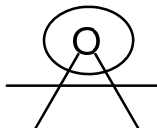

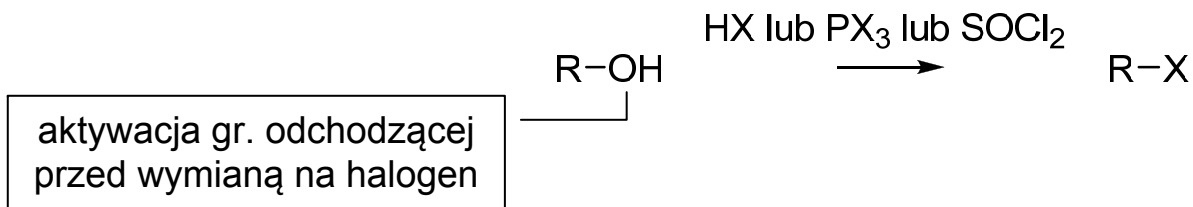


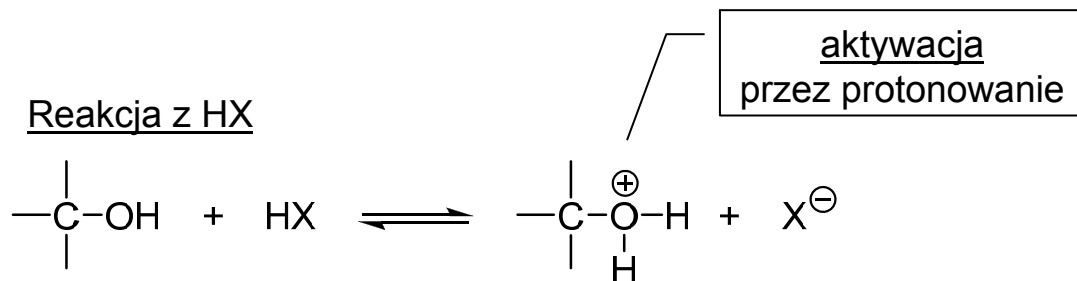
# 22-24. Reakcje alkoholi, eterów, epoksydów, amin i tioli

	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 <sub>a</sub> sprzężonego kwasu:	HX, -10 - 3.2	H <sub>2</sub> S, 7.0	H <sub>2</sub> O, ~15	ROH, ~15	ROH, ~15	NH <sub>3</sub> , 34
	najmocniejszy kwas					najsłabszy kwas
	X = Cl, Br, I					

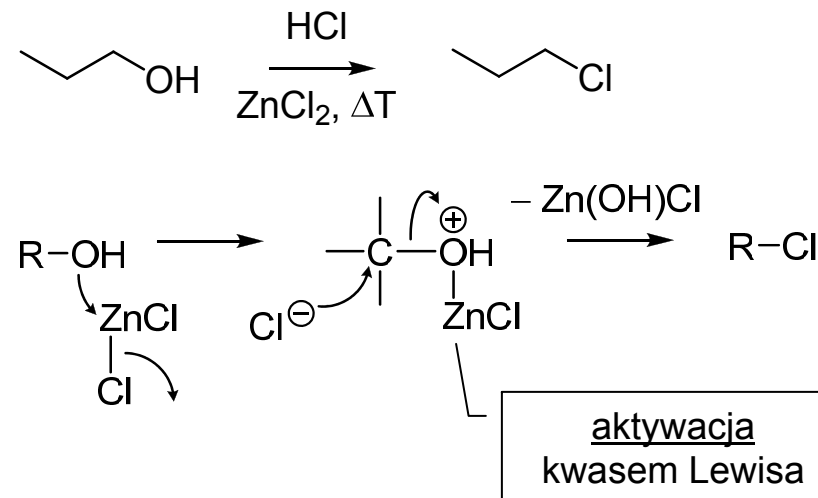
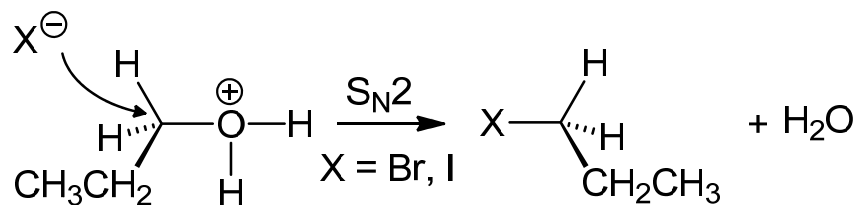
## 11.1. Reakcja S<sub>N</sub> w alkoholach – synteza halogenków alkili (ROH + HX)



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	1°, 2°
PCl <sub>3</sub> /pirydyna	
SOCl <sub>2</sub> /pirydyna	
*w niektórych przypadkach	

