

● Mendelova
● univerzita
● v Brně
●

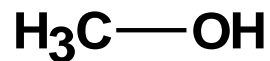
● MENDELU
● Agronomická
● fakulta
●

Hydroxyderiváty

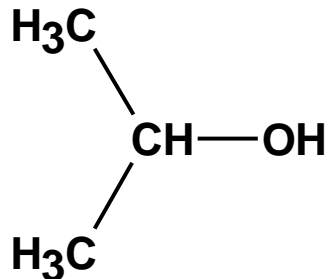
Hydroxyderiváty

Obsahují jednu nebo více **hydroxyskupin**. Pokud je hydroxyskupina vázána mimo benzenové jádro, nazývají se tyto deriváty **alkoholy**, pokud je přímo vázána na benzenové jádro, jsou to **fenoly**. Oba typy derivátů patří mezi významné součásti přírodních látek, např. sacharidy, lignin.

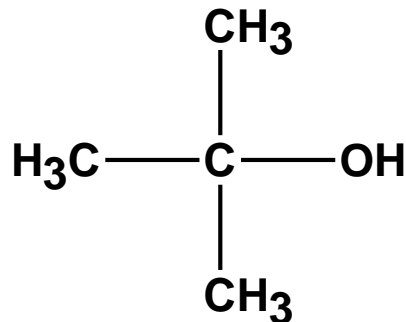
Alkoholy dle polohy OH skupin



methanol , ethanol, **primární alkoholy**



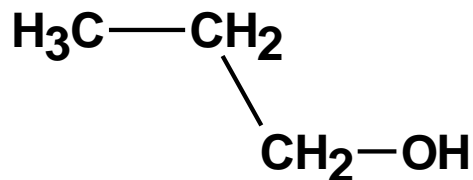
Propan-2-ol , **sekundární alkohol**
(isopropanol)



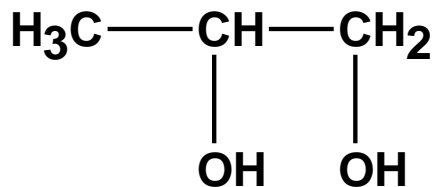
2-methylpropan-2-ol, **terciární alkohol**
(*terc.* butanol)

Hydroxyderiváty

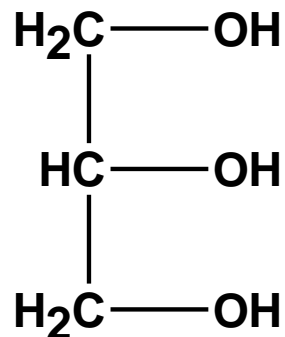
Alkoholy dle počtu OH skupin



propan-1-ol



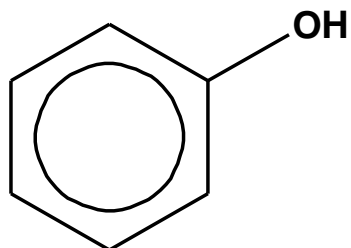
propan-1,2-diol



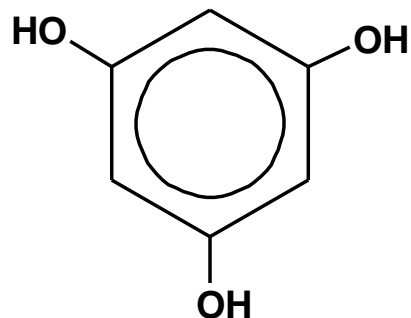
propan -1,2,3-triol
(glycerol)

Hydroxyderiváty

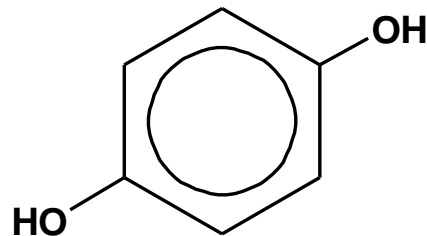
Fenoly dle počtu -OH skupin



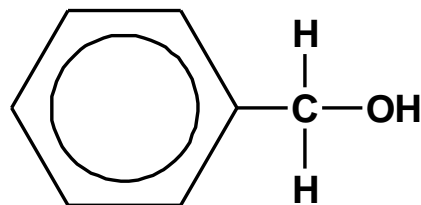
fenol



Benzen-1,3,5-triol
(floroglucinol)



Benzen-1,4-diol
(hydrochinon)



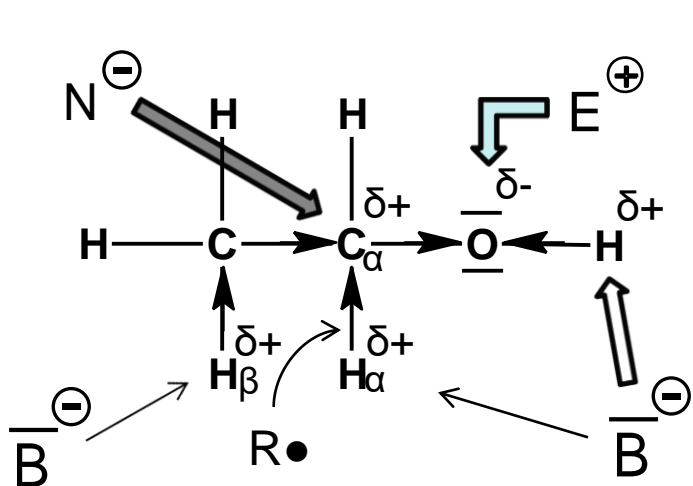
benzylalkohol
POZOR, není fenol!

Alkoholy

Charakter vazeb a potenciální reakční centra alkoholů

Hydroxylová skupina je vázána na atom uhlíku, který není součástí aromatického cyklu. **Stabilní jsou pouze alkoholy s -OH skupinou vázanou na uhlík sp^3 .** Je-li OH skupina vázána na uhlík s hybridizací sp^2 , je struktura nestabilní, vzniká stabilnější karbonylová skupina (tautomerní oxo-enol rovnováha).

Aktuální rozložení elektronové hustoty a možné ataky reagentů:



- \bar{B}^- Basické napadení O - H, H_α , H_β (snadnost v tomto pořadí)
- E^+ Elektrofilní napadení C - O - H
- N^- Nukleofilní napadení C - C_α - O (často s atakem H_β)
- R^\bullet Radikálové, příp. nukleofilní napadení C - H_α

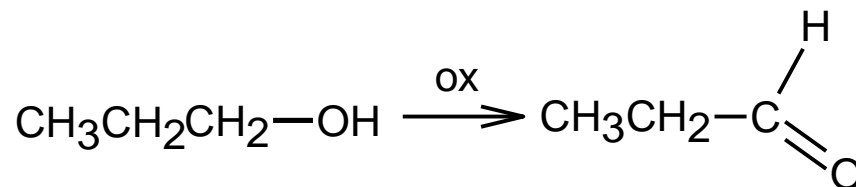
Alkoholy - oxidace

primární alkoholy → aldehydy

sekundární → ketony

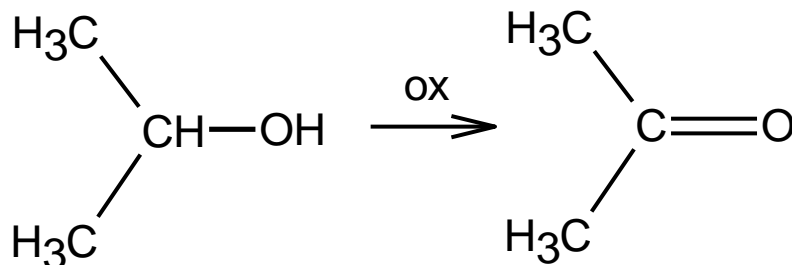
terciární alkoholy nereagují (resp. podléhají jen totální oxidaci, srovn. subkapitolu „oxidace alkanů“).

propan-1-ol



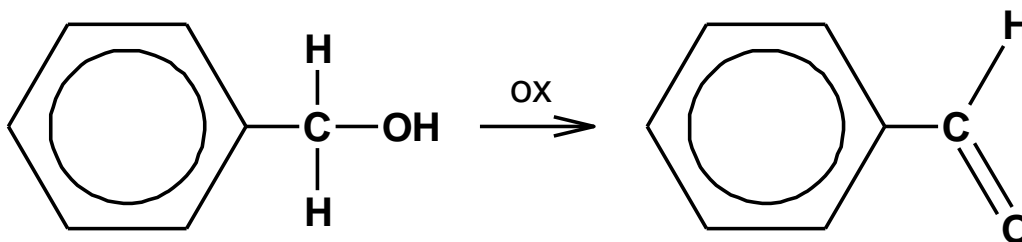
propanal

propan-2-ol



aceton
(propanon)

benzylalkohol



benzaldehyd

Alkoholy – acidobazické reakce

- alkoholy jako kyseliny

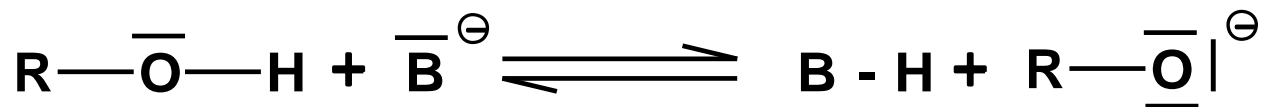
Vodík skupiny O–H v molekule alkoholu je vázán polární vazbou a může být oštěpen jako proton (ion H^+). U alkoholů se projevuje +I efekt alkylové skupiny, který zvyšuje aktuální elektronovou hustotu na kyslíku, takže ve srovnání s vodou bude odštěpení iontu H^+ obtížnější. Alkoholy jsou tedy obecně **slabší kyseliny než voda**; jejich kyselost dále klesá s rozvětvením alkyly.

Hodnoty pK_a vybraných alkoholů ($pK_a(H_2O) = 15,7$)

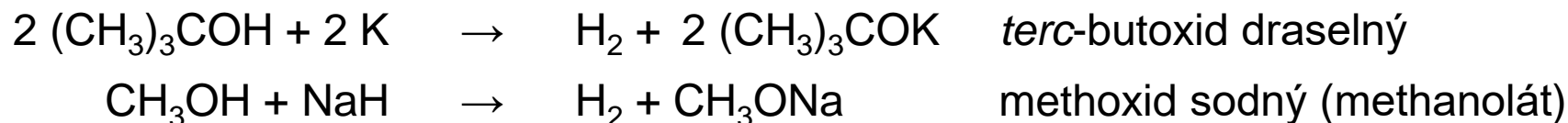
alkohol	pK_a	alkohol	pK_a
methanol CH_3OH	≈ 16	propan-2-ol $(CH_3)_2CHOH$	≈ 17
ethanol CH_3CH_2OH	≈ 16	2-methylpropan-2-ol $(CH_3)_3COH$	≈ 18

Alkoholy – acidobazické reakce

Uvažujme acidobasickou rovnováhu, jejímž výsledkem je sůl alkoholu, alkoxid (alkoholát):



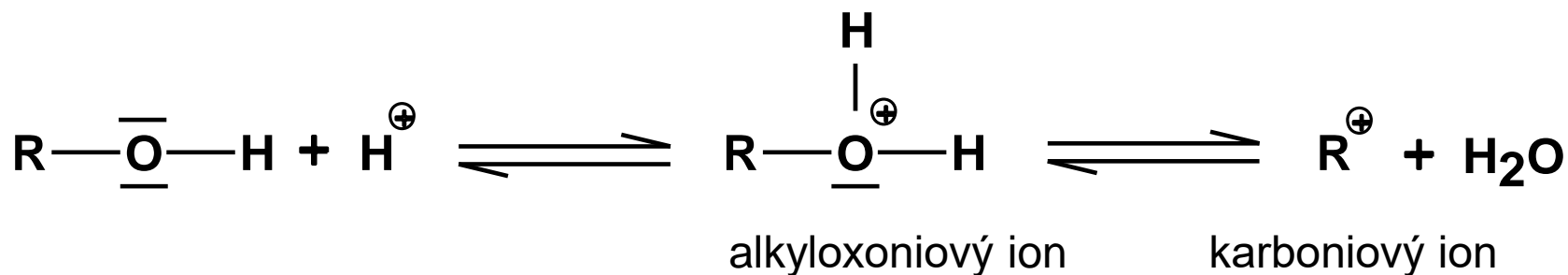
Alkoholy jsou mírně slabší kyseliny než voda (tab. výše), takže se musí jednat o hodně **silnou basi B**. Takovými basemi nejsou hydroxidy alkalických kovů, ale **přímo alkalické kovy**, příp. **jejich hydridy**. Reakce má pak tento průběh:



Alkoholy – acidobazické reakce

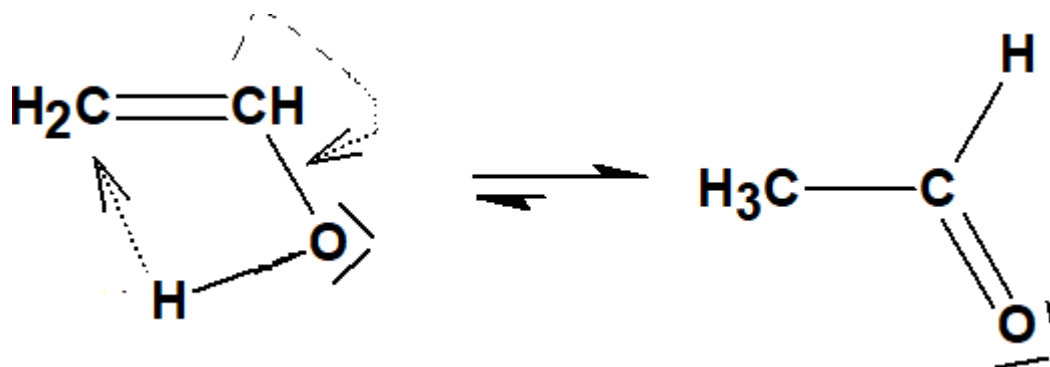
- alkoholy jako base

V kyselém prostředí může být kyslík OH skupiny protonován, alkohol se chová jako báze. Reakce je tím snadnější, čím je elektronová hustota na atomu kyslíku větší; schopnost koordinace protonu (iontu H^+) roste od primárních k terciárním alkoholům. Čím je alkohol slabší kyselinou (viz předchozí tabulka), tím je silnější bází. Můžeme uvažovat o následující rovnováze, při které vzniká alkyloxoniový ion. Alkyloxoniový ion je nestabilní, snadno odštěpí vodu a vzniká karboniový ion. Rozpad je tím snadnější, čím je vzniklý karboniový ion stabilnější, resp. Může-li se v reakčním prostředí spojit s vhodným nukleofilem. Je zřejmé, že bazicita alkoholů je důležitá při využití kyselých katalyzovaných reakcí alkoholů.



Alkoholy - oxo-enol tautomerie

Sloučeniny obsahující hydroxylovou skupinu na uhlíku nesoucím dvojnou vazbu (sp^2) jsou nestabilní. Enol forma (OH skupina na dvojně vazbě) přechází na oxo formu (karbonylová skupina), která je stabilnější:



vinylalkohol
(enol forma)

acetaldehyd
oxo forma

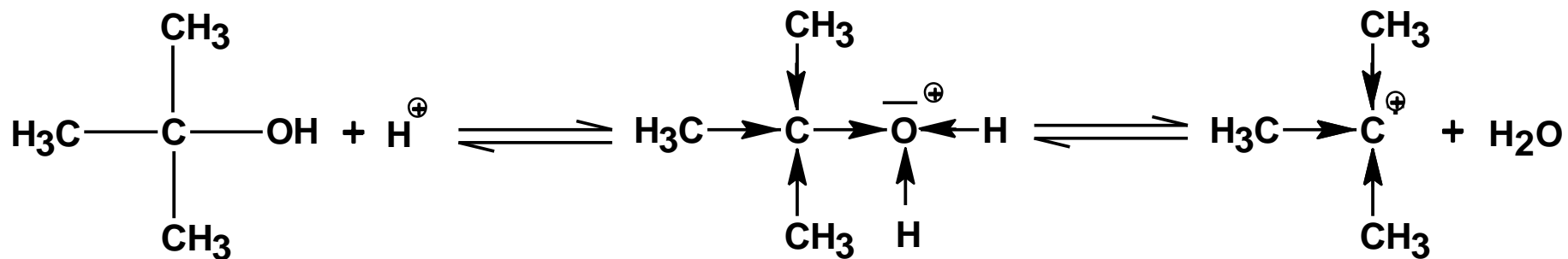
Alkoholy - -OH skupina

Substituce (příp. eliminace) skupiny -OH

Hydroxylová skupina patří mezi silná nukleofilní činidla, její přímá substituce je obtížná. Lze ji usnadnit kyselou katalýzou, která využívá basicity alkoholů.

- reakce s halogenovodíky

Průběh reakce můžeme rozdělit do několika kroků (jako příklad zvolena reakce *terc.*-butanolu s bromovodíkem):



terc.-butylkarbonium

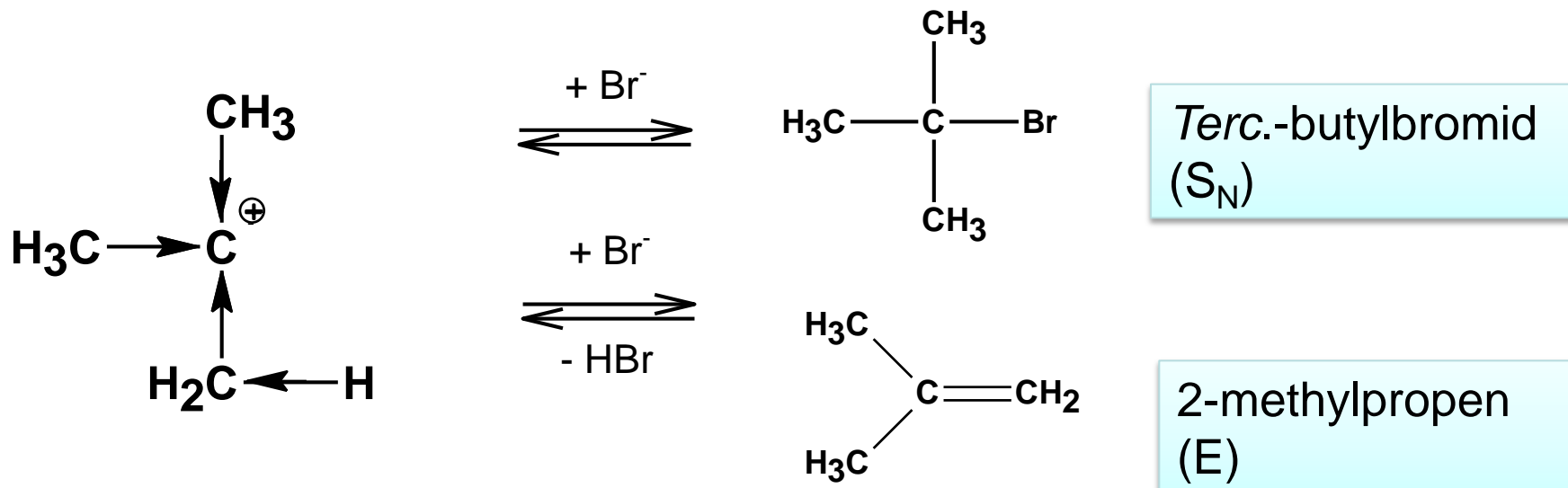
Alkoholy - reaktivita

Vzniklý *terc.*-butylkarboniový ion se může spojit s přítomným nukleofilem

(nižší teplota, výsledek bude S_N):

Nebo mu nukleofil může odebrat H^+

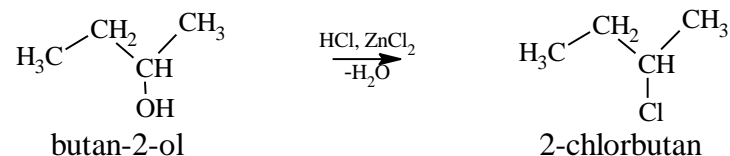
(vyšší teplota, výsledek bude E – platí Zajcevovo pravidlo):



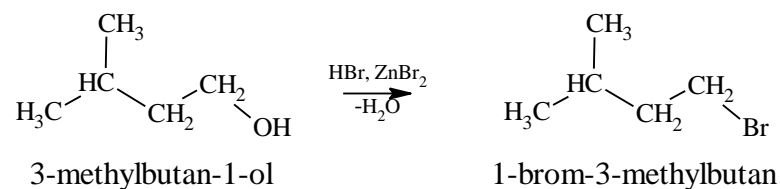
Opakování

A) Nukleofilní substituce

butan-2-ol + kyselina chlorovodíková



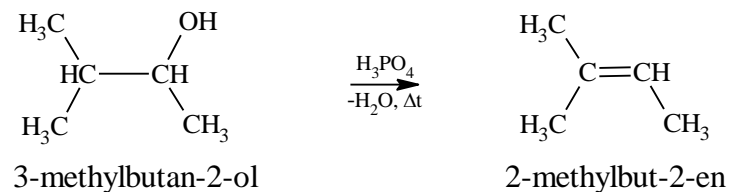
3-methylbutan-1-ol + kyselina bromovodíková



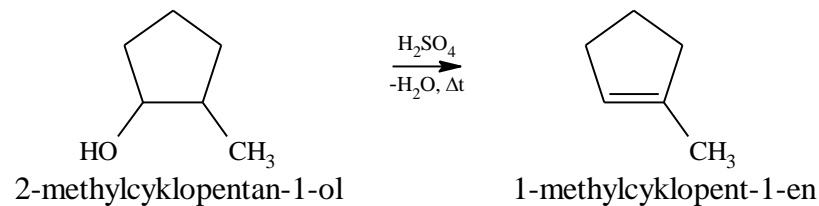
Opakování

B) Eliminace

3-methylbutan-2-ol + kyselina trihydrogenfosforečná



2-methylcyklopentan-1-ol + kyselina sírová



Další důležité reakce: **oxidace, neutralizace**