



Alkoholy

Nikol Slámová
Masarykova univerzita

Obsah

Alkoholy	1
ÚVOD	3
Základní charakteristika	4
Klasifikace alkoholů	4
Názvosloví alkoholů	5
Řešené úkoly k procvičení	6
Úkoly k samostatnému řešení	7
Triviální názvosloví	7
FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI	8
Teplota varu	8
Rozpustnost alkoholů	8
CHEMICKÉ VLASTNOSTI	9
Acidobazické vlastnosti alkoholů	9
PŘÍPRAVA ALKOHOLŮ	10
Hydratace alkenů	10
Redukce karbonylových sloučenin	11
Hydrolýza halogenderivátů	11
Dihydroxylace	12
Hydrolýza epoxidů	12
Příprava glycerolu	12
Řešené úkoly k procvičení	13
REAKCE ALKOHOLŮ	14
Nestabilita některých alkoholů	14
Reakce s halogenvodíky	15
Dehydratace alkoholů	15
Oxidace alkoholů	15
Esterifikace	16
Řešené úkoly k procvičení	16
NEJDŮLEŽITĚJŠÍ ALKOHOLY	17
Methanol	17
Ethanol	17
Butan-1-ol	18
Ethylenglykol	18
Propylenglykol	18
Glycerol	19
Cukerné alkoholy	19
SHRNUTÍ	19
KLÍČOVÁ SLOVA	19
ODPOVĚDI NA OTÁZKY PRO ZVÍDAVÉ CHEMIKY	20
UČIT SE, UČIT SE...	21



PROCVIČUJ	21
Názvosloví	22
Vlastnosti alkoholů	22
Acidobazické vlastnosti alkoholů	22
Příprava alkoholů	23
Reakce alkoholů	23
ŘEŠENÍ PŘÍKLADŮ	24
Názvosloví	24
Vlastnosti alkoholů	24
Acidobazické vlastnosti alkoholů	25
Příprava alkoholů	25
Reakce alkoholů	25

Vysvětlivky



Řešené úkoly k procvičení - úkoly, které jsou umístěny bezprostředně za probranou látkou. Úlohy obsahují postup i správné řešení.



Úkoly k samostatnému řešení - úkoly, jejichž správné výsledky jsou zobrazeny na konci daného cvičení.



Otázka pro zvědavé chemiky - úloha na zamyšlení, jejímž řešením si lze prohloubit znalosti chemie. Znalost odpovědi není bezprostředně nutná pro zvládnutí základní probírané látky.



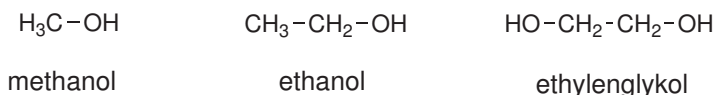
Učit se, učit se... - úlohy na osvojení učiva z celé kapitoly Alkoholy. Řazeno souhrnně za učebním textem. Správné odpovědi lze dohledat v učebním textu.



ÚVOD

Základní charakteristika

Na úvod se zamysleme nad otázkou, co jsou to vlastně alkoholy? Většina lidí by odpověděla, že alkohol je líh, tedy v podstatě ethanol. Jelikož je ethanol nedílnou součástí alkoholických nápojů, jedná se pravděpodobně o nejznámější alkohol. Pokud si však na stejnou otázku odpovíme jako chemici, naše odpověď se zpřesní. Alkoholy jsou všechny deriváty alifatických (nearomatických) uhlovodíků, ve kterých je vodík nahrazen hydroxylovou skupinou $-OH$.



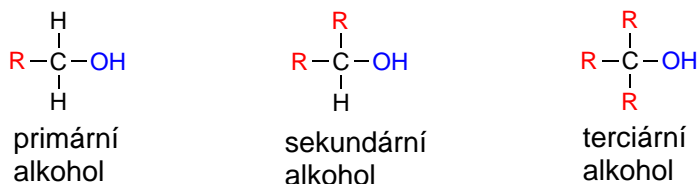
Formálně lze alkoholy považovat také za deriváty vody, kde je jeden z atomů vodíků nahrazen uhlovodíkovým zbytkem. Z této definice nám tedy vyplývá, že mezi alkoholy řadíme kromě ethanolu například methanol či ethylenglykol, které jsou toxické, tudíž by s alkoholickými nápoji neměly mít nic společného.

Ovšem to nemusí být vždy pravda. Metanolovou aféru, kterou Česká republika zažila na podzim roku 2012, si určitě ještě každý pamatuje. Tehdy se kvůli vysokému obsahu methanolu v alkoholických nápojích otrávil 127 lidí, z toho 43 smrtelně. I v kvalitních alkoholických nápojích se běžně vyskytuje malé množství methanolu, což není škodlivé. Povolený obsah methanolu v běžných pálenkách je 12 g na 1 litr ethanolu. Dokonce se uvádí, že methanol obsažený v malém množství v alkoholickém nápoji vylepšuje a zjemňuje jeho chuť.

Pojďme si udělat krátkou exkurzi do historie alkoholu. Původ slova alkohol nacházíme v arabském *al-kahal*, což lze volně přeložit jako jemnou substanci. Alkoholy jsou známé lidstvu od pradávna, již ve starověku si byl člověk schopen připravovat kvašené nápoje (pivo, víno a medovinu). Ve 12. století se z vína začala destilovat pálenka s vyšším obsahem alkoholu. Původně měla sloužit převážně pro lékařské účely. Říkalo se jí *spiritus vini* (duch vína) či *aqua vitae* (voda života).

Klasifikace alkoholů

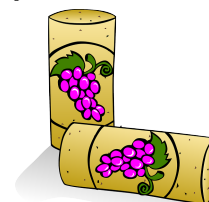
Alkoholy klasifikujeme jako **primární**, **sekundární** a **terciární** podle toho, kolik uhlovodíkových zbytků je navázaných k atomu uhlíku s hydroxylovou skupinou namísto atomů vodíků. V primárním alkoholu na něm nalezneme pouze jeden uhlovodíkový zbytek. Na sekundárním se nacházejí dva a na terciárním tři uhlovodíkové zbytky. Zvláštním případem je methanol, kdy je na jediném uhlíku navázána hydroxylová skupina a tři atomy vodíku.



Alkoholy dále dělíme na **jednosytné** a **vícesytné**. Jednosytné v molekule obsahují pouze jednu $-OH$ skupinu, vícesytné obsahují $-OH$ skupiny minimálně dvě.

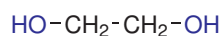
Pozn. pokud by hydroxylová skupina byla navázaná na aromatičtém kruhu, jednalo by se o fenoly, nikoliv o alkoholy.

Dalším zajímavým případem je přidávání glykolů, které se běžně používají jako chladicí kapaliny, do vína v Rakousku v roce 1985. Tím se vinaři snažili údajně vylepšit jeho chuť.

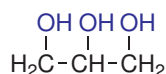


Primární, sekundární a terciární alkoholy

Jednosytné a vícesytné alkoholy



ethan-1,2-diol



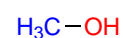
propan-1,2,3-triol

Názvosloví alkoholů

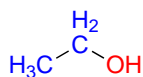
Postupujeme podle pravidel systematického substitučního názvosloví:

*Systematické
substituční názvosloví*

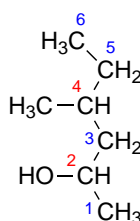
- Název alkoholu skládáme z názvu základního uhlovodíku a předpony nebo přípony, jimiž můžeme vyjádřit přítomnost $-\text{OH}$ skupiny. Název základního uhlovodíku volíme podle nejdelšího řetězce (nebo cyklu), který v molekule nalezneme a který nese maximum funkčních skupin s nejvyšší názvoslovnou prioritou. Základní uhlovodík očíslovujeme od jednoho konce tak, aby skupina s nejvyšší prioritou měla co nejnižší lokant. Příponu **-ol** použijeme v případě, kdy je alkohol skupinou s nejvyšší prioritou, tedy když se v molekule nacházejí pouze skupiny s nižší názvoslovnou prioritou (*např. halogenid $-X$, aminoskupina $-\text{NH}_2$ a alkylové zbytky $-R$*). Názvy těchto skupin pak uvedeme v abecedním pořadí jako předpony před název základního uhlovodíku. Násobící předpony di-, tri- atd. se do abecedního pořadí nezahrnují. Pokud název substituentu začíná písmenem ch, řadíme jako písmeno c. Pozici skupin na základním uhlovodíku vyjádříme lokanty.



methanol



ethanol

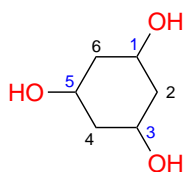


4-methylhexan-2-ol

- Pokud potřebujeme upřesnit počet hydroxylových skupin v molekule, vložíme násobící předponu před příponou -ol.

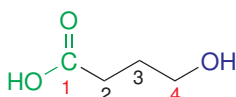
násobící předpony:

*mono-
di-
tri-
tetra-
penta-
hexa-
hepta-
okta-
nona-
deka-*



cyklohexan-1,3,5-triol

- Pokud se v molekule vyskytuje skupina s vyšší názvoslovnou prioritou (*například karboxylová skupina, aldehyd, keton*), pak $-\text{OH}$ skupinu vyjadřujeme předponou **hydroxy-**.



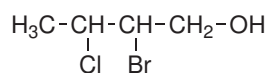
4-hydroxybutan-1-ová kyselina



Řešené úkoly k procvičení



1. Systematicky pojmenuj následující sloučeninu:

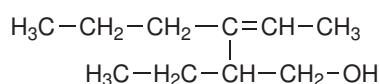


Řešení:

- Identifikujeme funkční skupiny v molekule: alkohol a halogenderivát. Nejvyšší názvoslovnou prioritu má alkohol.
- Nalezneme nejdelší uhlíkatý řetězec nesoucí skupiny s nejvyšší prioritou, v tomto případě má čtyři uhlíky, takže základem názvu bude butan.
- Řetězec očíslováme od konce tak, aby skupina s nejvyšší prioritou (v tomto případě skupina –OH) měla co nejnižší lokant. Skupinu v názvu vyjádříme příponou –ol a její pozici lokantem před touto příponou.
- Před názvy ostatních substituentů napíšeme číslo uhlíku (lokant), ke kterému jsou navázané.
- Předpony řadíme v názvu podle abecedy, chlor řadíme k písmenu c.

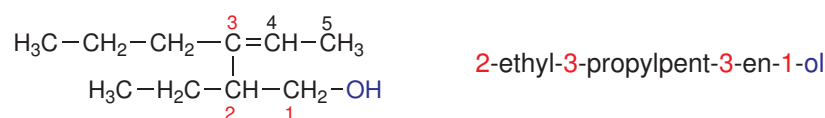


2. Systematicky pojmenuj následující sloučeninu:



Řešení:

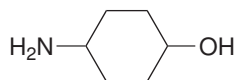
- Při hledání nejdelšího uhlíkového řetězce musíme postupovat tak, aby nesl prioritní skupinu (v tomto případě –OH). Od této skupiny začínáme řetězec číslovat.
- Dále v číslování postupujeme tak, aby řetězec obsahoval co nejvíce násobných vazeb. Uhlíkové zbytky s jednoduchými vazbami vyjadřujeme předponou jako alkyly.





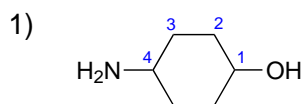
Úkoly k samostatnému řešení

1. Najdi a správně očíslej základní uhlovodík a molekulu systematicky pojmenuj:

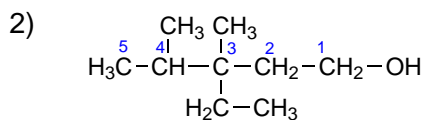


2. Nakresli strukturální vzorec látky, která má název 3-ethyl-3,4-dimethylpentan-1-ol.

Řešení:



4-aminocyklohexanol



3-ethyl-3,4-dimethylpentan-1-ol



Dalším způsobem, jakým lze pojmenovat alkoholy, je užití **radikálově-funkčního názvosloví**. Název složíme z názvu daného alkylu, ke kterému přidáme příponu **-alkohol**.

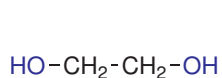
Radikálově-funkční názvosloví alkoholů



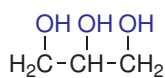
Triviální názvosloví

Některé alkoholy si stále udržují své **triviální nebo semitriviální názvy**:

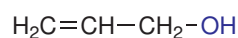
Triviální názvosloví



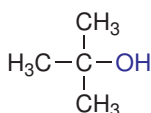
ethylenglykol



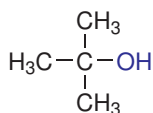
glycerol



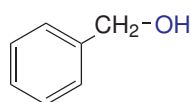
allylalkohol



isopropylalkohol



terc-butylalkohol



benzylalkohol



FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

Teplota varu

Alkoholy mají vyšší teplotu varu než uhlovodíky, od kterých jsou odvozené:

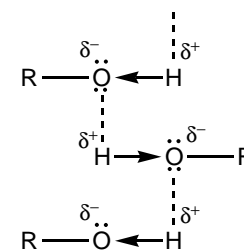
Teploty varu alkoholů

látka	teplota varu/°C
methan	-161
methanol	64
ethan	-88
ethanol	78

Příčinou vysoké teploty varu alkoholů je schopnost $-OH$ skupiny tvořit intermolekulární **vodíkové vazby** (vodíkové můstky). Vodíková vazba je druhem slabé vazebné interakce. Mezi molekulami alkoholu mohou existovat, protože jsou zde splněny dvě základní podmínky pro její vznik:

Vodíková vazba

1. V molekule se vyskytuje polarizovaná vazba mezi vodíkem a kyslíkem (srovnáním elektronegativit prvků odvodíme, že na vodíku bude částečný kladný a na kyslíku částečný záporný náboj).
2. Na kyslíku z hydroxylové skupiny jsou dva volné elektronové páry, které k sobě mohou přitahovat atomy vodíku z druhé hydroxylové skupiny.



Intermolekulární vodíková vazba tedy způsobuje, že jsou k sobě jednotlivé molekuly alkoholu poutány výrazně pevněji než v mateřských uhlovodících. Při převádění alkoholů do plynné fáze je nutné tyto přitažlivé síly překonat tepelným pohybem molekul.

Otázka pro zvědavé chemiky č. 1

Zkus odhadnout, která z následujících látek bude mít vyšší teplotu varu: butan-1-ol nebo ethan-1,2-diol?



Rozpustnost alkoholů

Hydroxylová skupina výrazně ovlivňuje rozpustnost alkoholů. Nižší alkoholy (methanol až propanol) jsou ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech neomezeně rozpustné, s rostoucí molekulární hmotností se rozpustnost alkoholů ve vodě snižuje. U vysokomolekulárních jednosytných alkoholů je už jejich rozpustnost v polárních rozpouštědlech zanedbatelná až nulová. Tento trend je způsoben tím, že zatímco u nižších alkoholů převládá efekt $-OH$ skupiny, která tvoří vodíkové vazby s molekulami vody, tak u vyšších alkoholů převládá hydrofobní vlastnosti nepolárního uhlovodíkového řetězce. Ten molekuly polárních rozpouštědel, jako je voda, spíše odpuzuje. Ze stejného důvodu naopak s rostoucí délkou uhlovodíkového řetězce roste rozpustnost alkoholů v nepolárních rozpouštědlech.

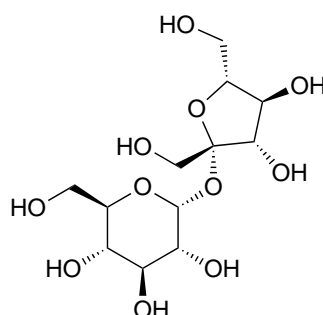
Rozpustnost alkoholů



Rozpustnost látky ve vodě ovlivňuje rovněž počet –OH skupin v molekule, čím je jich více, tím je rozpustnost vyšší.

Otázka pro zvědavé chemiky č. 2

Co si myslíte, že se stane, když nasypete cukr do benzínu v automobilové nádrži? Lidé tuhle zlomyslnost provádějí, protože se traduje, že cukr se v benzínu rozpustí a následně vysokou teplotou ve válci zkaramelizuje a zničí motor. Je to ale pravda? Náповědou vám může být následující vzorec sacharózy. Povšimněte si, že molekula obsahuje spoustu hydroxylových skupin.

