

# Hydroxysloučeniny

Alkoholy

Fenoly

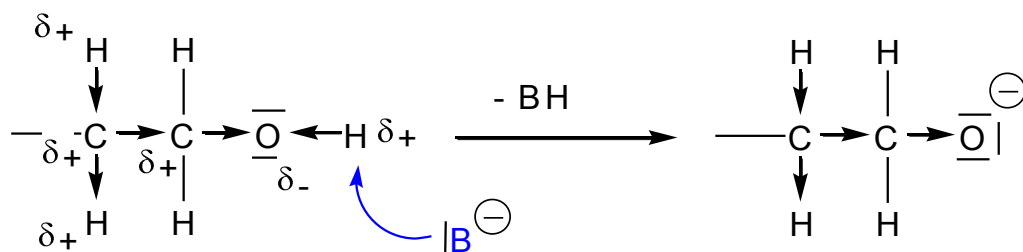
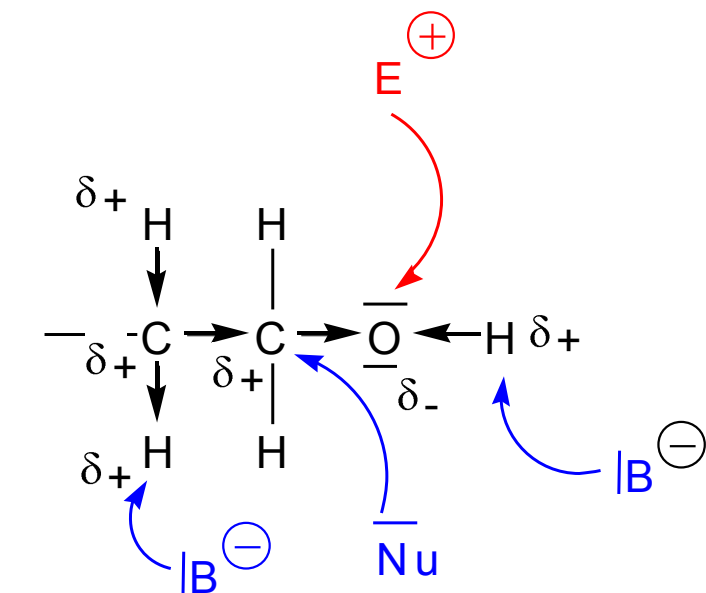
Chemické názvosloví

# Hydroxysloučeniny

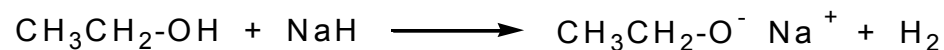
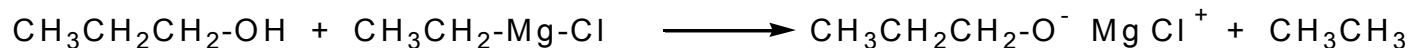
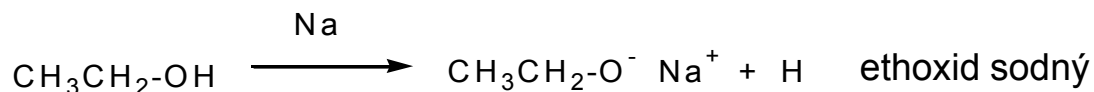
základní směry reaktivity alkoholů:

## 1. tvorba solí alkoholů

- k odštěpení protonu potřebujeme silnější bázi než je bazicita alkoxidového iontu



vzniká alkoxid (alkoholát)



propoxid chloridhořečnatý

# Hydroxysloučeniны

Kyselost alkoholů

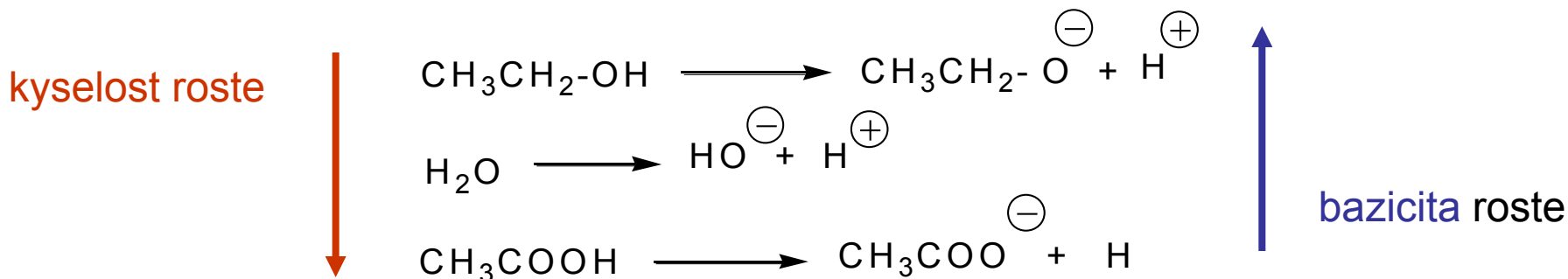
Alkohol	pK <sub>a</sub>
methanol	15,1
ethanol	15,9
propanol	16,1
<i>i</i> -propanol	17,1
<i>t</i> -butanol	19,2

Čím menší pK<sub>a</sub>, tím silnější kyselina

Kyselost ovlivněna strukturou uhlovodíkového zbytku

Alkoholy jsou relativně slabé kyseliny, slabší než voda

Srovnej kyselost s jinými kyselinami a uvědom si, že čím je kyslejší kyselina, tím je slabší je její konjugovaná báze

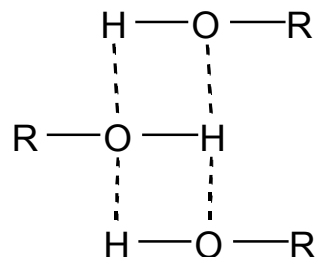
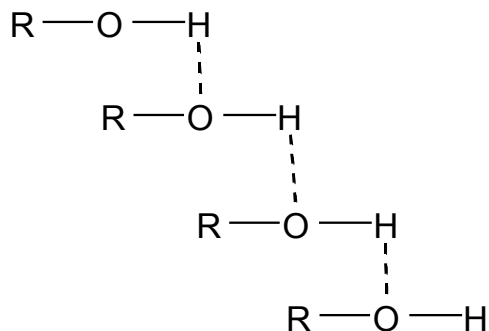


# Hydroxysloučeniny

Fyzikální vlastnosti alkoholů – srovnání s uhlovodíky

Uhlovodík	Teplota varu [°C]	Alkohol	Teplota varu [°C]
methan	- 161	methanol	64
ethan	- 88	ethanol	78
propan	- 42	propanol	79
butan	- 0,5	butanol	118
pentan	36	pentanol	138
hexan	68	hexanol	156
heptan	98	heptanol	176

Tvorba vodíkových vazeb (kombinace různých typů)



vytváření agregátů

# Spektrální analýza – Infračervená spektra

Při měření spekter ozařujeme měřenou látku zářením a pozorujeme její interakci s ním. Způsob interakce závisí na vlnové délce záření a tedy energie záření, jak vyplývá z Planckova vztahu:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

kde E je energie záření  
h je Planckova konstanta  
c rychlost světla ve vakuu  
 $\nu$  frekvence záření  
 $\lambda$  vlnová délka záření

Spektra jsou záznamem závislosti absorpance dané látky na vlnové délce záření

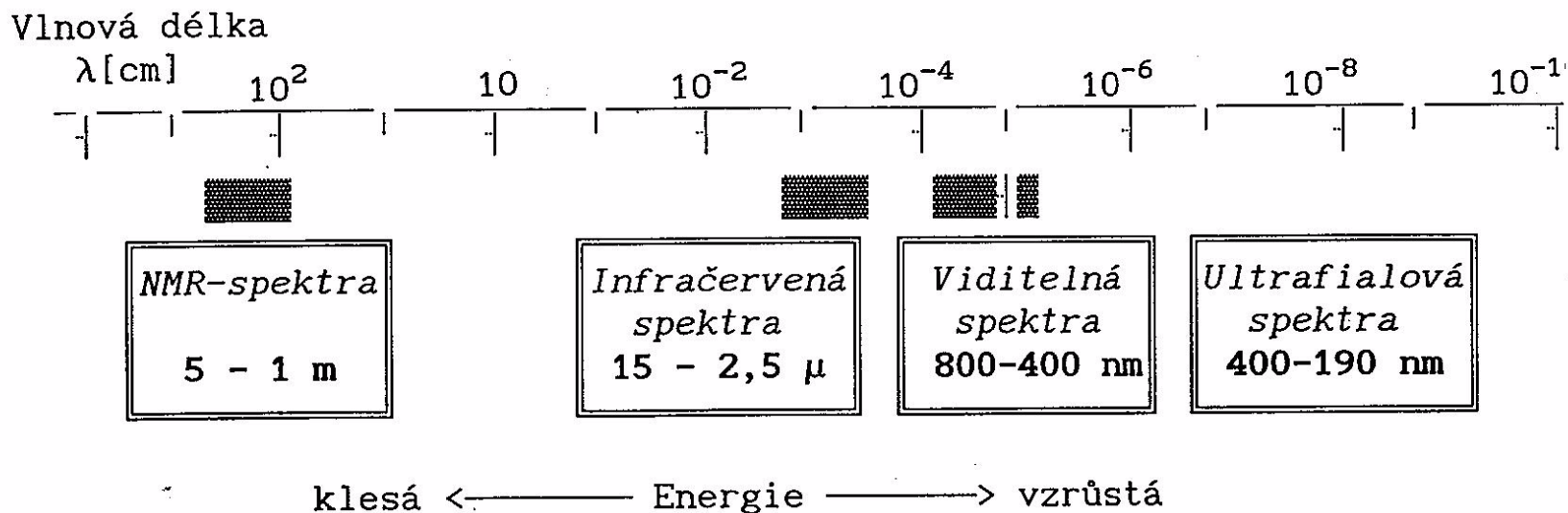
$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

