

# Alkoholy a fenoly

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



1° – primární  
alkohol



2° – sekundární  
alkohol



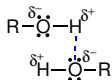
3° – terciární  
alkohol

Fenoly – hydroxylová skupina je vázaná k aromatickému jádru



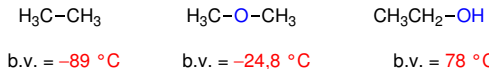
fenol

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

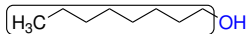


# Alkoholy a fenoly

Vliv vodíkových vazeb na **teploty varu**:



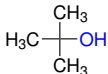
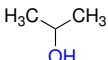
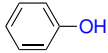
Nižší alkoholy jsou rozpustné ve vodě – důležitá je **velikost hydrofobního uhlovodíkového zbytku**.



## 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):

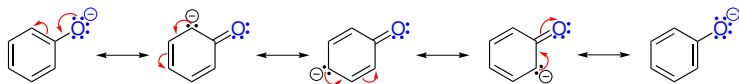
## 1. Konjugace:



$pK_a = 18$

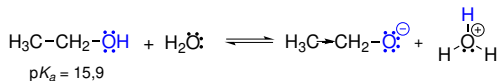


$pK_a = 9,95$

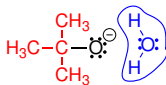
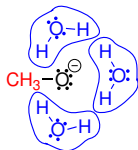


Faktory ovlivňující kyselost alkoholů:

## 2. Indukční efekt:

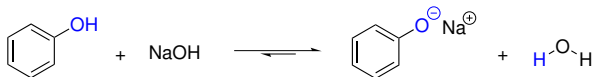


## 3. Efekt solvatace:



# Alkoholy a fenoly

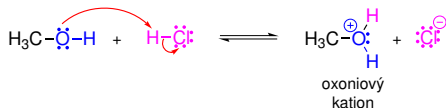
Pozice acidobazické rovnováhy s hydroxidem:



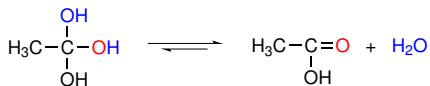
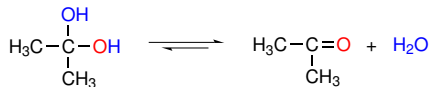
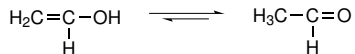
S **reaktivními kovy** reagují alkoholy za vývoje vodíku a vzniku alkoholátu:



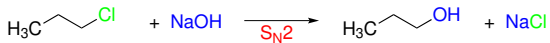
## Bazicita alkoholů



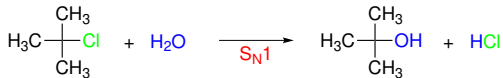
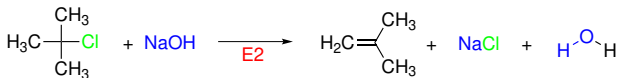
Některé alkoholy jsou **nestabilní**:



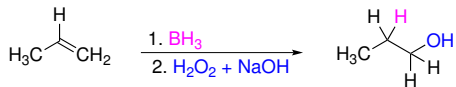
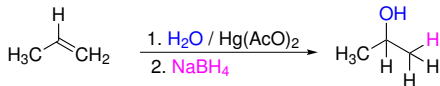
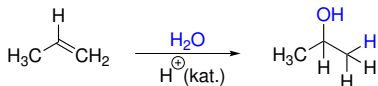
## Nukleofilní substituce



ale:

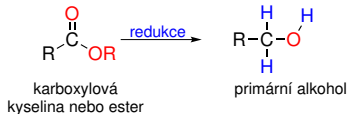
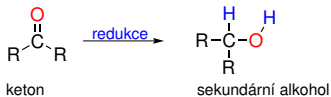
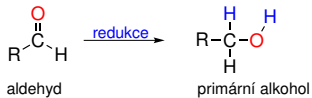


## Hydratace dvojné vazby

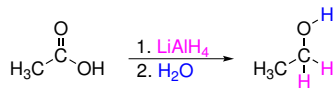
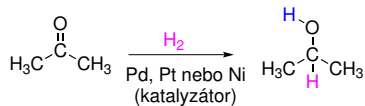
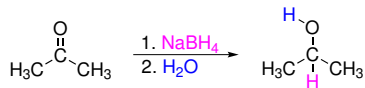




