

8. Alkoholy, fenoly, polyalkoholy a sloučeniny síry

8.1. Úvod

Obecný vzorec alkoholů je **R-OH**. Alkoholy jsou strukturně podobné vodě, ale mají jeden z atomů vodíku nahrazený alifatickou skupinou. Funkční skupina alkoholů se nazývá hydroxylová skupina, -OH. Fenoly mají stejnou funkční skupinu navázanou na aromatický kruh. Thioly mají stejnou strukturu jako alkoholy a fenoly, ale atom kyslíku je nahrazen atomem síry. Všechny tyto skupiny látek se běžně a velké míře vyskytují v přírodě.

$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$\text{R}-\text{O}-\text{H}$	$\text{Ar}-\text{O}-\text{H}$	$\text{R}-\text{S}-\text{H}$	$\text{Ar}-\text{S}-\text{H}$
voda	alkohol	fenol	thiol	thiofenol

8.2. Názvosloví alkoholů a fenolů

8.2.1. Názvosloví alkoholů

Běžná jména alkoholů se odvozují od alifatického zbytku připojeného k hydroxylové skupině, ke kterému se přidá slovo alkohol. Podle systematického názvosloví se však přidává ke jménu mateřského uhlovodíku přípona -ol, která charakterizuje přítomnost hydroxylové skupiny

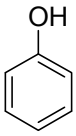
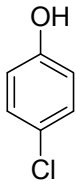
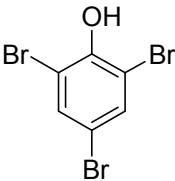
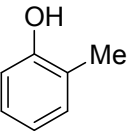
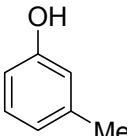
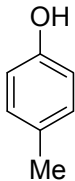
CH_3-OH	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
methanol (methylalkohol)	ethanol (ethylalkohol)	propan-1-ol (propylalkohol)	propan-2-ol (isopropylalkohol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
butanol (butylalkohol)	butan-2-ol (sek-butylalkohol)	2-methylpropan-1-ol (isobutylalkohol)	2-methylpropan-2-ol (terc-butylalkohol)

Alkoholy se rozlišují na primární, sekundární a terciární v závislosti na počtu připojených uhlíkatých funkčních skupin k atomu uhlíku nesoucímu hydroxylovou skupinu. Z této klasifikace se poněkud vymyká methanol, který má na uhlíku pouze atomy vodíku, nicméně se řadí mezi primární alkoholy. Všimněte si zde, že tato klasifikace je stejná jako v klasifikace karbokationtů.

$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$
primární alkohol	sekundární alkohol	terciární alkohol

8.2.2. Názvosloví fenolů

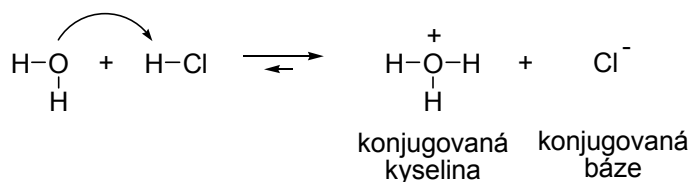
Vzhledem k tomu, že fenoly jako skupina látek byly objeveny poměrně brzo, většina z nich má triviální názvy. Jako typický příklad nám mohou sloužit methylfenoly, které se nazývají kresoly podle názvu uhlénoho nebo dřevěného dehtu, z kterých byly izolovány. Názvy substituovaných fenolů se pak běžně odvozují od názvu mateřské sloučeniny.

					
fenol	4-chlorofenol	2,4,6-tribromofenol	o-kresol	m-kresol	p-kresol

8.3. Acidita a basicita

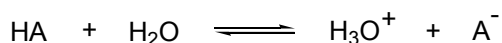
Acido-bazické vlastnosti molekul jsou často odpovědné za jejich fyzikální chování a to platí zejména o alkoholech.

Kyseliny a zásady je možné definovat dvěma způsoby. Brønstedova definice říká, že kyselina je donor (poskytovatel) protonu a zásada je akceptor (přijímatel) protonu. Například, molekula vody přijme proton od molekuly chlorovodíku. Voda zde vystupuje v roli báze a chlorovodík v roli kyseliny. Produkty vzniklé při této reakci se nazývají konjugovaná kyselina a konjugovaná báze.



Síla kyseliny (nebo báze) je kvantitativně určena konstantou kyselosti nebo ionizační konstantou K_a , a je většinou vztažena k vodě jako standardu. Tato konstanta je rovnovážnou konstantou v následující reakci.

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



Čím je kyselina silnější, tím je rovnováha v uvedené rovnici posunutá doprava. Jak se zvyšuje koncentrace H_3O^+ , zvyšuje se i hodnota K_a . Hodnota K_a pro vodu je 1.8×10^{-16} . Aby se nemuselo pracovat se zápornými exponenty, vyjadřují se tyto hodnoty v záporném logaritmu příslušných konstant kyselosti.

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

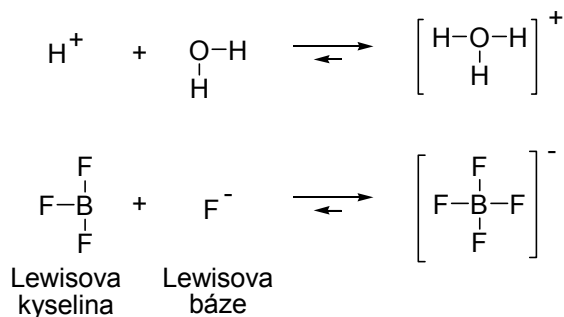
$\text{p}K_a$ vody je pak

$$-\log(1.87 \times 10^{-16}) = -\log 1.87 - \log 10^{-16} = -0.26 + 16 = 15.74$$

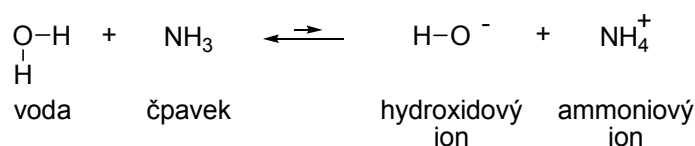
Uvedený matematický vztah mezi K_a a $\text{p}K_a$ znamená, že čím menší K_a a větší $\text{p}K_a$, tím slabší kyselina.

Je dobré si uvědomit, že existuje inverzní vztah mezi silou kyseliny a její konjugované báze. Například, jestli platí, že chlorovodík je silná kyselina díky posunuté rovnováze doprava, pak z toho vyplývá, že její konjugovaná báze, tj. chloridový anion, je slabá zásada, která má malou afinitu pro proton. Obdobně, jestli je voda slabá kyselina, pak musí být hydroxidový anion silná báze.

Další způsob jak vyjádřit kyseliny a zásady byl navržen Lewisem. Lewisova kyselina je látka, která je schopná přijmout elektronový pár a Lewisova zásada (báze) je látka, která je schopná elektronový pár poskytnout. Proton je považován za Lewisovu kyselinu, protože může přijmout elektronový pár od donoru (Lewisovy zásady), aby si zaplnil prázdný $1s$ orbital. Podobně FeCl_3 a AlCl_3 , které se používají jako katalyzátory elektrofilní aromatické substituce nebo Friedel-Craftsové reakce, jsou Lewisovy kyseliny, neboť atom kovu přijme elektronový pár od atomu chloru nebo alkylchloridu, aby si zaplnil elektronovou slupku. Jakákoliv molekula, která má nesdílený elektronový pár může být Lewisova zásada. Vztahy mezi Lewisovou kyselinou a zásadou vyjadřují následující rovnice reakce vody s protonem a reakce fluoridu boritého s fluoridovým anionem.



