

18. Hydroxyderiváty uhlovodíků a jejich sirné obdoby, ethery

- Hydroxyderiváty

○ Dělení podle polohy OH skupin:

- Primární – vychází z uhlíku, který je, z pravidla, na kraji řetězce
 - Jejich oxidací vznikají aldehydy, které mohou oxidovat až na karboxylové kyseliny
- Sekundární – vychází z uhlíku, který je, z pravidla, uprostřed
 - Jejich oxidací vznikají ketony
- Terciární – vychází z uhlíku ze kterého vychází další uhlíky
 - Oxidace není možná nebo dochází k rozpadu látky

○ Dělení podle počtu OH skupin:

- Jednosytné – mají 1 OH skupinu
- Vícesytné – více OH skupin, vytváří se oxidací alkenů, za přítomnosti KMnO_4
 - Čím více OH skupin, tím lépe jsou rozpustné

○ Alkoxid – též alkoholát

- Obecný vzorec R-O^-
- Vznikají reakcí alkoholu s kovem, u fenolů při reakci s hydroxidem

○ Eliminace

- Alkoholy a fenoly mohou vstoupit do eliminací, kde vzniká alken a voda, za přítomnosti vitriolu jako dehydratačního činidla

○ Esterifikace

- Reakcí alkoholu a kyseliny dusičné vzniká alkylnitrát a voda
- Reakcí alkoholu a karboxylové kyseliny vzniká ester a voda

○ Jodoformová reakce

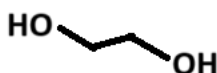
- Důkaz ethanolu – pomocí této reakce lze rozlišit ethanol a methanol
- Probíhá v alkalickém prostředí, například za přítomnosti hydroxidu sodného
- Ethanol reaguje na acetaldehyd, který dále reaguje s jódem na jodoform - CHI_3 a zbarví se do žluta, methanol tuto schopnost nemá

○ Význam a vlastnosti

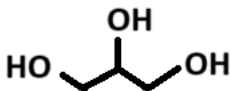
- Nejnižší alkoholy jsou kapaliny příjemné vůně, jsou neomezeně mísitelné s vodou
- Vyšší alkoholy jsou krystalické látky, ve vodě téměř nerozpustné
- Fenoly jsou bezbarvé kapaliny, vyšší jsou krystalické látky, které mají zápach
- OH skupina se může podílet na tvorbě vodíkových můstků, které ovlivňují teplotu varu
- Jednosytné mají nižší teplotu varu než vícesytné

○ Zástupci alkoholů

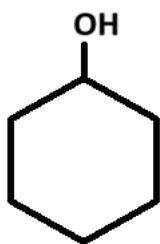
- Methanol – CH_3OH – Dřevitý líh
 - Bezbarvá prudce jedovatá kapalina s teplotou varu $65\text{ }^\circ\text{C}$
 - Vstřebává se pokožkou
 - Vyrábí se katalytickou hydrogenací oxidu uhelnatého (syntézní plyn)
 - Používá se jako rozpouštědlo, palivo a na výrobu methanolu
- Ethanol – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – líh, špiritus
 - Bezbarvá kapalina s teplotou varu $78\text{ }^\circ\text{C}$
 - Technický líh (denaturovaný) se vyrábí adicí vody na ethylen
 - Pitný líh se vyrábí destilací nebo kvasinkami
 - Používá se na výrobu 1,3-butadienu, ten používá na výrobu syntetického kaučuku
 - Jedovatý a návykový
- Ethylenglykol
 - Olejovitá bezbarvá kapalina s nasládlou chutí, jedovatý
 - Nejjednodušší dvojsytný alkohol
 - Složka nemrznoucích směsí
 - Na výrobu plastů: polyuretan – molitan, polyester
 - Nesmí se používat v potravinářství



- Glycerol – (nesprávně „glycerin“)
 - Nejjednodušší trojsytný alkohol
 - Vysoko vroucí hygroskopická sirupovitá bezbarvá kapalina bez zápachu a s nasládlou chutí, která je neomezeně mísitelná s vodou
 - Získává se hydrolýzou tuků (tuky = estery) nebo z propylenu
 - Použití: kosmetika, výroba plastů, celofánu, glyceroltrinitrátu
 - Slabě jedovatý



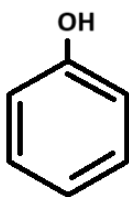
- Cyklohexanol
 - Kapalina, rozpouštědlo
 - Získává se hydrogenací fenolu
 - Používá se na výrobu plastů



○ Zástupci fenolů

▪ Fenol

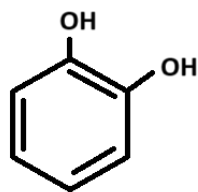
- Bezbarvá krystalická látka, jedovatá žíravina
- 2% roztok pod názvem karbolová voda se používal k desinfekci
- Musí se uchovávat v tmavých lahvích, na světle a vzduchu tmavne
- Získává se z černouhelného dehtu nebo oxidací kumenu (isopropylbenzen) kde vzniká fenol a propanon
- Použití: výroba plastů, léčiv, pesticidů, barviv, syntetických vláken
- Nitrací fenolu vzniká kyselina pikrová (trinitrofenol)
 - Pikráty (její soli) – výbušniny
 - Ekrazit – směs kyseliny pikrové a dusičnanu amonného



•

▪ Pyrokatechol

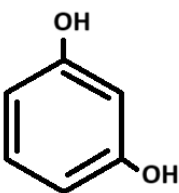
- Dvojsytný fenol, OH skupiny jsou v poloze orto
- Složka fotografických vývojek



•

▪ Resorcinol

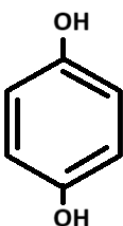
- Dvojsytný fenol, OH skupiny jsou v poloze meta
- Používal se jako antiseptikum v lékařství proti zánětům a na výrobu barviv



•

▪ Hydrochinon

- Dvojsytný fenol, OH skupiny jsou v poloze para
- Složka fotografických vývojek
- Jeho oxidací vzniká benzochinon



•

- Thioly

- Funkční skupina -SH
- **Příprava thiolů**
 - Reakce alkoholického roztoku hydrogensulfidu sodného nebo draselného s alkylhalogenidem kde vzniká thiol a anion halogenidu
 - Reakce sulfanu s alkoholem
 - Reakce alkenů se sírou a vodíkem za zvýšené teploty a za přítomnosti sulfidu molybdeničitého jako katalyzátoru
 - Thiofenoly se nejčastěji připravují redukcí chloridů arensulfonových kyselin
- **Význam a vlastnosti**
 - Thioly jsou kyselější a mají nižší teplotu varu (to je způsobeno absencí vodíkových můstků)
 - Thioly mají nepříjemný zápach a jsou cítit již při malém množství
 - Oxidace thiolů
 - Oxidací thiolů vzniká alkyl/aryl disulfid a voda
 - Dochází zde k vytvoření vazby mezi atomy síry, tzv. disulfidický můstek, který se uplatňuje v prostorovém uspořádání
 - Příklad: Diethyldisulfid – $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_3$
- **Zástupci**
 - Ethanthiol – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$
 - Silný nepříjemný zápach, dle měření by to měla být nejvíce zapáchající látka
 - Butanthiol – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 - Součást nepříjemně páchnoucího sekretu tchoře

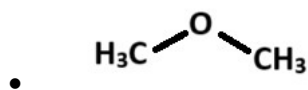
- Etery

- Obecný vzorec R-O-R
- **Příprava etherů**
 - Oxidací nižších alkenů
 - Reakcí alkoholů a kyseliny sírové za zvýšené teploty, kde musí být alkohol stále v přebytku
 - Z vícesytných alkoholů se obdobnými reakcemi připravují cyklické ethery
 - Smíšené ethery (mají každý zbytek jiný) se připravují reakcí alkoholátu s halogenderivátem
 - Alkylvinylethery se připravují adicí alkoholů na acetylen za přítomnosti hydroxidu draselného a zvýšené teploty
 - Alkylvinylethery jsou schopny polymerovat a používají se při výrobě umělé kůže a lepidel
- **Význam a vlastnosti**
 - Mají charakteristickou vůni, jsou velmi těkavé a hořlavé
 - Jsou citlivé na sluneční záření, proto se uchovávají v tmavých nádobách
 - Nemají vodíkové můstky, což způsobuje nižší teplotu varu než mají alkoholy
 - Jsou nemísitelné s vodou
 - Kapalné ethery jsou výbornými nepolárními rozpouštědly

○ Zástupci

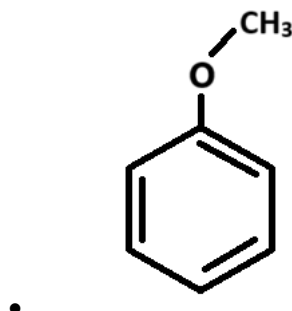
▪ Dimethylether

- Plyn
- Používá se jako hnací plyn



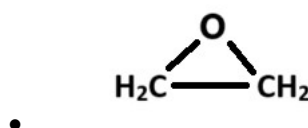
▪ Anisol - fenylmethylether

- Příjemná vůně, používá se na výrobu voňavek
- Používá se jako rozpouštědlo



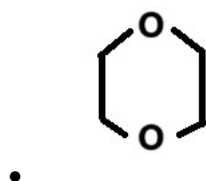
▪ Ethylenoxid – oxiran

- Nejjednodušší cyklický ether
- Používá se na výrobu ethylenglykolu
- Velmi reaktivní hořlavý plyn, je karcinogenní



▪ 1,4-dioxan

- Jedovatá kapalina
- Používá se jako rozpouštědlo



▪ Diethylether

- Velmi těkává hořlavá kapalina s teplotou varu 36 °C
- Používá se jako rozpouštědlo a extrakční činidlo
- jeho směs se vzduchem je výbušná
- dříve se používal jako anestetikum a narkotikum

