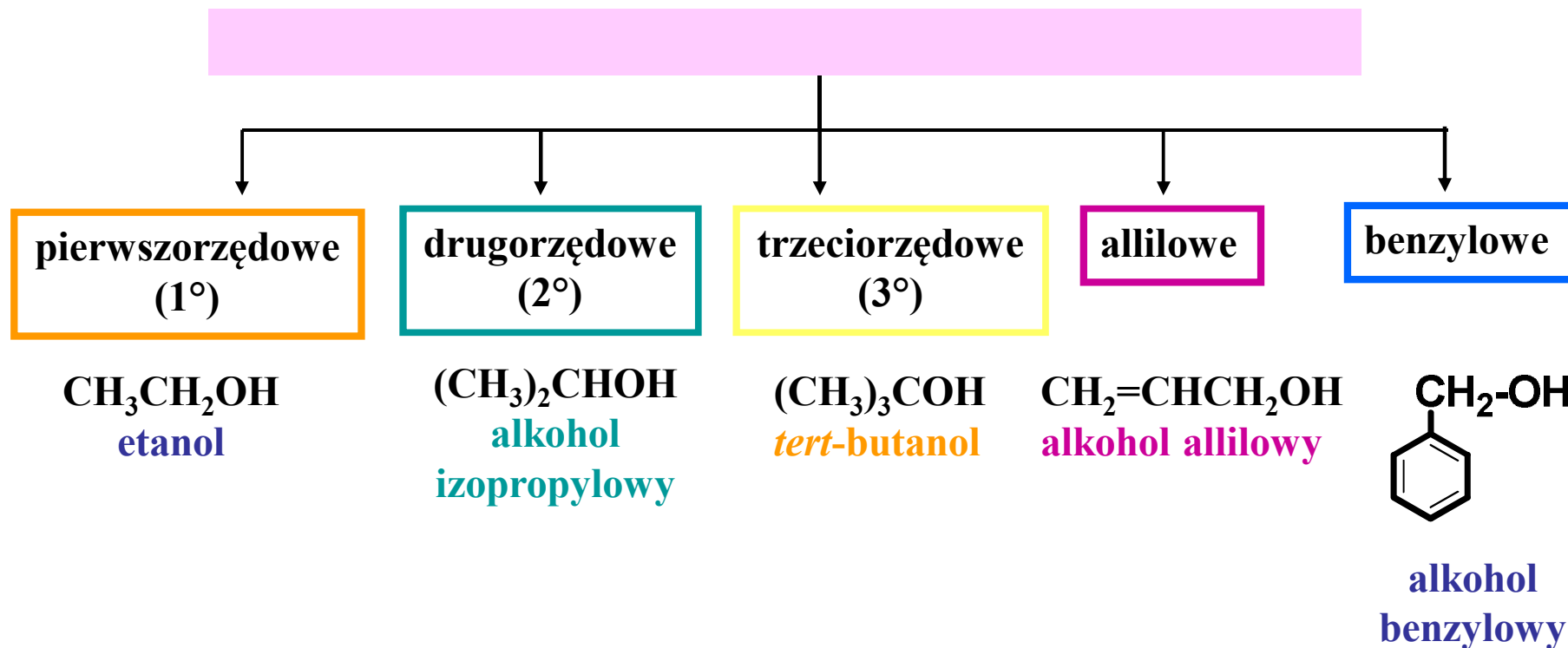


# ALKOHOLE I FENOLE

## ALKOHOLE - KLASYFIKACJA

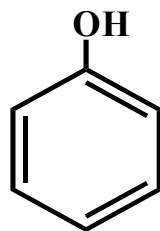


*Alkohole allilowe i benzyłowe mogą być różnej rzędowości.*

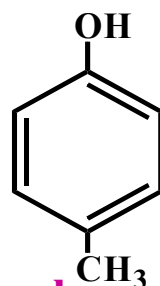
## FENOLE - PRZYKŁADY

---

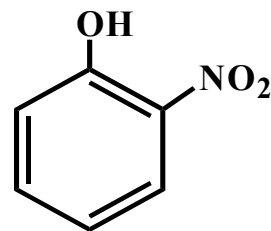
### Fenole



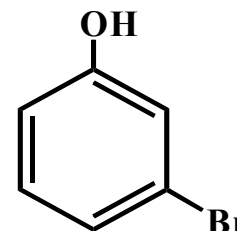
fenol



*p*-krezol



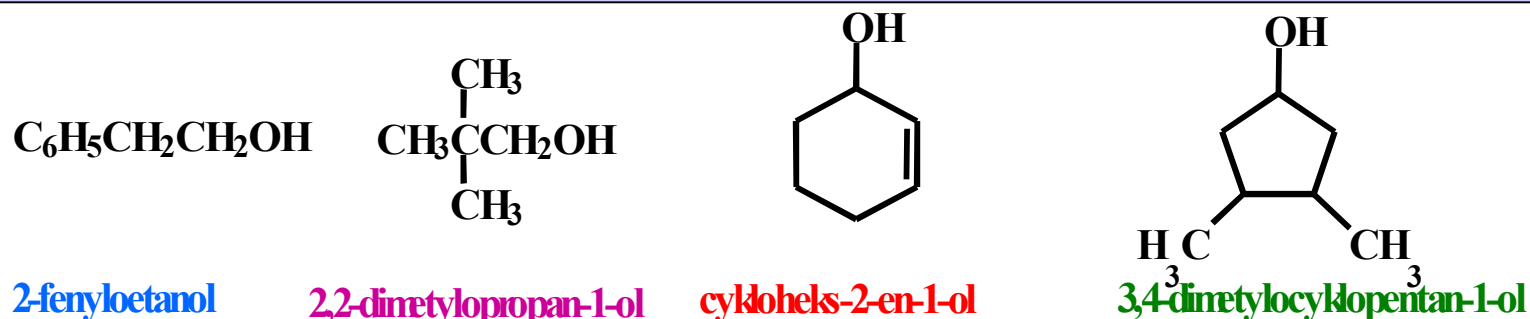
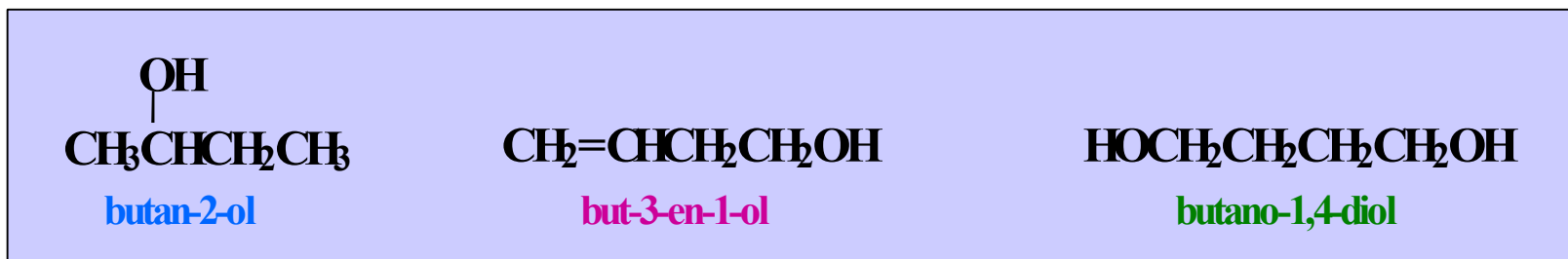
*o*-nitrofenol



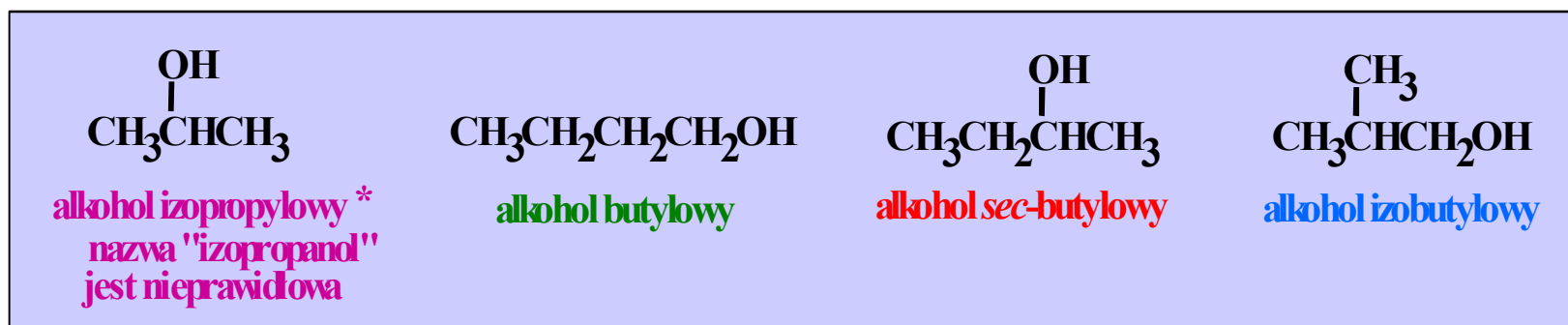
*m*-bromofenol

## NOMENKLATURA ALKOHOLI

- Nazwy alkoholi można tworzyć według nomenklatury podstawnikowej dodając przyrostek **-ol** do nazwy związku macierzystego. Grupa hydroksylowa (OH) jest oznaczana niższym lokantem niż wiązanie wielokrotne (ma pierwszeństwo w nazwie).



- Nazwy grupowo-funkcyjne alkoholi składają się z dwóch słów: po pierwszym słowie „**alkohol**” wymienia się nazwę grupy (w formie przymiotnikowej) wywodzącej się ze związku macierzystego.



