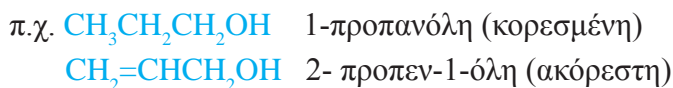


(3.1.) Αλκοόλες

Οι αλκοόλες είναι ενώσεις γνωστές στον άνθρωπο εδώ και πολλά χρόνια. Παλαιότερα ονομάζονταν πνεύματα, ενώ το όνομα αλκοόλη προήλθε από την αραβική ονομασία της λέξης πνεύμα (Al Kojol ονομαζόταν αραβικά η αλκοόλη που προκύπτει με απόσταξη κρασιού).

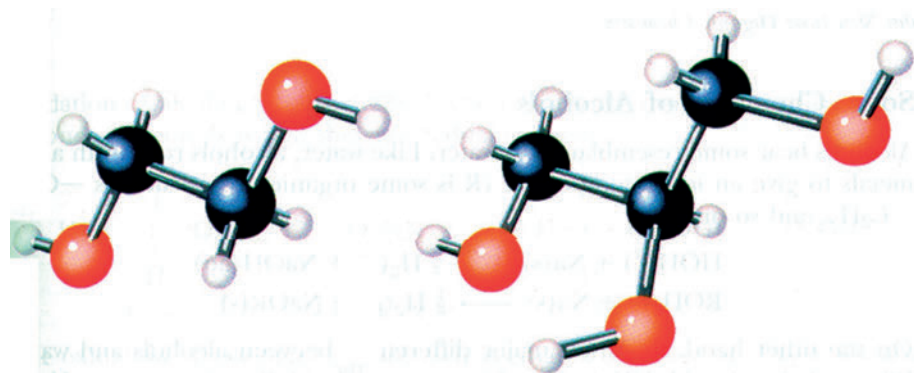
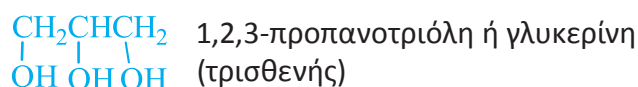
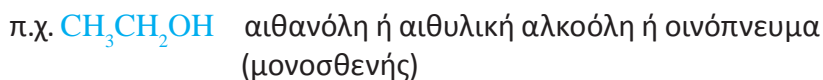
Οι άκυκλες αλκοόλες διακρίνονται:

- Σε κορεσμένες – ακόρεστες



- Σε μονοσθενείς, δισθενείς, τρισθενείς κ.λπ.

ανάλογα με τον αριθμό των αλκοολικών υδροξυλίων που περιέχουν στο μόριό τους.



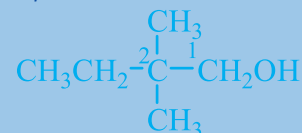
- Σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς, τριτοταγείς

ανάλογα με το αν το άτομο του C με το οποίο συνδέεται το υδροξύλιο είναι πρωτοταγές, δευτεροταγές ή τριτοταγές. Ένα άτομο άνθρακα χαρακτηρίζεται πρωτοταγές, αν συνδέεται με ένα άτομο C, δευτεροταγές αν συνδέεται με δύο και τριτοταγές αν συνδέεται με τρία άτομα C.

• Εάν, ως οργανικοί χημικοί είχατε να διαλέξετε δέκα αλειφατικές ενώσεις τις οποίες θα θέλατε να είχατε μαζί σας σ' ένα έρημο νησί σχεδόν μετά βεβαιότητας θα επιλέγατε αλκοόλες. Από αυτές θα μπορούσατε να παρασκευάσετε σχεδόν κάθε άλλο είδος αλειφατικής ένωσης: αλκυλαλογονίδια, αλκένια, αιθέρες, αλδεΐδες, κετόνες, οξέα, εστέρες και ένα πλήθος από αυτές. Στο ερημικό νησί θα χρησιμοποιούσατε τις αλκοόλες όχι μόνο ως πρώτες ύλες, αλλά συχνά ως διαλύτες στους οποίους γίνονται οι αντιδράσεις. Τελικά, ιδρωμένοι και κουρασμένοι μετά από μία εξαντλητική μέρα στο εργαστήριο, θα μπορούσατε να δροσιστείτε με εντριφή με (ισοπροπυλο) αλκοόλη και πιθανόν να ξεκουραστείτε με ένα δροσερό (αιθυλο) αλκοολούχο ποτό.

Απόσπασμα από το βιβλίο *Οργανική χημεία Α'* τόμος του Morrison και Boyd (4^η έκδοση).

• Υπάρχει και τεταρτοταγές άτομο C, αλλά προφανώς δεν υπάρχει τεταρτοταγής αλκοόλη. Δηλαδή στην ένωση:



το υπ' αριθμό 2 άτομο C είναι μεν τεταρτοταγές, αλλά η αλκοόλη είναι πρωτοταγής, γιατί ο C που συνδέεται με το -OH είναι πρωτοταγής.

ΣΧΗΜΑ 3.1 Μοριακά μοντέλα από αριστερά προς τα δεξιά της 1,2-αιθανοδιόλης και της 1,2,3-προπανοτριόλης.

Για τις κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες ο γενικός τύπος είναι: $C_vH_{2v+1}OH$, ενώ οι αντίστοιχοι γενικοί τύποι των πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών αλκοολών είναι:

RCH_2OH	πρωτοταγείς
$\begin{array}{l} R_1 \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CHOH} \\ R_2 \diagup \end{array}$	δευτεροταγείς
$\begin{array}{l} R_1 \diagdown \\ R_2 \diagup \quad \quad \quad \text{COH} \\ R_3 \diagup \end{array}$	τριτοταγείς

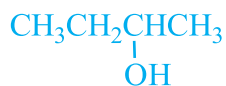
(Παράδειγμα 3.1)

Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των αλκοολών με μοριακό τύπο C_4H_9OH και να χαρακτηριστούν ως πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς.

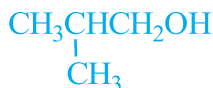
Απάντηση



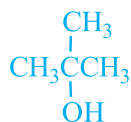
1-βουτανόλη (πρωτοταγής)
ή βουτυλική αλκοόλη



2-βουτανόλη (δευτεροταγής)
ή δευτεροταγής βουτυλική
αλκοόλη



μεθυλο-1-προπανόλη
(πρωτοταγής) ή ισοβουτυλική
αλκοόλη



μεθυλο-2-προπανόλη (τριτο-
ταγής) ή τριτοταγής βουτυλική
αλκοόλη

Εφαρμογή

Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των αλκοολών με μοριακό τύπο C_3H_7OH και να χαρακτηριστούν ως πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς.

(3.2.) Κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες - Αιθανόλη

Γενικά

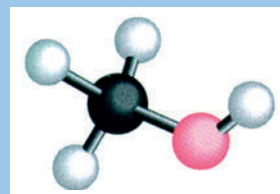
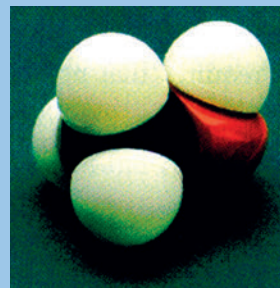
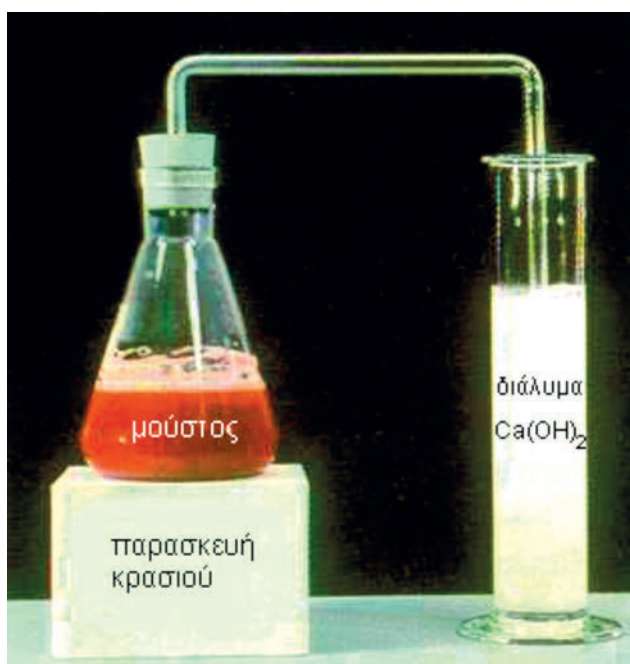
Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες έχουν το γενικό τύπο: $C_nH_{2n+1}OH$ ή ROH . Θεωρητικά μπορούμε να πούμε ότι οι αλκοόλες προέρχονται από τα αλκάνια, αν αντικαταστήσουμε ένα άτομο υδρογόνου με τη ρίζα υδροξύλιο.

Η αιθανόλη δεν είναι απλώς το παλαιότερο οργανικό αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο, αλλά επίσης ένα από τα πλέον σημαντικά. Η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) είναι η αλκοόλη των οινοπνευματωδών (αλκοολούχων) ποτών και γι' αυτό ονομάζεται **οινόπνευμα**.

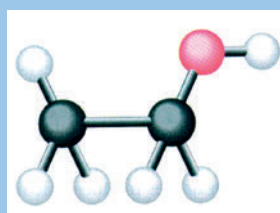
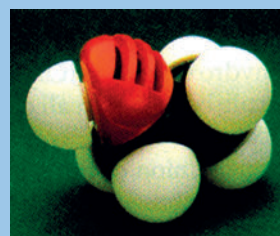
Παρασκευές

α. Με αλκοολική ζύμωση

Στην Παλαιά Διαθήκη αναφέρεται ότι, όταν ο Νώε εγκατέλειψε την κιβωτό, καλλιέργησε ένα αμπέλι και απ' αυτό αργότερα ήπια το προϊόν του. Αυτή η ιστορία και άλλες πληροφορίες μας δείχνουν ότι η ζύμωση του μούστου και άλλων γλυκών χυμών ήταν γνωστή στον άνθρωπο εδώ και χιλιάδες χρόνια.



α. μεθανόλη

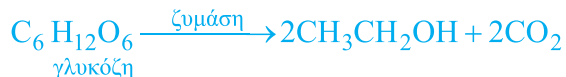


β. αιθανόλη

Μοριακά μοντέλα αλκοολών.

ΣΧΗΜΑ 3.2 Ζύμωση γλυκόζης (π.χ. μούστου) και ταυτοποίηση του παραγόμενου CO_2 με διάλυμα $Ca(OH)_2$ (ασβεστόνερο), το οποίο θολώνει.

Η παρασκευή οиноπνεύματος από τη γλυκόζη, που περιέχεται π.χ. στα σταφύλια, ονομάζεται αλκοολική ζύμωση και γίνεται παρουσία ενζύμου που ονομάζεται ζυμάση.



Το ιδιαίτερο ποτό που παράγεται σε κάθε περίπτωση (μπίρα, ούισκι, βότκα κ.λπ.) εξαρτάται από την ύλη ζύμωσης (σίκαλη, καλαμπόκι, σταφύλια, μούρα κ.λπ.), τις συνθήκες ζύμωσης (αν το CO_2 αφήνεται να διαφύγει ή εμφιαλώνεται για παράδειγμα) και τις συνθήκες μετά τη ζύμωση (απόσταξη ή όχι).

β. Από πετρέλαιο

Μεγάλες ποσότητες αιθυλικής αλκοόλης παρασκευάζονται σε πετροχημικά εργοστάσια από το **αιθυλένιο** $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Το αιθυλένιο, όπως είδαμε, αντιδρά σε ειδικές συνθήκες με νερό παρουσία οξέων (π.χ. θειικό οξύ) και δίνει με μεγάλη απόδοση αιθανόλη.



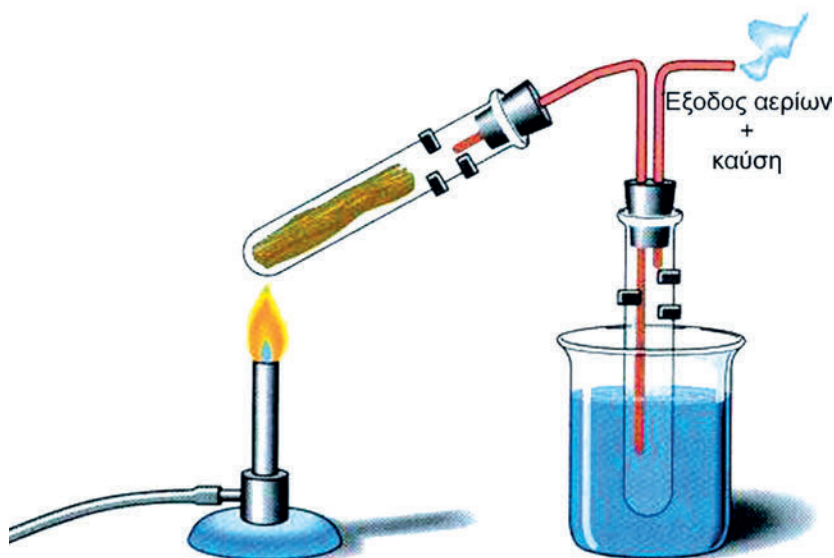
Η προσθήκη νερού σε αλκένια μπορεί να εφαρμοστεί γενικά για τις κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες.



γ. Ειδικές μέθοδοι παρασκευής μεθανόλης

Ειδικά η μεθανόλη μπορεί να παρασκευαστεί με ξηρά απόσταξη των ξύλων, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3, γι' αυτό και ονομάζεται ξυλόπνευμα.

Οι σύγχρονες όμως βιομηχανικές μονάδες παραγωγής μεθανόλης στηρίζονται στην παρακάτω καταλυτική σύνθεση:



• Γνωρίζουμε ότι τα αλκένια που περιέχουν μέχρι 4 ή 5 άτομα άνθρακα εύκολα μπορούν να απομονωθούν από τα προϊόντα πυρόλυσης του πετρελαίου. Τα αλκένια αυτά εύκολα μετατρέπονται σε αλκοόλες με ενυδάτωση. Με την πορεία αυτή μπορούν να παρασκευαστούν μόνο οι αλκοόλες εκείνες που είναι σύμφωνες με τον κανόνα του Markovnikov.

ΣΧΗΜΑ 3.3 Παρασκευή CH_3OH με ξηρά απόσταξη ξύλων. Η παραγόμενη CH_3OH συμπυκνώνεται στο δοχείο με νερό, ενώ τα υπόλοιπα αέρια καίγονται.

Φυσικές Ιδιότητες

- Τα κατώτερα μέλη της σειράς των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών είναι υγρά, άχρωμα και ευδιάλυτα στο νερό. Τα μέσα μέλη είναι υγρά, ελαιώδη, με σχετικά δυσάρεστη οσμή και διαλύονται πολύ λίγο στο νερό. Τα ανώτερα μέλη είναι στερεά, άοσμα και πρακτικά αδιάλυτα στο νερό.
- Η αιθανόλη είναι υγρό άχρωμο, με ευχάριστη δηκτική γεύση και σχετικά ευχάριστη οσμή. Η αιθανόλη αναμιγνύεται με το νερό σε κάθε αναλογία και κατά την ανάμειξη παρατηρείται ελάττωση όγκου, ενώ εκλύεται θερμότητα.

Χημικές Ιδιότητες

α. Καύση

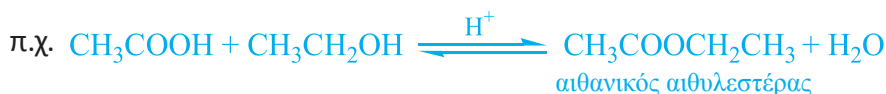
Κατά την πλήρη καύση της αιθανόλης, δημιουργείται χαρακτηριστική γαλάζια φλόγα και ελευθερώνεται ικανό ποσό θερμότητας, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.



Η γενική αντίδραση πλήρους καύσης των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών είναι: $\text{C}_v\text{H}_{2v+1}\text{OH} + \frac{3v}{2}\text{O}_2 \longrightarrow v\text{CO}_2 + (v+1)\text{H}_2\text{O}$

β. Εστεροποίηση

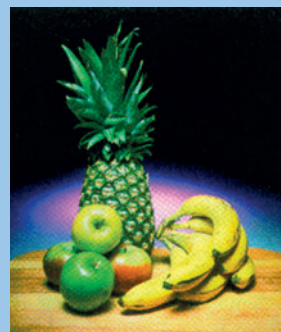
Οι αλκοόλες δε δημιουργούν ιοντικά διαλύματα και επομένως δε θεωρούνται βάσεις. Οι αλκοόλες όμως αντιδρούν με οξέα και, ενώ η αντίδραση επιφανειακά μοιάζει με την εξουδετέρωση, ουσιαστικά είναι τελείως διαφορετική απ' αυτή και ονομάζεται **εστεροποίηση**.



Γενικά η εστεροποίηση μεταξύ κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος και κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης δίνεται από τη χημική εξίσωση: $\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \xrightleftharpoons[\text{υδρόλυση}]{\text{εστεροποίηση}} \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$

γ. Οξείδωση

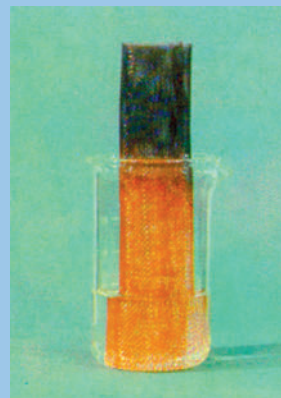
Οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε αλδεΐδες και οι αλδεΐδες σε οξέα: $\text{RCH}_2\text{OH} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+\text{[O]}} \text{RCHO} \xrightarrow{+\text{[O]}} \text{RCOOH}$



Η ευχάριστη οσμή και γεύση πολλών φρούτων, π.χ. μπανάνας, οφείλεται στους εστέρες που περιέχουν.

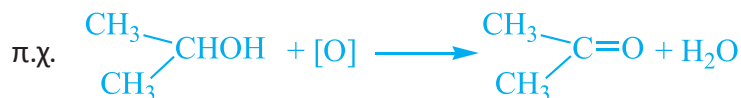
Διαφορές αντιδράσεων εξουδετέρωσης και εστεροποίησης

Εξουδετέρωση	Εστεροποίηση
ιοντική μονόδρομη ταχύτατη	μοριακή αμφίδρομη
εξώθερμη	πρακτικά θερμικά ουδέτερη



Οξείδωση αιθανόλης με CuO (μαύρο χρώμα) ο οποίος μετατρέπεται σε Cu (κιτρινέρυθρο χρώμα).

Οι δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε κετόνες.



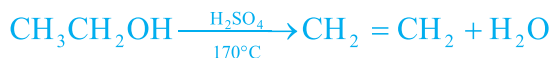
προπανόνη ή διμεθυλοκετόνη ή ακετόνη

Οι κετόνες και οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται παρά κάτω από πολύ έντονες οξειδωτικές συνθήκες, οπότε διασπώνται.

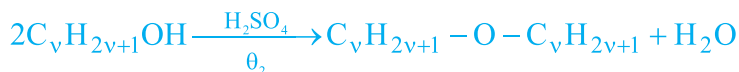
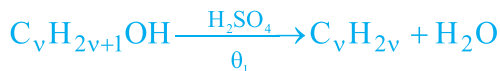
Για την οξείδωση των αλκοολών στο εργαστήριο χρησιμοποιούμε συνήθως διάλυμα KMnO_4 (υπερμαγγανικού καλίου) ή διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (διχρωμικού καλίου) παρουσία οξέος. Στις αντιδράσεις που αναφέραμε το οξειδωτικό το συμβολίζουμε με $[\text{O}]$, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι γίνεται η οξείδωση με αέριο οξυγόνο O_2 . Στη βιομηχανία η οξείδωση των αλκοολών επιτυγχάνεται με αέριο O_2 (αέρα) παρουσία ειδικών καταλυτών. Αλκοτέστ εξάλλου μπορεί να γίνει με βάση την αλλαγή χρώματος που προκαλεί η οξείδωση της αλκοόλης σε οξεινισμένο $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (από πορτοκαλί σε πράσινο).

δ. Αφυδάτωση

Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες αφυδατώνονται, όταν θερμαίνονται παρουσία πυκνού H_2SO_4 ή Al_2O_3 , και ανάλογα με τις συνθήκες δίνουν αλκένιο ή αιθέρα. Δηλαδή,



Γενικά:



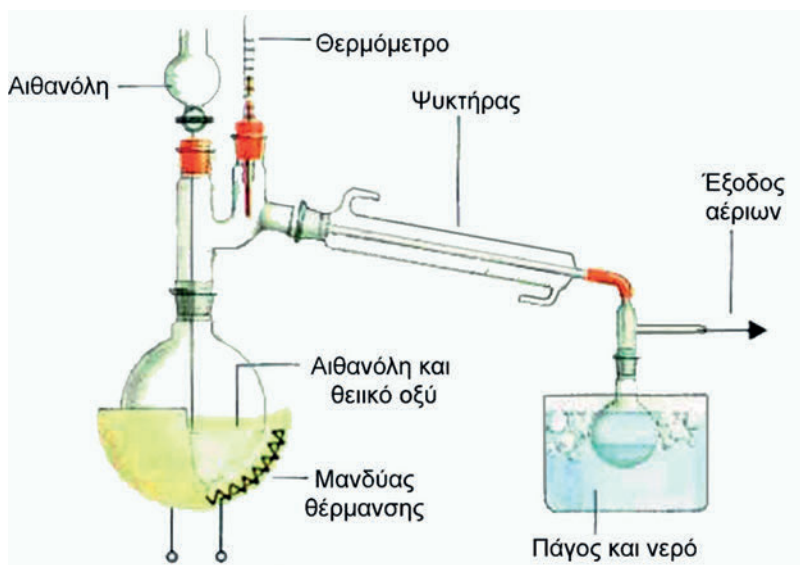
Η θερμοκρασία αφυδάτωσης των αλκοολών δεν είναι πάντοτε η ίδια, γιατί οι τριτοταγείς αλκοόλες αφυδατώνονται ευκολότερα από τις δευτεροταγείς και αυτές ευκολότερα από τις πρωτοταγείς. Γενικώς όμως ισχύει ότι η αφυδάτωση των αλκοολών προς αλκένια γίνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία απ' ό,τι η αφυδάτωσή τους προς αιθέρες.



ΣΧΗΜΑ 3.4 Αν ο αέρας της εκπνοής περιέχει αιθανόλη, τότε αλλάζει το χρώμα του γυάλινου σωλήνα που περιέχει οξεινισμένο $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

- Η CH_3OH κατά την αφυδάτωση δίνει μόνο αιθέρα, γιατί δεν υπάρχει αλκένιο με ένα άτομο C.

- Ο διαιθυλαιθέρας παρασκευάζεται βιομηχανικά από την αλκοόλη με αφυδάτωση. Είναι πτητικό υγρό με ευχάριστη οσμή. Στον αέρα σχηματίζει παράγωγα τα οποία, όταν αναφλεγούν, προκαλούν εκρήξεις. Χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης.



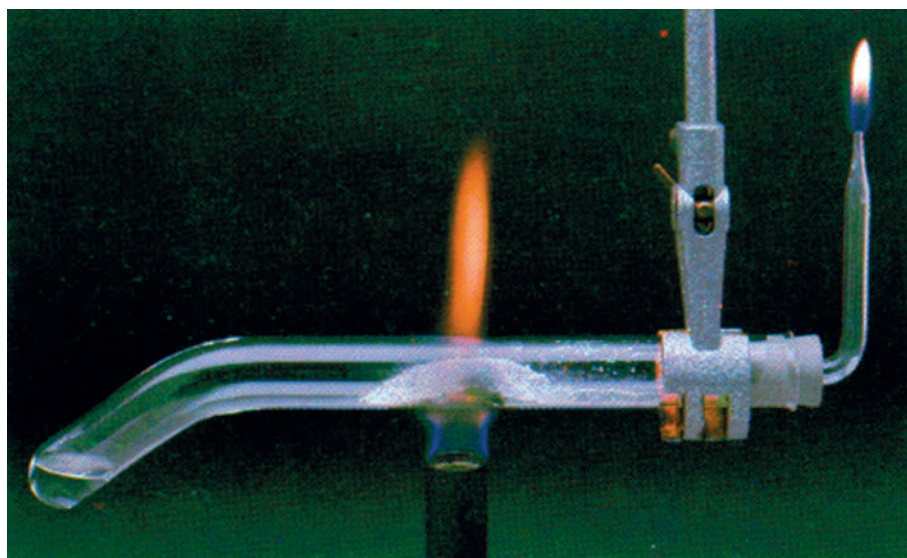
ΣΧΗΜΑ 3.5 Εργαστηριακή διάταξη για την παρασκευή $C_2H_5OC_2H_5$ με αφυδάτωση C_2H_5OH .



Το νάτριο αντιδρά με την αιθανόλη λιγότερο έντονα από ό,τι με το νερό, παράγοντας H_2 .

ε. Αντίδραση με δραστικά μέταλλα

Το υδρογόνο του υδροξυλίου των αλκοολών μπορεί να αντικατασταθεί από δραστικό μέταλλο, συνήθως Na ή K , οπότε σχηματίζονται οργανικές ενώσεις που ονομάζονται **αλκοξείδια**. Οι αντιδράσεις αυτές αποδεικνύουν τον όξινο χαρακτήρα που έχουν οι αλκοόλες



ΣΧΗΜΑ 3.6 Αντίδραση ατμών C_2H_5OH με Mg . Το H_2 που ελευθερώνεται κατά την αντίδραση καίγεται.

Χρήσεις αιθανόλης

Τα μεγαλύτερα ποσά της αιθανόλης χρησιμοποιούνται στα αλκοολούχα ποτά. Άλλες χρήσεις της αιθανόλης βλέπουμε στον πίνακα που ακολουθεί.