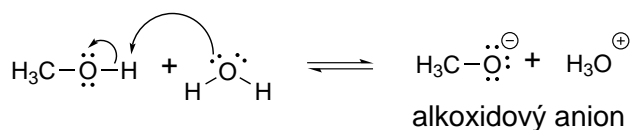


CHEMICKÉ VLASTNOSTI

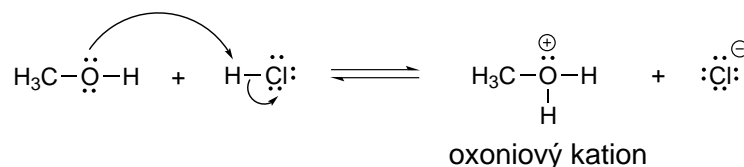
Acidobazické vlastnosti alkoholů

Polarita vazeb C–O–H je dána rozdílnou elektronegativitou daných prvků. Vazba s polárnějším charakterem se tedy nachází mezi vodíkem s nejnižší elektronegativitou a kyslíkem s nejvyšší elektronegativitou. Tento vodík je relativně kyselý, protože se vazba O–H může poměrně snadno heterolyticky štěpit. Nastává odštěpení protonu z molekuly alkoholu a vzniká **alkoxidový anion**.

Acidobazické vlastnosti alkoholů



V silně kyselém prostředí se alkoholy chovají rovněž jako slabé báze, váží na sebe proton za vzniku **oxoniového kationtu** podobně jako voda.



Amfoterní vlastnosti – látky se mohou chovat jako kyseliny i jako zásady v závislosti na prostředí, ve kterém se vyskytují

Alkoholy mají tedy **amfoterní charakter**. Chovají se jako slabé kyseliny nebo jako slabé báze, podobně jako voda, v závislosti na prostředí.

Sílu kyseliny nám kvantitativně vyjadřuje pK_a . Porovnání pK_a několika základních alkoholů je shrnuto v následující tabulce:



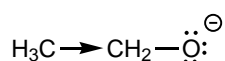
látka	pK_a
voda	15,7
methanol	15,1
ethanol	15,9
propan-1-ol	16,1
isopropylalkohol	17,1
<i>tert</i> -butylalkohol	19,2

Pokud chceme přibližně porovnávat kyselosti jednotlivých alkoholů, není nutné znát přesné hodnoty pK_a , stačí si zapamatovat následující dvě pravidla:

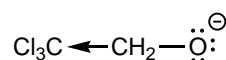
Kyselost alkoholů

1. Kyselost ovlivňují substituenty navázané na uhlíku, z něhož vychází vazba C–O. Alkylové zbytky díky svému kladnému indukčnímu efektu (určíme pomocí porovnání elektronegativit) snižují stabilitu alkoxydového iontu. Schopnost odštěpit proton z hydroxylové skupiny bude snížena a alkohol bude méně kyselý. Proti tomu alkoxydový ion, kde je uhlík z vazby C–O substituován skupinou se záporným indukčním efektem, která odebírá elektronovou hustotu, bude stabilnější a odpovídající alkohol bude kyslejší.

Vliv substituentů



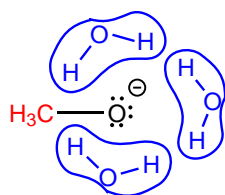
$$pK_a = 15,9$$



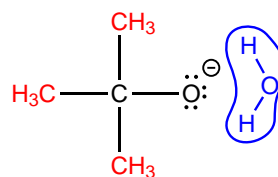
$$pK_a = 12,4$$

2. Kyselost ovlivňuje rovněž **solvatace** (obalování rozpouštěné látky molekulami rozpouštědla). Projevuje se zde odpuzování vody způsobené hydrofobním uhlíkovým řetězcem. Čím je řetězec delší nebo rozvětvenější, tím je odpuzování silnější a solvatace je horší. Obecně platí, že čím je ion lépe solvatován, tím je stabilnější a alkohol je kyslejší.

Vliv solvatace



Účinnější solvatace



PŘÍPRAVA ALKOHOLŮ

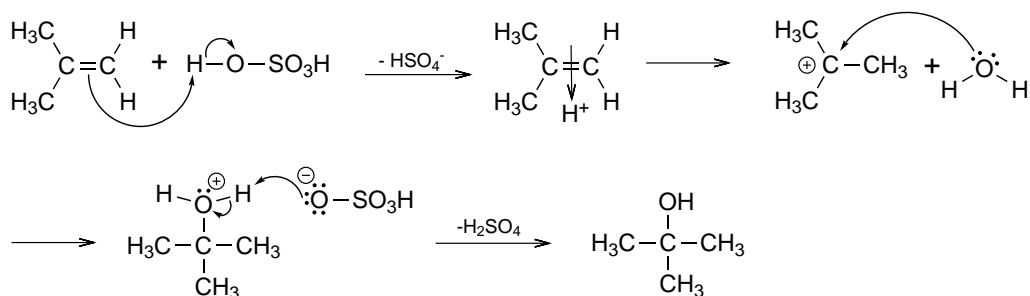
Hydratace alkenů

Alkoholy lze připravit adicí vody na dvojnou vazbu C=C. Tato reakce je kyselě katalyzována (např. kyselinou sírovou). Mechanismus reakce zahrnuje více kroků. Nejdříve je dvojná vazba protonována kyselinou za vzniku stabilnějšího karbokationtu, ve kterém je kladně nabitý atom uhlíku substituován větším počtem elektrondonorních substituentů (např. alkyků). Následně karbokationt reaguje s vodou a

Hydratace alkenů



vzniklý oxoniový meziprodukt uvolňuje proton. Adice se tedy řídí **Markovnikovým pravidlem**, což znamená, že hydroxylová skupina se váže na uhlík s menším počtem vodíků.

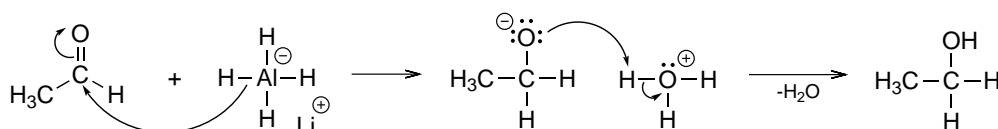


Mechanismus hydratace alkenů

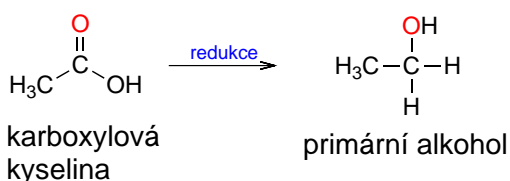
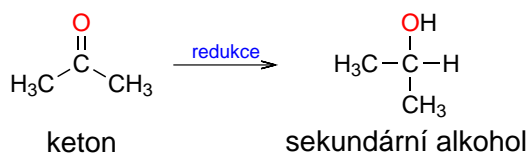
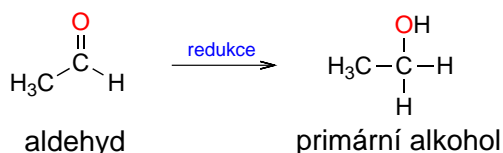
Redukce karbonylových sloučenin

Na alkoholy můžeme redukovat aldehydy, ketony i karboxylové kyseliny. K redukci aldehydů a ketonů používáme jako redukční činidlo NaBH_4 (tetrahydroboritan sodný) nebo LiAlH_4 (tetrahydroaluminan sodný). Při redukci karboxylových kyselin je z důvodu jejich nižší reaktivity používán LiAlH_4 . Při redukci dochází k adici hydridového aniontu na uhlík karbonylu a v druhém kroku k protonaci kyslíku se záporným nábojem, který zde vznikl posunem elektronové hustoty při adici hydridového iontu. Průmyslově se karbonylové sloučeniny redukují katalytickou hydrogenací, což je levnější způsob.

Redukce karbonylových sloučenin



Mechanismus redukce karbonylových sloučenin komplexními hydridy

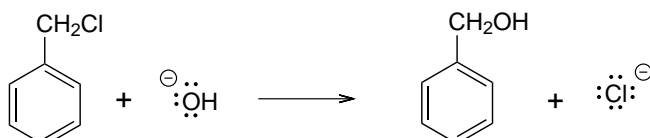
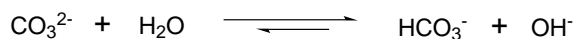




Hydrolyza halogenderivátů

Některé alkoholy lze připravit hydrolyzou alifatických halogenderivátů v alkalickém prostředí, například ve vodném roztoku uhličitánů alkalických kovů. Jedná se o nukleofilní substituci, kdy nejprve reakcí vody s uhličitánem vzniká hydroxidový anion, což je lepší nukleofil než voda.