O tom jestli se daná látka bude chovat jako Lewisova kyselina nebo zásada často rozhoduje reakční partner. V případě reakce vody s chlorovodíkem a protonem, se voda chová jako zásada. Na druhou stranu při reakci se čpavkem se chová jako kyselina.



Příklady

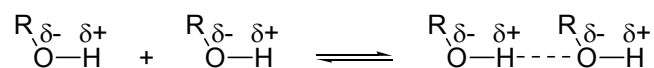
- Jaká bude pK_a ethanolu, jestliže je K_a rovno 1.0×10^{-16} ?
- Hodnoty pK_a kyanovodíku a kyseliny octové jsou 9.2 a 4.7. Která kyselina bude silnější?
- Které z následujících látek a čistic jsou Lewisovy kyseliny a které zásady?
 a) H^- b) $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ c) Mg^{2+}
 d) CH_3OCH_3 e) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ f) $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{O}$
- Čpavek je slabá báze jak byste charakterizovali amoniový iont NH_4^+ ?
- Napište rovnici, ve které se čpavek bude chovat jako slabá Brønstedova kyselina.

8.4. Vlastnosti alkoholů a fenolů

8.4.1. Vodíková vazba

Typickou vlastností alkoholů je, že mají teplotu varu mnohem vyšší než ethery, které mají stejné molekulové složení. Příčina tohoto rozdílu je, že molekuly alkoholu mohou jedna s druhou tvořit vodíkové vazby. Vazba O-H je silně polarizovaná díky značné elektronegativitě kyslíkového atomu. Elektronová hustota se tak koncentruje na atomu kyslíku a díky tomu dojde na něm ke vzniku částečného (parciálního) záporného náboje. Na druhou stranu, odčerpání elektronů z okolí atomu vodíku vede ke vzniku částečného kladného náboje. Vzhledem ke své malé velikosti a kladnému náboji, tak může vodíkový atom fungovat jako prostředník mezi dvěma

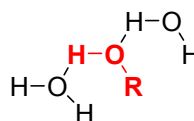
elektronegativními a částečně záporně nabitými atomy kyslíku. Tím dochází ke spojení dvou a více molekul alkoholů vodíkovými vazbami.



Tabulka 7.1. Rozpustnost alkoholů ve vodě

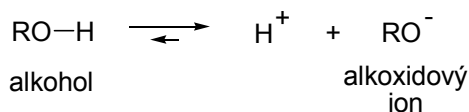
Název	Vzorec	t.v. °C	Rozpustnost (g/100g H ₂ O)
methanol	CH ₃ OH	65	neomezeně
ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	78.5	neomezeně
1-propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97	neomezeně
1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	117.7	7.9
1-pentanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	137.9	2.7
1-hexanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	155.8	0.59

Vodíková vazba je mnohem slabší než obyčejná kovalentní vazba, nicméně její síla je dost velká a má hodnotu kolem 21-42 kJ/mol. Nestací proto pouze dodat energii k tomu, aby se mohla vypařit každá molekula, ale i k tomu aby došlo k přerušení všech vodíkových vazeb. Díky tomu mají alkoholy poměrně vysokou teplotu varu. Nižší alkoholy, stejně jako voda, vytváří vodíkové vazby a mohou snadno nahradit molekuly vody v soustavě vodíkových vazeb. To také vysvětluje neomezenou mísitelnost nižších alkoholů s vodou. Samozřejmě, čím delší bude uhlikatý zbytek, tím víc se vlastnosti alkoholu budou podobat příslušným uhlovodíkům a jejich mísitelnost se bude snižovat. V tomto ohledu i narůstající prostorová objemnost substituentu R povede ke snížení tvorby vodíkových vazeb vlivem sterických efektů.



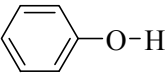
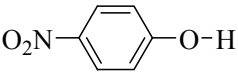
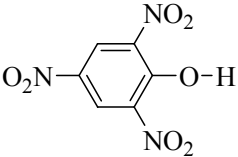
8.4.2. Acidita alkoholů a fenolů

Alkoholy a fenoly jsou stejně jako voda slabé kyseliny, protože obsahují hydroxylovou skupinu, která může fungovat jako donor protonu a disociují podobně jako voda. Konjugovaná báze alkoholu se nazývá alkoxidový ion (methoxid z methanolu, ethoxid z ethanolu, atd.).

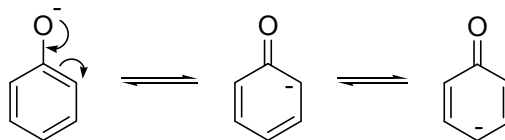


V tabulce je uvedeno několik alkoholů a fenolů s jejich pK_a hodnotami. Některé z nich stojí za větší pozornost. Tak methanol a ethanol mají přibližně stejnou aciditu jako voda, ale vyšší alkoholy jako *terc*-butylalkohol jsou mnohem slabší kyseliny. Na druhou stranu je fenol milionkrát silnější kyselina než ethanol. Pro zodpovězení otázky čím je toto způsobeno se musíme podívat na strukturu příslušných hydroxysloučenin.

Tabulka 7.2. Disociační konstanty některých alkoholů

Název	Vzorec	pK_a
voda	HO-H	15.7
methanol	CH ₃ O-H	15.5
ethanol	CH ₃ CH ₂ O-H	15.9
<i>tert</i> -butylalkohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	18
2,2,2-trifluorethanol	CF ₃ CH ₂ O-H	12.4
fenol		10.0
<i>p</i> -nitrofenol		7.2
2,4,6-trinitrofenol		0.25

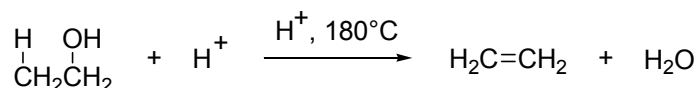
Hlavní důvod větší kyselosti fenolů oproti alkoholům je v tom, že fenoxidový ion je stabilizován rezonancí. Jestliže je negativní náboj v alkoxidovém iontu koncentrován na atomu kyslíku, tak v případě fenoxidového iontu může být delokalizován rezonancí v polohách *ortho* a *para* benzenového kruhu. Vzhledem k tomu, že fenoxidové ionty jsou tímto způsobem stabilizovány, je rovnováha reakce jejich vzniku z fenolů mnohem příznivější než rovnováha reakce vzniku alkoxidových iontů z alkoholů. Díky tomu jsou fenoly mnohem kyslejší než alkoholy.



V tabulce je rovněž vidět, že 2,2,2-trifluorethanol je 3000krát kyslejší než ethanol. V tomto případě je kyselost způsobena přítomností velmi elektronegativního atomu fluoru, který silně polarizuje vazbu C-F tak, že se na atomu uhlíku vytvoří parciální kladný náboj. Tento parciální náboj pak částečně neutralizuje, tedy stabilizuje, negativní náboj na sousedním atomu kyslíku. Vlastně přitahuje elektrony od atomu kyslíku na atom uhlíku, přičemž se na atomu kyslíku snižuje elektronová hustota. Tím dochází ke rozptýlení náboje na větší plochu.

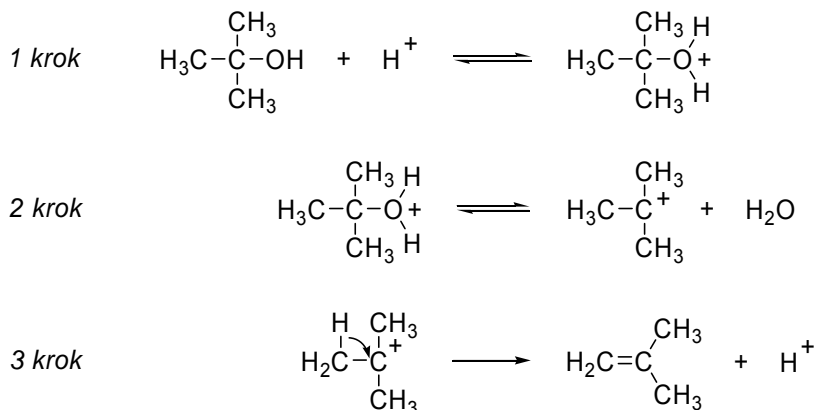


Tento obecný jev se vyskytuje všude, kde jsou spojeny atomy z různou elektronegativitou a nazývá se indukční efekt. Všechny skupiny přitahující elektrony (elektronakceptorové skupiny) stabilizují podobným způsobem konjugovanou bázi a proto zvyšují kyselost mateřského alkoholu. Jako další příklad může sloužit *p*-nitrofenol, který je 1000krát kyslejší než fenol. V tomto případě nitro-skupina funguje dvěma způsoby. Zprvu, dusíkový atom nese parciální kladný náboj a proto je elektrony přitahující (elektroakceptorová) skupina. Indukční efekt tak zvyšuje kyselost *p*-nitrofenolu. Zadruhé, negativní náboj na atomu kyslíku hydroxyskupiny může být delokalizován rezonancí nejenom v *ortho* a *para* polohách samotného fenoxidového iontu, ale také na kyslíkových atomech nitro-skupiny. Zcela podle očekávání, zavedení dalších nitroskupin nadále zvyšuje kyselost. Například kyselina pikrová je 10 000 000krát kyslejší než fenol a vlastně chová se jako silná kyselina.

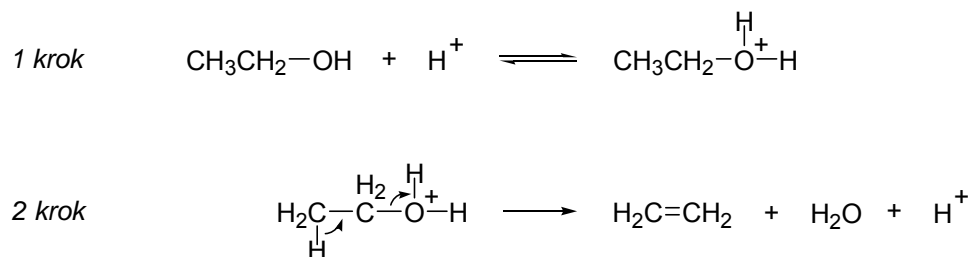


Tento typ reakce používaný na přípravu alkenů je opakem hydratace alkenů. Jedná se o eliminační reakci, která může probíhat buď E1 nebo E2 mechanismem v závislosti na typu alkoholu.

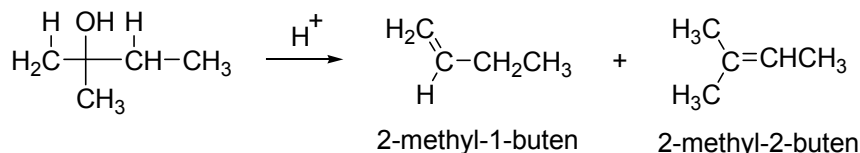
Terciární alkoholy se dehydratují E1 mechanismem. Typickým příkladem je dehydratace *tert*-butylalkoholu. Mechanismus této reakce se skládá ze tří kroků. V prvním kroku dochází k reversibilní protonaci atomu kyslíku hydroxylové skupiny. V druhém kroku dochází k snadnému odštěpení molekuly vody, protože vznikne terciární karbokation. Ve třetím kroku dochází k tvorbě alkenu odštěpením protonu ze sousedního atomu uhlíku.



V případě primárních alkoholů dochází ke kombinaci druhého a třetího kroku v jeden krok a tím se obejde vznik relativně nestálého primárního karbokationtu. V E2 mechanismu je tak odštěpení molekuly vody a protonu ze sousedního atomu uhlíku součinný krok.



Je důležité si zapamatovat, že dehydratace alkoholů začínají protonací hydroxylové skupiny (tj. že se alkoholy chovají jako báze), a že snadnost dehydratace klesá v pořadí terciární > sekundární > primární (tj. rychlost je závislá na stabilitě vznikajícího karbokationtu). Někdy mohou při dehydrataci vzniknout dva nebo i více alkenů, protože k odštěpení protonu v posledním kroku může dojít na jakémkoliv sousedním atomu uhlíku nesoucím atomy vodíku. Například, dehydratací 2-methyl-2-butanolu vznikne směs 2-methyl-1-butenu a 2-methyl-2-butenu. V těchto případech pak často a ve větším množství vzniká ten alken, který má víc substituovanou dvojnou vazbu (Zajcevovo pravidlo).¹



¹ Alexandr Michailovič Zajcev (22. července 1841 – 1. září 1910), ruský chemik.

Příklady

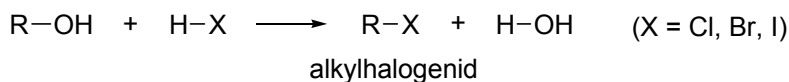
1. Napište všechny možné struktury dehydratace:

a) 3-methyl-3-hexanolu

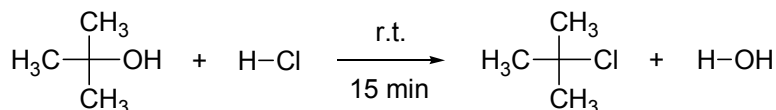
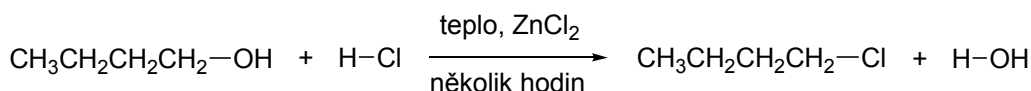
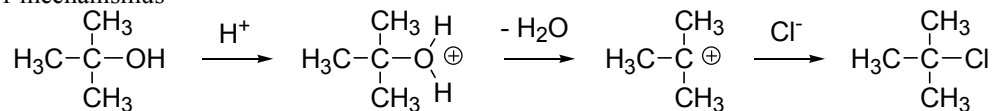
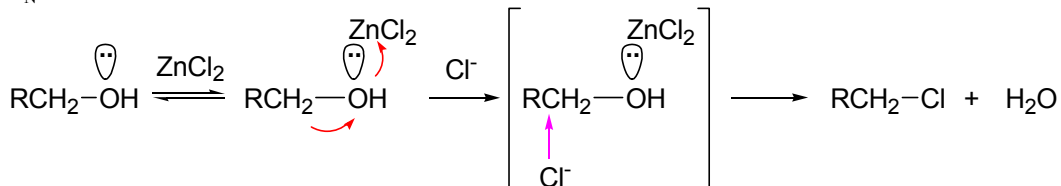
b) 1-methyl-1-cyklohexanolu

8.6. Reakce alkoholů s**8.6.1. Reakce alkoholů s halogenovodíky**

Alkoholy reagují s halogenovodíky (HCl, HBr a HI) za vzniku alkylhalogenidů. Tato reakce je obecný postup pro přípravu alkylhalogenidů. Reakční rychlost a mechanismus závisí na struktuře výchozího alkoholu a může probíhat buď S_N1 nebo S_N2 mechanismem.