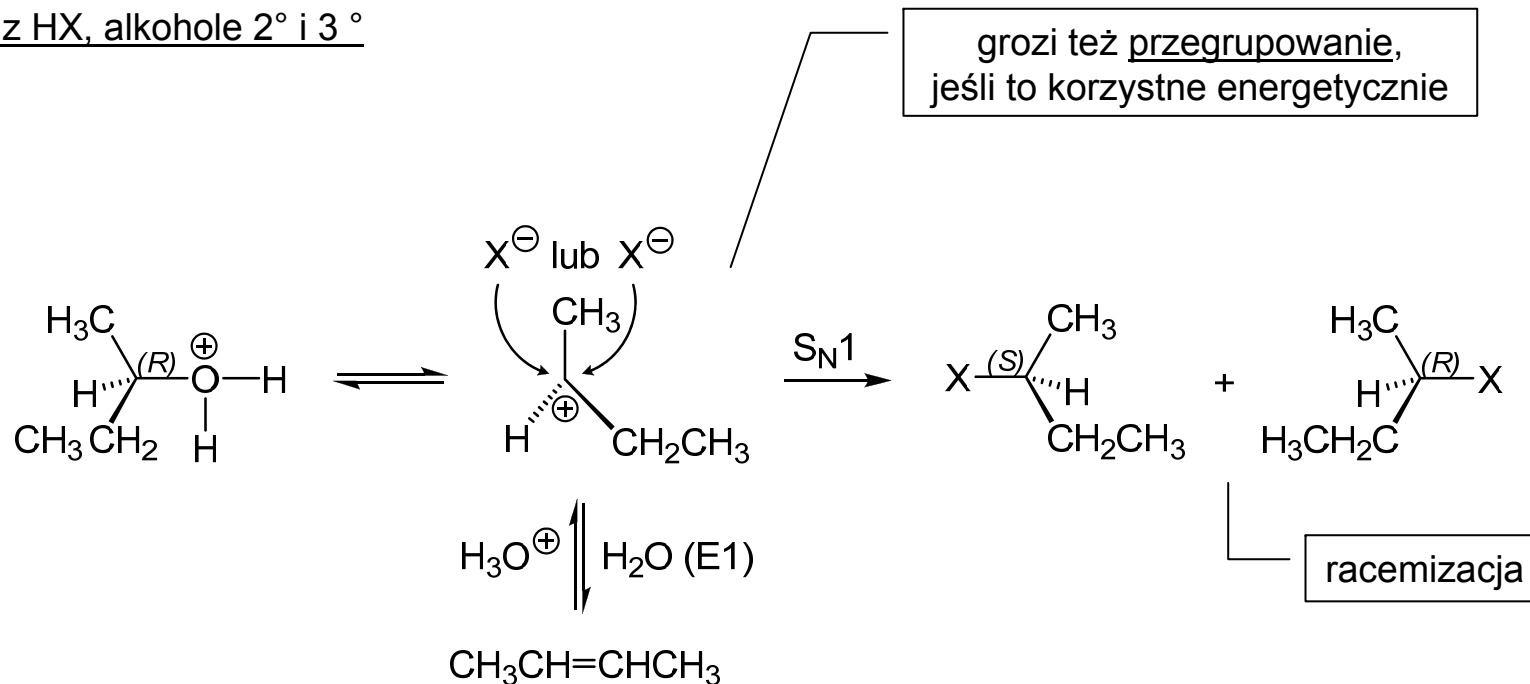


alkohole 1°



## 11.1.cd. Reakcja S<sub>N</sub> w alkoholach – synteza halogenków alkili (ROH + HX)

Reakcja z HX, alkohole 2° i 3°

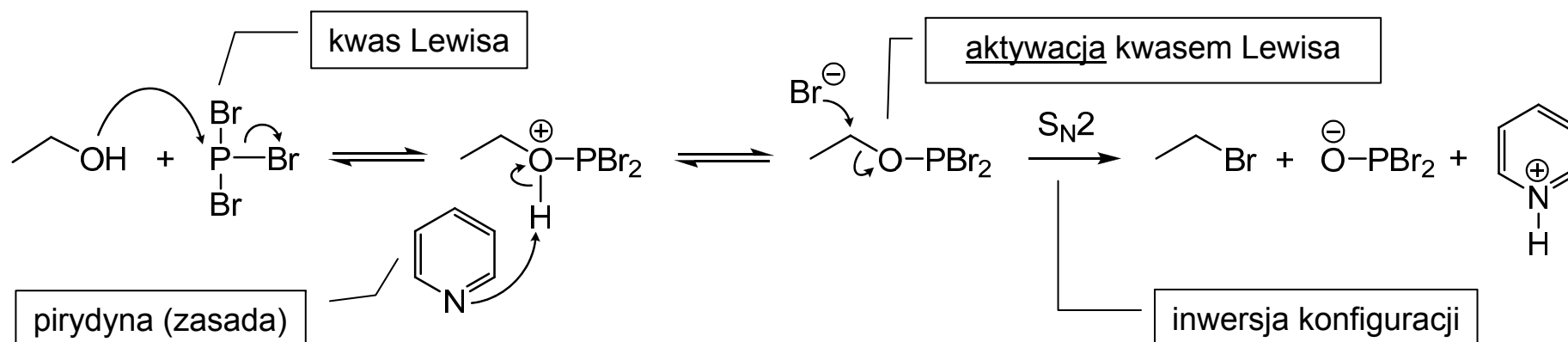


### Ograniczenia metody (reakcji z HX)

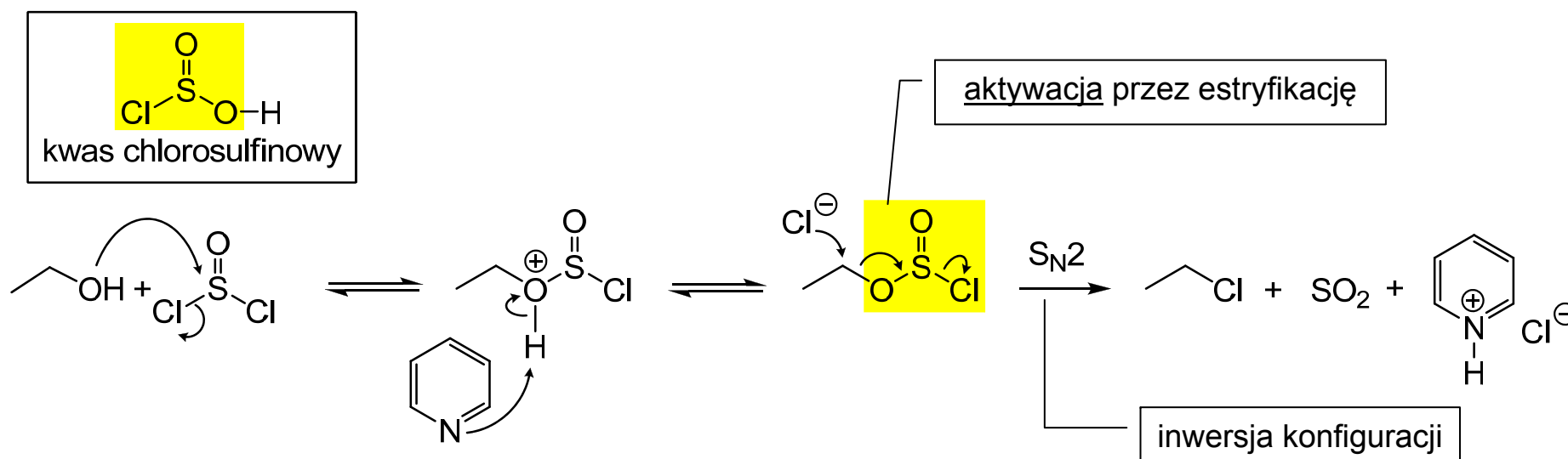
- 1) większość alkoholi bardzo źle reaguje z HI (bardzo mocny kwas)
- 2) mała wydajność reakcji alkoholi 1° i 2° z HCl
- 3) konkurencyjne powstawanie alkenu przez eliminację H<sub>2</sub>O
- 4) przegrupowanie karbokationu 2° lub 3°

## 11.2. Reakcja S<sub>N</sub> w alkoholach – synteza halogenków alkili [ROH + PX<sub>3</sub> (lub SOCl<sub>2</sub>)]

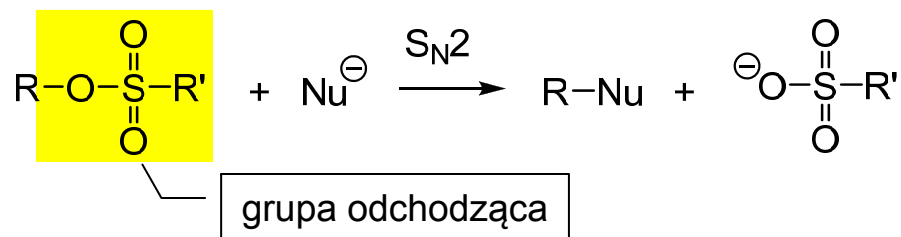
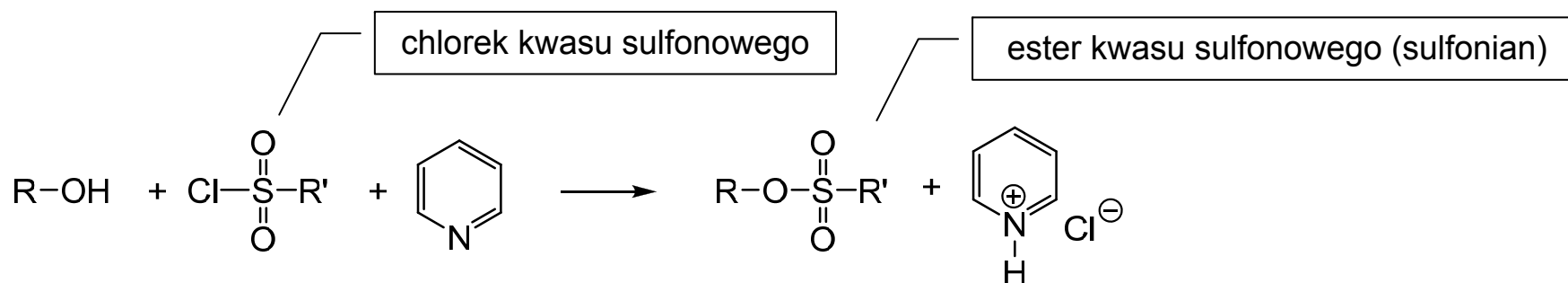
Reakcja z PBr<sub>3</sub> i PCI<sub>3</sub> (dobre wyniki daje prowadzenie reakcji w obecności pirydyny)

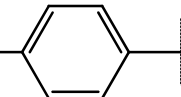






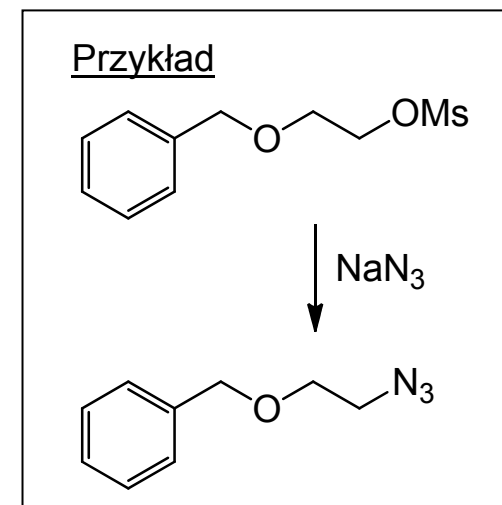
Reakcja z SOCl<sub>2</sub> w obecności pirydyny



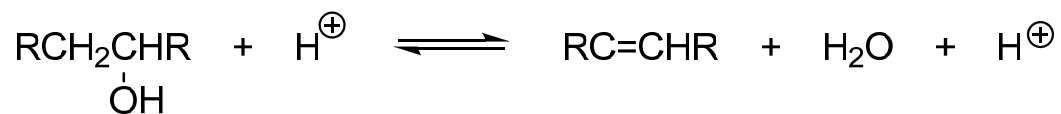
### 11.3. Reakcja S<sub>N</sub> w estrach sulfonowych alkoholi 1° i 2°