## NOMENKLATURA ALKOHOLI

- Utrzymane są następujące nazwy zwyczajowe:

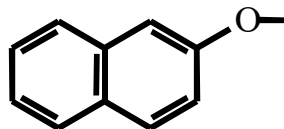
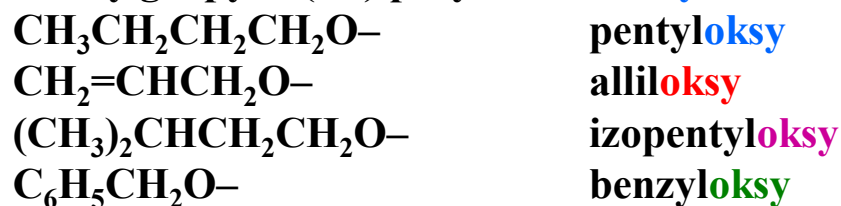


- Jeśli w cząsteczce oprócz grupy hydroksylowej (OH) jest inna grupa funkcyjna, która ma pierwszeństwo w nazwie, wówczas grupę hydroksylową określa się przedrostkiem „hydroksy” (traktuje się jak podstawnik).



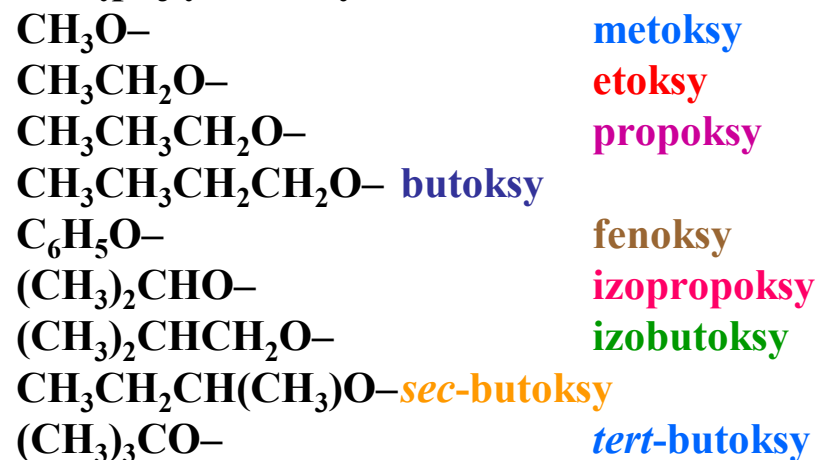
4-hydroksypentan-2-on

Nazwy grup wywodzących się z hydroksywiązków nazywa się dodając do nazwy grupy R (Ar) przyrostek **-oksy**.



2-naflil**oksy**

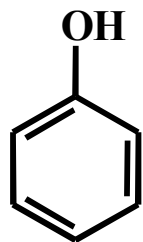
Wyjątkami od powyższej reguły są następujące nazwy skrócone:



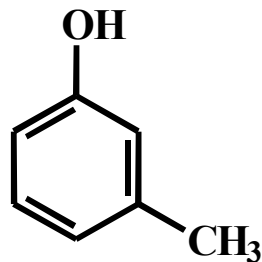
## NOMENKLATURA FENOLI

---

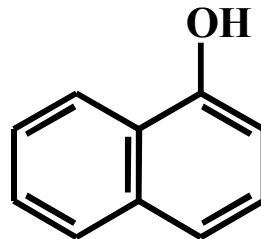
➤ Utrzymane są nazwy zwyczajowe następujących aromatycznych związków hydroksylowych:



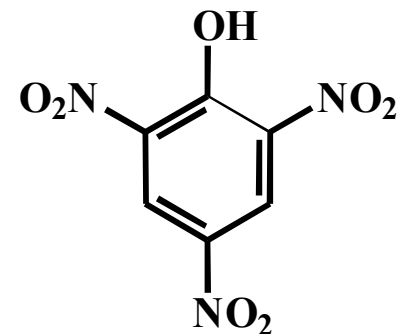
fenol



*m*-krezol  
(oraz izomery *orto* i *para*)

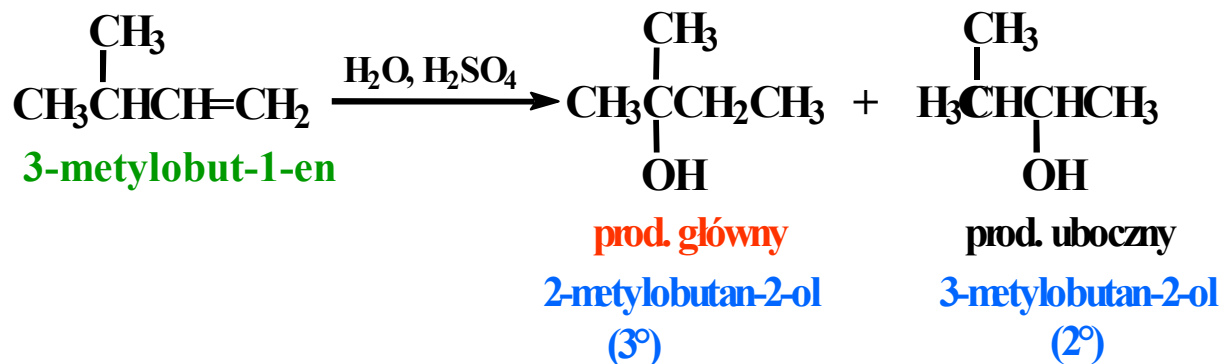
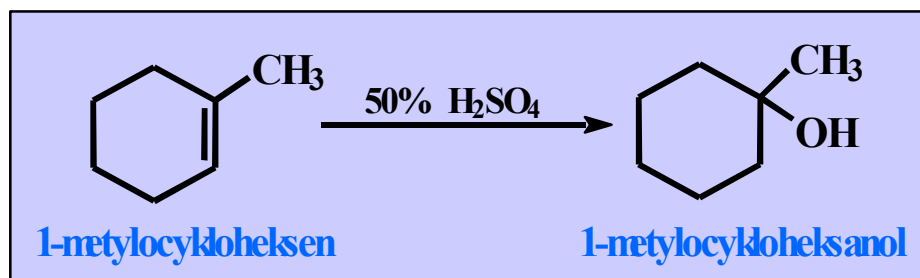
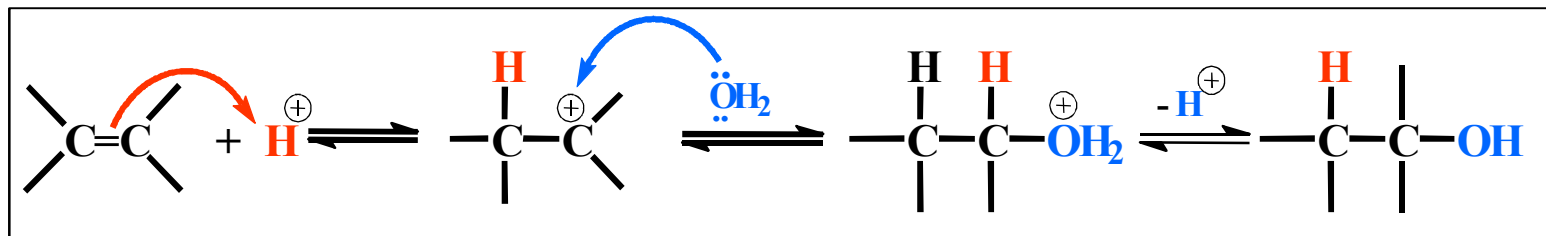


1-naftol ( $\alpha$ -naftol)  
(oraz izomer  $\beta$ )

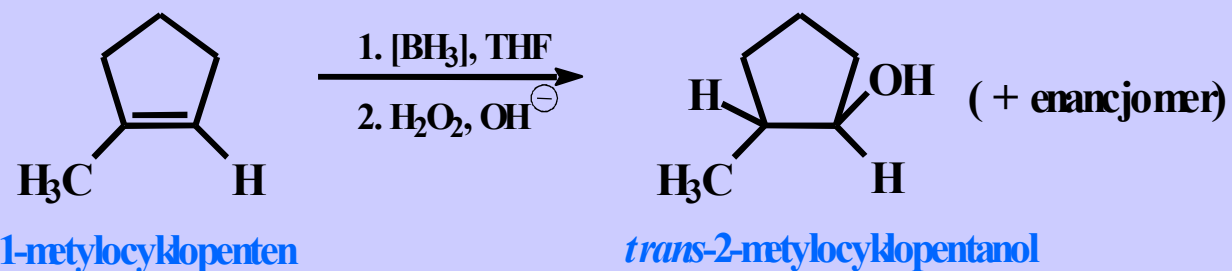
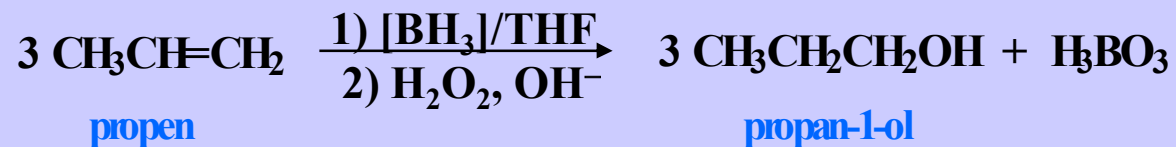


kwasy pikrynowe

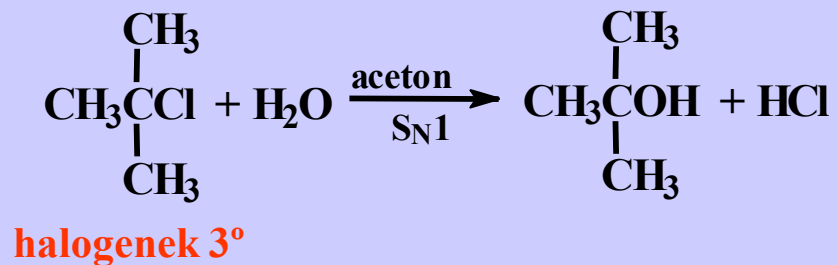
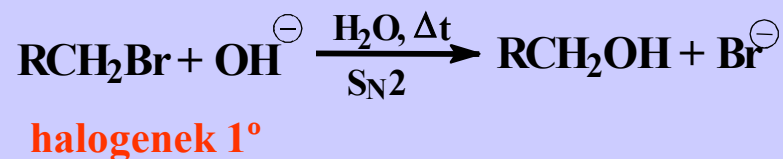
# METODY OTRZYMYWANIA ALKOHOLI