Terciární alkoholy reagují nejrychleji. Tak například *tert*-butylalkohol reaguje s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou již při laboratorní teplotě za vzniku *tert*-butylchloridu. Reakce probíhá S_N1 mechanismem. Na druhou stranu, primární alkohol, butan-1-ol, se musí zahřívat se směsí kyseliny chlorovodíkové a chloridu zinečnatého (Lewisovské kyseliny) po dobu několika hodin, aby vůbec došlo k tvorbě butylchloridu. Reakce probíhá S_N2 mechanismem. Samozřejmě, různé reakční podmínky pak odpovídají i různým reakčním mechanismům pro primární a terciární alkoholy.

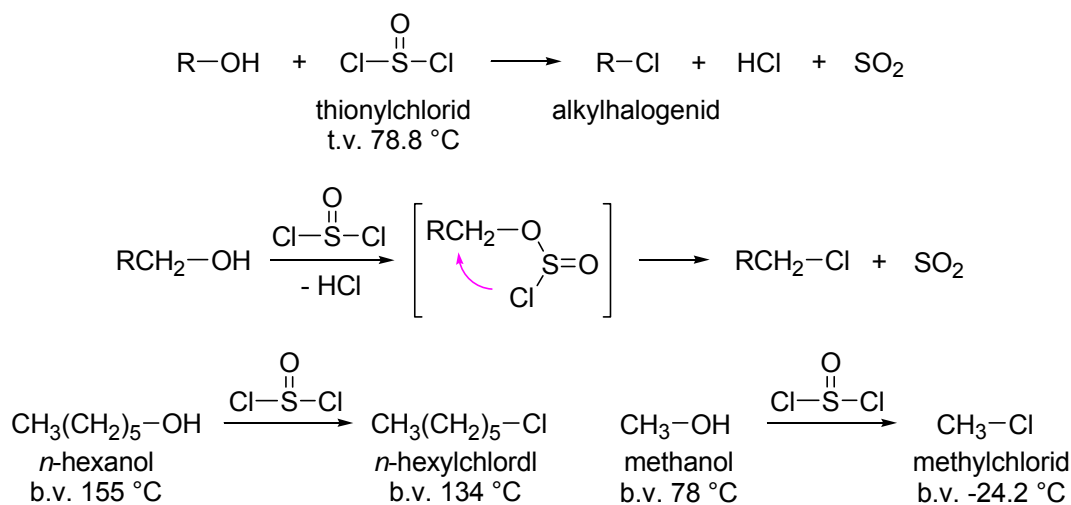
 S_N1 mechanismus S_N2 mechanismus**Příklady**

1. Napište reakční mechanismy přípravy *n*-butylbromidu a *t*-butylbromidu. Vysvětlete proč v jakém případě bude nutné použít bromidu zinečnatého jako katalyzátoru

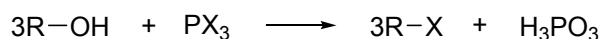
2. Vysvětlete proč *t*-butylalkohol reaguje stejně rychle HCl, HBr a HI.

8.6.2. Další metody přípravy alkylhalogenidů

Alkylhalogenidy jsou důležitá činidla v organické syntéze a pro jejich přípravu byla vyvinuta celá řada různých metod. Jedna z metod přípravy alkylchloridů je reakce alkoholů s thionylchloridem. Výhodou této metody je, že dva z produktů této reakce, chlorovodík a oxid siřičitý, jsou plyny a unikají z reakční směsi, ve které pak zůstává pouze alkylchlorid. Stejným způsobem je možné použít i thionylbromid pro přípravu alkylbromidů.



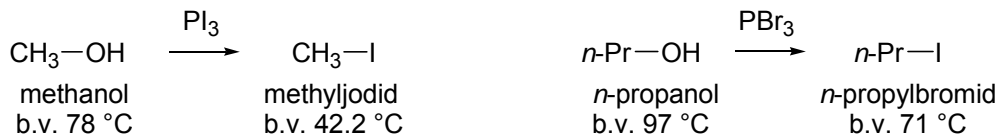
Na druhou stranu tuto metodu nelze použít pro přípravu alkylchloridů s nízkým bodem varu, protože by z reakční směsi unikaly spolu s vedlejšími produkty. V tomto případě se pak s výhodou používají halogenidy fosforu, protože vzniklá kyselina fosforitá má poměrně vysoký bod varu.



PCl₃: t.v. 75.5 °C

PBr₃: t.v. 172 °C

PI₃: nestálý, připravuje se v reakční směsi z P a I₂



o

Příklady

1. Navrhněte přípravu následujících alkylhalogenidů z příslušných alkoholů.

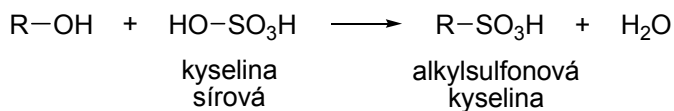
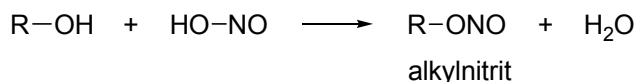
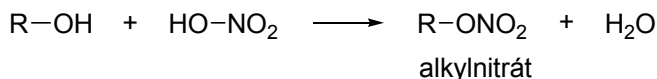
a) CH₃(CH₂)₆CH₂Cl

b) (CH₃)₂CHBr

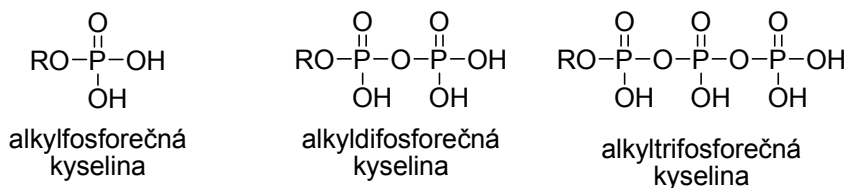
8.6.3. Estery s anorganickými kyselinami

Estery jsou látky v nichž je proton kyseliny nahrazen organickou nebo anorganickou skupinou. Nejběžnější anorganické estery jsou nitráty, sulfáty a fosfáty.