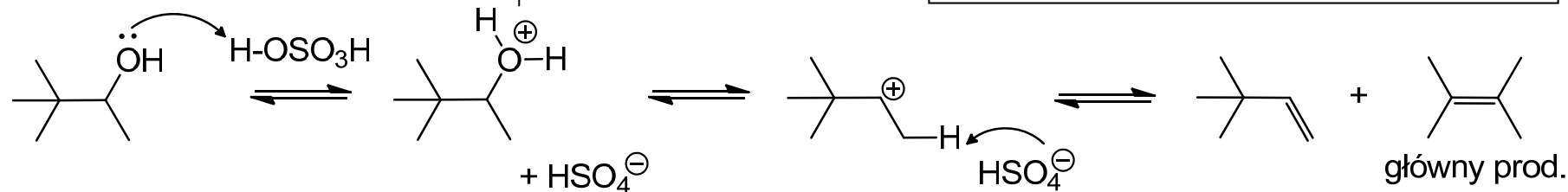
R'	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C- 
skrót literowy R'-SO <sub>2</sub> - 	Tf	Ms	Ts
podatność estru na podstawienie (zdolność R'-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> do odejścia)			
zasadowość gr. odchodzącej			
moc sprzężonego kwasu R'-SO <sub>3</sub> H			



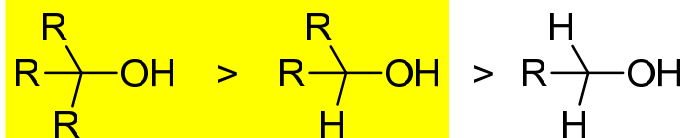
## 11.4. Odwodnienie alkoholi 2° i 3° przez działanie kwasem (eliminacja E1)



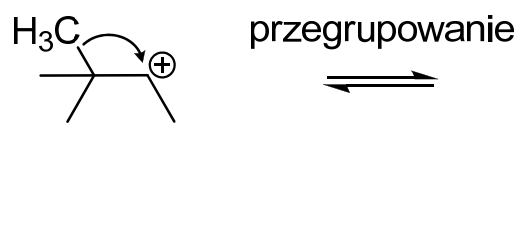
aktywacja przez protonowanie



zastosowanie praktyczne

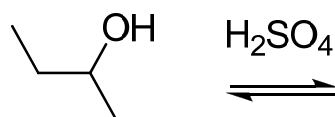


podatność na odwodnienie



produkt główny (najtrwalszy alken)

Należy usuwać alken(y) w miarę powstawania, aby zapobiec cofaniu się reakcji

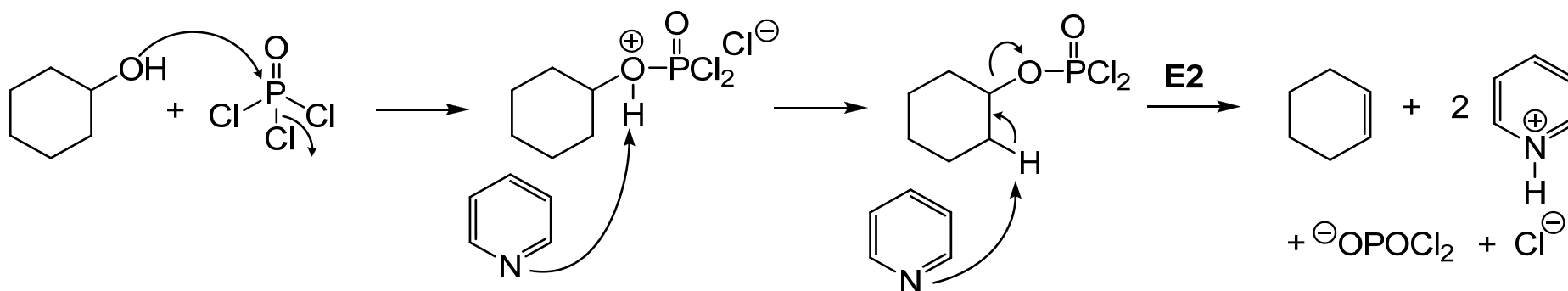


praktycznie nie powstaje

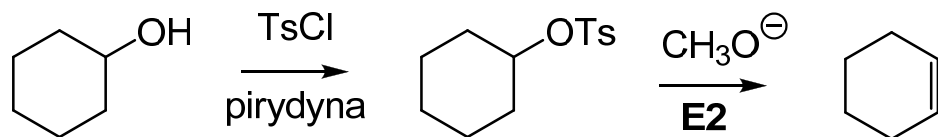
produkt główny (najtrwalszy alken)

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

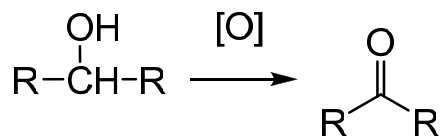
Działanie POCl<sub>3</sub> (tlenochlorkiem fosforu)



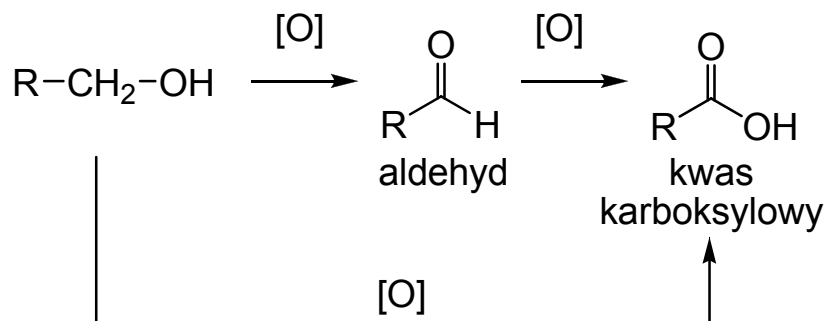
Eliminacja sulfonianów



## 11.6. Utlenianie alkoholi

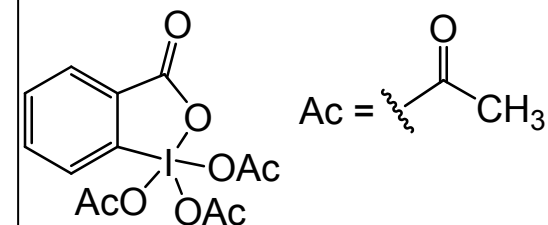


często reakcja niekorzystna

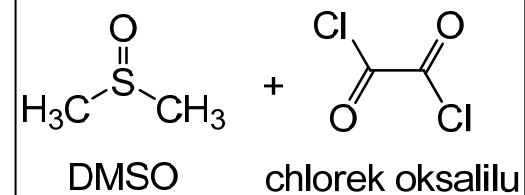


alkohol	produkt utlenienia	reagent
2°	keton	odczynnik Jonesa odczynnik Coreya
1°	aldehyd	odczynnik Dessa-Martina odczynnik Swerna odczynnik Coreya
1°	kwas karboksylowy	KMnO <sub>4</sub> odczynnik Jonesa

