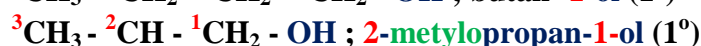


Cz. XXII - Alkohole monohydroksylowe

Pochodne węglowodorów, w cząsteczkach których jeden atom H jest zastąpiony grupą hydroksylową (-OH).

1. Klasyfikacja alkoholi monohydroksylowych i rodzaje izomerii, rzędowość

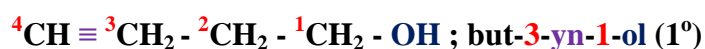
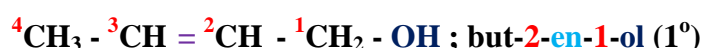
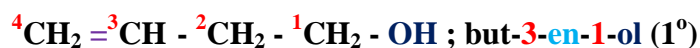
- Alkohole alifatyczne nasycone** - pochodne alkanów R - OH, tworzą szereg homologiczny alkanoli o ogólnym wzorze $C_nH_{2n+1} - OH$
- **izomeria szkieletowa (łańcuchowa)**



- **izomeria położenia grupy funkcyjnej**

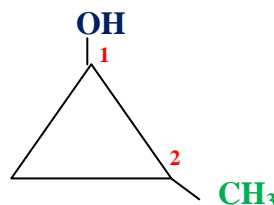
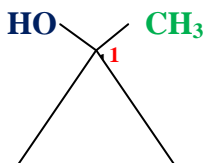
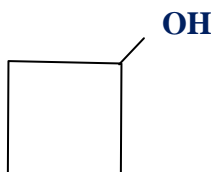


- Alkohole alifatyczne nienasycone** (*Uwaga: jeżeli grupa -OH związana jest z węglem o hybrydyzacji sp^2 lub sp to związki te **nie są alkoholami***)
- **izomeria szkieletowa,**
- **izomeria położenia grupy funkcyjnej,**
- **izomeria położenia wiązania wielokrotnego**



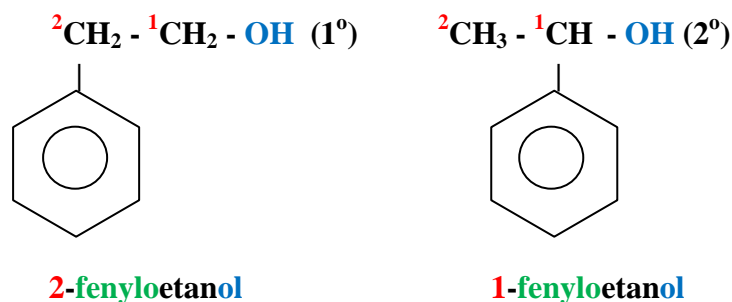
- Alkohole cykloalifatyczne**

- **izomeria pierścieniowa i izomeria położenia grupy funkcyjnej**



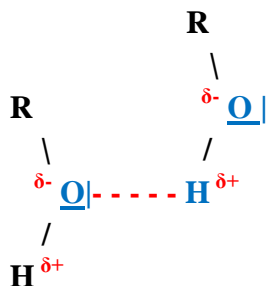
cyklobutanol (2°); **1-metylocyklopropan-1-ol** (3°); **2-metylocyklopropan-1-ol** (2°)

- *Alkohole aromatyczne*



2. Wybrane właściwości fizyczne

- do 12 at. C w cząsteczce są cieciami, od 12 at. C w cząsteczce są ciałami stałymi,
- wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej wzrasta ich gęstość, maleje rozpuszczalność w wodzie, od 11 at. C w cząsteczce są praktycznie nierozpuszczalne, wzrasta T_t i T_w (w przypadku izomerów mogą wystąpić odstępstwa),
- Metanol: $T_w = 64,7^\circ\text{C}$, $T_t = -97,8^\circ\text{C}$,
- Etanol: $T_w = 78,3^\circ\text{C}$, $T_t = -117,3^\circ\text{C}$,
- wysokie temp. wrzenia wynikają polarności grupy **-OH**, co prowadzi do powstawania **wiązań wodorowych** i asocjacji cząsteczek alkoholu



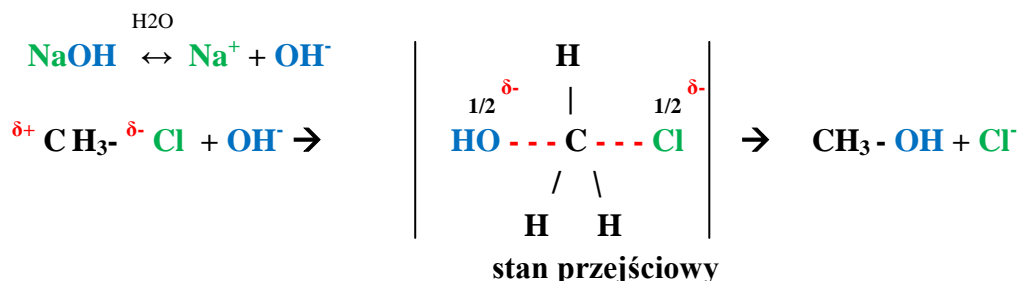
- w trakcie rozpuszczania alkoholi w wodzie występuje **zjawisko kontrakcji**, tj. zmniejszenia się objętości mieszanych cieczy o ok. 3%, zmniejszenie objętości jest efektem powstawania krótszych wiązań wodorowych między dipolami wody a cząsteczkami alkoholu (od wiązań wodorowych między cząsteczkami alkoholu),
- gęstość alkoholi monohydroksylowych jest mniejsza niż gęstość wody,

