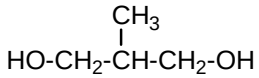
# 1.12. Hydroxyderiváty uhľovodíkov

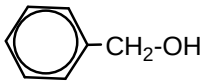
***Štruktúra hydroxyderivátov***

Hydroxyderiváty obsahujú vo svojej molekule skupinu –OH viazanú jednoduchou väzbou na atóm uhlíka. Ak je -OH skupina viazaná na $sp^3$ hybridizovaný uhlík, zlúčeniny sa nazývajú **alkoholy**, ak na $sp^2$ uhlík, ktorý je súčasťou aromatického systému, volajú sa **fenoly**. Podľa počtu -OH skupín hovoríme o jedno- a viacsýtnych hydroxyderivátoch. Uvádzame príklady niektorých alkoholov a fenolov.

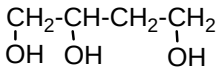
Na schéme sú príklady rôznych hydroxyderivátov a ich substitučné názvy:



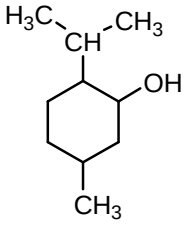

2-metylpropán-1, 3-diol



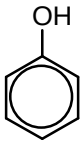

fenylmetanol
(benzylalkohol)



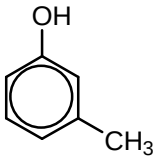

bután-1, 2, 4-triol



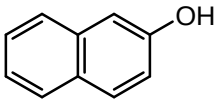

2-izopropyl-5-metylcyklohexanol
(mentol)



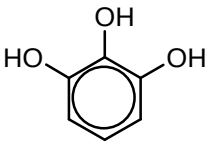

fenol




*m*-metylfenol
*m*-krezol




naftalén-2-ol

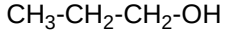



benzén-1,2,3-triol

## Alkoholy

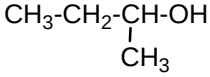
Nasýtený uhlík, na ktorom je viazaná hydroxylová skupina, môže byť primárny, sekundárny a terciárny. Podľa toho klasifikujeme aj príslušné alkoholy:

primárny



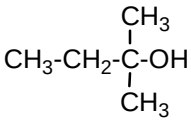

propán-1-ol

sekundárny




bután-2-ol

terciárny



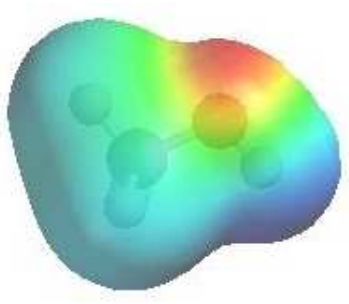

2-metylbután-2-ol

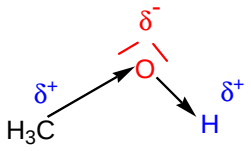
Poznáme aj hydroxyderiváty, ktoré majú -OH skupinu viazanú na $sp^2$ hybridizovaný uhlík, tieto sú však nestále a izomerizujú sa na stálejšie karbonylové zlúčeniny (oxo-enol tautoméria).

$$CH_2{=}CH\text{-}OH \longrightarrow CH_3\text{-}CH{=}O$$

***Elektrónová štruktúra alkoholov***

Vlastnosti alkoholov určuje hlavne charakteristická skupina -OH. Elektronegativita kyslíka spôsobuje polaritu oboch kovalentných väzieb O-H a C-O.





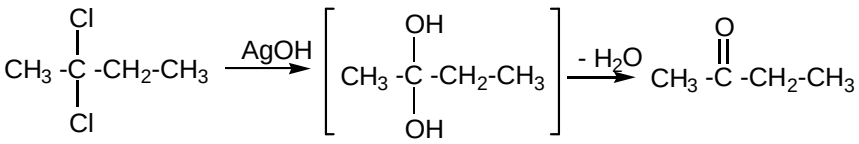

Uplatňujú sa najmä tri faktory:

a) Vodík má kladný náboj a je kyslý. Stupeň kyslosti možno vidieť v tabuľke $pK_a$ hodnôt

b) Na kyslíku je okrem dvoch voľných elektrónových párov aj parciálny záporný náboj. Kyslík je zásaditý aj nukleofilný.

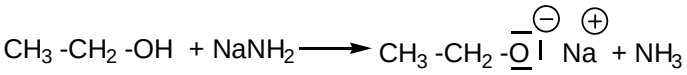
c) Uhlík má parciálny kladný náboj a môžu sa naň viazať častice s voľným elektrónovým párom (nukleofily).

Na rozdiel od halogénderivátov alkoholy nemôžu mať na jednom uhlíku viac ako jednu -OH skupinu. Ak by sa pri reakcii mali viazať na jeden uhlík dve -OH skupiny, dochádza k odštiepeniu vody:



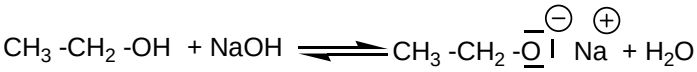

### *Alkoholy ako kyseliny a zásady*

Alkoholy sú slabé kyseliny a dostatočne silná zásada dokáže odštiepiť kyslý vodík z molekuly alkoholu:

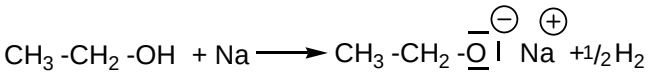



Alkoholy sú o niečo slabšie kyseliny ako voda. Naopak, alkoholátový anión je silnejšia zásada ako hydroxidový anión.

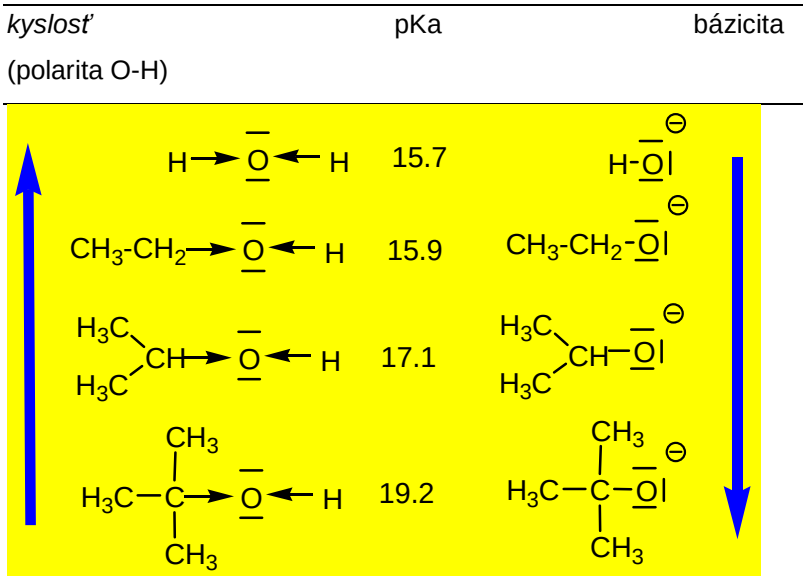
Z toho je zrejmé, že rovnováha v nasledujúcej reakcii je posunutá doľava:




Metóda nie je vhodná na prípravu alkoholátov. Tie sa dajú pripraviť pôsobením kovového sodíka na alkohol:

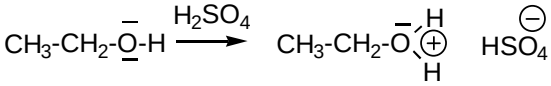



Menšia kyslosť alkoholov v porovnaní s vodou sa dá vysvetliť +I efektom alkylovej skupiny, ktorým sa zvýši elektrónová hustota na kyslíku a tým sa znižuje polarita väzby O-H. Z toho potom plynie, že najslabšími kyselinami sú terciárne alkoholy a ich anióny sú najsilnejšie zásady:

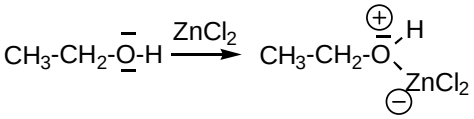



Naopak, substituenty s –I efektom zvyšujú kyslosť alkoholov. 2,2,2-trifluóretanol je viac ako 1000-krát kyslejší ako etanol (pKa = 12.4).

Zásadité vlastnosti alkoholov sa prejavia v prítomnosti silných kyselín Brönstedtových:



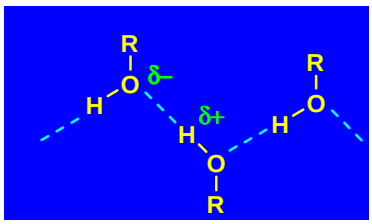

aj Lewisových:

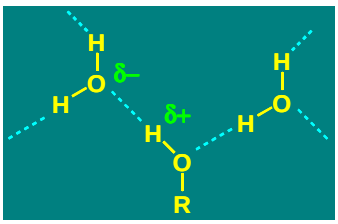



## *Fyzikálnochemické vlastnosti*

**Najnižšie alkoholy** sú bezfarebné kvapaliny príjemnej vône, ktoré majú omamné účinky. Veľmi dobre sa rozpúšťajú vo vode a v porovnaní so základnými uhľovodíkmi majú **vyššie teploty varu**. Posledné dve vlastnosti vyplývajú z toho, že medzi molekulami alkoholov, respektíve medzi molekulami alkoholu a vody sa tvoria **vodíkové väzby**.