odczynnik Dessa-Martina



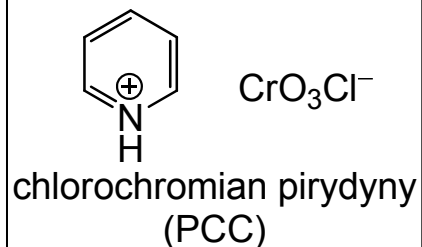
odczynnik Swerna



odczynnik Jonesa

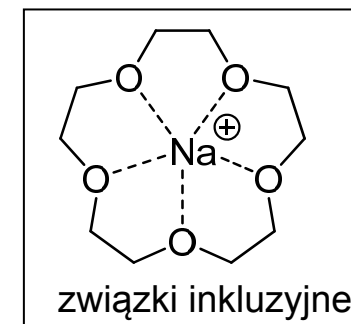
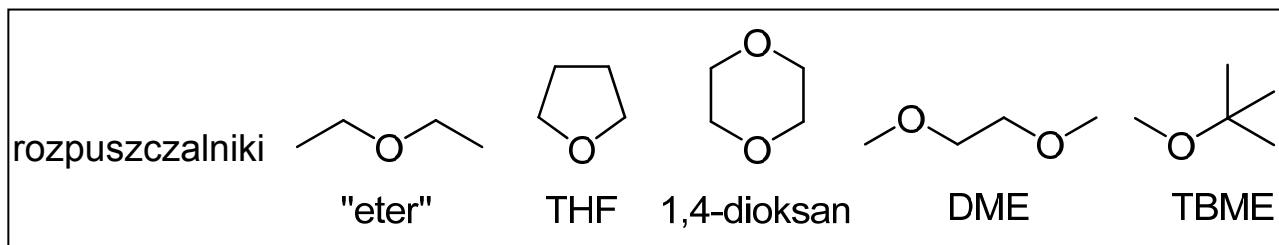
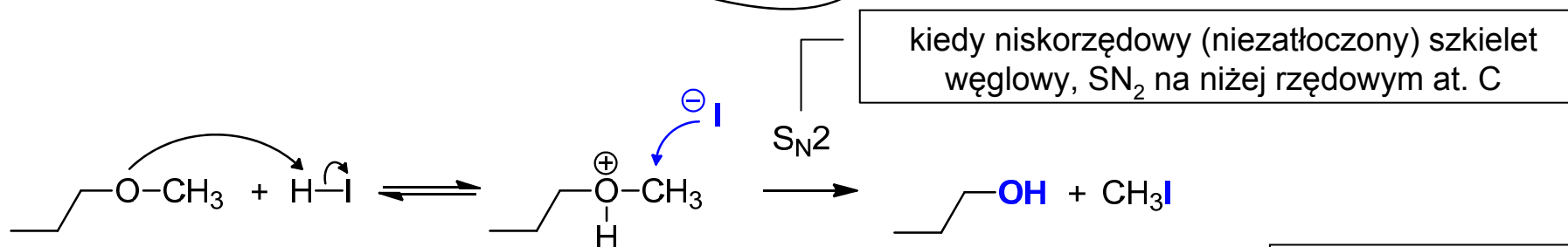
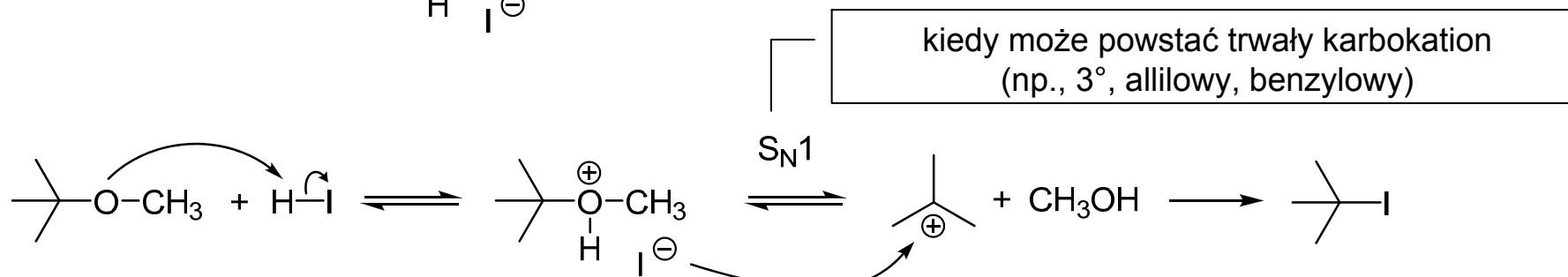
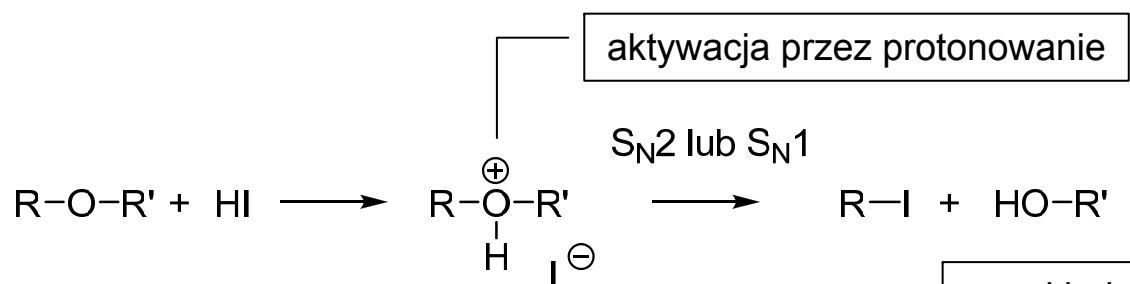
CrO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ aceton/H<sub>2</sub>O

odczynnik Coreya

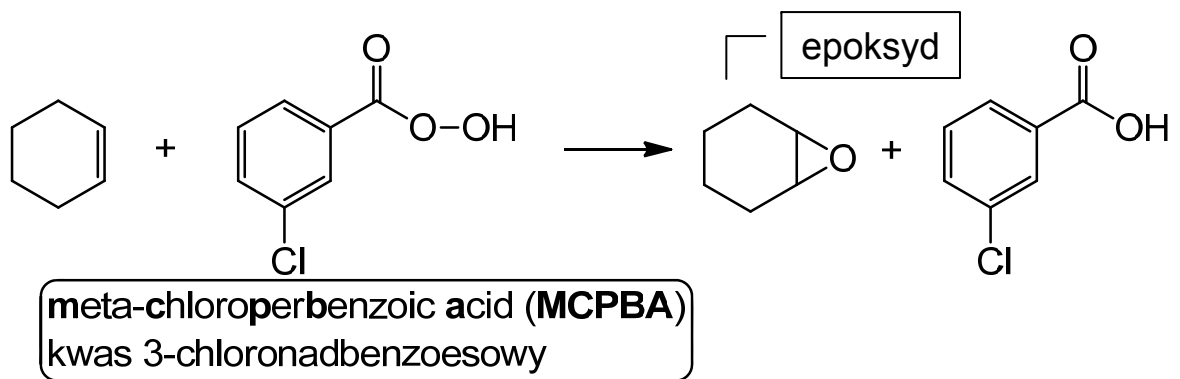




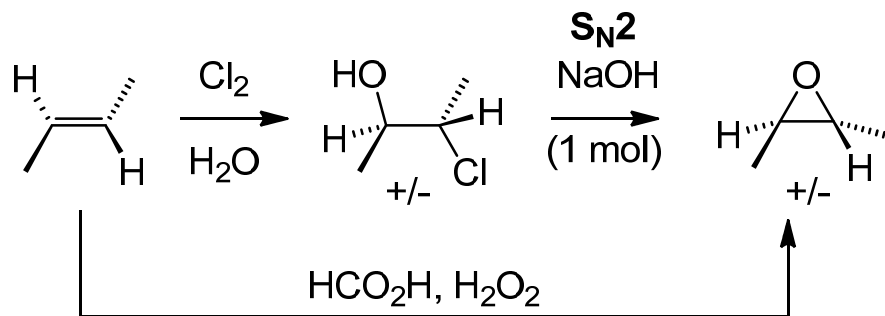
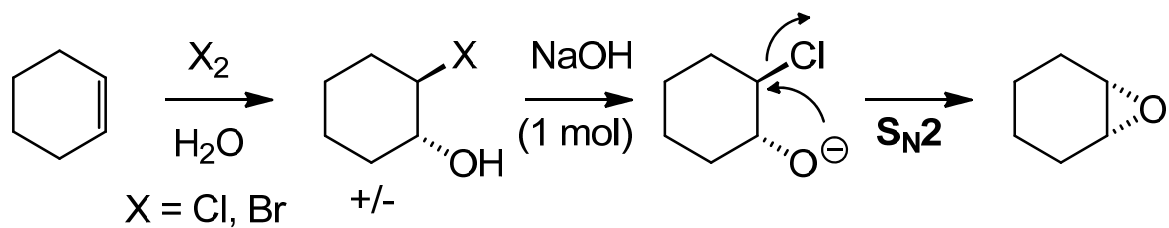
## 11.7. Substytucja nukleofilowa w eterach



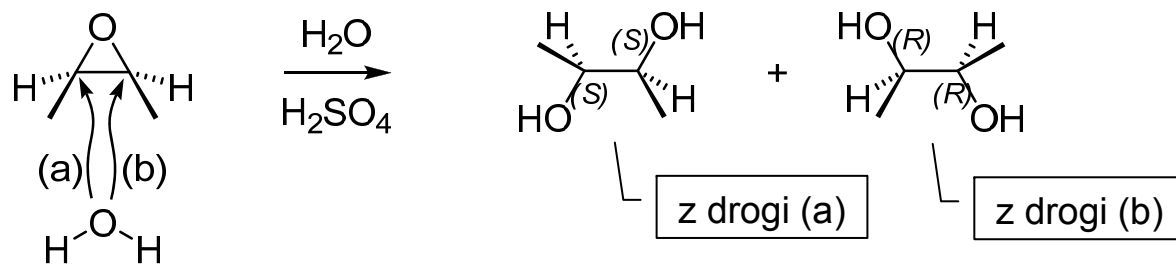
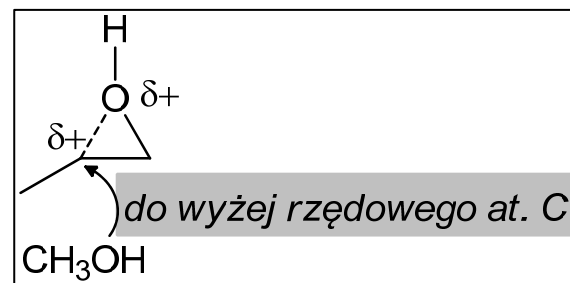
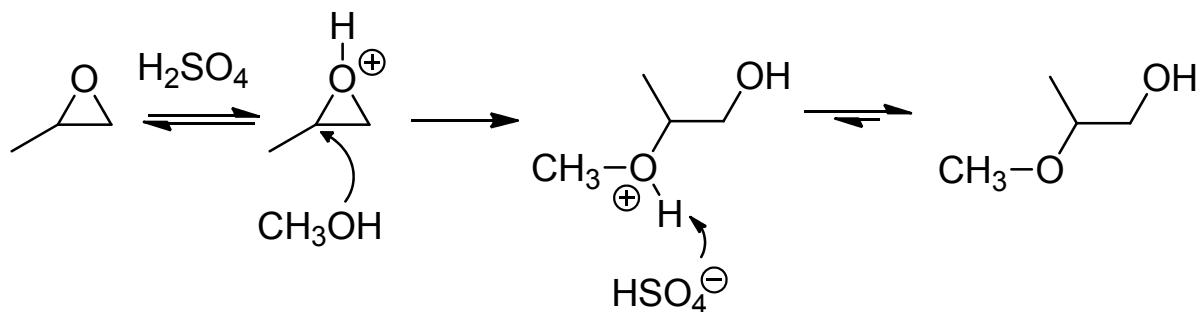
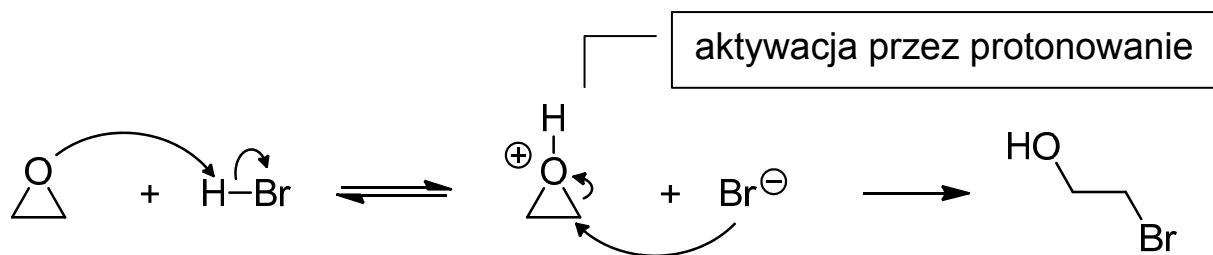
## 11.8. Epoksydy - otrzymywanie



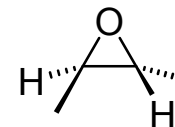
nadkwas można generować *in situ*, stosując

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


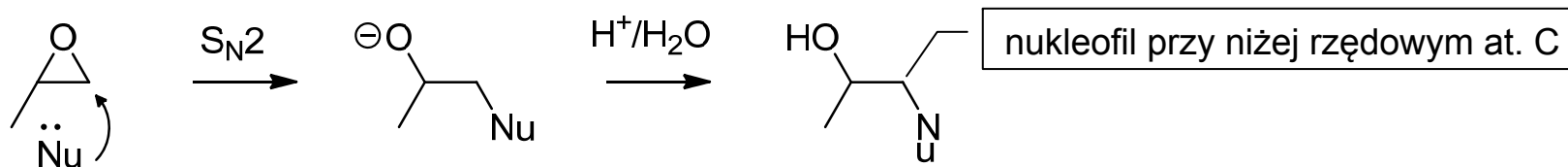
## 11.9. Substytucja nukleofilowa w epoksydach, w warunkach kwasowych



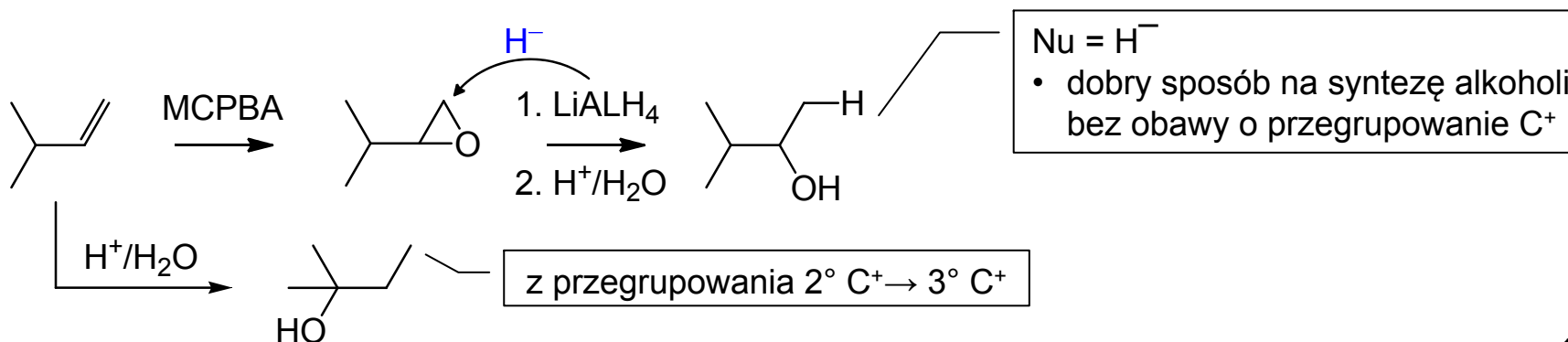
Do domu  
Jaki produkt da reakcja z udziałem



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

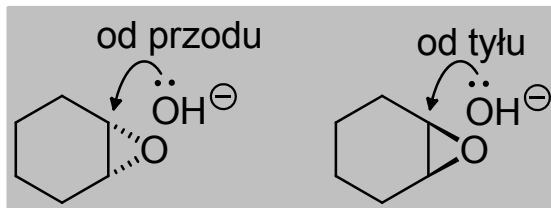
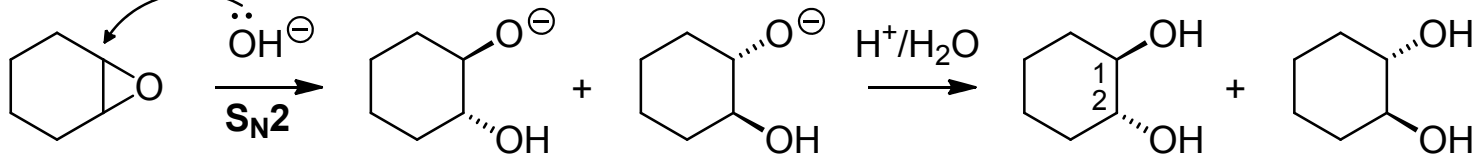


$\ddot{\text{Nu}}$	$\text{RO}^\ominus$	$\ominus\text{CN}$	$\text{N}_3^\ominus$	$\text{RC}\equiv\text{C}^\ominus$	$\text{H}^\ominus$ ( $\text{LiAlH}_4$ )	$\text{RNH}_2$
produkt						

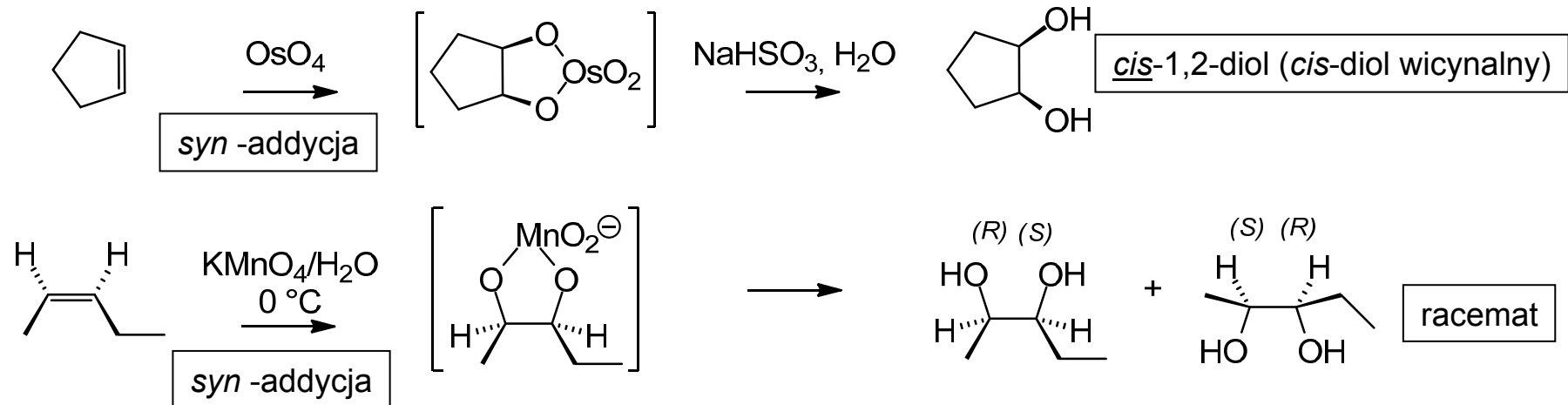


## 11.11. *Cis*- i *trans*-1,2-diole (inaczej diole wicynalne)

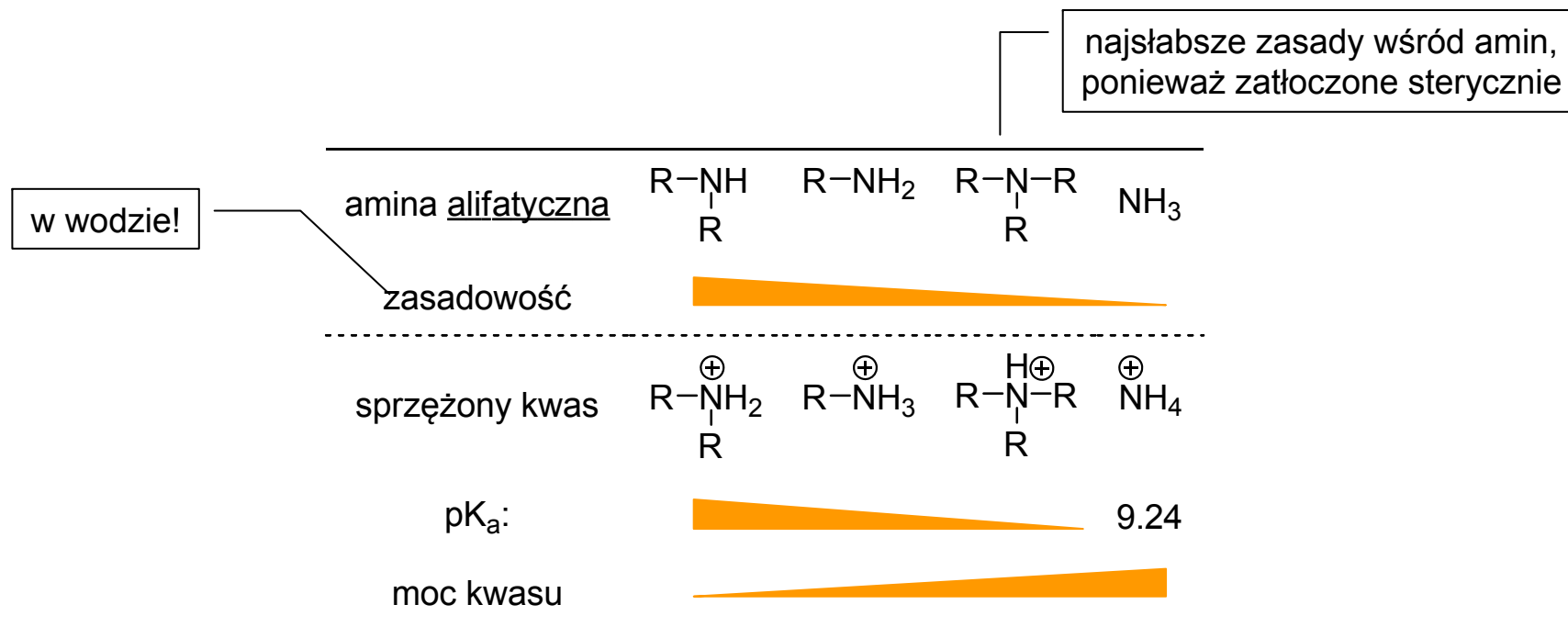
od str. przeciwnej  
do mostka tlenowego



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



## 11.12. Aminy – zasadowość amin alifatycznych



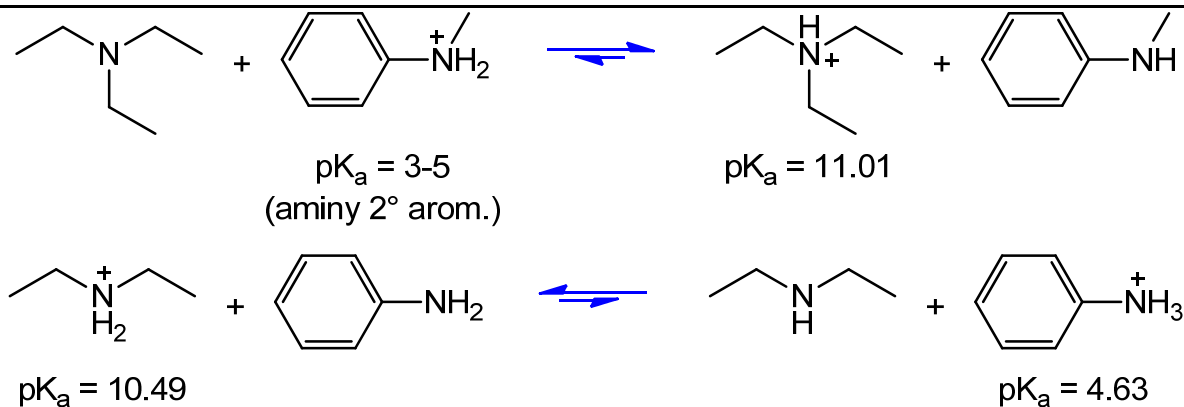
## 11.13. Aminy – zasadowość amin aromatycznych

taka sama reguła w przypadku amin *orto*-podstawionych

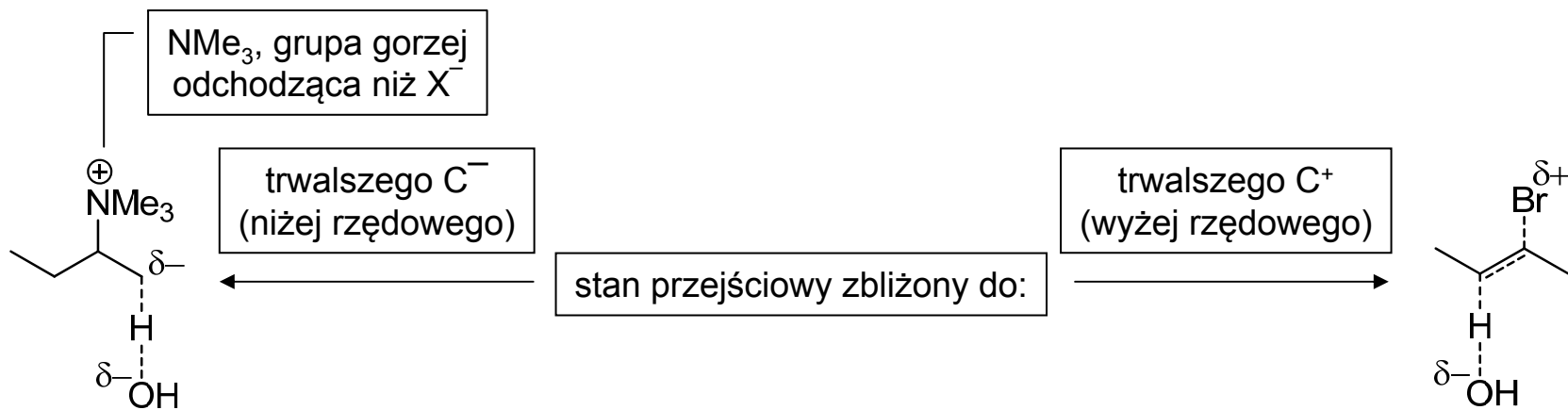
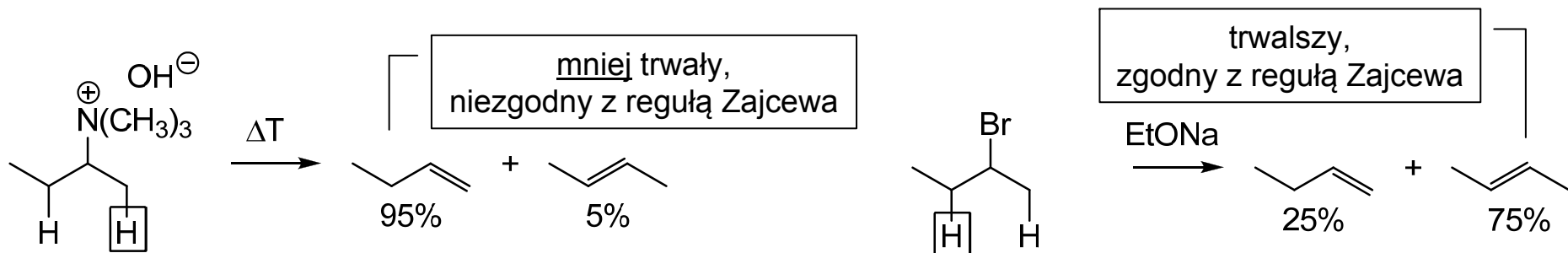
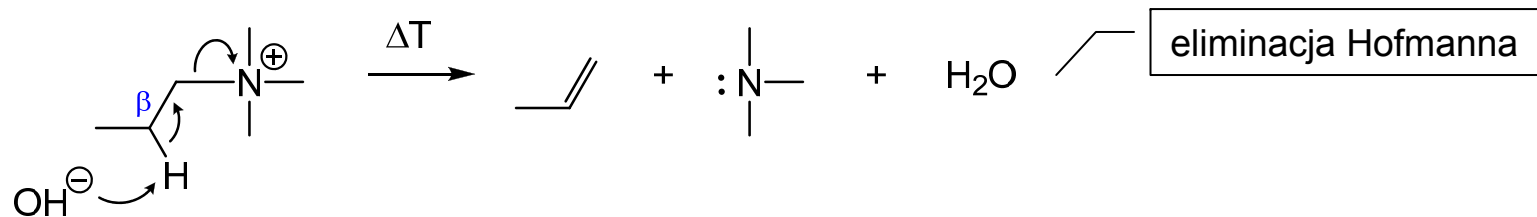
silniejsza zasada – podstawnik elektronodonorowy w pozycji *para* względem grupy NH<sub>2</sub>

słabsza zasada - podstawnik elektronoakceptorowy w pozycji *para* względem grupy NH<sub>2</sub>

amina <u>aromatyczna</u>	NH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>
zasadowość				
sprzężony kwas	$\text{NH}_4^+$	H <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
pK <sub>a</sub> :	9.24			
moc kwasu				

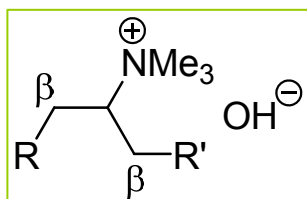
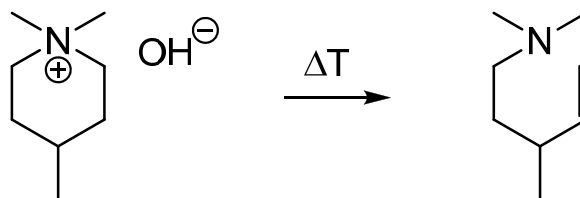
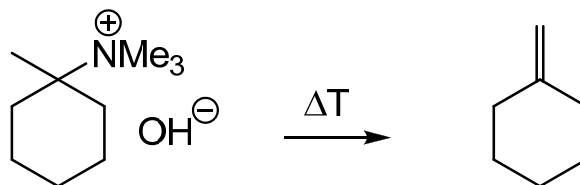
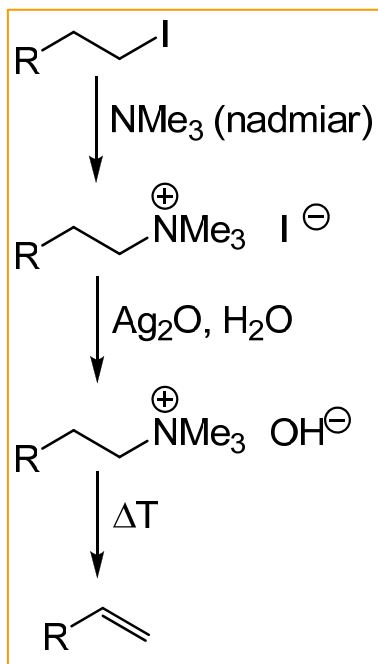


# 11.14. Aminy – eliminacja czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych

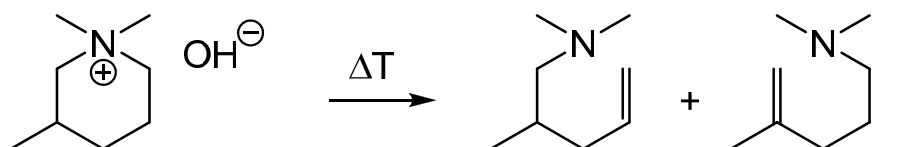




## 11.14.1. Aminy – eliminacja Hofmanna, sposób postępowania

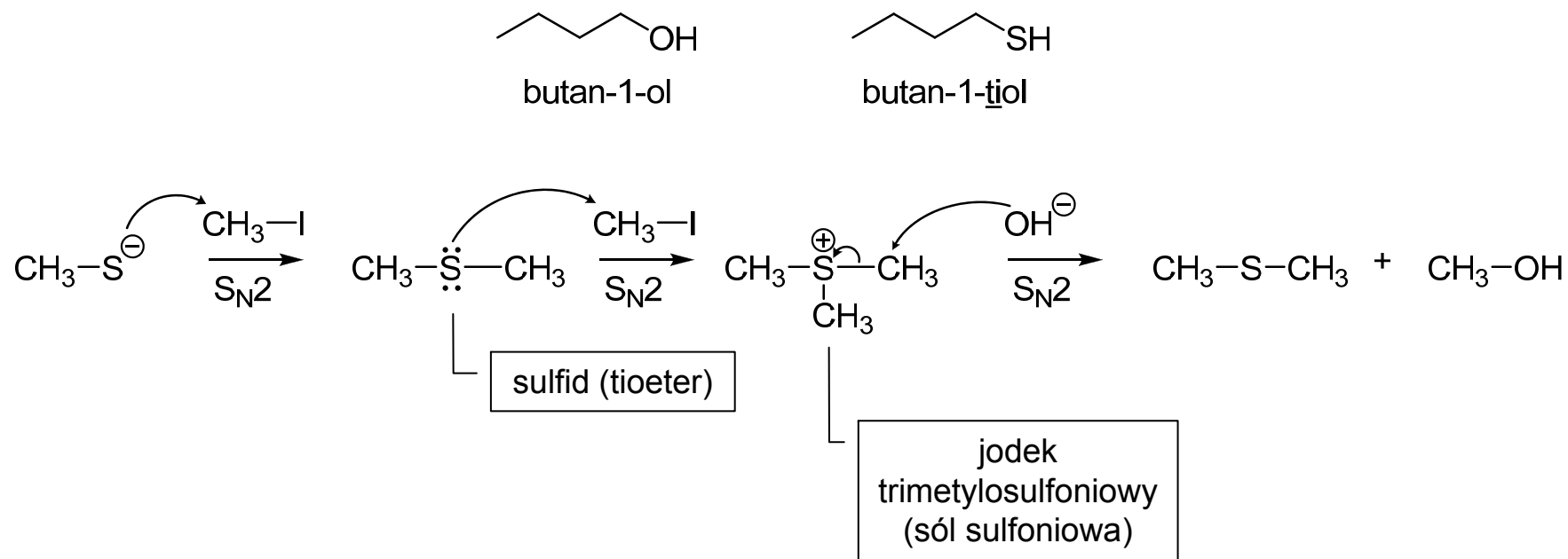


Unikać!

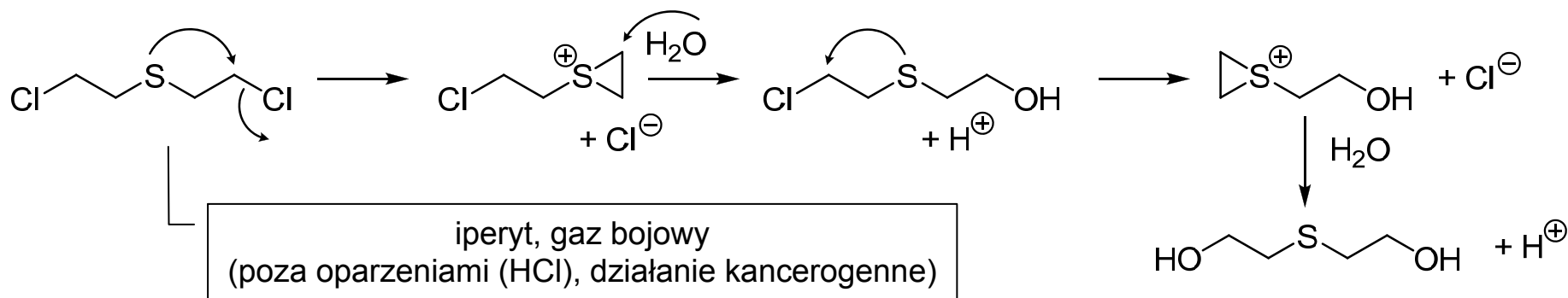


produkt główny

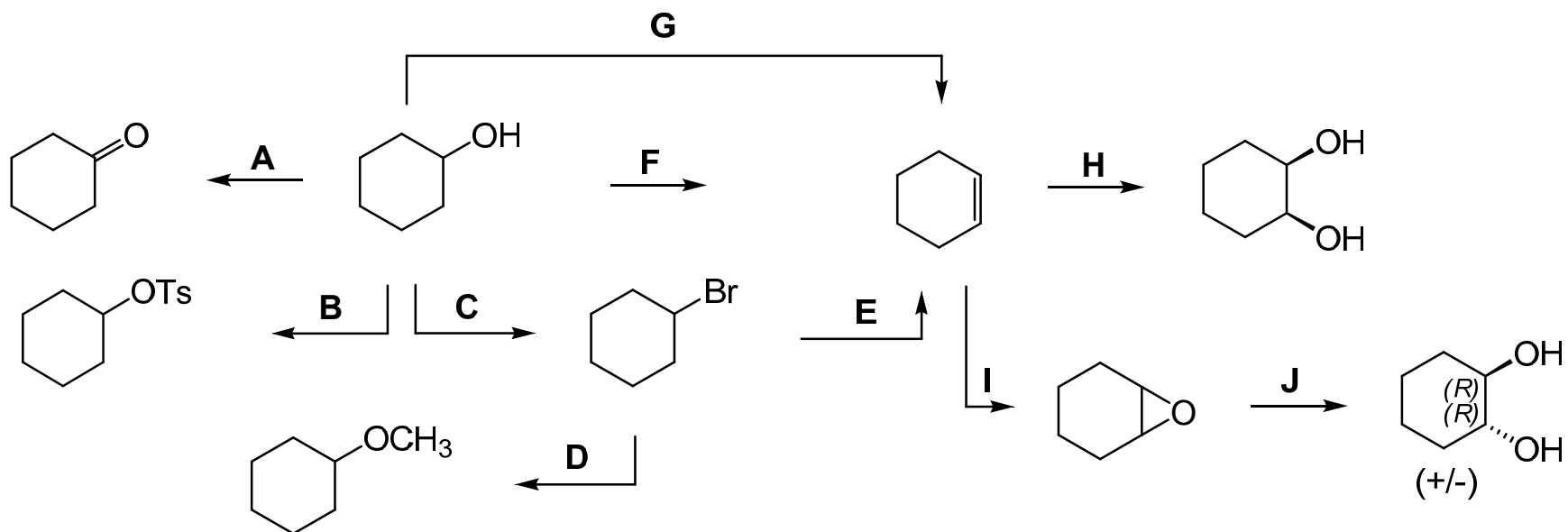
## 11.15. Tiole, sulfidy i sole sulfoniowe



### Ciekawostka



## 11.16. Przykłady



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

**B:**  $\text{TsCl}$ , pirydyna

**C:**  $\text{PBr}_3$

**D:**  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$

**E:**  $\text{KOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\Delta\text{T}$

**F:**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ilość katalityczna)

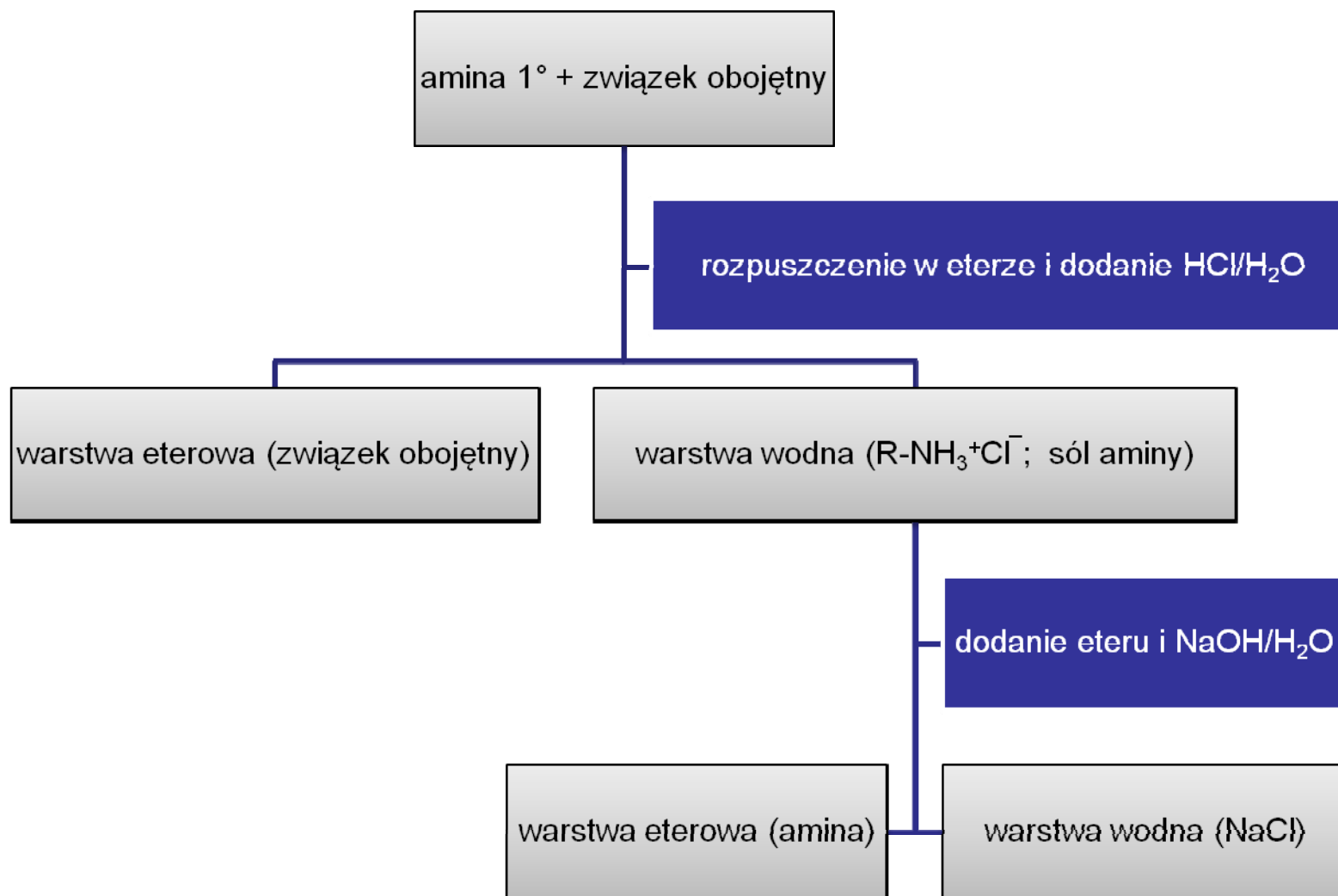
**G:**  $\text{POCl}_3$ , pirydyna

**H:** 1.  $\text{OsO}_4$ ; 2.  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

**I:** MCPBA

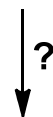
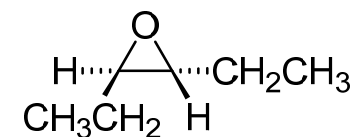
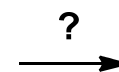
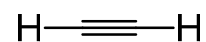
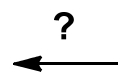
**J:** 1.  $\text{NaOH}$ ; 2.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

## Uzupełnienie 1 – wykorzystanie zasadowości amin, oddzielanie aminy od związku nie reagującego z kwasem mineralnym



## Uzupełnienie 2 - praca domowa (przeniesiona z 7.8 – slajd 13, i wzbogacona)

(2*S*,3*S*)-pentan-2,3-diol  
+  
(2*R*,3*R*)-pentan-2,3-diol



(2*S*,3*R*)-pentan-2,3-diol  
+  
(2*R*,3*S*)-pentan-2,3-diol