

Alkoholy a fenoly



Úvod

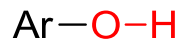
Obecný vzorec alkoholů je **R-OH**.



voda



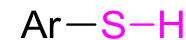
alkohol



fenol



thiol

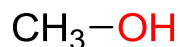


thiofenol

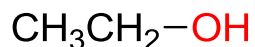
Názvosloví alkoholů a fenolů

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

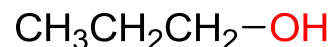
Podle systematického názvosloví se však přidává ke jménu mateřského uhlodíku přípona **-ol**.



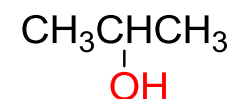
methanol
(methylalkohol)



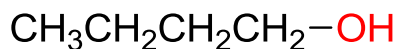
ethanol
(ethylalkohol)



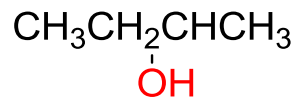
propan-1-ol
(propylalkohol)



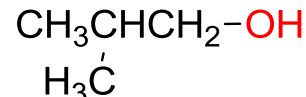
propan-2-ol
(isopropylalkohol)



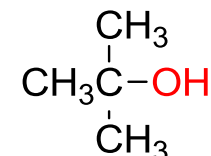
butanol
(butylalkohol)



butan-2-ol
(sek-butylalkohol)

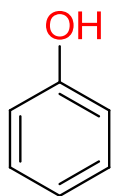


2-methylpropan-1-ol
(isobutylalkohol)

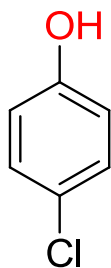


2-methylpropan-2-ol
(terc-butylalkohol)

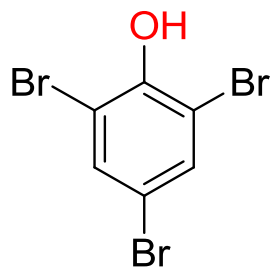
Názvy substituovaných fenolů se pak běžně odvozují od názvu mateřské sloučeniny.



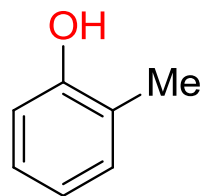
fenol



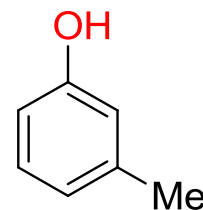
4-chlorfenol



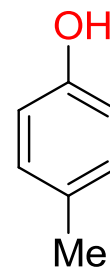
2,4,6-tribromfenol



o-kresol

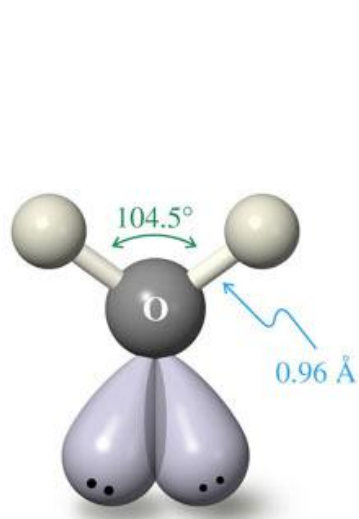


m-kresol

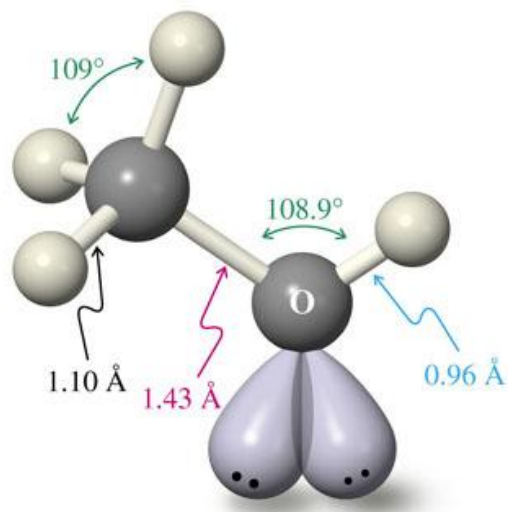


p-kresol

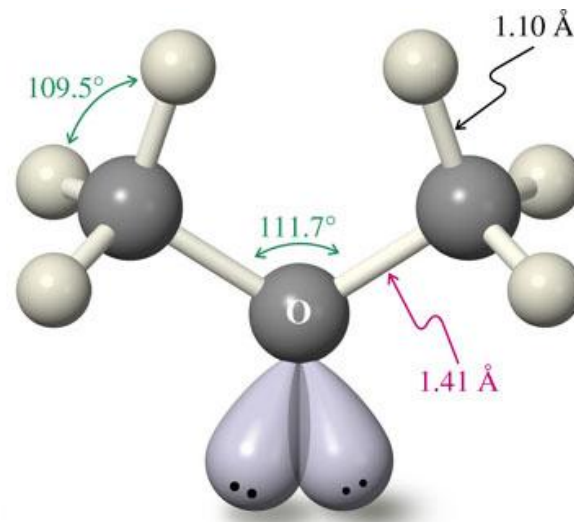
Struktura, elektronová hustota a polarita vazeb v alkoholech



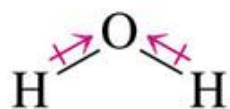
Voda



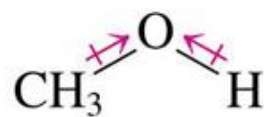
Methanol



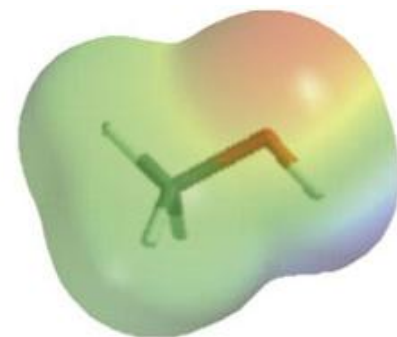
Dimethylether



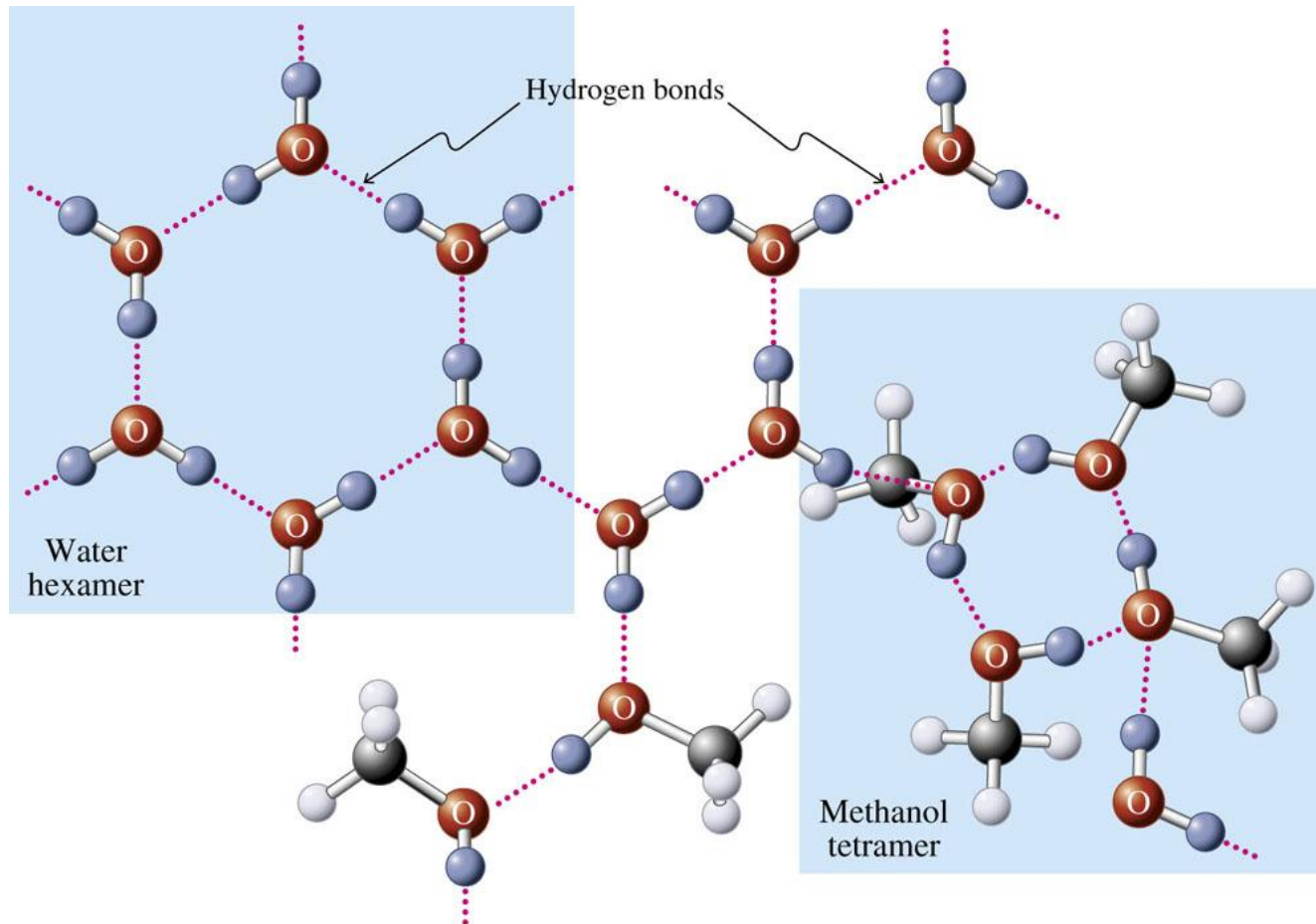
Molecular dipole

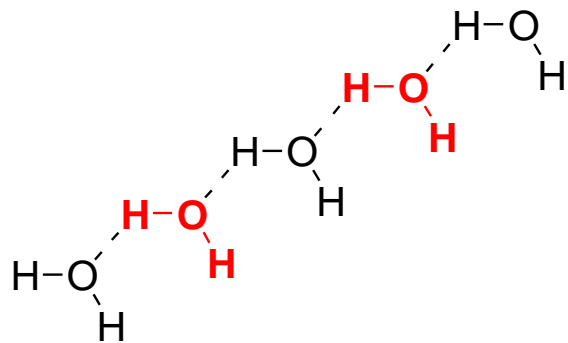


Molecular dipole

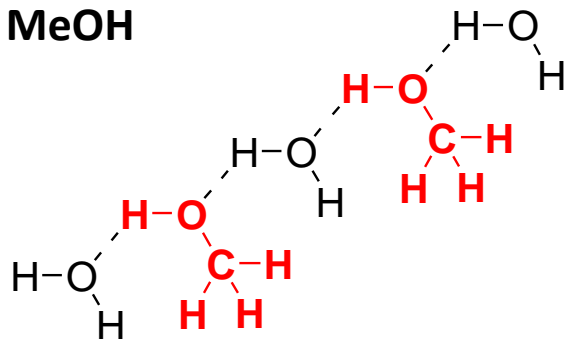


Tvorba vodíkových vazeb vody a methanolu

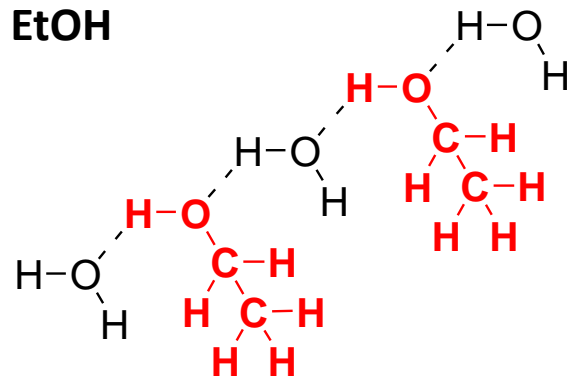




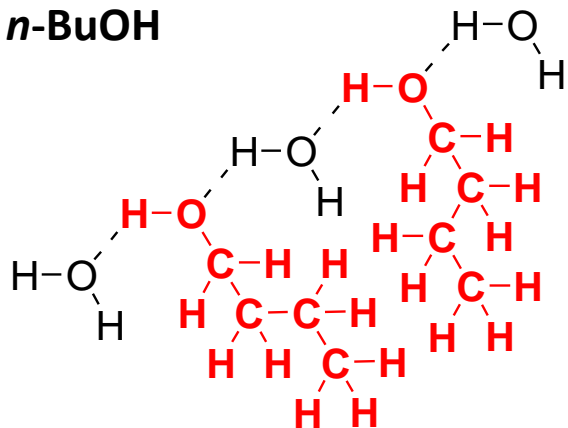
MeOH



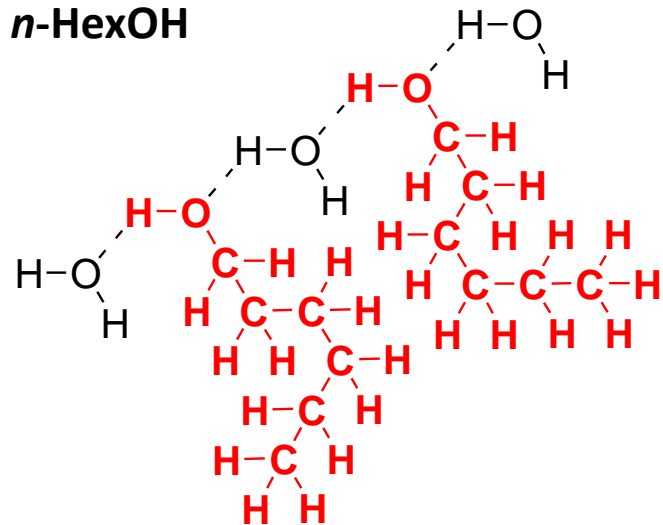
EtOH



***n*-BuOH**



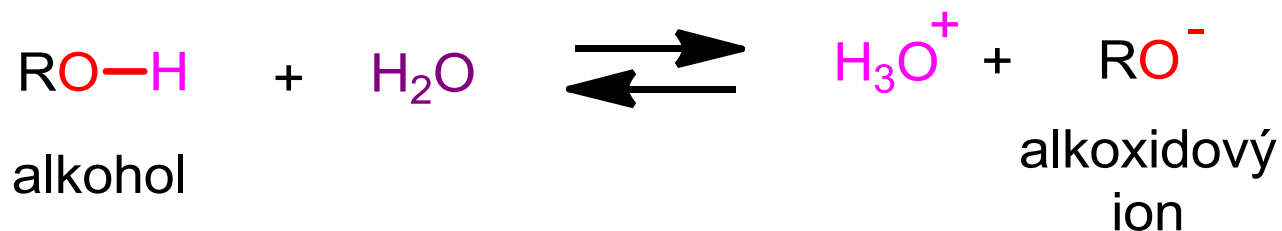
***n*-HexOH**



Fyzikální vlastnosti alkoholů v porovnání s uhlovodíky a halogenalkany

Compound	IUPAC name	Common name	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Solubility in H ₂ O at 23°C
CH ₃ OH	Methanol	Methyl alcohol	-97.8	65.0	Infinite
CH ₃ Cl	Chloromethane	Methyl chloride	-97.7	-24.2	0.74 g/100 mL
CH ₄	Methane		-182.5	-161.7	3.5 mL (gas)/100 mL
CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol	Ethyl alcohol	-114.7	78.5	Infinite
CH ₃ CH ₂ Cl	Chloroethane	Ethyl chloride	-136.4	12.3	0.447 g/100 mL
CH ₃ CH ₃	Ethane		-183.3	-88.6	4.7 mL (gas)/100 mL
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-Propanol	Propyl alcohol	-126.5	97.4	Infinite
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propane		-187.7	-42.1	6.5 mL (gas)/100 mL
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-Butanol	Butyl alcohol	-89.5	117.3	8.0 g/100 mL
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	1-Pentanol	Pentyl alcohol	-79	138	2.2 g/100 mL

Acidita alkoholů a fenolů

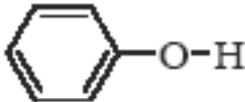

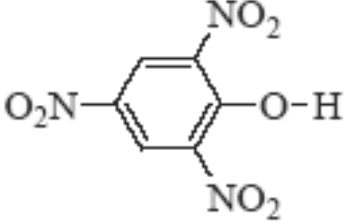


$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RO}^-]}{[\text{ROH}]} \text{ mol/l} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

TABLE 8-2

pK_a Values of Alcohols and Related Compounds in Water

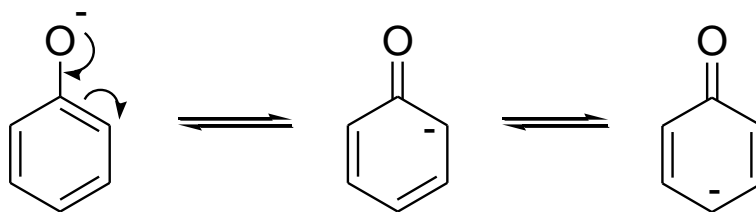
Compound	pK _a	Compound	pK _a
H ₂ O	15.7	ClCH ₂ CH ₂ OH	14.3
CH ₃ OH	15.5	CF ₃ CH ₂ OH	12.4
CH ₃ CH ₂ OH	15.9	CF ₃ CH ₂ CH ₂ OH	14.6
(CH ₃) ₂ CHOH	17.1	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	15.4
(CH ₃) ₃ COH	18		

Název	Vzorec	pK_a
voda	HO-H	15.7
methanol	CH ₃ O-H	15.5
ethanol	CH ₃ CH ₂ O-H	15.9
<i>terc</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.

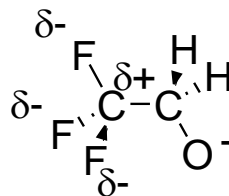
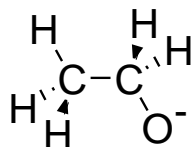
Negativní náboj v alkoxidovém iontu je koncentrován na atomu kyslíku, tak v případě fenoxidového iontu může být delokalizován rezonancí v polohách *ortho* a *para* benzenového kruhu.

Díky tomu jsou fenoly mnohem kyslejší než alkoholy.



2,2,2-trifluorethanol je 3000krát kyslejší 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.

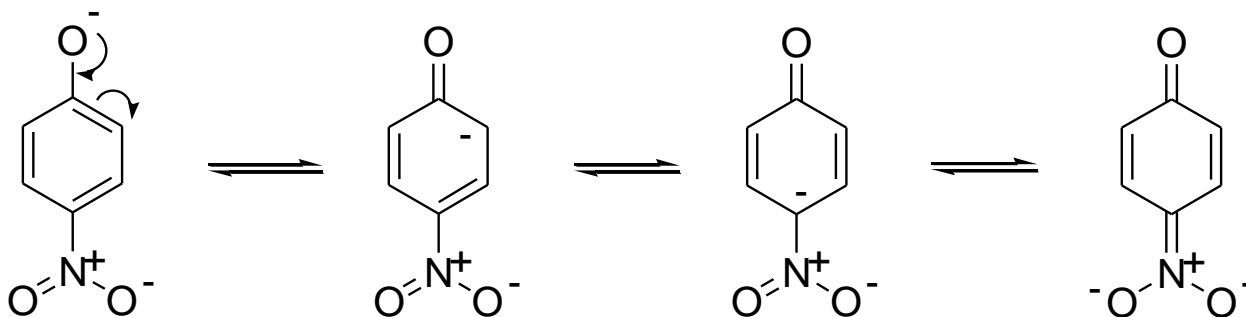
Skupiny přitahující elektrony (elektronakceptorové skupiny) stabilizují podobným způsobem konjugovanou bázi a proto zvyšují kyselost mateřského alkoholu.

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..

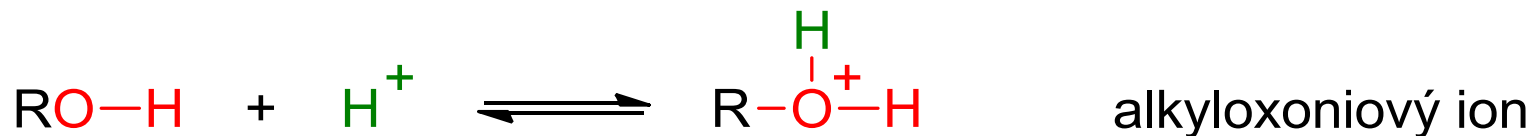


Zcela podle očekávání, zavedení dalších nitroskupin nadále zvyšuje kyselost. Například kyselina pikrová je 10 000 000krát kyselejší než fenol a vlastně chová se jako silná kyselina

Bazicita alkoholů a fenolů

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

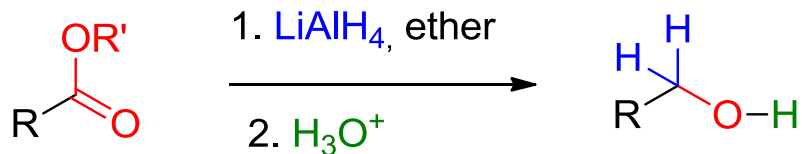
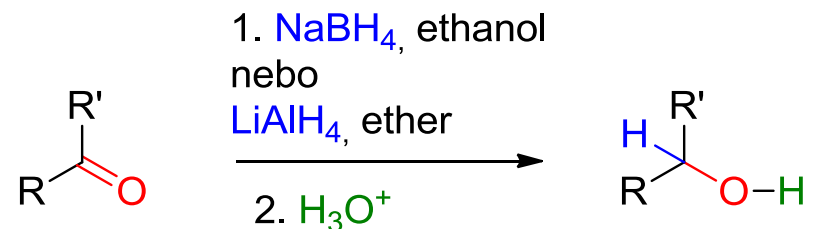
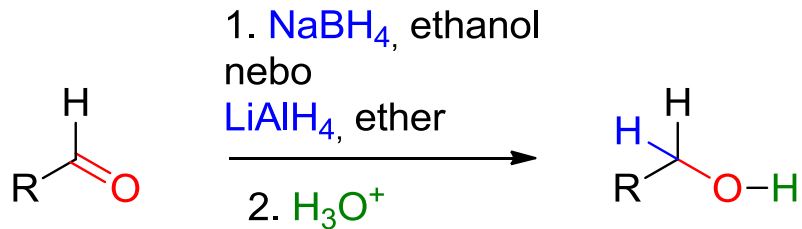
Chovají se proto jako Lewisovy báze a mohou být protonovány silnými kyselinami analogicky jako voda, za vzniku alkyloxoniového iontu.



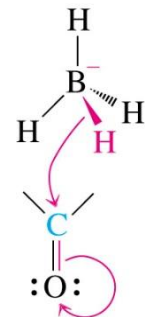
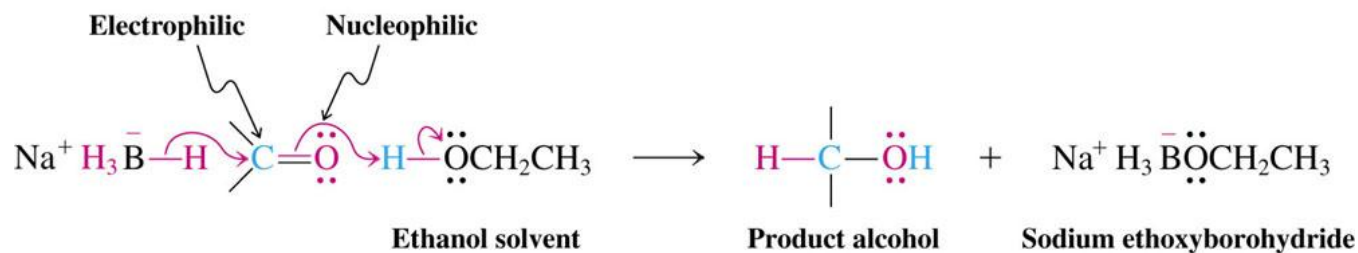
Protonace je první krok dvou důležitých reakcí alkoholů: dehydratace a přeměny na alkylhalogenidy.

Příprava alkoholů – redukce karbonylových sloučenin

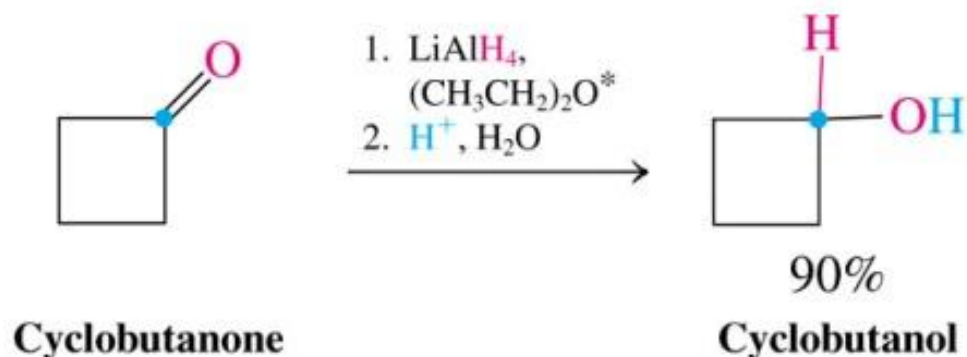
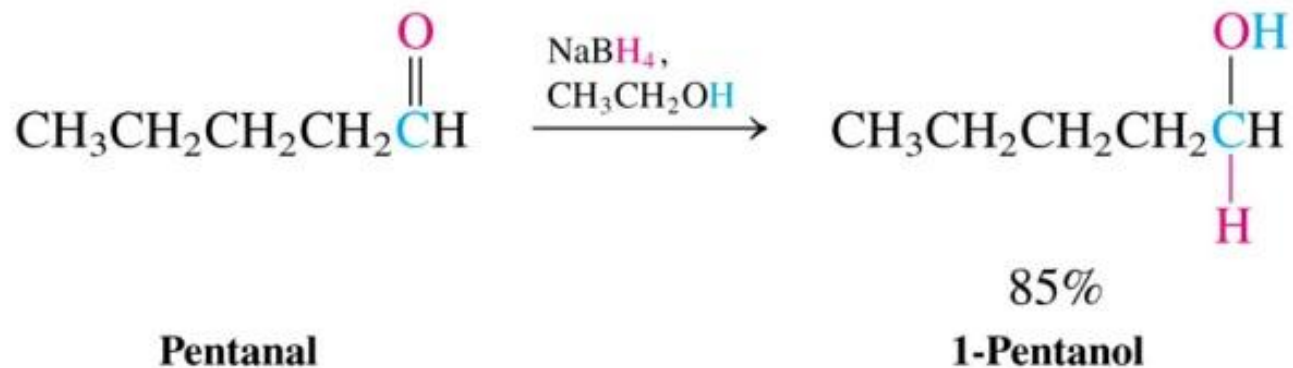
Redukce aldehydu, ketonu nebo esteru



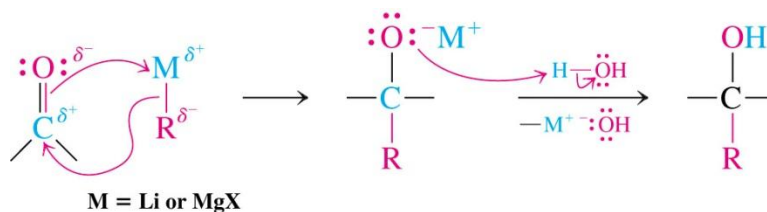
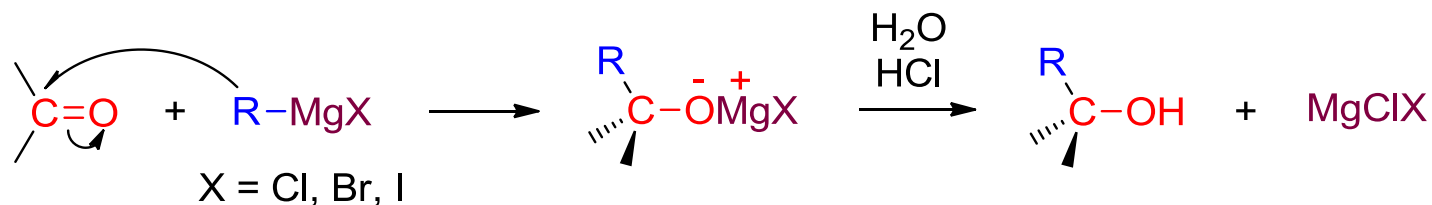
Mechanism of NaBH₄ Reduction



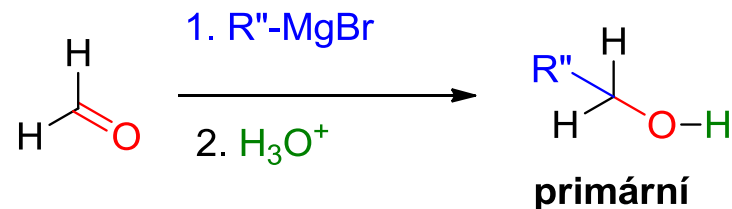
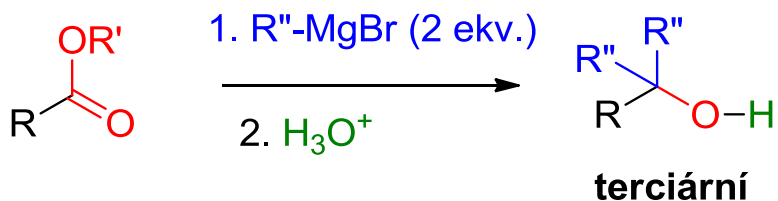
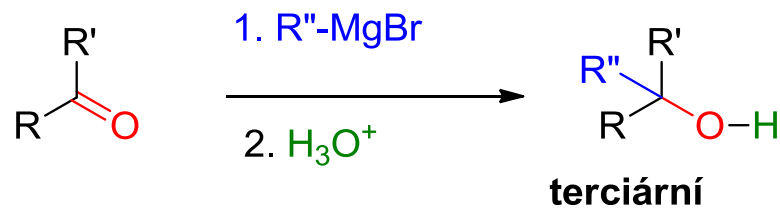
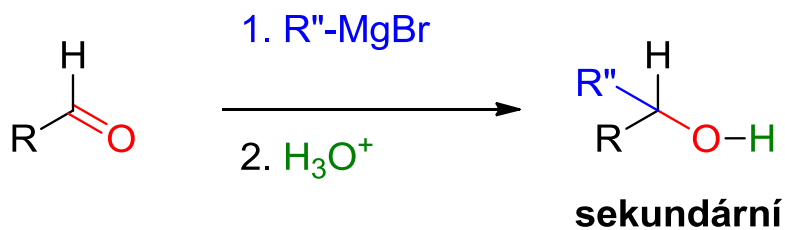
Examples of Hydride Reductions of Aldehydes and Ketones to Alcohols



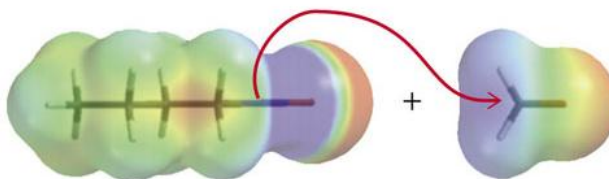
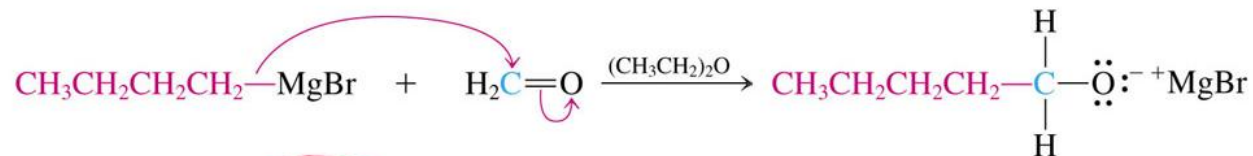
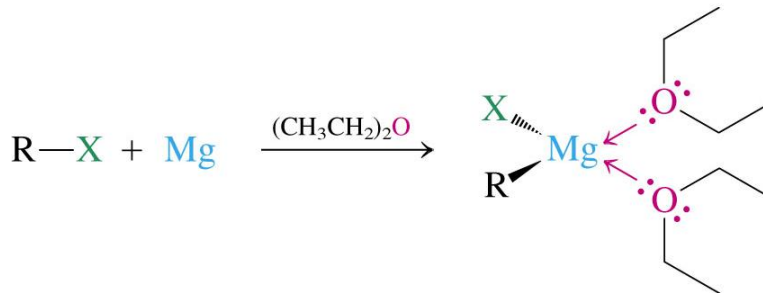
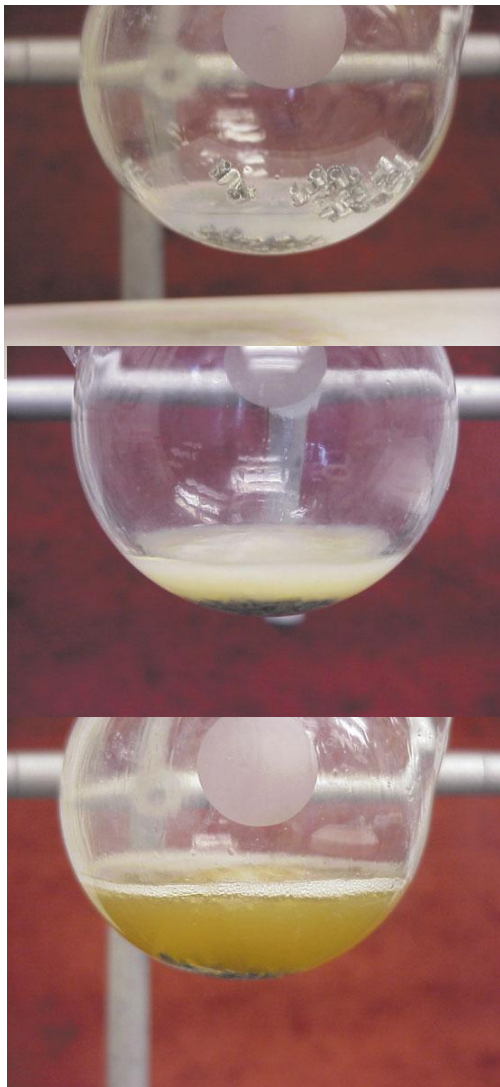
Příprava alkoholů – adice organokovů na karbonylové sloučeniny



Adice Grignardova činidla na aldehyd, keton nebo ester

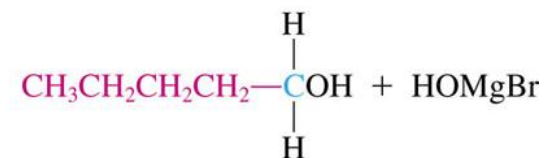
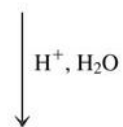


Příprava alkoholů – adice organokovů na karbonylové sloučeniny



Butylmagnesium
bromide

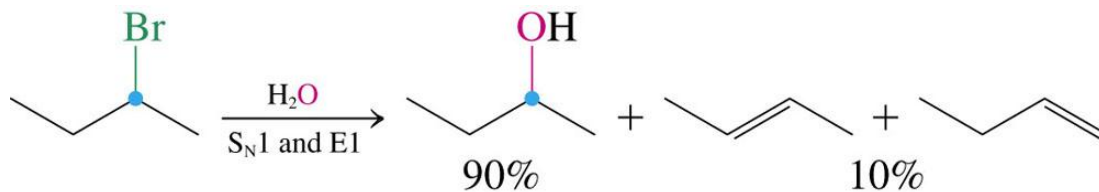
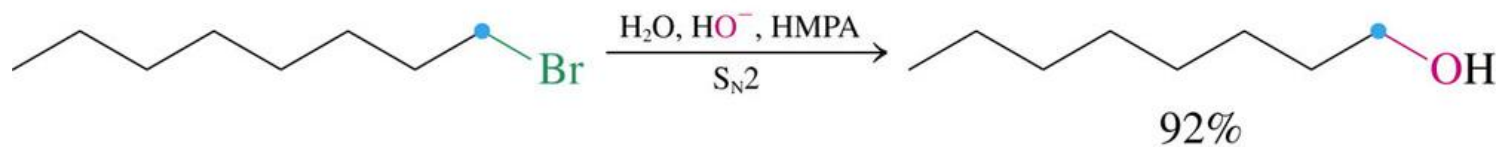
Formaldehyde



93%

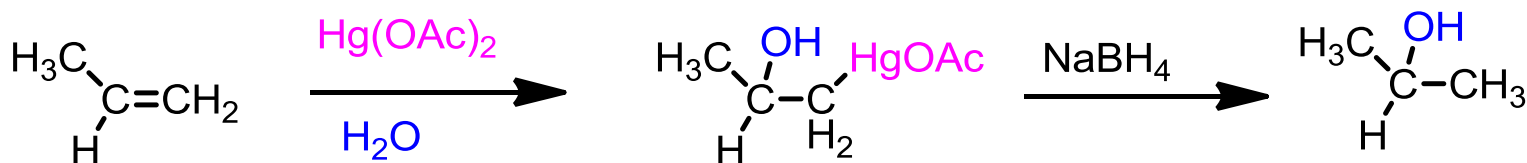
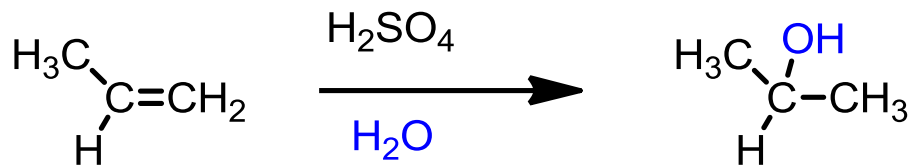
1-Pentanol

Příprava alkoholů – nukleofilní substituce halogenalkanů

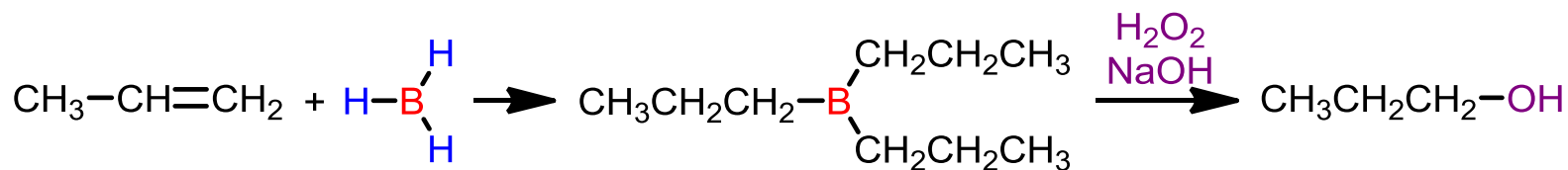


Příprava alkoholů – adice na alkeny

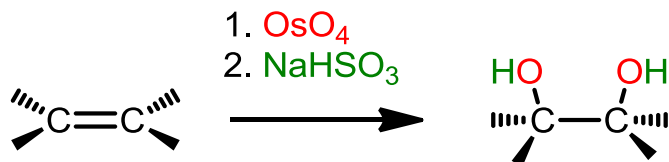
Adice vody na alkeny



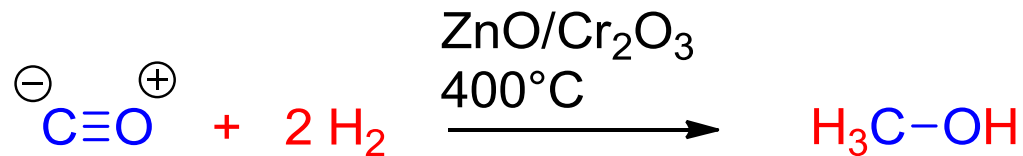
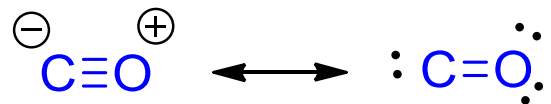
Hydroborace alkenů



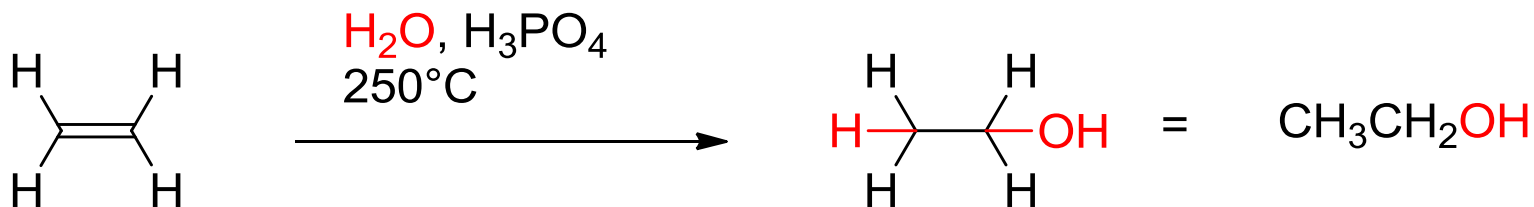
Dihydroxylace alkenů



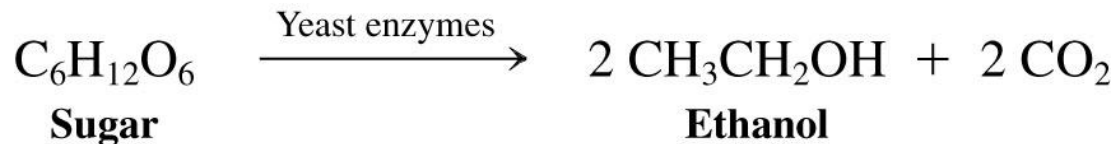
Methanol – katalytická redukce CO



Ethanol – kysle katalyzovaná adice vody na ethylen

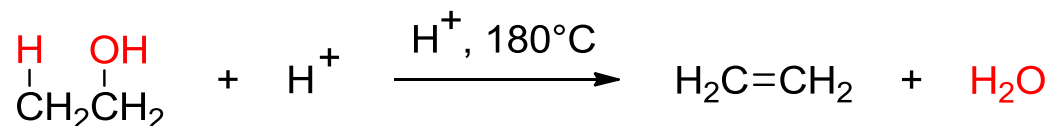


Ethanol – fermentace

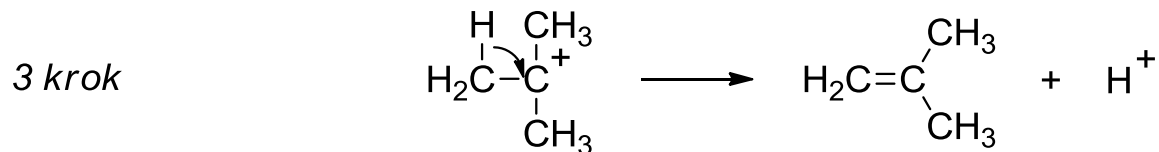
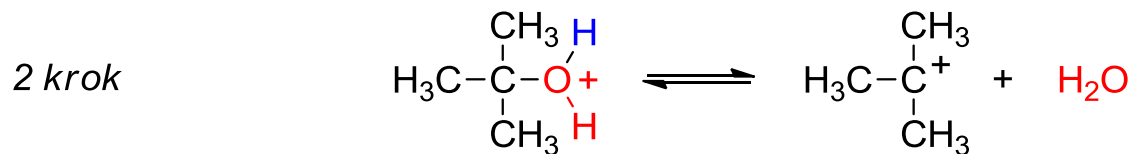
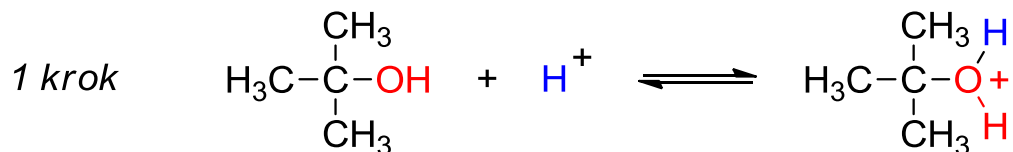


Dehydratace alkoholů na alkeny

Alkoholy se působením silných kyselin dehydratují na alkeny.



Terciární alkoholy se dehydratují E1 mechanismem.

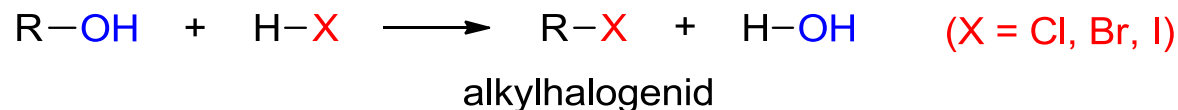


Reakce alkoholů

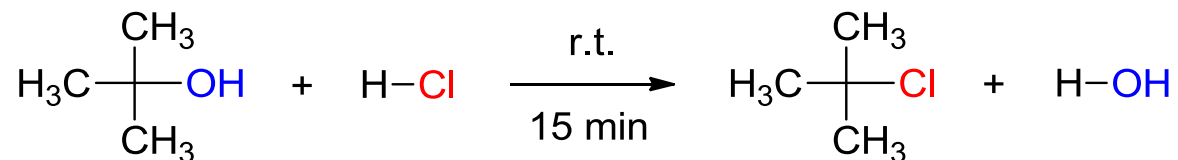
Reakce alkoholů s halogenovodíky

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.

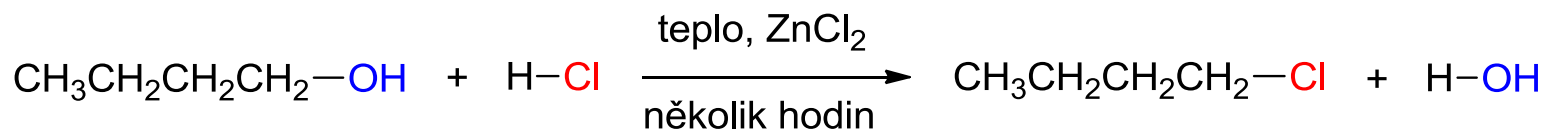


Terciární alkoholy reagují nejrychleji.

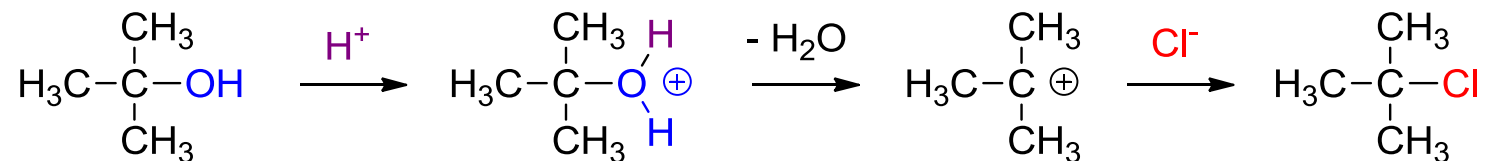


Primární alkoholy se musí zahřívát se směsí kyseliny chlorovodíkové a chloridu zinečnatého (Lewisovské kyseliny) po dobu několika hodin.

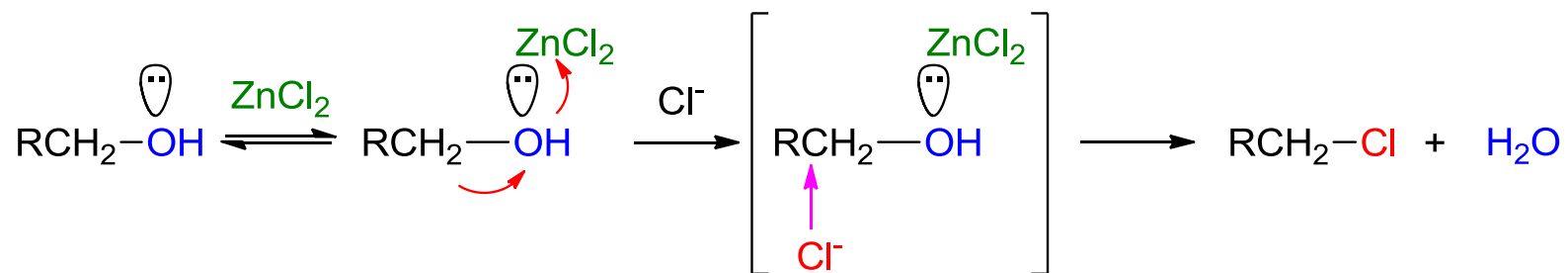
Reakce probíhá S_N2 mechanismem.



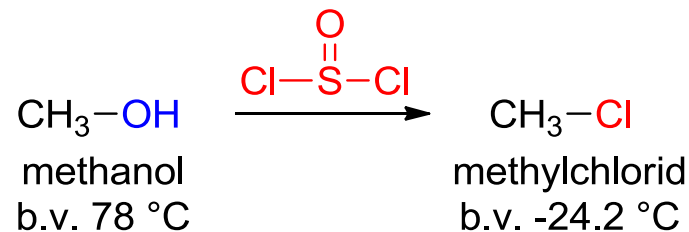
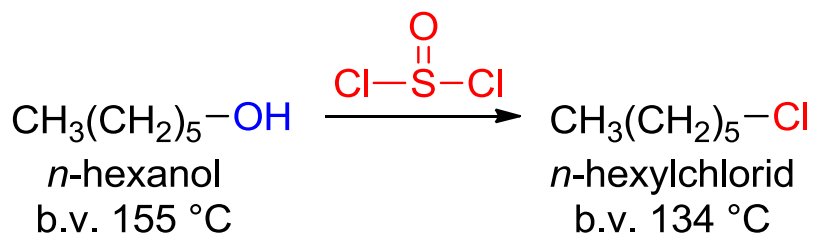
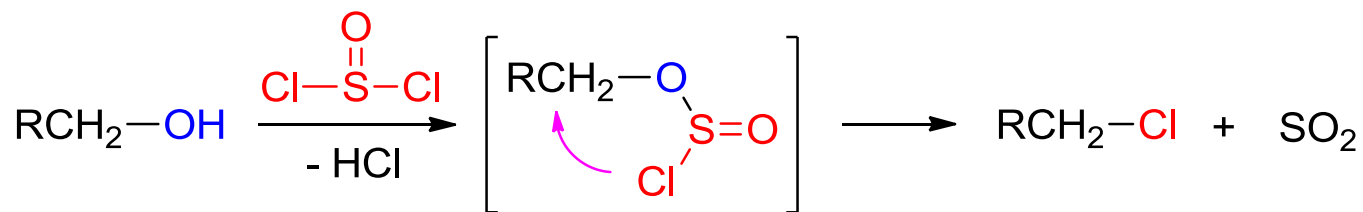
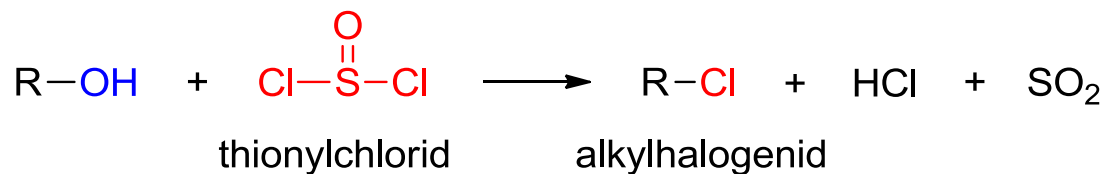
S_N1 mechanismus



S_N2 mechanismus



Reakce alkoholů s thionylchloridem – příprava chloralkanů



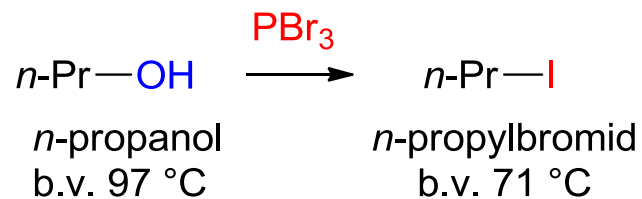
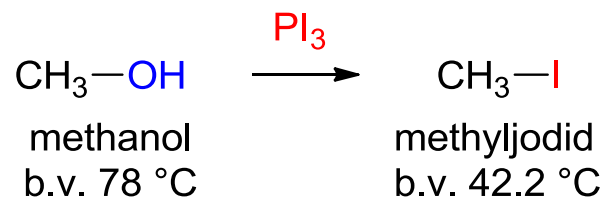
Reakce alkoholů s halogenidy fosforu.



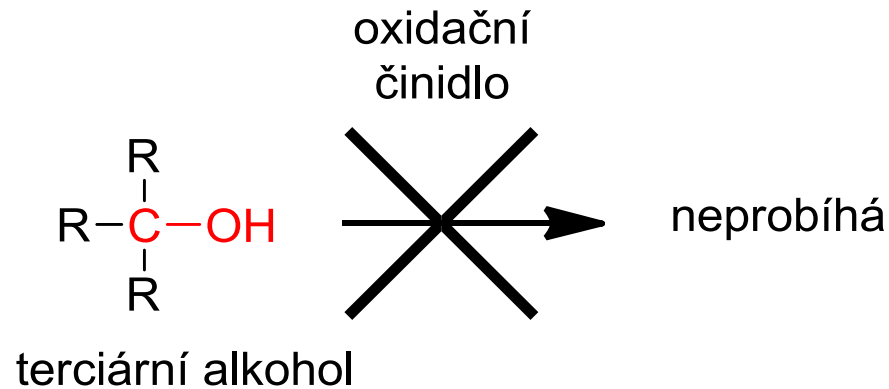
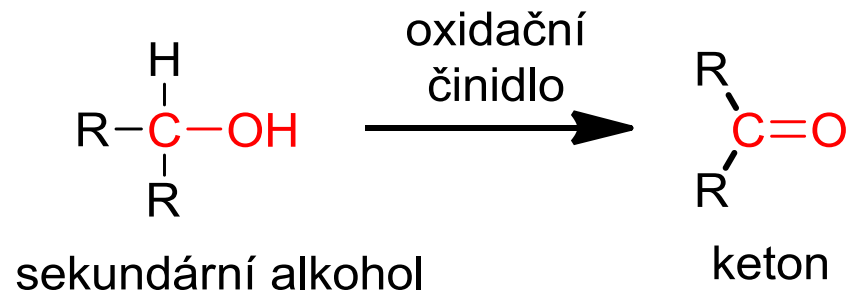
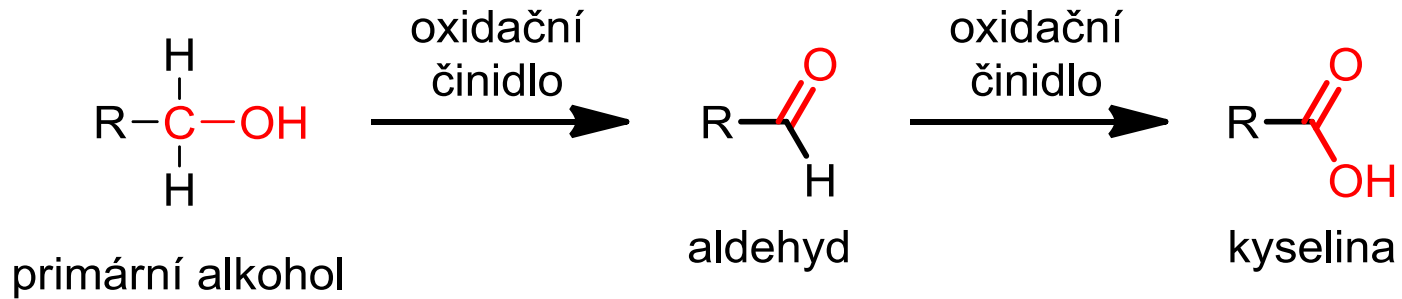
PCl_3 : t.v. 75.5 °C

PBr_3 : t.v. 172 °C

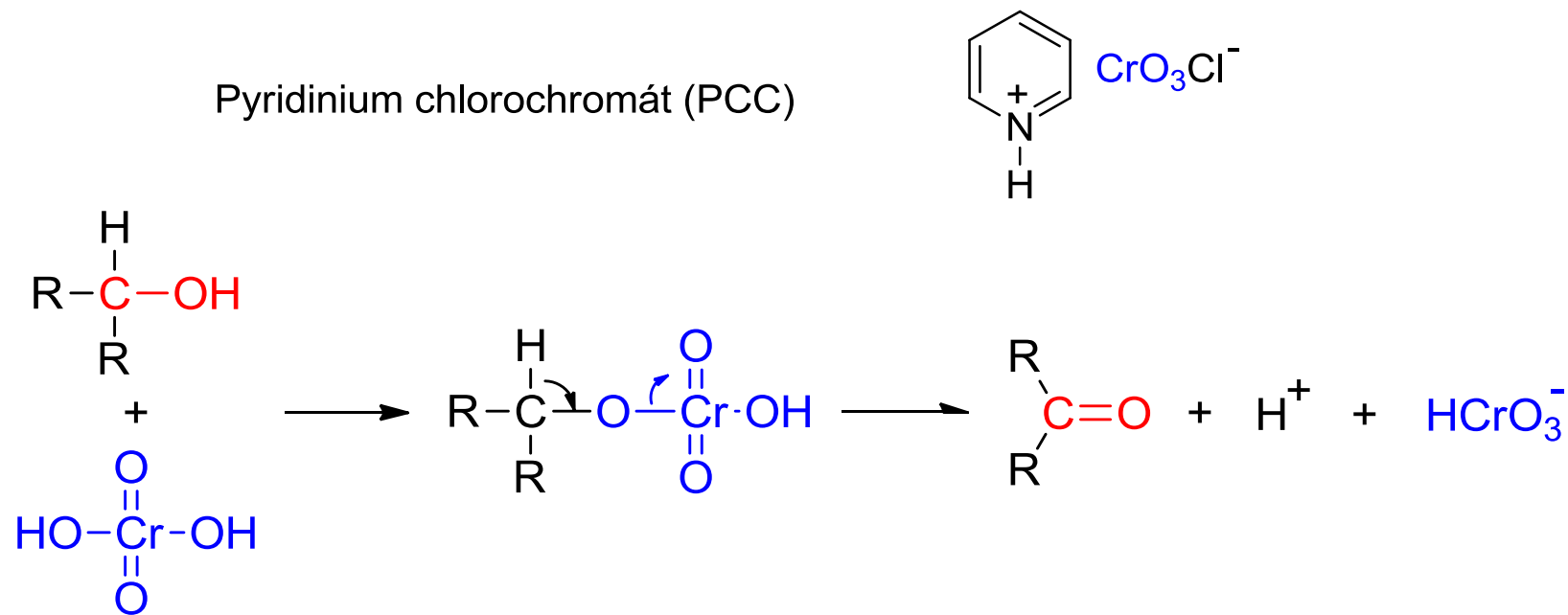
PI_3 : nestálý, připravuje se v reakční směsi z P a I_2



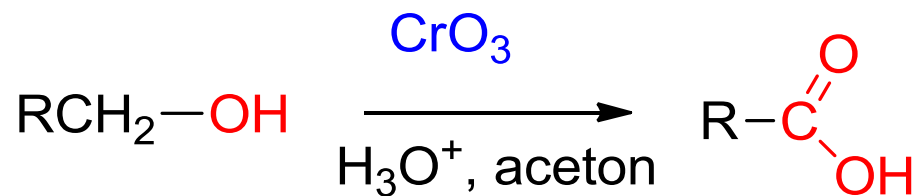
Oxidace alkoholů na aldehydy a ketony



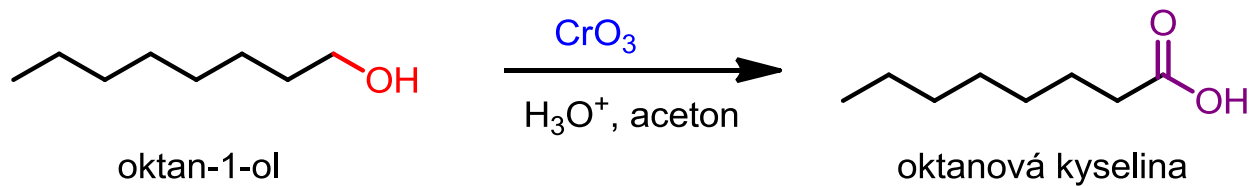
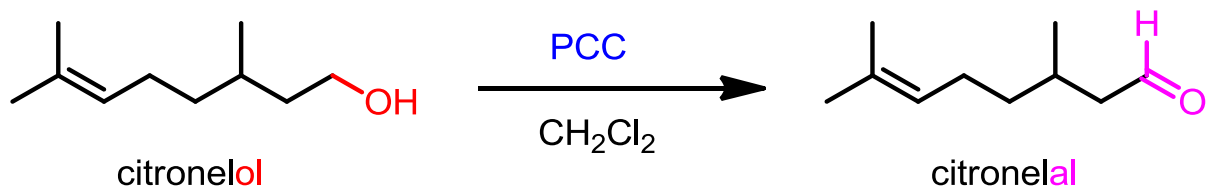
Oxidace primárních a sekundárních alkoholů PCC – aldehydy a ketony



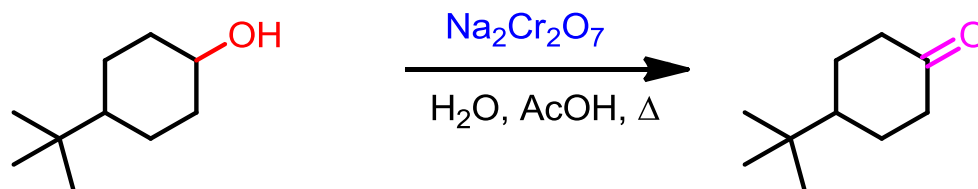
Oxidace primárních alkoholů oxidem chromovým v kyselém prostředí – karboxylové kyseliny



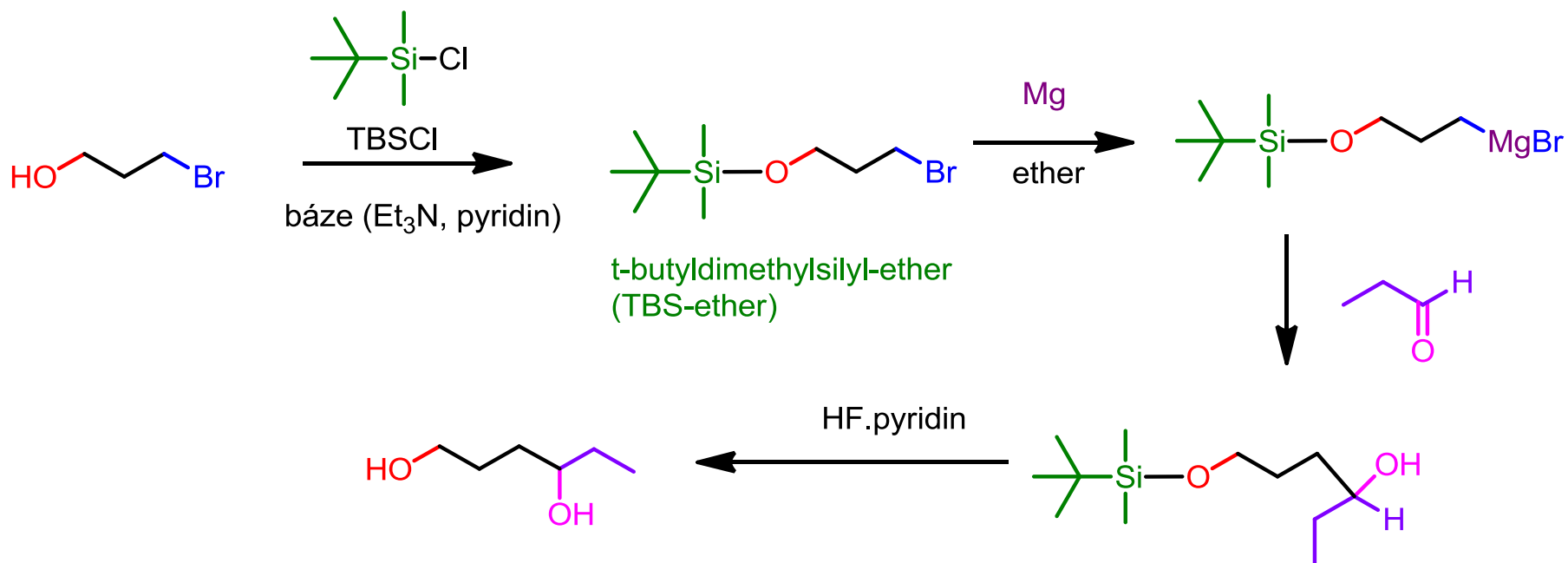
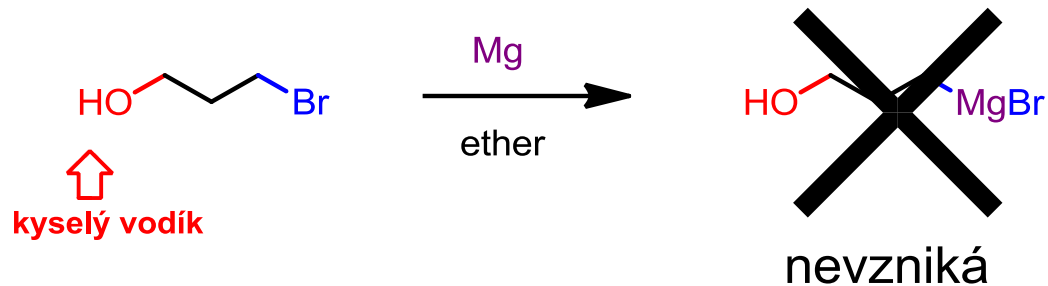
Oxidace primárních alkoholů



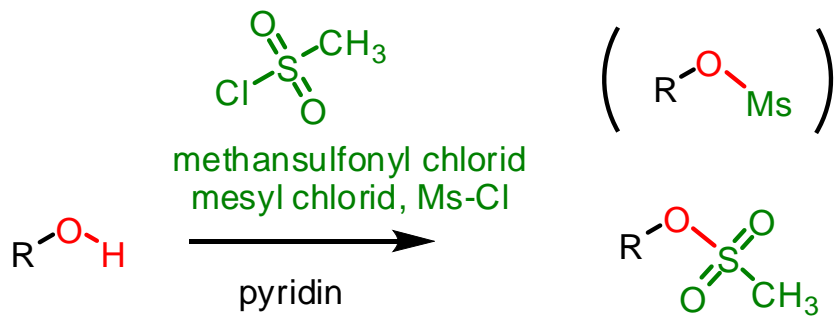
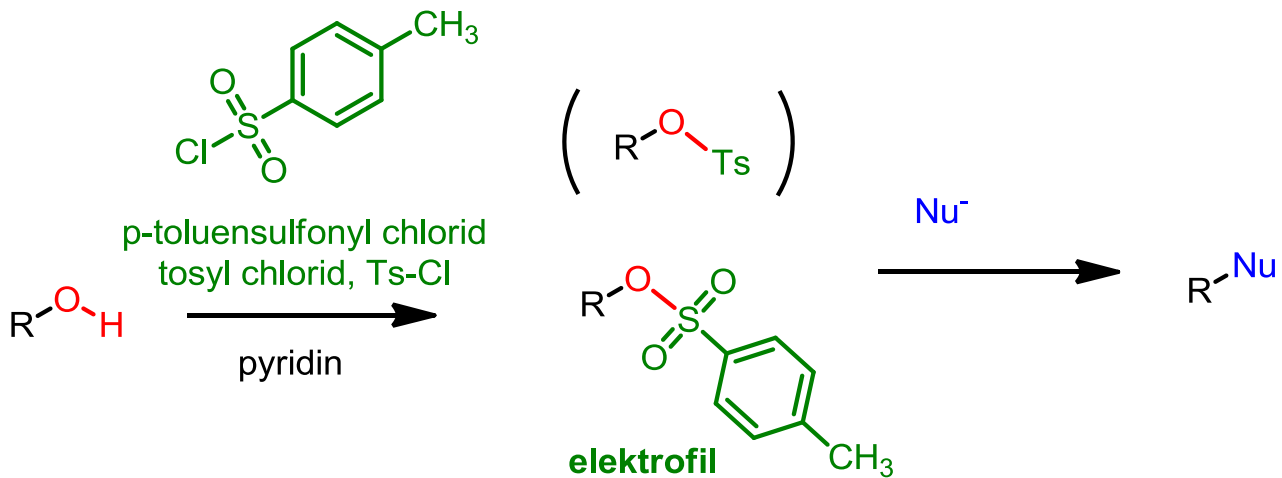
Oxidace sekundárních alkoholů



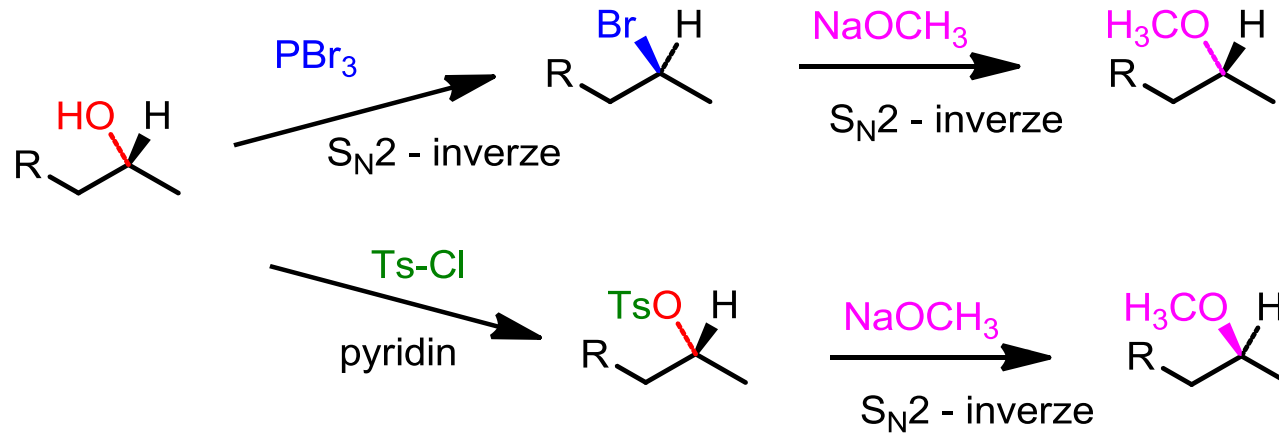
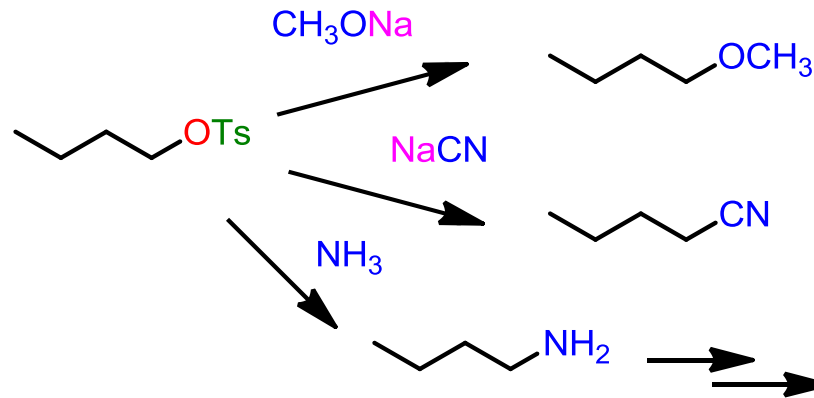
Chránění alkoholů



Přeměny alkoholů na reaktivní estery sulfonových kyselin

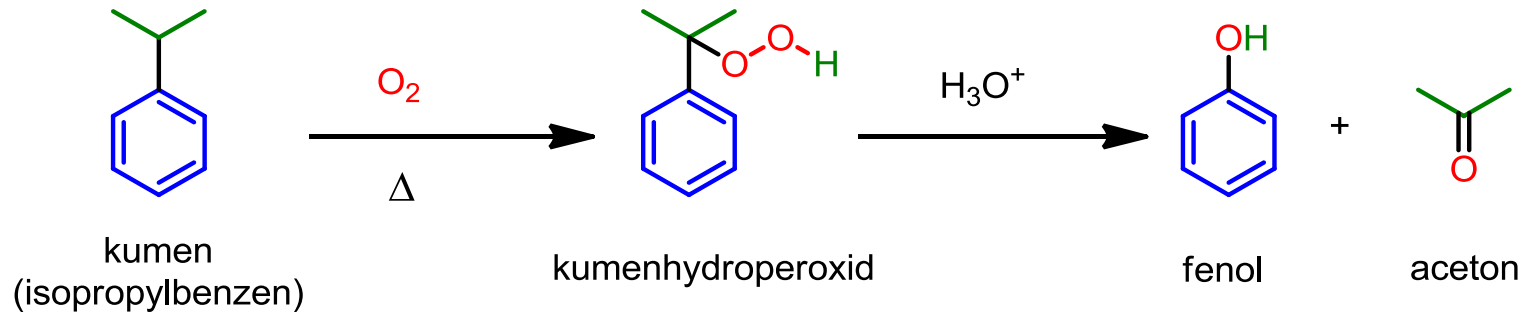


Syntetické využití reaktivních esterů sulfonových kyselin



Fenoly

Výroba fenolu a acetonu



Oxidace fenolu