| zlúčenina | teplota varu (°C) | zlúčenina | teplota varu (°C) |
|---|---|---|---|
| $CH_4$ | -161,7 | $CH_3OH$ | 64,7 |
| $C_2H_6$ | - 88,6 | $C_2H_5OH$ | 78,3 |
| $C_6H_6$ | 80,1 | $C_6H_5OH$ | 181,0 |

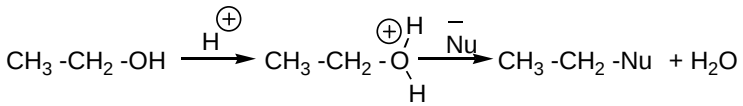


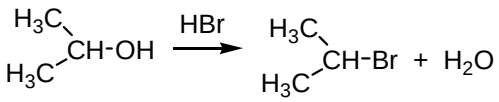

Vyššie alkoholy sú olejovité bezfarebné kvapaliny s nepríjemným zápachom. Fenoly sú biele kryštalické látky, na vzduchu sa farbia do ružovočervena. Rozpustnosť alkoholov klesá s rastúcim počtom atómov uhlíka v molekule. S rastúcim počtom –OH skupín rozpustnosť rastie, viacsýtne alkoholy sú rozpustnejšie ako jednosýtne.To umožňuje použiť viacsýtne alkoholy, napr. 1,2-etándiol (t.v. 198 $^{o}$ C) ako prísady do nemrznúcich zmesí do automobilových chladičov.

### *Nukleofilné substitúcie*

Parciálny kladný náboj na uhlíku umožňuje jeho reakciu s nukleofilnými časticami. Problém je v tom, že skupina OH sa ťažko nahrádza, patrí k tzv. zle odstupujúcim skupinám. Použitím rôznych činidiel sa odstupujúca schopnosť OH dá zlepšiť. Jedna možnosť je uskutočniť nukleofilné substitúcie alkoholov v kyslom prostredí. V prvom stupni sa na kyslík viaže $H^+$ a skupinou, ktorá sa nahrádza, je voda, ktorá patrí medzi veľmi dobre odstupujúce skupiny pri nukleofilných substitúciach:

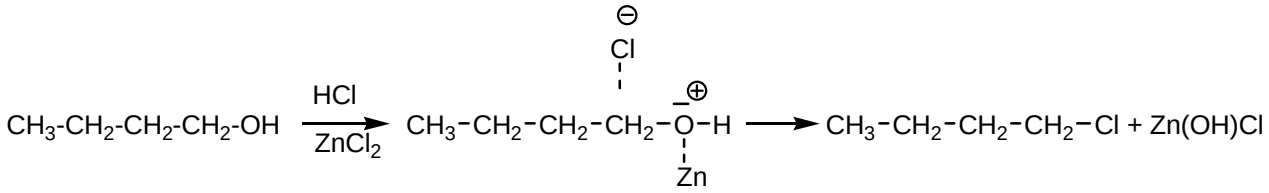



Takto reagujú s alkoholmi napr. halogénvodíkové kyseliny ( HCl, HBr, HI):

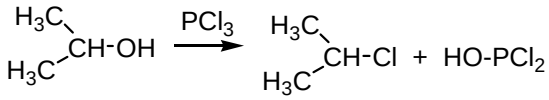


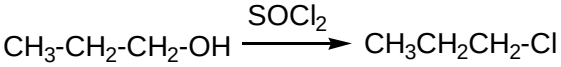

Táto reakcia dobre prebieha s HBr a HI, ktoré sú silnejšími kyselinami a $Br^-$ aj $I^-$ sú dobré nukleofily. Reakcia s HCl prebieha tiež so sekundárnymi a terciárnymi alkoholmi, s primárnymi alkoholmi, kvôli nižšej nukleofilite $Cl^-$ sú výťažky chlóralkánov malé.. Preto sa používa zmes

koncentrovanej HCl a $ZnCl_2$ a reakčnú zmes musíme zahrievať ($ZnCl_2$ ako Lewisova kyselina slúži na lepšie odštiepenie –OH):

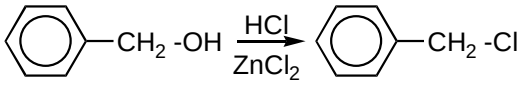



Primárne alkoholy reagujú s halogénvodíkmi mechanizmom $S_N2$. Sekundárne a terciárne alkoholy reagujú s halogénvodíkovými kyselinami mechanizmom $S_N1$.
Na prípravu chlórderivátov uprednostňujeme iné chloračné činidlá:

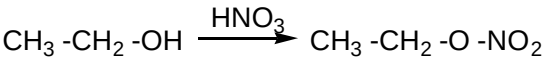


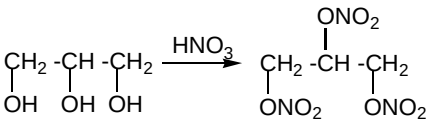

Zmes koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a $ZnCl_2$ sa pod názvom **Lucasovo činidlo** používa na analytický dôkaz alkoholov. Dôkaz je založený na tom, že vzniknutý chlórderivát sa nemieša s vodou , čo sa prejaví zakalením reakčnej zmesi. Mechanizmus je $S_N1$, alkoholy, ktoré vytvoria stabilný karbokatión ( terciárne, alylové, benzylové) reagujú okamžite, sekundárne po niekoľkominutovom zahriatí, primárne alkoholy s Lucasovým činidlom nereagujú.




Podobne reagujú s alkoholmi aj kyslíkaté kyseliny, nahradením vody zvyškom kyseliny vzniknú estery anorganických kyselín.

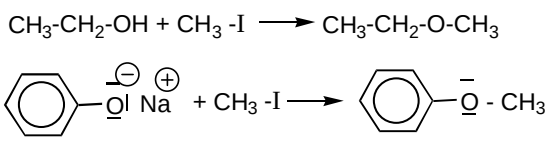



Priemyselne dôležitá je reakcia viacsýtnych alkoholov s kyselinou dusičnou, ktorou sa pripravujú priemyselné výbušniny a trhaviny.



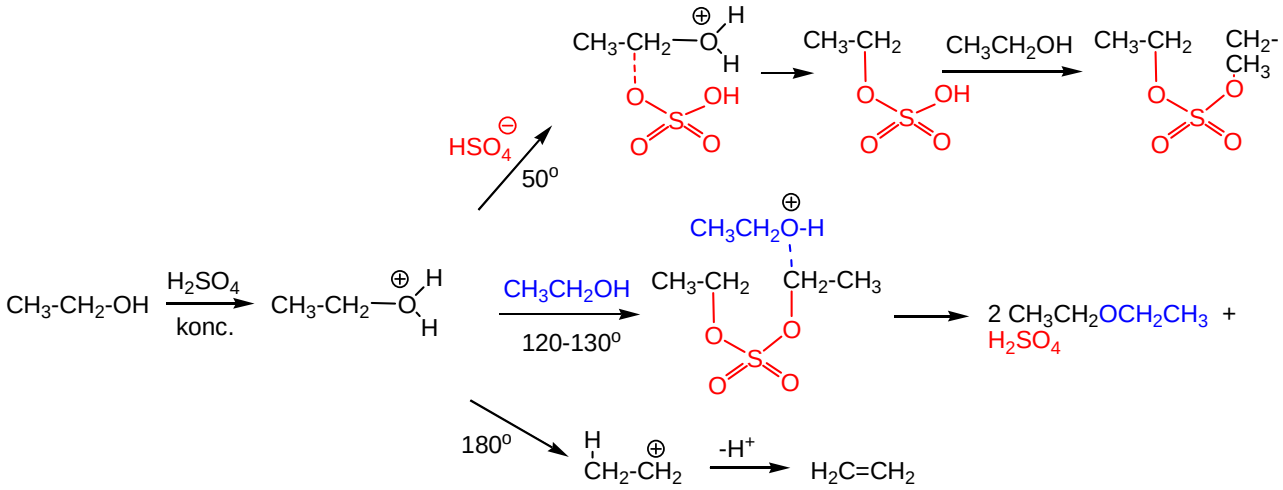

nitroglycerín

Pri reakcii s halogénderivátmi môže alkohol alebo alkoholát vystupovať ako nukleofil a vznikajú étery.




## *Eliminácie*

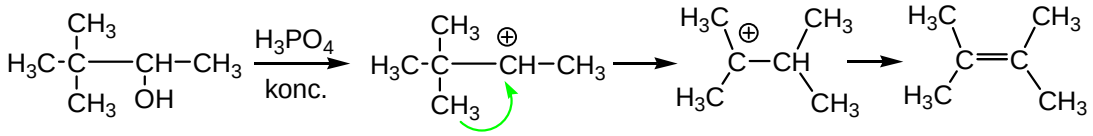
Pri alkoholoch sú omnoho energeticky náročnejšie ako substitúcie. Na ďalšej schéme vidíme reakciu etanolu s konc. $H_2SO_4$ pri rôznych teplotách:



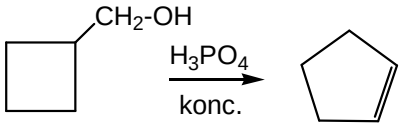

Prvé dve reakcie sú nukleofilné substitúcie, pri nižšej teplote vznikne dietylsulfát, pri vyššej dietyléter. Eliminácia vyžaduje najvyššiu teplotu, vzniká etén.

Keďže eliminácia alkoholov je vlastne dehydratácia, vyžadujú sa činidlá odoberajúce vodu: koncentrovaná $H_2SO_4$, konc. $H_3PO_4$. Eliminácie kyselinami prebiehajú E1 mechanizmom, preto najlepšie reagujú terciárne alkoholy, najhoršie primárne. Iným dehydratačným činidlom je $POCl_3$ v pyridíne.

Eliminácie alkoholov sa riadia pravidlom Zajceva za vzniku maximálne alkylovanej dvojitej väzby. Pri niektorých alkoholoch dochádza k prešmyku, ak je možnosť vzniku stabilnejšieho katiónu a stabilnejšieho alkénu:

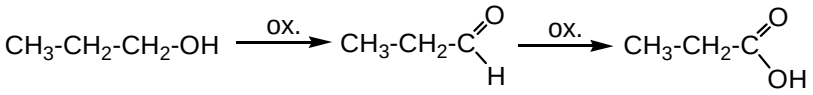



Prešmyk sa nazýva retropinakolínový a vyskytuje sa aj pri cyklických alkoholoch, pričom sa rozšíri kruh:

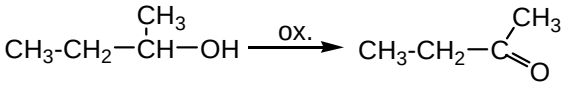


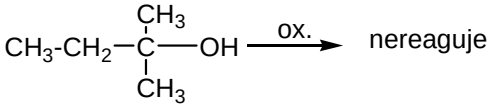
### *Oxidácia alkoholov*

Produkty oxidácie sú závislé na štruktúre východiskového alkoholu. Z primárnych alkoholov vznikajú karboxylové kyseliny, pričom medziprodukt aldehyd sa nedá zachytiť:




Sekundárne alkoholy poskytujú ketóny, terciárne sa neoxidujú:



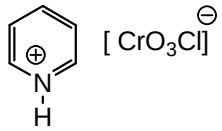



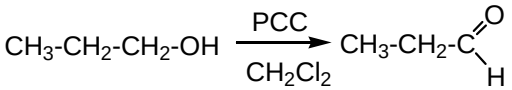

Používajú sa silné oxidačné činidlá: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $CrO_3$+$H_2SO_4$ (Jonesov reagent). Oxidácie zlúčeninami $Cr^{6+}$, pri ktorých vznikne $Cr^{3+}$ sa prejavujú aj farebnou zmenou z oranžovej na modrú.

Dychová skúška na dôkaz etanolu, ktorej sa podrobujú vodiči áut je tiež založená na oxidácii etanolu dichromanom draselným v kyseline sírovej. Ak je skúška pozitívna, oranžová farba dichromanu sa zmení na zeleno-modrú farbu $Cr^{3+}$.

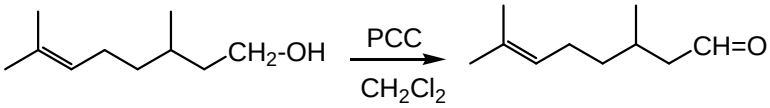
$$3\ CH_3CH_2OH + 2\ Cr_2O_7^{2-} + 16\ H^+ \longrightarrow 3\ CH_3COOH + 4\ Cr^{3+} + 11\ H_2O$$

Parciálna oxidácia primárnych alkoholov na aldehydy dá uskutočniť činidlom PCC v rozpúšťadle $CH_2Cl_2$ (pyridíniumchlórochromát):



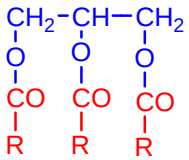




Reakcia sa využíva napr. vo voňavkárskom priemysle na prípravu aldehydu citronelalu z citronelolu, čo je alkohol izolovaný z ružového oleja:



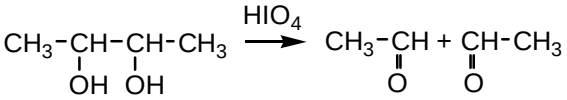
### *Viacsytné alkoholy*

Obsahujú aspoň 2 –OH skupiny. Kvôli vytváraniu vodíkových väzieb majú viacsýtne alkoholy vyššie teploty varu ako jednosýtne alkoholy. Dôležitý je etán-1,2-diol (etylénglykol), t.v. 198 $^{o}$C, t.t. = -11,5 $^{o}$C. Pridáva sa do nemrznúcich zmesí. Propán-1, 2, 3-triol (glycerol), t.v. 290 $^{o}$C sa vyskytuje v prírodných tukoch a olejoch, čo sú triestery s mastnými kyselinami ( monokarboxylové kyseliny s dlhým lineárnym reťazcom):



