

2010 / 2011

Alkoholi

Poročilo

Kaj je alkohol?

Alkohol je vrsta organske kisikove spojine, ki je sestavljena iz ogljikovodika, na katerega je vezana ena ali več hidroksilnih skupin (-OH) in nobena druga vrsta funkcionalne skupine razen ogljikovodikovih substituentov.

Kaj NI alkohol?

Vsaka spojina, ki vsebuje funkcionalno skupino, katere sestavni del je tudi hidroksilna skupina (npr. karboksilne kisline) ter vsaka spojina, ki vsebuje ob tem še funkcionalne skupine, ki so višje v prioritetni lestvici funkcionalnih skupin (npr. ogljikovi hidrati).

Fenoli so organske kisikove spojine, pri katerih je hidroksilna skupina vezana na aromatski osnovni obroč. Čeprav so strukturno podobni alkoholom, jih **NE** uvrščamo med njih, ker imajo povsem različne lastnosti (so npr. bolj kisli zaradi tesne vezi med kisikom in aromatskim obročem in posledično šibkejšo vezjo med kisikom in vodikom v funkcionalni skupini. Imajo pK_a med 10 in 12).

Nomenklatura

Alkohole poimenujemo po imenu osnovne verige, ki mu dodamo končnico -ol in pred njo s številko označimo, na kateri ogljikov atom v glavni verigi se veže hidroksilna skupina.

npr: propan-2-ol

Preprostejše alkohole lahko neformalno poimenujemo tudi po imenu alkilne skupine, ki ji dodamo besedo »alkohol«.

npr: metil alkohol (metanol)

Veliko alkoholov ima tudi trivialna imena. Najbolj znani sta *lesni* (metanol) in *žitni* (etanol) *alkohol*, pogosto uporabljena imena so pa tudi: *amil alkohol* (pentanol in njegovi izomeri), *cetil oz. palmitil alkohol* (heksadekanol), *etilen glikol* (etan-1,2-diol), *glicerin* (propan-1,2,3-triol), *sorbitol* (heksan-1,2,3,4,5,6-heksol) in *mentol* (2 - [2-propil]-5-metil-cikloheksan-1-ol). Holesterol je še eden izmed znanih alkoholov, ki pa je zapleten steroid in ima predolgo IUPAC ime za to poročilo. Obstajajo tudi manj znana trivialna imena.

Delitev alkoholov

Alkoholi so eni izmed najbolj raznolikih vrst organskih kisikovih spojin, saj so hidroksilni radikali med najbolj reaktivnimi in najbolj pogostimi v vesolju. Hidroksili se pojavljajo v radikalski ali nukleofilni obliki, ter se zaradi svoje elektronegativnosti in majhne molekulske mase z lahkoto vežejo na vse vrste spojin. Alkohole zato delimo glede na to, v kakšni obliki spojin se pojavijo hidroksilne funkcionalne skupine.

Najbolj osnovni delitvi sta na **nasičene** in **nenasičene** ter **ciklične** in **aciklične**. Obstaja tudi delitev na **aromatske** in **alifatske**, vendar aromatski nikakor **NISO** fenoli, vendar so le alifatske verige s hidroksilnim in fenilnim substituentom (kot je na primer 2-feniletanol, ki ga bom omenil še pozneje).

Nadaljno lahko delimo alkohole glede na število hidroksilnih skupin. Na ogljikovodik se lahko veže le ena skupina (monohidrični), dve (dioli), tri (polioli za aciklične in **ciklitoli za ciklične**, kot se vedno pozablja).

Nazadnje pa jih delimo še glede na to, na kateri najvišji rang C-atoma v verigi se veže ena izmed hidroksilnih skupin. Tako obstajajo primarni, sekundarni in terciarni alkoholi.

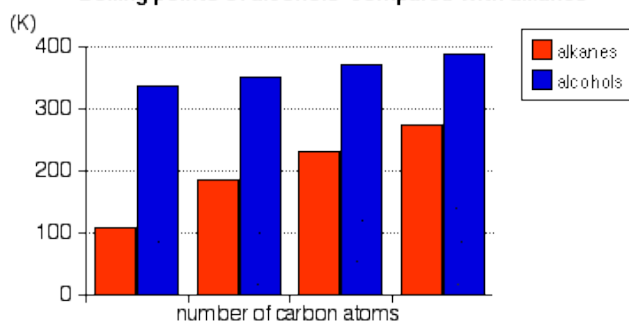
npr. propan-2-ol je sekundarni alkohol, prav tako kot pentan-2,4-diol.

Fizikalne lastnosti

Preproste alkohole še najbolj družijo njihov prepoznaven vonj, ki ga mnogi opišejo kot močnega in rezkega, skorajda nevoljnega izginiti, ko ga enkrat zavohamo.

Fizikalne lastnosti alkoholov najbolj definira hidroksilna skupina, ki nasplošno polarizira molekulo. Omogoča tudi tvorbo vodikove vezi, ki v prvi vrsti stabilizira molekule alkoholov, ki imajo zato relativno visoka vrelišča, kot je spodaj

Boiling points of alcohols compared with alkanes



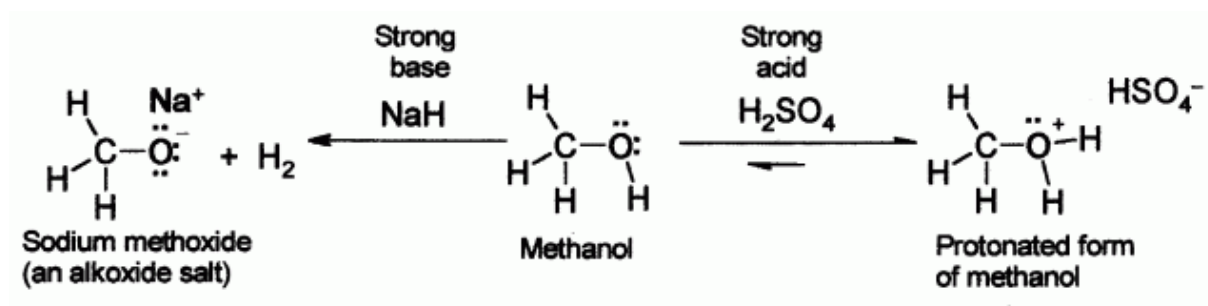
prikazano. Vrelišče dodatno poveča tudi privlak osmih elektronov v kisikovem atomu, ki znatno povečajo van der Waalsove disperzijske sile.

Slika 1: vrelišča prvih štirih enostavnih alkoholov v primerjavi z ustreznimi alkani.

Topljivost alkoholov in njihova sposobnost raztapljanja se spreminja z dolžino verige ogljikovodikov in številom hidroksilnih skupin – polarne hidroksilne skupine močno težijo h temu, da bi ustvarile vodikove vezi z nevznim elektronskim z vodo, zato se pri poliolih in majhnih alkoholih topljivost v vodi poveča. Metanol in etanol sta v vodi topna v vsakem razmerju, propanol in butanol sta močno topna, pentanol in višji alkoholi pa bistveno manj. Prav tako delujejo majhni alkoholi bolj kot polarna topila, med tem ko so višji alkoholi primerni kot nepolarna topila.

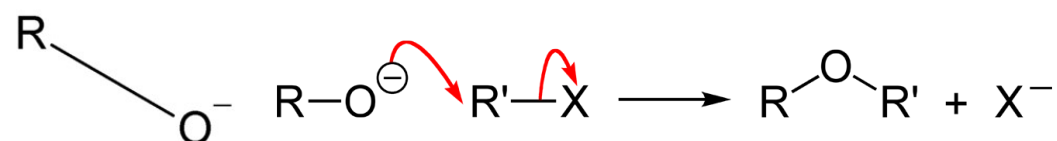
Reaktivnost

Alkoholi so med najbolj uporabnimi spojinami v industrijski rabi. Podobno kot voda se tudi alkoholi lahko v reakcijah obnašajo kot kisline ali baze. So nekoliko šibkejše kisline kot voda, vendar so vseeno sposobni reagirati z močnimi bazami, kot je natrijev hidrid ali z reaktivnimi kovinami, kot je natrij. Njihova sposobnost, da se obnašajo kot baze, pa izhaja iz prostih elektronskih parov kisika, ki se aktivirajo v prisotnosti močne kisline (npr. žveplove).



Slika 2: alkoholi kot kisline ali baze.

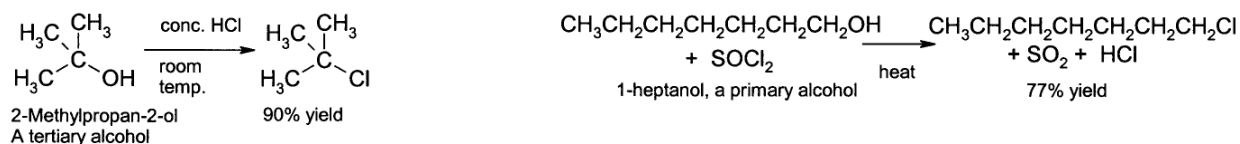
Natrijev hidroksid v tem primeru **deprotonira** alkohol, ki nato tvori **alkoksidno sol**, ki je nastala konjugirana baza. Alkoksidne soli so ponavadi močne baze, in so koristne kot intermediat v sintezi etrov po Williamsonovi metodi (ki je najbolj popularna in preprosta). Alkoksidni prehodnih kovin so pogosto uporabljeni kot premazi in katalizatorji v industrijskih procesih.



Slika 3 in 4: splošna formula alkoksida, Williamsonova sinteza

etra

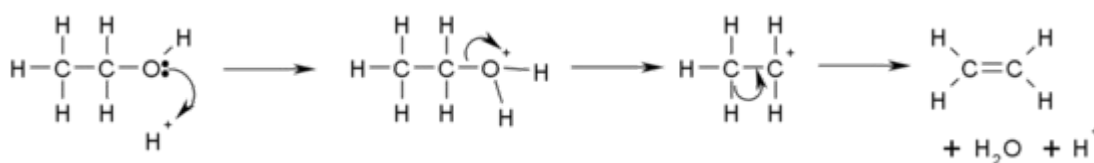
Čeprav hidroksilna skupina ni dobra izhodna skupina pri **nukleofilni substituciji**, lahko omogočimo tvorbo nukleofila z aktivacijo prostih elektronskih parov kisika v prisotnosti močne kisline (kot je naprimer žveplova ali klorovodikova). Tako aktivirano molekulo najpogosteje uporabljamo za tvorbo halogenalkanov. Reakcija z npr. klorovodikovo kislino in terciarnim alkoholom tako poteče že v sobnih pogojih. Da bi zreagirali primarni ali sekundarni alkohol, pa potrebujemo močen aktivator, kot je naprimer cinkov klorid ali tionil klorid.



Slika 5: reakcija terciarnega in primarnega alkohola s HCl.

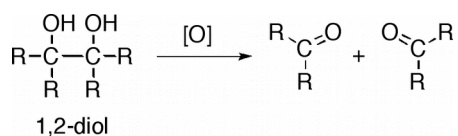
Ker imajo alkoholi zmožnost delovati kot nukleofili, lahko nastala R-OH_2^+ skupina zreagira s hidroksoidi ROH in proizvede eter, vendar se ta proces redkokdaj uporabi, razen v proizvodnji dietil etra.

Mnogo bolj uporabna je eliminacija hidroksilne skupine, ki tvori alkene.. Takšna eliminacija se izvaja v prisotnosti močne kisline in poteka zelo burno, zato se v industriji mnogokrat uporabljajo bolj kontrolirani procesi. Terciarni alkoholi ponavadi zreagirajo že pri temperaturi, malo višji od sobne, primarni in sekundarni pa potrebujejo dovajanje toplote.



Slika 6: Eliminacija -OH skupine alkohola

Oksidacija je morda še najbolj značilna reakcija za alkohole in najbolj pogosta biološka reakcija, v kateri alkoholi sodelujejo. Primarni alkoholi oksidirajo v aldehide, nato pa v karboksilno kislino, sekundarni pa v ketone, nato pa v zmes različnih karboksilnih kislin. Tukaj je zanimivo poudariti, da lahko dioli, pri katerih so hidroksilne skupine vezane na sosednje C atome, pod določenimi pogoji razpadejo na zmes dveh ketonov.

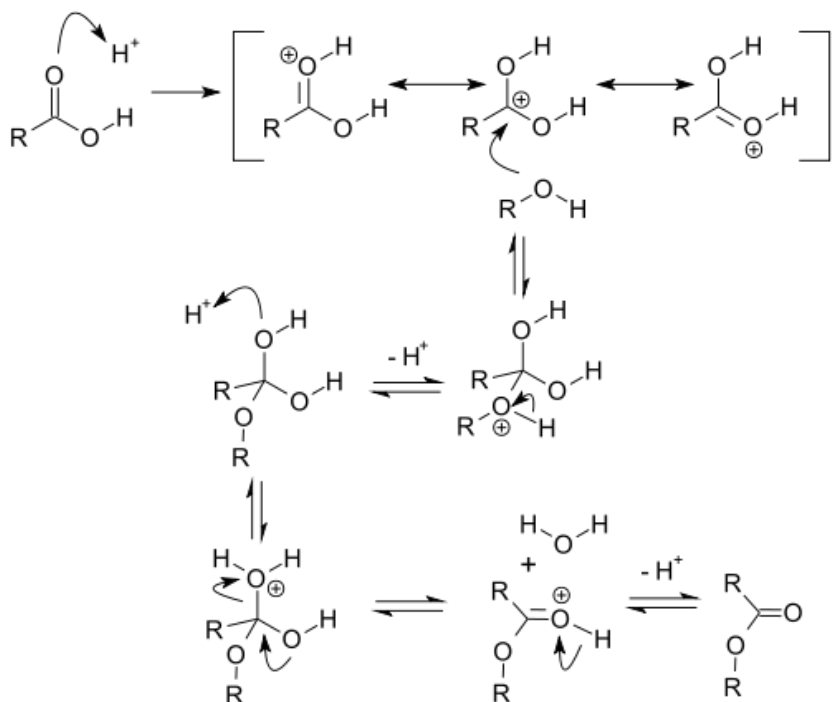


[O]= NaIO₄ or Pb(OAc)₄

R= alkyl, aryl or hydrogen

Slika 7: oksidativni razpad 1,2 diola.

Alkoholi so zmožni tudi estrenja v reakciji s karboksilno kislino, s pomočjo kislega katalizatorja in refluxa. Ta proces imenujemo Fischer-Speierjevo estrenje in je najbolj učinkovit način pridobivanja estrov. Ker je proces dokaj kompleksen, se mi zdi, da je najboljša razlaga diagramska (glej sliko).

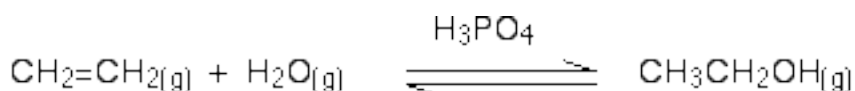


Slika 8: diagram Fischer-Speierjevega estrenja.

V naravi lahko poteka podoben proces spontano, kot se to zgodi naprimer v vinu. Etanojska kislina in tanini delujejo kot katalizatorji in zelo počasi tvorijo estre, od katerih je v vinu najbolj pogost posledično etil acetat, v sledih pa se najdejo tudi druge vrste estrov, tudi aromatskih. Tako estrenje lahko traja tudi več let in je veliki del tega, kar daje staranim vinom njihov edinstven okus.

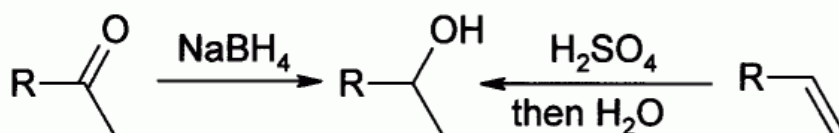
Sinteza alkoholov

Najbolj razširjena metoda za sintezo preprostih alkoholov je s hidrolizo alkenov v plinskem reaktorju. Prednost predstavlja preprostost in dosegljivost reagentov, slabost pa potreba po visoki temperaturi in pritisku, saj so vsi reagenti plini in obvelja Le Chatelierjevo načelo. Kot katalizator se vedno uporabi fosforjeva (V) kislina.



Slika 8: hidroliza etena.

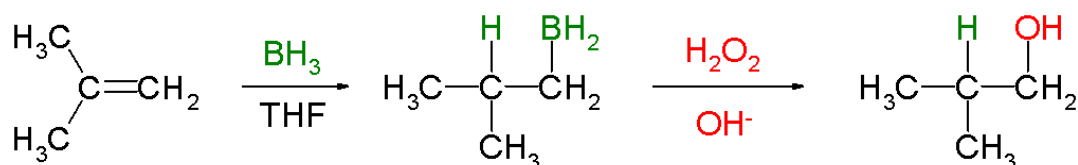
Alkohole daljših verig ter sekundarne in terciarne alkohole je s takšnim procesom nemogoče dobiti. S kombinacijo hidracije alkena in redukcije ketona je z dokaj preprostim mehanizmom možno pridobiti tudi sekundarni alkohol.



Slika 9: sinteza sekundarnega alkohola s kombinacijo redukcije in hidracije.

Primarne alkohole je seveda možno pridobiti tudi z redukcijo aldehida, vendar takšna reakcija ni učinkovita in potrebuje prisotnost močnih baz. Prav tako je primarne alkohole možno dobiti z reagiranjem vodne raztopine NaOH ali KOH s primarnimi halogenalkani, v katerem primeru poteče nukleofilna substitucija halogenida s hidroksilno funkcionalno skupino. Sekundarnih in terciarnih halogenalkanov ne moremo substituirati, saj se v prisotnosti močne baze halogenid prej eliminira in nastane alken.

Za sintezo kompleksnejših alkoholov v industriji prevladujejo procesi, kot so naprimer oksimerkuracija (izredno zapletena) ter hidroboracija - oksidacija. Ti procesi omogočajo cenovno in kemično učinkovito proizvodnjo alkoholov.



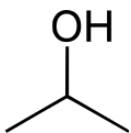
Slika 10: mehanizem hidroboracije - oksidacije

Uporabnost alkoholov

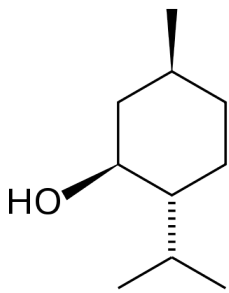
Razen že opisane rabe v sintezi organskih spojin so alkoholi izjemno uporabni tudi v vseh drugih področjih življenja. Najstarejša oblika rabe alkohola je seveda tvorba fermentiranih pijač, ki vsebujejo etanol.

Prvi štiri preprosti alkoholi se že stoletja uporabljajo kot gorivo, zadnje čase tudi kot pogonsko gorivo za motorje z notranjim izgorevanjem, v kombinaciji s fosilnimi gorivi (npr. E85) ali v čisti obliki. Etanol je zaradi možnosti pridobivanja iz žitaric eno izmed potencialnih goriv prihodnosti, saj nudi ekološko alternativo neobnovljivim fosilnim gorivom.

Alkoholi so močno uporabljeni kot topila v farmacevtski industriji, parfumih in esencialnih oljih. Propan-2-ol je eden izmed najbolj razširjenih topil na svetu. Uporablja se za čiščenje elektronike, računalniških komponent, hidravličnih zavor. Je glavna učinkovina v sterilnih povojih in je zadnje čase močno razširjen kot dezinfektant in antiseptik.



Mentol je še eden izmed najbolj uporabnih alkoholov. Razen njegove najbolj znane rabe v obliki arome v hrani je uporaben tudi kot analgetik in je sestavni del mnogih mazil za ustnice in zdravil proti kašlju (antitustikov). Uporablja se tudi kot zdravilo proti srbenju (antipruritik), kožni analgetik za olajšavo mišičnih in sklepnih bolečin, ter kot zdravilo proti zaprtemu nosu (dekongestant). Pogosto se uporablja tudi v zobnih pastah in ustnih vodih. Najdemo ga tudi kot sestavino parfumov, čebelarji pa ga uporabljajo kot pesticid, ki ubija zajedalce dihal v čebelah.



Eden redkih aromatskih alkoholov, ki ga v velikih količinah najdemo v naravi, je že prej omenjen 2-feniletanol. Najdemo ga v mnogih esencialnih oljih, npr. vrtnice, hiacinte, pomarančevke, ylanga, itd. Zaradi svojega prijetnega vonja ga tako uporabljajo v parfumih, kjer želijo poudariti duh rože. Tudi v cigaretah se koristi kot aditiv. Zaradi svoje stabilnosti v bazičnih pogojih ga uporabljajo tudi kot konzervativ v milih, v biologiji pa je zanimiv zaradi svojih močnih antimikrobnih sposobnosti.

