

Reakcje alkoholi, eterów, epoksydów, amin i tioli



KATEDRA
CHEMII

dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

Alkohole, etery, epoksydy, aminy i tiole

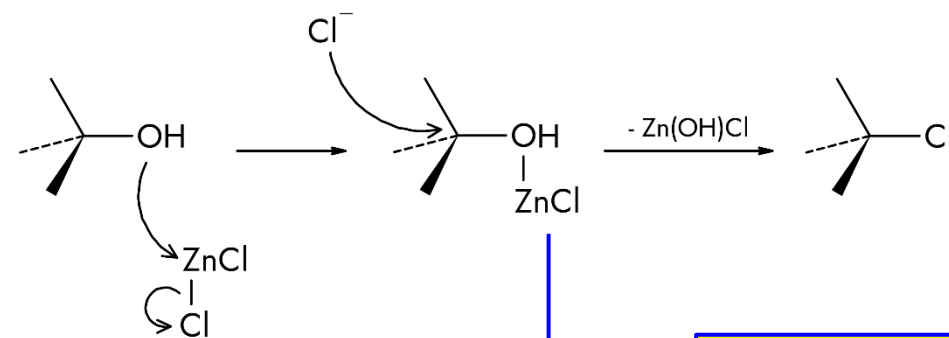
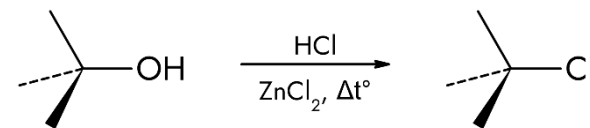
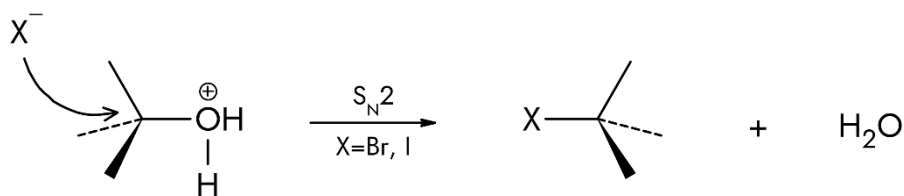
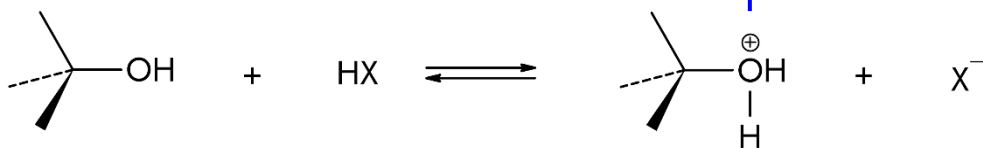
grupa odchodząca wymagająca aktywacji						
grupa najłatwiej odchodząca		grupa najtrudniej odchodząca				
związek (grupa odchodząca)	R-X	R-SH	R-OH	R-OR	Epoksyd -O-	R-NH ₂
zasadowość gr. odchodzącej						
pK _a sprzężonego kwasu:	HX, -10 do 3,2	H ₂ S, 7,0	H ₂ O, ok. 15	ROH, ok. 15	ROH, ok. 15	NH ₃ , 34
najmocniejszy kwas		naj słabszy kwas				

Reakcja S_N w alkoholach – synteza halogenków alkilowych

Odczynnik	Alkohol
HBr/H ₂ SO ₄	1°, 2°, 3°
HI*	
HCl	3°
HCl/ZnCl ₂	
PBr ₃ /pirydyna	1°, 2°
PCl ₃ /pirydyna	
SOCl ₂ /pirydyna	
*w niektórych przypadkach	