## Redukce karbonylových sloučenin



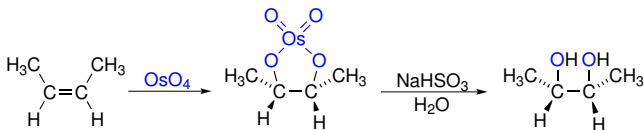
# Příprava alkoholů



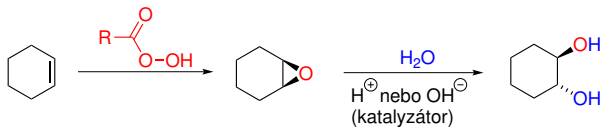
## Dihydroxylace alkenů

Příprava vicinálních diolů.

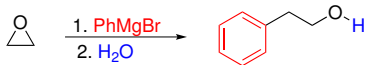
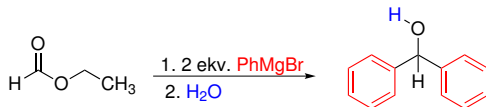
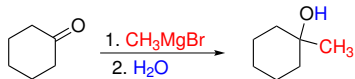
**Syn-dihydroxylace:**



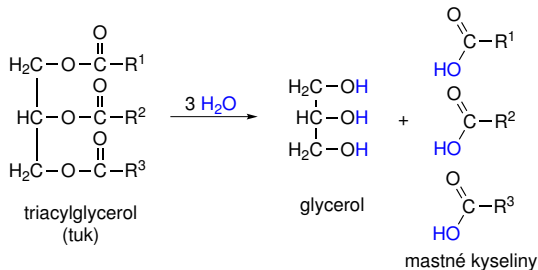
**Anti-dihydroxylace:**



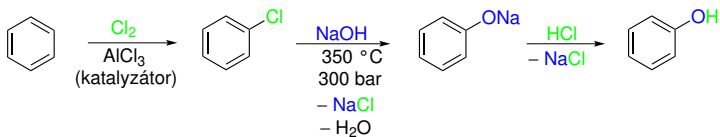
## Příprava pomocí organokovů



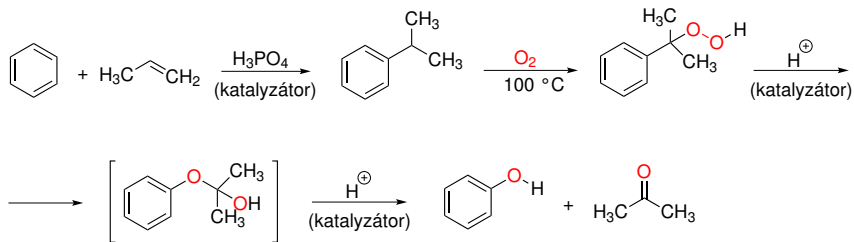
## Výroba glycerolu



## Historicky:



## Současná metoda:

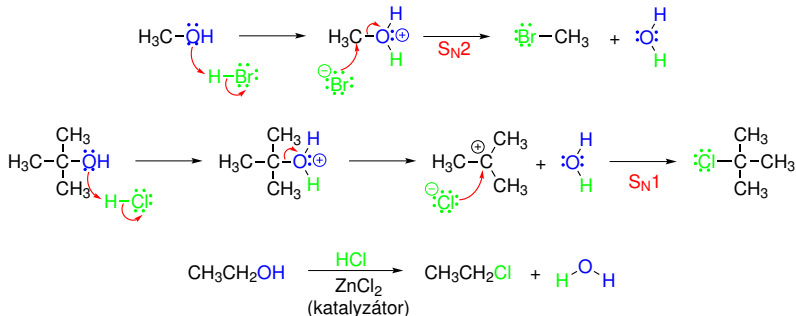


# Reakce alkoholů

Hydroxylová skupina je špatnou odstupující skupinou  $\text{OH}^-$  je konjugovanou bází slabé kyseliny ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



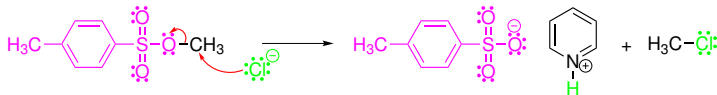
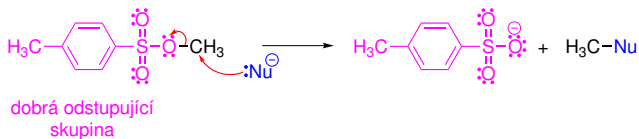
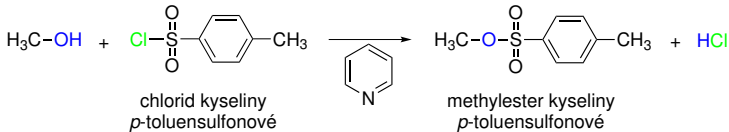
1. **Protonace -OH** – odstupuje  $\text{H}_2\text{O}$ , konjugovaná báze  $\text{H}_3\text{O}^+$ .





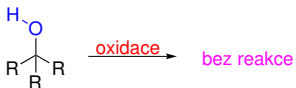
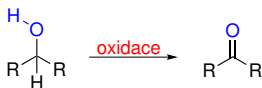
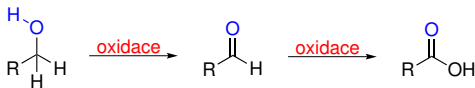
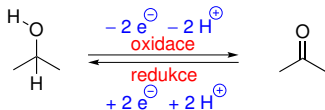
# Reakce alkoholů

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



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

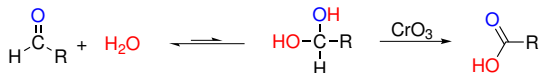
## Oxidace alkoholů



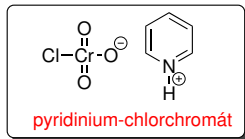
Mnoho typů oxidačních činidel –  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  (v kyselém prostředí),  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , katalytické systémy...

# Reakce alkoholů

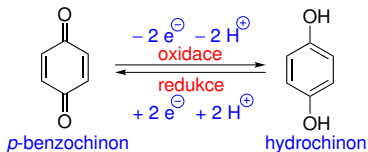
V přítomnosti vody jsou obvykle **aldehydy** oxidovány dále až na **karboxylovou kyselinu**:



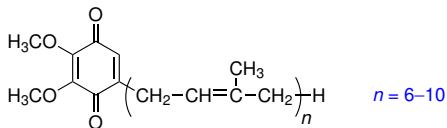
Řešením může být použití **PCC** a podobných činidel v **bezvodém prostředí**:



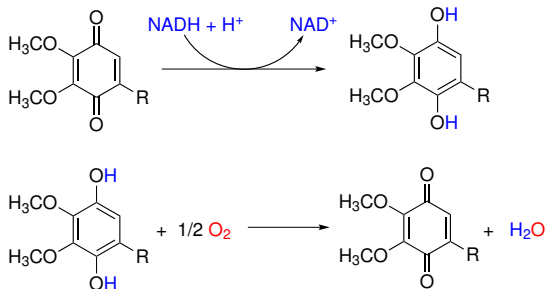
# Oxidace fenolů



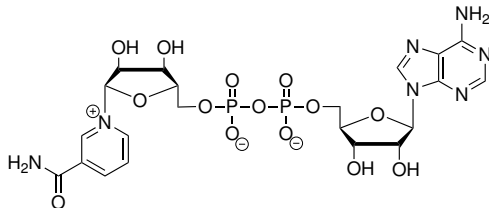
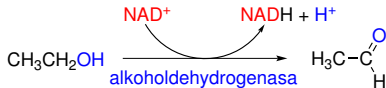
## Ubichinony



## Funkce ubichinonů:

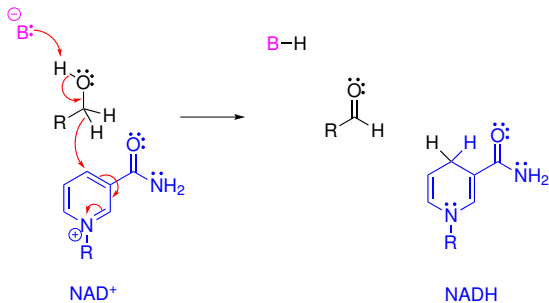
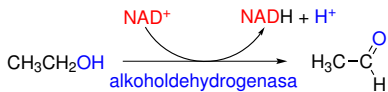


# Biochemická oxidace alkoholů



Nikotinamidadenindinukleotid

# Biochemická oxidace alkoholů

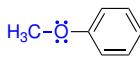
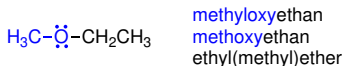


