

Τμήμα Δασολογίας ΑΠΘ

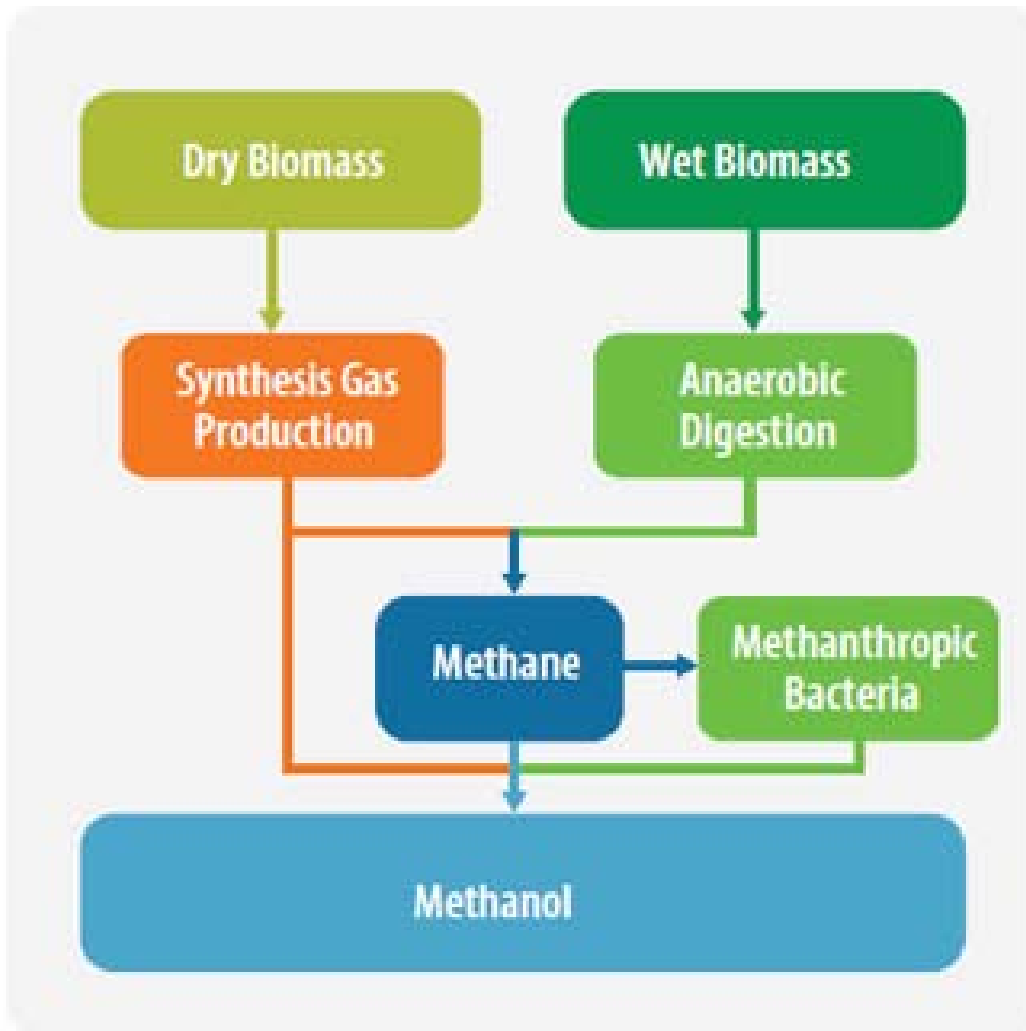
Μάθημα επιλογής

Οργανική Χημεία

Αλκοόλες-Αιθέρες

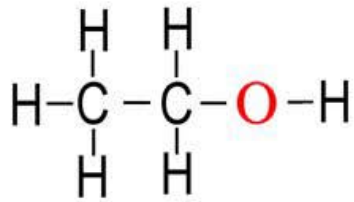
Σημαντικές Αλκοόλες

Σημαντικές Αλκοόλες

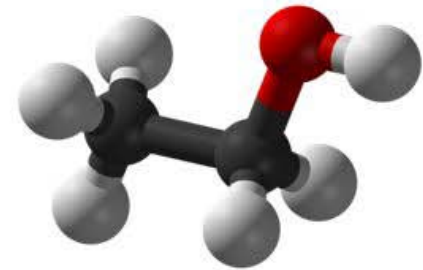


- Η μεθανόλη ονομάζεται και ξυλόπνευμα γιατί μπορεί να παρασκευαστεί από την ξηρή απόσταξη των ξύλων
- Παρασκευάζεται επίσης από τη βιομάζα (βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία, τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους)