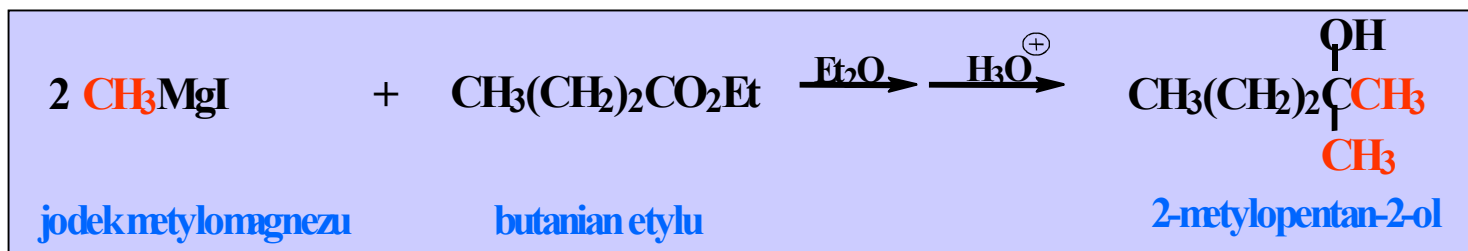
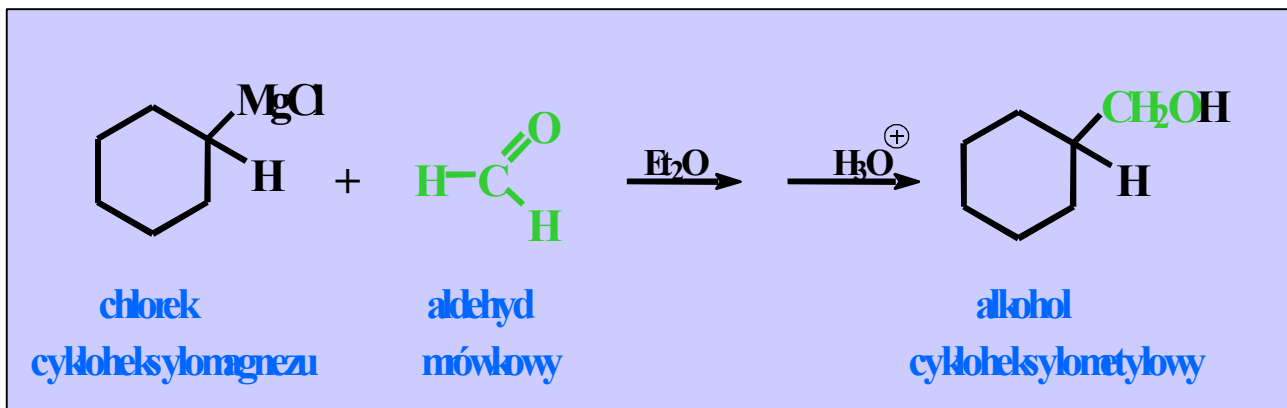
## METODY OTRZYMYWANIA ALKOHOLI



Reakcja  
stereoselektywna *syn*  
addycja



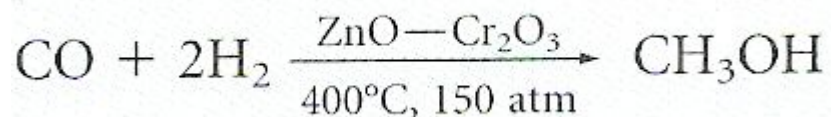
## METODY OTRZYMYWANIA ALKOHOLI





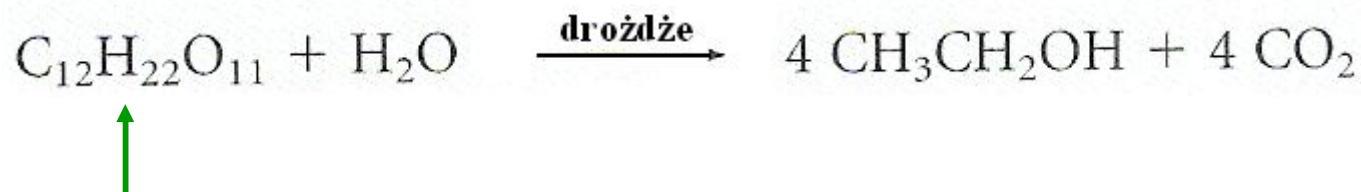
## ALKOHOLE WYKORZYSTYWANE W PRZEMYSŁE

### METANOL



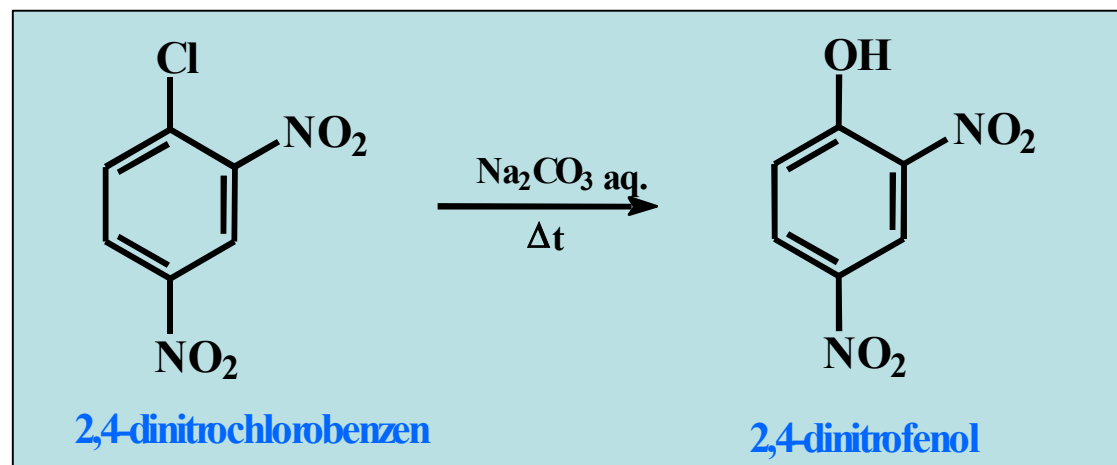
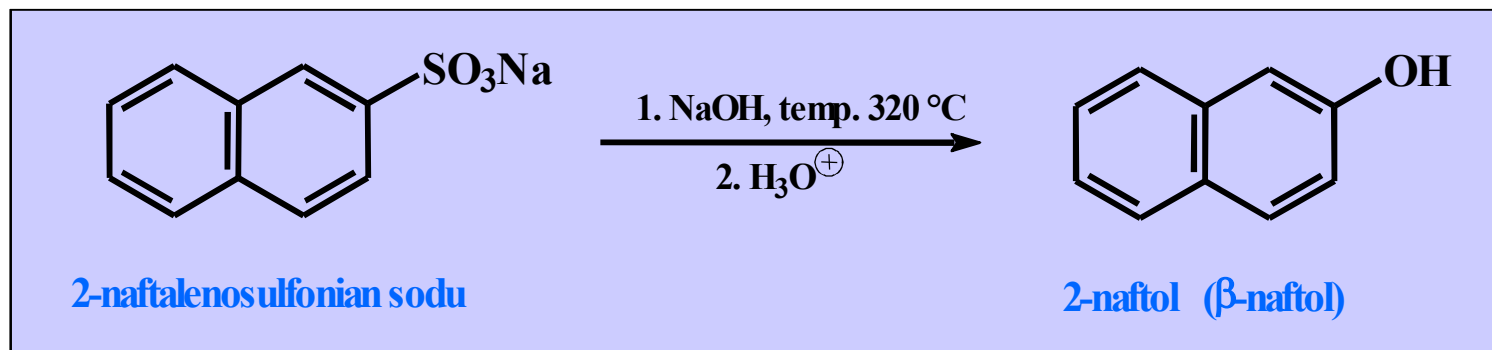
Dawniej produkowany z drewna i nieraz do tej pory nazywany alkoholem drzewnym.  
**Bardzo toksyczny**; spożywanie może prowadzić do ślepoty.

### ETANOL



Etanol dostępny w handlu –  
azeotrop: 95% etanolu + 5% wody. Odwodnienie np. przez dodanie CaO.  
Stosowany w przemyśle chemicznym jako rozpuszczalnik lub substrat do syntezy eteru dietylowego, także jako środek antyseptyczny w medycynie.

## METODY OTRZYMYWANIA FENOLI



## CIEKAWOSTKI Z DZIEDZINY PERFUMERII

**Alkohole są stosowane jako:**

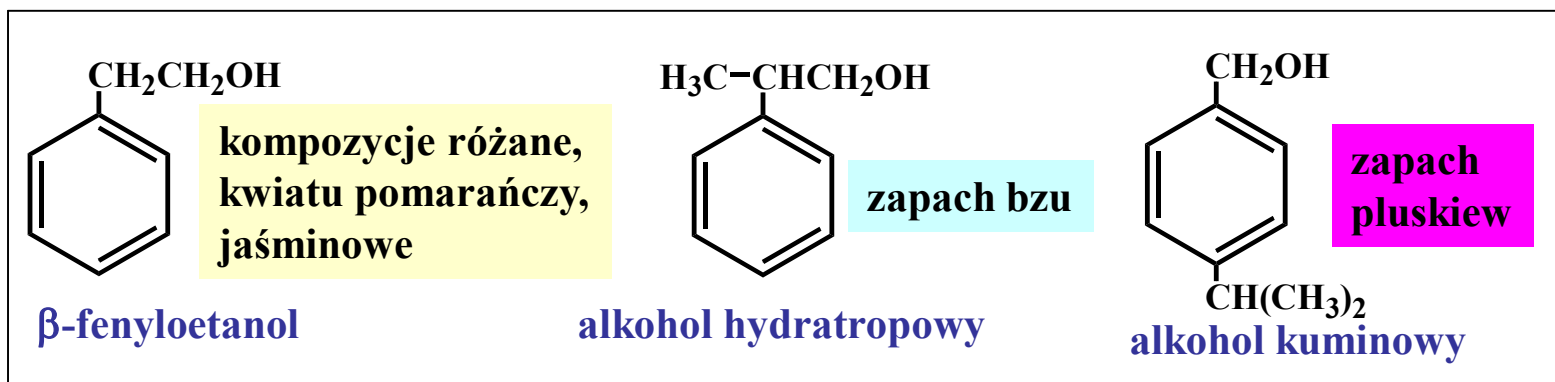
- substancje zapachowe,
- rozpuszczalniki do perfum, wód kwiatowych i aromatów spożywczych (etanol),
- półprodukty do syntezy estrów i acetai.

**Nasilenie zapachu** – wraz ze wzrostem liczny atomów węgla; najsilniej pachnący – alkohol nonylovny  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$ .

Wyższe alkohole – coraz słabszy zapach; prawie całkowity zanik zapachu przy  $\text{C}_{20}$ .

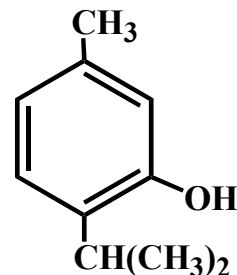
Obecność wiązań wielokrotnych lub pierścienia – zapach staje się wyrazistszy.

Alkohole wielowodorotlenowe (glikol etylenowy, gliceryna) prawie bezwonne.



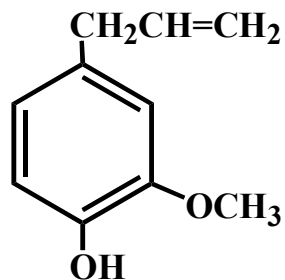
### Fenole i alkilofenole:

- ostry, przenikliwy i nieprzyjemny zapach; ograniczone zastosowanie jako substancje zapachowe.



**tymol** –  
zapach tymianku

Alkilofenole posiadające podstawniki alkoksyłowe – zapach przyjemniejszy, kwiatowy.



**eugenol** –

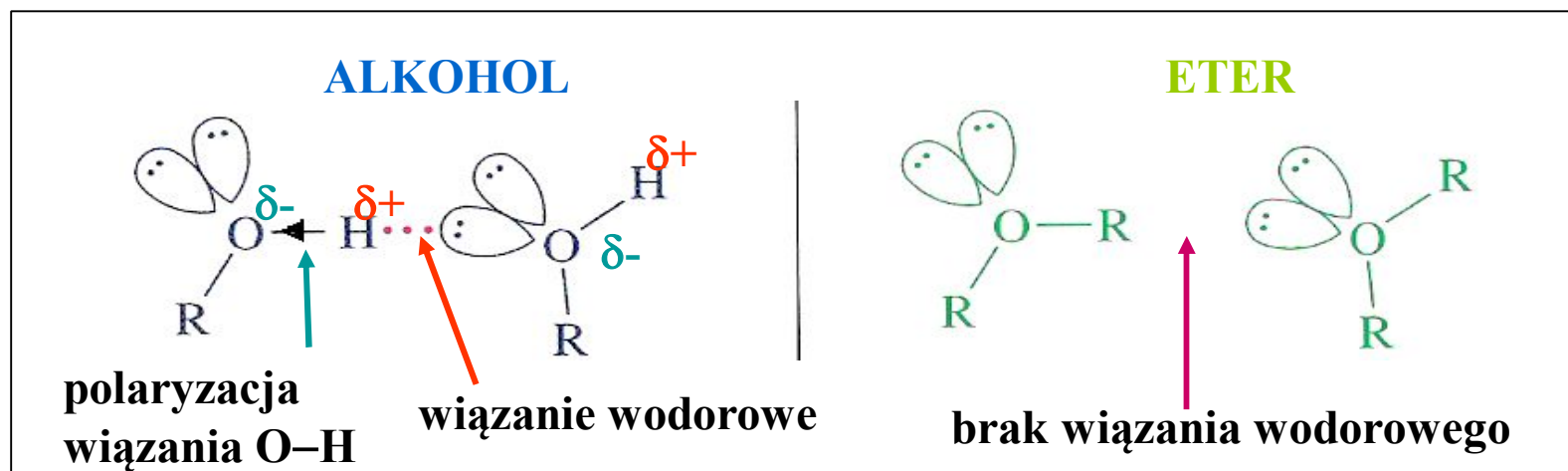
- olejek goździkowy, 95%
- olejek cynamonowy, 90%
- olejek bazyliowy, 80%

Stosowany w kompozycjach perfumeryjnych oraz spożywczych, także jako środek aromatyzujący i dezynfekujący w preparatach do higieny jamy ustnej oraz dentystyce.

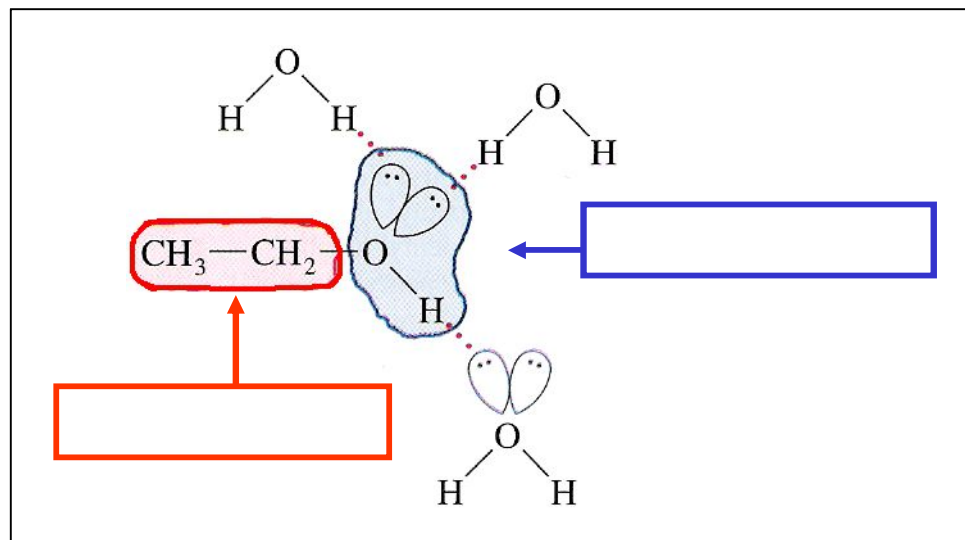
# WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE ALKOHOLI

## TEMPERATURA WRZENIA

	etanol	eter dimetylowy	propan
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
masa cząsteczkowa	46	46	44
temp. wrzenia	+78.5°C	-24°C	-42°C

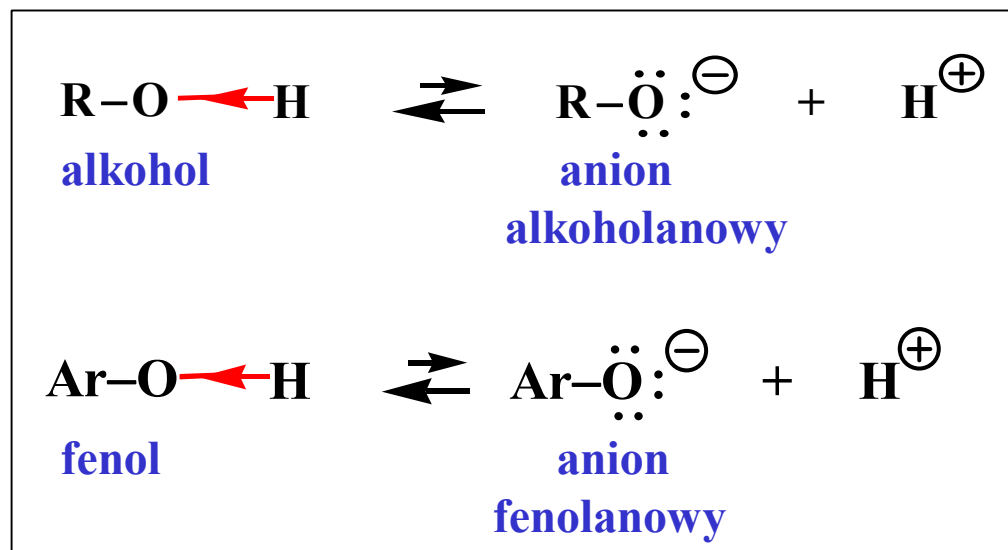


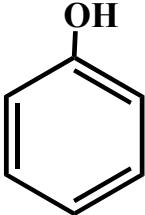
Nazwa	Wzór	T <sub>wrz.</sub> [°C]	Rozpuszczalność w H <sub>2</sub> O [g/100g H <sub>2</sub> O/20°C]
metanol	CH <sub>3</sub> OH	65	∞
etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	79	∞
propan-1-ol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	97	∞
butan-1-ol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	118	7.9
pentan-1-ol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	138	2.7
heksan-1-ol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	156	0.59



## KWASOWOŚĆ ALKOHOLI I FENOLI


Alkohole i fenole wykazują właściwości kwasowe ze względu na silną polaryzację wiązania O–H.

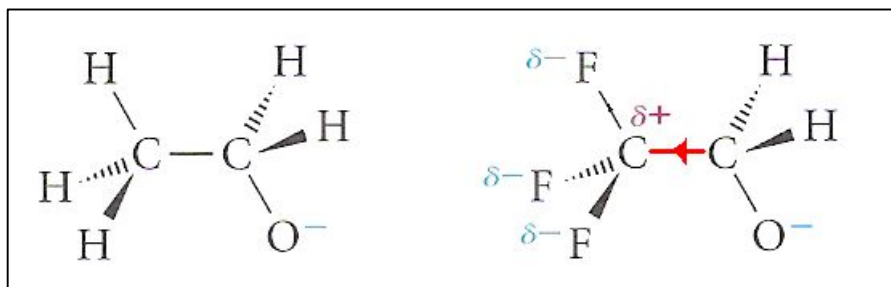


	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	
	etanol	woda	fenol
$\text{pK}_a$	15.9	15.7	10.0

## CZYNNIKI MAJĄCE WPLYW NA KWASOWOŚĆ ALKOHOLI

2,2,2-trifluoroetanol	metanol	etanol	alkohol <i>tert</i> -butylowy
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
$\text{pK}_a = 12.4$	$\text{pK}_a = 15.5$	$\text{pK}_a = 15.9$	$\text{pK}_a = 18.0$

**spadek kwasowości** 



anion etoksyanowy

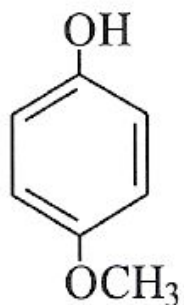
anion 2,2,2-trifluoroetoksyanowy



## CZYNNIKI MAJĄCE WPLYW NA KWASOWOŚĆ FENOLI

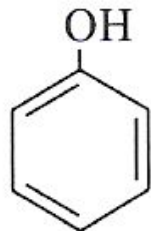
---

anizol



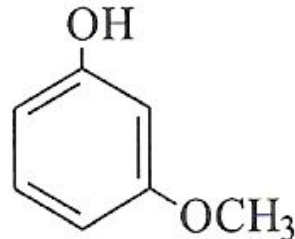
**pKa = 10.2**

fenol



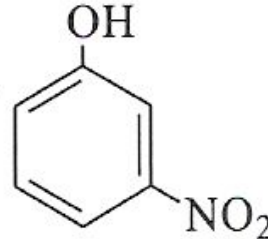
**9.9**

*m*-metoksyfenol



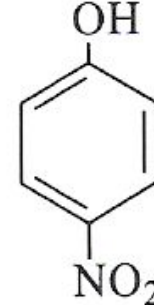
**9.7**

*m*-nitrofenol



**8.3**

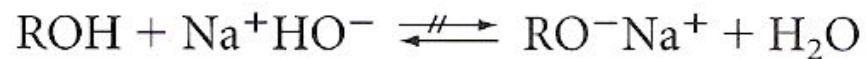
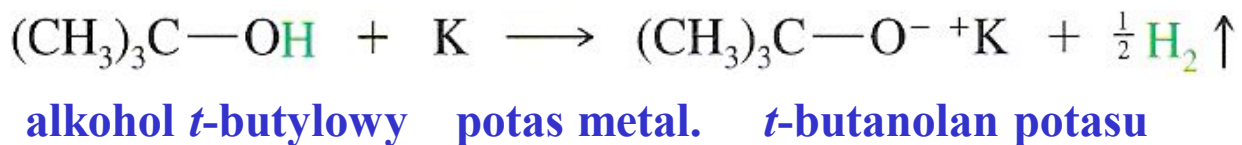
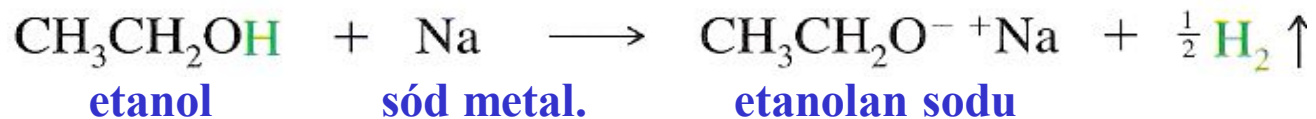
*p*-nitrofenol



**7.2**

## REAKCJE ALKOHOLI I FENOLI

### REAKCJA ALKOHOLI Z METALAMI (SODEM I POTASEM); SOLE ALKOHOLI – ALKOHOLANY:



## REAKCJE ALKOHOLI I FENOLI

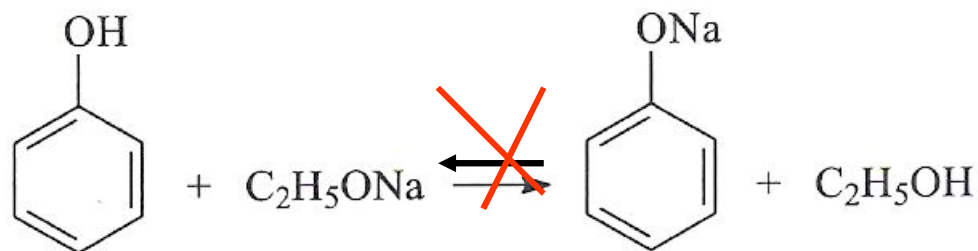
### REAKCJA FENOLI Z WODOROTLENKAMI; SOLE FENOLI – FENOLANY:

$pK_a$  fenoli = 8 - 11, tzn. że fenole są silniejszymi kwasami od wody.



**mocny kwas + sól słabego kwasu**  $\longrightarrow$  **sól mocnego kwasu + słaby kwas**

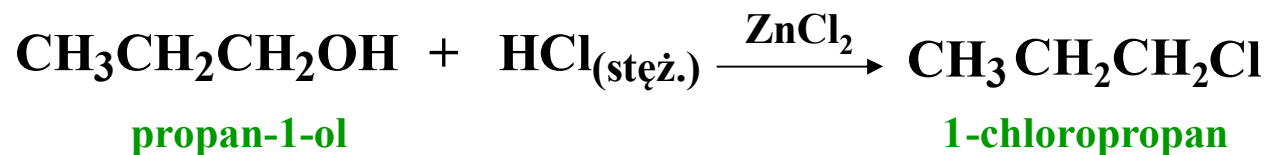
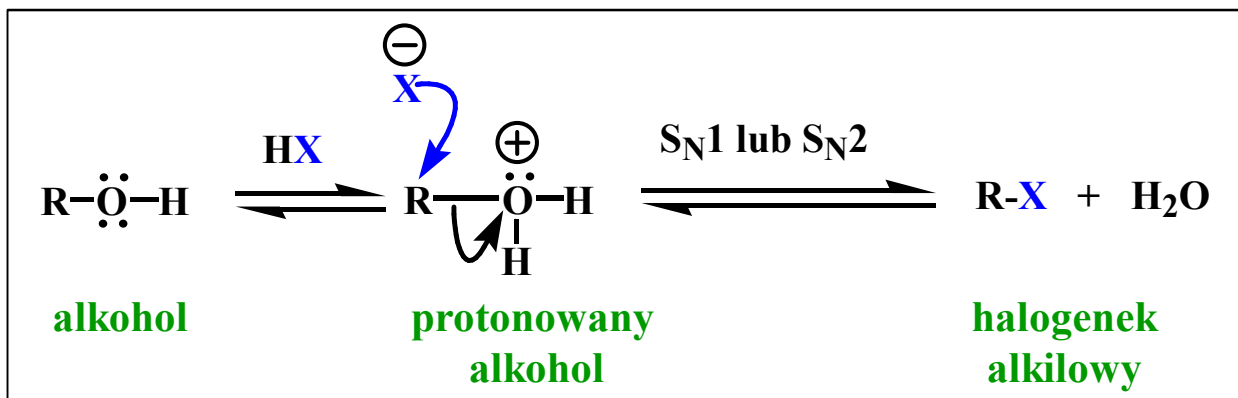
### REAKCJA ALKOHOLANÓW Z FENOLAMI I FENOLANÓW Z ALKOHOLAMI



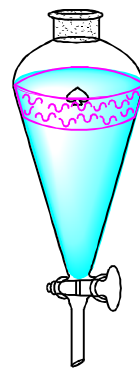
**mocny kwas + sól słabego kwasu**  $\longrightarrow$  **sól mocnego kwasu + słaby kwas**

# REAKCJE ALKOHOLI

## REAKCJA ALKOHOLI Z HALOGENOWODORAMI (HX)



Alkohol	Czas reakcji
pierwszorzędowy (1°)	10 min. do kilku dni
drugorzędowy (2°)	1-5 min.
trzeciorzędowy (3°)	< 1 min.



