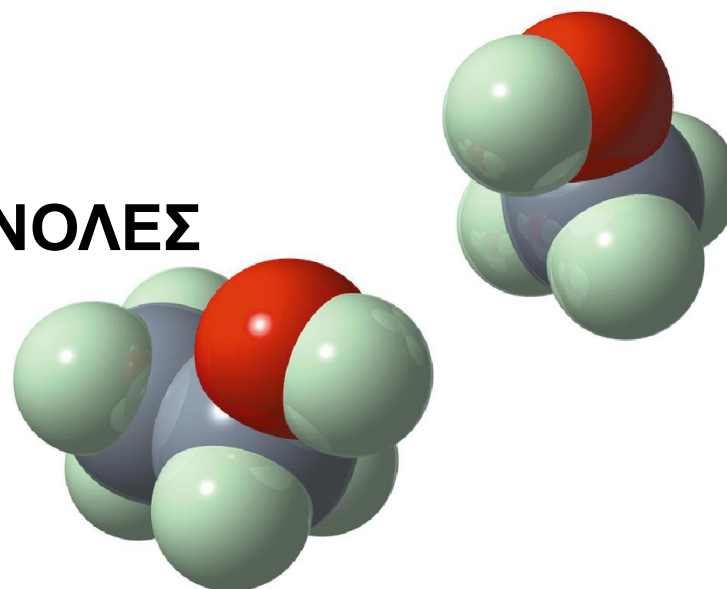


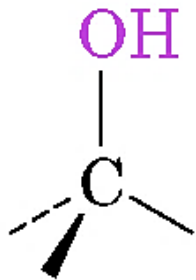


ΚΕΦ.17. ΑΛΚΟΟΛΕΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΕΣ

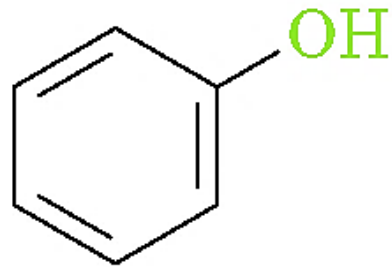


ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2024

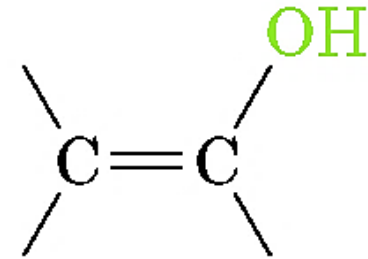




Αλκοόλη



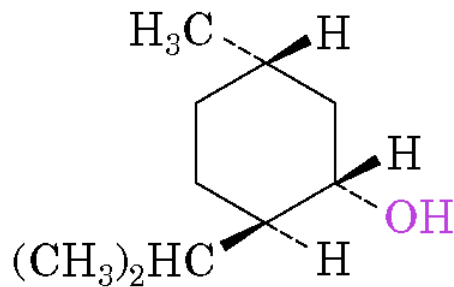
Φαινόλη



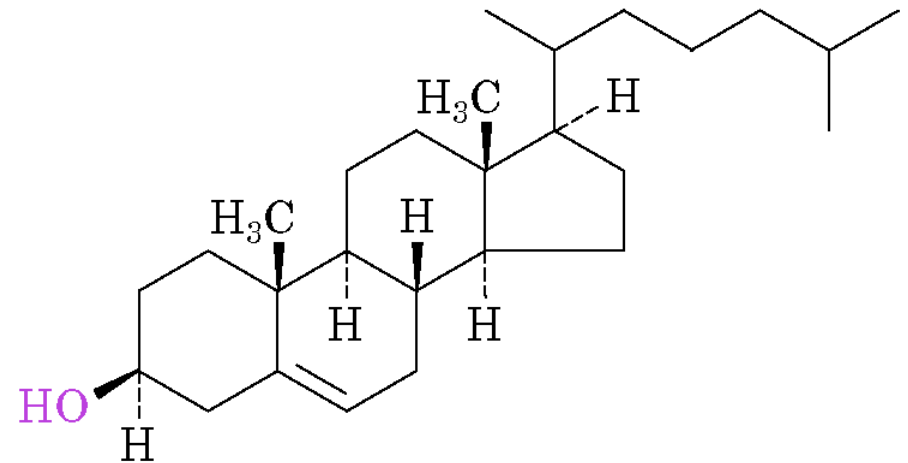
Ενόλη



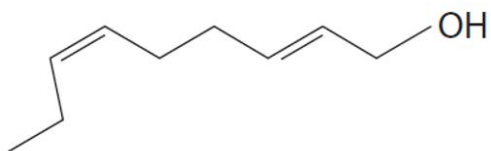
Αιθανόλη



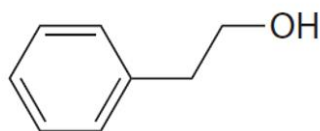
Μεντόλη



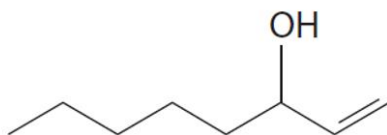
Χοληστερόλη (ένα στεροειδές)



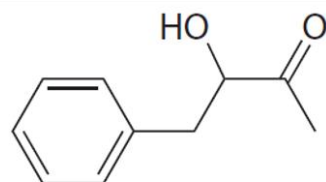
Η (2*E*,6*Z*)-εννεα-2,6-διεν-1-όλη δίνει στα φύλλα της βιολέτας χαρακτηριστική οσμή, όπως του αγγουριού.



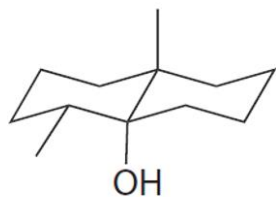
Η 2-φαινυλοαιθανόλη είναι συστατικό των αρωματικών ελαίων πολλών λουλουδιών, συμπεριλαμβανομένων του τριαντάφυλλου και του υάκινθου.



Η οκτ-1-εν-3-όλη προσδίδει μια χαρακτηριστική γεύση στα λευκά μανιτάρια.



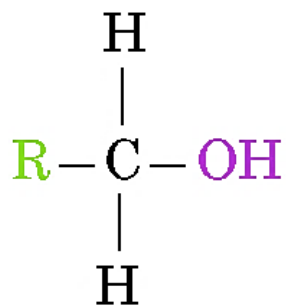
Η 3-υδροξυ-4-φαινυλοβουταν-2-όνη είναι αρωματικό συστατικό των λουλουδιών της πασχαλιάς.



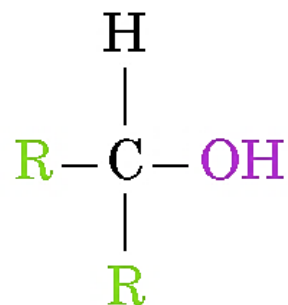
Η φρεσκοοργωμένη γη μυρίζει με συγκεκριμένο τρόπο, επειδή βακτήρια στο έδαφος παράγουν γεωσμίνη.



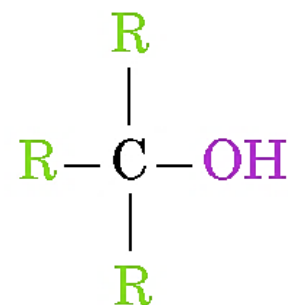
17.1



Πρωτοταγής αλκοόλη (1°)



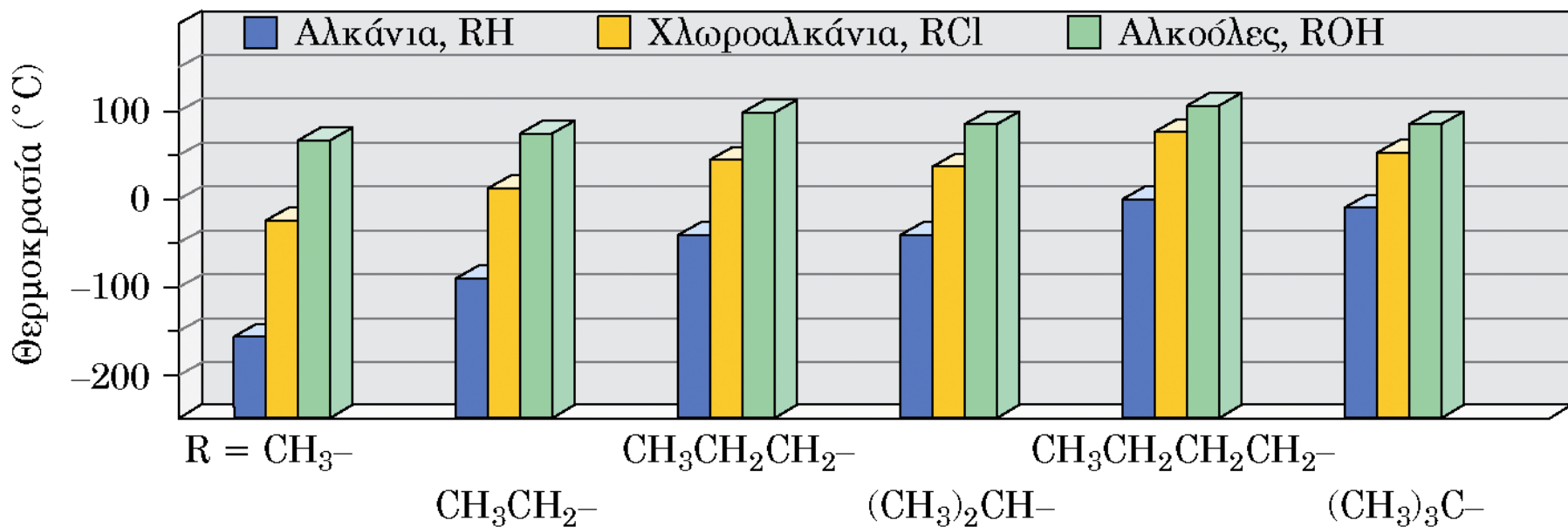
Δευτεροταγής αλκοόλη (2°)



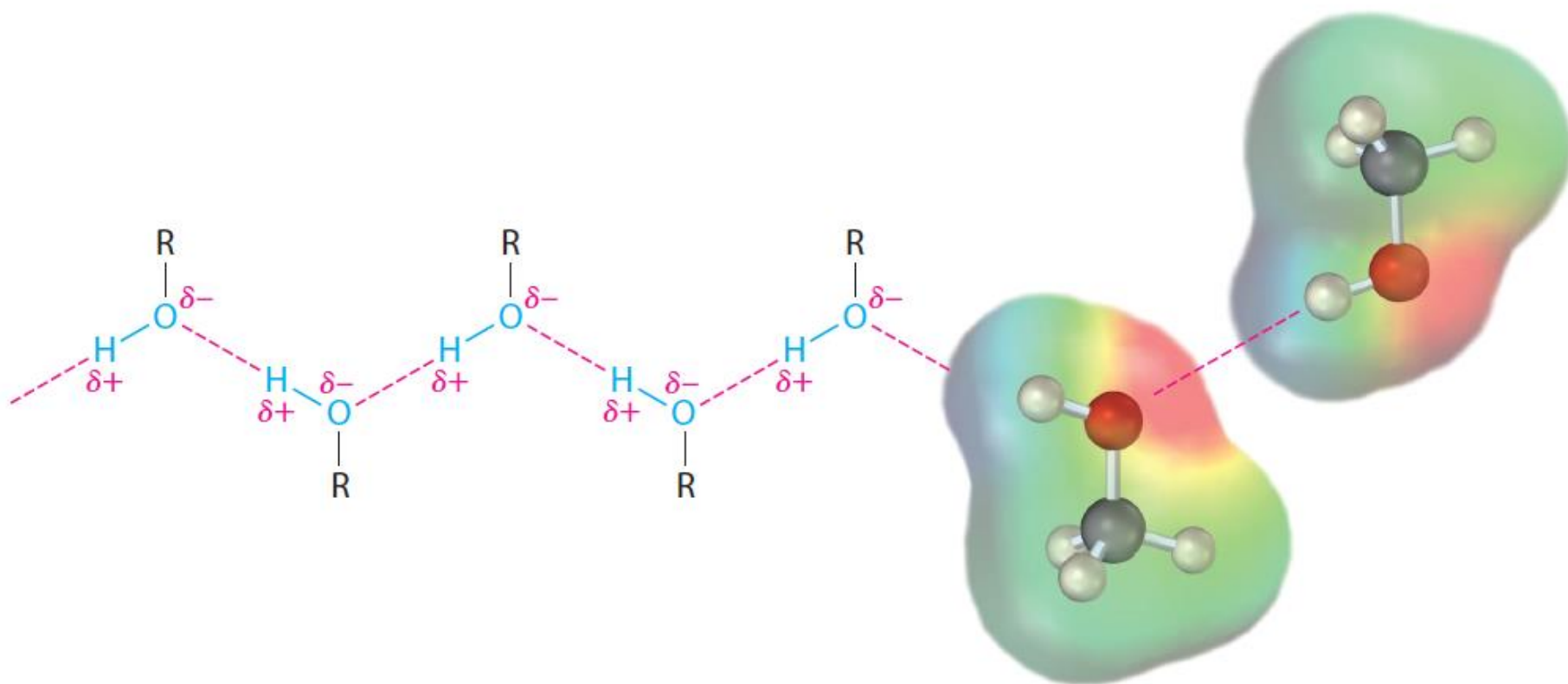
Τριτοταγής αλκοόλη (3°)

17.2

- ✓ Αλκοόλες και φαινόλες (R-O-H): sp^3 , σχεδόν τετράεδρο
- ✓ Σημεία ζέσεως: υψηλότερα

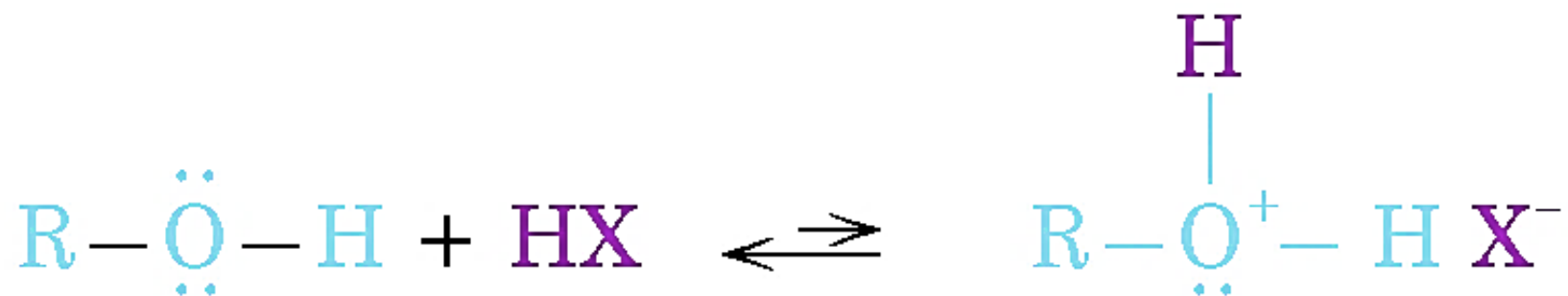


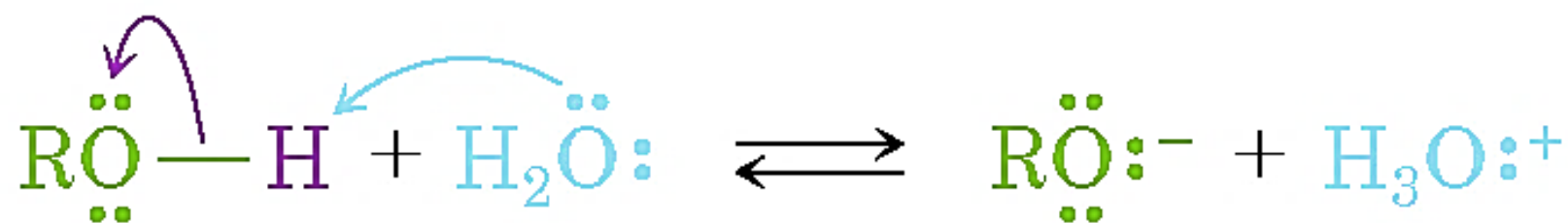
Σχήμα 17.1 Σύγκριση των σημείων ζέσεως μερικών αλκανίων, χλωροαλκανίων και αλκοολών. Γενικά, οι αλκοόλες εμφανίζουν τα υψηλότερα σημεία ζέσεως.



ΕΙΚΟΝΑ 17-1 Δεσμοί υδρογόνου σε αλκοόλες και φαινόλες. Η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του θετικά πολωμένου ατόμου υδρογόνου και του αρνητικά πολωμένου ατόμου οξυγόνου, των ομάδων —OH, συγκρατεί τα μόρια μεταξύ τους. Στον χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού της μεθανόλης φαίνεται το **θετικά πολωμένο** άτομο υδρογόνου και το **αρνητικά πολωμένο** άτομο οξυγόνου της ομάδας —OH.

✓ Αλκοόλες και φαινόλες ασθενώς όξινες αλλά και βασικές





$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

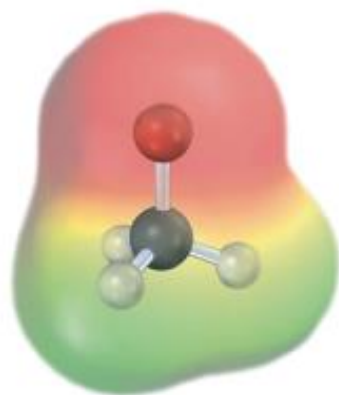
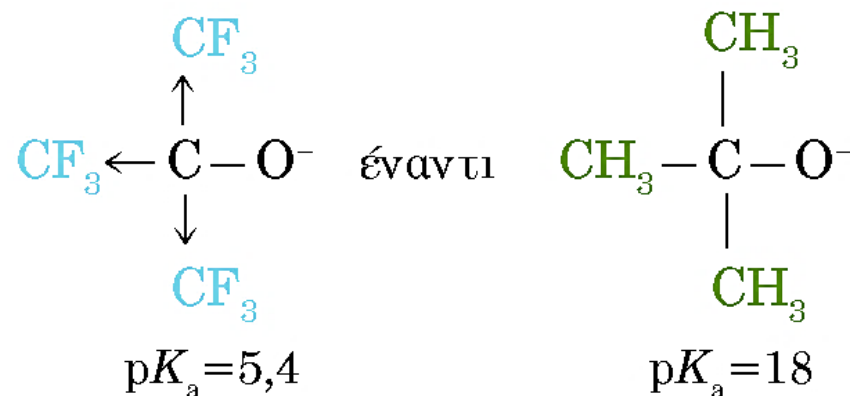
ΠΙΝΑΚΑΣ 17-1 Σταθερές οξύτητας ορισμένων αλκοολών και φαινολών

Ένωση	pKa	
(CH ₃) ₃ COH	18	Ασθενέστερο οξύ
CH ₃ CH ₂ OH	16	
H ₂ O	15,74	
CH ₃ OH	15,54	
CF ₃ CH ₂ OH	12,43	
<i>p</i> -Αμινοφαινόλη	10,46	
CH ₃ SH	10,3	
<i>p</i> -Μεθυλοφαινόλη	10,17	
Φαινόλη	9,89	
<i>p</i> -Χλωροφαινόλη	9,38	
<i>p</i> -Νιτροφαινόλη	7,15	

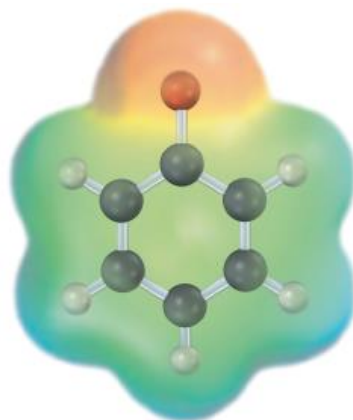
✓ Υποκαταστάτες

- Επαγωγικό/συζυγιακό φαινόμενο
- Επιδιαλύτωση

Ομάδες που είναι δέκτες ηλεκτρονίων σταθεροποιούν το ιόν του αλκοξειδίου και μειώνουν την τιμή του pK_a

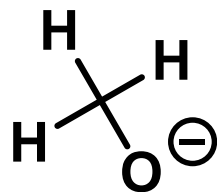


CH_3O^-

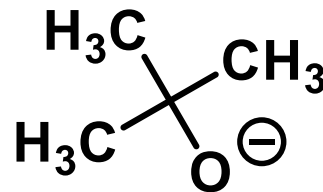


$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$

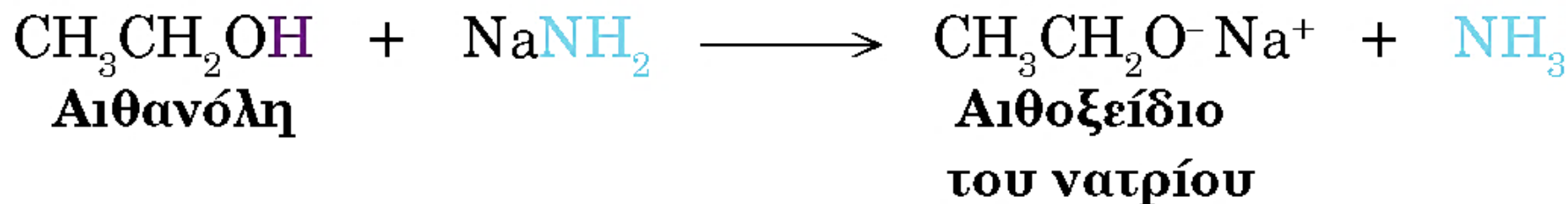
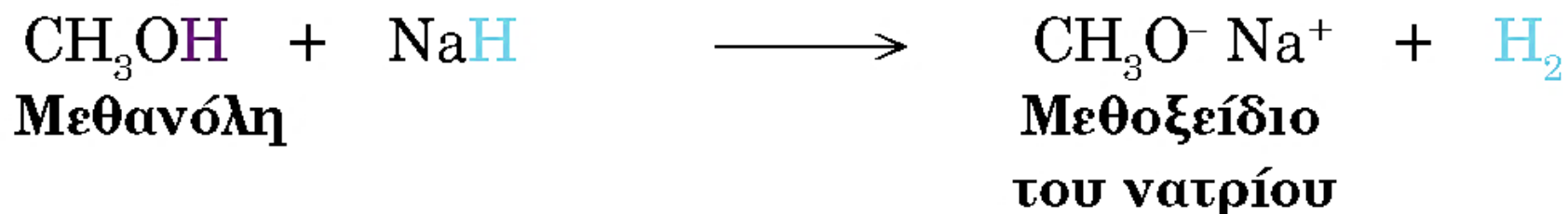
ΕΙΚΟΝΑ 17-2 Το σταθεροποιημένο λόγω συντονισμού ανιόν φαινοξειδίου είναι πιο σταθερό από ένα ιόν αλκοξειδίου. Στους χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού φαίνεται πώς το **αρνητικό φορτίο** είναι εντοπισμένο στο άτομο οξυγόνου του ανιόντος μεθοξειδίου, αλλά εμφανίζεται απεντοπισμένο στον αρωματικό δακτύλιο του ανιόντος φαινοξειδίου.



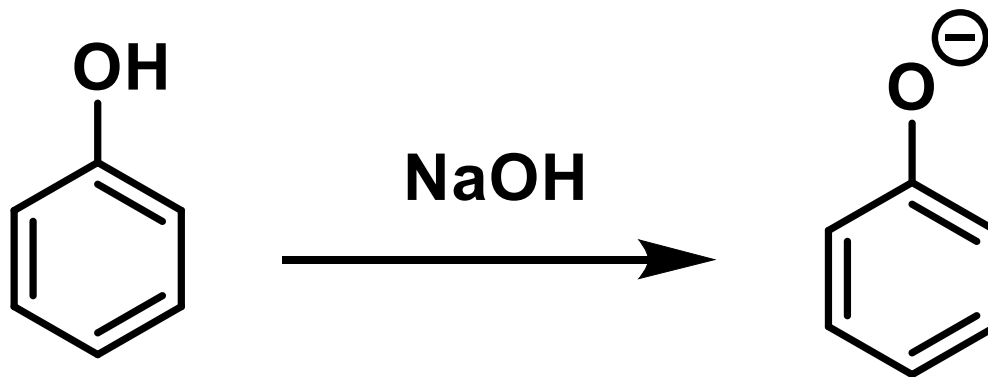
$\text{pK}_a = 15.54$



$\text{pK}_a = 18$



✓ Οι φαινόλες είναι ~ 1.000.000 φορές πιο όξινες από τις αλκοόλες



□ Λυμένο παράδειγμα

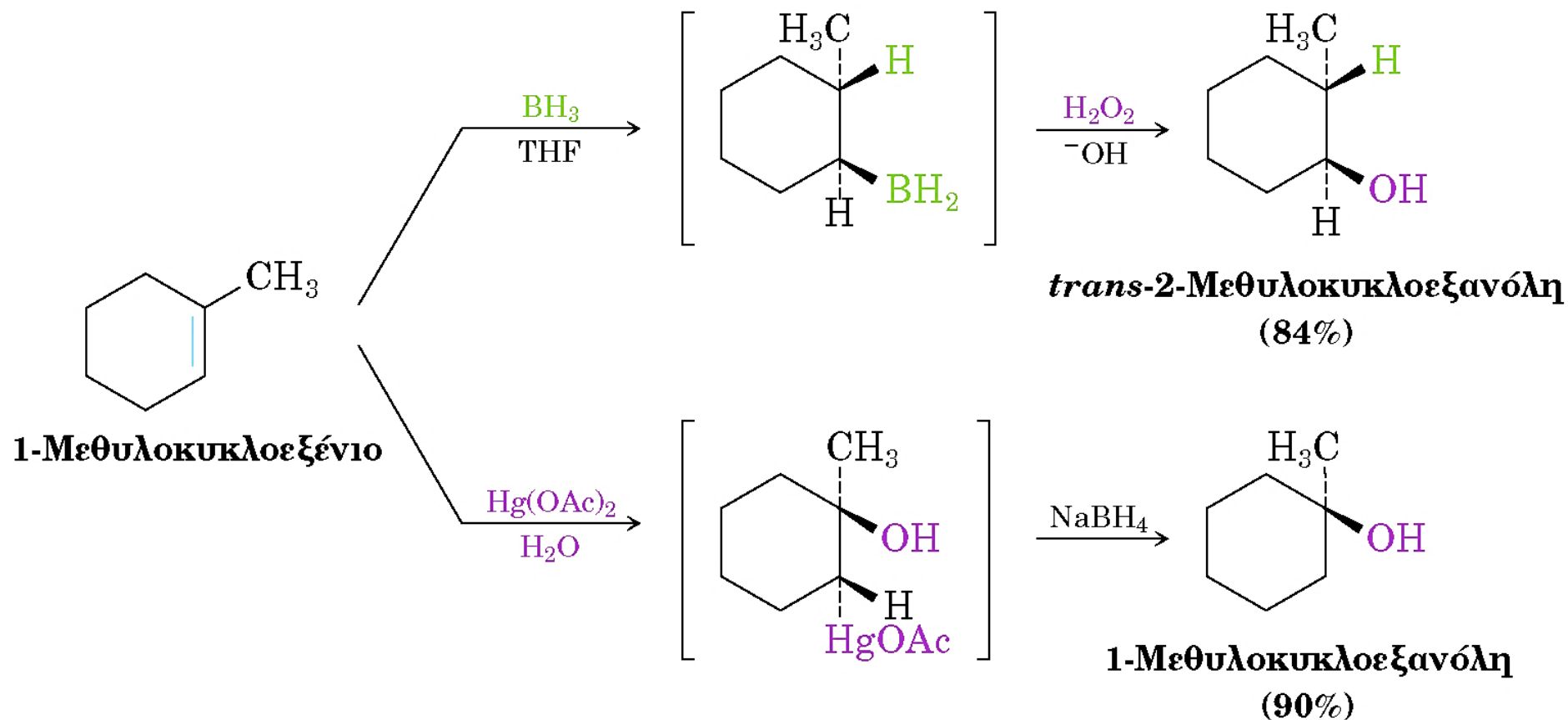
Γιατί η *p*-υδροξυβενζαλδευδη είναι πιο όξινη από τη φαινόλη;

17-3 Τα ακόλουθα δεδομένα των ισομερών αλκοολών με τέσσερα άτομα άνθρακα δείχνουν ότι παρατηρείται ελάττωση του σημείου ζέσεως όσο αυξάνεται η υποκατάσταση στο άτομο άνθρακα που φέρει την υδροξυλομάδα. Προτείνετε μια εξήγηση.

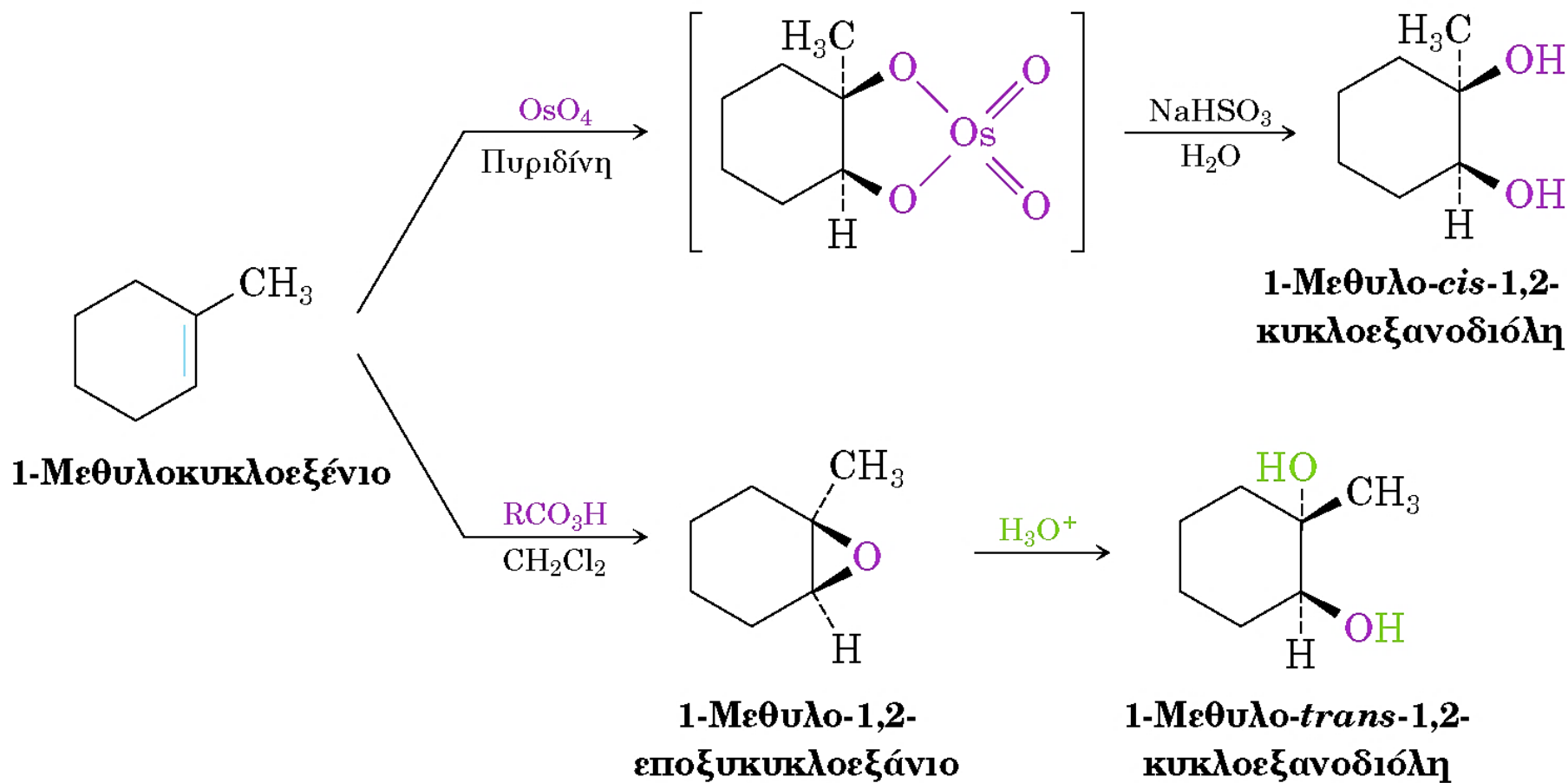
1-Βουτανόλη, σ.ζ. $117,5^{\circ}$ C

2-Βουτανόλη, σ.ζ. $99,5^{\circ}$ C

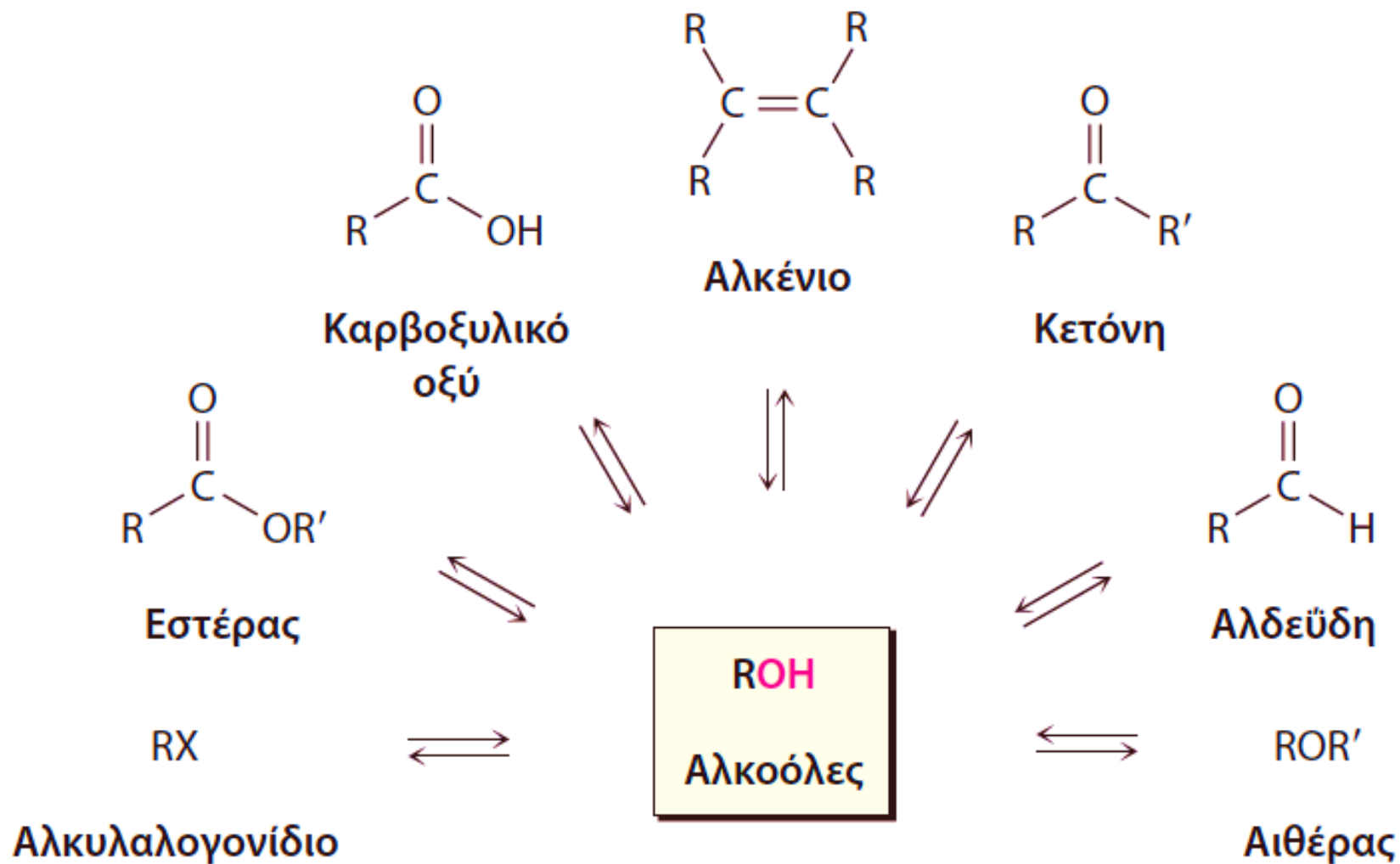
2-Μεθυλο-2-προπανόλη, σ.ζ. $82,2^{\circ}$ C



Σχήμα 17.4 Δύο συμπληρωματικές μέθοδοι ενυδάτωσης των αλκενίων προς σχηματισμό αλκοολών.

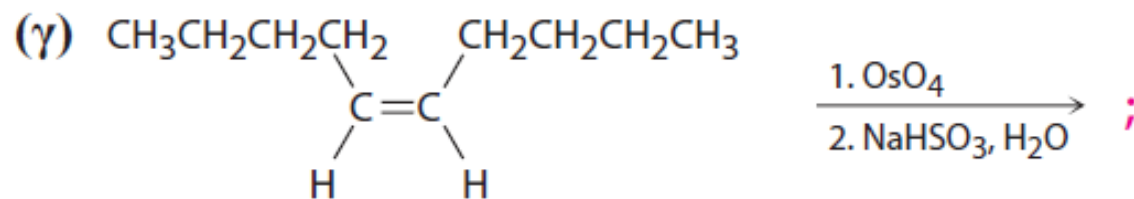
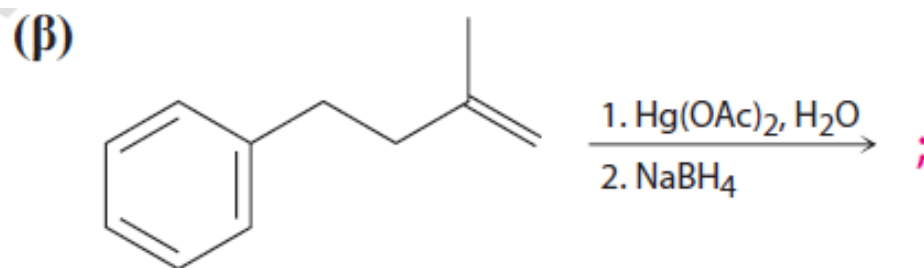
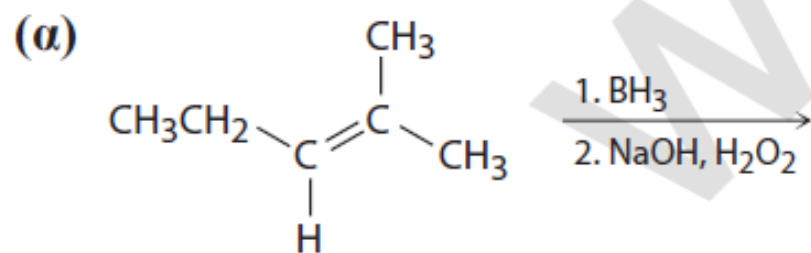


Σχήμα 17.5 Δύο συμπληρωματικές μέθοδοι παρασκευής 1,2-διολών.

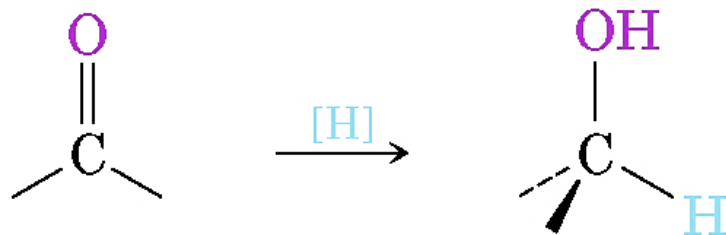


ΕΙΚΟΝΑ 17-3 Η κομβική θέση των αλκοολών στην οργανική χημεία. Οι αλκοόλες μπορούν να παρασκευαστούν από διάφορες ενώσεις και να μετατραπούν σε μια ποικιλία ενώσεων.

17-6 Προβλέψτε τα προϊόντα που θα προκύψουν από τις ακόλουθες αντιδράσεις



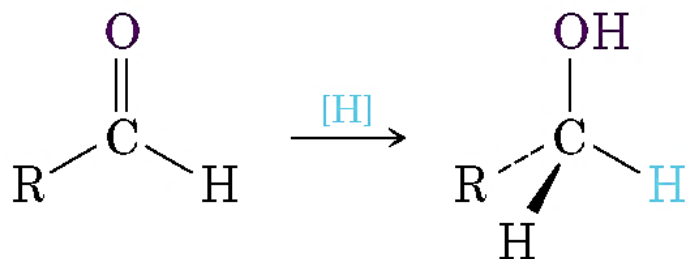
17.4



Καρβονυλική ένωση

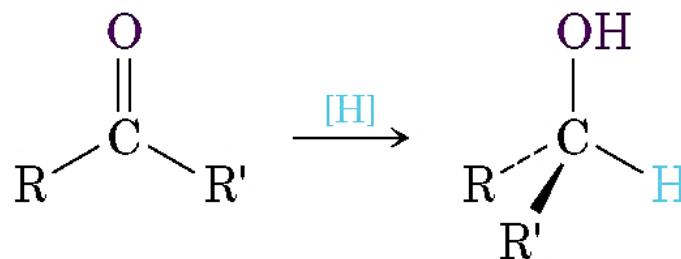
Αλκοόλη

όπου το $[H]$ αντιπροσωπεύει
κάποιο αναγωγικό αντιδραστήριο



Αλδεΐδη

Πρωτοταγής αλκοόλη

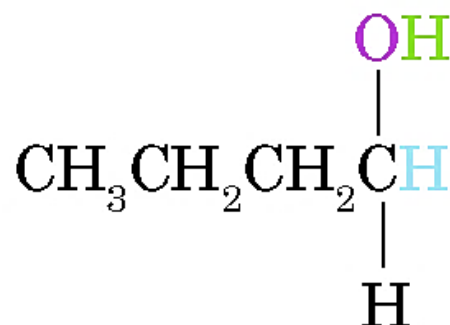
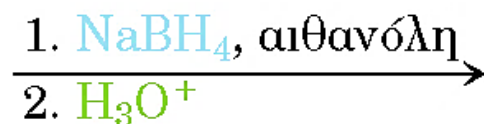


Κετόνη

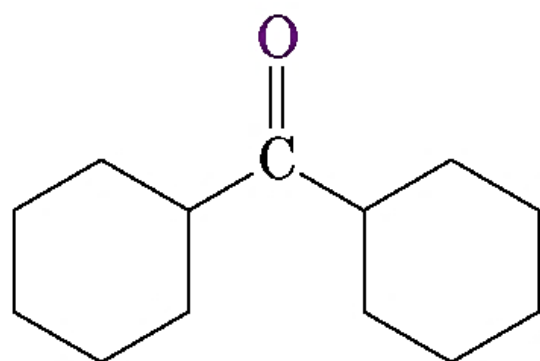
Δευτεροταγής αλκοόλη



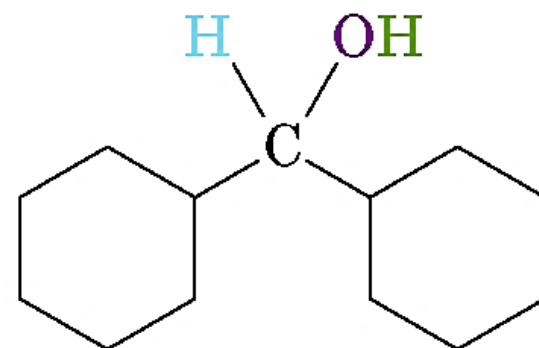
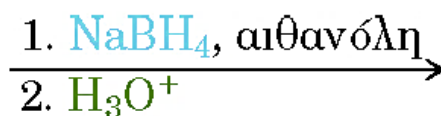
Βουτανάλη



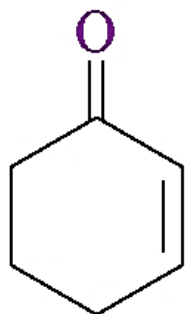
1-Βουτανόλη (85%) (1° αλκοόλη)



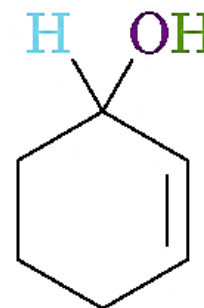
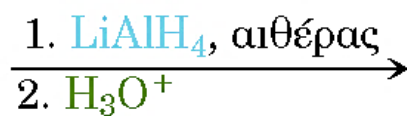
Δικυκλοεξυλο κετόνη



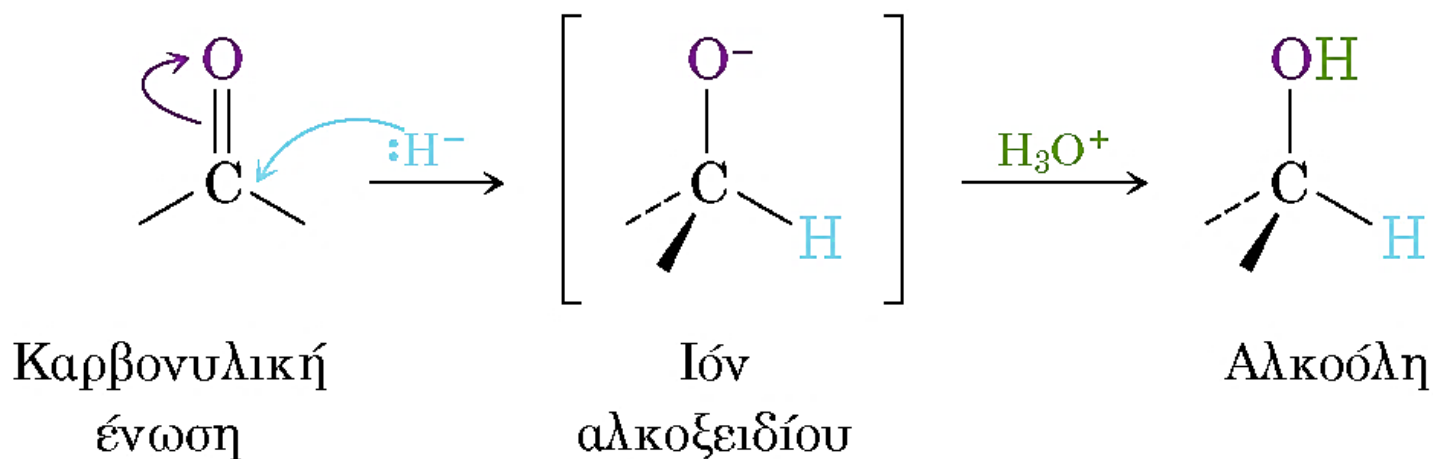
**Δικυκλοεξυλομεθανόλη (88%)
(2° αλκοόλη)**

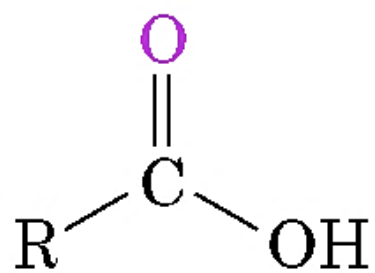


2-Κυκλοεξενόνη



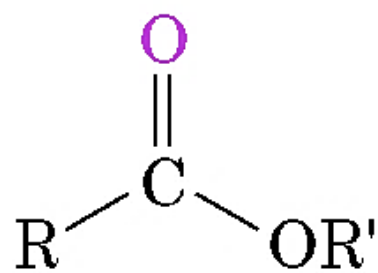
2-Κυκλοεξενόλη (94%)



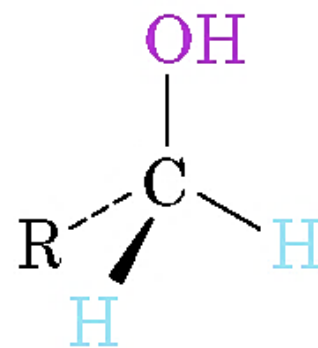


Καρβοξυλικό οξύ

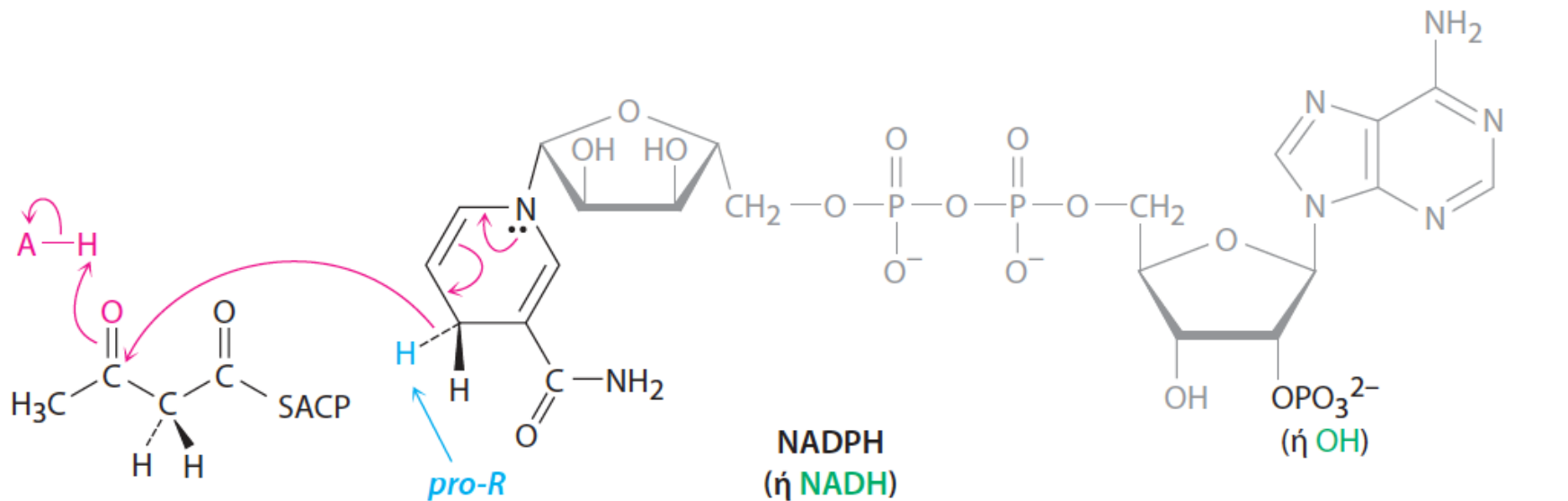
ή



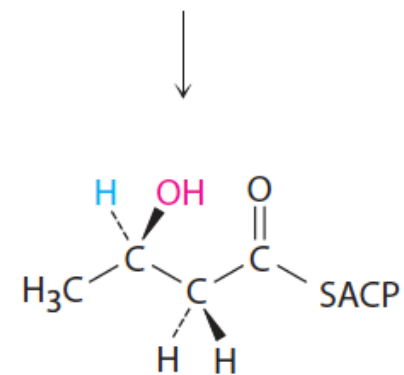
Εστέρας



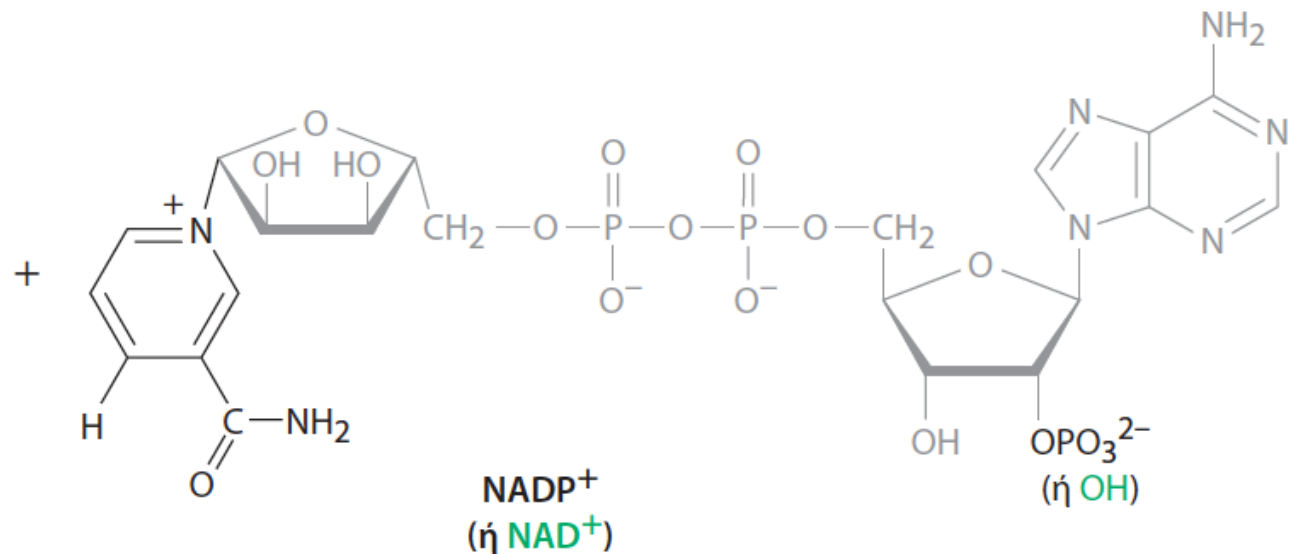
Πρωτοταγής αλκοόλη



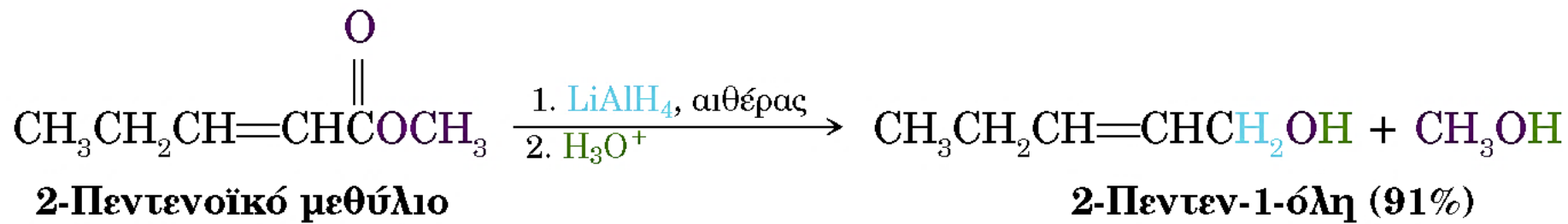
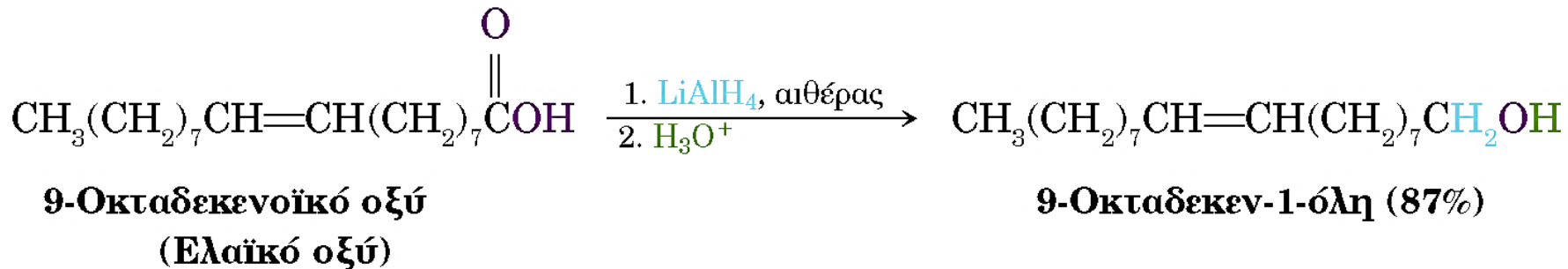
Ακετοακετυλο ΑCP



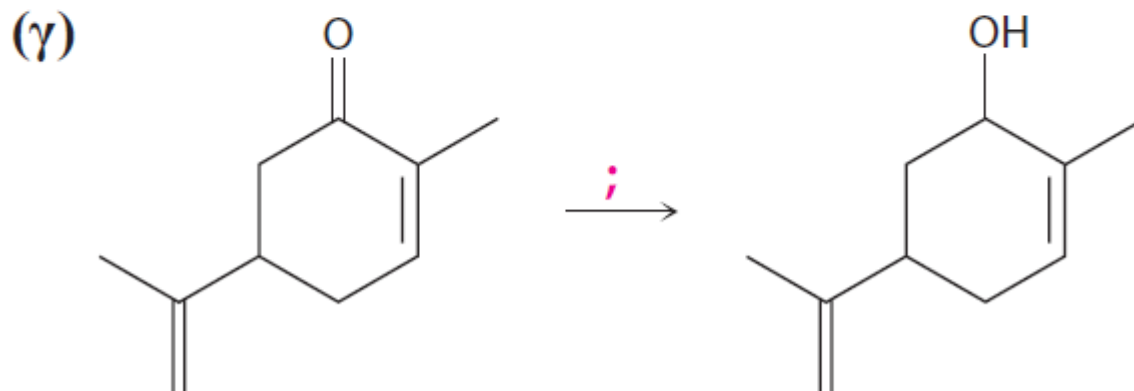
β-Υδροξυβουτυρυλο ΑCP



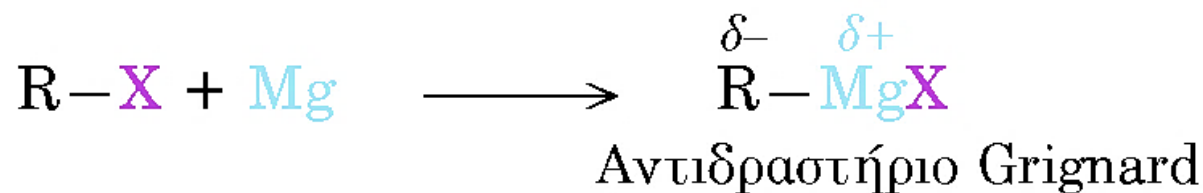
ΕΙΚΟΝΑ 17-4 Η βιολογική αναγωγή μιας κετόνης (ακετοακετυλο ΑCP) προς μια αλκοόλη (β-υδροξυβουτυρυλο ΑCP) από το NADPH. 28



17-7 Ποιο αντιδραστήριο θα χρησιμοποιήσετε για να πραγματοποιηθεί κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις;



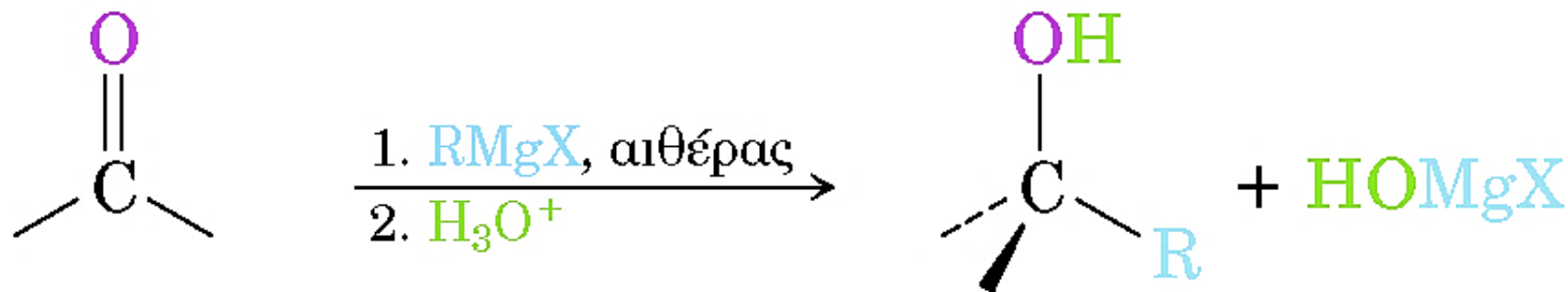
17.5

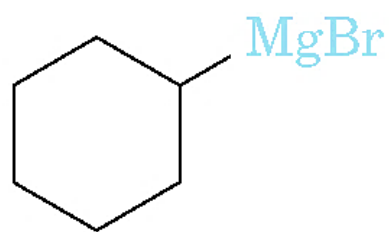


όπου R = 1°, 2° ή 3° αλκύλιο, αρύλιο ή βινύλιο
X = Cl, Br ή I

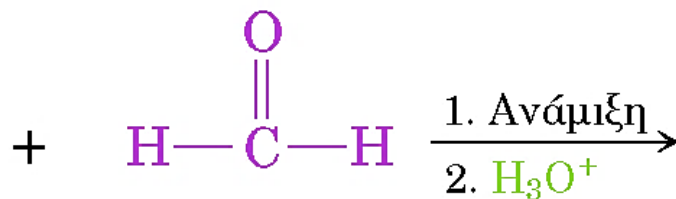


François Auguste Victor Grignard
(1871 -1935)

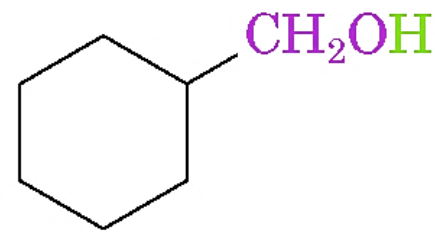




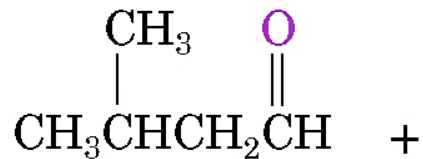
**Κυκλοεξυλομαγνησιο-
βρωμίδιο**



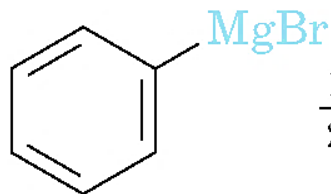
Φορμαλδεΰδη



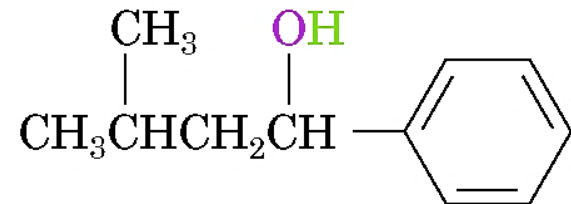
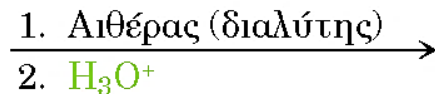
**Κυκλοεξυλομεθανόλη (65%)
(1° αλκοόλη)**



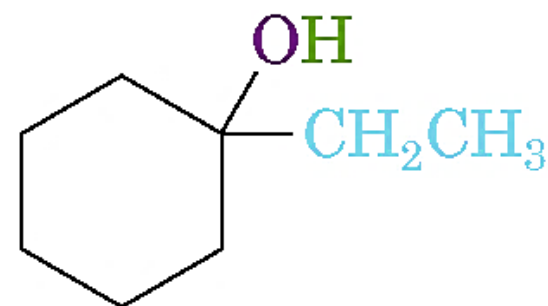
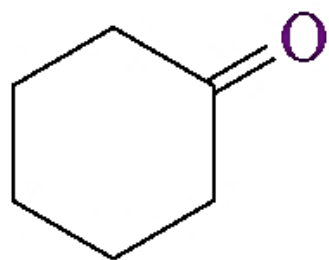
3-Μεθυλοβουτανάλη



**Φαινυλομαγνησιο-
βρωμίδιο**

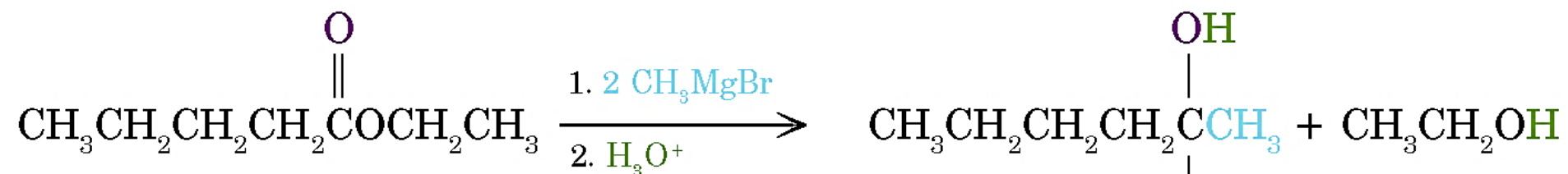


**3-Μεθυλο-1-φαινυλο-1-
βουτανόλη 73%
(2° αλκοόλη)**



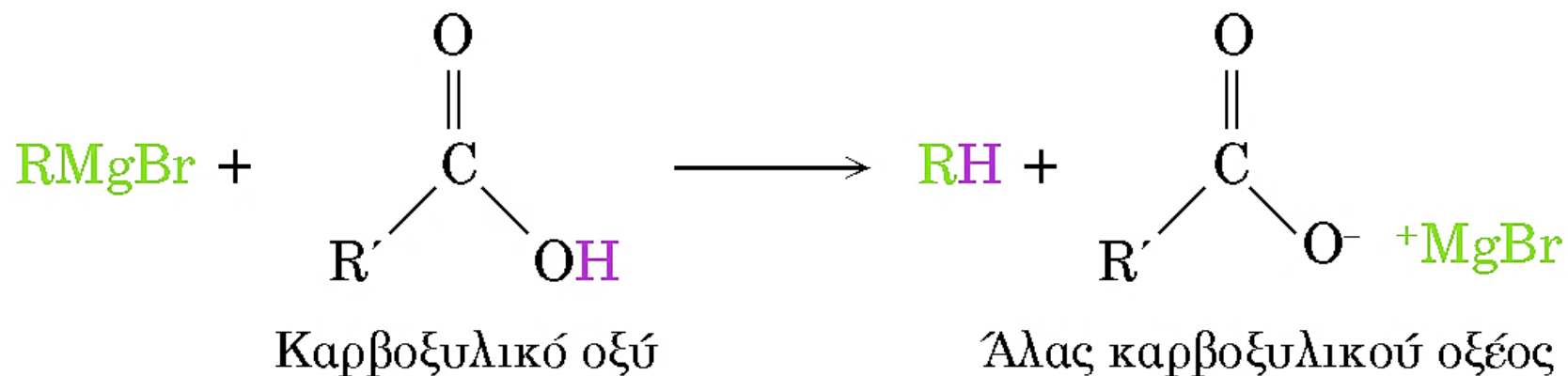
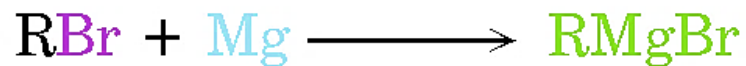
Κυκλοεξανόνη

**1-Αιθυλοκυκλοεξανόλη (89%)
(3° αλκοόλη)**



Πεντανοϊκό αιθύλιο

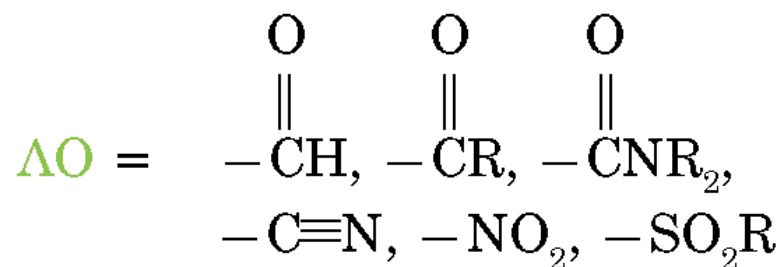
2-Μεθυλο-2-εξανόλη (85%)
(3° αλκοόλη)



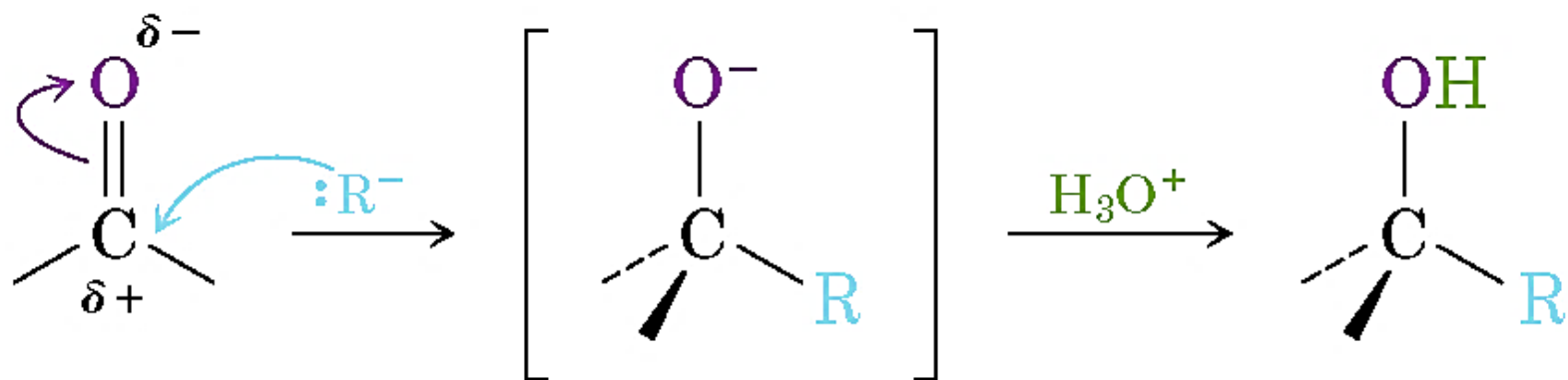


όπου $\text{ΛΟ} = -\text{OH}, -\text{NH}_2, -\text{SH}, -\text{COOH}$

Το αντιδραστήριο Grignard πρωτονιώνεται από αυτές τις ομάδες.



Το αντιδραστήριο Grignard προστίθεται σε αυτές τις ομάδες.



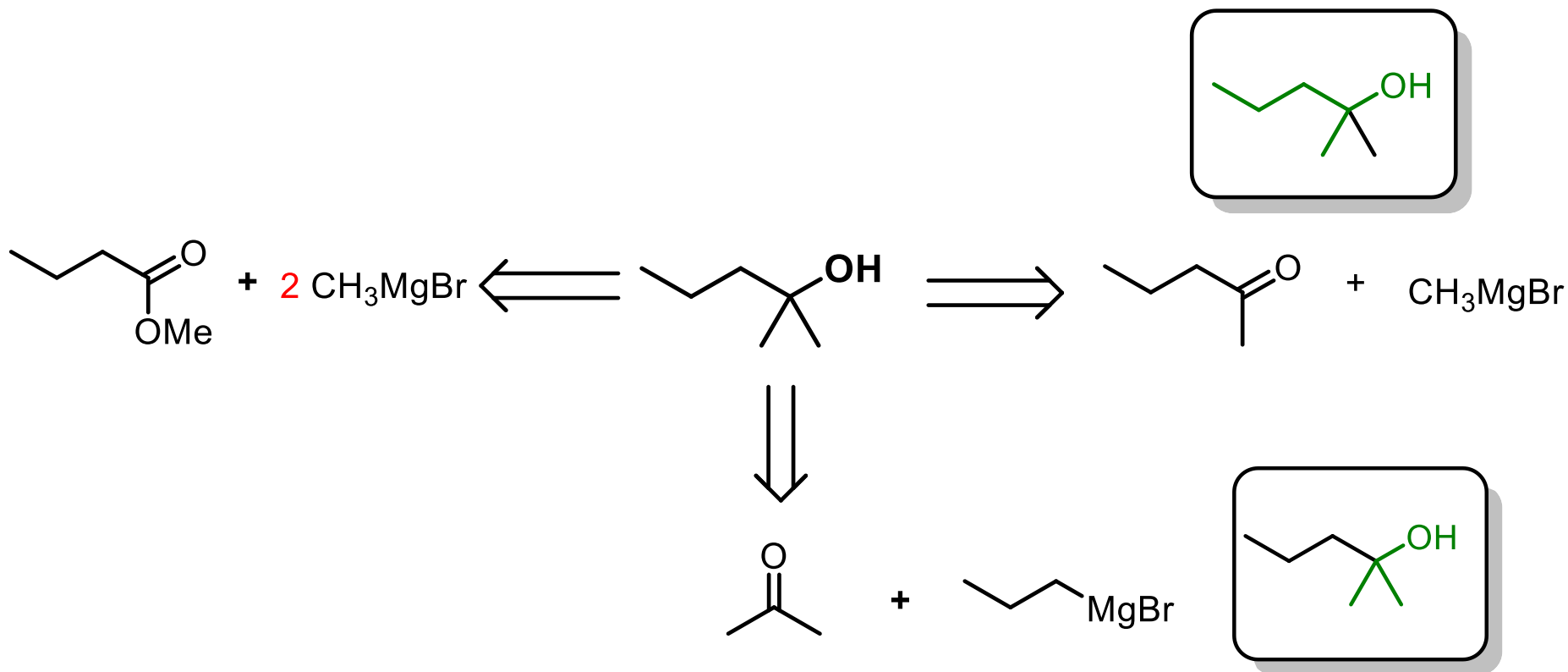
Καρβονυλική
ένωση

Ιόν
αλκοξειδίου

Αλκοόλη

□ Λυμένο παράδειγμα

Πώς θα συνθέτατε την 2-μεθυλο-2-πεντανόλη με αντιδραστήρια Grignard και μια καρβονυλική ένωση;



17-10 Χρησιμοποιήστε μια αντίδραση Grignard για να παρασκευάσετε τις παρακάτω αλκοόλες:

(α) 2-Μεθυλο-2-προπανόλη

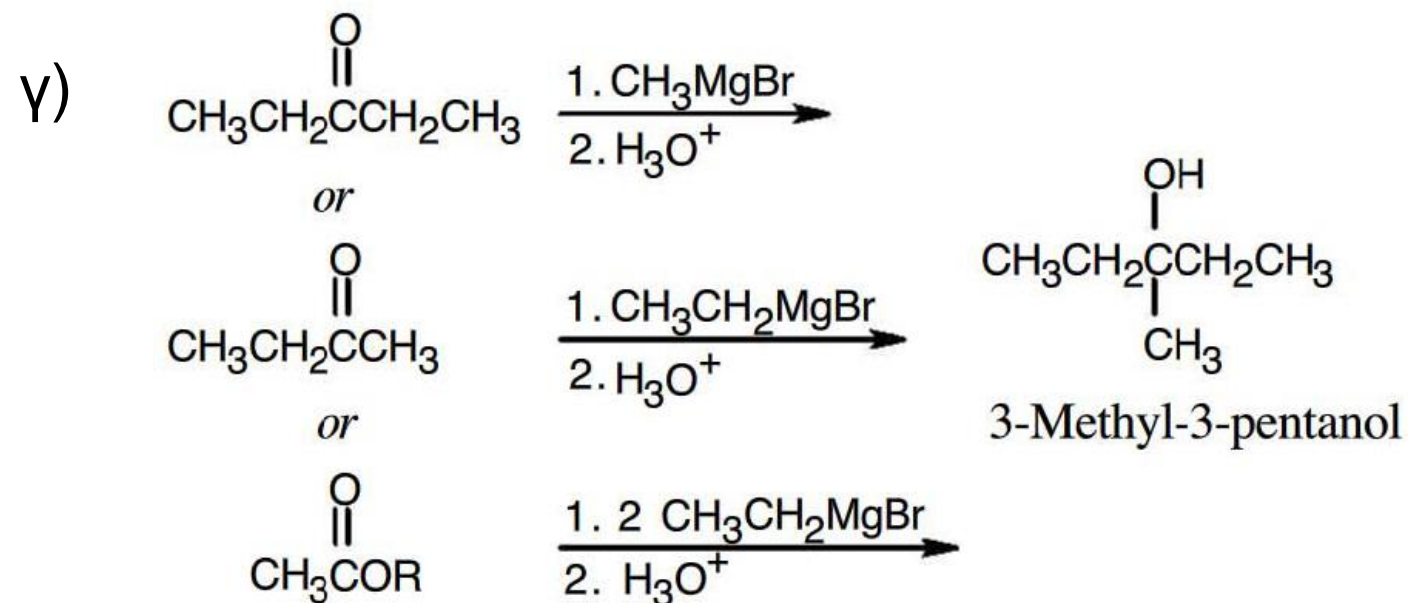
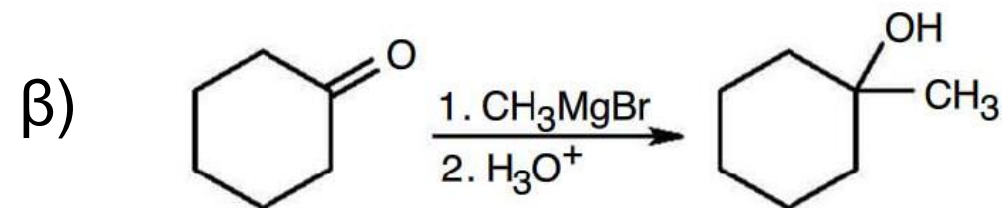
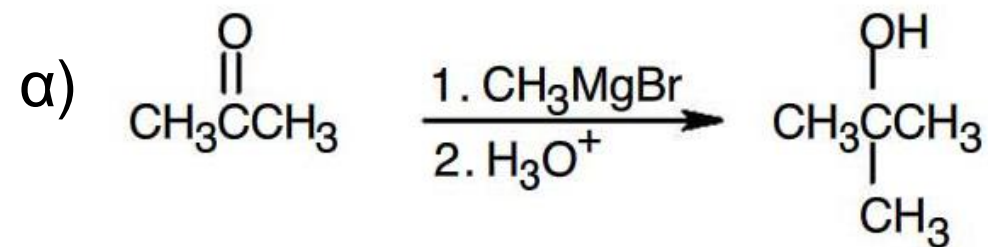
(β) 1-Μεθυλοκυκλοεξανόλη

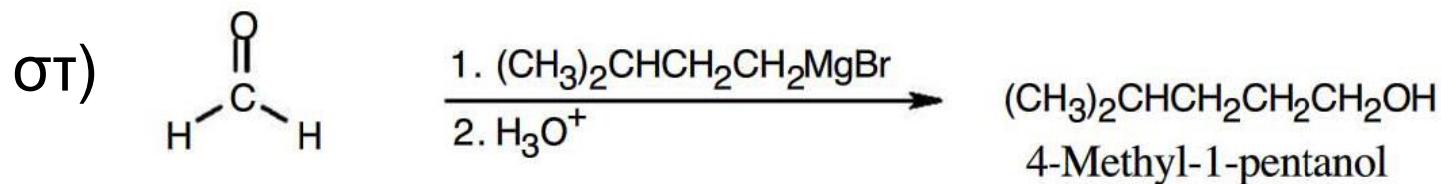
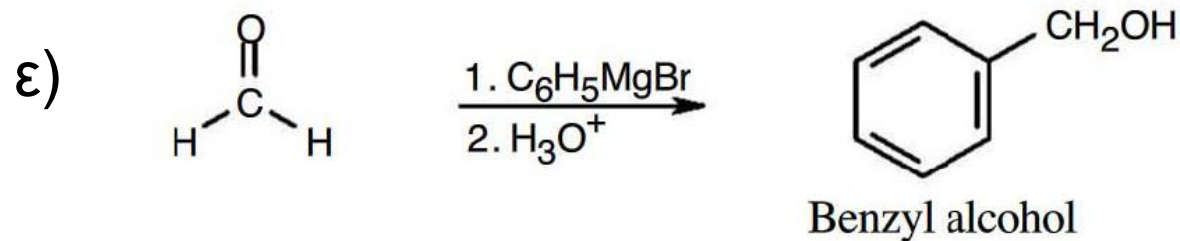
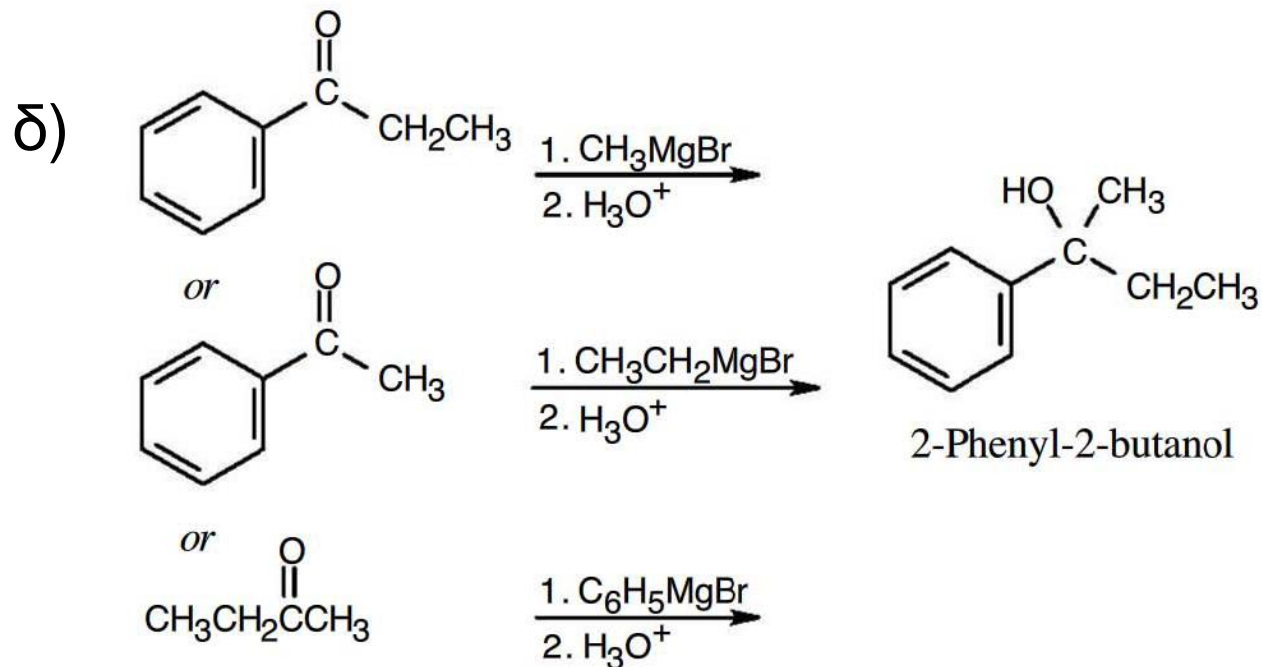
(γ) 3-Μεθυλο-3-πεντανόλη

(δ) 2-Φαινυλο-2-βουτανόλη

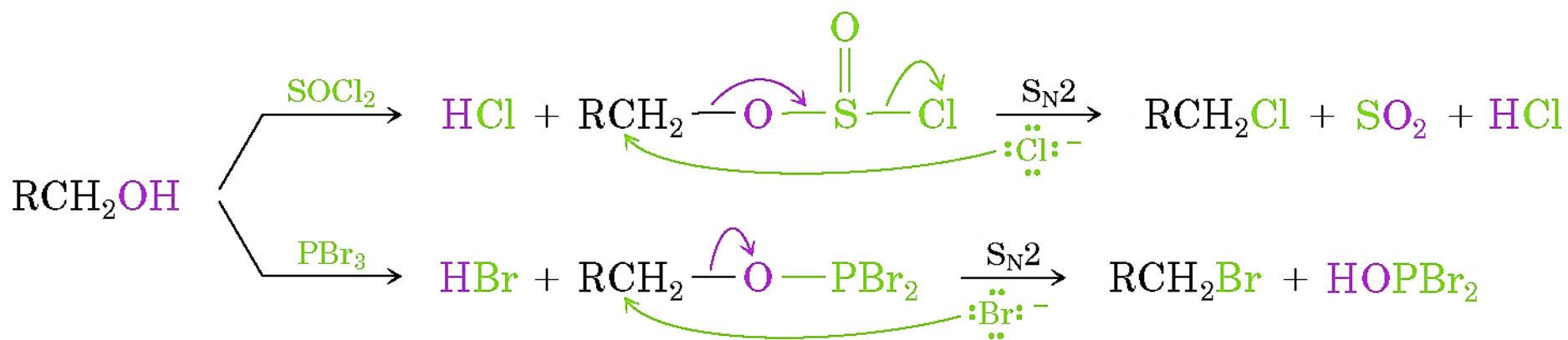
(ε) Βενζυλική αλκοόλη

(στ) 4-Μεθυλο-1-πεντανόλη

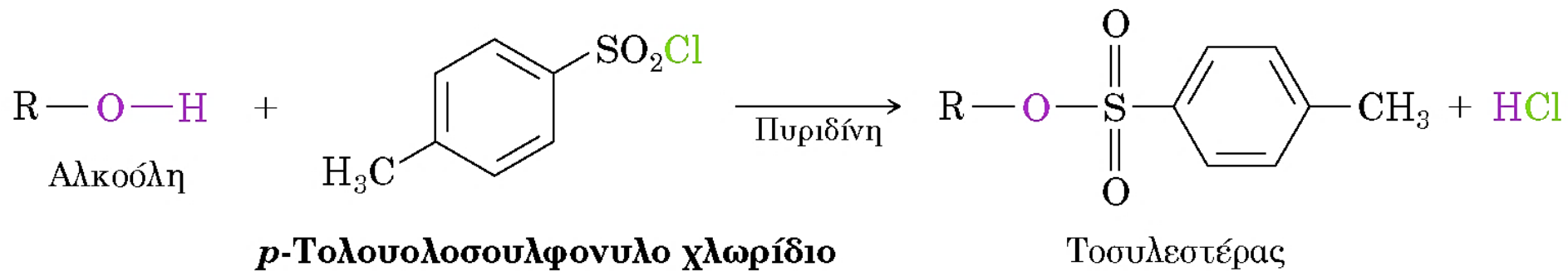


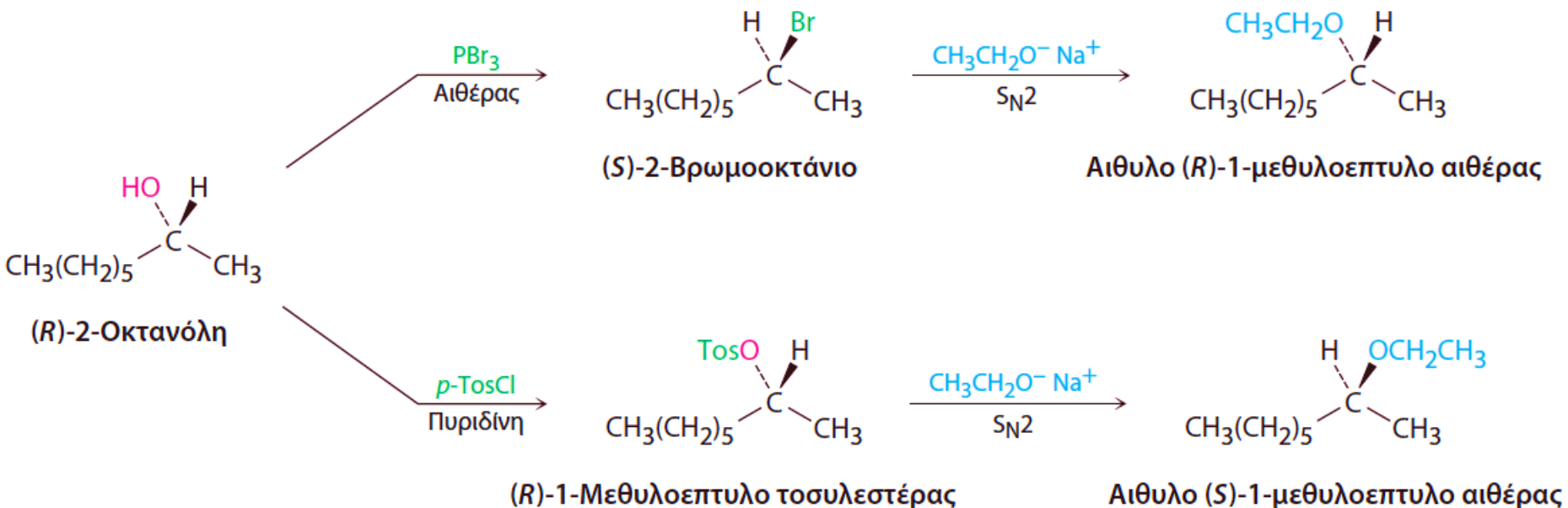






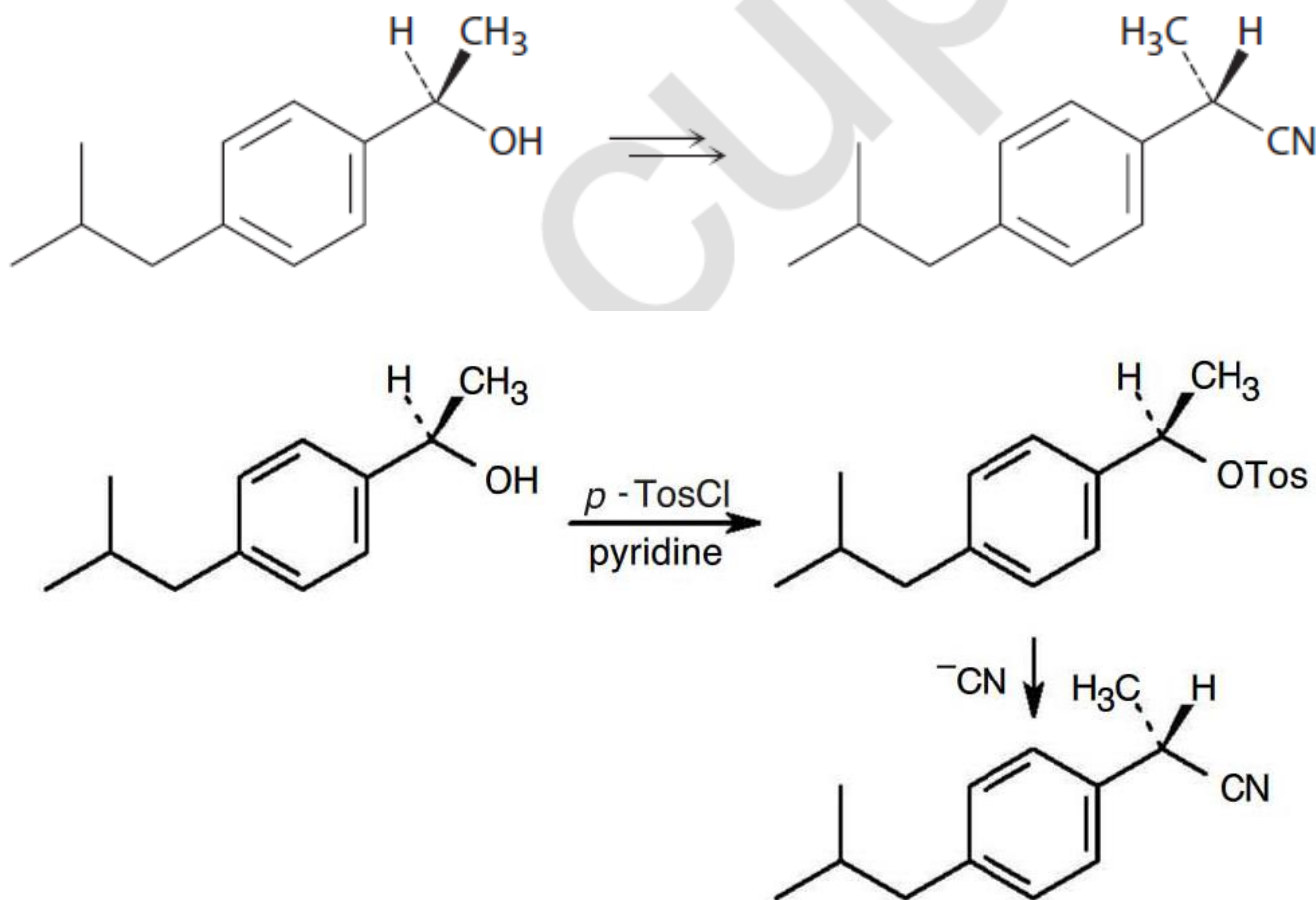
Σχήμα 17.8 Μετατροπή πρωτοταγούς αλκοόλης σε αλκυλαλογονίδιο, μέσω αντιδράσεων τύπου S_N2 με SOCl₂ και PBr₃.

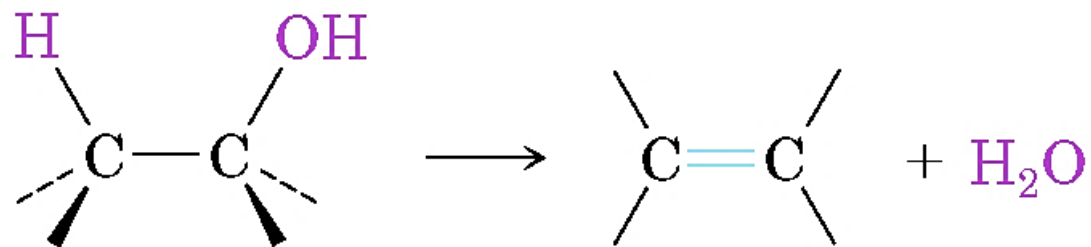




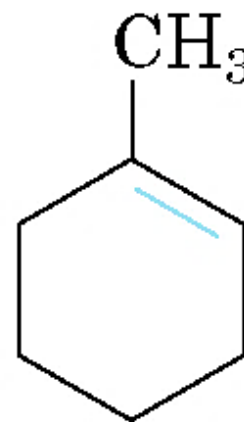
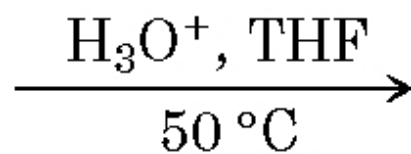
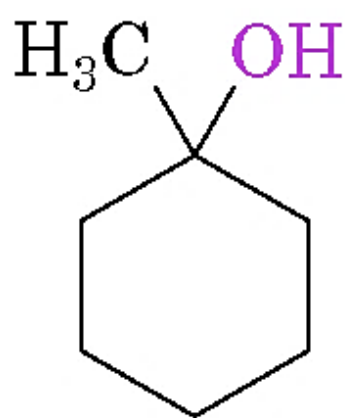
ΕΙΚΟΝΑ 17-5 Στερεοχημικά αποτελέσματα αντιδράσεων $\text{S}_{\text{N}}2$ σε παράγωγα της (*R*)-2-οκτανόλης. Η υποκατάσταση μέσω σχηματισμού αλκυλαλογονιδίου οδηγεί στον σχηματισμό προϊόντος που έχει την ίδια στερεοχημεία με εκείνη της αρχικής αλκοόλης, ενώ η υποκατάσταση μέσω σχηματισμού τοσυλεστέρα οδηγεί σε προϊόν με την αντίθετη στερεοχημεία από εκείνη της αρχικής αλκοόλης.

17-12 Πώς θα πραγματοποιήσετε την παρακάτω μετατροπή, η οποία αποτελεί ένα από τα στάδια κατά τη βιομηχανική σύνθεση του αντιφλεγμονώδους φαρμάκου (*S*)-ιβουπροφαίνη;



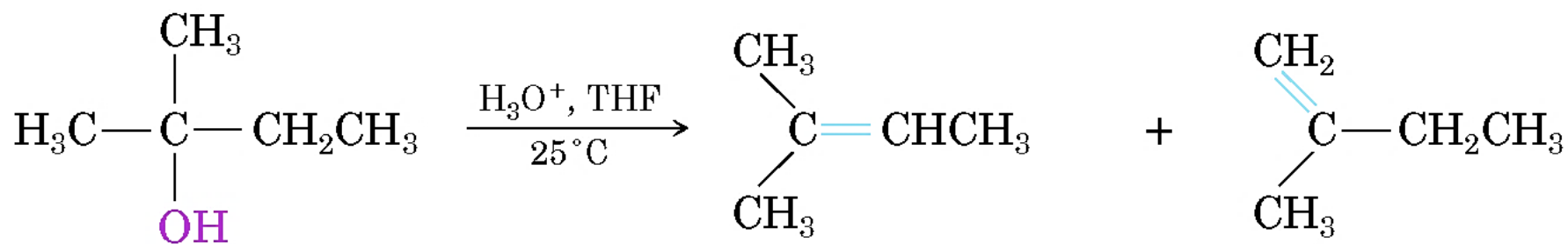


Αντίδραση αφυδάτωσης



1-Μεθυλοκυκλοεξανόλη

1-Μεθυλοκυκλοεξένιο (91%)



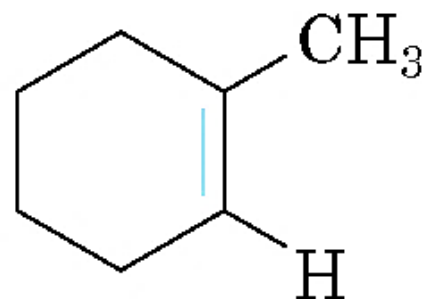
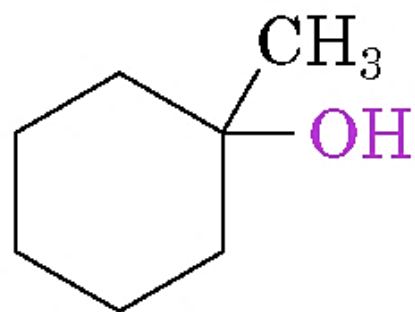
2-Μεθυλο-2-βουτανόλη

2-Μεθυλο-2-βουτένιο
(τριποκατεστημένο)

2-Μεθυλο-1-βουτένιο
(διποκατεστημένο)

Κύριο προϊόν

Δευτερεύον προϊόν

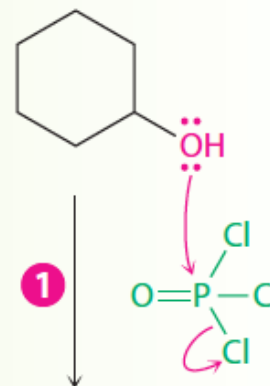


1-Μεθυλοκυκλοεξανόλη

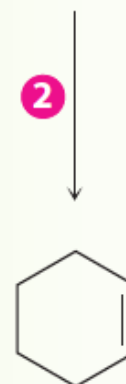
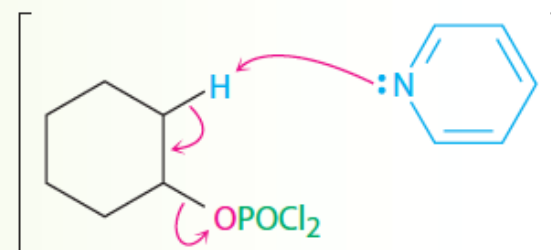
1-Μεθυλοκυκλοεξένιο (96%)

Μηχανισμός αφυδάτωσης δευτεροταγών και τριτοταγών αλκοολών κατά την αντίδρασή τους με POCl_3 παρουσία πυριδίνης. Η αντίδραση πραγματοποιείται με μηχανισμό E2.

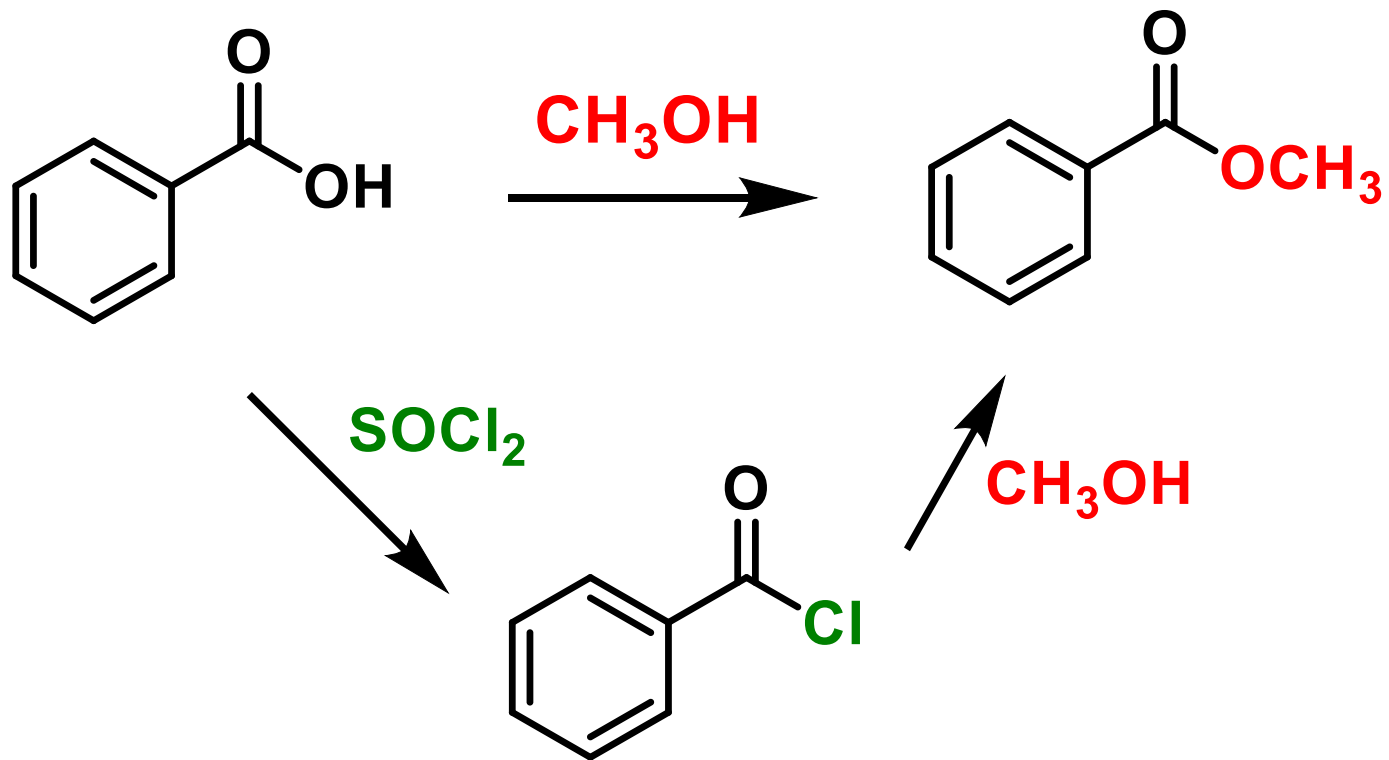
- 1** Η υδροξυλομάδα της αλκοόλης αντιδρά με τον POCl_3 και σχηματίζεται ένας διχλωροφωσφορικός εστέρας ως ενδιάμεσο.

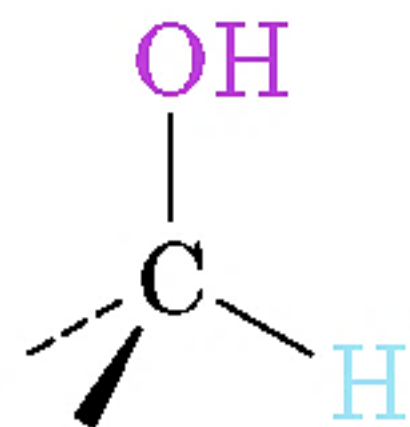


- 2** Ακολουθεί αντίδραση απόσπασης E2 (μηχανισμός ενός σταδίου), καθώς η βάση (πυριδίνη) αποσπά ένα πρωτόνιο από το γειτονικό άτομο άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα η διχλωροφωσφορική ομάδα αποχωρεί.

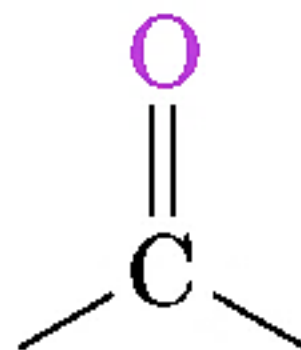


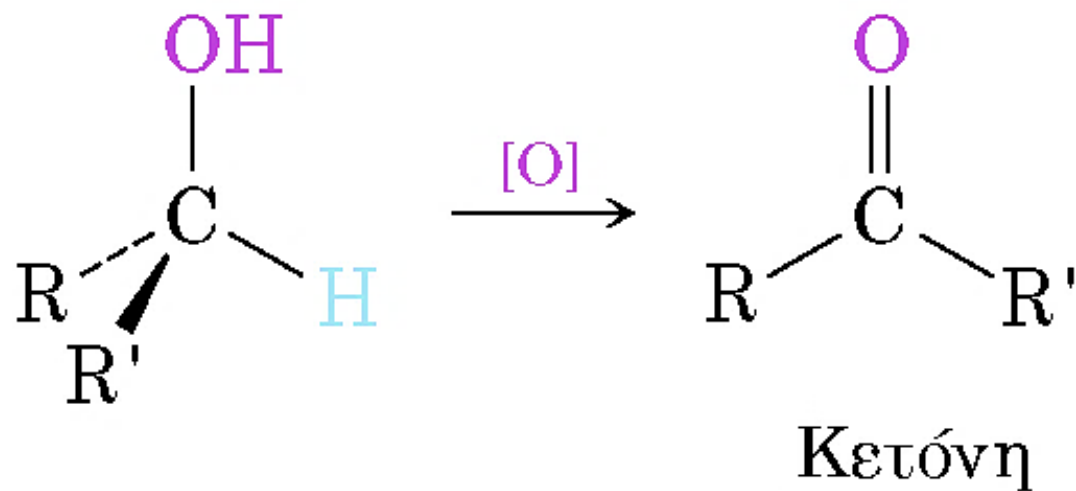
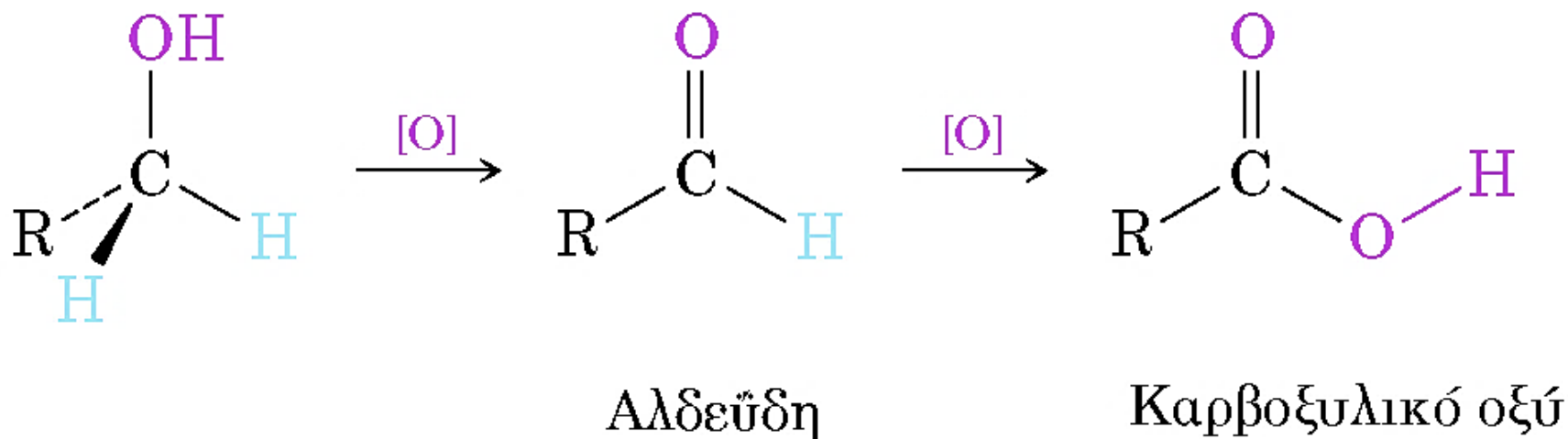
□ Μετατροπή αλκοολών σε εστέρες

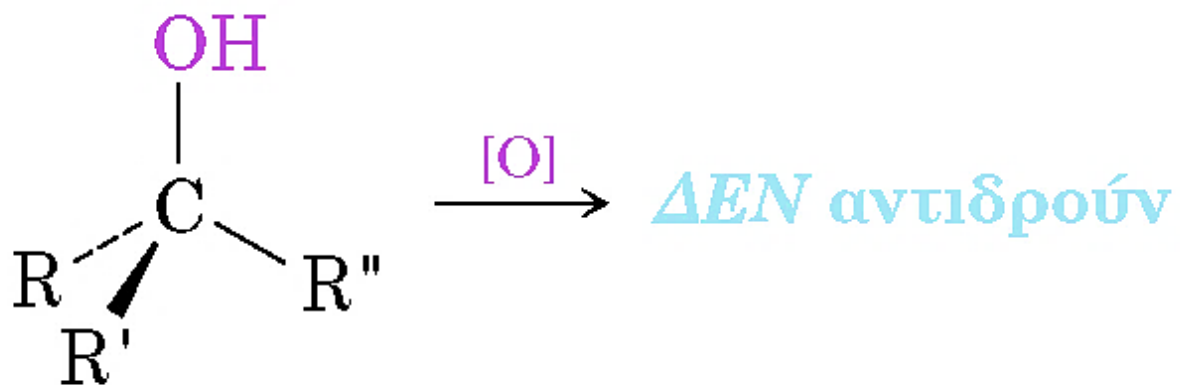




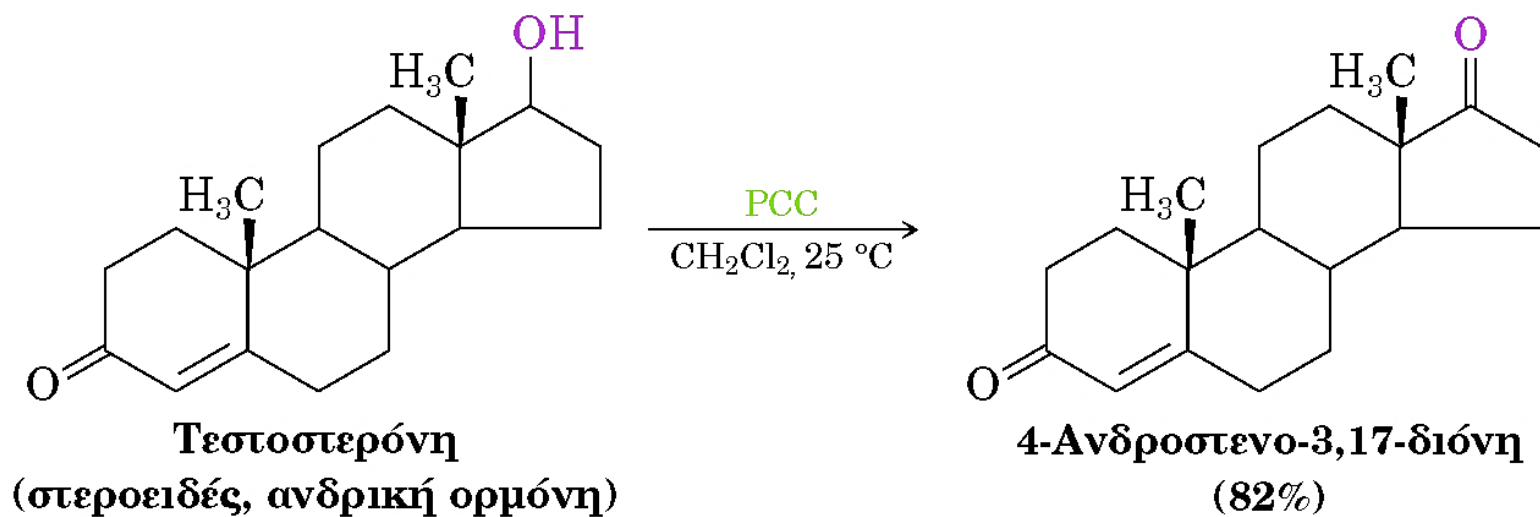
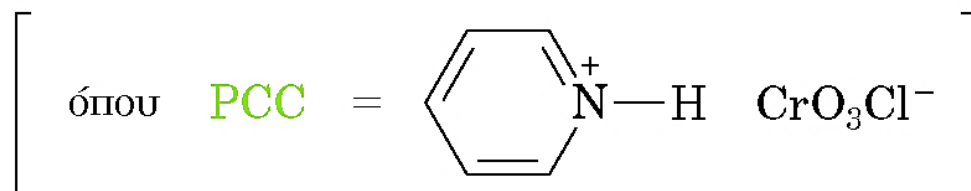
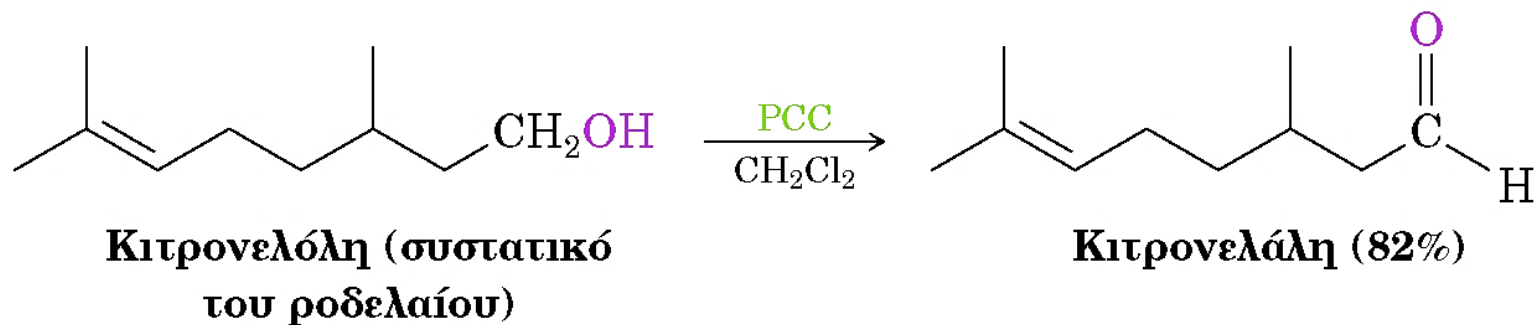
Αλκοόλη

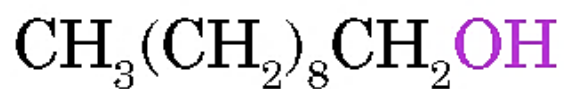
Καρβονυλική
ένωση



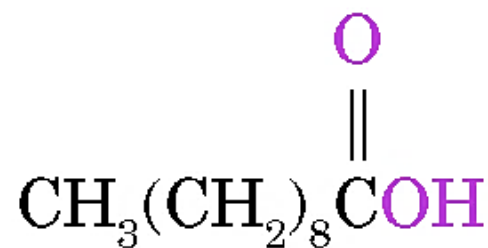
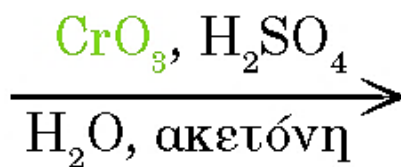


όπου [O] είναι ένα οξειδωτικό μέσο

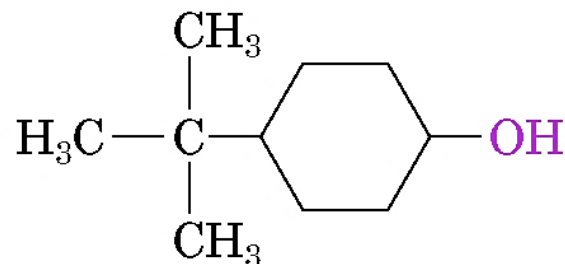




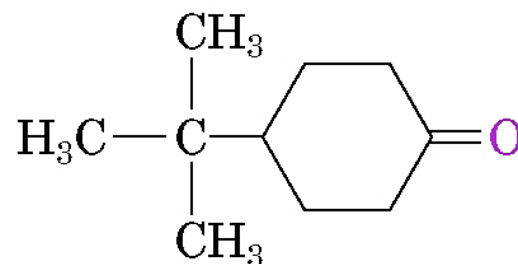
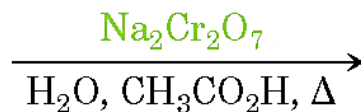
1-Δεκανόλη



Δεκανοϊκό οξύ (93%)



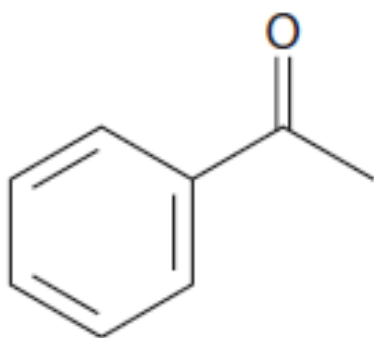
4-tert-Βουτυλοκυκλοεξανόλη



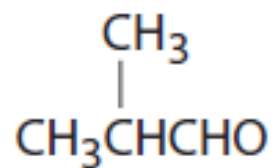
4-tert-Βουτυλοκυκλοεξανόνη (91%)

17-14 Από ποιες αλκοόλες θα προκύψουν με οξείδωση τα παρακάτω προϊόντα;

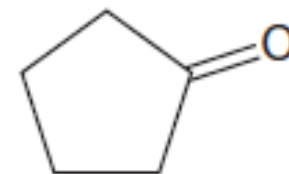
(α)

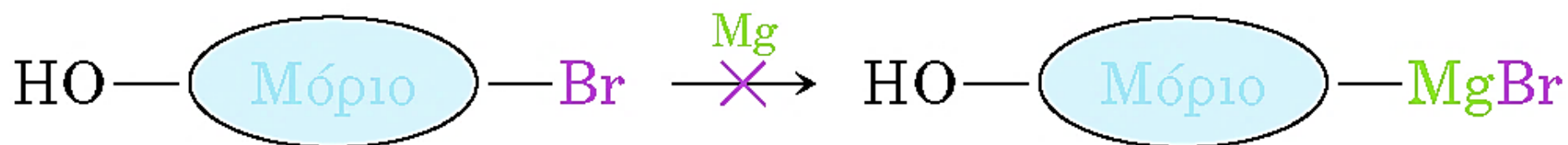


(β)

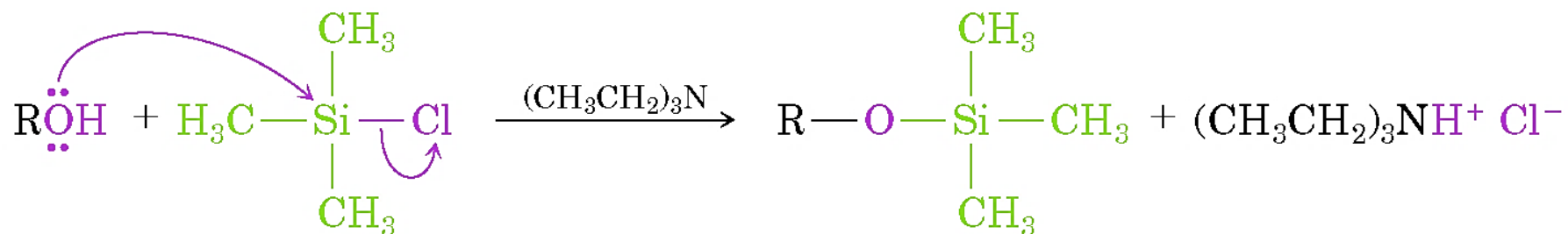


(γ)





ΔΕΝ σχηματίζεται

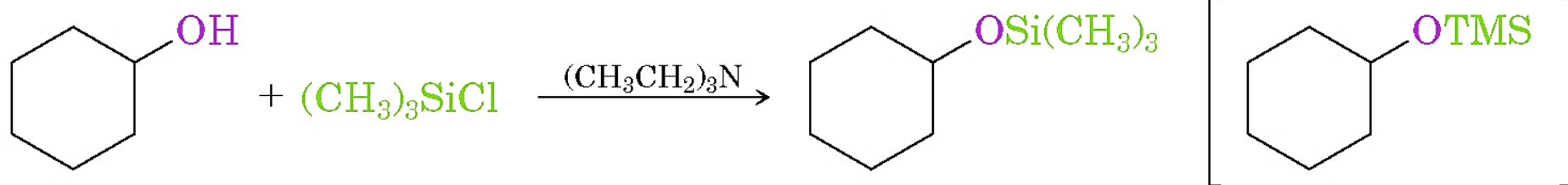


Αλκοόλη

Τριμεθυλοχλωρο-
σιλάνιο

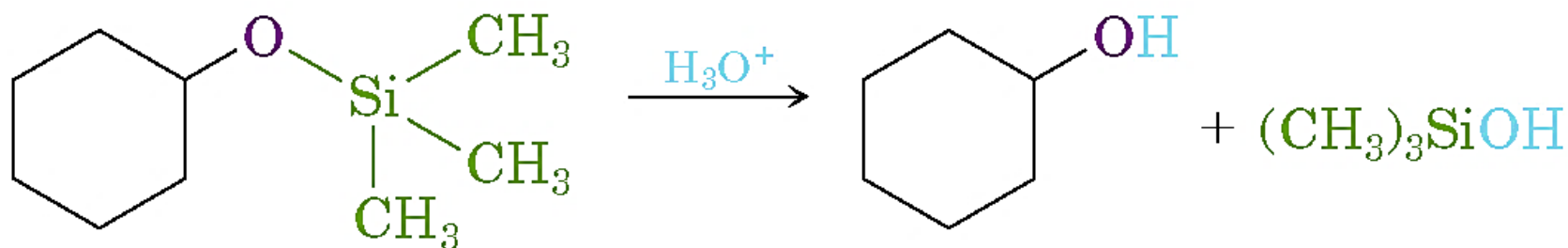
Τριμεθυλοσιλυλο (TMS)
αιθέρας

Για παράδειγμα:



Κυκλοεξανόλη

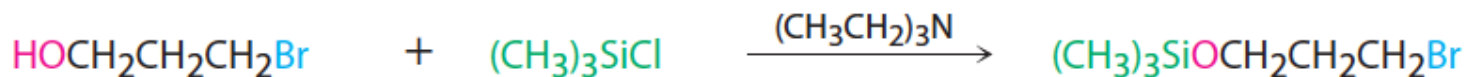
Κυκλοεξυλο τριμεθυλοσιλυλο
αιθέρας (94%)



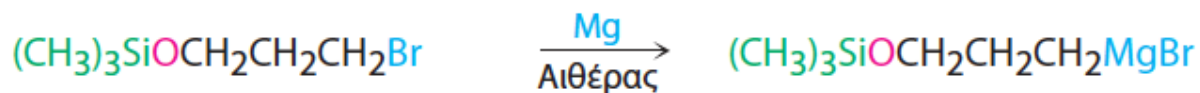
Κυκλοεξυλο TMS αιθέρας

Κυκλοεξανόλη

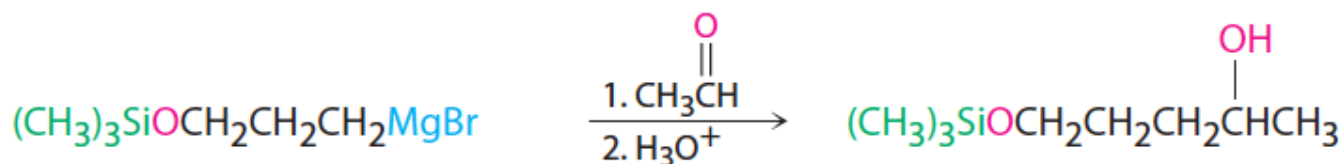
Στάδιο 1 Προστασία της αλκοόλης:



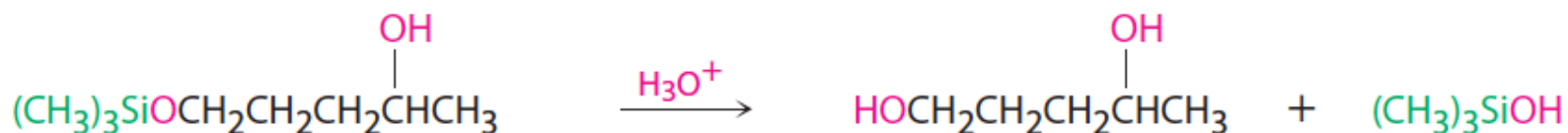
Στάδιο 2α Σχηματισμός του αντιδραστηρίου Grignard:



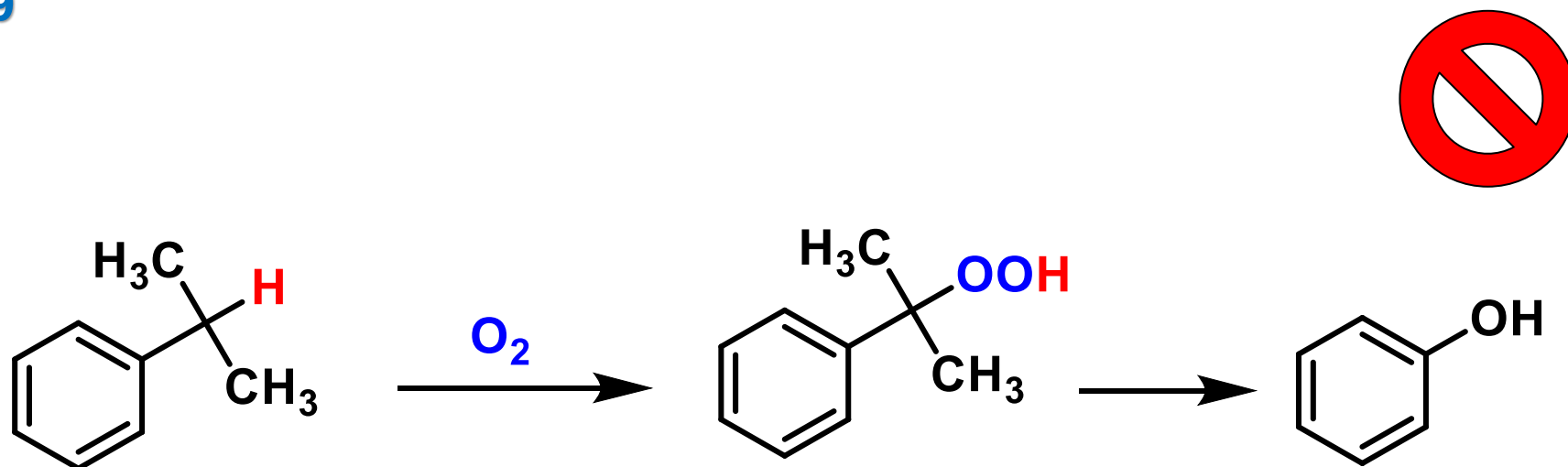
Στάδιο 2β Πραγματοποίηση της αντίδρασης Grignard:

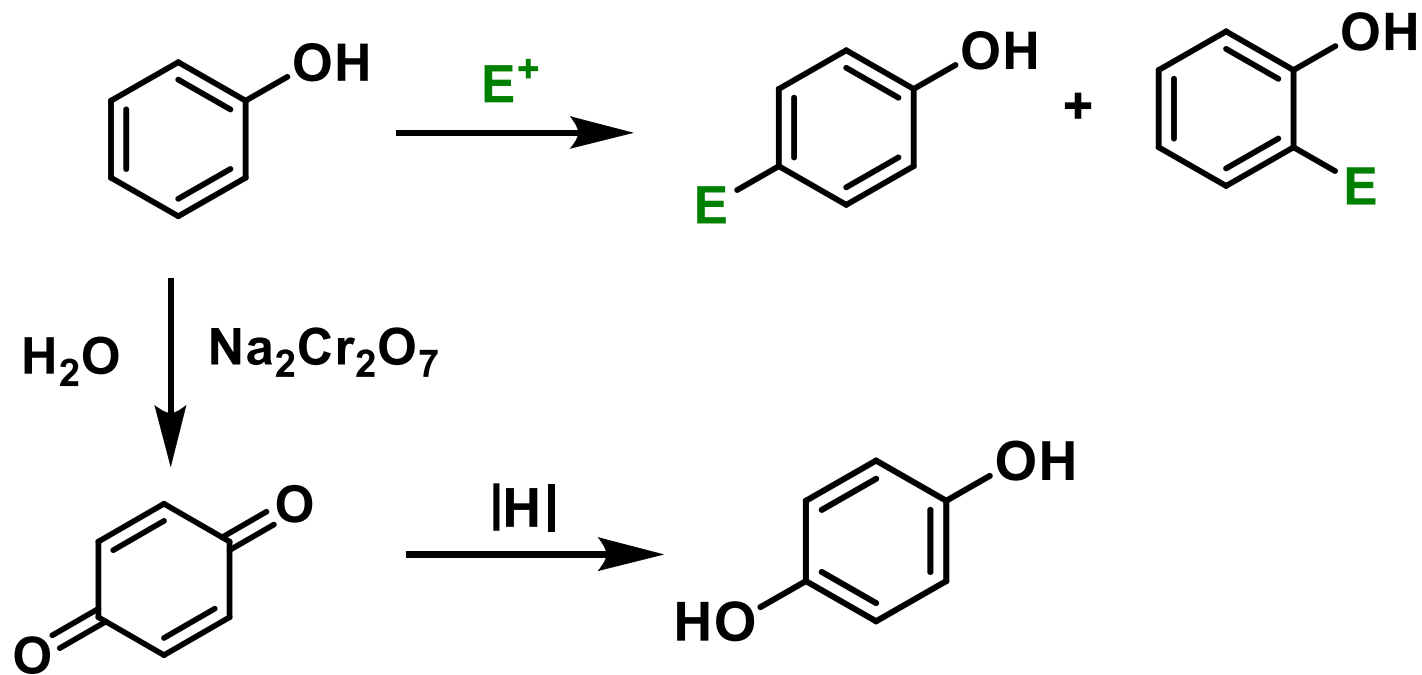
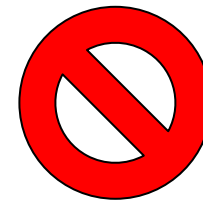


Στάδιο 3 Απομάκρυνση της προστατευτικής ομάδας:



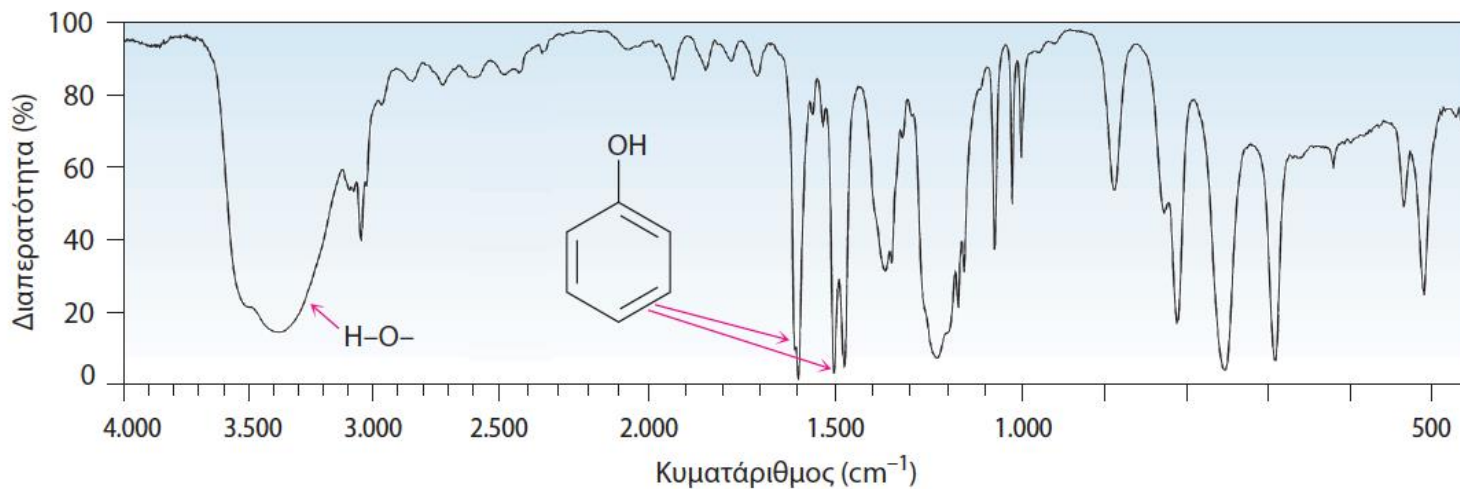
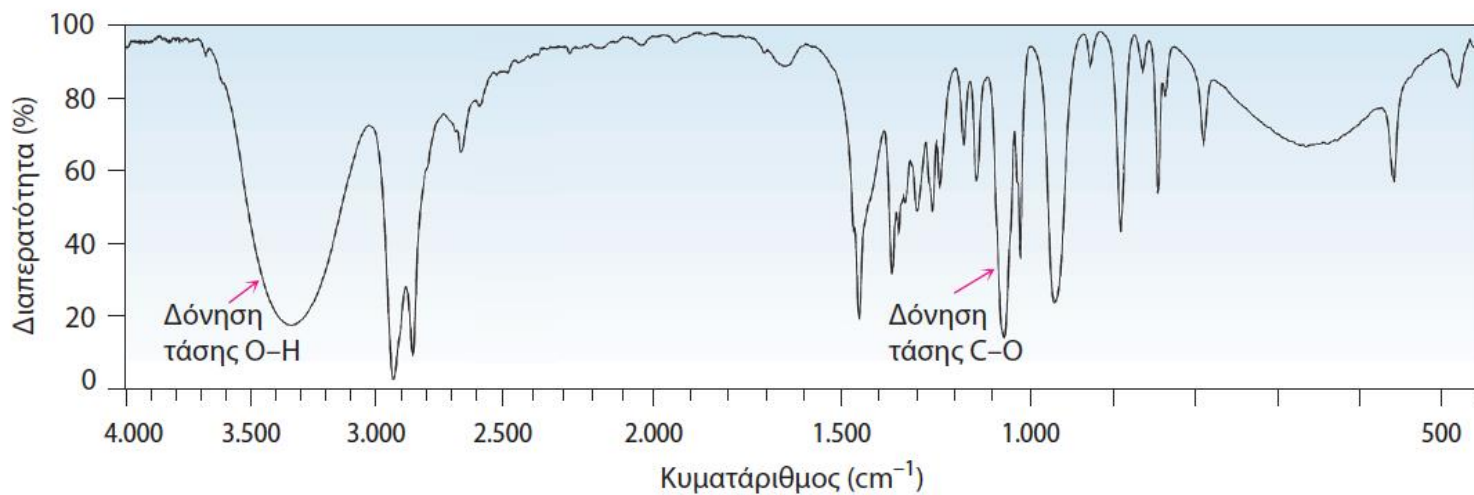
ΕΙΚΟΝΑ 17-9 Χρήση μιας TMS-προστατευμένης αλκοόλης σε μια αντίδραση Grignard.





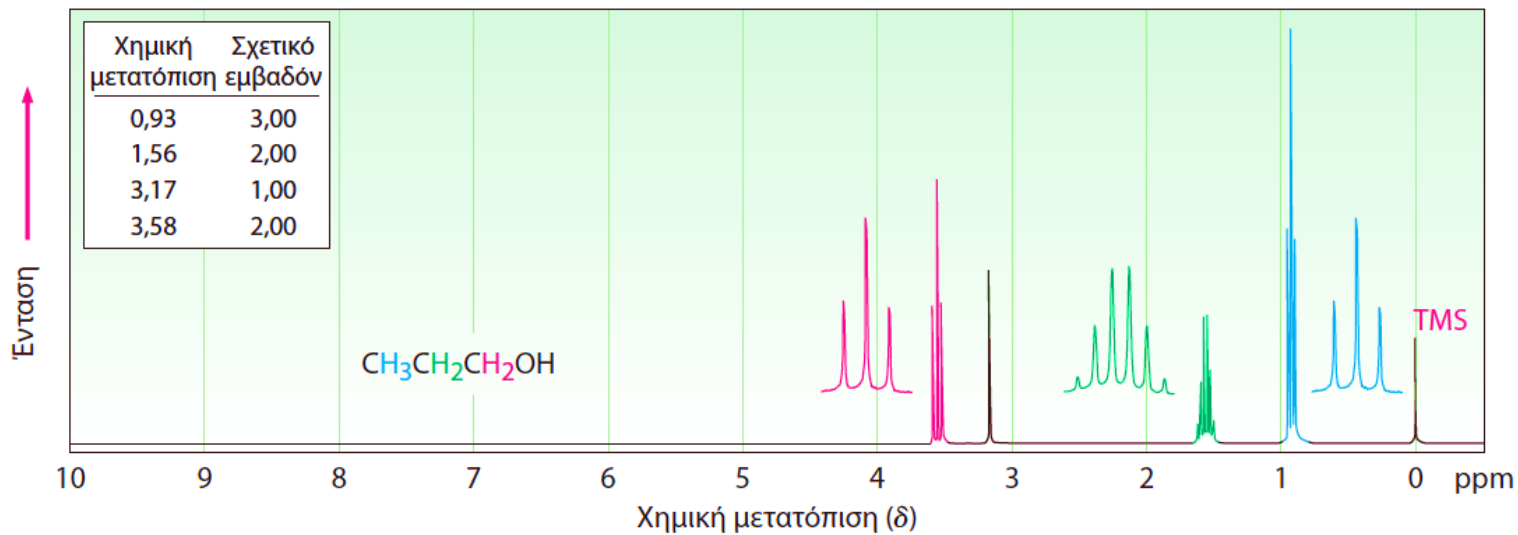
17.11

ΕΙΚΟΝΑ 17-11 Φάσμα IR της κυκλοεξανόλης. Επισημαίνονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις δόνησης τάσης των δεσμών O—H και C—O.



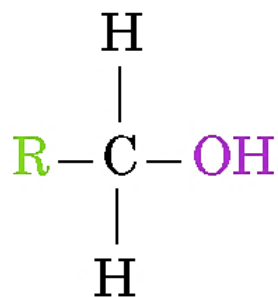
ΕΙΚΟΝΑ 17-12 Φάσμα IR της φαινόλης.

ΕΙΚΟΝΑ 17-13 Το φάσμα ^1H NMR της 1-προπανόλης. Τα πρωτόνια του άνθρακα που φέρει το υδροξύλιο υφίστανται σχάση σε μια τριπλή κορυφή στα 3,58 δ.

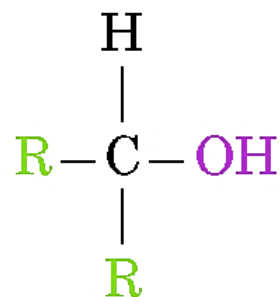


ΚΕΦ.17. ΑΛΚΟΟΛΕΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΕΣ

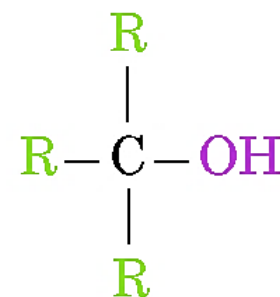
επανάληψη



Πρωτοταγής αλκοόλη (1°)



Δευτεροταγής αλκοόλη (2°)

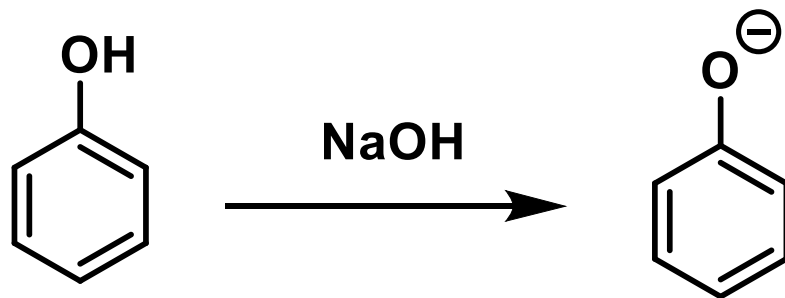


Τριτοταγής αλκοόλη (3°)

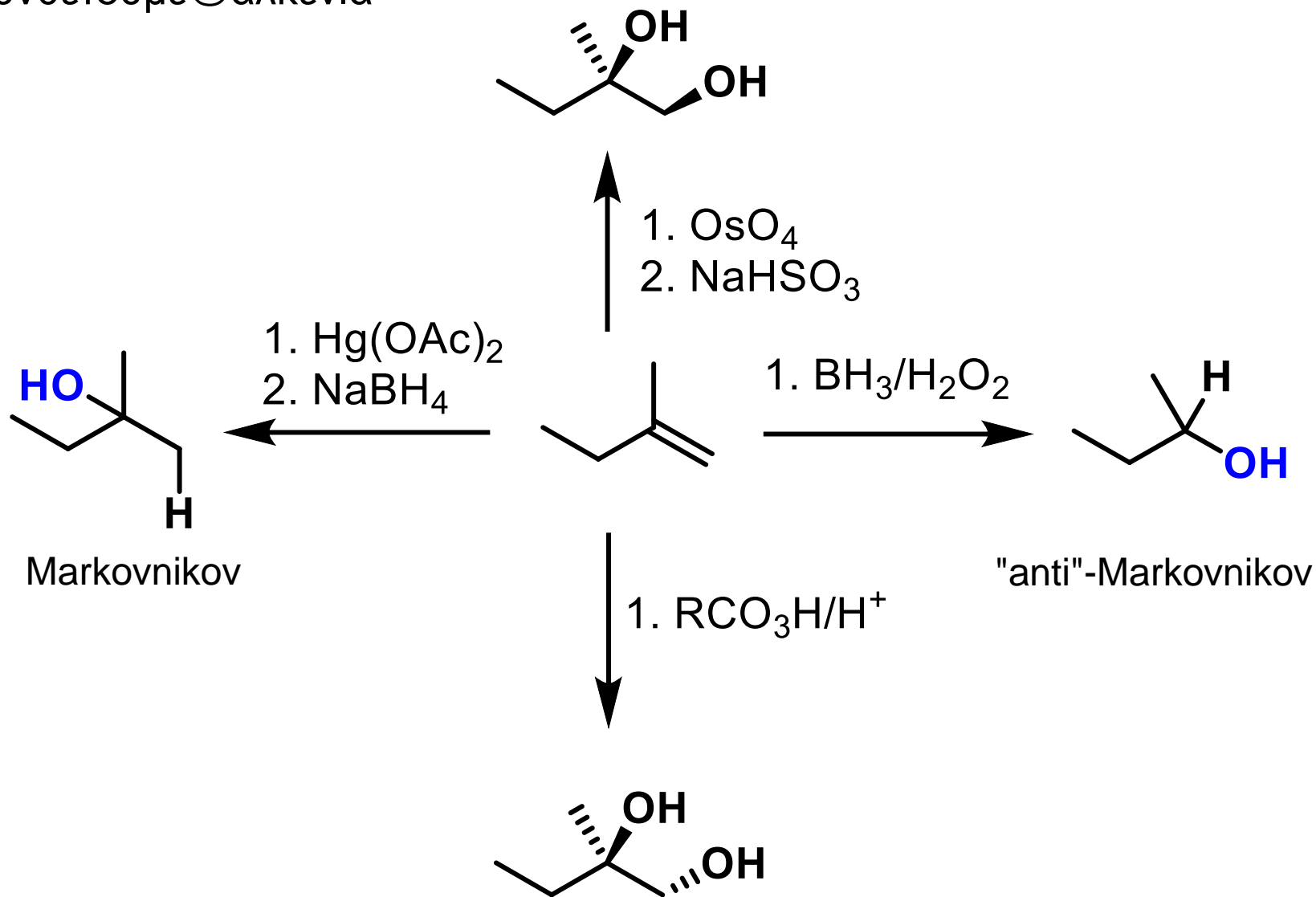
✓ Υποκαταστάτες

- Επαγωγικό/συζυγιακό φαινόμενο
- Επιδιαλύτωση

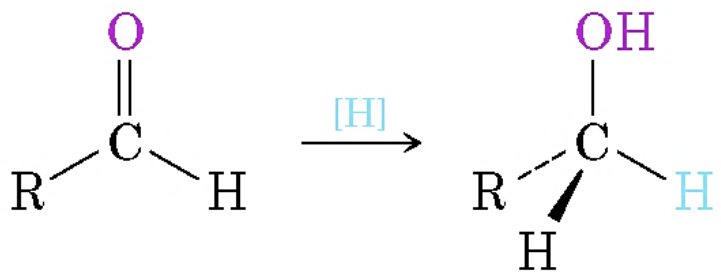
✓ Οι φαινόλες είναι ~ 1.000.000 φορές πιο όξινες από τις αλκοόλες



✓ Πώς συνθέτουμε @αλκένια

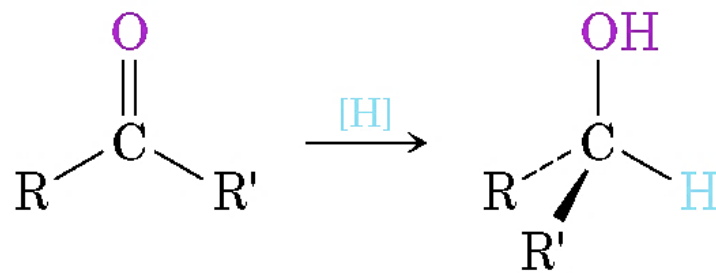


✓ Πώς συνθέτουμε @καρβονυλικές ενώσεις (I)



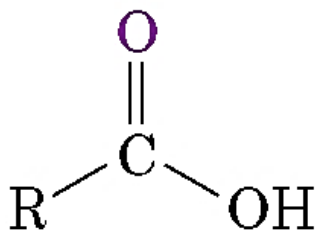
Αλδεΐδη

Πρωτοταγής αλκοόλη

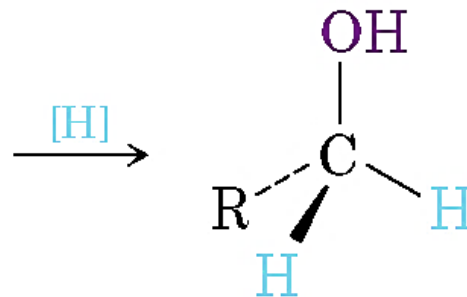
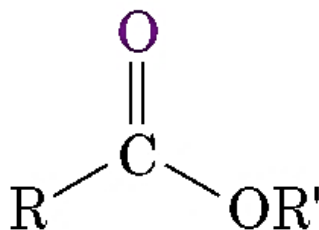


Κετόνη

Δευτεροταγής αλκοόλη



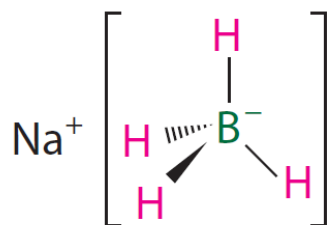
ή



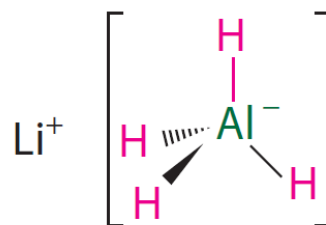
Καρβοξυλικό οξύ

Εστέρας

Πρωτοταγής αλκοόλη

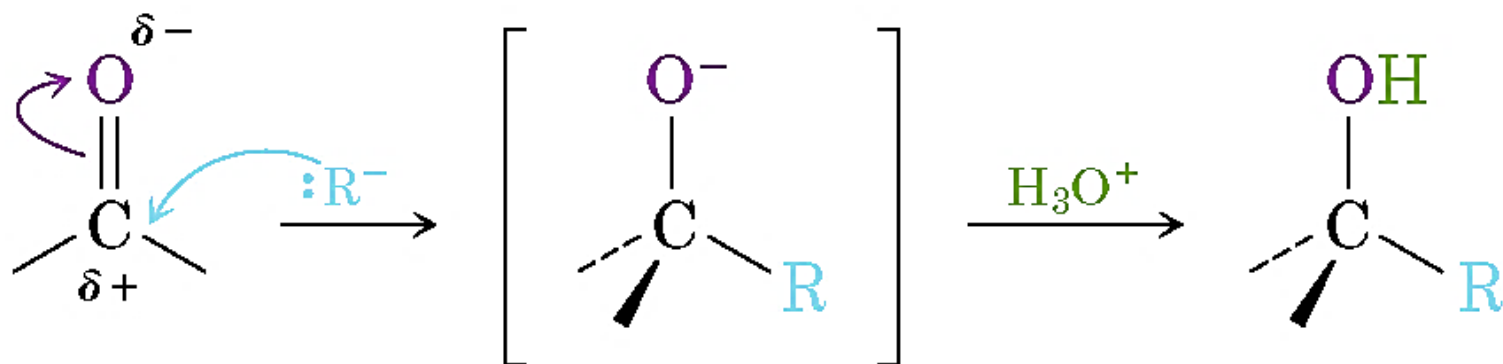
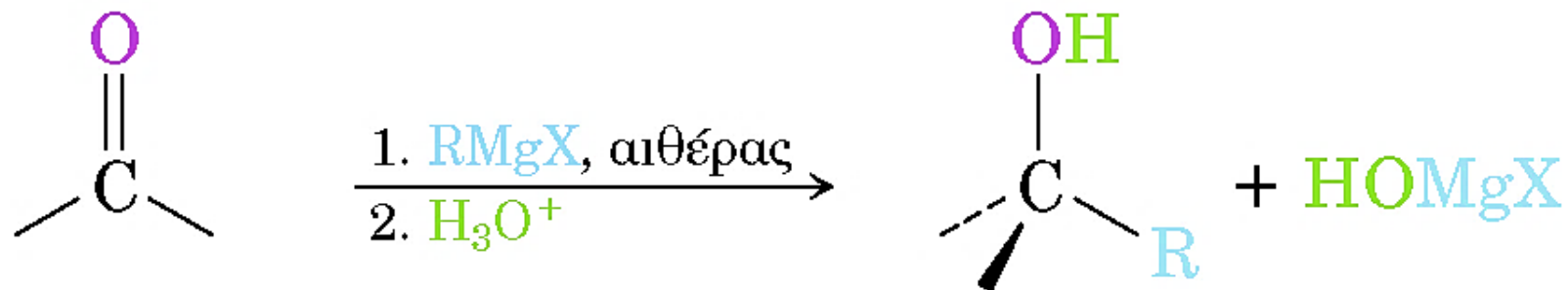


Βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4)



Υδρίδιο του λιθιοαργιλίου (LiAlH_4)

✓ Πώς συνθέτουμε @καρβονυλικές ενώσεις (II)

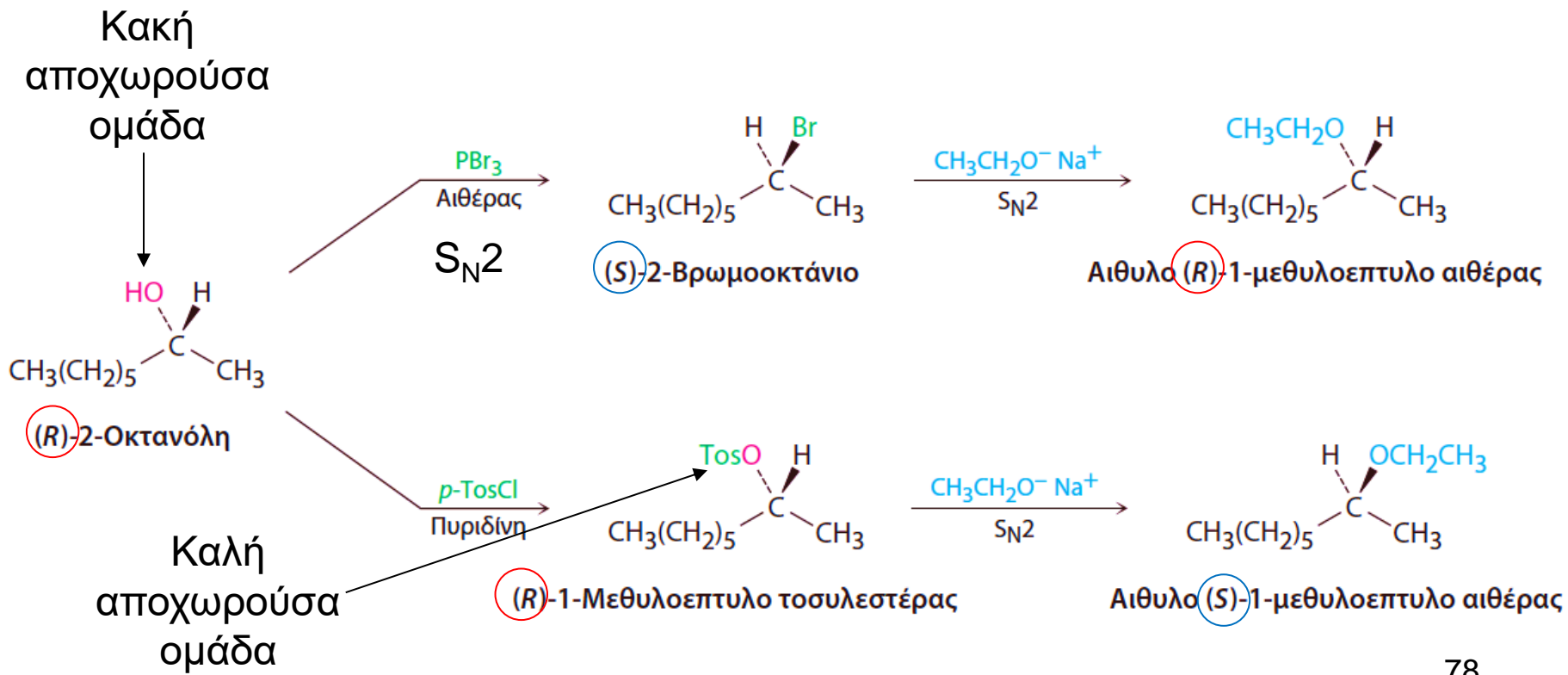
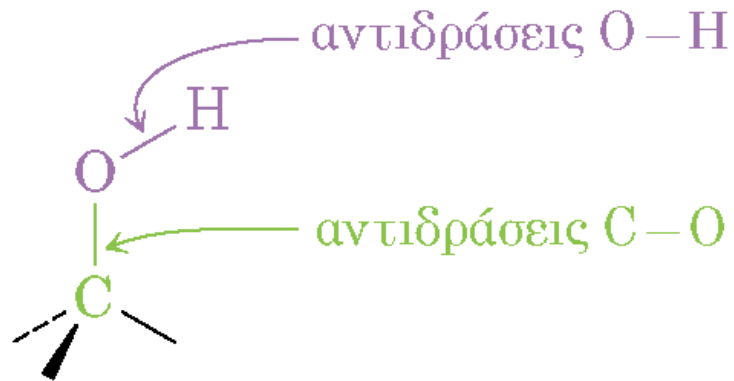


Καρβονυλική
ένωση

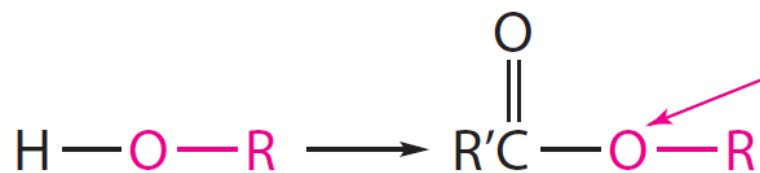
Ιόν
αλκοξειδίου

Αλκοόλη

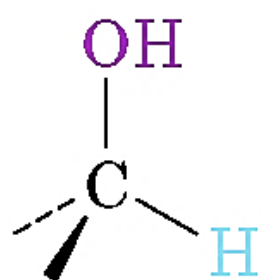
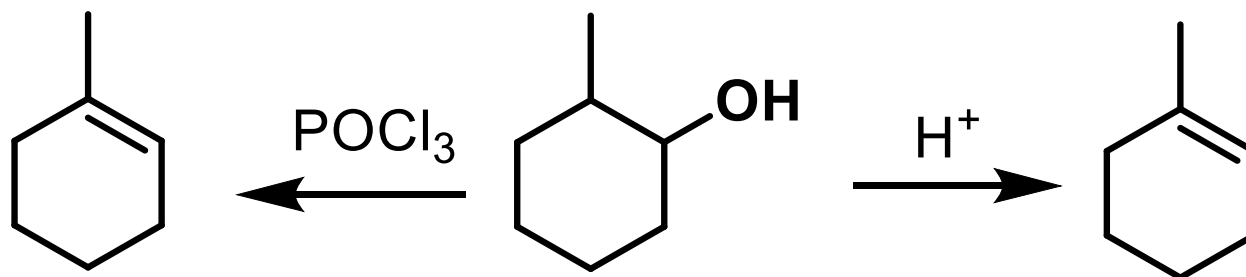
✓ Πώς αντιδρούμε @ αιθέρες



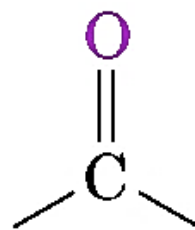
✓ Πώς αντιδρούμε @εστέρες/αλκένια/καρβονυλικές ενώσεις



Αυτό είναι το ίδιο οξυγόνο που ήταν ενωμένο στην ομάδα R της αρχικής αλκοόλης.



Αλκοόλη



Καρβονυλική
ένωση

PCC

CrO_3

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

17-22 Γράψτε τα προϊόντα που θα προκύψουν από την αντίδραση της παρακάτω ένωσης (καφεκόκκινο = Br) με τα εξής αντιδραστήρια:

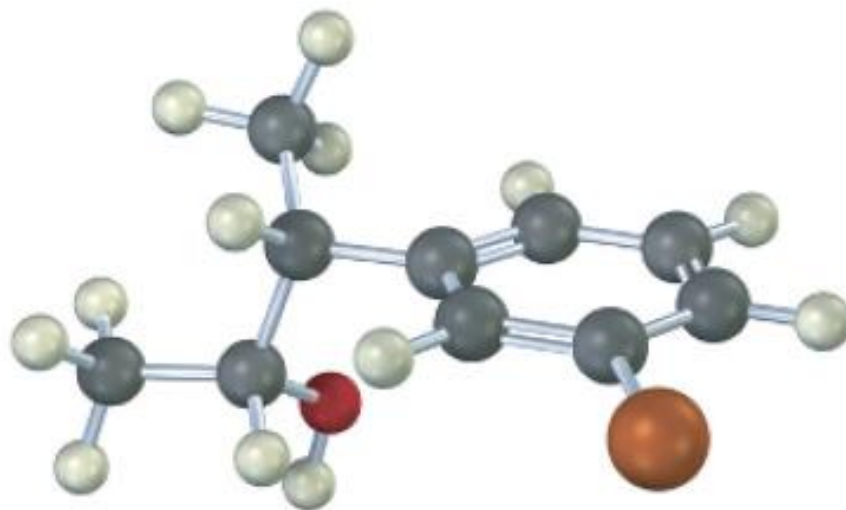
(α) PBr_3

(β) Υδατικό διάλυμα H_2SO_4

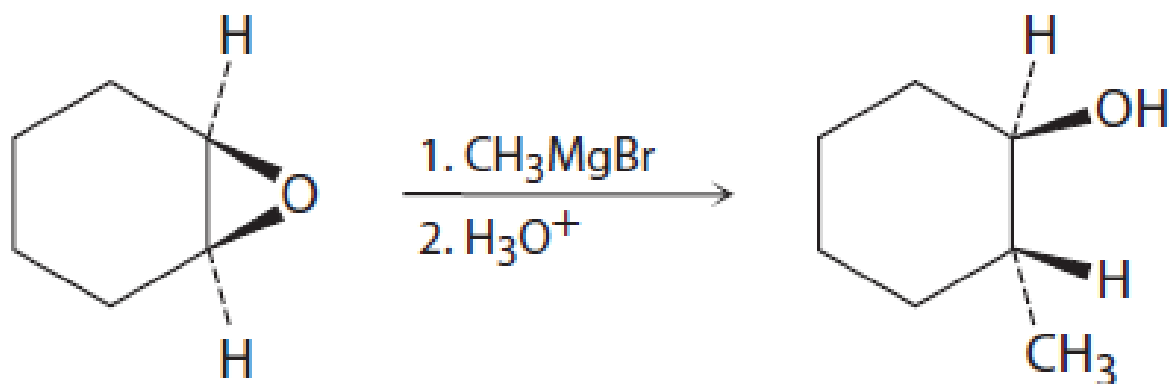
(γ) SOCl_2

(δ) Υπεριωδινάνιο Dess-Martin

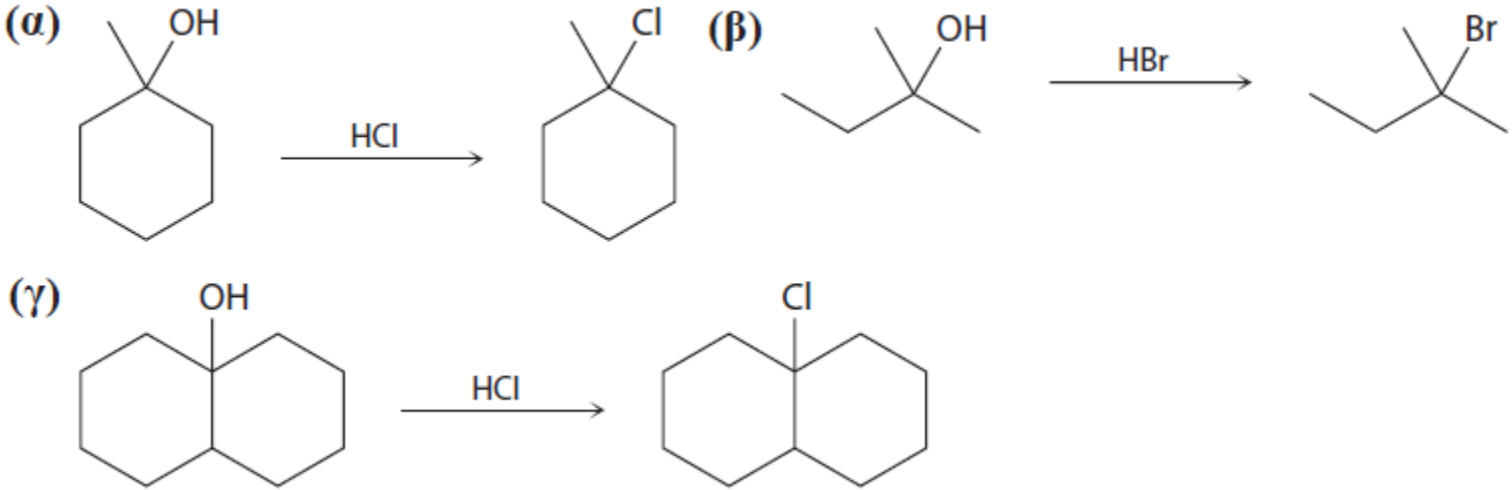
(ε) Br_2 , FeBr_3



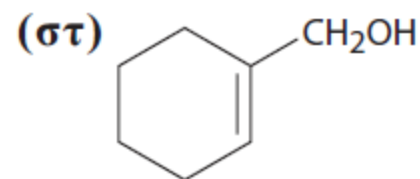
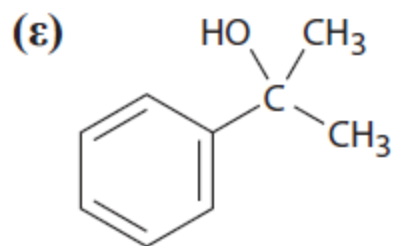
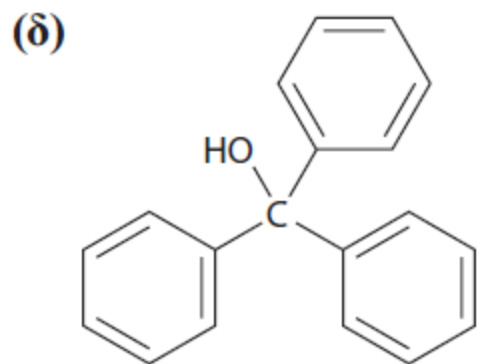
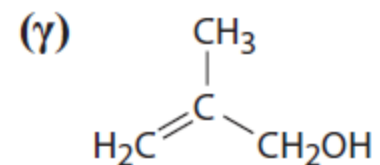
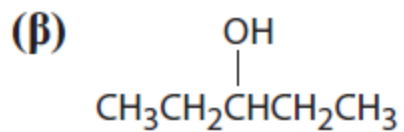
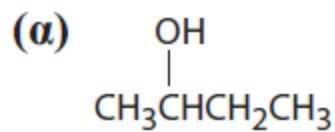
17-27 Τα εποξειδία αντιδρούν με αντιδραστήρια Grignard και σχηματίζονται αλκοόλες. Προτείνετε έναν μηχανισμό.

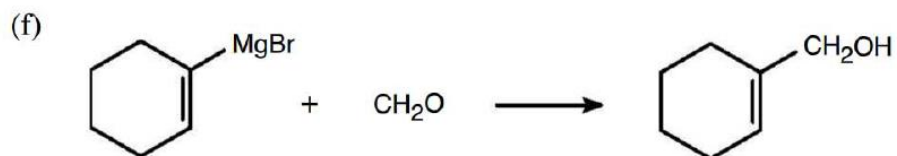
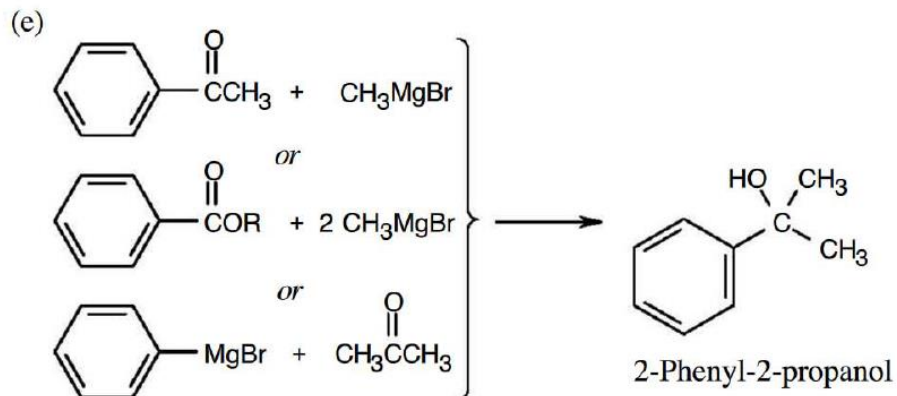
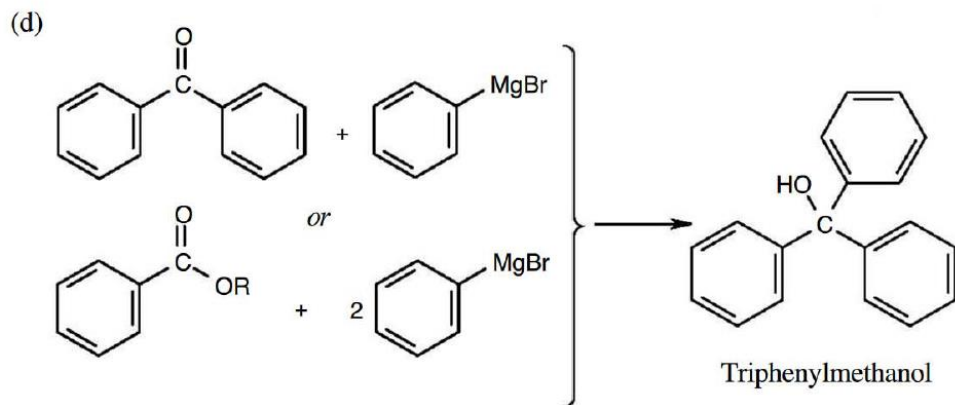
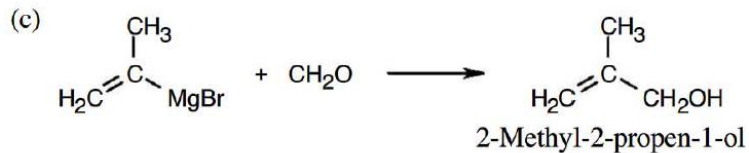
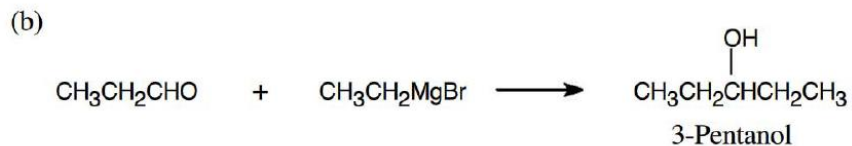
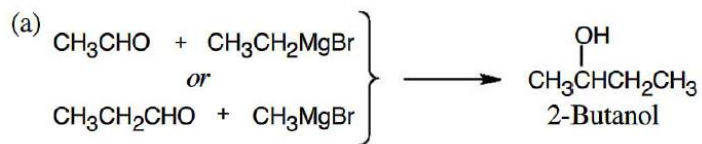


17-30 Η μετατροπή των 3° αλκοολών σε 3° αλκυλαλογονίδια κάτω από όξινες συνθήκες περιλαμβάνει δύο κατιοντικά ενδιάμεσα. Γράψτε τον πλήρη μηχανισμό κάθε αντίδρασης χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη.

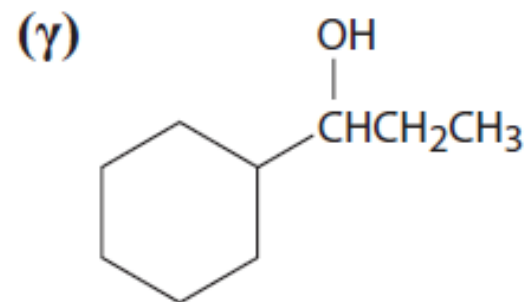
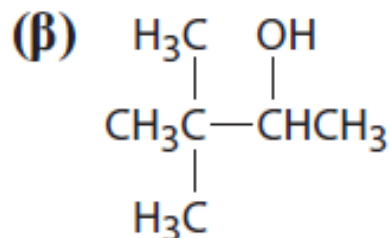
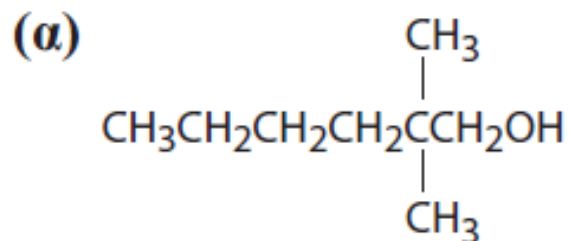


17-42* Από ποια αντιδραστήρια Grignard και ποιες καρβονυλικές ενώσεις θα συνθέσετε τις παρακάτω αλκοόλες;





17-43* Από ποιες καρβονυλικές ενώσεις θα παρασκευαστούν με αναγωγή οι ακόλουθες αλκοόλες; Αναφέρετε όλες τις δυνατότητες



17-47* Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις από τη 2-φαινυλοαιθανόλη; Είναι πιθανό να απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

(α) Στυρένιο ($\text{PhCH}=\text{CH}_2$)

(β) Φαινυλοακεταλδεΐδη (PhCH_2CHO)

(γ) Φαινυλοξικό οξύ ($\text{PhCH}_2\text{CO}_2\text{H}$)

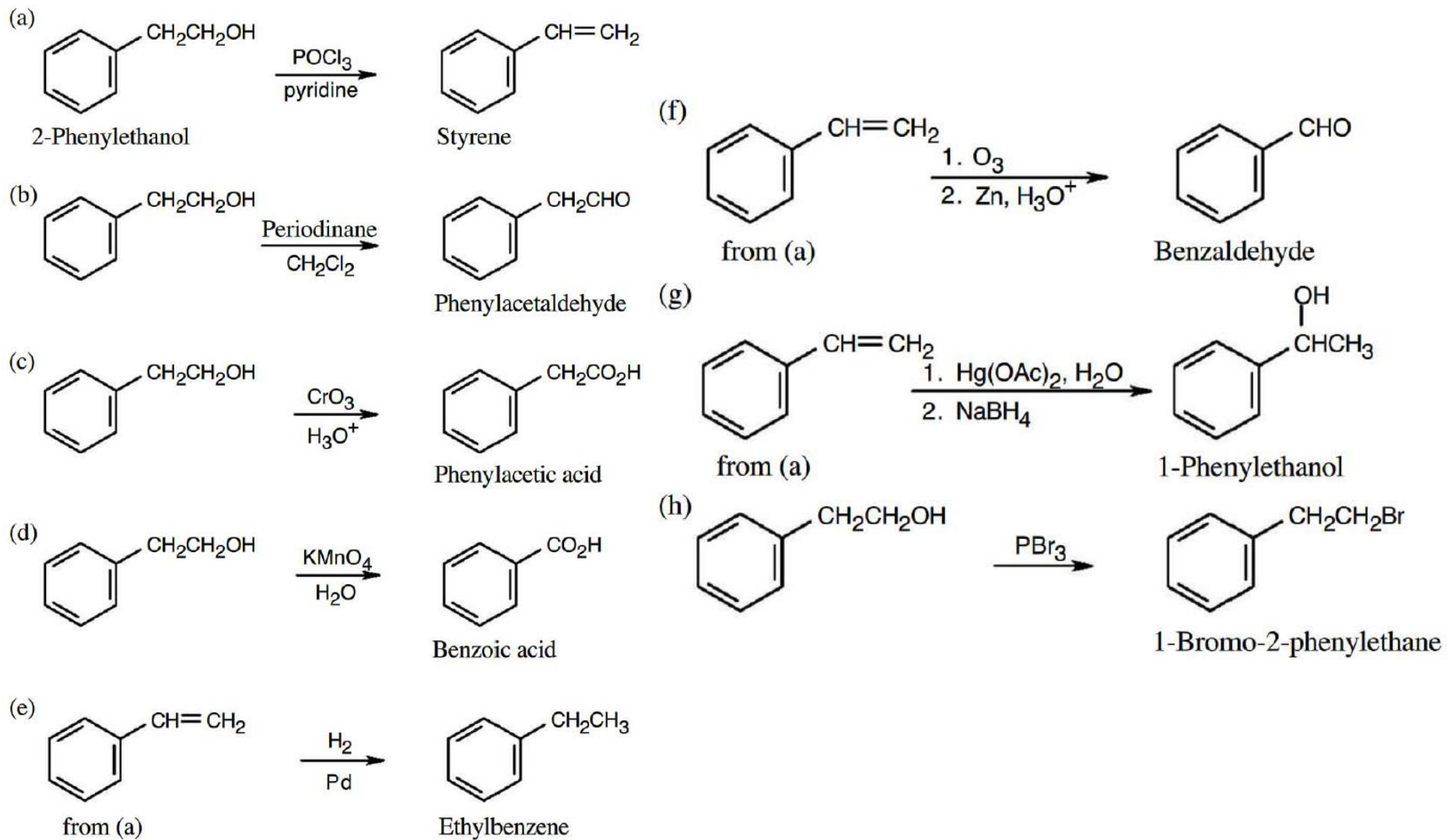
(δ) Βενζοϊκό οξύ

(ε) Αιθυλοβενζόλιο

(στ) Βενζαλδεΐδη

(ζ) 1-Φαινυλοαιθανόλη

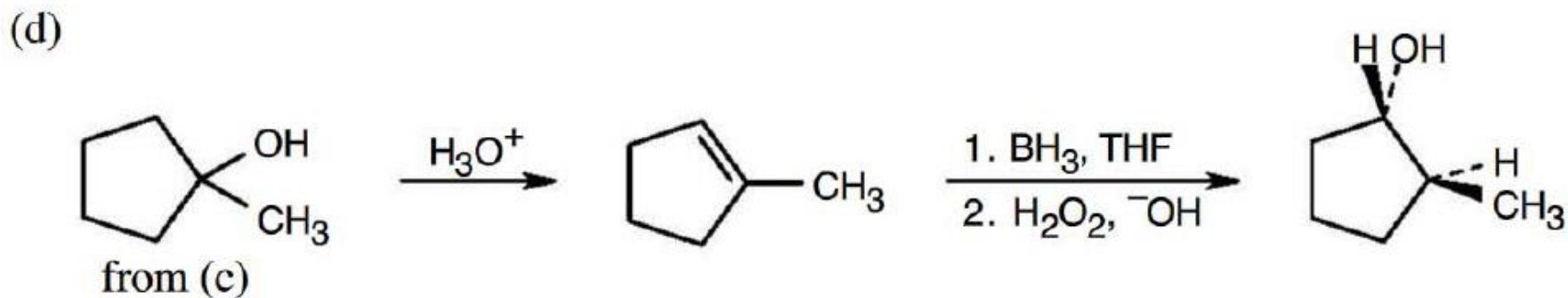
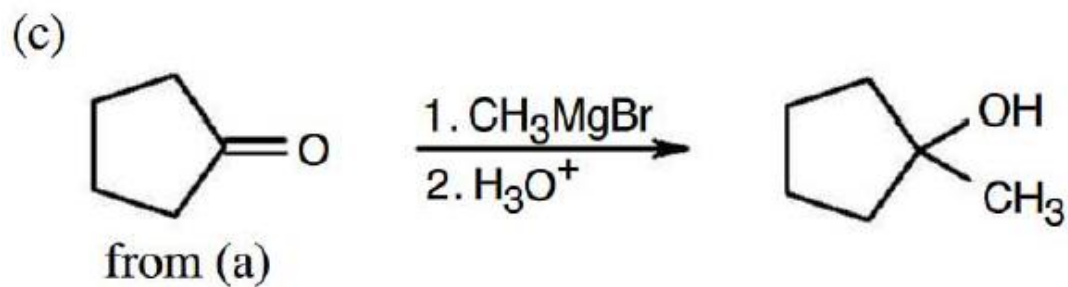
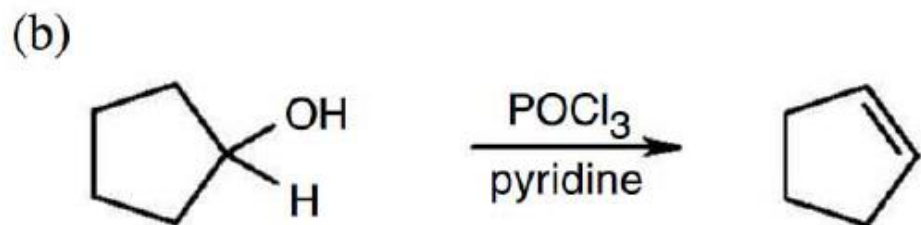
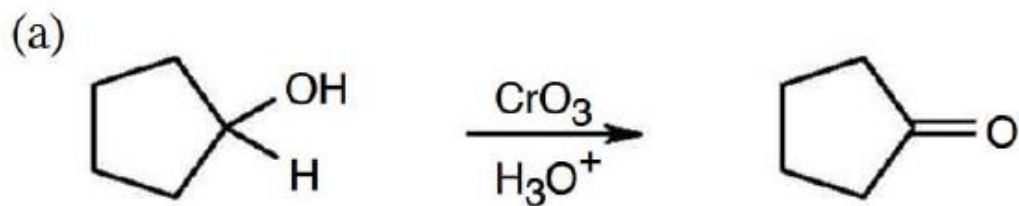
(η) 1-Βρωμο-2-φαινυλοαιθάνιο



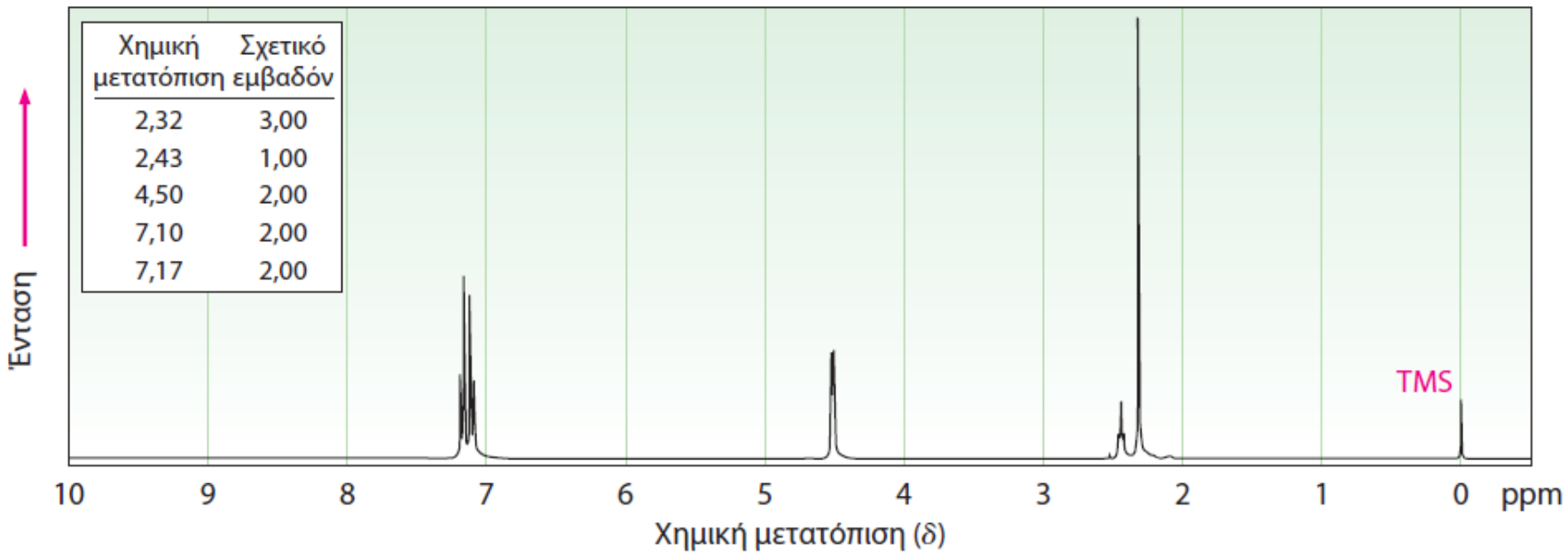
17-49* Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις από την κυκλοπεντανόλη; Είναι πιθανό να απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

(α) Κυκλοπεντανόνη (β) Κυκλοπεντένιο

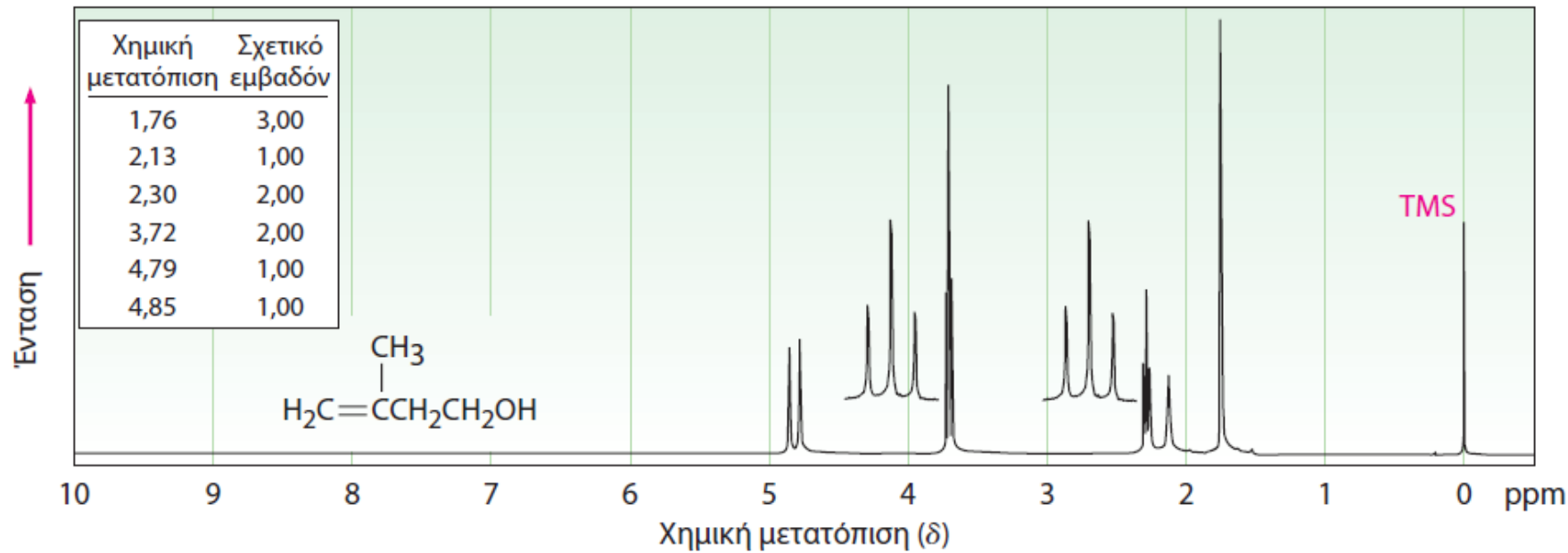
(γ) 1-Μεθυλοκυκλοπεντανόλη (δ) trans-2-Μεθυλοκυκλοπεντανόλη



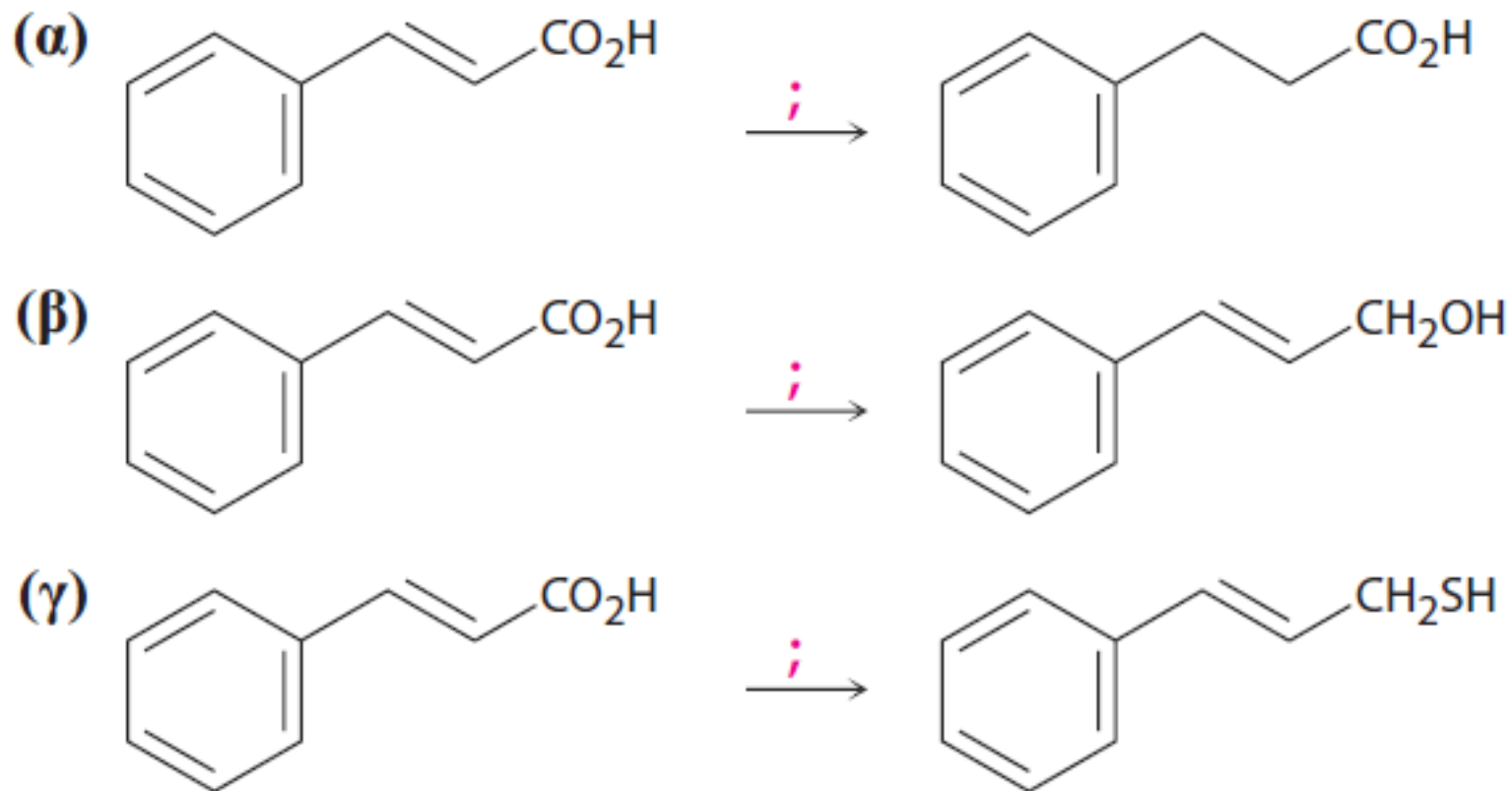
17-51 Το ακόλουθο φάσμα ^1H NMR ανήκει σε μια αλκοόλη με μοριακό τύπο $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$. Προτείνετε μια δομή για την αλκοόλη αυτή



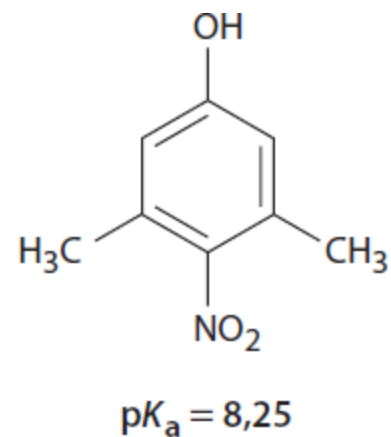
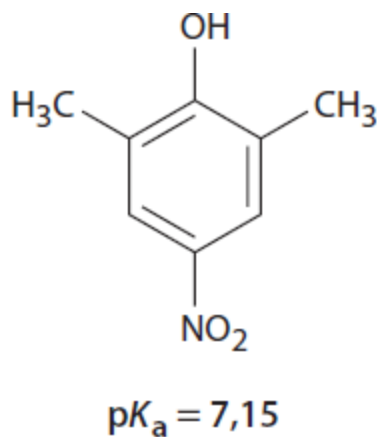
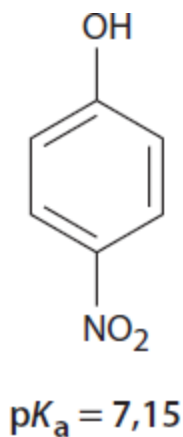
17-43 Το φάσμα ^1H NMR που απεικονίζεται παρακάτω ανήκει στην 3-μεθυλο-3-βουτεν-1-όλη. Προσδιορίστε σε ποια πρωτόνια αντιστοιχούν οι παρατηρούμενες απορροφήσεις και αιτιολογήστε τους τύπους πολλαπλότητας των κορυφών.



17-57 Πώς θα πραγματοποιήσετε τις ακόλουθες μετατροπές;



17-43 Οι τιμές pK_a της 4-νιτροφαινόλης όσο και της 2,6-διμεθυλο-4-νιτροφαινόλης είναι 7,15, ενώ η 3,5-διμεθυλο-4-νιτροφαινόλη έχει τιμή $pK_a = 8,25$. Γιατί η 3,5-διμεθυλο-4-νιτροφαινόλη είναι λιγότερο όξινη;



17-72 Προσδιορίστε τα αντιδραστήρια α-στ στο ακόλουθο συνθετικό σχήμα:

