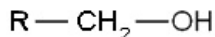


Alkoholy a fenoly

Alkoholy patří mezi nearomatické hydroxyderiváty uhlovodíků, zatímco **fenoly** obsahují hydroxylovou funkční skupinu vázanou přímo na benzenový kruh. Podle polohy -OH skupiny v alifatickém řetězci rozeznáváme alkoholy *primární, sekundární a terciární*.

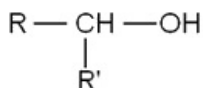
Alkoholy

Primární alkoholy



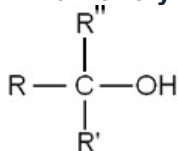
-OH skupina je vázána na primární uhlík (tj. uhlík spojený s pouze jednou alkylovou skupinou).

Sekundární alkoholy



-OH skupina je vázána na sekundární uhlík (tj. uhlík spojený se dvěma alkylovými skupinami).

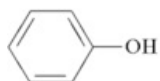
Terciární alkoholy



-OH skupina je vázána na terciární uhlík (tj. uhlík spojený se třemi alkylovými skupinami).

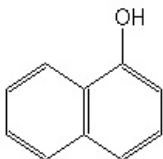
Příklady fenolů

Fenol



-OH skupina je vázána přímo na benzenové jádro

α-naftol



-OH skupina je vázána přímo na naftalenové jádro

Pro tyto látky je typická řada reakcí. Pro účely praktických cvičení se zaměříme pouze na oxidační reakce alkoholů a azokopulační reakce fenolů.

Oxidace alkoholů

- Primární alkoholy se vhodnými oxidačními činidly oxidují na **aldehydy** a dále na **karboxylové kyseliny**
- sekundární na **ketony**
- terciární se bez porušení uhlíkatého skeletu neoxidují

Z fenolů se oxidují pouze sloučeniny se dvěma -OH skupinami v *o*- a *p*- poloze za vzniku **chinonů**.

Vhodným oxidačním činidlem je například chromsírová směs, tj. oranžově zbarvený dichroman (tedy sloučenina Cr^{6+}) s kyselinou sírovou, který se reakcí s primárním nebo sekundárním alkoholem redukuje na zelený síran chromitý (Cr^{3+}).

Příkladem může být oxidace metanolu na formaldehyd:



Pokud chceme rozlišit primární a sekundární alkoholy, využijeme odlišných vlastností jejich oxidačních produktů, tedy aldehydů a ketonů. Aldehydy redukují Tollensovo, Fehlingovo nebo Benedictovo činidlo (viz níže). Nicméně nejcitlivější reakcí, která nevyžaduje produkci velkého množství aldehydu, a je tudíž pro stanovení vzniklého aldehydu vhodná, je reakce s Schiffovým činidlem.

Schiffovo činidlo je vodný roztok fialovočerveného barviva fuchsinu, ke kterému se přidává hydrogensířičitan nebo siřičitan. Hydrogensířičitan se aduje na centrální uhlíkový atom, tím je narušena chinoidní struktura podmiňující zbarvení. Vzniká bezbarvý roztok kyseliny fuchsinsířičité. Po přidání i malého množství aldehydu se z vazby na fuchsin uvolní kyselina siřičitá, která se naváže na aldehydovou skupinu pevnější vazbou. V molekule fuchsinu dojde k obnovení chinoidní struktury a roztok se zbarví opět fialovočerveně.

Reakce se provádí v aparatuře znázorněné na obrázku. Opatrně se zahřívá směs alkoholu a kyseliny chromsírové. Vznikající aldehyd / keton se zavádí do zkumavky se Schiffovým činidlem, které v přítomnosti aldehydu zfialoví.

Reakce s Schiffovým činidlem se hojně využívá i v histologii při tzv. PAS reakci (Periodic Acid – Schiff) na průkaz glykogenu a dalších polysacharidů ve tkáních. Principem je oxidace sacharidů kyselinou jodistou (angl. *periodic acid*) na aldehydy, které poté reagují s Schiffovým činidlem za vzniku fialovo-červeného zbarvení.

Oxidace alkoholů v těle

Etanol je součástí řady alkoholických nápojů, léčiv, a rovněž se v malé míře spontánně produkuje v zažívacím traktu. V těle je metabolizován převážně játry, malé množství nezmetabolizovaného alkoholu se vylučuje plícemi, ledvinami a kůží. Hlavním systémem jaterního metabolismu etanolu je oxidace v cytoplasmě hepatocytů. V prvním kroku se etanol oxiduje na **acetaldehyd** enzymem alkoholdehydrogenázou (ADH, EC 1.1.1.1 (<http://www.sbc.sqmul.ac.uk/iubmb/enzyme/EC1/1/1/1.html>)). Aktivita tohoto enzymu je dána geneticky a může vysvětlovat různou individuální vnímavost k alkoholu. Acetaldehyd je konvertován aldehyddehydrogenázami (ALDH, např. EC 1.2.1.3 (<http://www.sbc.sqmul.ac.uk/iubmb/enzyme/EC1/2/1/3.html>)) na konečný **acetát**, který je dále metabolizován na **acetyl-CoA**.

Na rozdíl od etanolu, **metanol** je pro lidský organismus vysoce toxický i v malých dávkách. Po požití 10 ml může dojít k nevratnému poškození optického nervu a oslepnutí, dávka kolem 30 ml je smrtelná. Příčinou vysoké toxicity methanolu je jeho oxidace využívající stejné enzymatické systémy jako etanol. ADH přemění metanol na toxický formaldehyd a z něj vznikne působením ALDH kyselina mravenčí, způsobující hypoxii na buněčné úrovni a metabolickou acidózu. Antidotem při otravě metanolem je etanol, kompetitivní inhibitor ADH, který zabrání vytvoření toxických metabolitů a umožní vyloučení metanolu ledvinami.

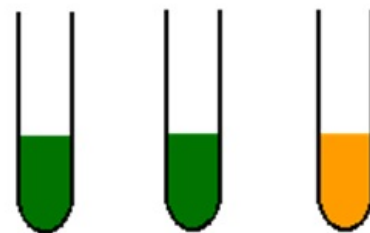
Azokopulační reakce fenolů

Arendiazoniové soli vznikají reakcí aromatických aminů s dusitanem sodným.

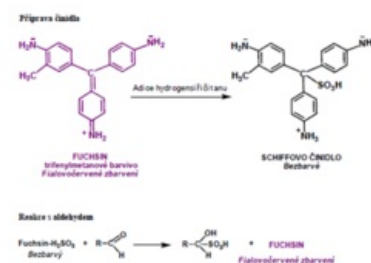
Skupina $\text{N}^+\equiv\text{N}$ je pak základem pro vznik dusíkového můstku, který spojí v kyselém prostředí arendiazoniovou sůl s fenolickou sloučeninou. Výsledkem je vznik barevné azosloučeniny, tedy látky s benzenovými jádry spojenými právě $\text{N}=\text{N}$ můstkem.

Nejjednodušší azokopulační reakcí je vznik azobarviva reakcí arendiazoniové soli s fenolem. Vzniká žluté barvivo, označované jako *anilinová žluť* nebo *sudanová žluť R*.

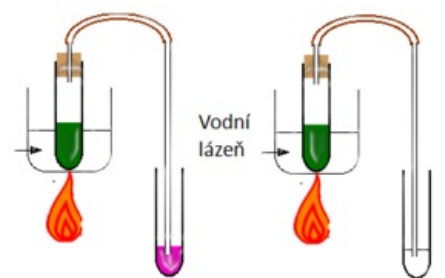
primární sekundární terciární



Výsledek reakce primárních, sekundárních a terciárních alkoholů s chromsírovou směsí. Pokud se alkohol může oxidovat, redukuje se proti němu šestimocný chrom v chromsírové směsi na trojmocný, takže se zbarvení změní z oranžové na zelenou.



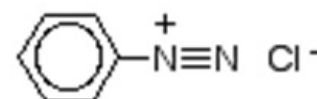
Příprava Schiffova činidla a princip jeho reakce s aldehydem



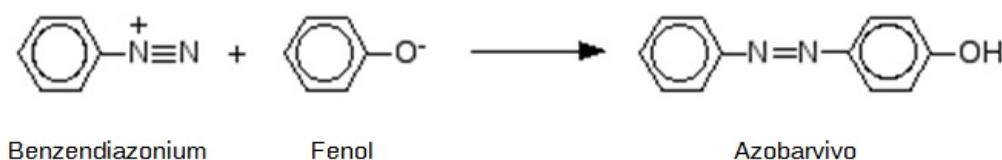
Primární alkoholy

Sekundární alkoholy

Rozlišení primárních a sekundárních alkoholů oxidací chromsírovou směsí a reakcí se Schiffovým činidlem

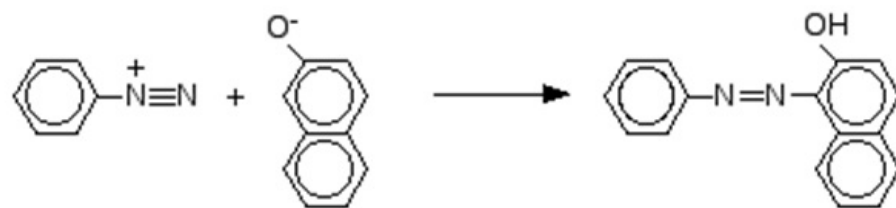


Příklad arendiazoniové soli, benzendiazoniumchlorid



Azosloučeniny se vyznačují různě bohatým π elektronovým systémem vazeb. Pokud skrz tento systém proniká bílé světlo, některé vlnové délky jsou elektronovým systémem absorbovány a výsledná barva je vlastně tvořena neabsorbovanými vlnovými délkami. Vznikají tak celé škály barevných sloučenin, které se dají využít v analytice při spektrofotometrických stanoveních v biochemii (žlučová barviva) nebo v průmyslu při výrobě barviv (diazobarviva).

Dalším příkladem azokopulační reakce je vznik oranžového azobarviva azokopulační reakcí s α -naftolem.

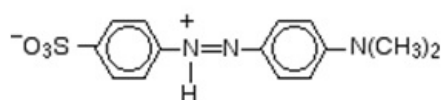


Benzendiazonium

α -naftol

Azobarvivo

I relativně malá změna ve struktuře azobarviva může mít za následek odlišnou absorpci vlnových délek příslušnou látkou a tím i její barvu, kterou vnímáme. Toho se využívá např. při určování pH. Například metyloranž existuje ve dvou formách v závislosti na pH:

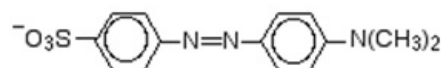


Cervená forma metyloranže

(pH < 3,1)

Žlutá forma metyloranže

(pH > 4,3)



Odkazy

Zdroj

Leníček M.: Organika I