

2.7. ALKOHOLI

Alkohole lahko štejemo med ogljikovodike, pri katerih je eden ali več atomov vodika nadomeščenih z -OH skupino. -OH skupina je funkcionalna skupina alkoholov in jo imenujemo **hidroksilna skupina**. Vezana na ogljik ima drugačne lastnosti, kot vezana na druge elemente. Če je vezana na žveplo, fosfor ali dušik, v vodi odceplja H^+ ion, če je vezana na Na, Ca, Ba pa se odceplja kot hidroksilni OH^- ion. Pri alkoholih ne pride do podobne ionizacije, ne reagirajo ne kislo ne bazično. Vendar pa dobi -OH skupina takoj drugačne lastnosti, če je poleg nje na ogljik vezan tudi kisik. Primer je ogljikova kislina H_2CO_3 in vse karboksilne kisline s funkcionalno skupino -COOH. V teh spojinah se v vodni raztopini vodik odcepi kot H^+ ion.

Alkohole poimenujemo tako, da imenu spojine dodamo končnico -ol : metanol, etanol, glikol, glicerol itd. Zaradi tega so starejše poimenovanja cikličnih ogljikovodikov : benzol, toluol, ksilol, spremenili v benzen, toluen, ksilen ...

Omeniti je treba, da se te nomenklature dosledno drži predvsem anglosaška literatura, medtem ko nemška večinoma uporablja še stara imena npr. : metilni alkohol namesto metanol, etilni alkohol namesto etanol, glicerol namesto propantriol ...

Alkoholi, ki imajo v molekuli eno -OH skupino so enovalentni, tisti z dvema so dvovalentni, s tremi so trivalentni. Alkohole z dvema -OH skupinama imenujemo -diol, s tremi -OH skupinami -triole.

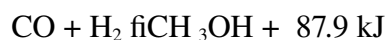
Od propana dalje so pri enovalentnih alkoholih možne izomere, kajti vsi C-atomi niso več enakovredni. Prav tako ločimo primarne, sekundarne in terciarne alkohole. Za primarne alkohole je značilna skupina $-CH_2OH$, za sekundarne $=CHOH$ in za terciarne COH . Glede na to lahko alkohole poimenujemo na različne načine :

$CH_3-CH_2-CH_2OH$	$CH_3-CHOH-CH_3$
primarni propilalkohol	sekundarni propilalkohol
1-propanol	2-propanol
1-hidroksipropan	2-hidroksi propan

Vsa ta imena so dovoljena, vendar se najbolj uporablja drugi način poimenovanja.

1. Nasičeni enovalentni alkoholi

Metanol ali metilalkohol, CH_3OH , tehnično dobimo s suho destilacijo lesa. Metanol nastaja iz lignina lesa. Od drugih primesi (acetona, očetna kislina...) ga ločimo s frakcionirno destilacijo. Danes se v veliki meri pridobiva metanol s previdnim hidrogeniranjem ogljikovega oksida v prisotnosti katalizatorjev (ZnO in Cr_2O_3). Reakcija poteka pri 300-400 C in 200 atm po enačbi :



V ZDA dobijo preko 90 % metanola s sintezo iz zemeljskega plina ali plinov iz rafinerij, kjer se metan do metanola oksidira s pomočjo kisika iz zraka.

Čisti metanol je brezbarvna, lahko gibljiva tekočina prijetnega vonja, ki se z vodo meša v vsakem razmerju. Vrelišče ima pri 65 C. Raztaplja številne anorganske snovi: $AgNO_3$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, $NaCl$, NH_4NO_3 , NaJ itd. Slabše topi maščobe, olja in smole. Zgoreva z modrikastim plamenom v CO_2 in H_2O . Uporablja se kot topilo in gorivo. Z njim denaturirajo etanol. Predvsem pa je pomemben kot izhodna snov za pridobivanje drugih alifatskih spojin. V tem se po pomembnosti približuje etinu.

Iz metanola pridobivajo formaldehid, mravljično kislino, toluen, različna umetna tvoriva ...

