

Hydroxyderiváty uhľovodíkov

Štruktúra a rozdelenie hydroxyderivátov

Hydroxyderiváty uhľovodíkov majú v molekule jeden alebo viac atómov H nahradený **–OH skupinou** (hydroxylovou skupinou), t.j. obsahujú vo svojej molekule skupinu –OH viazanú jednoduchou väzbou na C

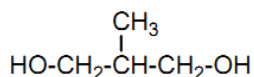
ROZDELENIE:

- Podľa počtu -OH skupín :

jednosýtné: $\text{CH}_3\text{-OH}$ metanol

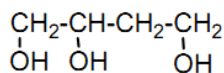
viacsýtné: – dvojsýtné (dioly):

$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ etán-1,2-diol



2-metylpropán-1, 3-diol

- trojsýtné

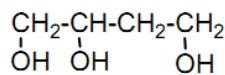


bután-1, 2, 4-triol

-

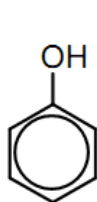
- Podľa typu hybridizácie atómu uhlíka, na ktorom je –OH Sk. naviazaná :

alkoholy - ak je -OH skupina viazaná na C - sp^3

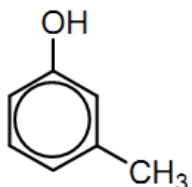


bután-1, 2, 4-triol

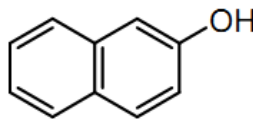
fenoly - ak je –OH skupina viazaná na C - sp^2 , ktorý je súčasťou aromatického systému



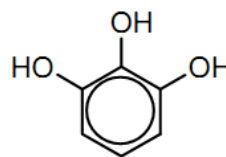
fenol



m-metylphenol
m-krezol



naftalén-2-ol



benzén-1,2,3-triol

- Podľa typu atómu C, na ktorom je naviazaná –OH Sk., sa alkoholy rozdeľujú na:

primárne

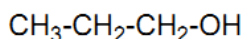
sekundárne

terciárne

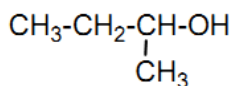
primárny

sekundárny

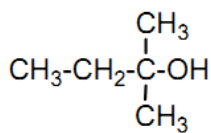
terciárny



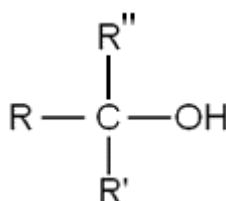
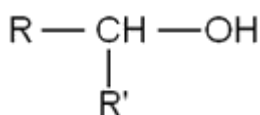
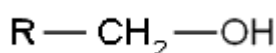
propán-1-ol



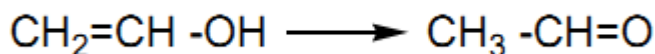
bután-2-ol



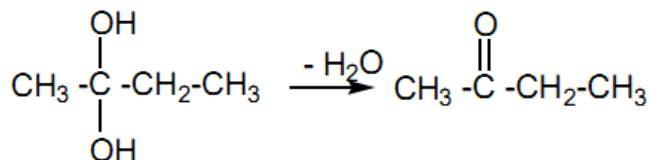
2-metylbután-2-ol



Alkoholy, ktoré majú -OH skupinu viazanú na nearomatický C - sp³ sú nestále a izomerizujú sa na stálejšie karbonylové zlúčeniny (oxo-enol tautóméria) – napr. vinylalkohol a acetaldehyd:



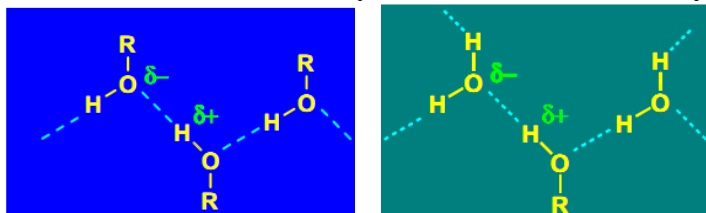
Na rozdiel od halogénderivátov alkoholy nemôžu mať na jednom uhlíku viac ako jednu -OH skupinu. Ak by sa pri reakcii mali viazať na jeden uhlík dve -OH skupiny, dochádza k odštiepeniu vody:



VLASTNOSTI alkoholov a fenolov :

➤ fyzikálne:

Najnižšie alkoholy - bezfarebné kvapaliny príjemnej vône, majú omamné účinky,
- veľmi dobre rozpustné vo vode, v porovnaní so základnými uhl'ovodíkmi majú vyššie teploty varu (obe vlastnosti vyplývajú z toho, že medzi molekulami alkoholov / medzi molekulami alkoholu a vody sa tvoria **vodíkové väzby**)



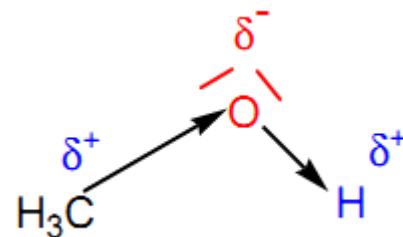
Vyššie alkoholy - olejovité bezfarebné kvapaliny s nepríjemným zápachom

Rozpustnosť alkoholov klesá s rastúcim počtom atómov uhlíka v molekule. S rastúcim počtom -OH skupín rozpustnosť rastie, viacsýtne alkoholy sú rozpustnejšie ako jednosýtne. To umožňuje použiť viacsýtne alkoholy, napr. 1,2-etándiol (t.v. 198 o C) ako prísady do nemrznúcich zmesí do automobilových chladičov.

Fenoly - biele kryštalické látky, na vzduchu sa farbja do ružovočervena

➤ chemické:

- určuje hlavne charakteristická -OH skupina - rozdielne hodnoty elektronegativít C, O, H → polarita kovalentných väzieb O-H a C-O.



- vodík -OH sk. má čiastkový kladný náboj a je kyslý (t.j. odštiepi sa)
- kyslík - OH sk. má 2 voľné elektrónové páry a aj čiastkový záporný náboj = kyslík je zásaditý (t.j. môže viazať H⁺) a aj nukleofilný

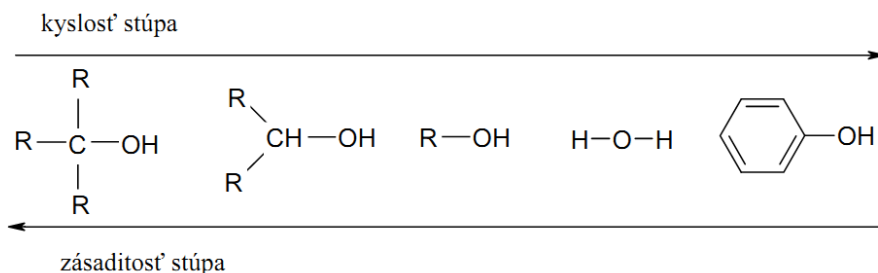
alkoholy sú **amfotérne látky**

- uhlík, na ktorom je hydroxyskupina naviazaná má čiastkový kladný náboj a môže sa naň viazať nukleofilné činidlo (t.j. častica s voľným elektrónovým párom / anión)

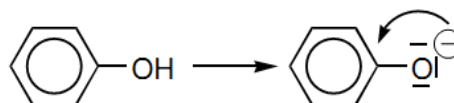
Acidobázické vlastnosti alkoholov a fenolov = Alkoholy ako kyseliny a zásady

Alkoholy sú slabé kyseliny a dostatočne silná zásada dokáže odštiepiť kyslý vodík z molekuly alkoholu:

Alkoholy sú o niečo slabšie kyseliny ako voda. Menšia kyslosť alkoholov v porovnaní s vodou sa dá vysvetliť +I efektom alkylovej skupiny, ktorým sa zvýši elektrónová hustota na kyslíku a tým sa znižuje polarita väzby O-H. Z toho potom plynie, že najslabšími kyselinami sú terciárne alkoholy a ich alkoholátové anióny sú najsilnejšie zásady:



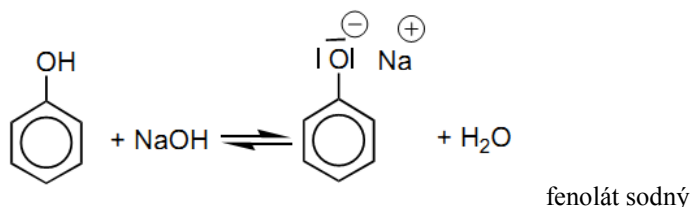
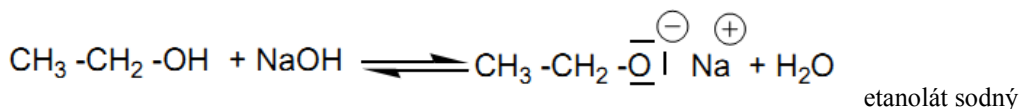
Fenoly sú silnejšie kyseliny ako alkoholy - lebo odštiepením H^+ z $-\text{OH}$ sk. fenolu vznikne fenolátový anión, ktorý je stálejší ako alkoholátový anión (dochádza ku konjugácii elektrónového páru na kyslíku s aromatickým kruhom – t.j. záporný náboj je delokalizovaný v aromatickom kruhu)



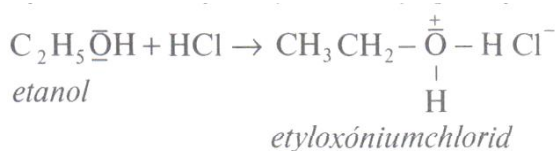
Elektrónakceptorné skupiny v *o*- a *p*-polohe zvyšujú kyslosť fenolov, naopak elektrónodonory ju znižujú

REAKCIE ALKOHOLOV a FENOLOV:

1) reakcie so zásadami - prejavia sa kyslé vlastnosti alkoholov
alkoholy (slabé kyseliny) + **silná zásada** (alkalické kovy a ich hydroxidy) → **solí** = **alkoholáty** (alkoxidy)
fenol + **silná zásada** → **solí** = **fenoláty** (fenoxidy)

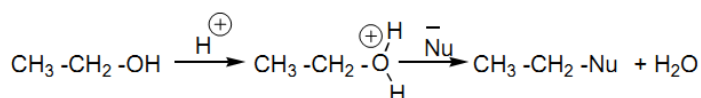


2) reakcie s kyselinami - prejavia sa zásadité vlastnosti alkoholov
alkohol (zásada) + **silná kyselina** → **solí** = **alkoxóniové soli**

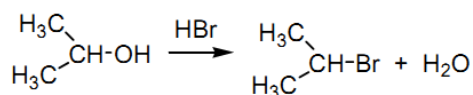


3) S_N - nukleofilné substitúcie

Čiastkový kladný náboj na C umožňuje jeho reakciu s nukleofilnými časticami. Problém je v tom, že skupina OH sa ťažko nahrádza, preto sa S_N alkoholov uskutočňujú v kyslom prostredí. → najskôr sa na kyslík viaže H^+ a potom nahrádzame vodu:



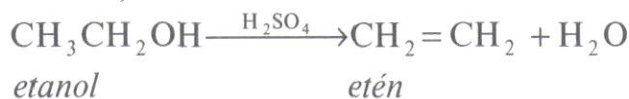
Takto reagujú s alkoholmi napr. halogénvodíkové kyseliny (HCl, HBr, HI):



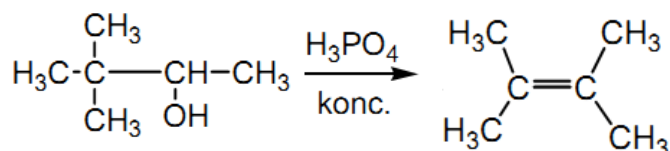
4) eliminácie = dehydratácia

eliminácie alkoholov = dehydratácia (odštiepenie vody)

- Prebiehajú pôsobením dehydratačných činidiel za zvýšenej teploty
eliminačné činidlá = činidlá odoberajúce vodu, napr. koncentrovaná H_2SO_4 , konc. H_3PO_4
- vzniká: voda + alkén

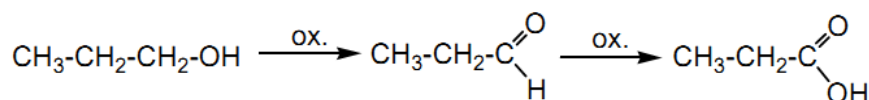


- Eliminácie alkoholov sa riadia **Zajceovým pravidlom**:

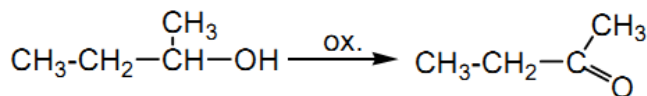
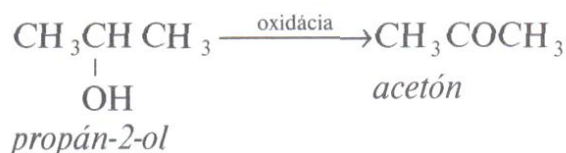


5) oxidácia

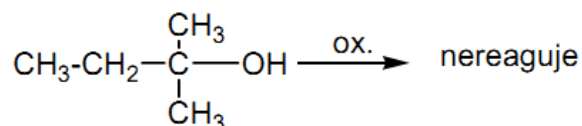
- používame rôzne oxidačné činidlá (silné oxidačné činidlá: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{CrO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$)
- produkty závisia od štruktúry východiskového alkoholu:
 - a) z **primárnych alkoholov** vznikajú v 1. stupni aldehydy (ktoré sa zvyčajne nedajú zachytiť) a v 2. stupni karboxylové kyseliny:



- b) **sekundárne alkoholy** poskytujú ketóny

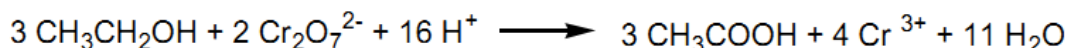


- c) **terciárne alkoholy** sa neoxidujú (dochádza k rozpadu uhlíkovej kostry)

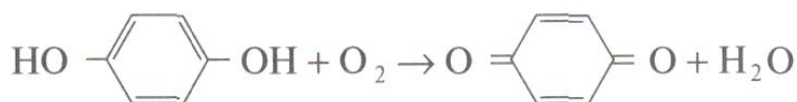


Dychová skúška na alkohol (dôkaz alkoholu)

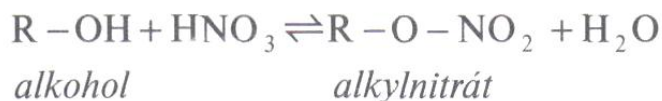
Dychová skúška na dôkaz etanolu, ktorej sa podrobujú vodiči áut je založená na oxidácii etanolu dichromanom draselným v kyseline sírovej. Ak je skúška pozitívna, oranžová farba dichromanu (Cr^{6+}) sa zmení na zeleno-modrú farbu Cr^{3+} (t.j. využíva sa to, že oxidácie zlúčeninami Cr^{6+} pri ktorých vznikne Cr^{3+} sa prejavujú aj farebnou zmenou z oranžovej na modrú):



- **oxidácia fenolov** – veľmi ľahko sa oxidujú 1,2- a 1,4-benzéndiol - produktom je *o*-, resp. *p*-chinón.

