

Kyslíkaté deriváty uhľovodíkov

- organické zlúčeniny obsahujúce vo svojich molekulách väzbu atómu uhlíka s atómom kyslíka, ktorý je v nich dvojitý
- patria tu:

- hydroxylzúčeniny (alkoholy (R-OH) a fenoly (Ar-OH)),
- karbonylové zlúčeniny (aldehydy (R-COH) a ketóny (R-CO-R)),
- karboxylové zlúčeniny (R-COOH)

Hydroxylzúčeniny

= kyslíkaté deriváty uhľovodíkov, obsahujú jednoväzbovú skupinu - hydroxylovú skupinu
=hydroxyskupinu -OH

Delíme ich na:

1. alkoholy - majú hydroxylovú skupinu naviazanú na uhľovodíkovom reťazci,
2. fenoly - majú hydroxylovú skupinu naviazanú na aromatický systém (napr. benzénové jadro)

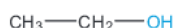
Názvoslovie:

1. názov uhľovodíka + prípona **-ol** pr. propanol, etanol
2. názov uhľovodíkového zvyšku + prípona **-alkohol** pr. etylalkohol, propylalkohol
3. majú triviálne názvy (najmä fenoly)

Podľa počtu -OH skupín rozlišujeme alkoholy a fenoly:

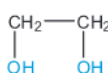
1. Jednosýtné - obsahujú iba 1 -OH skupinu
2. Dvosýtné - obsahujú 2 -OH skupiny
3. Trojsýtné - obsahujú 3 -OH skupiny

jednosýtný alkohol



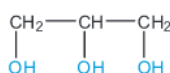
etanol
etylalkohol

dvosýtný alkohol



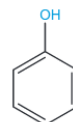
etán-1,2-diol
etylenglykol

trojsýtný alkohol



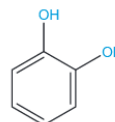
propán-1,2,3-triol
glycerol

jednosýtný fenol



fenol

dvosýtný fenol



benzén-1,2-diol
rezorcínol

Ak majú viacsýtné alkoholy **na jednom C naviazané viaceré -OH skupiny** - **sú nestále a odštiepujú molekulu vody** za vzniku karbonylových zlúčenín alebo karboxylových kyselín!!!!

Podľa typu atómu uhlíka, na ktorom je naviazaná hydroxylová skupina, sa alkoholy rozdeľujú na:

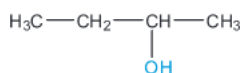
1. primárne - OH skupinu majú naviazanú na primárny uhlík (-OH skupina sa viaže na C, ktorý sa viaže iba s 1C)
2. sekundárne - OH skupinu majú naviazanú na sekundárny uhlík (-OH skupina sa viaže na C, ktorý sa viaže s 2C)
3. terciárne - OH skupinu majú naviazanú na terciárny uhlík (-OH skupina sa viaže na C, ktorý sa viaže s 3C)

primárny alkohol



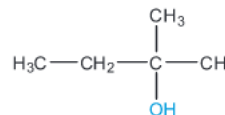
propán-1-ol

sekundárny alkohol



bután-2-ol

terciárny alkohol



2-metylbután-2-ol

Fyzikálne vlastnosti alkoholov a fenolov

Alkoholy s ↓C (nízkym počtom C) pr. metanol, etanol, propanol - sú bezfarebné prchavé kvapaliny príjemnej vône, miešajú sa s vodou v každom pomere.

Vyššie alkoholy (↑počet C) sú bezfarebné olejovité kvapaliny s nepríjemným zápachom, ich rozpustnosť vo vode klesá so zväčšujúcim sa počtom C v molekule.

Alkoholy sú **dobře rozpustné v organických rozpúšťadlách** a sú dobrými rozpúšťadlami mnohých iných látok, napríklad farbív, silíc a pod. (vyžitie pri extrakcii liečív - pr. Sinupret- kvapky)
Rozpustnosť alkoholov závisí aj od počtu -OH skupín v molekule

Platí, čím viac –OH skupín má zlúčenina, tak je vo vode rozpustnejšia !!!!!

- alkoholy majú vyššie teploty varu T_v ako základné uhľovodíky s rovnakým počtom C

Pr. Ktorý zo zlúčenín etán a etanol má vyššiu T_v ?

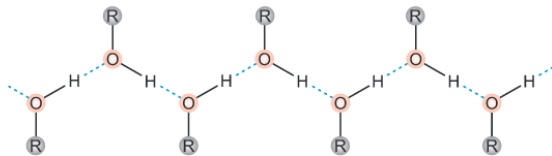
Riešenie: Obe zlúčeniny obsahujú 2 C - etanol má vyššiu T_v ako etán lebo prítomnosť –OH skupiny túto T_v zvyšuje

Zvláštnosť:

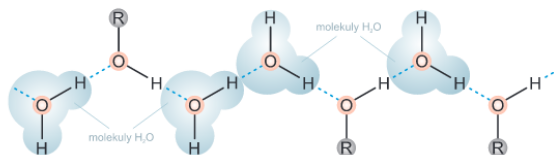
metán, etán, propán - sú za normálnych podmienok plyny
metanol, etanol a propanol - sú kvapalné látky :)

Dôvod: spájanie molekúl alkoholov **vodíkovými väzbami**

Molekuly najnižších alkoholov vytvárajú vodíkové väzby aj s molekulami vody, preto sú aj dobre rozpustné vo vode



Obr. 6.4 Vodíkové väzby medzi molekulami alkoholu. Vodíkové väzby sú znázomené modrou prerušovanou čiarou.



Obr. 6.5 Vodíkové väzby medzi molekulami alkoholu a vody.

Fenoly

- sú tuhé látky s charakteristickým zápachom, málo rozpustné vo vode, dobre v éteroch a v etanole.

Ich teplota varu je **vyššia** ako T_v zodpovedajúcich aromatických uhľovodíkov (dôvod vodíkové väzby)
Čisté fenoly sú bezfarebné, na vzduchu sa farbja do červena až hnedá.

Chemické vlastnosti alkoholov

- závisia predovšetkým od ich funkčnej skupiny –OH
- **je kovalentná polárna**
- vytvárajú sa čiastkové náboje



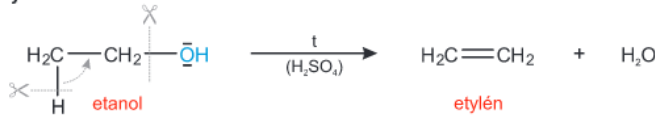
Medzi najdôležitejšie reakcie alkoholov patria **nukleofilné substitúcie**. Dochádza pri nich k nahradeniu hydroxylovej skupiny (odštiepenej vo forme vody) inou nukleofilnou časticou (nukleofilným činidlom).

Ak je pri týchto reakciách nukleofilným činidlom anión halogénu, vznikajú halogénuhľovodíky.



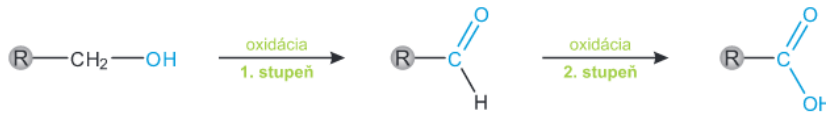
Podobne ako halogénalkány, alkoholy môžu okrem nukleofilných substitúcií poskytovať aj **eliminácie**.

Pôsobením dehydratačných činidiel (napríklad koncentrovanej H_2SO_4 alebo Al_2O_3) sa za zvýšenej teploty z alkoholov odštiepuje voda a vznikajú alkény. Eliminácia, pri ktorej sa odštiepuje molekula vody, sa nazýva **dehydratácia**.



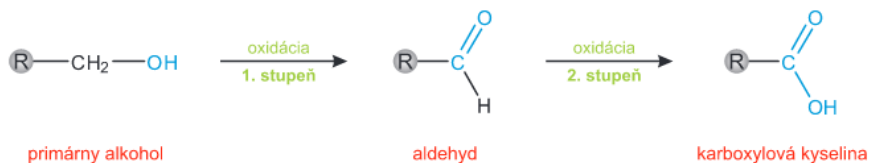
Pôsobením oxidačných činidiel možno alkoholy oxidovať. Produkty oxidácie závisia od druhu oxidovaného alkoholu.

Oxidáciou primárnych alkoholov vznikajú v prvom stupni **aldehydy** (kap. 6.3.3), ktoré väčšinou nie je možné izolovať, pretože sa okamžite oxidujú až na **karboxylové kyseliny** (kap. 6.3.4).



Pôsobením oxidačných činidiel možno alkoholy oxidovať. Produkty oxidácie závisia od druhu oxidovaného alkoholu.

Oxidáciou primárnych alkoholov vznikajú v prvom stupni **aldehydy** (kap. 6.3.3), ktoré väčšinou nie je možné izolovať, pretože sa okamžite oxidujú až na **karboxylové kyseliny** (kap. 6.3.4).



Oxidáciou sekundárnych alkoholov vznikajú **ketóny** (kap. 6.3.3).



Terciárne alkoholy oxidácii nepodliehajú. Pri vyšších teplotách a v nadbytku oxidačných činidiel u nich dochádza k oxidácii spójenej s rozštiepením molekuly.

Chemické vlastnosti fenolov

Dávajú odlišné vlastnosti v porovnaní s alkoholmi

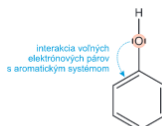
-prítomnosť voľných elektrónových párov na atóme kyslíka hydroxylovej skupiny zvyšuje elektrónovú hustotu na aromatickom systéme

-zároveň interakcia voľných elektrónových párov atómu kyslíka znemožňuje odštiepenie -OH pri nukleofilnej substitúcii a eliminácii,

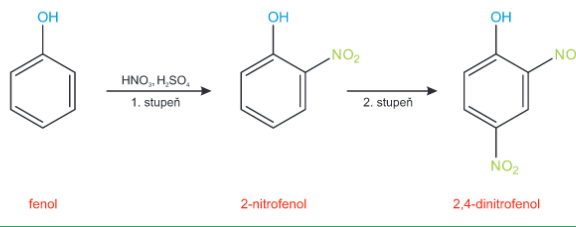
- tento efekt sa tiež podieľa na zvýšenej kyslosti fenolov v porovnaní s alkoholmi

Platí, že: FENOLY sú kyslejšie ako alkoholy !!!!!!!

Fenoly na rozdiel od alkoholov neposkytujú nukleofilné substitúcie ani eliminácie. Hlavnými reakciami fenolov sú **elektrofilné substitúcie** atómu vodíka na benzénovom jadre. Hydroxylová skupina pri týchto reakciách zostáva nezmenená.



Príkladom elektrofilnej substitúcie môže byť nitrácia fenolu, ktorá často prebieha aj do ďalšieho stupňa.

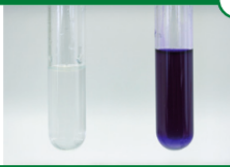


POKUS

Dôkaz fenolu reakciou s chloridom železitým

Do 2 cm³ roztoku fenolu vo vode ($w = 0,01$) po kvapkách pridávame vodný roztok FeCl₃ ($w = 0,05$). Vzniká charakteristické modrofialové sfarbenie. Chemické zloženie farebného produktu nie je dosiaľ presne známe.

Obr. 6.6 Reakcia fenolu s roztokom FeCl₃



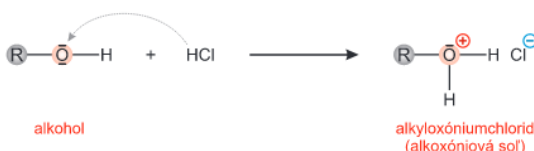
Kyslé a zásadité vlastnosti alkoholov a fenolov

- alkoholy majú obojaký = amfotérny charakter.
- Z polarizácie väzby O–H vyplýva, že atómy vodíka majú **slabo kyslý charakter** porovnateľný s kyslosťou atómov vodíka v molekule vody.

Najkyslejší charakter z alkoholov má metanol (dôvod - má najkratší alkylový reťazec)
Ani metanol však nedosahuje úroveň kyslosti molekuly vody.

Platí, že: Všetky alkoholy sú teda menej kyslé ako voda, (v porovnaní s molekulou vody sú alkoholy o niečo zásaditejšie)

V reakciách **so silnými kyselinami** sa správajú ako slabé zásady a **utvárajú oxóniové (alkoxóniové) soli**

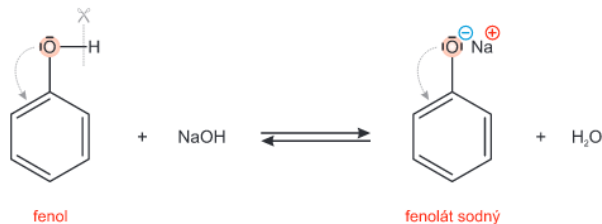


V reakciách so silnými zásadami sa naopak správajú ako slabé kyseliny a vytvárajú soli alkoholov, **alkoholáty (alkoxydy)**.



Rovnováha tejto reakcie je však výrazne posunutá na stranu alkoholu, t.j. smerom k reaktantu.

Odišná situácia je u fenolov. Keďže voľný elektrónový pár ich –OH skupiny sa zapája do konjugácie s aromatickým systémom, väzba O–H je polarnejšia ako u alkoholov (kation H⁺ sa ochotnejšie odštiepuje). Rovnaký efekt prispieva k stabilizácii fenolátového aniónu po odštiepení H⁺. Preto **fenoly majú kyslejší charakter ako alkoholy** a pri reakciách s hydroxidmi vytvárajú stabilnejšie **fenoláty** (fenoxydy). V prípade reakcie fenolu s hydroxidom sodným je rovnováha reakcie posunutá smerom k fenolátu.



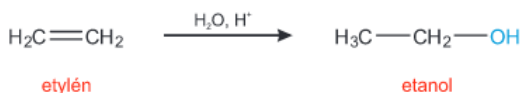
Prehľad významných alkoholov a fenolov

❖ **Metanol** (metylalkohol) CH₃OH je bezfarebná kvapalina, výborné rozpúšťadlo, východisková surovina na výrobu formaldehydu, pre človeka je metanol veľmi toxický!!!! pri malých dávkach poruchy zraku až oslepnutie, pri vyšších dávkach smrť.

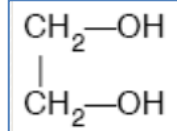
Do organizmu sa môže dostať aj vstrebávaním cez pokožku. Nebezpečnosť metanolu spočíva aj v tom, že sa vzhľadom a chuťou dá len veľmi ťažko odlíšiť od etanolu, ktorý je základnou súčasťou všetkých alkoholických nápojov.

❖ **Etanol** (etylalkohol) CH₃CH₂OH, najvýznamnejší alkohol, triviálny názov = **lieh alebo alkohol** výborné rozpúšťadlo, dezinfekčný prostriedok a dôležitá surovina pre potravinársky (napríklad výroba octu, alkoholických nápojov) a chemický priemysel, pre ľudský organizmus je toxický, pri požití väčšej dávky môže spôsobiť až smrť! Dlhodobé nadmerné užívanie závislosť – alkoholizmus - poškodenie zdravia + negatívne sociálne a spoločenské dôsledky (rozvrat rodiny, krádeže, agresia.....vstupná brána pre tvrdšie drogy...)

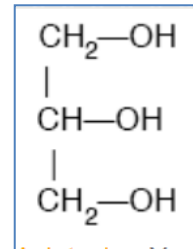
výroba etanolu - kvasením cukrovej repy, rôznych druhov ovocia. **V súčasnosti sa etanol vyrába synteticky – hydratáciou etylénu**



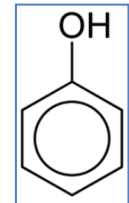
❖ **Etylénglykol** (etán-1,2-diol = glykol) - najjednoduchší dvojsýtny alkohol, olejovitá kvapalina sladkastej chuti, súčasť nemrznúcich zmesí (napríklad do chladičov motorov), surovina na výrobu plastov, **veľmi toxická** a preto sa nemôže používať v potravinárskom priemysle.



❖ **Glycerol** (propán-1,2,3-triol, starší názov glycerín) - trojsýtny alkohol, nie je toxický, používa sa najmä v kozmetike, na výrobu plastov a celofánu, vo farmácii na výrobu liečiv a pre sladkastú chuť aj v potravinárskom priemysle.
glycerol + HNO₃ = číra bezfarebná olejovitá kvapalina sladkastej chuti - glyceroltrinitrát (nesprávny názov nitroglycerín), ktorá sa používala na výrobu dynamitu, prvej priemyselne využívannej trhavy. Dynamit vynášiel Alfred Nobel. Dnes sa glyceroltrinitrát používa na výrobu trhavín a ako liečivo pri liečbe srdcovo-cievnych ochorení.



❖ **Fenol** - bezfarebná kryštalická látka, ktorá na vzduchu najprv sčervenie, potom stmavne, je toxickým, leptá pokožku, používa sa na výrobu farbív, liečiv, plastov (bakelit), pesticídov a výbušnín (napríklad kyselina pikrová)



Z fenolu sa vyrába aj Acylpyrin = kyselina acetylsalicylová, je na:

- zníženie teploty (antipyretikum),
- utíšenie bolesti (analgetikum)
- potlačenie zápalu (antiflogistikum)
- znižuje tiež zrážanlivosť krvi (antikoagulant)



Je najstarším synteticky pripraveným liečivom, obchodné názvy (Acylpyrin, Aspirin, Anopyrin)