Reakcja z HX, alkoholach 1°

aktywacja
przez protonowanie

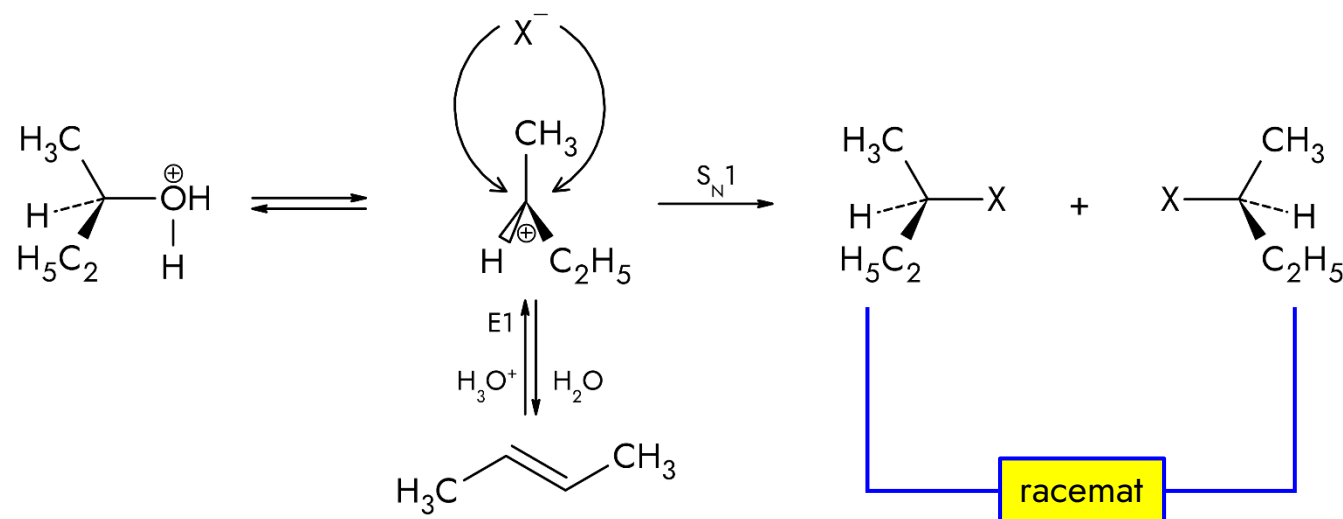


aktywacja
kwasem Lewisa

Reakcja S_N w alkoholach – synteza halogenków alkilowych

Reakcja z HX, alkoholach 2° i 3°

możliwe przegrupowanie karbokationu,
korzystniejsze energetycznie



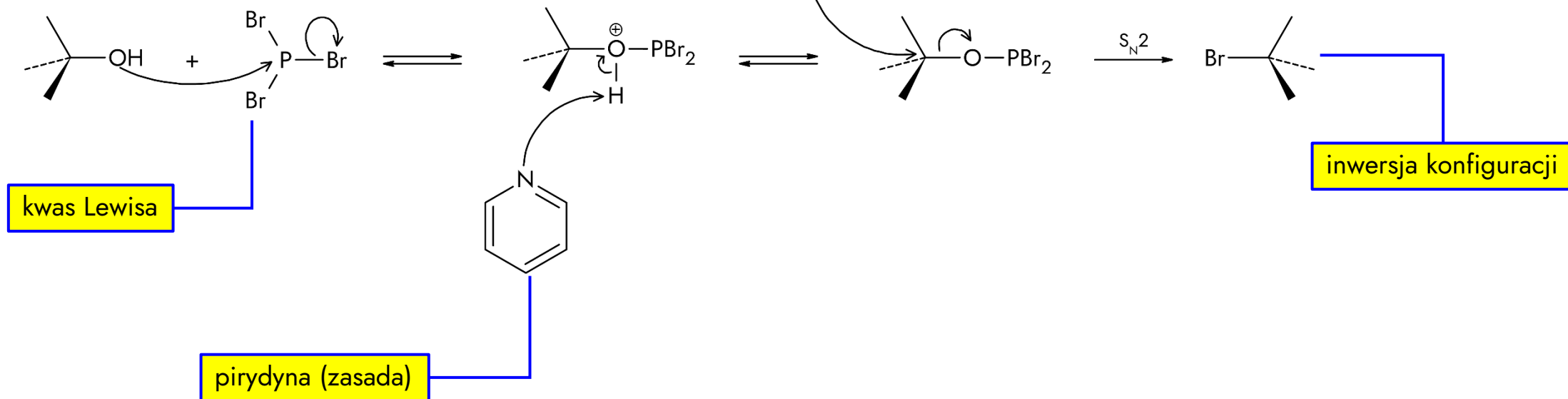
racemat

Ograniczenia metody z HX:

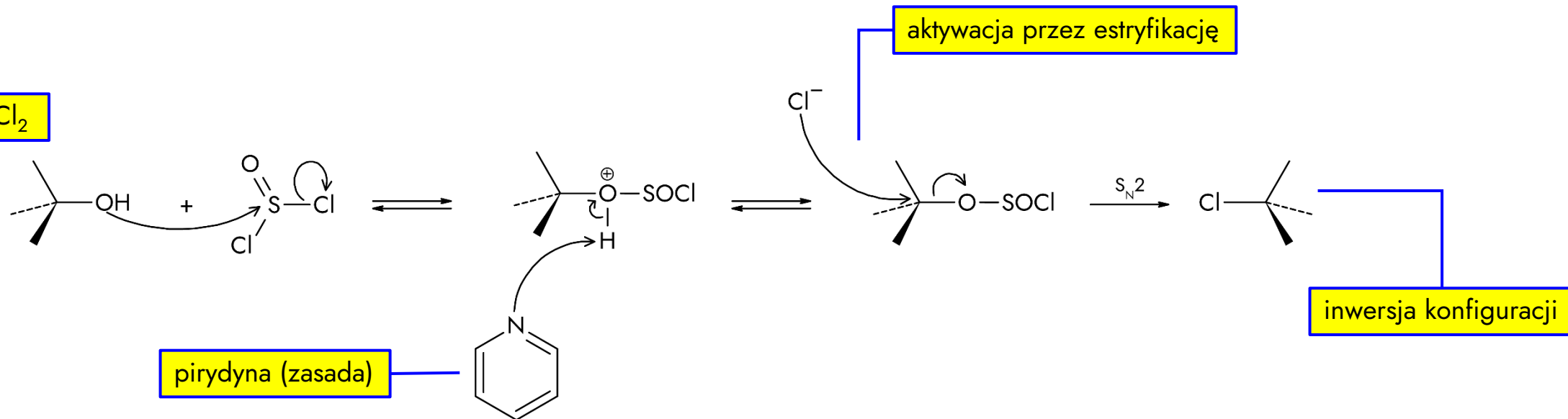
1. Większość alkoholi bardzo źle reaguje z HI (bardzo mocny kwas)
2. Mała wydajność reakcji alkoholi 1° i 2° z HCl
3. Konkurencyjne powstawanie alkenu przez eliminację H₂O
4. Przegrupowanie karbokationu 2° lub 3°

Reakcja S_N w alkoholach – synteza halogenków alkilowych

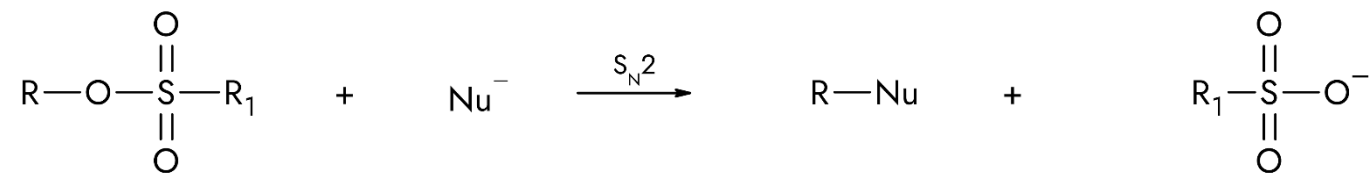
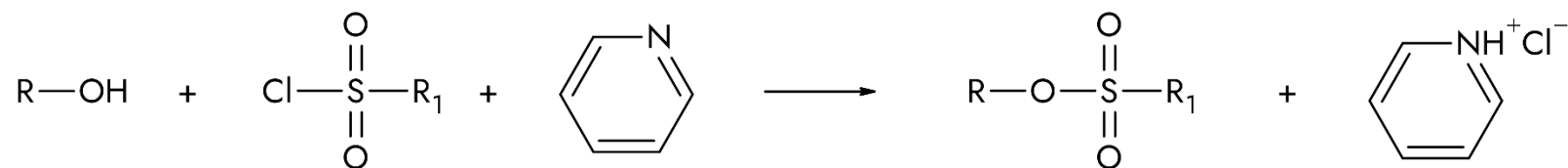
Reakcja z PBr₃

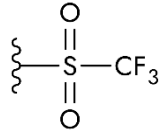
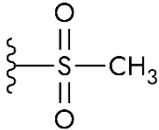
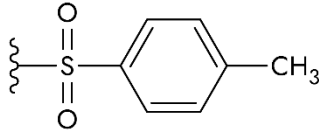


Reakcja z SOCl₂

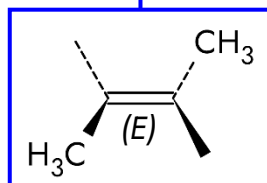
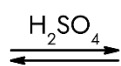
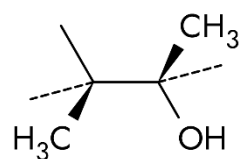
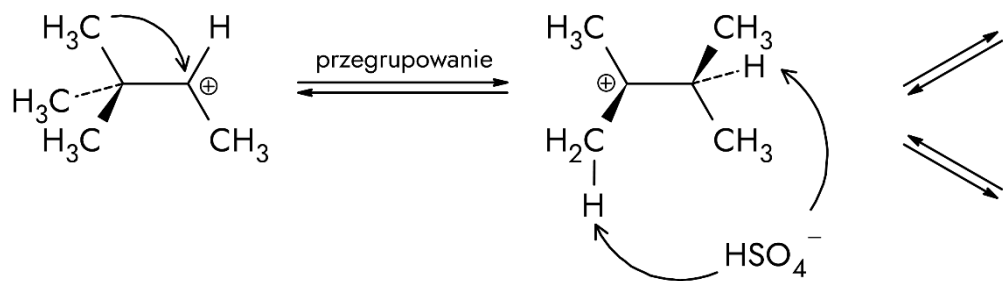
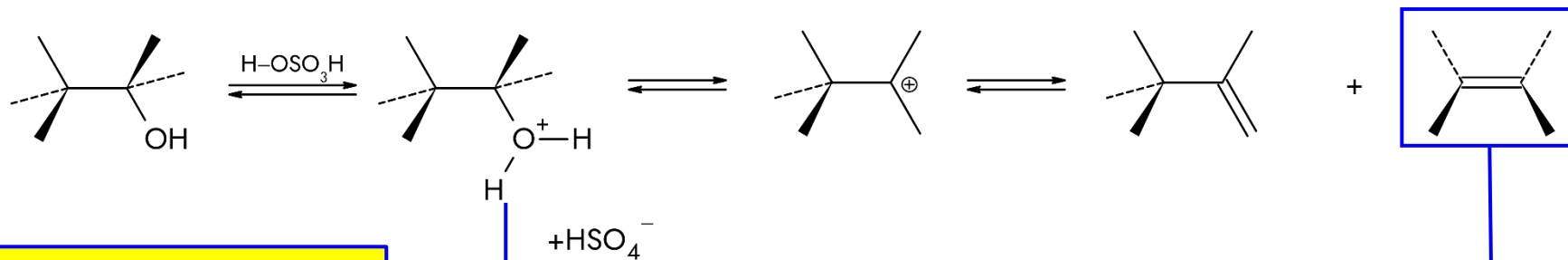
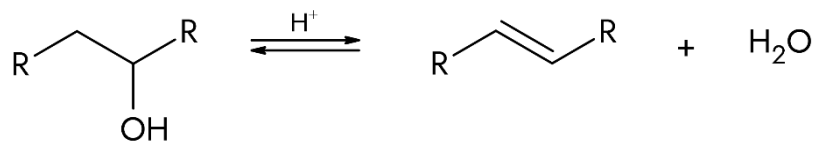


Reakcja S_N w estrach sulfonowych alkoholi 1° i 2°

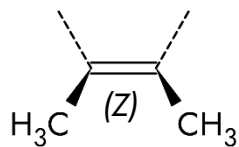


R1			
skrót literowy R ₁ -SO ₂ ⁻	Tf	Ms	Ts
podatność estru na podstawienie (zdolność R ₁ -SO ₃ ⁻ do odejścia)			
zasadowość grupy odchodzącej			
moc sprzężonego kwasu			

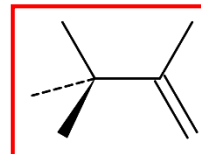
Odwadnianie alkoholi 2° i 3° przez działanie kwasem (eliminacja E1)