- 1* Metanol deluje strupeno tako v obliki tekočine kot v obliki par. Resorbira se tudi preko kože in deluje kumulativno. Smrtno dozo cenijo nekako na 50-75 g, vendar so bili smrtni primeri tudi že pri 11,5 g zaužitega metanola. Znaki zastrupitve so vrtoglavica, glavobol, slabost, bruhanje, bolečine v ledvicah, slabost srca in mišic, krči, mrzlica, zmanjšanje vidne sposobnosti in celo slepota. Zastrupitev povzročata pravzaprav formaldehid in mravljična kislina v katera se metanol v telesu oksidira.

Etanol ali etilalkohol, C_2H_5OH , je izmed vseh alkoholov najpomembnejši zaradi najpogostejše uporabe. Kratko ga imenujemo kar **alkohol** ali **špirit**. Je ena izmed najbolj znanih organskih spojin. Tehnično najpomembnejši in že dolgo znan način pridobivanja etanola je s pomočjo alkoholnega vrenja. Kot izhodna surovina za alkoholno vrenje se v Evropi največ uporablja krompirjev škrob, v Ameriki pa koruzni. Alkoholno vrenje je pomemben biokemijski proces, ki ga povzročajo specifični encimi. Škrob je treba najprej z diastazo ječmenovega slada hidrolizirati v monosaharid glukozo.

Glukoza se pod vplivom encimov, ki jih vsebujejo kvasovke, prevre v alkohol. Kvasovke pustimo učinkovati pri optimalni temperaturi 28-29 C. Skupna ena čba tega procesa je :

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

glukoza etanol

Posebnost teh vrelnih procesov je v katalitičnem učinku minimalnih količin encimov, ki jih producira živ organizem.

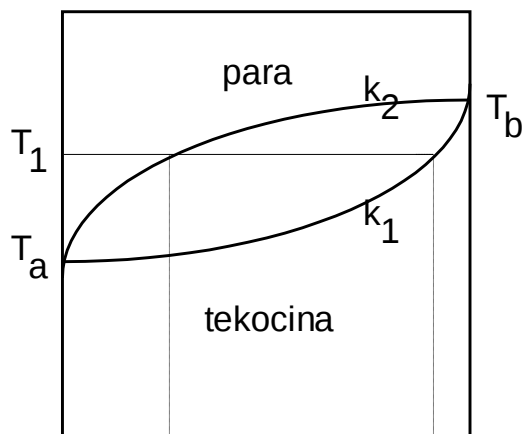
Za izvršitev alkoholnega vrenja ni nujno potrebna živa kvasovka. Tudi sok iz stisnjenih kvasovk, kjer so kvasovke uničene, ima enak učinek. Encimatsko zmes, ki učinkuje pri alkoholnem vrenju, imenujemo **cimaza**.

Ker iz škroba ne dobimo čiste glukoze, tudi pridobljen alkohol ni popolnoma čist. Krompirjev špirit namreč vsebuje višjemolekularne alkohole, ki se nahajajo v takoimenovanem patočnem olju. Tu se nahaja predvsem izoamilni alkohol. Patočna olja delno izvirajo iz beljakovine, ki jo vsebuje škrob, delno pa tudi iz beljakovine kvasovk. Če hočemo etanol ločiti od teh primesi ga je potrebno frakcionirno destilirati.

Do alkohola lahko pridemo tudi z učinkovanjem istih encimov kvasovk iz odpadnih sulfitnih lužnic, ki ostajajo pri pridobivanju celuloze iz lesa, ki vsebuje raztopljen lignin. Ta alkohol je neužiten in ga imenujemo **sulfitni špirit**.

Iz alkohola, dobljenega z alkoholnim vrenjem ne moremo še s tako skrbno frakcionirno destilacijo odstraniti vse vode. Vzrok je ta, da tvori alkohol z vodo zmes, ki vre konstantno pri nižji temperaturi, to je pri 78,15 C (pri tlaku 101,3 kPa), kakor čist alkohol katerega vrelišče je 78,35 C. Zaradi tega prehaja v destilat zmes z ni žjim vreliščem. Ta zmes sestoji iz 95,6 % etanola in 4,4 % vode. Takšne zmesi s konstantnim vreliščem imenujemo **azeotropne zmesi** (grško **a** - ne, **zeo** - vrem, **trope** - sprememba). Azeotropne zmesi vrejo in destilirajo, ne da bi se njihova procentna sestava spremenila.

