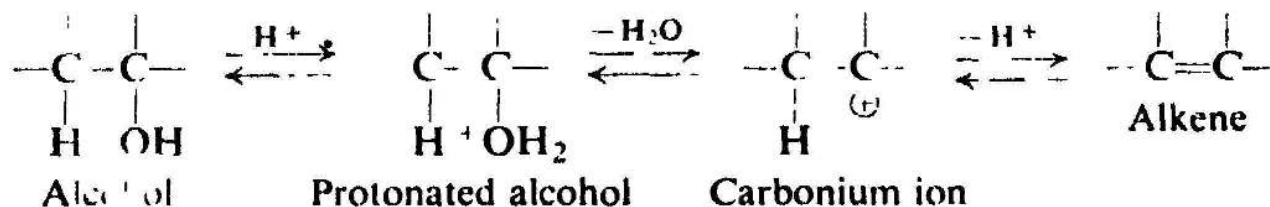
W przypadku alkoholi 1° nie obserwuje się przegrupowań, ponieważ nie reagują one według tego mechanizmu. Silnie kwaśne środowisko jest niezbędne w celu przekształcenia słabo zasadowych alkoholi w jony alkilooksoniowe, które w odróżnieniu od alkoholi mogą reagować z odczynnikami nukleofilowymi.

Ad.3. Dehydratacja

Wpływ budowy alkoholi na ich reaktywność w reakcjach dehydratacji do alkenów jest taki sam, jak i w reakcjach wymiany grupy $-OH$ na fluorowec:

Powstawanie alkenów z alkoholi 2° i 3° jest reakcją E1.

W roztworze pozbawionym dobrych odczynników nukleofilowych, karbokationy nie mają innej możliwości stabilizacji oprócz utraty protonu na rzecz obecnych w układzie słabych zasad jak H_2O lub HSO_4^- .



Ad.4.Alkohole jako kwasy

W roztworach wodnych alkohole nie tworzą soli z zasadami, ponieważ równowaga jest silnie przesunięta w stronę niezdisocjowanego alkoholu.

Względną kwasowość alkoholi określono na podstawie ich zdolności do wypierania innego związku z jego soli.

Szereg kwasowości: H_2O , $\text{ROH} > \text{HC}\equiv\text{CH} > \text{NH}_3 > \text{RH}$

Właściwości kwasowe alkoholi uwidaczniają się w ich reakcjach z aktywnymi metalami w czasie których wydzielają się gazowy wodór



Ad.5. Estry (estry kwasów nieorganicznych)

Estry kwasów azotowego (V), azotowego (III), borowego i siarkowego tworzą się podczas bezpośredniego działania kwasu na alkohol.

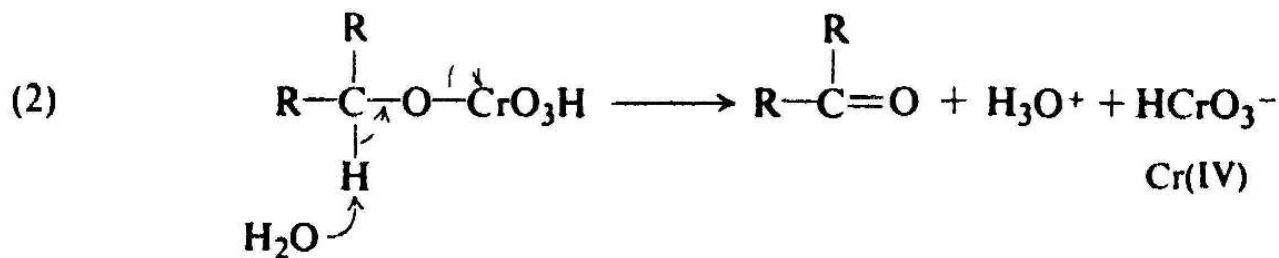
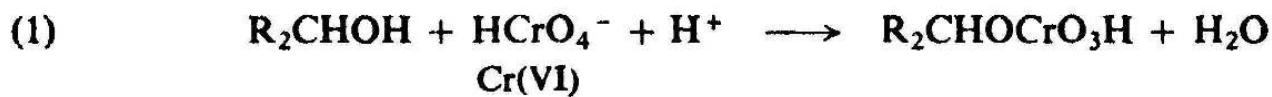
Ad.6. Utlenianie alkoholi

Najlepiej poznanym jest mechanizm utleniania alkoholi kwasem chromowym

(1) ester kwasu chromowego

(2) utrata protonu

Reakcja ta jest reakcją E2; tylko, że w tym przypadku wiązanie podwójne tworzy się pomiędzy atomami C i O.