Alkyl-nitráty se připravují reakcí alkoholů s kyselinou dusičnou za studena. Alkyl-nitráty jsou explozivní látky a musí se s nimi manipulovat opatrně. Typickými představiteli jsou trinitrát glycerolu (tzv. nitroglycerin) a nitrocelulóza. Obdobným způsobem reakcí alkoholů s kyselinou dusitou se připravují alkyl-nitrity. Obě třídy těchto sloučenin se používají v medicíně při léčení srdečních nemocí. Reakcí kyseliny sírové s alkoholy za studena vznikají alkylhydrogensulfáty, které se používají hlavně při přípravě syntetických detergentů.



Za obdobných podmínek se reakcí s kyselinou fosforečnou nebo jejími deriváty připravují také fosfáty. Alkylfosfáty, difosfáty a trifosfáty jsou důležitými reaktanty v biochemických procesech.

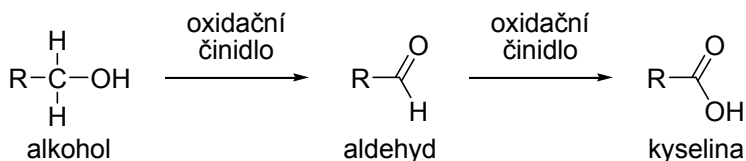


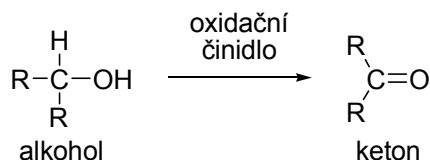
Příklady

1. Napište rovnici přípravy isopentyl-nitritu $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}$.

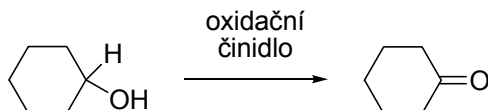
8.6.4. Oxidace alkoholů na aldehydy a ketony

Alkoholy, které mají alespoň jeden atom vodíku na atomu uhlíku nesoucím hydroxylovou skupinu mohou být oxidovány na karbonylové sloučeniny. Primární alkoholy jsou oxidovány na aldehydy, které mohou být dále oxidovány na karboxylové kyseliny. Sekundární alkoholy mohou být oxidovány na ketony. Terciární alkoholy oxidaci nepodléhají, protože nemají na atomu uhlíku nesoucí hydroxyskupinu vodíkový atom.



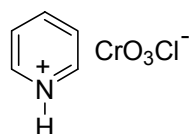


Běžným laboratorním oxidačním činidlem je kyselina chromová H_2CrO_4 (připravuje se reakcí dvojchromanu draselného se silnou kyselinou) a oxid chromový CrO_3 . V obou případech se jedná sloučeniny šestimocného chromu. Typickým příkladem je oxidace sekundárního alkoholu cyklohexanolu na cyklohexanon.

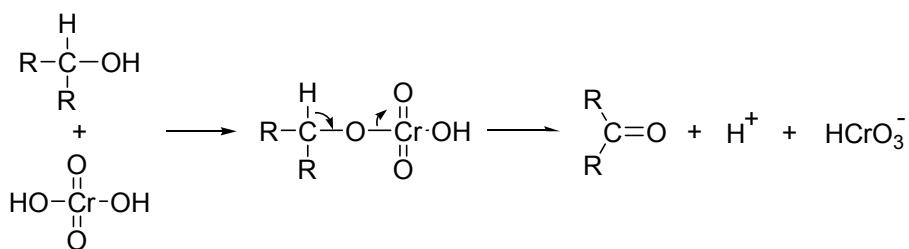


Oxidace primárních alkoholů může být zastavena v prvním stupni, tj. na aldehydu použijí-li se mírná oxidační činidla. Takovým činidlem je například PPC (pyridinium chlorochromát), jedná se opět sloučeninu šestimocného chromu, která selektivně oxiduje primární alkoholy na aldehydy.

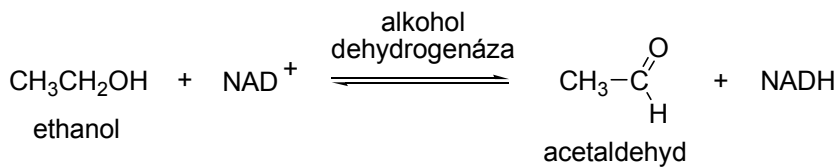
Pyridinium chlorochromát (PCC)



Mechanismus oxidace je složitý proces, ale je známo, že probíhá přes tvorbu anorganických esterů alkoholů s kyselinou chromovou. Karbonylové sloučeniny vznikají eliminací anorganické části esteru doprovázenou ztrátou protonu.



Podobné oxidace probíhají i v živých organismech a jsou prováděny enzymy spolu s koenzymem nikotinamidadeninukleotidem (NAD^+). K těmto oxidacím dochází v játrech. Tato reakce je například klíčovým krokem při odbourávání alkoholu. Vzniklý acetaldehyd je pak dále oxidován na acetátový ion a konečně na CO_2 a vodu.



Příklady

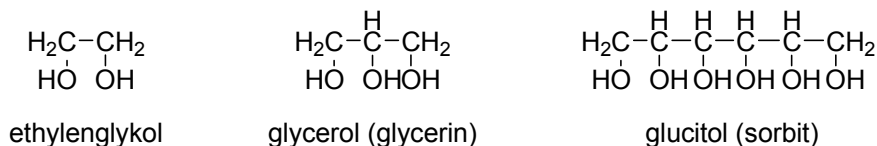
1. Napište rovnice pro oxidaci následujících sloučenin:

a) 3-pentanol

b) 1-pentanol

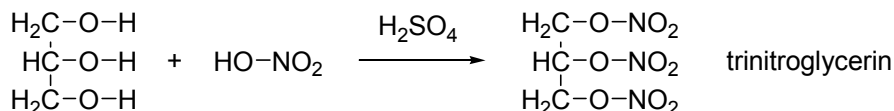
8.7. Vícesytné alkoholy

Sloučeniny s dvěma hydroxylovými skupinami na sousedních atomech uhlíku se nazývají glykoly. Jejich typickým představitelem je ethylenglykol. Samozřejmě jsou známy i alkoholy s více než dvěma -OH skupinami, jako například glycerol (tři hydroxylové skupiny) nebo sorbit (šest hydroxy skupin), které jsou důležité průmyslové sloučeniny.



Ethylenglykol se neomezeně mísí s vodou a vzhledem intenzivní účasti hydroxylových skupin na vodíkových vazbách má, vzhledem ke své molekulové váze, i vysoký bod varu. Ethylenglykol se používá jako přísada do nemrznoucích směsí a kapalin, pro výrobu umělých vláken (polyestery - Dacron),

Glycerol je vysokovroucí, viskózní, s vodou mísitelná kapalina s charakteristickou sladkou chutí. Pro svoje vlastnosti se používá nejen v potravinářském průmyslu, ale také pro přípravu jemných mýdel, holicích pěn, léků proti nachlazení. Rovněž se používá na změkčování tabáku. Velmi slavný je jeho ester s kyselinou dusičnou, nitroglycerin, který vyvolal revoluci v přípravě travin. Připravuje se nitrací glycerolu směsí kyseliny dusičné a sírové. Nitroglycerin má použití i ve zdravotnictví, kde jeho užíváním lze předcházet infarktům.

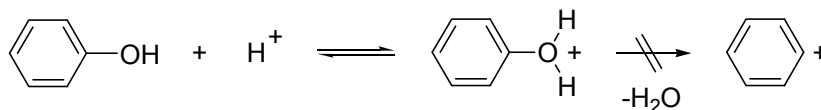


Sorbit se svými mnoha hydroxylovými skupinami je také rozpustný ve vodě a sladký.

8.8. Srovnání vlastností alkoholů s fenolů

Jak alkoholy, tak fenoly mají stejnou charakteristickou skupinu (hydroxylovou skupinu) a proto mají podobné vlastnosti. Obě skupiny těchto látek tvoří vodíkové vazby, jsou slabě kyselé, i když fenoly jsou mnohem kyslejší než alkoholy. Přesto shody ve vlastnostech podléhají různým reakcím.

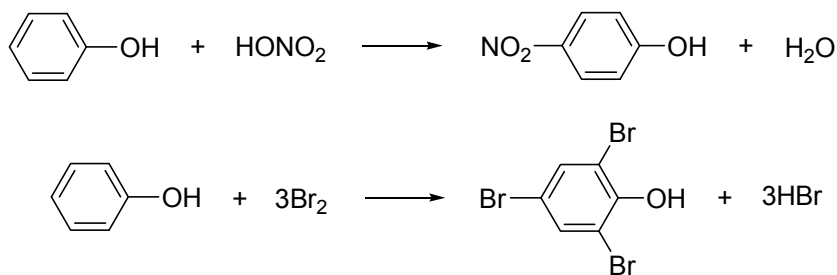
Hlavní rozdíl je v reakcích, při kterých dochází ke štěpení vazby C-OH. Jak jsme již viděli, toto je snadné v případě alifatických alkoholů v kyselém prostředí, ale v případě fenolů k tomu nedochází. Protonací fenolické hydroxy skupiny a následující ztrátou molekuly vody by totiž došlo k vytvoření fenylového kationu. Vzhledem k pouze dvěma připojeným uhlíkovým atomům, by pozitivně nabitý atom uhlíku fenylového kationtu měl být *sp*-hybridizovaný a tudíž lineární. Vzhledem ke struktuře benzenu je podmínka linearitě nesplnitelná a proto je vytvoření fenylového kationu velmi obtížné.



Z tohoto důvodu se fenolová hydroxyskupina neúčastní $\text{S}_{\text{N}}1$ substitucí. Stejně tak nedochází k $\text{S}_{\text{N}}2$ substitucím, protože díky geometrii benzenové kruhu nemůže atakující částice přistupovat z opačné strany, tj. skrze celý kruh. Fenoly proto nelze převést na příslušné halogenderiváty reakcí s halogenvodíky, thionylhalogenidy či halogenidy fosforu. Na druhou stranu fenoly podléhají jiným reakcím:

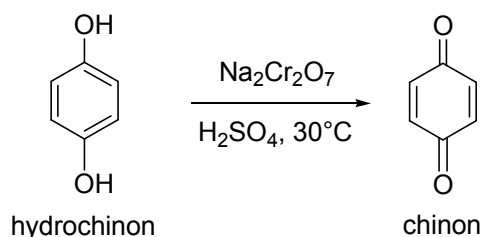
8.8.1. Aromatická elektrofilní substituce

Hydroxylová skupina je silně aktivující a proto u fenolů snadno probíhá elektrofilní aromatická substituce již za mírných podmínek. Například, fenol lze nitrovat již zředěnou kyselinou dusičnou za vzniku převážně p-nitrofenolu. Zrovna tak již pouhé působení bromové vody na fenol poskytne 2,4,6-tribromfenol.

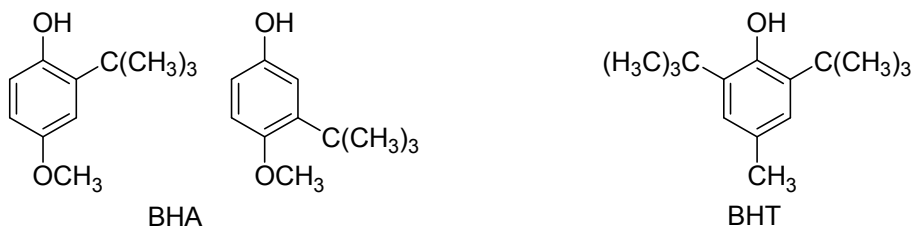


8.8.2. Oxidace fenolů

Fenoly se snadno oxidují. Pokud se fenoly nechají na vzduchu, dříve či později získají různobarevný nádech způsobený vznikem oxidačních produktů. Oxidace hydrochinonu (1,4-dihydroxybenzenu) dává 1,4-benzochinon, obvykle nazývaný chinon. Hydrochinon a příbuzné sloučeniny se používají ve fotografii, protože redukují stříbrné ionty, které byly exponovány světlem, na stříbro. Oxidace hydrochinonů je reversibilní a oxidačně-redukční proces hraje důležitou roli v mnoha biologických procesech.



Látky, které mohou být poškozeny oxidací se často chrání přidáváním fenolických substancí, které fungují jako tzv. antioxidanty. Ty se přednostně oxidují místo látek, do kterých byly přidány. Dva běžné antioxidanty jsou BHA (butylovaný hydroxyanisol) a BHT (butylovaný hydroxytoluen). BHA se používá jako antioxidant v potravinářství a hlavně v masných produktech. BHT se používá nejen jako přísada do potravin, jedlých olejů, krmných směsí, ale i v chemickém průmyslu při výrobě syntetických olejů, gumy a různých plastických hmot.



Příklady

1. Vysvětlete proč dochází u fenoxidového iontu snáze k elektrofilní aromatické substituci snáze než u fenolu.

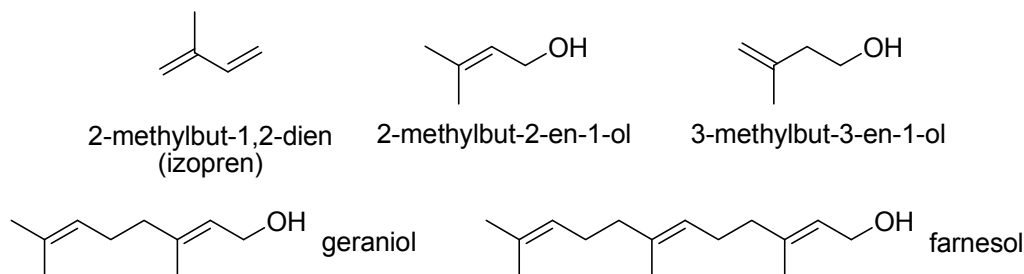
2. Napište rovnice pro následující reakce:

a) *p*-kresol + HNO₃

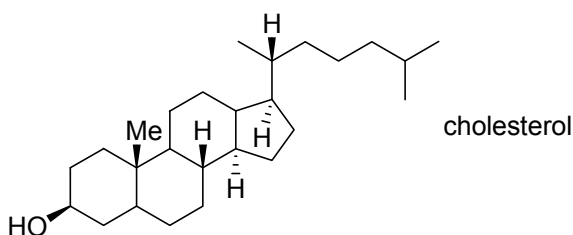
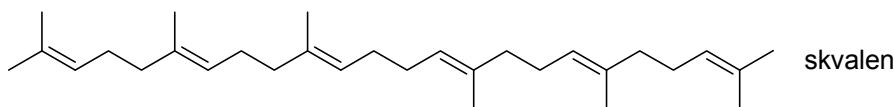
b) *o*-chlorfenol + Br₂

8.9. Alkoholy v přírodě

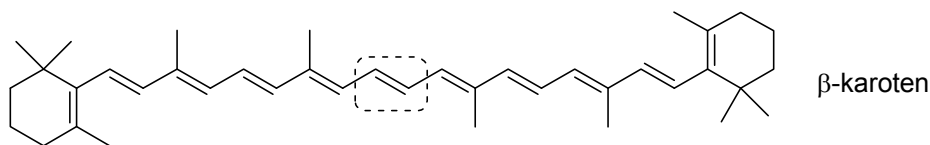
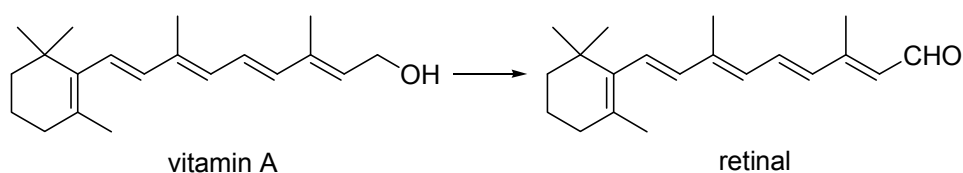
Hydroxyskupinu je možné nalézt v celé řadě biologicky důležitých molekul. Čtyři nejdůležitější alkoholy jsou 3-methyl-2-buten-1-ol, 3-methyl-3-buten-1-ol, geraniol a farnesol. Tyto alkoholy slouží jako výchozí látky a stavební jednotky pro přípravu komplexnějších přírodních sloučenin. První dva alkoholy mají základní pětiuhlíkatou izoprenovou strukturu a nacházejí se ve formě fosfátových esterů. Jejich přeměnou vzniká geraniol a farnesol. Přírodní sloučeniny, které se skládají z izoprenových jednotek se nazývají terpeny. Terpeny se nacházejí v tzv. esenciálních olejích mnoha rostlin. Tak například geraniol a farnesol tvoří součást růžového oleje.



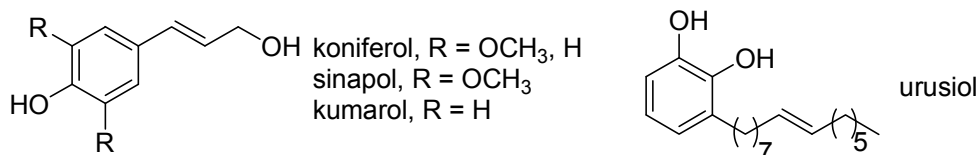
Kombinací dvou farnesolových jednotek vzniká skvalen, který se nachází v játrech všech vyšších živočichů. Skvalen je výchozí látkou pro tvorbu cholesterolu.



Dalším důležitým alkoholem je vitamin A (retinol), který se enzymaticky oxiduje na retinal. Retinal hraje důležitou roli ve vidění. Biologickým prekurzorem retinolu je β -karoten, který se nachází mnoha druhích zeleniny a hlavně v mrkvi.

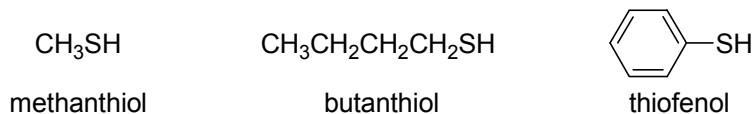


Fenoly, například koniferol, sinapol a kumarol, tvoří základní stavební jednotku ligninů. Ligniny jsou polymerní látky, které spolu s celulózą tvoří dřevěnou hmotu vyšších rostlin. Jiné fenoly, jako urušiol, tvoří aktivní součást jedovatých výměšků břečťanu a dubu.



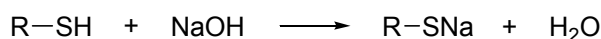
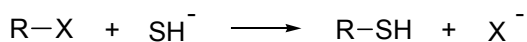
8.10. Thioly

Síra se nachází v periodické tabulce hned pod kyslíkem a často jej může nahrazovat v organických sloučeninách. Analogická skupina hydroxylová, ale obsahující síru se nazývá sulfanylová a je charakteristickou skupinou thiolů. Názvosloví thiolů je obdobné alkoholům. Thioly se dříve nazývaly merkaptany (dnes to již není dovoleno), protože jejich reakce s rtuťnatými ionty vede ke vzniku rtuťnatých solí zvaných merkaptidy.

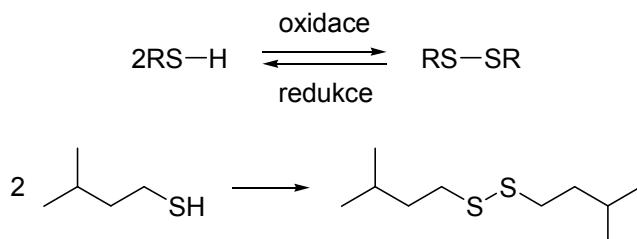


Alkylthioly se připravují z alkyl halogenidů nukleofilní substitucí se sulfanylovým iontem. Typickou vlastností thiolů je jejich zápach. Například, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{SH}$ a $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ jsou aktivní složky tchořího pižma.

Thioly mají nižší bod varu a jsou ve vodě méně rozpustné než analogické alkoholy. Důvodem je větší rozměr atomu síry a menší elektronegativita než atomu kyslíku a proto thioly tvoří slabší vodíkové vazby. Thioly jsou kyselejší než alkoholy, $\text{p}K_a$ ethanthiolu je 10.6 což mnohem více než $\text{p}K_a$ ethanolu (15.9), a proto ochotně reagují s hydroxidy za tvorby thiolátů.



Thioly se snadno oxidují za tvorby disulfidů mírnými oxidačními činidly jako je jod nebo zředěný peroxid vodíku. Tato reakce je reversibilní a disulfidy je možné snadno redukovat zpět na thioly. Proteiny obsahují množství disulfidických vazeb a proto je možné oxidačně-redukčními reakcemi měnit jejich strukturu.



Disulfidy jsou také produkovány mnohými živočichy. Například dimethyldisulfid je jedna ze složek nacházejících se ve vaginálním sekretu morčat a má funkci sexuálního atraktantu. Di(3-methylbutyl)bisulfid (Mustelan) je zase součástí výměšků norků a vzniká oxidací 3-methylbutylsulfanu.

Příklady

1. Napište produkty reakce ethanthiolu s

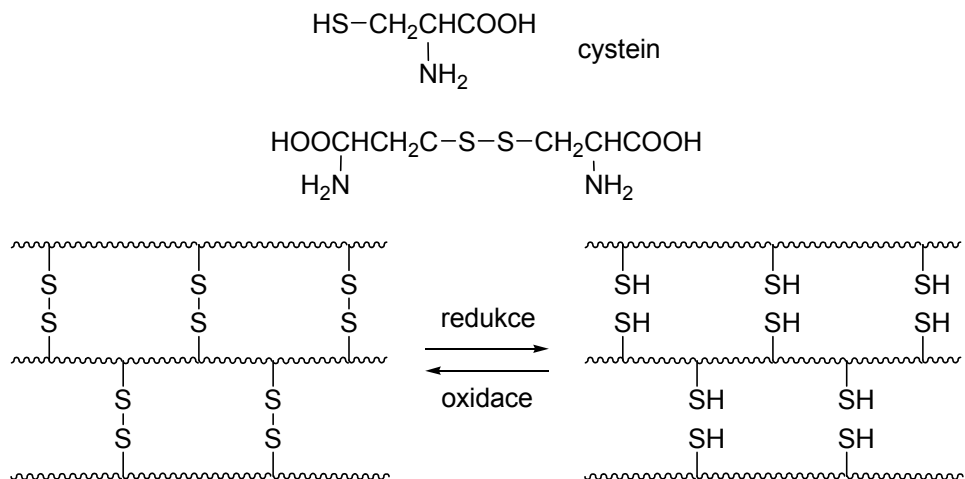
a) KOH

b) HgCl_2

8.11. Thioly a kadeřnictví

Oxidace thiolů za vzniku disulfidů a jejich zpětná redukce trioly hrají důležitou roli kadeřnictví. Vlasy se skládají z proteinu zvaného keratin, který obsahuje velké množství aminokyseliny cysteinu. Disulfidový můstek mezi molekulami cysteinu slouží ke cross-linkování řetězců aminokyselin.

Z tohoto pohledu je natáčení či narovnávání vlasů založeno na jednoduché oxidačně-redukční chemii disulfidových můstků. V prvním kroku se vlasy ošetří redukčním činidlem (např. sulfidy alkalických kovů (Na, K) v zásaditém prostředí (NaOH), dithioničitan sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) v zásaditém prostředí), což vede ke štěpení sulfidových můstků. Poté se provede žádaná operace a vlasy se ošetří oxidačním činidlem (např. peroxid vodíku v zásaditém prostředí (NaOH)), což vede k vytvoření disulfidových můstků. Jelikož dojde k vytvoření můstků na jiných místech než původně, drží vlasy svůj tvar.



Cvičení ke kapitole 8

1. Napište vzorce následujících sloučenin

a) 2,2-dimethyl-1-butanol

b) *o*-bromfenol

c) 2,3-pentadiol

d) 2-fenylethanol

e) ethoxid sodný

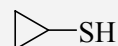
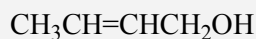
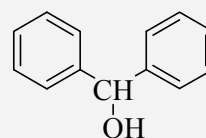
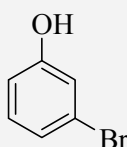
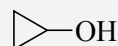
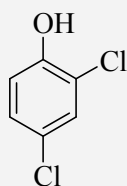
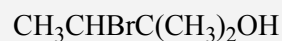
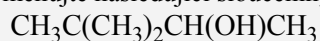
f) tricyklopropylethanol

g) ethoxid sodný

h) 1-methylcyklopentanol

i) *trans*-2-methylcyklopentanolk) (*R*)-2-butanol

2. Pojmenujte následující sloučeniny



3. Seřad'te následující sloučeniny podle klesající rozpustnosti ve vodě a pořadí vysvětlete:

a) ethanol, ethylchlorid, 1-hexanol

b) 1-pentanol, 1,5-pentadiol, $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$ 4. Následující sloučeniny jsou Lewisovy kyseliny. Napište rovnice, které ukazují jak mohou reagovat s protonem H^+ .a) aminy, Et_3N b) ethery, R-O-R c) ketony, aminy, $\text{R}_2\text{C=O}$

5. Imidazole může reagovat jak s kyselinami, tak zásadami. Napište rovnice jeho reakcí s

a) H^+ b) OH^- 6. Seřad'te následující sloučeniny odle stoupající kyselosti a pořadí zdůvodněte: fenol, cyklohexanol, fenol, *p*-kyanofenol, 2-chlorcyklohexanol7. Co je silnější báze: *t*-butoxid draselný nebo ethoxid draselný?

8. Vysvětlete co se stane pokud bude roztok cyklohexanolu a p-kresolu hexanu postupně vytřepáván a) 10% roztokem NaOH ve vodě, b) rozdělen mezi organickou a vodnou fází a c) vodná fáze bude okyslena.

9. Navrhněte jak rozdělit následující směsi s vyloučením možnosti použití destilace.

a) benzen a fenol

b) fenol a 1-hexanol

c) 1-propanol a 1-heptanol

10. Nakreslete všechny možné izomery, které mohou vzniknout dehydratací následujících loučenin:

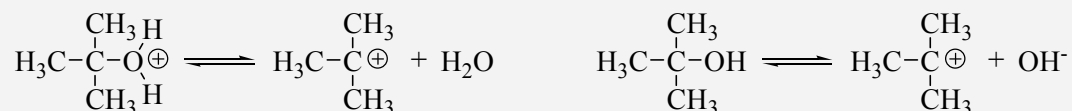
a) cyklohexanol

b) 2-butanol

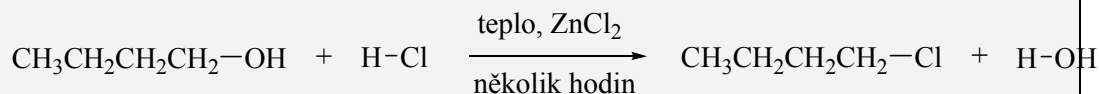
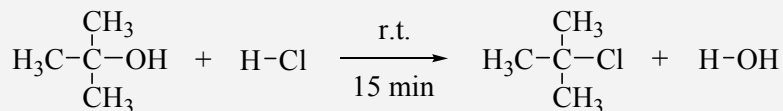
c) 1-methylcyklohexanol

d) 2-fenylethanol

11. Vysvětlete proč první reakce bude probíhat snadněji než druhá:



12. Přestože první reakce probíhá snadněji je její výtěžek pouze kolem 80%. Výtěžek druhé reakce vždy téměř 100%. Vysvětlete čím to je způsobeno a jaký vedlejší produkt vzniká v prvním případě.



13. Napište rovnice následujících reakcí

a) 2-methyl-2-butanol + HCl

b) 1-pentanol + Na

c) cyklopentanol + PBr₃

d) 1-fenylethanol + SOCl₂

e) 1-butanol + studená a konc. H₂SO₄

f) ethylenglykol + HNO₃

g) 1-pentanol + vodný roztok NaOH

h) 1-oktanol + HBr a ZnBr₂

i) 2-pentanol + CrO₃, H⁺

j) benzylalkohol + kyselina octová

14. Reakcí 3-buten-2-olu s koncentrovanou HCl dojde ke vzniku směsi dvou produktů, 3-chlor-1-buten a 1-chlor-2-buten. Napište reakční mechanismus a vysvětlete vznik obou produktů.

15. Napište rovnice níže uvedených reakcí:

a) cyklohexenu na cyklohexanon

b) 1-brombutanu na butanal

c) 1-butanol na 1-butanthiol

16. Jaký reakční produkt je možné očekávat oxidací cholesterolu s CrO_3 v kyselém prostředí?