

8. Alkoholy, fenoly, polyalkoholy a sloučeniny síry

8.1. Úvod

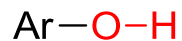
Obecný vzorec alkoholů je **R-OH**.



voda



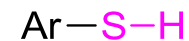
alkohol



fenol



thiol

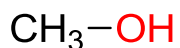


thiofenol

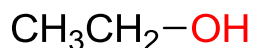
8.2. Názvosloví alkoholů a fenolů

Běžná jména alkoholů se odvozují od alifatického zbytku připojeného k hydroxylové skupině, ke kterému se přidá slovo alkohol.

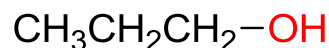
Podle systematického názvosloví se však přidává ke jménu mateřského uhloříku přípona -ol.



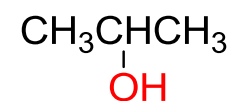
methanol
(methylalkohol)



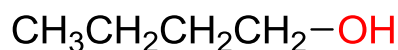
ethanol
(ethylalkohol)



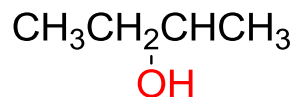
propan-1-ol
(propylalkohol)



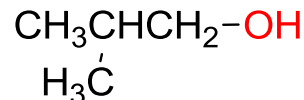
propan-2-ol
(isopropylalkohol)



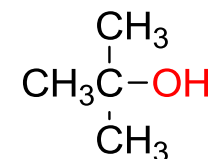
butanol
(butylalkohol)



butan-2-ol
(sek-butylalkohol)

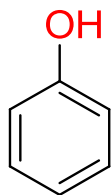


2-methylpropan-1-ol
(isobutylalkohol)

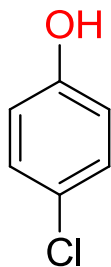


2-methylpropan-2-ol
(terc-butylalkohol)

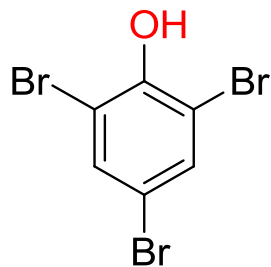
Názvy substituovaných fenolů se pak běžně odvozují od názvu mateřské sloučeniny.



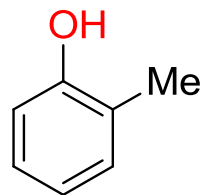
fenol



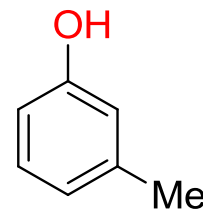
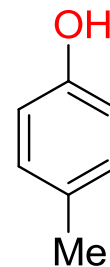
4-chlorfenol



2,4,6-tribromfenol

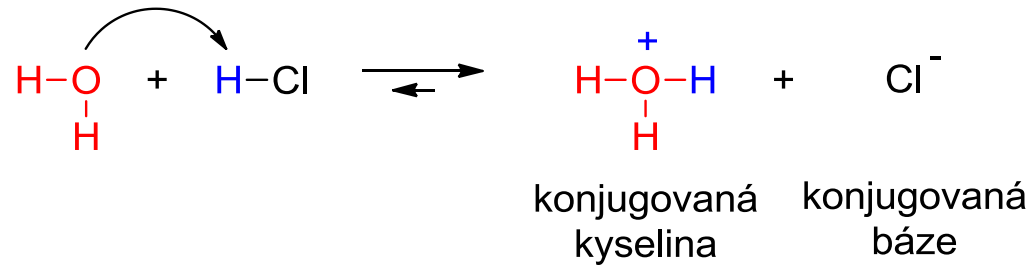


o-kresol

*m*-kresol*p*-kresol

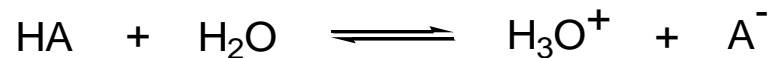
8.3. Acidita a basicita

Brønstedova definice říká, že kyselina je donor (poskytovatel) protonu a zásada je akceptor (přijímatel) protonu



Síla kyseliny (nebo báze) je kvantitativně určena konstantou kyselosti nebo ionizační konstantou K_a

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



Čím je kyselina silnější, tím je rovnováha v uvedené rovnici posunutá doprava. Jak se zvyšuje koncentrace H_3O^+ , zvyšuje se i hodnota K_a .

Hodnota K_a pro vodu je 1.8×10^{-16} .

Aby se nemuselo pracovat se zápornými exponenty, vyjadřují se tyto hodnoty v záporném logaritmu příslušných konstant kyselosti.

$$pK_a = -\log K_a$$

pK_a vody je pak

$$-\log(1.87 \times 10^{-16}) = -\log 1.87 - \log 10^{-16} = -0.26 + 16 = 15.74$$

Uvedený matematický vztah mezi K_a a pK_a znamená, že čím menší K_a a větší pK_a , tím slabší kyselina.

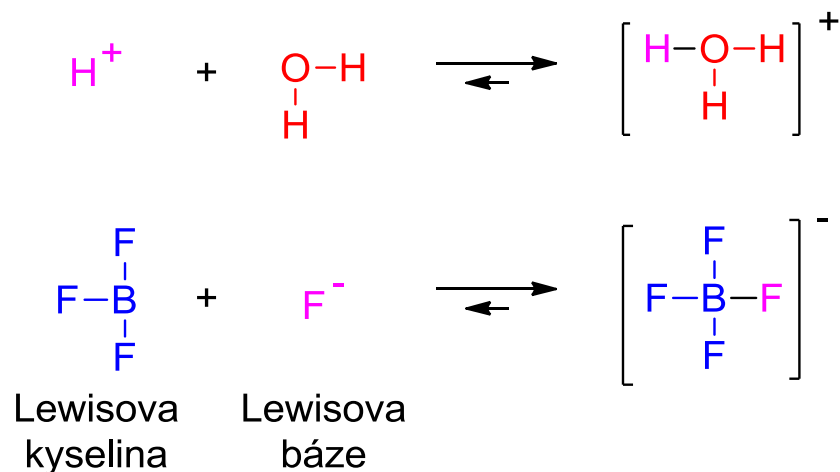
Lewisova kyselina je látka, která je schopná přijmout elektronový pár a Lewisova zásada (báze) je látka, která je schopná elektronový pár poskytnout.

Proton je považován za Lewisovu kyselinu, protože může přijmout elektronový pár od donoru (Lewisovy zásady), aby si zaplnil prázdný $1s$ orbital.

Podobně FeCl_3 a AlCl_3 , které se používají jako katalyzátory elektrofilní aromatickou substituci nebo Friedel-Craftsovu reakci, jsou Lewisovy kyseliny, neboť atom kovu přijme elektronový pár od atomu chloru nebo alkylchloridu, aby si zaplnil elektronovou slupku.

Jakákoliv molekula, která má nesdílený elektronový pár může být Lewisova zásada.

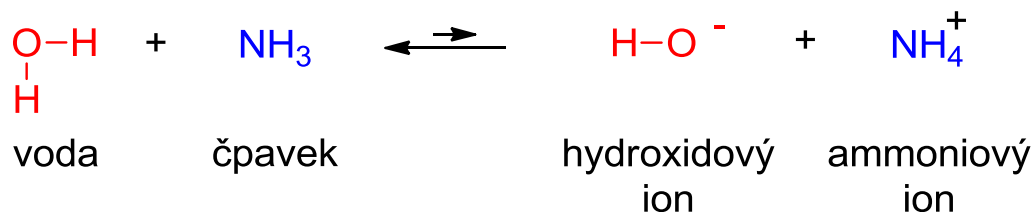
Vztahy mezi Lewisovou kyselinou a zásadou vyjadřují následující rovnice reakce vody s protonem a reakce fluoridu boritého a fluoridovým anionem.



O tom jestli se daná látka bude chovat jako Lewisova kyselina nebo zásada často rozhoduje reakční partner.

V případě reakce vody s chlorovodíkem a protonem, se voda chová jako zásada.

Na druhou stranu při reakci se čpavkem se chová jako kyselina.



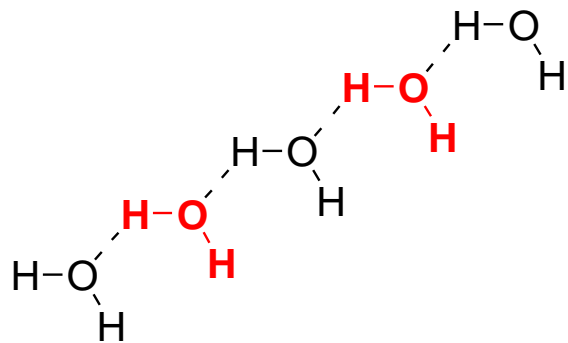
8.4. Vlastnosti alkoholů a fenolů

8.4.1. Vodíková vazba

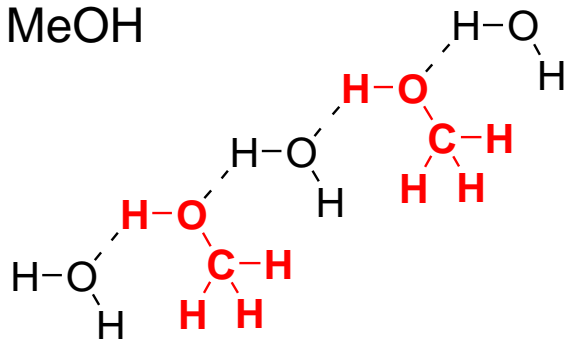


Tabulka 7.1. Rozpustnost alkoholů ve vodě

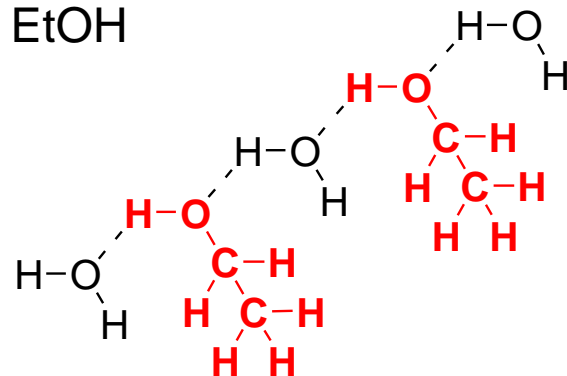
Název	Vzorec	t.v. °C	Rozpustnost (g/100g H ₂ O)
methanol	CH ₃ OH	65	neomezeně
ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	78.5	neomezeně
1-propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97	neomezeně
1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	117.7	7.9
1-pentanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	137.9	2.7
1-hexanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	155.8	0.59



