

SEC VIII.	Deriváty uhľovodíkov
SEC VIII.4.4	Hydroxyderiváty

Cieľové požiadavky:

Obsahový štandard: hydroxyderiváty, alkoholy, jednosýtny a viacsýtny alkohol, lieh, fenoly, viacsýtné fenoly, alkoholát, alkoxónium.

Výkonový štandard:

- Rozlíšiť a pomenovať skupiny derivátov uhľovodíkov na základe charakteristickej skupiny
- Zaradiť danú zlúčeninu (podľa názvu alebo vzorca) do jednotlivých skupín derivátov uhľovodíkov
- Napísať vzorce a uviesť triviálne názvy derivátov uhľovodíkov: lieh, etylénglykol, glycerol, fenol,
- Utvoriť názov a napísať vzorec derivátov odvodených od benzénu a alkánov C1 – C10 s maximálne jednou funkčnou skupinou uvedenou vyššie.
- Uviesť, ako vplýva prítomnosť funkčnej skupiny v molekule na fyzikálne a chemické vlastnosti a reaktivitu derivátu (indukčný a mezomérny efekt).
- Vymenovať typy reakcií charakteristické pre hydroxyderiváty – SN a E a uviesť príklad
- Porovnať priebeh oxidácie primárnych alkoholov a sekundárnych alkoholov.
- Napísať reakčnú schému oxidácie etanolu na acetaldehyd až kyselinu etánovú.
- Porovnať a vysvetliť rozpustnosť etanolu a eténu vo vode.
- Opísať využitie chloroformu, metanolu, glycerolu, etylénglykolu a ich účinok na ľudský organizmus a nebezpečenstvo pri manipulácii s nimi (toxicita, horľavosť, výbušnosť).
- Vysvetliť základný princíp výroby etanolu, jeho využitie (rozpúšťadlo, výroba octu, chemická výroba, dezinfekcia, potravinárstvo) a jeho účinky na ľudský organizmus.
- Aplikovať princípy priebehu SR, SE, SN, AE, AN reakcií a efektov (Markovnikovovo pravidlo, vplyv prvého substituenta pri orientácii na benzénové jadro) pri určovaní priebehu reakcií konkrétnych uhľovodíkov a ich derivátov.
- Posúdiť potrebu a vplyv katalyzátorov na priebeh chemických reakcií uhľovodíkov a derivátov uhľovodíkov.

Kyslíkaté deriváty

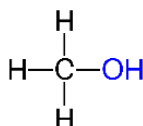
- Organické zlúčeniny obsahujúce v svojich molekulách väzbu uhlíka s atómom kyslíka (kyslík je dvojjväzbový)

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. Ďalšie	

A. Hydroxyderiváty

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

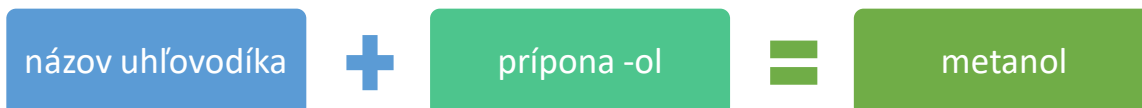


Typy hydroxyderivátov

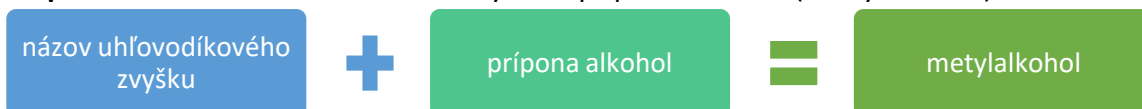
a. Alkoholy	b. Fenoly
hydroxylová skupina viazaná na atóm uhlíka na alifatickom reťazci	hydroxylová skupina viazaná priamo na aromatický systém

Názvoslovie

1. Substitučné



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



3. Triviálne- glycerol

Rozdelenie hydroxylúčení

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 (tvorba mostíkov s vodou)
- **Vyššie**- vo vode klesá so stúpajúcim počtom atómov uhlíka
- **Fenoly**- málo rozpustné vo vode (dobré v éteri, etanole), netvorja vodíkové mostíky

- rozpustnosť klesá s počtom uhlíkov v reťazci, stúpa s počtom hydroxylových skupín (*viacsýtne viac*)
- Kvapalné sú dobrými rozpúšťadlami
- Dobre rozpustné v organických rozpúšťadlách

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 hydroxyzlúčenín

- 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** (napr. halogény) 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

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(alkoxydy)**
- 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
- reakcia posunutá na stranu produktov

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

Dôkaz alkoholov Lucasovým činidlom

- Dôkaz alkoholov(rozlíšenie primárneho, sekundárneho, terciárneho alkoholu)
- Vznik chlórderivátov(*nemiešateľný s vodou, tvorba 2 vrstiev*)

Primárne alkoholy	Sekundárne alkoholy	Terciárne alkoholy
<i>ak majú menší počet C ako 6, 2 vrstvy sa nevytvoria</i>	<i>reakcia po 5min, po zahriatí</i>	<i>okamžité vytvorenie 2 vrstiev</i>

2. Eliminácie

- Odštepovanie 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 hydroxylzúčeniny

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*)
- **Využitie**- 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
- **Využitie**- rozpúšťadlo(*napr. jódová 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, pívové 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 chuti, 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
- Produkt odbúravania tukov v tele
- **Využitie**- kozmetika (mydla, krémy, zubné pasty), výroba plastov, celofánu, liekov, potravinárstvo žuvačky, cukrovinky, výroba **glyceroltrinitrátu** (dynamit, nitroglycerín)

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