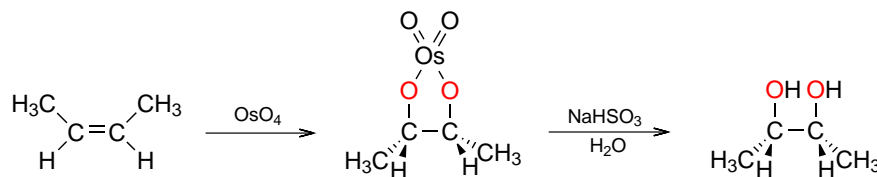
Hydrolyza halogenderivátů



Dihydroxylace

Dihydroxylací alkenů lze připravit dvojsytné alkoholy, tzv. vicinální dioly, které obsahují dvě -OH skupiny navázané na sousedních atomech uhlíku. Reakci lze uskutečnit působením KMnO_4 (ve vodě, za nízké teploty a při bazickém pH) nebo působením OsO_4 a následnou redukcí pomocí NaHSO_3 ve vodě. Produktem je *cis*-izomer diolu.

Dihydroxylace

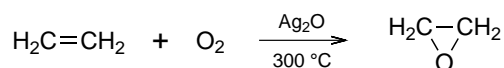


Reakci nenasycených uhlovodíků s KMnO_4 lze využít k jejich důkazu. Nenasycené uhlovodíky redukují roztok KMnO_4 a dojde k jeho odbarvení.

Hydrolyza epoxidů

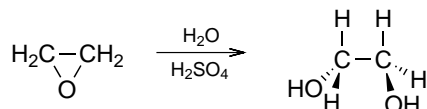
Vicinální dioly lze rovněž připravit hydrolyzou epoxidů. Nejprve je nutné připravit z alkenů oxidací epoxid. Oxiran lze například připravit katalytickou oxidací ethenu kyslíkem.

Hydrolyza epoxidů



Ten je další reakci poměrně přístupný, protože v jeho tříčlenném kruhu je vysoké vnitřní pnutí. Následuje kyselé nebo bazicky katalyzovaná hydrolyza epoxidu. Produktem je *trans*-izomer diolu.

Tato reakce je průmyslově využívána při výrobě ethylenglykolu.

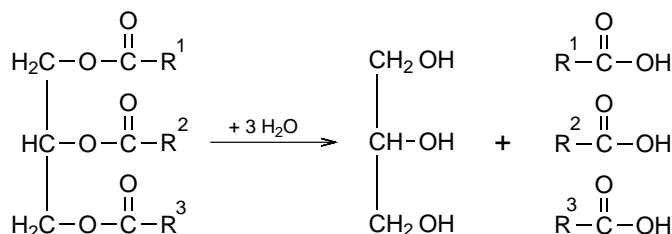




Příprava glycerolu

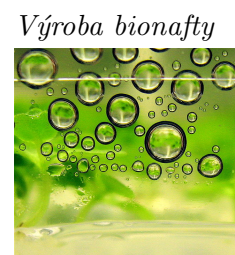
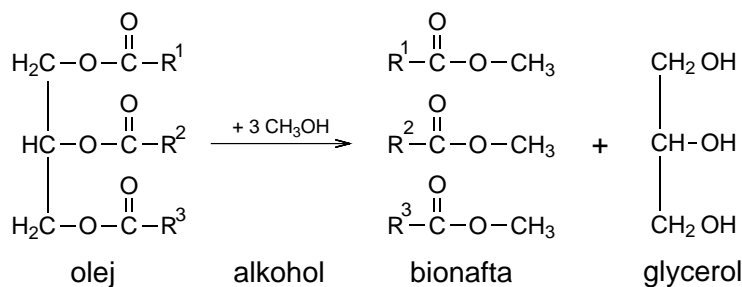
Zajímavou reakcí je příprava glycerolu, který je součástí přírodních tuků a olejů. To jsou z chemického hlediska triacylglyceroly. Glycerol se připravuje jejich hydrolýzou. Dalšími produkty této reakce jsou mastné kyseliny. Prakticky se provádí bazická hydrolýza, kdy vznikají sodné soli mastných kyselin (mýdla).

Příprava glycerolu



Následující reakce není jen učebnicovým příkladem, ale je velmi aktuální. Výroba bionafty je založena na bazicky katalyzované transesterifikaci tuků. Používají se oleje (např. sójový, palmový, slunečnicový nebo řepkový), u nichž reakcí s nízkomolekulárními alkoholy vzniká bionafta a uvolňuje se rovněž glycerol.

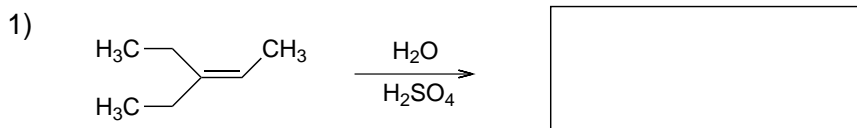
Bionafta jsou estery mastných kyselin a nižších alkoholů.



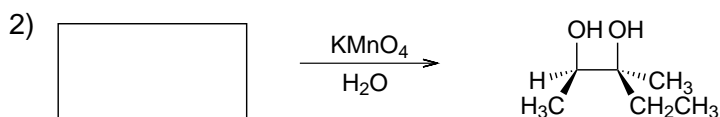
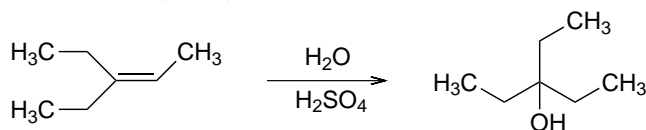
Bionafta je výhodná z mnoha důvodů. Vyrábí se z obnovitelných zdrojů a je to netoxické plnohodnotné palivo pro diesellové motory. Na druhé straně je však její výroba poměrně drahá a energeticky náročná.

Řešené úkoly k procvičení

Pojmenuj metodu přípravy alkoholu a doplň výchozí látku nebo produkt reakce:



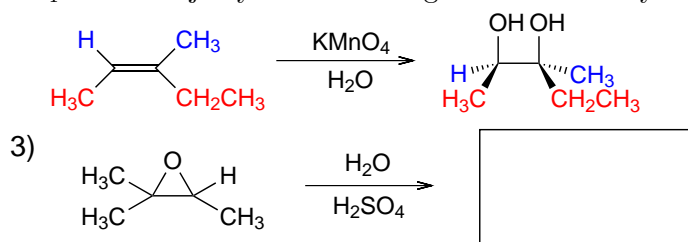
Řešení: Jedná se o hydrataci alkenů, vodík (proton) se váže podle Markovnikova pravidla na uhlík, na kterém je více vodíků. Tím vzniká stabilnější karbokation a hydroxylová skupina (voda) se naváže na více substituovaný uhlík.



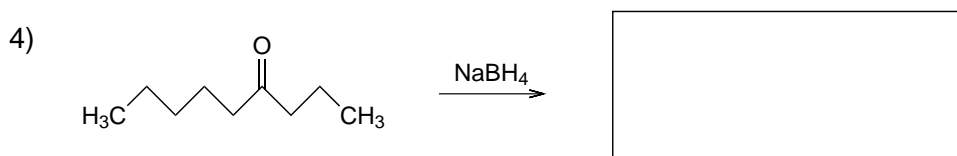
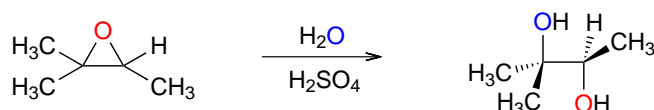


Řešení: Diol s *cis*-uspořádáním –OH skupin lze připravit z alkenů oxidací pomocí KMnO_4 . Barevně je vyznačena konfigurace alkenů i výsledného diolu.

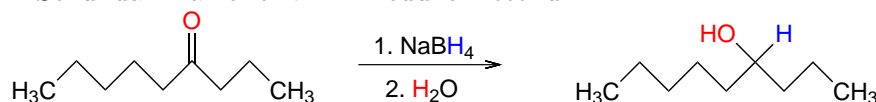
Pozn. barevné značení substituentů ukazuje vztah konfigurace alkenů a produktu.