Naslednji diagram - **vrelni diagram** - prikazuje odvisnost vrelišča zmesi dveh tekočin od sestave tekoče faze in sestavo parne faze, ki je ob vrelišču v ravnotežju s tekočo fazo, pri konstantnem tlaku (101,3 kPa) :



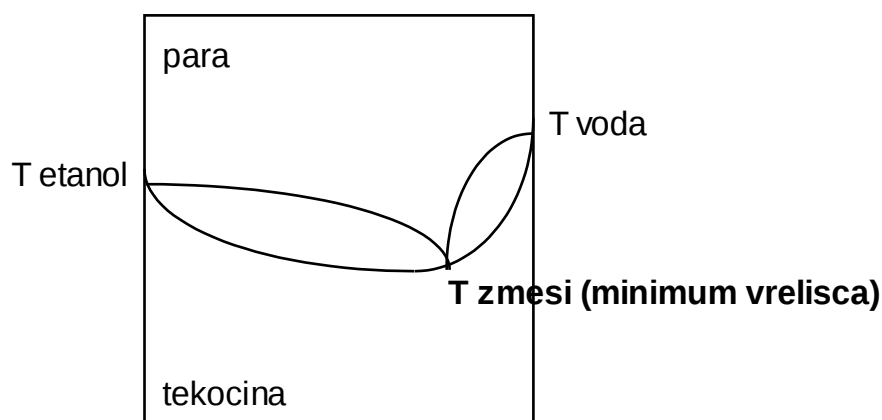
Xa	0	Xa^2	Xa^1	1	Xa
Xb	1	Xb^2	Xb^1	0	Xb

Krivulja k_1 prikazuje odvisnost vrelišča od sestave tekoče faze, krivulja k_2 prikazuje sestavo parne faze, ki je v ravnotežju s tekočo fazo določene sestave. T_a je vrelišče čiste a, T_b je vrelišče čiste b, T_1 je vrelišče zmesi dane sestave. Xa^1 , Xb^1 je molski delež komponent v tekoči fazi in Xa^2 , Xb^2 molski delež komponent v parni fazi.

Zmes dveh tekočin je lahko idealna ali neidealna. Dve tekočini tvorita idealno zmes, če se pri mešanju ne sprosti oziroma porabi toplota in če je volumen zmesi enak vsoti volumnov tekočin, ki jih zmešamo. Za idealno zmes tekočin velja Raoultov zakon (parcialni parni tlak tekočine v zmesi je sorazmeren molskemu deležu le-te v zmesi) in tudi Daltonov zakon (parni tlak zmesi je enak vsoti parcialnih parnih tlakov sestavin zmesi) v vsem koncentracijskem območju.

Pri neidealnih zmesih tekočin (v našem primeru etanol - voda) se parcialni parni tlak sestavin zmesi ne ravna po Raoultovem zakonu oziroma Daltonovem zakonu, ampak pride do odstopanj.

Če so vrednosti parnih tlakov višje kot bi morale biti po Raoultovem zakonu, ima taka zmes maksimum parnega tlaka in minimum vrelišča. Za zmes takih tekočin velja naslednji vrelni diagram :



X voda	0		1	X voda
X etanol	1		0	X etanol

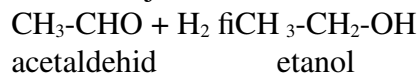
Zato pri frakcionirni destilaciji take zmesi najprej destilira azeotropna zmes in nato sestavina zmesi, ki je v prebitku glede na sestavo azeotropne zmesi, v našem primeru alkohol.

Obstajajo tudi zmesi pri katerih so vrednosti parnih tlakov nižje, kot bi morale biti po Raoultovem zakonu, taka zmes ima minimum parnega tlaka in maksimum vrelišča. Imenujemo jo azeotropna zmes z maksimumom vrelišča. Pri frakcionirni destilaciji take zmesi najprej destilira sestavina zmesi, ki je v prebitku in nato azeotropna zmes.

