

3.3 KYSLÍKATÉ DERIVÁTY

V řadě organických sloučenin je přítomen atom **kyslíku O**. Tento chemický prvek se nachází v VI.A skupině (též 16. skupině) periodické soustavy prvků, a tak obsahuje ve své valenční vrstvě 6 valenčních elektronů. Elektronová konfigurace atomu kyslíku je tedy: $[\text{He}] 2s^2 2p^4$.



Obr. 3.2: Elektronová konfigurace valenční vrstvy atomu kyslíku

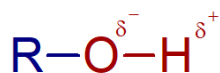
Dva nespárované valenční elektrony v orbitalu 2p atomu kyslíku O zapříčiňují, že je tento atom **dvojnásobný**.

Organickými deriváty vody H_2O (H-O-H) jsou **hydroxysloučeniny** (alkoholy a fenoly) a **ethery**. Hydroxysloučeniny obsahují charakteristickou **hydroxylovou skupinu -OH**. V případě alkoholů je uhlovodíkovým zbytkem alifatický řetězec (obecně R-OH), zatímco u fenolů je ním aromatický cyklus (obecně Ar-OH). Molekuly etherů obsahují **etherickou skupinu -O-**. Na atom kyslíku jsou tedy navázány dva uhlovodíkové zbytky (R-O-R').

Dalšími kyslíkatými deriváty jsou **karbonylové sloučeniny** (aldehydy a ketony) a **karboxylové kyseliny**. Karbonylové sloučeniny obsahují charakteristickou **karbonylovou skupinu ($>\text{C}=\text{O}$)**. V případě aldehydů je na atom uhlíku karbonylové skupiny navázán atom vodíku (-CHO), zatímco ketony obsahují karbonylovou skupinu „uprostřed“ uhlovodíkového řetězce (R-CO-R'). **Karboxylová skupina (-COOH)** vzniká spojením karbonylové a hydroxylové skupiny.

3.3.1 Hydroxysloučeniny

Hydroxyskupina -OH je tvořena jedním atomem kyslíku O, který je přímo navázán na uhlovodíkový řetězec organické sloučeniny, a atomem vodíku H. Ten je poután jednoduchou polární vazbou přímo s atomem kyslíku. **Polarita vazby O-H** způsobuje vznik parciálních nábojů na atomech kyslíku O (záporného) a vodíku H (kladného). Jejím důsledkem je **kyselost** atomu vodíku OH skupiny.



Vyšší hodnota elektronegativity atomu kyslíku O ($X = 3,50$) oproti její hodnotě v případě atomu uhlíku C ($X = 2,50$) uhlovodíkového řetězce zapříčiňuje vznik **záporného indukčního efektu I⁻**. Volné elektronové páry na atomu kyslíku O hydroxyskupiny naopak způsobují **kladný mezomerní efekt M⁺**. V jeho důsledku jsou fenoly silnějšími kyselinami, než alkoholy.

Hydroxylová skupina se nazývá zjednodušeně jako **hydroxyskupina**.

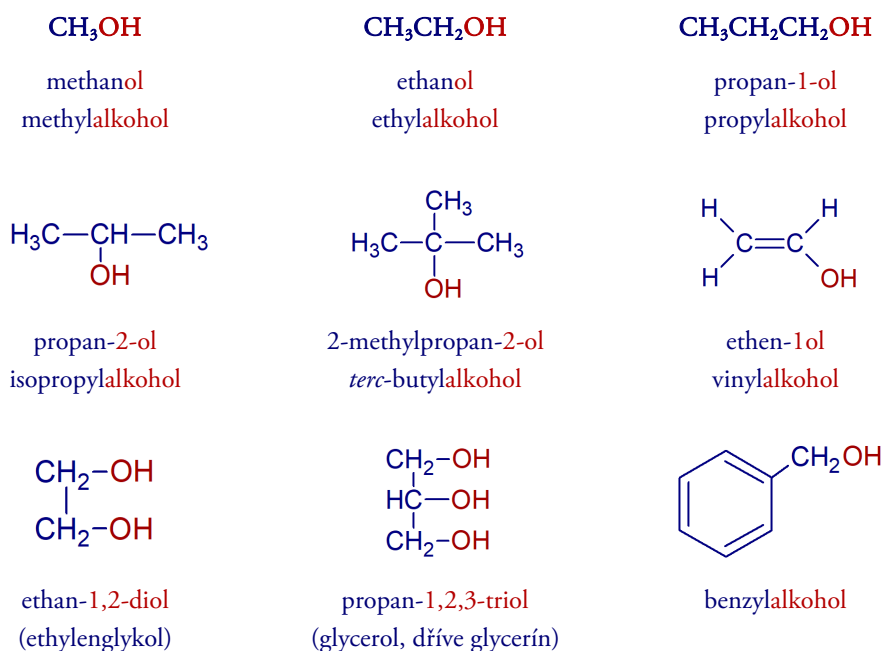
Pro karbonylovou a karboxylovou skupinu se používají zjednodušené názvy **karbonyl** a **karboxyl**.

Kyseliny jsou podle Arrheniovy i Brønstedovy teorie látky schopné odštěpovat **proton H⁺**. Síla kyseliny roste se zvyšující se snadností odštěpení protonu.

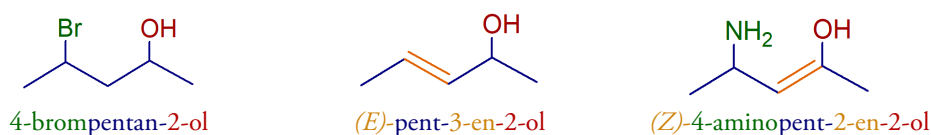
NÁSVOSLOVÍ A KLASIFIKACE ALKOHOLŮ

Názvy alkoholů se vytváří spojením názvu základního uhlovodíku a přípony **-ol**, tj. **uhlovodíkol** (např. methanol, butanol), nebo názvu uhlovodíkového zbytku s příponou **-alkohol**, tj. **alkylalkohol** (např. methylalkohol, butylalkohol).

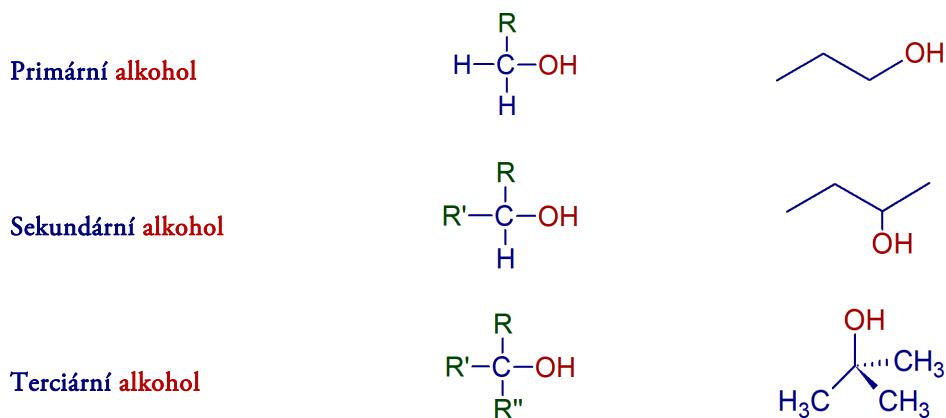
Pro methanol se využívá triviální název **dřevný líh**. Jako „běžný“ **líh** se označuje ethanol.



Při číslování řetězce má hydroxyskupina přednost před uhlovodíkovými zbytky, násobnými vazbami, atomy halogenů, nitroskupinou i aminoskupinou.



Podle počtu uhlovodíkových zbytků navázaných na atom uhlíku C, který nese hydroxyskupinu $-\text{OH}$, se alkoholy rozdělují na **primární** (0-1), **sekundární** (2) a **terciární** (3).

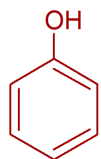


Pro rozlišení primárních, sekundárních a terciárních alkoholů se používá **Lucasův test**. Primární alkoholy s Lucasovým činidlem (roztok ZnCl_2 v HCl) nereagují, sekundární až po chvíli, zatímco terciární okamžitě.

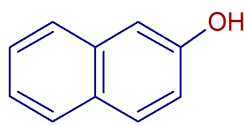
Z hlediska počtu obsažených hydroxyskupin se alkoholy rozdělují dále na **jednosytné** (1 hydroxyskupina, např. ethanol) a **vícasytné** (alespoň 2 hydroxyskupina),

NÁZVOSLOVÍ A KLASIFIKACE FENOLŮ

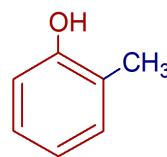
Pro fenoly se většinou používají triviální či semitriviální názvy. Systematické názvosloví se řídí stejnými pravidly, jako u alkoholů.



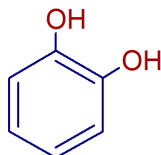
fenol



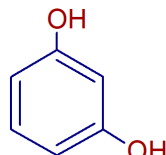
naft-2-ol
(β -naftol)



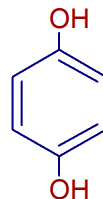
2-methylfenol
(*o*-kresol)



benzen-1,2-diol
1,2-benzendiol
o-benzendiol
(pyrokatechol)



benzen-1,3-diol
1,3-benzendiol
m-benzendiol
(resorcinol)



benzen-1,4-diol
1,4-benzendiol
p-benzendiol
(hydrochinon)

Fenoly je možné klasifikovat podle počtu obsažených hydroxyskupin na jedno-
sytné (1 hydroxyskupina, např. fenol) a vícesytné (alespoň 2 hydroxyskupiny,
např. pyrokatechol).

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI HYDROXYSLOUČENIN

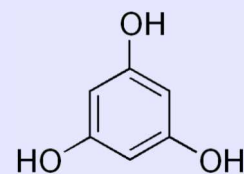
Prvních dvanáct členů homologické řady alkoholů jsou **kapaliny**, ty další jsou **pevné látky**. Methanol, ethanol a propanol se **neomezeně mísí s vodou**. To je způsobeno polaritou vazby -OH a existencí **vodíkových můstků** jak mezi samotnými molekulami alkoholů, tak mezi molekulami alkoholů a molekulami vody. S rostoucí délkou uhlovodíkového řetězce začíná v molekule převažovat její nepolární část a vodíkové vazby jsou řídkěji zastoupeny. To vede k omezení rozpustnosti dalších alkoholů ve vodě a posílení jejich rozpustnosti v nepolárních rozpouštědlech (cyklohexanu, chloroformu apod.).

Fenol je **omezeně rozpustný** ve vodě (při teplotě 25 °C se rozpustí 8,3 g fenolu ve 100 ml vody) a současně je voda omezeně rozpustná ve fenolu (při uvedené teplotě se rozpustí 28 g fenolu ve 100 ml vody). Při teplotě 68,8 °C (tzv. **kritická rozpouštěcí teplota t_k**) se fenol a voda mísí v každém poměru.

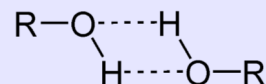
Ethanol a propanol vytváří s vodou tzv. **azeotropní** (azeotropickou) **směs**. To znamená, že těkavost čistých alkoholů je vyšší, než je těkavost směsi daného alkoholu a vody. Proto není možné pomocí prosté destilace získat čistý bezvodý ethanol. Zatímco teplota varu bezvodého ethanolu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ je 78,32 °C, jeho 95,57% vodný roztok vře již při 78,15 °C.

Všechny alkoholy jsou **bezbarvé** sloučeniny, které mají nižší hustotu než voda. Mnohé alkoholy mají narkotické účinky a jsou jedovaté.

Pro 3-methylfenol se používá název ***m*-kresol** a pro 4-methylfenol název ***p*-kresol**. Obecně se mohou kresoly nazývat jako **hydroxytolueny**.



Floroglucinol je příkladem trojsytného fenolu.



Vodíkové vazby mezi molekulami alkoholů.

Pro **získání čistých složek** tvořící azeotropní směs (azeotrop) je třeba použít jiné metody, než prostou destilaci. Za tímto účelem se například mění **tlak** destilace či do destilované směsi přidá **další složka**.

Kvašení je základním chemickým dějem výroby alkoholických nápojů.

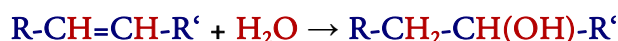
PŘÍPRAVA ALKOHOLŮ A FENOLŮ

V přírodě vznikají alkoholy samovolně při kvašení (fermentaci) cukrených šťáv. Jejich hlavní složkou je glukosa $C_6H_{12}O_6$, která poskytuje ethanol C_2H_5OH a oxid uhličitý CO_2 :

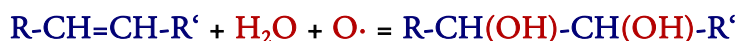


Jiné možnosti přípravy alkoholů jsou například:

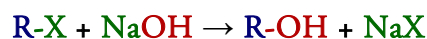
- Adice vody na alken (katalyzováno pomocí H_2SO_4 či $ZnCl_2$):



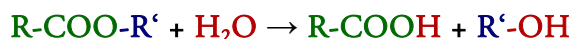
- Oxidace alkenů (například manganistanem draselným):



- Reakce halogenderivátu s hydroxidem alkalického kovu:



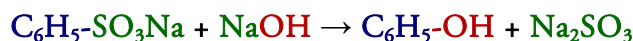
- Hydrolýza esterů (produktů esterifikace: reakce karboxylové kyseliny a alkoholu; přirozeně se vyskytují například v tucích) :



- Redukce karbonylových sloučenin (např. nascentním vodíkem):

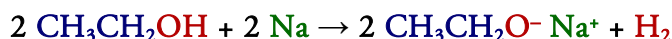


Fenoly se průmyslově vyrábí frakční destilací dehtů. Laboratorně je možné fenol připravit tavením hydroxidů se solemi arylsulfonové kyseliny:




CHEMICKÉ VLASTNOSTI HYDROXYSLOUČENIN


Reaktivita alkoholů a fenolů je ovlivněna **kyselostí atomu vodíku** hydroxylové skupiny. V důsledku kladného mezomerního efektu fenolů jsou fenoly **silnějšími kyselinami**, než alkoholy. Z toho důvodu běžně alkoholy nereagují s roztokem hydroxidu sodného (rovnováha těchto reakcí je posunuta ve prospěch výchozích látek), zatímco fenoly ano. Soli hydroxysloučenin se nazývají **alkoholáty**, resp. **fenoláty**. Zatímco fenolát sodný je možné připravit jak reakcí fenolu s kovovým sodíkem Na, tak s hydroxidem sodným NaOH, tak pro přípravu ethanolátu sodného $CH_3CH_2O^- Na^+$ lze použít jen reakci ethanolu CH_3CH_2OH se sodíkem:



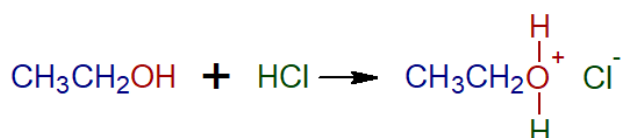
Fenol C_6H_5OH vzniká také třeba při **hydrolýze benzendiazoniové soli**.

Pro alkoholáty se používá také označení **alkoxydy** a pro fenoláty název **fenoxydy**.

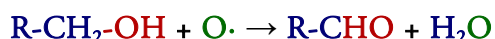
 „Do zkumavky se nasype přibližně 1 g fenolu a přilije se k němu cca 5 ml destilované vody. Po kapkách se začne přidávat do zkumavky 3M roztok hydroxidu sodného NaOH. Jakmile se roztok vyčechří, přidá se k němu pár kapek koncentrované kyseliny chlorovodíkové HCl.“


 „Do čtvrtiny objemu zkumavky se nalije ethanol a vhodí se do ní kousek očištěného sodíku Na. Ústí zkumavky se prstem zazátkuje, zapálí se špejle a poté se vloží do zkumavky. Následně se do ní přidají 3 kapky fenolfaleinu.“


Jelikož jsou alkoholy velmi slabými kyselinami, chovají se při reakci se silnými kyselinami jako **zásady**. Proto se nazývají jako **amfoterní látky**. Produkty reakce alkoholů a silných kyselin jsou **alkoxoniové soli**.



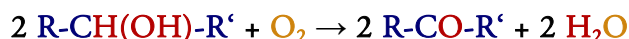
Oxidací primárních a sekundárních alkoholů vznikají karbonylové sloučeniny. Terciární alkoholy působení běžných oxidačních činidel odolávají, jejich oxidace probíhá až za extrémních podmínek. Primární alkoholy se oxidují na aldehydy:



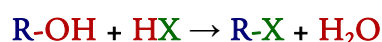
 „Do čtvrtiny objemu zkumavky se nalije ethanol a přidají se k němu 3 kapky Schiffova činidla. Zapálí se plynový kahan a v jeho plameni se vyžihá měděná spirála. Jakmile se pokryje černou vrstvou oxidu měďnatého CuO, vloží se do zkumavky s ethanolem, nad jeho hladinu. Pokud se ve zkumavce neprojeví barevná změna, provede se tento postup ještě jednou.“

 „Do čtvrtiny objemu zkumavky se nalije ethanol a přidají se k němu cca 3 ml 10% kyseliny sírové H₂SO₄ a 3 kapky 1% manganistanu draselného KMnO₄. Pokud ve zkumavce nedojde k odbarvení manganistanu, její obsah se zahřeje.“

Sekundární alkoholy se oxidují na ketony:



Volné elektronové páry na atomu kyslíku O předurčují průběh **nukleofilních substitucí** alkoholů. Tímto mechanismem je možné například získat působením halogenovodíkových kyselin HX na molekulu alkoholu R-OH halogenderivát HX. Vedlejším produktem reakce je voda H₂O:

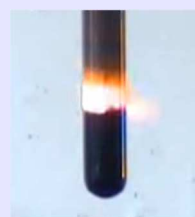


Alkoxoniové soli jsou **stabilní jen v roztoku**.

Reakcí ethanolu s kyselinou chlorovodíkovou vzniká **ethyloxoniumchlorid**.

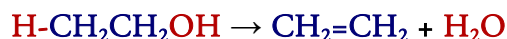


Rozžhavená měď nad hladinou ethanolu ve zkumavce.



Reakce manganistanu draselného KMnO₄ s ethanolem C₂H₅OH v prostředí kyseliny sírové H₂SO₄.

Působením dehydratačních činidel (například koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4) lze z molekul alkoholů eliminovat vodu, přičemž vzniká **alken**:



Popsaná reakce je závislá na teplotě. Při teplotě do $100\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká ethylester kyseliny octové $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, při teplotě do $140\text{ }^\circ\text{C}$ diethylether $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ a až při vyšších teplotách ethylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Reakcí alkoholů s karboxylovými kyselinami ($\text{R}-\text{COOH}$) vznikají **estery** a voda:



Fenoly charakteristickým způsobem reagují se **železitými solemi** za vzniku různých barevných komplexů. Fenol poskytuje fialový, pyrokatechol černý, resorcinol fialový a hydrochinon zelený komplex, který následně změní barvu do hněda.



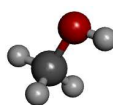
„Ve zkumavkách se připraví roztoky fenolu, pyrokatecholu, resorcinolu a hydrochinonu. Do každé z nich se následně přidá pár kapek 5% roztoku chloridu železitého FeCl_3 .“



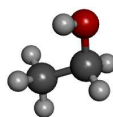
Fialově zbarvené komplex vzniklý reakcí fenolu se železitou solí.

ZÁSTUPCI HYDROXYSLOUČENIN

Ve přírodě se lze setkat s hydroxysloučeninami volnými i vázanými v různých složitějších sloučeninách. Čistý alkohol vzniká kvašením **cukerných šťáv**. Vázané se vyskytují ve **voscích**, **tucích** či **vonných esterech** v ovocích. Fenoly jsou pak obsaženy v dehtech (zbytku zpracování ropy), tělech živočichů a rostlin.



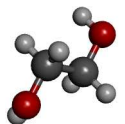
Methanol CH_3OH (dřevný líh) je bezbarvá hořlavá kapalina příjemné vůně. Patří mezi silně toxické látky, jeho požití i v malém množství může vyvolat oslepnutí až smrt. Nebezpečí methanolu spočívá i ve skutečnosti, že má schopnost prostupovat kůží. Vzniká při nedokonalé výrobě lihovin. Jeho záměna s ethanolem si již vyžádala mnoho lidských životů. Vyrábí se z vodního plynu (směs CO a H_2), který je součástí zemního plynu. Methanol se používá jako rozpouštědlo či při výrobě formaldehydu, který vzniká jeho oxidací.



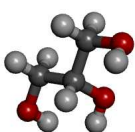
Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ je obdobně jako methanol bezbarvá hořlavá kapalina příjemné vůně. Lidský organismus ho přijímá prostřednictvím alkoholických nápojů, na kterých se mu může vytvořit závislost (**alkoholismus**). Kvůli tomu se ethanol řadí mezi návykové látky. Člověk po jeho požití získává pocit opilosti a má oslabeny téměř veškeré své schopnosti, a tak by neměl řídit žádný dopravní prostředek či vykonávat jinou zodpovědnou činnost. V lidském organismu se ethanol odbourává v játrech. Pro technické účely se ethanol obohacuje některými jedovatými látkami, nejčastěji benzínem, aby se zamezovalo jeho požívání. Toto znehodnocování lihu se nazývá **denaturace**. Ethanol

Na podzim 2012 byl na českém a polském trhu dostupný pančovaný alkohol obsahující jedovatý methanol. Tato akce se nazvala **methanolová aféra** a vyžádala si přes 50 obětí. Několik dní byla v České republice vyhlášena **prohibice**. Alkohol obsahující zvýšený podíl methanolu je obtížně rozeznatelný od nezávadného alkoholu.

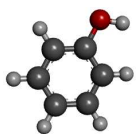
se kromě výroby alkoholických nápojů využívá pro výrobu mnoha organických sloučenin, jako třeba ethylenu či kyseliny octové (ethanové), dezinfekčních prostředků, kosmetiky, léků, jako rozpouštědlo anebo v potravinářství. Lihové roztoky látek se nazývají **tinktura**. Velmi významná je například jodová tinktura (hod rozpuštěný v lihu), která se využívá pro dezinfekční účinky.



Ethan-1,2-diol $C_2H_4(OH)_2$ (**ethylenglykol**) je bezbarvá olejovitá kapalina sladké chuti. Patří mezi jedovaté látky, poškozují ledviny a játra. Využívá se při výrobě plastů, jako rozpouštědlo anebo součást nemrznoucích směsí do chladičů motorů. Průmyslově se ethylenglykol vyrábí částečnou oxidací ethylenu na ethylenoxid a jeho následnou hydratací.



Propan-1,2,3-triol $C_3H_5(OH)_3$ (**glycerol**) je bezbarvá olejovitá kapalina nasládlé chuti. Je součástí přírodních tuků a olejů, ze kterých se získává při jejich hydrolýze. Nachází uplatnění při výrobě kosmetiky, barviv, plastů a **glyceroltrinitrátu** (nitroglycerínu). Ten vzniká působením nitrační směsi (HNO_3 , H_2SO_4) na glycerol. Je to bezbarvá olejovitá kapalina. Tato sloučenina je známou výbušninou, kterou lze iniciovat zahřáním či nárazem. Za jeho stabilizaci se zasloužil švédský chemik Alfred Nobel, který tak získal finanční prostředky na založení fondu, z něhož jsou každoročně udělovány ceny za přínos světové vědě, míru či literatuře. Nitroglycerin se využívá také v lékařství pro zvýšení prokrvování srdce.



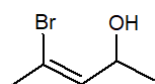
Fenol C_6H_5OH je bezbarvá hydroskopická krystalická látka. Působením vzduchu se zbarvuje červenohnědě a má charakteristický zápach, leptavé a antiseptické účinky. Vyrábí se z černouhelného dehtu či oxidací kumenu. S formaldehydem vytváří polymerní látky, **fenolformaldehydové pryskyřice** (též fenoplasty či bakelity), které jsou nejstaršími uměle připravenými makromolekulárními látkami. Fenol se využívá při dezinfekci předmětů, výrobě cyklohexanolu, barviv, léčiv a plastických hmot.

Podle vzájemné polohy dvou hydroxylových skupin na benzenovém jádře se rozlišují 3 benzendioly - pyrokatechol, resorcinol a hydrochinon. **Pyrokatechol** se dříve využíval jako součást fotografických vývojek. Jedná se o karcinogenní látku. **Resorcinol** má antiseptické účinky, a tak se využívá v kožním lékařství. Je důležitou surovinou pro výrobu mnoha barviv (např. fluoresceinu) či syntetických makromolekulárních látek. **Hydrochinon** se snadno oxiduje za vzniku benzo-1,4-chinon, a tak má dobré redukční vlastnosti. Dříve se společně s pyrokatecholem využíval při výrobě fotografických vývojek.

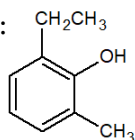
OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující sloučeniny:

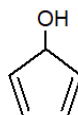
a)



b)



c)



2. Porovnejte kyselost methanolu, benzylalkoholu a fenolu.

3. Co je produktem reakce propanolu se sodíkem, kyselinou chlorovodíkovou?



Nemrznoucí směs **Fridex** obsahující ethylenglykol.



Alfrd Bernhard Filip Nobel (1833—1896), švédský chemik



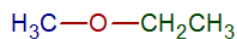
Řeka Chicago River obarvená **fluoresceinem** v Den svatého Patrika.

3.3.2 Ethers

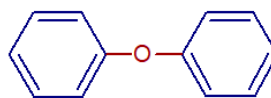
Etherická skupina -O- je tvořena atomem kyslíku O, ke kterému jsou navázány 2 uhlovodíkové zbytky. Atom kyslíku etherické skupiny obsahuje 2 volné elektronové páry. Vazba mezi atomem uhlíku C ($X = 2,50$) uhlovodíkového zbytku a atomem kyslíku O ($X = 3,50$) etherické skupiny je **polární** ($\Delta X = 3,5 - 2,5 = 1,0$).

NÁZVOSLOVÍ A KLASIFIKACE ETHERŮ

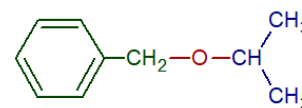
Názvy etherů se vytváří spojením názvů navázaných uhlovodíkových zbytků v abecedním pořadí s koncovkou **-ether**. Jsou-li oba navázané uhlovodíkové zbytky stejné, postačuje ho zapsat pouze jednou s uvedením násobící číslovkové předpony di-.



ethyl(methyl)ether



difenylether



benzyl(isopropyl)ether

Příkladem jednoduchého etheru je **difenylether**. **Ethyl(methyl)ether** a **benzyl(isopropyl)ether** jsou **smíšenými** ethery.

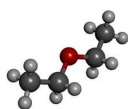
Ethers se rozdělují na **jednoduché** (obsahují navázané 2 stejné uhlovodíkové zbytky) a **smíšené** (navázané uhlovodíkové zbytky jsou různé).

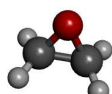
FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI ETHERŮ

Jelikož se mezi molekulami etherů nemohou vytvářet vodíkové můstky, jsou jejich teploty tání a varu nižší než u jim počtem atomů uhlíku odpovídajících alkoholů. V důsledku neexistence vodíkových vazeb jsou ethery **nerozpustné ve vodě**. Samy se však používají jako rozpouštědla. Obvykle se jedná o **hořlavé** sloučeniny, které se vzduchem tvoří **výbušnou směs**.

Reakcí etherů se silnými anorganickými kyselinami vznikají **oxoniové soli**, jako tomu je v případě alkoholů. Ethers jsou slabšími bázemi, než alkoholy.

ZÁSTUPCI ETHERŮ

 **Diethylether** $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ je těkavá kapalina, která vře při teplotě $34,6^\circ\text{C}$ a se vzduchem vytváří výbušnou směs. Má narkotické účinky. V lékařství se dříve využíval jako anestetikum. Vyrábí se dehydratací ethanolu kyselinou sírovou při teplotě nižší než 140°C . Využívá se jako rozpouštědlo.

 **Ethylenoxid** $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (**oxiran**) je velmi reaktivní plyn využívající se při výrobě ethylenglykolu či polyamidů, významných plastů.

OTÁZKY A ÚLOHY

1. Vyhledejte a porovnejte teploty tání a varu ethanu, ethanolu a dimethyletheru.



První použití diethyletheru jako **anestetika** americkým zubním lékařem **Williamem Mortonem**.