



Αλκοόλες και φαινόλες

*Βασίλης Δημόπουλος, γραφείο 4096
Τμήμα Φαρμακευτικής*

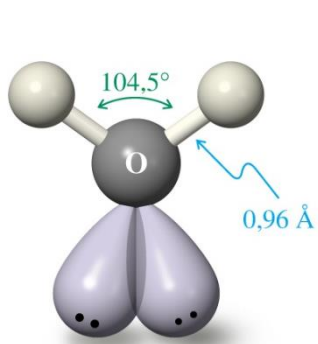
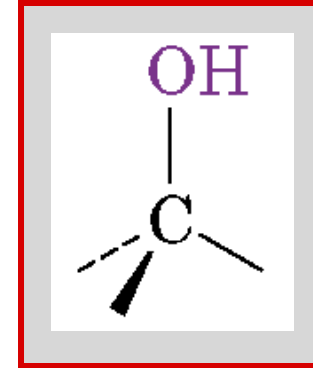
<https://users.auth.gr/vdem/alcohols.pdf>

Θεσσαλονίκη 2022

ΑΛΚΟΟΛΕΣ

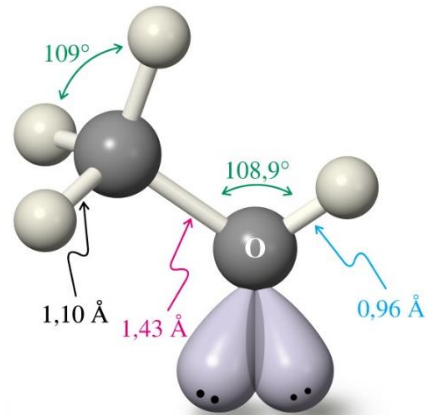
Ενώσεις που περιέχουν **υδροξύλιο** ενωμένο σε άτομο άνθρακα sp^3 υβριδισμού.

Θεωρούνται ως **οργανικά παράγωγα του νερού**.



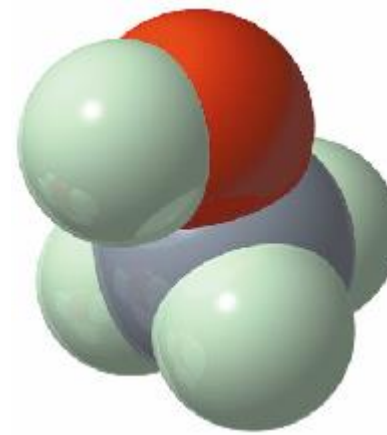
Νερό

Νερό

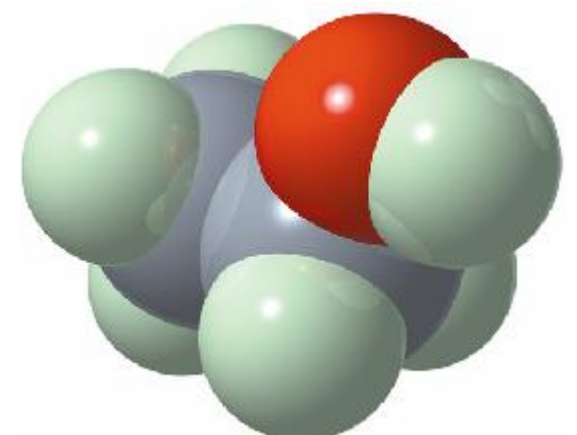


Μεθανόλη

Μεθανόλη



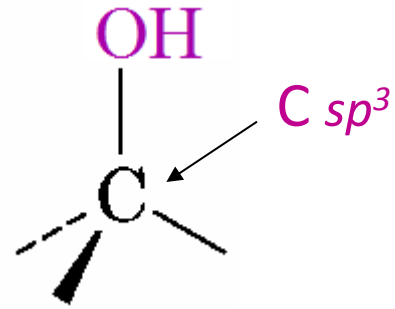
Μεθανόλη



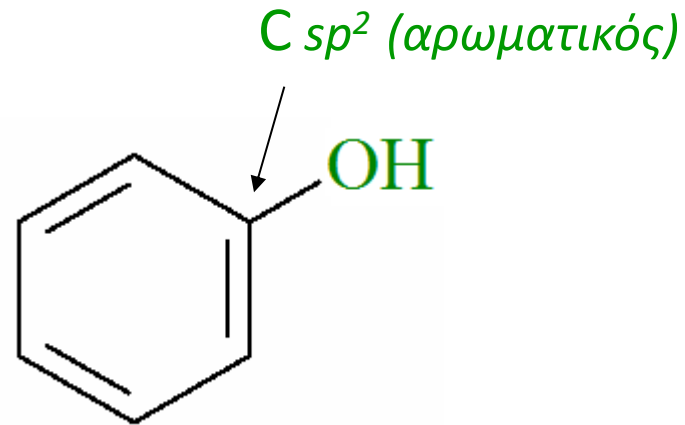
Αιθανόλη

Οι δύο πιο διαδεδομένες αλκοόλες

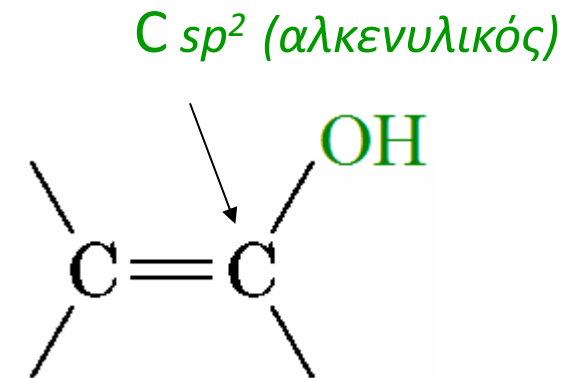
Διάκριση μεταξύ αλκοολών, φαινολών και ενολών



Αλκοόλη



Φαινόλη

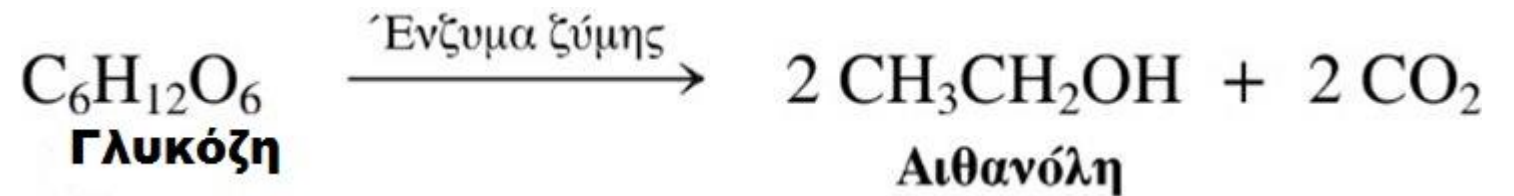
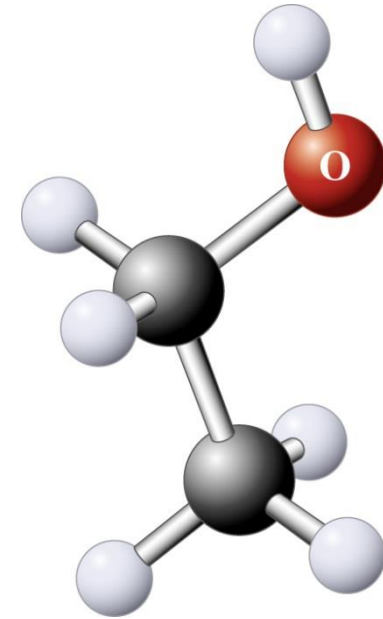


Ενόλη

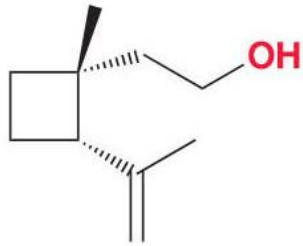
Αλκοόλες διαδεδομένες στη φύση



Η ζύμωση σταφυλιών που έχουν εκθλιβεί παράγει **αιθανόλη** στο κρασί

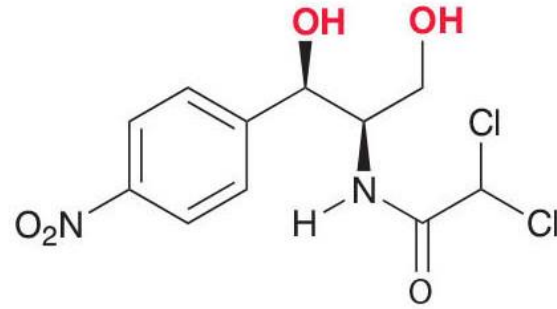


Αλκοόλες διαδεδομένες στη φύση



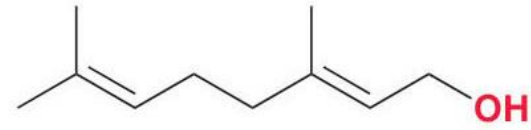
Γκραντιζόλη

Φερομόνη φύλου του
αρσενικού σκαθαριού



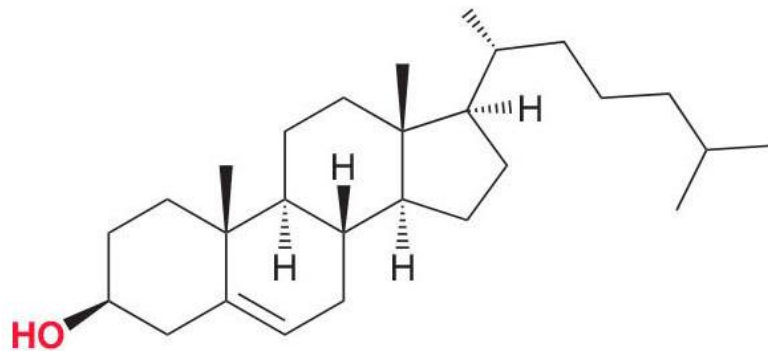
Χλωραμφαινικόλη

Αντιβιοτικό που απομονώνεται από
το βακτήριο *Streptomyces venezuelae*.
Δραστικό κατά του τυφοειδούς πυρετού



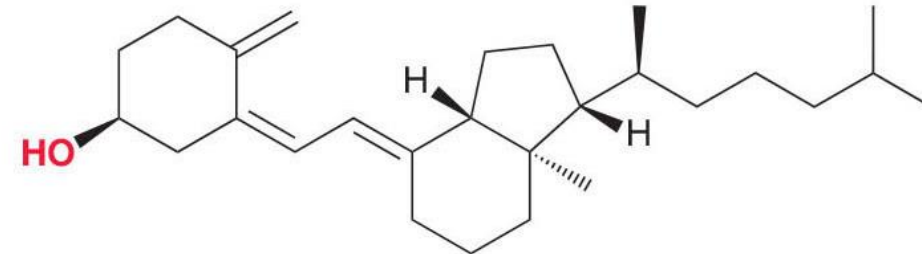
Γερανιόλη

Απομονώνεται από τα
τριαντάφυλλα και τα γεράνια.
Χρησιμοποιείται στα αρώματα



Χοληστερόλη

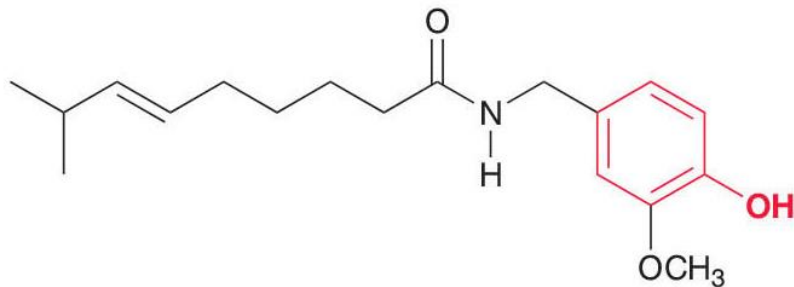
Παίζει ζωτικό ρόλο στη
βιοσύνθεση πολλών στεροειδών



Χοληκαλσιφερόλη (Βιταμίνη D₃)

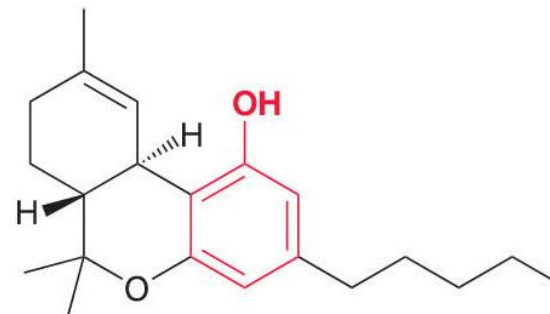
Ρυθμίζει τα επίπεδα ασβεστίου και βοηθά
στον σχηματισμό και στη διατήρηση γερών οστών

Φαινόλες διαδεδομένες στη φύση



Καψαϊκίνη

Είναι η ένωση που ευθύνεται για την πικάντικη, καυτερή γεύση της πιπεριάς τσίλι



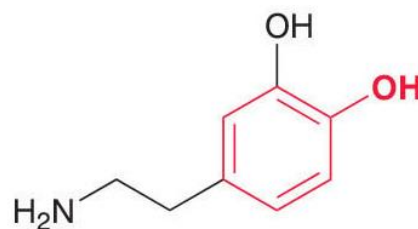
Τετραϋδροκανναβινόλη (THC)

Ψυχότροπο ναρκωτικό που βρίσκεται στη μαριχουάνα (κάνναβη)



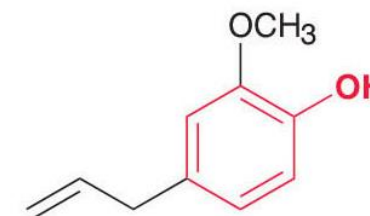
Ουρουσιόλες

Βρίσκονται στα φύλλα του δηλητηριώδους κισσού και της δηλητηριώδους δρυός. Προκαλούν ερεθισμό του δέρματος



Ντοπαμίνη

Ένας νευροδιαβιβαστής που βρίσκεται σε έλλειψη στη νόσο του Πάρκινσον

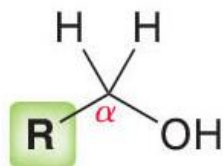


Ευγενόλη

Απομονώνεται από τα γαρίφαλα και χρησιμοποιείται στα αρώματα και ως πρόσθετο γεύσης

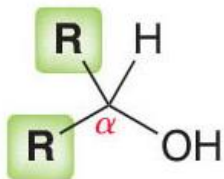
Ταξινόμηση των αλκοολών

*Πρωτοταγής
αλκοόλη (1°)*



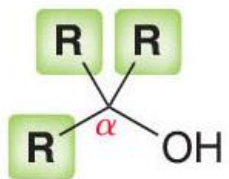
Μια ανθρακούχος ομάδα ενωμένη με τον υδροξυ-υποκατεστημένο άνθρακα

*Δευτεροταγής
αλκοόλη (2°)*



Δύο ανθρακούχες ομάδες ενωμένες με τον υδροξυ-υποκατεστημένο άνθρακα

*Τριτοταγής
αλκοόλη (3°)*



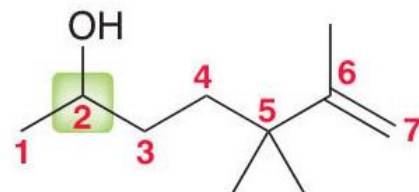
Τρεις ανθρακούχες ομάδες ενωμένες με τον υδροξυ-υποκατεστημένο άνθρακα

Ονοματολογία αλκοολών: Αλκανόλες

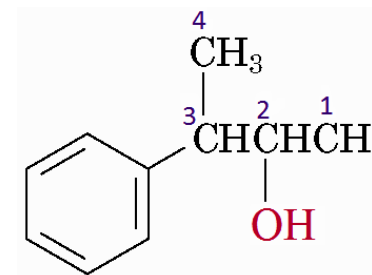
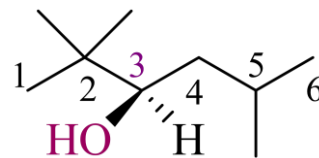
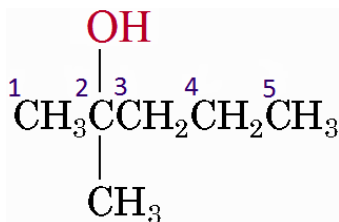
- Επιλογή της μεγαλύτερης αλυσίδας αλκανίου που περιέχει το $-OH$ (όχι κατ' ανάγκην η μεγαλύτερη αλυσίδα στο μόριο). Η κατάληξη $-ιο$ του αλκανίου αντικαθίσταται με $-ολη$.



- Αρίθμηση της κύριας αλυσίδας. Εκκίνηση της αρίθμησης από το άκρο που βρίσκεται πλησιέστερα στο υδροξύλιο.



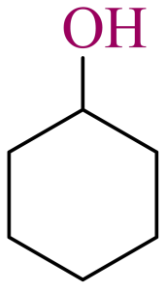
- Οι υποκαταστάτες αριθμούνται σύμφωνα με τη θέση τους στην αλυσίδα. Οι υποκαταστάτες προτάσσονται και αναφέρονται κατά αλφαβητική προτεραιότητα.



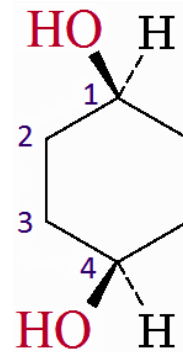
Ονοματολογία αλκοολών

Κυκλικές αλκοόλες: Κυκλοαλκανόλες

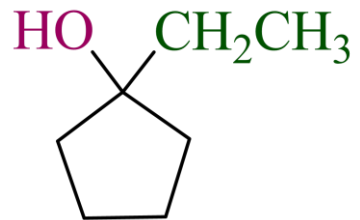
Η αρίθμηση ξεκινά από τη θέση που φέρει το υδροξύλιο



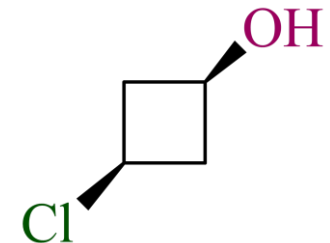
Κυκλοεξανόλη



cis-1,4-Κυκλοεξανοδιόλη

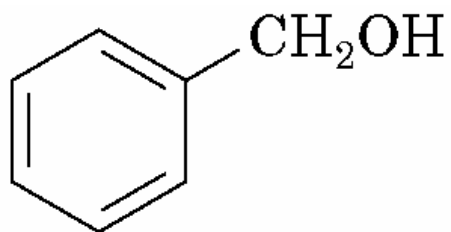


1-Αιθυλοκυκλοπεντανόλη



cis-3-Χλωροκυκλοβουτανόλη

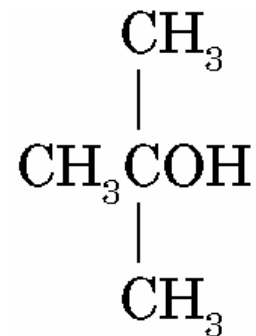
Ονοματολογία αλκοολών: Αποδεκτές από την ΙΥΡΑC εμπειρικές ονομασίες



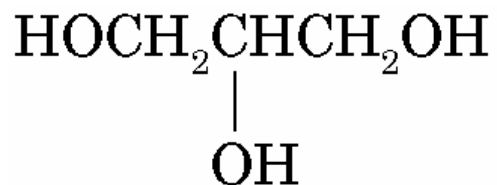
Βενζυλική αλκοόλη
(Φαινυλομεθανόλη)



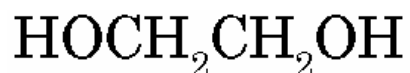
Αλλυλική αλκοόλη
(2-Προπεν-1-όλη)



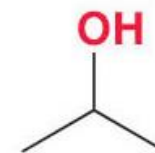
tert-Βουτυλική αλκοόλη
(2-Μεθυλο-2-προπανόλη)



Γλυκερόλη
(1,2,3-Προπανοτριόλη)



Αιθυλενογλυκόλη
(1,2-Αιθανοδιόλη)

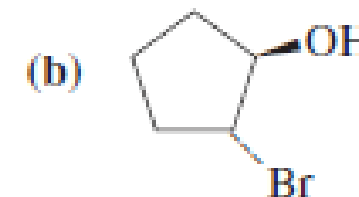


Ισοροπυλική αλκοόλη
(2-Προπανόλη)

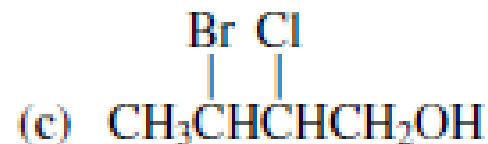
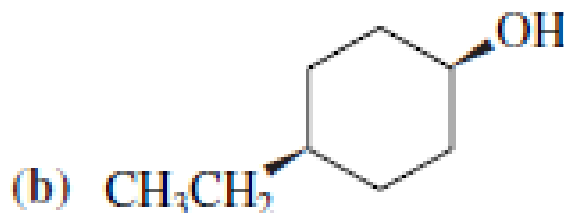
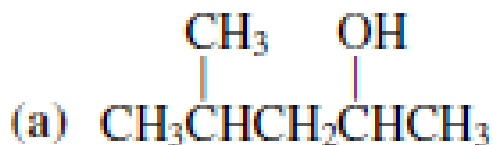
Ασκήσεις

1] Σχεδιάστε τις δομές των ακόλουθων αλκοολών: **(α)** (S)-3-μεθυλο-3-εξανόλη, **(β)** trans-2-βρωμοκυκλοπεντανόλη, **(γ)** 2,2-διμεθυλο-1-προπανόλη. (εξηγήσατε)

απαντήσεις



2] Ονομάστε τις ακόλουθες ενώσεις. (εξηγήσατε)



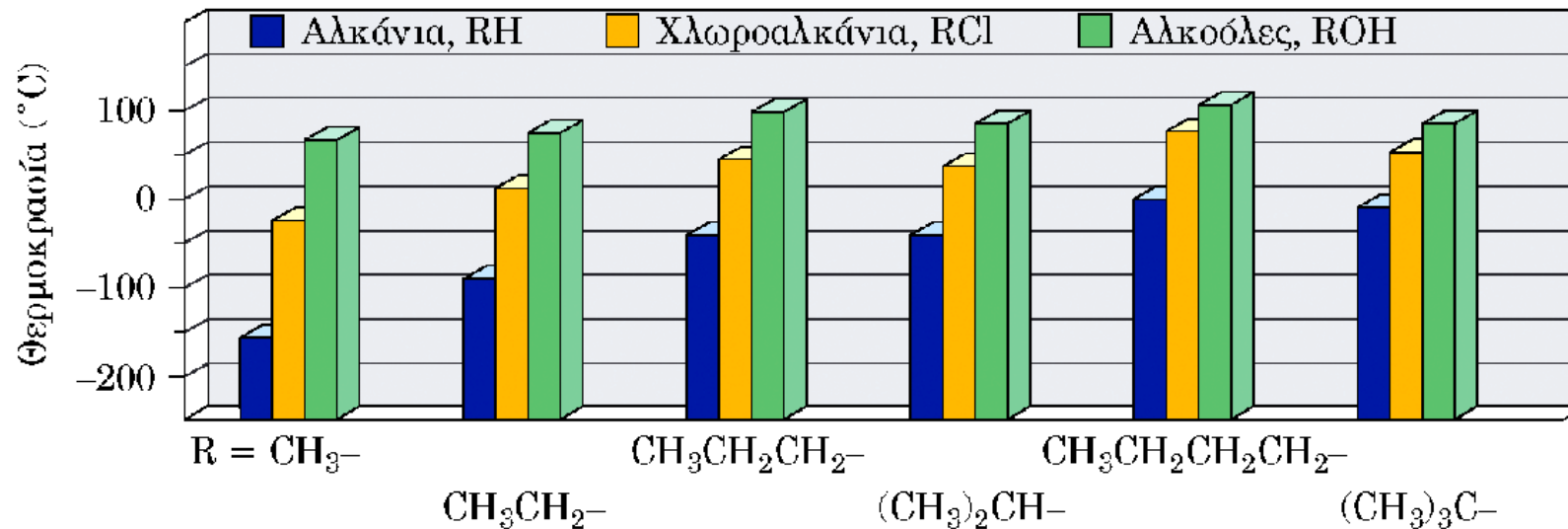
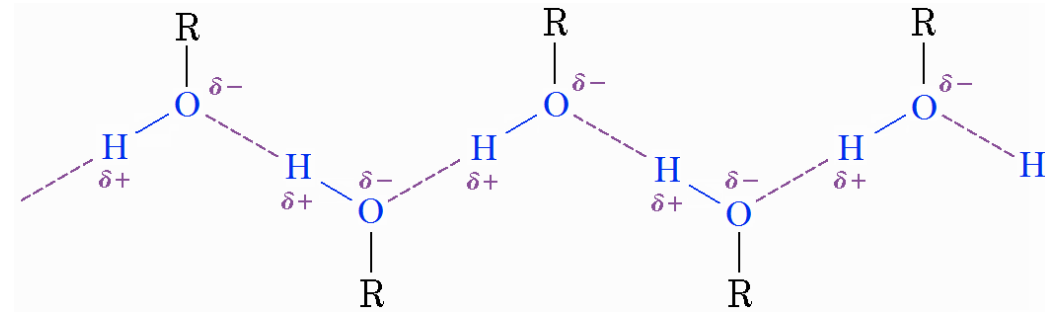
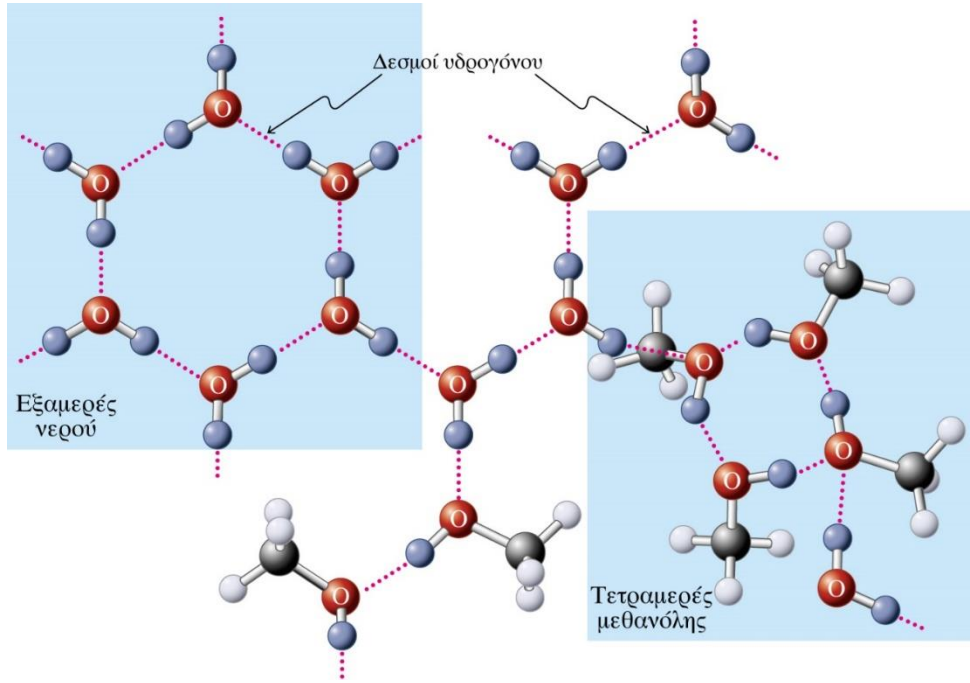
απαντήσεις

(α) 4-Μεθυλο-2-πεντανόλη

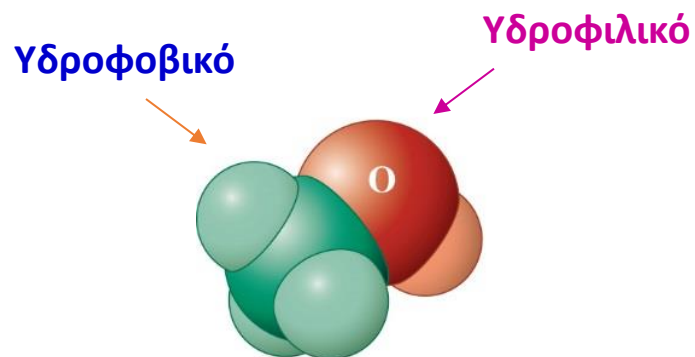
(β) cis-4-Αιθυλοκυκλοεξανόλη

(γ) 3-Βρωμο-2-χλωρο-1-βουτανόλη

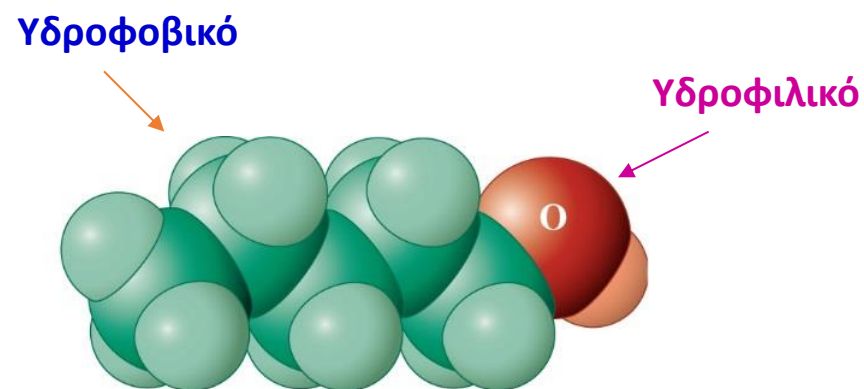
Δεσμοί υδρογόνου στις αλκοόλες



Οι αλκοόλες είναι πολικές ενώσεις

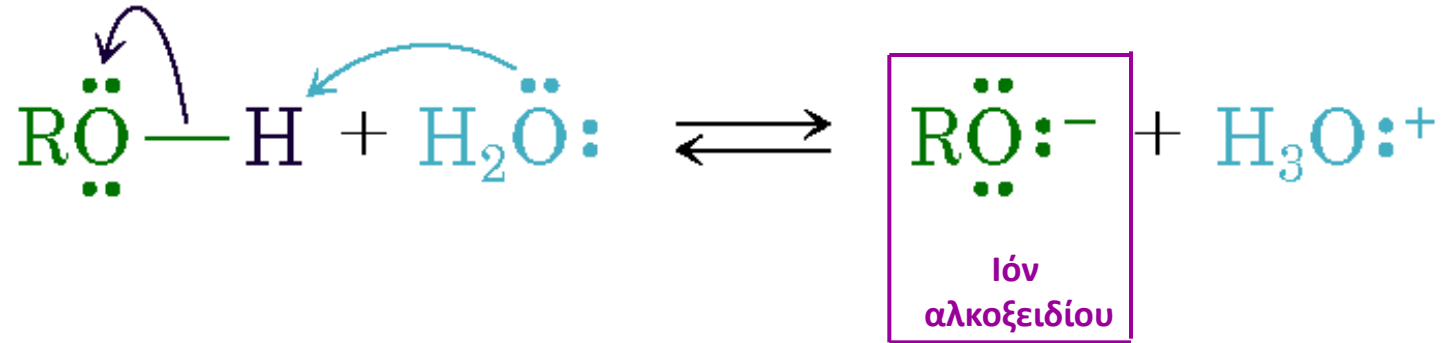


Μεθανόλη: διαλυτή στο νερό,
Μερικώς διαλυτή στο εξάνιο.



1-Πεντανόλη: απείρως διαλυτή στο
εξάνιο μετρίως διαλυτή στο νερό.

Οι αλκοόλες είναι ασθενή οξέα



Δίστανται σε πολύ μικρό βαθμό σε αραιά υδατικά διαλύματα


$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα:

- Επαγωγικά φαινόμενα υποκαταστατών που σταθεροποιούν το ανιόν αλκοξειδίου
- Επιδιαλύτωση ανιόντος αλκοξειδίου

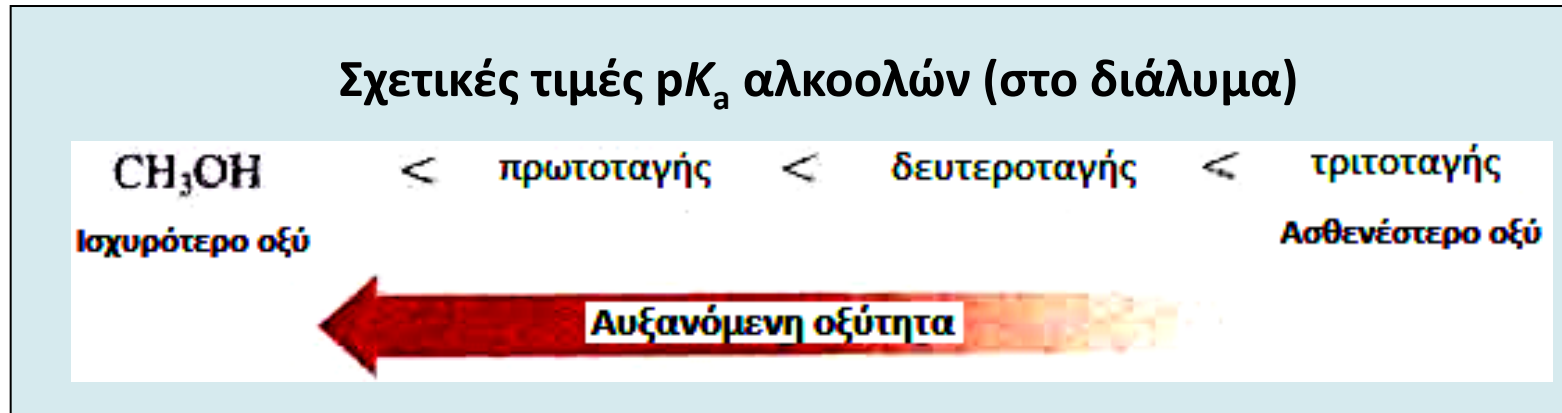
Οξύτητα των αλκοολών

Σταθερές οξύτητας μερικών αλκοολών

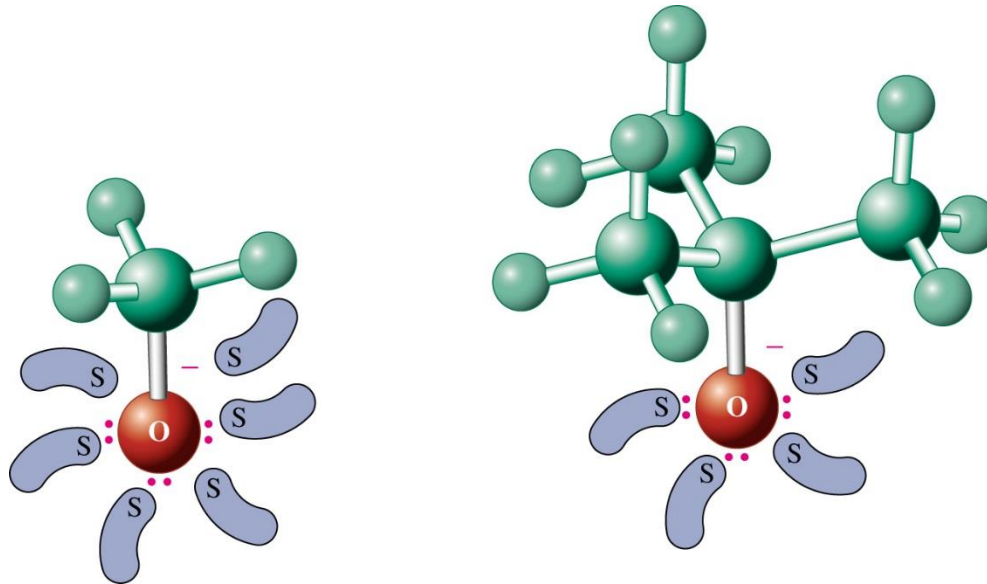
Αλκοόλη	pK_a		
$(CH_3)_3COH$	18,00	Ασθενέστερο οξύ	
CH_3CH_2OH	16,00		
HOH (νερό) ^a	(15,74)		
CH_3OH	15,54		
CF_3CH_2OH	12,43		
$(CF_3)_3COH$	5,4		
HCl (υδροχλωρικό οξύ) ^a	(-7,00)		Ισχυρότερο οξύ

^a Οι τιμές του νερού και του υδροχλωρικού οξέος συμπεριλαμβάνονται ως σημεία αναφοράς.

- **Επιδιαλύτωση αλκοξειδίου**



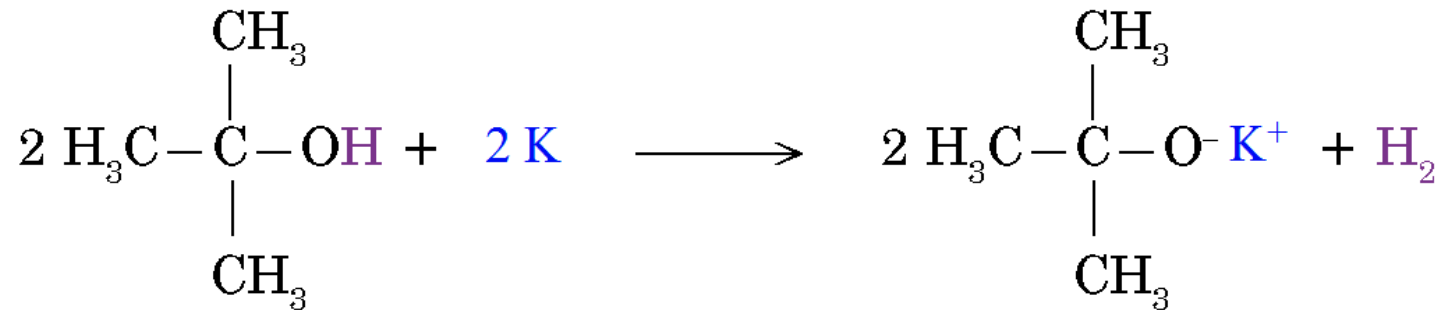
Η στεreoχημική παρεμπόδιση επηρεάζει την οξύτητα των αλκοολών



Το μικρότερο ιόν μεθοξειδίου επιδιαλυτώνεται καλύτερα από ότι το μεγαλύτερο τριτοταγές ιόν βουτοξειδίου. (S = μόρια διαλύτη).

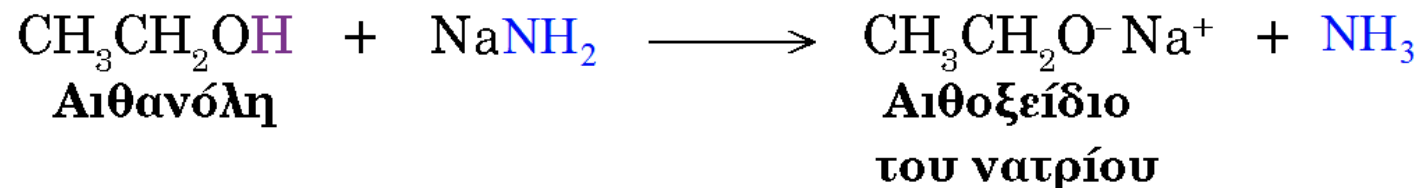
Αποπρωτονίωση αλκοολών

Για το σχηματισμό των αλκοξειδίων απαιτούνται ισχυρές βάσεις: αλκαλιμέταλλα, υδρίδιο του νατρίου (NaH), νατραμίδιο (NaNH₂) κ.ά.



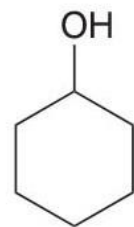
tert-Βουτυλική αλκοόλη

tert-Βουτοξείδιο του καλίου

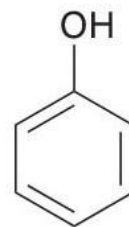


Οξύτητα των φαινολών

- Η φαινόλη είναι περισσότερο όξινη από την κυκλοεξανόλη κατά οκτώ τάξεις μεγέθους

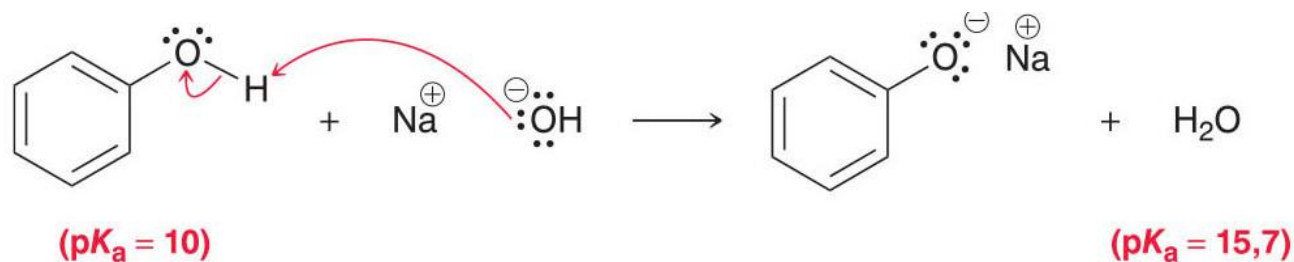


Κυκλοεξανόλη
($pK_a = 18$)

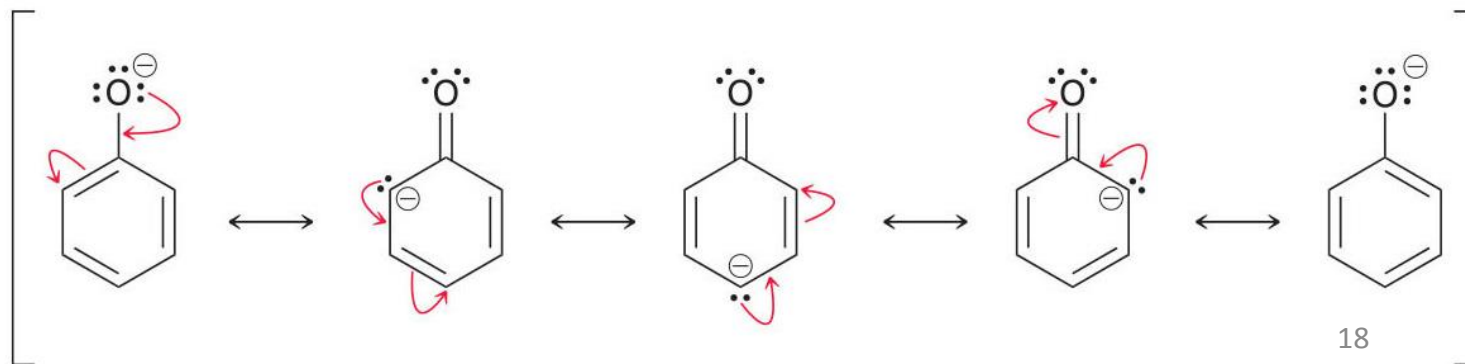


Φαινόλη
($pK_a = 10$)

Αποπρωτονίωση φαινόλης - Σχηματισμός φαινολικού ανιόντος ή ιόντος φαινοξειδίου

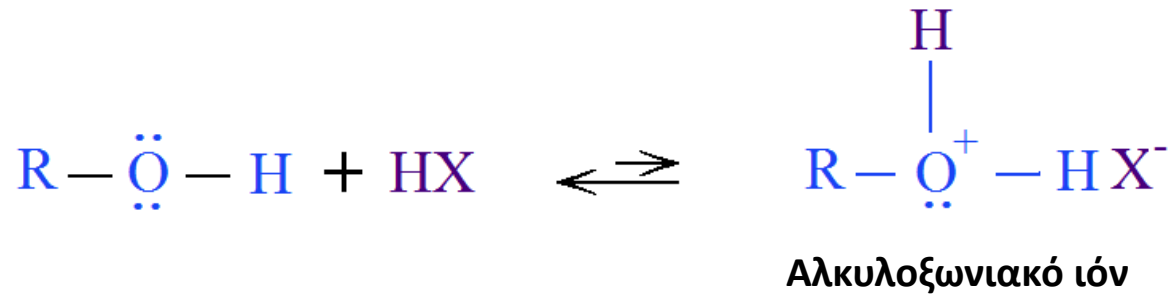


- Το φαινολικό ανιόν σταθεροποιείται με συντονισμό



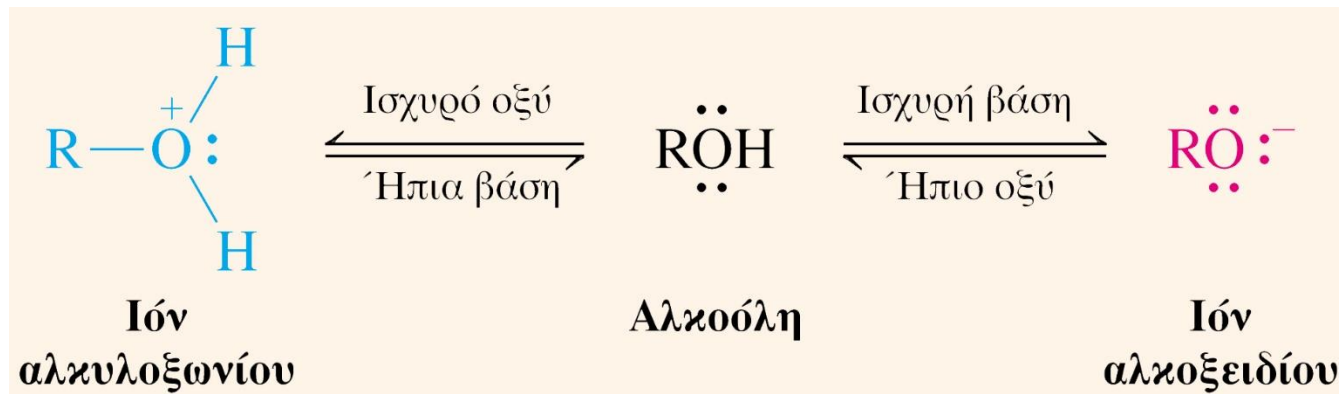
Οι αλκοόλες είναι ασθενείς βάσεις

Τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων στο οξυγόνο κάνουν τις αλκοόλες ασθενώς βασικές



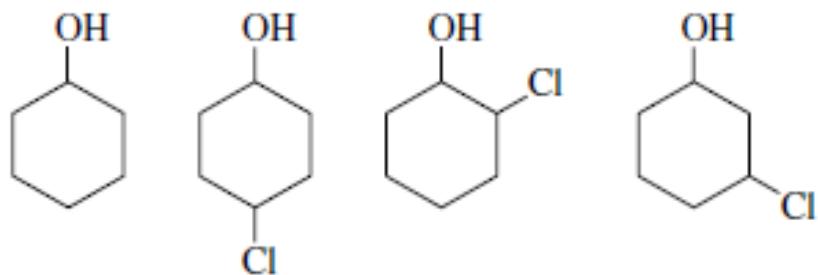
pK _a Values of Four Protonated Alcohols	
Compound	pK _a
CH ₃ ⁺ OH ₂	-2.2
CH ₃ CH ₂ ⁺ OH ₂	-2.4
(CH ₃) ₂ CH ⁺ OH ₂	-3.2
(CH ₃) ₃ C ⁺ OH ₂	-3.8

Τελικά, οι αλκοόλες είναι αμφοτερικές ενώσεις

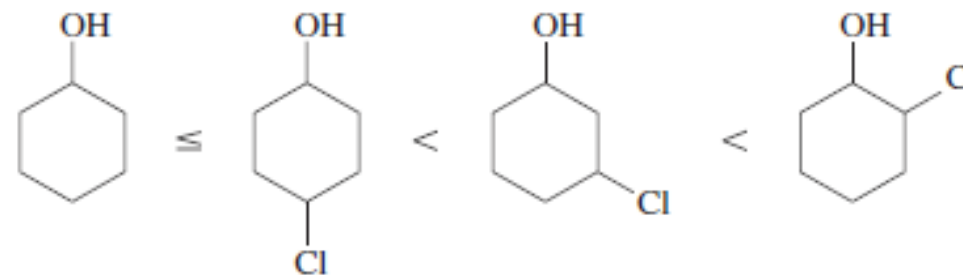


Ασκήσεις

3] Κατατάξτε τις ακόλουθες αλκοόλες κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας και εξηγήσατε.



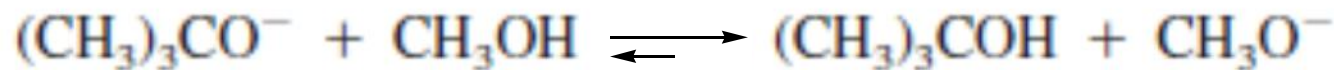
απαντήσεις



4] Ποια πλευρά της ακόλουθης αντίδρασης ισορροπίας ευνοείται; (υποθέστε ισομοριακές συγκεντρώσεις πρώτων υλών).

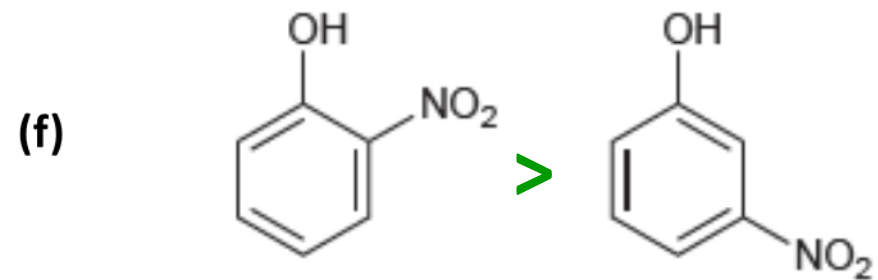
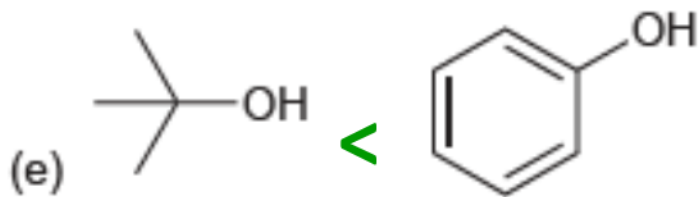
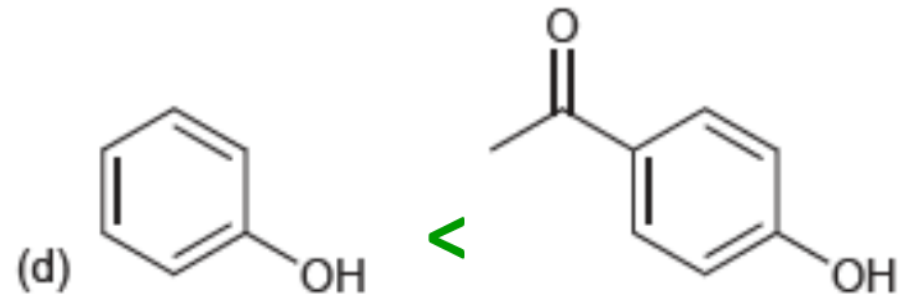
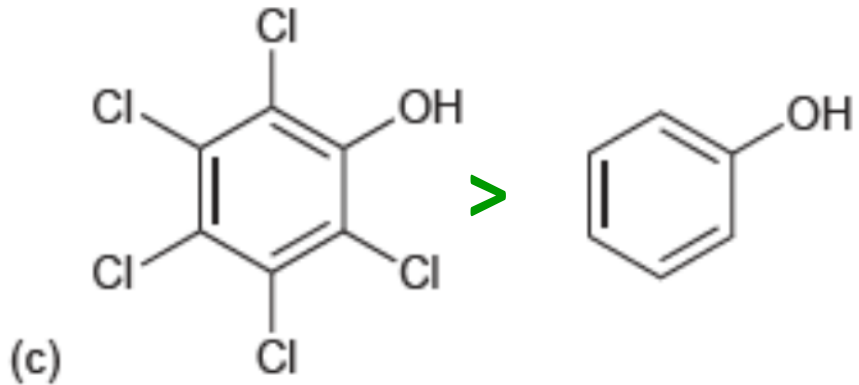
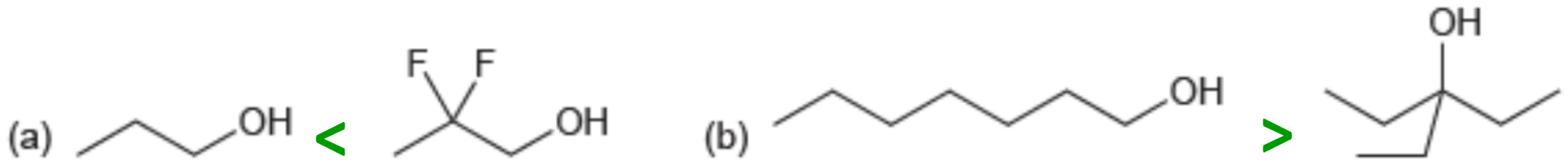


απαντήσεις

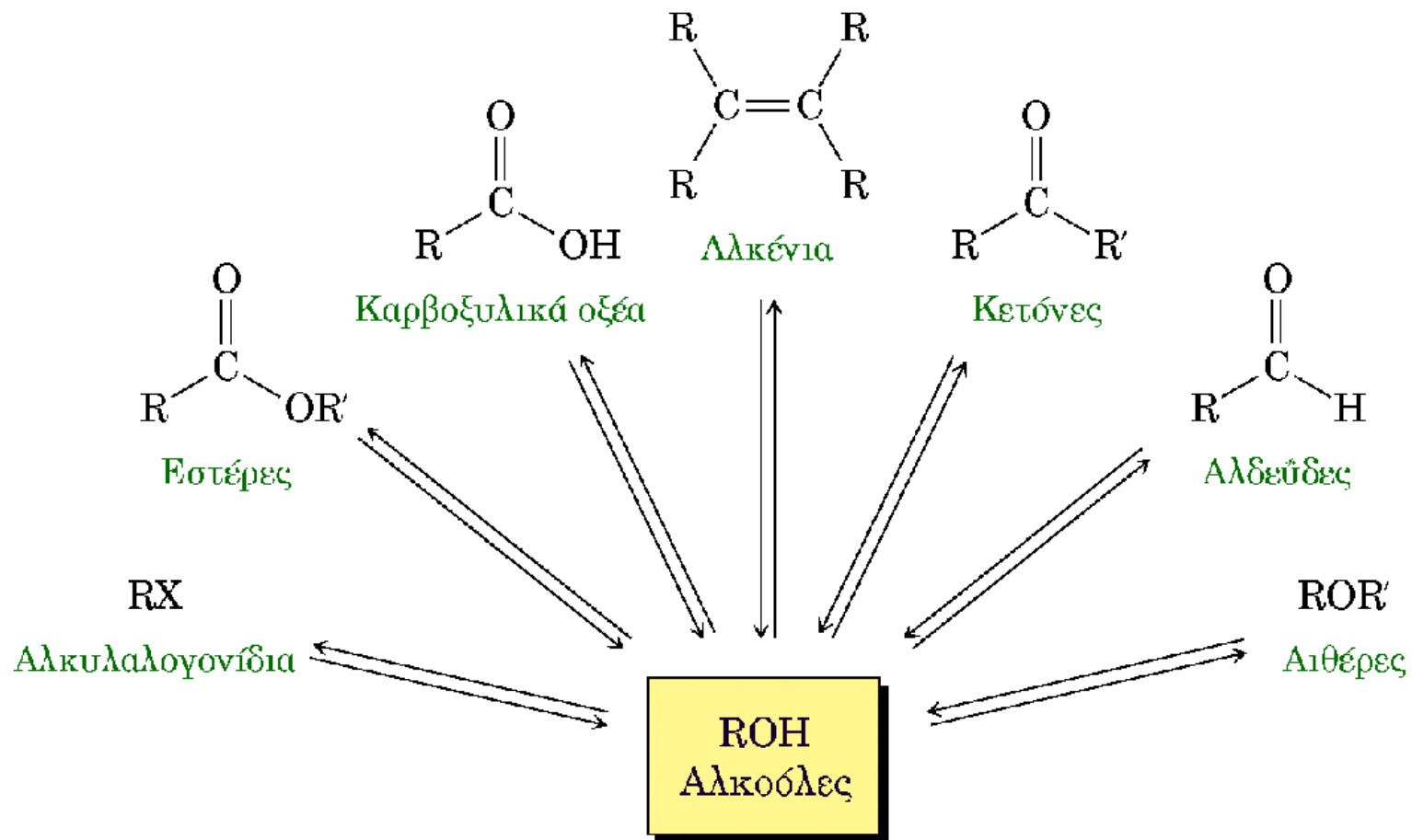


5] Για καθένα από τα ζεύγη αλκοολών που ακολουθούν προσδιορίστε ποια είναι η πιο όξινη και δικαιολογήστε την επιλογή σας.

απαντήσεις



Οι αλκοόλες κατέχουν κεντρική θέση στην Οργανική Χημεία

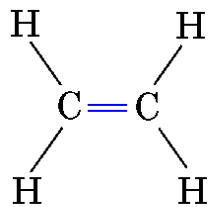


Οι αλκοόλες μπορούν να παρασκευασθούν από πολλές κατηγορίες ενώσεων, αλλά και να μετατραπούν σε πολυάριθμες άλλες ενώσεις

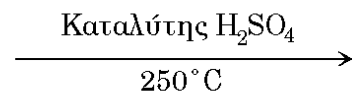
Σύνθεση των αλκοολών

1. Από αλκένια με ενυδάτωση (αντιδράσεις προσθήκης)
2. Από αλκένια με διυδροξυλίωση (OsO_4 , RCO_3H) δίνει 1,2 διόλες
3. Από αλκυλαλογονίδια ή σουλφονικούς εστέρες με υδρόλυση (αντιδράσεις υποκατάστασης)
4. Από καρβονυλικές ενώσεις (αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες) με αναγωγή
5. Επίσης από καρβονυλικές ενώσεις με προσθήκη οργανομαγνησιακών αντιδραστηρίων (Grignard)

Από αλκένια με αντιδράσεις προσθήκης

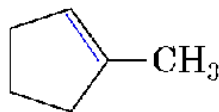


Αιθυλένιο

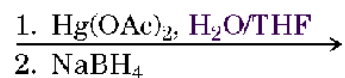


Αιθανόλη

Ενυδάτωση



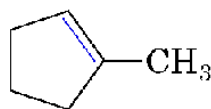
1-Μεθυλοκυκλοπεντένιο



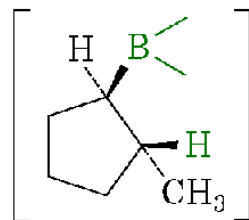
1-Μεθυλοκυκλοπεντανόλη
(92%)

Οξυδραγύρωση/
Αναγωγή

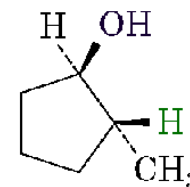
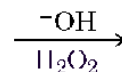
(Markovnikov)



1-Μεθυλοκυκλοπεντένιο



Αλκυλοβορανικό
ενδιάμεσο



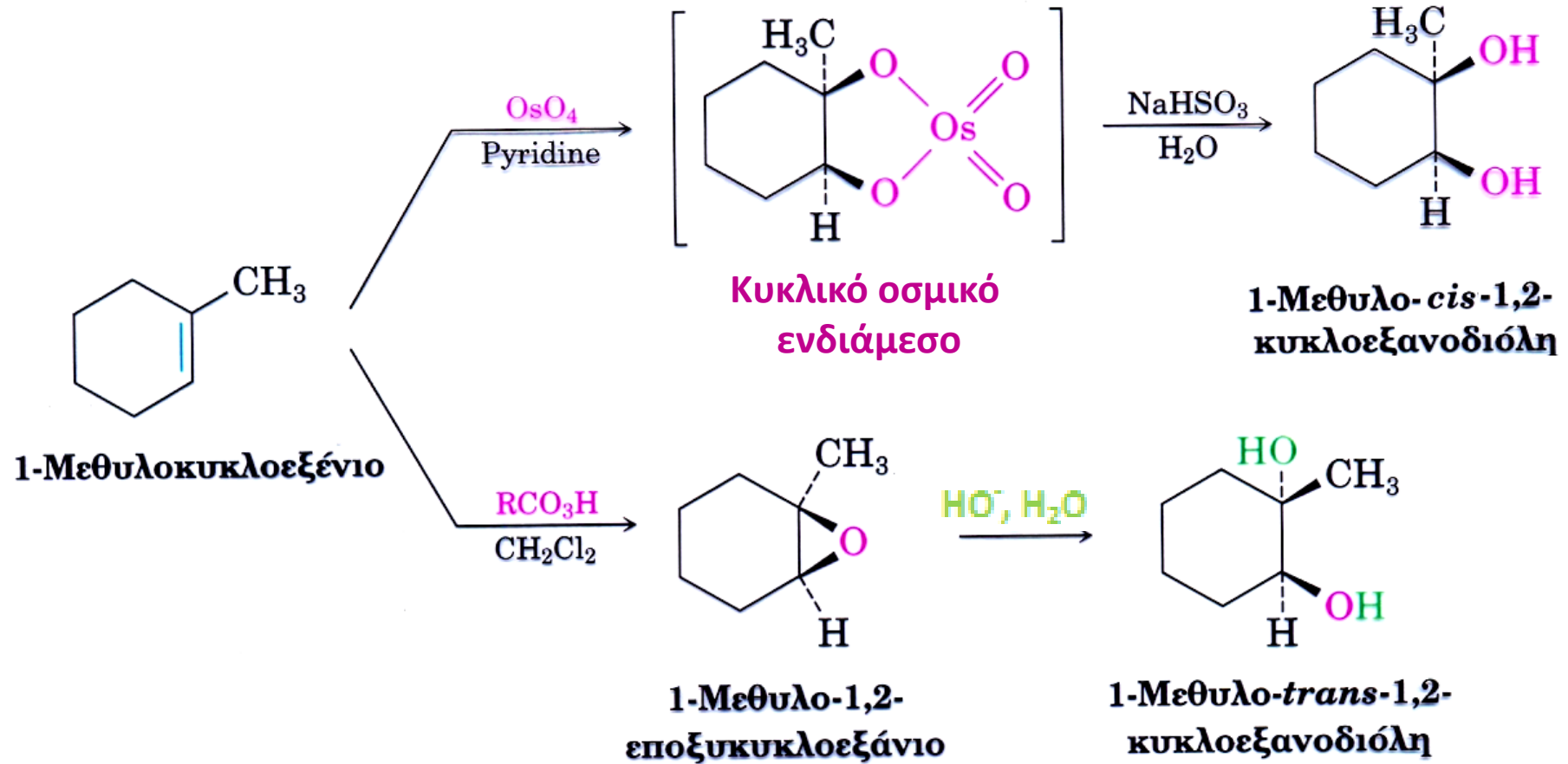
trans-2-Μεθυλοκυκλοπεντανόλη
(85%)

Υδροβορίωση/
Οξείδωση

(αντι-Markovnikov)

Σύνθεση 1,2-διολών από αλκένια

- Με OsO_4 / αναγωγή (cis στερεοχημεία)



Εποξείδωση / υδρόλυση εποξειδίου (trans στερεοχημεία)

Με πυρηνόφιλη υποκατάσταση



Συνθήκες: S_N2 (πρωτοταγές υπόστρωμα, ισχυρό πυρηνόφιλο)
 S_N1 (τριτοταγές υπόστρωμα, ασθενές πυρηνόφιλο)

Πρωτοταγές:



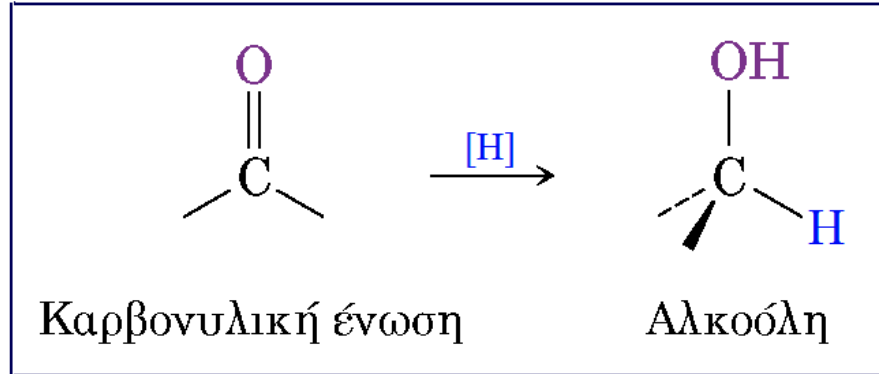
Τριτοταγές:



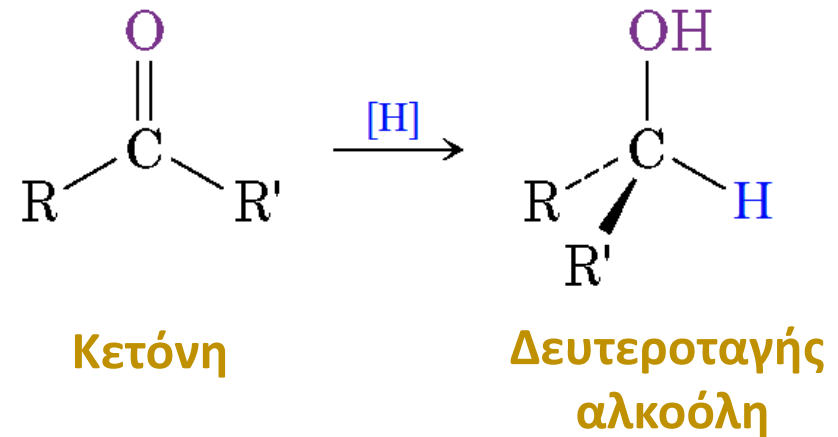
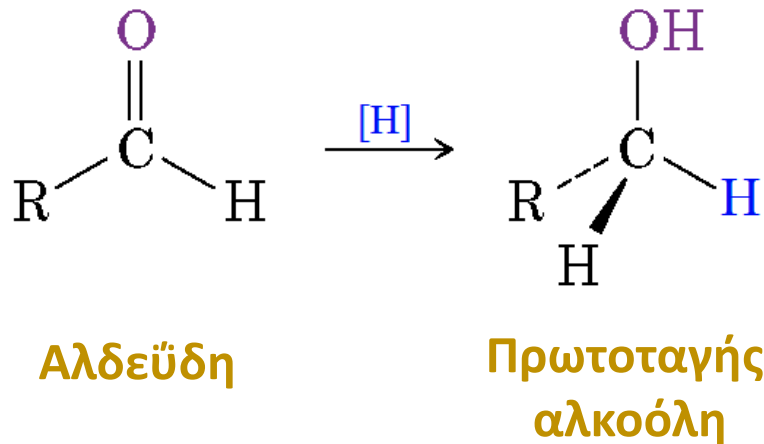
Δεν χρησιμοποιείται πολύ, επειδή τα απαιτούμενα αλογονίδια συχνά είναι προσιτά μόνο από τις αντίστοιχες αλκοόλες και επειδή πολλές φορές **συνοδεύεται από απόσπαση**.