# Ethery

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

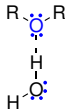


Tvorba **názevů etherů**:



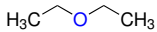
anisol  
methoxybenzen  
feny(methyl)ether

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





## Významné ethery



diethylether



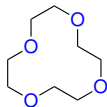
1,4-dioxan



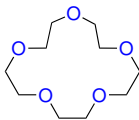
tetrahydrofuran (THF)



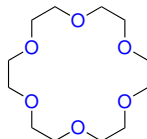
oxiran



12-crown-4



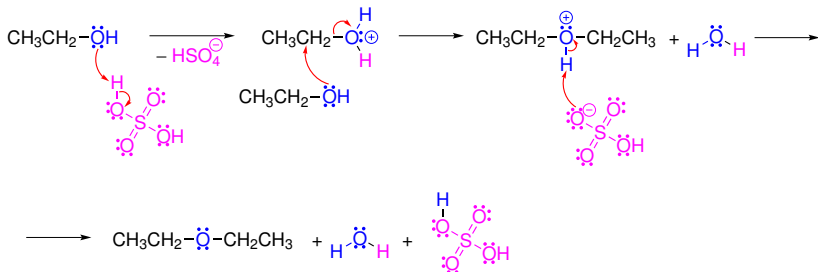
15-crown-5



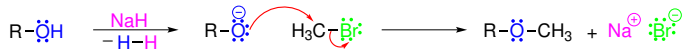
18-crown-6



## Kysele katalyzovaná kondenzace alkoholů

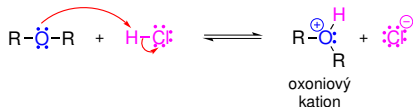


**Williamsonova syntéza (1850)** – limitováno na methylhalogenidy a primární alkylhalogenidy.



# Reakce etherů

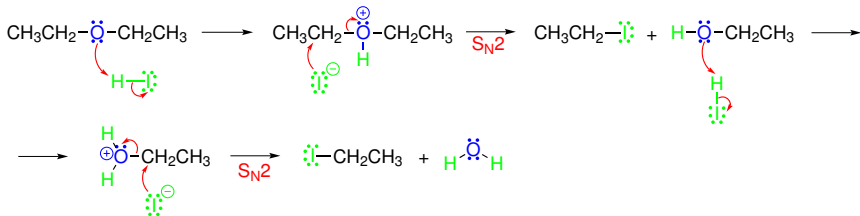
**Bazicita** – se silnými kyselinami tvoří **oxoniové soli**:



## Štěpení etherů halogenvodíkovými kyselinami

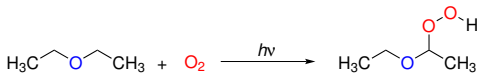


Mechanismus:

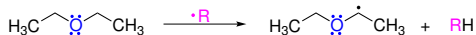


# Reakce etherů

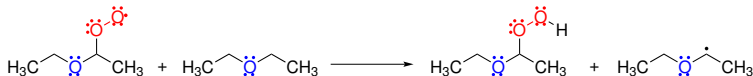
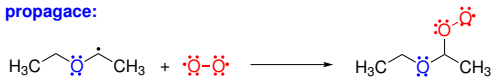
**Autooxidace** – reakce s kyslíkem, probíhá **mechanismem radikálové řetězové reakce**, vyžaduje iniciaci radikálovým iniciátorem, světlem. . .



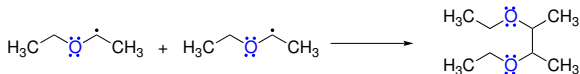
**iniciace:**



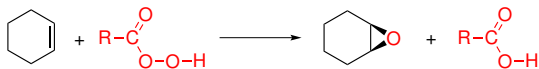
**propagace:**



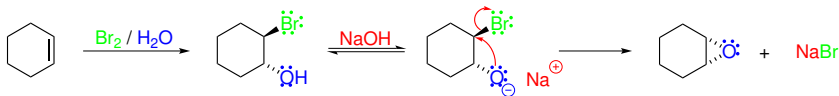
**terminace:**



**Epoxidace** alkenů peroxokyselinami:

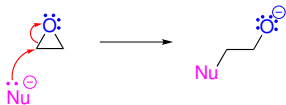


**Bazickou cyklizací 2-halogenalkoholů**

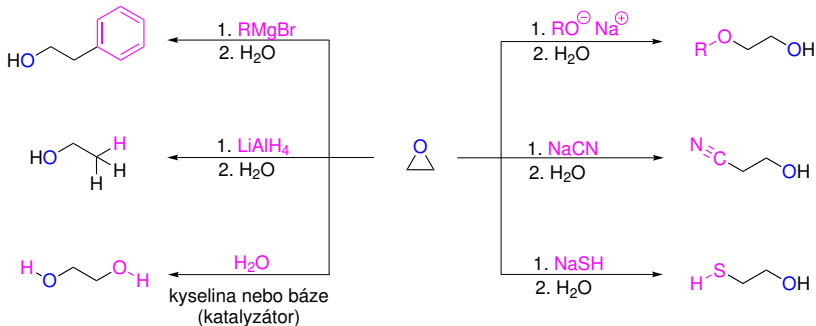


# Reakce epoxidů

Nukleofilní otevření cyklu je usnadněno velkým napětím v tříčlenném cyklu.

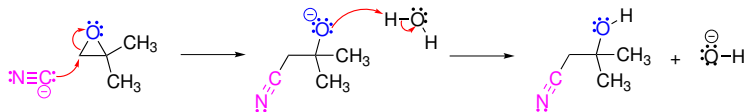


Využití:

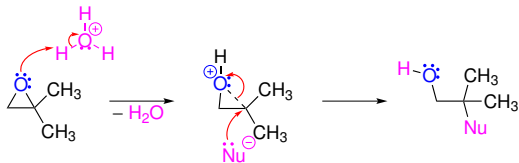


# Reakce epoxidů

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

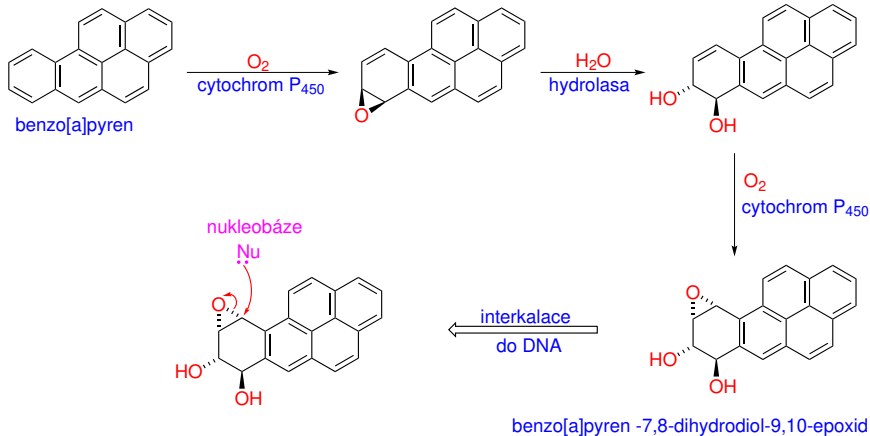


**Pozor**, pokud by **kyselé katalýzy** na atomu uhlíku cyklu **mohl** vzniknout stabilizovaná karbokation, **obrací se regiosektivita!**



# Reakce epoxidů

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

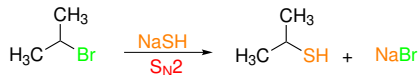




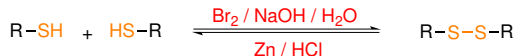
# Thioly a sulfidy

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

## Příprava thiolů:



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

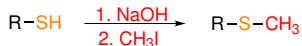


# Thioly a sulfidy

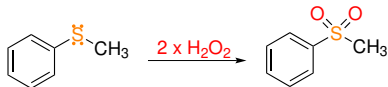
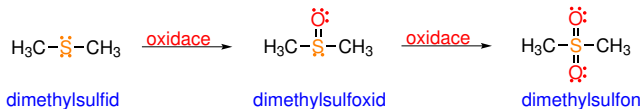
Vazba S–H je **snadněji polarizovatelná** ve srovnání s vazbou O–H → thioly jsou **výrazně kyselejší** než odpovídající alkoholy.



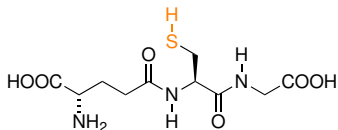
Thioly a thioláty jsou **silné nukleofily** – jejich alkyací vznikají **sulfidy**:



## Oxidace sulfidů:



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



GSH - glutathion