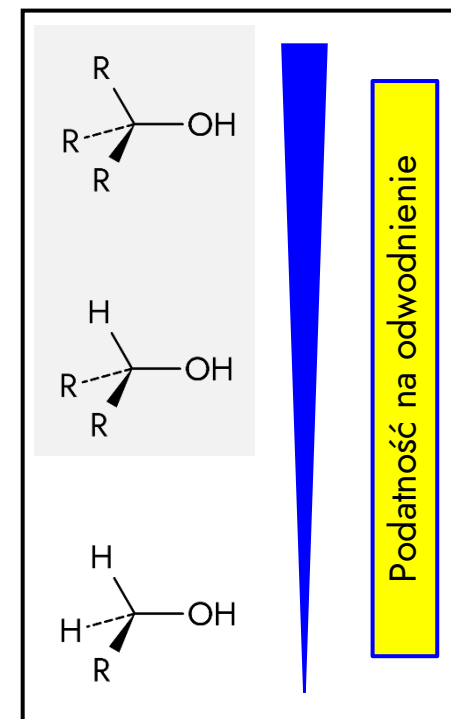
+



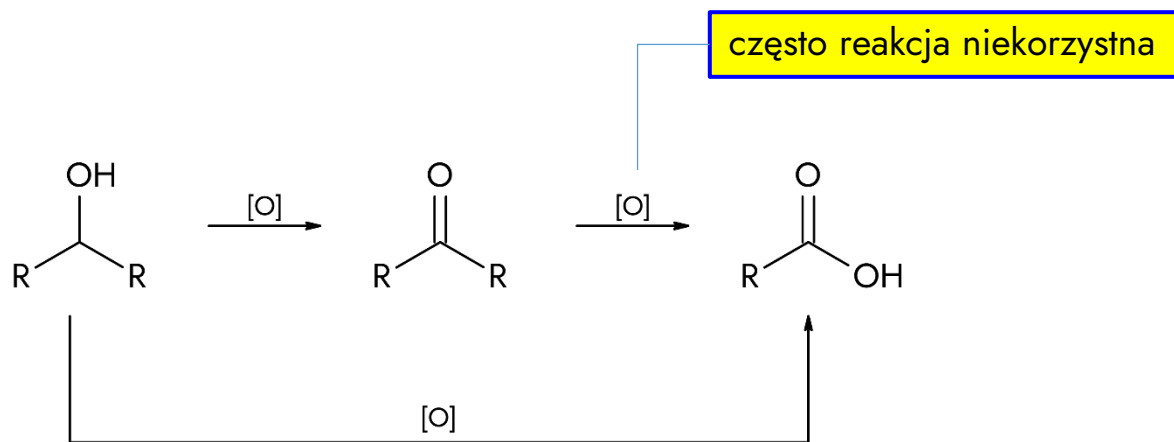
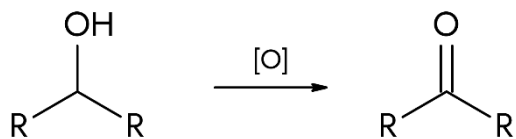
+



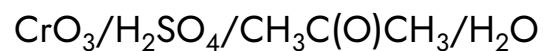
praktycznie nie powstaje



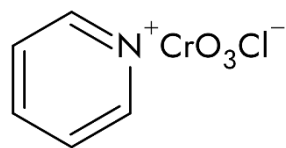
Utlennianie alkoholi



Alkohol	Produkt utlenienia	Reagent
2°	keton	odczynnik Jonesa odczynnik Coreya
1°	aldehyd	odczynnik Dessa-Martina odczynnik Swerna odczynnik Coreya
1°	aldehyd	KMnO ₄ odczynnik Jonesa

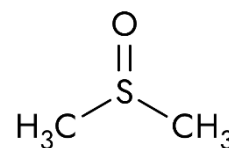


odczynnik Jonesa

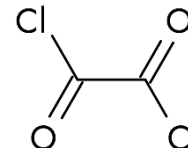


chlorochromian(VI) pirydyny
(PCC)

odczynnik Coreya

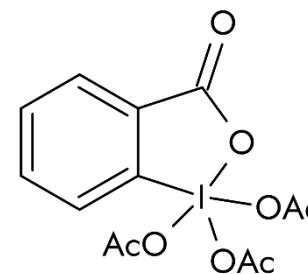


DMSO



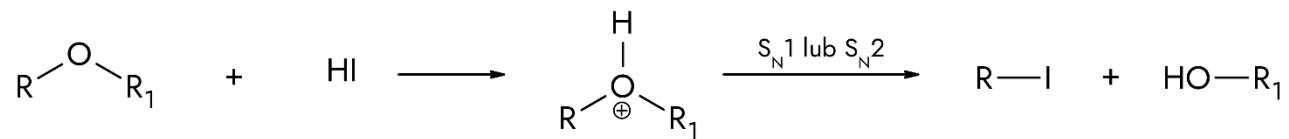
chlorek oksalilu

odczynnik Swerna

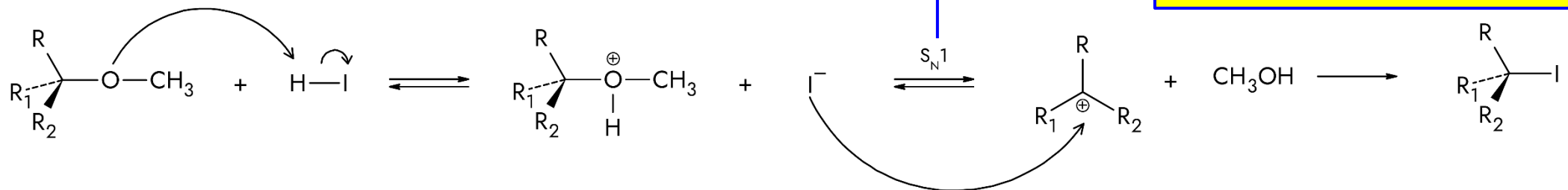


odczynnik Dessa-Martina

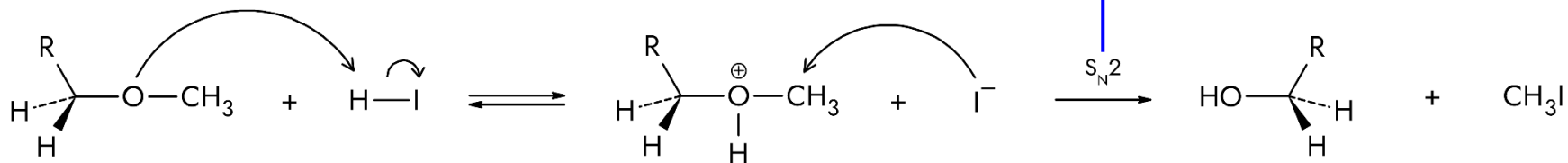
Substytucja nukleofilowa w eterach



aktywacja przez protonowanie

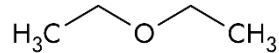


kiedy może powstać trwały karbokation (np. 3°, allylowy, benzyłowy)



kiedy niskorzędowy (niezatłoczony) szkielet węglowy, S_N2 na niżej rzędowym at. C

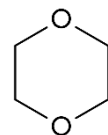
rozpuszczalniki



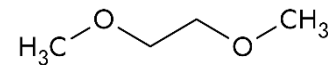
„eter”



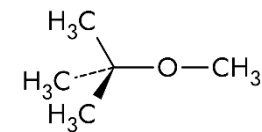
THF



1,4-dioksan

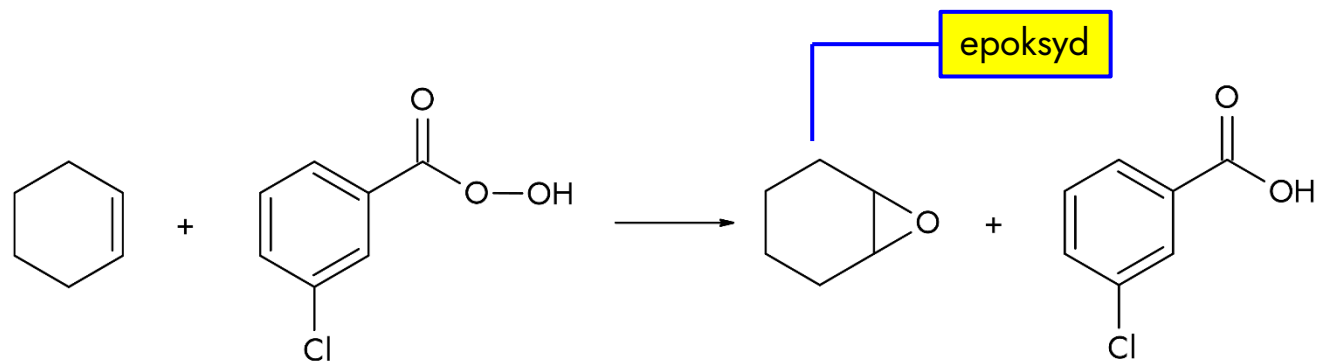


DME



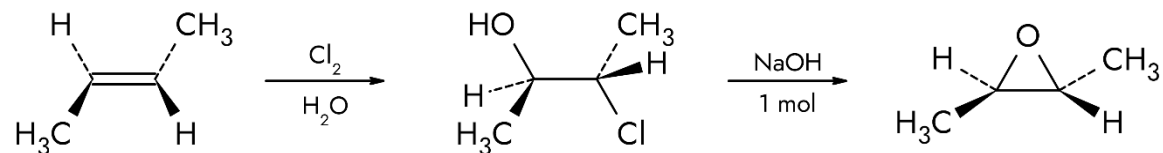
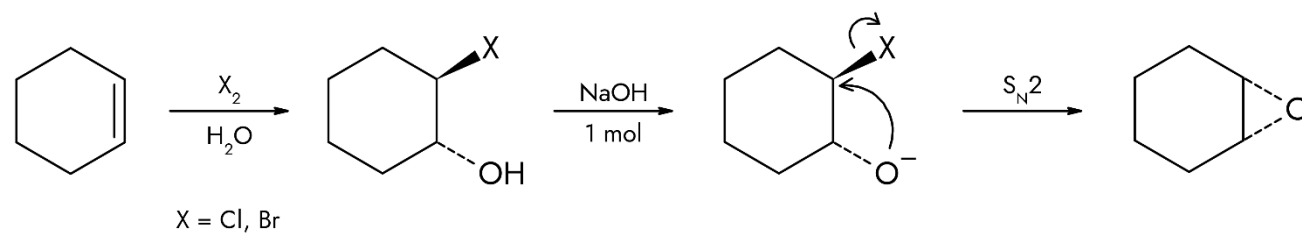
TBME

