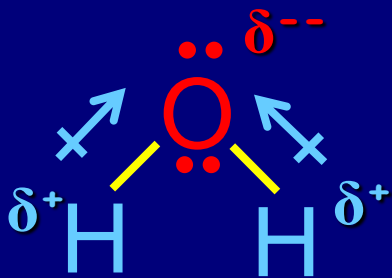
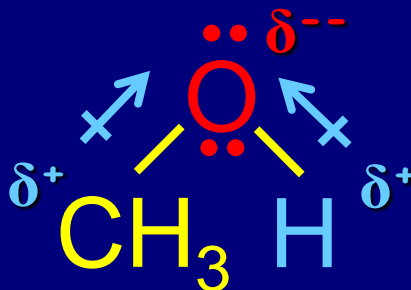


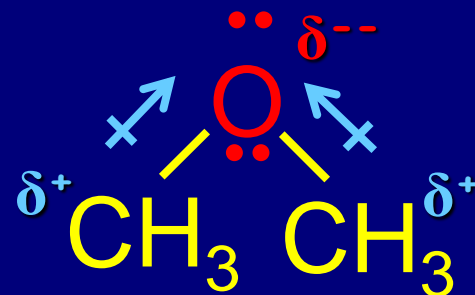
# Poglavlje 8: Alkoholi R-OH



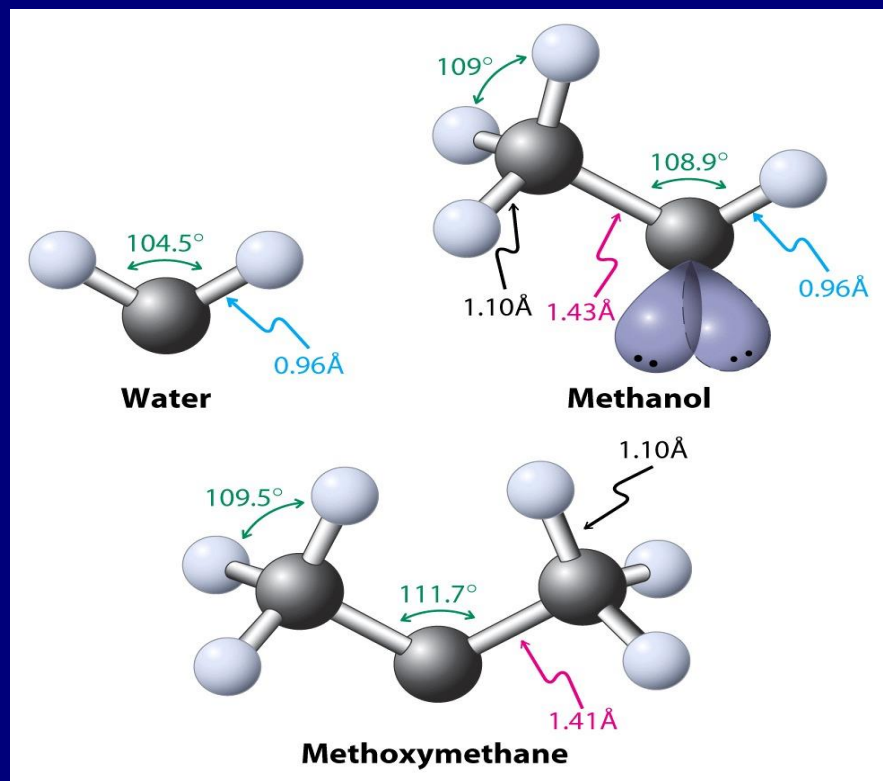
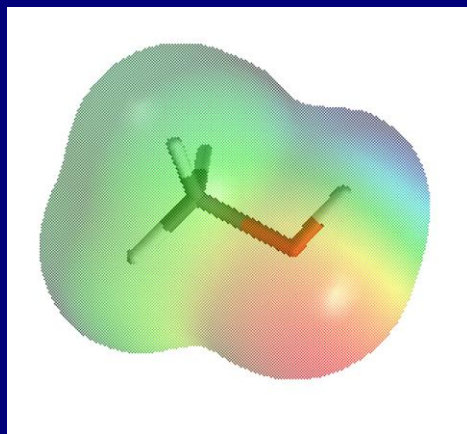
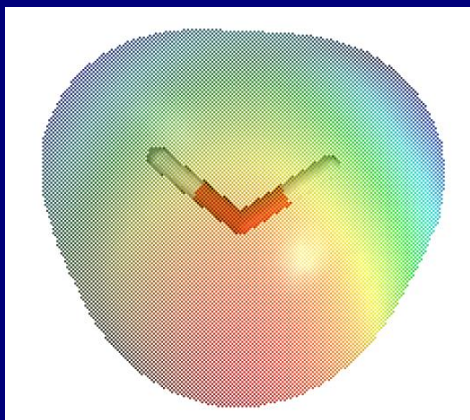
voda



alkohol



etar



# Nomenklatura

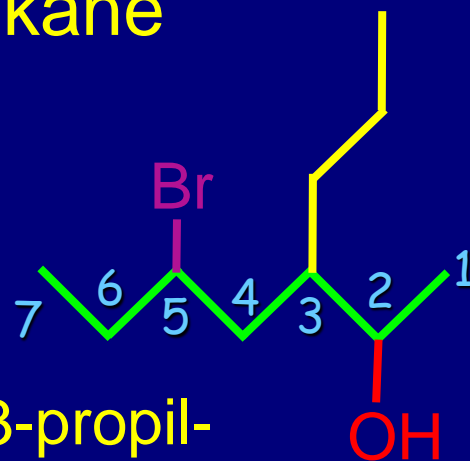
1. Pronaći najduži lanac koji sadrži  $\text{-OH}$  grupu: alkan  
→ alkanol. Važno: Ovo ne mora biti i najduži lanac u molekulu!

2. Numerisanje tako da ugljenik na kome se nalazi OH grupa ( $\text{HO-C}$ ) bude označen najmanjim brojem

3. Ostala pravila su ista kao i za alkane



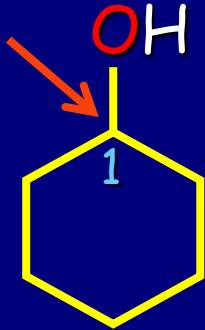
4,4-Dimetil-1-nanol



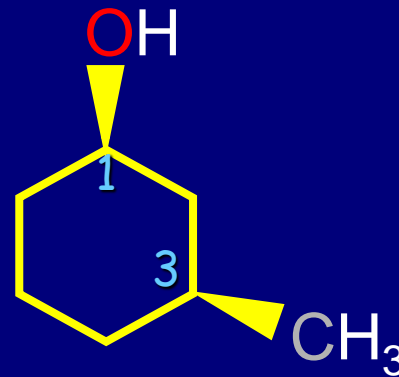
5-Brom-3-propil-  
2-heptanol  
(najduži niz je C8)

# Ciklični alkoholi su cikloalkanoli:

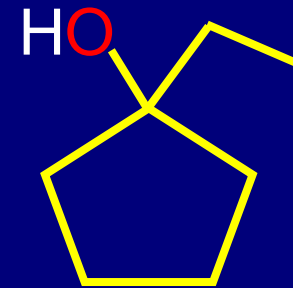
Definiše se kao C1,  
# nema numeracije u nazivu!!!



Cikloheksanol



*Cis*-3-metil-  
cikloheksanol



1-Etilciklo-  
pentanol

-OH kao supstituent je **hidroksi**

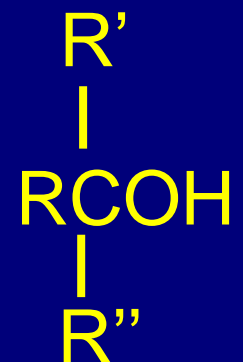
-OR je **alkoksi**: Etri R-O-R', alkoksialkani



Primarni



Sekundarni



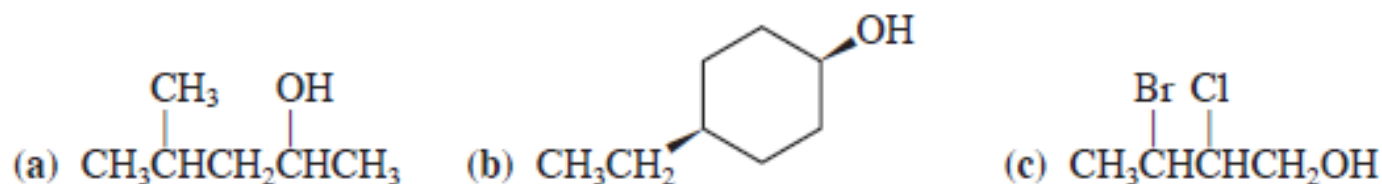
Tercijarni alkoholi

## Vežba 8-1

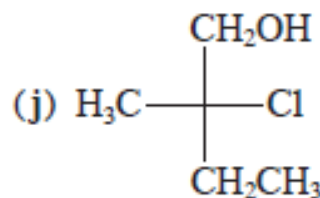
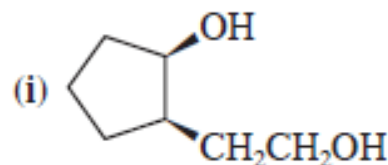
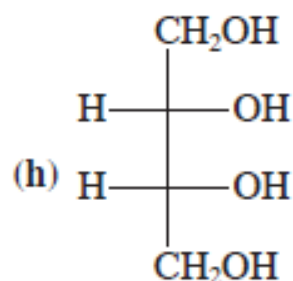
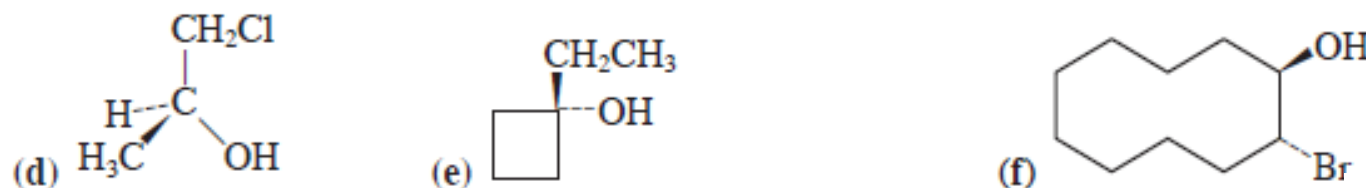
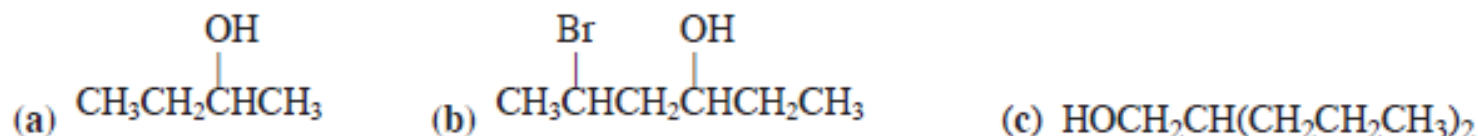
Nacrtajte strukture datih alkohola. (a) (*S*)-3-Metil-3-heksanol; (b) *trans*-2-bromciklopentan-ol; (c) 2,2-dimetil-1-propanol (neopentil-alkohol).

## Vežba 8-2

Imenujte sledeća jedinjenja.

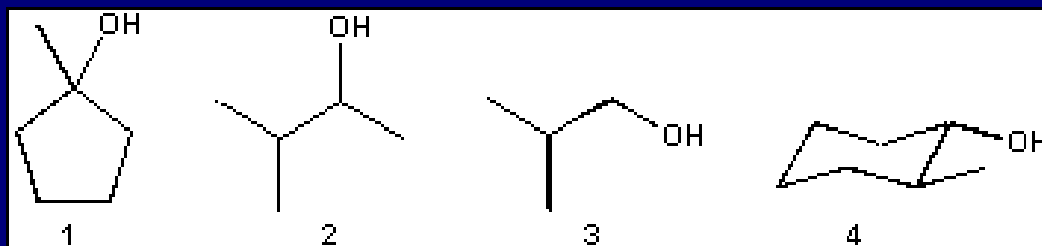


21. Imenujte navedene molekule prema IUPAC-ovom sistemu nomenklature. Naznačite u svakom posebnom slučaju stereochemiju (ukoliko postoji), i da li je molekul primarni, sekundarni ili tercijarni alkohol.



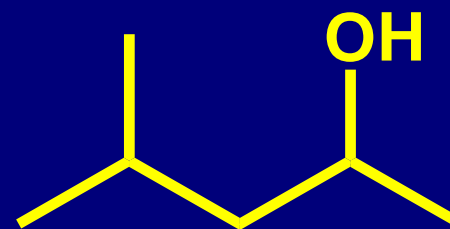
22. Nacrtajte strukturne formule datih alkohola. (a) 2-(Trimetilsilil)etanol; (b) 1-metilciklopropanol; (c) 3-(1-metiletil)-2-heksanol; (d) (*R*)-2-pentanol; (e) 3,3-dibromcikloheksanol.

Koje od sledećih jedinjenja je sekundarni alkohol?



Koji je naziv ispravan za sledeće jedinjenje:

- A. 2-metil-4-pentanol
- B. 1,3-dimetil-1-butanol
- C. 4-hidroksi-2-metilpentan
- D. 4-metil-2-pentanol
- E. 2-hidroksi-4-metilpentan



# Struktura

O se može zamisliti kao  $sp^3$ -hibridizovan, “tetraedarski”, to jest molekul alkohola je savijen - nije linearan

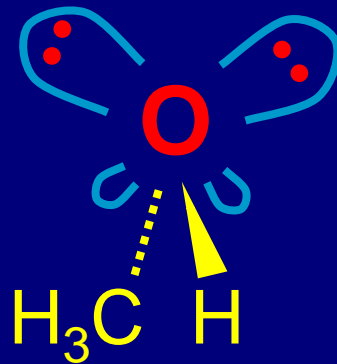


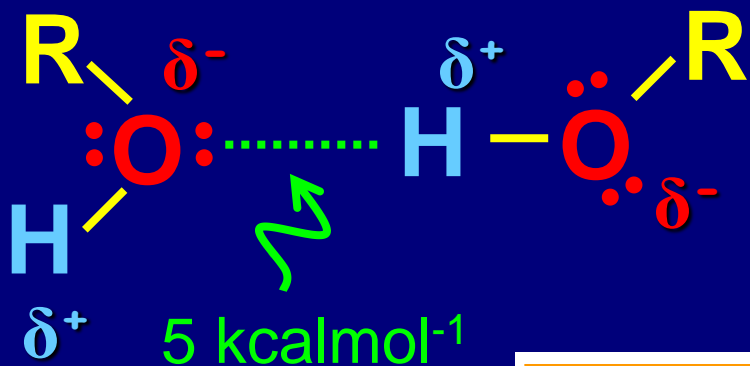
TABELA 8-1

## Fizičke osobine alkohola i odabranih halogenalkana i alkana

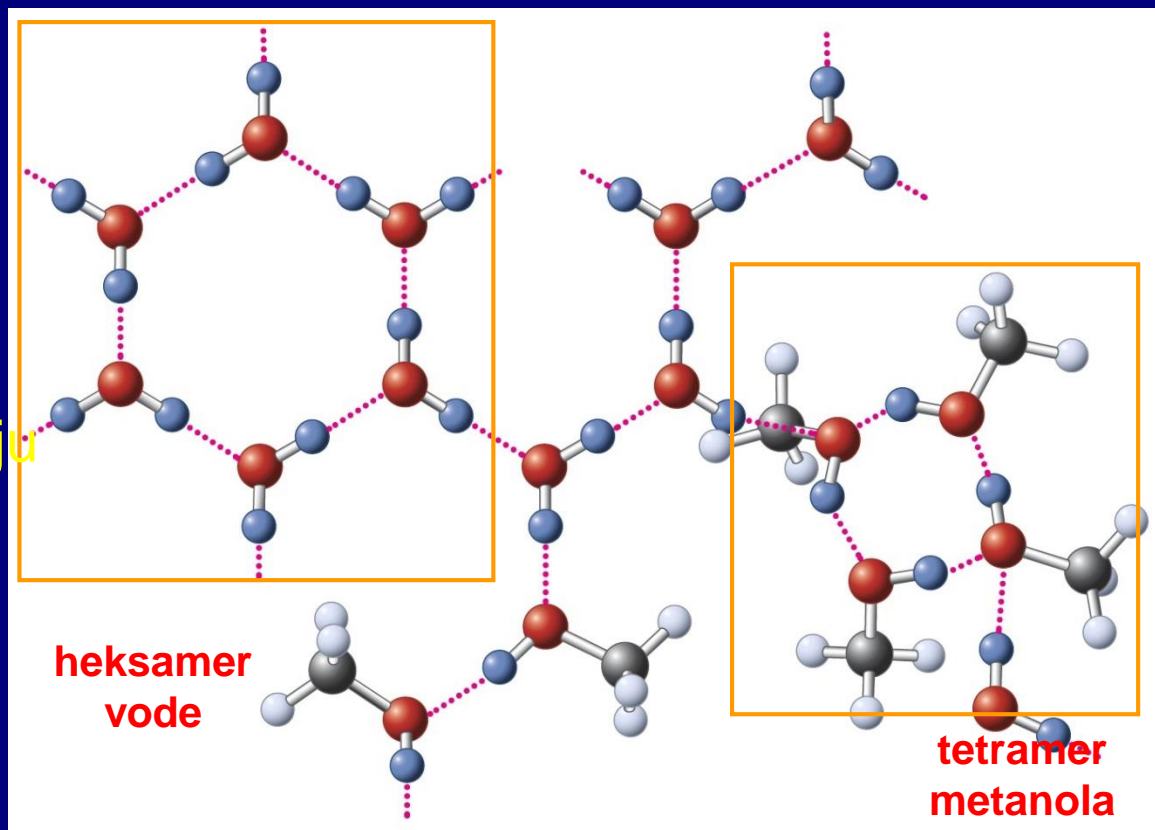
Jedinjenje	Ime prema IUPAC-u	Uobičajeno ime	Tačka topljenja (°C)	Tačka ključanja (°C)	Rastvorljivost u H <sub>2</sub> O na 23°C
CH <sub>3</sub> OH	metanol	metil-alkohol	-97,8	65,0	neograničeno
CH <sub>3</sub> Cl	hlormetan	metil-hlorid	-97,7	-24,2	0,74-g/100-mL
CH <sub>4</sub>	metan		-182,5	-161,7	3,5-mL (gas)/100-mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	etanol	etil-alkohol	-114,7	78,5	neograničeno
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	hloretan	etil-hlorid	-136,4	12,3	0,447-g/100-mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	etan		-183,3	-88,6	4,7-mL (gas)/100-mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-propanol	propil-alkohol	-126,5	97,4	neograničeno
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	propan		-187,7	-42,1	6,5-mL (gas)/100-mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-butanol	butil-alkohol	-89,5	117,3	8,0-g/100-mL
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	1-pentanol	pentil-alkohol	-79	138	2,2-g/100-mL

Najupečatljivije: Relativno visoke tačke topljenja i tačke ključanja; veoma dobra rastvorljivost u vodi. Zašto?

# Vodonične veze

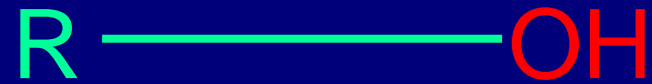


Sposobnost vodoničnog vezivanja vode i alkohola-alkoholi se dobro rastvaraju u vodi.

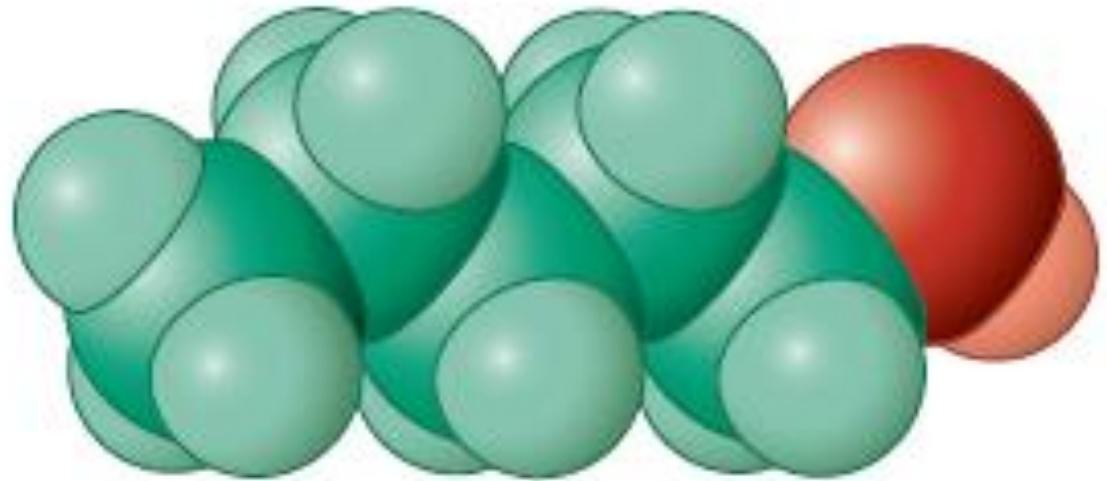




# Hidrofobno-Hidrofilno



metanol



1-pentanol

Rastvorljivost u vodi:  
sa povećanjem hidrofobnog alkil-dela opada  
rastvorljivost alkohola u vodi.

# Kiselost



$\text{H}_2\text{O}$  15.7

$\text{CH}_3\text{OH}$  15.5

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  15.9

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  17.1

$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  18

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  14.3

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  12.4

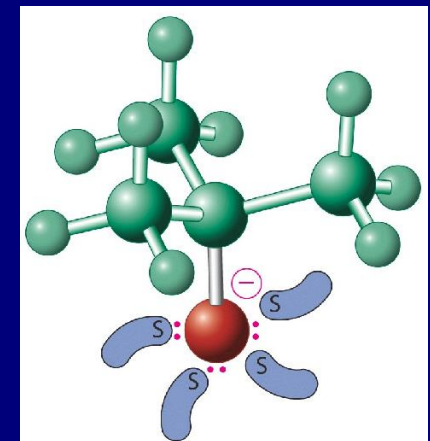
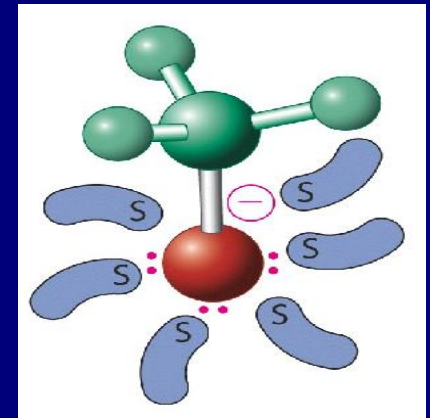
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  15.4

sterna  
zaklonjenost

Induktivni  
efekat

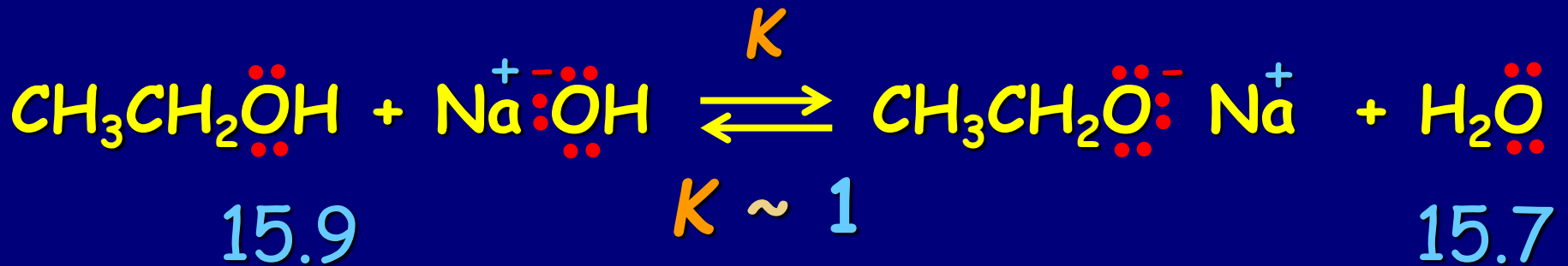
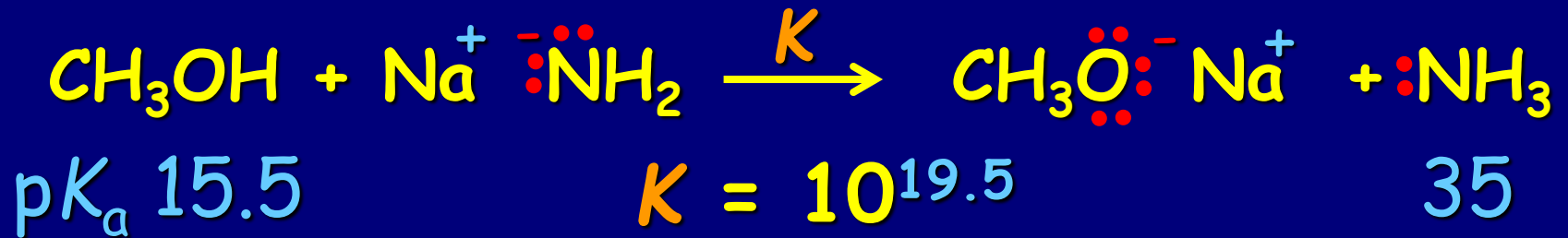
opada sa  
rastojanjem.

Manji metoksidni  
jon je bolje  
solvatisan nego  
veći tercijarni  
butoksidni jon



# Alkoksidi $\text{R}\ddot{\text{O}}^-$

Dobijanje:



Kada je  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  rastvarač,  
ravnoteža je pomerená udesno

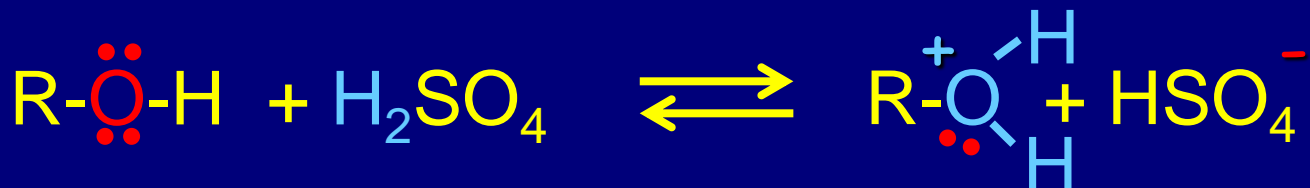
# Alkoholi su i baze:

Slobodan e-par se može protonovati. Molekuli koji su i kiseli i bazni, zovu se amfoterni

TABELA 8-3

$pK_a$  vrednosti četiri protonovana alkohola

Jedinjenje	$pK_a$
$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	-2,2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	-2,4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	-3,2
$(\text{CH}_3)_3\text{C}\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	-3,8



Oksonijum jon  $pK_a \sim -3$

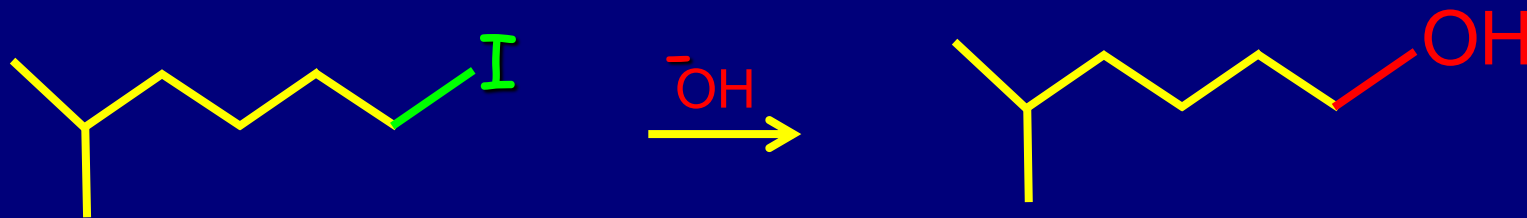


Amonijum jon  $pK_a \sim 10$

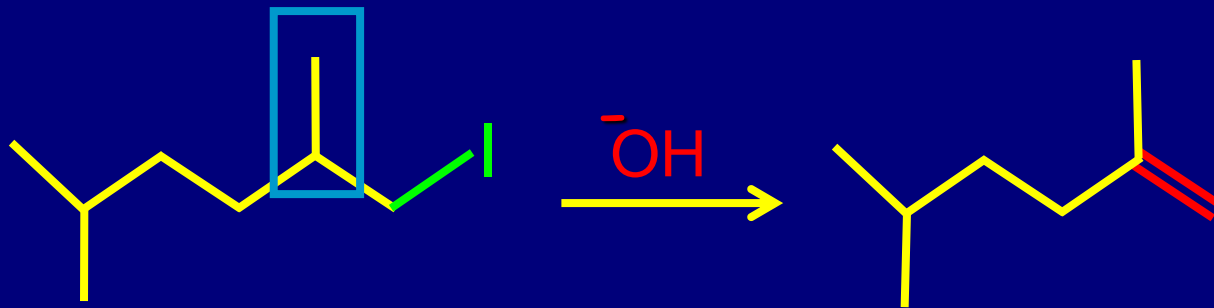
# Sinteze alkohola R-OH

1.  $R-X \longrightarrow R-OH$  Nukleofilnom supstitucijom

$S_N2$ :  $R_{\text{prim}}-X$

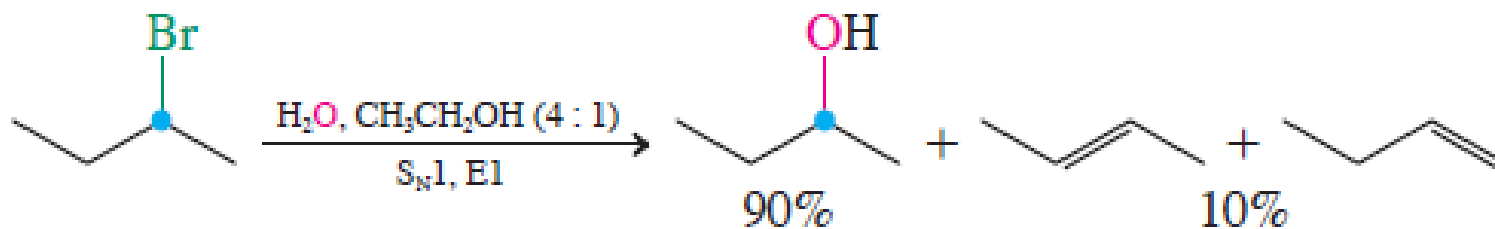
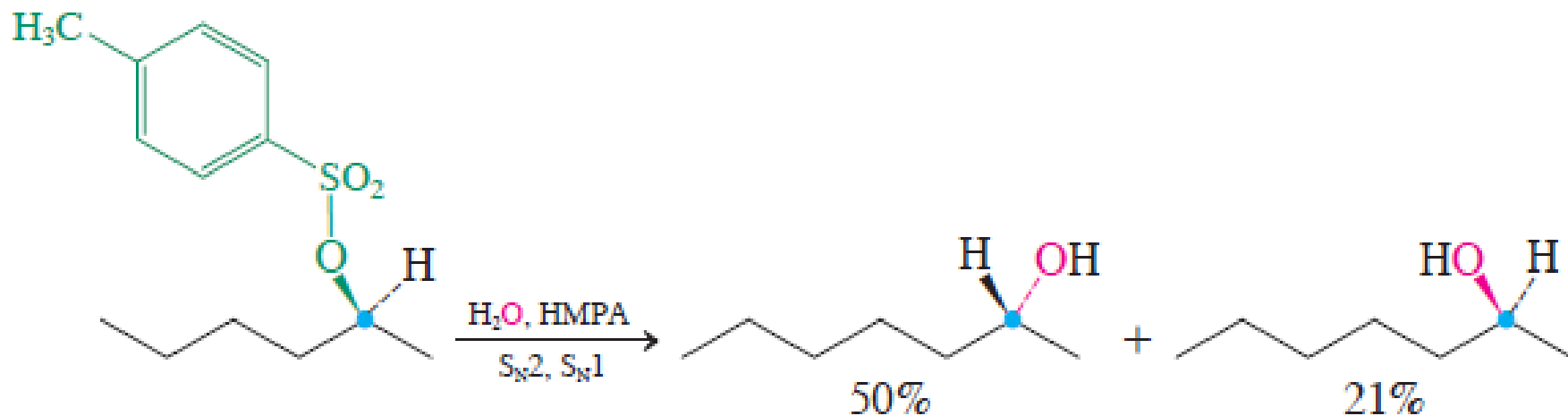
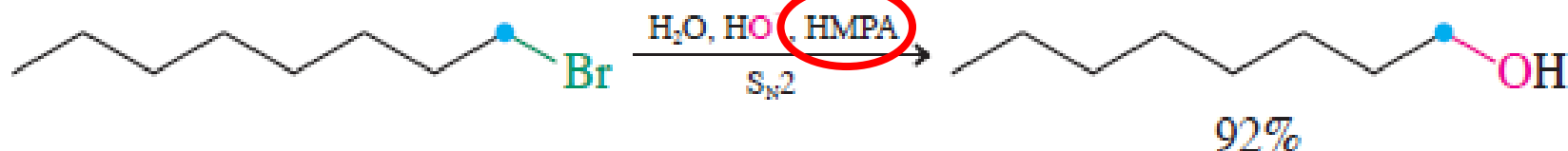


Problem:  $\beta$ -račvanje  $\rightarrow$  E2 ( $\bar{O}H =$  baza)



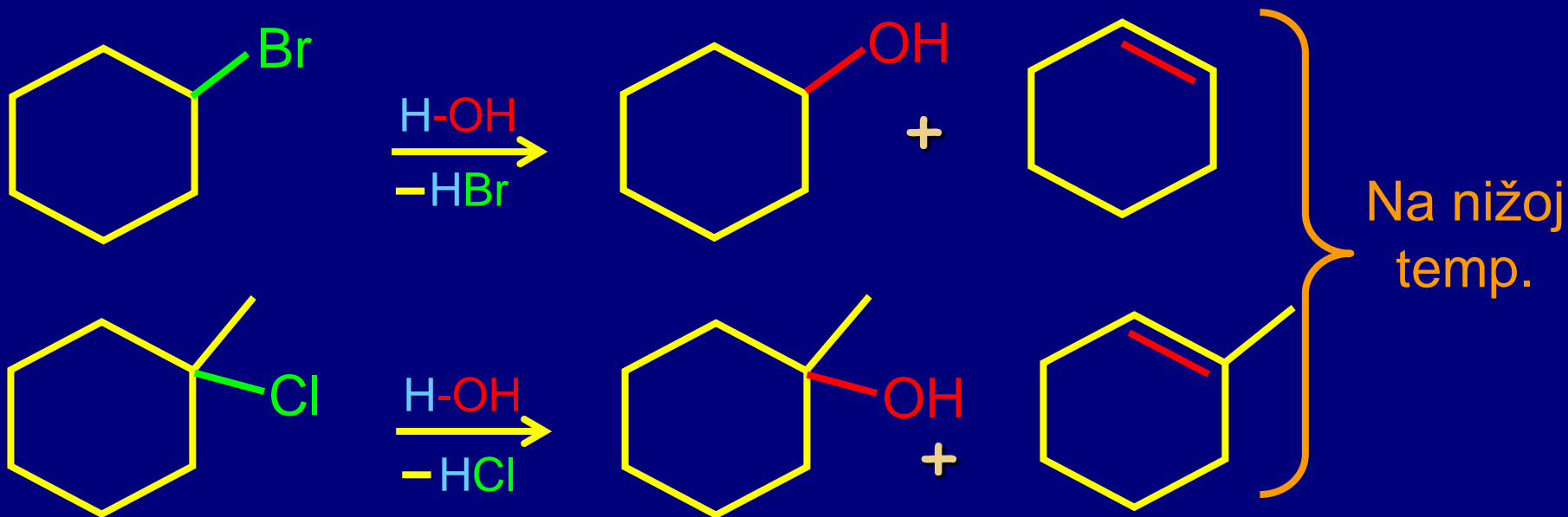
HMPA, heksametilforforamid, polarni, aprotičan rastvarač, stabilizuje intermedijere, jaka Luisova baza koja lako deprotonuje slabe kiseline

### Dobijanje alkohola nukleofilnom supstitucijom

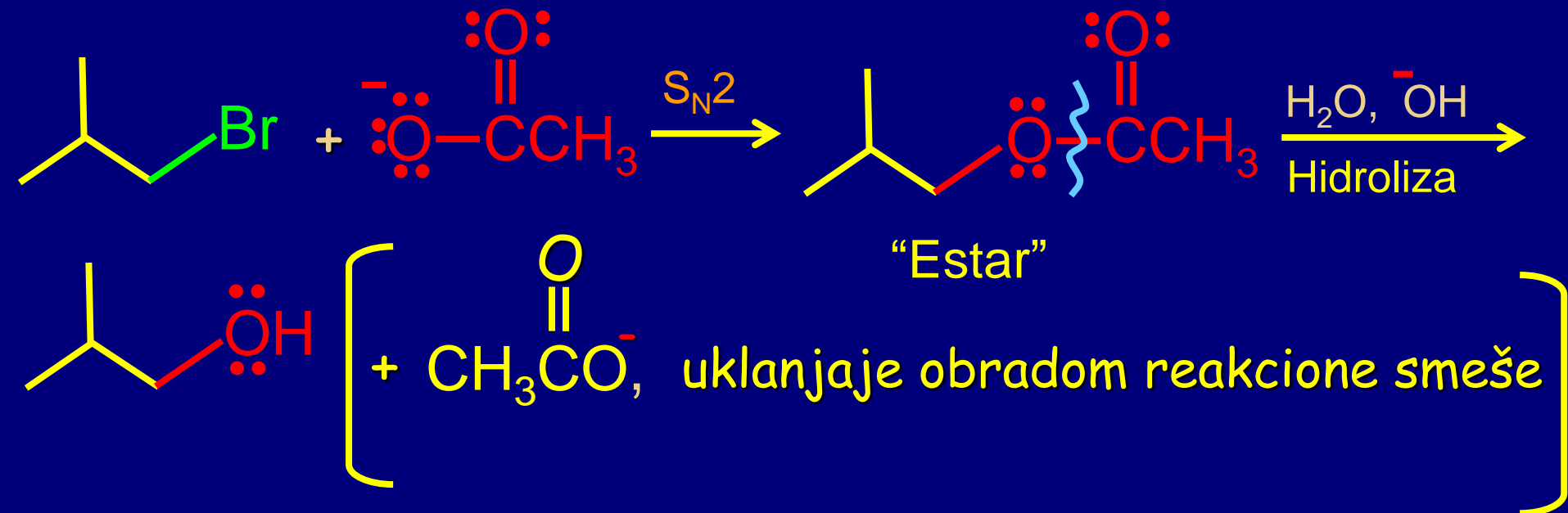




Problem: E1



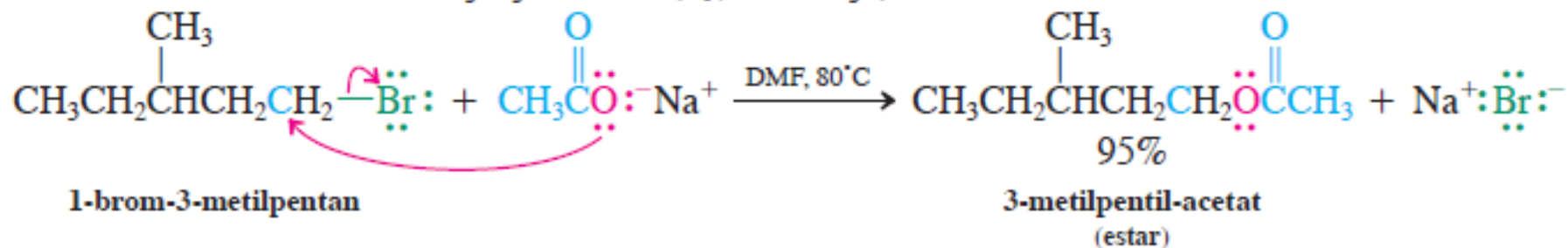
Rešenje za problem sa E2: Upotreba kiseoničnih nukleofila koji su manje bazni od vode, "maskirani" OH-ekvivalent



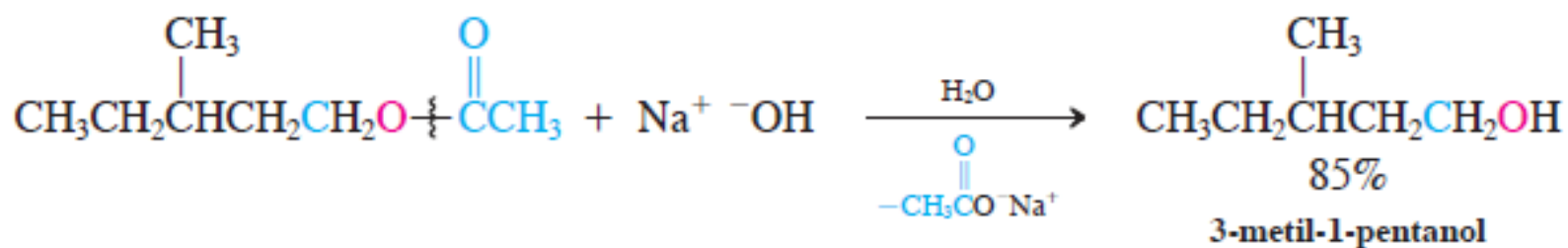


## Alkoholi iz halogenalkana supstitucijom acetatom i hidrolizom

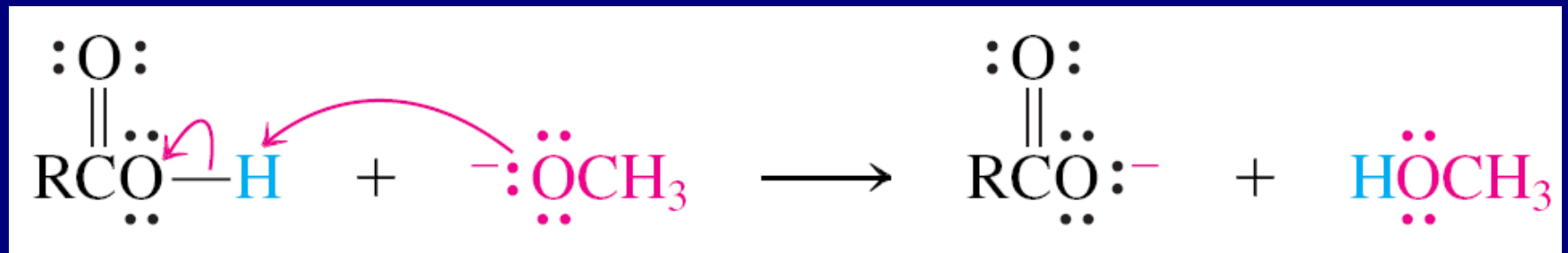
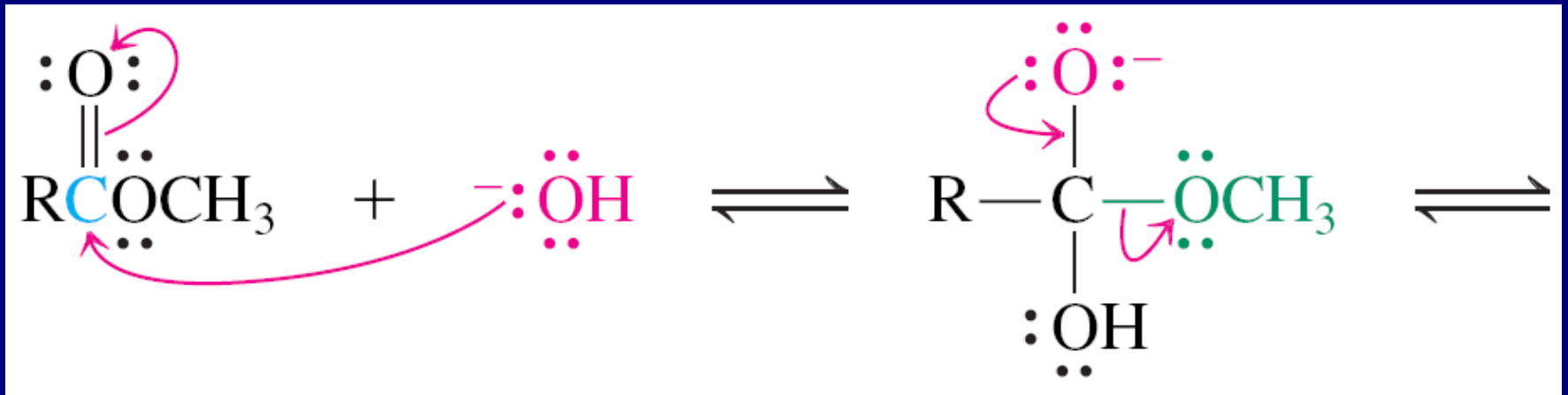
### FAZA 1. Dobijanje acetata (S<sub>N</sub>2-reakcija)



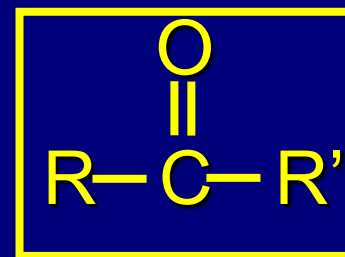
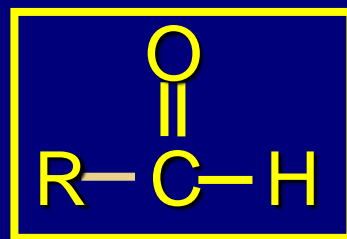
### FAZA 2. Prevođenje u alkohol (hidroliza estera)



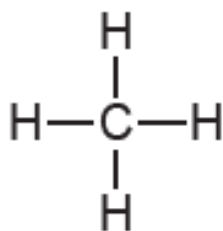
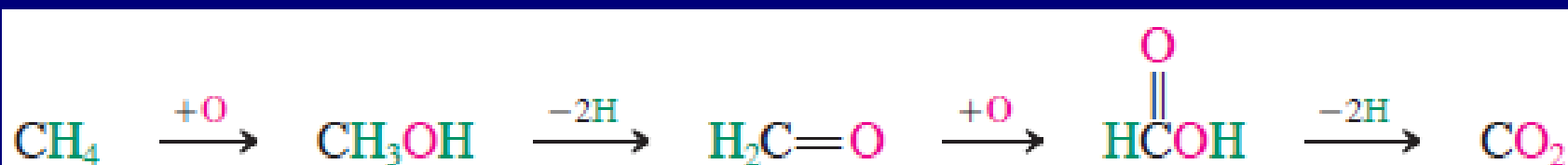
# Hidroliza estara



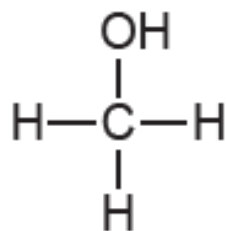
## 2. Redukcija aldehida i ketona



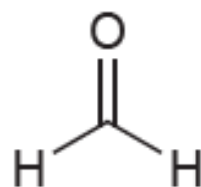
Redoks odnosi:



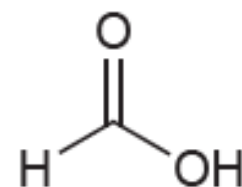
-4



-2



0



+2



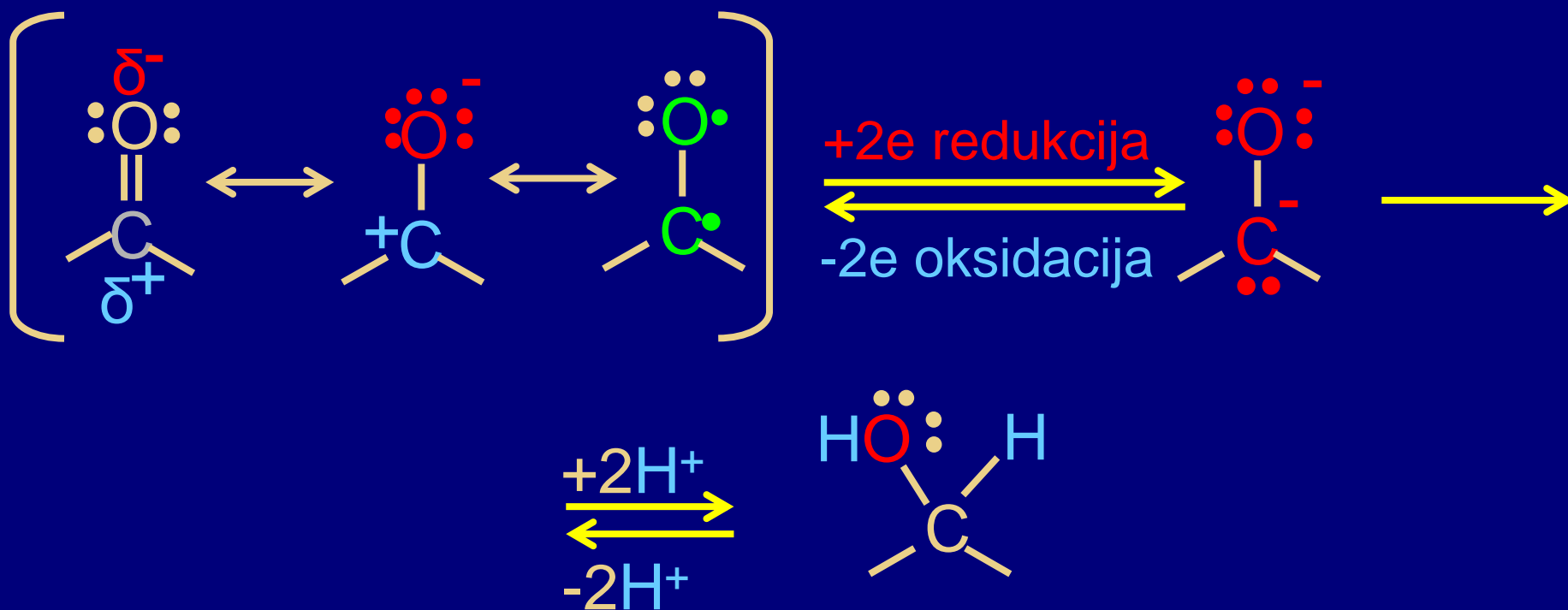
+4

## Oksidacija:

- otpuštanje elektrona
- proces kojim se molekulu dodaju elektronegativni atomi, kao što su halogeni ili kiseonik, ili iz koga se uklanja vodonik

## Redukcija:

- primanje elektrona
- uklanjanje kiseonika ili dodavanje vodonika



Ketoni

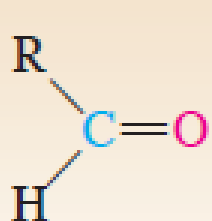


Aldehidi

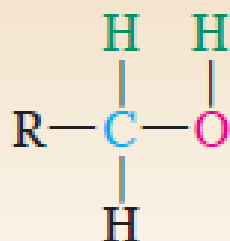
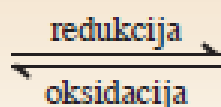


Reagensi?

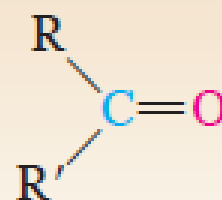
### Redoks odnos alkohola i karbonilnih jedinjenja



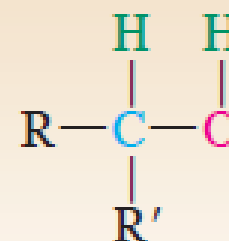
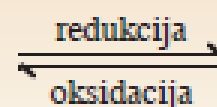
aldehid



primarni  
alkohol



keton



sekundarni  
alkohol

Ketoni



Aldehidi

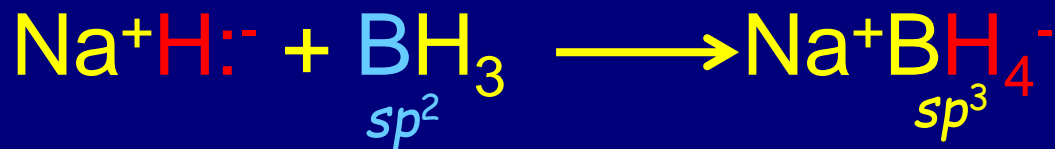


} Reagensi?

---

## Redukcija

- Hidrogenizacija:  $\text{H}_2$  (obično pod pritiskom) i katalizatori (Pd, Pt)
- Primena hidridnih reagenasa  $\text{H}^-$  kompleksi: natrijum-borhidrid i litijum-aluminijumhidrid. U odnosu na LiH i NaH kompleksni hidridi su manje bazni i rastvorljivi u organskima rastvaračima



Hidridni kompleksi su bazni i podležu hidrolizi.  
Velika razlika u reaktivnosti

sporo, kao rastvarač se može koristiti CH<sub>3</sub>OH

NaBH<sub>4</sub> je manje reaktivan ali je selektivniji reagens:



Ali:

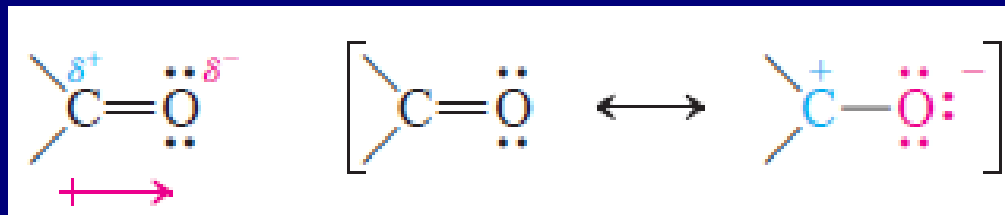


Reaguje burno sa protičnim rastvaračima, za redukcije sa ovim reagensom koriste se aprotični rastvarači (etri)

LiAlH<sub>4</sub> (ali ne i NaBH<sub>4</sub>) može redukovati i halogenide:



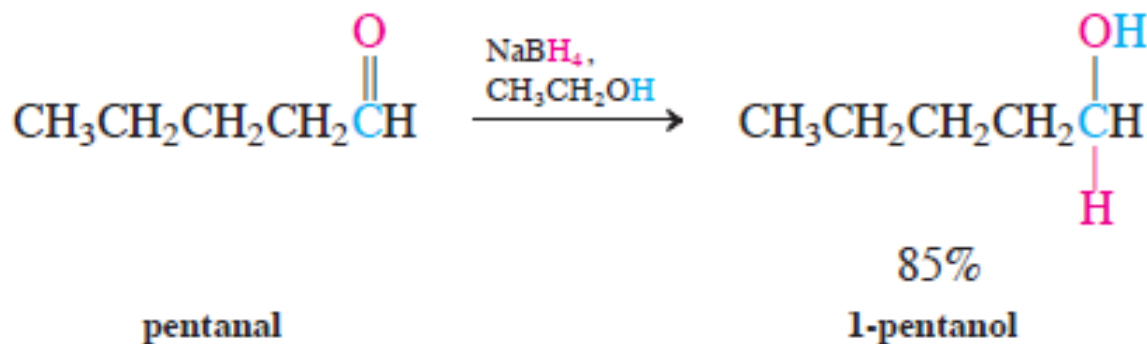
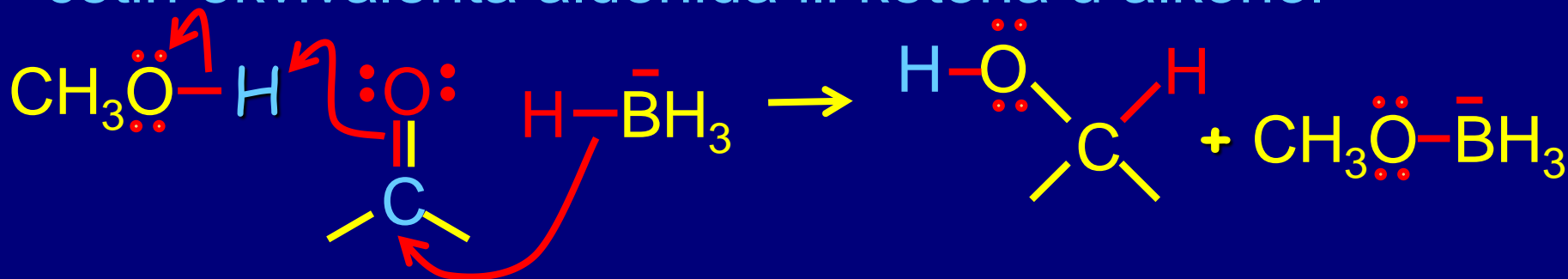
# Mehanizam



NaBH<sub>4</sub>: Trimolekulski, usklađeni

Istovremena adicija H<sup>-</sup> i H<sup>+</sup>

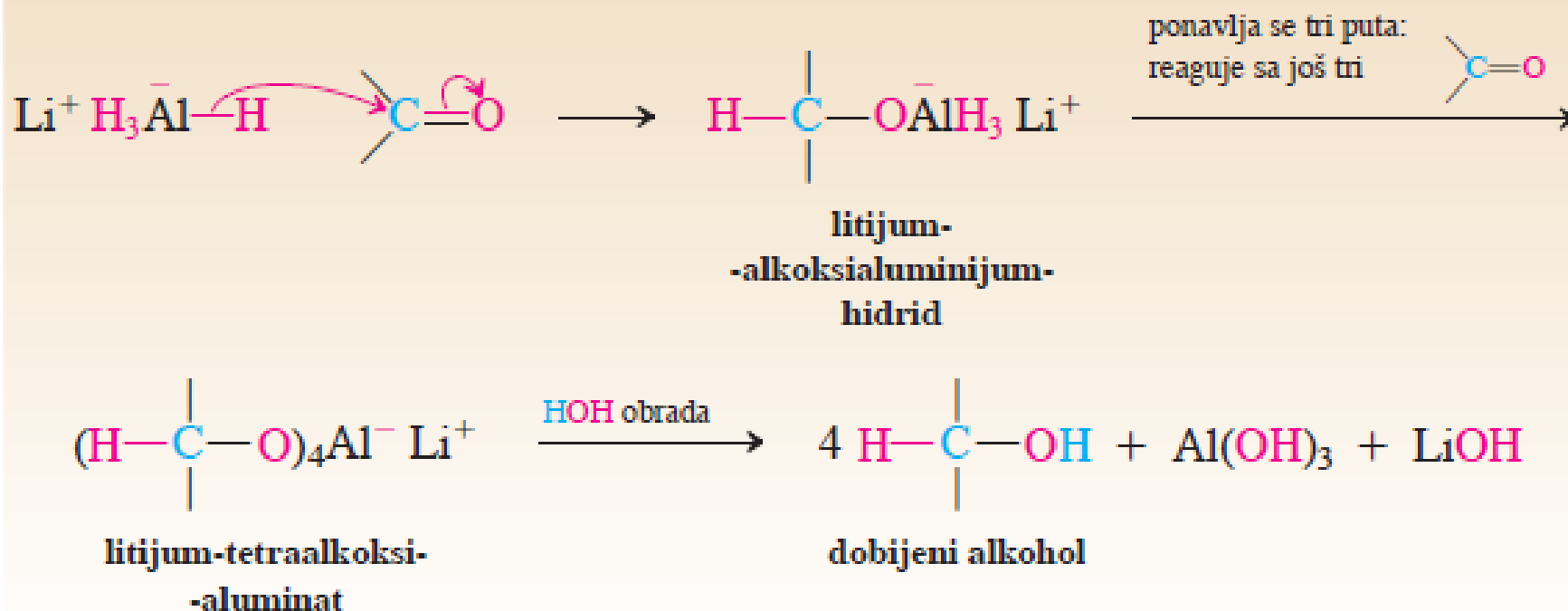
Jedan ekvivalent borhidrida može redukovati četiri ekvivalenta aldehida ili ketona u alkohol





LiAlH<sub>4</sub>: postepeno vezivanje, prvo, H<sup>-</sup>, potom, H<sup>+</sup>  
(obradom reakcione smese)

### Mehanizam redukcije pomoću LiAlH<sub>4</sub>

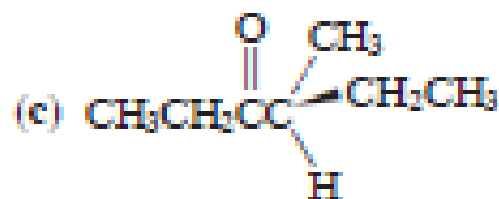


Reakcija litijum-aluminijumhidrida sa protičnim rastvaračima



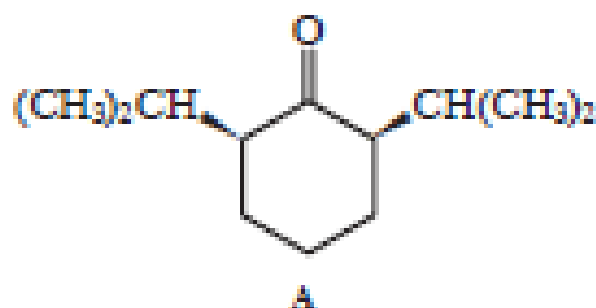
### Vežba 8-7

Formulišite očekivane proizvode redukcije datih jedinjenja pomoću  $\text{NaBH}_4$ . (Pomoć: setite se moguće stereoizomerije.)



### Vežba 8-8

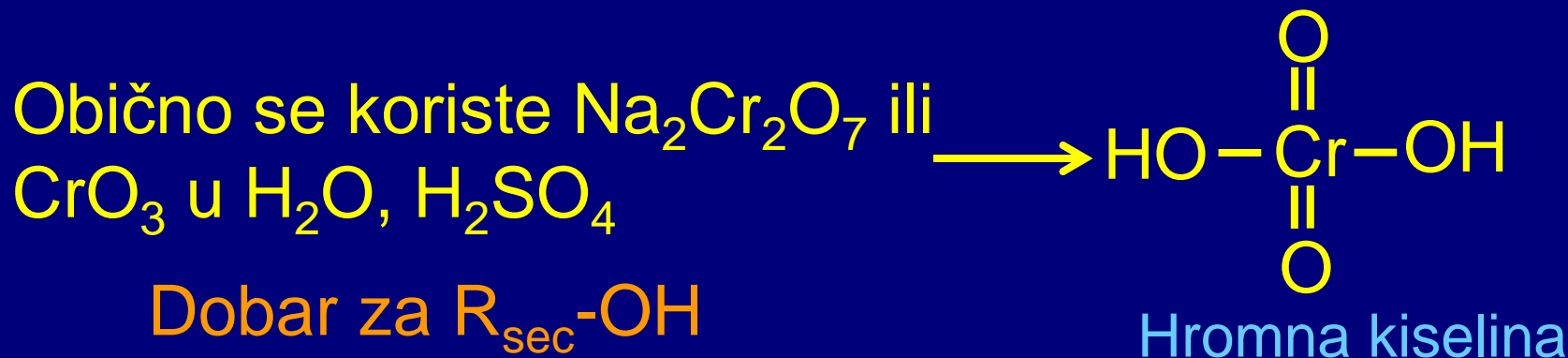
Hidridne redukcije često su stereoselektivne, sa transferom hidrida sa manje zaštićene strane molekula supstrata. Predvidite stereochemijski ishod dejstva  $\text{NaBH}_4$  na jedinjenje A.



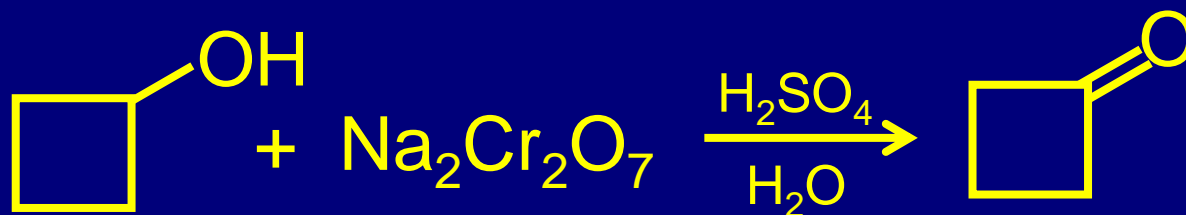
### Vežba 8-9

Formulišite redukcije kojima se dobijaju navedeni alkoholi. (a) 1-Dekanol; (b) 4-metil-2-pentanol; (c) ciklopentilmetanol; (d) 1,4-cikloheksandiol.

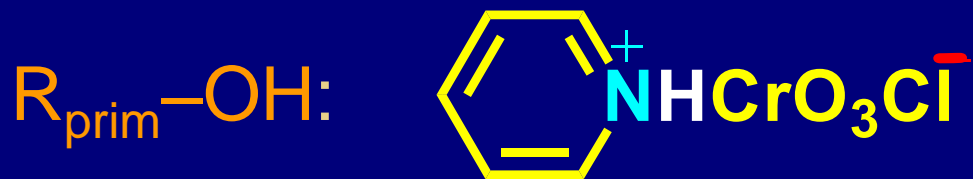
# Oksidacija



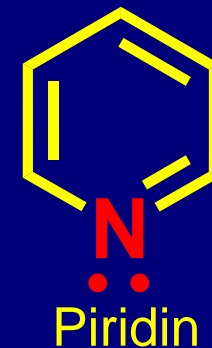
**Primer:**



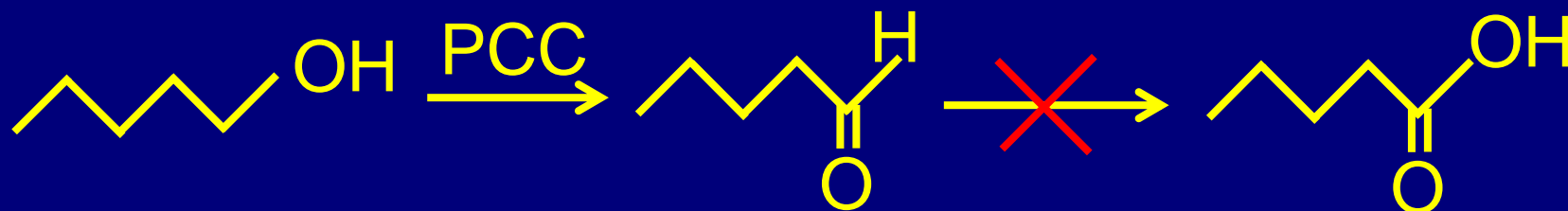
**Najbolje za oksidaciju sekundarnih alkohola do ketona. Pod ovim uslovima primarni alkoholi se oksiduju do kiselina**



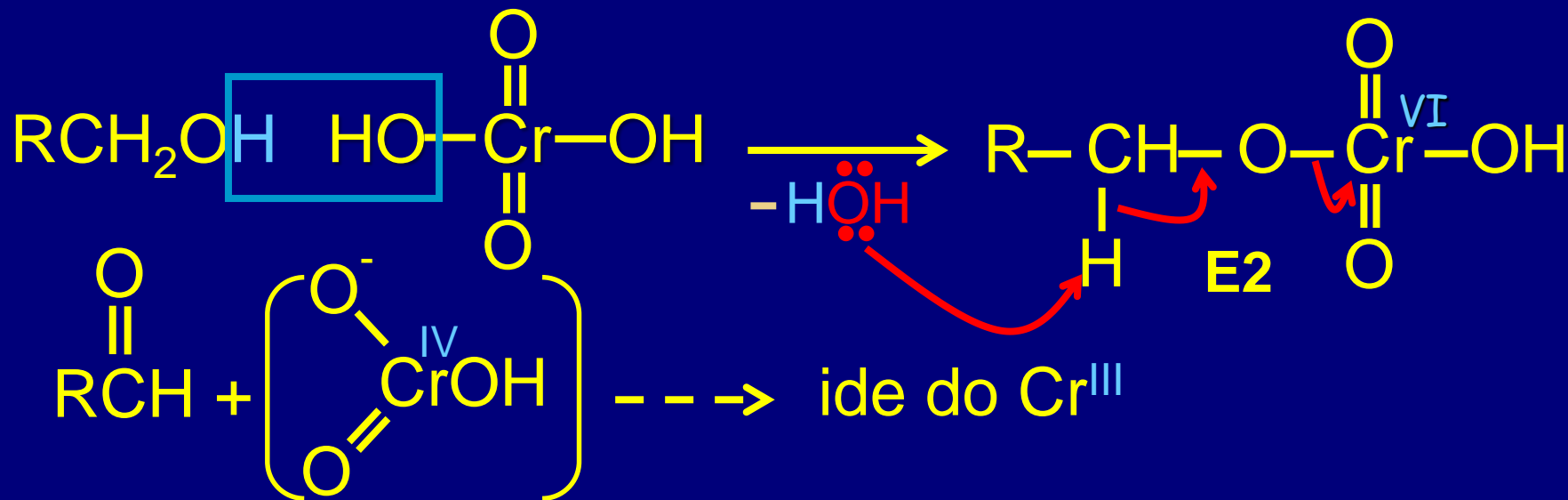
Piridinijum hlorhromat: „PCC“



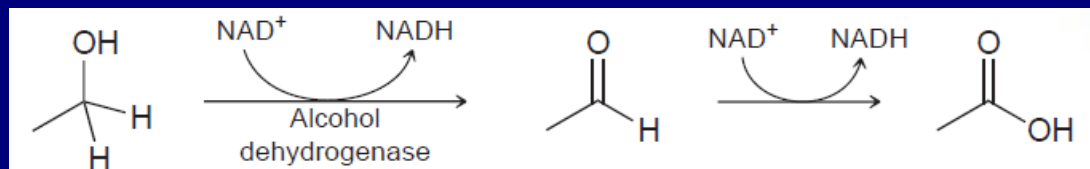
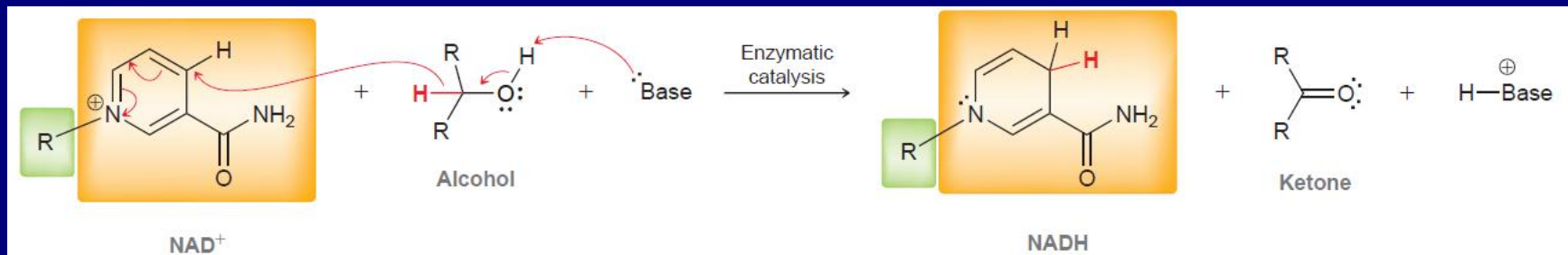
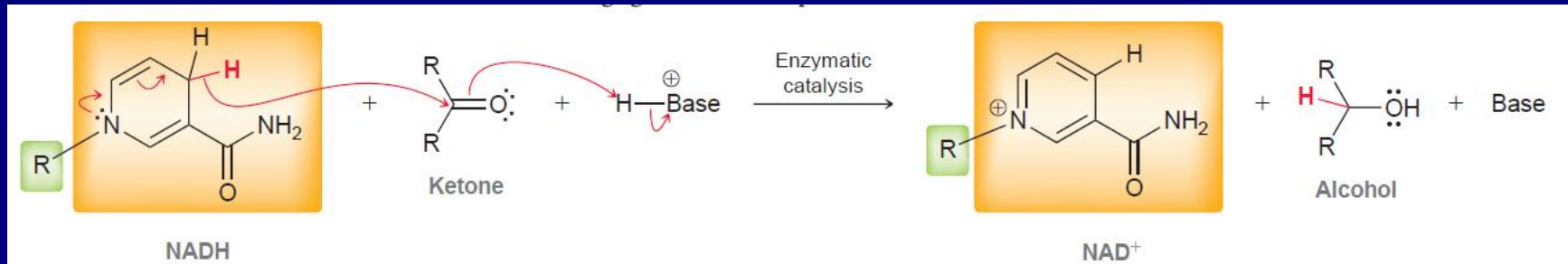
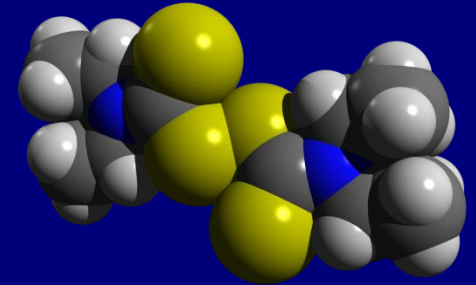
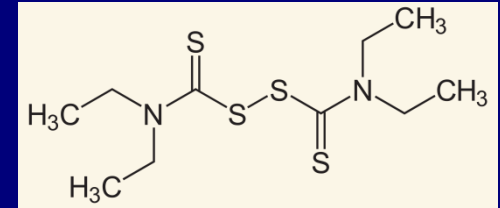
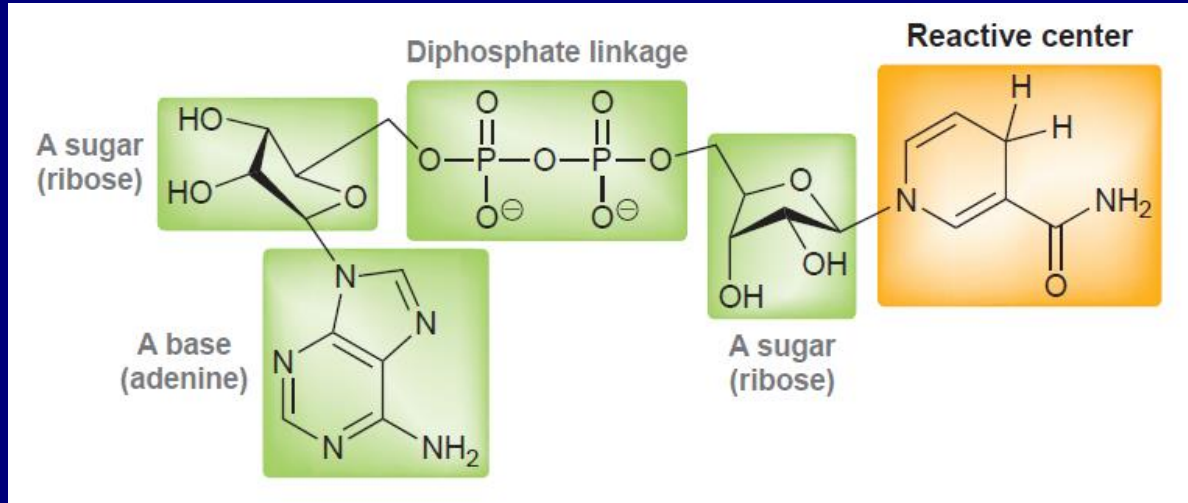
Selektivna oksidacija primarnih alkohola do RCHO

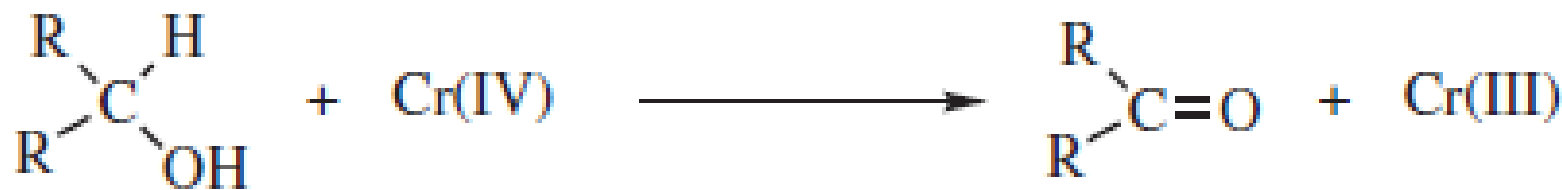
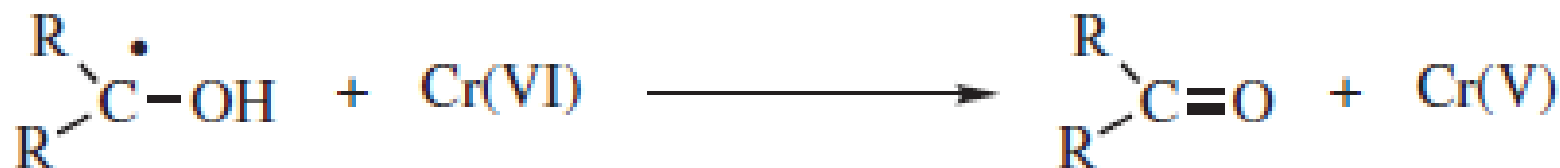
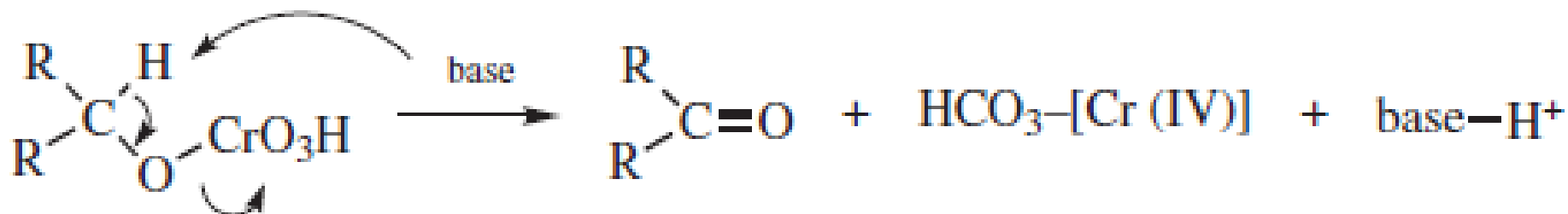
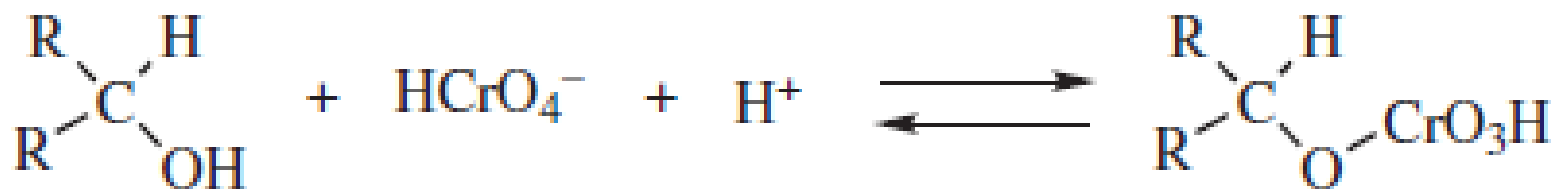


Mehanizam: preko hromatnog estra



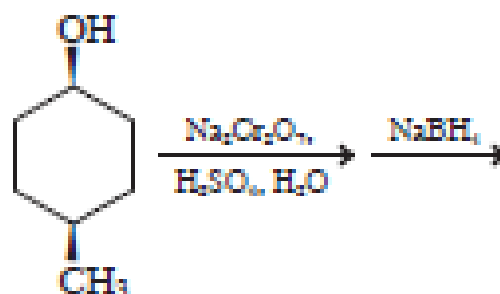
# Redoks procesi u biološkim sistemima





## Vežba 8-10

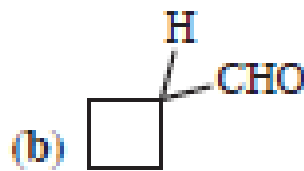
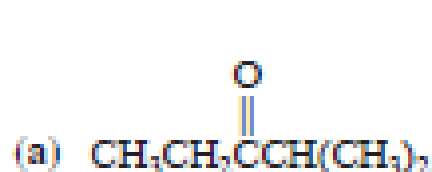
Napišite proizvode svakog od navedenih koraka. Šta možete reći o stereochemiji?



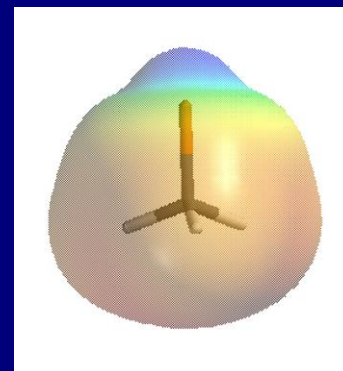
*cis*-4-metilcikloheksanol

## Vežba 8-11

Formulišite sintezu svakog od navedenih karbonilnih jedinjenja iz odgovarajućeg alkohola.

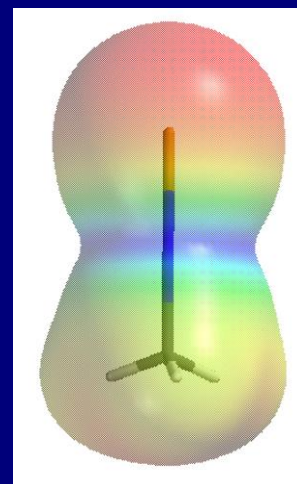
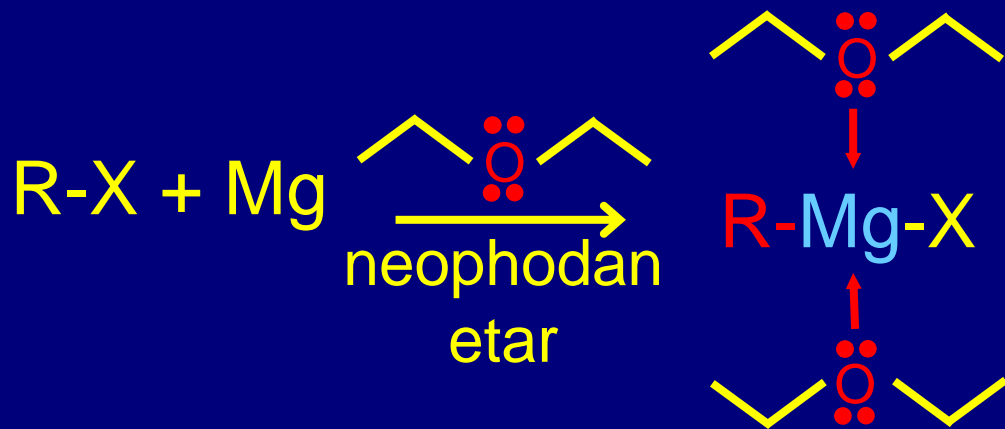


### 3. Dobijanje alkohola reakcijom organometalnih reagenasa: $R:^- M^+$



MeLi

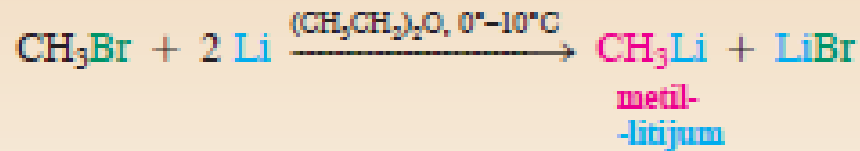
„Grinjarev reagens“  
“RMgX”



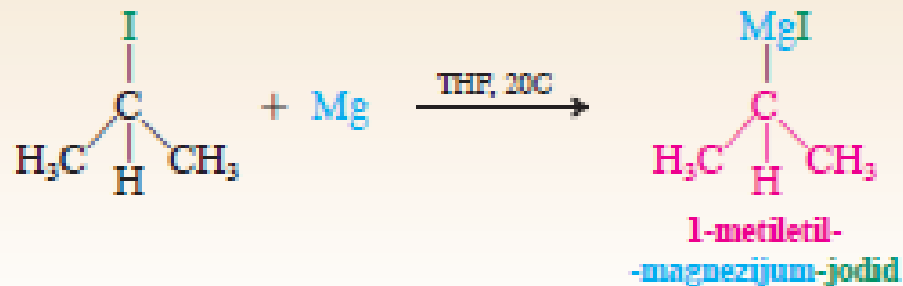
MeMgBr



## Sinteza alkil-litijumovih jedinjenja

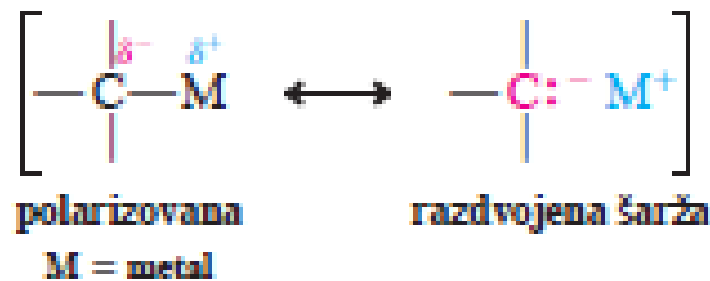


## Sinteza alkilmagnezijumovih (Grignard-ovih) jedinjenja



## Veza ugljenik-metal

kod alkil-litijumovih i alkilmagnezijumovih jedinjenja





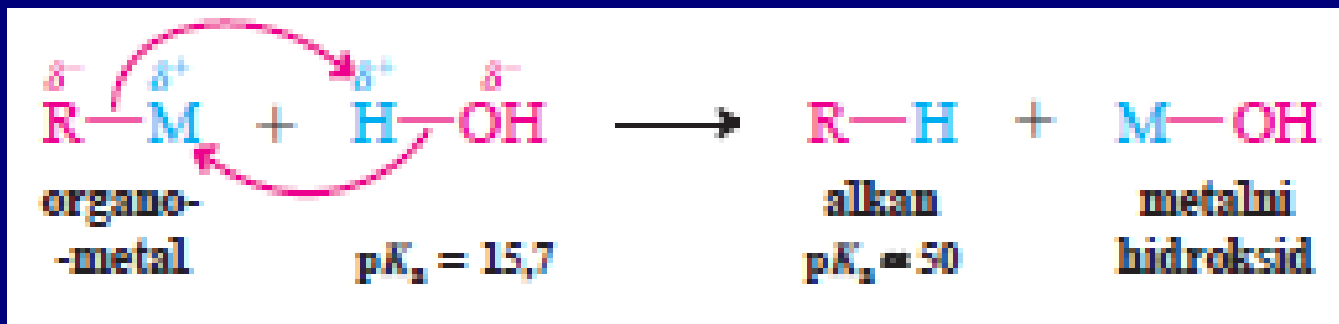
*Victor A. F. Grignard* (1871–1935)

a student of P. Barbier, discovered in 1899 the “Grignard” reagents, normally written as  $\text{RMgX}$  [74]. This class of compounds developed a broad chemistry as nucleophilic organyl-transfer reagents (“Grignard reaction”). Grignard was a professor of chemistry in Nancy and Lyon. He received the Nobel prize (together with Paul Sabatier) in 1912.

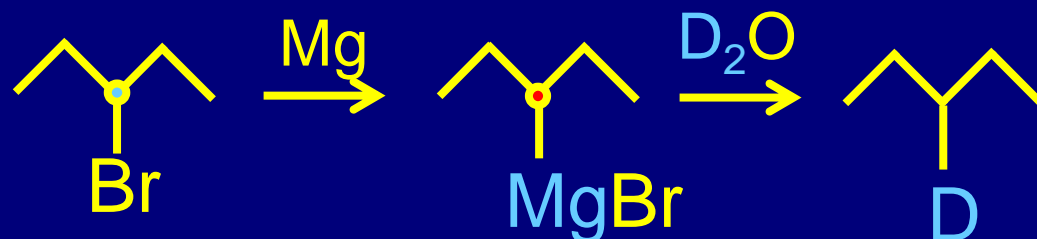
Obrnuta polarizacija  $RX \rightarrow RM$

$RM$  je bazan i nukleofilan

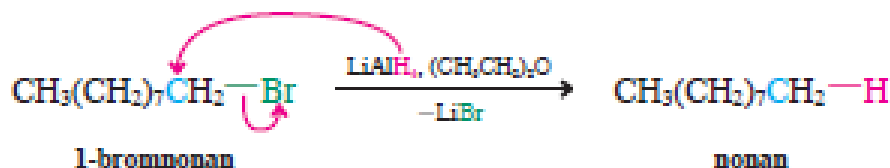
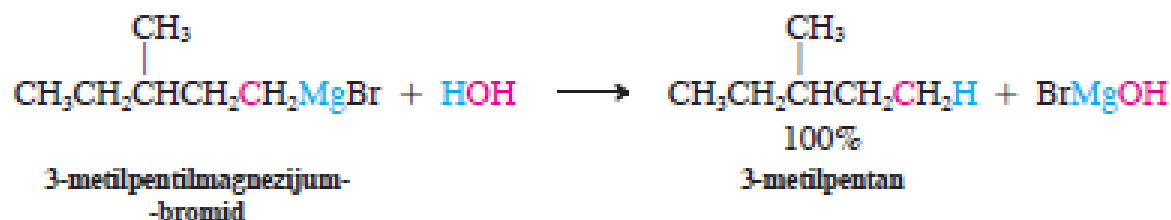
## Baznost



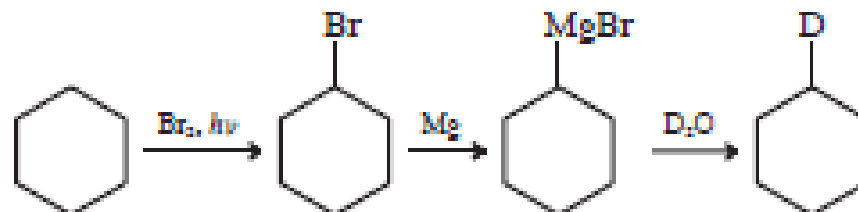
Hidroliza:



### Hidroliza organometalnih reagenasa



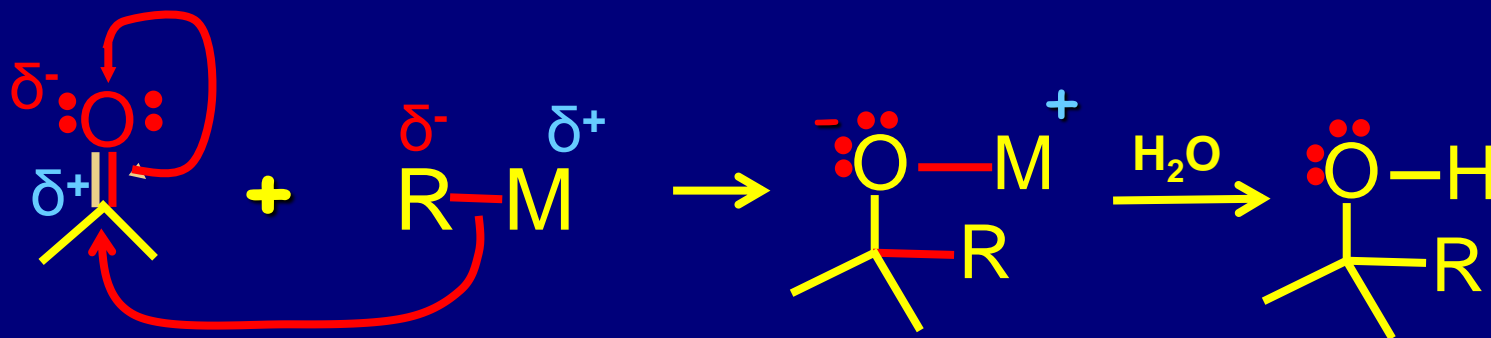
### Uvođenje deuterijuma reakcijom organometalnog reagensa sa D<sub>2</sub>O



# RM kao nukleofili

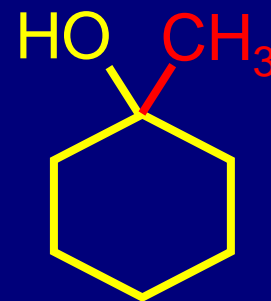
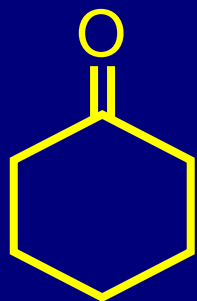
Nije dovoljno dobar Nu za  $R^-M^+ + R'X \rightarrow R-R'$

Ali sa karbonilnim jedinjenjima:



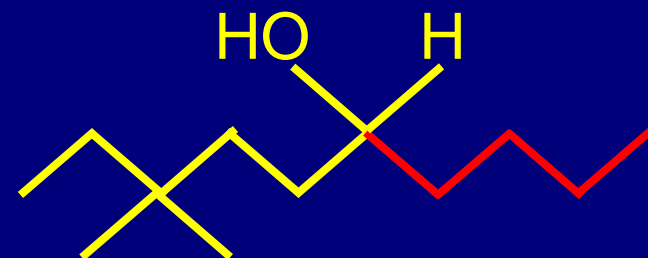
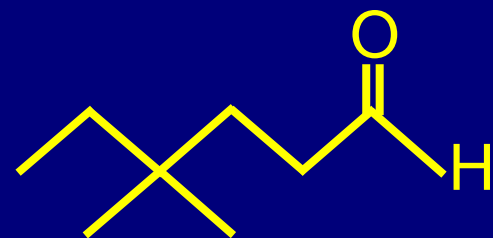
Reaguje sa aldehidima i ketonima

**Ketoni:**

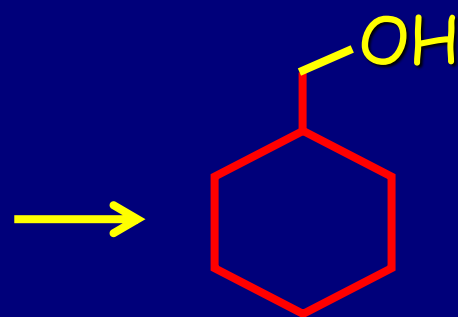
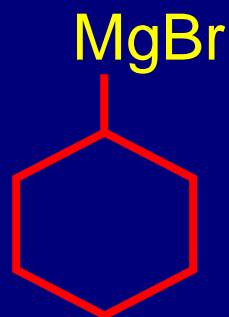


tercijarni

**Aldehidi:**

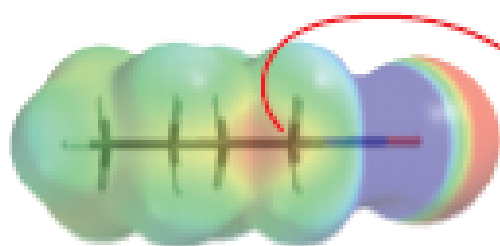
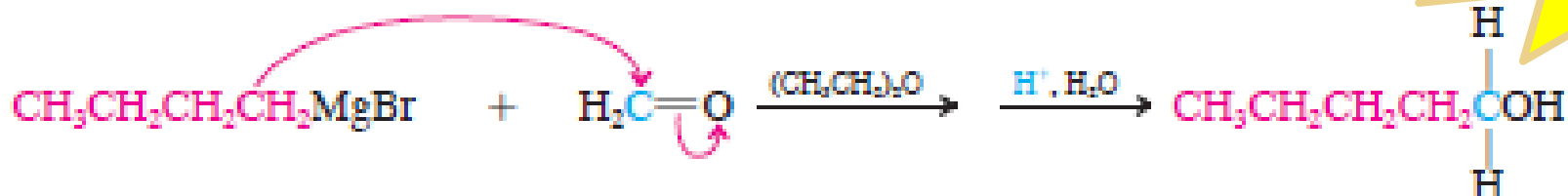


sekundarni

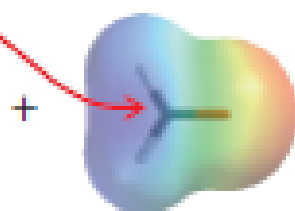


primarni

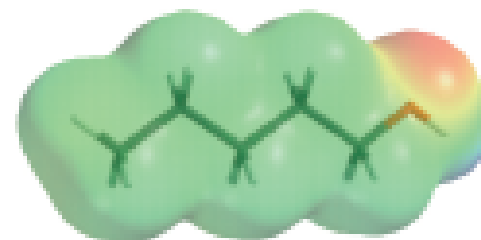
Dobijanje primarnih alkohola iz  
Grignard-ovog reagensa i formaldehida



butilmagnezijum-  
-bromid



formaldehid



93%  
1-pentanol

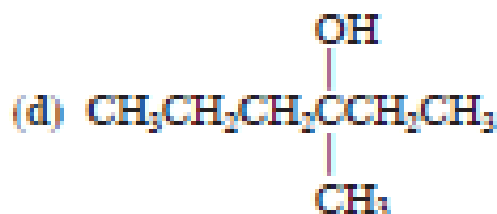
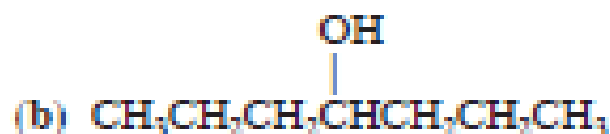
Primarni  
alkoholi

### Vežba 8-13

Napišite sintetičku shemu konverzije 2-bromopropana,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ , u 2-metil-1-propanol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ .

### Vežba 8-14

Predložite efikasne sinteze navedenih proizvoda iz polaznih materijala koji ne sadrže više od četiri ugljenikova atoma.

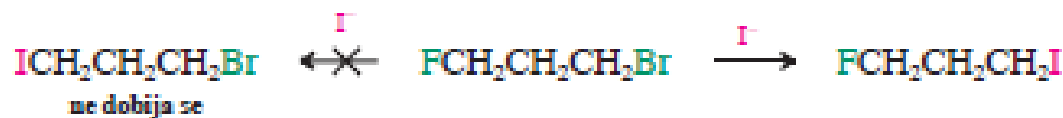




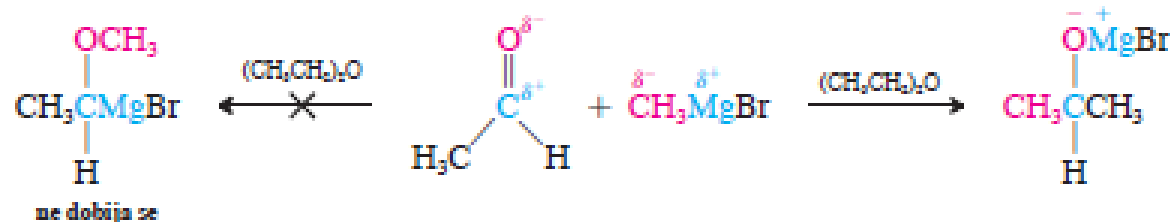
# Retrosintetička analiza

Razrada sinteze unazad! Identifikovati sva moguća strategijska rastavljanja!

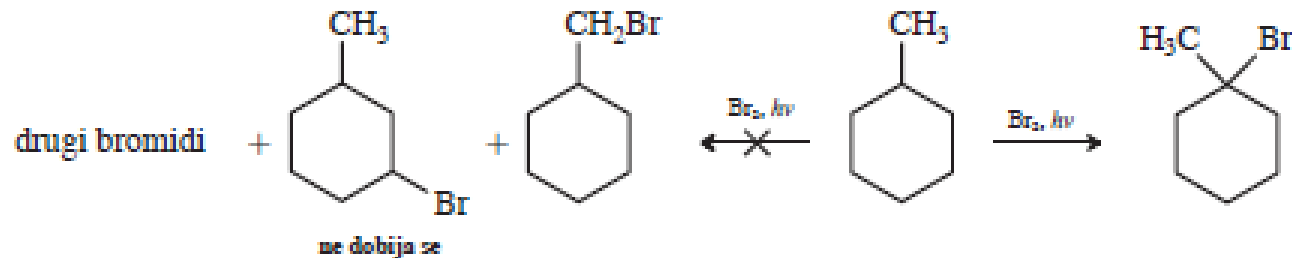
**PRIMER 1.** Šta se dešava pri dodavanju  $\Gamma^-$  u  $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ?