$$T = \frac{I}{I_0}$$

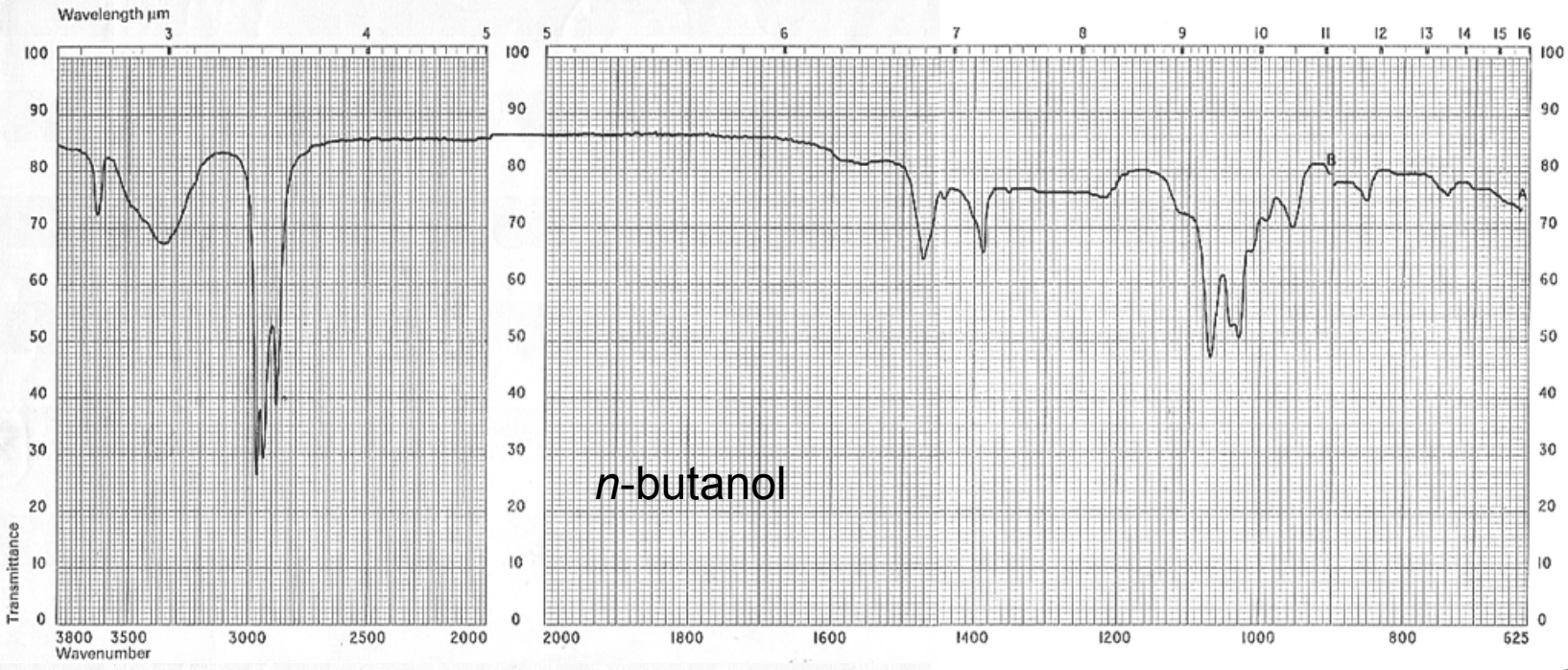
kde A je absorpance  
 $I_0$  a I intensity dopadajícího a prošlého světla  
 $\varepsilon$  molární absorpční koeficient  
c molární koncentrace látky  
l tloušťka měřené vrstvy v cm  
T propustnost

# Závislost energie záření na vlnové délce a jednotlivé druhy spekter v daných oblastech

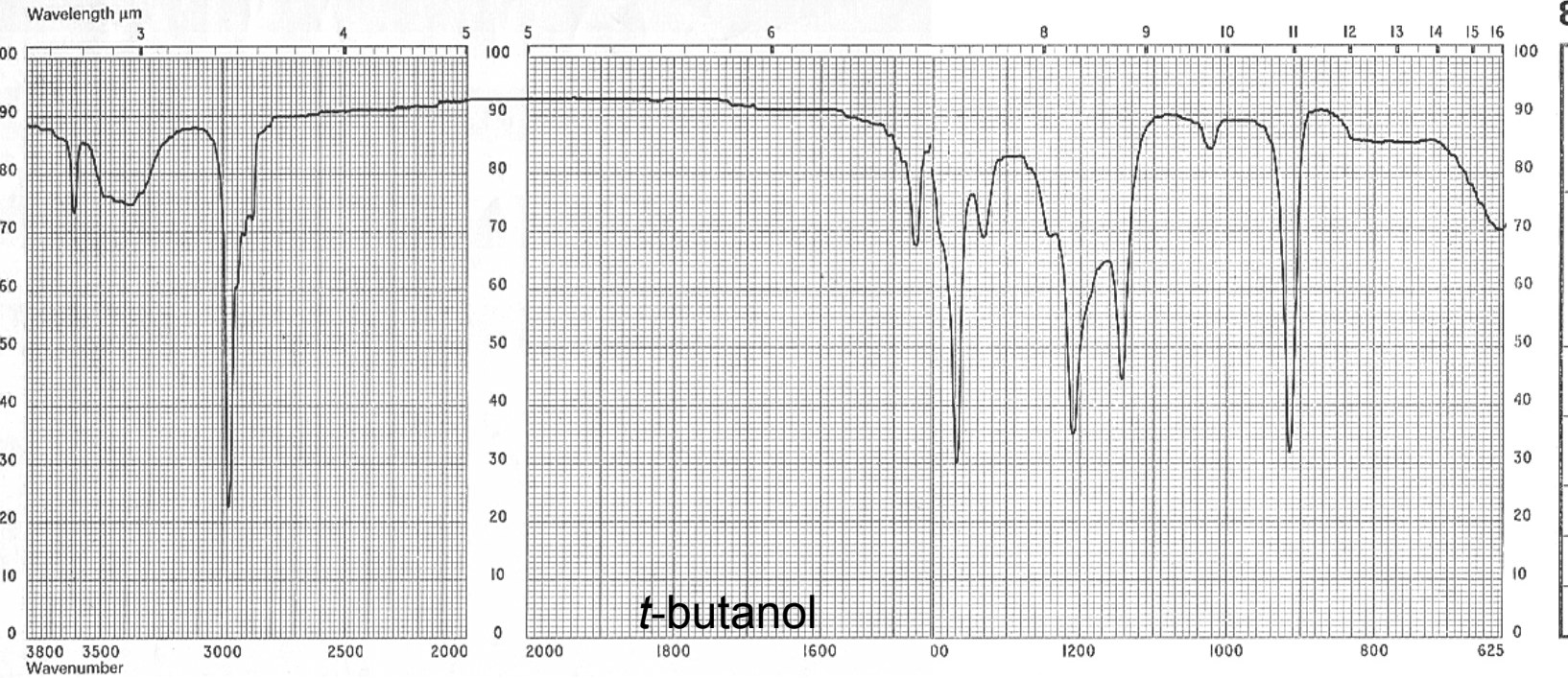


Energie infračerveného záření je malá a pohybuje se mezi 4-40 kJ/mol a tomu odpovídá i interakce záření s molekulou.

Za normálních podmínek atomy vykonávají v molekule kmity kolem rovnovážné polohy (kmitají s určitou frekvencí – energetické stavy jsou kvantovány). Po ozáření přecházejí molekuly ze svých základních vibračních stavů do stavů excitovaných. Různým vazbám odpovídá jiný energetický rozdíl a tím i absorpce při různé vlnové délce.

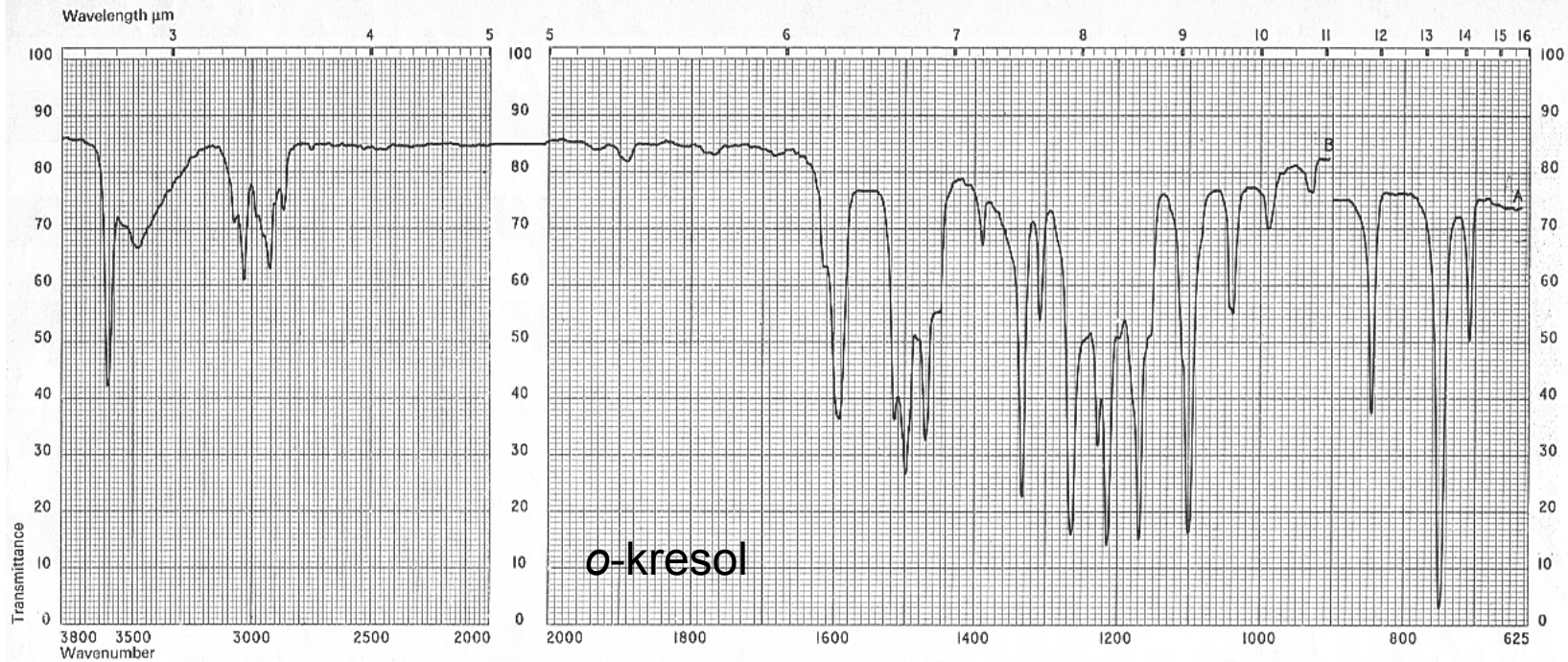


Sample	<i>n</i> - BUTANOL A. 2% CS <sub>2</sub> SOLUTION B. 2% CCL <sub>4</sub> SOLUTION
Formula	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
Phase	LIQUID
Thickness	A. 0.12 m.m. B. 0.15 m.m.
Reference	A. CS <sub>2</sub> , B. CCL <sub>4</sub>
Operator	
Date	