Alkohole wielowodorotlenowe

W większości reakcji alkohole wielowodorotlenowe zachowują się jak alkohole monohydroksylowe. W reakcjach tych może uczestniczyć jedna lub więcej grup $-OH$, zależnie od stosunku molowego substratów, np.:

chlorohydryna etylenu

Pewne nowe właściwości chemiczne pojawiają się dla tzw. dioli wicynalnych, tj. takich dla których dwie grupy $-OH$ występują przy sąsiadujących atomach C.

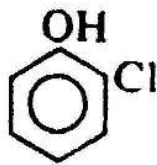
FENOLE

Są związkami o wzorze ogólnym ArOH
Najprostszym przedstawicielem jest fenol.

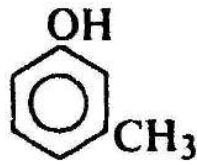
Nazwy fenoli przeważnie tworzy się od nazwy najprostszego przedstawiciela tej grupy, tj. fenolu:



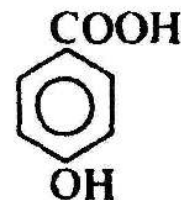
Phenol



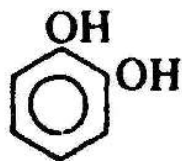
o-Chlorophenol



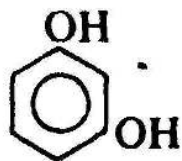
m-Cresol



p-Hydroxybenzoic acid



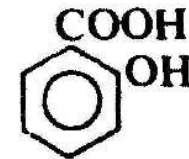
Catechol.



Resorcinol

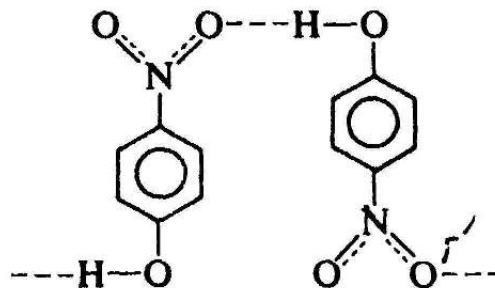
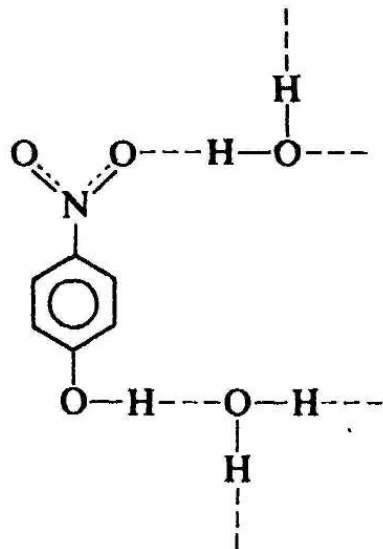


Hydroquinone



Salicylic acid

Rozpuszczalność fenoli w wodzie jest wynikiem tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami wody:



**Intermolecular
hydrogen bonding**

W przypadku izomerów o-istnieje możliwość utworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych (chelatowych)

o-nitrofenol

Pytanie. W których związkach występują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe?