3. Otrzymywanie alkoholi

- Etanolu **da celów spożywczych i farmaceutycznych** - fermentacja alkoholowa pod wpływem biokatalizatorów (enzymów), fermentacja zatrzymuje się po osiągnięciu stężenia alkoholu etylowego ok. 18%
 # fermentacja cukrów prostych: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2\uparrow$,
 # fermentacja dwucukrów: $\text{C}_{12}\text{O}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{CO}_2\uparrow$,
 # fermentacja skrobi: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2n\text{CO}_2\uparrow$,

- Dla celów technicznych i metodami laboratoryjnymi

I. *Hydroliza monohalogenoalkanów* w wodnych roztworach silnych zasad [NaOH, KOH, Ca(OH)₂], jest to reakcja **substytucji nukleofilowej** (**Uwaga:** w środowisku stężonego alkoholu zachodzi reakcja eliminacji halogenowodoru i powstają **alkeny**)



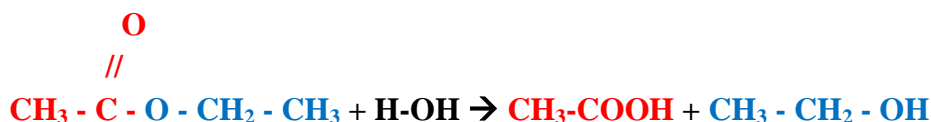
--- ; zdelokalizowane wiązanie wodorowe

- w przypadku halogenoalkanów II-rz (2°) reakcje przebiegają trudniej, niż w przypadku I i III-rz,
- natomiast w przypadku halogenoalkanów III-rz (3°) reakcje zachodzą znacznie łatwiej z tym, że dochodzi do heterolizy wiązania C - X (X podstawnik halogenowy) powstający karbokation atakuje grupę OH⁻, która jest lepszym elektrofilem niż X⁻)

II. *Hydratacja alkenów w obecności H⁺ jako katalizatora (addycja wody) - mechanizm karbokationu, zgodnie z regułą Markownikowa*

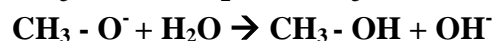
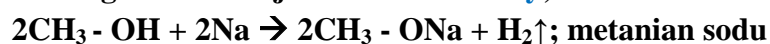


III. *Hydroliza estrów*

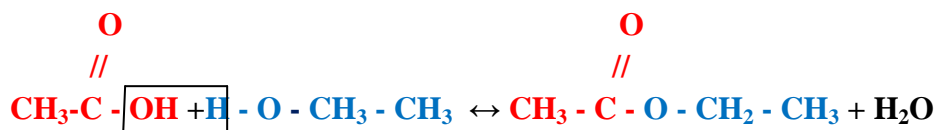


4. Właściwości chemiczne alkoholi

- Wodne roztwory alkoholi mają odczyn obojętny, nie ulegają dysocjacji elektrolitycznej (jonowej), wykazują jeszcze słabsze właściwości kwasowe niż woda,
- Reagują z aktywnymi metalami (głównie litowce), produktem są **alkoholany** i wódór, **alkoholany** są związkami o charakterze soli słabych kwasów i mocnych zasad, w roztworze wodnym ulegają **hydrolizie anionowej**, odczyn wodnego roztworu jest **silnie zasadowy**;

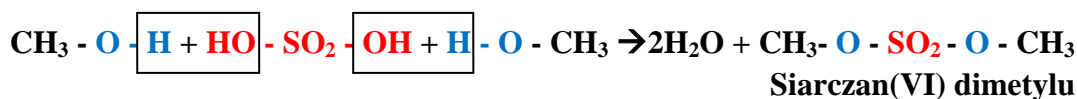


- Nie reagują z zasadami (powstaje roztwór wodorotlenku w alkoholu),
- W środowisku kwasowym reagują z kwasami karboksylowymi (w obecności H_2SO_4 , kationy wodorowe są katalizatorami reakcji), powstają estry i woda, reakcje estryfikacji są odwracalne;



Etanian (octan) etylu

- Alkohole tworzą również estry z kwasami nieorganicznymi (H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4), produktami są estry nieorganiczne;

