

# Reakcje alkoholi, eterów, epoksydów, amin i tioli



KATEDRA  
CHEMII

dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych

Akademia Tarnowska

mail: [p\\_niemiec@atar.edu.pl](mailto:p_niemiec@atar.edu.pl)

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

# Alkohole, etery, epoksydy, aminy i tiole

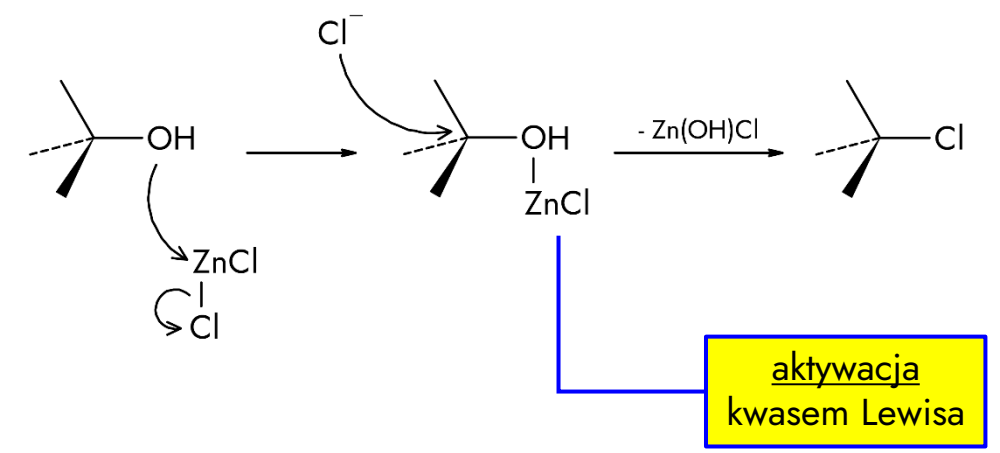
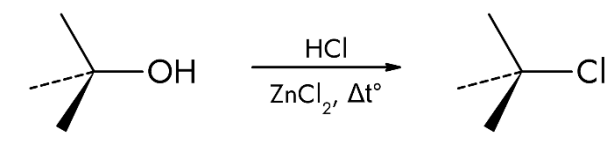
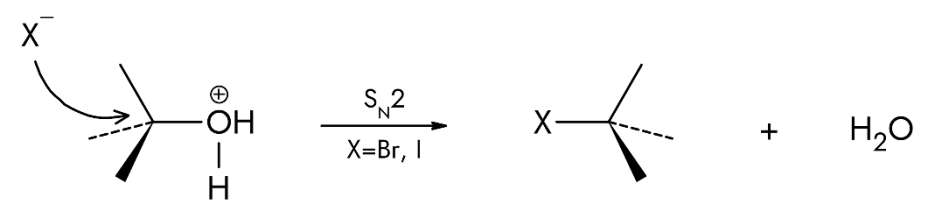
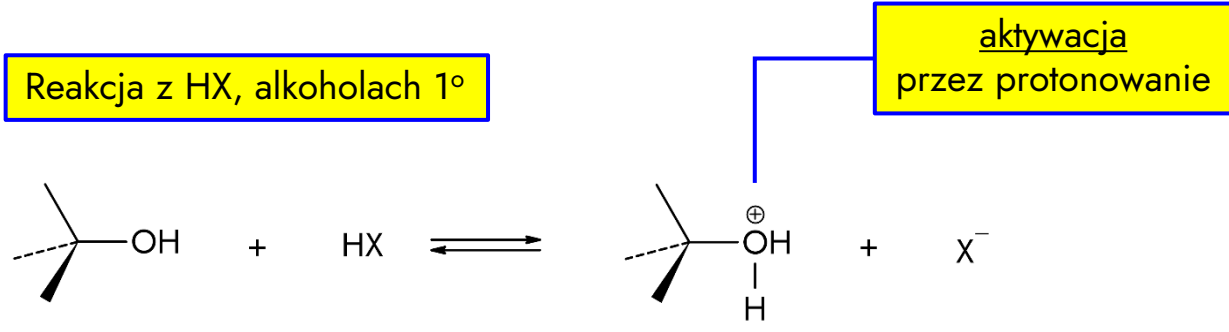
		grupa odchodząca wymagająca aktywacji					
	grupa najłatwiej odchodząca				grupa najtrudniej odchodząca		
związek (grupa odchodząca)	R-X	R-SH	R-OH	R-OR	Epoksyd -O-	R-NH <sub>2</sub>	
zasadowość gr. odchodzącej							
pK <sub>a</sub> sprzężonego kwasu:	HX, -10 do 3,2	H <sub>2</sub> S, 7,0	H <sub>2</sub>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

