



© Thomas Seilnacht

<https://haliccevre.com/>

Alkoholy a Fenoly



Toprecepty.cz



<https://www.ecuavisa.com/>

Obecný vzorec alkoholů a fenolů R-OH, Ar-OH



voda



alkohol



fenol



thiol

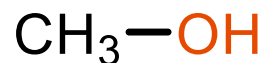


thiofenol

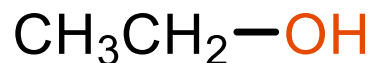
Názvosloví

Běžná jména alkoholů se odvozují od alifatického zbytku připojeného k hydroxylové skupině, ke kterému se přidá slovo alkohol.

Podle systematického názvosloví se však přidává ke jménu mateřského uhlovodíku přípona – **ol**.



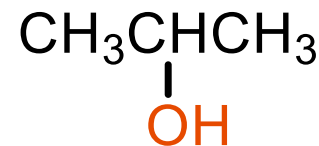
methanol
(methylalkohol)



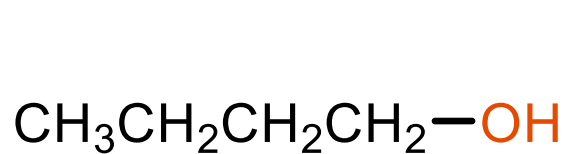
ethanol
(ethylalkohol)



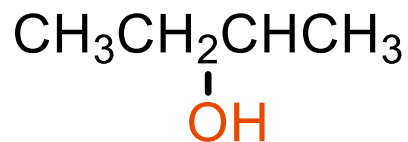
propan-1-ol
(propylalkohol)



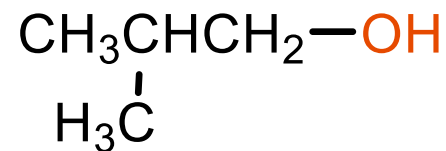
propan-2-ol
(isopropylalkohol)



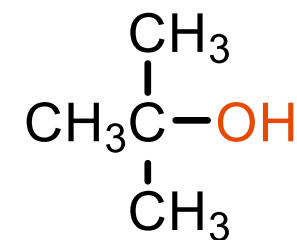
butanol
(butylalkohol)



butan-2-ol
(sek-butylalkohol)

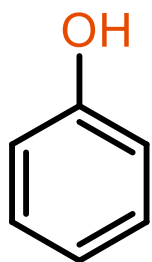


2-methylpropan-1-ol
(isobutylalkohol)

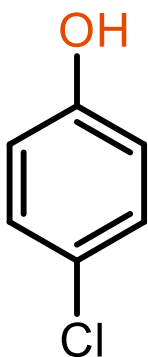


2-methylpropan-2-ol
(terc-butylalkohol)

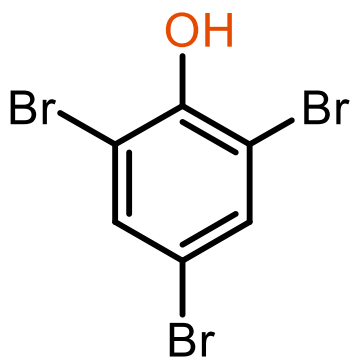
Názvy substituovaných fenolů se pak běžně odvozují od názvu mateřské sloučeniny.



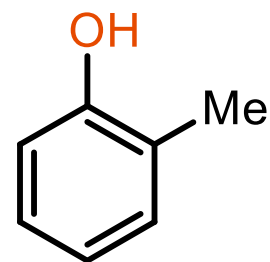
fenol



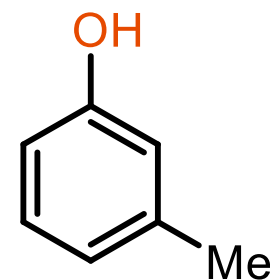
4-chlorfenol



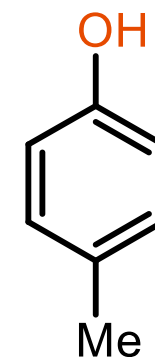
2,4,6-tribromfenol



o-kresol

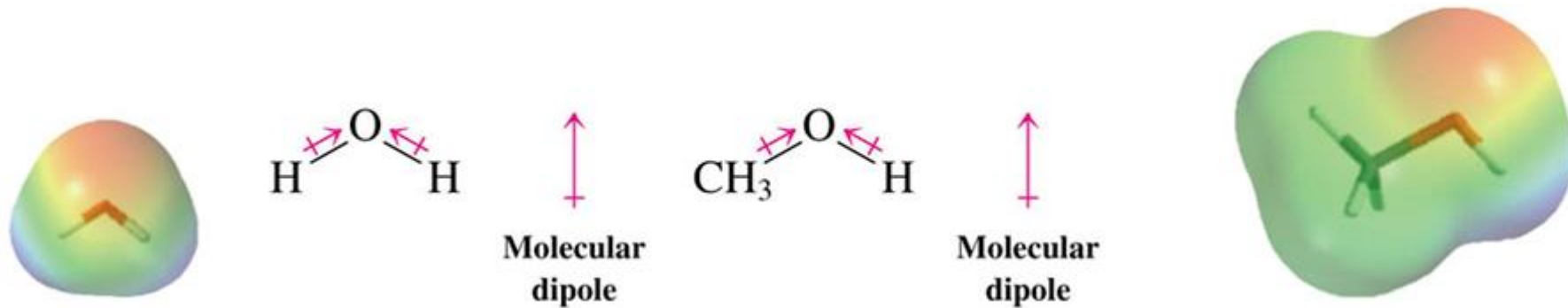
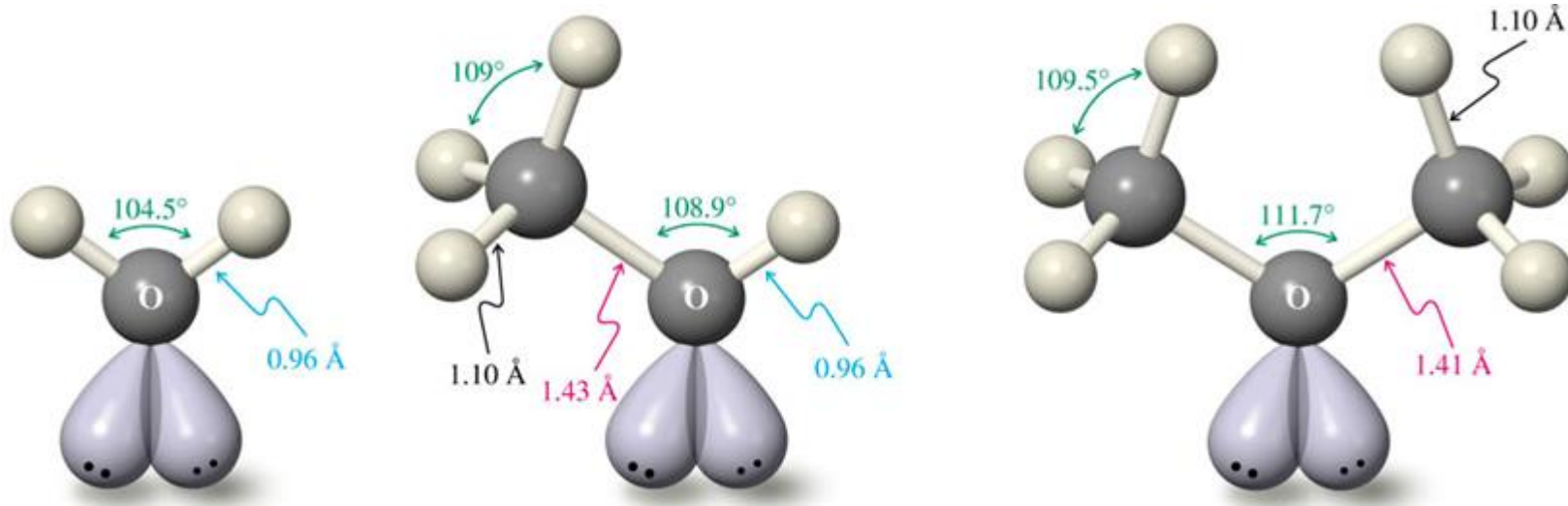


m-kresol

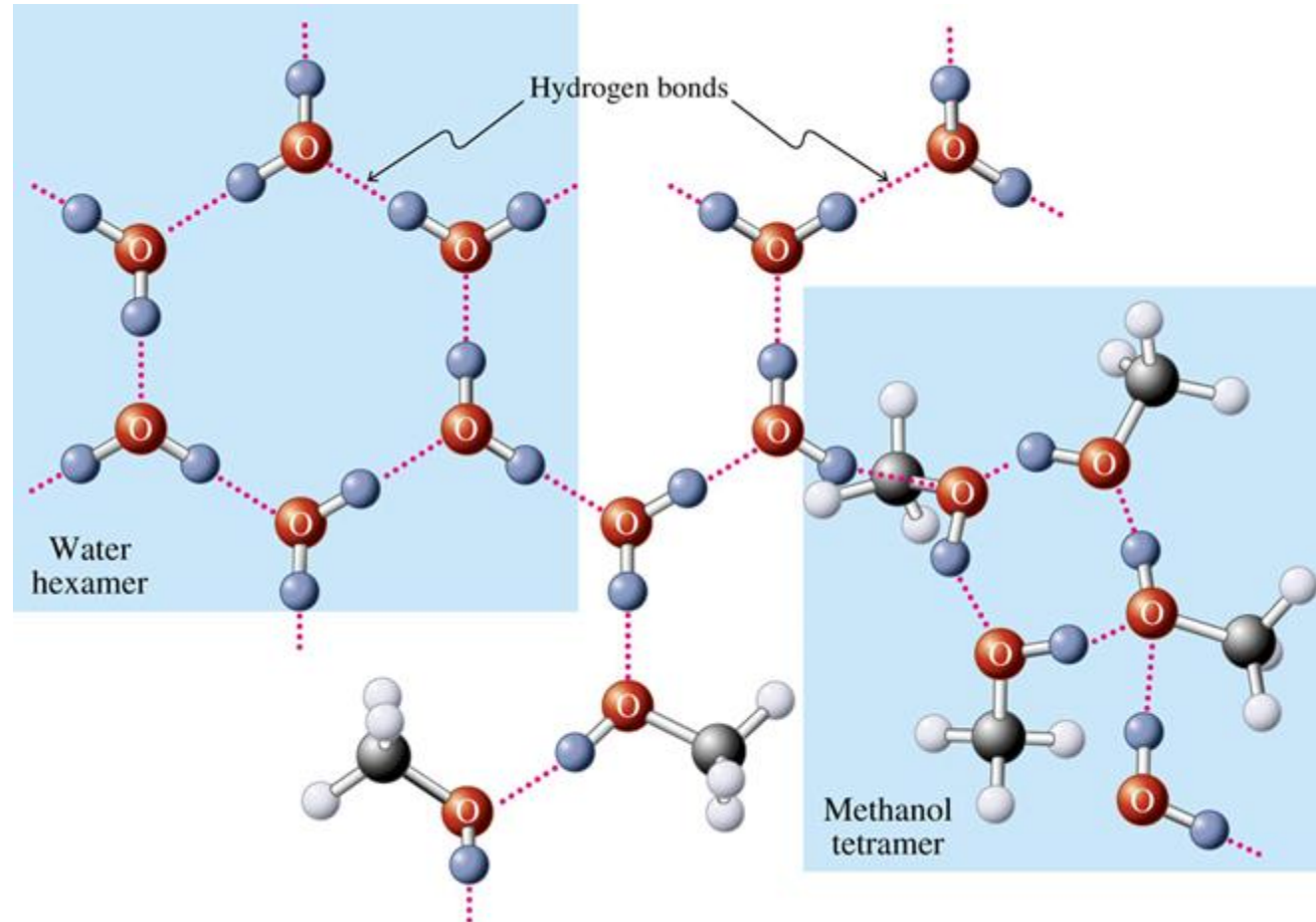


p-kresol

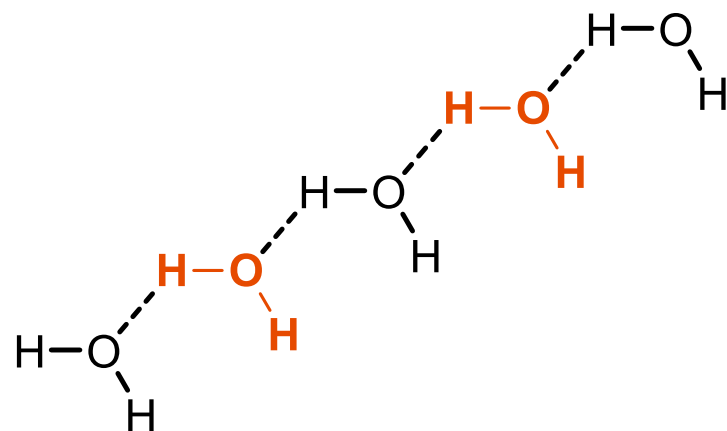
Struktura, elektronová hustota a polarita vazeb v alkoholech



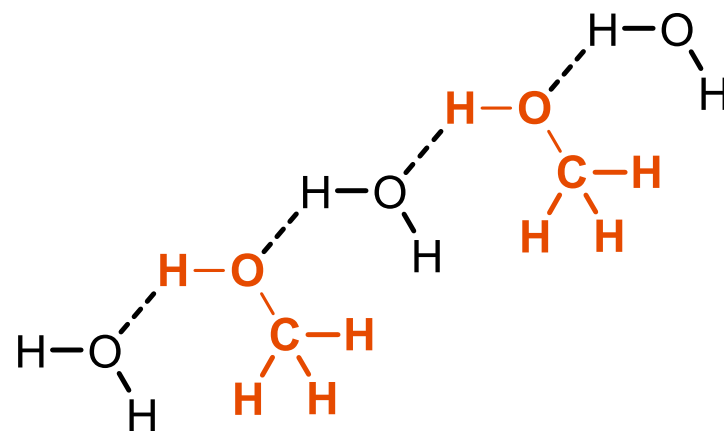
Tvorba vodíkových vazeb vody a methanolu



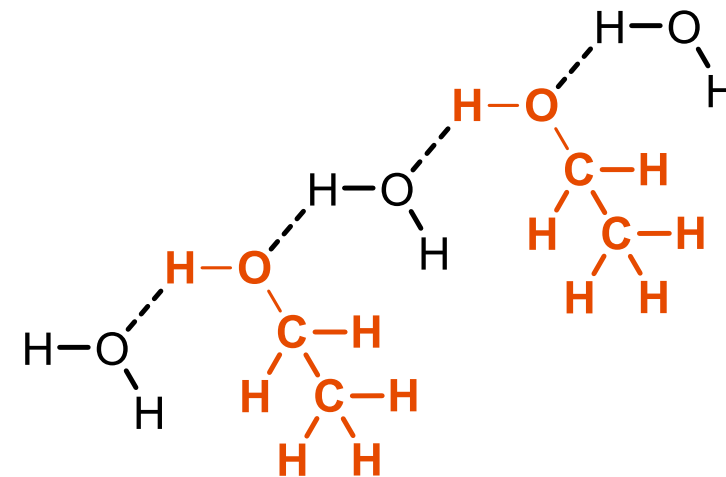
H₂O



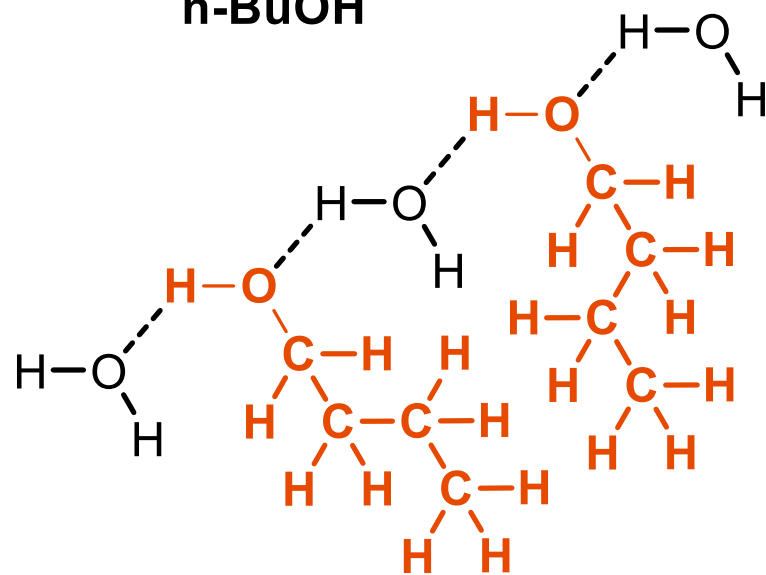
MeOH



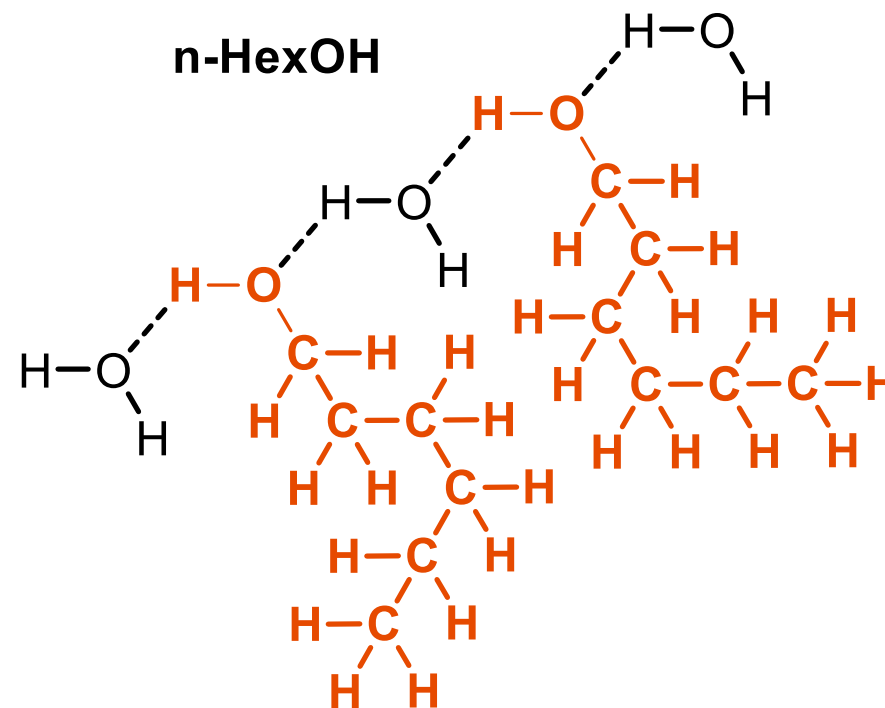
EtOH



n-BuOH



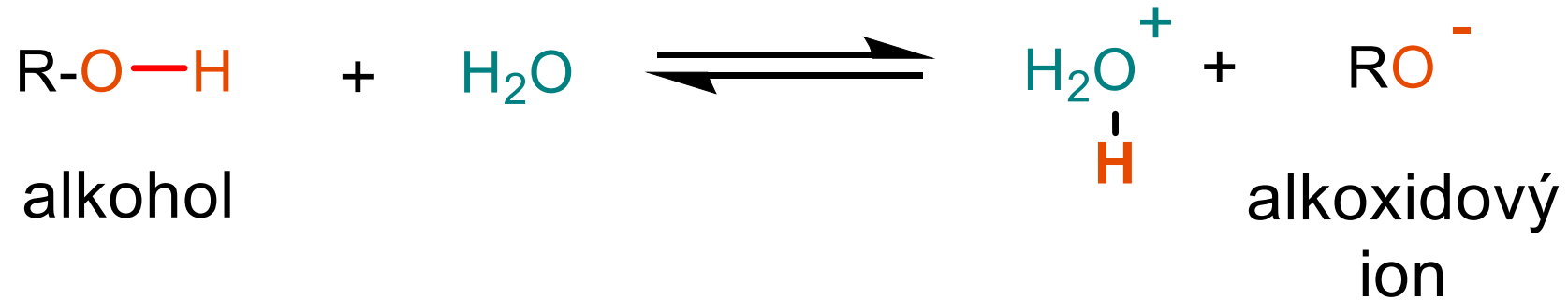
n-HexOH



Fyzikální vlastnosti alkoholů v porovnání s uhlovodíky a halogenalkany

Compound	IUPAC name	Common name	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Solubility in H ₂ O at 23°C
CH ₃ OH	Methanol	Methyl alcohol	−97.8	65.0	Infinite
CH ₃ Cl	Chloromethane	Methyl chloride	−97.7	−24.2	0.74 g/100 mL
CH ₄	Methane		−182.5	−161.7	3.5 mL (gas)/100 mL
CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol	Ethyl alcohol	−114.7	78.5	Infinite
CH ₃ CH ₂ Cl	Chloroethane	Ethyl chloride	−136.4	12.3	0.447 g/100 mL
CH ₃ CH ₃	Ethane		−183.3	−88.6	4.7 mL (gas)/100 mL
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-Propanol	Propyl alcohol	−126.5	97.4	Infinite
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propane		−187.7	−42.1	6.5 mL (gas)/100 mL
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-Butanol	Butyl alcohol	−89.5	117.3	8.0 g/100 mL
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	1-Pentanol	Pentyl alcohol	−79	138	2.2 g/100 mL

Acidita alkoholů a fenolů

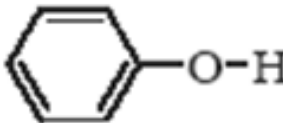
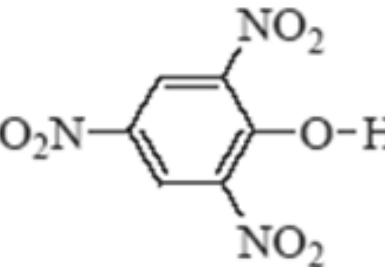


$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RO}^-]}{[\text{ROH}]} \text{ mol/l} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

TABLE 8-2

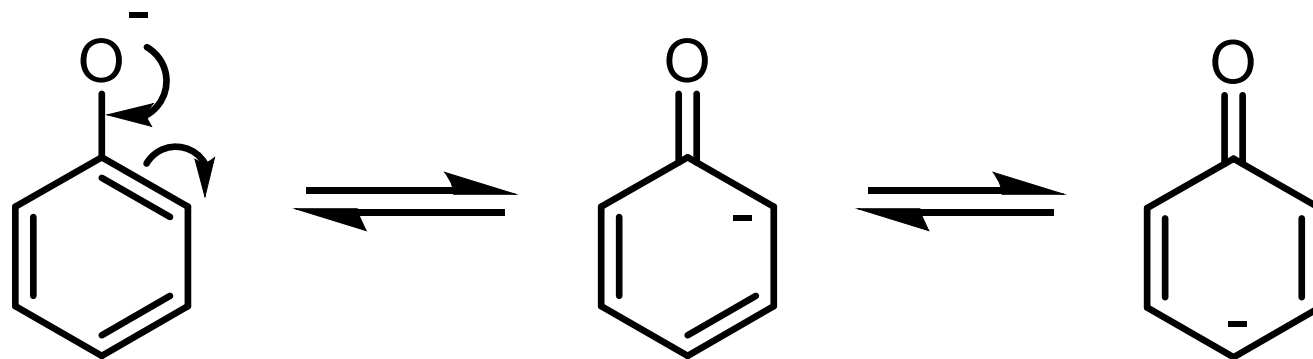
pK_a Values of Alcohols and Related Compounds in Water

Compound	<i>pK_a</i>	Compound	<i>pK_a</i>
H ₂ O	15.7	ClCH ₂ CH ₂ OH	14.3
CH ₃ OH	15.5	CF ₃ CH ₂ OH	12.4
CH ₃ CH ₂ OH	15.9	CF ₃ CH ₂ CH ₂ OH	14.6
(CH ₃) ₂ CHOH	17.1	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	15.4
(CH ₃) ₃ COH	18		

Název	Vzorec	pK_a
voda	$\text{HO}-\text{H}$	15.7
methanol	$\text{CH}_3\text{O}-\text{H}$	15.5
ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	15.9
<i>terc</i> -butylalkohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	18
2,2,2-trifluorethanol	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	12.4
fenol		10.0
<i>p</i> -nitropfenol		7.2
2,4,6-trinitrofenol		0.25

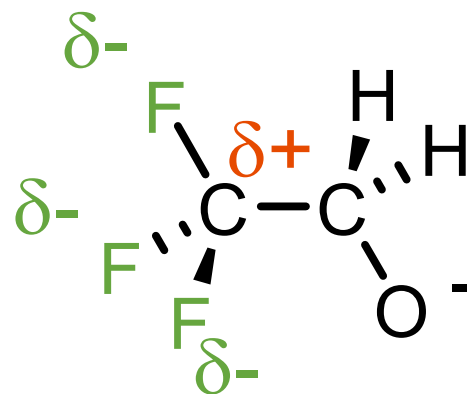
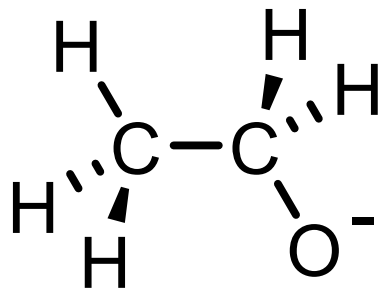
Hlavní důvod větší kyselosti fenolů oproti alkoholům je v tom, že **fenoxidový ion je stabilizován rezonancí**.

Negativní náboj v alkoxidovém iontu je koncentrován na atomu kyslíku, tak v případě fenoxidového iontu může být **delokalizován rezonancí v polohách *ortho* a *para*** benzenového kruhu → **fenoly jsou mnohem kyselejší než alkoholy**.



2,2,2-trifluorethanol je 3000krát kyslejší než ethanol. Fluor, silně polarizuje vazbu C-F a na atomu uhlíku $\rightarrow$ parciální kladný náboj.

Neutralizace (stabilizace) negativního náboje na sousedním atomu kyslíku. (rozprostření náboje na větší plochu)



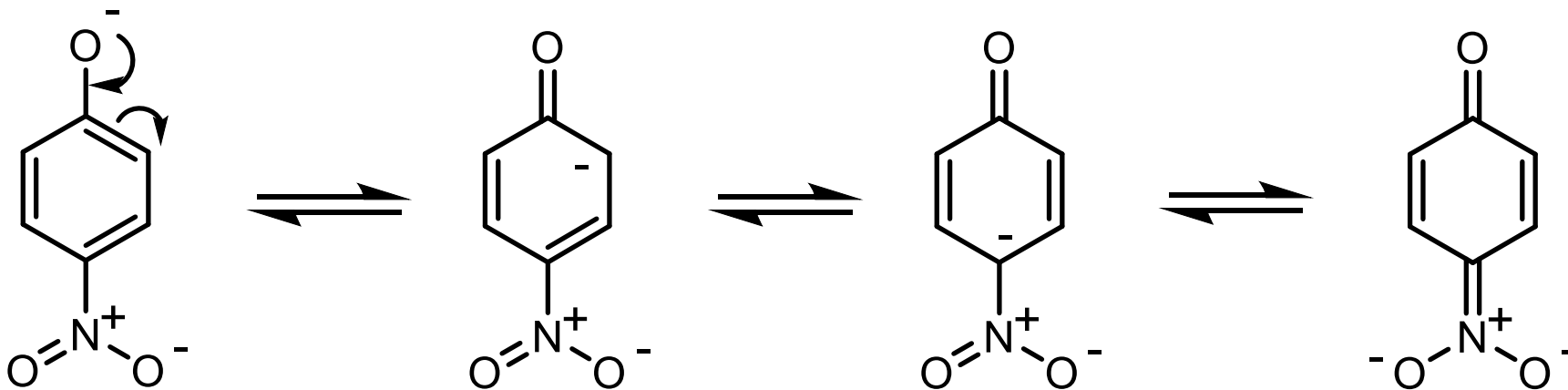
Tento obecný jev se vyskytuje všude, kde jsou spojeny atomy z různou elektronegativitou a nazývá **induktivní efekt**.

Skupiny přitahující elektrony (**elektronakceptorové skupiny**) **stabilizují** podobným způsobem **konjugovanou bázi** a proto zvyšují kyselost mateřského alkoholu.

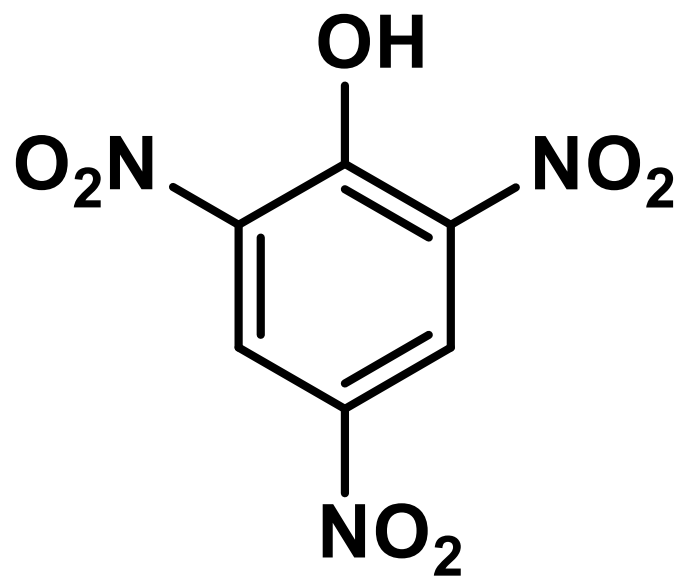
- *p*-nitrofenol je 1000krát kyselejší než fenol. V tomto případě nitro-skupina funguje dvěma způsoby.

1) Dusíkový atom nese parciální kladný náboj a proto je elektrony přitahující skupina. **Induktivní efekt** tak **zvyšuje kyselost *p*-nitrofenolu**.

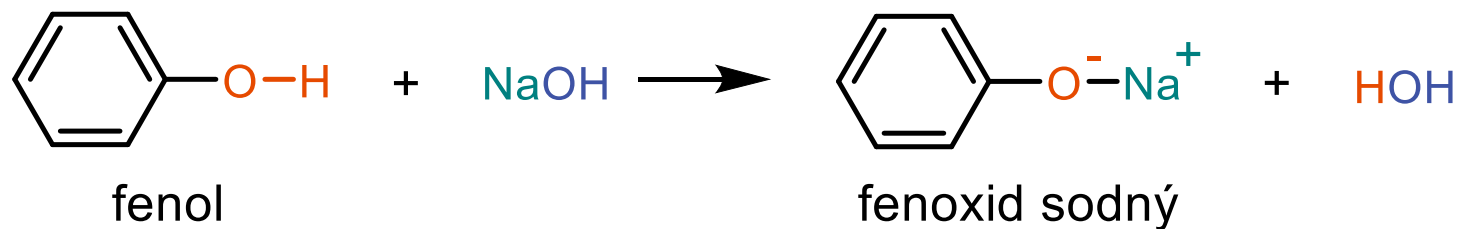
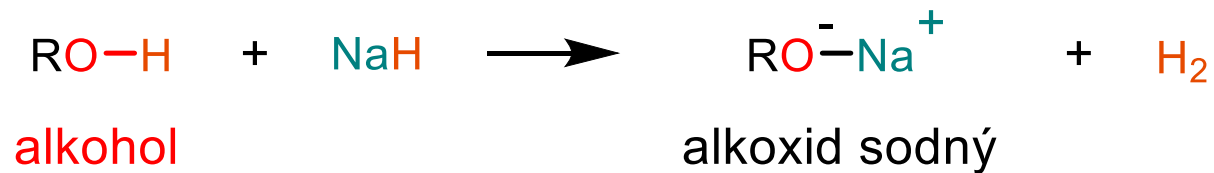
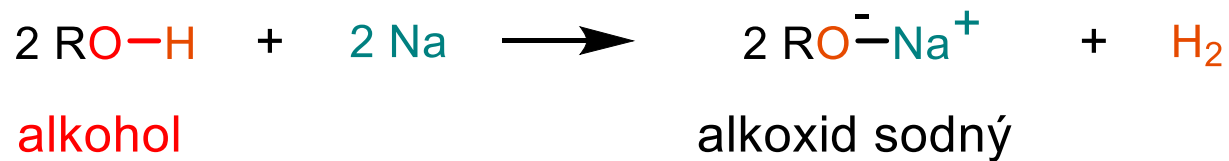
2) **Negativní náboj** na atomu kyslíku hydroxyskupiny může být **delokalizován rezonancí** nejenom v *ortho* a *para* polohách samotného fenoxidového iontu, ale také na kyslíkových atomech nitro-skupiny..



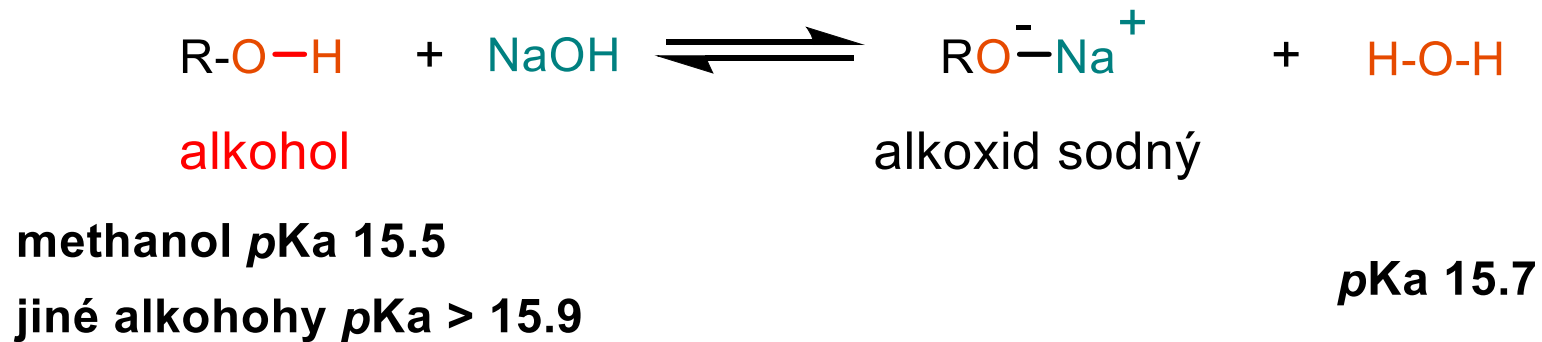
Zcela podle očekávání, zavedení dalších nitroskupin nadále zvyšuje kyselost. Například kyselina pikrová je 10 000 000 × kyselejší než fenol a vlastně chová se jako silná kyselina



Tvorba alkoxidů/alkoholátů



Pozor: hydroxidy
nestačí na
deprotonaci
většiny
alkoholů!!!!

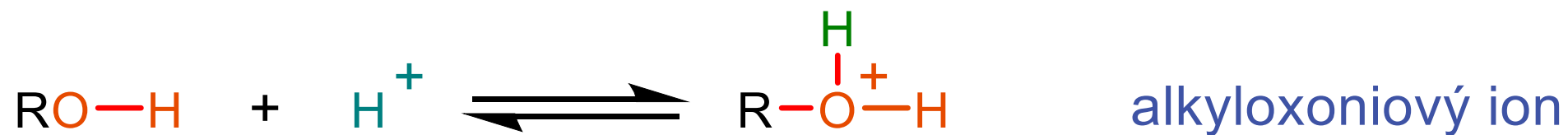


Kromě
MeOH,
**Voda je
silnější
Kyselina!**

Bazicita alkoholů a fenolů

Alkoholy a fenoly nepůsobí pouze jako kyseliny, ale také jako báze, protože mají nesdílený elektronový pár na atomu kyslíku.

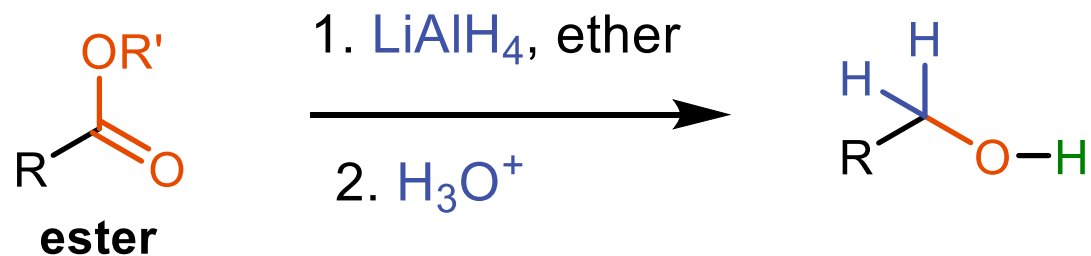
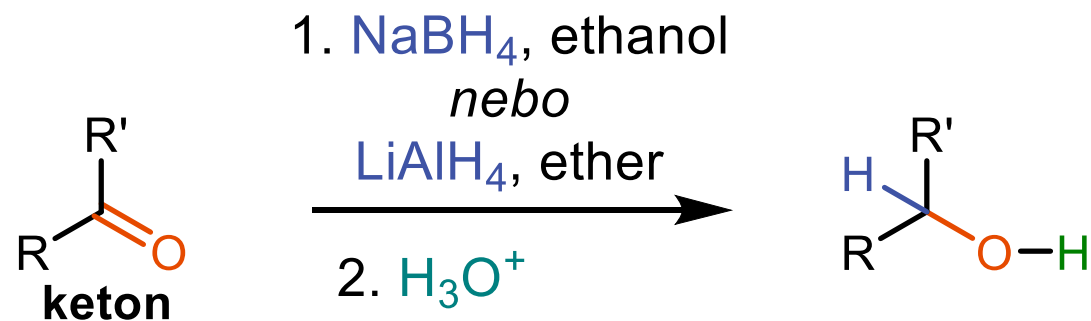
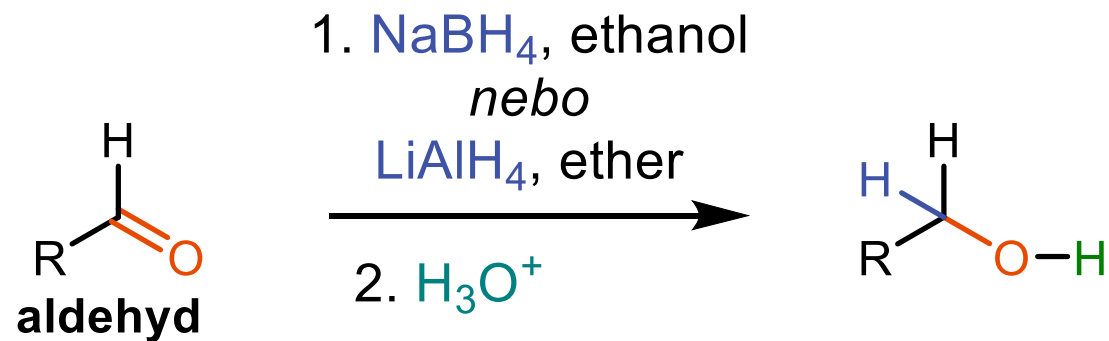
Chovají se proto jako **Lewisovy báze** a **mohou být protonovány silnými kyselinami** analogicky jako voda, za vzniku alkyloxoniového iontu.



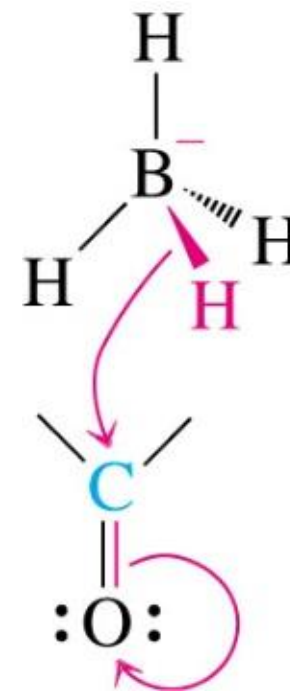
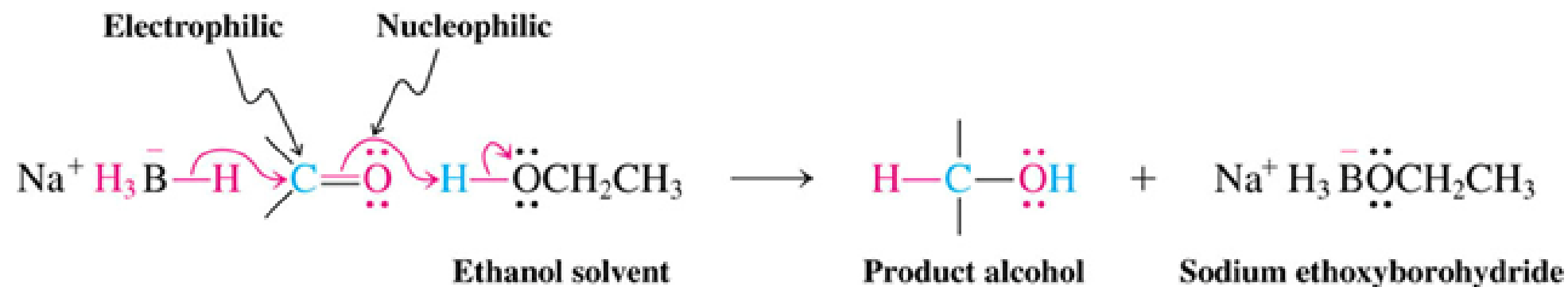
- Protonace je první krok dvou důležitých reakcí alkoholů: **dehydratace** a **přeměny na alkylhalogenidy**.

Příprava alkoholů – redukce karbonylových sloučenin

Redukce aldehydu, ketonu nebo esteru



Mechanism of NaBH₄ Reduction



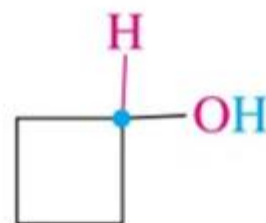
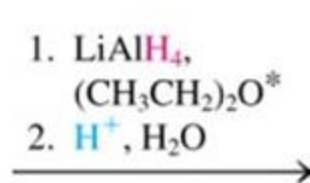
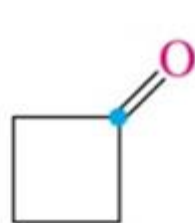
Examples of Hydride Reductions of Aldehydes and Ketones to Alcohols



85%

Pentanal

1-Pentanol

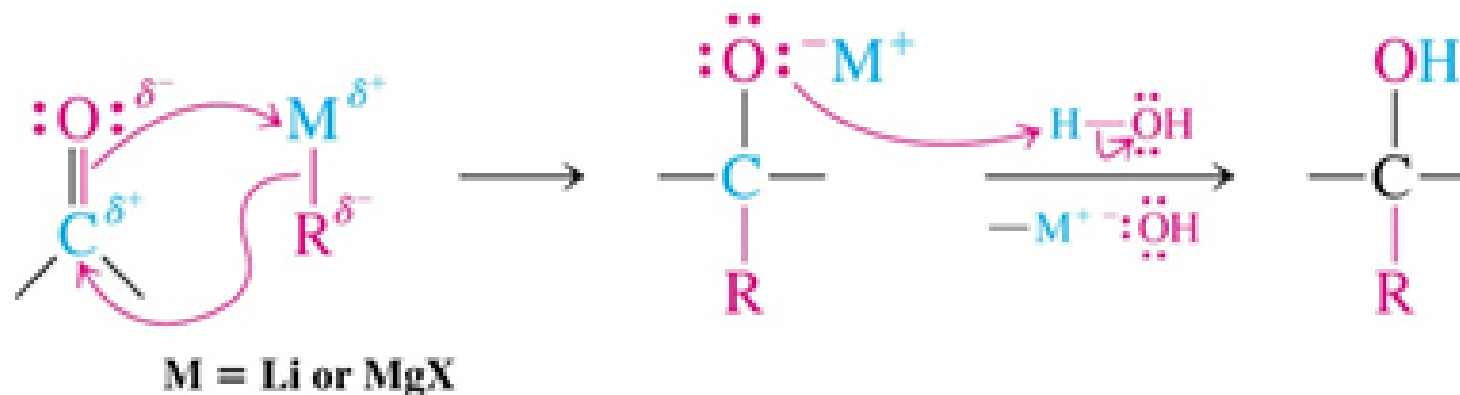
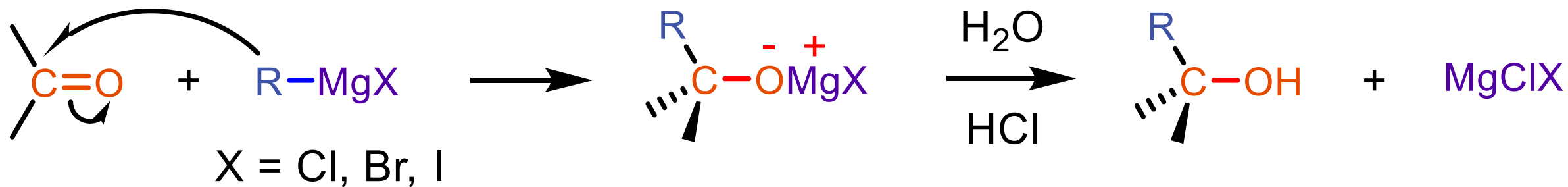


90%

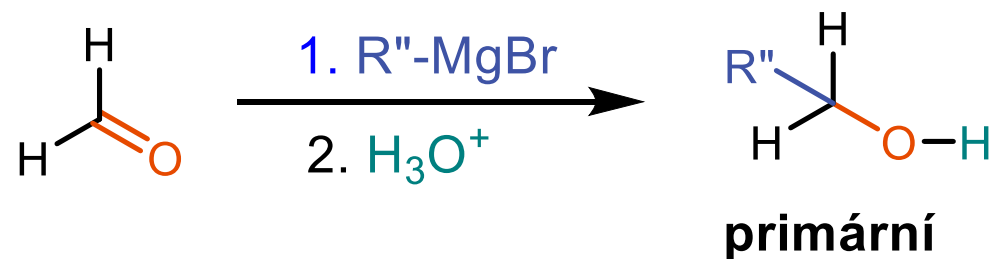
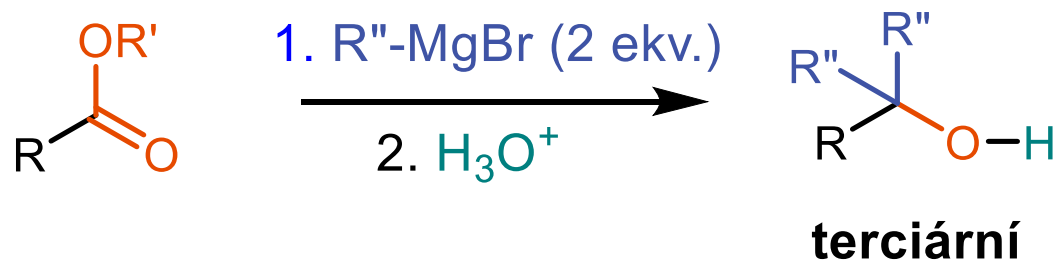
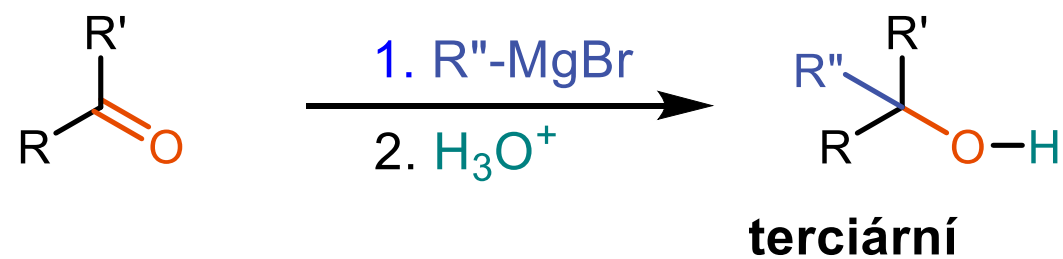
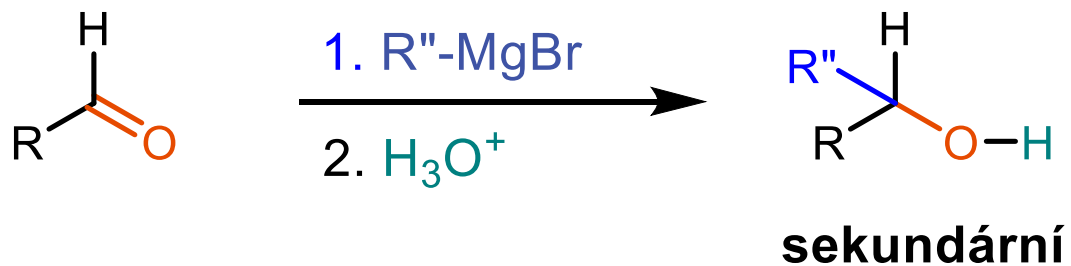
Cyclobutanone

Cyclobutanol

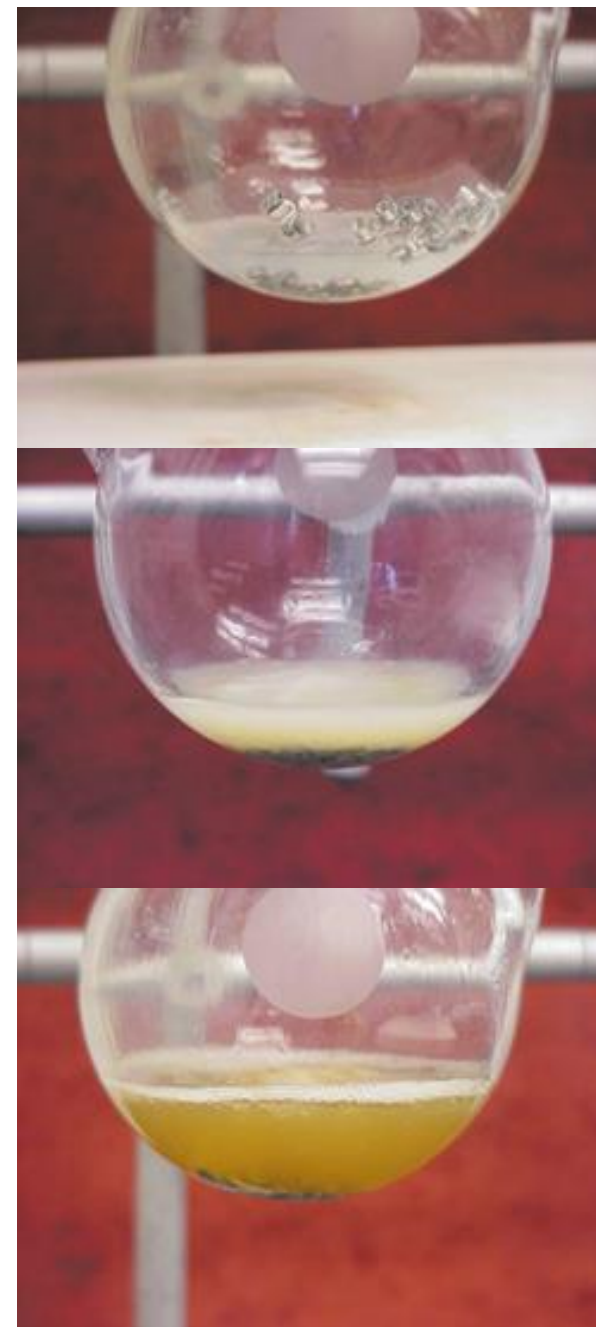
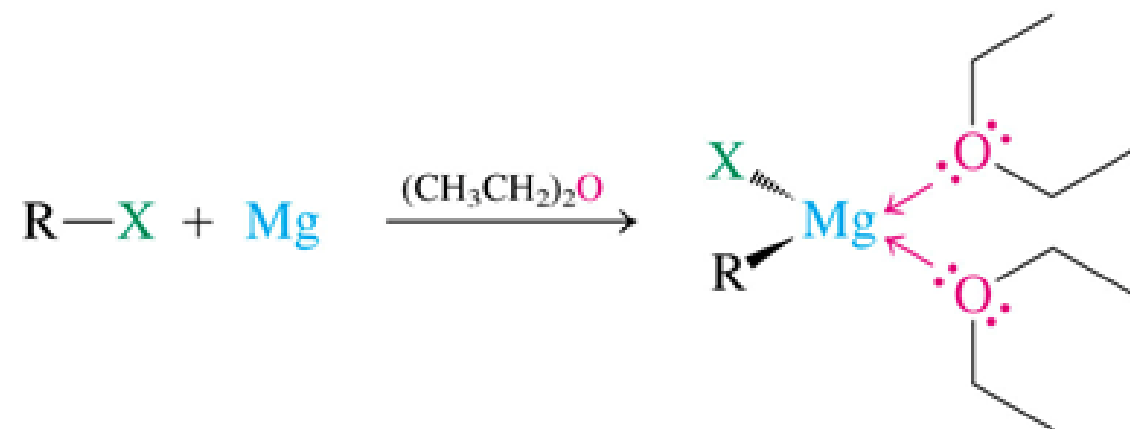
Příprava alkoholů – adice organokovů na karbonylové sloučeniny

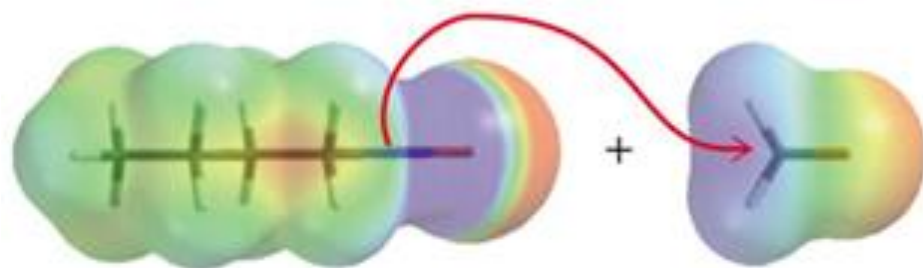
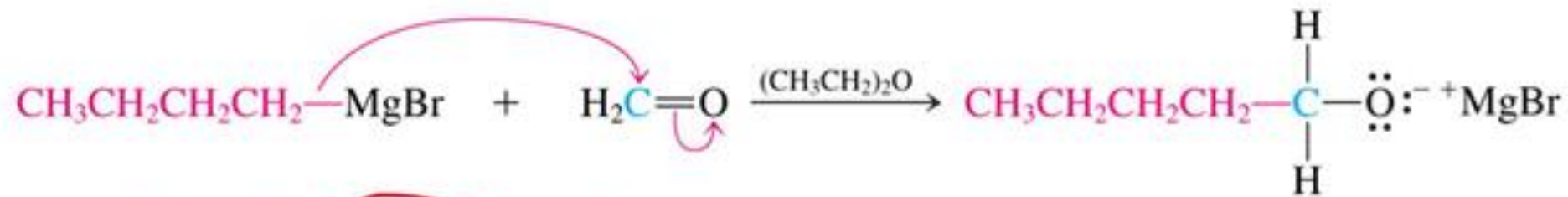


Adice Grignardova činidla na aldehyd, keton nebo ester



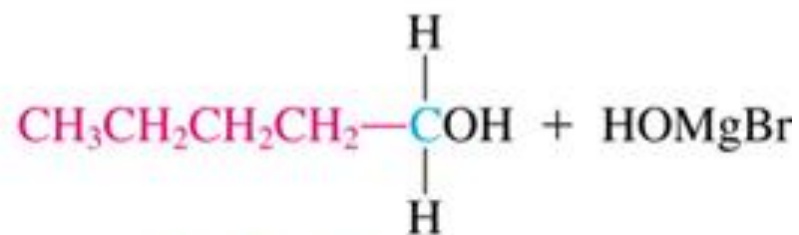
Příprava **alkoholů** — **adice organokovů** na **karbonylové sloučeniny**





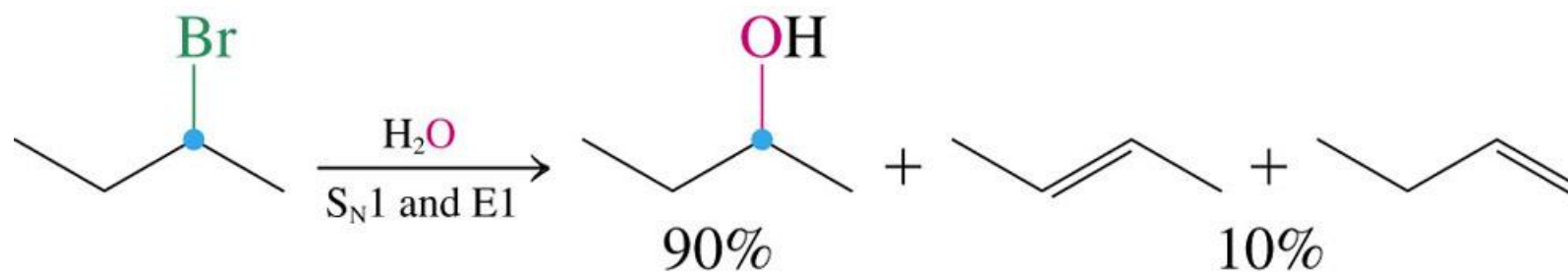
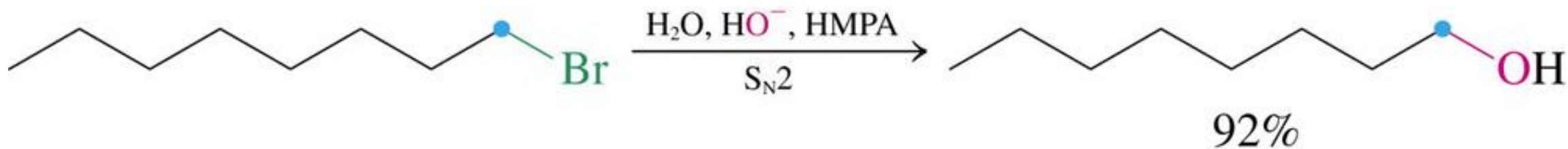
Butylmagnesium
bromide

Formaldehyde



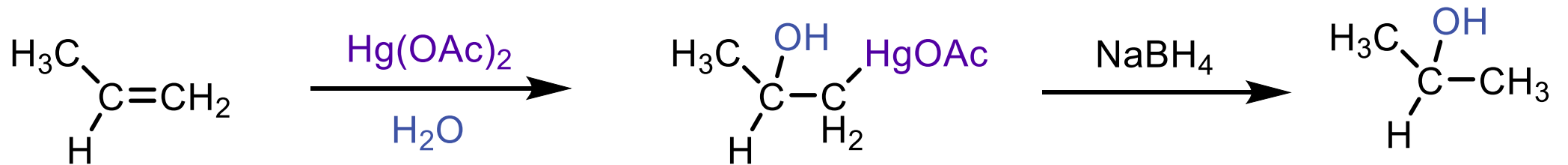
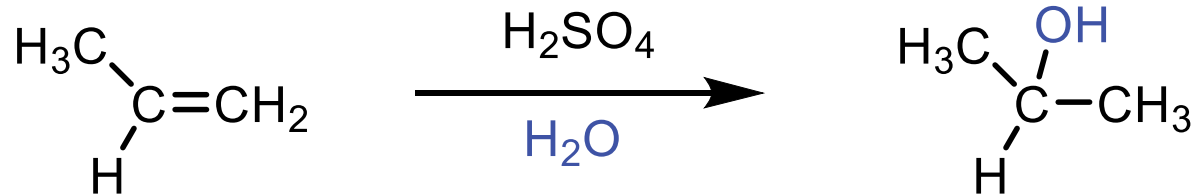
93%
1-Pentanol

Příprava alkoholů – nukleofilní substituce halogenalkanů

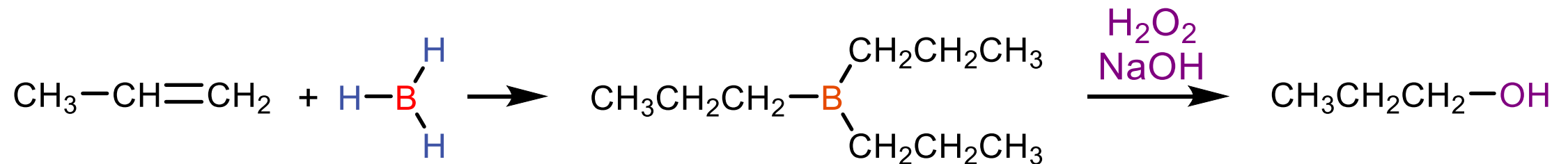


Příprava **alkoholů** – **adice na alkeny**

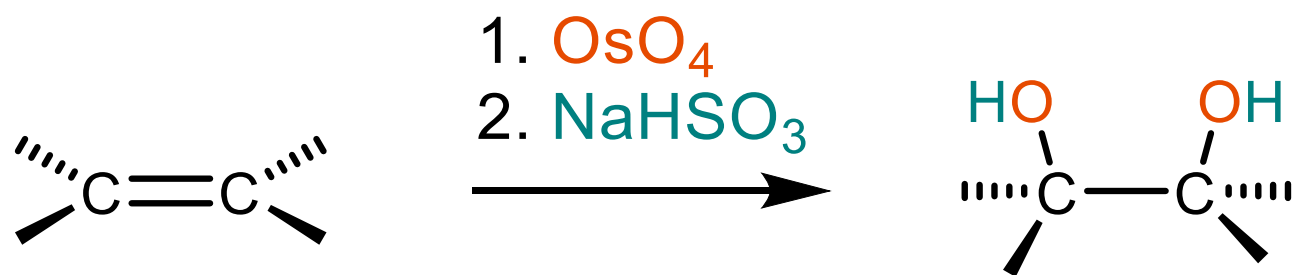
- **Adice vody**



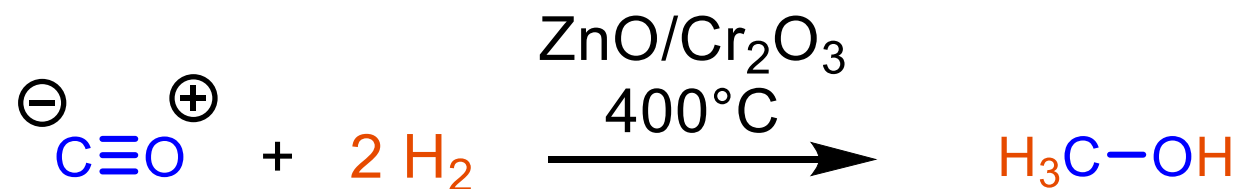
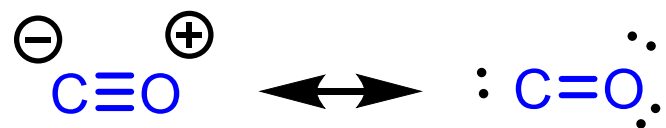
- **Hydroborace alkenů**



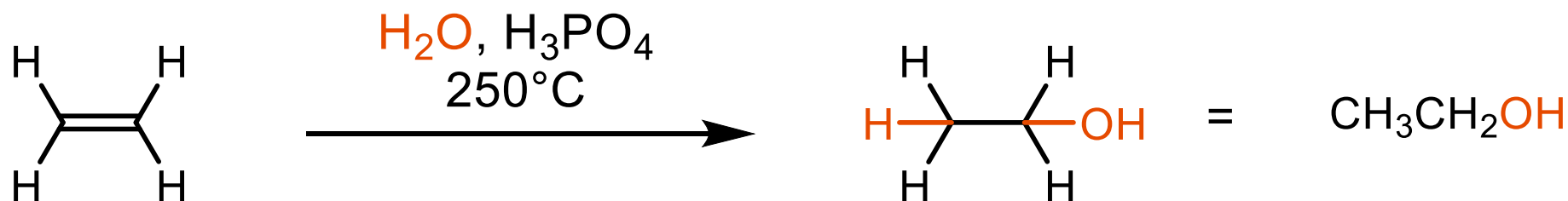
- Dihydroxylace alkenů



- **Methanol** – katalytická redukce CO



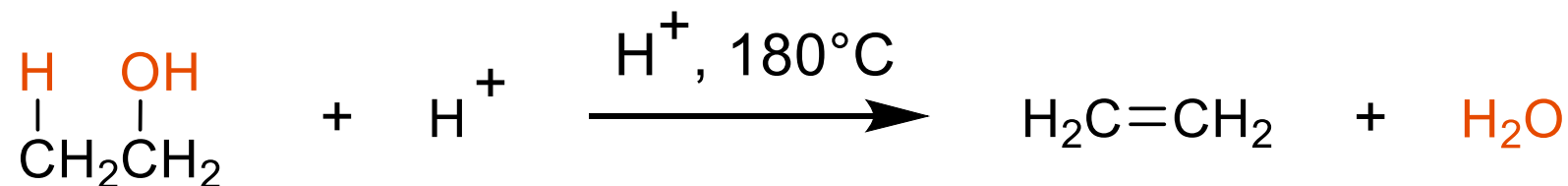
- **Ethanol** – kysele katalyzovaná adice vody na ethylen



- **Ethanol** – fermentace glukózy



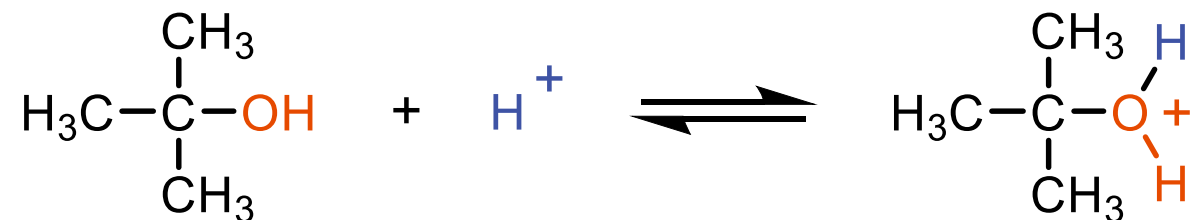
- Dehydratace alkoholů na alkeny



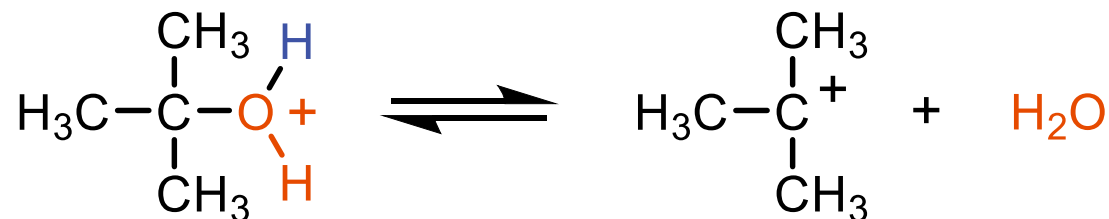
Alkoholy se působením silných kyselin dehydratují na alkeny.

*Terciární alkoholy
se dehydratují
E1 mechanismem.*

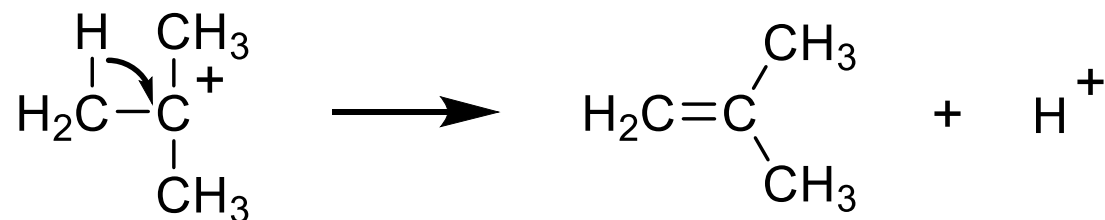
1 krok



2 krok



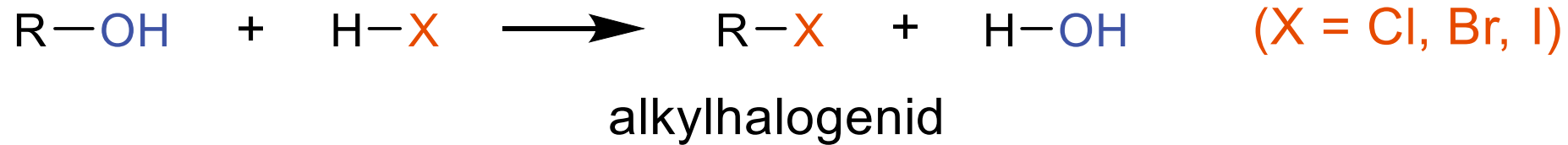
3 krok



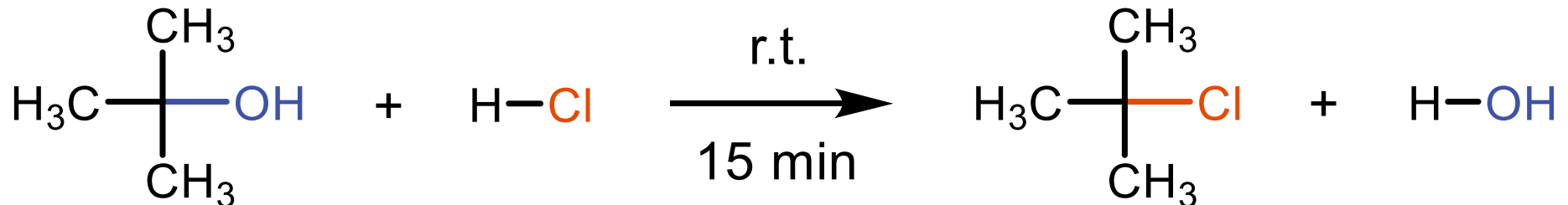
Reakce alkoholů

- Reakce **alkoholů** s **halogenovodíky**

Alkoholy reagují s **halogenovodíky** (HCl, HBr a HI) za vzniku **alkylhalogenidů**. (Reakční rychlost a mechanismus závisí na struktuře výchozího alkoholu a může probíhat buď S_N1 nebo S_N2 mechanismem)

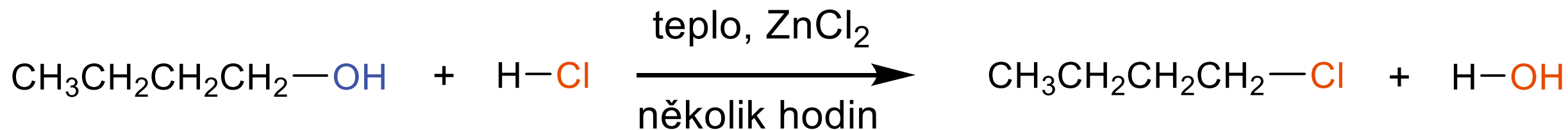


Terciární alkoholy reagují nejrychleji.

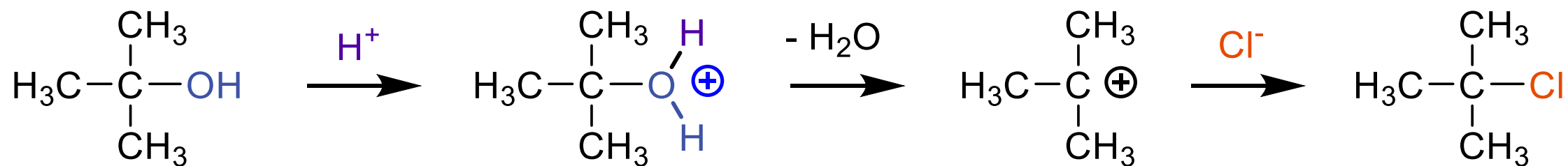


Primární alkoholy se musí zahřívat se směsí kyseliny chlorovodíkové a chloridu zinečnatého (Lewisovské kyseliny) po dobu několika hodin.

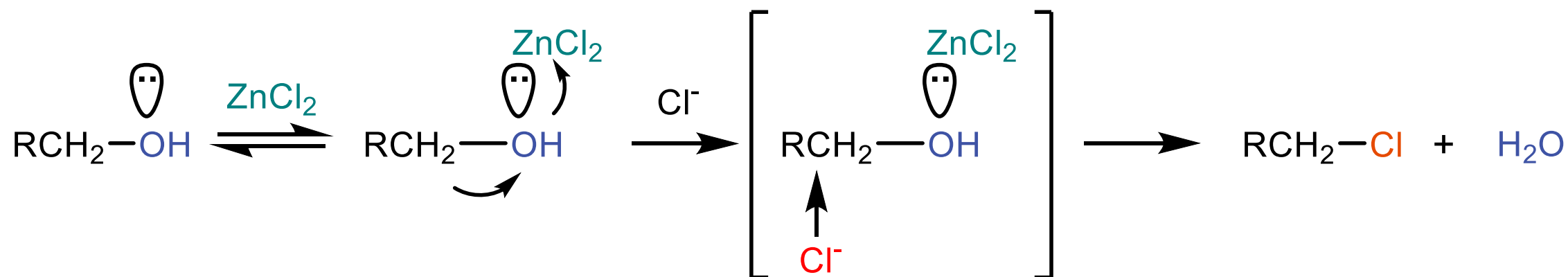
Reakce probíhá **S_N2 mechanismem**.



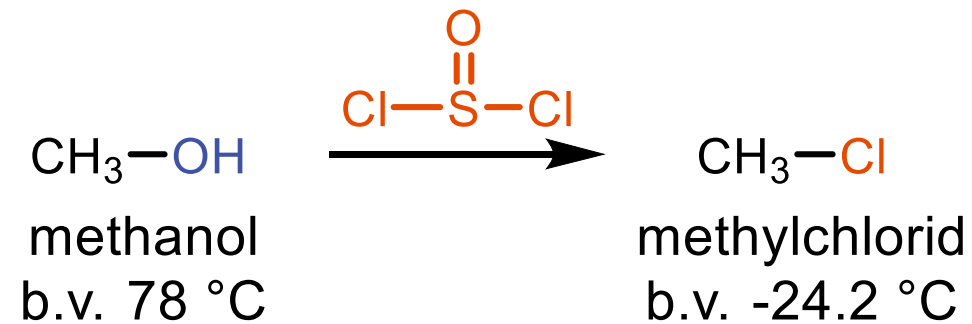
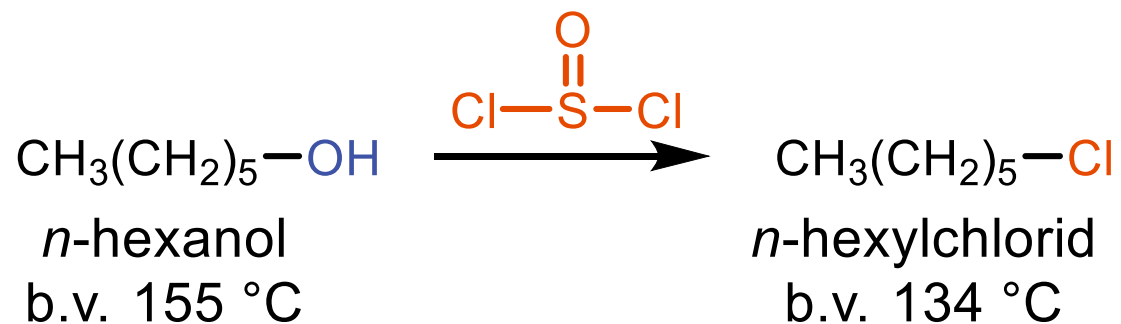
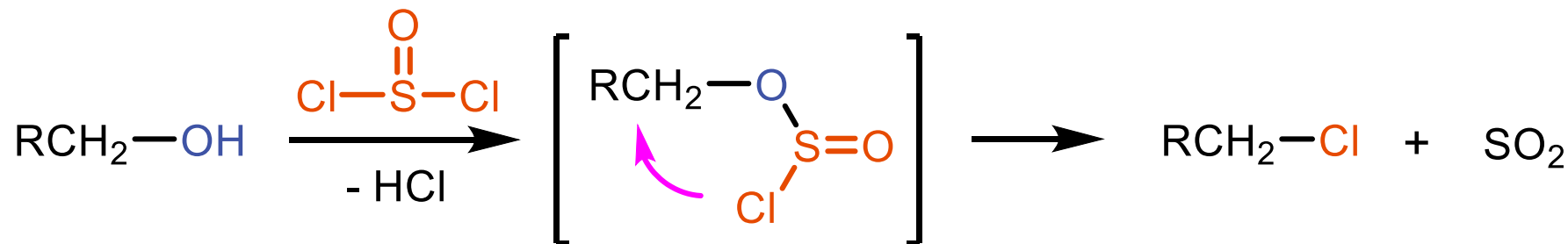
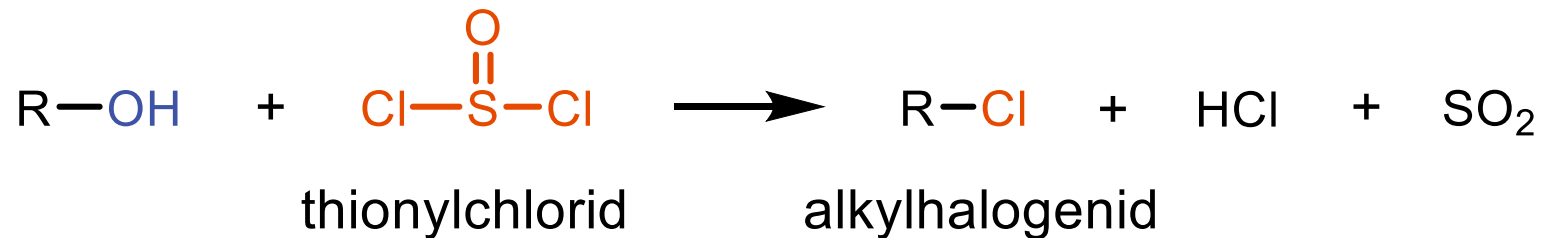
- S_N1 mechanismus



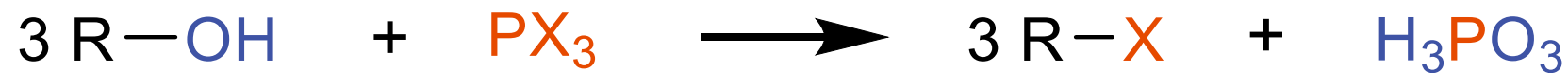
- S_N2 mechanismus



- Reakce alkoholů s thionylchloridem – **příprava chloralkanů**



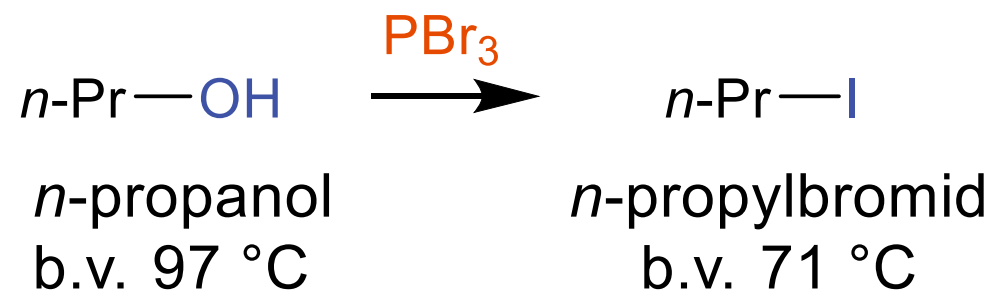
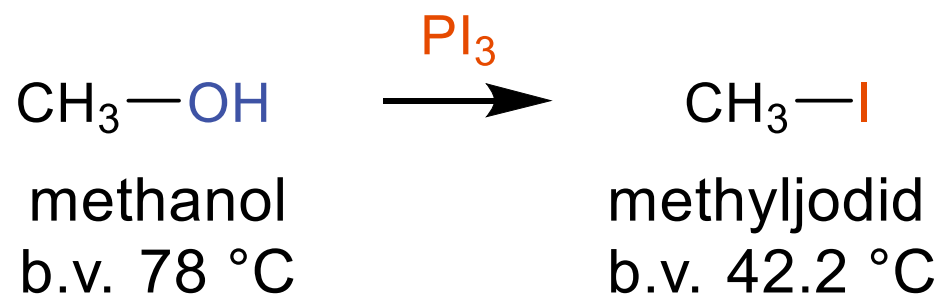
- Reakce **alkoholů** s **halogenidy fosforu**.



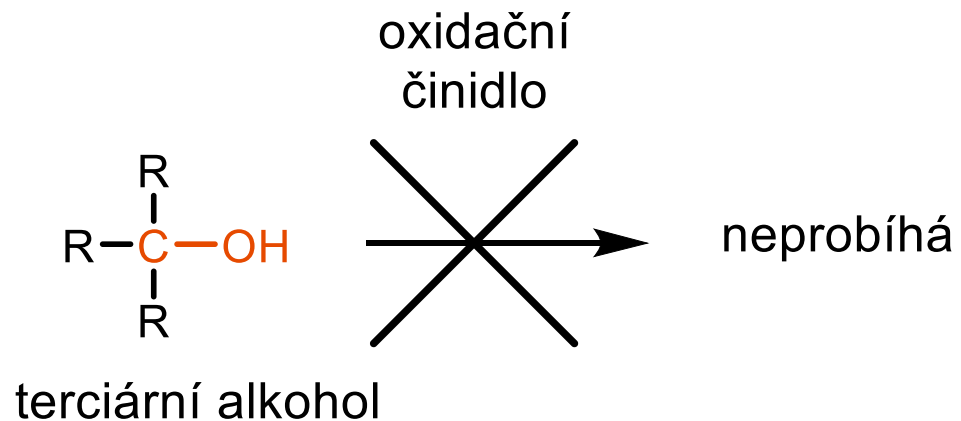
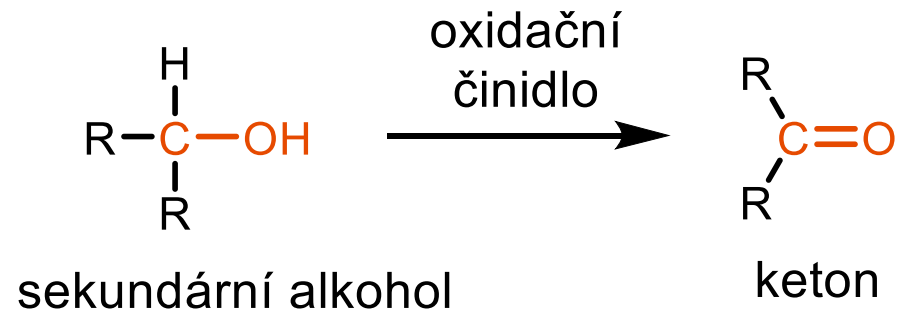
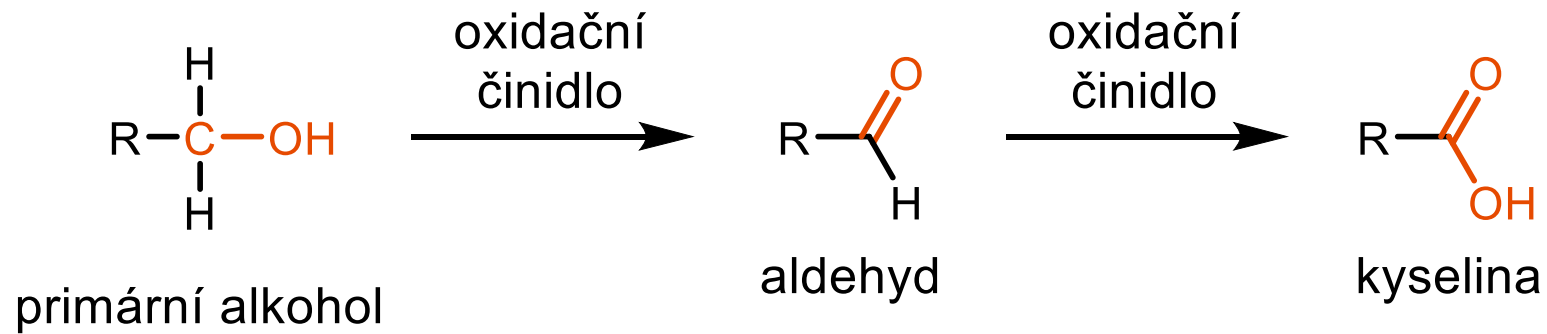
PCl_3 : t.v. 75.5 °C

PBr_3 : t.v. 172 °C

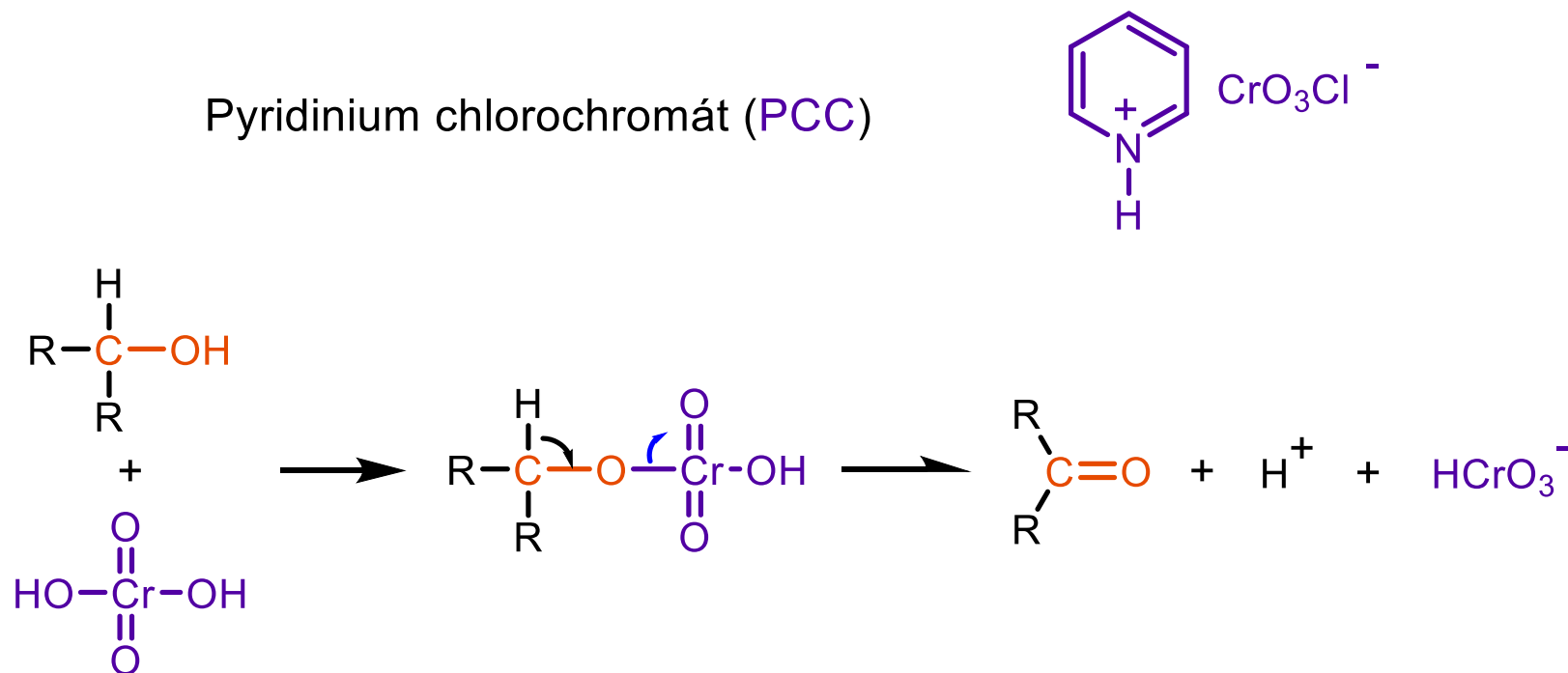
PI_3 : nestálý, připravuje se v reakční směsi z P a I_2



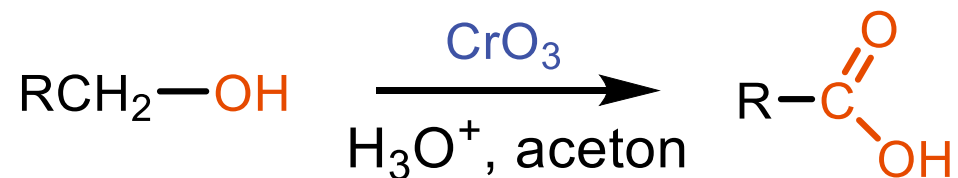
- Oxidace **alkoholů** na **aldehydy** a **ketony**



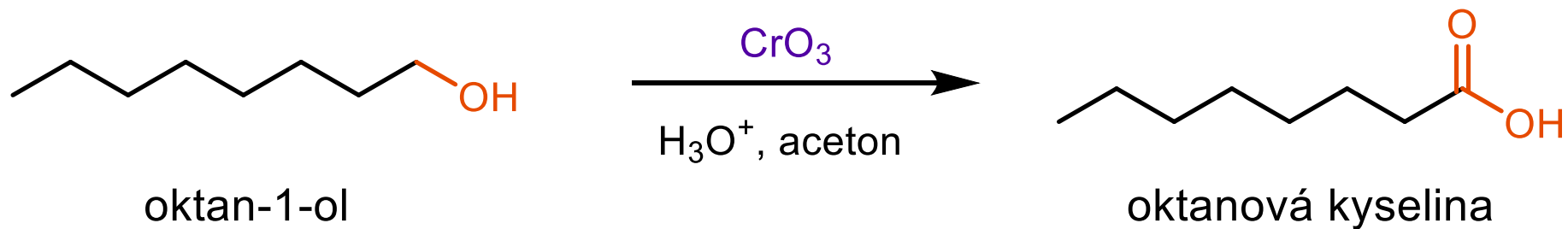
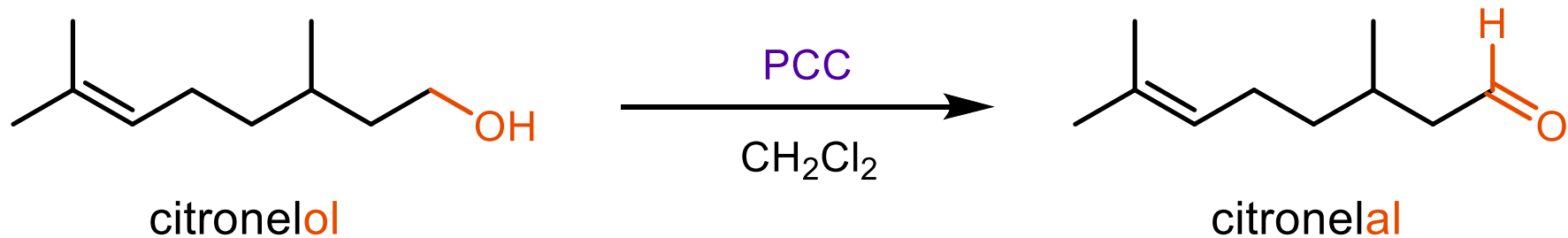
- Oxidace primárních a sekundárních **alkanolů** PCC – **aldehdy a ketony**



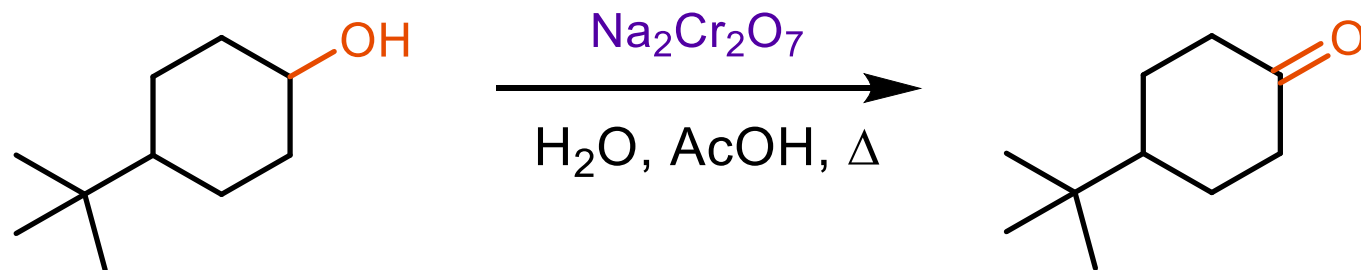
Oxidace primárních alkoholů oxidem chromovým v kyselém prostředí – karboxylové kyseliny



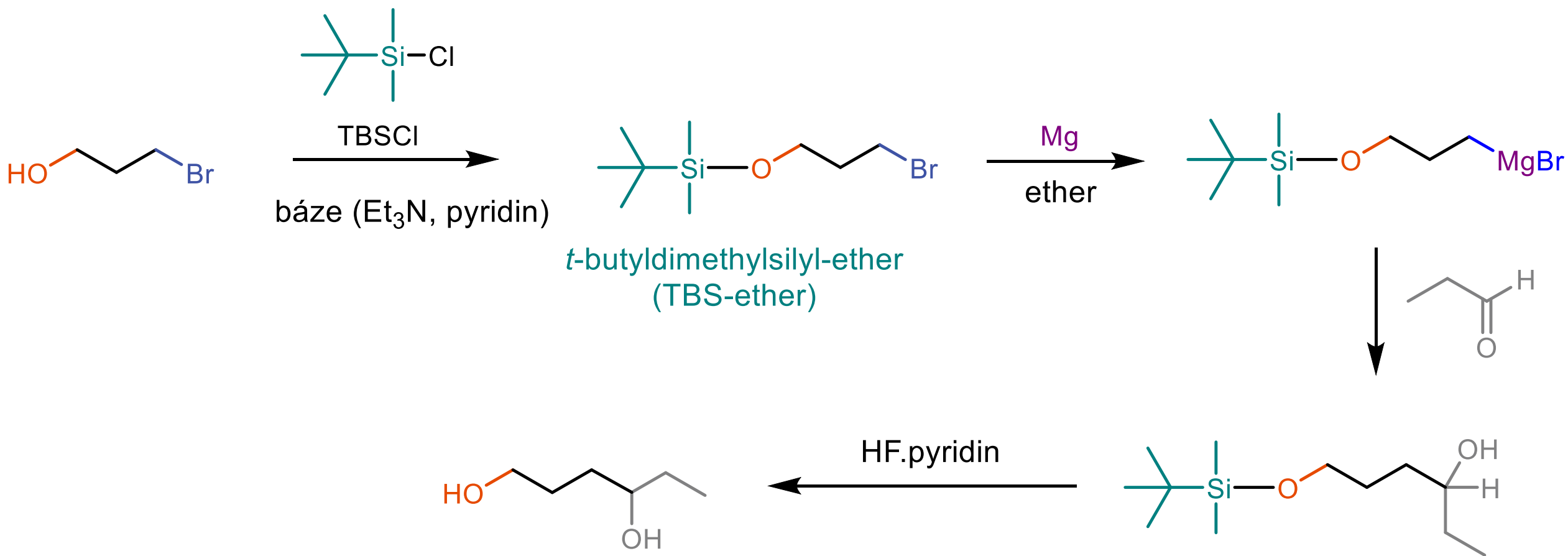
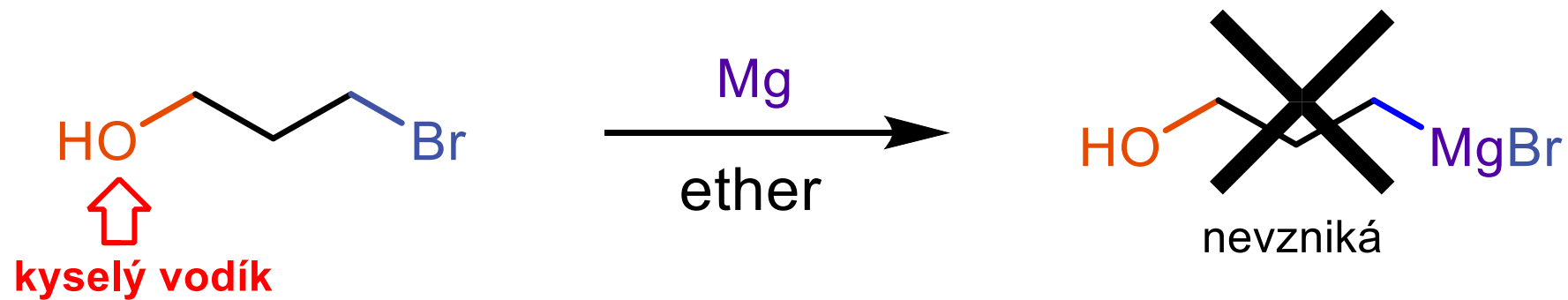
Oxidace primárních alkoholů



Oxidace sekundárních alkoholů

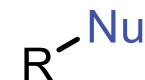
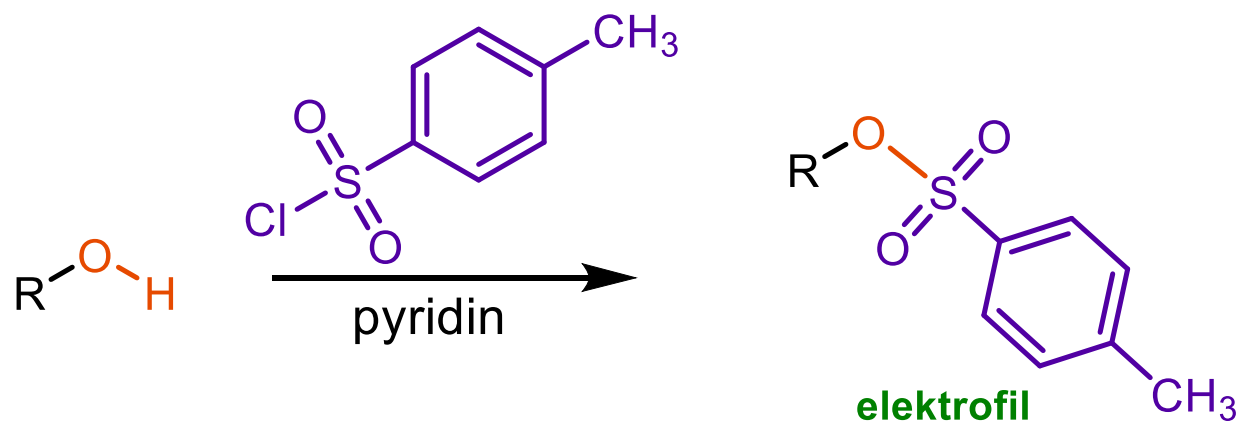


- Chránění alkoholů

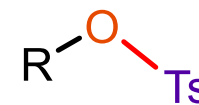


Přeměny alkoholů na reaktivní estery sulfonových kyselin

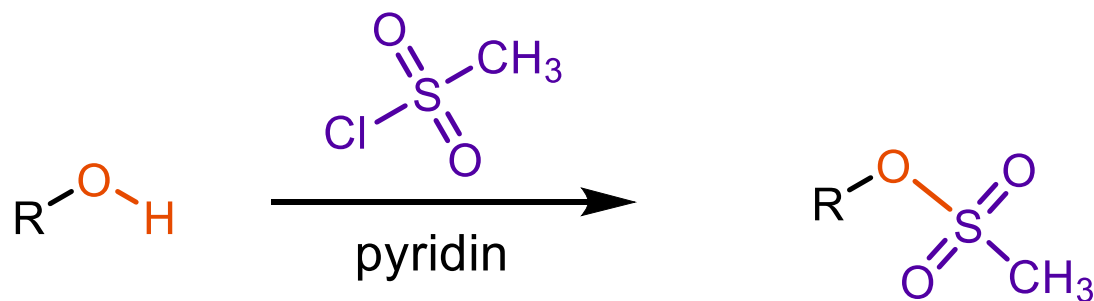
p-toluensulfonyl chlorid
tosyl chlorid, Ts-Cl



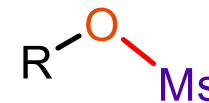
tosylát



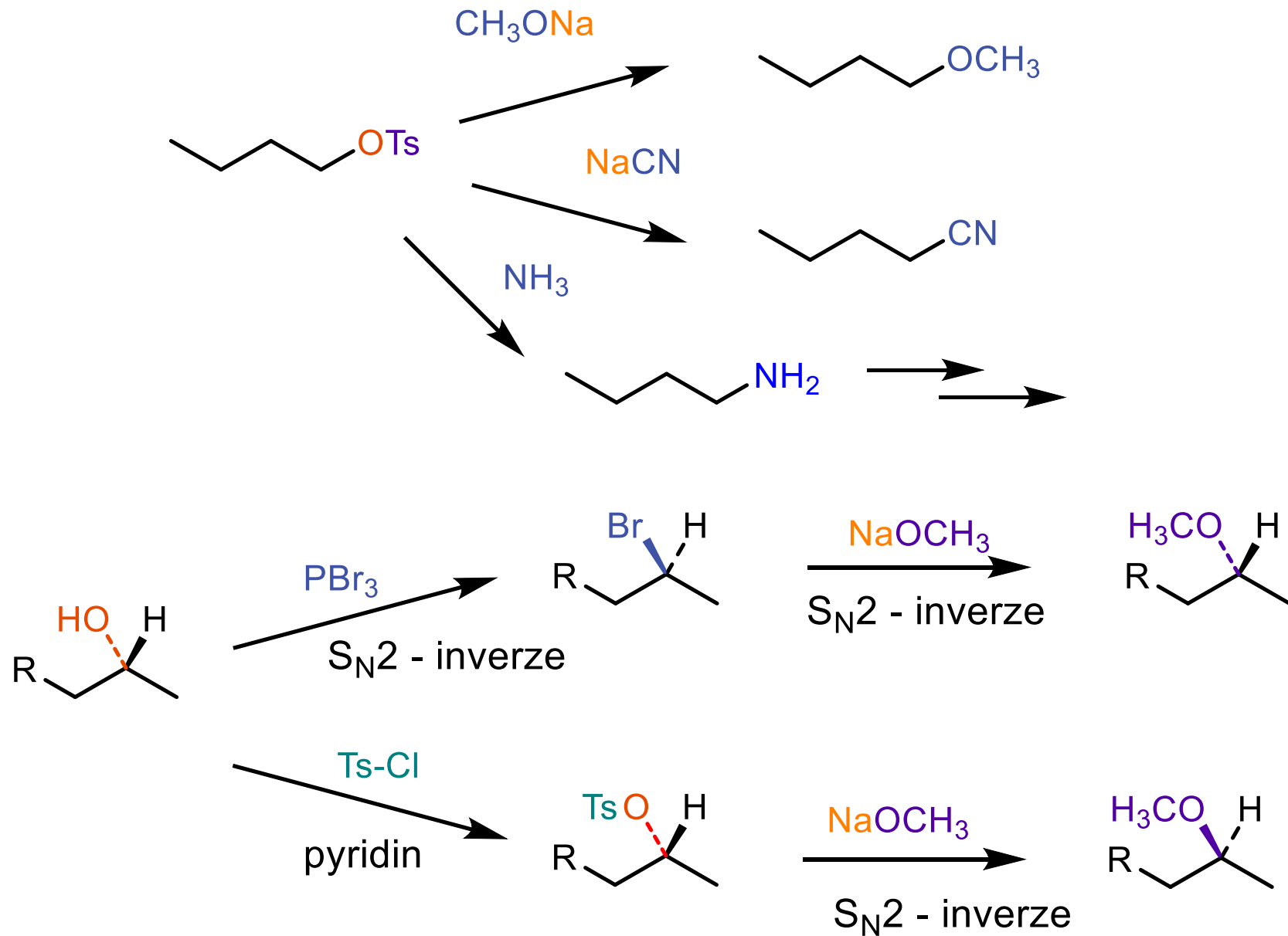
methansulfonyl chlorid
mesyl chlorid, Ms-Cl



mesylát



Syntetické využití reaktivních esterů sulfonových kyselin



Fenoly