# REAKCJE ALKOHOLI

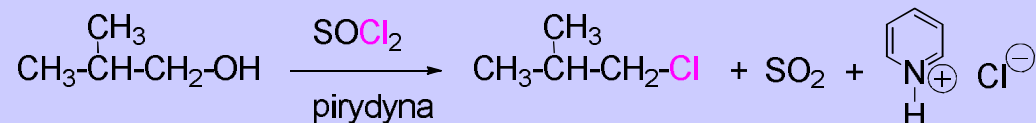
---

## OGRANICZENIA REAKCJI ALKOHOLI Z HALOGENOWODORAMI

- a) ograniczona możliwość otrzymywania jodków alkilowych, ponieważ większość alkoholi bardzo źle reaguje z jodowodorem;
- b) mała wydajność chlorków alkilowych z alkoholi (1°) i (2°) ze względu na bardzo wolny przebieg reakcji ze stężonym kwasem solnym (nawet w obecności  $\text{ZnCl}_2$ ) oraz liczne reakcje uboczne;
- c) konkurencja reakcji podstawienia grupy OH z reakcją eliminacji wody; długotrwałe ogrzewanie mieszaniny alkoholu i stężonego kwasu solnego lub bromowodorowego sprzyja reakcji eliminacji i tworzeniu alkenów;
- d) przegrupowanie karbokationu powstałego z alkoholu (2°) lub (3°) prowadzące do powstawania halogenków innych niż spodziewane:

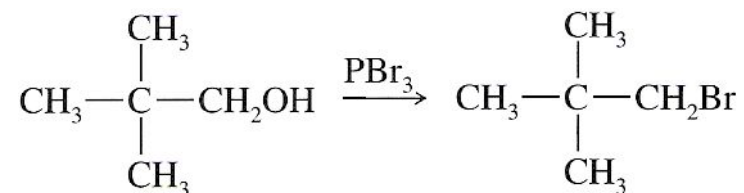
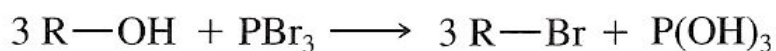
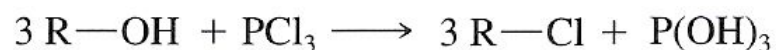
## REAKCJE ALKOHOLI

### REAKCJA ALKOHOLI (1°) I (2°) Z CHLORKIEM TIONYLU (SOCl<sub>2</sub>)



**2-metylopropan-1-ol**    **1-chloro-2-metylopropan**    **chlorowodorek pirydyny**

### REAKCJA ALKOHOLI (1°) I (2°) Z HALOGENKAMI FOSFORU

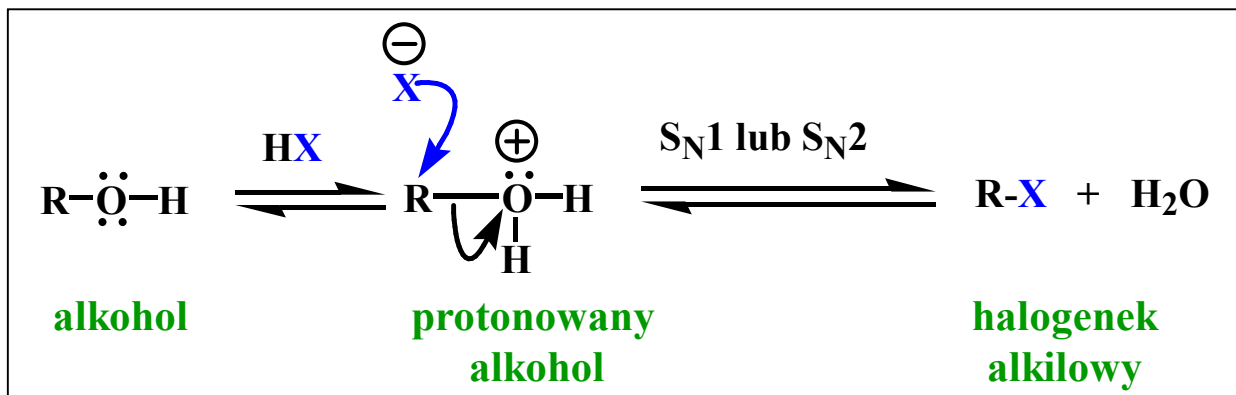


**alkohol neopentylowy**    **bromek neopentyłu**



## REAKCJE ALKOHOLI I FENOLI

### PODSUMOWNIE reakcji otrzymywania halogenopochodnych z alkoholi



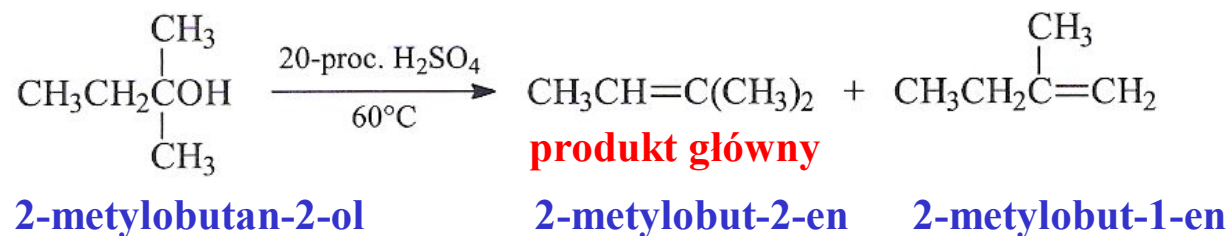
#### Reagenty do syntezy halogenków alkilowych z alkoholi

alkohol	chlorki	bromki	jodki
(1°)	SOCl <sub>2</sub>	PBr <sub>3</sub> lub HBr*	P/I <sub>2</sub>
(2°)	SOCl <sub>2</sub>	PBr <sub>3</sub>	P/I <sub>2</sub> *
(3°)	HCl	HBr	HI *

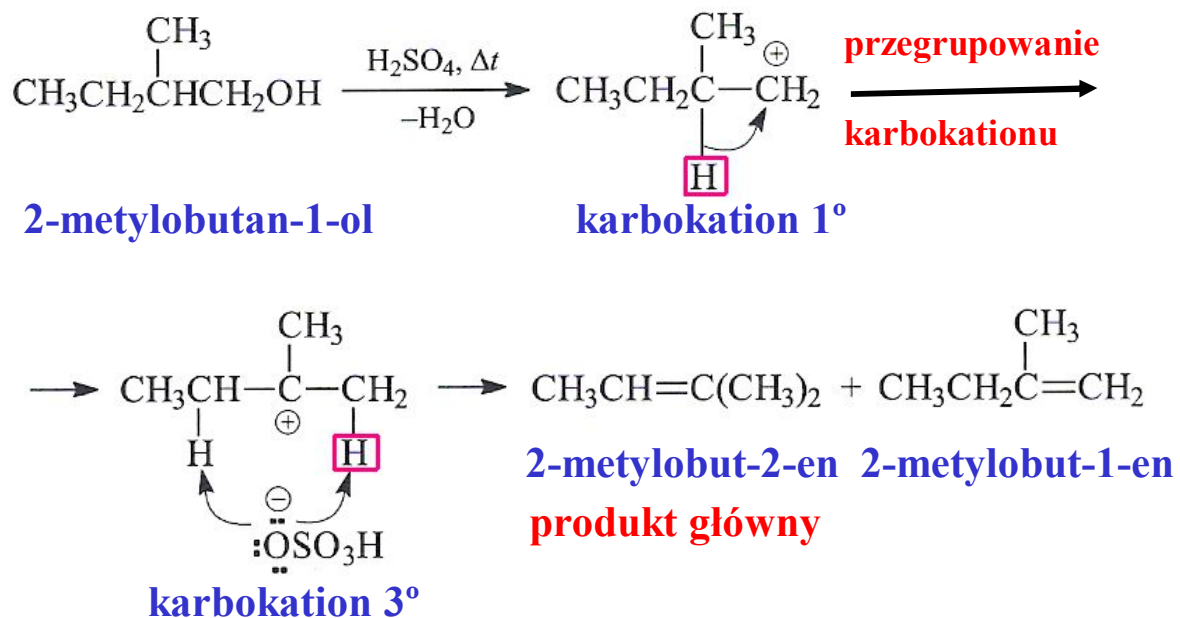
\*tylko w niektórych przypadkach

# REAKCJE ALKOHOLI

## ODWODNIENIE (DEHYDRATACJA) ALKOHOLI



zgodny z regułą Zajcewa  
trwalszy

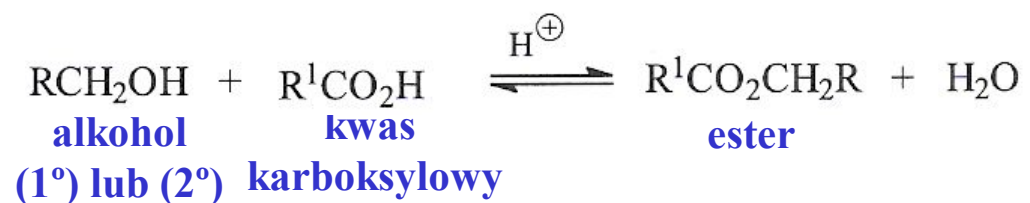




# REAKTYWNOŚĆ ALKOHOLI

## ESTRYFIKACJA ALKOHOLI

✓ estry kwasów karboksylowych

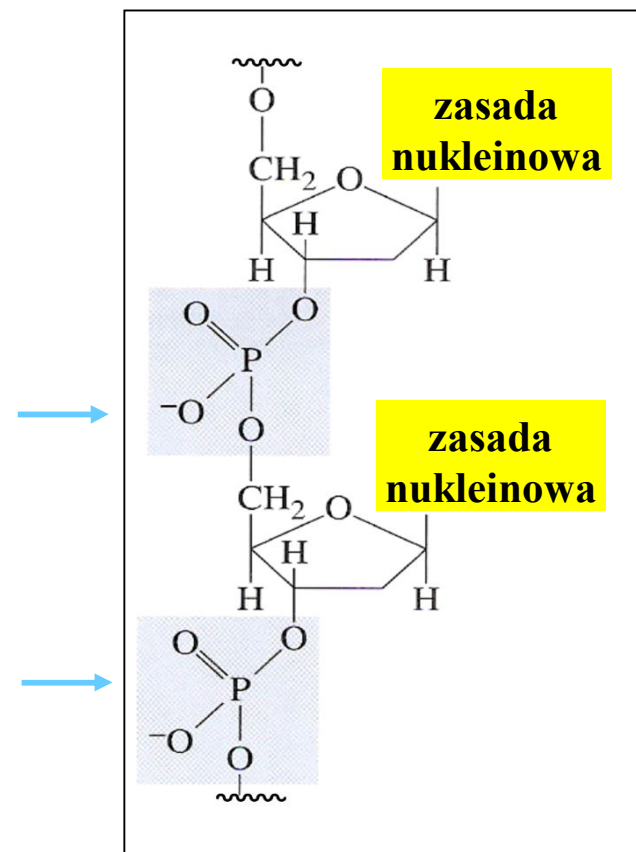
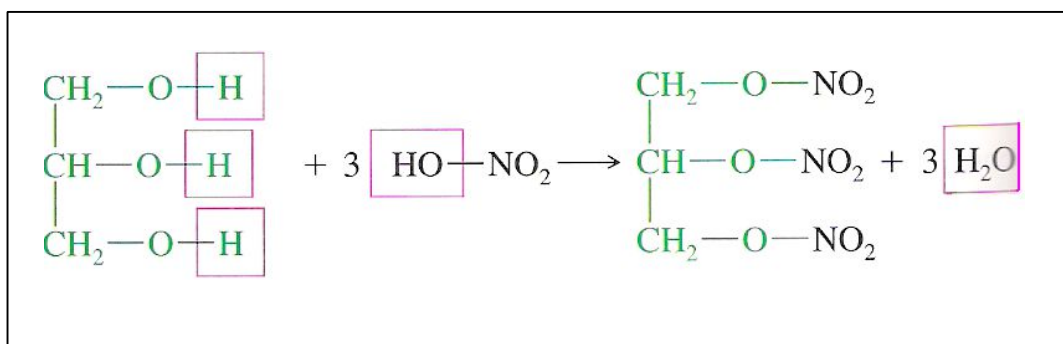


reakcja odwracalna !