o-nitroanilina

~~o-krezol~~

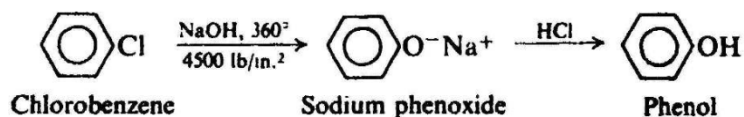
kwask o-hydroksybenzoesowy

o-hydroksyaldehyd

o-chlorofenol

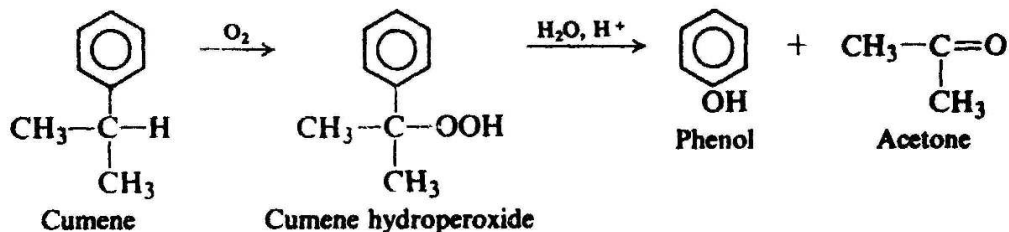
Otrzymywanie fenoli

1. stapianie soli sodowych kwasów arylosulfonowych z NaOH (stały)
2. z chlorobenzenu z wodnym roztworem NaOH – proces Dow

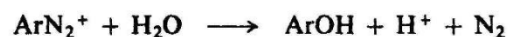


3. z kumenu (80% produkcji światowej)

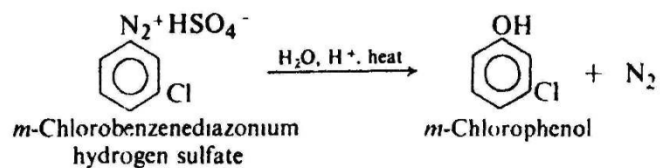
Przegrupowanie wodoronadtlenku kumenu jest przykładem reakcji polegającej na wędrówce grupy fenylovej od atomu C do sąsiedniego atomu O z deficytem elektronów



4. w wyniku hydrolizy soli diazoniowych wodorosiarczan m-chlorobenzenodiazoniowy
m-chlorofenol



Example:



5. chloropochodne fenoli można otrzymać w wyniku chlorowania fenolu

pentachlorofenol (zastosowanie do odkażania, np. grzybni pieczarek)

Właściwości fenoli

Fenole są związkami o bardzo dużej szkodliwości dla zdrowia. Na liście EPA znajduje się 11 fenoli uznanych za związki o najwyższej szkodliwości (podobnie jak PAH – poliaromatyczne węglowodory)

Są to:

fenol

o-chlorofenol

p-nitrofenol

o-nitrofenol

2,4-dinitrofenol

2,4-dimetylofenol

2,4-dichlorofenol

4,6-dinitro-o-krezol

4-chloro-m-krezol

2,4,6-trichlorofenol

pentachlorofenol

Reakcje fenoli

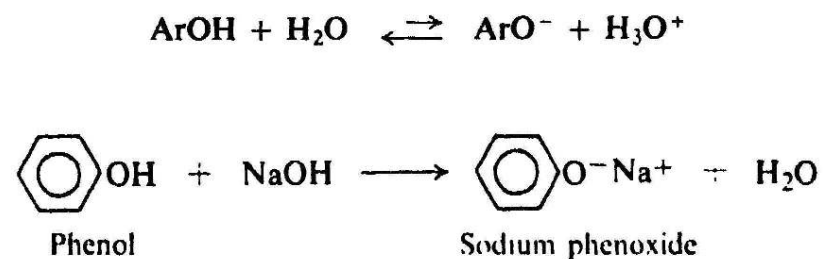
Najbardziej uderzającą właściwością chemiczną fenoli, poza kwasowością, jest nadzwyczaj duża reaktywność pierścienia w reakcjach substytucji elektrofilowej.

1. Kwasowość. Tworzenie soli.

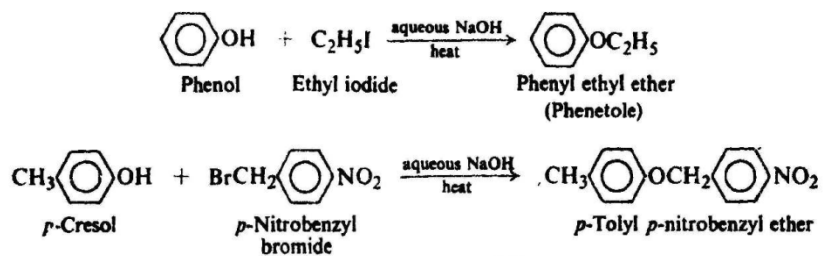
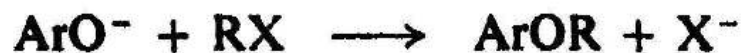
Przybliżone stałe dysocjacji kwasowej alkoholi i fenoli

	pK_a
H_2O	15
CH_3OH	16
CH_3CH_2OH	18
$(CH_3)_3COH$	19
C_6H_5OH	9,9
$C_6H_4(NO_2)_2OH$	4,0
$C_6H_3(NO_2)_3OH$	0,4

Example:



2. Tworzenie eterów – synteza Williamsona



3. Tworzenie estrów.

4. Substytucja w pierścieniu.

nitrowanie

sulfonowanie

halogenowanie

alkilowanie metodą Friedla-Craftsa

acylowanie metodą Friedla-Craftsa (przegrupowanie Friesa)

nitrozowanie

sprzęganie z solami diazoniowymi

5. Utlenianie do chinonów

hydrochinon

p-benzochinon

p-benzochinon jest najprostszym przedstawicielem grupy związków zwanej chinonami, zawierającej jako charakterystyczny element struktury 2 wiązania podwójne sprzężone z wiązaniami C=O.

Halogenki arylów

Są związkami zawierającymi atom halogenu bezpośrednio przyłączony do pierścienia aromatycznego.

Nie ulegają substytucji nukleofilowej.

Otrzymywanie

z soli diazoniowych

halogenowanie pierścienia aromatycznego

1^o substytucja elektrofilowa w pierścieniu aromatycznym –
zasadniczy typ reakcji jakim ulegają halogenki arylu

Efekt mezomeryczny w cząsteczce chlorobenzenu

Udział struktur III, IV i V wyjaśnia kierunek podstawienia (pozycje orto i para)

WĘGLOWODORY WIELOPIERŚCIENIOWE

Zawierają 2 lub więcej pierścieni skondensowanych, w których ewne atomy C są wspólne dla 2 lub nawet 3 pierścieni, np. naftalen, antracen, fenantren, piren, itd.

Do tej grupy związków zalicza się węglowodory z pierścieniami izolowanymi.

I. Węglowodory z pierścieniami izolowanymi
bifenyl

Bifenyl wykazuje właściwości podobne do benzenu, ulega nitrowaniu, sulfonowaniu, chlorowcowaniu.

Jest toksyczny, w małych dawkach powoduje bóle głowy, wymioty. W dużych zahamowanie pracy serca.

Bifenyl nie posiada asymetrycznych atomów węgla, a mimo to pewne pochodne bifenylu wykazują czynność optyczną, ponieważ ich cząsteczki jako całość są niesymetryczne.

2. Fluoren

r-cja Friedla-Craftsa

Atomy H w położeniu 9 są bardzo reaktywne.

Wywołuje silne podrażnienia skóry, a niektóre pochodne wywołują raka skóry.

Położenie 9 (CH₂) jest najbardziej reaktywne.

3. Trifenylometan (r-cja Friedla-Craftsa)

Węglowodory o pierścieniach skondensowanych

Węglowodory o pierścieniach skondensowanych (nie występują w organizmach żywych)

1. Naftalen

Ulega sublimacji (jest lotny z parą wodną). Cząsteczka jest płaska, zawiera 10 elektronów π wspólnych dla obydwu pierścieni.

Naftalen tworzy 2 izomeryczne pochodne jednopodstawione (α i β) i 10 pochodnych dwupodstawionych.

Utlenianie

Synteza naftalenu

Reakcja Fittiga i Erdmanna z kwasu β -benzylidenopropionowego

Reakcje naftalenu

redukcja

tetralina

dekalina

Są to dobre rozpuszczalniki.

Substytucja elektrofilowa

Nitrowanie prowadzi wyłącznie do α -nitronaftalenu