# Reakcja S<sub>N</sub> w alkoholach – synteza halogenków alkilowych

Odczynnik	Alkohol
HBr/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1°, 2°, 3°
HI*	
HCl	3°
HCl/ZnCl <sub>2</sub>	
PBr <sub>3</sub> /pirydyna	
PCl <sub>3</sub> /pirydyna	1°, 2°
SOCl <sub>2</sub> /pirydyna	

\*w niektórych przypadkach

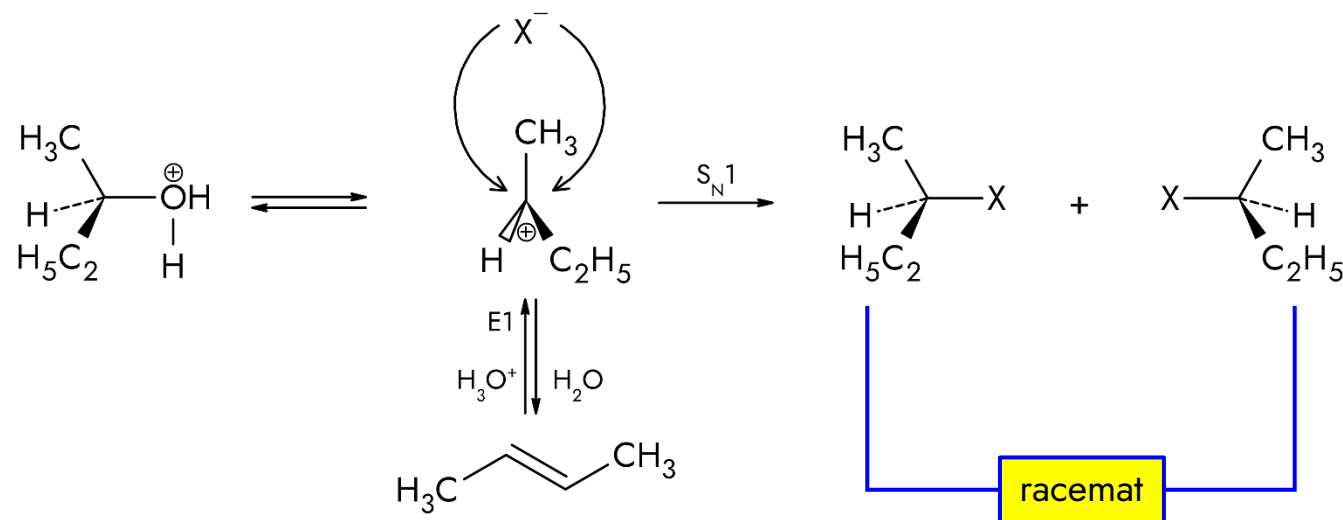
Reakcja z HX, alkoholach 1°



# Reakcja S<sub>N</sub> w alkoholach – synteza halogenków alkilowych

Reakcja z HX, alkoholach 2° i 3°

możliwe przegrupowanie karbokationu,  
korzystniejsze energetycznie



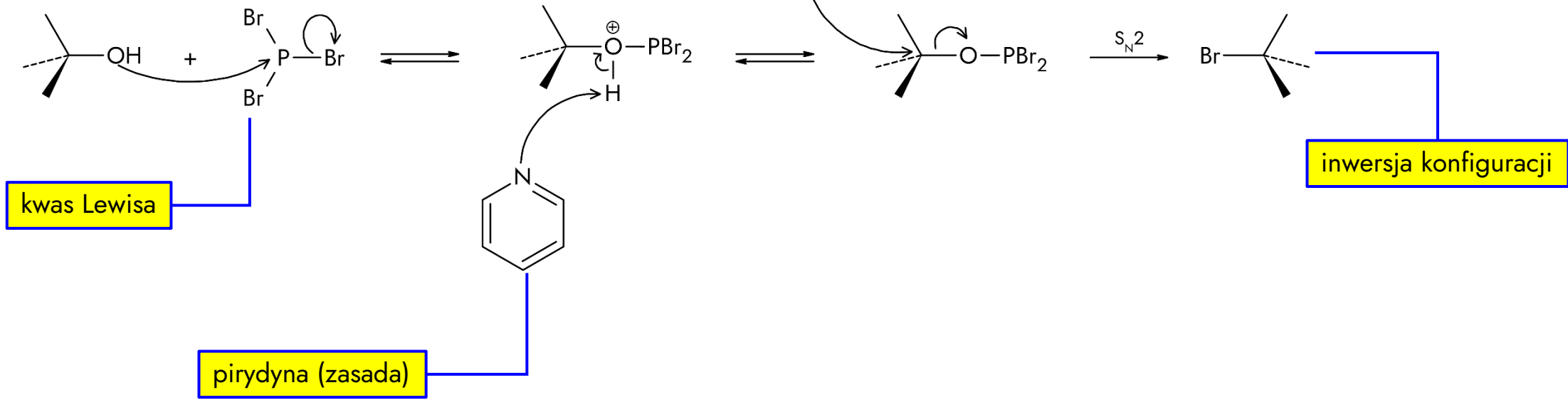
racemat

Ograniczenia metody z HX:

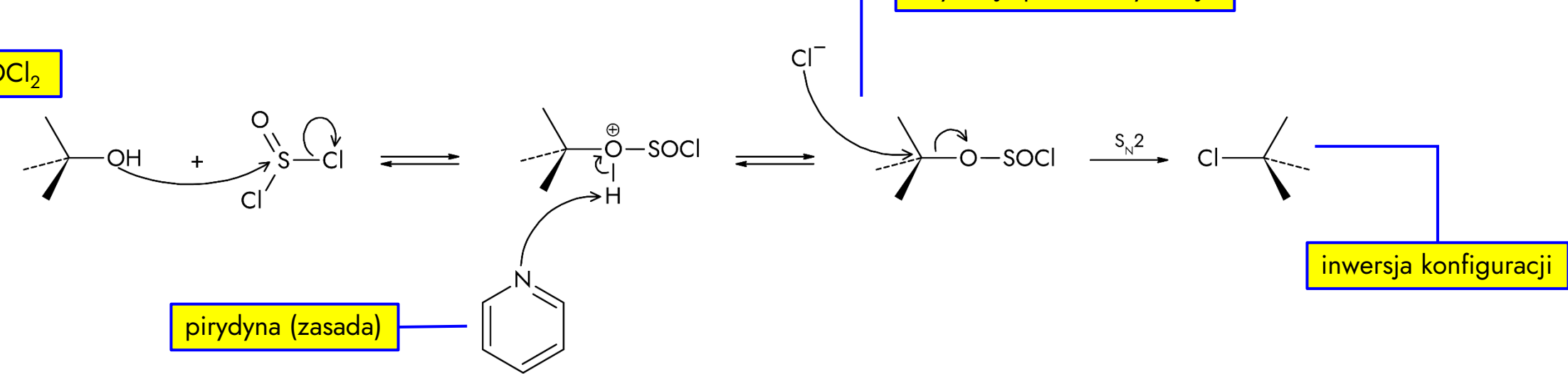
1. Większość alkoholi bardzo źle reaguje z HI (bardzo mocny kwas)
2. Mała wydajność reakcji alkoholi 1° i 2° z HCl
3. Konkurencyjne powstawanie alkenu przez eliminację H<sub>2</sub>O
4. Przegrupowanie karbokationu 2° lub 3°

# Reakcja S<sub>N</sub> w alkoholach – synteza halogenków alkilowych

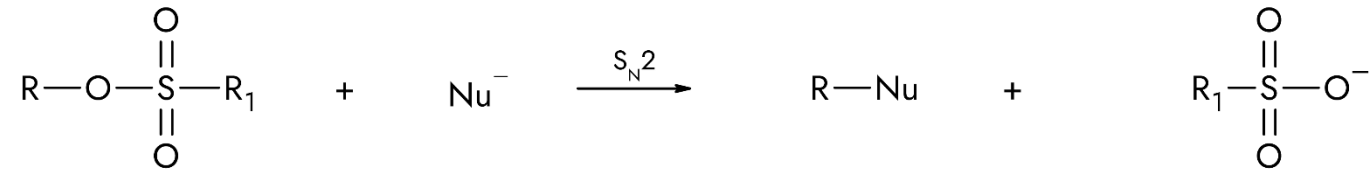
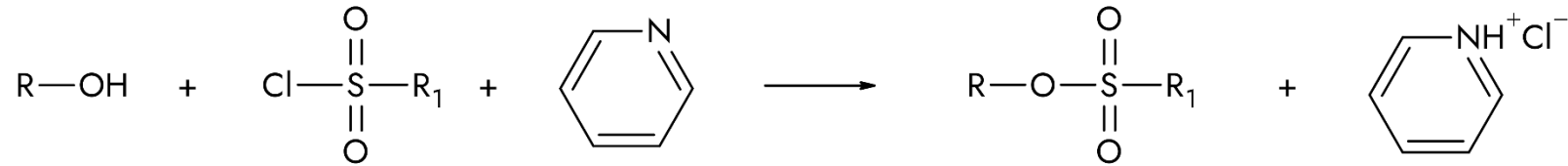
Reakcja z PBr<sub>3</sub>

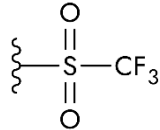
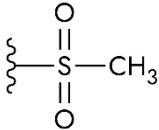
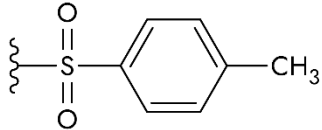





Reakcja z SOCl<sub>2</sub>

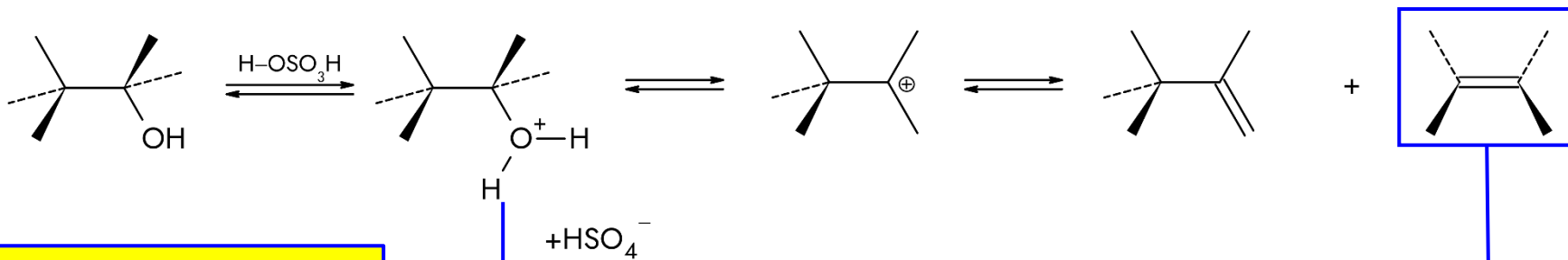
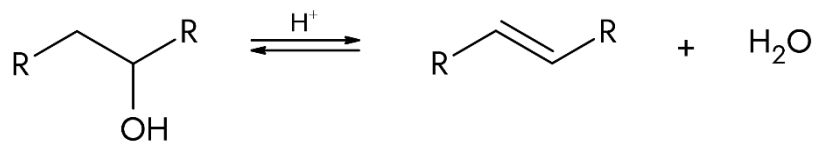


## Reakcja S<sub>N</sub> w estrach sulfonowych alkoholi 1° i 2°



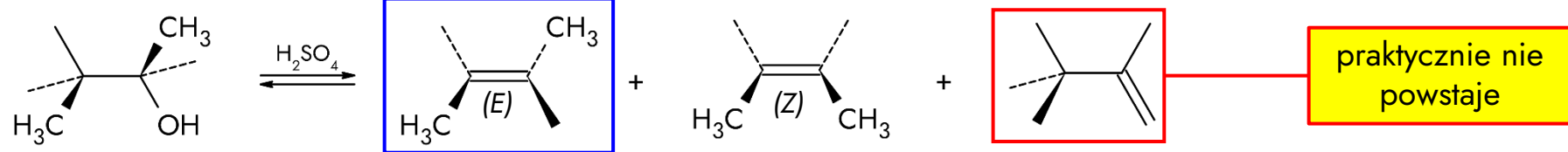
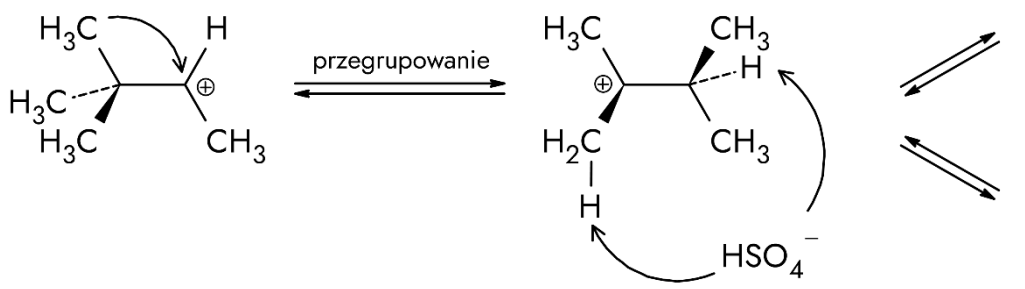
R1			
skrót literowy R <sub>1</sub> -SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Tf	Ms	Ts
podatność estru na podstawienie (zdolność R <sub>1</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> do odejścia)			
zasadowość grupy odchodzącej			
moc sprzężonego kwasu			

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



aktywacja przez protonowanie

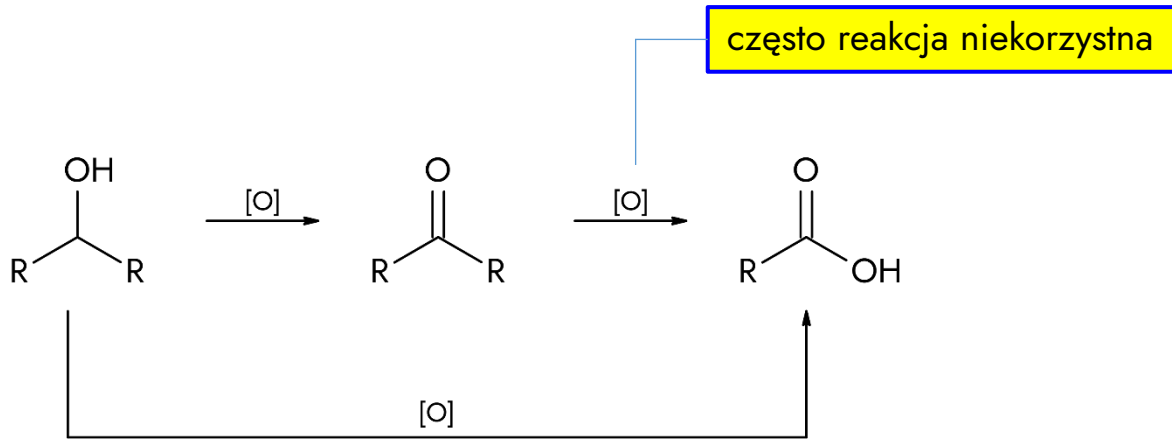
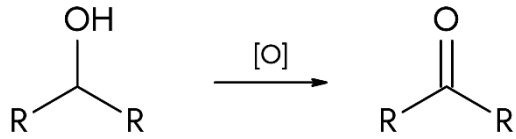
produkt główny – najtrwalszy alken



praktycznie nie powstaje

Podatność na odwodnienie

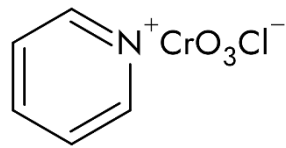
# Utlenianie alkoholi



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

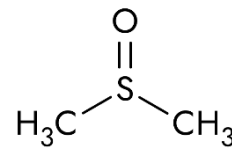


odczynnik Jonesa



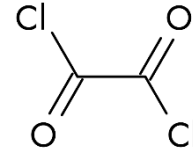
chlorochromian(VI) pirydyny  
(PCC)

odczynnik Coreya

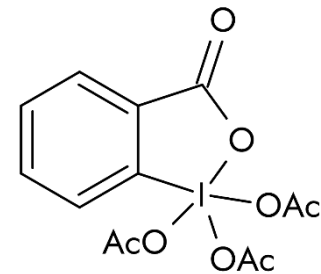


DMSO

odczynnik Swerna



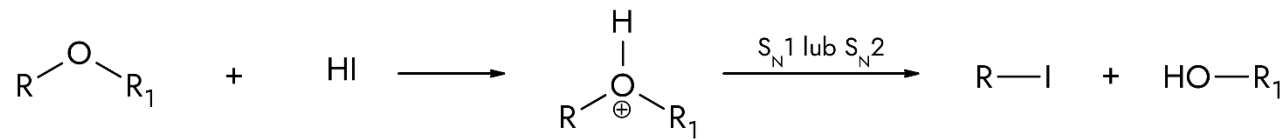
chlorek oksalilu



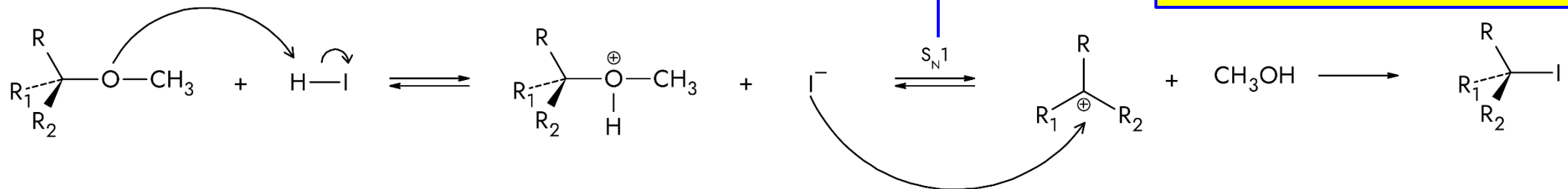
odczynnik Dessa-Martina

# Substytucja nukleofilowa w eterach

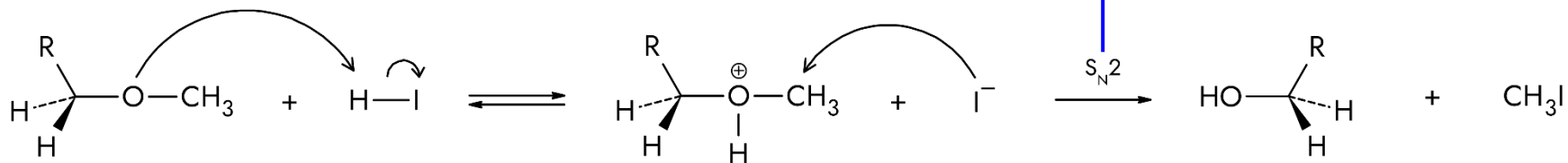
aktywacja przez protonowanie



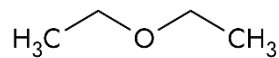
kiedy może powstać trwały karbokation (np. 3°, allilowy, benzyłowy)



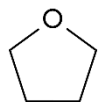
kiedy niskorzędowy (niezatłoczony) szkielet węglowy,  $S_N2$  na niższym rzędowym at. C



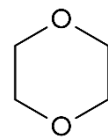
rozpuszczalniki



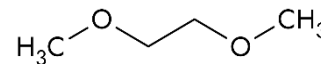
„eter”



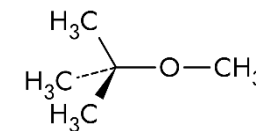
THF



1,4-dioksan

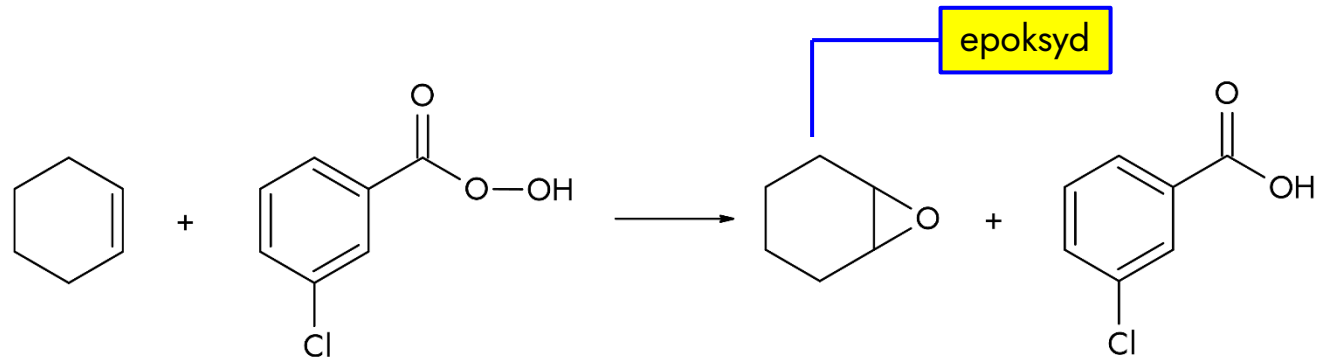


DME



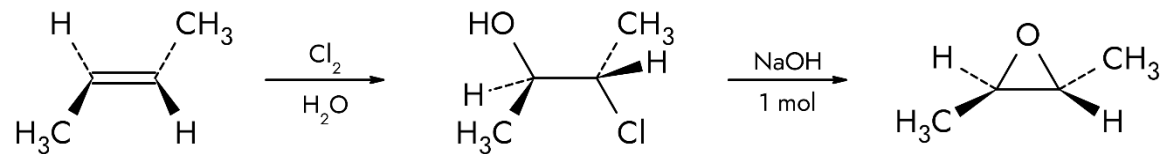
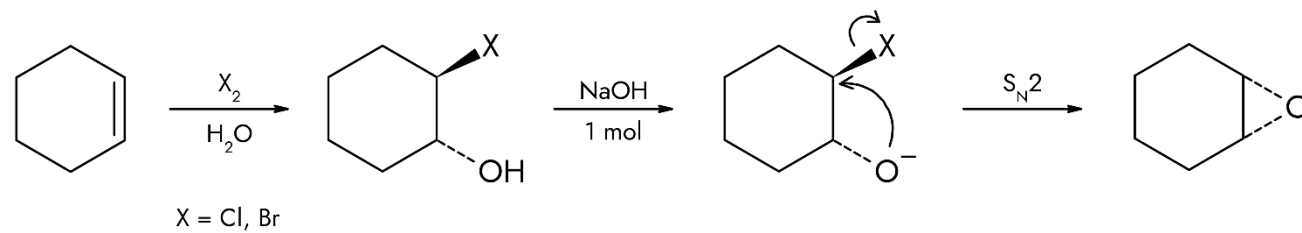
TBME