Σημαντικές Αλκοόλες

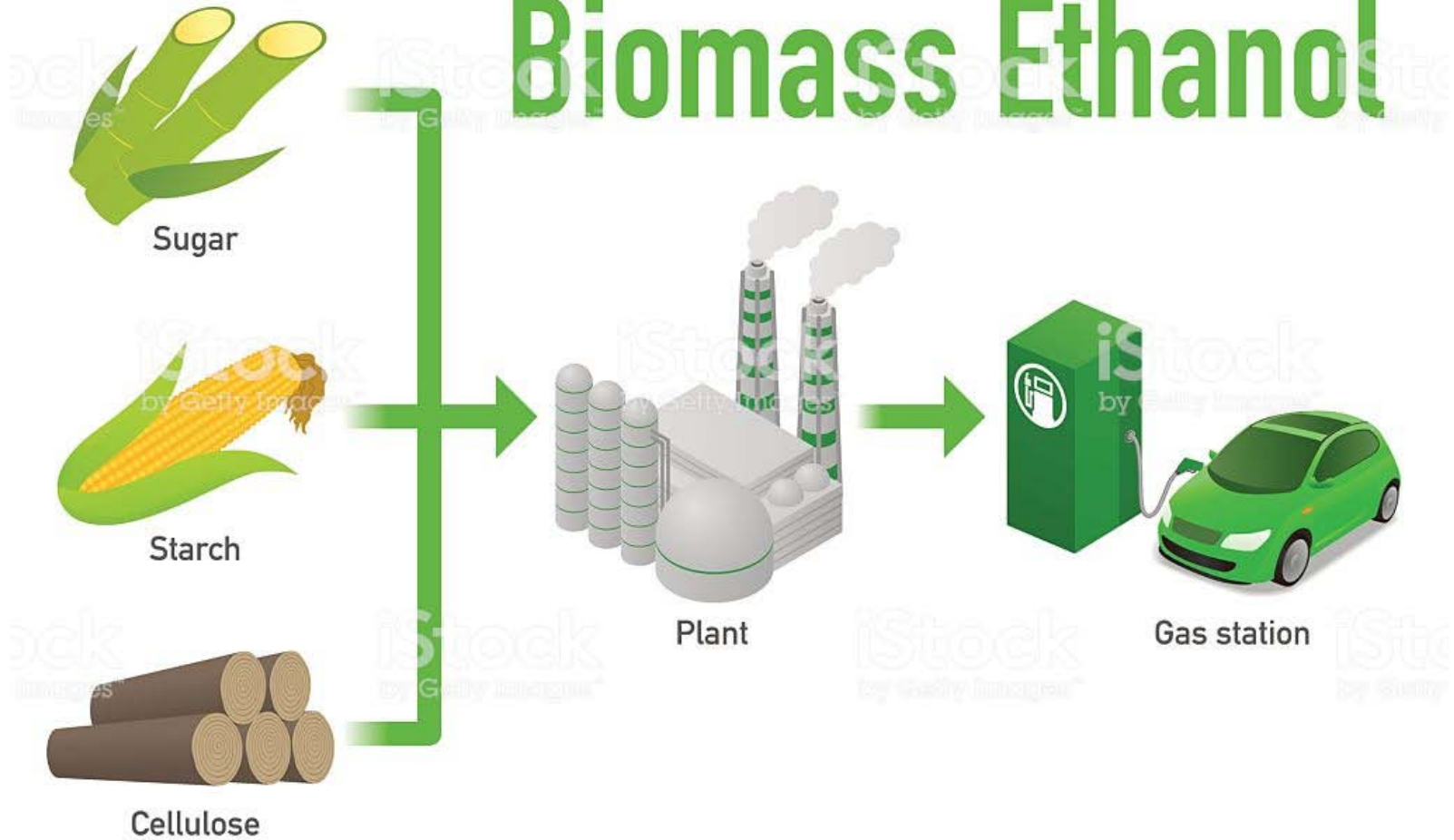


ή $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ **αιθανόλη**
(αιθυλική αλκοόλη)
οινόπνευμα

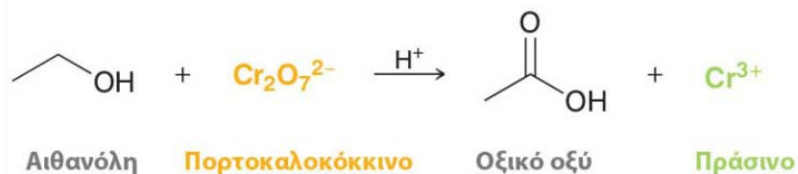


Σημαντικές Αλκοόλες

Biomass Ethanol



Σημαντικές Αλκοόλες




Copyright © 2015 Utopia Publishing

 Utopia

- Το αλκοοτέστ βασίζεται στο γεγονός πως η πρωτοταγής αλκοόλη αιθανόλη μπορεί να οξειδωθεί από το διχρωμικό κάλιο το οποίο έχει χρώμα πορτοκαλοκόκκινο.
- Το διχρωμικό κάλιο ανάγεται σε μια ένωση του τρισθενούς χρωμίου η οποία έχει χρώμα πράσινο.
- Η έκταση της αλλαγής του χρώματος αποτελεί ένδειξη της περιεκτικότητας σε αλκοόλη.

Σημαντικές Αλκοόλες





05-04-2018

Σημαντικές Αλκοόλες

Lumber liquor: Scientists unveil alcohol that's made from trees

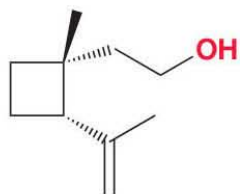
By [Connor Ertz](#)

Earth.com staff writer

- In the wide world of [alcohol](#), brewers and distillers can make alcoholic beverages using everything from potatoes to grapes – so why not wood? Researchers at Japan's [Forestry and Forest Products Research Institute](#) report that lumber-based beverages might soon be the newest member of the alcohol family. Apparently, these beverages have woody qualities that make them similar to alcohol aged in wood barrels.
- To make this woody drink, the researchers pulverized wood into a creamy paste, then added yeast and an enzyme to begin the fermentation process. They are able to use different woods – such as cedar, birch, and cherry – and avoid using heat in order to preserve the flavor of each specific food. Using four kilograms of cedar wood gave them almost four liters of liquid, with an alcohol content of about 15 percent.
- A similar process of wood fermentation is currently used to produce biofuel, but the final product is flavorless and contains toxins – so it's not exactly drinkable. “But our method can make it drinkable, and with a wood flavor, because it does not require high heat or sulphuric acid to decompose the wood,” says researcher Kengo Magara.

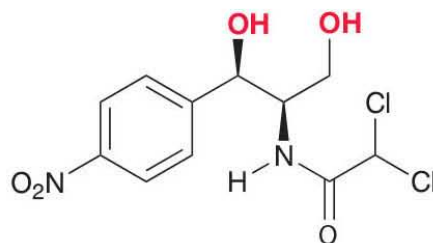
<https://www.earth.com/news/alcohol-made-trees/>

Σημαντικές Αλκοόλες



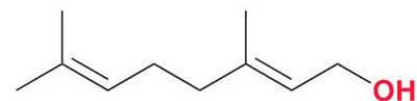
Γκραντιζόλη

Φερομόνη φύλου του
αρσενικού σκαθαριού



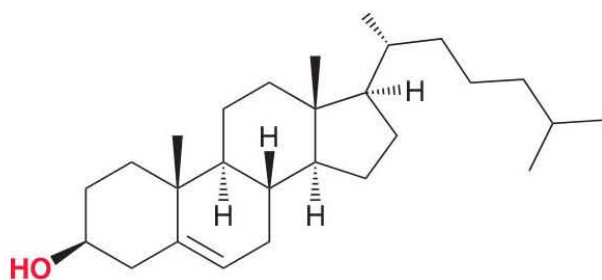
Χλωραμφαικόλη

Αντιβιοτικό που απομονώνεται από
το βακτήριο *Streptomyces venezuelae*.
Δραστικό κατά του τυφοειδούς πυρετού



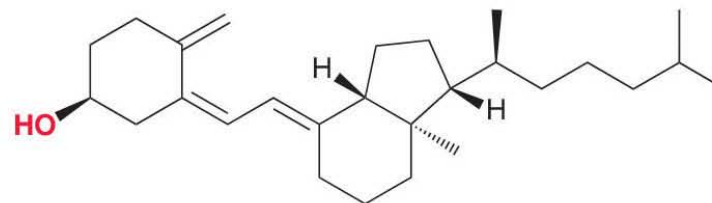
Γερανιόλη

Απομονώνεται από τα
τριαντάφυλλα και τα γεράνια.
Χρησιμοποιείται στα αρώματα



Χοληστερόλη

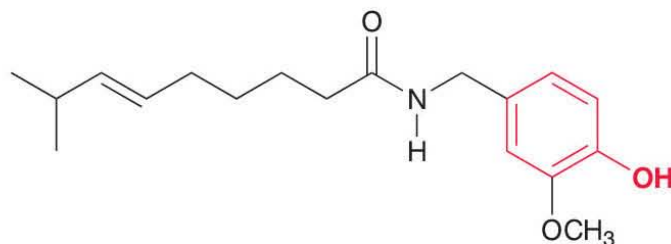
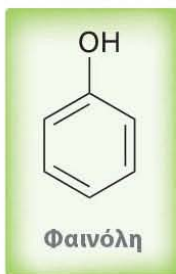
Παίζει ζωτικό ρόλο στη
βιοσύνθεση πολλών στεροειδών



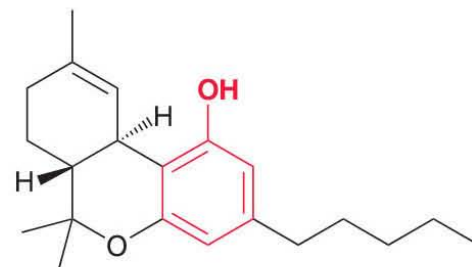
Χοληκασιφερόλη (Βιταμίνη D₃)

Ρυθμίζει τα επίπεδα ασβεστίου και βοηθά
στον σχηματισμό και στη διατήρηση γερών οστών

Σημαντικές Αλκοόλες



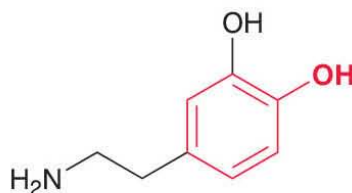
Είναι η ένωση που ευθύνεται για την πικάντικη, καυτερή γεύση της πιπεριάς τσίλι



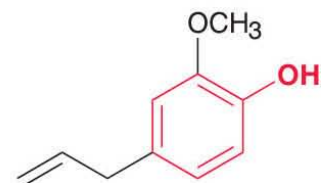
Ψυχότροπο ναρκωτικό που βρίσκεται στη μαριχουάνα (κάνναβη)



Βρίσκονται στα φύλλα του δηλητηριώδους κισσού και της δηλητηριώδους δρυός. Προκαλούν ερεθισμό του δέρματος

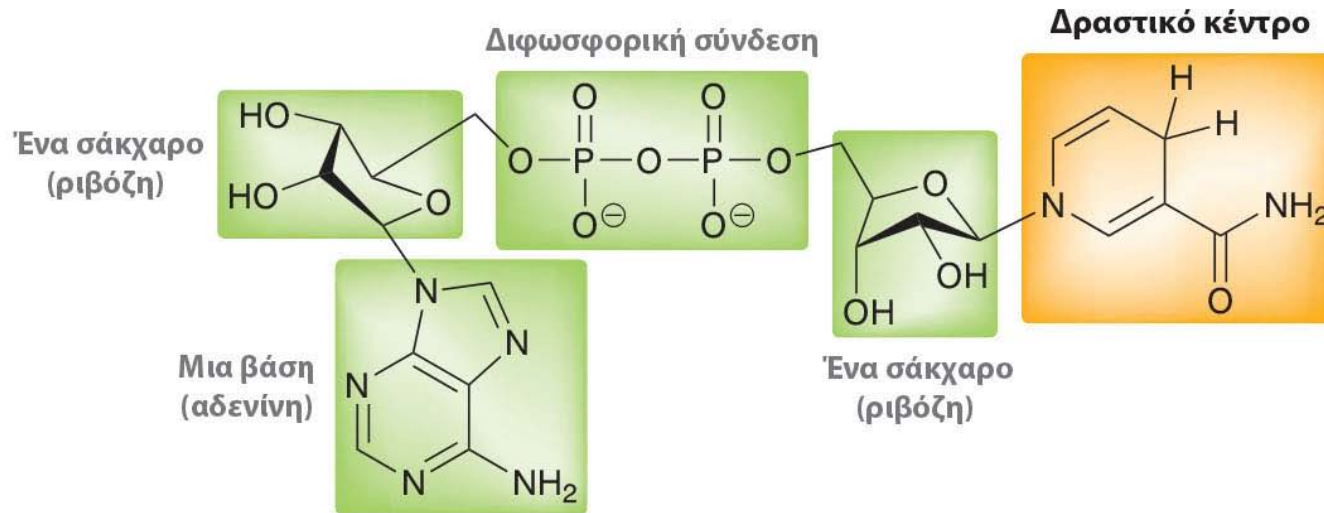


Ένας νευροδιαβιβαστής που βρίσκεται σε έλλειψη στη νόσο του Πάρκινσον



Απομονώνεται από τα γαρύφαλα και χρησιμοποιείται στα αρώματα και ως πρόσθετο γεύσης

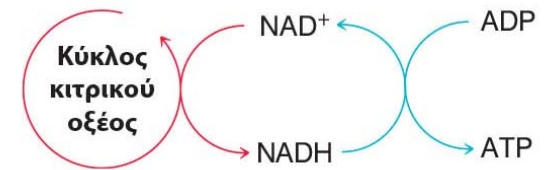
Σημαντικές Αλκοόλες



ΕΙΚΟΝΑ 13.7

Η δομή του NADH, ενός αναγωγικού μέσου στα βιολογικά συστήματα.

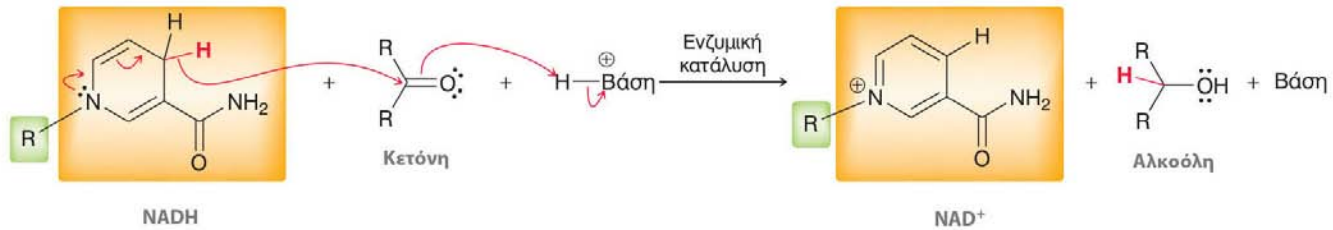
Copyright © 2015 Utopia Publishing



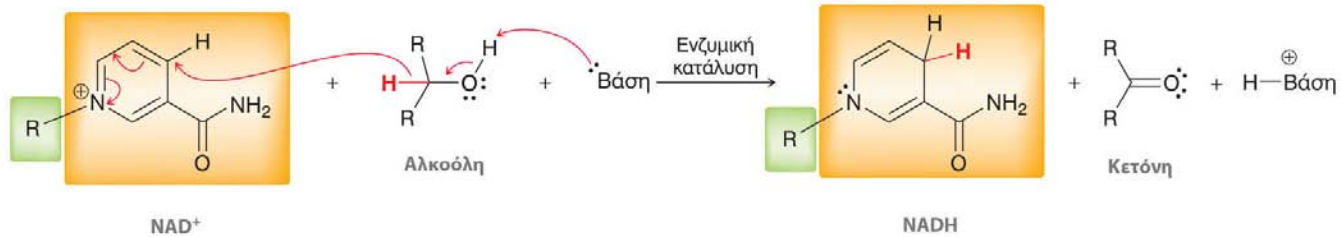
ΕΙΚΟΝΑ 13.8

Το NADH και το NAD⁺ παίζουν σημαντικό ρόλο στον κύκλο του κίτρικού οξέος, καθώς επίσης και στη σύνθεση του ATP.

Σημαντικές Αλκοόλες

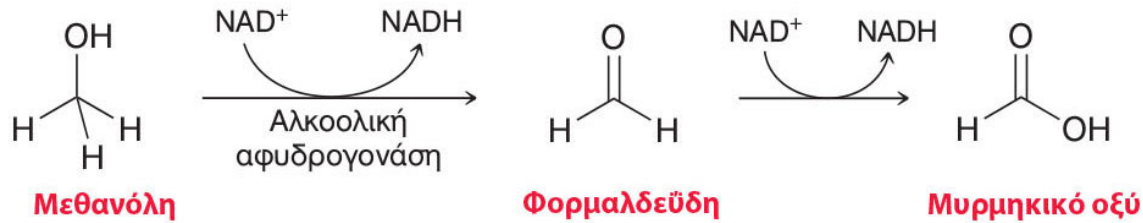


Το δραστικό κέντρο στο NADH λειτουργεί ως αντιδραστήριο προσφοράς υδριδίου και μπορεί να ανάγει κετόνες προς αλδεύδες. Το NADH δρα ως αναγωγικό μέσο και το ίδιο οξειδώνεται. Η οξειδωμένη μορφή ονομάζεται NAD⁺.

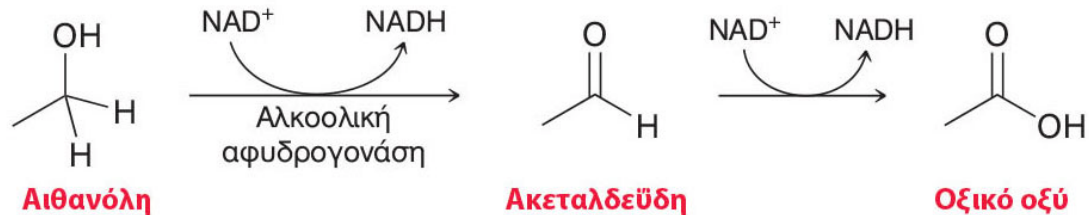


Το NAD⁺ μπορεί να δράσει ως οξειδωτικό μέσο, δεχόμενο το ίδιο υδρίδιο από την αλκοόλη. Το ίδιο ανάγεται ξανά σε NADH.

Σημαντικές Αλκοόλες



Η μεθανόλη οξειδώνεται στον οργανισμό μας από το NAD^+ . Το μυρμηκικό οξύ είναι πολύ τοξικό ακόμη και σε μικρές ποσότητες. Η αυξημένη συγκέντρωσή του στα μάτια οδηγεί σε τύφλωση, ενώ η συγκέντρωσή του σε άλλα όργανα οδηγεί σε ανεπάρκεια και στον θάνατο.



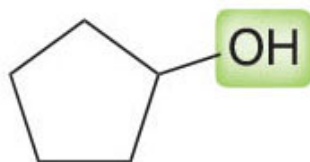
Η υπερβολική δόση μεθανόλης αντιμετωπίζεται με χορήγηση αιθανόλης. Το οξικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τον οργανισμό σε μια ποικιλία λειτουργιών, ενώ η ακεταλδεΐδη όχι τόσο. Η υπερβολική κατανάλωση αλκοόλης προκαλεί την προσωρινή αύξηση της συγκέντρωσης της ακεταλδεΐδης που προκαλεί ναυτία, εμετό και άλλα δυσάρεστα συμπτώματα.

Ονοματολογία Αλκοολών

Ονοματολογία Αλκοολών



Αιθανόλη



Κυκλοπεντανόλη



Πεντάνιο



Πεντανόλη

Copyright © 2015 Utopia Publishing

topia

Copyright © 2015 Utopia Publishing

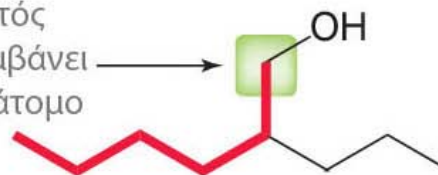
topia

Ονοματολογία Αλκοολών



Μητρικός σκελετός = οκτάνιο

Ο μητρικός σκελετός
πρέπει να περιλαμβάνει
αυτό το ανθρακοάτομο



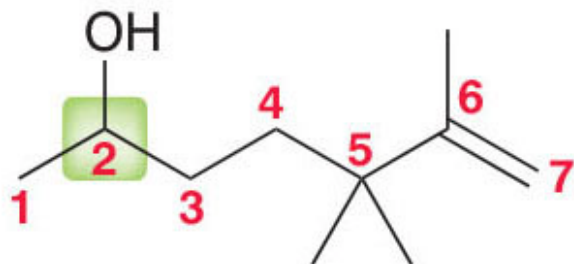
Μητρικός σκελετός = εξανόλη

Copyright © 2015 Utopia Publishing

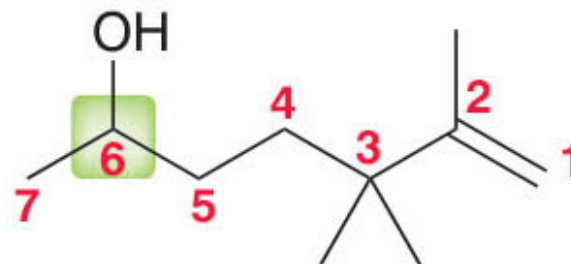
 **U**topia

Ονοματολογία Αλκοολών

Σωστό



Λάθος



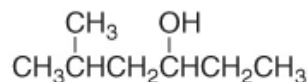
Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **U**topia

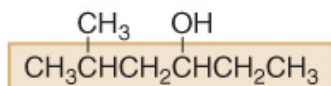
Ονοματολογία Αλκοολών

How To Name an Alcohol Using the IUPAC System

Example Give the IUPAC name of the following alcohol:



Step [1] Find the longest carbon chain containing the OH group.



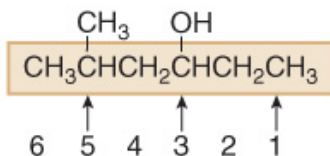
6 C's in the longest chain

6 C's → hexane → hexanol

- Change the **-e** ending of the parent alkane to the suffix **-ol**.

Step [2] Number the carbon chain to give the OH group the lower number, and apply all other rules of nomenclature.

[a] **Number** the chain.

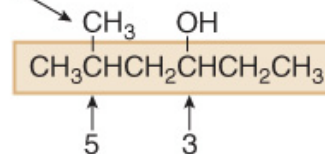


- Number the chain to put the OH group at C3, not C4.

3-hexanol

[b] **Name** and **number** the substituents.

methyl at C5

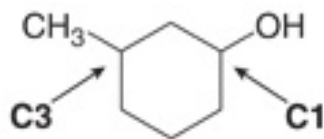


Answer: 5-methyl-3-hexanol

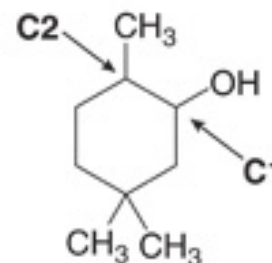
Ονοματολογία Αλκοολών

- Όταν μια ομάδα OH βρίσκεται σε ένα δακτύλιο, τότε η αρίθμηση του δακτυλίου ξεκινά από την ομάδα του OH (εκτός αν υπάρχουν άλλες πρωτεύουσες ομάδες).
- Επειδή η χαρακτηριστική ομάδα βρίσκεται πάντα στον C1, συνήθως το 1 παραλείπεται.
- Ο δακτύλιος στη συνέχεια αριθμείται δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα, έτσι ώστε να υπάρχει το μικρότερο άθροισμα των δεικτών των υποκαταστατών.

Figure 9.2 Examples:
Naming cyclic alcohols



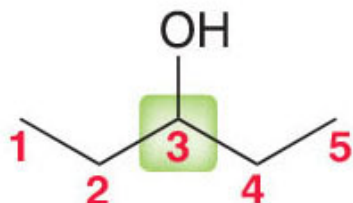
3-methylcyclohexanol



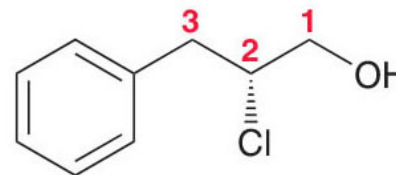
2,5,5-trimethylcyclohexanol

[The OH group is at C1; the second substituent (CH₃) gets the lower number.] [The OH group is at C1; the second substituent (CH₃) gets the lower number.]

Ονοματολογία Αλκοολών



3-Πεντανόλη
ή
Πενταν-**3**-όλη



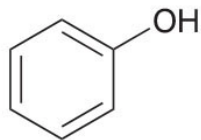
(*R*)-3-φαινυλο-2-χλωρο-1-προπανόλη

Copyright © 2015 Utopia Publishing

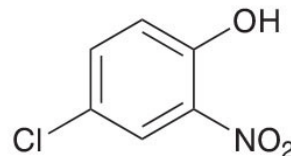
 **Utopia**

Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **Utopia**



Φαινόλη



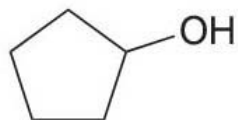
2-νιτρο-4-χλωροφαινόλη

Στις αρωματικές
ενώσεις
χρησιμοποιείται η
ονομασία φαινόλη

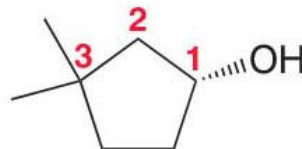
Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **Utopia**

Ονοματολογία Αλκοολών



Κυκλοπεντανόλη



(*R*)-3,3-Διμεθυλοκυκλοπεντανόλη

Copyright © 2015 Utopia Publishing

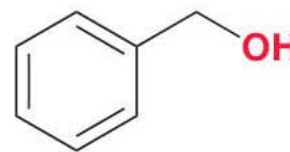
 **Utopia**



Ισοπροπυλική αλκοόλη
(2-προπανόλη)



tert-Βουτυλική αλκοόλη
(2-μεθυλο-2-προπανόλη)

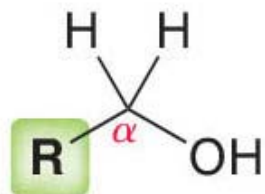


Βενζυλική αλκοόλη
(φαινυλομεθανόλη)

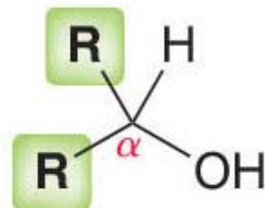
Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **Utopia**

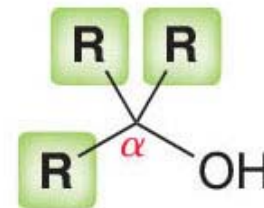
Ονοματολογία Αλκοολών



Πρωτοταγής



Δευτεροταγής



Τριτοταγής

Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **U**topia

Οι αλκοόλες επίσης χαρακτηρίζονται ως πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς.

Σε ποιες άλλες οργανικές ενώσεις ή ενδιάμεσά τους θυμάστε τον ίδιο χαρακτηρισμό;

Ιδιότητες Αλκοολών

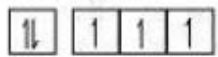
Για να κατανοήσουμε τις ιδιότητες αλκοολών και αιθέρων θα πρέπει πρώτα να ξαναθυμηθούμε τον υβριδισμό

Ιδιότητες Αλκοολών

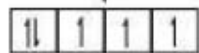
Ο υβριδισμός πέραν του άνθρακα

sp^3 Hybridization in Nitrogen, oxygen and halogens

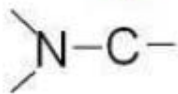
sp^3 hybridization in nitrogen



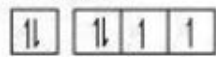
2s 2p_x 2p_y 2p_z



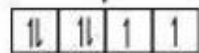
sp^3



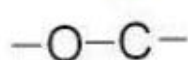
sp^3 hybridization in oxygen



2s 2p_x 2p_y 2p_z

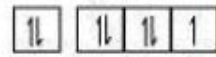


sp^3

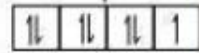


Hybridization

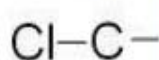
sp^3 hybridization in halogens



2s 2p_x 2p_y 2p_z



sp^3



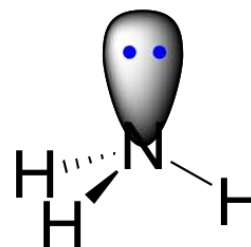
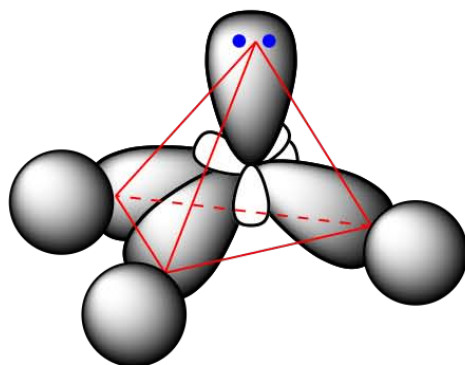
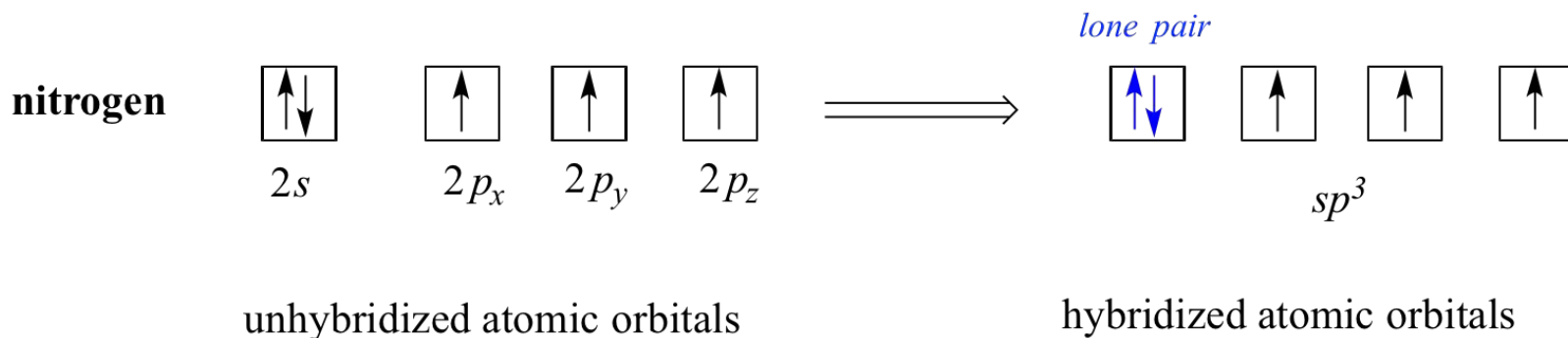
- Ο υβριδισμός, ως ιδιότητα η οποία οδηγεί σε ελάττωση της συνολικής ενέργειας του συστήματος, συμβαίνει και στο N και στο O και στο Cl και όχι μόνο!

- Επίσης, οι διπλοί και οι τριπλοί δεσμοί, όπου μπορούν να σχηματιστούν δίνουν ίδιου τύπου υβριδισμό στα στοιχεία.

- Πχ στο καρβονύλιο και το οξυγόνο και ο άνθρακας έχουν sp^2 υβριδισμό.