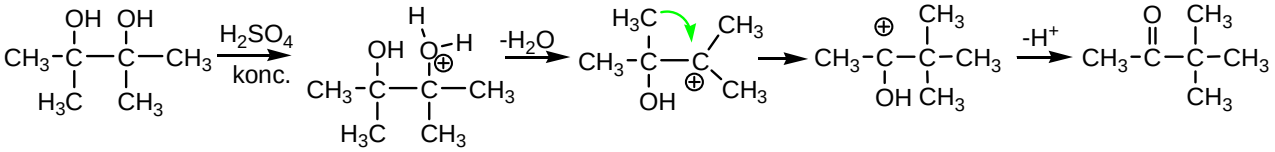
Významný je ešte alkoholický cukor hexán-1, 2, 3, 4, 5, 6-hexaol (sorbitol), ktorý sa používa ako umelé sladidlo.

Z chemického hľadiska sú najvýznamnejšie vicinálne dioly (vicinálny=susedný), glykoly. Pripomenieme si ich prípravu adíciou $KMnO_4$ ($OsO_4$) na dvojitú väzbu. Pôsobením kys. jodistej sa dioly štiepia:



Podobný účinok má aj octan olovičitý $Pb(OAc)_4$.

Zahrievaním glykolov s konc. $H_2SO_4$ neprebieha klasická eliminácia vody:

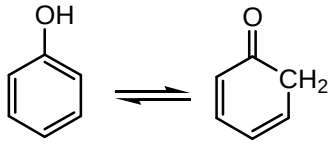


2, 3-dimetylbután-2, 3-diol
pinakol

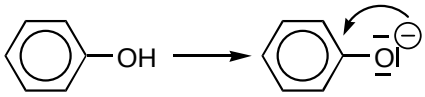
Reakcia sa nazýva pinakolínové prešmykovanie a vzniká pri nej stabilný ketón.

## Fenoly

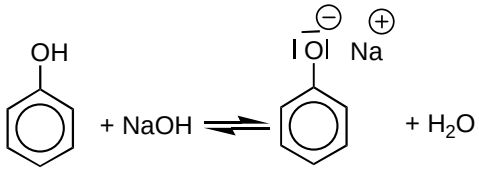
Fenoly majú skupinu –OH naviazanú na aromatický $sp^2$-uhlík. Vďaka aromatickému systému je oxo-enol tautomérna rovnováha posunutá na stranu enolu:



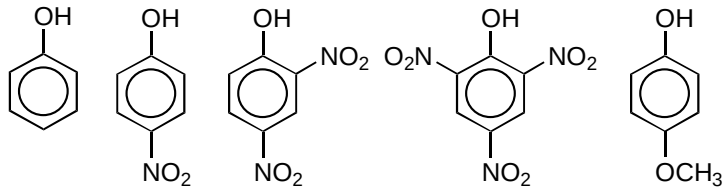

Fenoly sú silnejšie kyseliny ako alkoholy (pKa fenolu je 10, metanolu 15), vzniknutý anión je menej bázický ako alkoxidový anión a je stabilizovaný delokalizáciou záporného náboja v benzénovom kruhu:




Fenoláty sa bez problémov dajú pripraviť reakciou s NaOH:



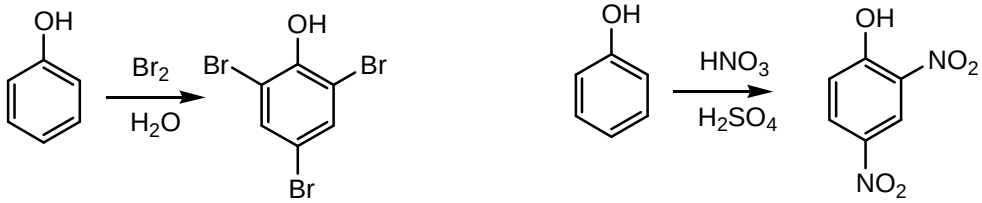

Elektrónakceptorné skupiny v *o*- a *p*-polohe zvyšujú kyslosť fenolov, naopak elektróndonory ju znižujú:



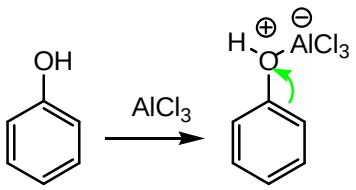

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $pK_a$: | 10,0 | 7,15 | 4,09 | 0,25 | 10,21 |

### *Reakcie*

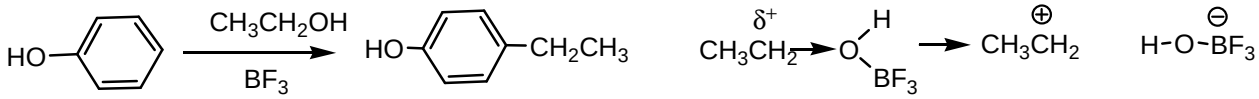
Fenoly neposkytujú nukleofilné substitúcie. Veľmi dobre na nich prebiehajú elektrofilné substitúcie, vďaka +M efektu –OH skupiny je jadro aktivované a elektrofil vstupuje do polôh *o*- a *p*-. Reakcie často prebiehajú až do 3. stupňa:



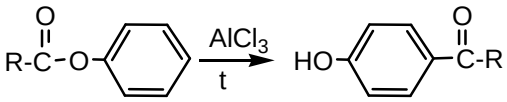

Nedaria sa klasické Friedelove-Craftsove reakcie, lebo $AlCl_3$ dezaktivuje benzénový kruh:




Alkylácie fenolov sa preto robia alkoholmi a $BF_3$, kde $BF_3$ prednostne reaguje s bázickejším kyslíkom alkoholu:

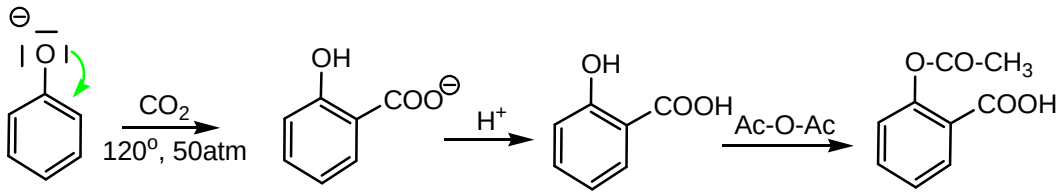



Z rovnakých dôvodov nie sú úspešné ani Friedelove-Craftsove acylácie. Acylfenoly sa pripravujú Friesovým prešmykovaním z fenoxyesterov. Acyl sa viaže do *p*- alebo *o*-polohy:

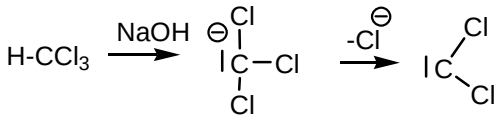



### *Reakcie so slabými elektrofilmi*

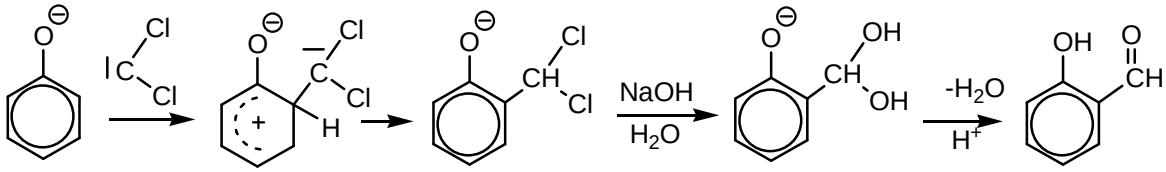
Zvýšená elektrónová hustota v benzénovom kruhu umožňuje fenolom reagovať aj so slabými elektrofilmi. Reaktivitu fenolu ešte zvýšime jeho premenou na fenolát. Aj priemyselne je dôležitá reakcia s $CO_2$ (Kolbeho syntéza). Vzniknutá kyselina 2-hydroxybenzoová (salicylová) slúži na prípravu kyseliny acetylsalicylovej (acylpyrín):




Reakciou fenolov s $CHCl_3$/NaOH vzniká z fenolu 2-hydroxybenzaldehyd (salicylaldehyd), pričom slabým elektrofilom je dichlórkarbén, častica, ktorá má na uhlíku nulový formálny náboj, ale nemá elektrónový oktet, preto je slabým elektrofilom. Reakcia sa nazýva Reimerova-Tiemannova:



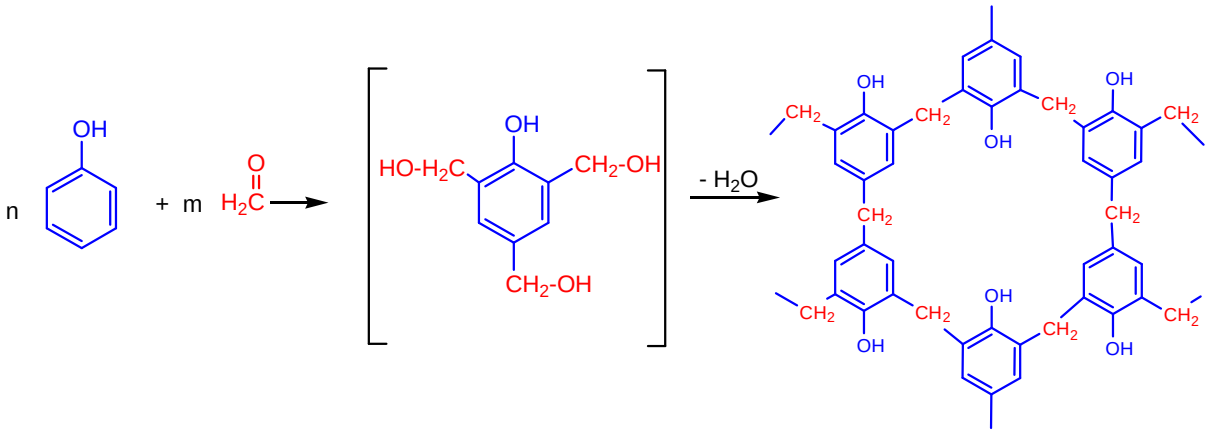

dichlórkarbén




Pripomíname, že formylácia na spôsob Friedelovej-Craftsovej reakcie sa nedá uskutočniť, lebo chlorid kyseliny mravčej je za normálnych podmienok zlúčenina veľmi nestabilná.

### *Príprava fenolplastov.*

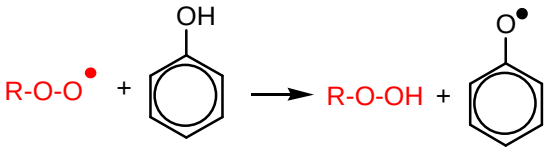
Medzi reakcie so slabým elektrofilom môžeme zaradiť aj prípravu fenolplastov. Slabým elektrofilom je formaldehyd, ktorý reaguje v o- a p-polohe fenolu. Následnou kondenzáciou vznikajú fenolformaldehydové živice. Reakcia môže byť katalyzovaná kyselinami alebo zásadami. Podľa reakčných podmienok vznikajú lineárne alebo rôzne sieťované produkty:



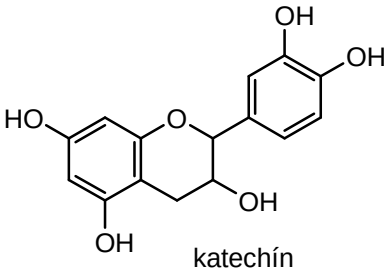

Používajú sa na výrobu rozmanitých výliskov pre strojárenstvo, elektrotechniku, stavebníctvo. Známy je napr. bakelit. Fenolplasty sa používajú aj ako lepidlá a pojivá. Lineárne makromolekuly sa nazývajú ***novolaky***, sieťované ***rezoly.*** Pomocou rezolových živíc sa napr. impregnuje a vytvrdzuje papier, textil, drevené dýhy.

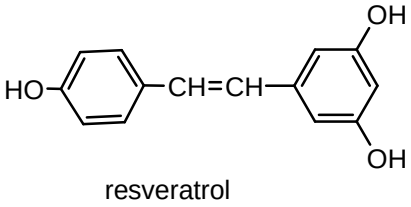
### *Fenolové antioxidanty*

Jedným z vážnych negatívnych faktorov vyskytujúcich sa v živých organizmoch je pôsobenie voľných radikálov. Tieto počas normálneho priebehu metabolizmu nepretržite a náhodne reagujú s biopolymérmi (bielkoviny, nukleové kyseliny, lipidy, polysacharidy) a rôznym spôsobom ich znefunkčňujú. Poškodenie organizmu pôsobením voľných radikálov má charakter oxidácie, následkom sú tzv. radikálové choroby, hlavne kardiovaskulárne a nádorové. Organizmus sa bráni vychytávaním nebezpečných radikálov pomocou tzv. antioxidantov. V živých organizmoch sa nachádzajú prirodzené antioxidanty: vitamín C, vitamín E. Mnohé antioxidanty sa nachádzajú v potrave: flavonoidy, fytoalexíny. Chemickou štruktúrou sú to polyfenoly, v ktorých sa radikálovo štiepi väzba O-H:

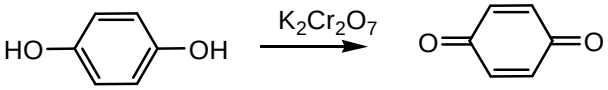


Nebezpečný radikál R-O-O$^{\bullet}$ sa neutralizoval na ROOH a fenoxidový radikál sa metabolicky transformuje na neradikálový produkt. Na nasledujúcej schéme sú štruktúry niektorých účinných prírodných flavonoidových antioxidantov:




Zdrojom flavonoidov sú napr. zelený a čierny čaj, červené víno, olivový olej, čokoláda, citrusové plody, zeler, petržlen, rajčiny, špenát, kapusta, špargľa, červené ovocie.

### *Oxidácia fenolov*

Veľmi ľahko sa oxidujú 1,2- a 1,4-benzéndiol. Produktom je *o*-, resp. *p*-chinón.