Epoksydy - otrzymywanie

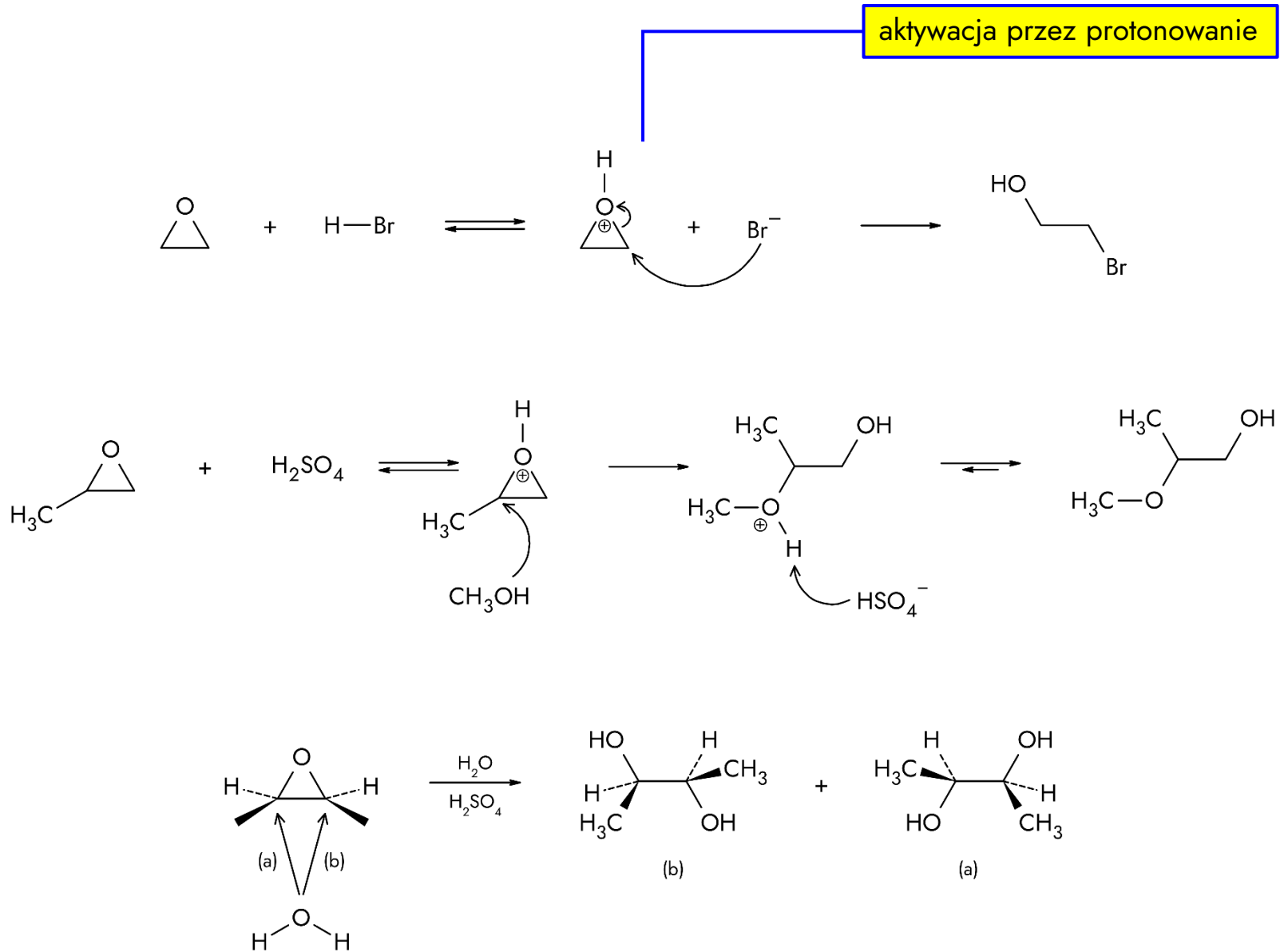


meta-chloroperbenzoic acid (MCPBA)
kwas 3-chloronadbenzoesowy

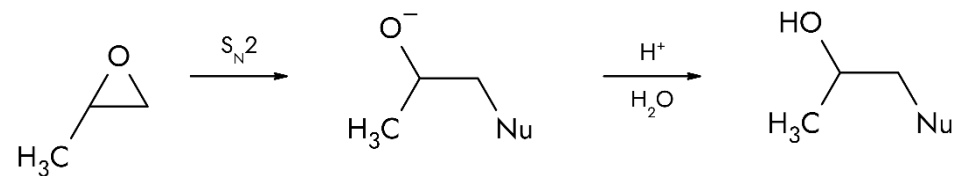
nadkwas można generować in situ stosując:
 $R\text{-COOH}/H_2O_2$



Substytucja nukleofilowa w epoksydach, w warunkach kwasowych

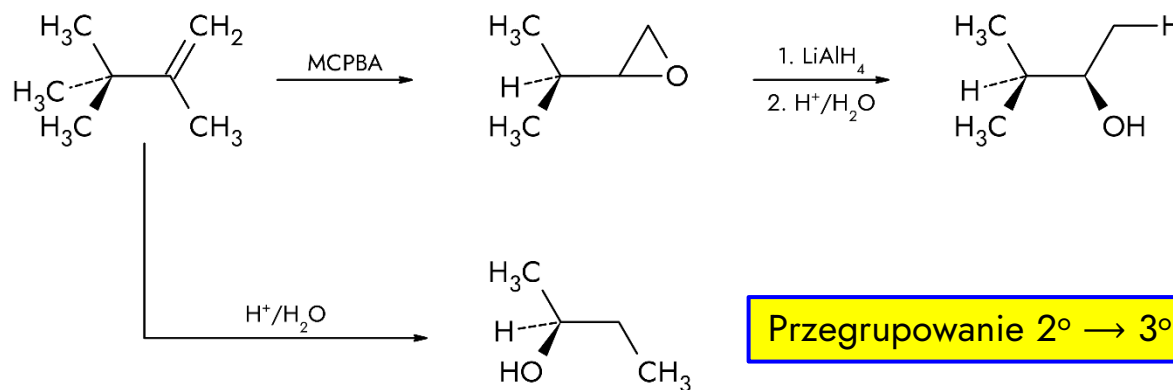


Substytucja nukleofilowa w epoksydach w warunkach zasadowych lub obojętnych



Nu przy niższym rzędowym atomie C

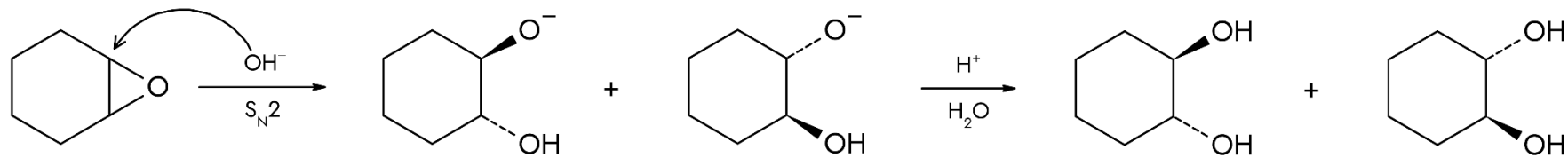
Nu:	RO ⁻	CN ⁻	N ₃ ⁻	RC≡C ⁻	H ⁻ (LiAlH ₄)	RNH ₂
Produkt	<chem>OC(C)OR</chem>	<chem>OC(C)CN</chem>	<chem>OC(C)N=[N+]=[N-]</chem>	<chem>OC(C)CC#CC(R)</chem>	<chem>OC(C)C</chem>	<chem>OC(C)CNHR</chem>



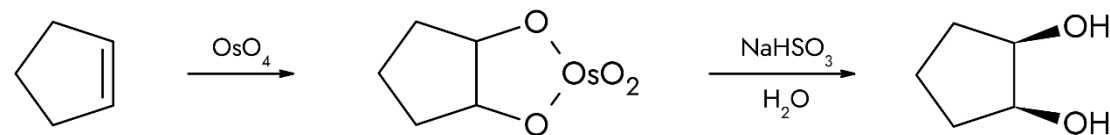
Nu=H⁻
dobry sposób na syntezę alkoholi
bez obawy przed przegrupowaniem
karbokationu

Przegrupowanie 2° → 3°

Cis- i trans-1,2-diole (diole wicynalne)



trans-1,2-diole (trans-diole wicynalne)



cis-1,2-diole (cis-diol wicynalny)