Με αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων

Γενική αντίδραση



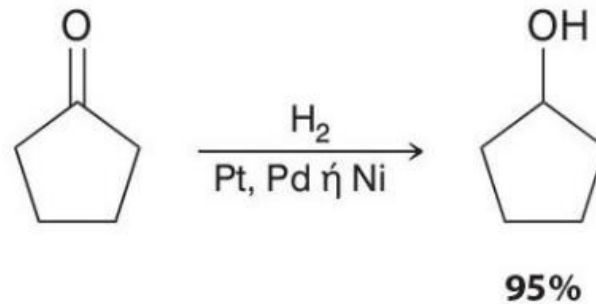
[H] = αναγωγικό αντιδραστήριο



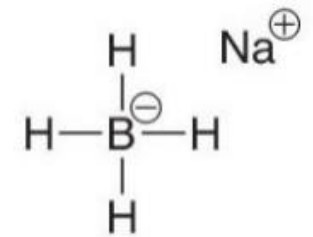
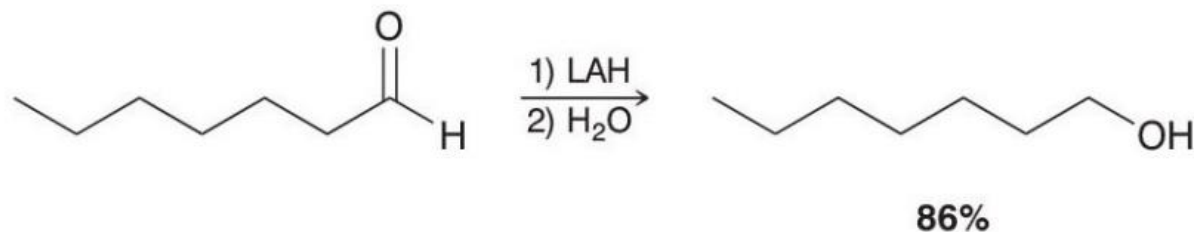
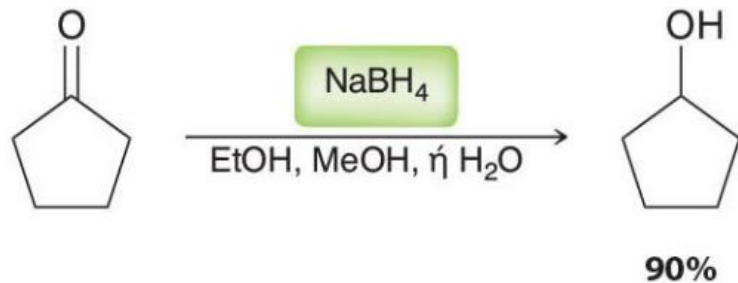
Σύνθεση αλκοολών με αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων



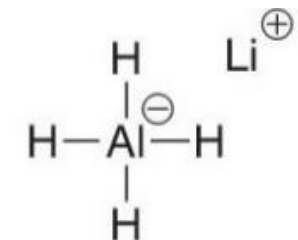
- Με H₂ παρουσία μεταλλικού καταλύτη (όχι τόσο συνηθισμένη γιατί απαιτεί υψηλές πιέσεις H₂. Στην τυπική εφαρμογή της δεν ανάγει πολικούς δεσμούς όπως αυτούς του καρβονυλίου.)



- Με υδρίδια



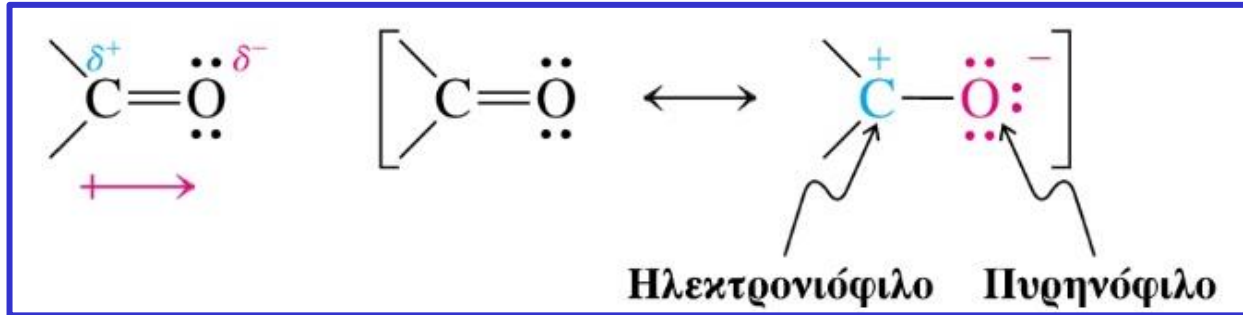
Βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH₄)



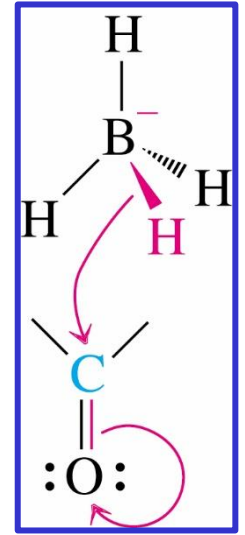
Λιθιοαργίλιο υδρίδιο (LAH)

Μηχανισμός αναγωγής με υδρίδια

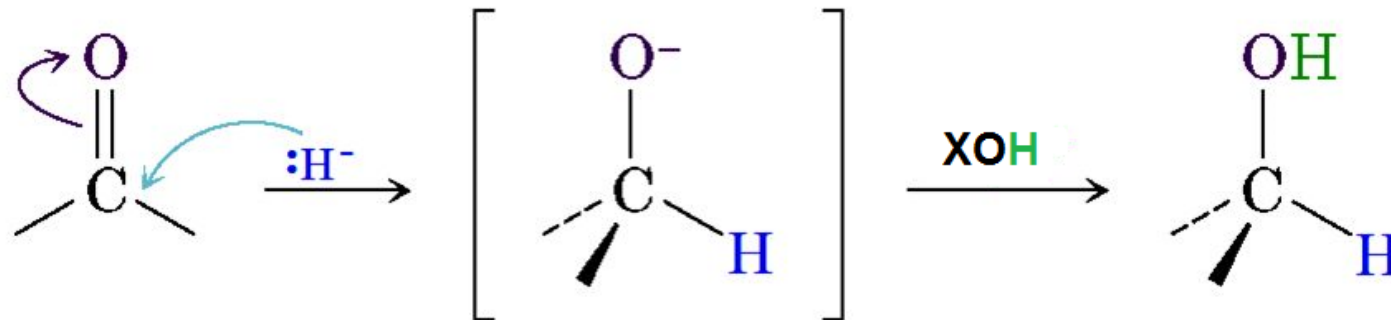
- Πόλωση καρβονυλικής ομάδας



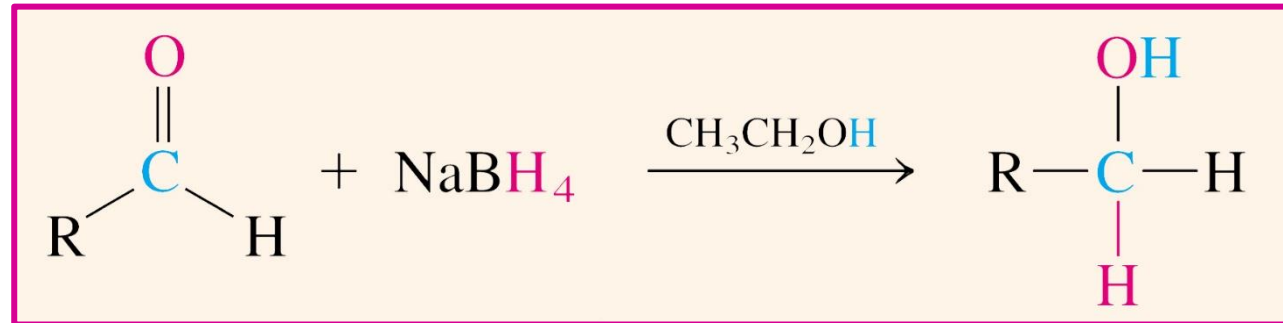
Πυρηνόφιλη προσβολή
βοροϋδριδίου στον
καρβονυλικό άνθρακα



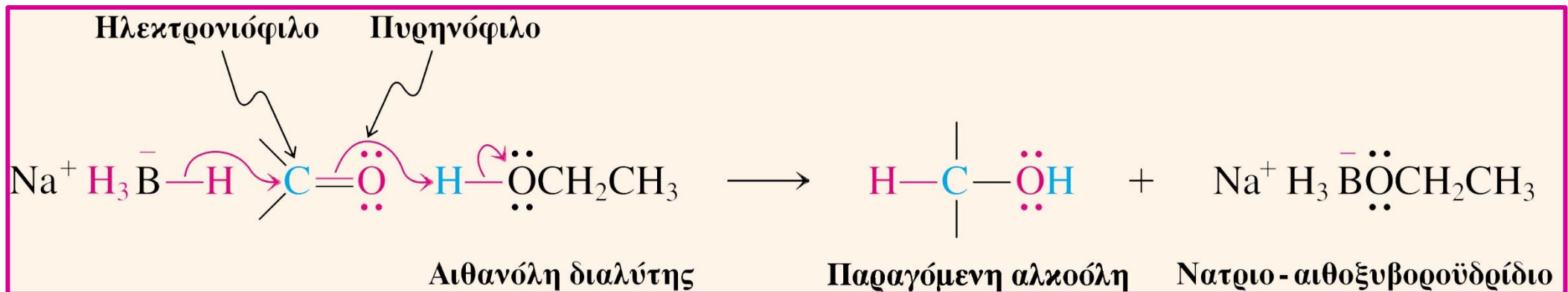
- Προσθήκη του πυρηνόφιλου ιόντος H^- στο θετικά πολωμένο άτομο άνθρακα του καρβονυλίου.
- Πρωτονίωση του αλκοξειδίου προς το τελικό προϊόν.



Αναγωγή καρβονυλίου με NaBH_4 : Διαλύτης αλκοόλη

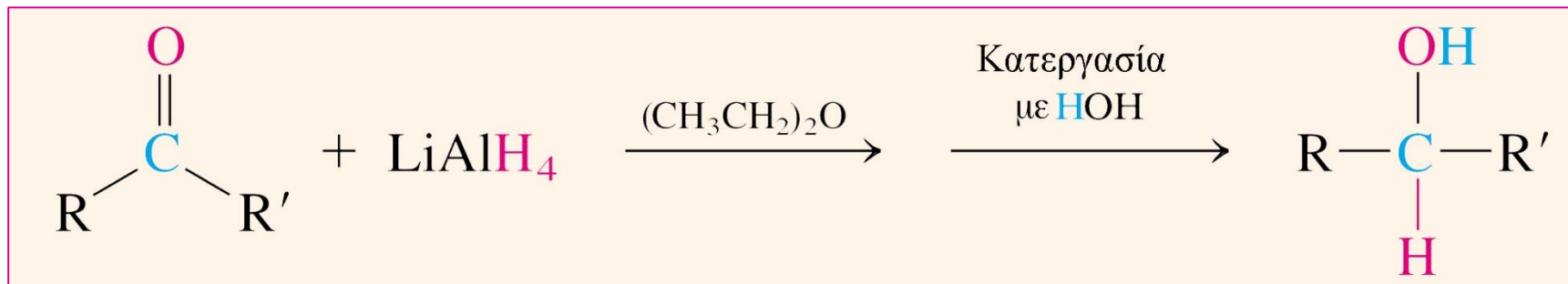


Μηχανισμός

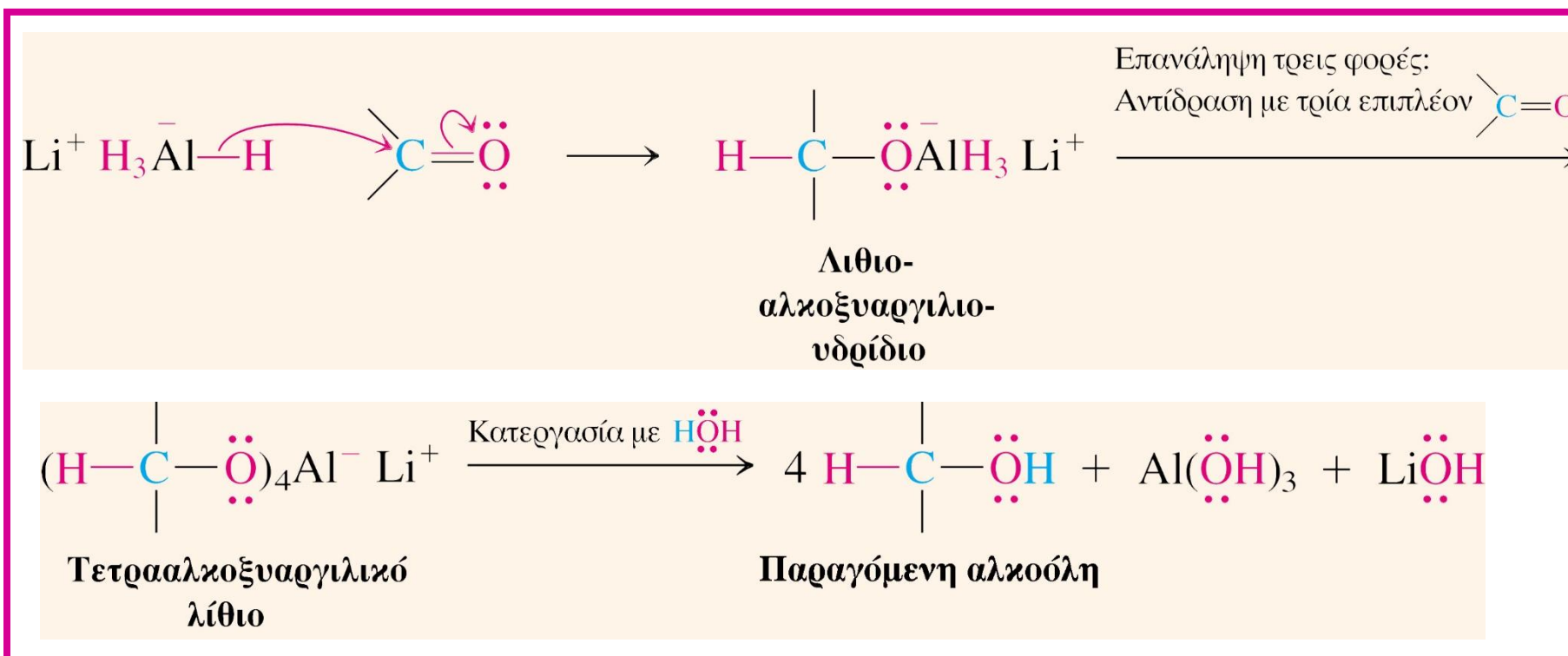


Το αιθοξυβοροϋδρίδιο μπορεί να προσβάλει τρία επιπλέον καρβονυλικά υποστρώματα και μετατρέπεται σε τετρααιθοξυβορικό ανιόν.

Αναγωγή καρβονυλίου με LiAlH_4 : Διαλύτης αιθέρας (ξηρός)

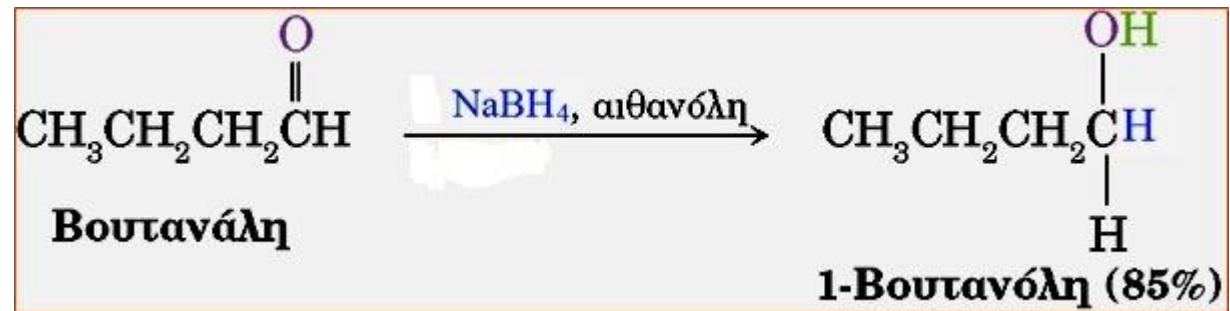


Μηχανισμός

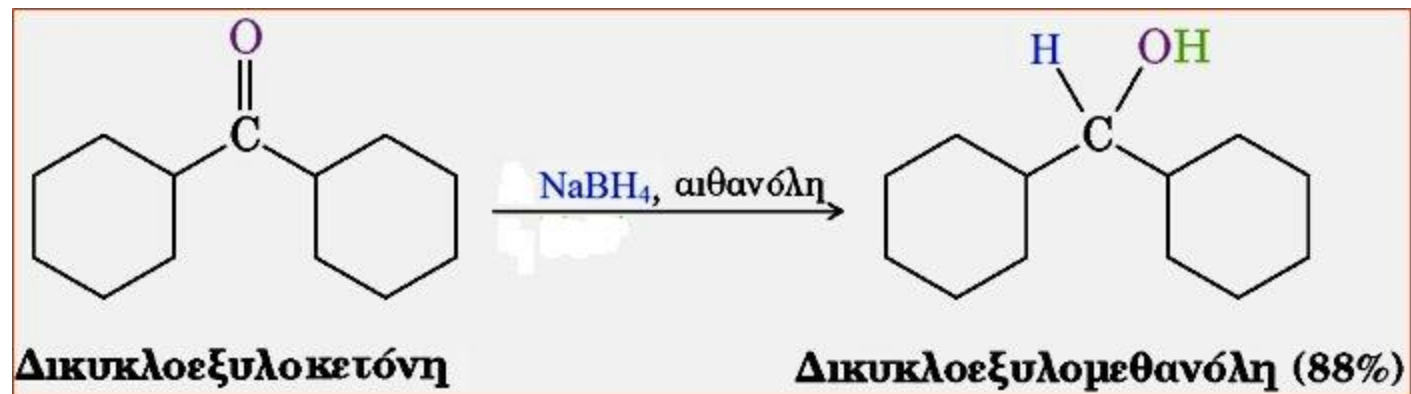


Παραδείγματα αναγωγής καρβονυλικών ενώσεων

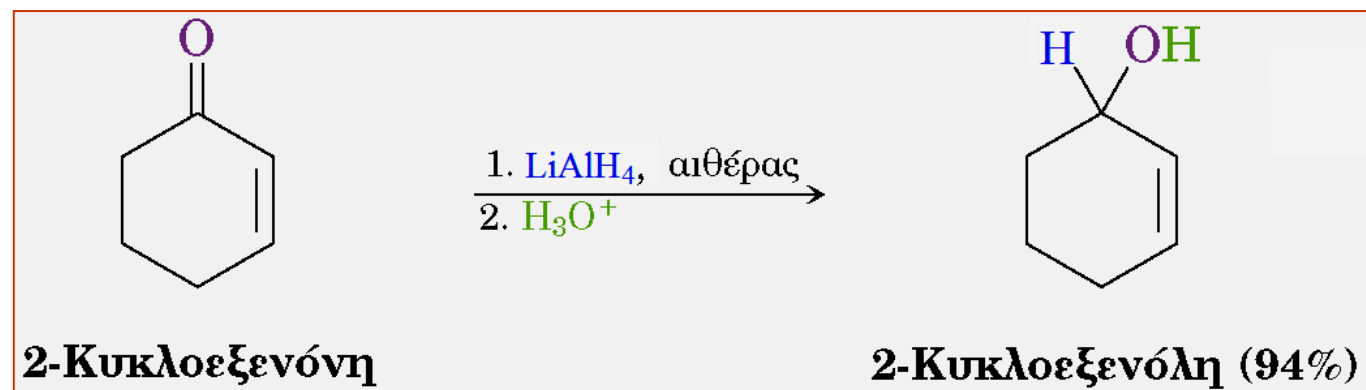
- Αναγωγή αλδεΐδης



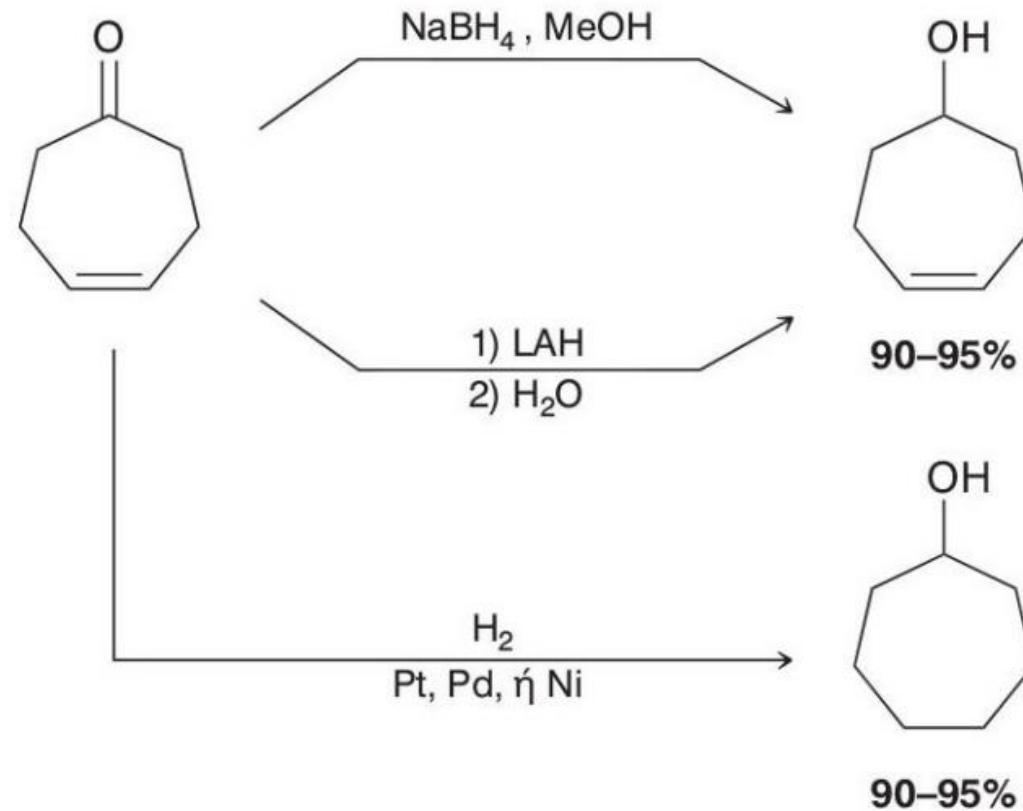
- Αναγωγή κετόνης



- Αναγωγή ακόρεστης κετόνης με LiAlH_4

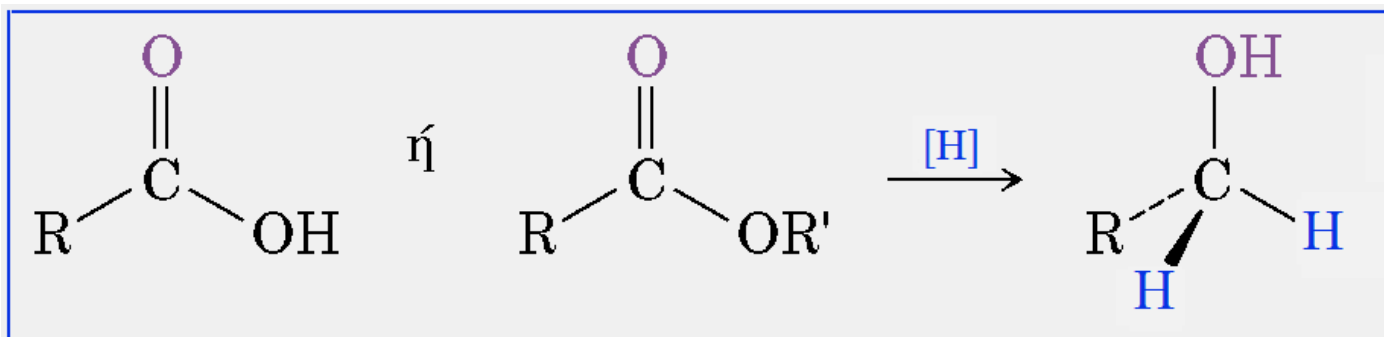


Σύνθεση αλκοολών με αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων



Η αναγωγή με αντιδραστήρια μεταφοράς υδριδίου πλεονεκτεί έναντι της καταλυτικής υδρογόνωσης ως προς την εκλεκτικότητα: **ανάγεται εκλεκτικά μόνο η καρβονυλική ομάδα ακόρεστων καρβονυλικών ενώσεων**

Αναγωγή καρβοξυλικών οξέων και εστέρων

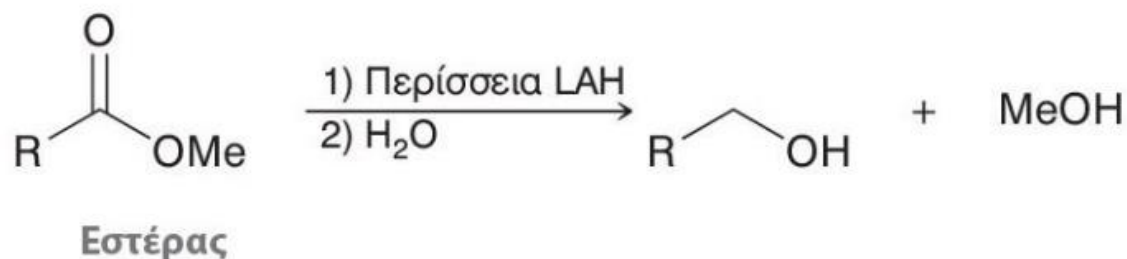
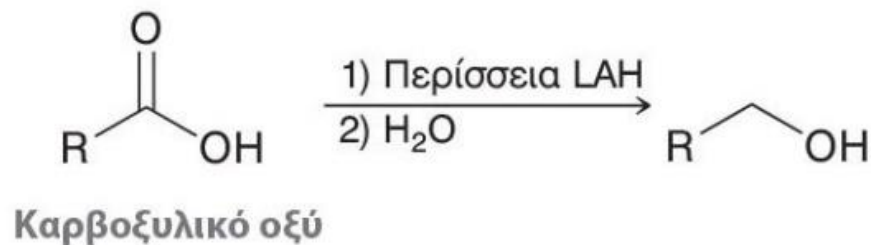


Καρβοξυλικό οξύ

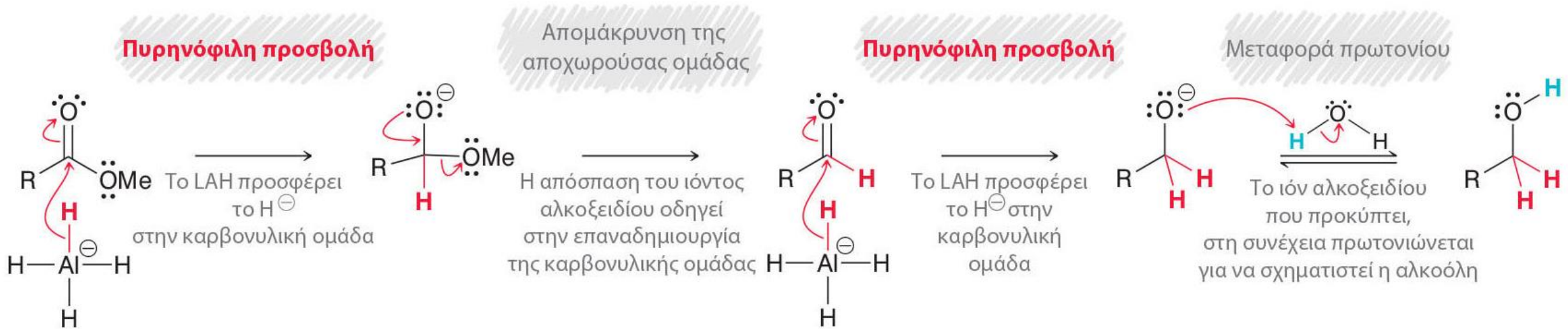
Εστέρας

Πρωτοταγής
αλκοόλη

- ❑ Η αναγωγή γίνεται δυσκολότερα από ότι στις αλδεΐδες και κετόνες.
- ❑ Τα οξέα ανάγονται αποκλειστικά με LiAlH_4 .
- ❑ Οι εστέρες μπορούν να αναχθούν και με NaBH_4 αλλά η αντίδραση είναι βραδεία.

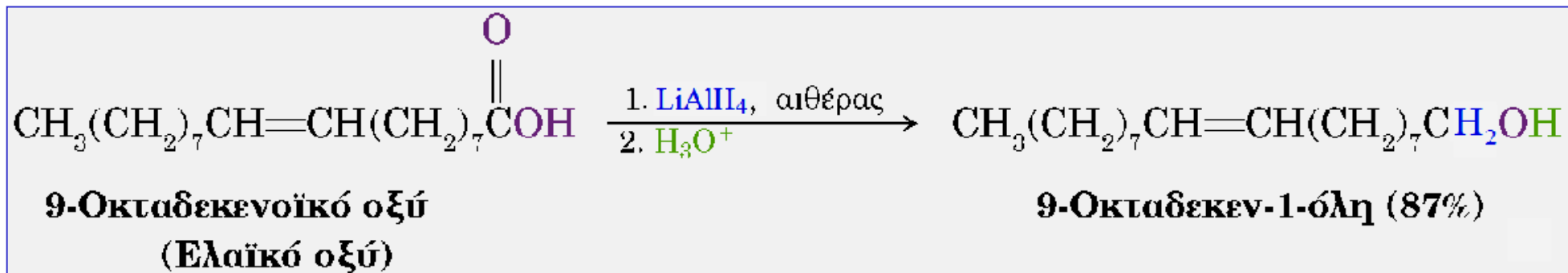


Μηχανισμός αναγωγής καρβοξυλικών οξέων και εστέρων

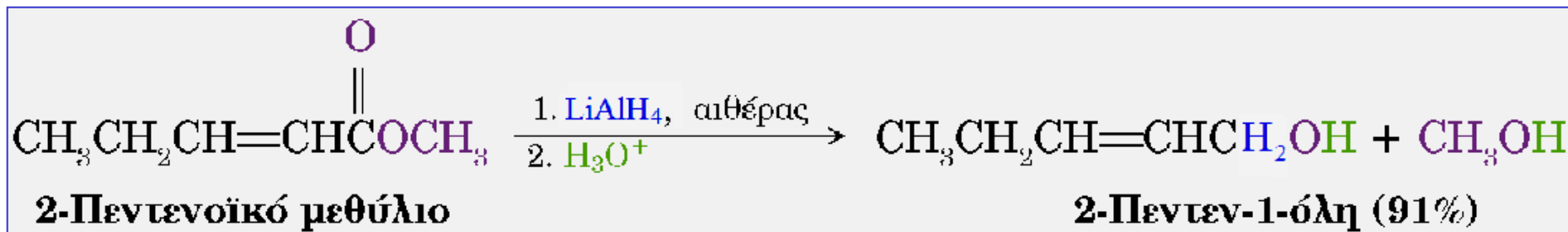


Παραδείγματα αναγωγής καρβοξυλικών οξέων και εστέρων

- Αναγωγή καρβοξυλικού οξέος**

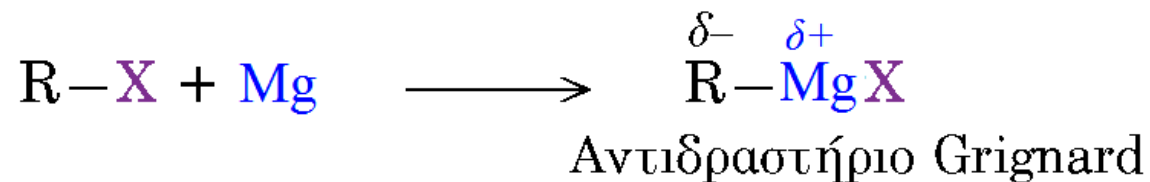


- Αναγωγή εστέρα**



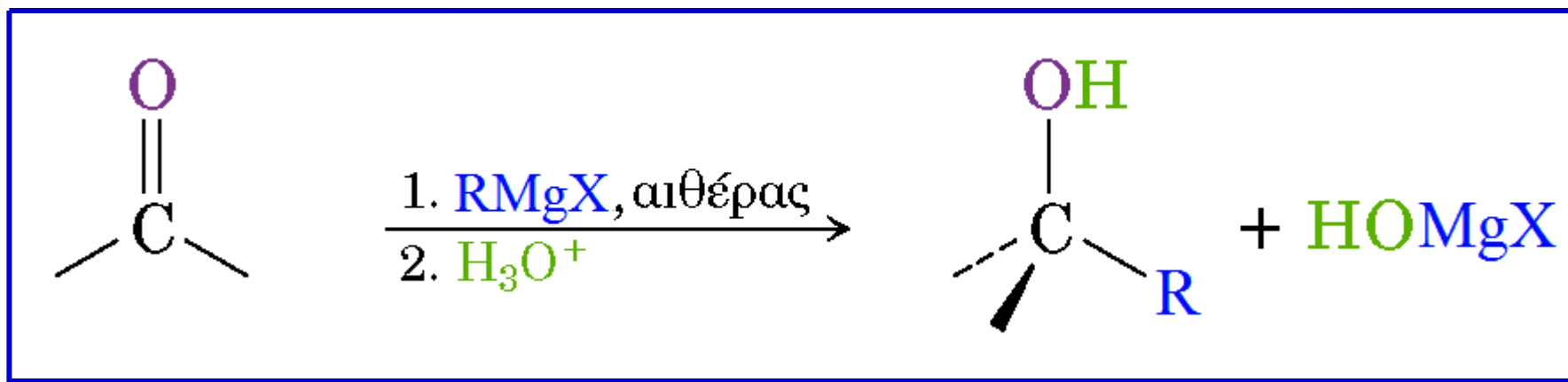
Με προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard σε καρβονυλικές ενώσεις

Τα οργανομεταλλικά αντιδραστήρια είναι πηγές πυρηνόφιλου άνθρακα

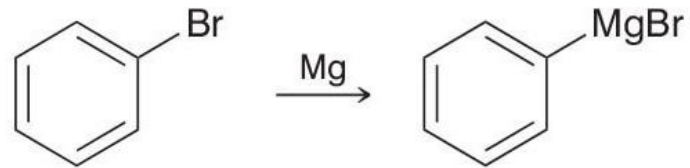
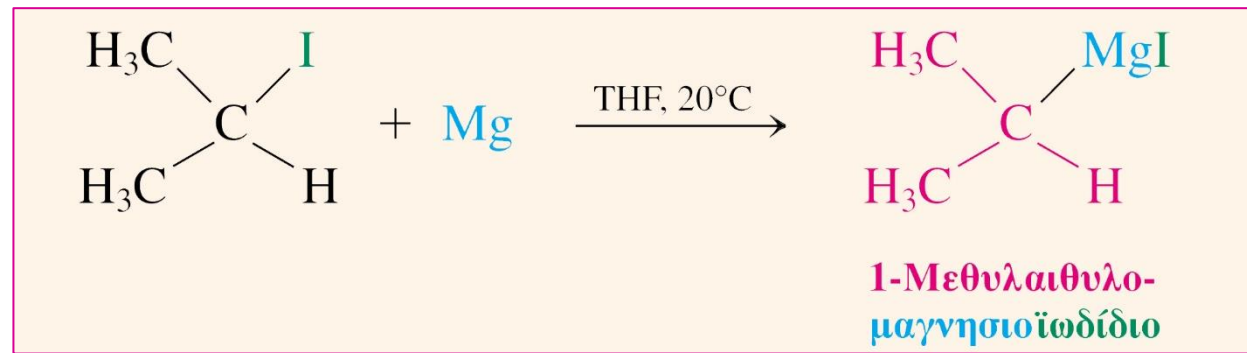


όπου $\text{R} = 1^\circ, 2^\circ$ ή 3° αλκύλιο, αρύλιο ή βινύλιο
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ή I

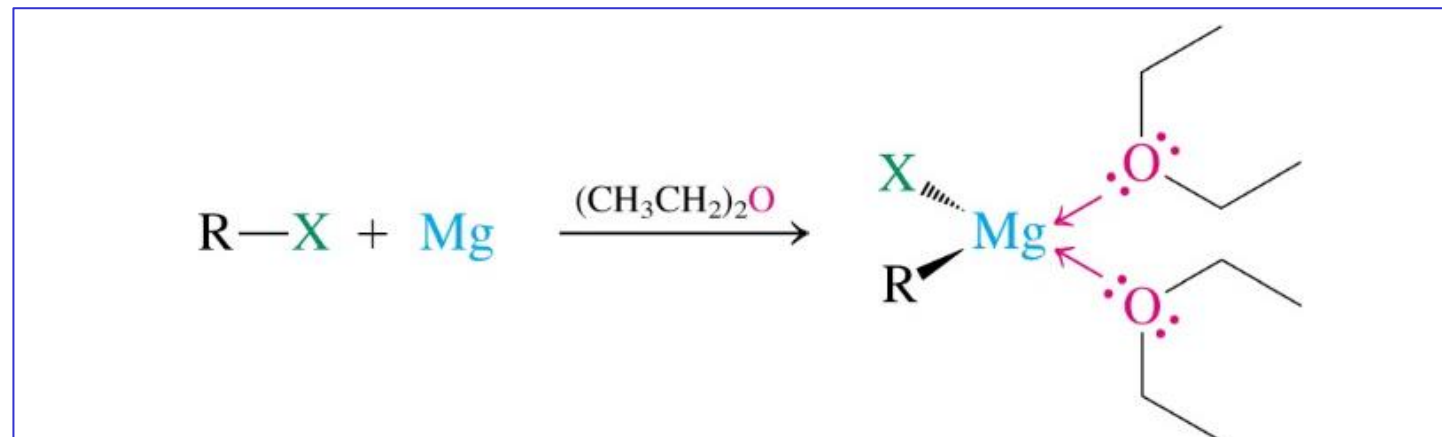
Γενική αντίδραση



Τα αντιδραστήρια Grignard παρασκευάζονται από αλογονοαλκάνια

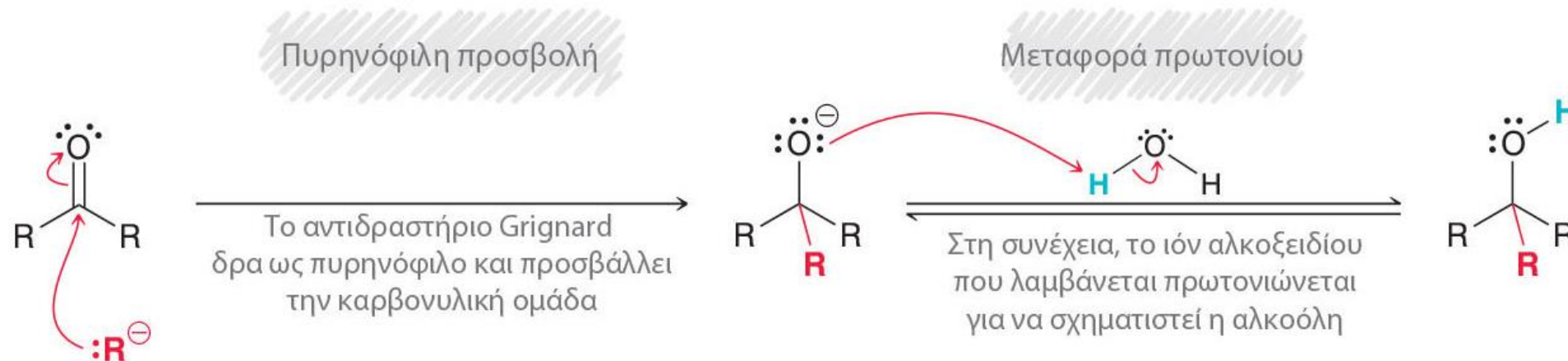


Τα οργανομαγνησιακά
αντιδραστήρια
συναρμόζονται με
αιθερικούς διαλύτες

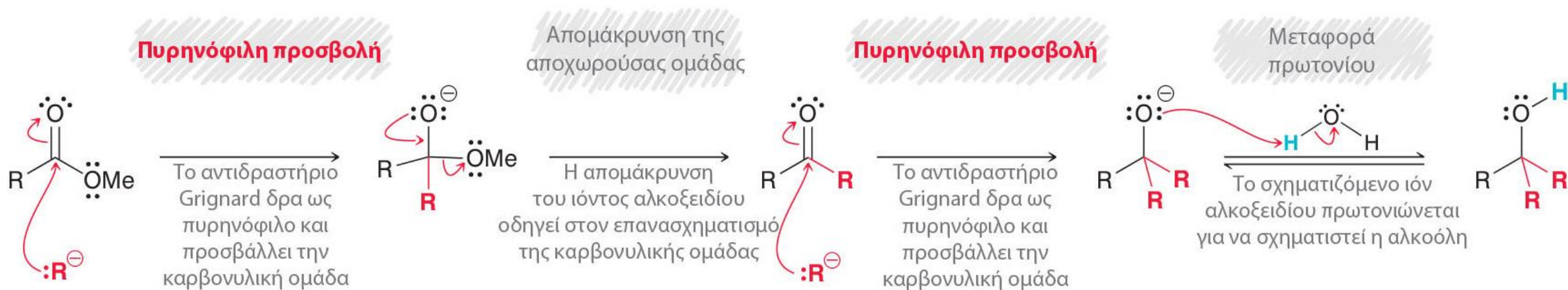


Μηχανισμός παρασκευής αλκοολών από αντιδραστήρια Grignard

• Αντίδραση με αλδεΐδες ή κετόνες

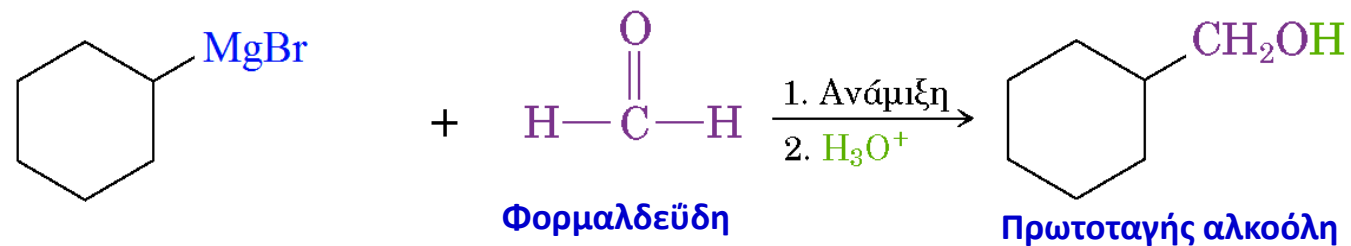


• Αντίδραση με εστέρες

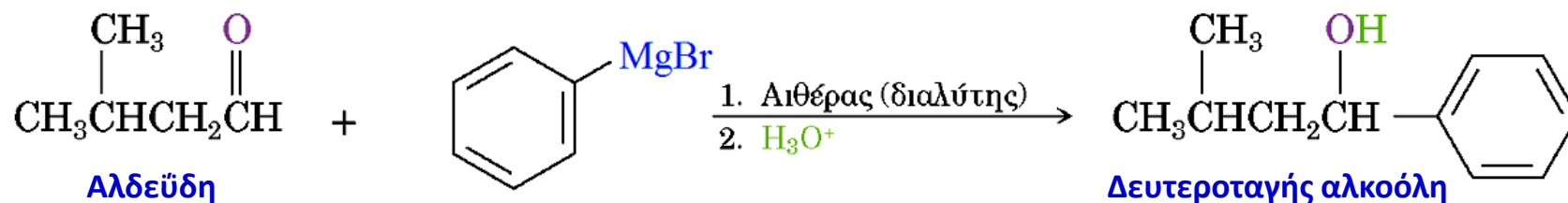


Αλκοόλες από προσθήκη οργανομαγνησιακών ενώσεων σε καρβονυλικές ενώσεις

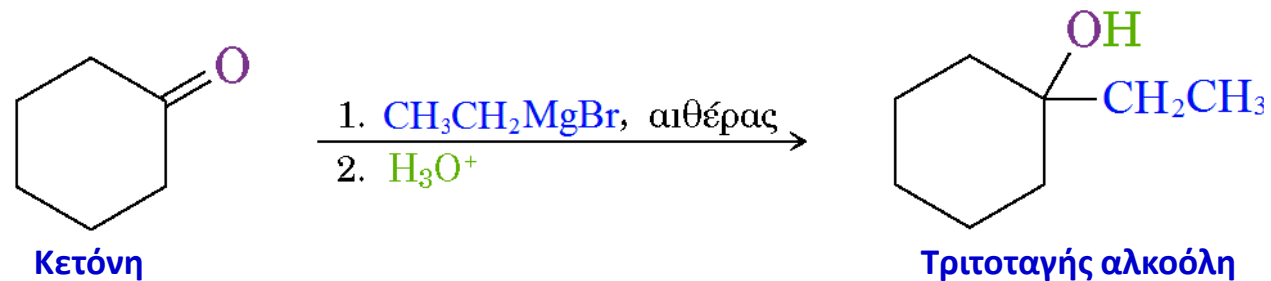
- Αντίδραση με φορμαλδεΐδη



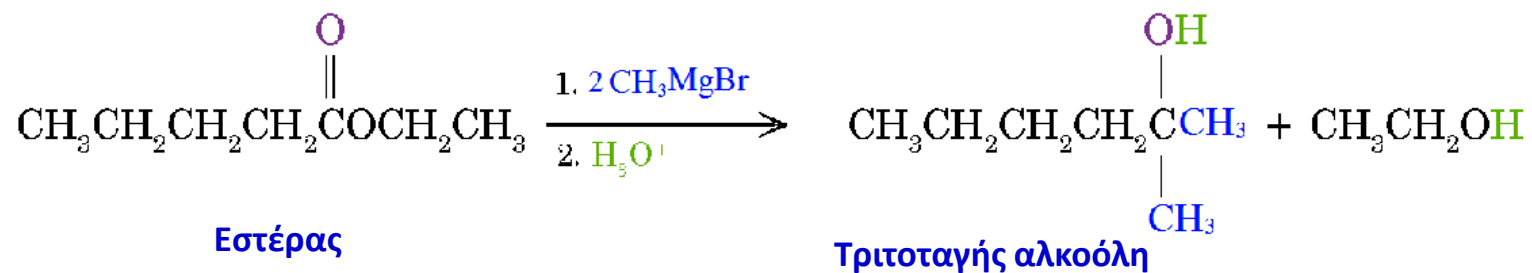
- Αντίδραση με αλδεΐδη



- Αντίδραση με κετόνη

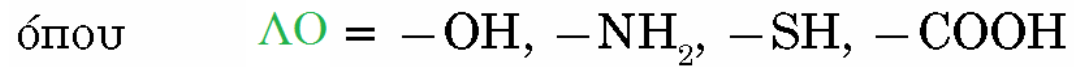


- Αντίδραση με εστέρα

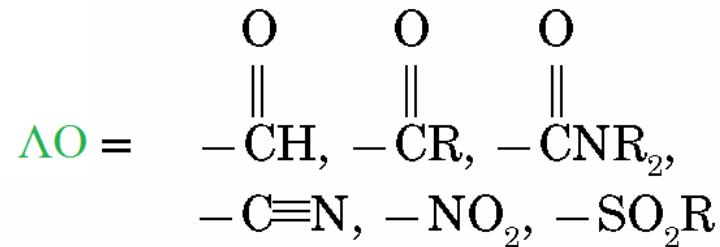


Περιορισμοί στη χρήση οργανομαγνησιακών ενώσεων

Δεν μπορούν να παρασκευαστούν οργανομαγνησιακές ενώσεις από υποστρώματα που έχουν τις παρακάτω λειτουργικές ομάδες

