

Základy organické chemie

Jaromír Literák



Alkoholy a fenoly

Alkoholy můžeme odvodit náhradou jednoho atomu vodíku v molekule vody za uhlovodíkový zbytek.



1° – primární
alkohol



2° – sekundární
alkohol



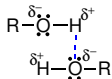
3° – terciární
alkohol

Fenoly – hydroxylová skupina je vázaná k aromatickému jádru

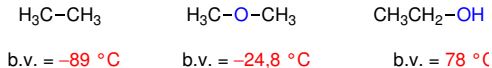


fenol

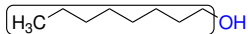
Alkoholy tvoří podobně jako voda **intermolekulární vodíkové vazby**.



Vliv vodíkových vazeb na **teploty varu**:



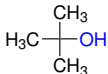
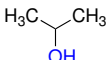
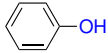
Nižší alkoholy jsou rozpustné ve vodě – důležitá je **velikost hydrofobního uhlovodíkového zbytku**.



Kyselost alkoholů



Alkoholy a fenoly

	pK_a		pK_a
H_2O	14,0		18
CH_3OH	15,3		
CH_3CH_2OH	15,9		
	16,5		9,95

Faktory ovlivňující kyselost alkoholů (podle významu):

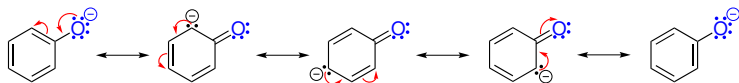
1. Konjugace:



$pK_a = 18$

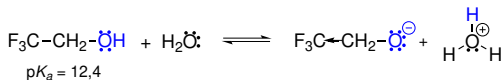
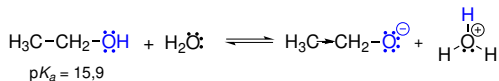


$pK_a = 9,95$

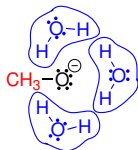


Faktory ovlivňující kyselost alkoholů:

2. Indukční efekt:

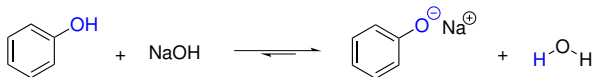


3. Efekt solvatace:



Alkoholy a fenoly

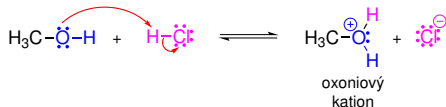
Pozice acidobazické rovnováhy s hydroxidem:



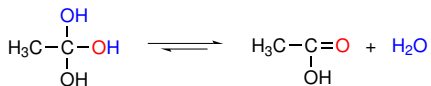
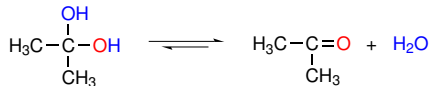
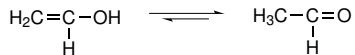
S **reaktivními kovy** reagují alkoholy za vývoje vodíku a vzniku alkoholátu:



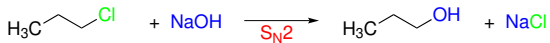
Bazicita alkoholů



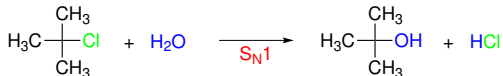
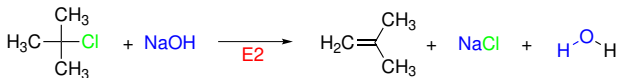
Některé alkoholy jsou **nestabilní**:



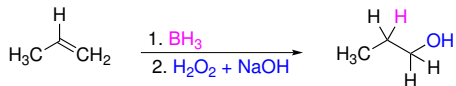
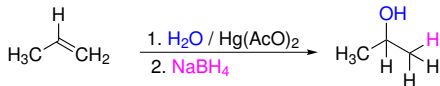
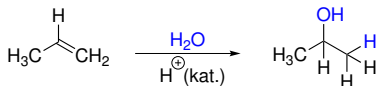
Nukleofilní substituce



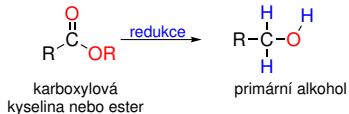
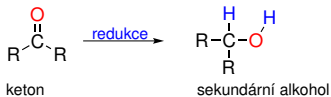
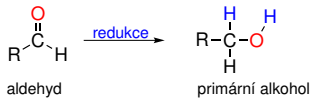
ale:



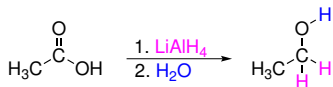
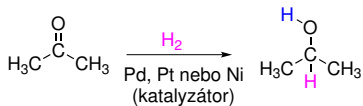
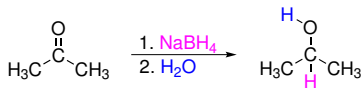
Hydratace dvojné vazby



Redukce karbonylových sloučenin



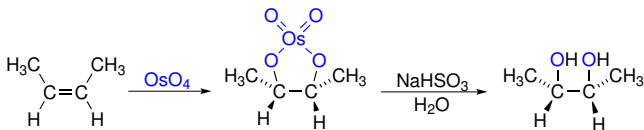
Příprava alkoholů



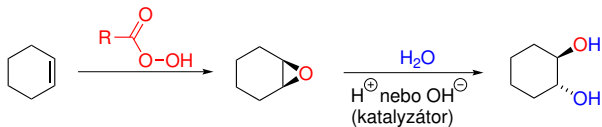
Dihydroxylace alkenů

Příprava vicinálních diolů.

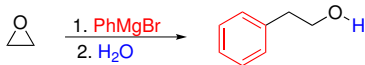
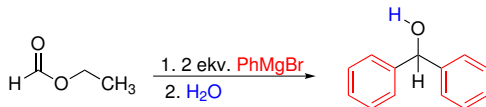
Syn-dihydroxylace:



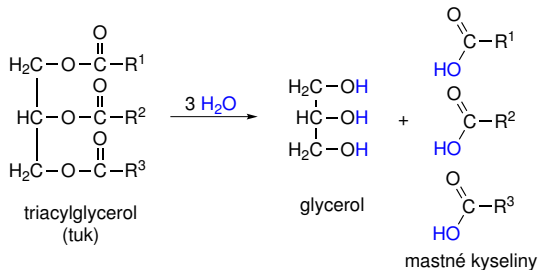
Anti-dihydroxylace:



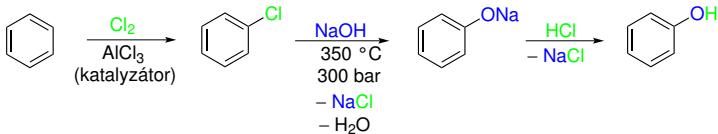
Příprava pomocí organokovů



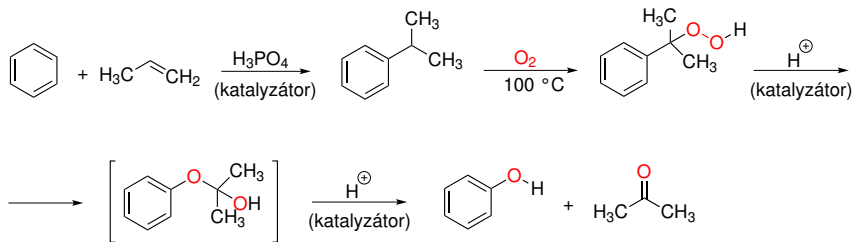
Výroba glycerolu



Historicky:



Současná metoda:

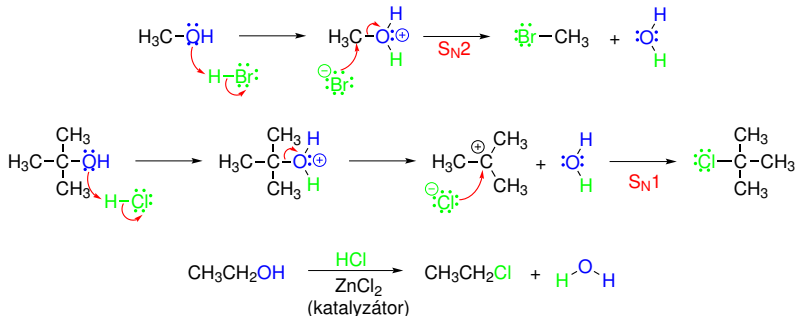


Reakce alkoholů

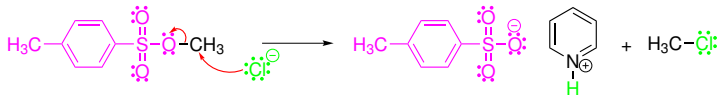
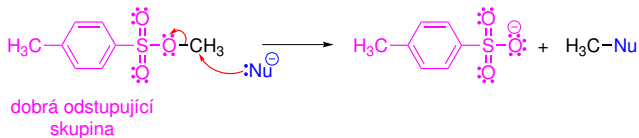
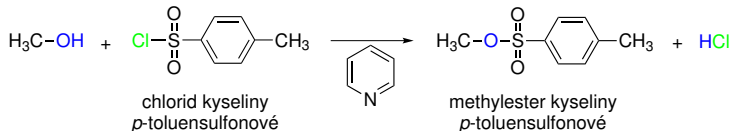
Hydroxylová skupina je špatnou odstupující skupinou OH^- je konjugovanou bází slabé kyseliny (H_2O).



1. **Protonace -OH** – odstupuje H_2O , konjugovaná báze H_3O^+ .

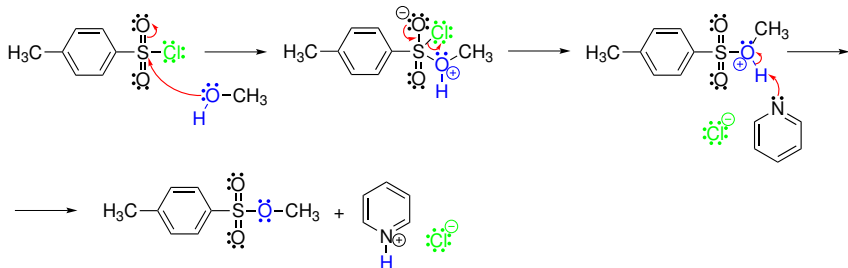


2. Převedení alkoholu na ester silné kyseliny – kyslík -OH skupiny se stane součástí dobré odstupující skupiny.

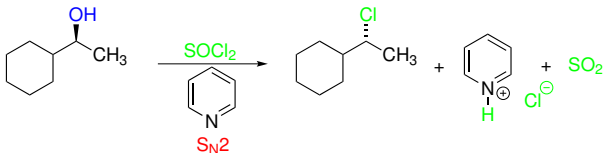


Reakce alkoholů

Mechanismus vzniku esteru z chloridu a alkoholu:

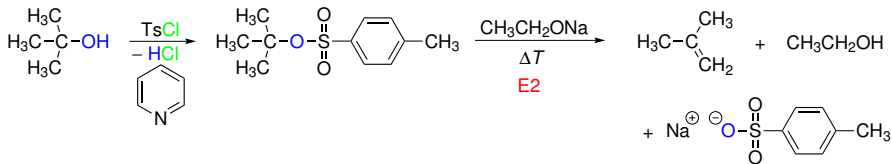
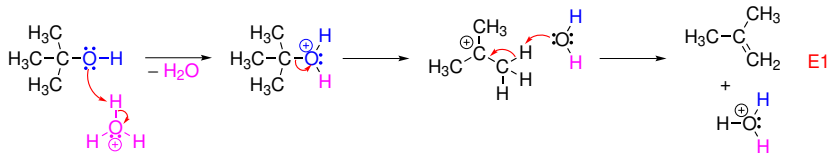


Reakce s **halogenidy anorganických kyselin** (PBr_3 , POCl_3 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 ...) poskytuje obvykle příslušné **halogenderiváty**.

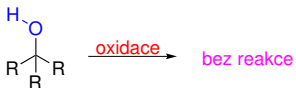
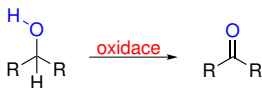
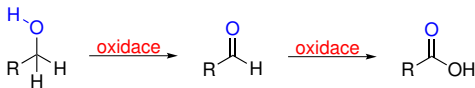
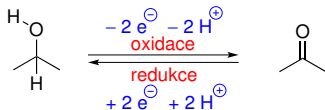


Reakce alkoholů

Po aktivaci -OH skupiny může proběhnout i **eliminální reakce**:

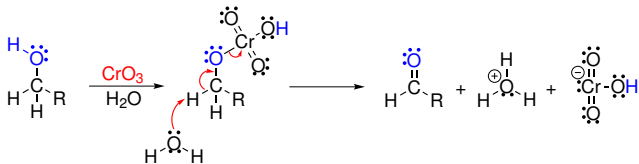


Oxidace alkoholů

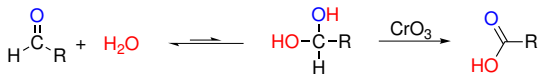


Mnoho typů oxidačních činidel – $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 (v kyselém prostředí), CrO_3 , MnO_2 , katalytické systémy...

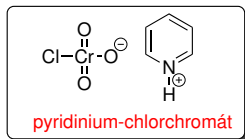
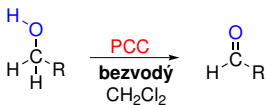
Mechanismus oxidace pomocí kyseliny chromové:



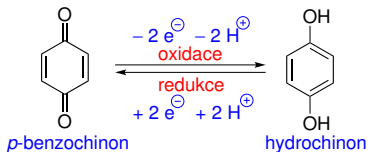
V přítomnosti vody jsou obvykle **aldehydy** oxidovány dále až na **karboxylovou kyselinu**:



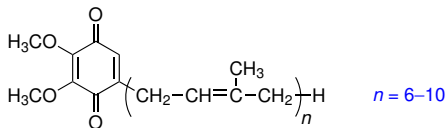
Řešením může být použití **PCC** a podobných činidel v **bezvodém prostředí**:



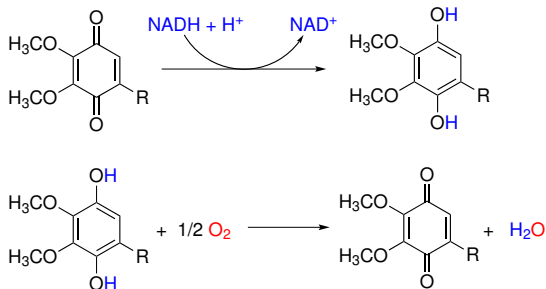
Oxidace fenolů



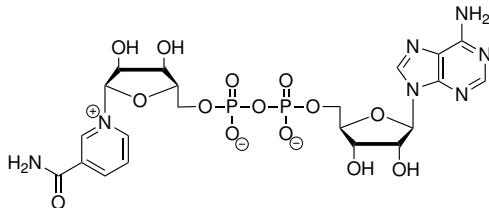
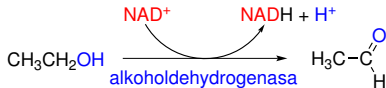
Ubichinony



Funkce ubichinonů:

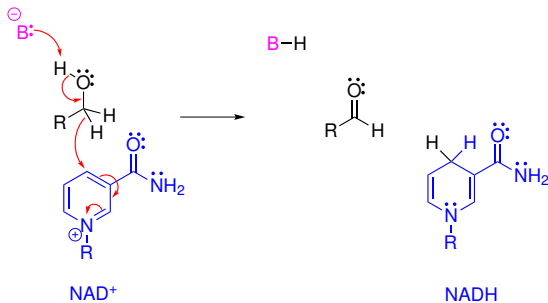
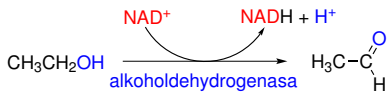


Biochemická oxidace alkoholů



Nikotinamidadenindinukleotid

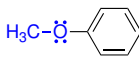
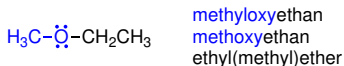
Biochemická oxidace alkoholů



Ethery můžeme odvodit náhradou dvou atomů vodíku v molekule vody za uhlovodíkové zbytky.

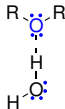


Tvorba **názvů etherů**:

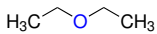


anisol
methoxybenzen
feny(methyl)ether

Ethery mohou být **pouze akceptory vodíkové vazby**.



Významné ethery



diethylether



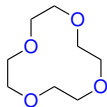
1,4-dioxan



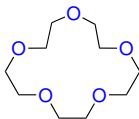
tetrahydrofuran (THF)



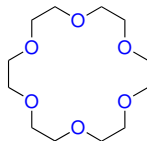
oxiran



12-crown-4



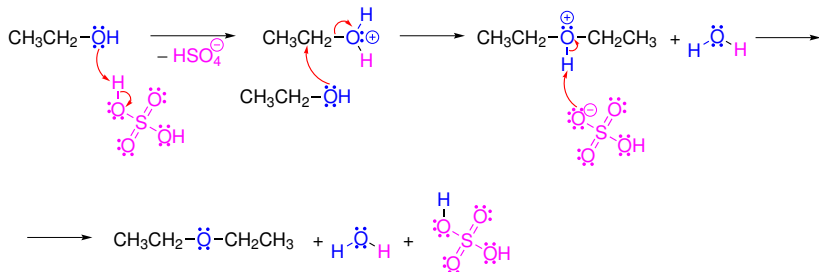
15-crown-5



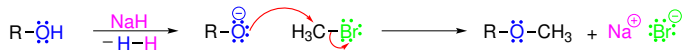
18-crown-6



Kysele katalyzovaná kondenzace alkoholů

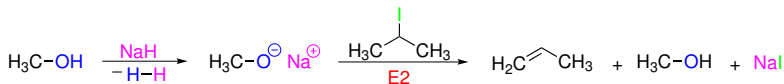
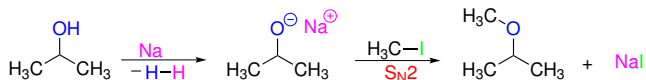


Williamsonova syntéza (1850) – limitováno na methylhalogenidy a primární alkylhalogenidy.

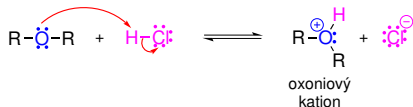


Williamsonova syntéza

Alkoholát nelze obvykle alkylovat sekundárními nebo terciárními halogenidy – **nebezpečí eliminace**:



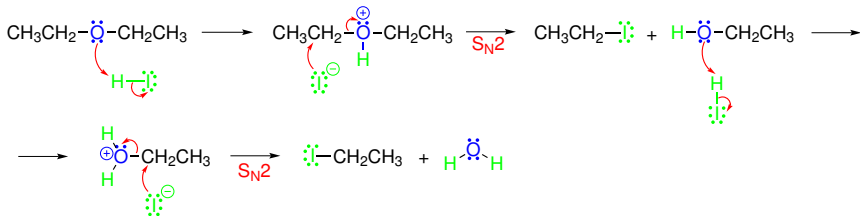
Bazicita – se silnými kyselinami tvoří **oxoniové soli**:



Štěpení etherů halogenvodíkovými kyselinami

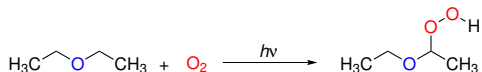


Mechanismus:

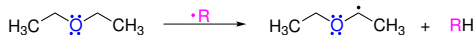


Reakce etherů

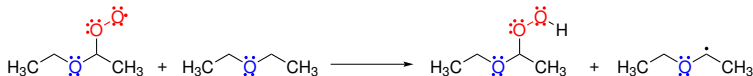
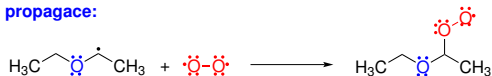
Autooxidace – reakce s kyslíkem, probíhá **mechanismem radikálové řetězové reakce**, vyžaduje iniciaci radikálovým iniciátorem, světlem...