# REAKTYWNOŚĆ ALKOHOLI

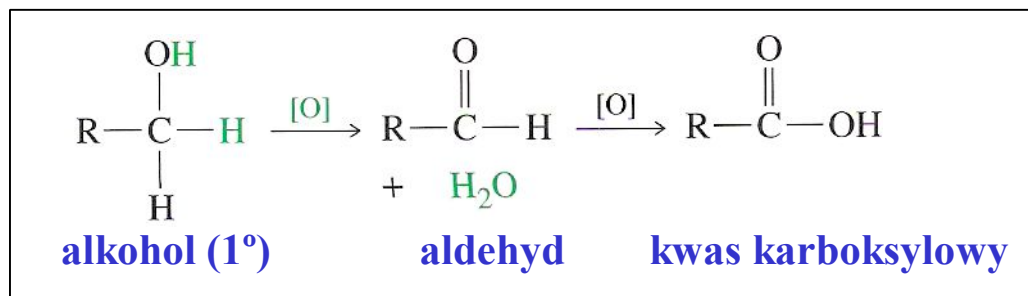
✓ estry kwasu fosforowego

✓ estry kwasu azotowego

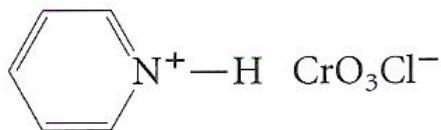


# REAKTYWNOŚĆ ALKOHOLI

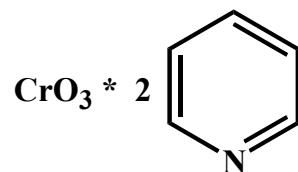
## UTLENIANIE ALKOHOLI 1°



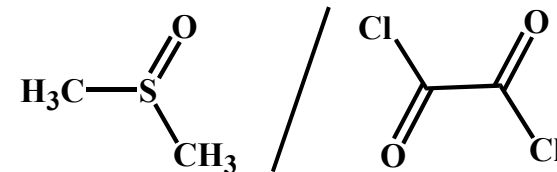
Utleniacze służące do utleniania alkoholi (1°) do aldehydów:



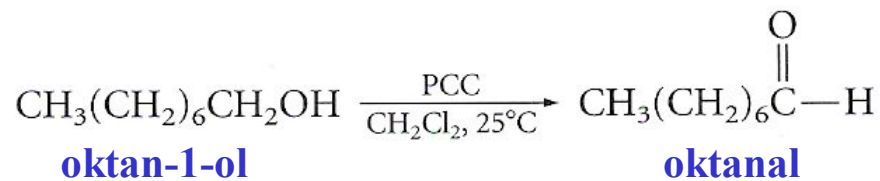
odczynnik Coreya  
chlorochromian pirydyny (PCC)



odczynnik Collinsa



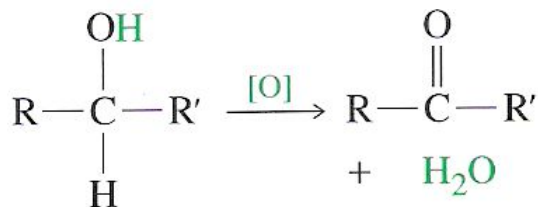
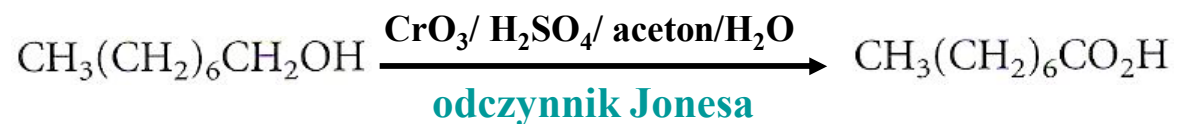
DMSO (dimetylosulfotlenek)/  
chlorek oksalilu (reakcja Swerna)



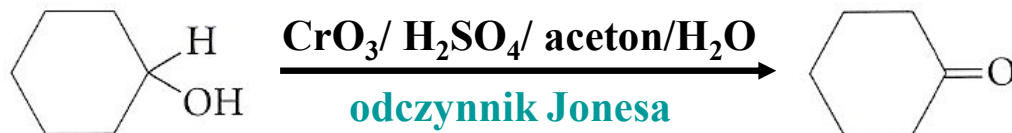
## UTLENIANIE ALKOHOLI

Większość powszechnie stosowanych utleniaczy utlenia alkohole (1°) do kwasów karboksylowych:

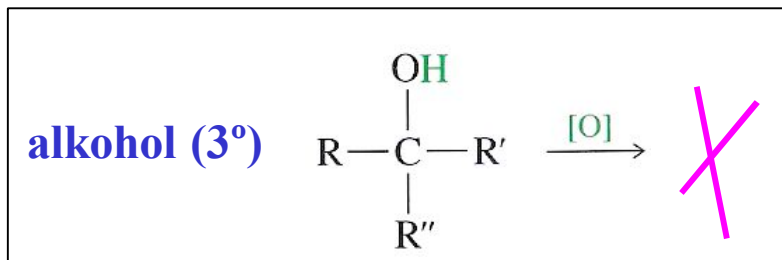
- $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$
- odczynnik Jonesa:  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{aceton}/\text{H}_2\text{O}$ .



Ketony nie ulegają dalszemu utlenieniu



## UTLENIANIE ALKOHOLI

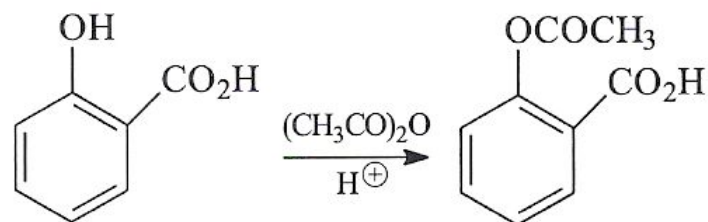
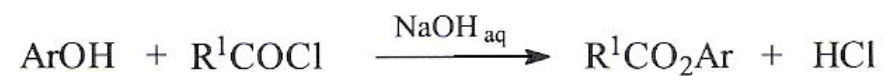
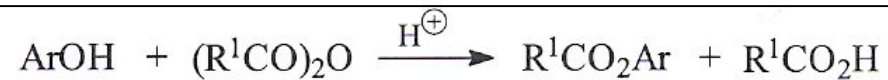


### PODSUMOWANIE

Reagenty do syntezy aldehydów, ketonów i kwasów karboksylowych z alkoholi		
Alkohol	Produkt utlenienia	Reagent
(1°)	aldehyd	odczynnik Coreya (PCC)
(1°)	kwas karboksylowy	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$
(2°)	keton	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ odczynnik Coreya (PCC)

# REAKCJE FENOLI

## REAKCJE Z UDZIAŁEM GRUPY HYDROKSYLOWEJ - ESTRYFIKACJA



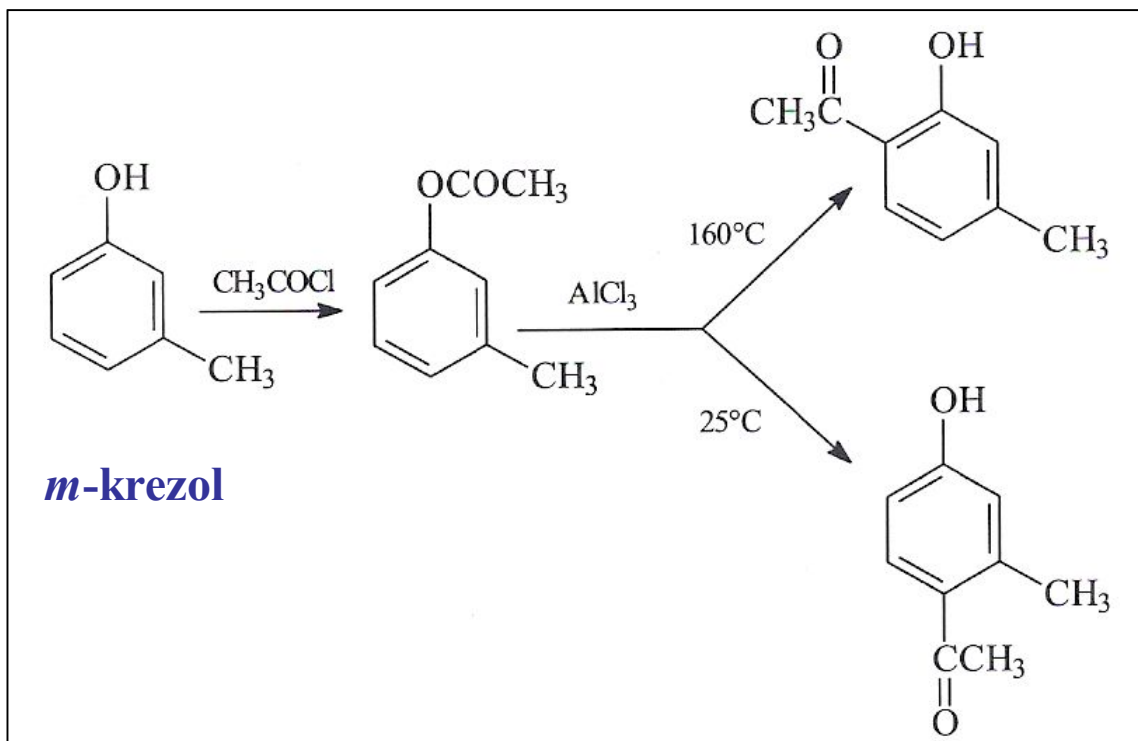
**kwasy salicylowy**

**kwasy acetylosalicylowy**  
**(aspiryna)**

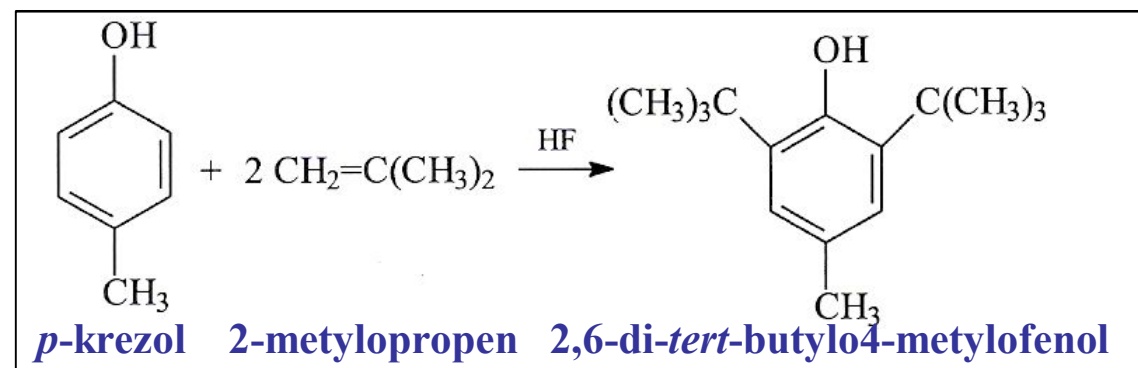


*najbardziej błyskotliwa kariera w farmakologii XX wieku...*

REAKCJE AROMATYCZNEJ SUBSTYTUCJI ELEKTROFILOWEJ



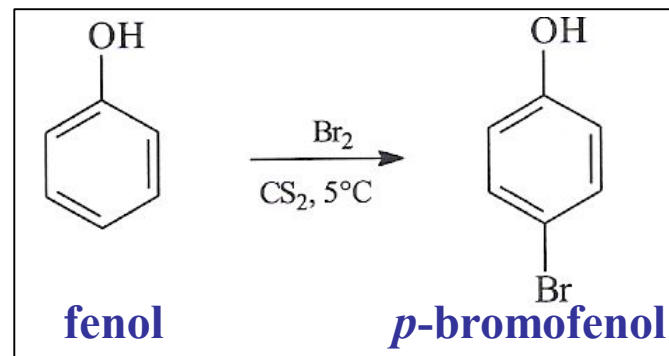
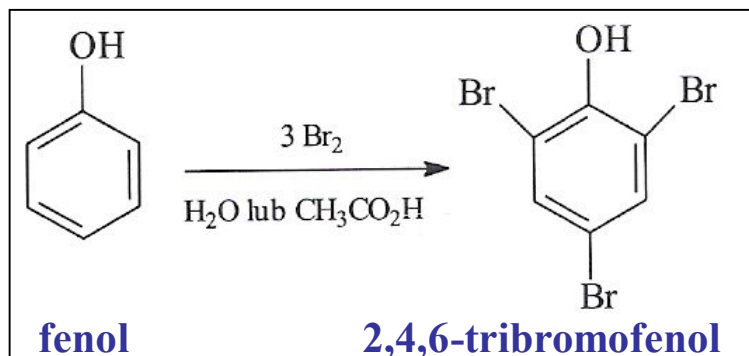
ACYLOWANIE METODĄ FRIESA



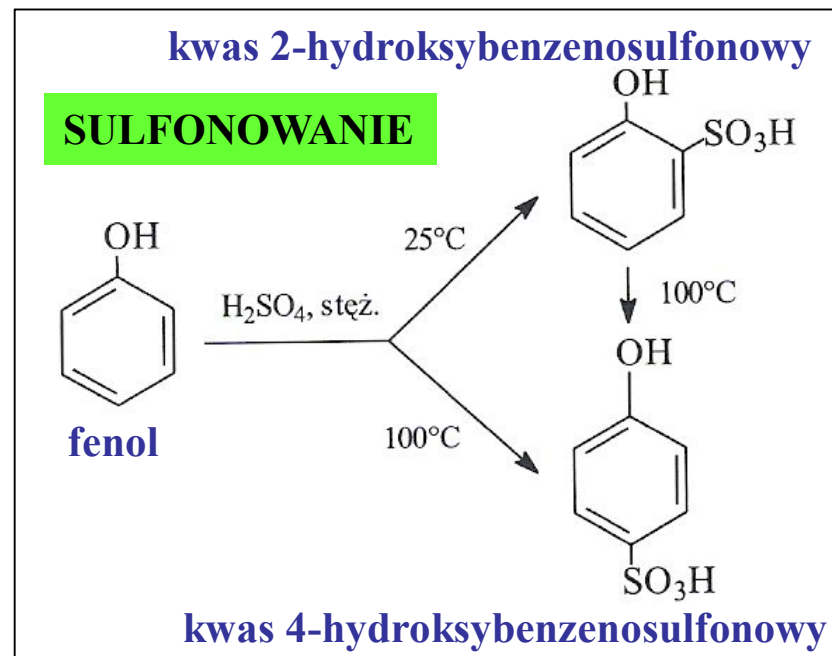
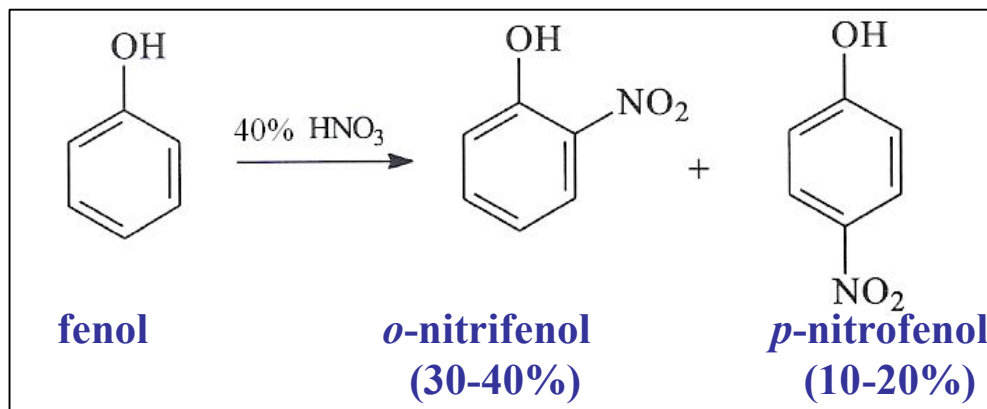
ALKILOWANIE ALKENAMI  
LUB ALKOHOŁAMI 2° BĄDŹ 3°

BHT-

**BROMOWANIE**

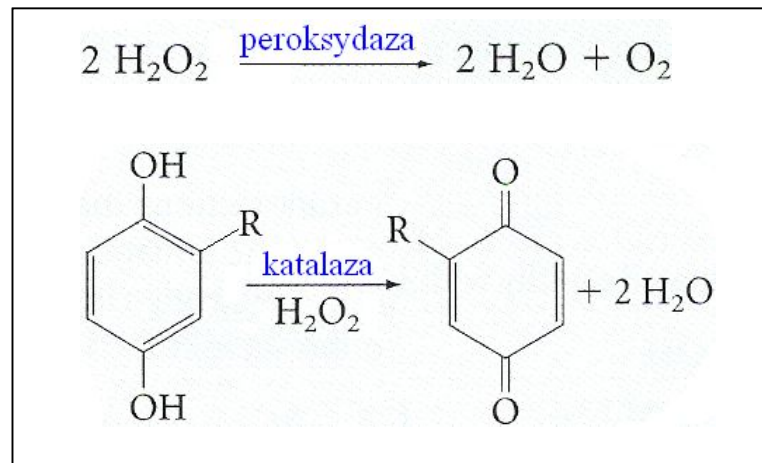
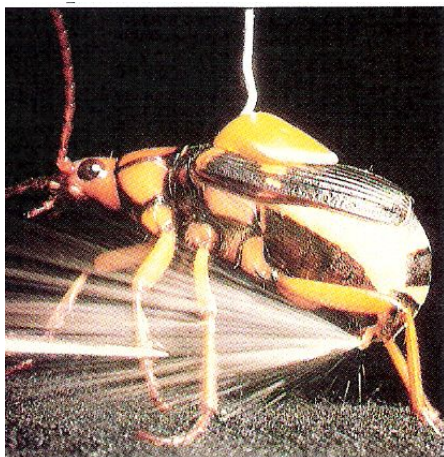


**NITROWANIE**





INNE REAKCJE ZACHODZĄCE W PIERŚCIENIU FENOLI - UTLENIANIE



R=H lub CH<sub>3</sub>

peroksydaza i katalaza - enzymy

Reakcja silnie egzotermiczna –mieszanina chinonów i wrzącej wody jest wyrzucana na napastnika.