Řešení: Reakcí bude hydrolyza epoxidu, vzniká vicinální diol.



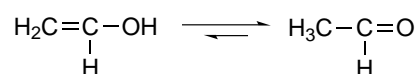
Řešení: Sekundární alkohol vznikl redukcí ketonu.



REAKCE ALKOHOLŮ

Nestabilita některých alkoholů

Výskyt –OH skupiny vázané k uhlíku s dvojnou vazbou není příliš pravděpodobný. Toto enolové uspořádání totiž není stabilní a přesmykuje se na karbonyl. Rovnováha reakce je obvykle posunuta směrem ke keto-formě (karbonylové sloučenině):



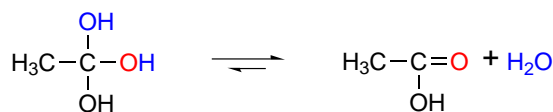
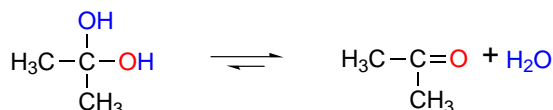
Tomuto přesmyku se říká keto-enol tautomerie. Tautomerie je zvláštní případ izomerie, kdy dochází k přesunu atomu vodíku a dvojně vazby.

Otázka pro zvědavé chemiky č. 3

Ve kterých stabilních sloučeninách je –OH skupina běžně přítomna na uhlících, z nichž vychází dvojná vazba?

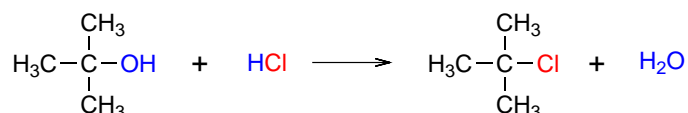


Příliš stabilní nejsou ani struktury, kde jsou dvě nebo tři hydroxylové skupiny přítomny na jednom atomu uhlíku (tzv. geminální dioly a trioly). Rovnováha reakce bude posunuta směrem k produktu, který vzniká eliminací (odštěpením) vody:



Reakce s halogenovodíky

Reakcí alkoholů s halogenovodíky vznikají halogenalkany. Reakce má charakter nukleofilní substituce, kdy je hydroxylová skupina nahrazena halogenidovým aniontem. Příkladem reakce může být reakce kyseliny chlorovodíkové s *tert*-butylalkoholem. Nejprve proběhne protonace $-\text{OH}$ skupiny pomocí H^+ z HCl . Tím vznikne z hydroxylové skupiny dobře odstupující skupina a následně dojde k její náhradě chloridovým aniontem.

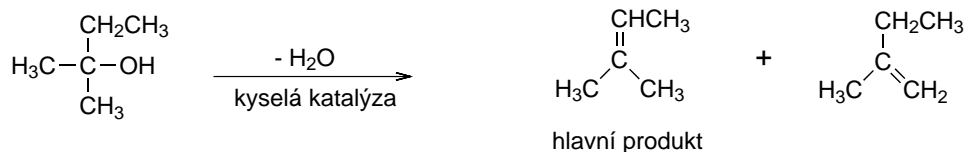


*Reakce
s halogenovodíky*

Dehydratace alkoholů

Alkoholy mohou být dehydratovány na alkeny za kyselé katalýzy. Jedná se o eliminační reakci, kdy odstupuje protonovaná $-\text{OH}$ skupina a proton ze sousedního atomu uhlíku. Jedná se o reakci opačnou vzhledem ke kyselé katalyzované adici vody na alken.

Pokud ztrátou molekuly vody může vzniknout více alkenů, řídí se dehydratace **Zajcevovým pravidlem**, což znamená, že dvojná vazba vzniká mezi uhlíky, které na sobě mají více alkylových zbytků.



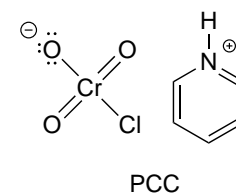
Dehydratace alkoholů

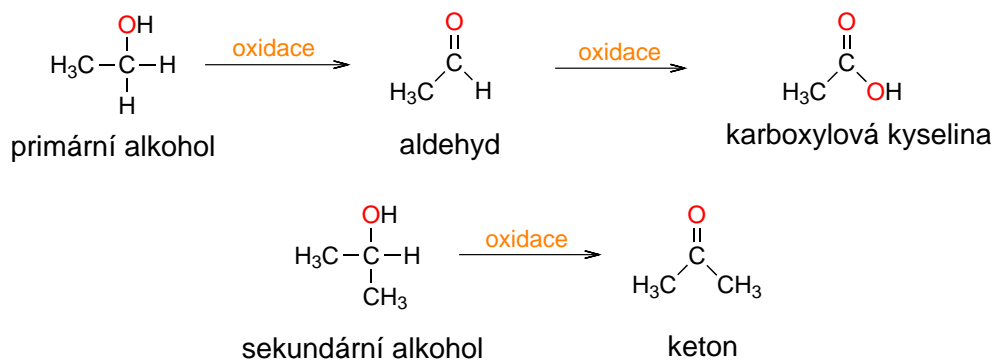
*Mechanismus
dehydratace zde
nemusíme uvádět, stačí
se podívat na výše
uvedený mechanismus
adice H_2O na alken a
projít si reakci od
produktů k reaktantům.*

Oxidace alkoholů

Alkoholy lze oxidovat na karbonylové sloučeniny a tyto reakce mají velký význam, protože poskytují cenné produkty. Oxidací primárních alkoholů vznikají aldehydy nebo karboxylové kyseliny. Pokud budeme oxidovat sekundární alkoholy, vznikne keton. Terciární alkoholy nelze takto snadno oxidovat. Jako oxidační činidla můžeme použít např. manganistan draselný (KMnO_4), dichroman sodný ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) v kyselém prostředí nebo oxid chromový CrO_3 . Oxidace primárního alkoholu většinou probíhá až do stádia karboxylové kyseliny. Pokud bychom chtěli, aby se reakce zastavila ve stádiu aldehydu, bylo by vhodné použít speciální oxidační činidlo, například PCC (pyridinium-chlorchromát). Další možností, jak získat z primárního alkoholu aldehyd, je provádět oxidaci v bezvodém prostředí za zvýšené teploty. Nízkomolekulární aldehydy jsou těkavé, a proto se z reakční směsi oddestilují dříve, než by se stihly zoxidovat na karboxylové kyseliny.

Oxidace alkoholů

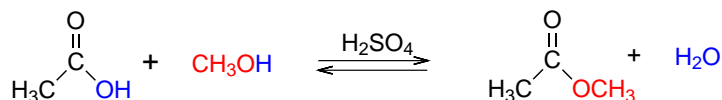




Esterifikace

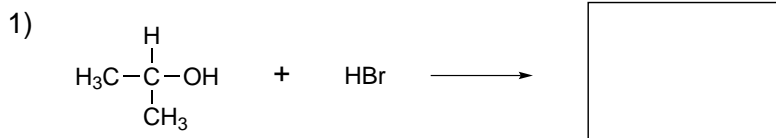
Estery jsou funkčními deriváty karboxylových kyselin. Přípravují se například reakcí karboxylových kyselin s alkoholy za kyselé katalýzy. Reakce se nazývá esterifikace. Je to rovnovážná reakce, takže může v závislosti na reakčních podmínkách probíhat oběma směry.

Esterifikace

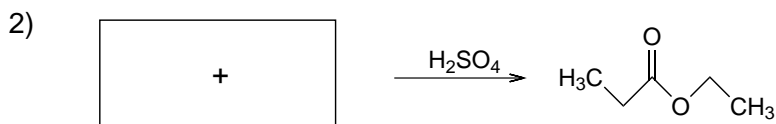
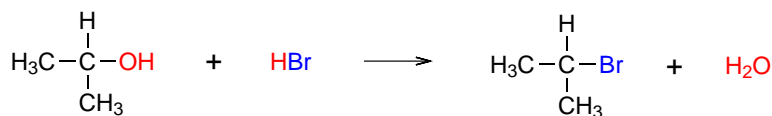


Řešené úkoly k procvičení

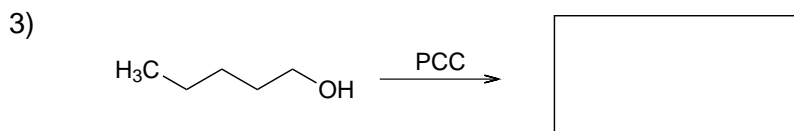
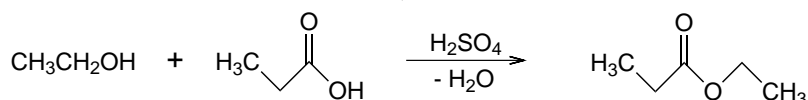
Doplň reakční rovnice:



Řešení: Reakcí alkoholu s bromovodíkem dochází nejdříve k protonaci OH skupiny a následně k její substituci bromidovým aniontem.