# Epoksydy - otrzymywanie

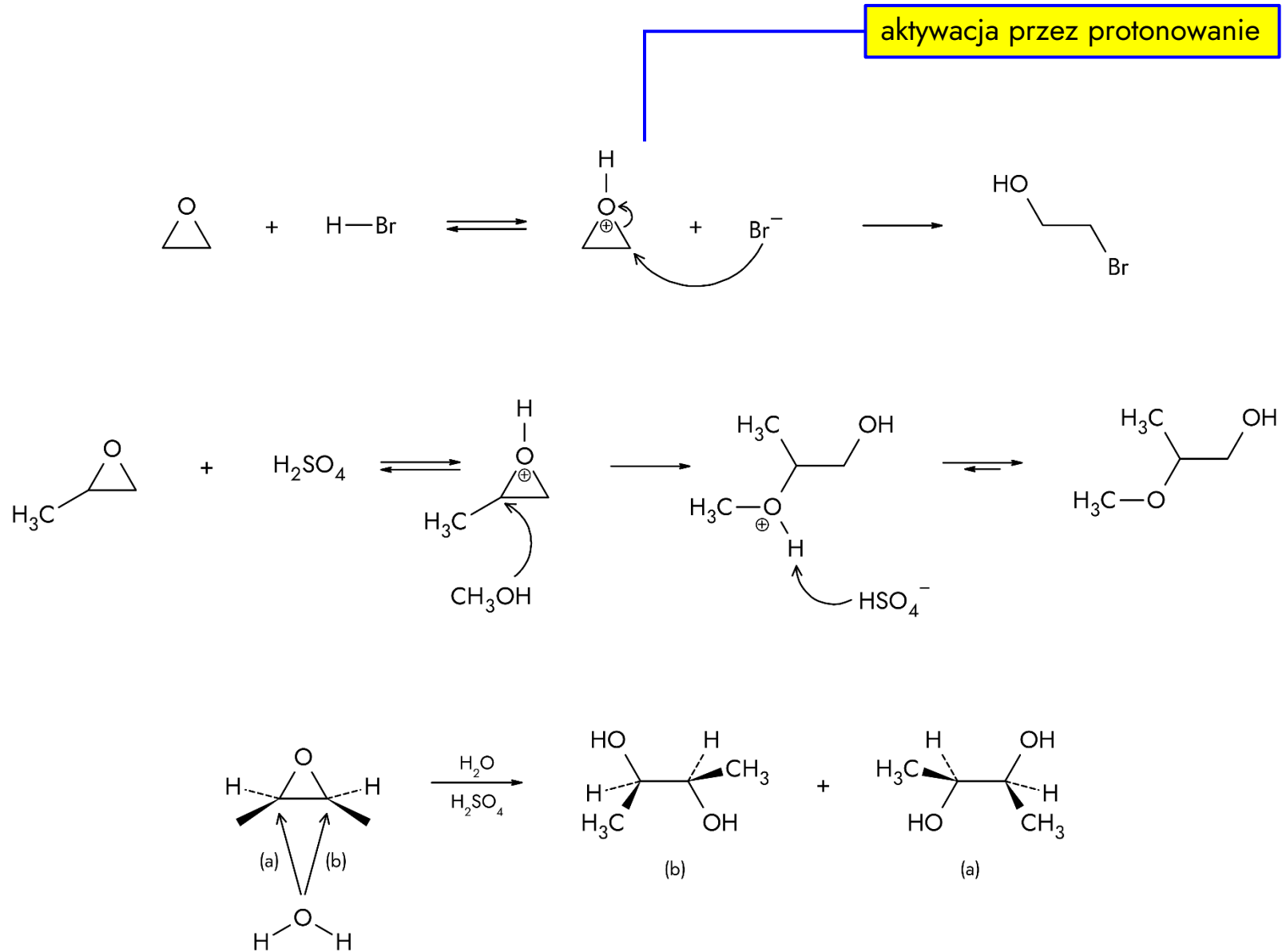


**meta-chloroperoxybenzoic acid (MCPBA)**  
kwas 3-chloronadbenzoesowy

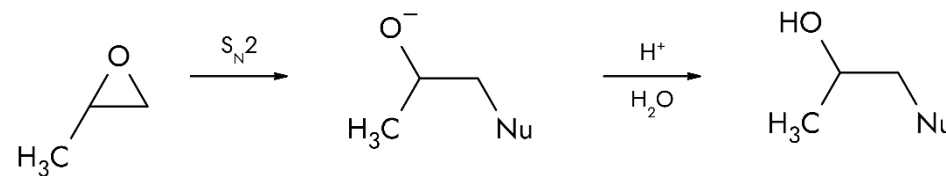
nadkwas można generować in situ stosując:  
 $R-COOH/H_2O_2$



# Substytucja nukleofilowa w epoksydach, w warunkach kwasowych

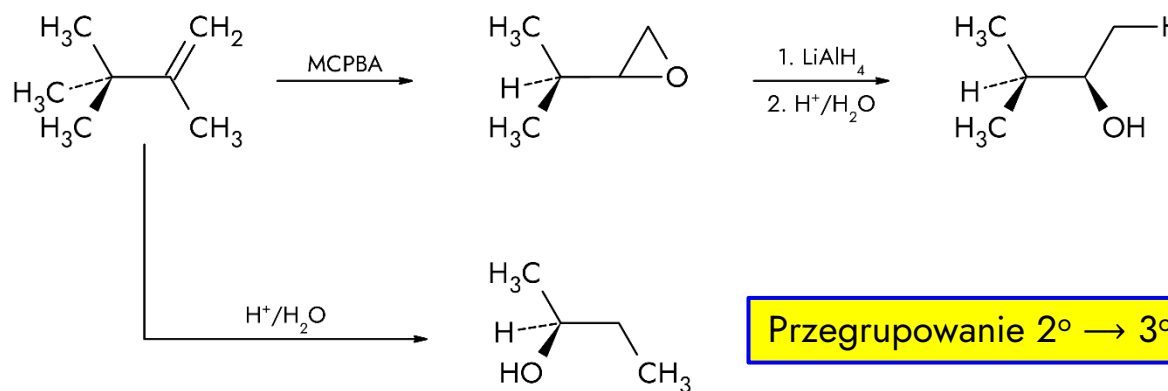


# Substytucja nukleofilowa w epoksydach w warunkach zasadowych lub obojętnych



Nu przy niżej rzędowym atomie C

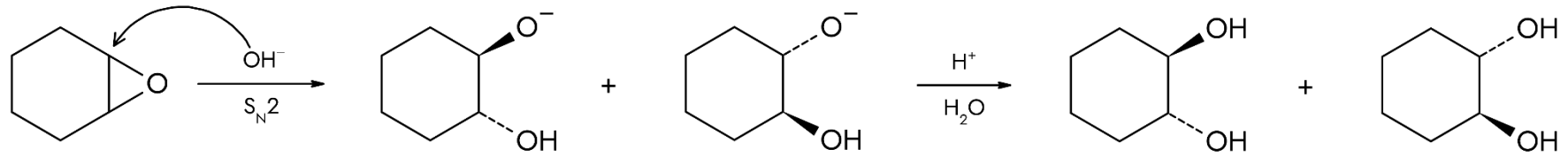
Nu:	RO <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	RC≡C <sup>-</sup>	H <sup>-</sup> (LiAlH <sub>4</sub> )	RNH <sub>2</sub>
Produkt	<chem>CC(O)COOR</chem>	<chem>CC(O)CC#N</chem>	<chem>CC(O)CC[N-]=[N+]=[N-]</chem>	<chem>CC(O)CC#CC#CR</chem>	<chem>CC(O)C</chem>	<chem>CC(O)CNR</chem>



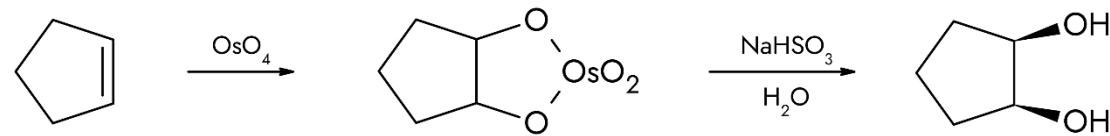
Nu=H<sup>-</sup>  
dobry sposób na syntezę alkoholi  
bez obawy przed przegrupowaniem  
karbokationu

Przegrupowanie 2° → 3°

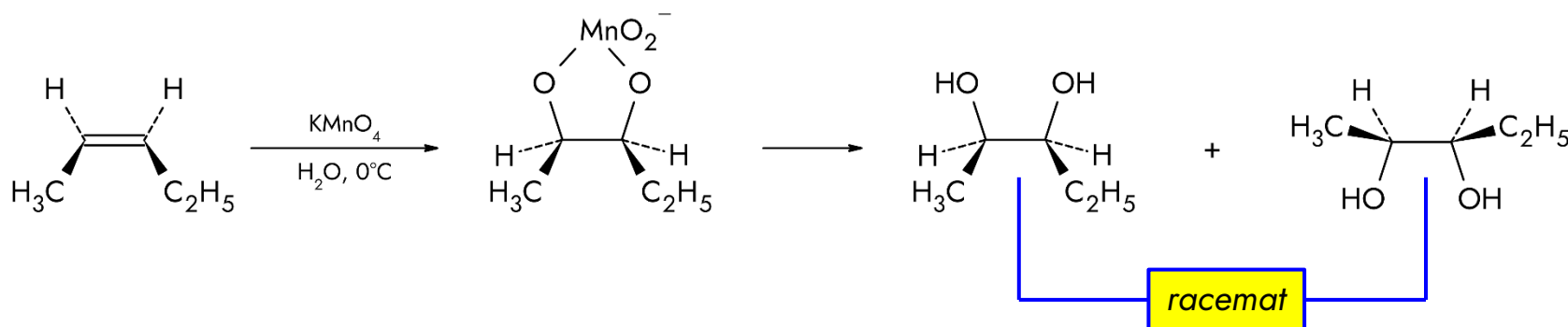
# Cis- i trans-1,2-diole (diole wicynalne)



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



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



racemat