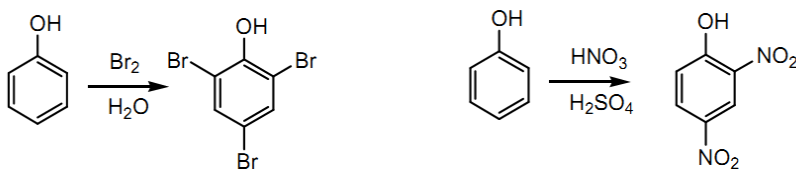


- 6) **esterifikácia:** *hydroxyzlúčenina + kyselina (anorg. / organ.)* → *ester + voda*



7) **S_E fenolov**

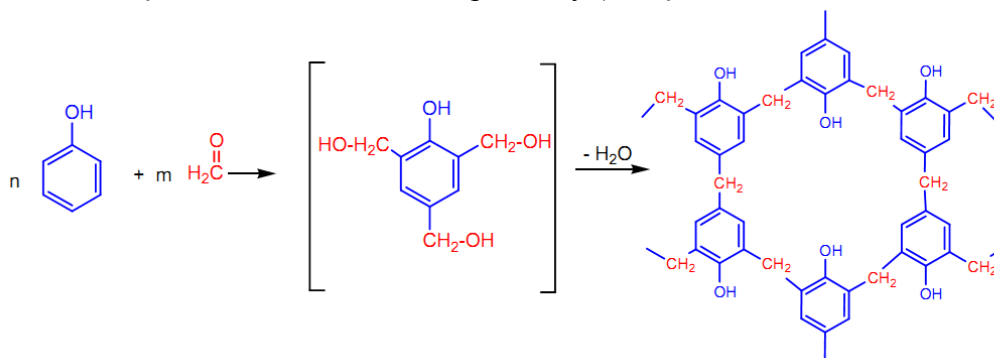
- typické reakcie fenolov sú **elektrofilné substitúcie** vodíka na benzénovom jadre - **S_E** - vďaka +M efektu –OH skupiny (zvýšenie elektrónovej hustoty) je jadro aktivované a elektrofil vstupuje do polôh *o*-, *p*- a reakcia prebieha rýchlejšie ako na benzéne. Reakcie často prebiehajú až do 3. stupňa.



Významná je syntéza kyseliny salicylovej, ktorá sa používa na výrobu kyseliny acetylsalicylovej (acylpírín)

Príprava fenolplastov

- formaldehyd = slabé elektrofilné činidlo (viaže sa do *o*- a *p*- polohy fenolu)
 ➤ fenol + formaldehyd → **fenolplasty (fenol-formaldehydové živice)** **polykondenzácia**
 ➤ reakcia môže byť katalyzovaná kyselinami alebo zásadami = podľa reakčných podmienok vznikajú lineárne (**novolaky**) alebo rôzne sieťované produkty (**rezoly**)



- používajú sa:
- na výrobu rozmanitých výliskov pre strojárstvo, elektrotechniku, stavebníctvo, napr. bakelit
 - ako lepidlá a spojivá, pomocou rezolových živíc sa napr. impregnuje a vytvrdzuje papier, textil, drevené dyhy

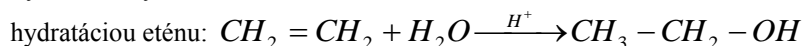
PREHLAD HYDROXYDERIVÁTOV

metanol (metylalkohol) - CH_3OH

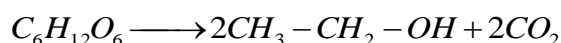
- kvapalina, neobmedzene miešateľná s vodou ($t. v. = 65^\circ\text{C}$), príjemnej vône, bezfarebná
- vyrába sa zo syntetického plynu: $\text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t, p, kat} \text{CH}_3\text{OH}$
- **používa sa** ako rozpúšťadlo, na výrobu formaldehydu a rôznych metylesterov, metanolové energetické články sa využívajú ako zdroj energie pre prenosné spotrebiče (notebooky, mobily, ...)
- nebezpečný jed \Rightarrow chuťou a vzhľadom sa nedá odlišiť od etanolu (na ich rozlíšenie slúži napr. jodoformová reakcia – vid'. Aldehydy a ketóny)
- 5-10ml spôsobuje oslepnutie a poškodenie mozgu, 20-50 ml je smrteľná dávka

etanol (etylalkohol) - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (= alkohol, lieh)

- bezfarebná kvapalina, neobmedzene miešateľná s vodou ($t. v. = 78^\circ\text{C}$)
- má mierne dezinfekčné účinky
- priemyselne sa vyrába:



alkoholovým kvasením glukózy (prírodných sacharidov):



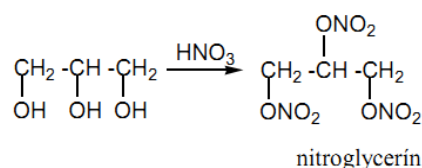
- **používa sa** ako rozpúšťadlo, na dezinfekciu, ako surovina na výrobu liehovín, kozmetiky, liečiv, acetaldehydu, etylchloridu a rôznych etylesterov,
- na technické účely sa denaturuje benzínom = znehodnocuje, aby sa stal nekonzumovateľným
- má nepriaznivý vplyv na ľudský organizmus – dobre sa rozpúšťa v tukoch, preto ľahko naruša mozgové bunky
 - v menších množstvách má euforické pôsobenie, je návykový pri dlhodobej konzumácii – alkoholizmus
 - smrteľná dávka pre malé dieťa je 7-17g čistého alkoholu
 - pečeň zdravého človeka s $m=70\text{kg}$ dokáže metabolizovať za hodinu 7-9g čistého alkoholu

etán-1,2-diol - etylénglykol

- dvojsýtny alkohol
- jedovatá viskózna olejovitá kvapalina, s vodou neobmedzene miešateľná, má sladkú chuť ale pre jedovatosť sa nedá používať ako umelé sladidlo
- $t.v. = 198^\circ\text{C}$, $t.t. = -11,5^\circ\text{C}$ - je základnou zložkou nemrznúcich chladiacich zmesí (Fridex) a slúži aj ako rozpúšťadlo a na výrobu plastov (polyestery, polyuretany)

propán-1,2,3-triol = glycerol

- trojsýtny alkohol, sirupovitá kvapalina sladkastej chuti (podobný etylénglykolu, ale nie je jedovatý)
- nachádza sa v prírodných tukoch a olejoch
- **používa sa** v kozmetike, na výrobu plastov, celofánu a pre sladkú chuť i v potravinárstve a farmácii
- jeho ester s kyselinou dusičnou - **glyceroltrinitrát** (nesprávne nazývaný nitroglycerín) – jedovatá látka veľmi výbušná = základná zložka dynamitu (vynašiel ho A. Nobel) a zároveň v malých množstvách je to liek na niektoré choroby srdca



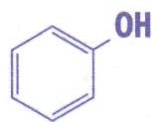
cyklohexanol – $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$

- kvapalina
- je jednou zo surovín pre výrobu syntetických vlákien

hexán-1, 2, 3, 4, 5, 6-hexaol (sorbitol)

- alkoholický cukor
- používa sa ako umelé sladidlo

fenol



- bezfarebná kryštalická látka, ktorá na vzduchu tmavne
- leptá pokožku
- je dôležitou surovinou pre výrobu mnohých aromatických zlúčenín, plastov, liečiv, pesticídov, farbív
- 2% vodný roztok fenolu = karbolová voda - na dezinfekciu

kys. pikrová - 2,4,6-trinitrofenol

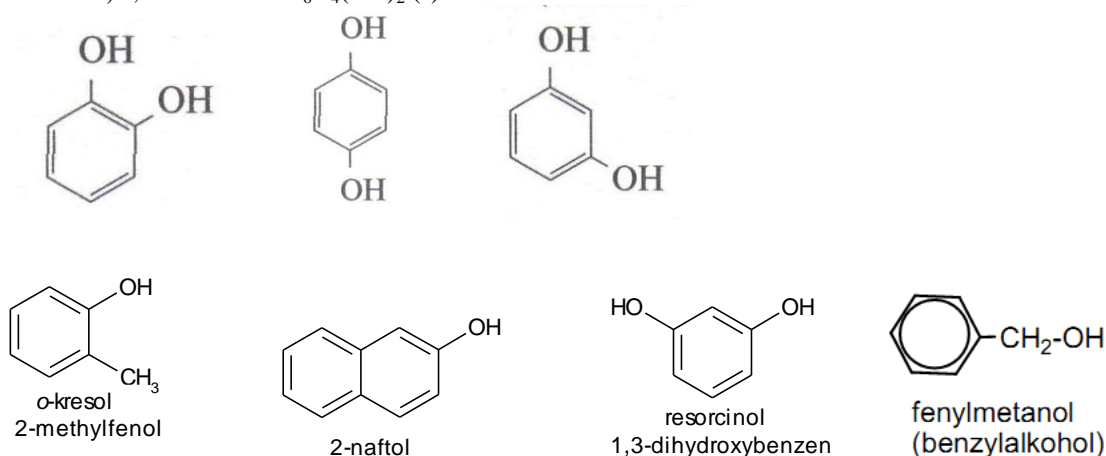
- vzniká nitráciou fenolu
- žltá krystalická látka horkej chuti
- veľmi explozívna zlúčenina = používa sa ako trhavina (ekrazit)

benzéndioly :

pyrokatechol, 1,2-benzendiol $C_6H_4(OH)_2$ (s)

hydrochinon, 1,4-benzendiol $C_6H_4(OH)_2$ (s)

resorcin, 1,3-benzendiol $C_6H_4(OH)_2$ (s)



fenolové antioxidanty = mnohé zlúčeniny obsahujúce fenolovú hydroxylovú skupinu majú v ľudskom organizme úlohu antioxidantov (látok, ktoré zachytávajú nebezpečné radikály), napr. **vitamín E**, **flavonoidy**, iné sa pridávajú do potravín, napr. do olejov, masla, mäsa

Jedným z vážnych negatívnych faktorov vyskytujúcich sa v živých organizmoch je pôsobenie voľných radikálov. Tieto počas normálneho priebehu metabolizmu nepretržite a náhodne reagujú s bielkovinami, nukleovými kyselinami, lipidmi, polysacharidmi) a rôznym spôsobom ich znefunkčňujú. Poškodenie organizmu pôsobením voľných radikálov má charakter oxidácie, následkom sú tzv. radikálové choroby, hlavne kardiovaskulárne a nádorové. Organizmus sa bráni vychytávaním nebezpečných radikálov pomocou tzv. antioxidantov. V živých organizmoch sa nachádzajú prirodzené antioxidanty: vitamín C, vitamín E. Mnohé antioxidanty sa nachádzajú v potrave: flavonoidy, fytoalexíny. Chemickou štruktúrou sú to polyfenoly, v ktorých sa radikálovo štiepi väzba O-H.

ALKOHOL

- ✓ 0,5 l piva obsahuje približne toľko alkoholu ako 2 dl vína alebo 50 ml destilátu
- ✓ Alkohol je liek na nízky tlak (ale v medicíne je problém vysoký krvný tlak, nie nízky). Cieвне mozgové príhody (mŕtvice) postihujú mladších mužov práve po požití vyšších dávok alkoholu.
- ✓ Vysoké dávky alkoholu preukázateľne poškadzujú srdce: priamym poškodením srdcového svalu, prudkým zvýšením krvného tlaku, arytmiu, otrava alkoholom môže spôsobiť zlyhanie ľavej polovice srdca,
- ✓ Alkohol je jeden z najznámejších teratogénov = prechádza placentou a plod priamo ovplyvňuje, pretože sa dostáva do jeho krvného obehu a k nezrelým tkanivám. Riziko poškodenia dieťaťa stúpa s množstvom požitého alkoholu a dĺžkou jeho pôsobenia. Pri dlhodobom a pravidelnom pití alkoholu budúcou matkou je riziko poškodenia až 50%. Vzniká FAS – fetálny alkoholový syndróm – rastová a mentálna retardácia, poruchy správania, pozornosti a učenia, deformácie tváre dieťaťa.