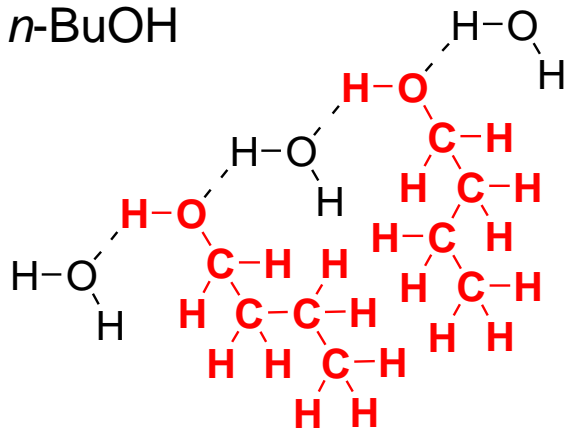
MeOH



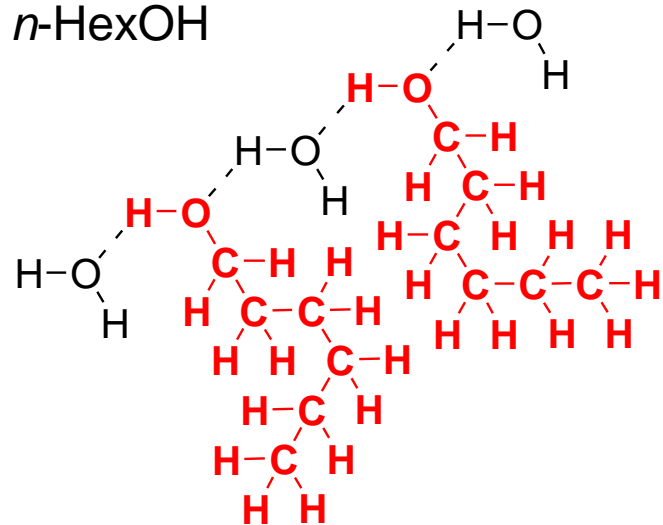
EtOH



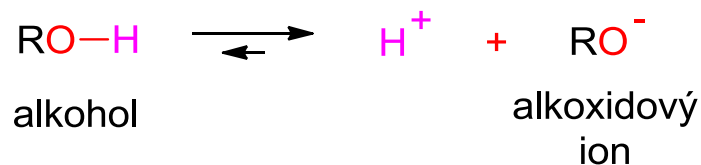
n-BuOH



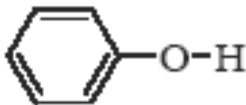

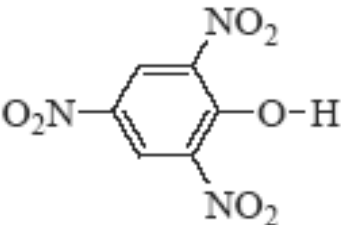
n-HexOH



8.4.2. Acidita alkoholů a fenolů



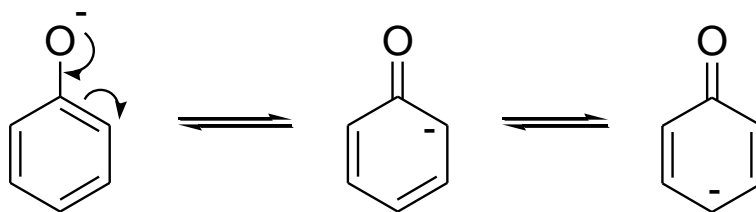
Tabulka 7.2. Disociační konstanty některých alkoholů

Název	Vzorec	p <i>K_a</i>
voda	HO-H	15.7
methanol	CH ₃ O-H	15.5
ethanol	CH ₃ CH ₂ O-H	15.9
<i>tert</i> -butylalkohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	18
2,2,2-trifluorethanol	CF ₃ CH ₂ O-H	12.4
fenol		10.0
<i>p</i> -nitrofenol		7.2
2,4,6-trinitrofenol		0.25

Hlavní důvod větší kyselosti fenolů oproti alkoholům je v tom, že fenoxidový ion je stabilizován rezonancí.

Negativní náboj v alkoxidovém iontu je koncentrován na atomu kyslíku, tak v případě fenoxidového iontu může být delokalizován rezonancí v polohách *ortho* a *para* benzenového kruhu.

Díky tomu jsou fenoly mnohem kyselejší než alkoholy.



2,2,2-trifluorethanol je 3000krát kyselejší než ethanol. Kyselost je způsobena přítomností velmi elektronegativního atomu fluoru, který silně polarizuje vazbu C-F a na atomu uhlíku vytvoří parciální kladný náboj.

Tento parciální náboj pak částečně neutralizuje (stabilizuje) negativní náboj na sousedním atomu kyslíku. Tím dochází ke rozprostření náboje na větší plochu.



Tento obecný jev se vyskytuje všude, kde jsou spojeny atomy z různou elektronegativitou a nazývá inductivní efekt.

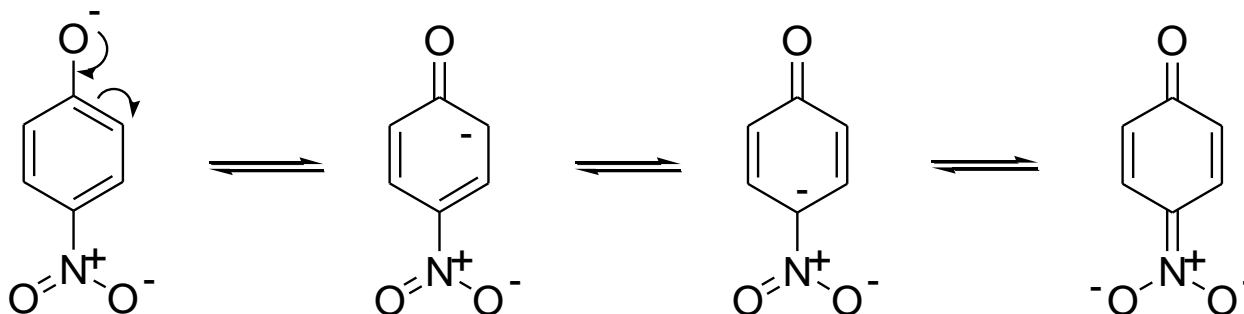
Skupiny přitahující elektrony (elektronakceptorové skupiny) stabilizují podobným způsobem konjugovanou bázi a proto zvyšují kyselost mateřského alkoholu.

p-nitrofenol je 1000krát kyselejší než fenol.

V tomto případě nitro-skupina funguje dvěma způsoby.

1) Dusíkový atom nese parciální kladný náboj a proto je elektrony přitahující skupina. Induktivní efekt tak zvyšuje kyselost *p*-nitrofenolu.

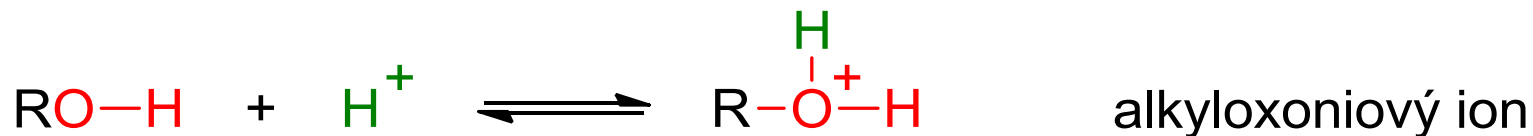
2) Negativní náboj na atomu kyslíku hydroxyskupiny může být delokalizován rezonancí nejenom v *ortho* a *para* polohách samotného fenoxidového iontu, ale také na kyslíkových atomech nitro-skupiny..



8.4.3. Bazicita alkoholů a fenolů

Alkoholy a fenoly nepůsobí pouze jako kyseliny, ale také jako báze, protože mají nesdílený elektronový pár na atomu kyslíku.

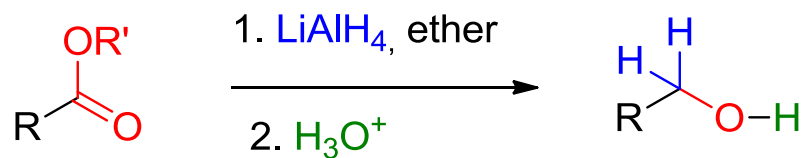
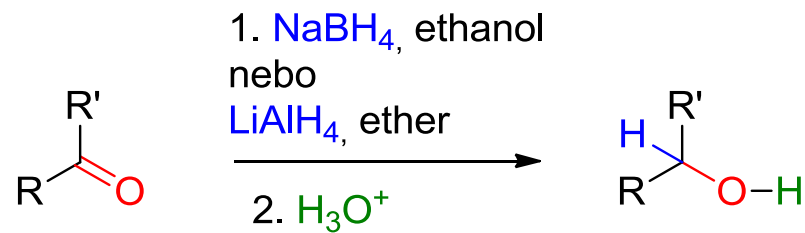
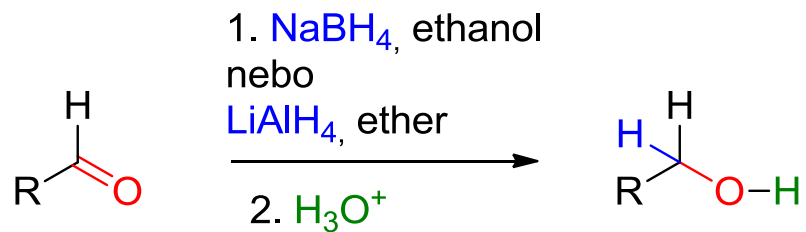
Chovají se proto jako Lewisovy báze a mohou být protonovány silnými kyselinami analogicky jako voda, za vzniku alkyloxoniového iontu.



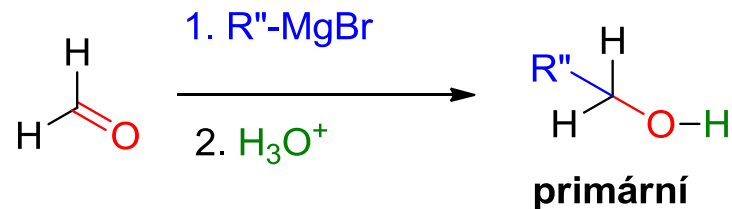
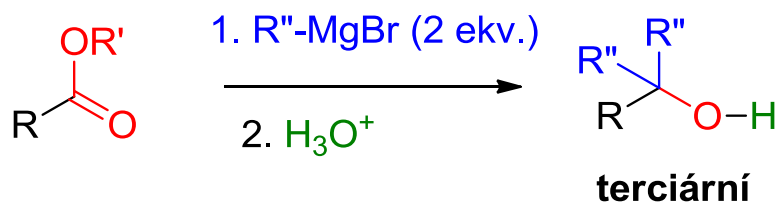
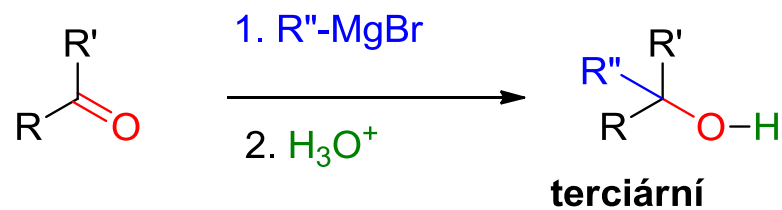
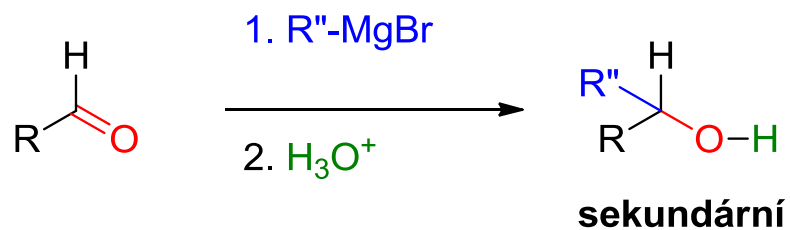
Protonace je první krok dvou důležitých reakcí alkoholů: dehydratace a přeměny na alkylhalogenidy.

Příprava alkoholů

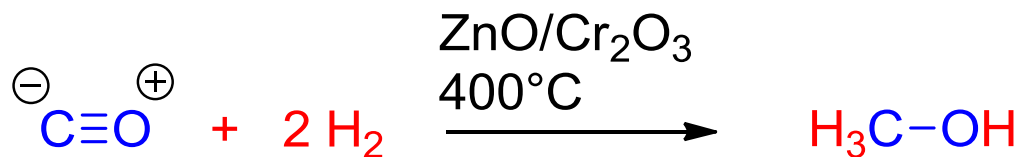
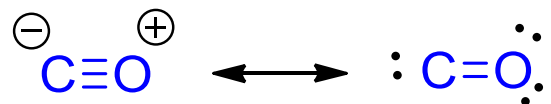
Redukce aldehydu, ketonu nebo esteru



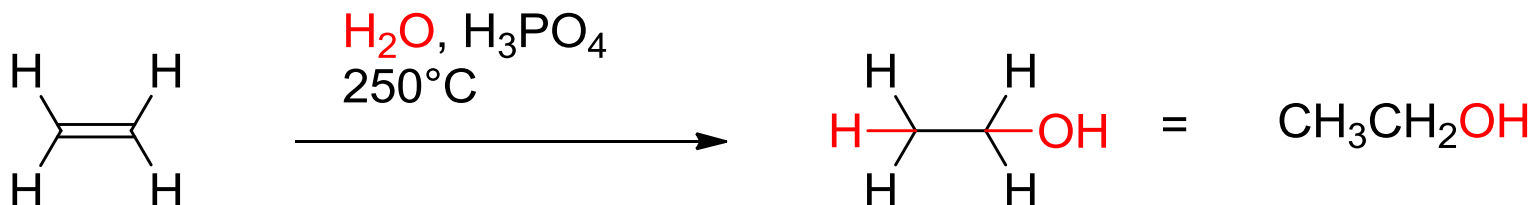
Adice Grignardova činidla na aldehyd, keton nebo ester



Methanol – katalytická redukce CO

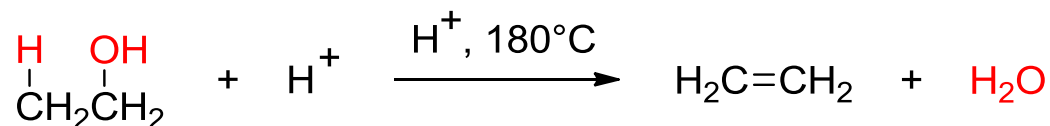


Ethanol – kysele katalyzovaná adice vody na ethylen

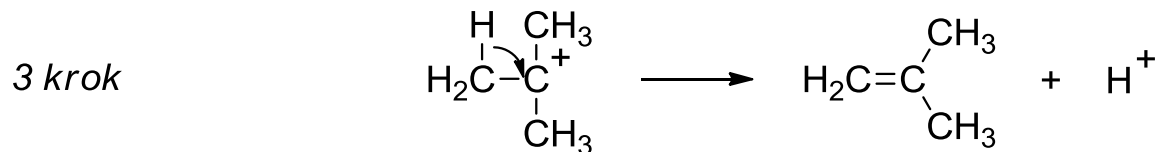
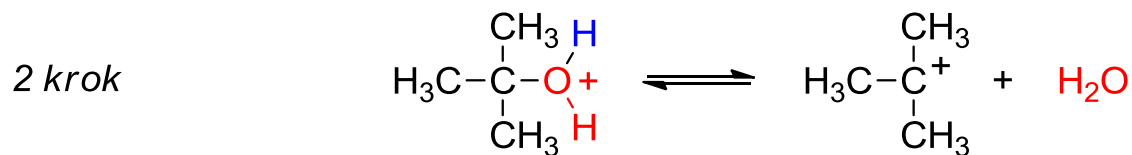
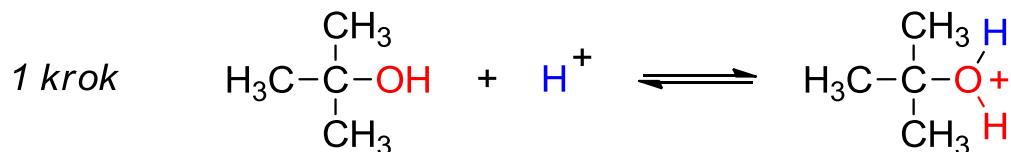


8.5. Dehydratace alkoholů na alkeny

Alkoholy se působením silných kyselin dehydratují na alkeny.



Terciární alkoholy se dehydratují E1 mechanismem.

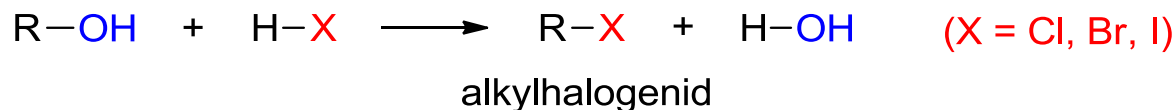


8.6. Reakce alkoholů

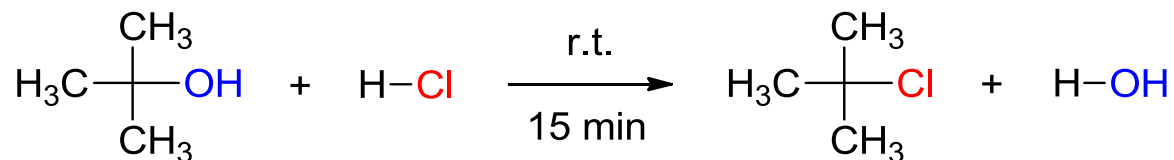
8.6.1. Reakce alkoholů s halogenovodíky

Alkoholy reagují s halogenovodíky (HCl, HBr a HI) za vzniku alkylhalogenidů.

Reakční rychlost a mechanismus závisí na struktuře výchozího alkoholu a může probíhat buď S_N1 nebo S_N2 mechanismem.

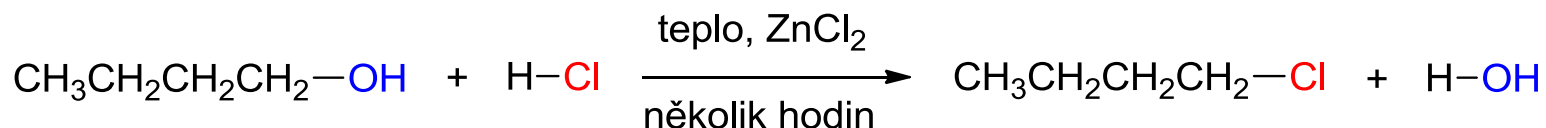


Terciární alkoholy reagují nejrychleji.

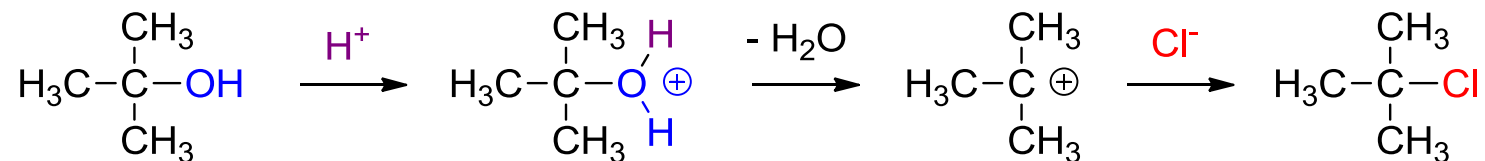


Primární alkoholy se musí zahřívát se směsí kyseliny chlorovodíkové a chloridu zinečnatého (Lewisovské kyseliny) po dobu několika hodin.

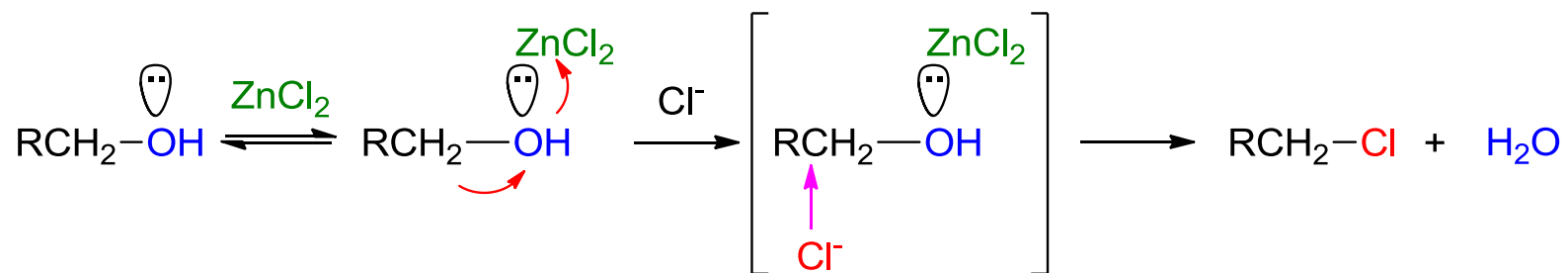
Reakce probíhá S_N2 mechanismem.



S_N1 mechanismus



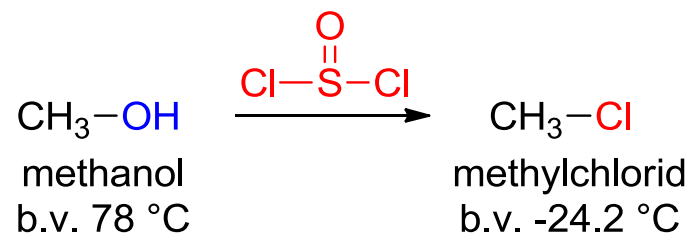
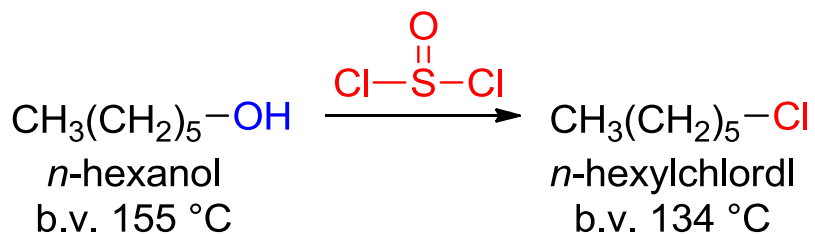
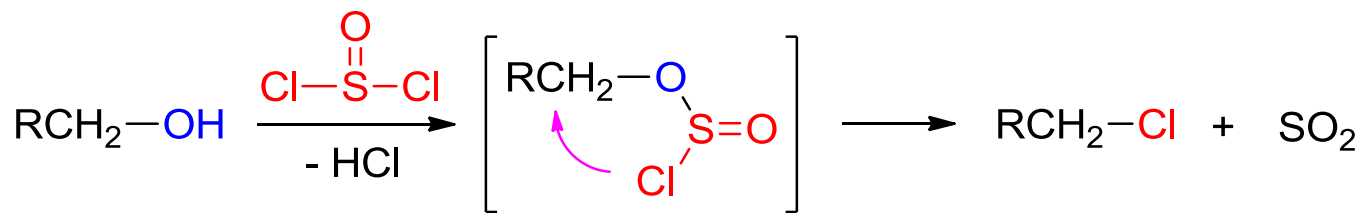
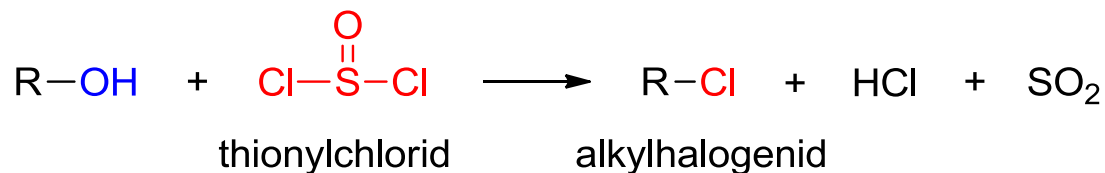
S_N2 mechanismus



8.6.2. Další metody přípravy alkylhalogenidů

Přípravy alkylchloridů

Reakce alkoholů s thionylchloridem.



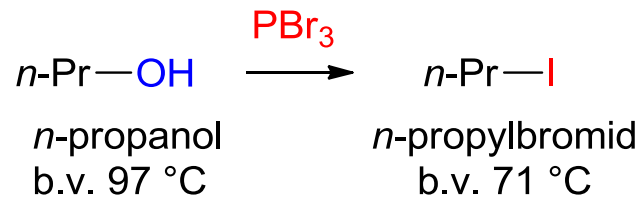
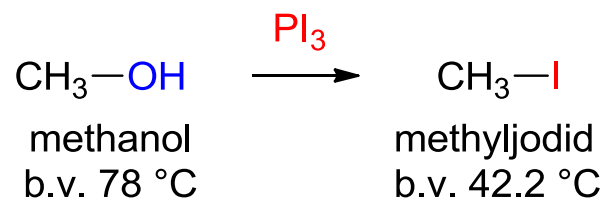
Reakce alkoholů s halogenidy fosforu.



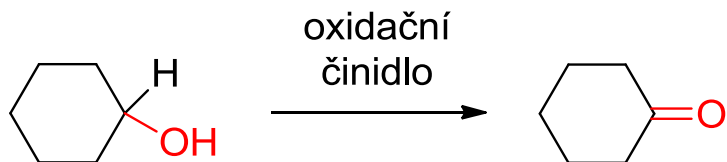
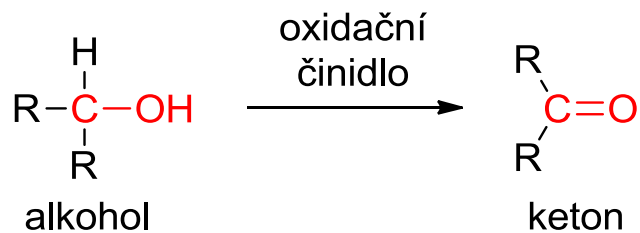
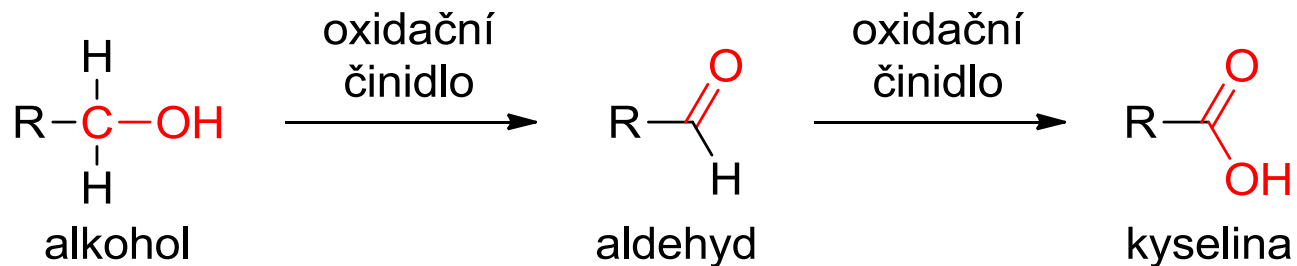
PCl_3 : t.v. 75.5 °C

PBr_3 : t.v. 172 °C

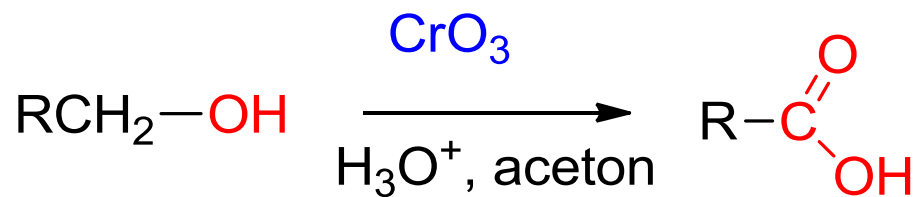
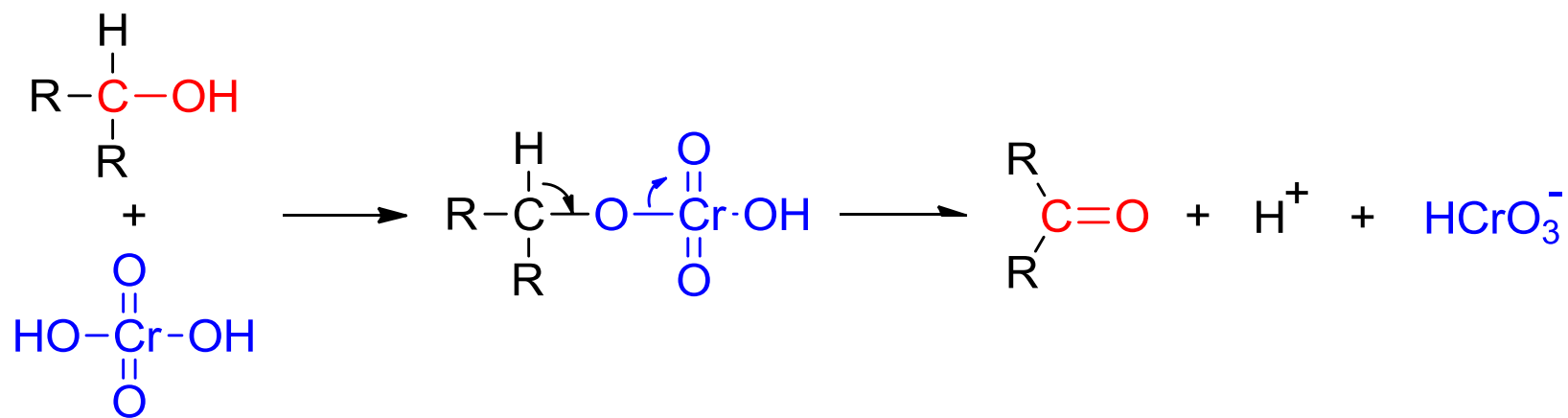
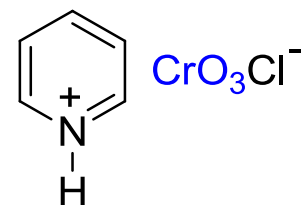
PI_3 : nestálý, připravuje se v reakční směsi z P a I_2



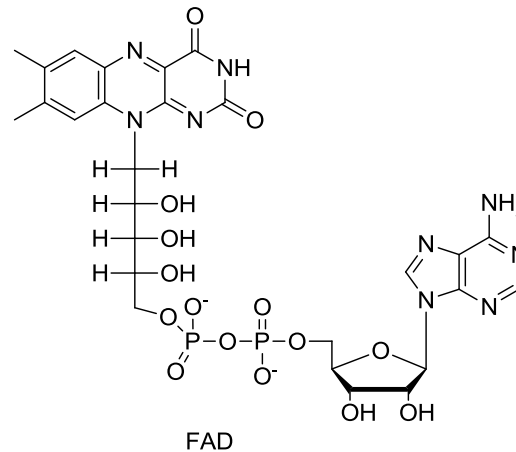
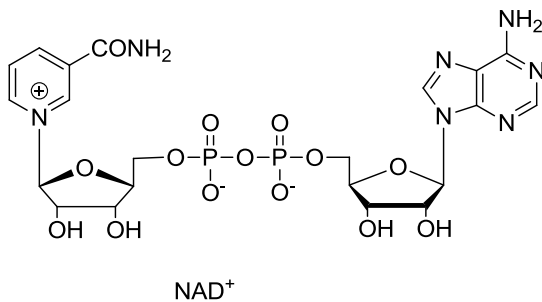
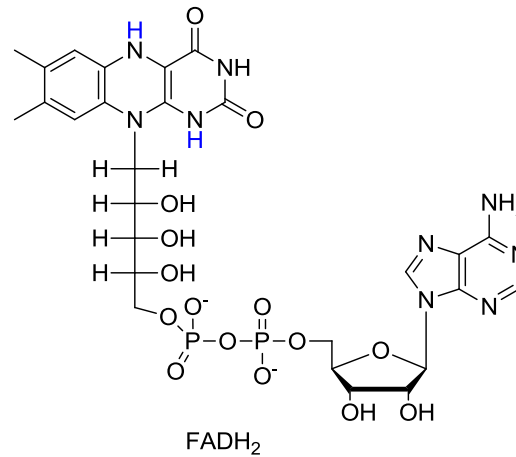
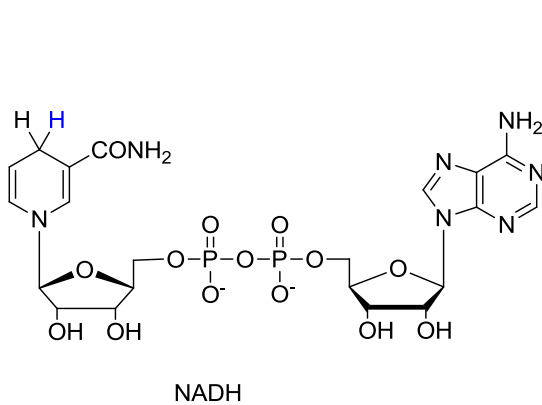
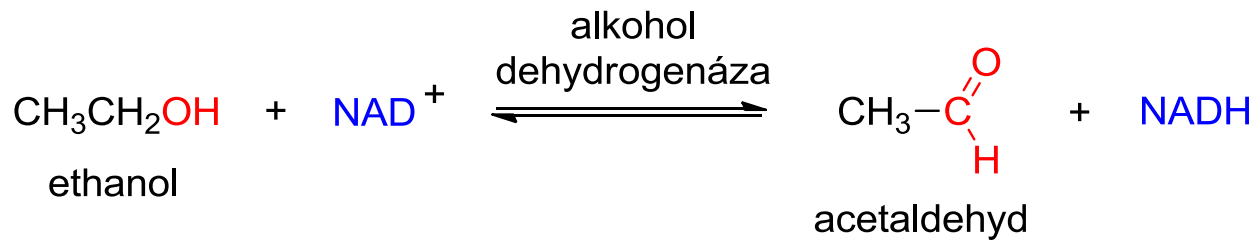
8.6.4. Oxidace alkoholů na aldehydy a ketony



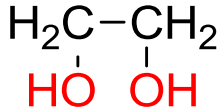
Pyridinium chlorochromát (PCC)



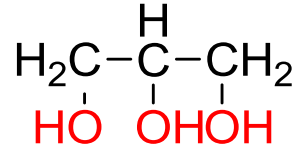
Enzymatická redukce - oxidoreduktasy



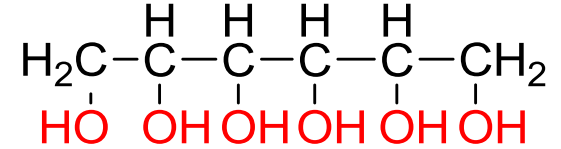
8.7. Vícesytné alkoholy



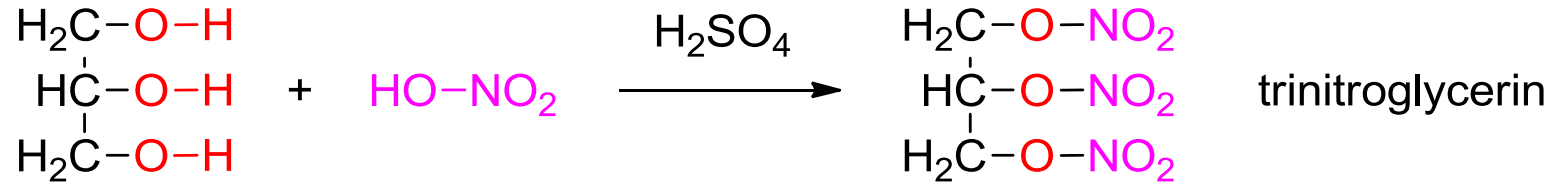
ethylenglykol



glycerol (glycerin)

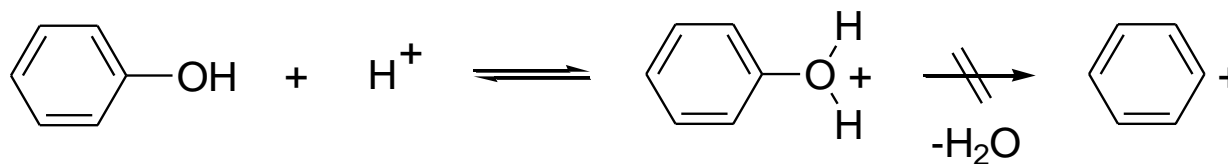


glucitol (sorbit)



8.8. Srovnání vlastností alkoholů s fenolů

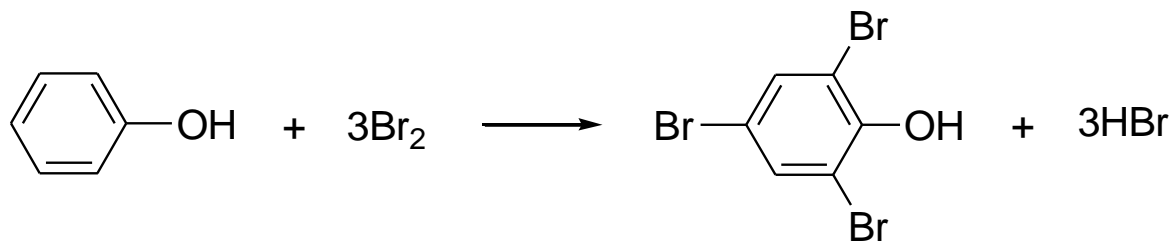
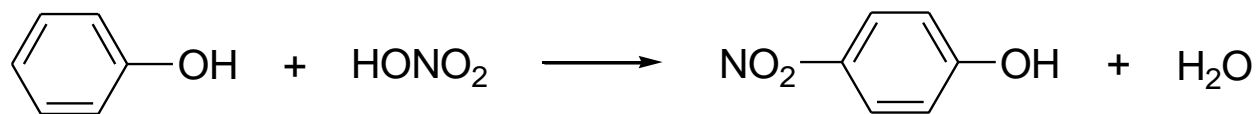
Protonací fenolické hydroxy skupiny a následující ztrátou molekuly vody by totiž došlo k vytvoření fenylového kationu.



Vzhledem k pouze dvěma připojeným uhlíkovým atomům, by pozitivně nabitý atom uhlíku fenylového kationtu měl být *sp*-hybridizovaný a tudíž lineární.

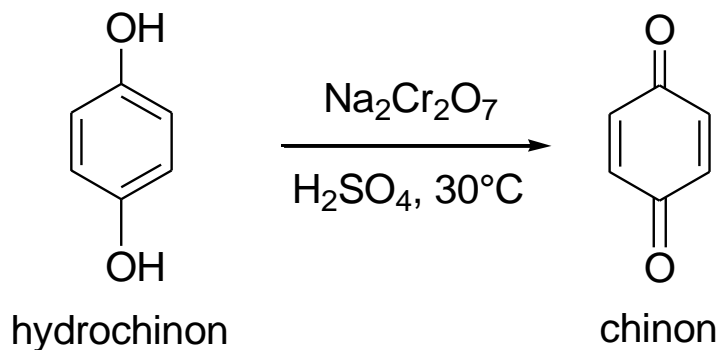
8.8.1. Aromatická elektrofilní substituce

Hydroxylová skupina je silně aktivující a proto u fenolů snadno probíhá elektrofilní aromatická substituce již za mírných podmínek.



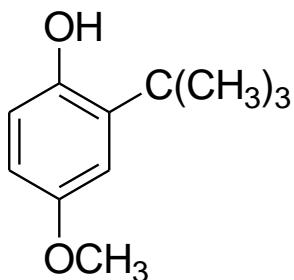
8.8.2. Oxidace fenolů

Fenoly se snadno oxidují.

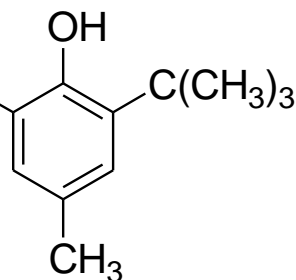
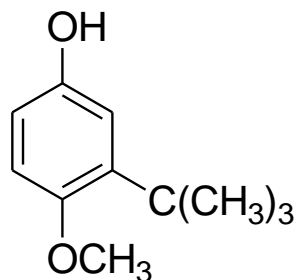


Látky, které mohou být poškozeny oxidací se chrání přidáváním fenolických substancí, které fungují jako tzv. antioxidanty.

Dva běžné antioxidanty jsou BHA (butylovaný hydroxyanisol) a BHT (butylovaný hydroxytoluén).



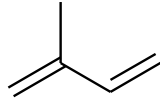
BHA



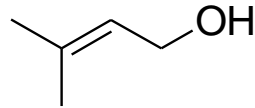
BHT

8.9. Alkoholy v přírodě

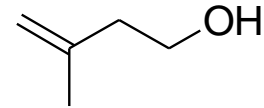
Čtyři nejdůležitější alkoholy. Tyto alkoholy slouží jako výchozí látky a stavební jednotky pro přípravu komplexnějších přírodních sloučenin.



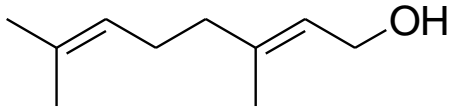
2-methylbut-1,2-dien
(izopren)



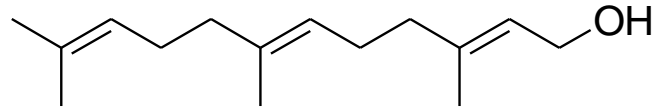
2-methylbut-2-en-1-ol



3-methylbut-3-en-1-ol

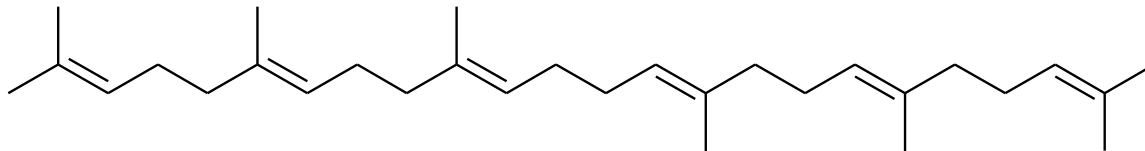


geraniol

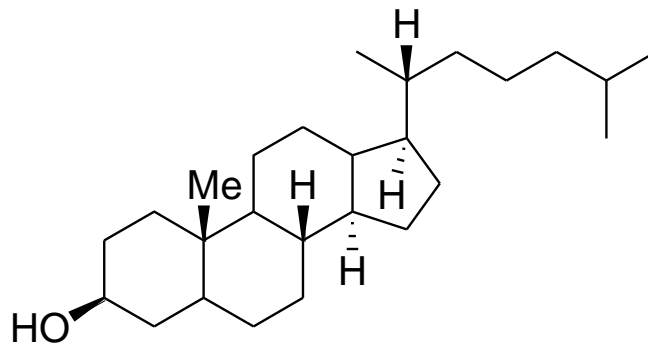


farnesol

Kombinací dvou farnesolových jednotek vzniká skvalen, který je výchozí látkou pro tvorbu cholesterolu.

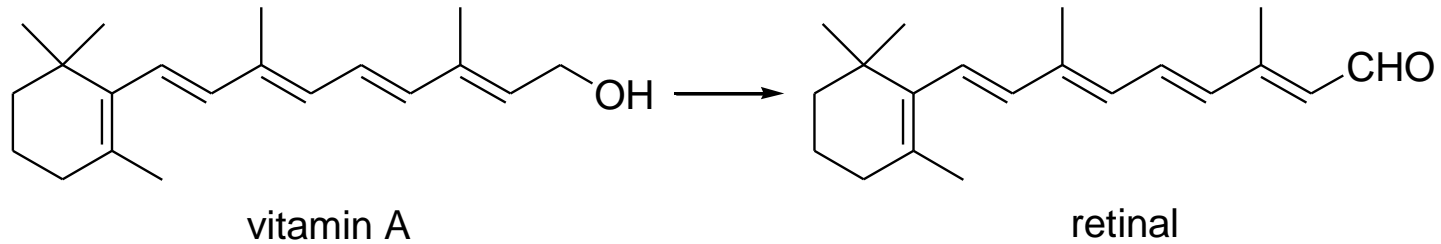


skvalen

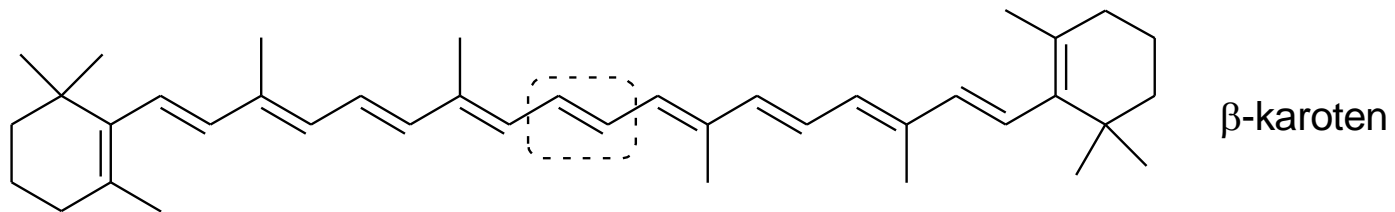


cholesterol

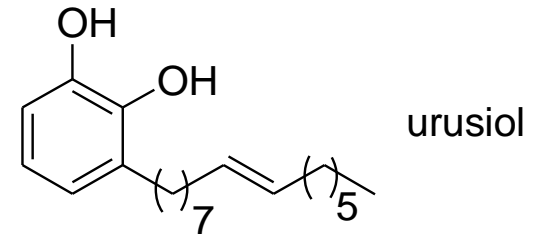
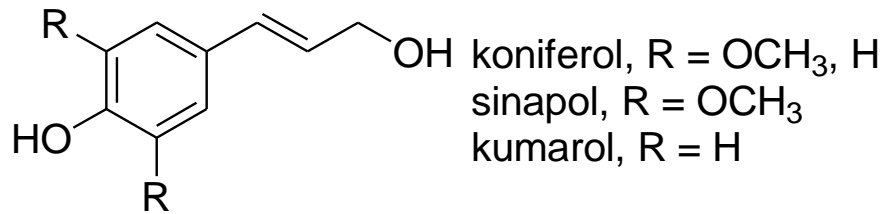
Dalším důležitým alkoholem je vitamin A (retinol), který se enzymaticky oxiduje na retinal. Retinal hraje důležitou roli ve vidění.



Biologickým prekurzorem retinolu je β -karoten, který se nachází mnoha druzích zeleniny a hlavně v mrkvi.

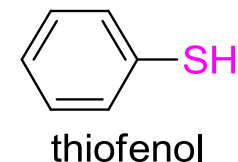
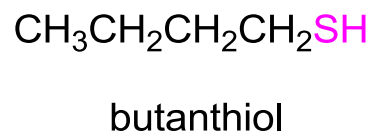
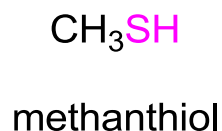


Fenoly, například koniferol, sinapol a kumarol, tvoří základní stavební jednotku ligninů. Ligniny jsou polymerní látky, které spolu s celulózou tvoří dřevěnou hmotu vyšších rostlin.

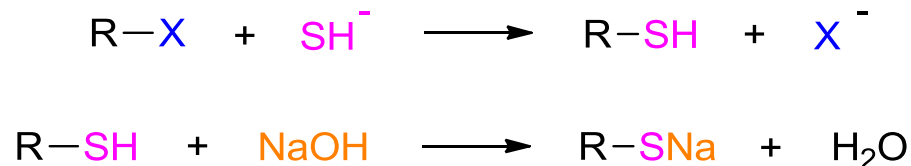


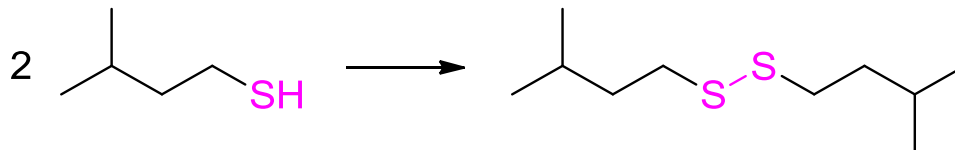
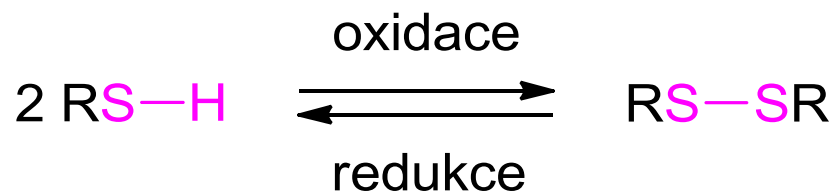
8.10. Thioly

Analogická skupina hydroxyly, ale obsahující síru se nazývá sulfanylová a je charakteristickou skupinou thiolů.



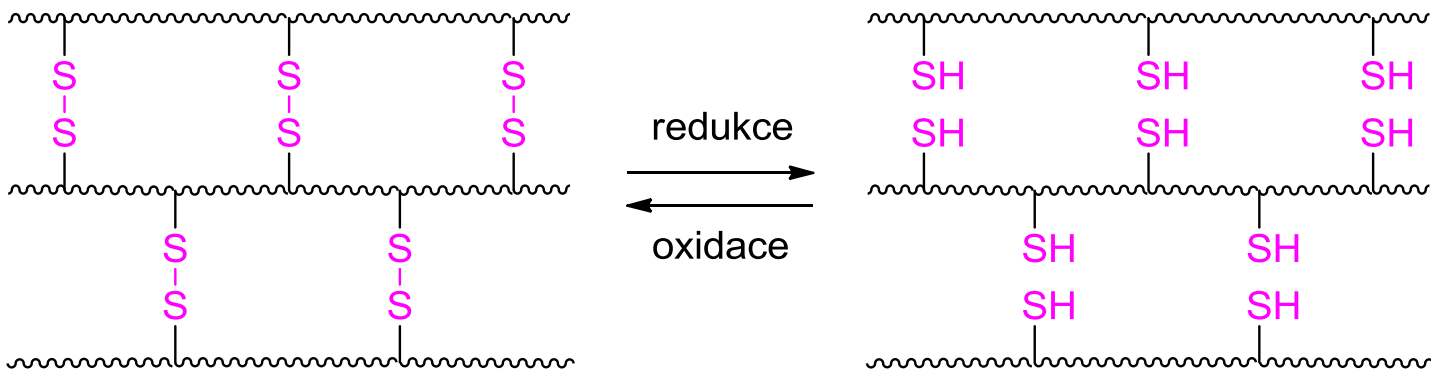
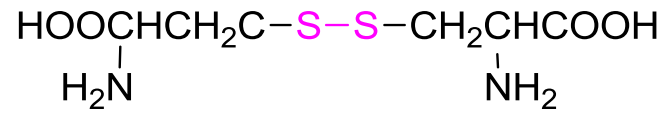
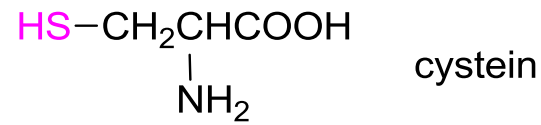
Thioly mají nižší bod varu a jsou ve vodě méně rozpustné než analogické alkoholy. Důvodem je větší rozměr atomu síry a menší elektronegativita než atomu kyslíku a proto thioly tvoří slabší vodíkové vazby. Thioly jsou kyslejší než alkoholy, pK_a ethanthiolu je 10.6 což mnohem více než pK_a ethanolu (15.9), a proto ochotně reagují s hydroxidy za tvorby thiolátů.





Di(3-methylbutyl)bisulfid -Mustelan
je součástí výměšků norků

8.11. Thioly a kadeřnictví



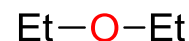
9. Etery, epoxidy a sulfidy

9.1. Úvod

Obecný vzorec alkoholů je **R-O-R**.



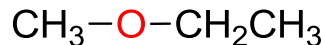
ether



"ether"
diethylether

9.2. Názvosloví etherů

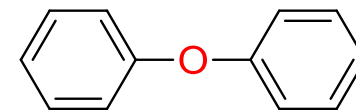
Názvy etherů obsahují jména alkylových a arylových sloučenin ze kterých tvořeny v abecedním pořadí následované slovem ether.



ethylmethylether

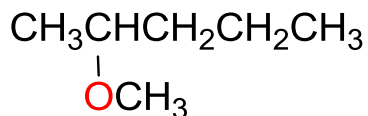


diethylether

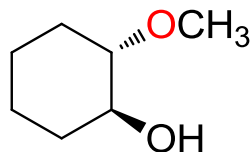


difenylether

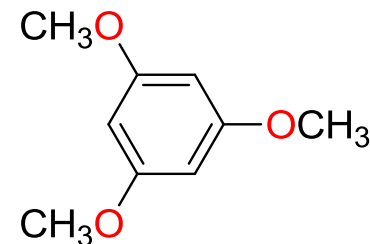
V případě složitějších sloučenin, se názvy tvoří pomocí názvů **-OR**, tedy alkoxydových skupin.



2-methoxypentan



trans-2-methoxycyklohexanol



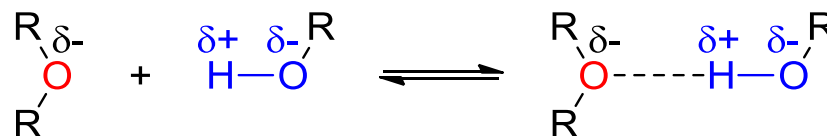
1,3,5-trimethoxybenzen

9.3. Fyzikální vlastnosti etherů

Ethery jsou bezbarvé kapaliny s charakteristickou a většinou příjemnou vůní.

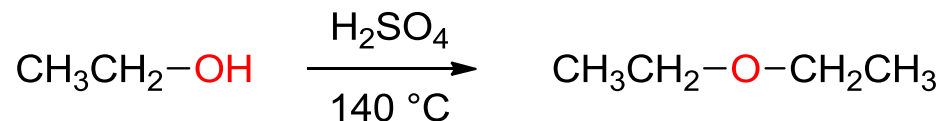
Jejich teplota varu je spíše podobná teplotě varu uhlovodíků s podobnou molekulovou hmotností.

Název	Struktura	t.v. °C	m. h.	Rozpusťnost ve vodě (g/100 ml)
1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -OH	118	74	7.9
diethylether	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃	35	74	7.5
pentan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	36	73	0.03

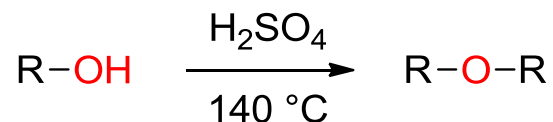


9.4. Tvorba etherů

Diethylether se obvykle se připravuje z ethanolu v přítomnosti kyseliny sírové.

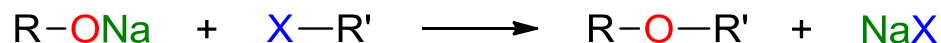
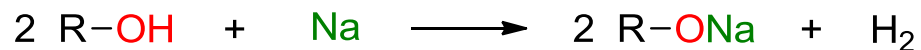


Tento proces se využívá i pro přípravu jiných symetrických etherů.



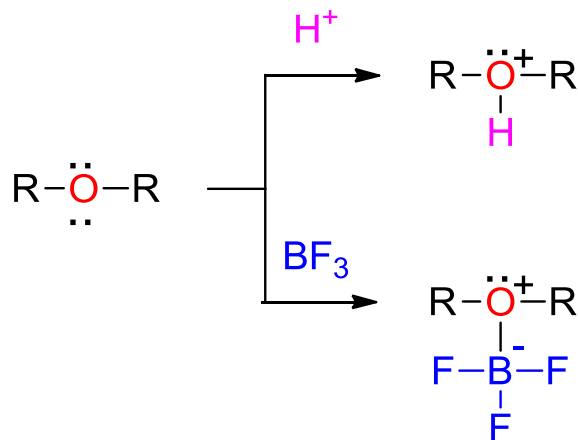
Další důležitou reakcí je Williamsonova syntéza.

Tento proces se skládá ze dvou kroků.

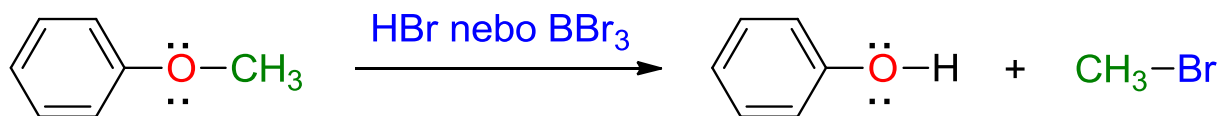


9.5. Štěpení etherů

Ethery jsou slabé Lewisovy zásady, neboť atom kyslíku nese nesdílené elektronové páry.

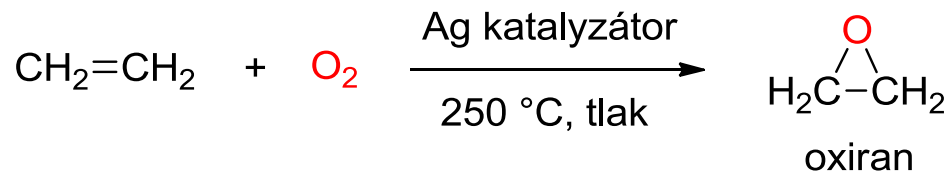


Pokud je anion těchto kyselin silným nukleofilem (např. bromidový anion) dojde ke štěpení etheru.

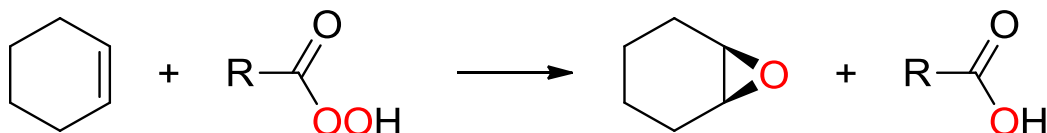


9.6. Příprava epoxidů

Cyklické ethery s tříčlenným kruhem se nazývají epoxidy.



V laboratorním měřítku se epoxidy připravují většinou reakcí alkenů organickými peroxokyselinami.



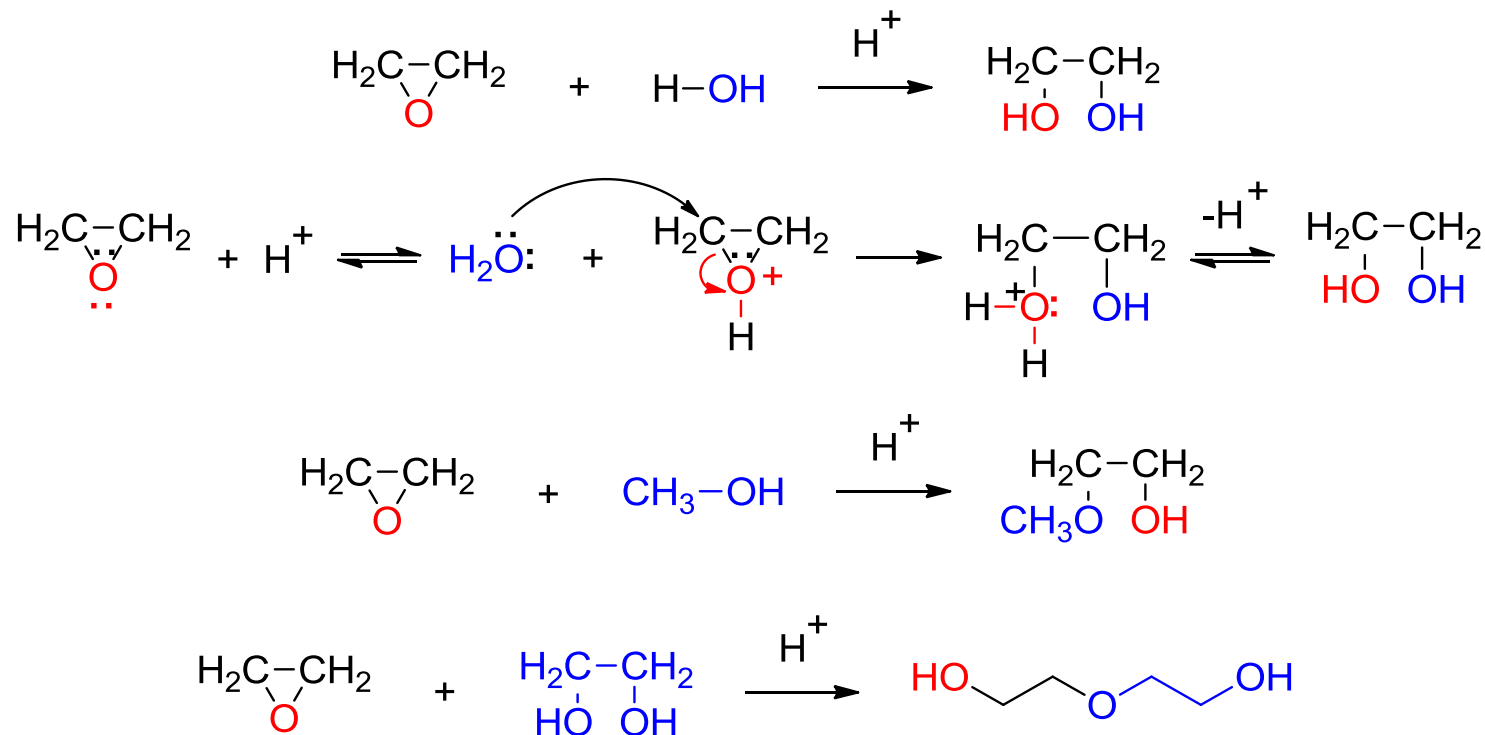
Epoxidace je *cis*-adice a proto výsledná stereochemie závisí na konfiguraci výchozího alkenu.

Adicí na *cis* nebo *trans* alkeny vznikají *cis* nebo *trans* epoxidy.

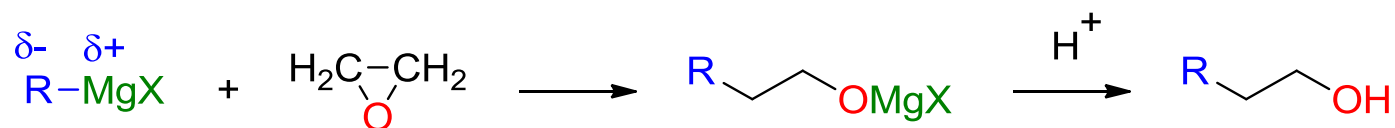


9.7. Reakce epoxidů

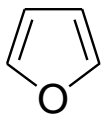
Díky značnému kruhovému pnutí tříčlenného kruhu epoxidů (vnitřní úhly jsou přibližně 60°) jsou značně reaktivní oproti ostatním etherům.



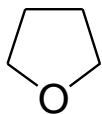
Grignardova činidla reagují s epoxidy podobným způsobem



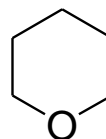
9.8. Další cyklické ethery



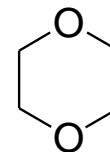
furan
t.v. 32 °C



tetrahydrofuran
t.v. 67 °C



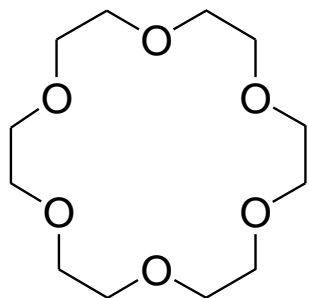
tetrahydropyran
t.v. 88 °C



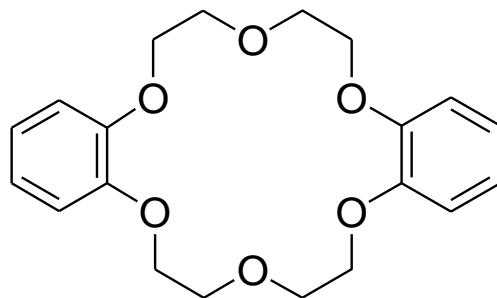
dioxan
t.v. 101 °C

Makrocyclické polyethery se nazývají „crown“ ethery, protože mají strukturu podobnou koruně.

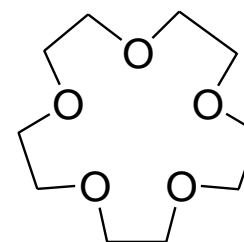
Číslo uvedené v závorce počet atomů v kruhu a číslo na konci počet atomů kyslíku.



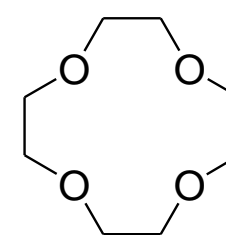
[18]crown-6
t.t. 39-40°C



dibenzo[18]crown-6
t.t. 39-40°C

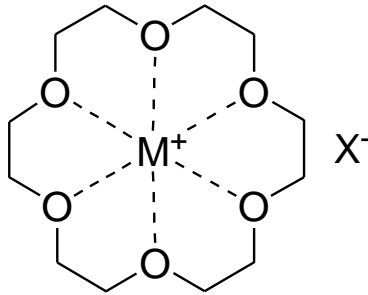


[15]crown-5
kapalina



[12]crown-4
t.t. 16°C

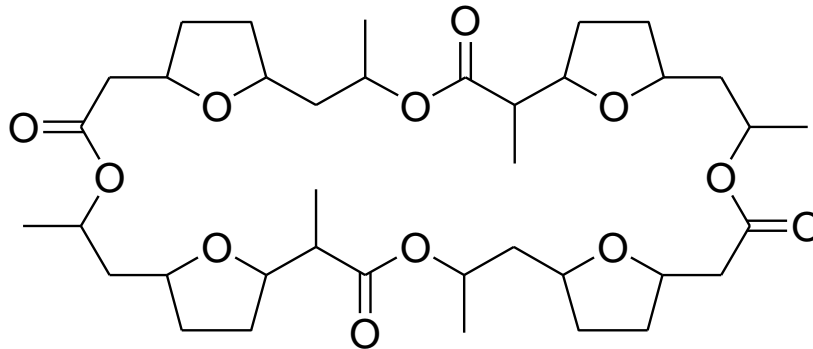
Crown ethery mají jedinečné vlastnosti při tvorbě komplexů s kationy (zvláště Na^+ , K^+ , atd).



Velikost kavity 2.6-3.2 Å
 poloměr kationu Na^+ 1.90 Å
 K^+ 2.66 Å
 Cs^+ 3.34 Å

Selektivní vázání kovových iontů makrocyclickými sloučeninami je důležitý proces v přírodě.

Nonaktin selektivně váže kationy K^+ (v přítomnosti Na^+) a tak umožňuje jejich selektivní transport přes buněčné membrány.

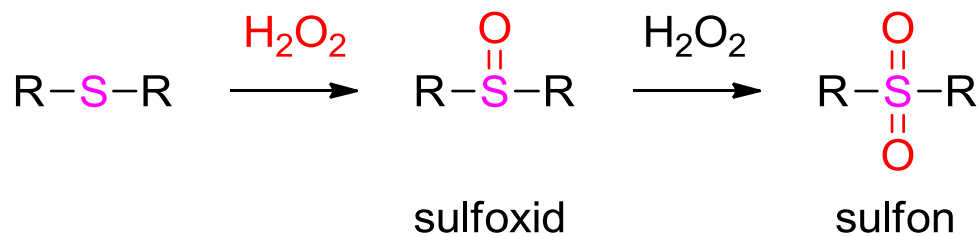
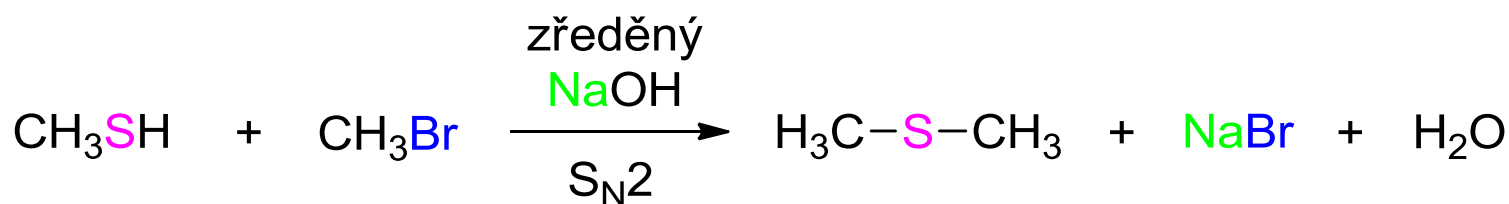
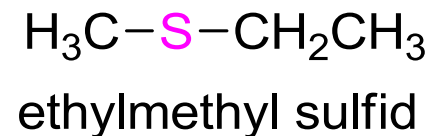
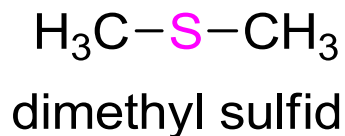


nonaktin

9.9 Sulfidy

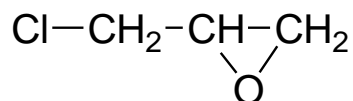
Organické sulfidy se také nazývají thioethery.

Jejich struktura je podobná etherům, ale atom kyslíku je zaměněn za atom síry.

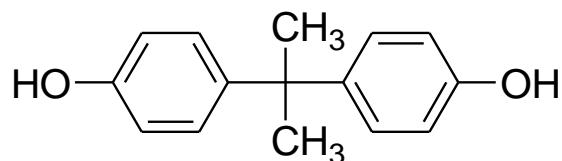


9.10. Využití etherů a sulfidů. Ethersy a sulfidy v přírodě.

Epoxidové pryskyřice se používají jako lepidla nebo nátěrové hmoty. Jsou velmi odolné vůči degradaci, jsou mimořádně stálé a tvrdé.

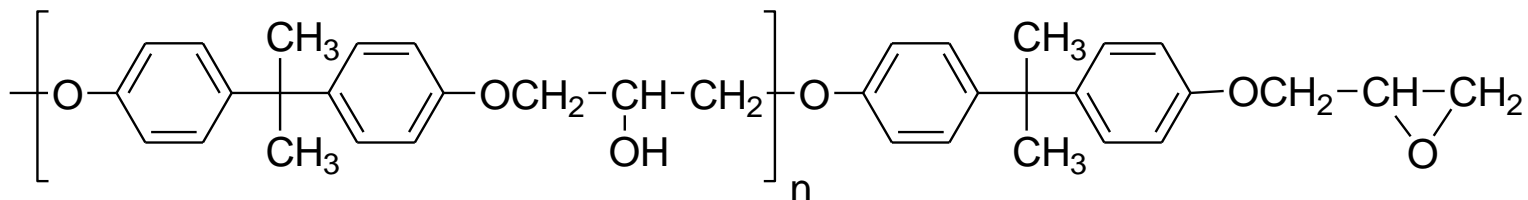


epichlorhydrin

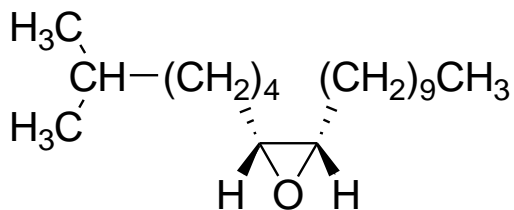


bisfenol A

Smícháním v přítomnosti báze vede k tvorbě lineárních epoxidových pryskyřic.

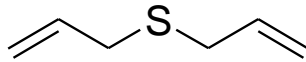


Epoxidy se často vyskytují jako složky feromonů.

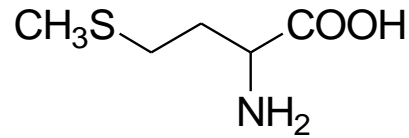


dispalur
(7*R*,8*S*)-(+)-7,8-epoxy-2-methyloktadekan

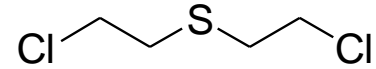
Diallylsulfid je důležitou složkou cibule a česneku, spolu s ostatními látkami je odpovědný za jejich charakteristikou vůni a chuť.



diallyl sulfid



methionin

di(2-chlorethyl)sulfid
(hořelivý plyn)