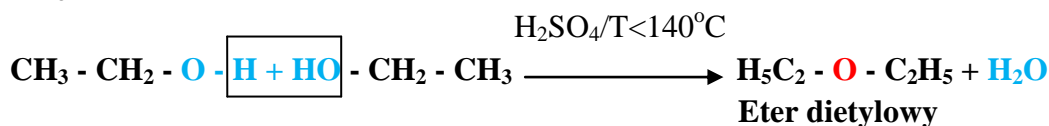
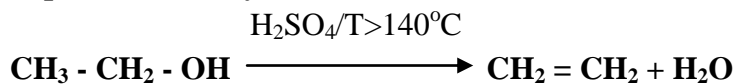


- Alkohole są związkami palnymi,
- Alkohole reagują z gazowym HCl , w reakcji bierze całą grupą funkcyjną ($-\text{OH}$), reakcja przebiega w obecności H_2SO_4 ;

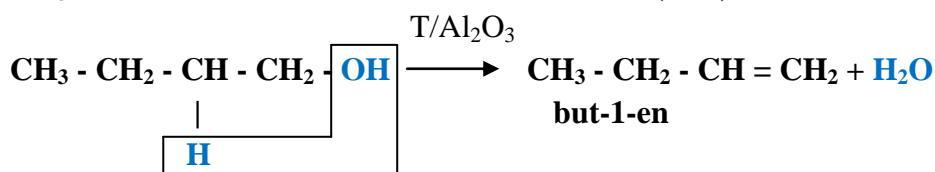
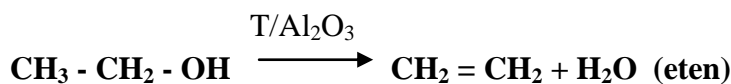


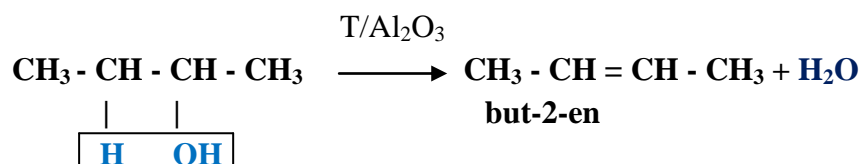
Chloroetan (pali się zielonym płomieniem)

- Alkohole ulegają reakcji *dehydratacji (odwodnienia) - eliminacji wody*, reakcja przebiega w obecności związków silnych odwadniających (np. stężony H_2SO_4 i $T > 140^\circ\text{C}$, w przypadku nadmiaru alkoholu i gdy $T < 140^\circ\text{C}$ powstają odpowiednie etery:

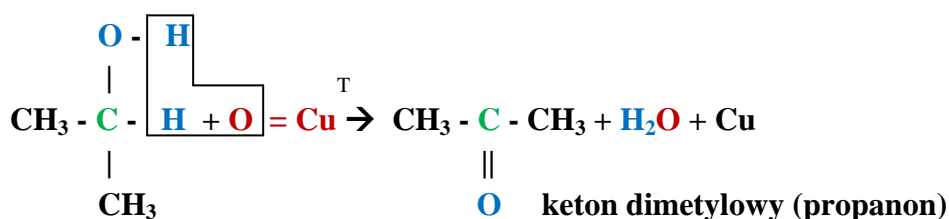
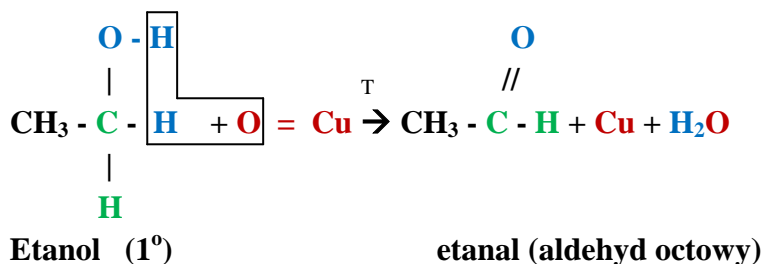


- w obecności Al_2O_3 i podwyższonej temperaturze, produktem są odpowiednie alkeny, reakcja przebiega zgodnie z regułą Zajcewa;

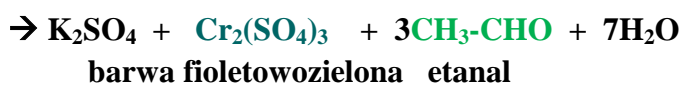
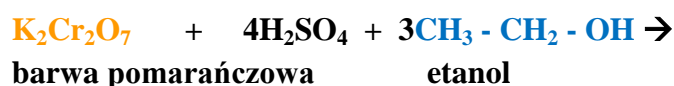




- Katalityczne utlenianie alkoholi: produktami katalitycznego utlenienia **alkoholi 1°** są odpowiednie **aldehydy**, natomiast w przypadku alkoholi **2°** są odpowiednie **ketony**, katalitycznymi utleniaczami mogą być: CuO, KMnO₄, K₂Cr₂O₇;



- Wykrywanie (identyfikacja) etanolu; odczynniki - K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄



- Toksyczność alkoholi monohydroksylowych - maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego.