

9

Алкохоли и феноли

- 9.1 Алкохоли
- 9.2 Класификација и номенклатура на алкохоли
- 9.3 Добивање на алкохоли
- 9.4 Реакции на алкохоли
- 9.5 Феноли

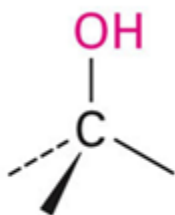
9.1

Алкохоли

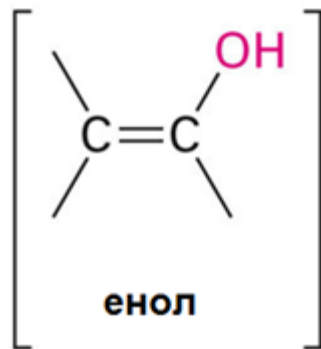
9.1 Алкохоли

Органски соединенија со хидроксилна група

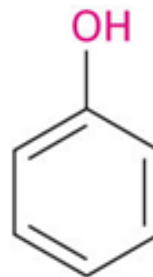
- OH – хидроксилна група (не хидроксидна).
- **Алкохоли** се соединенија во кои OH групата е сврзана за заситен C атом (sp^3).
- Примена: растворувачи, прекурсори во синтезите.
- Ако OH групата е сврзана за винилен C атом (sp^2), станува збор за **еноли**.
- **Феноли** се соединенија во кои OH групата е директно сврзана за бензеновиот прстен и претставуваат **ароматични алкохоли**.



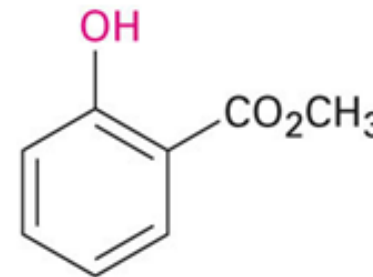
алкохол



енол



фенол
(карболна киселина)

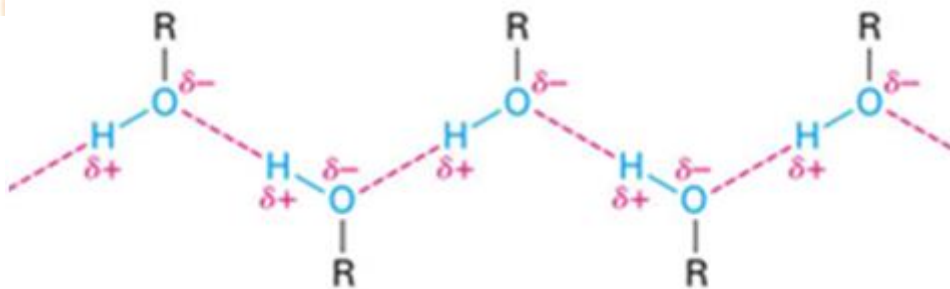
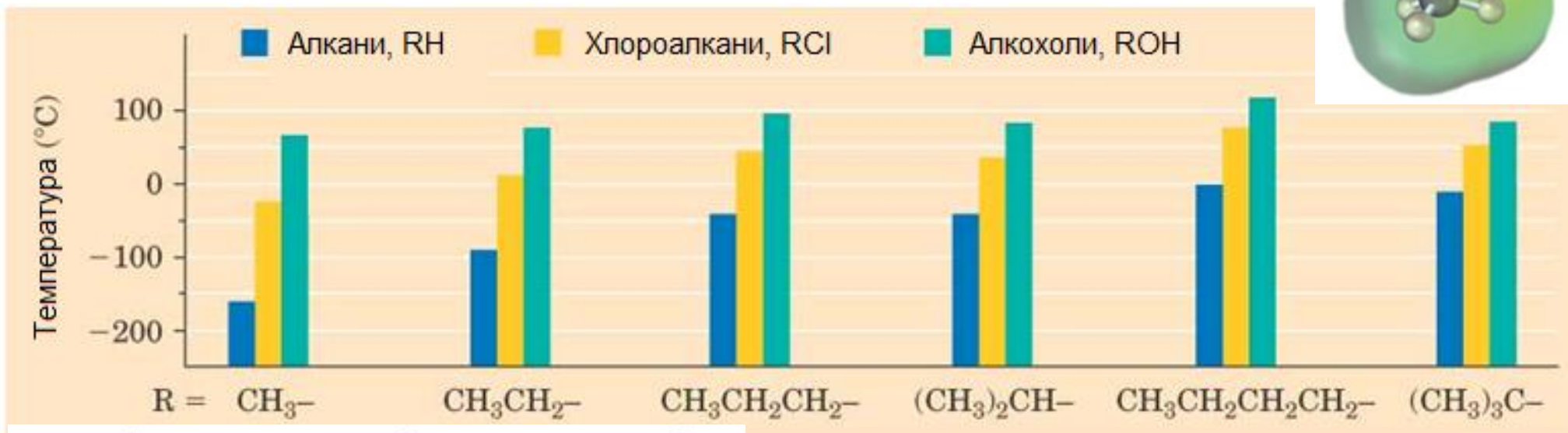
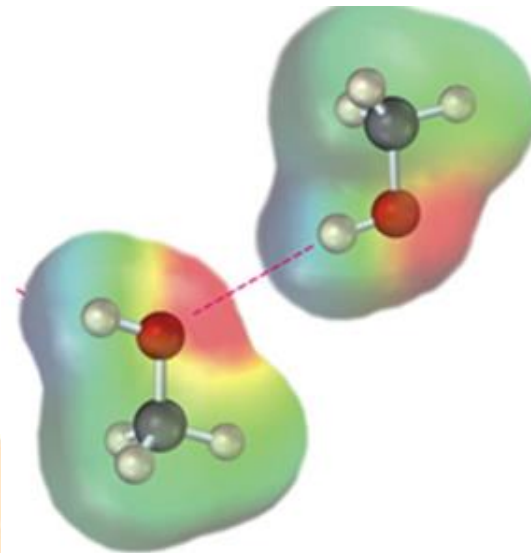


метил салицилат

9.1 Алкохоли

Физички својства на алкохоли

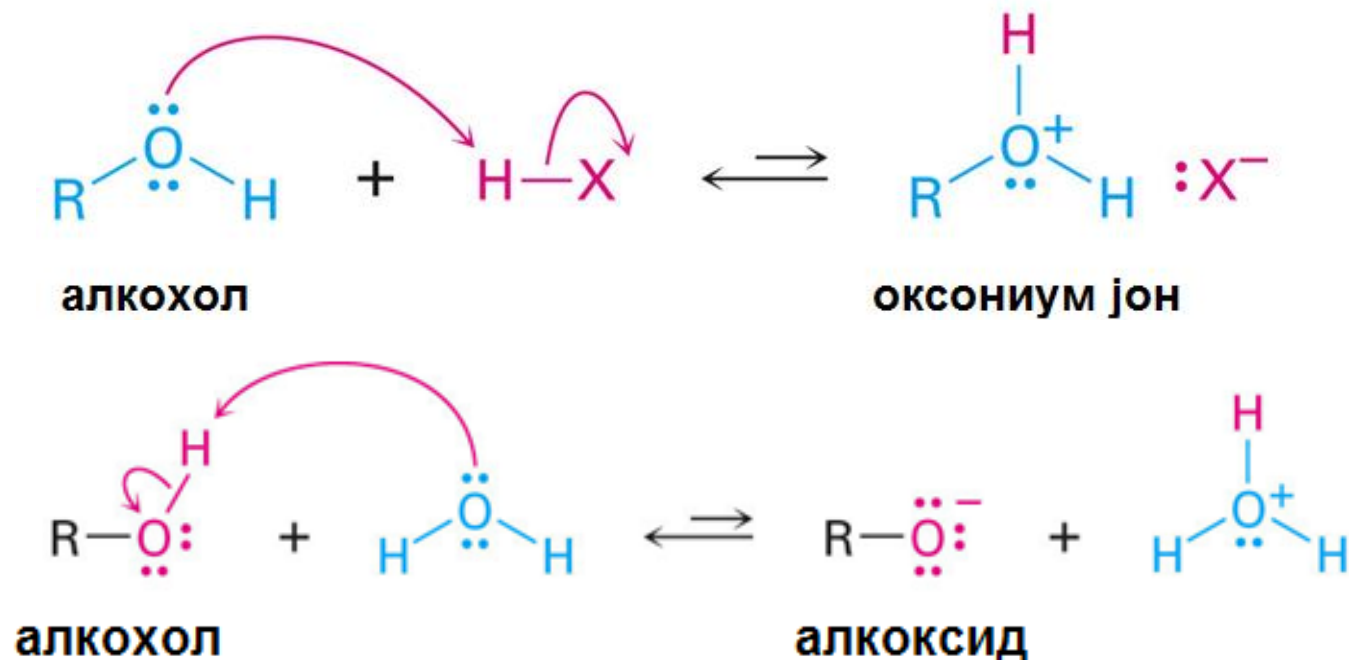
- Алкохолите имаат **повисоки температури на вриење** од алканите и алкил халогенидите со ист број C атоми.
- Причина:** интермолекуларните водородни врски, кои даваат асоцирани молекули (само во течна фаза).



9.1 Алкохоли

Киселинско-базни реакции на алкохолите

- Алкохолите се слаби Бренштедови бази: ги протонираат силни киселини, при што се добиваат **оксониум јони** ROH_2^+ .
- Алкохолите се слаби Бренштедови киселини: одаваат протон на водата, при што се добиваат H_3O^+ и **алкоксид јон** RO^- .
- Алкохолите имаат амфотерен карактер: слаби бази и слаби киселини



9.1 Алкохоли

Релативна киселост на алкохолите

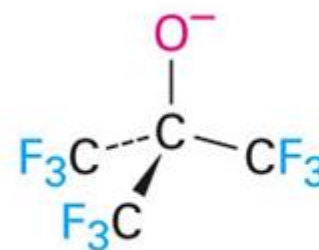
- Поедноставните алкохоли имаат слична киселост со водата.
- Со зголемување на бројот на алкил групите се намалува киселиот карактер на алкохолот, односно способноста за одавање на протон.
- Електрон-акцепторните групи ја стабилизираат конјугираната база, алкоксид, поради што алкохолите со електрон-акцепторни групи се посилни киселини.



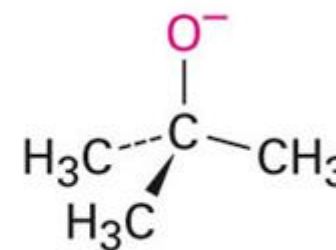
метоксид јон CH_3O^-
 $\text{pK}_a = 15,54$



tert-бутоксид јон, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$
 $\text{pK}_a = 18,00$



$\text{pK}_a = 5.4$



$\text{pK}_a = 18.0$

9.1 Алкохоли

Мерење на киселоста на алкохолите

- Јачината на киселината HA се изразува преку **Константа на киселост, K_a** ,

$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]}$$

- Соединенијата со поголема K_a се покисели.
- Релативниот ацидитет почесто се претставува на логаритамска скала, pK_a .

$$pK_a = -\log K_a$$

- Соединенијата со помало pK_a се покисели.

Алкохоли	pKa
$(CH_3)_3COH$	18,00
CH_3CH_2OH	16,00
H_2O	15,74
CH_3OH	15,54
CF_3CH_2OH	12,43

9.2

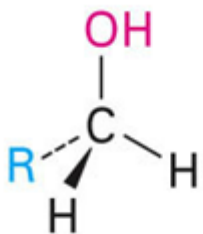
**Класификација и
номенклатура на алкохоли**

9.2 Класификација и номенклатура на алкохоли

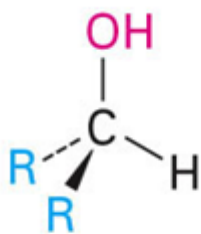
Класификација на алкохоли

Основната поделба на алкохолите е направена врз основа на супституираноста на C атомот за кој е сврзана хидроксилната -ОН група:

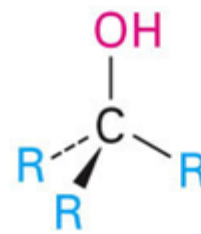
- Метил алкохол: -ОН е сврзана за C атом со три H атоми.
- Примарен (1°) алкохол: C атомот е сврзан за алкил R група и два H атоми.
- Секундарен (2°) алкохол: C атомот се сврзува за две алкил групи R и
- Терцијарен (3°) алкохол: C атомот сврзува три алкил групи R и нема H атоми.



примарен алкохол (1°)



секундарен алкохол (2°)



терцијарен алкохол (3°)

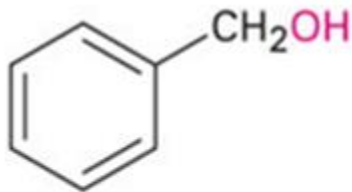
9.2 Класификација и номенклатура на алкохоли

Номенклатура на алкохоли

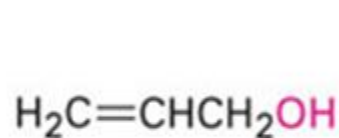
Адитивни имиња: име на радикалот + алкохол

Супститутивни имиња: основа + локант + ол

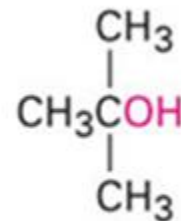
- Се избира најдолгата јаглеродна низа која ја содржи хидроксилната група.
- Нумерирањето започнува од крајот што е поблиску до хидроксилната група.



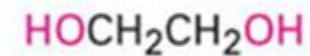
бензил алкохол



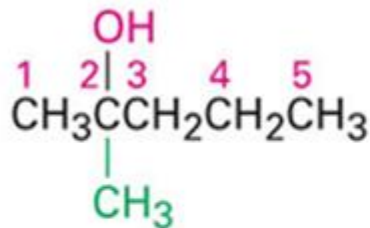
алил алкохол



tert-бутил алкохол



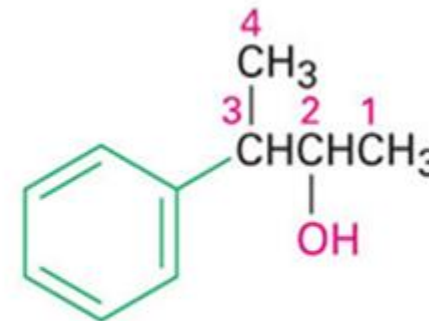
етилен гликол



2-метилпентан-2-ол



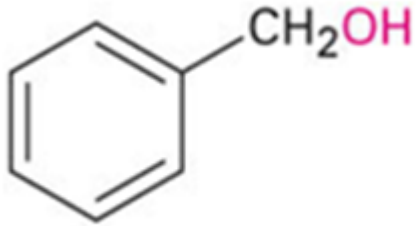
cis-циклохексан-1,4-диол



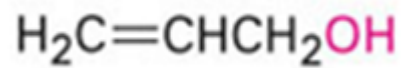
3-фенилбутан-2-ол

9.2 Класификација и номенклатура на алкохоли

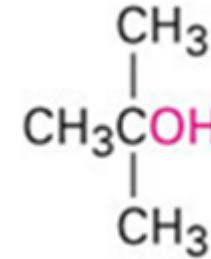
Примери за именување на алкохоли



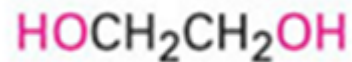
бензил алкохол
(фенилметанол)



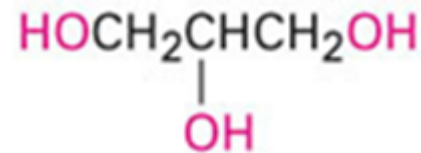
алил алкохол
(проп-2-ен-1-ол)



tert-бутил алкохол
(2-метилпропан-2-ол)



етилен гликол
(етан-1,2-диол)



глицерол
(пропан-1,2,3-триол)

9.3

Добивање на алкохоли

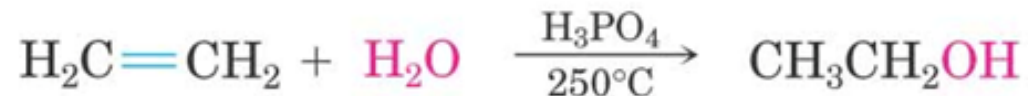
9.3 Добивање на алкохоли

Добивање на алкохоли

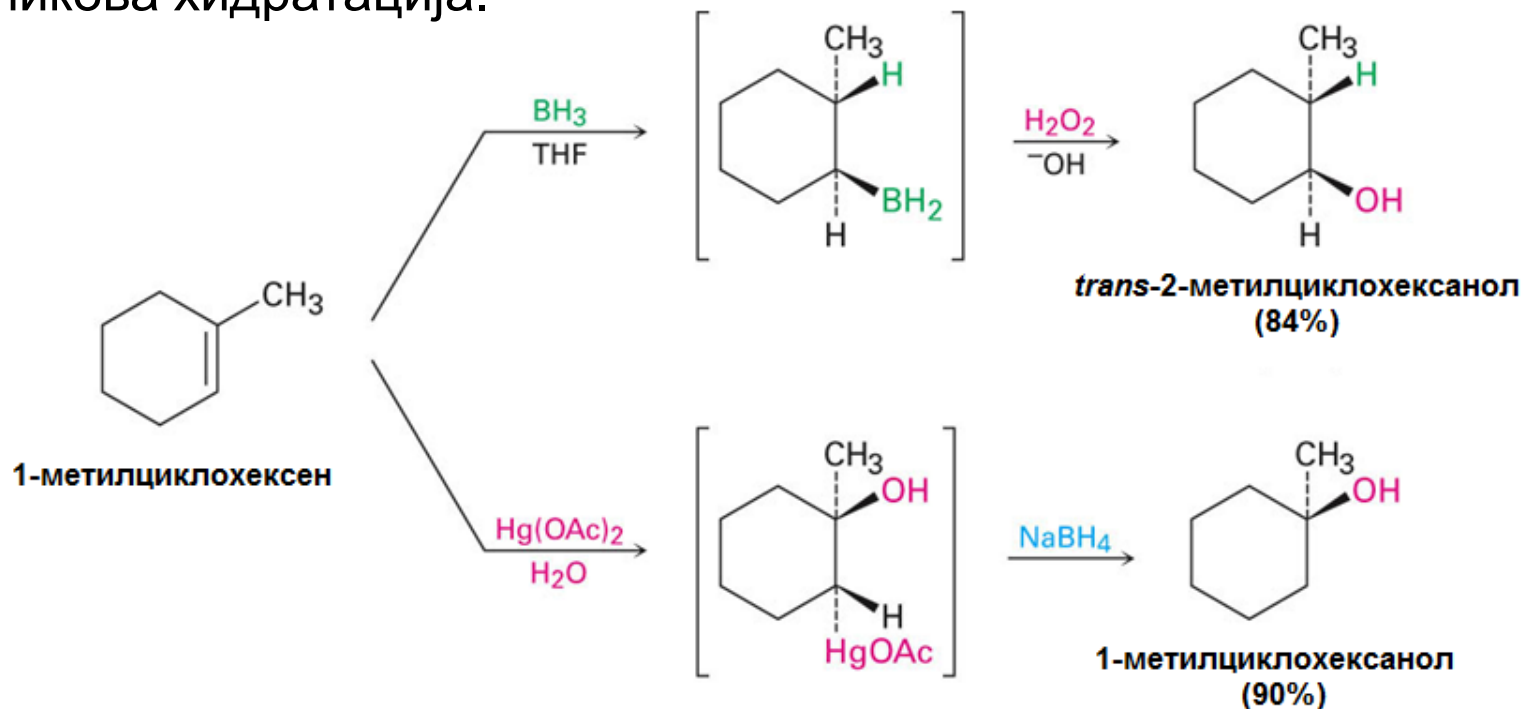
- Алкохолите се добиваат од многу органски соединенија.
- Хидратација на алкени
- Индиректна хидратација на алкени
 - Оксимеркурирање/демеркурирање (редукција)
 - Хидроборирање/оксидација
- Редукција на карбонилни соединенија
 - Редукција на алдехиди и кетони
 - Редукција на карбоксилни киселини и естери
- Реакција на алдехиди и кетони со Грињаров реагенс

9.3 Добивање на алкохоли

Хидратација на алкени



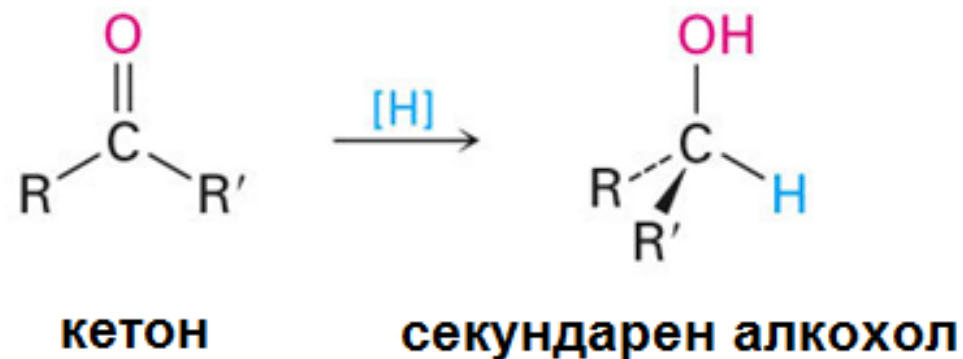
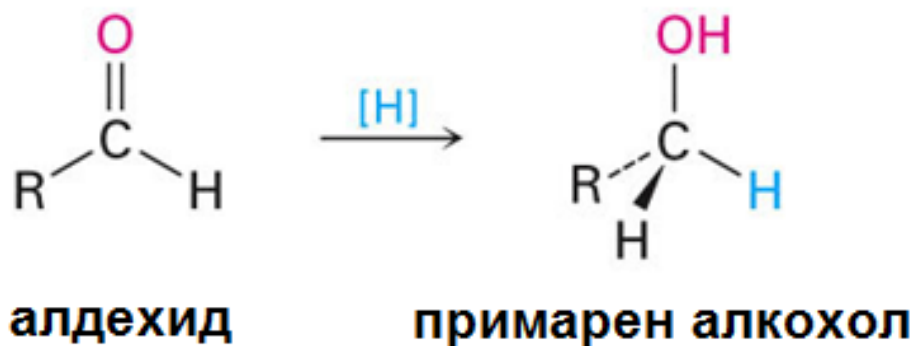
- Хидратацијата на алкени се одвива во енергични услови, со мал принос.
- Хидроборирање (BH_3/THF) / оксидација (H_2O_2 , OH^-): продуктот има *syn*, анти-Марковникова стереохемија.
- Оксимеркурирање ($\text{Hg}(\text{OAc})_2$, H_2O) / редукција (NaBH_4): продуктот е резултат на Марковникова хидратација.



9.3 Добивање на алкохоли

Редукција на алдехиди и кетони

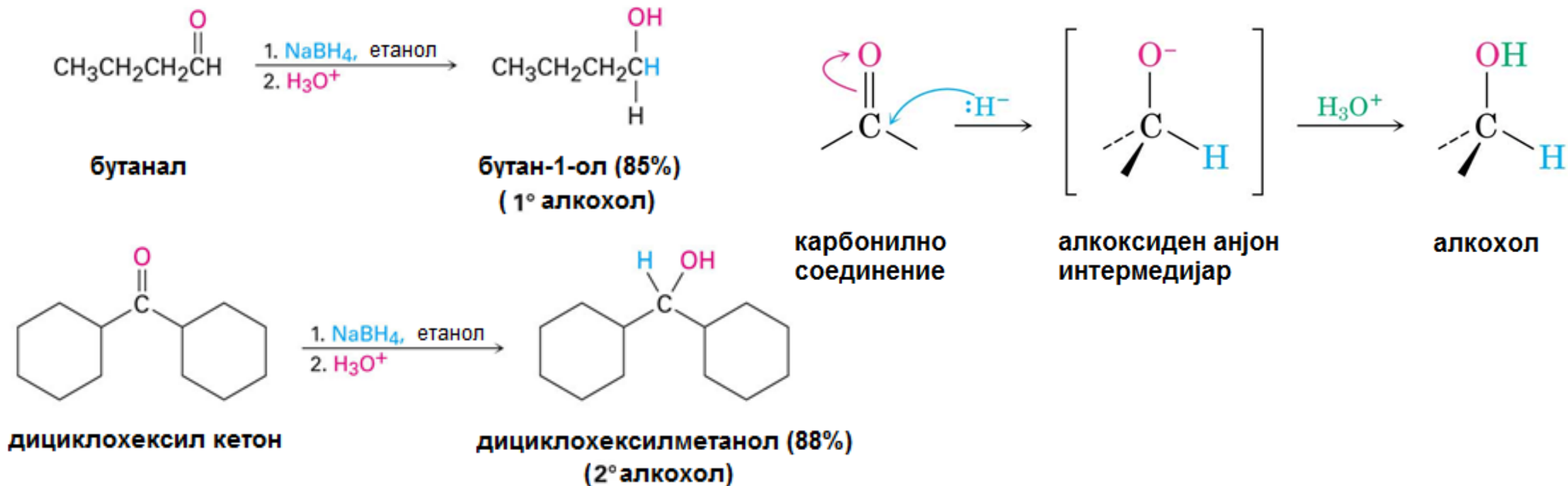
- Реакциите на редукција се најчесто адиција на молекула H_2 .
- Со редукција на алдехиди се добиваат примарни алкохоли:
- Со редукција на кетони се добиваат секундарни алкохоли:
- $[\text{H}]$ е редукциско средство



9.3 Добивање на алкохоли

Редукциски средства

- NaBH_4 : (натриум бор хидрид), не ги редуцира останатите функционални групи.
- LiAlH_4 : (литиум алуминиум хидрид) е посилно и помалку специфично редукциско средство.
- Редукциското средство донира хидриден анјон кон карбонилниот C атом и ја поларизира $\text{C}=\text{O}$ групата.

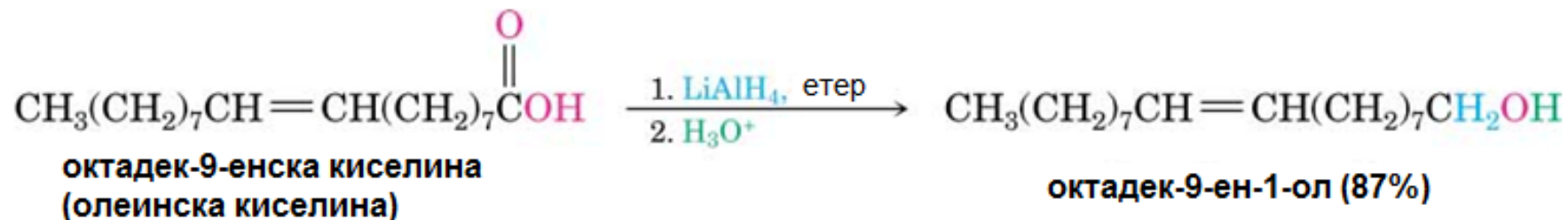


9.3 Добивање на алкохоли

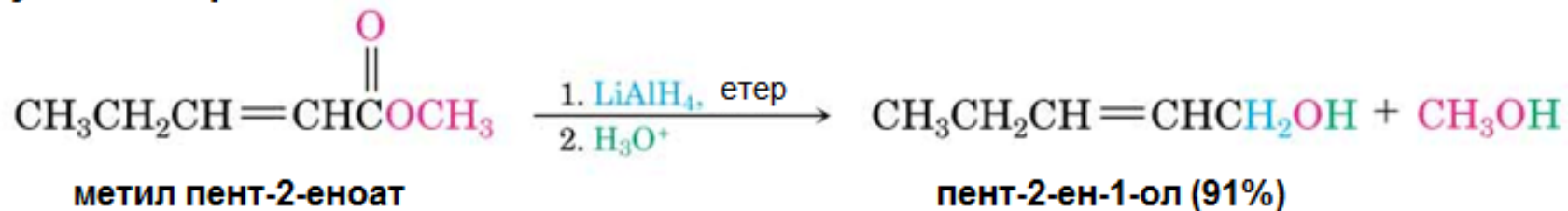
Редукција на карбоксилни киселини и естри

- Редукцијата на карбоксилните киселини и естри се одвива со LiAlH_4 .
 - (NaBH_4 не е ефикасно редукциско средство)
- Во двата случаи се добиваат примарни алкохоли.

Редукција на карбоксилна киселина



Редукција на естер



9.3 Добивање на алкохоли

Адиција на Грињаров реагенс кај карбонилни соединенија

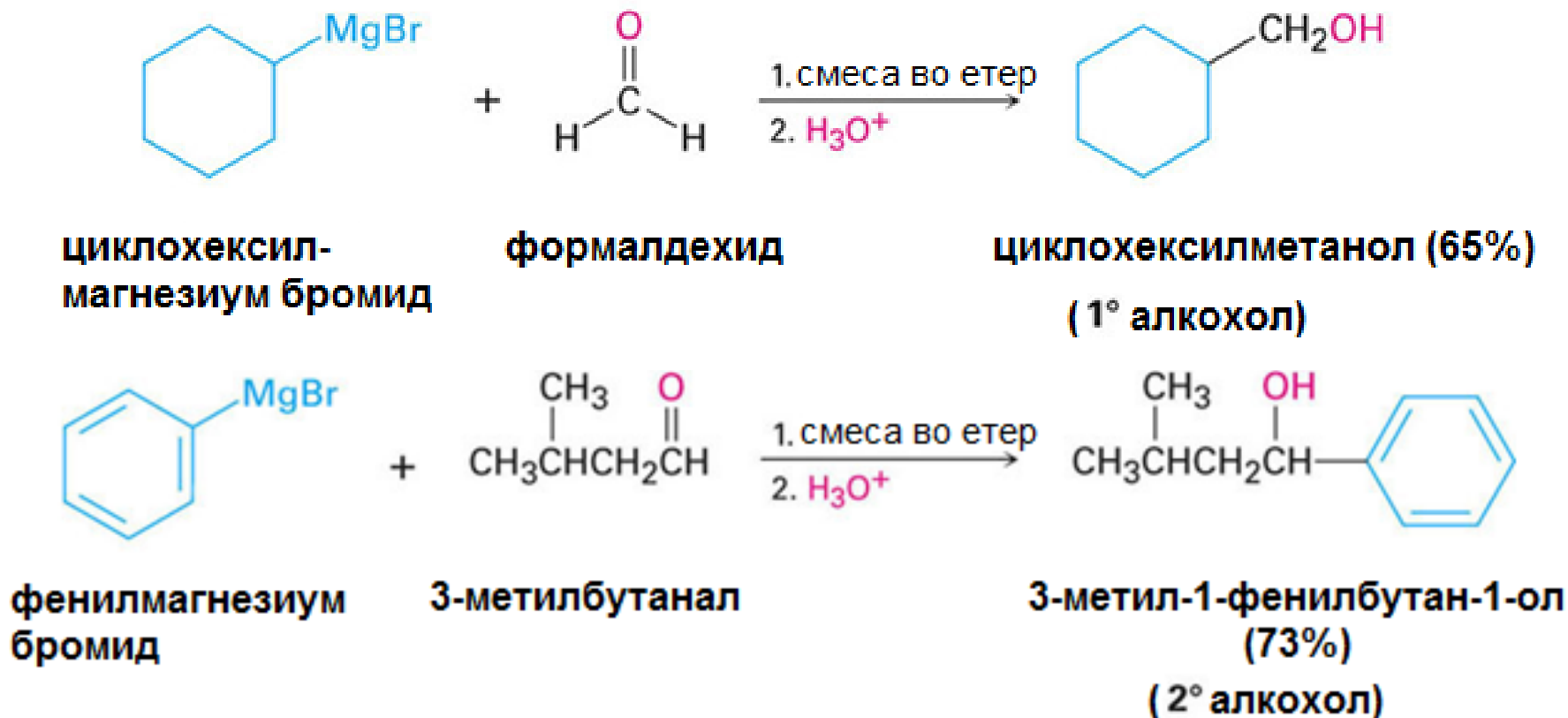
- Грињаров (Grignard) реагенс **RMgX** се добива при реакција на алкил, арил или винил халогениди со магнезиум, во сув етер или THF (безводна средина).
- При реакција на Грињаров реагенс со карбонилни соединенија се добиваат алкохоли.
- Грињаровиот реагенс не се адмира кај карбоксилни киселини (го протонираат и се добиваат јаглеводороди).



9.3 Добивање на алкохоли

Адиција на Грињаров реагенс кај карбонилни соединенија

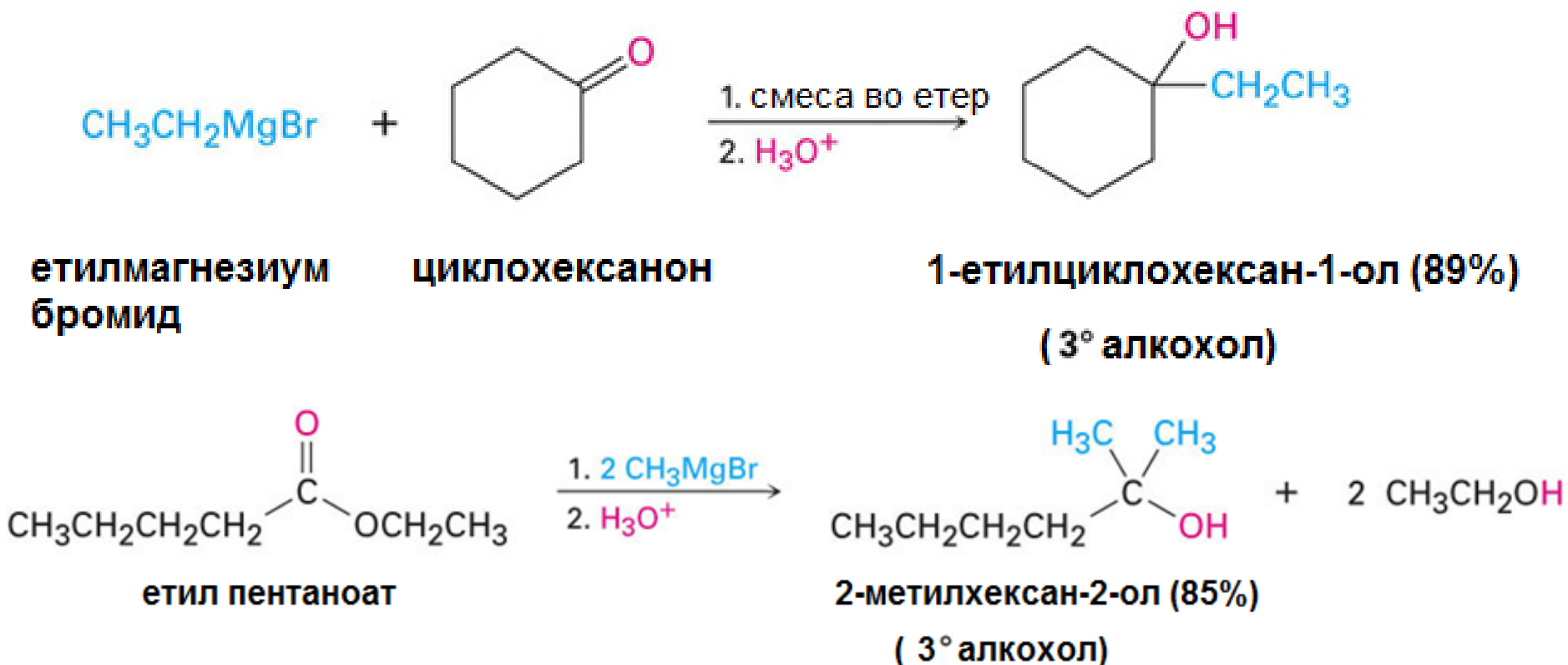
- При реакција на Грињаров реагенс со формалдехид се добива **примарен алкохол**.
- При реакција на Грињаров реагенс со алдехид се добива **секундарен алкохол**.



9.3 Добивање на алкохоли

Адиција на Грињаров реагенс кај карбонилни соединенија

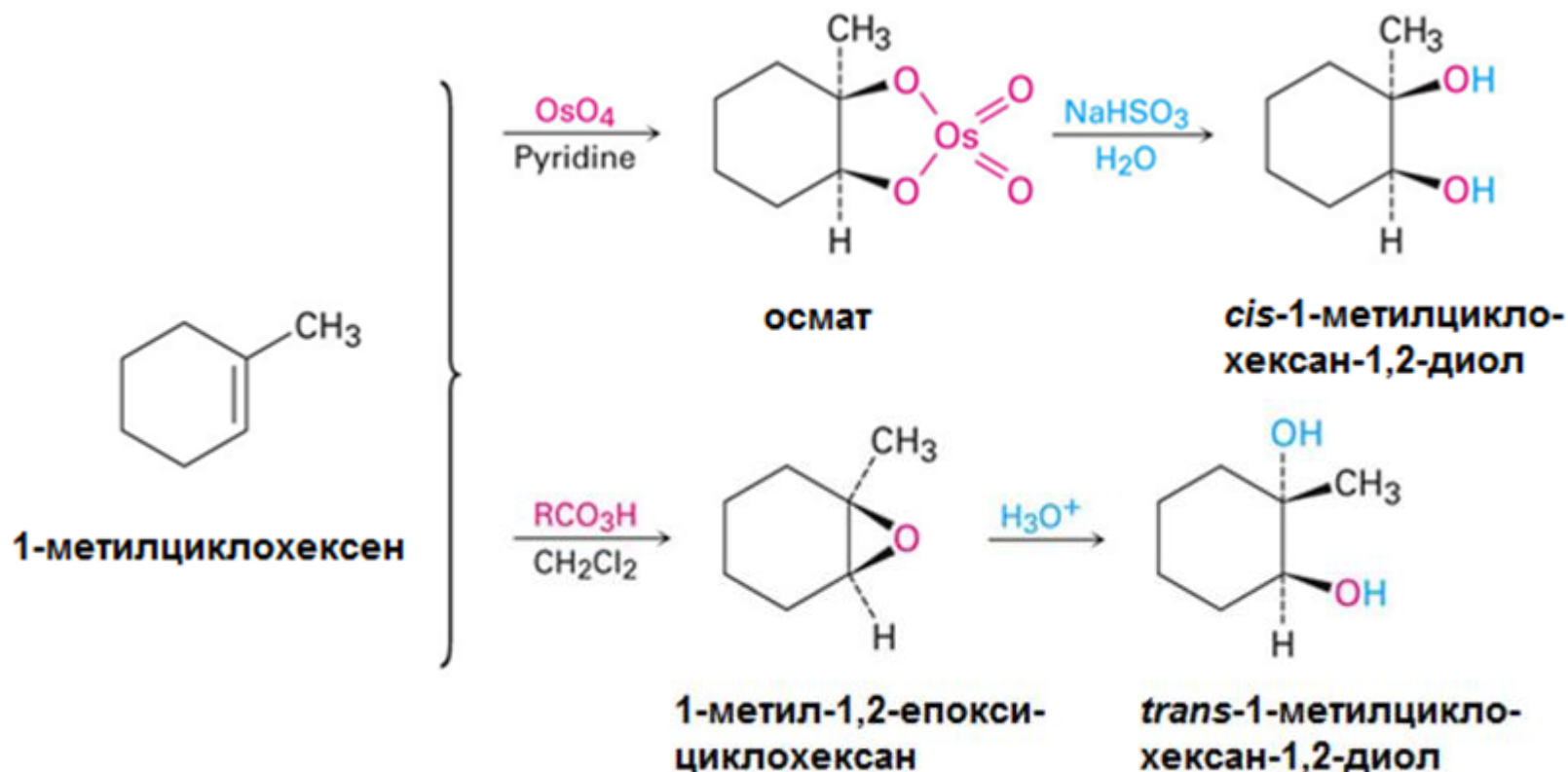
- При реакција на Грињаров реагенс со кетон се добива **терцијарен алкохол**.
- При реакција на Грињаров реагенс со естер се добива **терцијарен алкохол** во кој двата супституенти на карбонилниот C атом потекнуваат од Грињаровиот реагенс.



9.3 Добивање на алкохоли

Добивање на 1,2-диоли

- *Cis* -1,2-диоли се добиваат при хидроксилурање на алкен со OsO_4 , проследено со редукција со NaHSO_3 .
- *Trans*-1,2-диоли се добиваат при кисело-катализирана хидролиза на епоксиди.



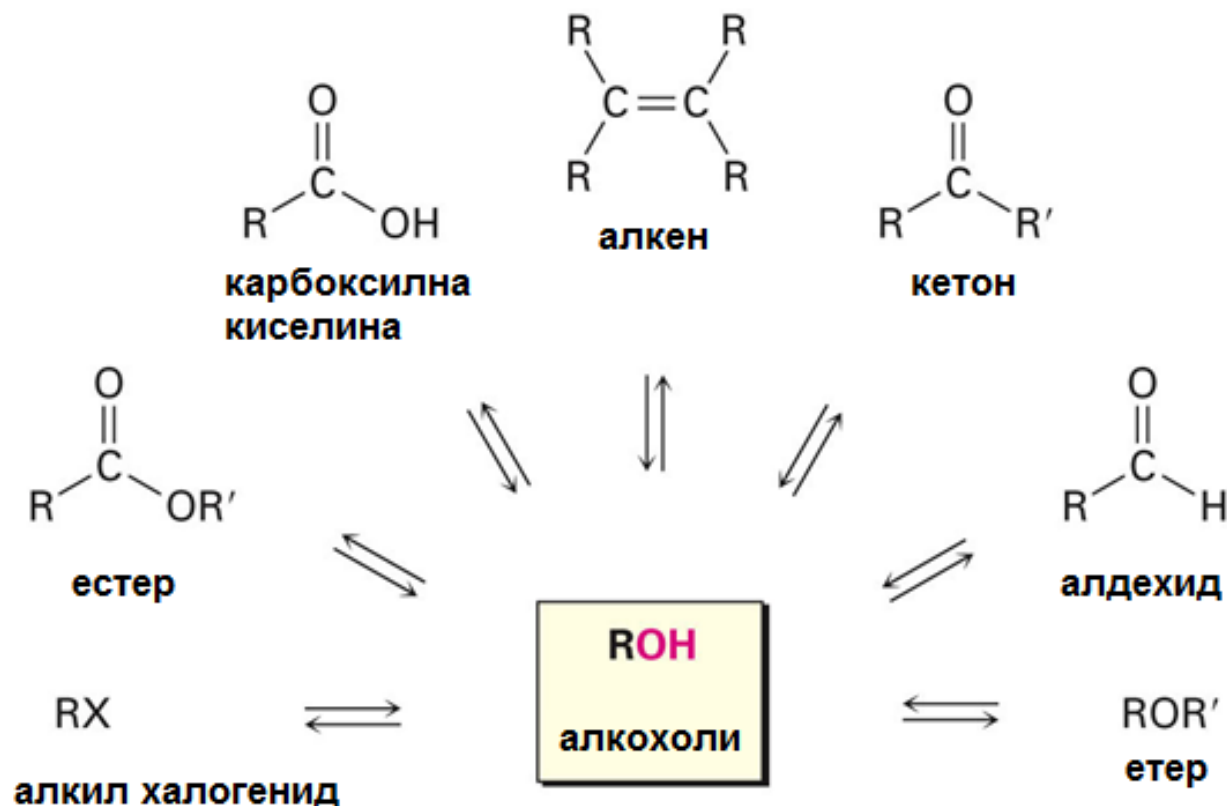
9.4

Реакции на алкохоли

9.4 Реакции на алкохоли

Реакции на алкохоли

- Хидроксилната група на алкохолот може да конвертира во голем број функционални групи:
- Последица: алкохолите широко се применуваат во синтезата на органски соединенија.

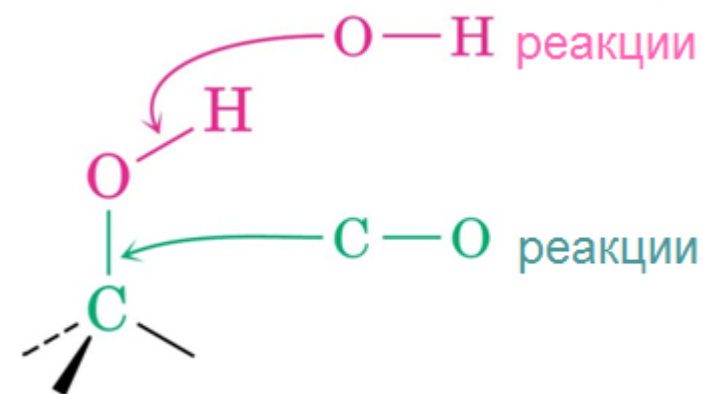


9.4 Реакции на алкохоли

Реакции на алкохоли

Разликуваме два вида на реакции кај алкохолите:

- Се одвиваат на С атомот од С—О врската
 1. Нуклеофилна супституција
 2. Елиминација
- Се одвиваат кај протонот од О—Н врската
 3. Киселинско-базни реакции
 4. Оксидација

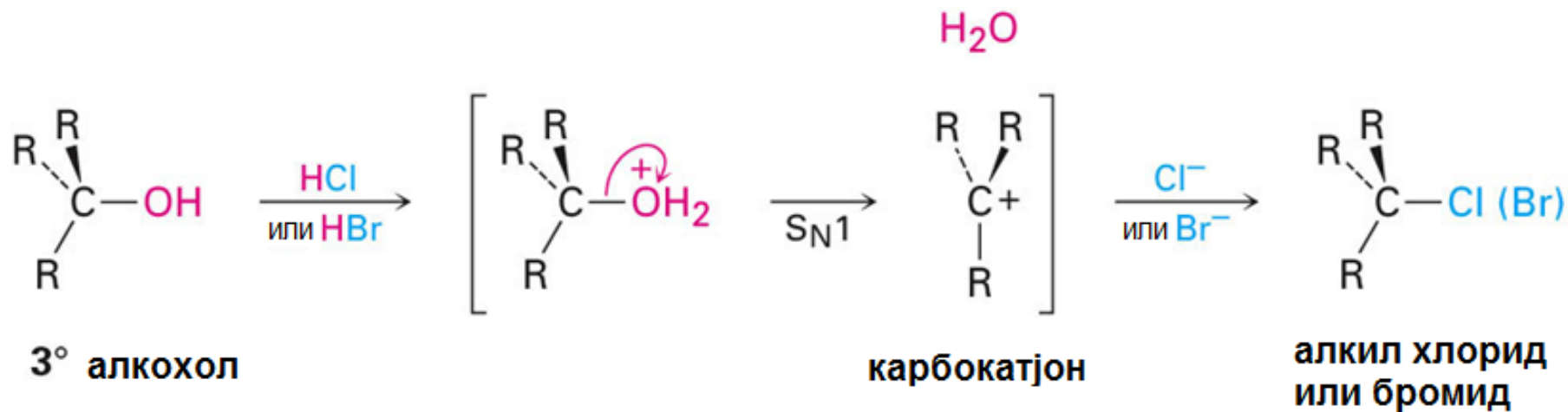


9.4 Реакции на алкохоли

Нуклеофилна супституција кај алкохолите

Конверзија на алкохоли ROH во алкил халогениди RX:

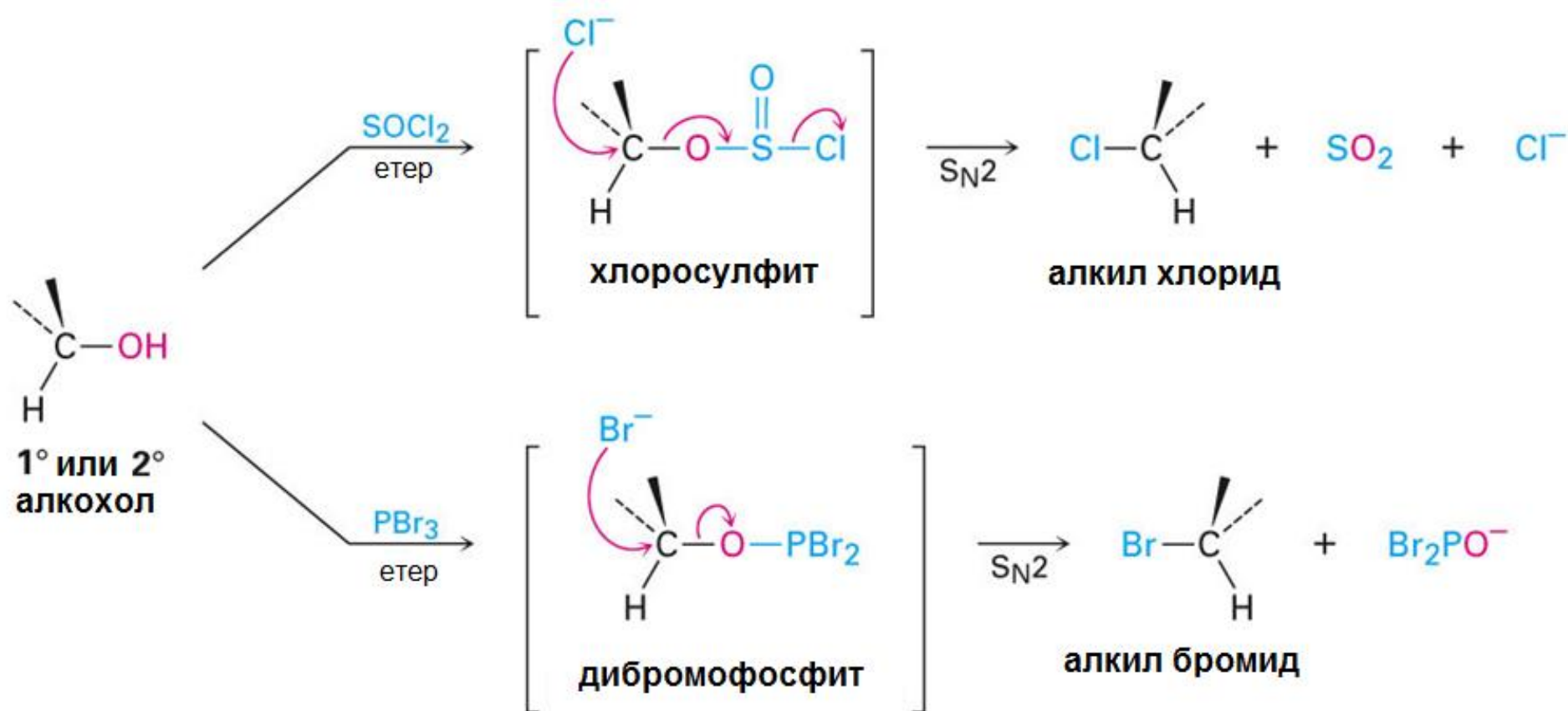
- **3° алкохоли** стапуваат во реакција со **HCl** или **HBr** во услови на ниски температури - **S_N1** механизам (интермедијар карбокатион).



9.4 Реакции на алкохоли

Нуклеофилна супституција кај алкохолите

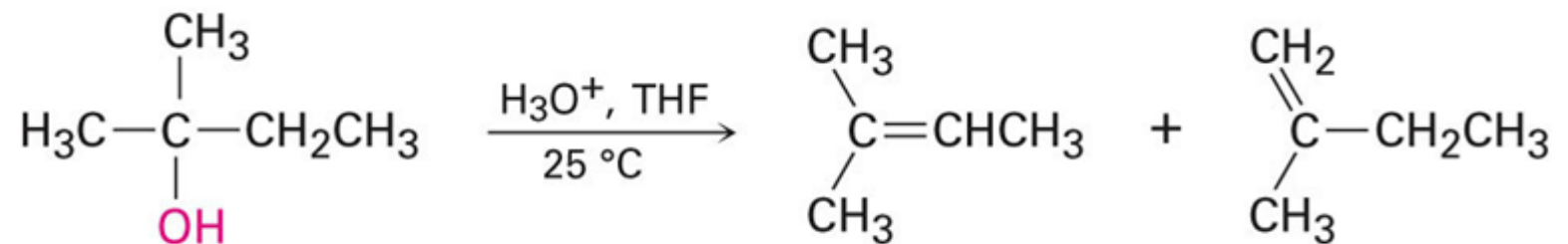
- **1° и 2° алкохоли** не реагираат со киселини. Конверзијата во алкил халогениди се врши со **SOCl₂** или **PBr₃** преку **S_N2** механизам.



9.4 Реакции на алкохоли

Елиминација кај алкохолите

- Дехидратација на алкохоли ROH (елиминација на O-H и H од соседниот C атом, при што се образува π врска - се добива алкен)
- Кисело-катализираната дехидратација е карактеристична за терцијарните алкохоли, се одвива со киселина (H_2SO_4) во умерени услови.
- Дехидратацијата на секундарни и терцијарни алкохоли се одвива при ниски температури со **фосфор оксихлорид POCl_3** во пиридин (базна средина).



2-метилбутан-2-ол

2-метилбут-2-ен

2-метилбут-1-ен



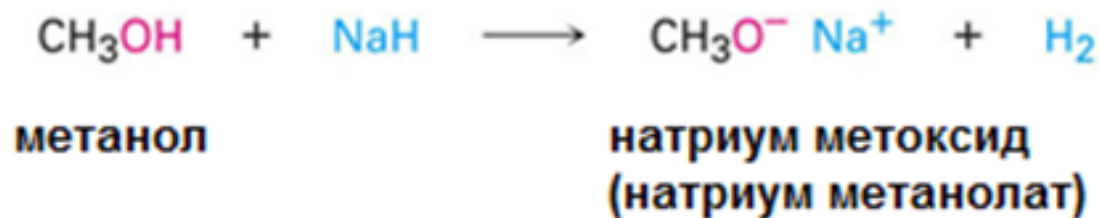
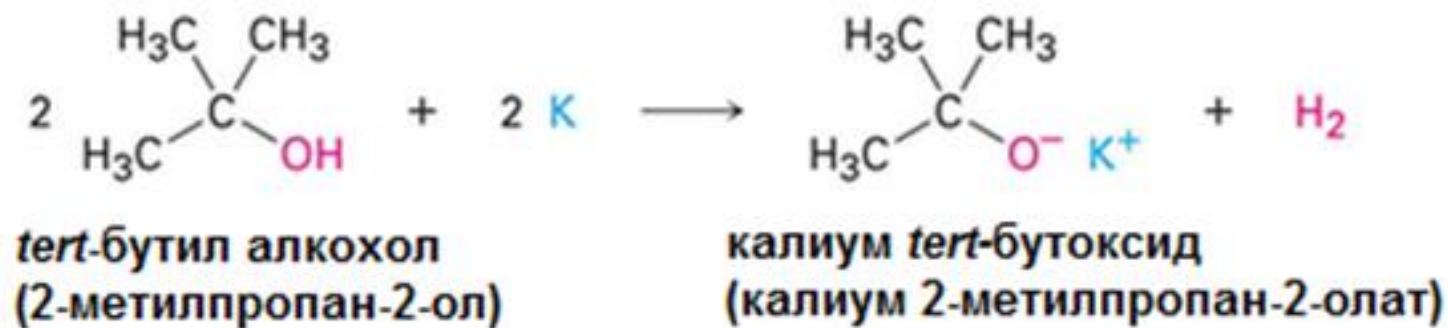
1-метилциклохексанол

1-метилциклохексен (96%)

9.4 Реакции на алкохоли

Киселинско-базни реакции кај алкохолите

- Алкохолите се слаби киселини, реагираат со метали и силни бази:
- Се добиваат **алкоксиди**, конјугирани бази на алкохолите (или алкохолати).

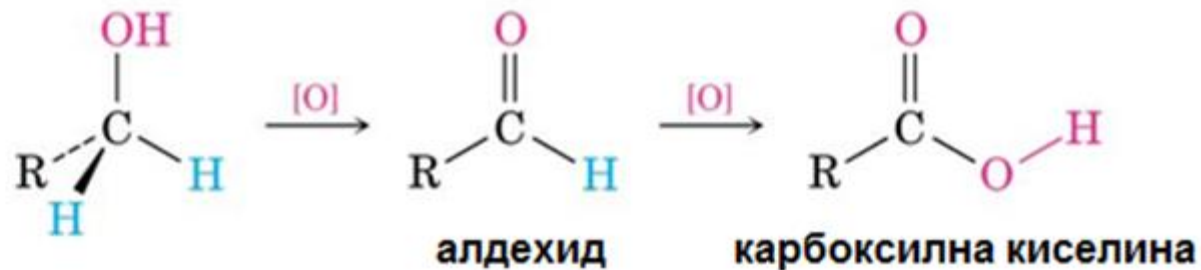


9.4 Реакции на алкохоли

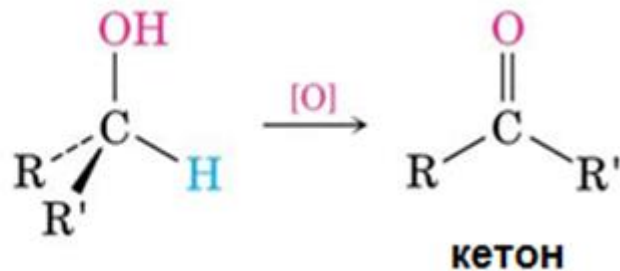
Оксидација на алкохоли

- Оксидациски средства: KMnO_4 , CrO_3 и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или поскапи и поселективни средства.

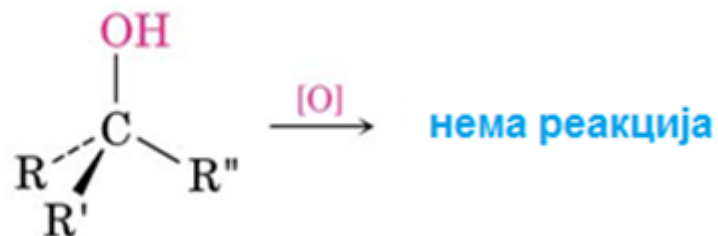
примарни алкохоли



секундарни алкохоли



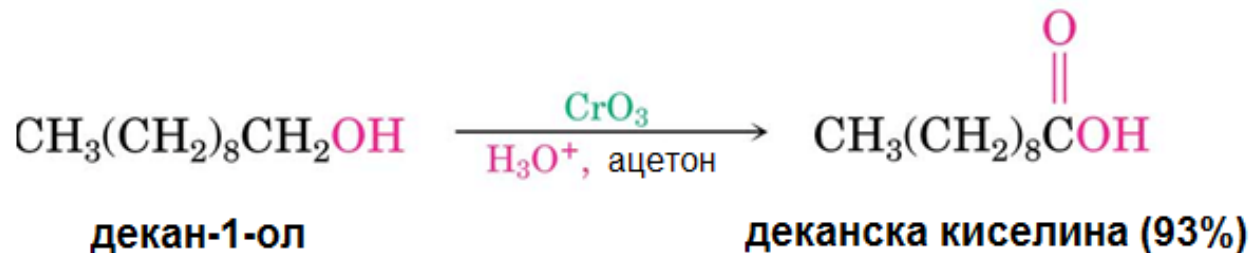
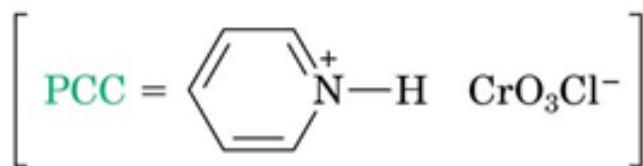
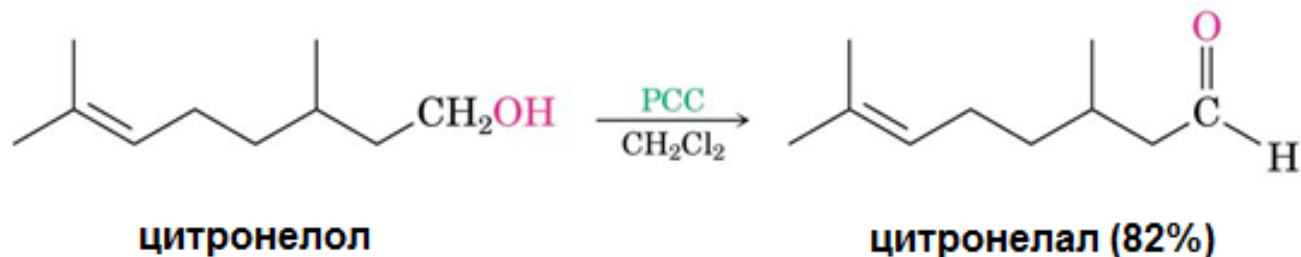
терцијарни алкохоли



9.4 Реакции на алкохоли

Оксидација на примарни алкохоли

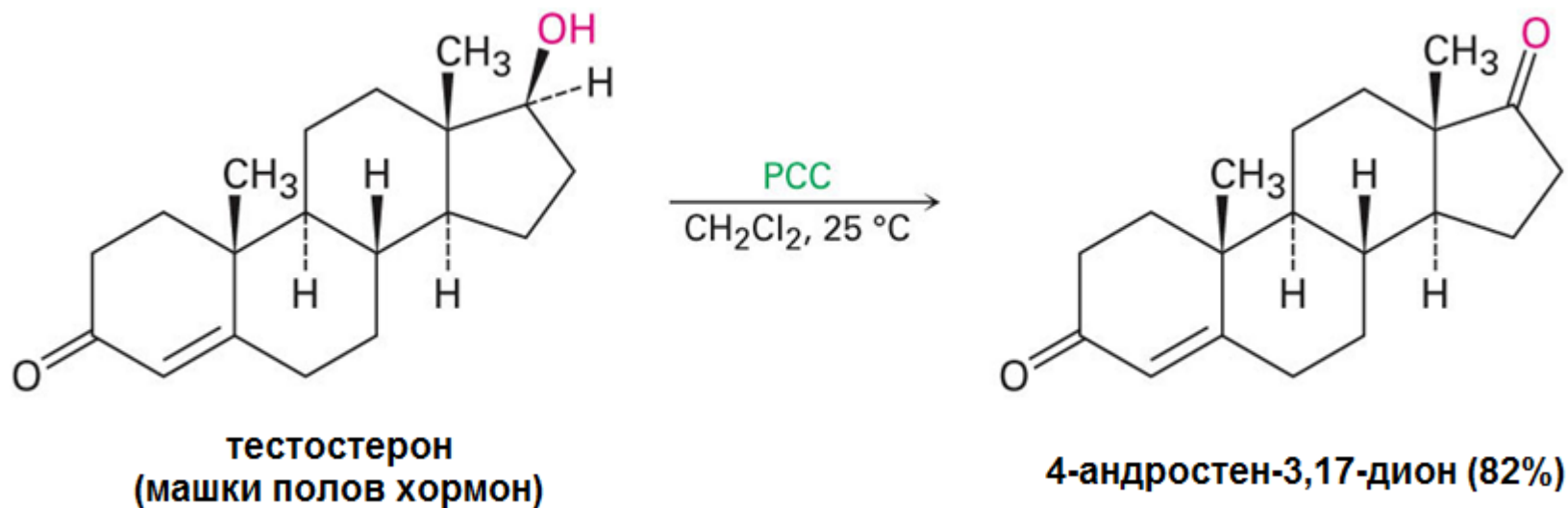
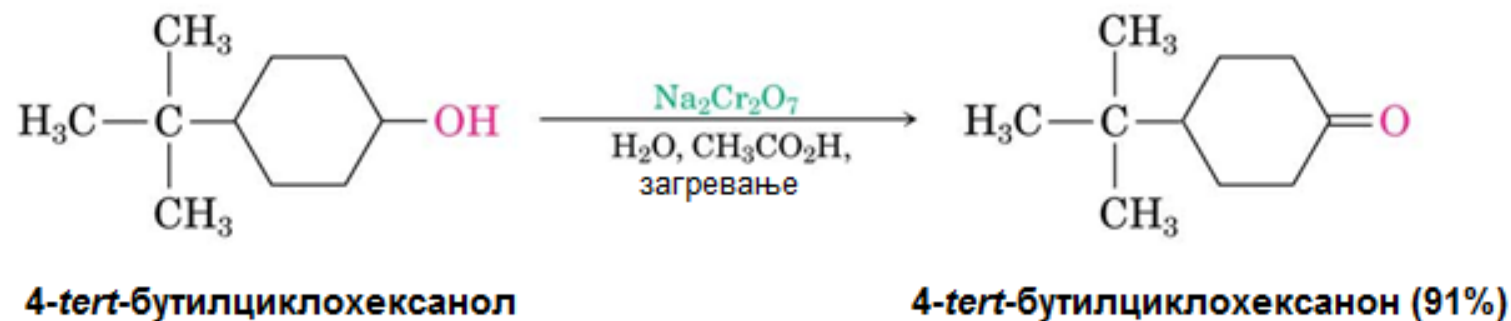
- Оксидација **до алдехиди**: со умерено оксидациско средство пиридиниум хлорохромат (PCC - pyridinium chlorochromate).
- Оксидација **до карбоксилни киселини**: со сите останати оксидациски средства.



9.4 Реакции на алкохоли

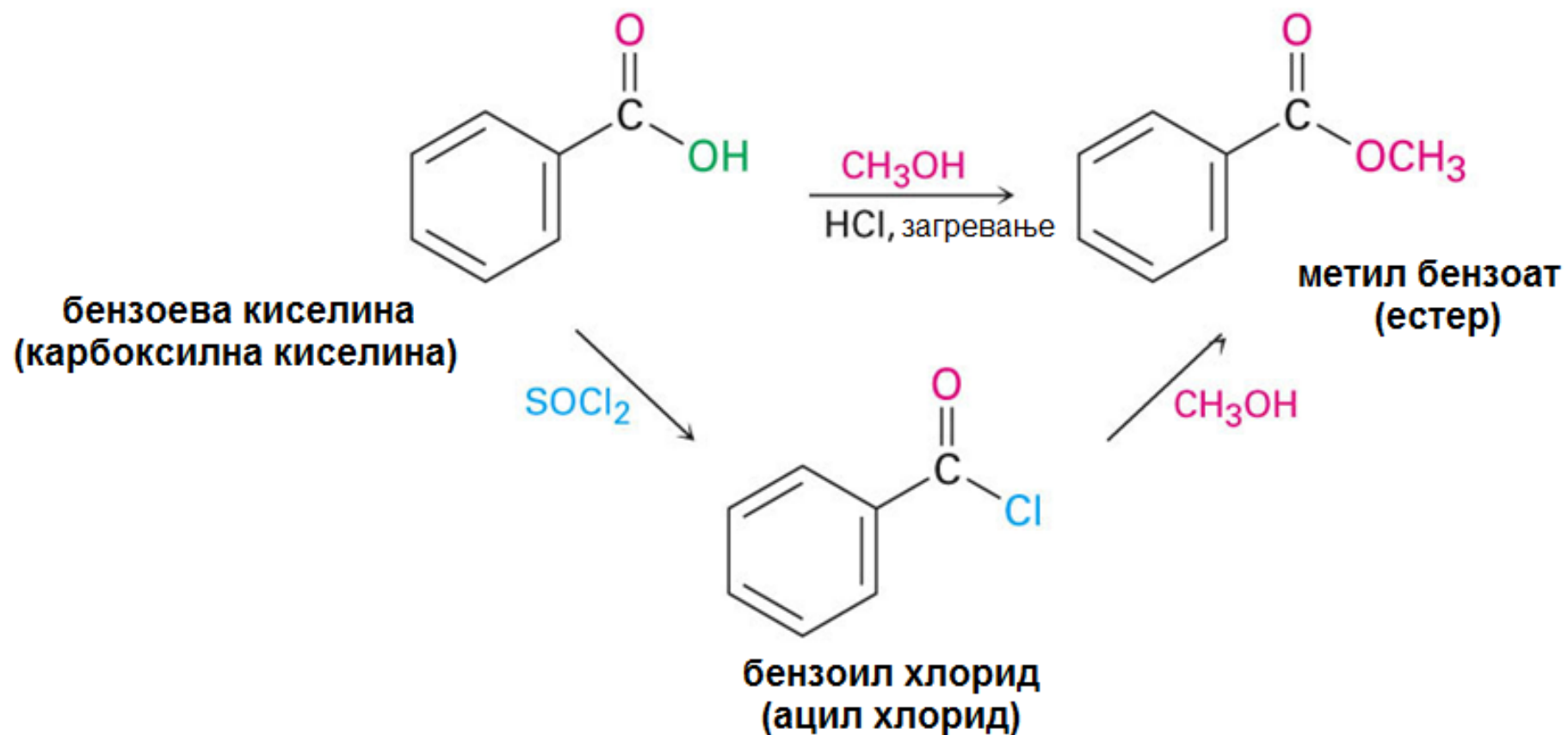
Оксидација на секундарни алкохоли

- Ефикасна оксидација со: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ во оцетна киселина и силни оксиданси.
- За алкохолите со функционални групи чувствителни на оксидација, се применува PCC во умерени услови.



9.4 Реакции на алкохоли

Конверзија на алкохоли во естри



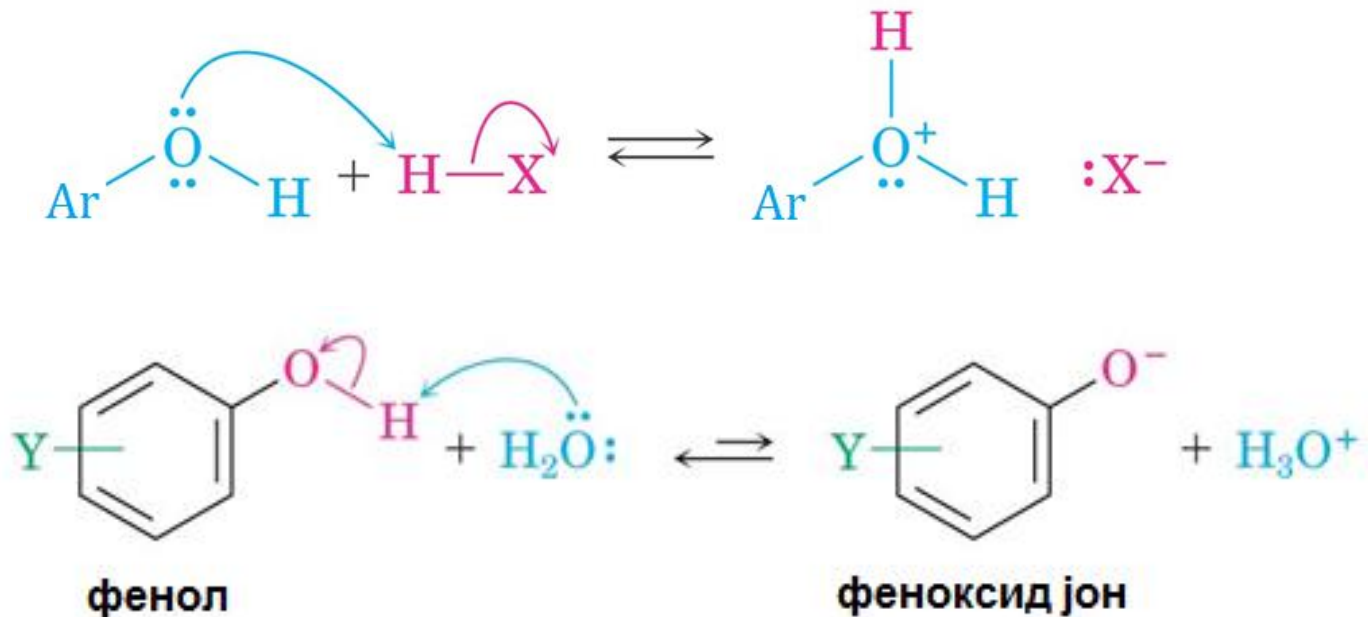
9.5

Феноли

9.5 Феноли

Својства на феноли

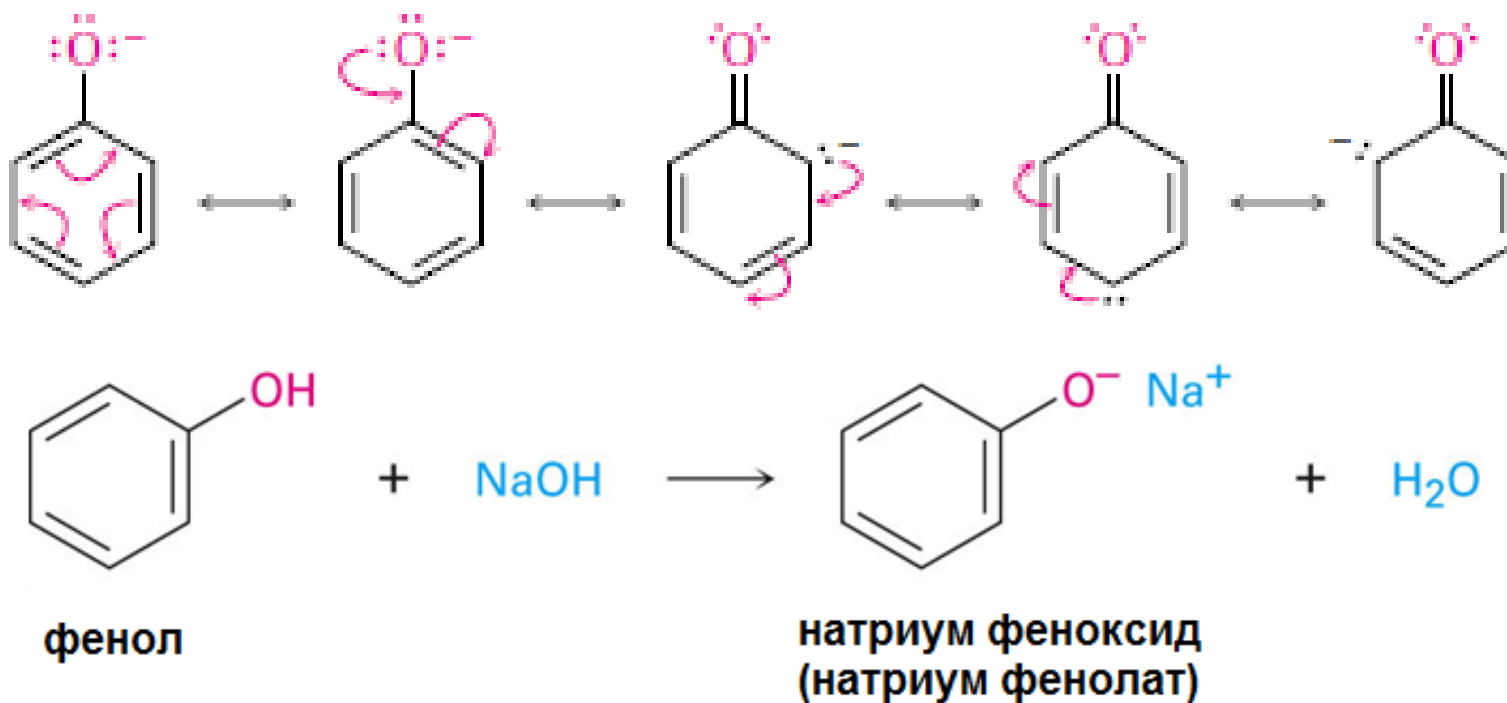
- Фенолите се слаби бази и слаби киселини.
- Слаби бази: се протонираат од силни киселини:
- Слаби киселини: одаваат протон на водата при што се добива H_3O^+ и **феноксид јон** ArO^- .



9.5 Феноли

Својства на феноли

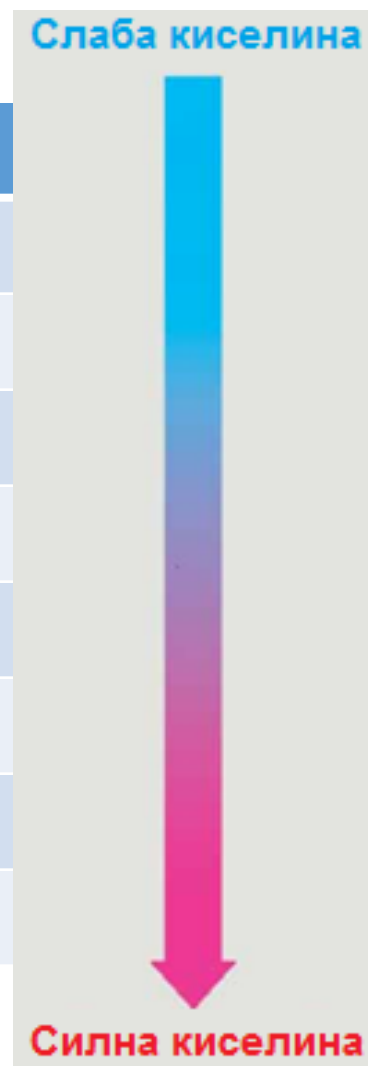
- Фенолите ($pK_a \sim 10$) се посилни киселини од алкохолите ($pK_a \sim 16$).
- Причина: **Резонантна стабилизација на феноксид јонот.**
- Алкохолите не реагираат со NaOH, додека фенолите реагираат со NaOH (се добиваат соли растворливи во вода).



9.5 Феноли

Киселост на феноли

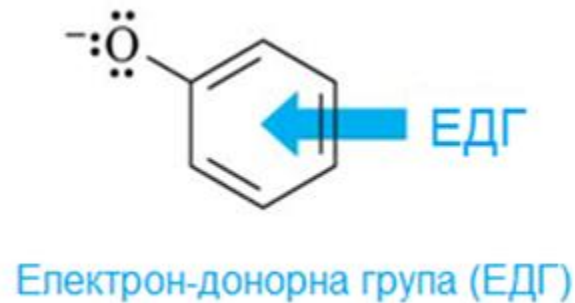
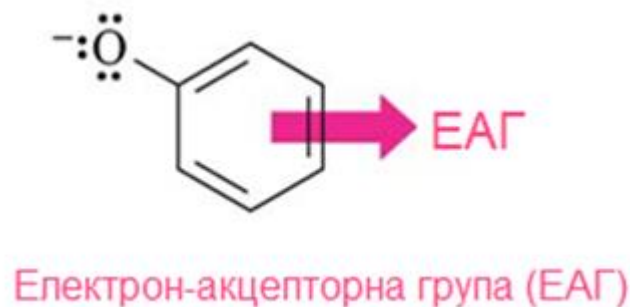
фенол	pKa
<i>p</i> -Аминофенол	10,46
<i>p</i> -Метоксифенол	10,21
<i>p</i> -Метилфенол	10,17
Фенол	9,89
<i>p</i> -Хлорофенол	9,38
<i>p</i> -Бромофенол	9,35
<i>p</i> -Нитрофенол	7,15
2,4,6-Тринитрофенол	0,60



9.5 Феноли

Киселост на феноли

- Супституираните феноли може да бидат повеќе или помалку кисели од фенолот.
- **Посилни киселини:** фенолите со електрон-акцепторни супституенти. Го стабилизираат феноксид анјонот со делокализација на негативниот полнеж.
- **Послаби киселини:** фенолите со електрон-донорни супституенти. Дополнително го зголемуваат негативниот полнеж во прстенот и го дестабилизираат.



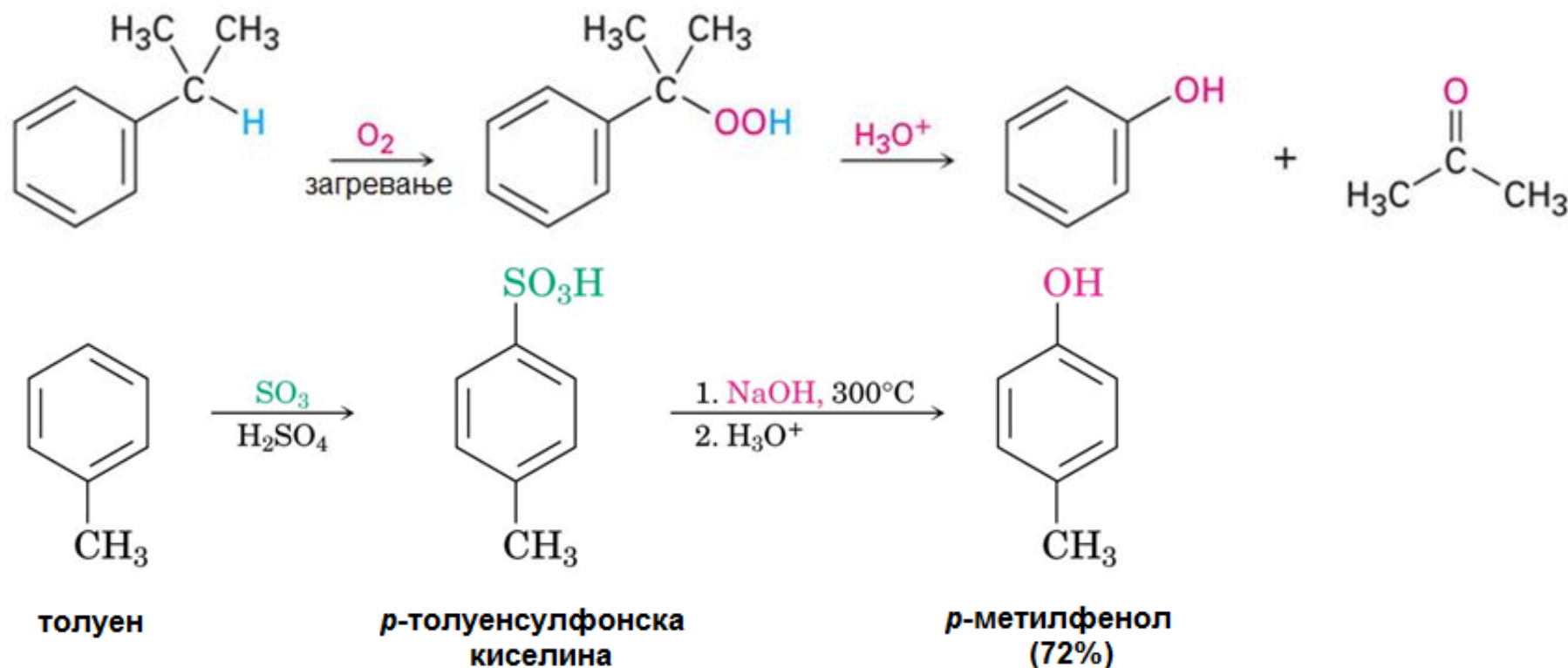
Номенклатура на феноли

- Ароматичниот алкохол во кој –ОН групата е сврзана директно за бензеновиот прстен се нарекува фенол.
- Основа во именувањето е фенол, а не бензен.
- Се определува положбата на супституентите во однос на ОН групата од фенолот (С атомот за кој е сврзана –ОН групата има локант 1)
- Супституентите се именуваат според азбучен редослед.

9.5 Феноли

Добивање на феноли

- Индустриски: Кумените со кислород се оксидираат до хидропероксид, кој под дејство на киселина хидролизира до фенол.
- Лабораториски: Топење на ароматични суфонски киселини со NaOH на високи температури. (добивање на фенол и алкил-супституирани феноли)



Реакции на феноли

- Фенолите учествуваат во реакции на **електрофилна ароматична супституција**.
- Фенолите со силни оксидациони средства се оксидираат до **хинони**.
- Убихиноните или коензими Q, се составен дел од клетките на сите аеробни организми: дејствуваат како биохемиски оксидациони агенси во митохондриите.