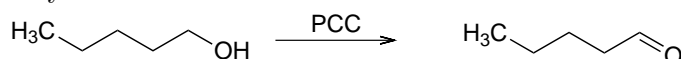


Řešení: Jedná se o esterifikaci, k přípravě esteru budeme potřebovat ethanol a vhodnou karboxylovou kyselinu (v tomto případě kyselinu propanovou).

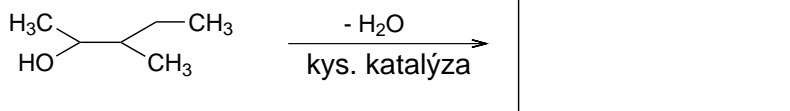




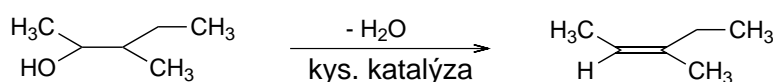
Řešení: Oxidací primárního alkoholu působením PCC (pyridinium-chlorchromátu) vznikne aldehyd.



4)



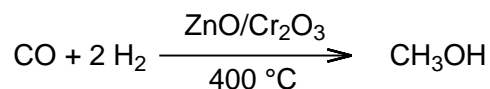
Řešení: Zde dochází k dehydrataci. Eliminace vody proběhne podle Zajceva pravidla (dvojná vazba vzniká mezi uhlíkem s odstupující hydroxylovou skupinou a sousedním uhlíkem, který má na sobě více alkylových zbytků).



NEJDŮLEŽITĚJŠÍ ALKOHOLY

Methanol

Methanol je bezbarvá toxická kapalina, kterou lze neomezeně mísit s vodou. Methanol se průmyslově vyrábí ze **syntézního plynu**, což je směs CO, H₂, CH₄ a dalších plynů. Z chemického hlediska jde o redukci oxidu uhelnatého vodíkem za katalýzy ZnO nebo Cr₂O₃.



Dříve se methanol vyráběl zahříváním dřeva bez přístupu vzduchu. Odtud pochází jeho dřívější pojmenování dřevný líh.

Nebezpečnost metanolu spočívá v tom, že ho lze snadno zaměnit s ethanolem, který je základem alkoholických nápojů. Tyto dvě látky od sebe nelze rozlišit podle barvy, vůně ani chutě. Pokud člověk požije i malé množství methanolu, může dojít k poškození zraku až k oslepnutí, v nejhorším případě až k úmrtí. Je to způsobeno tím, že metabolity methanolu vznikající v těle při jeho odbourávání jsou oproti metabolitům ethanolu daleko toxičtější. Methanol se v těle přeměňuje na formaldehyd a dále na kyselinu mravenčí. Právě ta má za následek oslepnutí až případnou smrt. Protilátkou při požití methanolu je ethanol.

Methanol má praktické využití jako rozpouštědlo či antidetonační přísada do benzínu. Je zároveň výchozí látkou pro výrobu dalších důležitých chemikálií, např. formaldehydu, kyseliny octové.

Ethanol

Ethanol je lidstvu známý již celá tisíciletí. Je základní složkou alkoholických nápojů. Jeho pravidelné konzumování vede k závislosti a předávkováním lze způsobit smrt.

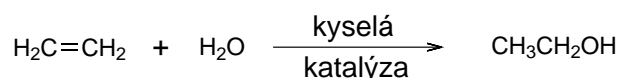
Aby nám při výrobě ze syntézního plynu vznikaly požadované produkty, je nutné jeho správné složení. Pokud syntézní plyn obsahuje nadbytek H₂, lze poměr CO/H₂ upravit přidávkou CO₂ a jeho následnou reakcí s H₂.



Alkoholy mají obecně vysoké oktanové číslo, lze je použít jako aditivum nebo náhražku benzínu.

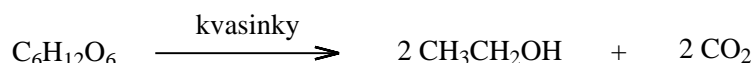


Většina ethanolu se vyrábí již dříve zmiňovanou kyselé katalyzovanou hydratací ethenu.



Při výrobě ethanolu se často využívá i přírodních látek. Získává se **fermentací** (kvašením) cukrů působením kvasinek z rodu *Saccharomyces*. Právě tento kvasný proces je využíván při výrobě alkoholických nápojů.

Kvašení



Ethanol tvoří s vodou **azeotropní směs** o složení 95,6 hmot. % ethanolu. Celá směs vře při nižší teplotě (78,15 °C) než jednotlivé složky (ethanol 78,3 °C a voda 100 °C). To znamená, že čistý ethanol nelze získat prostou destilací, ale musí se použít jiné způsoby, např. chemické vychytávání vody. Ethanol má využití jako rozpouštědlo či surovina pro výrobu dalších látek, např. kyseliny octové, acetaldehydu. Jeho využití v potravinářském průmyslu již bylo zmíněno. Jelikož dnešní doba hledá nové zdroje energie, které by byly obnovitelné, má ethanol zelenou i zde. Jako biopalivo se vyrábí především v Brazílii a USA. Ethanol se používá v automobilovém průmyslu rovněž ke zvýšení oktanového čísla, kvůli snížení tzv. klepání motoru, které bývá způsobeno samovznícením paliva.

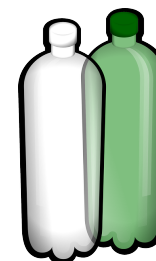
Ethanol používaný v chemických laboratořích bývá **denaturován**. K denaturaci lze použít např. benzín, methanol nebo hexan. Takto upravený ethanol je již nepoživatelný a nevztahuje se na něho zvýšená spotřební daň jako na ethanol obsažený v alkoholických nápojích. Toto řešení je vhodným kompromisem, který umožní prodej levnějšího ethanolu a zároveň zabrání jeho konzumaci.

Butan-1-ol

Dalším významným alkoholem je butan-1-ol (také *n*-butanol), který se používá jako ředidlo barev a rozpouštědlo. V dnešní době, kdy je snaha o nahrazení ropných látek biopalivy, začíná být využíván jako náhrada benzínu.

Ethylenglykol

Ethylenglykol (ethan-1,2-diol) je dvojsytný alkohol. Jedná se o kapalinu, s vodou neomezeně mísitelnou. Používá se jako přísada do nemrznoucích směsí, jako součást cirkulační kapaliny v ústředním topení (společně s vodou), či jako surovina pro výrobu plastů (např. PET – polyethylentereftalát, ze kterého se vyrábějí plastové láhve na nápoje). Ethylenglykol je toxický a v lidském těle se přeměňuje na glykolaldehyd a dále na kyselinu šťavelovou, které jsou ještě toxičtější. Dochází k zasažení jater, ledvin a CNS. Nastává metabolická acidóza a poškození až odumření buněk ledvin vlivem ukládání šťavelanu do ledvin.



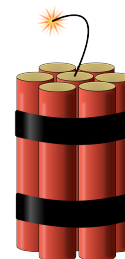
Propylenglykol

Propylenglykol (propan-1,2-diol) je bezbarvá kapalina bez výrazné chuti i vůně. Tato látka má podobné použití jako ethylenglykol, ale není toxická. Proto má využití například v kosmetice jako zvlhčující látka a rovněž jako hlavní složka náplně elektronických cigaret.



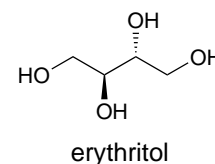
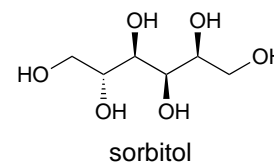
Glycerol

Glycerol (propan-1,2,3-triol) je typickým zástupcem trojsytných alkoholů. Využívá se při výrobě kosmetiky i v potravinářském průmyslu. Vyrábí se z něj trinitrát glycerolu (nitroglycerin), který má výbušný charakter, tudíž se používá jako výbušná složka dynamitu. Trinitrát glycerolu se používá také v lékařství při úlevě od projevů nemoci zvané angina pectoris, při které nastává nedostatečné prokrvení srdeční svaloviny. Produktem metabolismu trinitrátu glycerolu je oxid dusnatý, který způsobí vasodilataci cév, tedy jejich rozšíření, a umožňuje tak větší průtok krve cévami.



Cukerné alkoholy

Spíše ze zajímavosti si řekněme něco málo o cukerných alkoholech (polyolech). Jsou to přírodní látky, které mají sladkou chuť. Používají se jako náhrada za běžné cukry, jelikož nezpůsobují zubní kaz ani vážnější nemoci. Jejich sladivost je však vůči sacharóze nižší a mohou mít projímavé účinky. Příklady cukerných alkoholů jsou **sorbitol** a **erythritol**.



SHRNUTÍ

Alkoholy jsou deriváty alifatických uhlovodíků vyznačující se přítomností **hydroxylové skupiny** –OH. Rozlišujeme primární, sekundární a terciární alkoholy. Při pojmenování alkoholů používáme předponu **hydroxy-** a nebo příponu –ol. Molekuly alkoholů tvoří mezi sebou **vodíkové můstky**, což zvyšuje jejich teplotu varu oproti uhlovodíkům, od nichž jsou odvozeny. Rozpustnost alkoholů v polárních rozpouštědlech (např. vodě) klesá s rostoucí délkou uhlíkatého řetězce alkoholu, v nepolárních rozpouštědlech je tomu naopak. Alkoholy mají **amfoterní charakter**. Jako slabé báze reagují s kyselinami za vzniku **oxoniového kationtu** a jako slabé kyseliny reagují za vzniku **alkoxidového aniontu**. Alkoholy nejčastěji připravujeme **hydratací alkenů**, redukcí karbonylových sloučenin, hydrolyzou halogenderivátů. K přípravě 1,2-diolů používáme buď dihydroxylaci nebo hydrolyzu epoxidů. Nejtypičtější reakce, kterým alkoholy můžeme podrobit, jsou následující: reakce alkoholů s halogenovodíky za vzniku halogenderivátů, dehydratace alkoholů za vzniku alkenů, dále je lze podrobit **oxidaci** a **esterifikaci**. K charakteristickým zástupcům patří toxický **methanol** a pravděpodobně nejznámější **ethanol**.

KLÍČOVÁ SLOVA

Alkohol, hydroxylová skupina, primární, sekundární a terciární alkoholy, jednosytné a vícesytné alkoholy, methanol, ethanol, ethylenglykol, glycerol, vodíkový můstek, oxoniový ion, alkoxidový ion, indukční efekt, solvatace, hydratace alkenů, Markovnikovovo pravidlo, dehydratace alkoholů, Zajcevovo pravidlo, esterifikace.



Odpovědi na otázky pro zvědavé chemiky

1. Zkus odhadnout, která z následujících látek bude mít vyšší teplotu varu: butan-1-ol nebo ethan-1,2-diol?



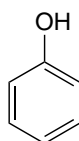
Alkohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$
Teplota varu	117 °C	197,6 °C
Zdůvodnění	Ethan-1,2-diol má vyšší teplotu varu, přestože obsahuje o dva atomy uhlíku méně, jelikož obsahuje 2 –OH skupiny tvořící vodíkové můstky. Proto je nutno k jeho převedení do plynné fáze překonat větší přitažlivé síly a jeho teplota varu bude vyšší.	

2. Co si myslíte, že se stane, pokud nasypete cukr do benzínu v autě? Lidé tenhle kanadský žertík provádí, protože se traduje, že cukr zkaramelizuje a zničí motor. Je to ale pravda?

Řeči o tom, že výbornou pomstou sousedovi je nasypat mu cukr do benzínu a nechat mu ho tam zkaramelizovat, jsou jen městskou legendou zakořeněnou poměrně hluboko, ale nepravdivou. Žádný karamel se z cukru v benzínu nevytvoří, takže je zbytečné tenhle trik na někoho zkoušet. Rozpustnost cukru v benzínu je téměř nulová, jelikož **molekula cukru obsahuje mnoho polárních –OH skupin, tudíž se v nepolárním benzínu složeném z uhlovodíků rozpouštět nebude**. Nastane pouze to, že cukr, jelikož je těžší než benzín, klesá v nádrži ke dnu. A způsobit může stejnou škodu, jako když nasypeme do benzínu písek. K tomu, aby se z nádrže do motoru nečistoty (písek, cukr) nedostaly, je v autě palivový filtr. Pokud se ucpe, bude potřeba ho vyměnit, takže přeci jen je možné cukrem způsobit menší škodu. Ta je naštěstí levnější, než výměna celého motoru.

3. Ve kterých stabilních sloučeninách je –OH skupina běžně přítomna na uhlících, z nichž vychází dvojná vazba?

Příkladem takové stabilní sloučeniny je fenol. Důvodem stability je delokalizace dvojných vazeb.



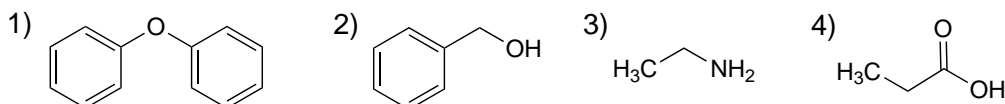


UČIT SE, UČIT SE...

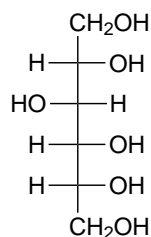
S alkoholy jsme se tedy seznámili. Pojď si vyzkoušet několik příkladů, abys zjistil, jak dobře si učivo pamatuješ. Pokus se vyřešit následující úlohy. Pokud si nebudeš jistý správným řešením, zalistuj několik stránek zpět a nápovědu najdeš v textu.



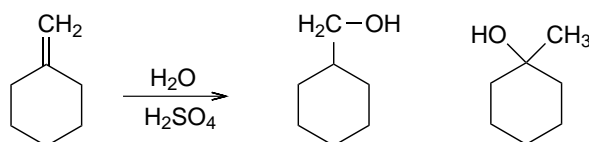
1. Která z následujících molekul je alkohol?



2. Která látka má podle tebe vyšší teplotu varu a proč? $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ nebo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$?
3. Pokus se vysvětlit, proč sorbitol (cukerný alkohol) bude velmi dobře rozpustný ve vodě, přestože obsahuje poměrně dlouhý uhlíkatý nepolární řetězec, který by měl způsobovat jeho nerozpustnost v polárních rozpouštědlech?



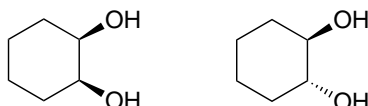
4. Zakroužkuj hlavní produkt reakce:



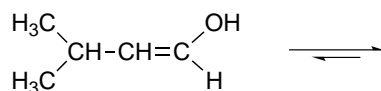
5. Spoj karbonylové sloučeniny s alkoholy, které mohly vzniknout jejich redukcí:

Aldehyd	Sekundární alkohol
Karboxylová kyselina	Primární alkohol
Keton	Terciární alkohol

6. Přiřaď správnou metodu přípravy následujících diolů z cyklohexenu: dihydroxylace, hydrolýza epoxidu.



7. Doplně stabilnější formu následujícího enolu, která vznikla jeho přesmykem:

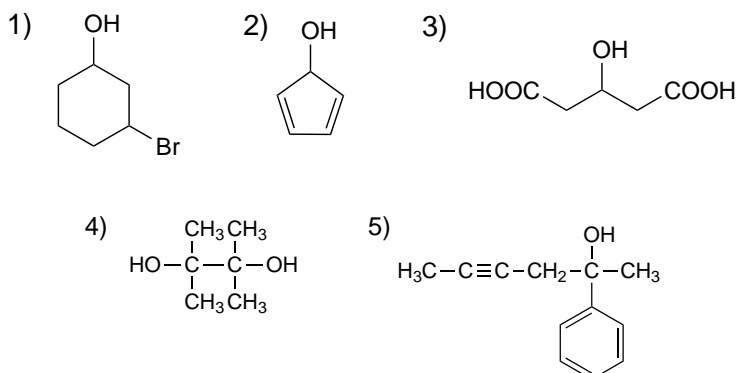




PROCVIČUJ

Názvosloví

1. Pojmenuj následující sloučeniny:

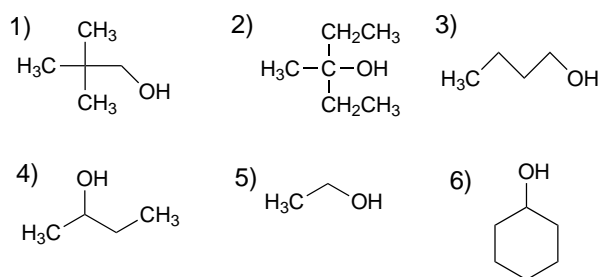


2. Nakresli vzorce následujících sloučenin:

- 1) 2-methoxyethanol
- 2) *trans*-4-methylcyklopent-2-en-1-ol
- 3) 3-hydroxy-3-methylpentan-1-ová kyselina
- 4) 3-brom-4-methylpent-2-en-1-ol
- 5) 2-cyklohexylpropanol

Vlastnosti alkoholů

Rozděl alkoholy do tří skupin podle toho, zda jsou primární, sekundární nebo terciární:

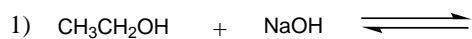


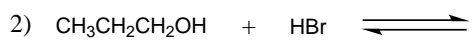
Acidobazické vlastnosti alkoholů

1. Urči, která látka je silnější kyselinou:

- 1) $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$
- 2) propanol glycerol

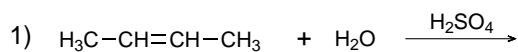
2. Zapiš, jak budou reagovat dané alkoholy v následujících rovnicích (měj na paměti jejich amfoterní vlastnosti). Kam je posunuta acidobazická rovnováha reakce?



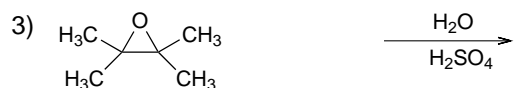


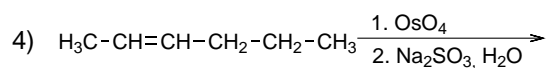
Příprava alkoholů

Doplň následující reakční schémata:

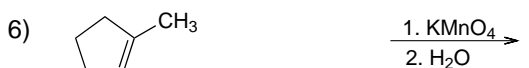






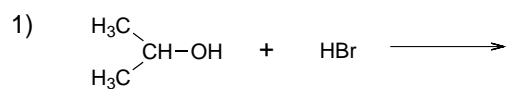


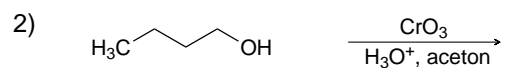




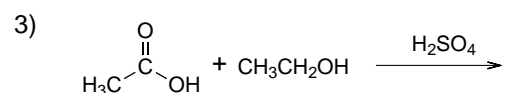
Reakce alkoholů

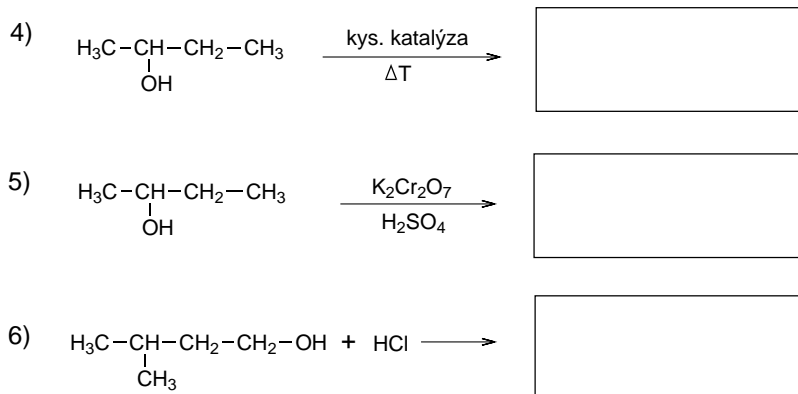
Doplň následující reakční schémata:







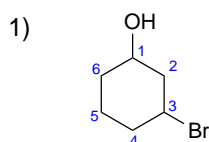




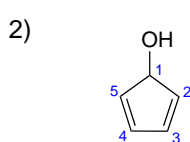
ŘEŠENÍ PŘÍKLADŮ

Názvosloví

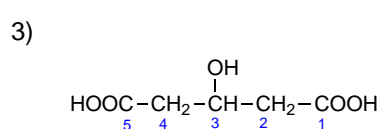
1. Pojmenuj následující sloučeniny:



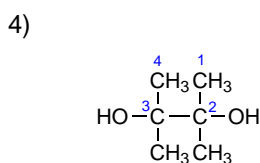
3-bromocyklohexanol



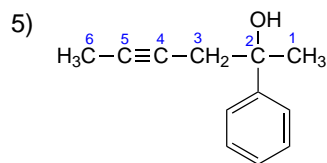
cyklopenta-2,4-dien-1-ol



3-hydroxypentan-1,5-diová kyselina



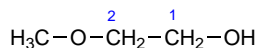
2,3-dimethylbutan-2,3-diol



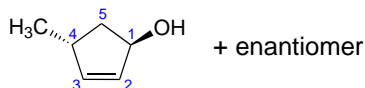
2-fenylhex-4-yn-2-ol

2. Nakresli vzorce následujících sloučenin:

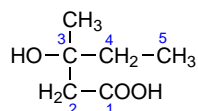
1) 2-methoxyethanol



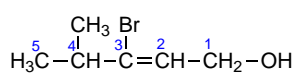
2) *trans*-4-methylcyklopent-2-en-1-ol



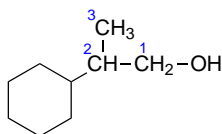
3) 3-hydroxy-3-methylpentan-1-ová kyselina



4) 3-brom-4-methylpent-2-en-1-ol



5) 2-cyklohexylpropan-1-ol





Vlastnosti alkoholů

Rozděl alkoholy do tří skupin podle toho, zda jsou primární, sekundární nebo terciární:

Primární – 1, 3, 5

Sekundární – 4, 6

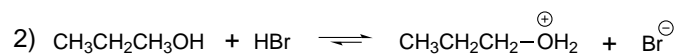
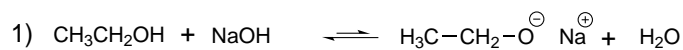
Terciární – 2

Acidobazické vlastnosti alkoholů

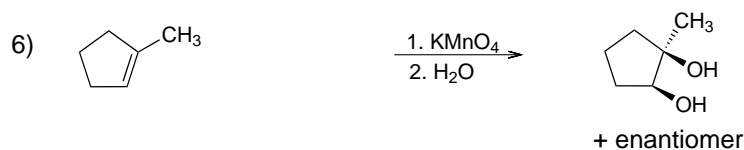
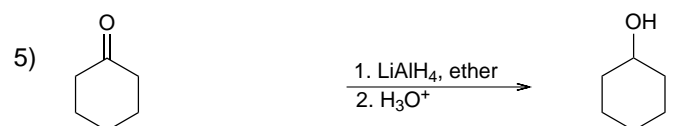
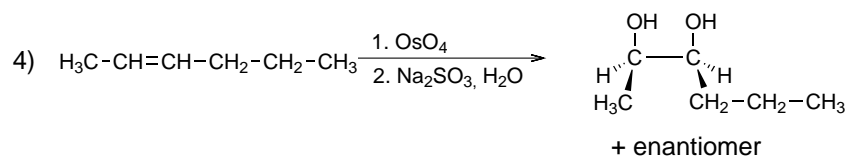
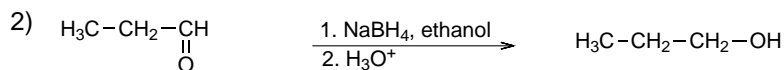
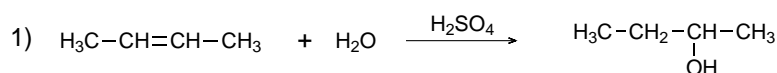
1. Urči, která látka je silnější kyselinou:



2. Zapiš, jak budou reagovat dané alkoholy v následujících rovnicích. Měj na paměti jejich amfoterní vlastnosti:



Příprava alkoholů





Reakce alkoholů

