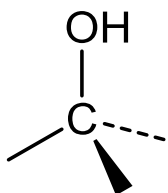




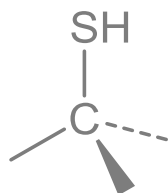
Kapittel 17

Alkoholer og fenoler

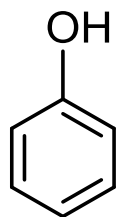
Alkoholer, fenoler, etere og sulfider



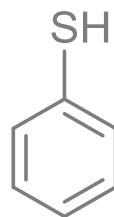
alkohol



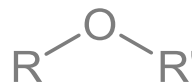
tiol



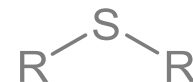
fenol



tiofenol



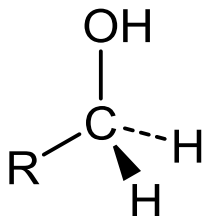
eter



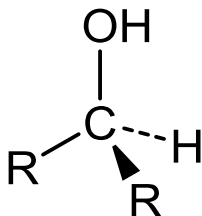
tioeter (sulfid)

- Litt navnsetting
- Fysikalske og kjemiske egenskaper
- Fremstillingsmetoder
- Typiske reaksjoner

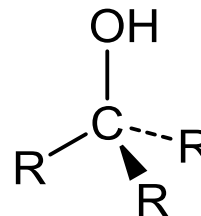
Alkoholer



primær



sekundær

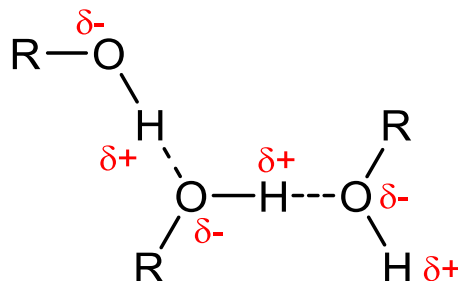


tertiær

- Navnsetting av alkoholer
 - Finn den lengste kjeden som inneholder OH-gruppen og gi navn ved å tilføye **-ol** etter hydrokarbonets etterstavelse **-an**
 - Nummerer kjeden fra den enden som er nærmest OH-gruppen, angi posisjonen (**n**) til OH som alkan-**n**-ol
 - Navngi og nummerer andre substituenten; alfabetisk orden
 - Nummerer posisjonene (**m**) til eventuelle dobbeltbindinger i kjeden som alk-**m**-en-**n**-ol

Noen egenskaper til alkoholer

- Geometri
 - sp^3 hybridisert O-atom; to posisjoner opptas av ledige elektronpar
- Smeltepunkt og kokepunkt
 - Vesentlig høyere enn for hydrokarboner av tilsvarende størrelse eller molekylmasse
 - Hydrogenbindings-nettverk styrker tiltrekningen mellom molekylene i fast og flytende tilstand



Alkoholers syre-base-egenskaper

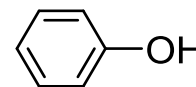


- Syrestyrke
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad \text{og} \quad pK_a = -\log K_a$$

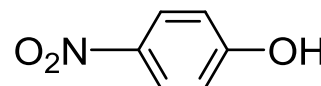
- En sterk syre har lav pK_a , en svak syre har høy pK_a
- Alkoholer er (i likhet med vann)
 - Svake syrer
 - Svake baser

- Noen eksempler på pK_a -verdier:

– $(CH_3)_3COH$	18.0
– CH_3CH_2OH	16.0
– H_2O	15.7
– CH_3OH	15.5
– CF_3CH_2OH	12.4



9.9



7.2

- Merk at fenoler er spesielt sure, fordi deres korresponderende baser er resonansstabiliserte

Fremstilling av alkoksider (RO⁻)



- Alkoholer er meget svake syrer og reagerer dermed ikke med svake baser
- Alkoholer kan danne alkoksider (alkoholat-anioner) ved behandling med
 - Alkalimetaller (Li, Na, K)
 - Sterke baser, som for eksempel
 - Natriumhydrid, NaH
 - Natriumamid, NaNH₂
 - Grignardreagenser, RMgBr etc.
- Alkoksider er *sterke baser* og *sterke nukleofiler* og dermed viktige reagenser i organisk syntese

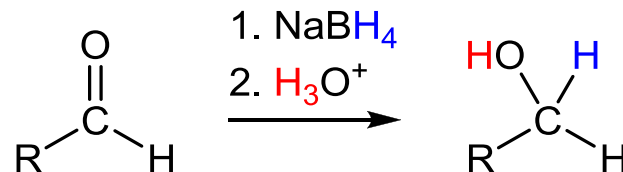
Fremstilling av alkoholer

- Alkoholer fra alkylhalider (kjent fra før)
 - Nukleofil substitusjon (S_N2 eller S_N1)
- Alkoholer fra alkener (kjent fra før):
 - H^+ , H_2O (Markovnikov)
 - BH_3 , deretter H_2O_2 i basisk miljø (anti-Markovnikov)
 - Persyre RCO_3H , deretter H^+/H_2O (trans diol)
- Alkoholer fra karbonylforbindelser (nytt!):
 - Reduksjon av aldehyder, ketoner, karboksylsyrer og estere
 - Addisjon av Grignard-reagenser til aldehyder, ketoner og estere

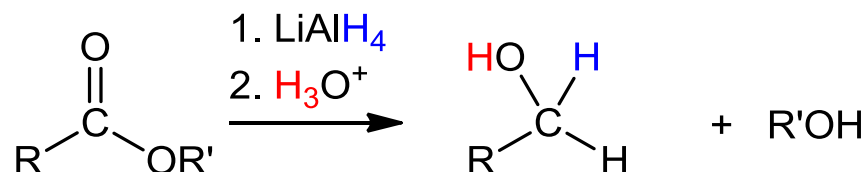
Primære alkoholer fra reduksjon av karbonylforbindelser



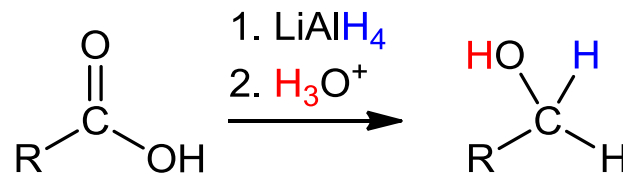
- Reduksjon av aldehyd



- Reduksjon av ester



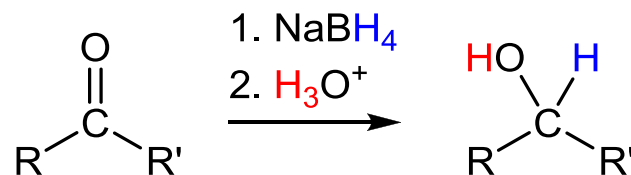
- Reduksjon av karboksylsyre



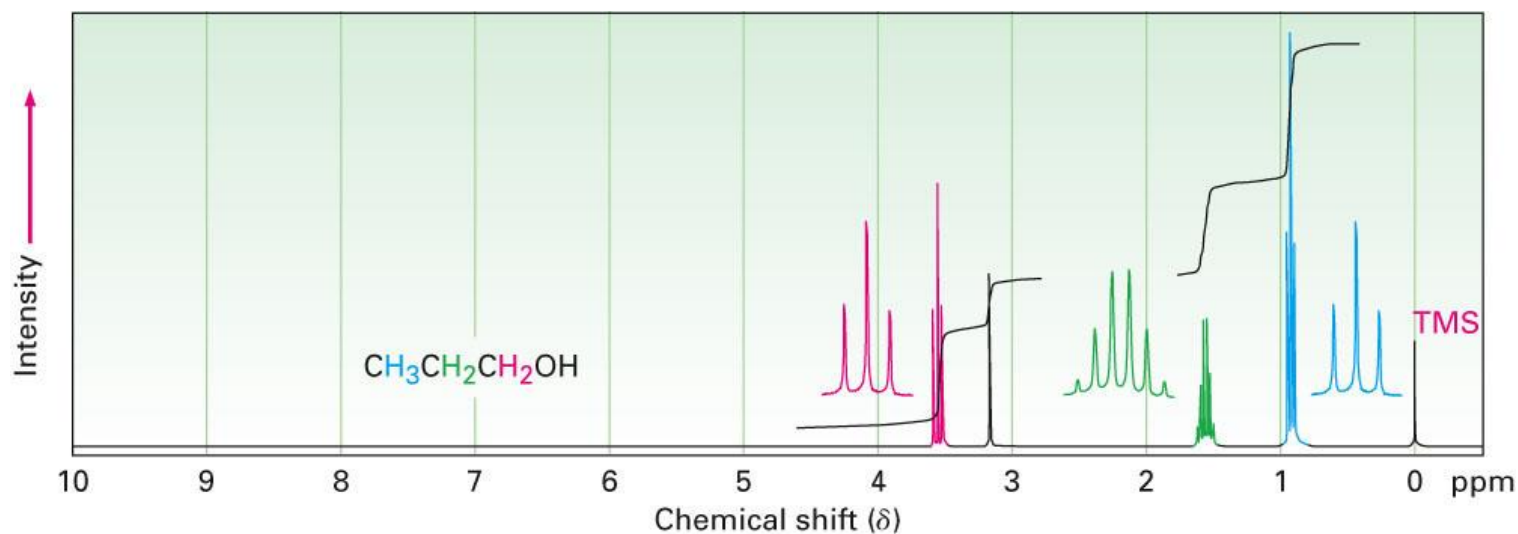
Sekundære alkoholer fra reduksjon av karbonylforbindelser



- Reduksjon av keton



Alkoholer – litt NMR-spektroskopi

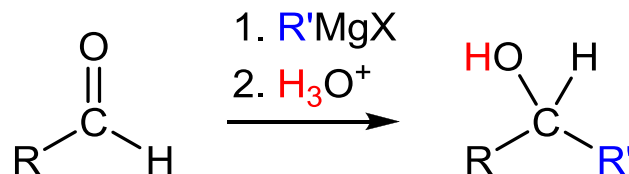


^1H NMR av
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

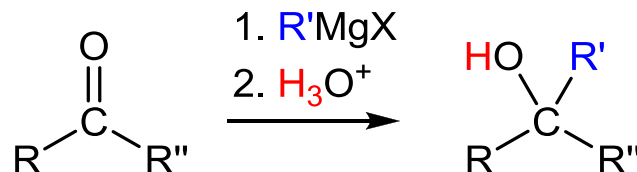
Grignardreaksjonen: Syntese av alkoholer fra $>\text{C}=\text{O}$



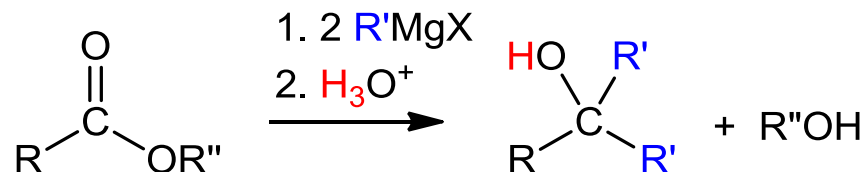
- Sekundær alkohol – Grignard-addisjon til aldehyd



- Tertiær alkohol – Grignard-addisjon til keton

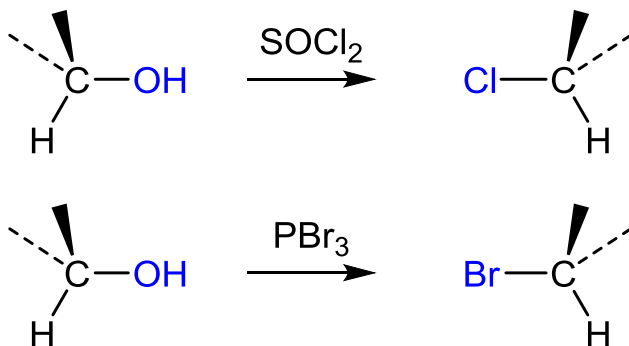


- Tertiær alkohol – Grignard-addisjon til ester



Substitusjon på alkoholer

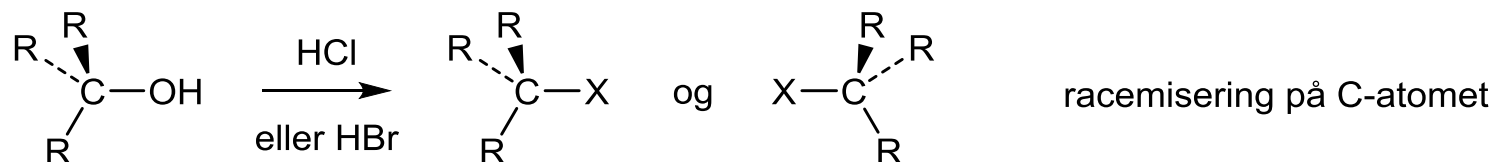
- Primære/sekundære alkoholer substitueres v.h.a. SOCl_2 eller PBr_3 og gir primære/sekundære alkylhalider
- Først blir OH omgjort til bedre utgående gruppe
- Deretter $\text{S}_\text{N}2$ -mekanisme for selve substitusjonen



inversjon på C-atomet

Substitusjon på alkoholer

- Tertiære alkoholer substitueres med HCl/HBr og gir tertiære alkylhalider
- Protonering av OH gir bedre utgående gruppe
- Deretter S_N1-mekanisme for selve substitusjonen



Dehydratisering av alkoholer (vannavspalting)

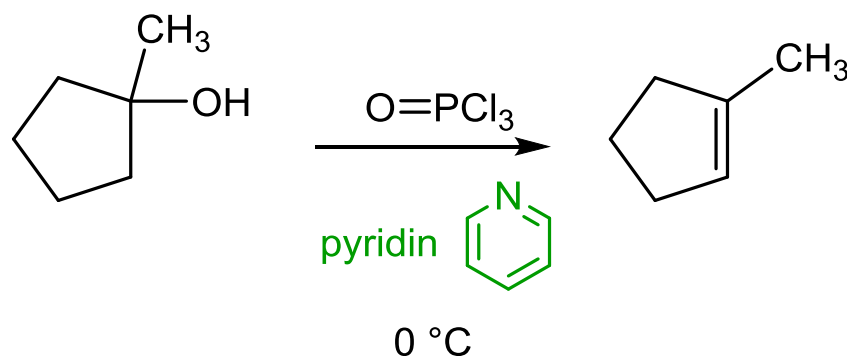


- Produserer alkener (Zaitsev regiokjemi)
 - Det høyst substituerte alkenet foretrekkes
- E1 eliminasjon i surt vandig miljø (kjent fra før):
 - Velegnet for tertiære alkoholer

Dehydratisering av alkoholer (vannavspalting)

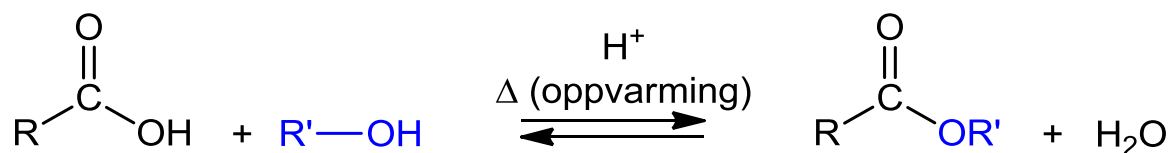


- E2 eliminasjon i svakt basisk miljø (nytt!):
 - Unngår behov for bruk av sterk syre (som kan være ødeleggende for mange forbindelser). *Milde betingelser.*
 - Velegnet for sekundære og tertiære alkoholer
 - POCl_3 i pyridin (som fungerer som løsemiddel og base)
 - Først blir OH gjort om til bedre utgående gruppe
 - Pyridin opptrer som basen i eliminasjonstrinnet

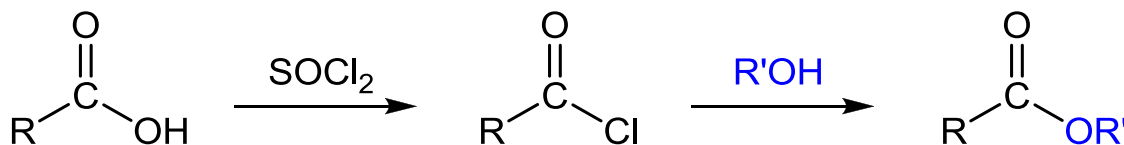


Estere fra alkoholer

- Reaksjoner med karboksylsyrer (likevekt)



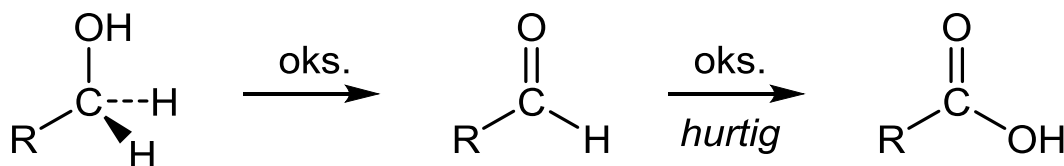
- Reaksjoner med mer reaktive karboksylsyre-klorider (fullstendig mot høyre)



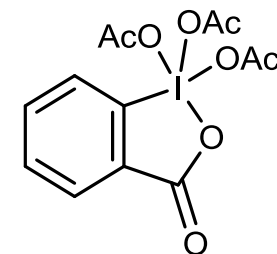
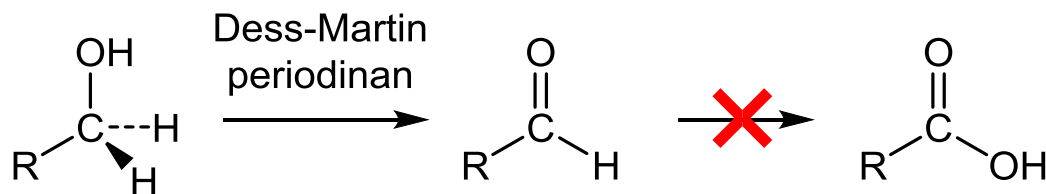
- Mekanismer tas i forbindelse med kap. 21

Oksidasjon av alkoholer

- Primære alkoholer gir aldehyder eller karboksylsyrer*
- $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ eller $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ (Jones' reagens) oksiderer direkte til karboksylsyre via aldehydet (som er mer reaktivt enn alkoholen)



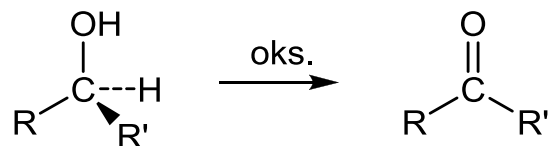
- “Dess-Martin periodinan” oksiderer den primære alkoholen til aldehydet og stopper der:



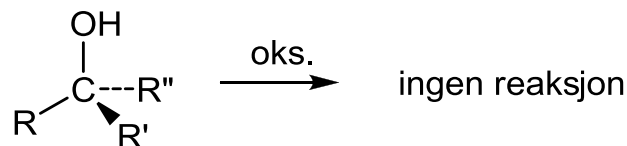
Dess-Martin periodinan
(OAc = acetat)

Oksidasjon av alkoholer

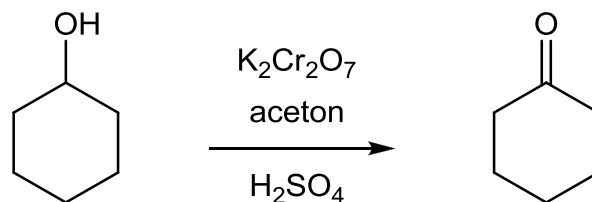
- *Sekundære alkoholer gir ketoner*
 - Både $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ og Dess-Martin fungerer bra
 - Natrium dikromat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i eddiksyre CH_3COOH er hyppig brukt



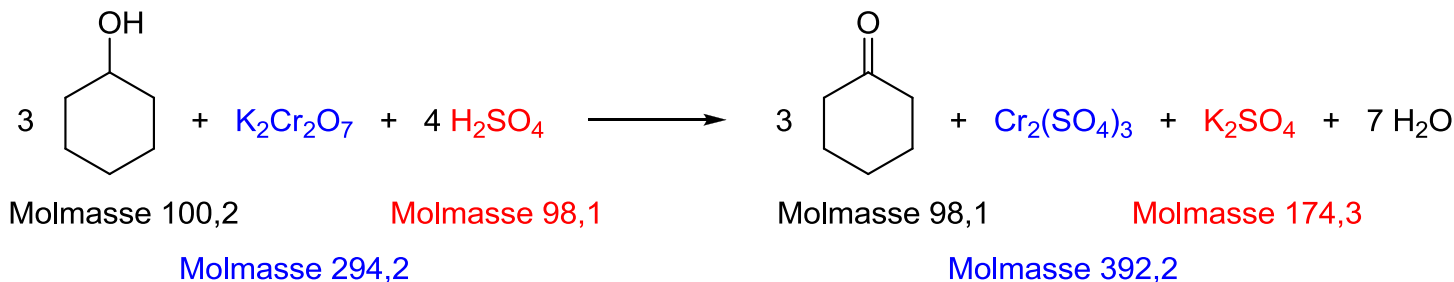
- *Tertiære alkoholer oksideres ikke* med de fleste vanlig brukte oksidasjonsmidler



Oksidasjon av alkoholer

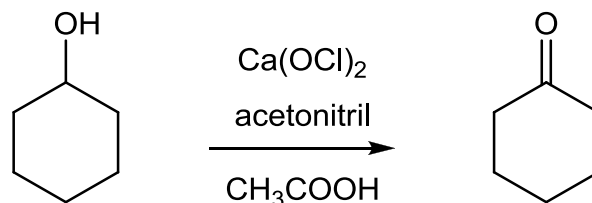


Balansert ligning:

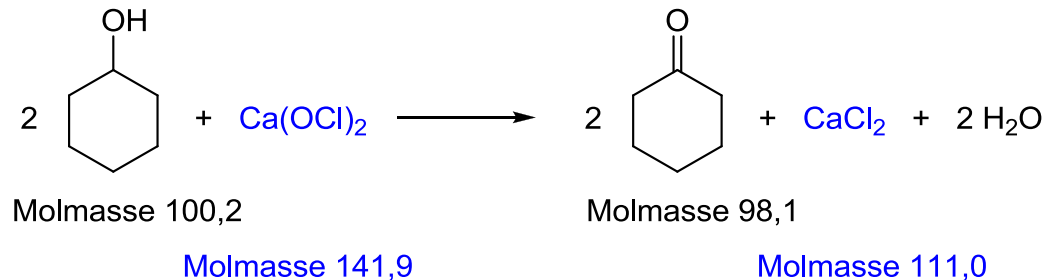


- Når vi lager 100,0 g sykloheksanon fra 101,9 g sykloheksanol, så lager vi også
 - 133,3 g $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
 - 59,2 g K_2SO_4

Oksidasjon av alkoholer – et grønnere alternativ



Balansert ligning:



- Når vi lager 100,0 g sykloheksanon fra 101,9 g sykloheksanol, så lager vi også
 - 56,6 g CaCl_2