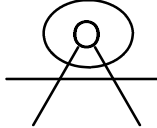

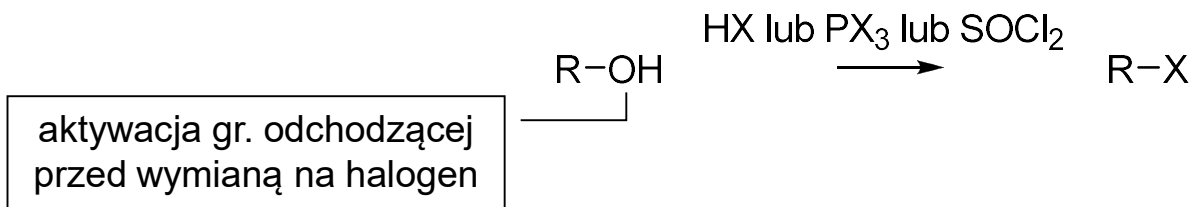


11. Reakcje alkoholi, eterów, epoksydów, amin i tioli

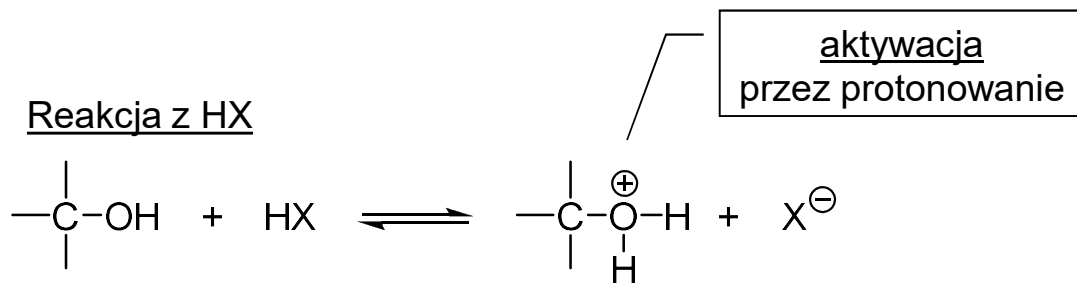
	gr. odchodząca wymaga aktywacji					
	gr. najłatwiej odchodząca					gr. najtrudniej odchodząca
związek (zaznaczona gr. odchodząca)	$R-X$	$R-SH$	$R-OH$	$R-OR$		$R-NH_2$
zasadowość gr. odchodzącej						
pK _a sprzężonego kwasu:	HX, -10 - 3.2	H ₂ S, 7.0	H ₂ O, ~15	ROH, ~15	ROH, ~15	NH ₃ , 34
	najmocniejszy kwas					najsłabszy kwas
	X = Cl, Br, I					

11.1. Reakcja S_N w alkoholach – synteza halogenków alkili (ROH + HX)

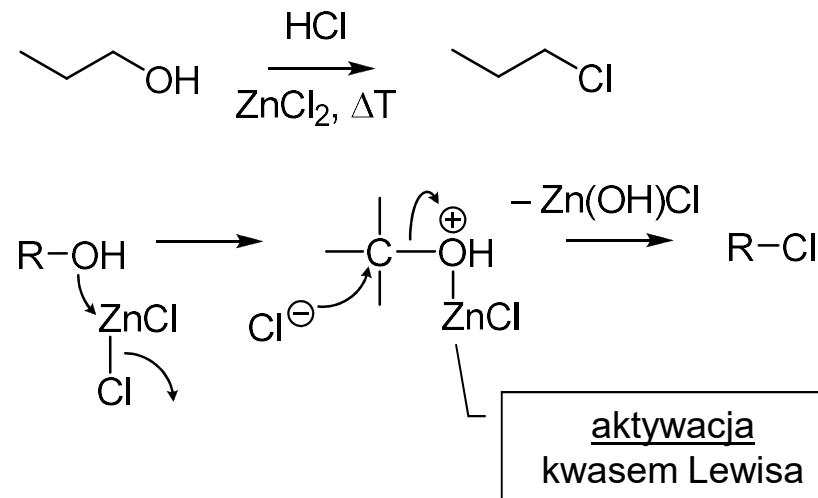
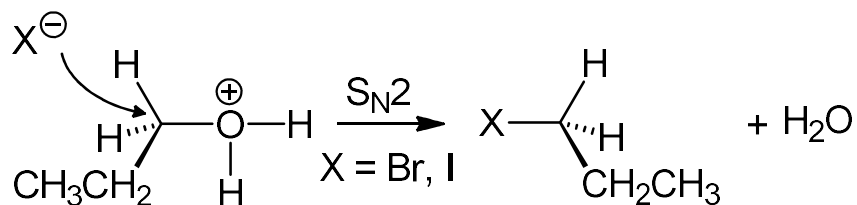


Odczynnik	Alkohol
HBr/H ₂ SO ₄ HI*	1°, 2°, 3°
HCl	3°
HCl/ZnCl ₂ PBr ₃ /pirydyna PCl ₃ /pirydyna SOCl ₂ /pirydyna	1°, 2°

*w niektórych przypadkach

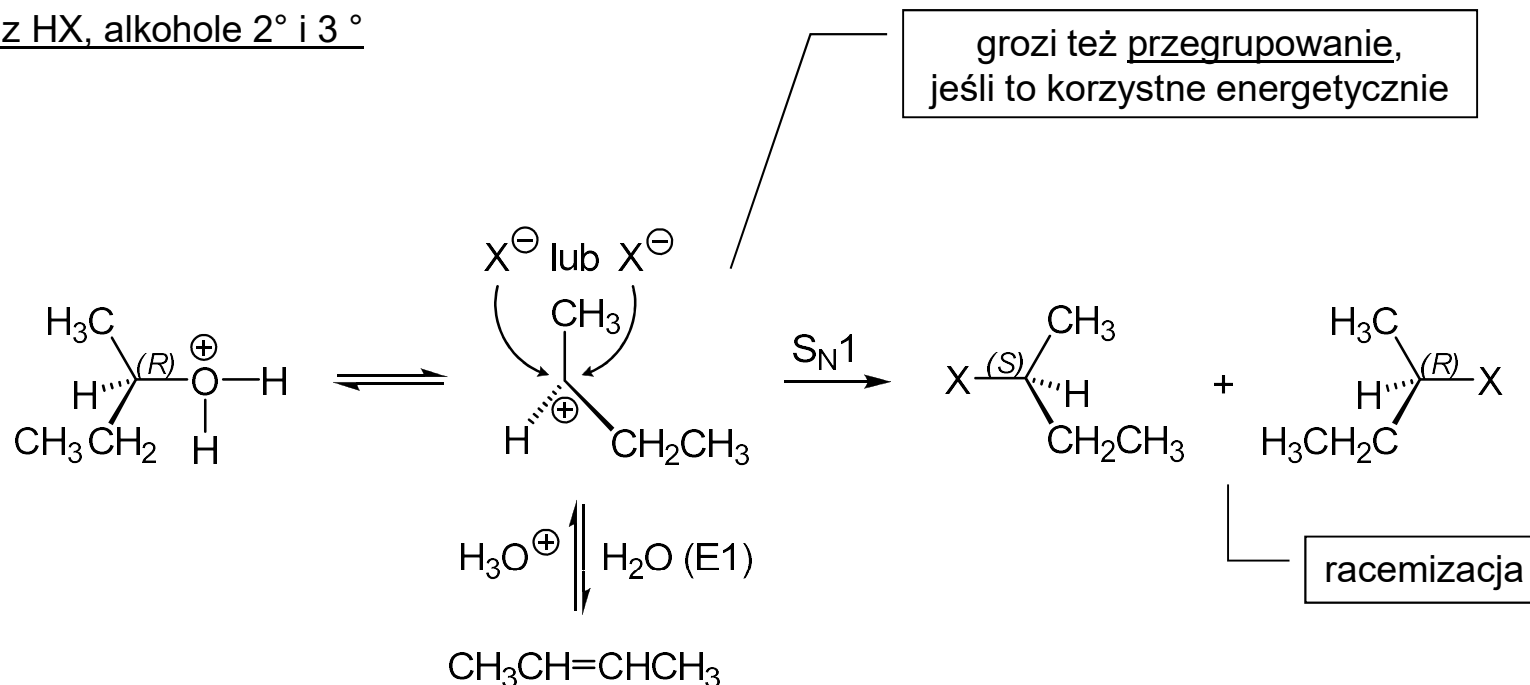


alkohole 1°



11.1.cd. Reakcja S_N w alkoholach – synteza halogenków alkili (ROH + HX)

Reakcja z HX, alkohole 2° i 3°

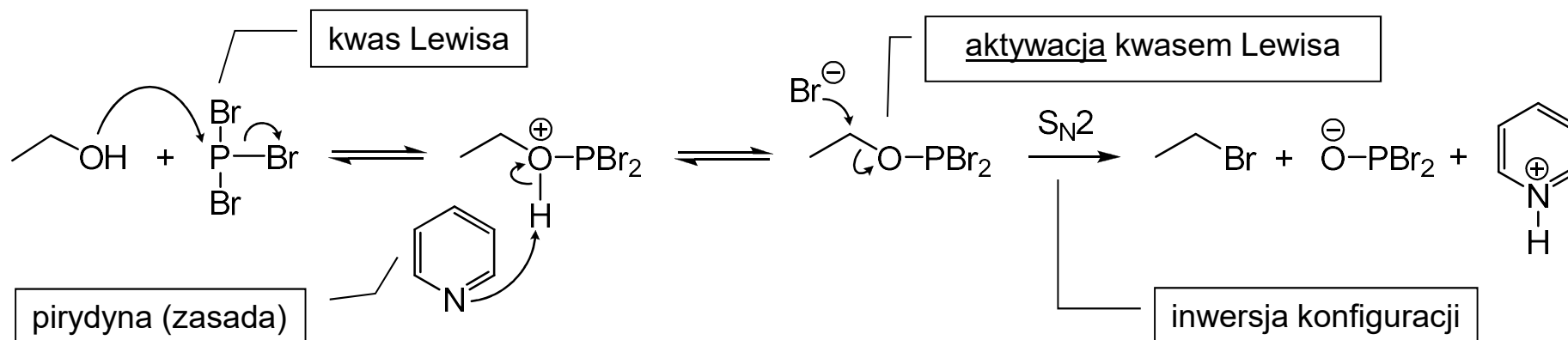


Ograniczenia metody (reakcji z HX)

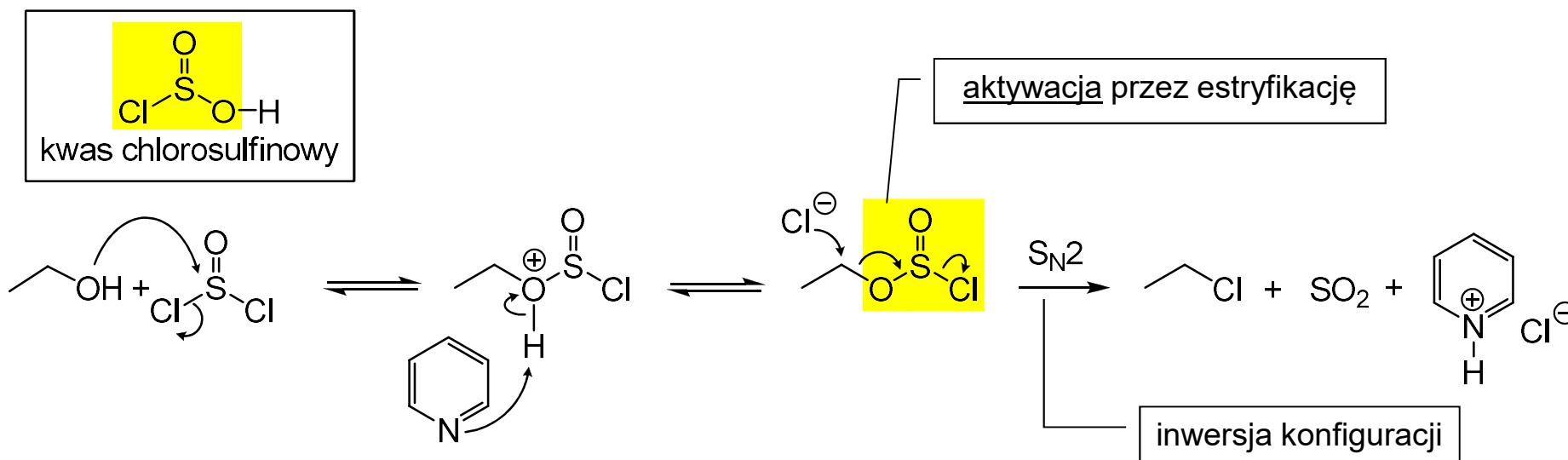
- 1) większość alkoholi bardzo źle reaguje z HI (bardzo mocny kwas)
- 2) mała wydajność reakcji alkoholi 1° i 2° z HCl
- 3) konkurencyjne powstawanie alkenu przez eliminację H₂O
- 4) przegrupowanie karbokationu 2° lub 3°

11.2. Reakcja S_N w alkoholach – synteza halogenków alkili [ROH + PX₃ (lub SOCl₂)]

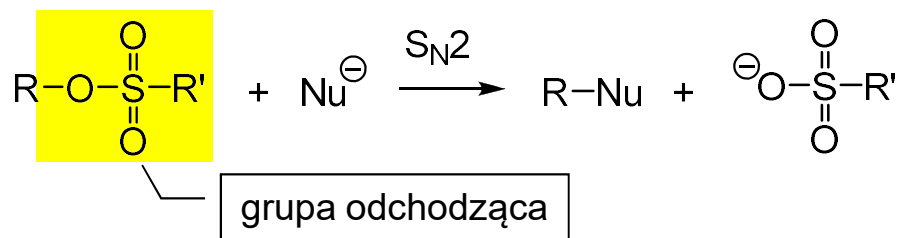
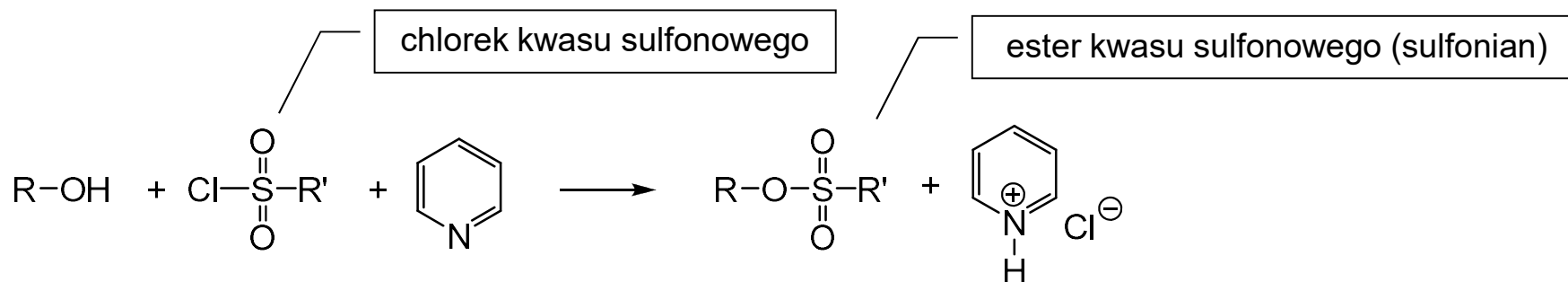
Reakcja z PBr₃ i PCl₃ (dobre wyniki daje prowadzenie reakcji w obecności pirydyny)

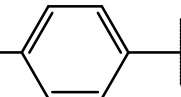






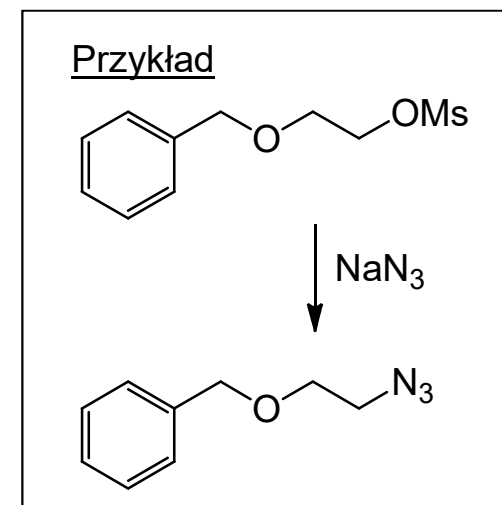
Reakcja z SOCl₂ w obecności pirydyny



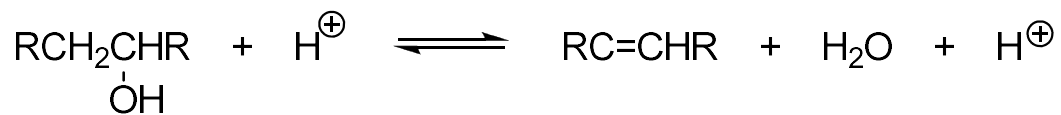
11.3. Reakcja S_N w estrach sulfonowych alkoholi 1° i 2°



R'	CF ₃	CH ₃	H ₃ C- 
skrót literowy R'-SO ₂ - 	Tf	Ms	Ts
podatność estru na podstawienie (zdolność R'-SO ₃ ⁻ do odejścia)			
zasadowość gr. odchodzącej			
moc sprzężonego kwasu R'-SO ₃ H			

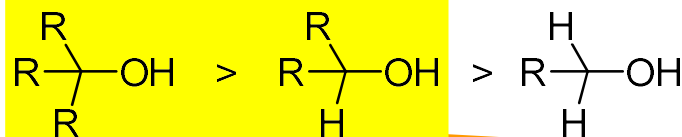


11.4. Odwodnienie alkoholi 2° i 3° przez działanie kwasem (eliminacja E1)

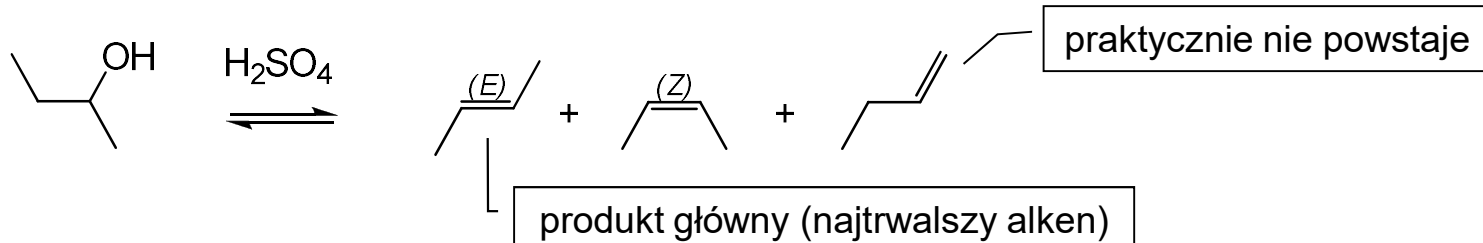
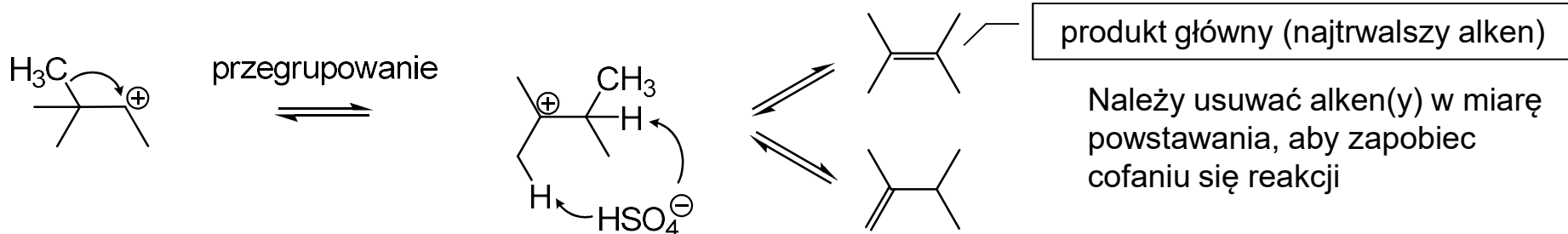
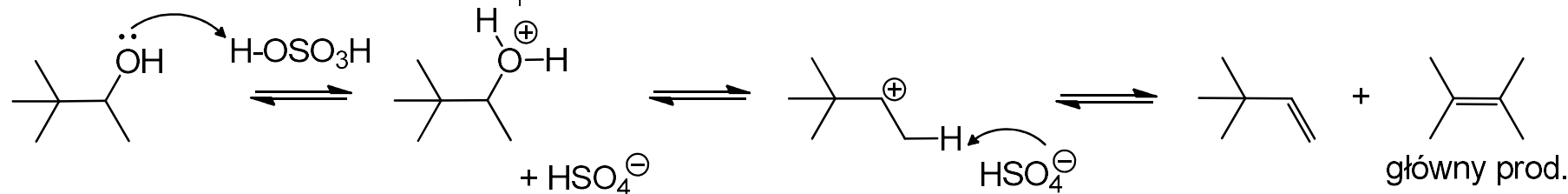


aktywacja przez protonowanie

zastosowanie praktyczne

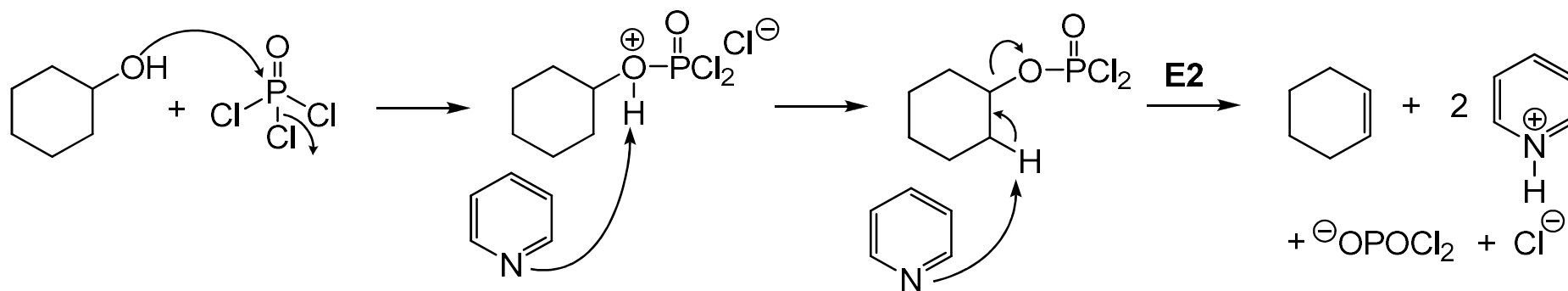


podatność na odwodnienie

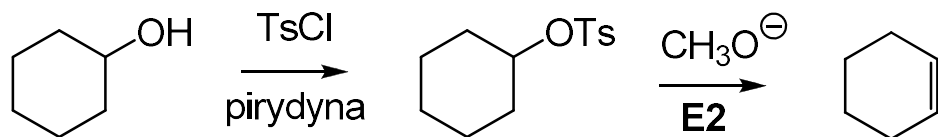


11.5. Odwodnienie alkoholi przez nieprotonową aktywację grupy OH (eliminacja E2)

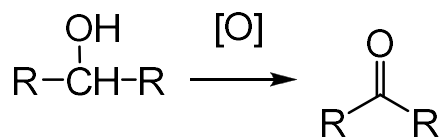
Działanie POCl₃ (tlenochlorkiem fosforu)



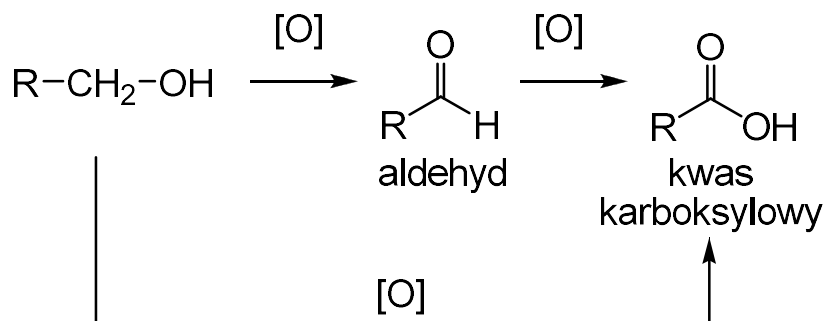
Eliminacja sulfonianów



11.6. Utlenianie alkoholi

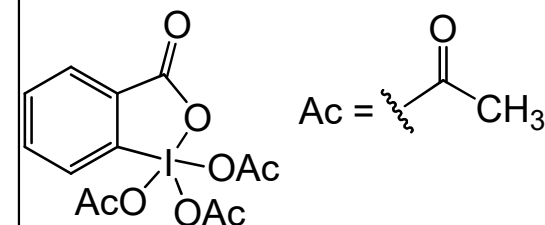


często reakcja niekorzystna

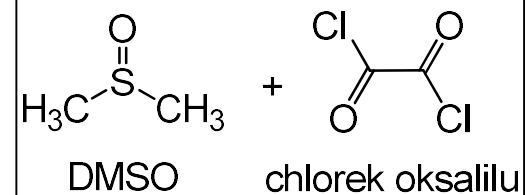


alkohol	produkt utlenienia	reagent
2°	keton	odczynnik Jonesa odczynnik Coreya
1°	aldehyd	odczynnik Dessa-Martina odczynnik Swerna odczynnik Coreya
1°	kwas karboksylowy	KMnO ₄ odczynnik Jonesa

odczynnik Dessa-Martina



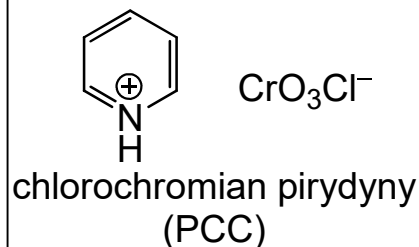
odczynnik Swerna



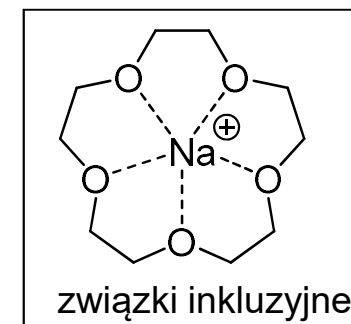
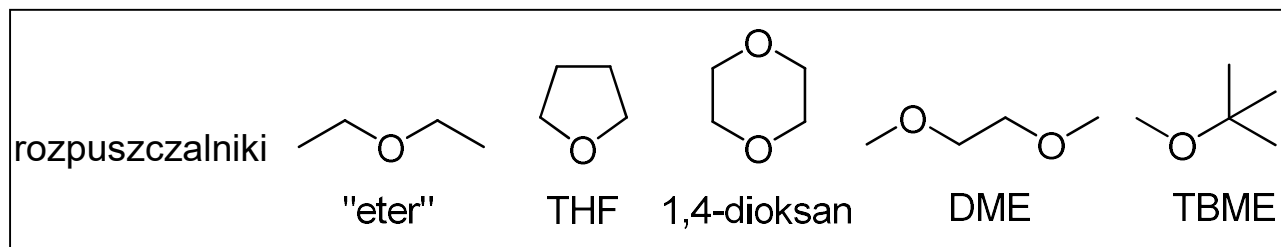
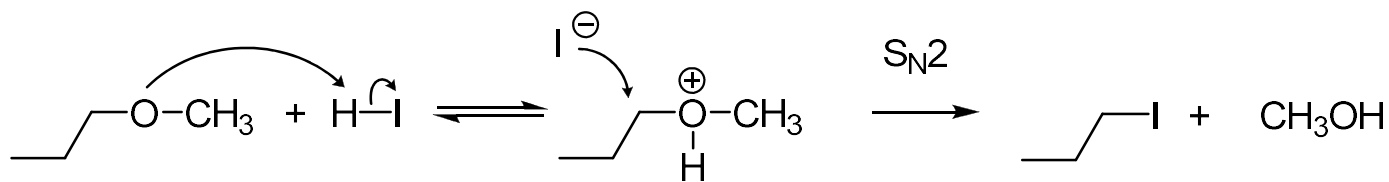
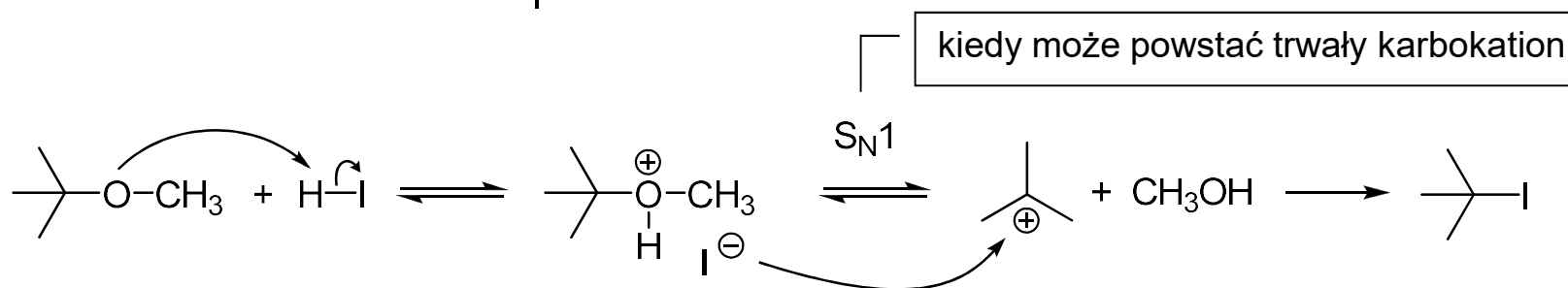
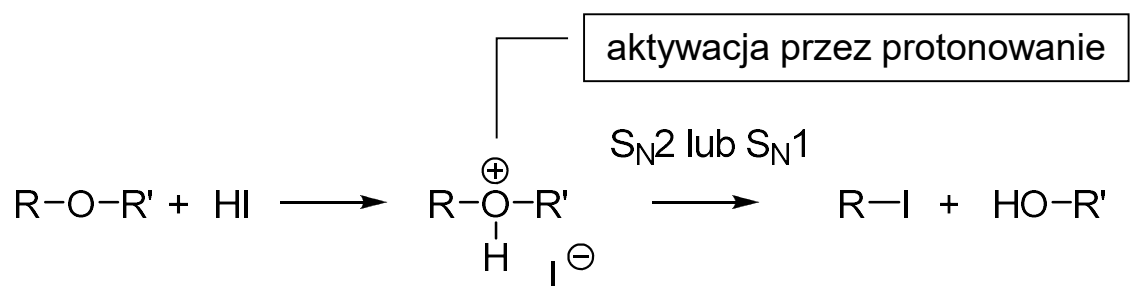
odczynnik Jonesa

CrO₃/ H₂SO₄/ aceton/H₂O

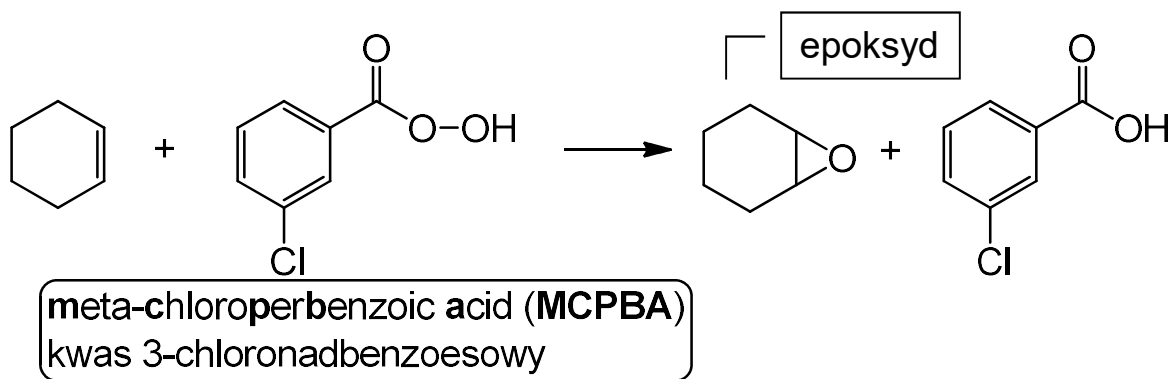
odczynnik Coreya



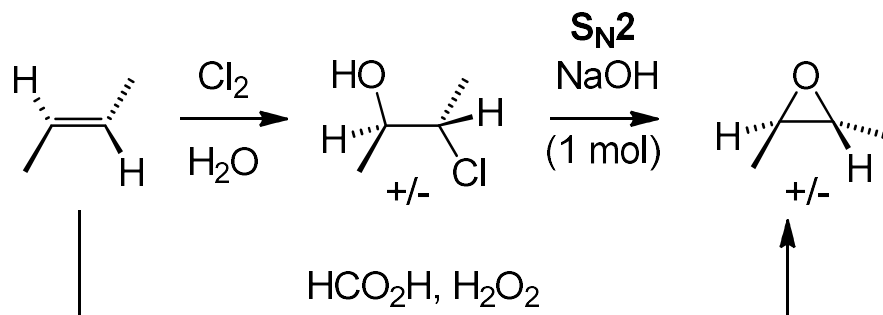
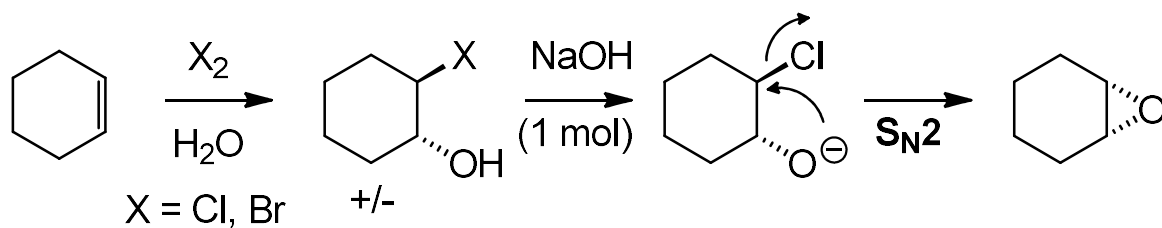
11.7. Substytucja nukleofilowa w eterach



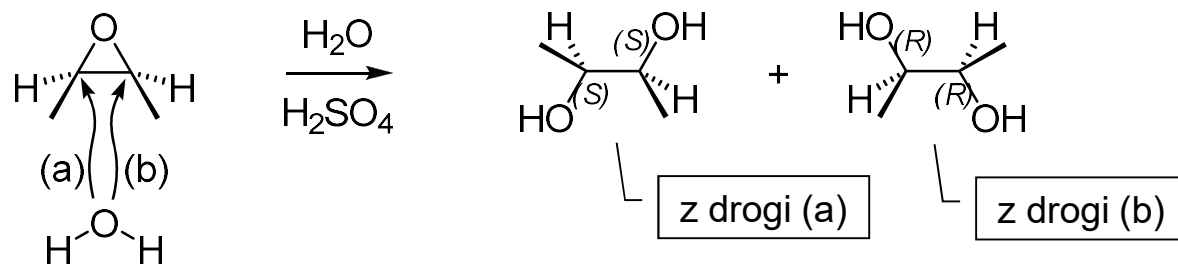
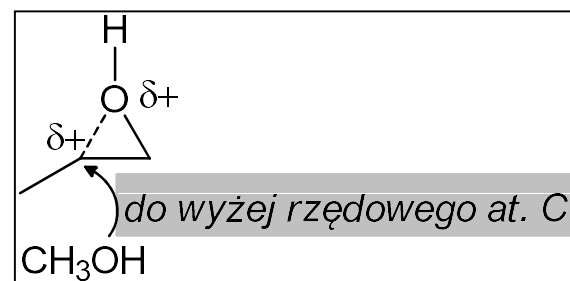
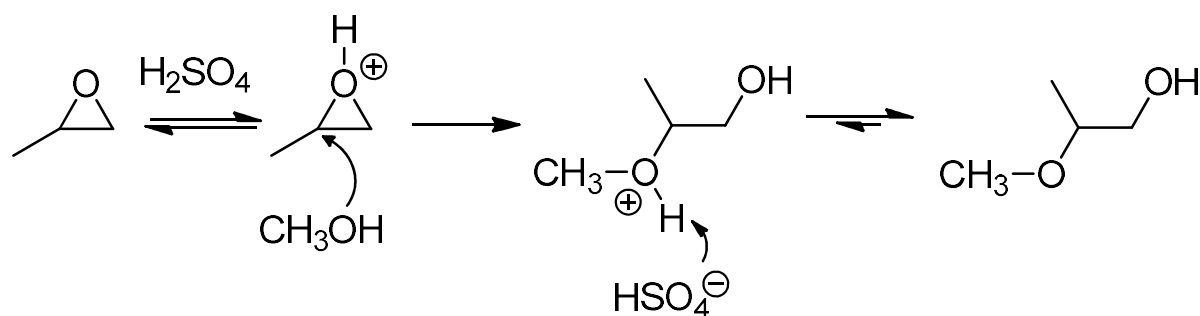
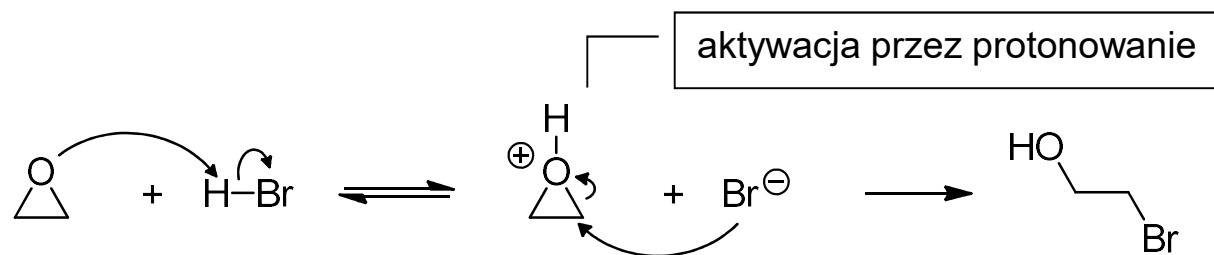
11.8. Epoksydy - otrzymywanie



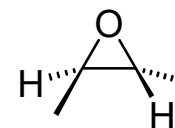
nadkwas można generować *in situ*, stosując

$$R-C(=O)OH / H_2O_2 \text{ (perhydrol)}$$


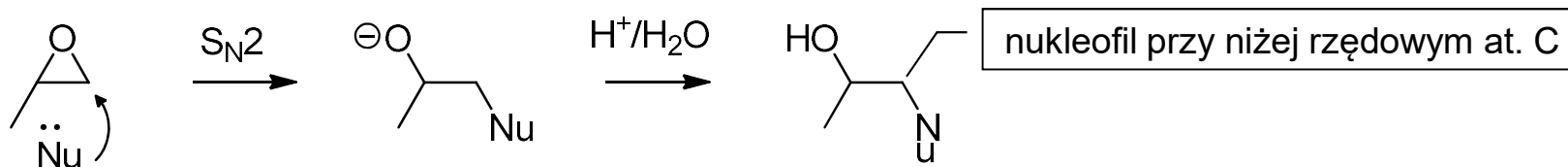
11.9. Substytucja nukleofilowa w epoksydach, w warunkach kwasowych



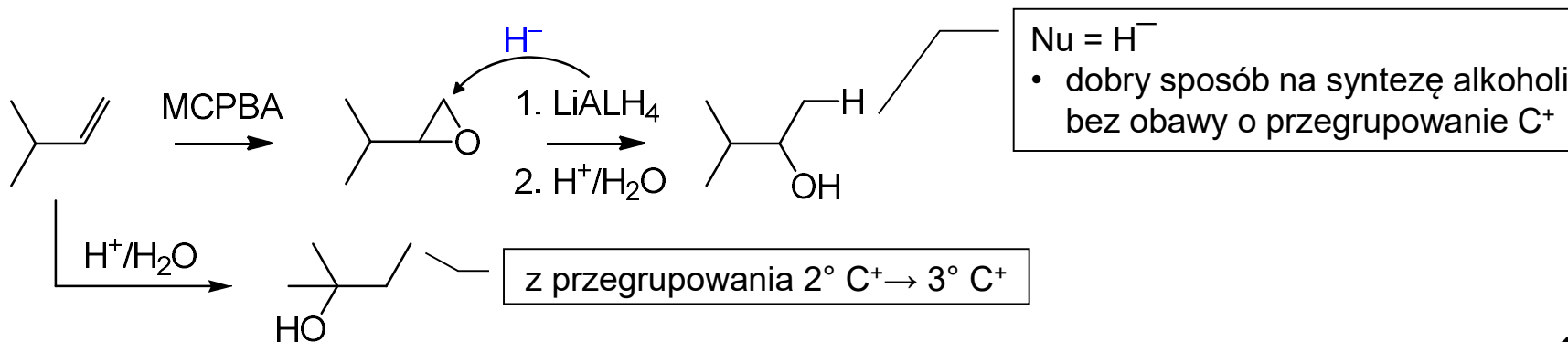
Do domu
Jaki produkt da reakcja z udziałem



11.10. Substytucja nukleofilowa w epoksydach, w warunkach zasadowych lub obojętnych

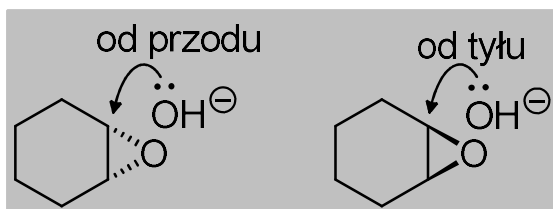
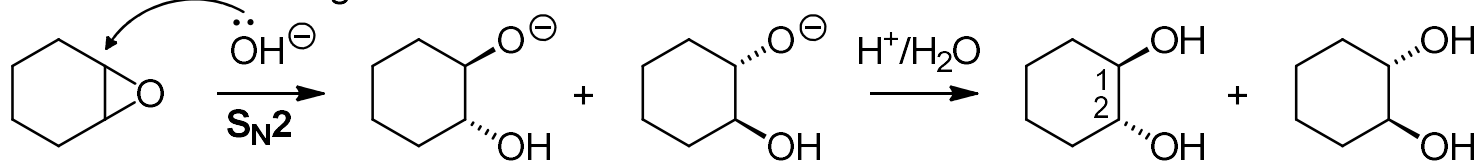


$\ddot{\text{Nu}}$	RO^\ominus	$\ominus\text{CN}$	N_3^\ominus	$\text{RC}\equiv\text{C}^\ominus$	H^\ominus (LiAlH_4)	RNH_2
produkt						

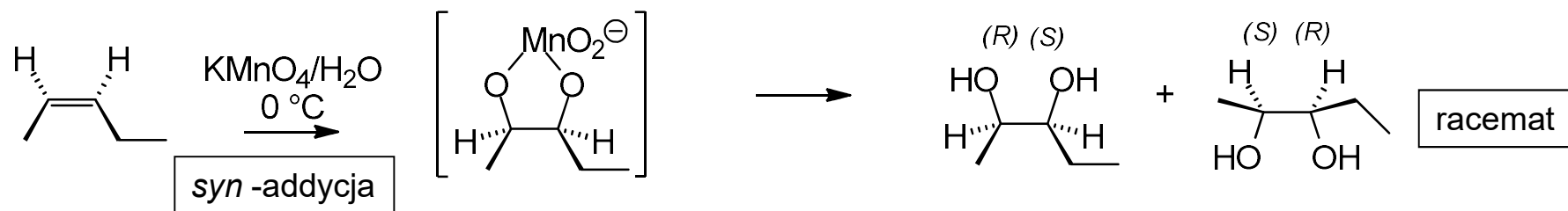
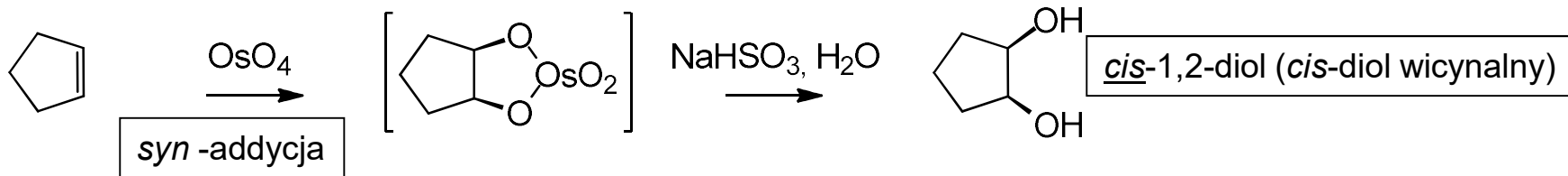


11.11. *Cis*- i *trans*-1,2-diole (inaczej diole wicynalne)

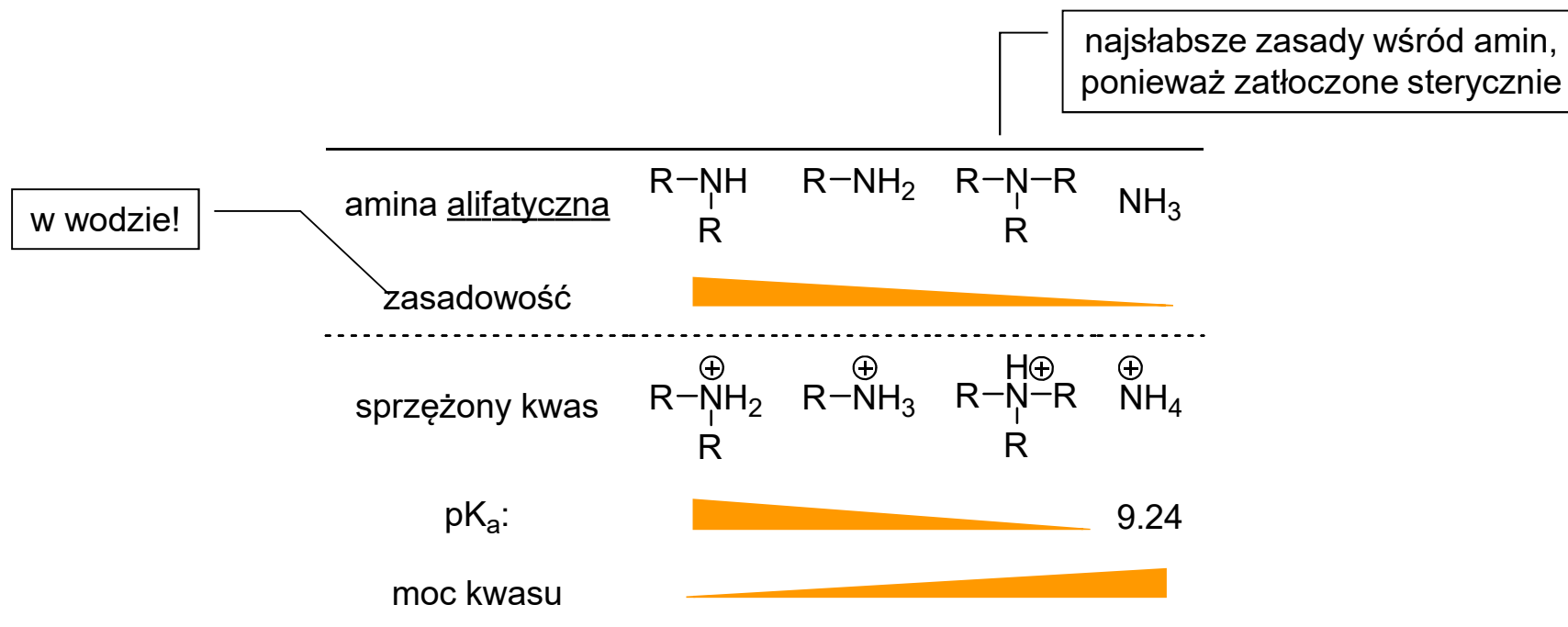
od str. przeciwnej
do mostka tlenowego



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



11.12. Aminy – zasadowość amin alifatycznych

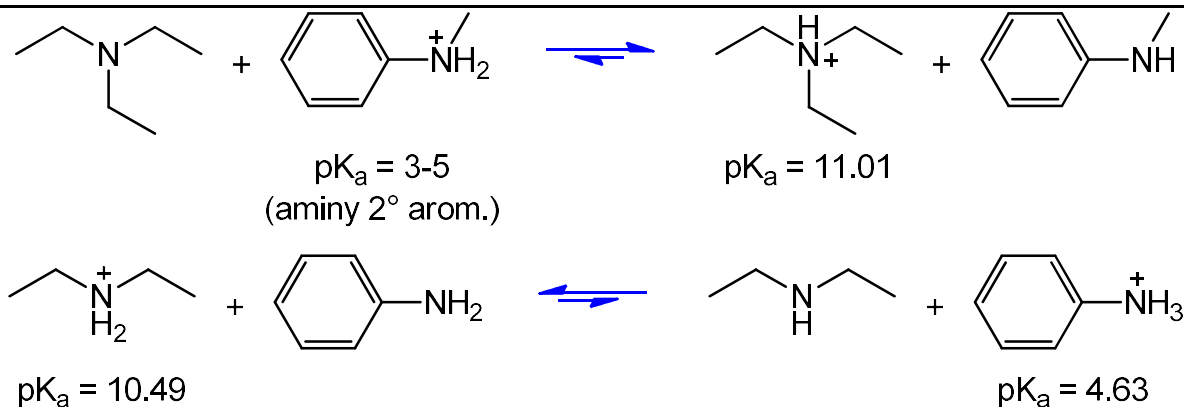
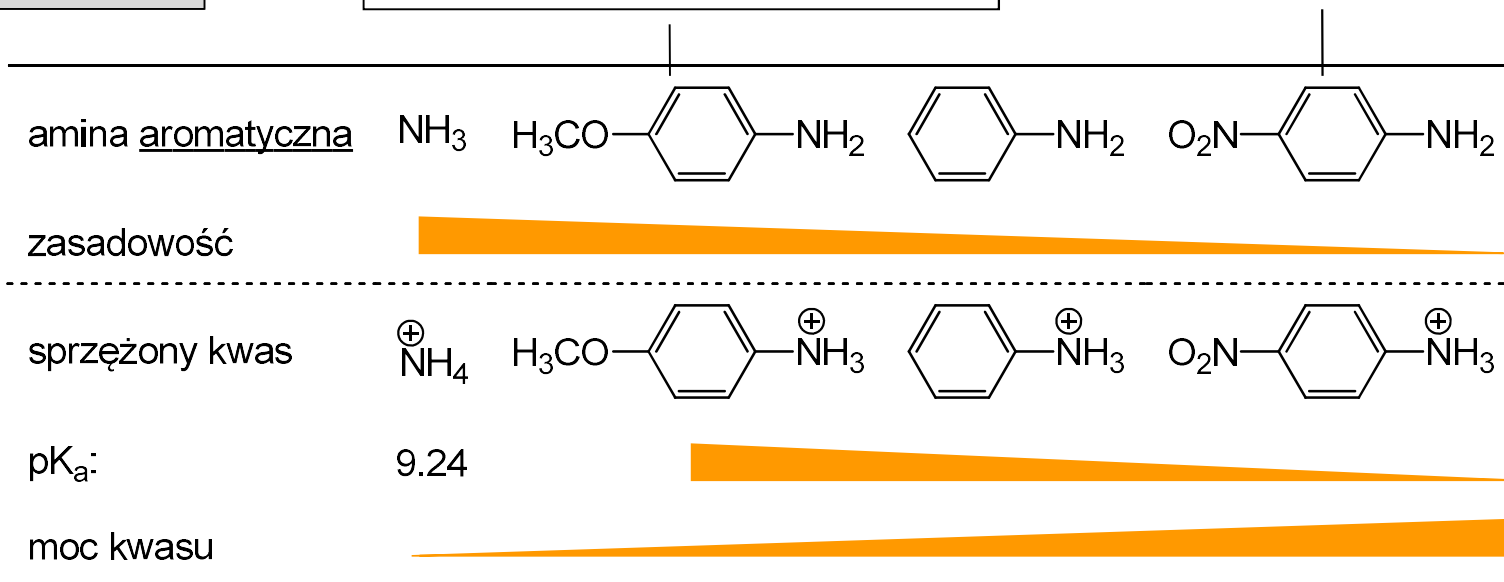


11.13. Aminy – zasadowość amin aromatycznych

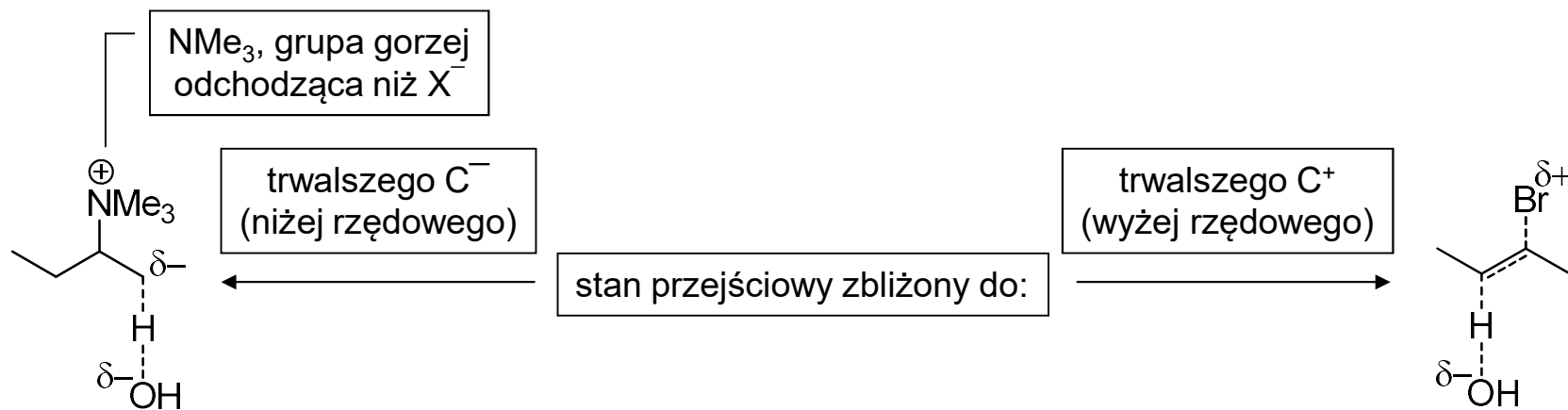
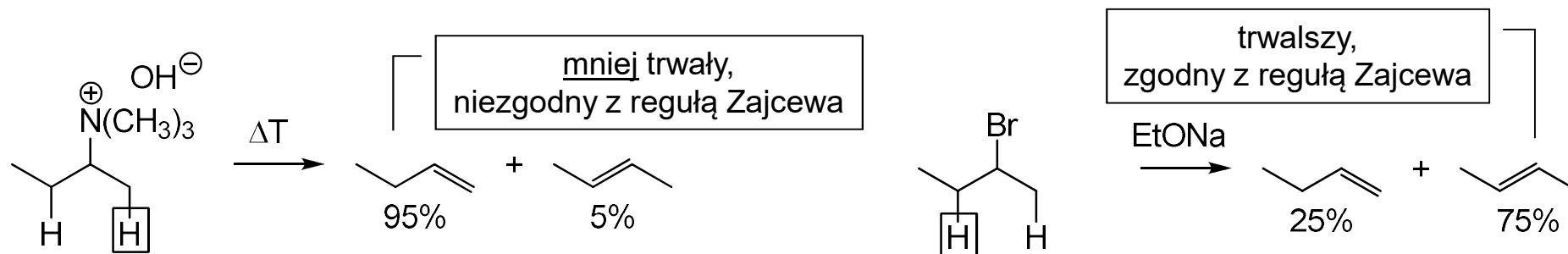
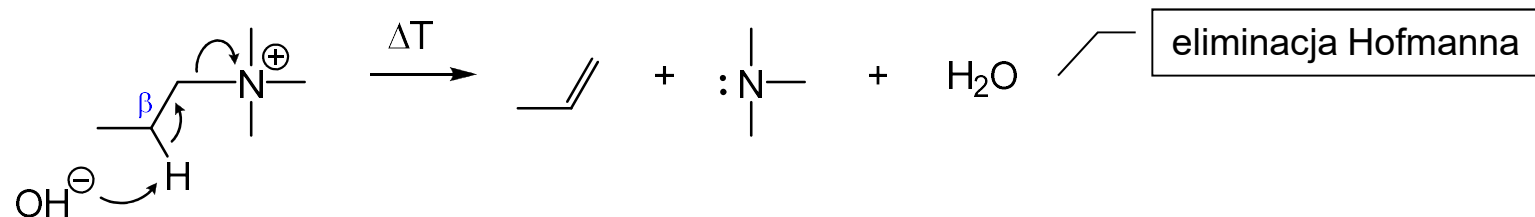
taka sama reguła w przypadku amin *orto*-podstawionych

silniejsza zasada – podstawnik elektronodonorowy w pozycji *para* względem grupy NH₂

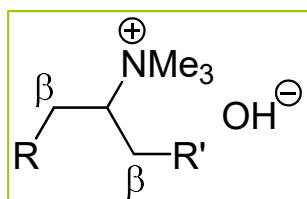
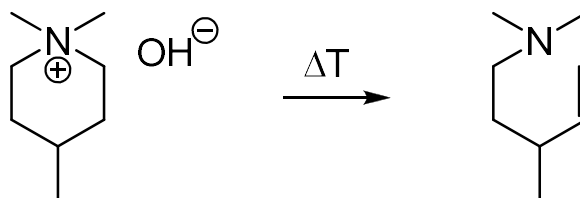
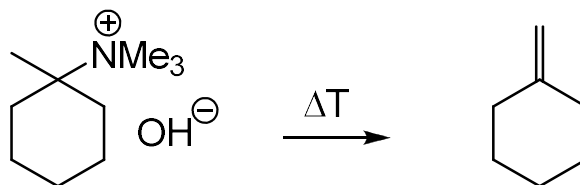
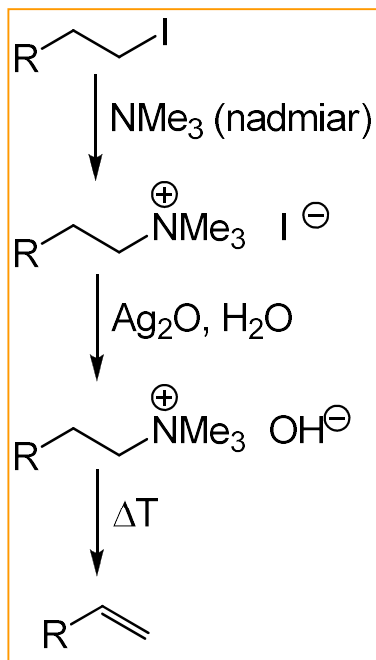
słabsza zasada - podstawnik elektronoakceptorowy w pozycji *para* względem grupy NH₂



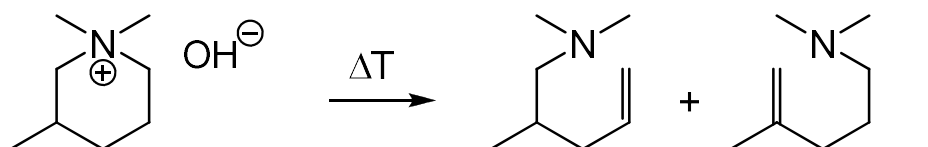
11.14. Aminy – eliminacja czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych



11.14.1. Aminy – eliminacja Hofmanna, sposób postępowania

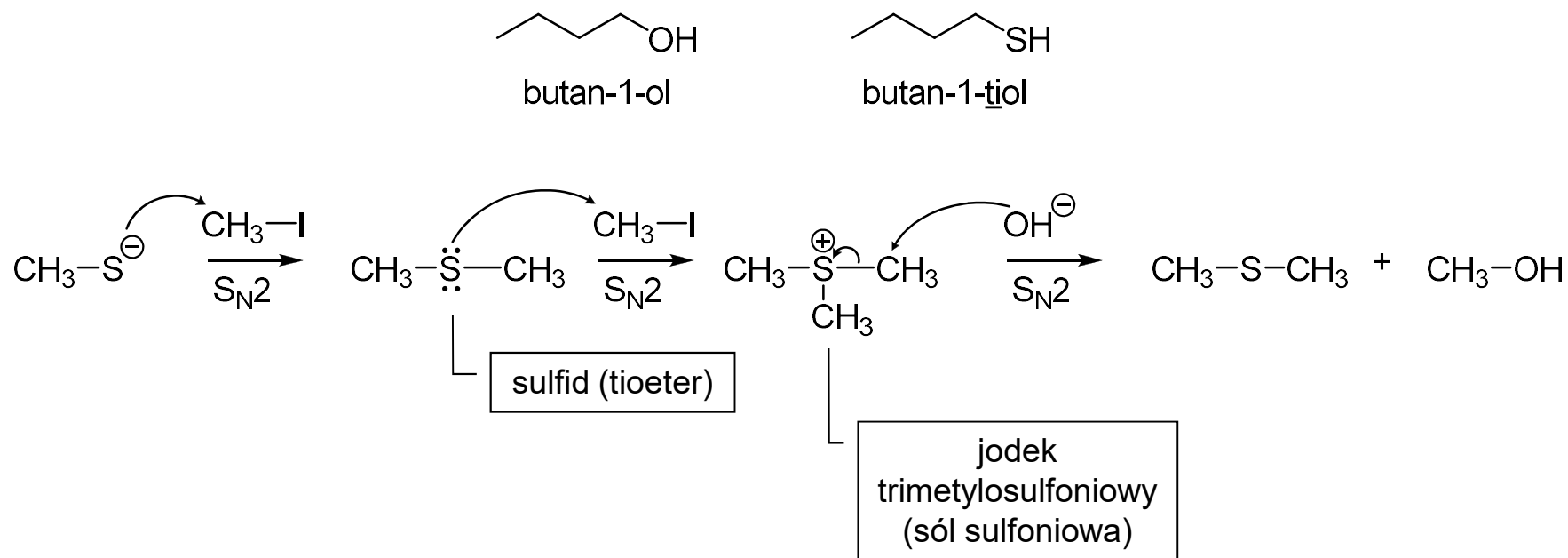


Unikać!

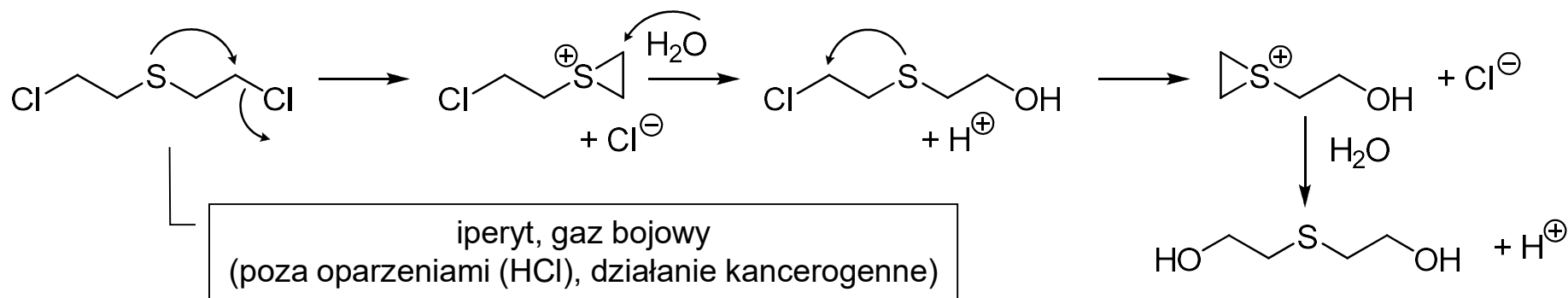


produkt główny

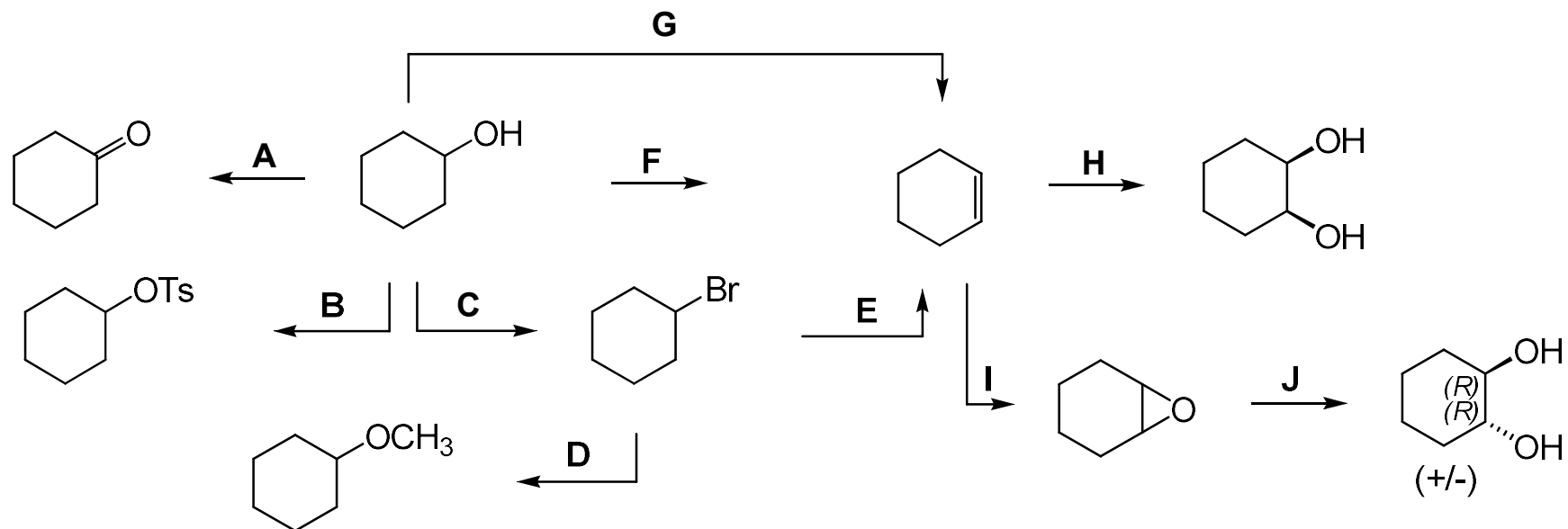
11.15. Tiole, sulfidy i sole sulfoniowe



Ciekawostka



11.16. Przykłady



A: odczynnik Jonesa, $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{aceton}/\text{H}_2\text{O}$

B: TsCl , pirydyna

C: PBr_3

D: CH_3ONa , CH_3OH

E: KOH , EtOH , ΔT

F: H_2SO_4 (ilość katalityczna)

G: POCl_3 , pirydyna

H: 1. OsO_4 ; 2. NaHSO_3 , H_2O

I: MCPBA

J: 1. NaOH ; 2. HCl , H_2O

Uzupełnienie – wykorzystanie zasadowości amin