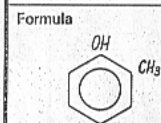
Sample	<i>tert</i> - BUTANOL 2% CCL <sub>4</sub> SOLUTION
Formula	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $
Phase	LIQUID
Thickness	0.2 m.m.
Reference	CCL <sub>4</sub>
Operator	
Date	





10

Sample  
**o**-CRESOL  
 A. 4% CS<sub>2</sub> SOLUTION  
 B. 4% CCL<sub>4</sub> SOLUTION



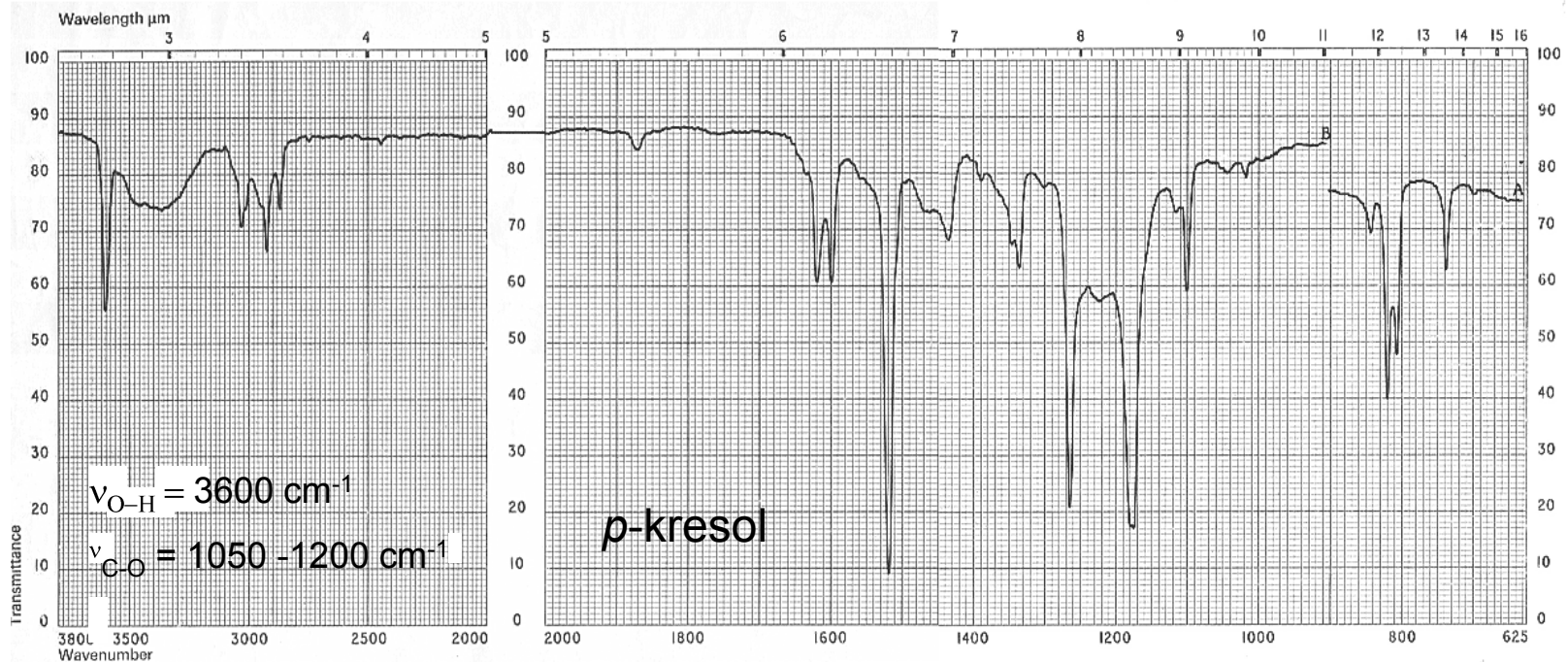
Phase  
 LIQUID

Thickness  
 A. 0.12 m.m.  
 B. 0.15 m.m.

Reference  
 A. CS<sub>2</sub>, B. CCL<sub>4</sub>

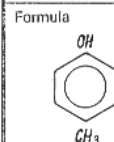
Operator

Date



11

Sample  
**p**-CRESOL  
 A. 2% CS<sub>2</sub> SOLUTION  
 B. 2% CCL<sub>4</sub> SOLUTION



Phase  
 LIQUID

Thickness  
 A. 0.12 m.m.  
 B. 0.15 m.m.

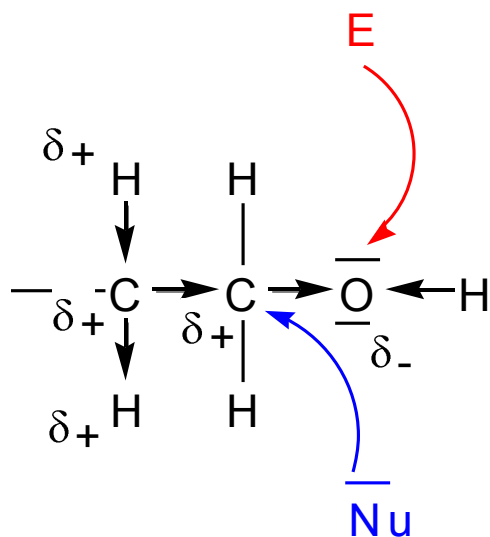
Reference  
 A. CS<sub>2</sub>, B. CCL<sub>4</sub>

Operator

Date



# Hydroxysloučeniny



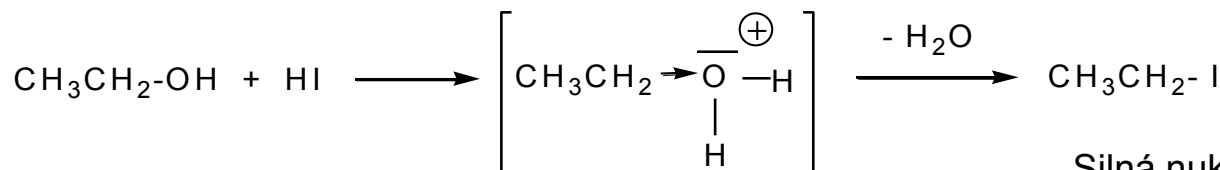
základní směry reaktivity alkoholů:

2. nukleofilní substituce hydroxylové skupiny

**k substituci potřebujeme kyselou katalýzu**



i silný nukleofil jodidový anion nestačí substituci, protože odstupující silný nukleofil (i báze) tlačí reakci zpět

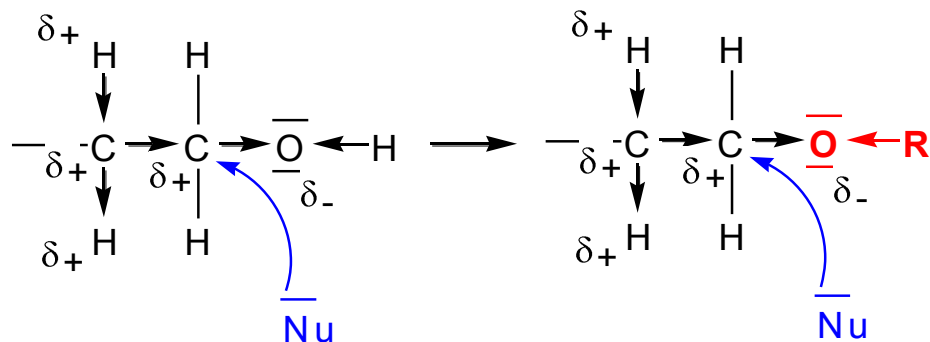


Silná nukleofilita odstupujícího hydroxidu byla otupena protonací (voda je slabý nukleofil)

kyselinou může být i Lewisova kyselina:



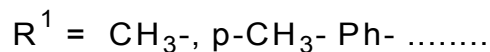
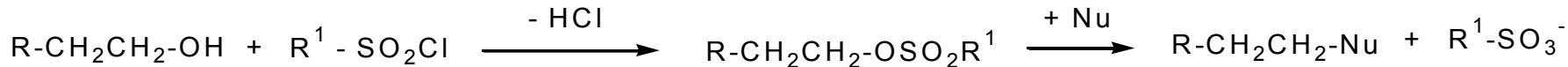
# Hydroxysloučeniны



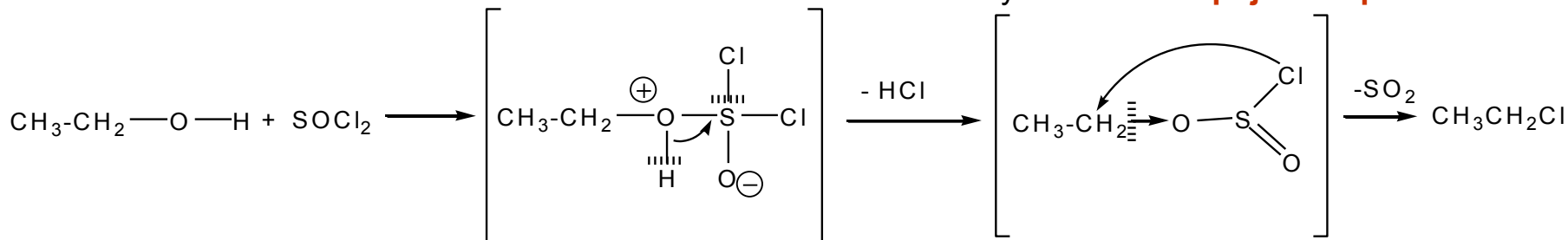
základní směry reaktivity alkoholů:

2. nukleofilní substituce hydroxylové skupiny

- nebo hydroxylovou skupinu převedeme nejprve snadnou reakcí na dobře odstupující skupinu

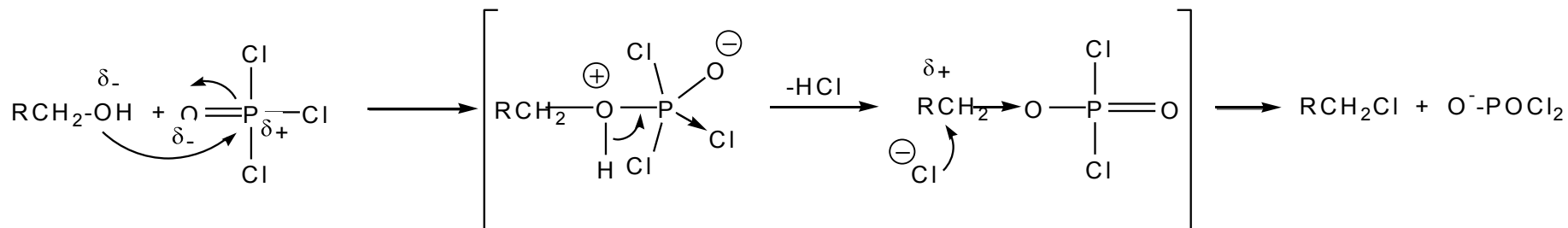
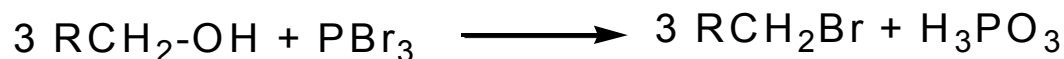


alkyl(aryl)sulfonátový anion je velmi slabě nukleofilní (sůl velmi silné kyseliny) – tedy **dobře odstupující skupina**



# Hydroxysloučeniны

K substituci hydroxyly za halogen se používají zejména halogenidy síry a fosforu (nejprve vytváří estery s těmito halogenovanými anorganickými kyselinami a při reakci s uvolněným halogenidovým aniontem se substituuje zbytek kyseliny jako dobře odstupující skupina



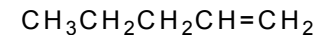
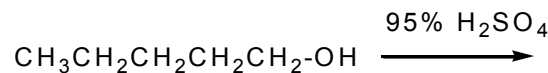
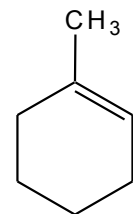
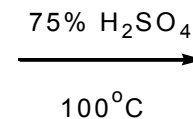
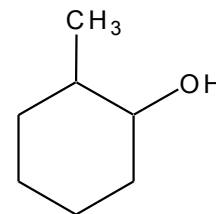
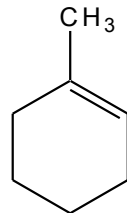
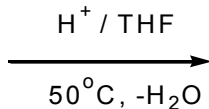
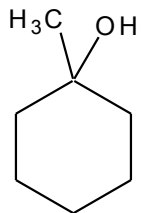
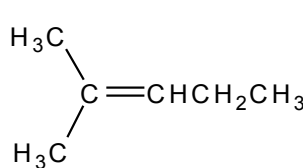
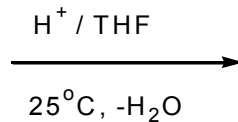
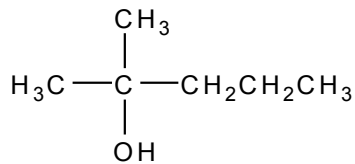
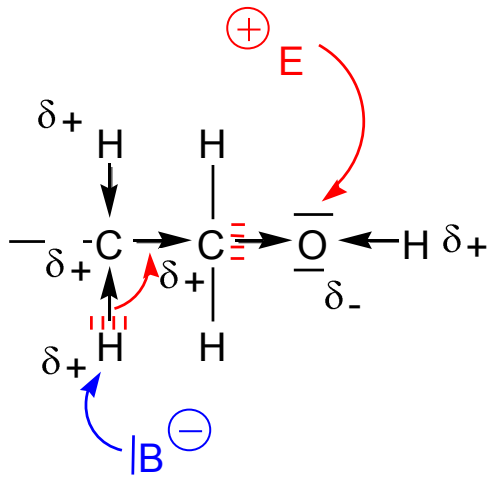
# Hydroxysloučeniny

základní směry reaktivity alkoholů:

## 3. eliminace vody

kysele katalyzované dehydratace jsou charakteristické pro *t*-alkoholy (tam konkurují velmi vážně substitucím), sekundární a primární vyžadují drastičtější podmínky

probíhají podle Zajcevova pravidla (vznikají termodynamicky stabilnější olefiny)

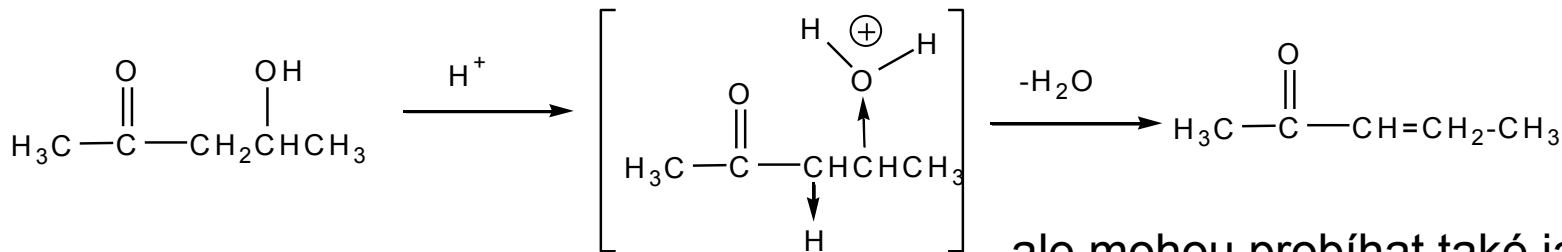
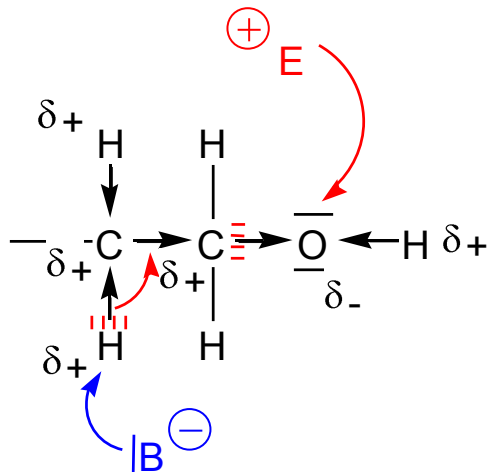


# Hydroxysloučeniны

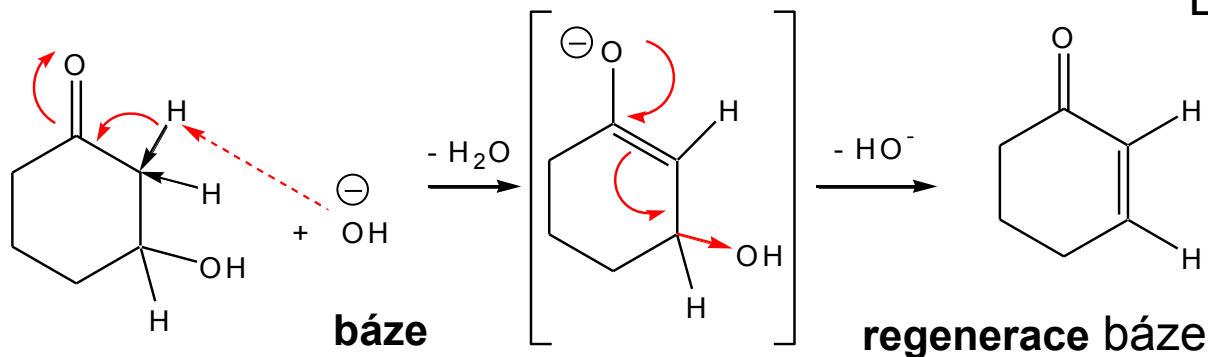
základní směry reaktivity alkoholů:

## 3. eliminace vody

kysele katalyzované dehydratace jsou charakteristické také pro sloučeniны, kde může vzniknout eliminací násobná vazba v konjugaci s již existující dvojnou vazbou



ale mohou probíhat také jako E1cB



# Hydroxyloučeni

## OXIDACE ALKOHOLU

Primární alkoholy  $\xrightarrow{\text{oxidace}}$  Aldehydy  $\xrightarrow{\text{oxidace}}$  Karboxylové kyseliny

Sekundární alkoholy  $\xrightarrow{\text{oxidace}}$  Ketony

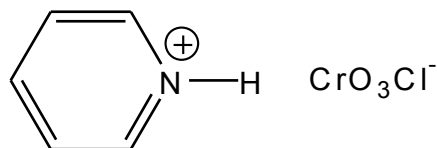
Terciární alkoholy  $\xrightarrow{\text{oxidace}}$  resistantní vůči oxidaci

### Oxidační činidla:

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  / kys. octová / voda (levné oxid. činidlo),

$\text{CrO}_3$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / voda

PCC (pyridinium-chlorchromát) / dichlormethan (účinné a jemné oxid. činidlo)

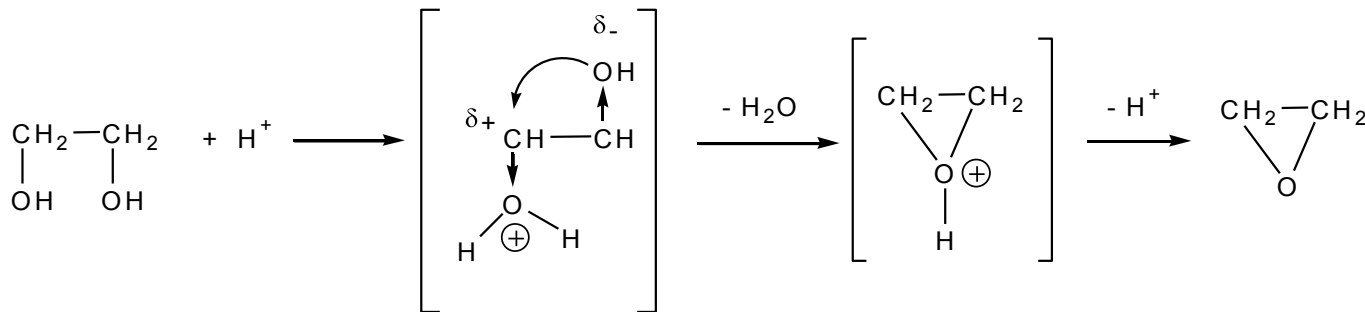


# Hydroxysloučiny

## Dioly

### 1,2 – dioly = glykoly

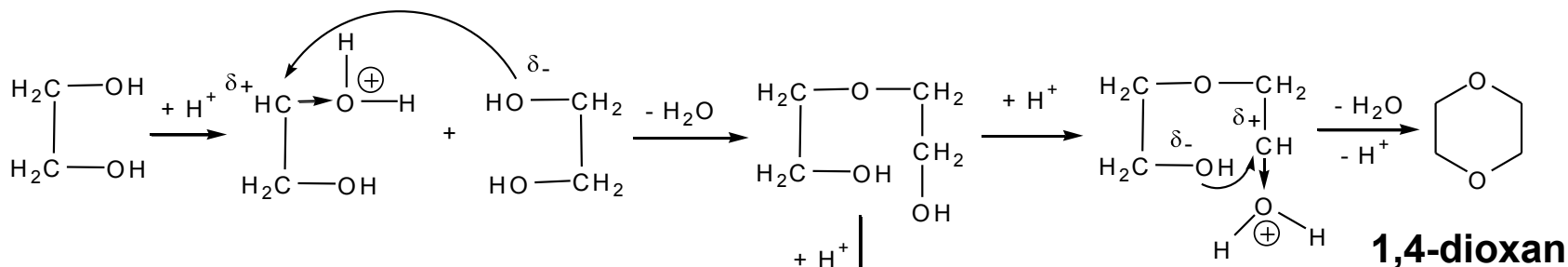
Jsou to reaktivní látky poskytující v kyselém prostředí podle podmínek několik typů sloučenin:



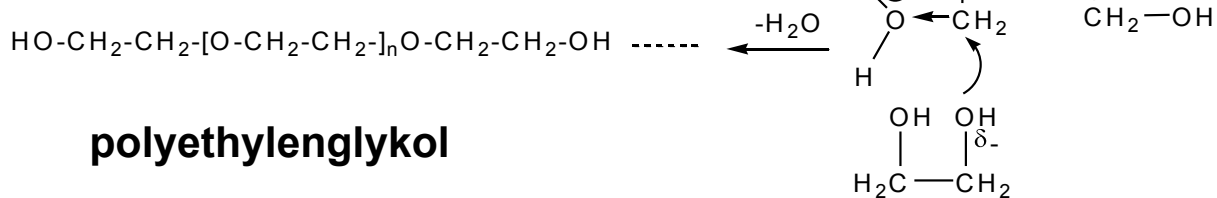
tvorba epoxydů

reakce může běžet i opačným směrem

**oxiran**  
**ethylenoxid**  
**epoxyethan**



**1,4-dioxan**

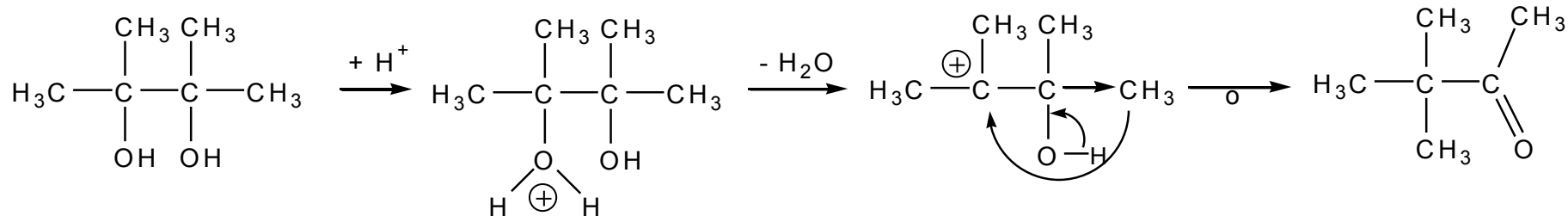


**polyethylenglykol**



# Hydroxysloučeniны

u glykolů na *t*-uhlíkových atomech můžeme očekávat v kyselém prostředí **pinakolinový přesmyk**



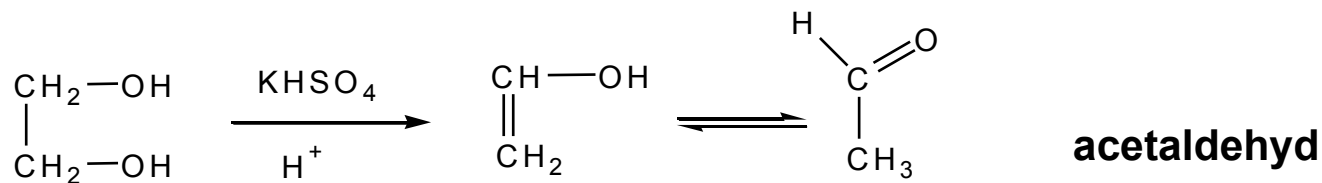
pinakol

pinakolon

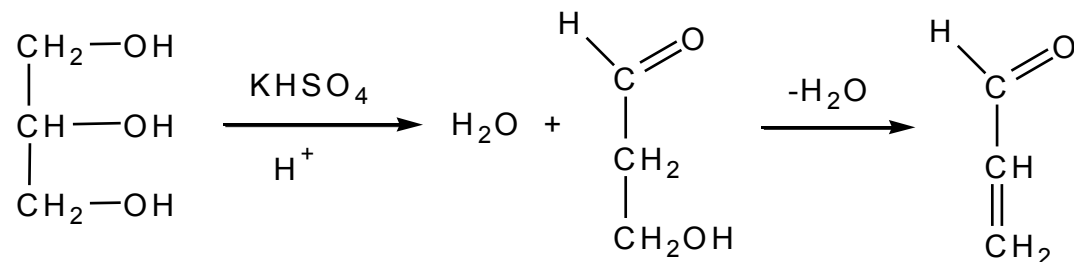
pinakolin

3,3-dimethylbutan-2-on

## dehydratace vicinálních diolů



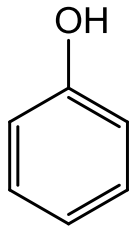
acetaldehyd



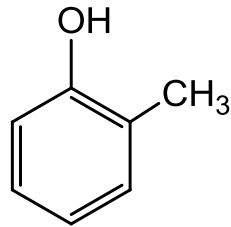
akrolein (propenal)

# Hydroxysloučeny

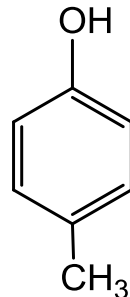
## FENOLY



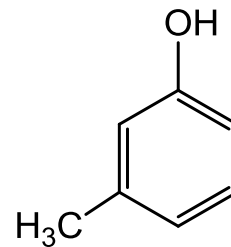
**fenol**



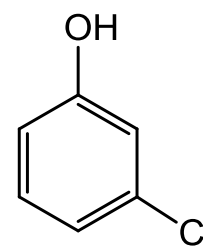
**ortho-kresol**



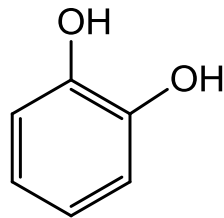
**p-kresol**



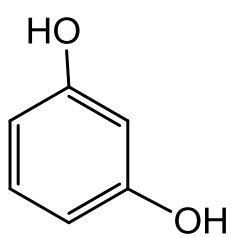
**m-kresol**



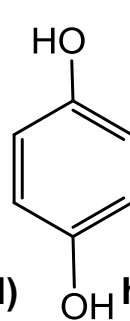
**3-chlorfenol**



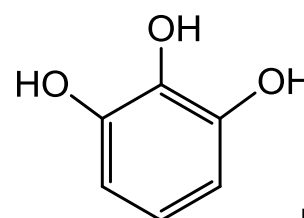
**pyrokatechin (-ol)**



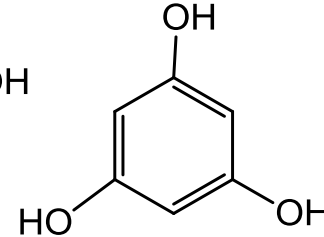
**resorcin (-cinol)**



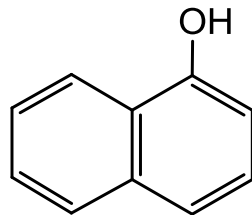
**hydrochinon**



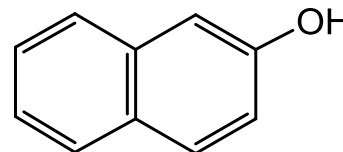
**pyrogallol**



**fluoroglucinol**



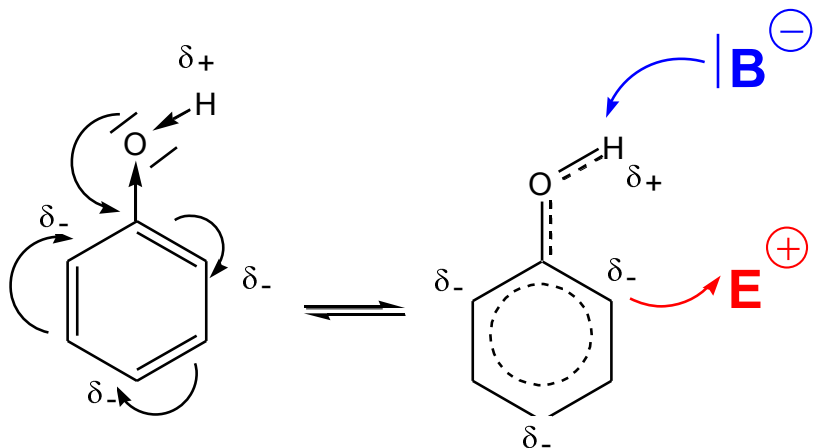
**α-naftol**



**β-naftol**

# Hydroxysloučeniny

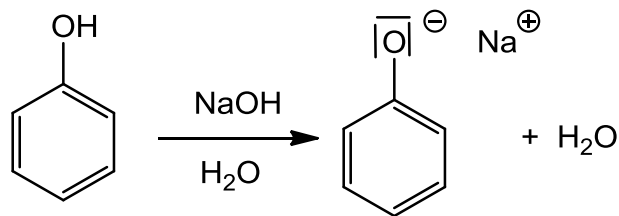
## FENOLY



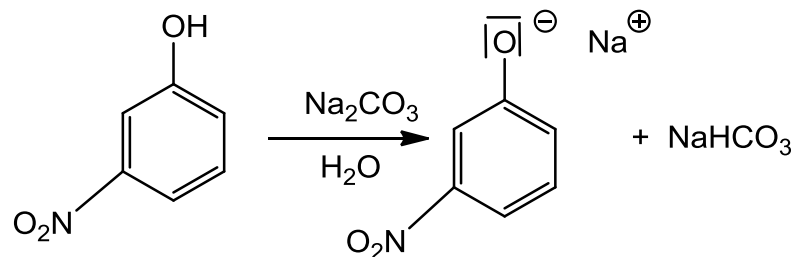
reaktivita fenolů:

1. kyselost vodíkového atomu
2. schopnost reagovat s elektrofilu v *o*- a *p*- polohách aktivovaných pro  $S_EAr$
3. schopnost pro reakci s event, nukleofilem v sousedství kyslíku je velmi omezena

Fenoly tvoří ochotně své soli – fenoláty i se slabými bázemi a i ve vodě



fenolát sodný



# Hydroxysloučeniny

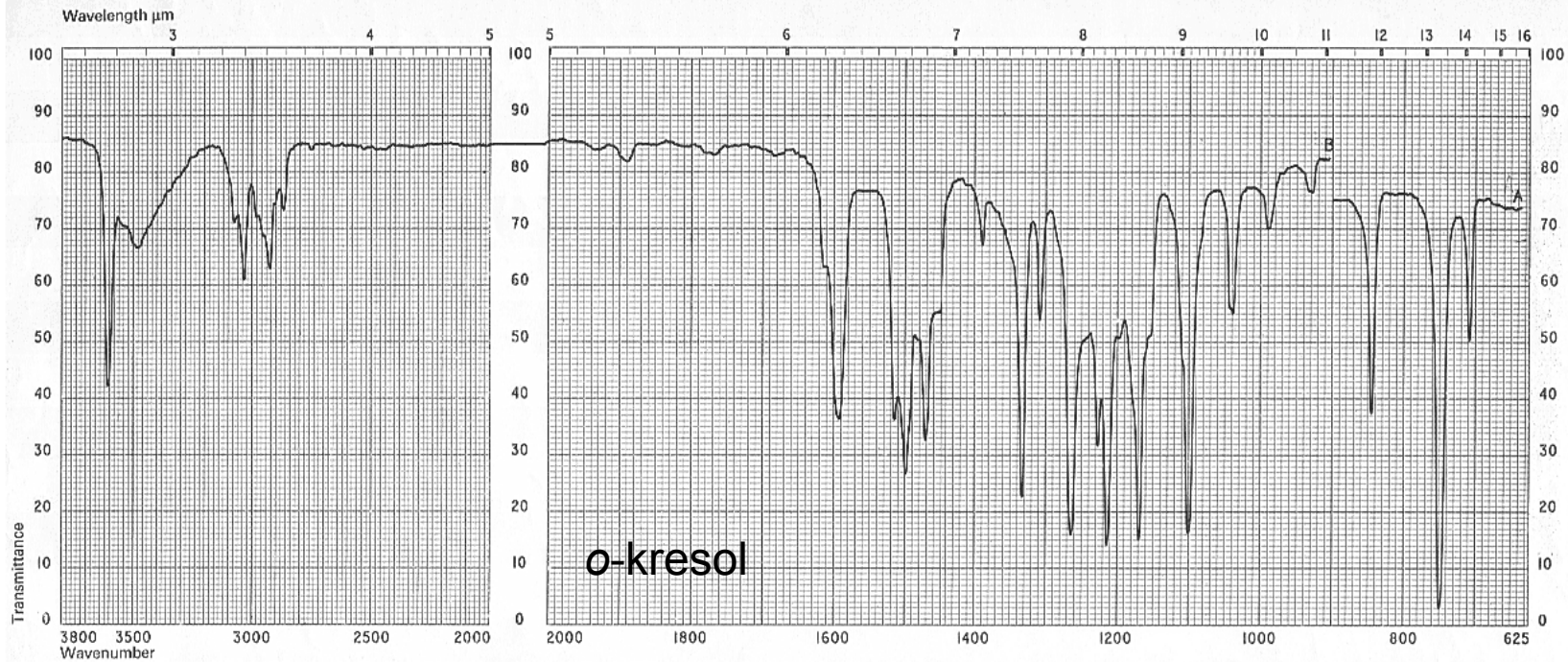
Fenol	$pK_a$
fenol	9,88
p-kresol	10,17
o-kresol	10,20
p-methoxyfenol	10,21
p-kyanfenol	7,95
p-chlorfenol	9,20
p-nitrofenol	7,15
2,4-dinitrofenol	3,95
2,4,6-trinitrofenol	0,37
1-naftol	9,30
2-naftol	9,55

Kyselost fenolů

VLIV SUBSTITUCE

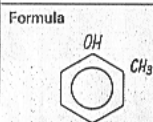
!!! srovnej s kyselostí alkoholů !!!

$pK_a$  ethanolu 15,9



10

Sample  
**o**-CRESOL  
 A. 4% CS<sub>2</sub> SOLUTION  
 B. 4% CCL<sub>4</sub> SOLUTION



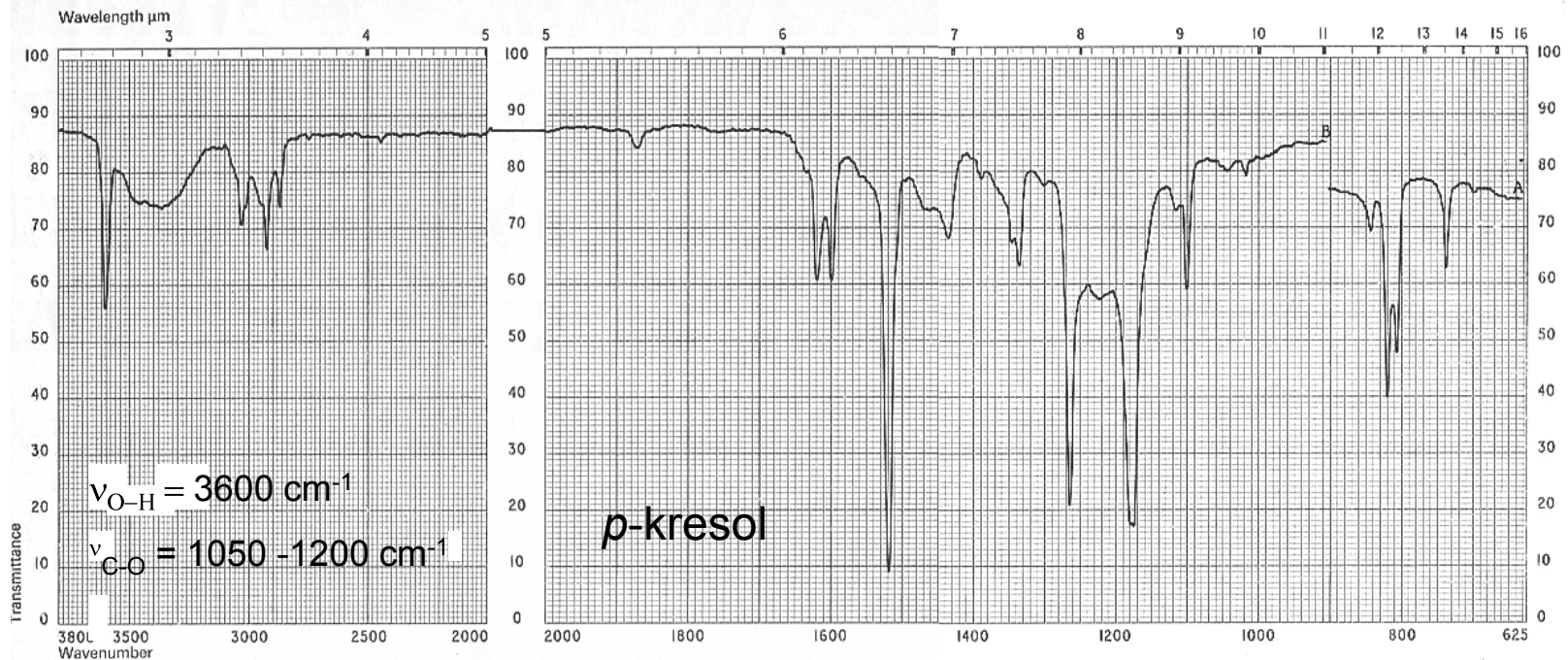
Phase  
 LIQUID

Thickness  
 A. 0.12 m.m.  
 B. 0.15 m.m.

Reference  
 A. CS<sub>2</sub>, B. CCL<sub>4</sub>

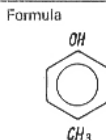
Operator

Date



11

Sample  
**p**-CRESOL  
 A. 2% CS<sub>2</sub> SOLUTION  
 B. 2% CCL<sub>4</sub> SOLUTION



Phase  
 LIQUID

Thickness  
 A. 0.12 m.m.  
 B. 0.15 m.m.

Reference  
 A. CS<sub>2</sub>, B. CCL<sub>4</sub>

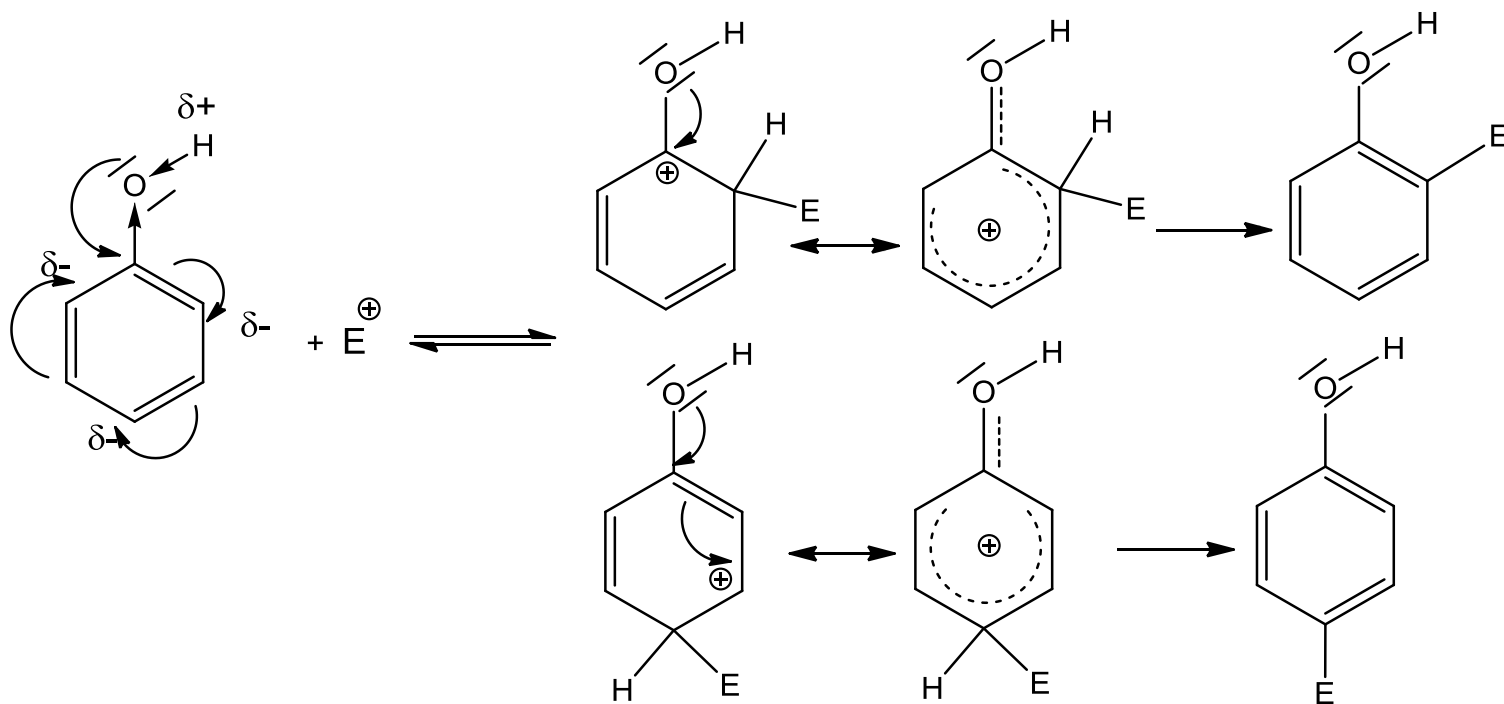
Operator

Date

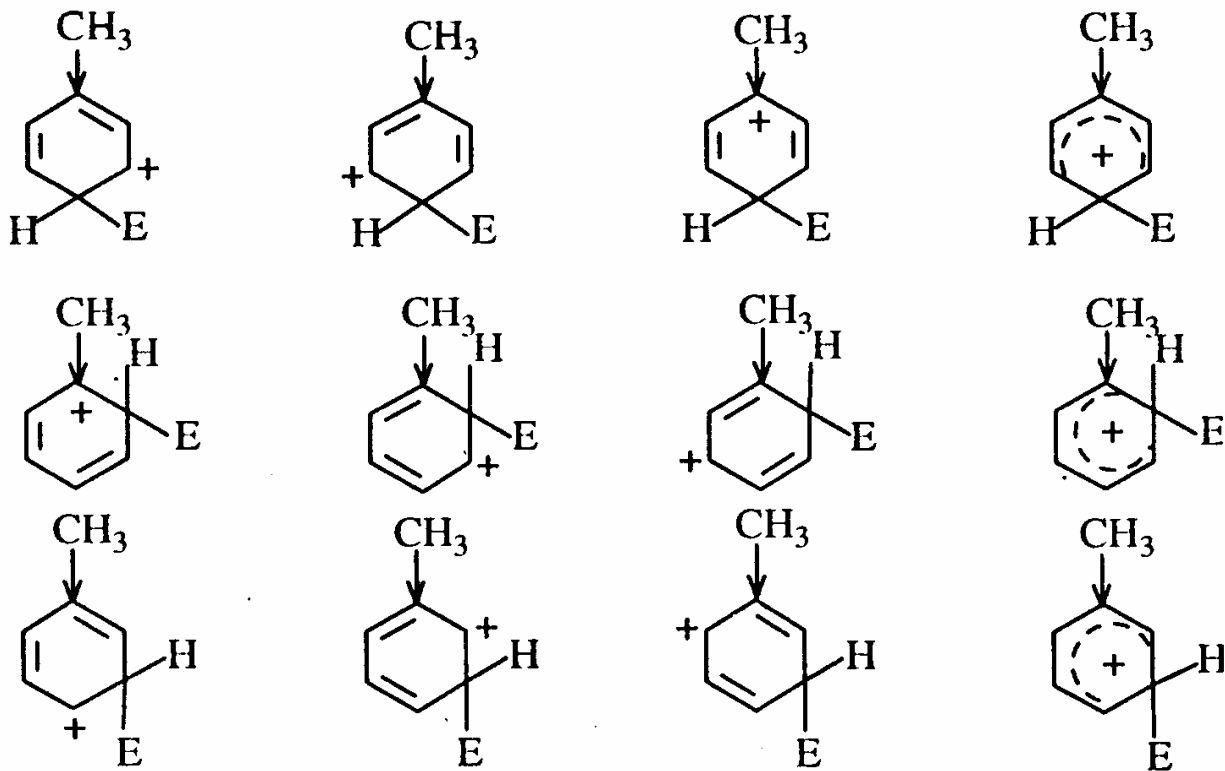
# Hydroxysloučeniny

## reaktivita fenolů:

1. kyselost vodíkového atomu
2. schopnost reagovat s elektrofilu v *o*- a *p*- polohách aktivovaných pro  $S_EAr$
3. schopnost pro reakci s event, nukleofilem v sousedství kyslíku je velmi omezena



# Hydroxysloučeniny



Donorní skupina řídí vstup elektrofilu do *ortho*- nebo *para*-polohy

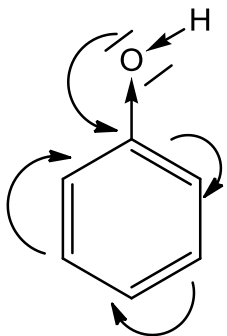
Hydroxylová skupina, oproti metylu působícímu jako donor +I indukčním efektem, působí sice **-I efektem**, ale **+M efekt** je rozhodující pro **stabilizaci  $\sigma$ -komplexu v *ortho* a *para* poloze** a tudíž působí jako substituent dirigující do těchto poloh.



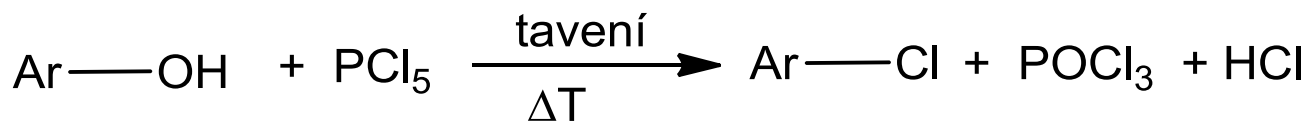
# Hydroxysloučeniny

## reaktivita fenolů:

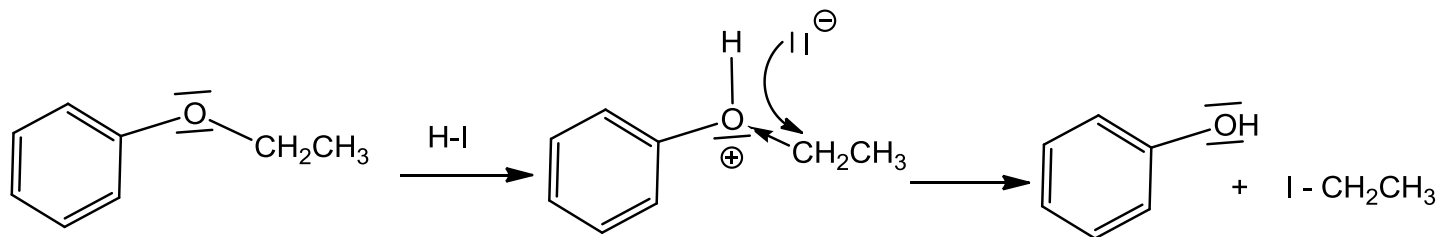
1. kyselost vodíkového atomu
2. schopnost reagovat s elektrofilu v *o*- a *p*- polohách aktivovaných pro  $S_EAr$
3. schopnost pro reakci s event, nukleofilem v susedství kyslíku je velmi omezena



vazba mezi kyslíkem a uhlíkem aromatického systému je zpevněna mezomerním efektem kyslíku – vazba se obtížně štěpí



## Důkaz

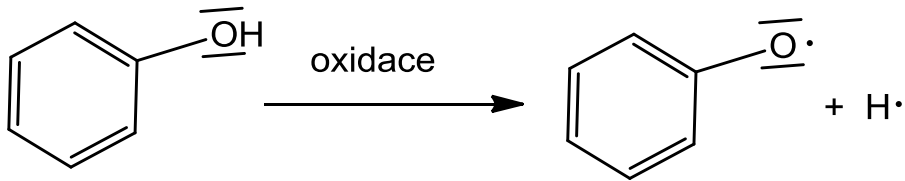


štěpí se vazba mezi kyslíkem a uhlíkem  $sp^3$  (nikoliv mezi kyslíkem a uhlíkem  $sp^2$ )

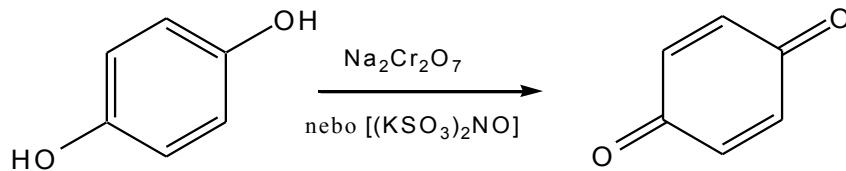
# Hydroxysloučeniny

## Oxidace fenolů

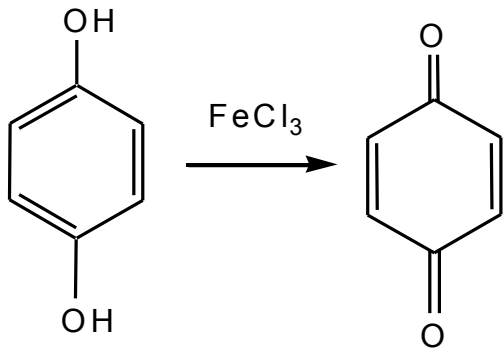
probíhá oxidy kovů ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), elektrochemicky



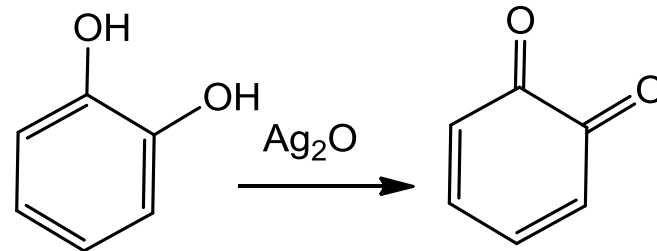
**vzniká relativně stabilní radikál  
(užití jako lapače radikálů)**



**velmi snadno** probíhá oxidace dihydroxysloučenin  
**vznikají chinony**



**p-benzochinon**

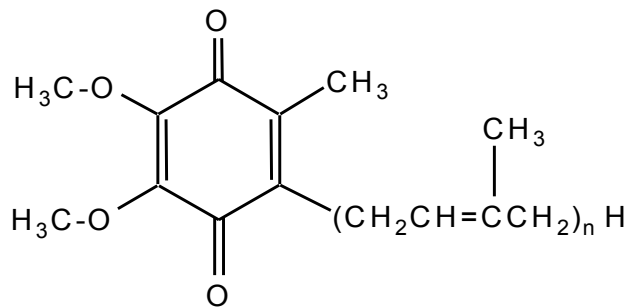


**o-benzochinon**

# Hydroxysloučeniны

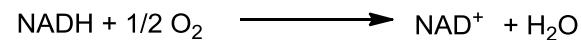
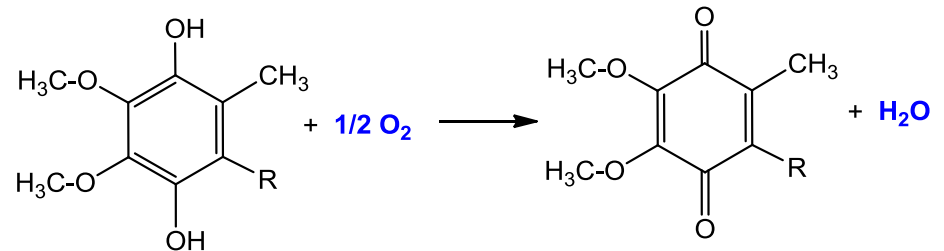
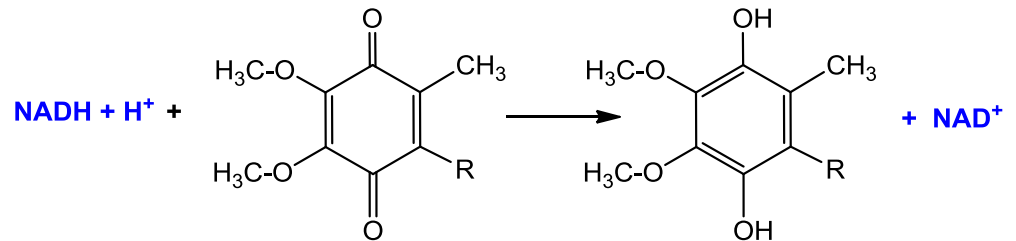
Chinony nejsou exotikou

Jejich redoxní vlastnosti hrají důležitou roli v buňkách, jsou to biochemická oxidační činidla (zprostředkují přenos elektronů při produkci energie)



$n = 1 - 10$

ubichinon (koenzym Q)



# Ethery

## Názvosloví

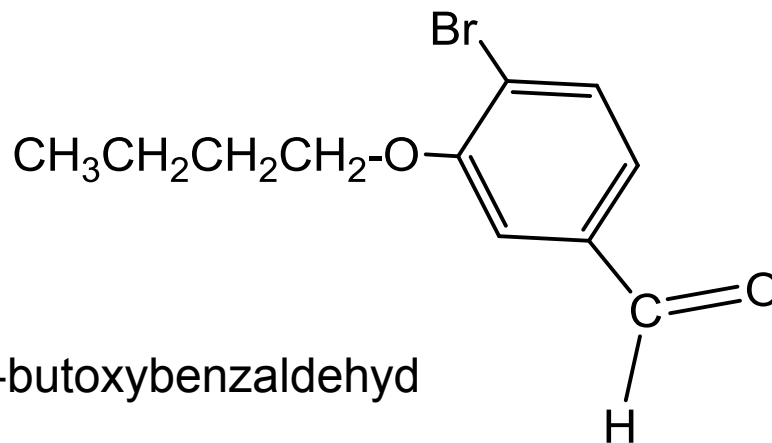
**alkylalkylether** dimethylether

diethylether  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$

prefix **alkoxy-** (základem je větší část molekuly)

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

ethyl-4-methoxybutanoát



4-brom-3-butoxybenzaldehyd

# Ethery

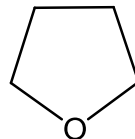
Ethery jsou těkavé látky: srovnej teplotu varu s teplotou varu alkoholu

diethylether

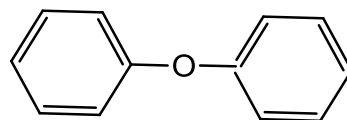
b.v. 34°C

ethanol

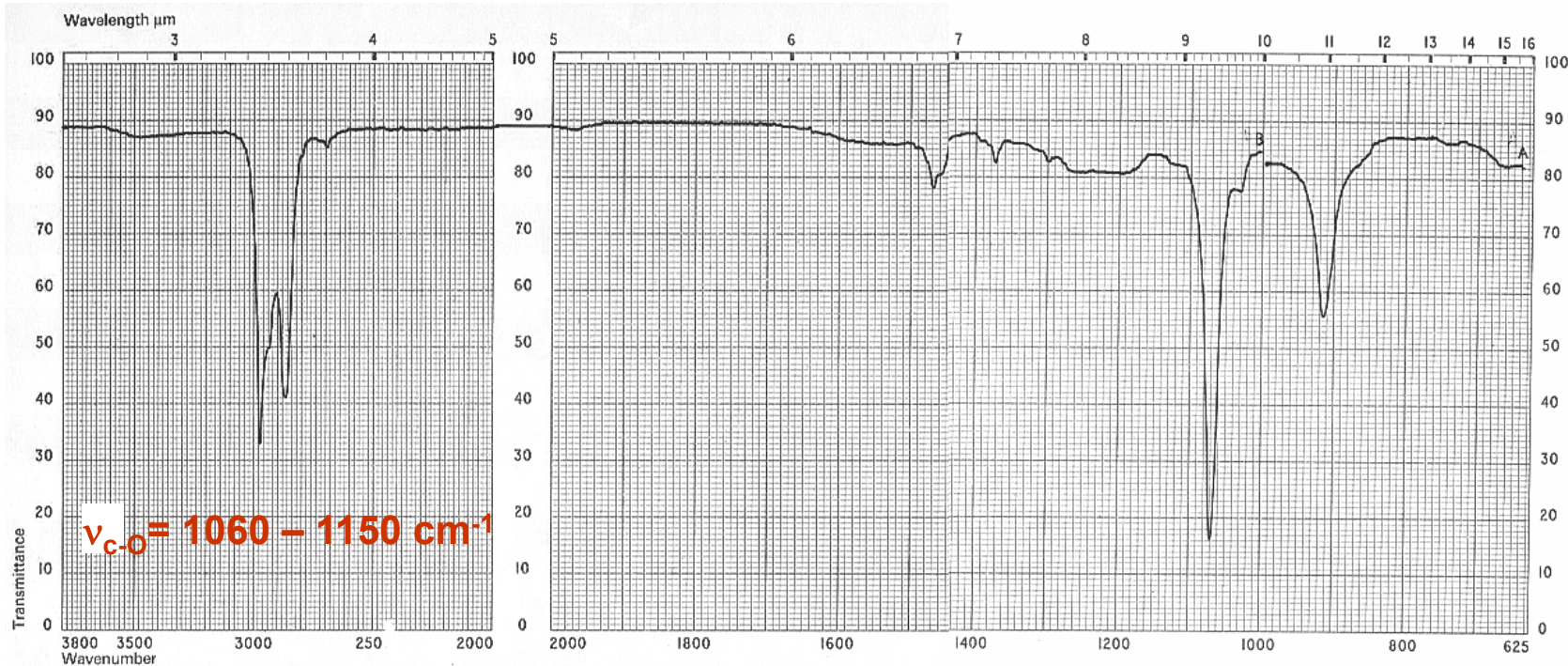
b.v. 78°C



tetrahydrofuran THF b.v. 67°C



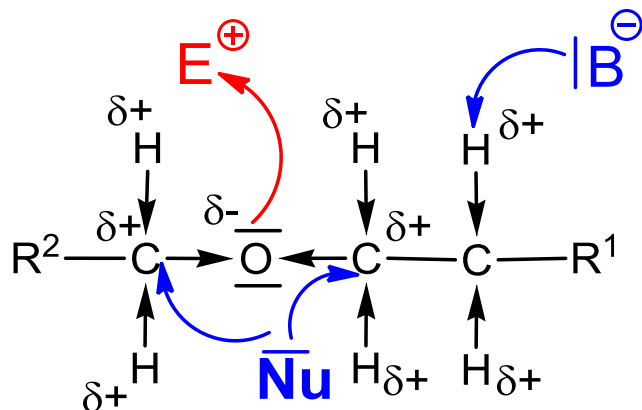
difenylether b.v. 259°C



14

Sample	TETRAHYDROFURAN A. 2% CS <sub>2</sub> SOLUTION B. 2% CCL <sub>4</sub> SOLUTION
Formula	
Phase	LIQUID
Thickness	A. 0.12 m.m. B. 0.15 m.m.
Reference	A. CS <sub>2</sub> , B. CCL <sub>4</sub>
Operator	
Date	

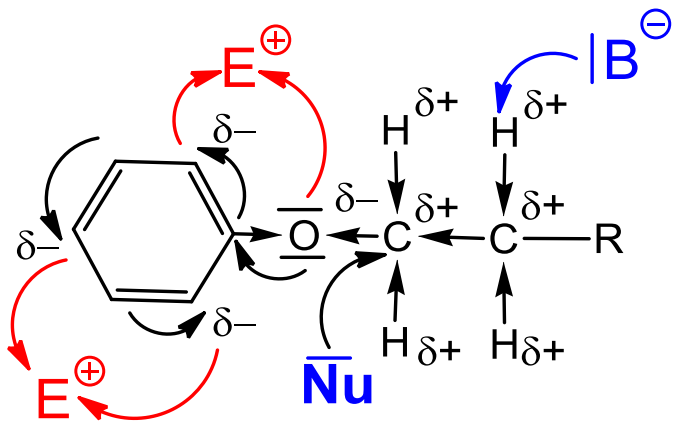
# Ethery



ethery patří mezi **málo reaktivní sloučeniny** a proto se často užívají jako rozpouštědlo

## očekávaná reaktivita :

1. reakce volných párů elektronů s elektrofilny
2. elektronová mezera na C atomu v sousedství kyslíku naznačuje možnost nukleofilního ataku
3. vodíkový atom v  $\beta$ -poloze může být napaden bází v eliminačních reakcích



# Ethery