**PRIMER 2.** Kako se Grignard-ov reagens adira na karbonilnu grupu?



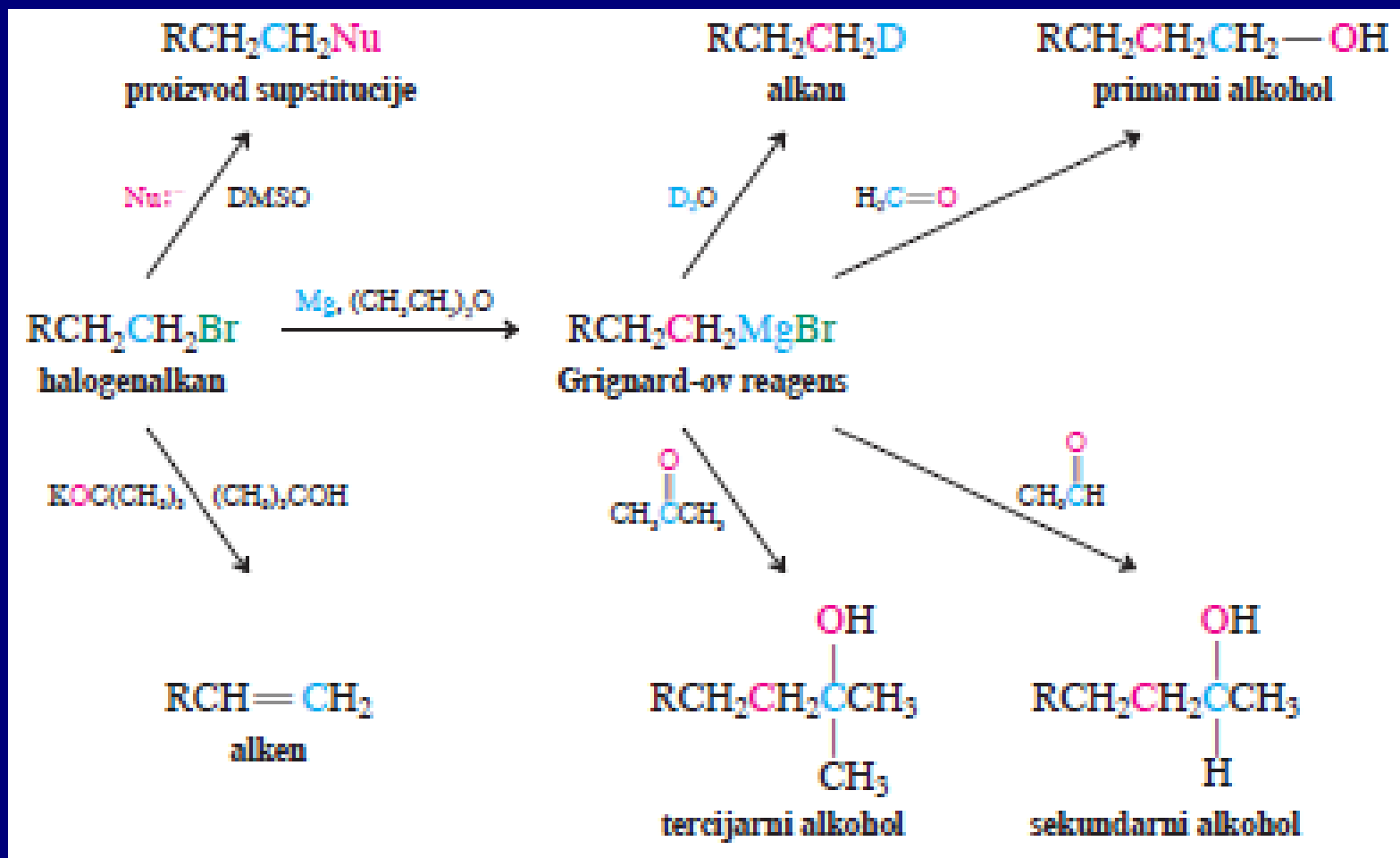
**PRIMER 3.** Koji proizvod nastaje radikalnim halogenovanjem metilcikloheksana?



Sintetički plan:

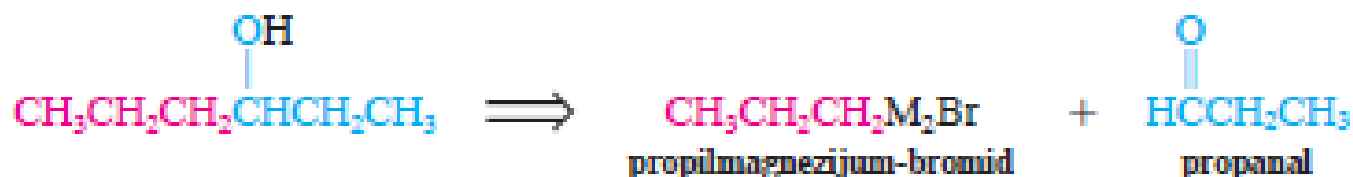
- poznavanje reakcija (rečnik)
- poznavanje mehanizma (gramatika)

# Bromalkani su odličan polazni materijal za brojne transformacije

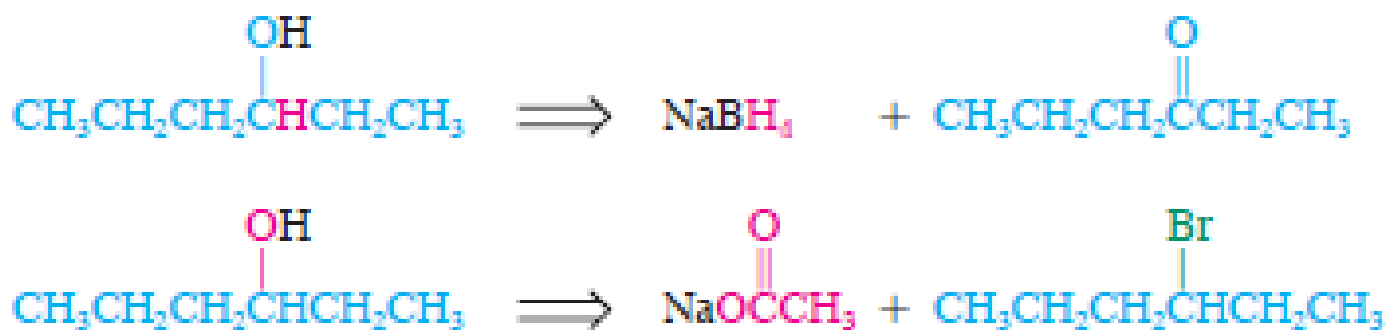


## Sinteza 3-heksanola u kojoj je došlo do građenja C-C veze:

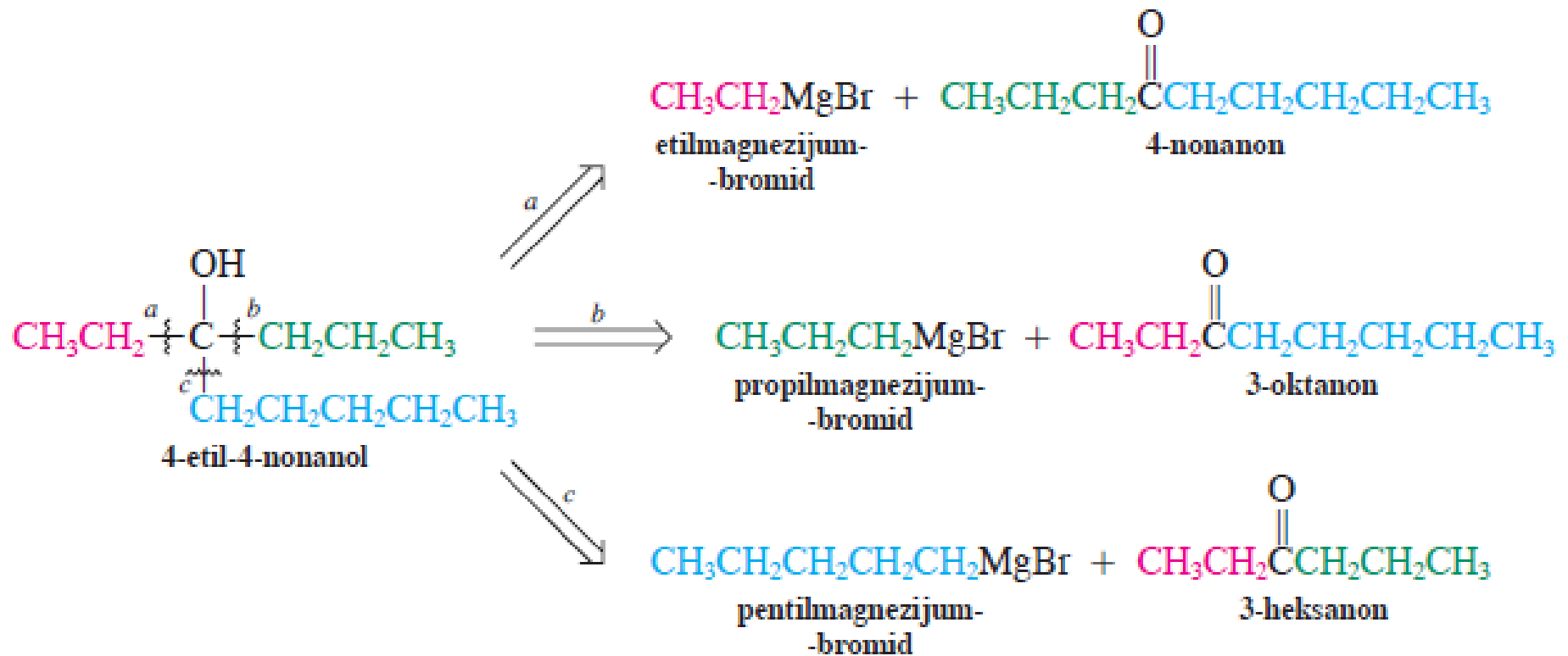
Retrosintetička analiza sinteze 3-heksanola  
iz dva fragmenta od po tri ugljenikova atoma



## Sinteza 3-heksanola bez u kojoj nije stvorena C-C veza:

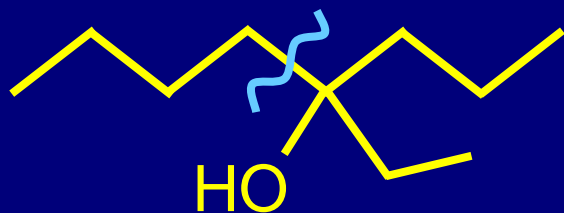


Parcijalna retrosintetička analiza sinteze 4-etil-4-nonanol

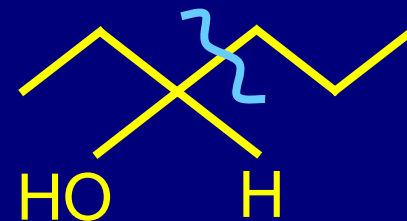
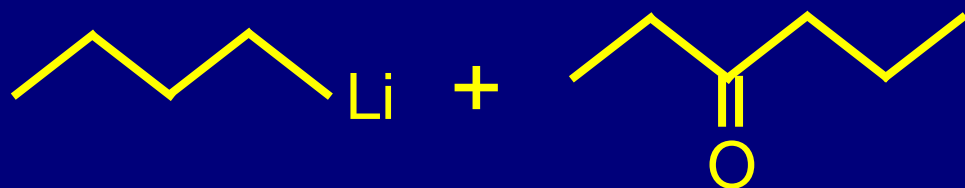
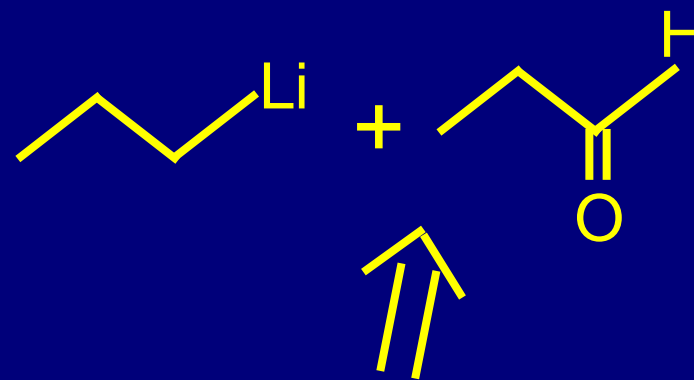


# Primer:

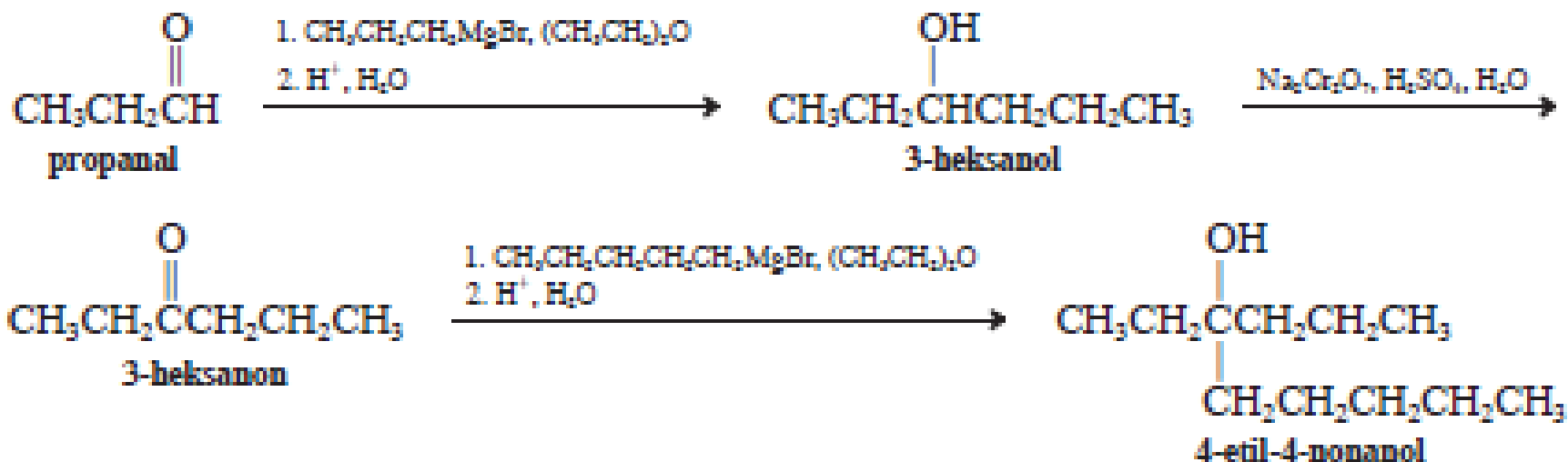
Ciljni  
molekul



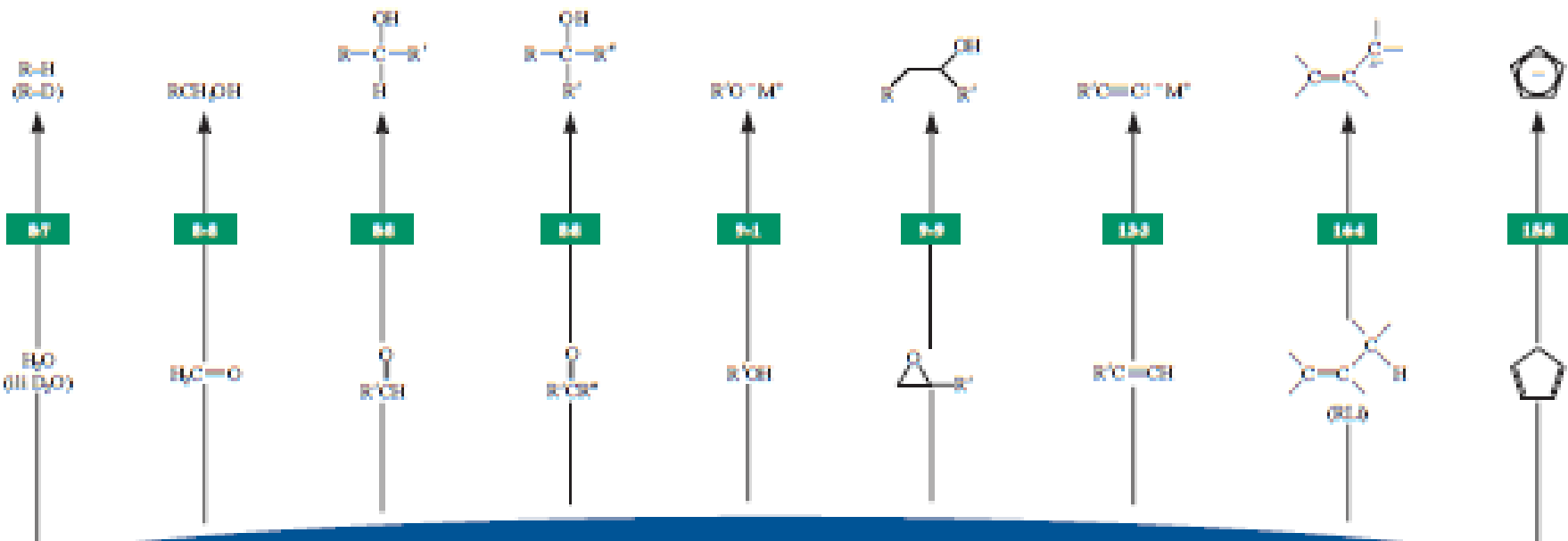
Polazni materijal sadrži 4  
ugljenika ili manje!



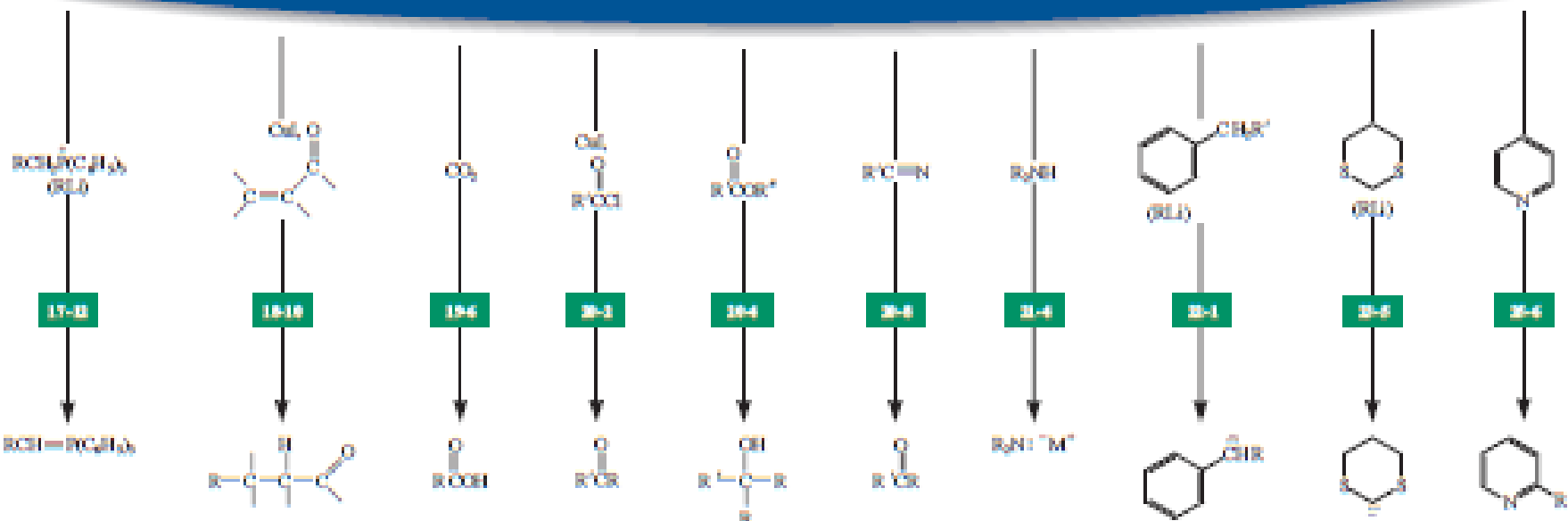
### Sinteza 4-etil-4-nonanola

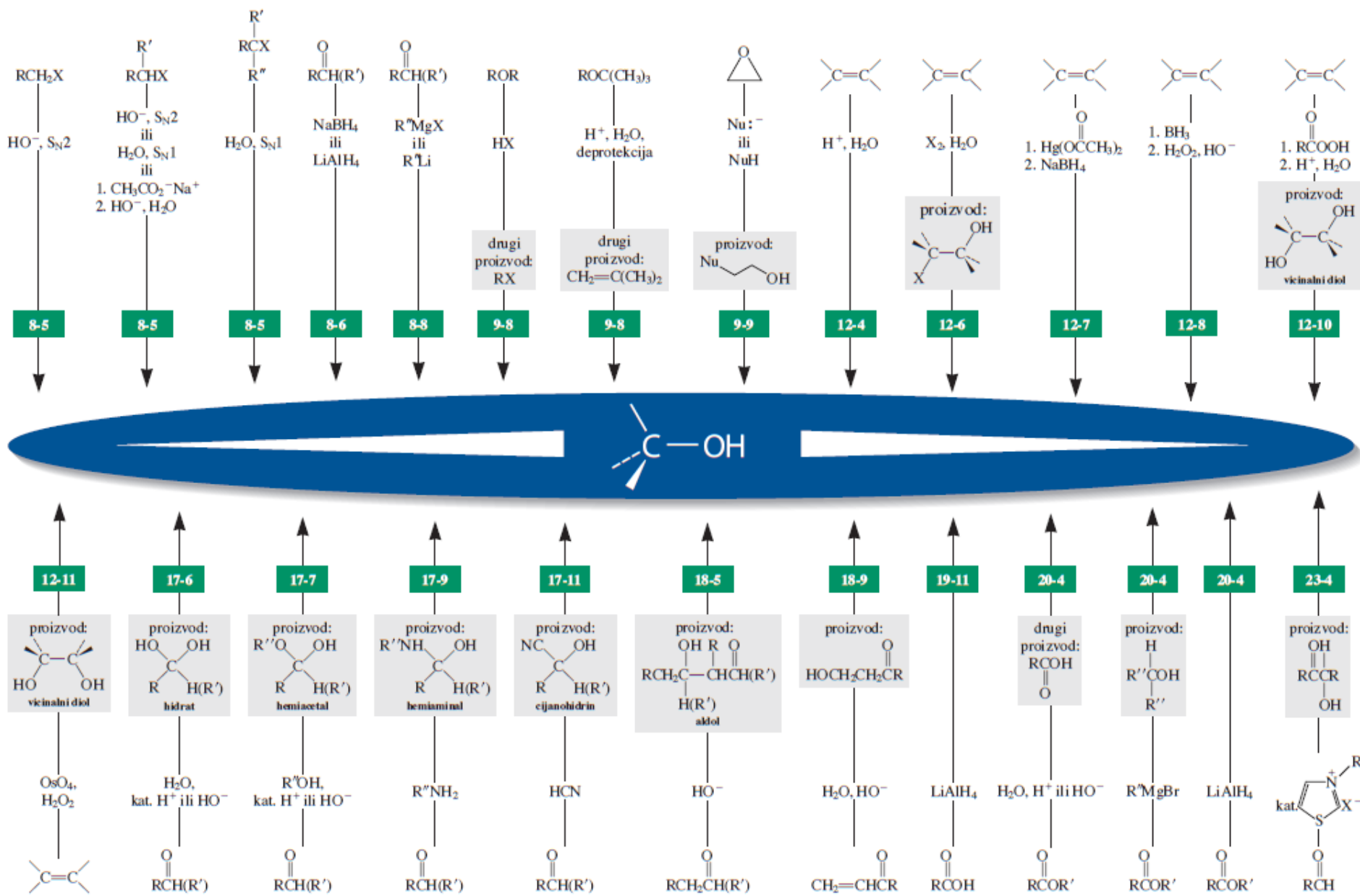


Reakcije alkilnitrogenovih i Grignard-ovih reagenasa redni broj odjeljka



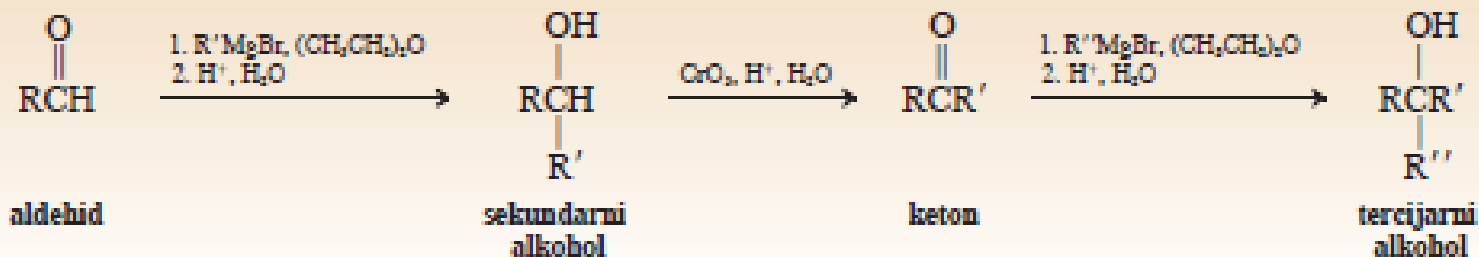
RLi ili RMgBr





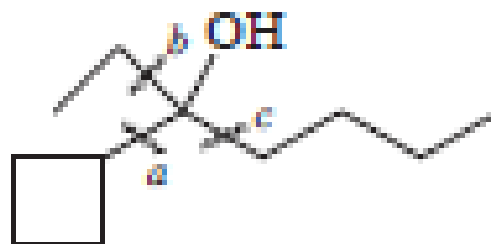


### Korisna primena oksidacije alkohola u sintezi



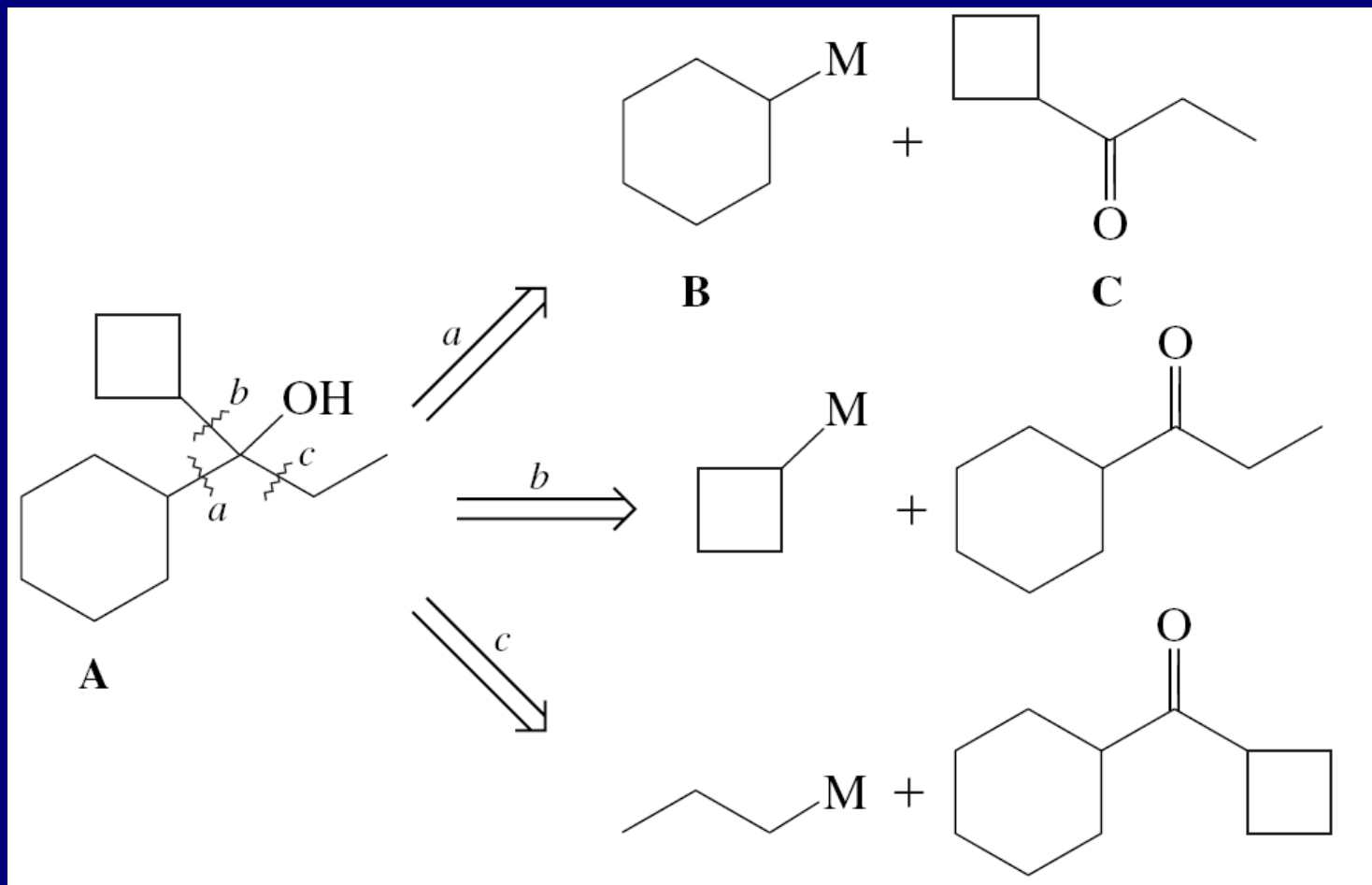
### Vežba 8-17

Navedite retrosintetičku analizu sinteze 3-ciklobutil-3-heptanola, polazeći od jedinjenja koja sadrže četiri ili manje ugljenikovih atoma.



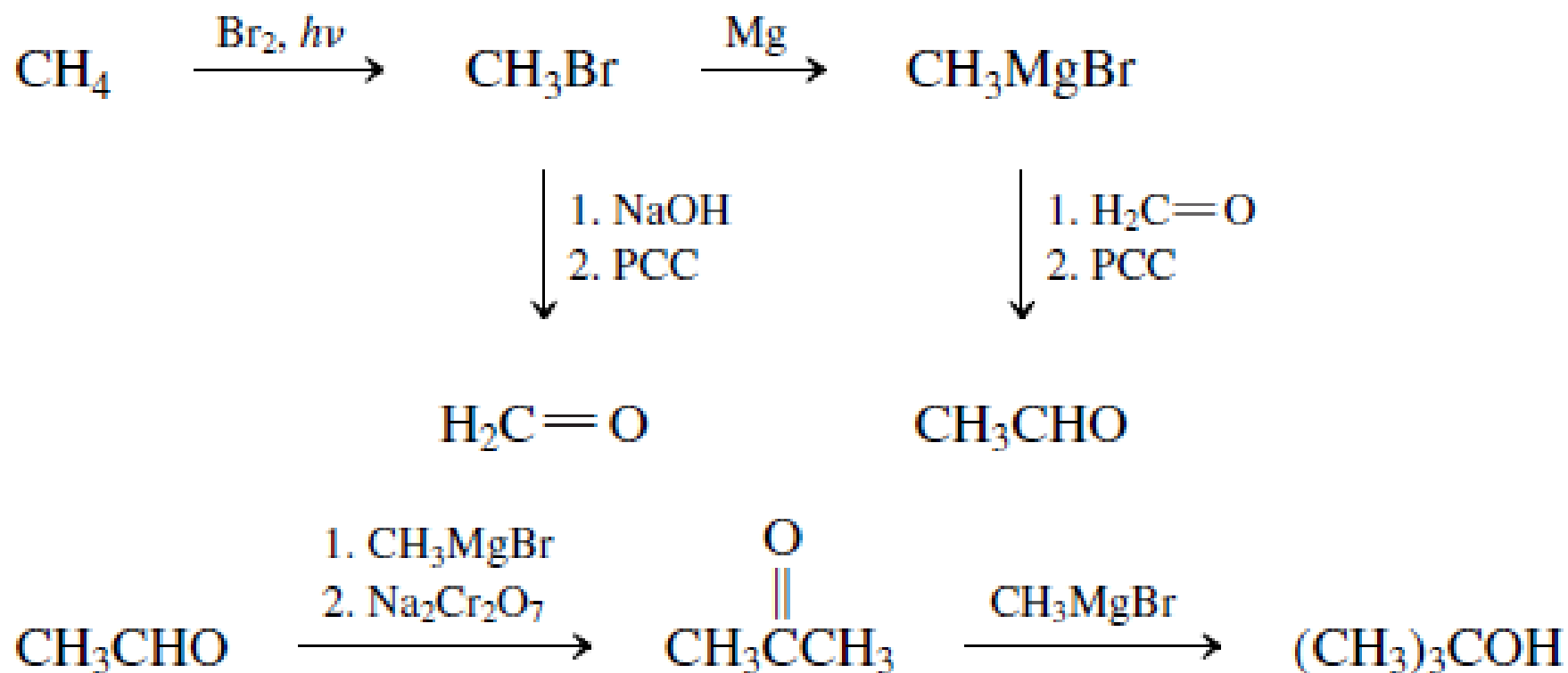
## Problem:

8.19 Polazeći od cikloheksana i koristeći gradivne elementa koji sadrže četiri ili manje ugljenikovih atoma, uz sve druge neophodne reagense, formulišite sintezu tercijarnog alkohola A

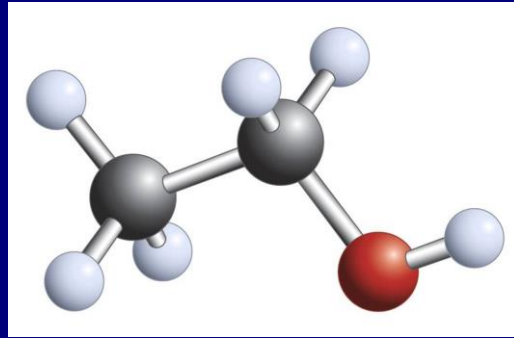


## Vežba 8-17

Pokažite kako biste sintetisali 2-metil-2-propanol iz metana kao jedinog organskog polaznog materijala.



# Etanol



Piće

hemikalija, gorivo





Količina alkohola u alveolarnom vazduhu proporcionalna je količini alkohola u krvi. Kada osoba izdahne, deo ovog vazduha koji sadrži alkohol se oslobađa kroz usta i nos. Alkometar meri količinu alkohola u dahu koristeći hemijsku reakciju za oksidaciju alkohola i proizvodnju električne struje koja se može meriti.

Postoje dve glavne vrste uređaja za alkotestiranje: uređaji sa gorivnim ćelijama i infracrveni uređaji.

Uređaji sa gorivim ćelijama koriste hemijsku reakciju koja uključuje etanol i kiseonik za proizvodnju električne struje koja je proporcionalna količini prisutnog alkohola.

Infracrveni uređaji koriste snop infracrvene svetlosti za merenje količine alkohola u dahu osobe.