Da bi dobili brezvodni (absolutni) alkohol, moramo uporabljati sušilna sredstva. Z večdnevni kuhanjem 95,6 % etanola z žganim apnom dobimo močno koncentriran alkohol, ki pa je le 99,5 %. Preostalih 0,5 % vode odstranimo z magnezijem. Magnezij se raztopi v etanolu tako, da se tvori alkoholat, ki reagira z vodo in tvori netopen MgO pri čemer se izloči popolnoma brezvoden etanol.

Drugi način priprave brezvodnega alkohola je z uporabo brezvodne modre galice (CuSO_4). Ta sol odvzema 95,6 % alkoholu vodo, ker jo rabi za tvorbo kristalov. Proces hidratiziranja modre galice lahko opazujemo; na začetku bela sol se pretvarja v bolj ali manj modro.

Poleg metode alkoholnega vrenja je poznano še tehnično pridobivanje etanola. To je katalitična reakcija spajanja acetilena z vodo, kjer prek neobstojnega vinilnega alkohola dobimo najprej acetaldehid. Nato sledi hidrogeniranje acetaldehida v prisotnosti niklja kot katalizatorja.



Etanol je brezbarvna, hlapna tekočina prijetnega vonja, ki se v vseh razmerjih meša z vodo in vsemi organskimi topili. Njegova najpomembnejša lastnost je njegov dražilni in opijajoči učinek, zaradi česar je še danes eno najbolj uživanih poživil. V zmernih količinah in v primerni razredčitvi je neškodljiv, ker v telesu popolnoma izgori in se s tem razstrupi.

Obstaja vrsta alkoholnih pijač, ki jih dobijo s posebnim procesom iz snovi, ki vsebujejo škrob oziroma glukozo. Tako so poznane žgane pijače, ki vsebujejo tudi preko 50 % etanola. Pridobivajo jih z destilacijo določenih snovi, predhodno podvrženim alkoholnemu vrenju. Iz vina se pridobiva vinjak (konjak), iz piva žitno žganje, iz sliv slivovka, iz brinjevih jagod brinjevec, iz riža arak, iz ječmena viski, iz rži, pšenice ter melase sladkornega trsa rum. Vino vsebuje 7-12 % alkohola in pivo 3-8 % alkohola. Z etanolom pripravljamo tudi celo vrsto umetnih pijač (razni likerji). Razen v prehrabene namene se etanol uporablja tudi kot zelo cenjeno topilo, posebno v farmaciji. Z etanolom izdelujejo razne tinkture, ekstrakte. Uporablja se tudi kot gorivo, vendar ga v te namene denaturirajo. Gorilni špirit vsebuje okoli 9 % metanola ter 1 % piridina ter piridinskih baz.

- 2* Etanol je strup, ki deluje narkotično, najprej izzove poživitev in nato depresijo. Toksične doze so odvisne od splošnega stanja organizma in od stopnje navajenosti. Resorbira se tudi preko kože. Znaki zastrupitve so : evforija, ki traja nekaj časa, pri zaužitju večjih količin pa omotica, slabost, bruhanje, upočasnjena cirkulacija, padec temperature, znaki paralize, koma in smrt zaradi paralize dihanja ter bitja srca. Večje število zdravil povečuje delovanje alkohola (uspavalna sredstva, pomirjevala...), nekatera pa preprečujejo razgradnjo le-tega.

1-propanol ali primarni propilalkohol, (n-propanol), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, nastaja ravno tako pri alkoholnem vrenju, vendar iz beljakovin. Uporablja se kot topilo.

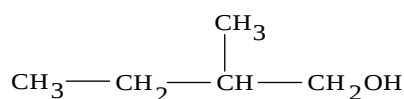
- 3* Deluje močnejše opijajoče in tudi bolj strupeno kot etanol.

2-propanol ali sekundarni propilalkohol, (izopropanol), $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$, je pomembnejši od 1-propanola. Fiziološki učinek 2-propanola je podoben učinku 1-propanola. Uporablja se za organske sinteze, kot ekstrakcijsko sredstvo za cvetlična eterična olja, voske, lake, pri pripravi mil, parfumov.

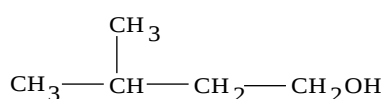
1-butanol ali primarni butilalkohol, (n-butanol), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, dobimo lahko iz glukoze s pomočjo vrenja, ki ga povzroča bakterija bacillus butylicus. Pri tem vrenju se sprošča še CO_2 in H_2 . Dobimo ga lahko tudi iz acetilena. 1-butanol je v vrsti alifatskih alkoholov prvi, ki se z vodo ne meša. Služi kot pomembno topilo v laboratorijih in v tehniki (za nitrocelulozne lake).

Izobutanol ali izobutilnialkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{OH}$, je najenostavnejši primarni alkohol z razvejano verigo C-atomov. Tehnično se pridobiva s hidrogeniranjem ogljikovega monoksida. Uporablja se kot topilo v laboratorijih in v tehniki za lake. Iz njega pripravljajo tudi prijetno dišeče estre za parfumerijo.

Od osmih izomernih **pentanolov** ali amilnih alkoholov omenjamo dva, ki imata večji pomen :



3-metil-butanol-1



2-metil-butanol-1

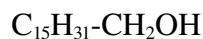
Zmes obeh alkoholov se imenuje “**vrelni amilni alkohol**”, ker je najvažnejša komponenta patočnega olja, ki nastaja pri alkoholnem vrenju.

Surovi vrelni amilni alkohol, ki se pridobiva kot stranski produkt alkoholnega vrenja, se uporablja kot topilo in kot izhodna snov za izdelavo prijetno dišečih estrov. Raztaplja maščobe in olja. Deluje na ožilje tako, da ga razširja, zato so ga nekdanj uporabljali v medicini proti astmi.

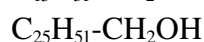
4* Je izrazito strupen in povzroča glavobol.

2. Višjemolekularni nasičeni, primarni alkoholi

Imajo nerazvejano verigo ter sodo število ogljikovih atomov in se v naravi nahajajo predvsem v obliki estrov - voskov. Važnejši predstavniki teh alkoholov so :



cetilni alkohol



cerilni alkohol

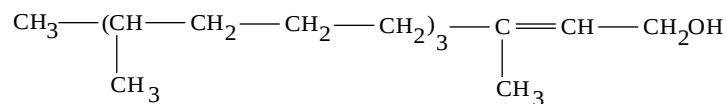


miricilni alkohol

Ti alkoholi so trdne snovi in po zunanjem videzu zelo podobni višjim parafinom. Cetilni alkohol se nahaja v kitovi masti in je njen glavni sestavni del. Uporablja se v kozmetiki in za preprečevanje hlapenja v vodnih rezervoarjih v sušnih predelih. Namreč že monomolekularne plasti cetilnega alkohola močno znižajo hlapenje vode. V sušnih predelih Avstralije so uporabili 1120 g/hektar tega alkohola in ugotovili 50 % znižanje hlapenja vode, ki je trajalo več let.

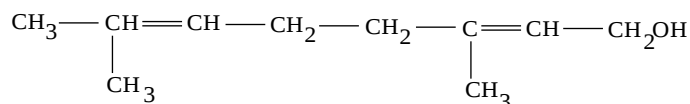
3. Nenasičeni enovalentni alkoholi

Fitol, $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{OH}$, je kot gradnik klorofila zelo pomembna spojina. Ima sledečo strukturo :



Fitol je gosto olje z visokim vreliščem.

Za mnoge višje nenasičene alkohole je značilen prijeten vonj. Nahajajo se v eteričnih oljih, ki jih proizvajajo rastline. Eden teh je **geraniol** :



Nahaja se v rožnem olju, pa tudi v sivkinem, jasminovem, geranijinem ...

Je brezbarvna tekočina, netopna v vodi, z vreliščem pri 230 C. Uporablja se v parfumeriji in tudi v živilski industriji.

4. Večvalentni alkoholi, dioli in polioli (polihidroksi alkoholi)

To so alkoholi z eno ali več -OH skupino v molekuli. Razen v redkih izjemah je lahko na ogljikov atom vezana le po ena -OH skupina. Spojine z večjim številom -OH skupin v molekuli imajo posebno fiziološko lastnost, so sladke. Vendar ti višje valentni alkoholi še niso sladkorji.

Etandiol, etilenglikol ali kratko **glikol**, CH₂OH-CH₂OH, je glavni predstavnik diolov ali dvovalentnih alkoholov. Tehnično se pridobiva iz etana in hipokloraste kisline (klorova (I) kislina), HClO. Etilenglikol je oljasta, brezbarvna in strupena tekočina, žgočega, v razredčeni raztopini pa sladkega okusa. Z vodo se meša v vsakem razmerju. Glikol je zelo higroskopičen in ostaja v vlažnem stanju do zelo nizkih temperatur tekoč, zato služi kot "antifriz". Uporablja se kot nadomestilo za glicerol, za razne sinteze, kot topilo za barvila, smole in voske. Glikol uporabljajo za dezinfekcijo šol, delavnic in bolnišnic. Njegove pare namreč uničujejo povzročitelje raznih nalezljivih bolezni.

- 5* Po zaužitju 3 do 12 ur ni nobenih znakov zastrupitve, začetni znaki pa so enaki znakom alkoholne intoksikacije : evforija, psihomotorni nemir, sledi depresija, omotica, kri v urinu, koma. Smrt nastopi po enem do nekaj dneh. Metabolit glikola v organizmu je oksalna kislina, ki poškoduje ledvica.

Propantriol, glicerol (glicerin), CH₂OH-CHOH-CH₂OH, je najpomembnejši trivalentni alkohol. V naravi je vezan v maščobah in fosfatidih v obliki estrov maščobnih kislin. Iz maščob se tudi tehnično pridobiva. Proces je vezan na proizvodnjo mil, kjer glicerol nastaja kot stranski produkt. Zaradi velikega povpraševanja po glicerolu ta postopek ne zadošča, zato ga pridobivajo tudi sintetično. Ena od teh sintez izhaja iz propena, CH₂=CH-CH₃, ki se s kloriranjem in končno s hidrolizo kloriranih produktov pretvarja v glicerol.

Glicerol je v čistem stanju gosta, brezbarvna tekočina, ki ima tališče pri 16 C in vreli šče pri 290 C. Je sladkega okusa in izredno higroskopi čna. Z vodo se meša v vsakem razmerju. Kot trivalentni alkohol lahko tvori mono-, di- in triestre.

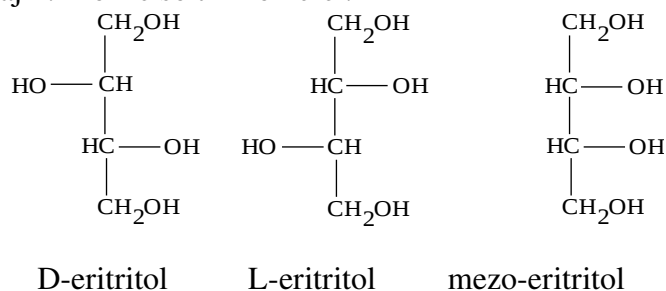
Za sintetične namene so pomembni estri vodikovih halogenidov. Običajno jih imenujemo klorhidrine, bromhidrine.

Glicerol se uporablja v industriji razstreliv (nitroglicerina, dinamit), v kozmetiki, parfumeriji, farmaciji.

Uporablja se tudi v artileriji za povratnike in zavore pri topovih, za hidravlične stiskalnice, za polnjenje plinskih števcov. Dodaja se kopirnim črnilom, barvilom za blazinice za pečate itd.

6* Večje količine zaužitega nerazredčenega glicerola povzročijo omotico, glavobol, cianozo in kri v urinu. Razredčen glicerol je v glavnem netoksičen.

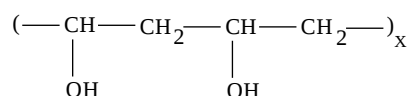
Butantetrol ali **eritrol** (eritrit), $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, je najenostavnejši zastopnik štirivalentnih alkoholov, ki se splošno imenujejo eritritoli. Nahaja se v algah in kot ester nekih organskih kislin v lišajih. Možne so tri izomere :



Heksitol je šestvalentni alkohol s sestavo $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$. Poznanih je deset izomer heksitola, nekatere izmed njih so v naravi precej razširjene. To je npr. **D-manitol** (D-manit), ki se nahaja v mnogih rastlinah in naravnih produktih. Je glavna sestavina mane, strjenega soka, ki ga dobimo pri vrezu skorje nekaterih tropskih dreves. Nahaja se tudi v glivah, algah, olivah in številnih drugih rastlinah; v seču, kjer nastaja iz sladkorjev s posebnim vrenjem. Manitol je kristalinična snov s tališčem pri 165 C.

Drugi sladkor te vrste je **D-sorbitol** (D-sorbit), ki se nahaja v mnogih plodovih. To je kristalna snov s tališčem pri 110 C, ki jo sorbozova bakterija oksidira v sladkor sorbozo.

Polivinilalkohol lahko štejemo med večvalentne alkohole, poliole in ga dobimo le s pomočjo sinteze. Običajno ga pridobivajo iz polivinilacetata s hidrolizo. Spojina ima kot teoretični polimerizat v prostem stanju neznanega vinilalkohola veliko molekulo :



Je v vodi topen, v organskih barvilih pa netopen bel prašek. Koloidna raztopina reagira nevtrarno ali slabo kislo. Uporablja se v številne namene; za pripravo mazil in emulzij, kot sredstvo za različne impregnacije, za aperture, za lepila, kot dodatek milom, za proizvodnjo sintetskih kopalnih gob.

5. Alkoholi ciklične vrste

Če uvedemo -OH skupino v benzensko jedro ne nastanejo alkoholi, temveč se tvorijo drugačne spojine, ki imajo slabo kisli značaj - fenoli.

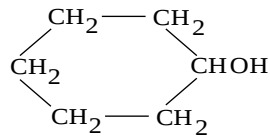
Tvorbo alkoholov lahko torej pričakujemo le pri takšnih aromatskih spojinah, ki imajo stransko alifatsko verigo C-atomov na katero se veže -OH skupina. Ti alkoholi nastajajo na

podoben način kakor alifatski alkoholi. Aromatski alkoholi so za nas manj pomembni, zato omenjamo le dva.

Benzil alkohol, $C_6H_5-CH_2-OH$, se nahaja kot ester očetne kisline v jasminovem olju. Je brezbarvna tekočina, slabotnega a prijetnega vonja z vreliščem pri 206 C.

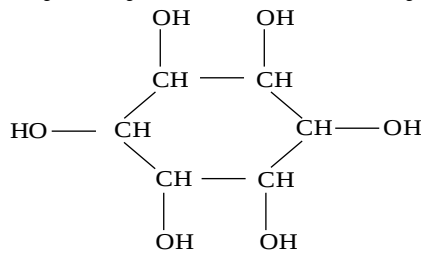
Feniletil alkohol, $C_6H_5-CH_2-CH_2OH$, je prijetno dišeča tekočina, ki ima vrelišče pri 219 C in se nahaja v rožnem olju.

Najpomembnejši derivati cikloheksana so aliciklični alkoholi. Enostaven alkohol cikloheksanske vrste je **cikloheksanol** :



Od vseh cikličnih alkoholov je najlažje dostopen, ker zlahka nastane s popolnim hidrogeniranjem fenola. Cikloheksanol je precej gosto tekoča tekočina, ki diši po kafri in se strdi pri 25 C.

Iz biokemijskega stališča je zelo pomemben aliciklični alkohol **inozit**, **heksahidroksicikloheksan**, ki je polialkohol in nastopa v številnih izomernih oblikah. Najvažnejša inozitova izomera je **mezo-inozit** :



Močno razširjen je v rastlinskem in živalskem svetu, lahko je prost ali pa v obliki derivatov. Je snov, ki kristalizira v velikih brezbarvnih kristalih in katere molekula vsebuje kristalno vodo.