

CHE2 IX.4	Deriváty uhľovodíkov
CHE2 IX.4	Hydroxyderiváty

Kyslíkaté deriváty

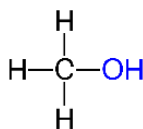
- Organické zlúčeniny obsahujúce v svojich molekulách väzbu uhlíka s atómom kyslíka (*kyslík je dvojjväzbový*)

Rozdelenie kyslíkatých derivátov

A. Hydroxyderiváty	a. Alkoholy
	b. Fenoly
B. Karbonylové deriváty	a. Aldehydy
	b. Ketóny
c. Karboxylové kyseliny	a. Karboxylové kyseliny
	b. Substitučné deriváty KK
	c. Funkčné deriváty KK
d. Ětery	

A.Hydroxyderiváty

- Kyslíkaté deriváty uhľovodíkov obsahujúce jednoväzbovú **hydroxylovú skupinu -OH** (*hydroxyskupina*)



Typy hydroxyderivátov

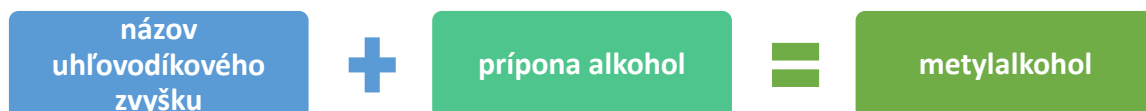
a. Alkoholy	b. Fenoly
hydroxylová skupina viazaná na atóm uhlíka na alifatickom reťazci	hydroxylová skupina viazaná priamo na aromatický systém

Názvoslovie

1. Substitučné



2. Skupinové- názov uhľovodíkového zvyšku + prípona **alkohol** (metylalkohol)



3. Triviálne- glycerol (*propán-1,2,3-triol*)

Rozdelenie hydroxylúčenín

I. Podľa počtu naviazaných hydroxyskupín	
a. jednosýtne	b. viacsýtne

II. podľa atómu uhlíka na ktorom je naviazaná hydroxyskupina		
primárne	sekundárne	terciárne

Vlastnosti hydroxyderivátov**Fyzikálne vlastnosti**

- **Nižšie alkoholy** (do C₃)- bezfarebné prchavé, kvapaliny s príjemnou vôňou
- **Vyššie alkoholy**- bezfarebné olejovité kvapaliny s nepríjemným zápachom
- **Fenoly**- bezfarebné kryštalické látky s charakteristickým zápachom, na vzduchu sa farbja do červena, až hnedá

Rozpustnosť

- **Nižšie**- miešateľné s vodou v ľubovoľnom pomere (*vodíkové mostíky s vodou*)
- **Vyššie**- vo vode klesá so stúpajúcim počtom atómov uhlíka
- **Fenoly**- málo rozpustné vo vode (*dobré v éteri, etanole*), netvoria vodíkové mostíky rozpustnosť klesá s počtom uhlíkov v reťazci, stúpa s počtom hydroxylových skupín (*viacsýtne viac*)
- Kvapalné sú dobrými rozpúšťadlami

Teplota varu

- vyššie oproti zodpovedajúcim uhľovodíkom (*vodíkové mostíky*)

Chemické vlastnosti**Alkoholy**

- väzba -O-H polárna (*vznik čiastkových nábojov*)
- Väzba - C-O polárna (*vznik čiastkových nábojov, na uhlíku kladný → možný atak nukleofilného činidla → typické nukleofilné substitúcie*)
- Využívajú sa na **vnášanie alkoxykupín R-O** do organických zlúčenín

Fenoly

- väzba C-O pevnejšia
- **+M-efekt hydroxylovej skupiny** (konjugácia voľných elektrónových párov O s benzénovým jadrom, zvýšenie elektrónovej hustoty na aromatickom systéme)
- vyššia polarita väzby O-H (znemožňuje odštiepenie -OH pri elektrofilnej substitúcii a eliminácii)

Amfoterné vlastnosti hydroxylúčenín

- závisia od charakteru uhľovodíkového zvyšku

Alkoholy

1. Slabo kyslý charakter vodíka v -OH (kvôli polarite väzby -O-H)

- **+I-efekt alkylu** (zvyšujú hustotu na atóme kyslíka, znižuje polaritu -O-H, menej sa H odštiepuje)
- substituenty s **-I efektom** zvyšujú kyslosť alkoholu

Porovnanie kyslosti alkoholov:



2. mierne zásaditý charakter (kvôli voľným elektrónovým párom na O a jeho čiastkovému zápornému náboju)

- na jeden z nich sa môže viazať vodík, možno ich používať ako nukleofilné činidlá (slabé)

Porovnanie zásaditosti alkoholov



1. Reakcia so silnými kyselinami

- Správajú sa ako slabé zásady, tvoria **oxóniové (alkoxiónové) soli**

2. Reakcia so silnými zásadami

- Správajú sa ako slabé kyseliny, tvoria soli alkoholov - **alkohoháty (alkoxidy)**
- Rovnováha posunutá na stranu reaktantov

Fenoly

1.kyslý charakter fenolov

- **+M-efekt** (voľný elektrónový pár sa zapája do konjugácie s aromatickým systémom)
- **Silnejšie kyseliny** (väzba $-O-H$ polárnejšia ako u alkoholov a ľahšie sa odštiepuje H)
- Kyslosť zvyšujú elektroakceptorné skupiny a znižujú elektrodonorné skupiny

Porovnanie kyslosti



- Pri reakcii so **silnou zásadou** sa správa sa ako slabá kyselina (odštiepením H^+ sa anión stabilizuje delokalizáciou na benzénovom jadre stabilnejší a ľahšie vzniká)
- tvorba **fenolátov (fenoxidov)**- stabilnejšie ako alkoholáty

Typické reakcie hydroxyderivátov

A. alkoholy

1. Nukleofilné substitúcie

- Nahradenie hydroxyskupiny nukleofilným činidlom (-OH skupina zle substituovateľná)
- $ZnCl_2 + HCl$ (Lucasovo činidlo)- Lewisová kyselina, zlepšuje substitúciu -OH skupiny
- Odštiepuje sa molekula vody

2. Eliminácie

- Odštiepovanie molekuly vody z alkoholov pôsobením dehydratačných činidiel (konc. H_2SO_4 , Al_2O_3)- dehydratácia
- Pri vysokej teplote, **Zajcevovo pravidlo**

3. Oxidácia

- produkt závisí od typu oxidovaného alkoholu
 - oxidačné činidlá $HClO_3$, $KMnO_4$
- a. z **primárnych alkoholov** vznikajú v prvom stupni aldehydy(*nedá sa zachytiť*), v druhom hneď sa oxidujú na karboxylové kyseliny
- b. zo **sekundárnych alkoholov** na ketóny

- c. **Terciárne** oxidácii nepodliehajú, pri vyššej t a nadbytku činidiel sa oxidáciou štiepia

A.Fenoly

- neposkytujú nukleofilné substitúcie

1. Elektrofilné substitúcie

- Substitúcia vodíka na jadre, -OH skupina nezmenená,
- **+M efekt** -OH, jadro aktivované (*poloha orto a para*)
- Reakcia prebiehajú často až do tretieho stupňa

2. Reakcie s hydroxidmi- vznik fenolátov (fenoxidov)

3. Oxidácia fenolov

- Silnými oxidačnými činidlami
- Hlavne u viacsýtnych alkoholov
- Vznik **chinónov**

Najdôležitejšie hydroxylúčeniny

Metanol

- Bezfarebná horľavá kvapalina, rozpustná vo vode, sladkastý zápach
- **veľmi jedovatý** (*v tele sa mení na kys. mravčiu, ktorá poškodzuje zrakový nerv, človek najprv oslepne a pri vyššej dávke spôsobuje opuchy slizníc a smrť*)- 5-10 ml oslepnutie, 20-50 ml smrť
- **protijed**- etanol (*alebo sodná soľ kyseliny mliečnej*)
- **plameňová skúška**- s kyselinou H_3BO_3 , rozlíšenie etanolu od metanolu (*zelený plameň- metanol, oranžový plameň- etanol*)
- **Použitie**- rozmrazovanie zámkov vo dverách áut, rozpúšťadlo, výroba liečiv a farbív, ekologické palivo, výroba formaldehydu, k.mravčej, octovej

Etanol

- Bezfarebný, prchavý, horľavý, **jedovatý**, kvapalný, sladkastý zápach
- **Použitie**- rozpúšťadlo(*napr. jódomá tinktúra, voňavky, pleťové krémy*), dezinfekčný a čistiaci prostriedok(okna), konzervovanie biologických materiálov, výroba liečiv, alkoholických nápojov, ekologické palivo

Výroba etanolu

- 1. Alkoholovým kvasením**- rozkladom cukrov účinkom kvasiniek bez prístupu kyslíka
 - Spracovanie destiláciou
- 2. Hydratáciou etylénu**

Alkoholizmus

- dlhodobé a nadmerné používanie etanolu, legálna droga (Smrteľná dávka 200g dospelý/dieťa 7-17g)
- **Účinky**- narušenie činnosti NS, činnosť buniek, znížená schopnosť logického myslenia, poruchy sústredenia a pamäte, rovnováhy, krátkodobé výpadky vedomia, strata zábran, preceňovanie sa
- **Následky**- cirhóza pečene, ochorenie ciev (*porážka, infarkt*), poškodenie srdca (*byčie, pivoové zväčšenie a stuhnutie*), vysoký krvný tlak, postihnutie obličiek, odumretie mozgového tkaniva, poškodenie zraku (*neschopnosť rozpoznať červenú a zelenú farbu*), nechutenstvo (*trvalý zápal sliznice žalúdka*), sociálne a spoločenské dôsledky

Dôkaz prítomnosti alkoholu

- 1. Dychová skúška**- redukcia dichrómanov etanolom (zmena oranžovej farby na zelenú)

$$3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$$
- 2. Krvná skúška**(akceptuje sa 0,14 mg/l(0,29 promile)- prekročenie je dopravný priestupok pokuta, zobrať vodičáka)- 1 promile= na 1000g krvi 1g čistého alkoholu

Etylénglykol (*etán- 1,2-diol*)

- Olejovitá kvapalina sladkastej chute, **veľmi toxický**

Využitie- súčasť nemrznúcej zmesi (*chladič áut*), výroba plastov (*PET fľaše, syntetické vlákna*)

Glycerol (*propán-1,2,3- triol*)

- Nie je toxický, sladkastá chuť, bez zápachu, sirupovitý
- Stavebná zložka lipidov, produkt odbúravania tukov v tele

Využitie- kozmetika (*mydla, krémy, zubné pasty*), výroba plastov, celofánu, liekov, potravinárstvo žuvačky, cukrovinky, výroba dynamitu, nitroglycerínu

Fenol

- Bezfarebná kryštalická látka, **toxický, leptá pokožku**, na vzduchu červenie až tmavne
- **Využitie**- výroba kyseliny pikrovej, liečiv, farbív, pesticídy, výbušniny, acylpyrínu (*kyselina acetylsalicylová*)- antipyretikum, analgetikum, antiflogistikum, antikoagulant