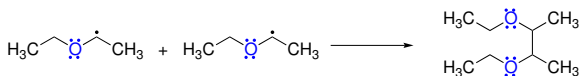
iniciace:



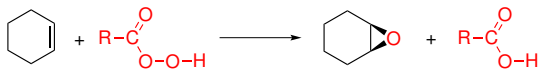
propagace:



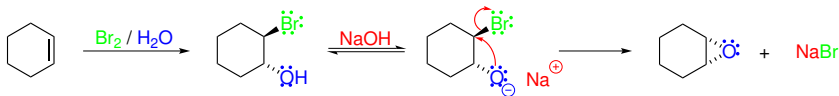
terminace:



Epoxidace alkenů peroxokyselinami:

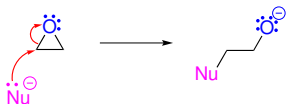


Bazickou cyklizací 2-halogenalkoholů

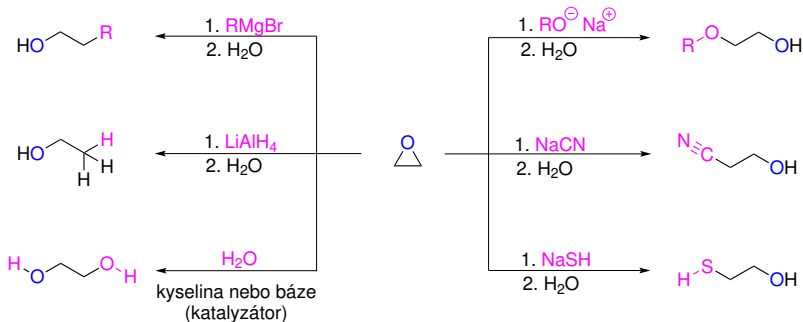


Reakce epoxidů

Nukleofilní otevření cyklu je usnadněno velkým napětím v tříčlenném cyklu.

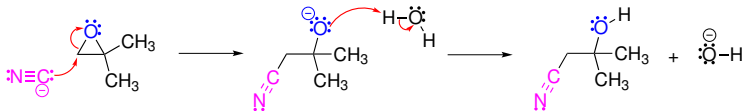


Využití:

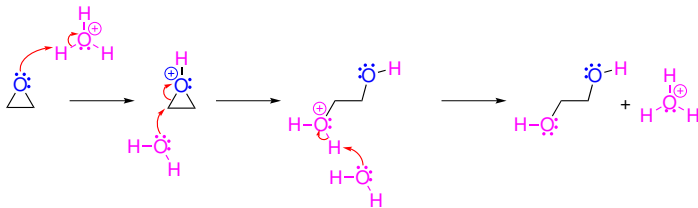


Reakce epoxidů

Regiosektivita nukleofilního otevření cyklu – přednostně je nukleofilem napadán stericky méně bráněný atom uhlíku.

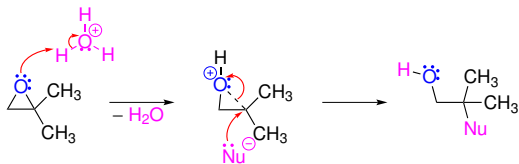


Kysele katalyzované otevírání epoxidů

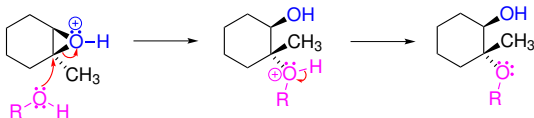


Reakce epoxidů

Pozor, pokud by na atomu uhlíku cyklu **mohl** vzniknout stabilizovaná karbokation, **obrací se regioselektivita!**

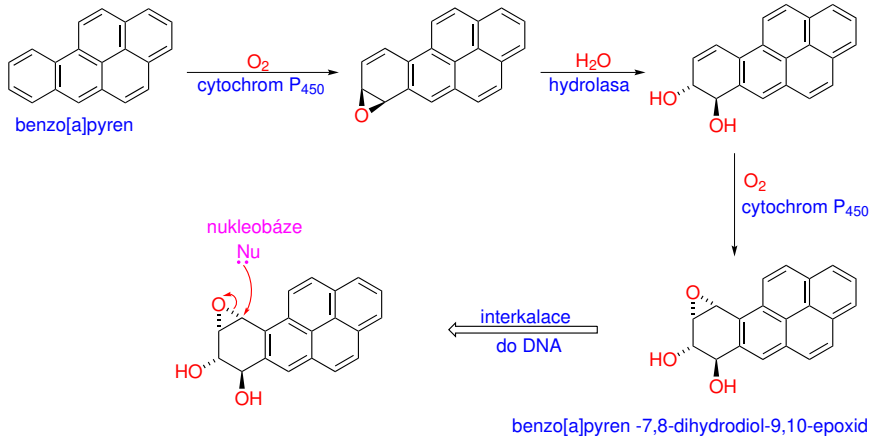


I v kyselém prostředí otevírání epoxidu probíhá jako $\text{S}_{\text{N}}2$:



Reakce epoxidů

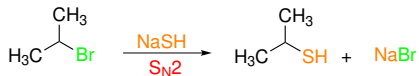
Karcinogenita některých polycyklických aromatických uhlovodíků je způsobena jejich aktivací na reaktivní epoxidy:



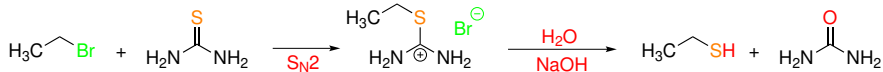
Thioly a sulfidy

Thioly – dříve **merkaptany** (*mercurium captans*).

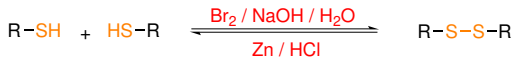
Příprava thiolů:



Metoda vhodná i pro **sekundární** a **terciární halogenidy**:



Thioly podléhají **snadno oxidaci**, působením mírných oxidačních činidel vznikají **disulfidy** (disulfidový můstek ve struktuře peptidů).

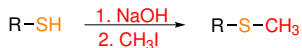


Thioly a sulfidy

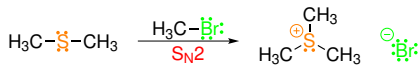
Vazba S–H je **snadněji polarizovatelná** ve srovnání s vazbou O–H → thioly jsou **výrazně kyselejší** než odpovídající alkoholy.



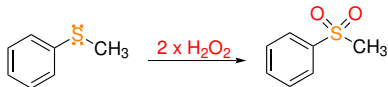
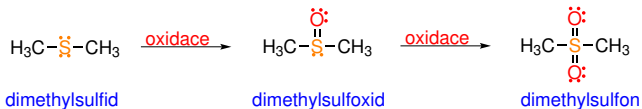
Thioly a thioláty jsou **silné nukleofily** – jejich alkylací vznikají **sulfidy**:



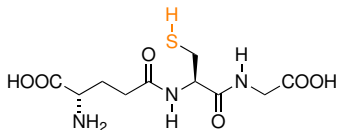
Nukleofilní jsou i **sulfidy**, alkylací vznikají sulfoniové soli:



Oxidace sulfidů:



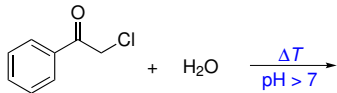
Glutathion (GSH) – důležitý tripeptid, ochrana před volnými radikály, konjugace metabolitů cizorodých látek.



GSH - glutathion

Příklad č. 1

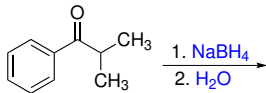
Doplňte produkt/y následující reakce:



Řešení:

Příklad č. 2

Doplňte produkt/y následující reakce:



Řešení:

Příklad č. 3

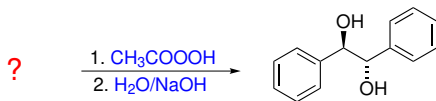
Doplňte produkt/y následující reakce:



Řešení:

Příklad č. 4

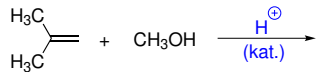
Doplňte výchozí látku následující reakce (včetně správné konfigurace):



Řešení:

Příklad č. 5

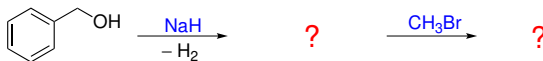
Doplňte produkt/y následující reakce:



Řešení:

Příklad č. 6

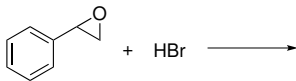
Doplňte produkt/y následující reakce:



Řešení:

Příklad č. 7

Doplňte produkt/y následující reakce:



Řešení: