

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

# ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 8<sup>η</sup>: Αλκοόλες

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

*Αναπληρωτής Καθηγητής*



Τμήμα Επιστήμης  
Τροφίμων & Διατροφής  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



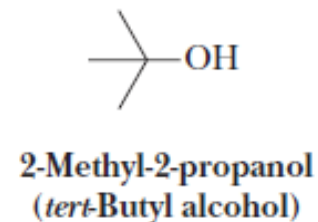
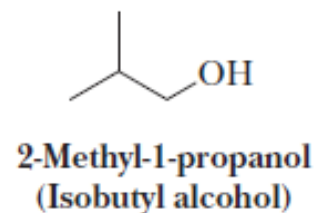
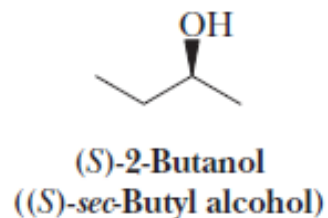
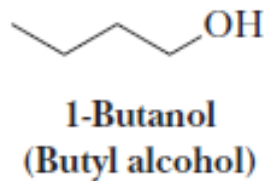
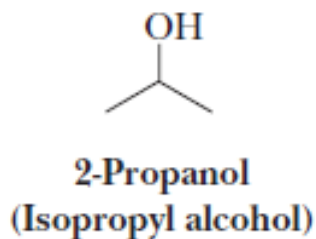
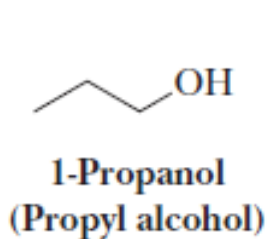
© 2019 - 2020

# 1. Δομή και ονοματολογία αλκοολών

Η λειτουργική ομάδα των αλκοολών είναι το -OH ενωμένο μ' έναν  $sp^3$  υβριδισμένο άνθρακα. Στο σύστημα IUPAC, η μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα που φέρει το -OH επιλέγεται ως το μητρικό αλκάνιο και αριθμείται από το τέλος εγγύτερα στο -OH. Για να υποδειχθεί ότι μια ένωση είναι αλκοόλη, αλλάζει η κατάληξη -ανιο σε -ολη και χρησιμοποιείται αριθμός για να δηλώσει την θέση του -OH.

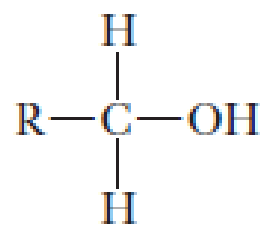
Η θέση του -OH προηγείται των αλκυλομάδων και των ατόμων αλογόνου στην αρίθμηση της μητρικής αλυσίδας. Για κυκλικές αλκοόλες, η αρίθμηση αρχίζει με τον άνθρακα που φέρει το -OH. Επειδή το -OH θεωρείται ότι βρίσκεται στον άνθρακα 1 του δακτυλίου, δεν απαιτείται υπόδειξη θέση με αριθμό.

Σε πιο περίπλοκες δομές, ο αριθμός της υδροξυλομάδας τοποθετείται συχνά μεταξύ ενθέματος και κατάληξης. Για παράδειγμα, αμφότερα τα ονόματα 2-μεθυλ-1-προπανόλη και 2-μεθυλπροπαν-1-ολη είναι αποδεκτά. Τα κοινά ονόματα των αλκοολών προέρχονται από την ονομασία της αλκυλομάδας που ενώνεται με το -OH και προστίθεται η λέξη αλκοόλη.

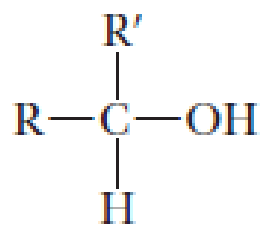


# 1. Δομή και ονοματολογία αλκοολών

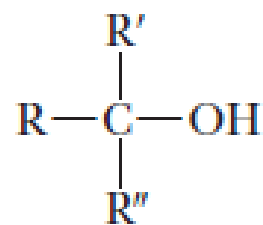
Οι αλκοόλες ταξινομούνται ως πρωτοταγείς (1°), δευτεροταγείς (2°), ή τριτοταγείς (3°), ανάλογα με το αν το -OH είναι πάνω σε πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή άνθρακα.



Primary (1°)



Secondary (2°)



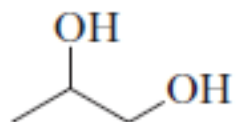
Tertiary (3°)

Στο σύστημα IUPAC, μια ένωση που περιέχει δύο υδροξύλια ονομάζεται *-διολη*, αν περιέχει τρία, *-τριολη* κτλ. Στην ονοματολογία κατά IUPAC, στα ονόματα για διόλες, τριόλες κτλ., η κατάληξη *-ολη* διατηρείται (π.χ. 1,2-αιθανεδιόλη).

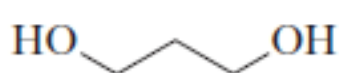
Τα κοινά ονόματα μερικών διολών και τριολών έχουν διατηρηθεί. Ενώσεις που περιέχουν υδροξυλομάδες σε γειτονικούς άνθρακες αναφέρονται συχνά ως γλυκόλες.



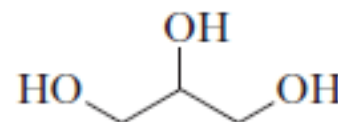
1,2-Ethanediol  
(Ethylene glycol)



1,2-Propanediol  
(Propylene glycol)



1,3-Propanediol



1,2,3-Propanetriol  
(Glycerol, glycerine)

## 1. Δομή και ονοματολογία αλκοολών

Οι ενώσεις που περιέχουν -OH και C=C αναφέρονται συχνά ως **ακόρεστες αλκοόλες**, λόγω της παρουσίας του διπλού δεσμού.

Στο σύστημα IUPAC, ο διπλός δεσμός υποδηλώνεται αλλάζοντας το ένθεμα του μητρικού αλκανίου από -αν- σε -εν- και το υδροξύλιο αλλάζοντας την κατάληξη από -ανιο σε -ολη.

Οι αριθμοί που χρησιμοποιούνται πρέπει να υποδεικνύουν την θέση αμφότερων του διπλού δεσμού και του υδροξυλίου.

Το μητρικό αλκάνιο αριθμείται για να δώσει στο -OH τον χαμηλότερο δυνατό αριθμό. Δηλαδή, η αλκοολομάδα προηγείται στην αρίθμηση του διπλού δεσμού.



(a) 2-Propen-1-ol. Its common name is allyl alcohol.

(b) (E)-2-Hexen-1-ol (*trans*-2-Hexen-1-ol).

## 2. Φυσικές ιδιότητες αλκοολών

Λόγω της ύπαρξης της πολικής -OH ομάδας, οι αλκοόλες είναι πολικές ενώσεις, με μερικό θετικό φορτίο στον άνθρακα και το υδρογόνο και μερικό αρνητικό στο οξυγόνο. Η έλξη μεταξύ του θετικού άκρου του ενός δίπολου και του αρνητικού του άλλου δίπολου ονομάζεται **αλληλεπίδραση δίπολου – δίπολου**.

Υπάρχει εκτεταμένη ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου στις αλκοόλες. Ως συνέπεια, οι αλκοόλες έχουν υψηλότερα σημεία ζέσεως γιατί απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να υπερνικηθούν οι ελκτικές δυνάμεις των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των -OH. Η παρουσία επιπρόσθετου υδροξυλίου αυξάνει την έκταση των δεσμών υδρογόνου και το σημείο ζέσεως.

Λόγω των αυξημένων δυνάμεων διασποράς σε μεγαλύτερα μόρια, το σημείο ζέσεως των αλκοολών, όπως και άλλων ενώσεων, αυξάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους.



Ethanol

bp 78°C



Dimethyl ether

bp -24°C

**Boiling Points and Solubilities in Water of  
Five Groups of Alcohols and Hydrocarbons of Similar  
Molecular Weight**

| Structural Formula                                                                              | Name           | Molecular Weight (g/mol) | Boiling Point (°C) | Solubility in Water |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------|--------------------|---------------------|
| CH <sub>3</sub> OH                                                                              | Methanol       | 32                       | 65                 | Infinite            |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>                                                                 | Ethane         | 30                       | −89                | Insoluble           |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH                                                              | Ethanol        | 46                       | 78                 | Infinite            |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                 | Propane        | 44                       | −42                | Insoluble           |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                                              | 1-Propanol     | 60                       | 97                 | Infinite            |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                 | Butane         | 58                       | 0                  | Insoluble           |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                              | 1-Butanol      | 74                       | 117                | 8 g/100 g           |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | Pentane        | 72                       | 36                 | Insoluble           |
| HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                            | 1,4-Butanediol | 90                       | 230                | Infinite            |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH              | 1-Pentanol     | 88                       | 138                | 2.3 g/100 g         |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | Hexane         | 86                       | 69                 | Insoluble           |

## 2. Φυσικές ιδιότητες αλκοολών

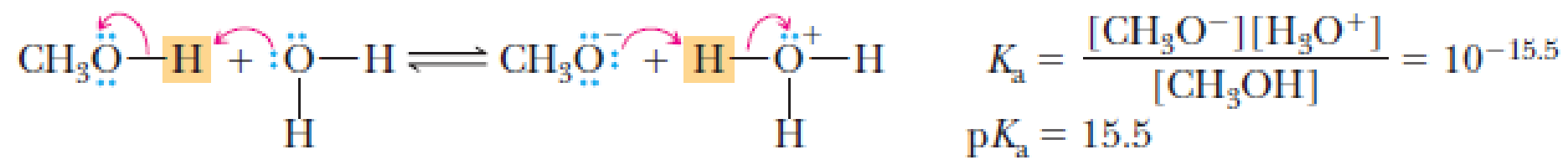
Οι αλκοόλες αλληλοεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου με το νερό και είναι πιο διαλυτές απ' ό τι τα αλκάνια και τα αλκένια ίδιου μοριακού βάρους.

Η μεθανόλη, η αιθανόλη και η προπανόλη είναι διαλυτές στο νερό σε οποιαδήποτε αναλογία. Καθώς αυξάνει το μοριακό βάρος, οι φυσικές ιδιότητες των αλκοολών γίνονται όμοιες μ' αυτές των υδρογονανθράκων.

Αλκοόλες υψηλού μοριακού βάρους είναι πολύ λιγότερο διαλυτές στο νερό, εξαιτίας της αύξησης του μεγέθους του υδρογονανθρακικού μέρους των μορίων.

### 3. Οξύτητα και βασικότητα αλκοολών

Οι αλκοόλες λειτουργούν ως αμφότερα ασθενή οξέα (δότες πρωτονίων) και ασθενείς βάσεις (δέκτες πρωτονίων). Σε αραιά υδατικά διαλύματα, μόνο η μεθανόλη είναι πιο όξινη ( $pK_a$  15.5) από το νερό.



Για απλές αλκοόλες όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη, η οξύτητα εξαρτάται κυρίως από τον βαθμό διάλυσης (solvation) και σταθεροποίησης του ιόντος αλκοξειδίου από μόρια νερού.

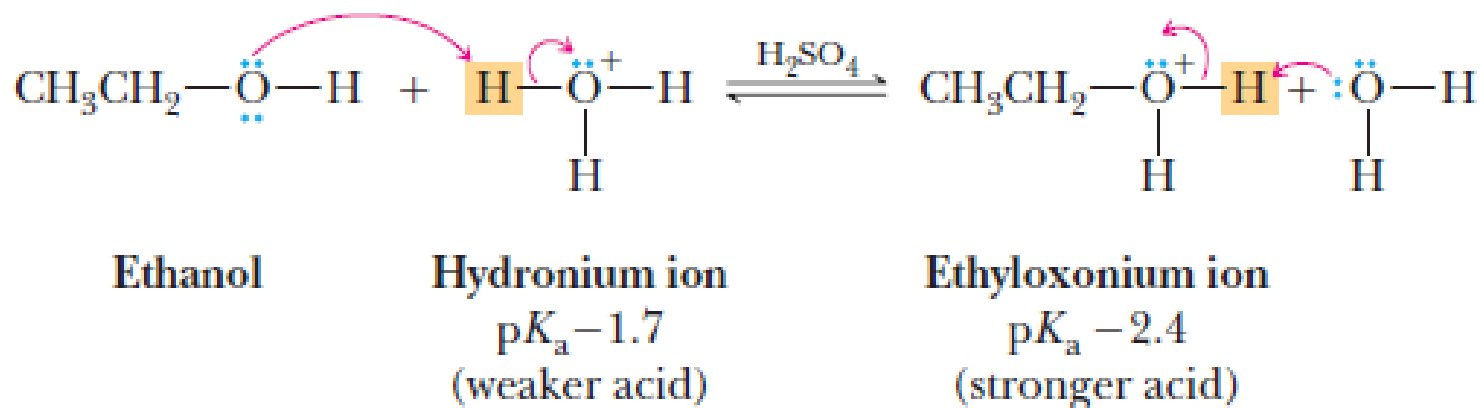
Τα αρνητικώς φορτισμένα άτομα οξυγόνου των ιόντων μεθοξειδίου και αιθοξειδίου είναι σχεδόν προσβάσιμα προς διάλυση, όσο και το ιόν υδροξειδίου. Επομένως, αυτές οι αλκοόλες είναι περίπου το ίδιο όξινες με το νερό.



### 3. Οξύτητα και βασικότητα αλκοολών

Καθώς αυξάνει ο όγκος των αλκυλομάδων που ενώνονται με το οξυγόνο, η ικανότητα των μορίων νερού να αντιδρούν με το ιόν αλκοξειδίου μειώνεται. Η 2-μεθυλ-2-προπανόλη ( *tert*-βουτυλ αλκοόλη) είναι ασθενέστερο οξύ απ' ότι η μεθανόλη ή η αιθανόλη, κυρίως εξαιτίας της *tert*-βουτυλομάδας, η οποία μειώνει την διάλυση του ανιόντος *tert*-βουτοξειδίου από τα γύρω μόρια νερού.

Υπό την παρουσία ισχυρών οξέων, τα άτομα οξυγόνου μιας αλκοόλης είναι βάση και αντιδρούν με ένα οξύ μέσω μεταφοράς πρωτονίου, σχηματίζοντας ιόν οξονίου.

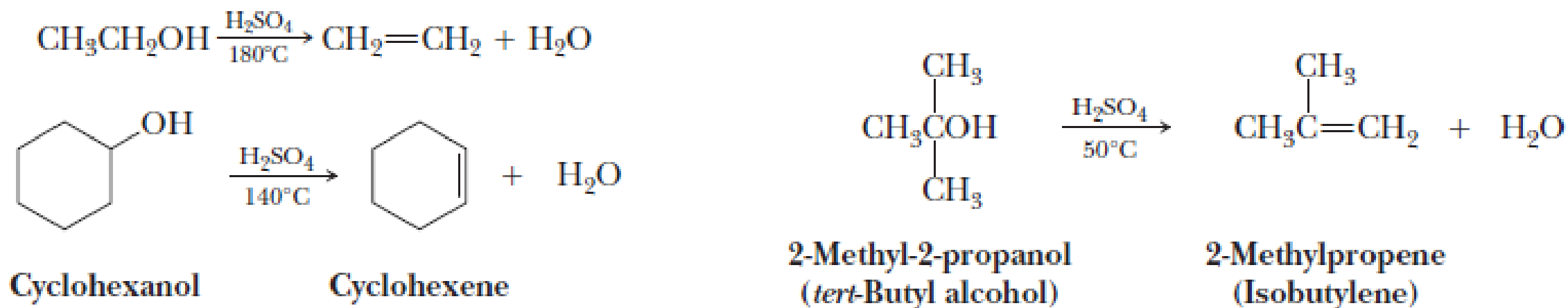


### 3. Αφυδάτωση αλκοολών καταλυόμενη από οξύ

Μια αλκοόλη μπορεί να μετατραπεί σε αλκένιο μέσω **αφυδάτωσης** (dehydration), δηλαδή με αφαίρεση ενός μορίου νερού από γειτονικούς άνθρακες. Η αφυδάτωση συμβαίνει συχνά με θέρμανση υπό την παρουσία 85% φωσφορικού οξέος ή πυκνού θειικού οξέος.

Οι πρωτοταγείς αλκοόλες αφυδατώνονται δύσκολα και απαιτούν θέρμανση στους 180 °C υπό την παρουσία πυκνού θειικού οξέος.

Οι δευτεροταγείς αλκοόλες δεν απαιτούν τόσο υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η αφυδάτωση τριτοταγών αλκοολών γίνεται και σε θερμοκρασίες λίγο υψηλότερες τους περιβάλλοντος.



### 3. Αφυδάτωση αλκοολών καταλυόμενη από οξύ

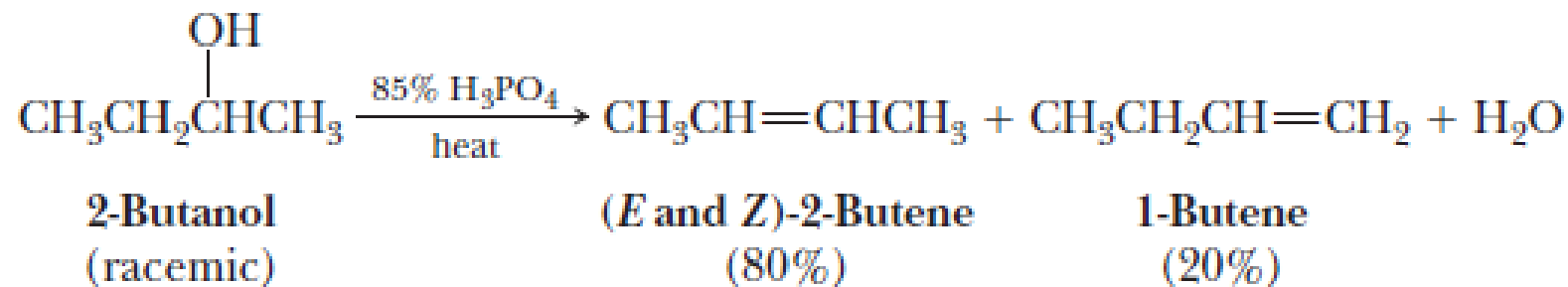
Έτσι, η ευκολία αφυδάτωσης αλκοολών υπό την παρουσία οξέος ακολουθεί την σειρά:



Ease of dehydration of alcohols

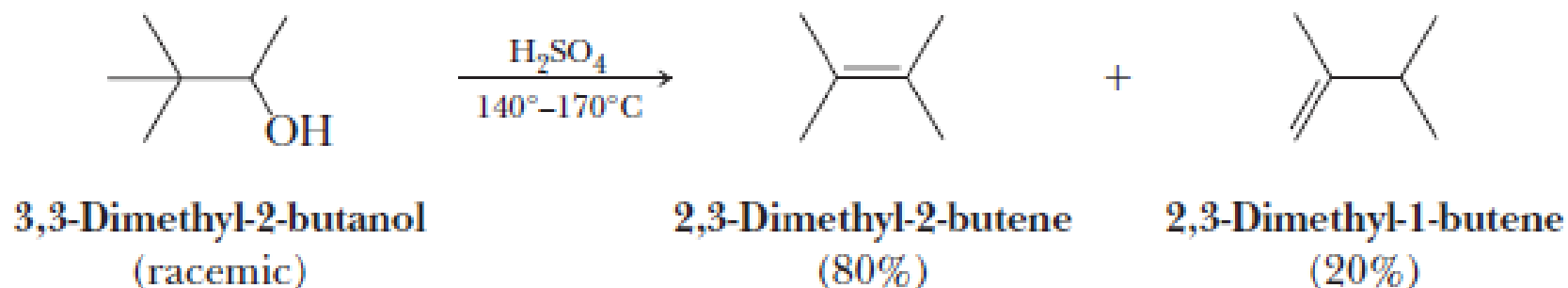


Όταν παράγονται ισομερή αλκένια ως προϊόντα αφυδάτωσης αλκοολών, δεσπόζει το αλκένιο με τον μεγαλύτερο αριθμό υποκαταστατών στους άνθρακες του διπλού δεσμού (μεγαλύτερη σταθερότητα).

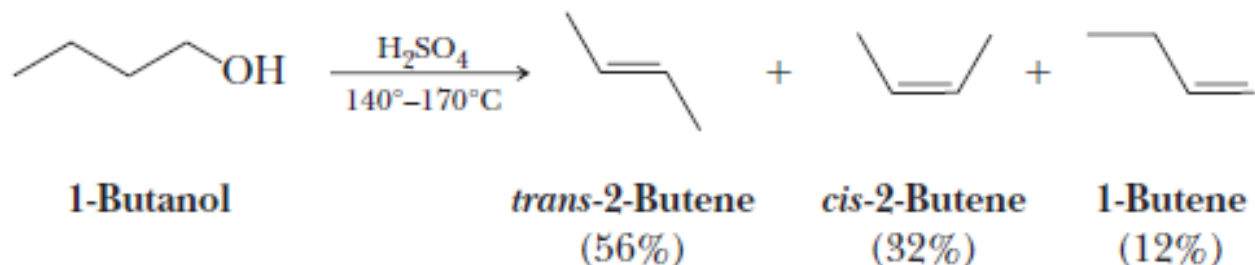


### 3. Αφυδάτωση αλκοολών καταλυόμενη από οξύ

Η αφυδάτωση πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών συχνά συνοδεύεται από αναδιευθέτηση. Η καταλυόμενη από οξύ αφυδάτωση της 3,3-διμεθυλ-2-βουτανόλης, για παράδειγμα, δίνει μίγμα δύο αλκενίων, καθένα από τα οποία είναι αποτέλεσμα αναδιευθέτησης.



Οι πρωτοταγείς αλκοόλες με μικρή ή καθόλου διακλάδωση υπόκεινται σε καταλυόμενη από οξύ αφυδάτωση και δίνουν ένα ακραίο αλκένιο και αναδιευθετημένα αλκένια. Για παράδειγμα, η καταλυόμενη από οξύ αφυδάτωση της 1-βουτανόλης δίνει μόνο 12% 1-βουτένιο. Το κύριο προϊόν είναι μίγμα *trans* και *cis* ισομερών του 2-βουτενίου.



## 4. Θειόλες

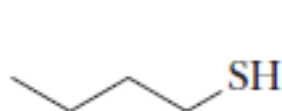
Η λειτουργική ομάδα μιας **θειόλης** είναι το  $-SH$  (**σουλφυδρίλιο**) που ενώνεται μ' ένα άνθρακα με υβριδισμό  $sp^3$ . Η μεθανοθειόλη ( $CH_3SH$ ) είναι η απλούστερη θειόλη. Η παλαιότερη ονομασία των θειολών είναι **μερκαπτάνες**.

Στο σύστημα IUPAC, οι θειόλες ονομάζονται επιλέγοντας την μακρύτερη αλυσίδα του μητρικού αλκανίου που φέρει το  $-SH$ . Για να υποδειχθεί ότι μια ένωση είναι θειόλη, χρησιμοποιείται η κατάληξη **-θειολη**.

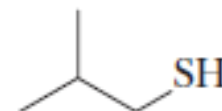
Η θέση του  $-SH$  παίρνει προτεραιότητα σε σχέση με τις αλκυλομάδες και τα αλογόνα, όσον αφορά στην αρίθμηση της μητρικής αλυσίδας. Στο σύστημα IUPAC, το  $-OH$  προηγείται του  $-SH$  σε αμφότερες την αρίθμηση και ονομασία.

Σε ενώσεις που περιέχουν αυτές τις δύο λειτουργικές ομάδες, το  $-SH$  υποδεικνύεται από το IUPAC πρόθεμα **σουλφανυλ-**. Εναλλακτικά, μπορεί να υποδειχθεί από το κοινώς χρησιμοποιούμενο **μερκαπτο-**.

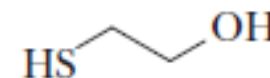
Τα κοινά ονόματα των απλών θειολών προκύπτουν από την ονομασία της αλκυλομάδας που ενώνεται με το  $-SH$  και προσθέτοντας την λέξη **μερκαπτάνη**.



1-Butanethiol  
(Butyl mercaptan)



2-Methyl-1-propanethiol  
(Isobutyl mercaptan)



2-Sulfanylethanol  
( $\beta$ -Mercaptoethanol)

## 5. Φυσικές ιδιότητες θειολών

Το πιο εντυπωσιακό φυσικό χαρακτηριστικό των χαμηλού μοριακού βάρους θειολών είναι η δυσοσμία τους. Λόγω της πολύ χαμηλής πολικότητας του S-H δεσμού, οι θειόλες επιδεικνύουν μικρή σύνδεση μέσω δεσμών υδρογόνου.

Κατά συνέπεια, έχουν χαμηλά σημεία ζέσεως και είναι λιγότερο υδατοδιαλυτές και διαλυτές σε άλλους πολικούς διαλύτες απ' ό,τι οι αλκοόλες συγκρίσιμου μοριακού βάρους.

Το γεγονός ότι τα σημεία ζέσεως των παρακάτω συντακτικών ισομερών είναι σχεδόν ίδια υποδηλώνει ότι υπάρχει πολύ περιορισμένη ή καθόλου σύνδεση των θειολών μέσω δεσμών υδρογόνου.



Ethanethiol

bp 35°C



Dimethyl sulfide

bp 37°C

## 5. Οξύτητα θειολών

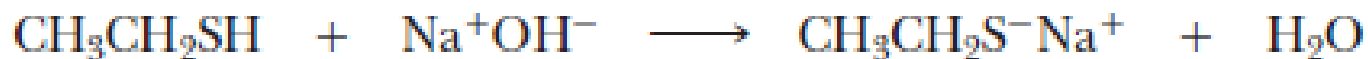
Το υδρόθειο είναι πολύ πιο όξινο από το νερό.



Ομοίως, οι θειόλες είναι ισχυρότερα οξέα απ' ότι οι αλκοόλες. Ας συγκριθούν για παράδειγμα, οι  $pK_a$  της αιθανόλης και της αιθανοθειόλης σε αραιά υδατικά διαλύματα.

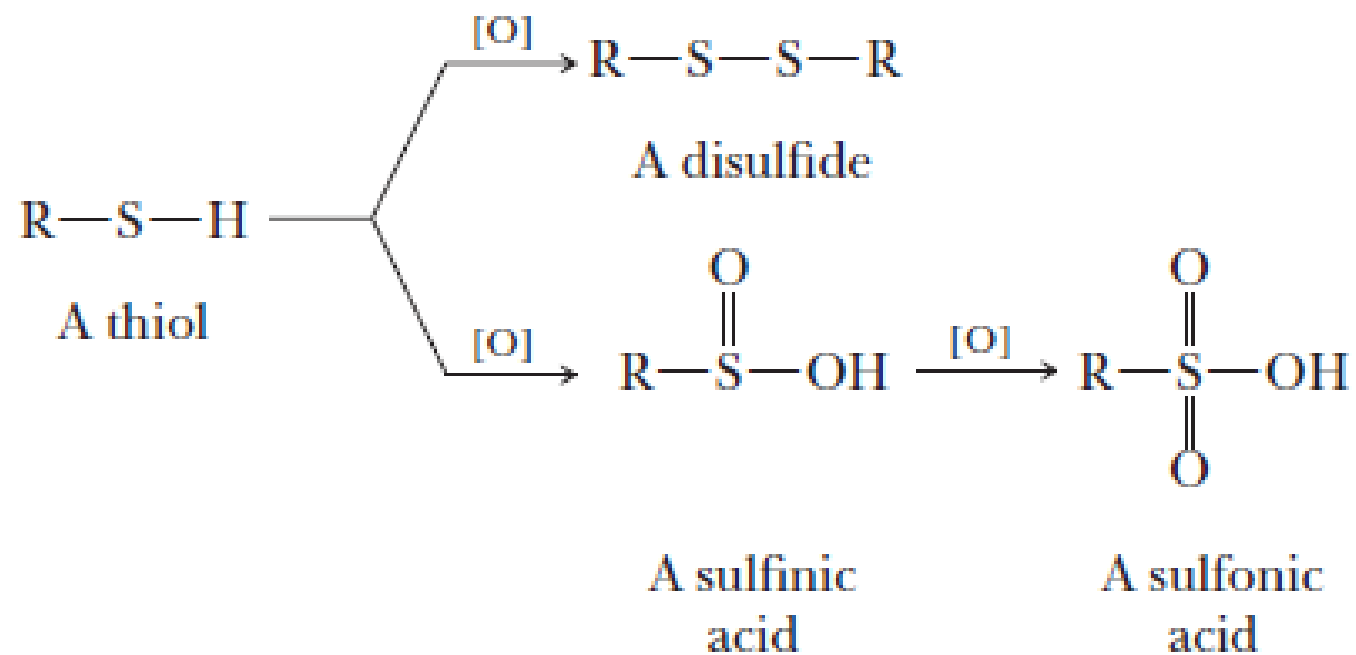


Η μεγαλύτερη οξύτητα των θειολών εν συγκρίσει με τις αλκοόλες μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το θείο (στοιχείο τρίτης περιόδου) είναι μεγαλύτερο από το οξυγόνο (στοιχείο δεύτερης περιόδου). Το αρνητικό φορτίο στο ιόν αλκυλσουλφιδίου ( $\text{RS}_2^-$ ) μετατοπίζεται μέσα σε μεγαλύτερη επιφάνεια και είναι επομένως πιο σταθερό από το αρνητικό φορτίο στο ιόν αλκοξειδίου ( $\text{RO}_2^-$ ). Οι θειόλες είναι αρκετά ισχυρά οξέα, έτσι ώστε όταν διαλύονται σε υδατικό υδροξείδιο του νατρίου, μετατρέπονται ολοκληρωτικά σε αλκυλσουλφιδικά άλατα



## 6. Οξείδωση θειολών

Πολλές από τις ιδιότητες των θειολών πηγάζουν από το γεγονός ότι το άτομο θείου οξειδώνεται εύκολα σε υψηλότερες καταστάσεις οξείδωσης, οι πιο κοινές από τις οποίες φαίνονται παρακάτω.





## 6. Οξείδωση θειολών

Η πιο κοινή αντίδραση οξειδοαναγωγής των θειούχων ενώσεων σε βιολογικά συστήματα είναι η αλληλομετατροπή θειολών σε δισουλφίδια.

Η λειτουργική ομάδα ενός δισουλφιδίου είναι η  $-S-S-$ .

Οι θειόλες οξειδώνονται σε δισουλφίδια και από μοριακό οξυγόνο.



A thiol

A disulfide



A thiol

A disulfide

## Βιβλιογραφία

Brown W.H., Iverson B.L., Anslyn E.V., Foote C.S., Novak B.M., **2014**. Organic Chemistry, 7<sup>th</sup> Edition, Wadsworth Cengage Learning, U.S.A.