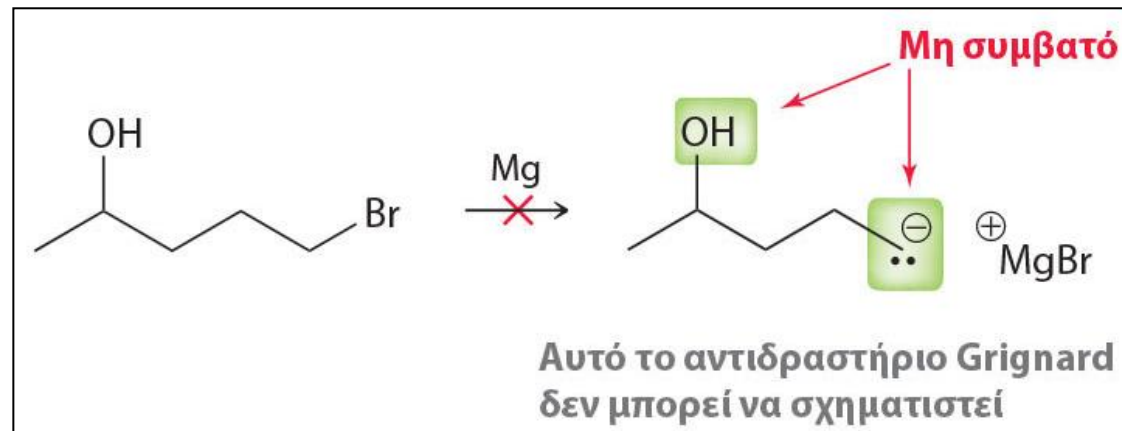


Το αντιδραστήριο Grignard πρωτονιώνεται από αυτές τις ομάδες.



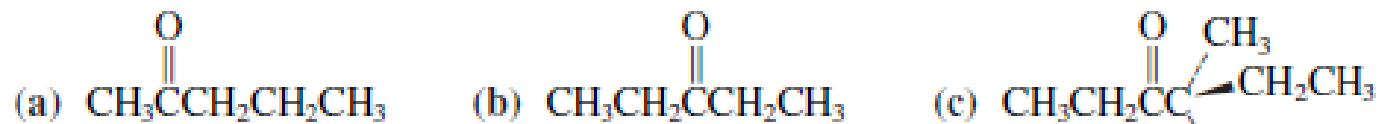
Το αντιδραστήριο Grignard προστίθεται σε αυτές τις ομάδες.

Παράδειγμα

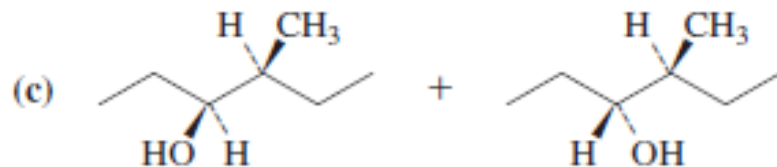
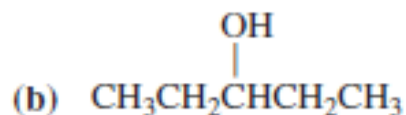


Ασκήσεις

6] Σχεδιάστε όλα τα αναμενόμενα προϊόντα αναγωγής των ακόλουθων ενώσεων με NaBH_4 .



απαντήσεις

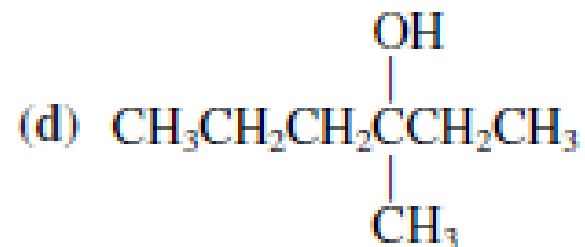
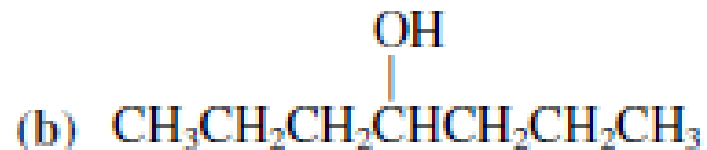
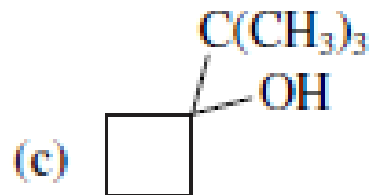


7] Γράψτε αναγωγές που θα έδιναν τις ακόλουθες αλκοόλες: **(α)** 1-δεκανόλη, **(β)** 4-μεθυλο-2-πεντανόλη, **(γ)** κυκλοπεντυλομεθανόλη, **(δ)** 1,4-κυκλοεξανοδιόλη

Ασκήσεις

8] Σχεδιάστε την αντίδραση μετατροπής του 2-βρωμοπροπανίου σε 2-μεθυλο-1-προπανόλη.

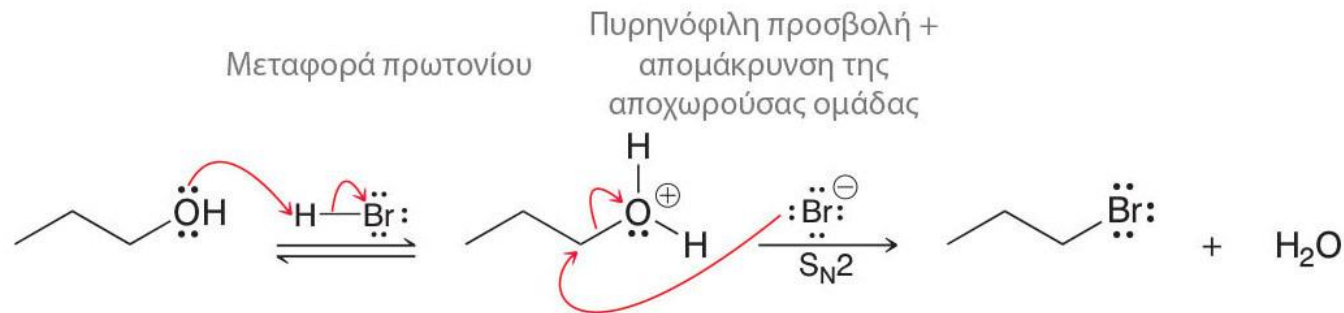
9] Προτείνετε αποτελεσματικές συνθέσεις για τα ακόλουθα προϊόντα από πρώτες ύλες που να περιέχουν μέχρι 4 άτομα άνθρακα.



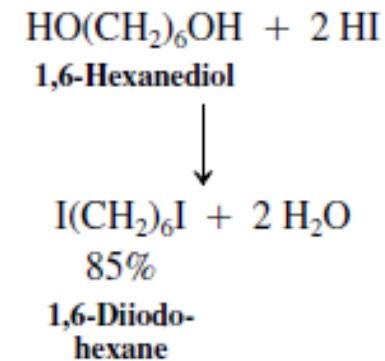
Αντιδράσεις υποκατάστασης των αλκοολών

- Αλογονοαλκάνια από πρωτοταγείς αλκοόλες και HX

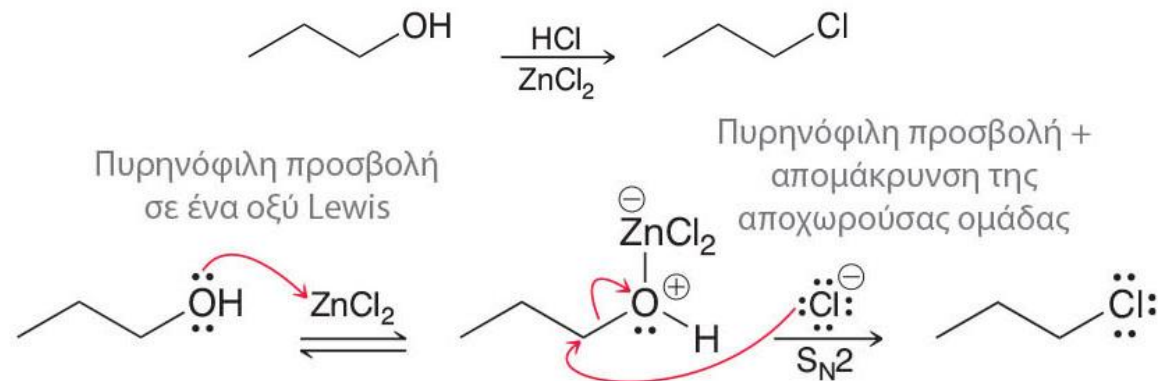
- **Με HBr**



- **Με HI** Η αντίδραση των πρωτοταγών αλκοολών με HI προχωρεί με παρόμοιο τρόπο



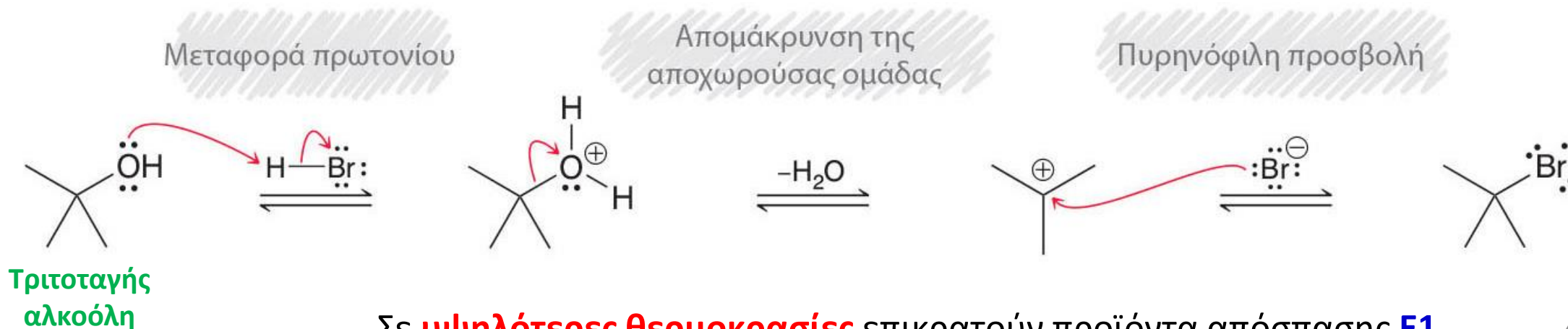
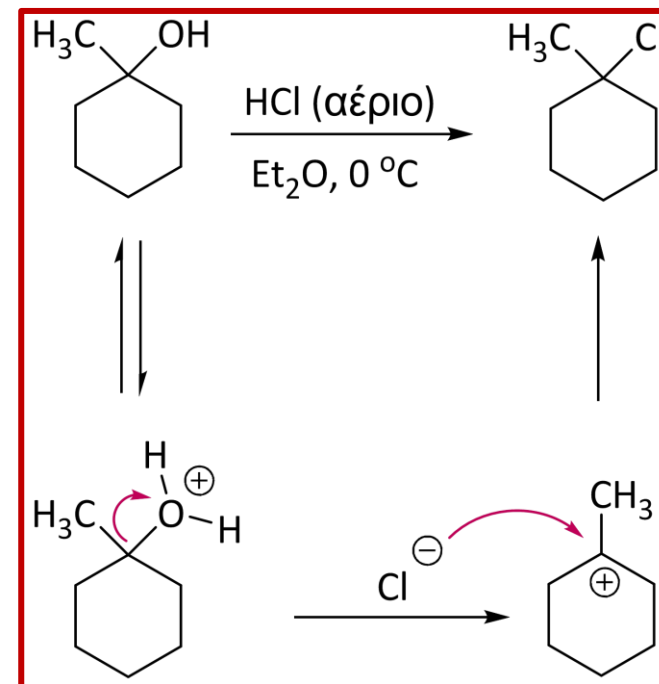
- **Με HCl απαιτείται η παρουσία καταλύτη ZnCl₂**



Αντιδράσεις υποκατάστασης των αλκοολών

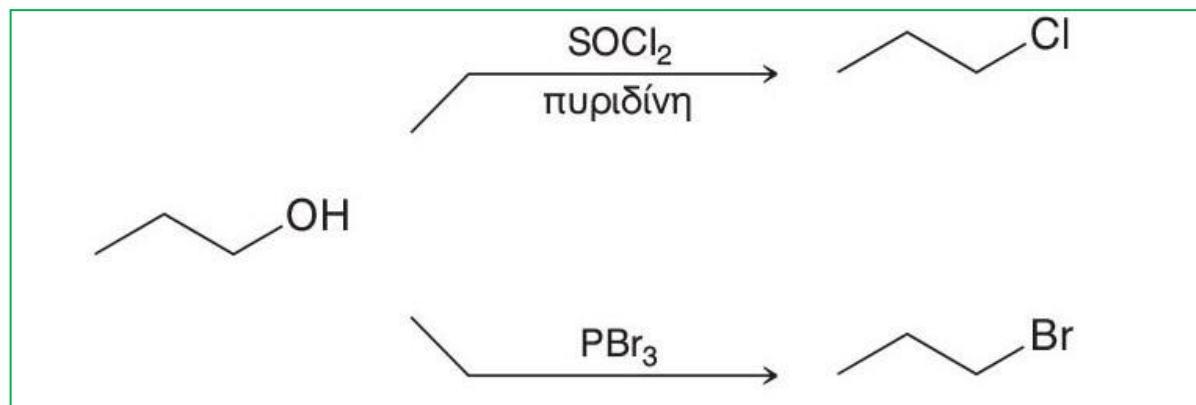
• Αντιδράσεις δευτεροταγών και τριτοταγών (κυρίως) αλκοολών με HX

Παρουσία καλών πυρηνόφιλων και σε σχετικά **χαμηλές θερμοκρασίες** δίνουν προϊόντα **S_N1**. Η αντίδραση περιορίζεται σε αλκοόλες που μπορούν να σχηματίσουν σταθερά καρβοκατιόντα (**τριτοταγείς αλκοόλες**). Οι **δευτεροταγείς αλκοόλες** υφίστανται μηχανισμό **S_N1** πιο αργά, ενώ οι πρωτοταγείς καθόλου.



Σε **υψηλότερες θερμοκρασίες** επικρατούν προϊόντα απόσπασης **E1**.

Αντιδράσεις πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών με SOCl_2 ή PBr_3

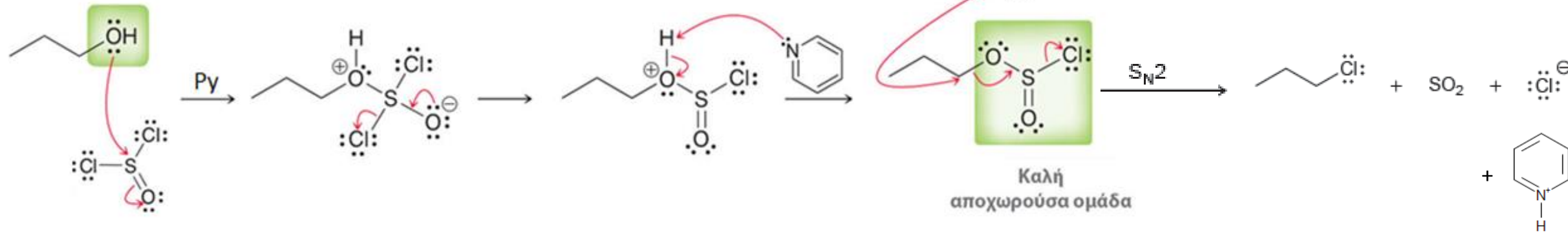


- Εφαρμογή στη σύνθεση χλωροαλκανίων από SOCl_2 και βρωμοαλκανίων από PBr_3 .

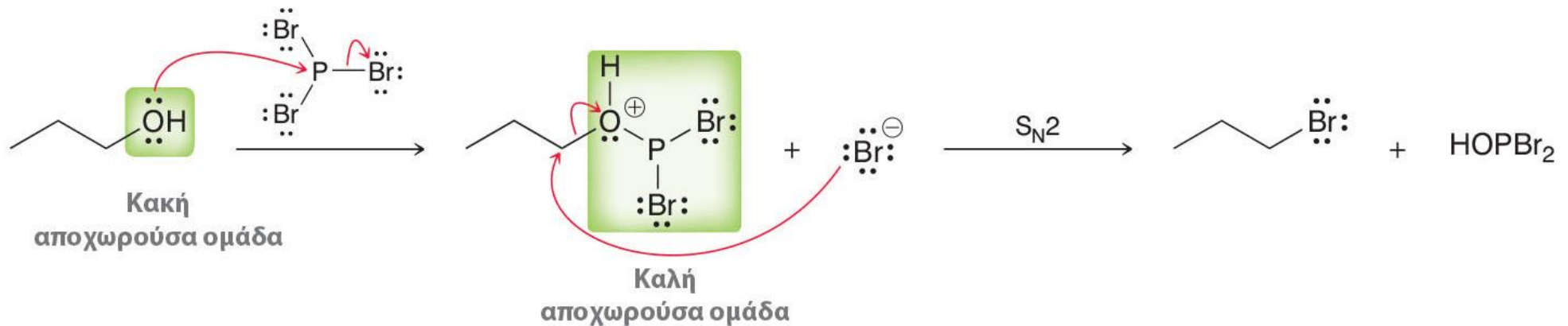
Μηχανισμοί αντιδράσεων πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών με SOCl_2 ή PBr_3

➤ Με SOCl_2

Κακή αποχωρούσα ομάδα

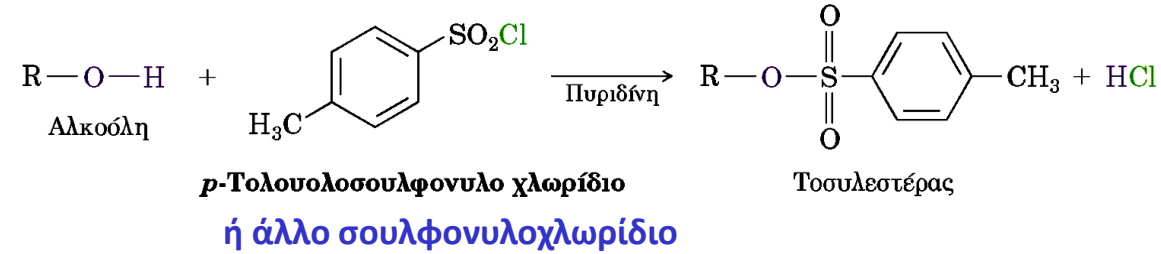


➤ Με PBr_3

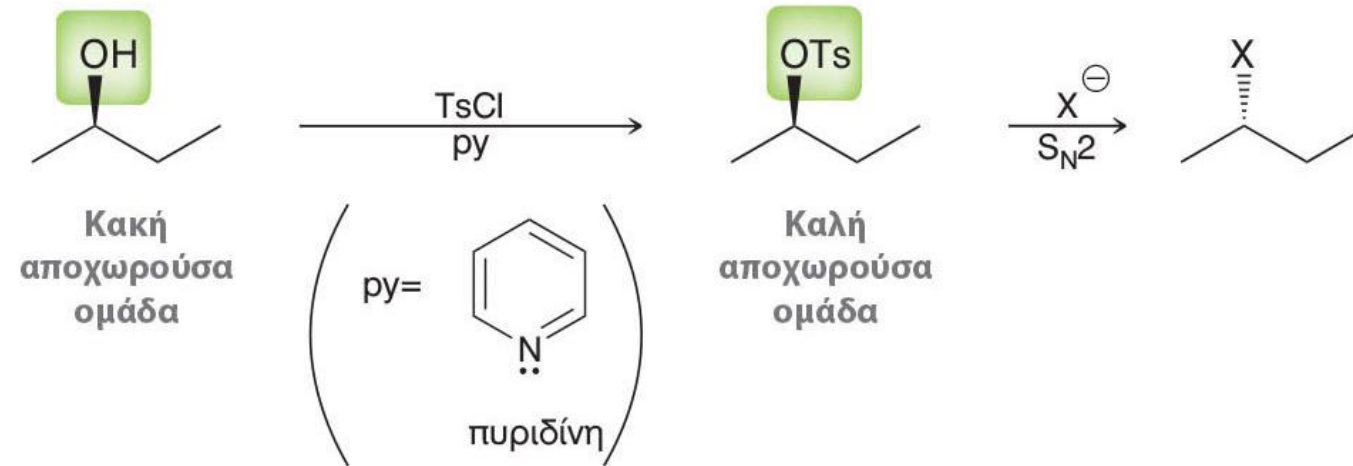


Αλογονοαλκάνια από ανόργανους εστέρες αλκοολών

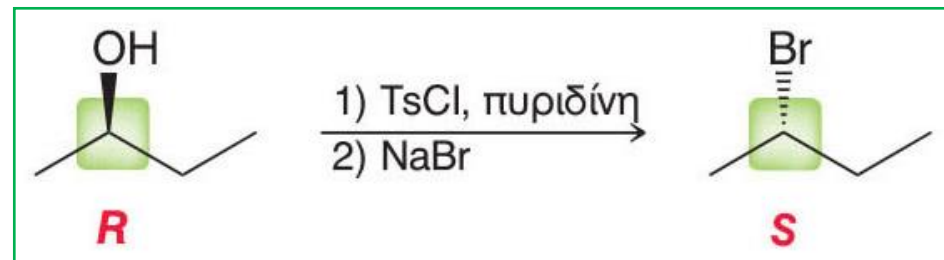
- Σουλφονικοί αλκυλεστέρες



Η υποκατάσταση των σουλφονικών ομάδων με αλογονούχα ιόντα (Cl^- , Br^- , I^-) δίνει εύκολα τα αντίστοιχα αλογονοαλκάνια.

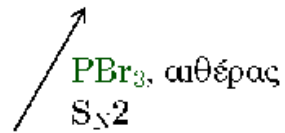
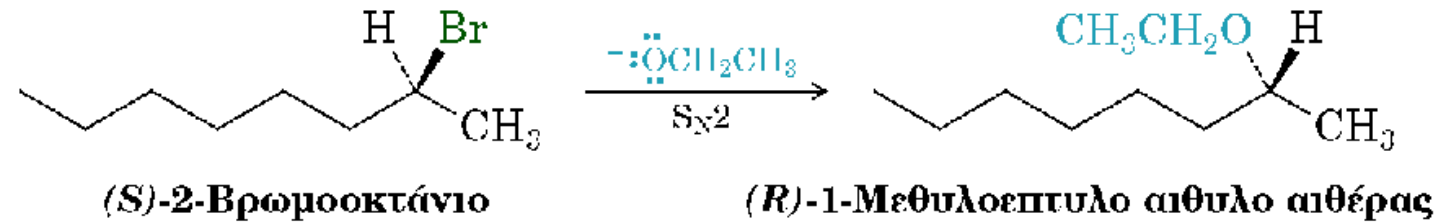


Μηχανισμός $\text{S}_{\text{N}}2$

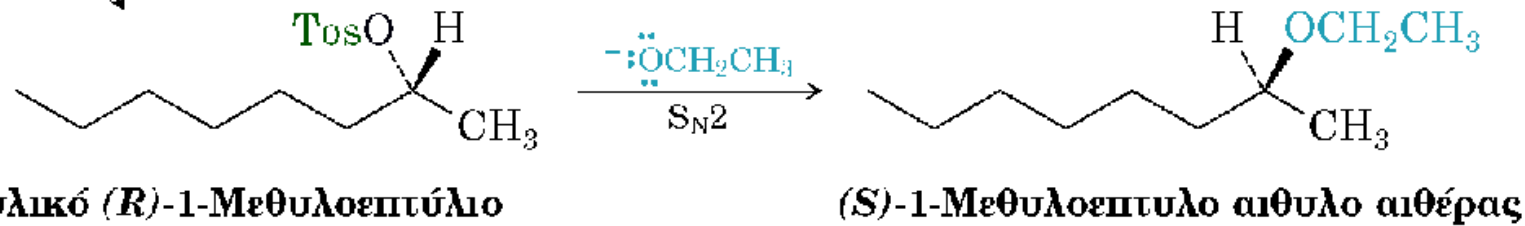
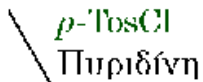
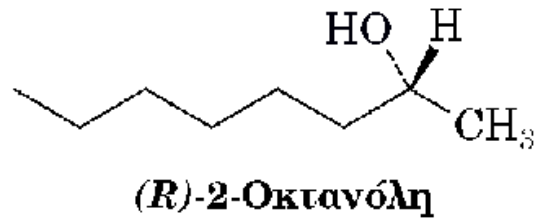


Η απεικόνιση του χειρόμορφου κέντρου διατηρείται κατά τον σχηματισμό του τοσυλεστέρα, όμως αναστρέφεται κατά τη διαδικασία $\text{S}_{\text{N}}2$

Στεreoχημικές επιπτώσεις των αντιδράσεων S_N2 των αλκοολών



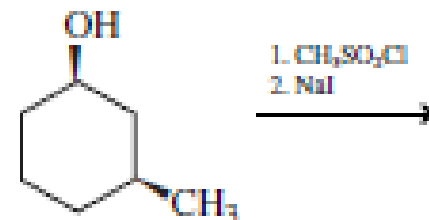
- Διπλή αναστροφή κατά Walden.
- Το προϊόν διατηρεί την ίδια απόλυτη στεreoχημεία με την αρχική αλκοόλη



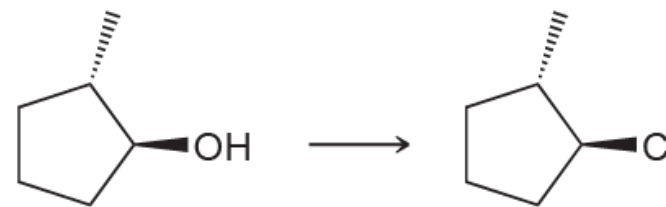
- Διάσπαση μόνο του δεσμού O-H (ο δεσμός C-O παραμένει άθικτος) κατά τον σχηματισμό του τοσυλεστέρα
- Μέσω του S_N2 μηχανισμού παρατηρείται μία μόνο αναστροφή

Ασκήσεις

10] (α) Ποιο είναι το προϊόν της αντίδρασης του σχήματος;



(β) Πως μπορεί να γίνει η μετατροπή του σχήματος;

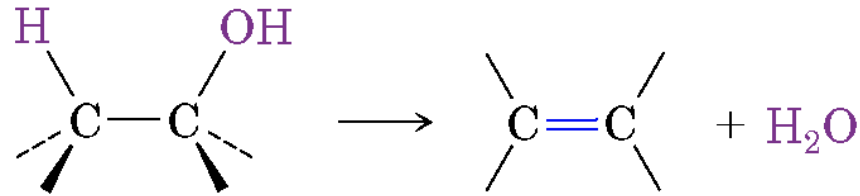


11] Γράψτε αντιδραστήρια με τα οποία θα μπορούσατε να παρασκευάσετε τα ακόλουθα αλογονοαλκάνια από τις αντίστοιχες αλκοόλες.



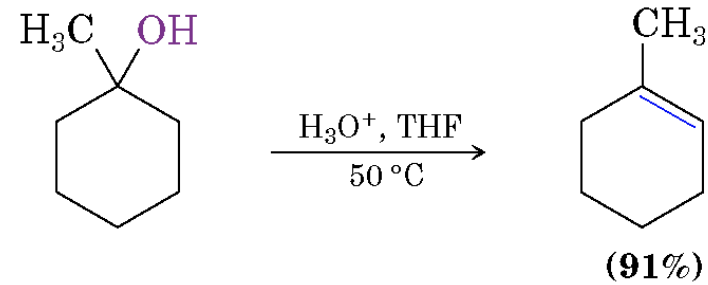
Αφυδατώσεις αλκοολών προς αλκένια

Μηχανισμός E1

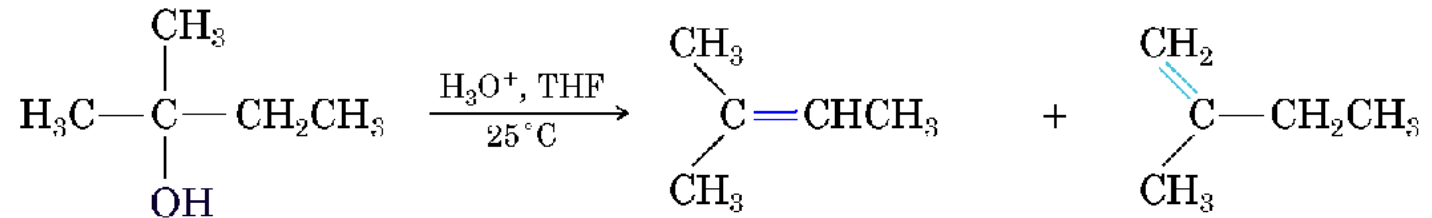


- **Καταλύονται από οξέα**

Αντί των «πυρηνόφιλων» οξέων HCl, HBr και HI προτιμώνται τα «μη πυρηνόφιλα» οξέα, όπως H₃PO₄ ή H₂SO₄ (οι συζυγείς βάσεις τους είναι φτωχά πυρηνόφιλα).



- **Ακολουθούν τον κανόνα του Saytzeff**



2-Μεθυλο-2-βουτανόλη

2-Μεθυλο-2-βουτένιο
(τριυποκατεστημένο)

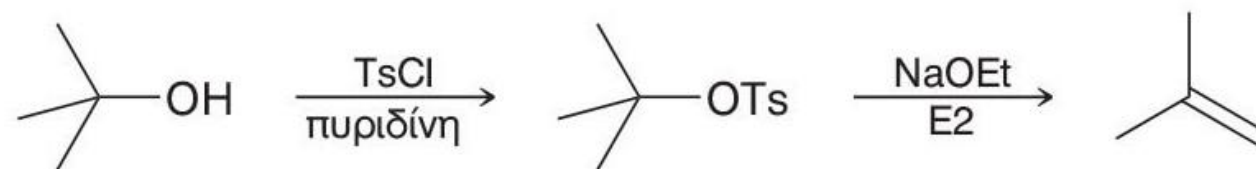
2-Μεθυλο-1-βουτένιο
(διυποκατεστημένο)

Κύριο προϊόν

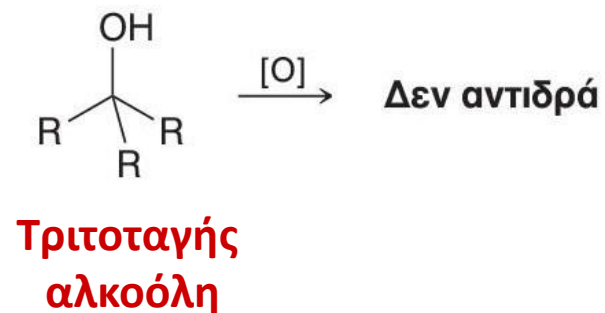
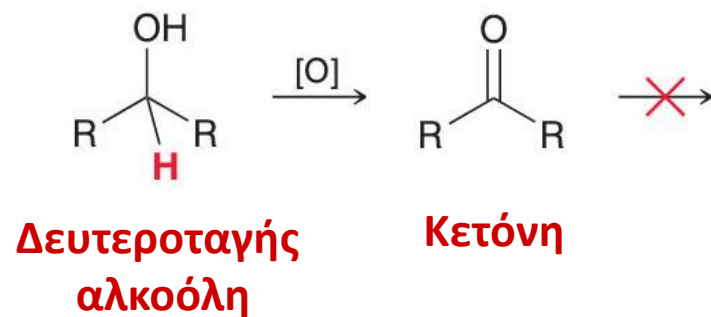
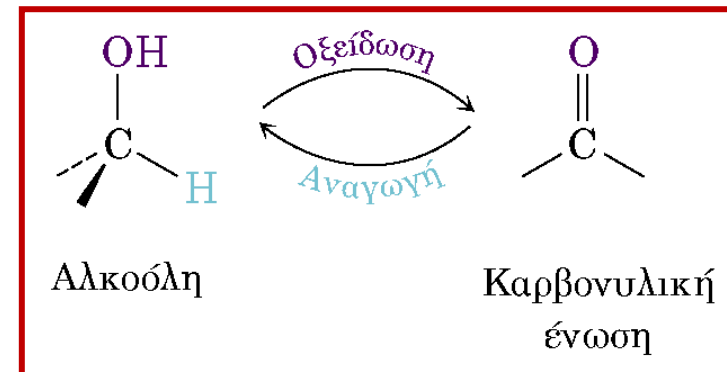
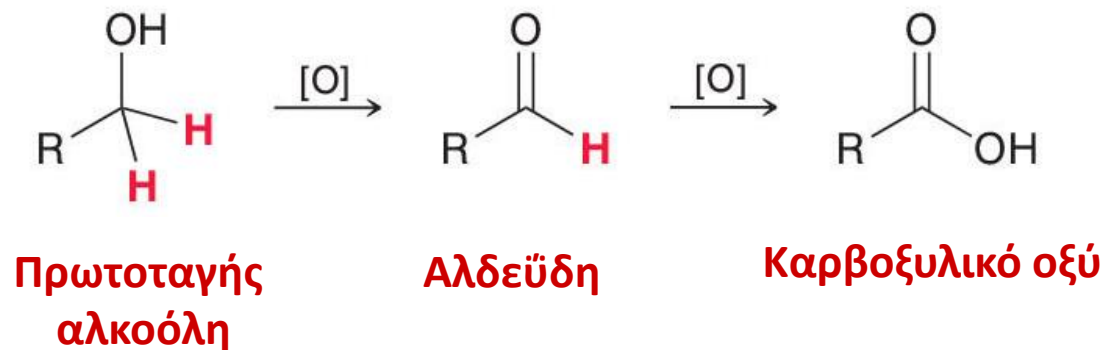
Δευτερεύον προϊόν

Αφυδατώσεις αλκοολών σε βασικό περιβάλλον μέσω των τοσυλεστέρων τους

Μηχανισμός E2



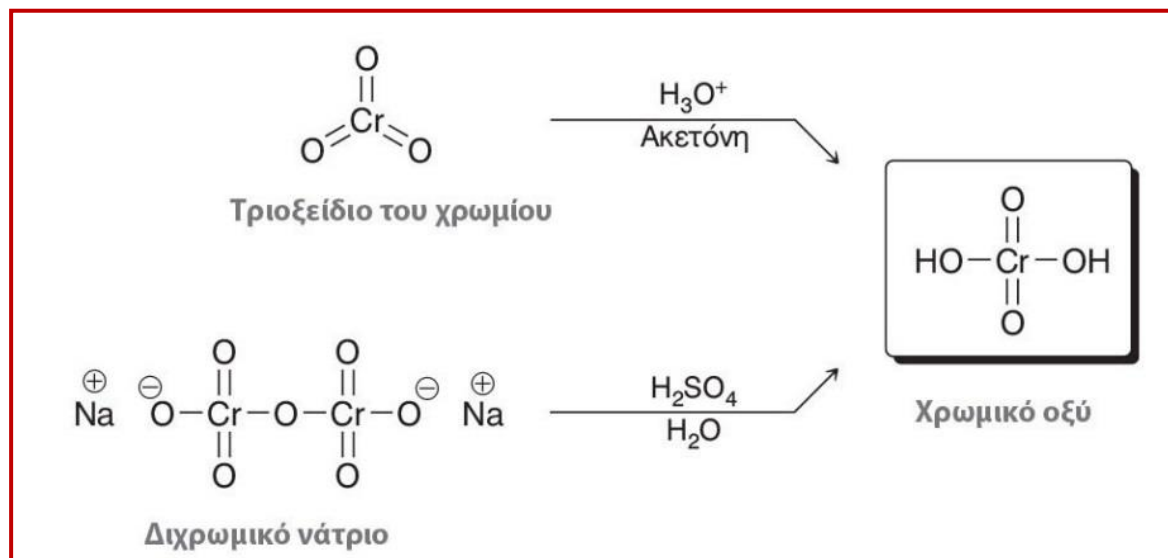
Οξείδωση των αλκοολών



Οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών

- Οξείδωση προς οξέα

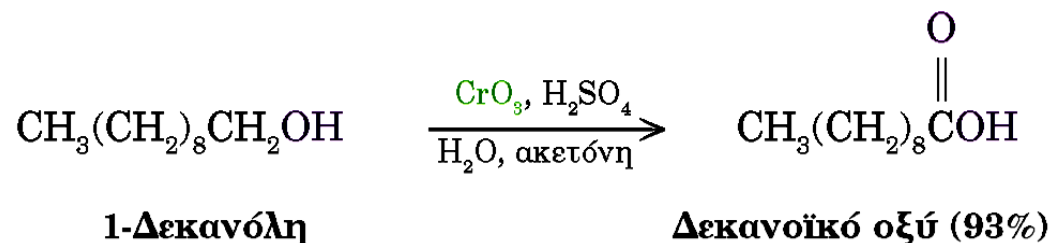
Συνήθη οξειδωτικά:



Οξειδωτικό:

Αντιδραστήριο Jones

(CrO_3 σε υδατικό διάλυμα H_2SO_4)

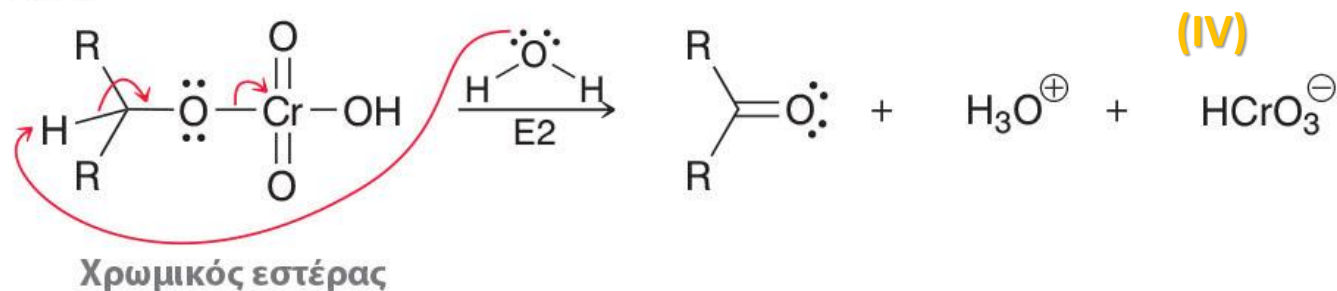


Μηχανισμός οξείδωσης αλκοόλης με χρωμικό οξύ

ΣΤΑΔΙΟ 1

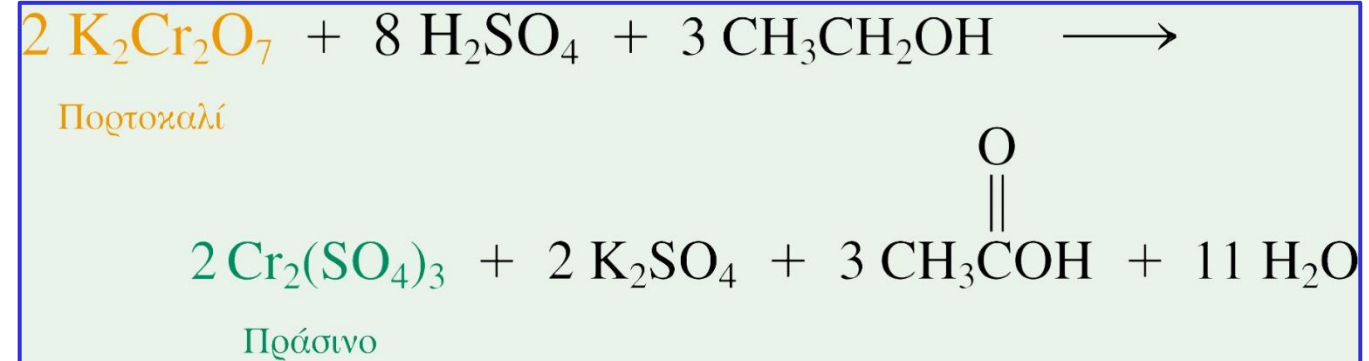


ΣΤΑΔΙΟ 2



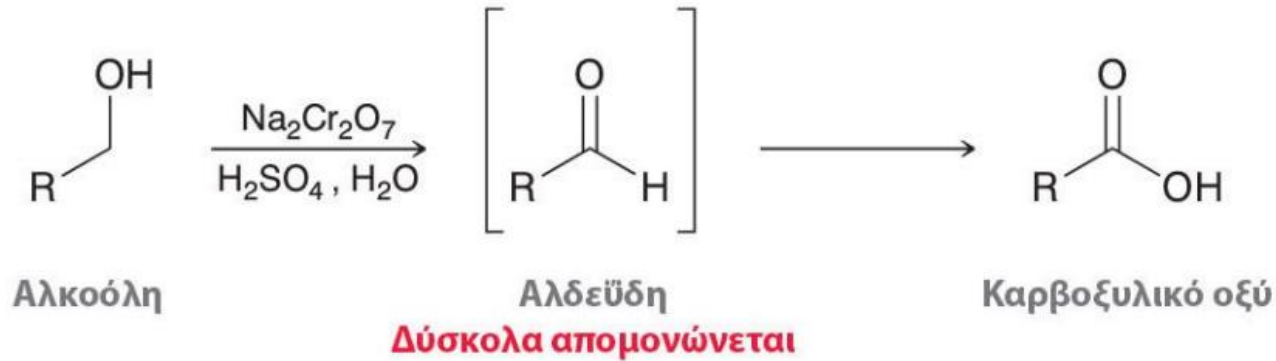
Το αντιδραστήριο Cr(IV) που σχηματίζεται υφίσταται μια αντίδραση οξειδοαναγωγής με τον εαυτό του προς Cr(III) και Cr(V). Το τελευταίο μπορεί να λειτουργήσει και ως ανεξάρτητο οξειδωτικό μέσο. Τελικά, όλο το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III).

Οξείδωση της αιθανόλης: Αλκοτέστ

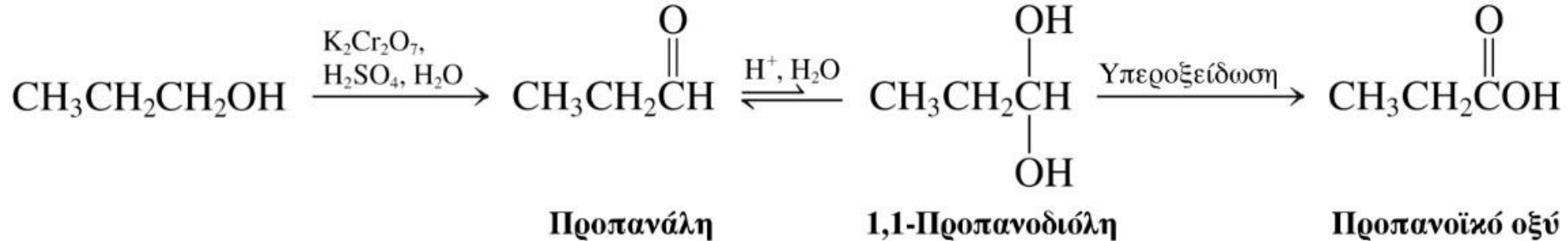


Οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών προς αλδεΐδες

- Η οξείδωση με διχρωμικό οξύ δίνει καρβοξυλικό οξύ



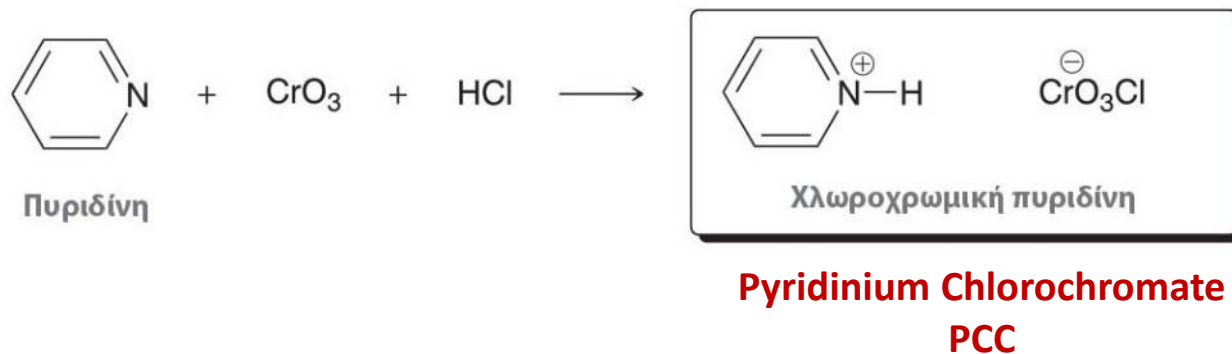
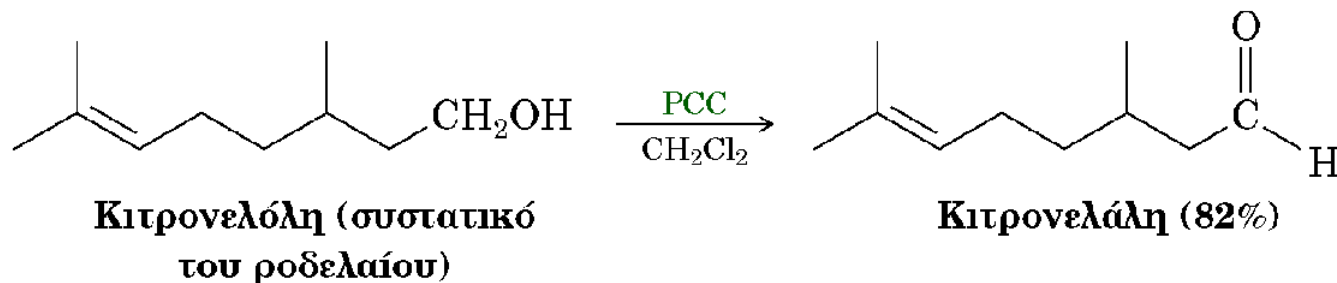
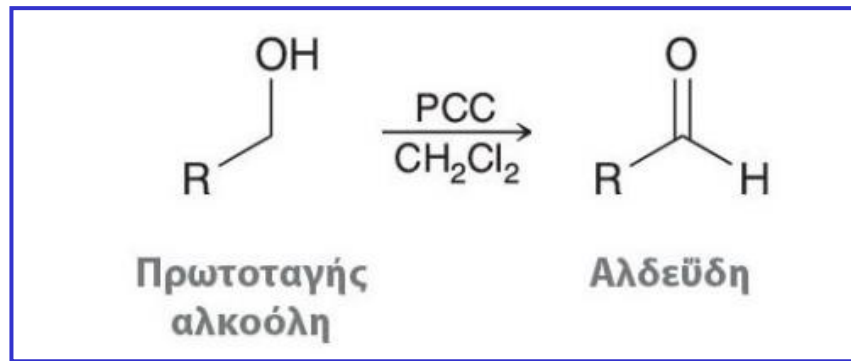
Μηχανισμός



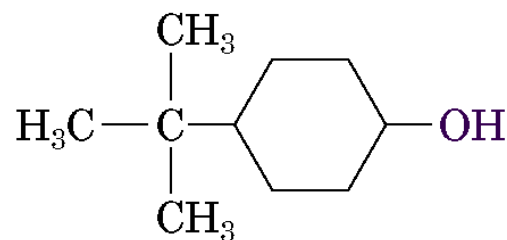
- Για την απομόνωση της αλδεΐδης, η οξείδωση πρέπει να γίνει απουσία νερού

Οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών προς αλδεΐδες

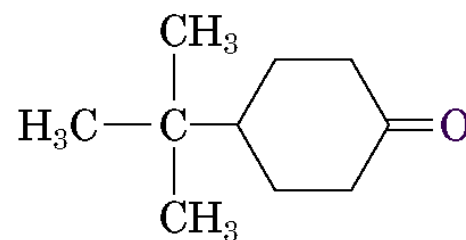
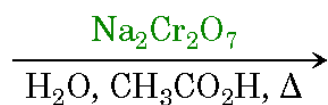
- Οξείδωση με **PCC**:
Απομόνωση της αλδεΐδας



Οξείδωση δευτεροταγών αλκοολών

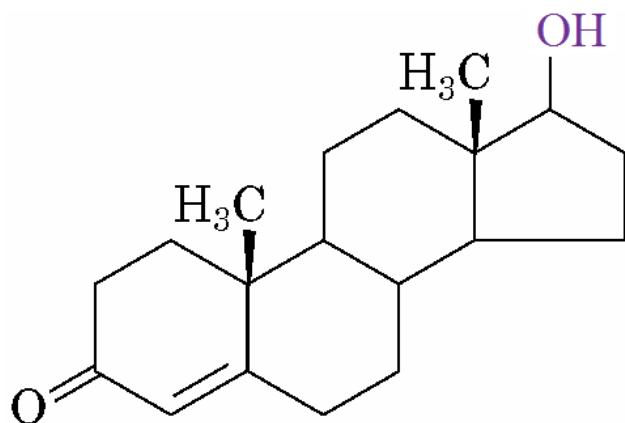


4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόλη

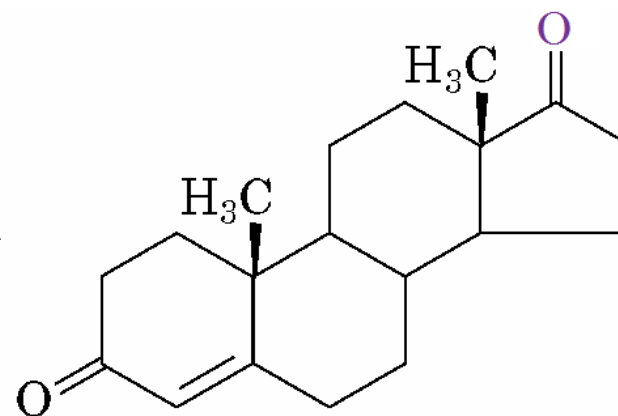
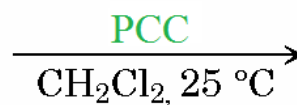


4-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόνη (91%)

Οι συνθήκες οξείδωσης με PCC χρησιμοποιούνται επίσης συχνά με τις δευτεροταγείς αλκοόλες, επειδή οι σχετικά μη όξινες συνθήκες ελαχιστοποιούν παράπλευρες αντιδράσεις (σχηματισμός καρβοκατιόντος)



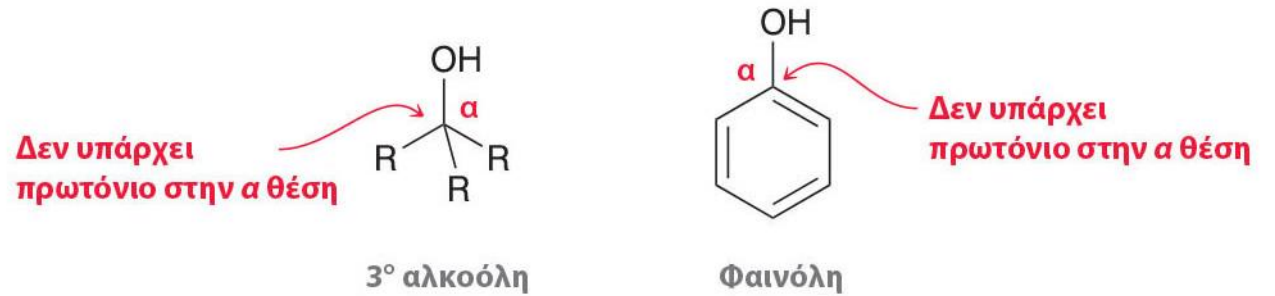
Τεστοστερόνη



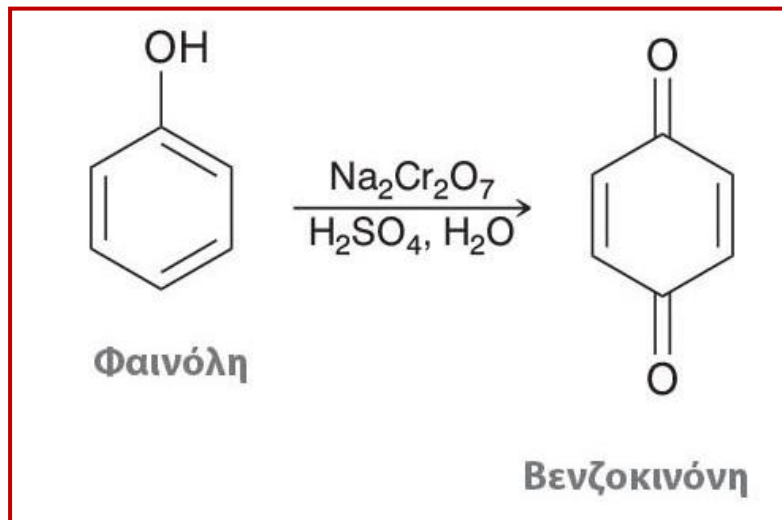
4-Ανδροστενο-3,17-διόνη

Οξείδωση φαινολών

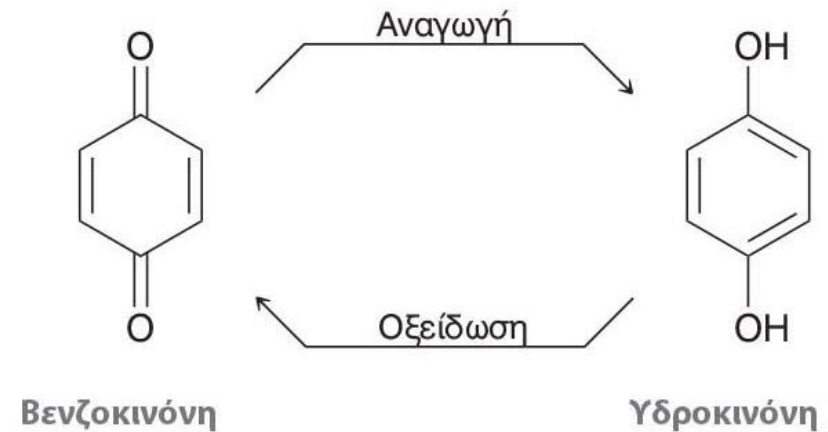
Παρά το γεγονός ότι δεν διαθέτει α -H, η φαινόλη οξειδώνεται προς βενζοκινόνη



Οξείδωση φαινόλης

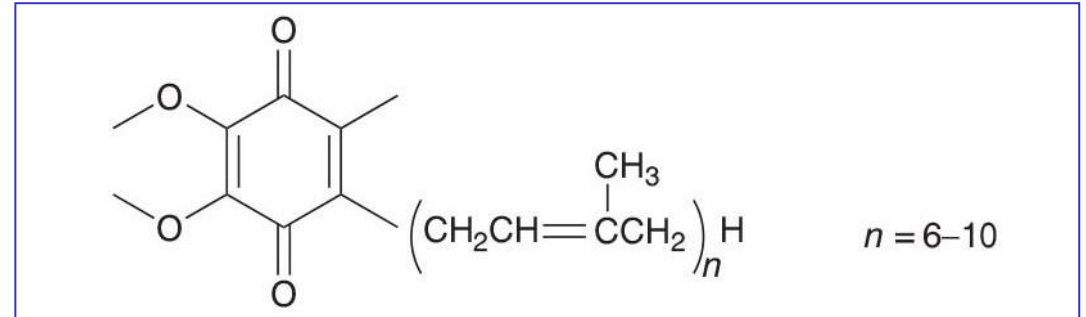


- Οι κινόνες ανάγονται αντιστρεπτά προς υδροκινόνες



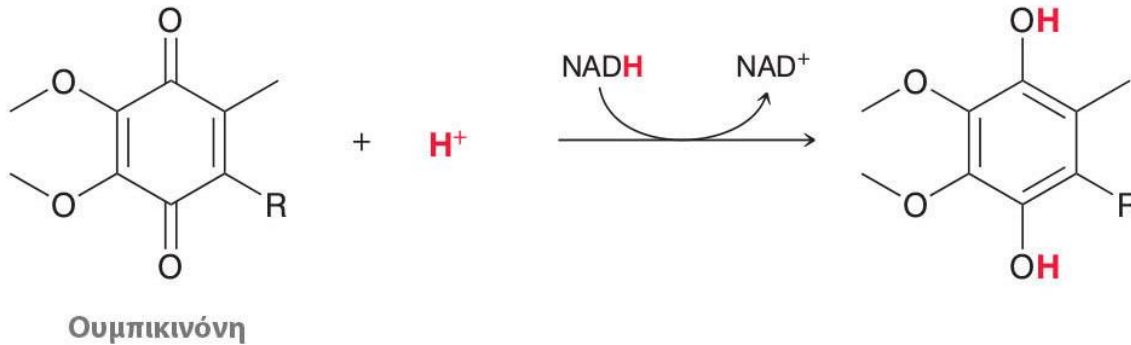
Κυτταρική αναπνοή

Μετατροπή του οξυγόνου σε νερό μέσω της οξειδοαναγωγής των ουμπικινονών

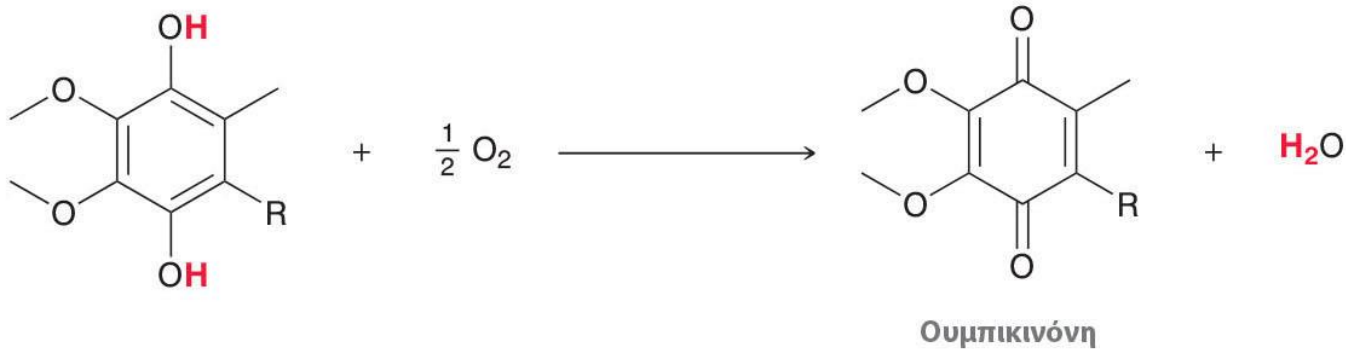


Ουμπικινόνες

Στάδιο 1:



Στάδιο 2:

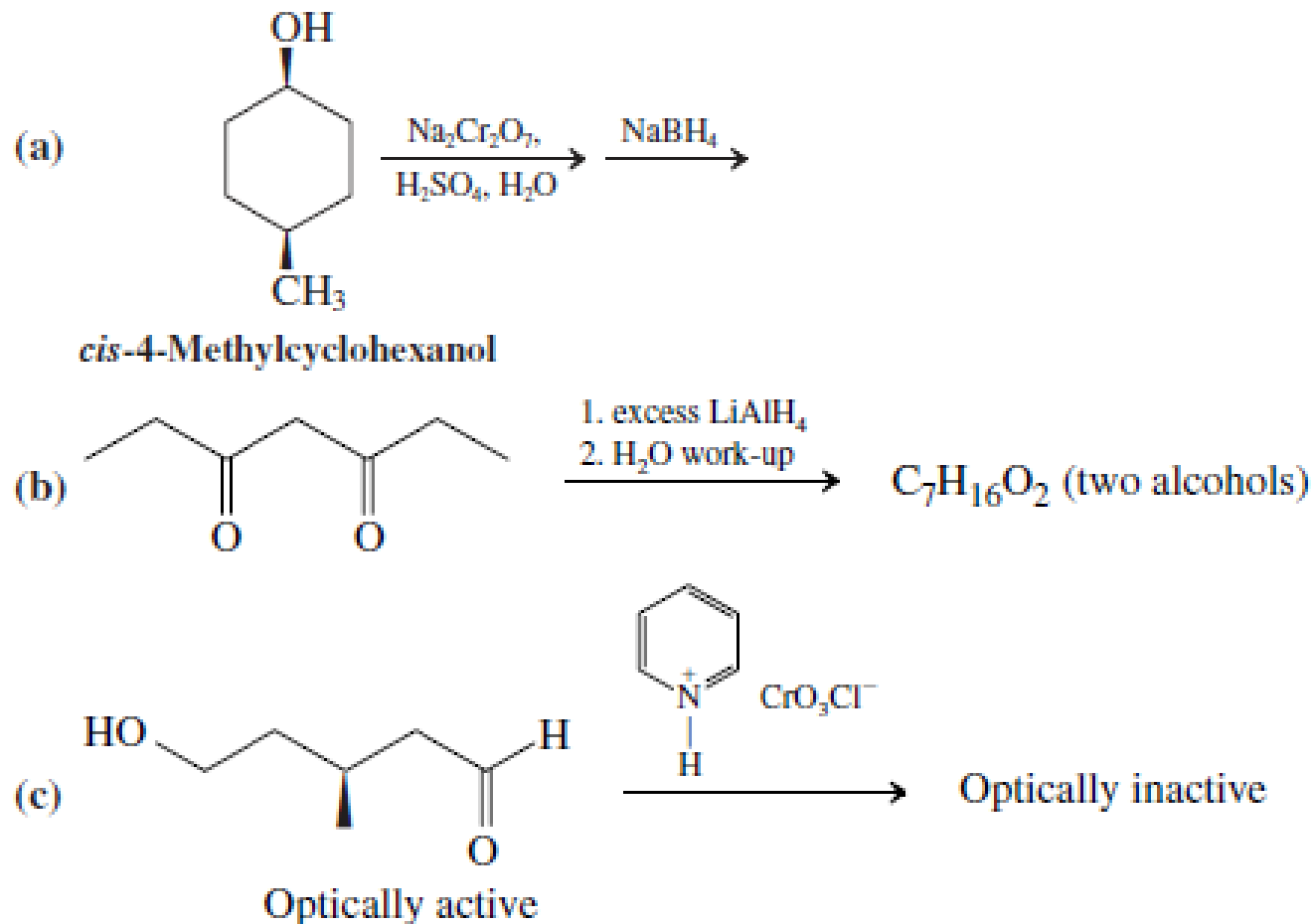


Συνολική
αντίδραση:

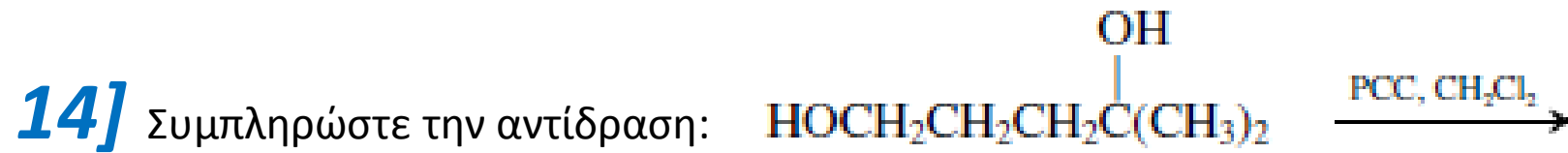
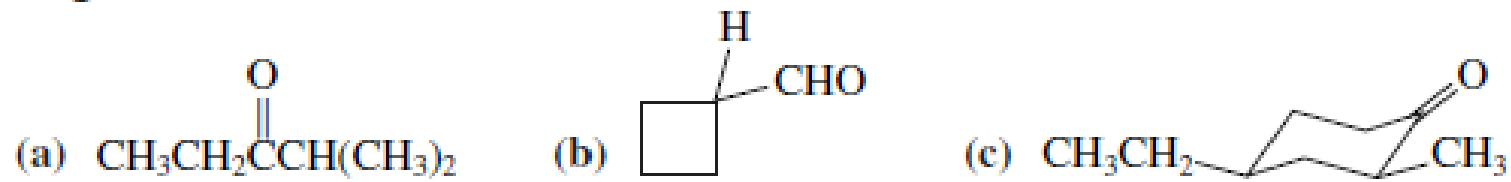


Ασκήσεις

12] Σχεδιάστε το προϊόν (ή τα προϊόντα) καθεμιάς από τις ακόλουθες αντιδράσεις. Τι μπορείτε να πείτε για τη στεreoχημεία τους;



13] Σχεδιάστε μία σύνθεση για καθεμία από τις ακόλουθες καρβονυλικές ενώσεις από τις αντίστοιχες αλκοόλες



15] Γράψτε τις δομές του προϊόντος που περιμένετε από την αντίδραση της 4-μεθυλο-1-πεντανόλης με πυκνό υδατικό διάλυμα HI. (μηχανισμός;)

16] Γράψτε τις δομές των προϊόντων που περιμένετε από την αντίδραση 1-μεθυλοκυκλοεξανόλης με (α) πυκνό HCl και (β) πυκνό H₂SO₄. (μηχανισμοί;)