Ιδιότητες Αλκοολών

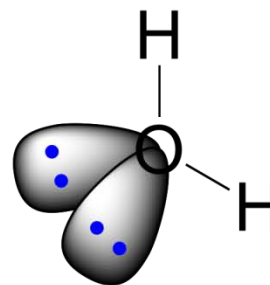
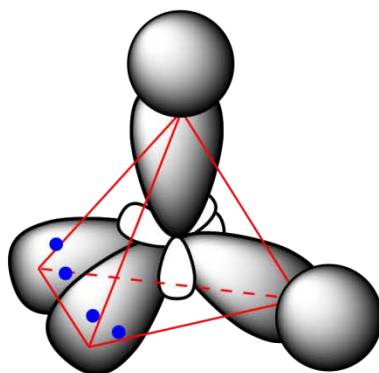
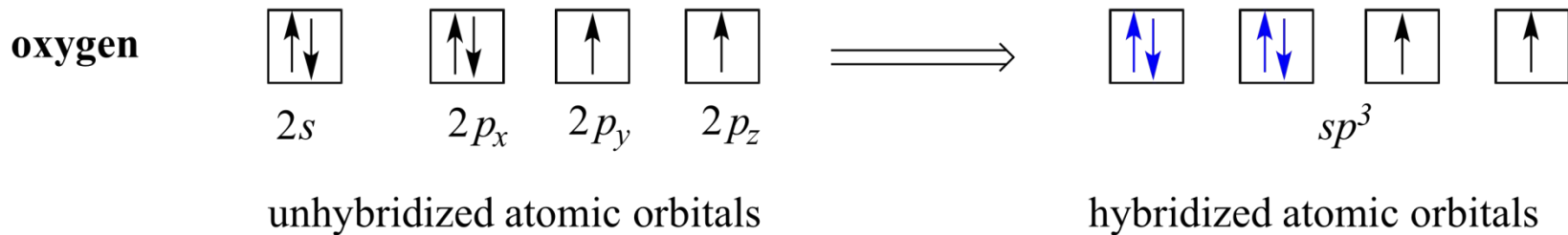
Ο υβριδισμός πέραν του άνθρακα - άζωτο



ammonia

Ιδιότητες Αλκοολών

Ο υβριδισμός πέραν του άνθρακα - οξυγόνο

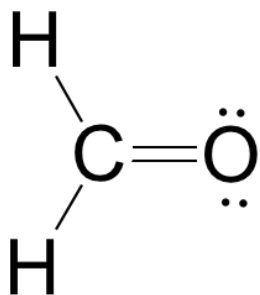


water

Ιδιότητες Αλκοολών

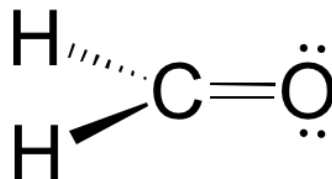
Ο υβριδισμός πέραν του άνθρακα - οξυγόνο

top view

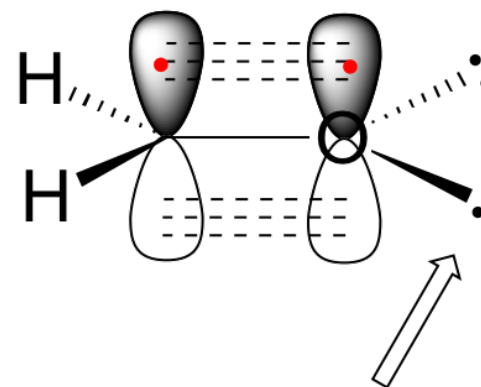


formaldehyde

side view



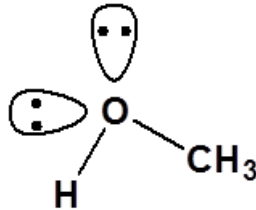
side view



*lone-pair electrons on oxygen
occupy sp^2 orbitals*

Ιδιότητες Αλκοολών

Δομή και δεσμοί στις αλκοόλες και στους αιθέρες



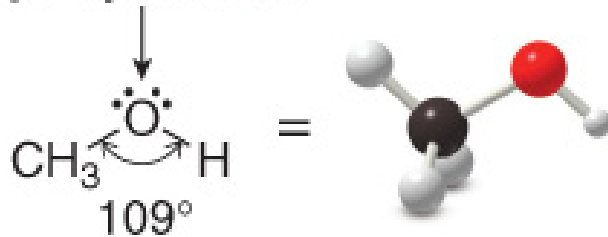
- Το οξυγόνο έχει sp^3 υβριδισμό που σημαίνει πως έχει 4 υβριδισμένα sp^3 τροχιακά.
- Στο παράδειγμα της μεθανόλης το ένα από τα sp^3 υβριδισμένα τροχιακά αλληλεπικαλύπτεται με το s τροχιακό του H, το άλλο με το sp^3 υβριδισμένο τροχιακό του C. Και τα δυο σετ των μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων περιέχονται στα δύο εναπομείναντα sp^3 υβριδισμένα τροχιακά.
- Εξαιτίας του sp^3 υβριδισμού το O έχει γεωμετρία τετραέδρου.

Ιδιότητες Αλκοολών

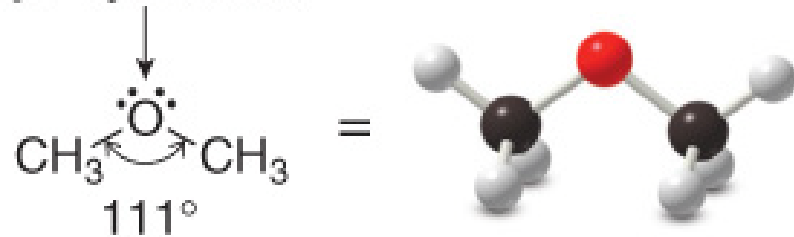
Δομή και δεσμοί στις αλκοόλες και στους αιθέρες

- Οι αλκοόλες και οι αιθέρες έχουν δομή τετραέδρου, όπως το νερό. Φαινομενικά είναι σαν V η δομή λόγω του ότι δεν υπάρχει άλλο άτομο ως υποκαταστάτης παρά μόνο τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων του οξυγόνου.
- Ο δεσμός γύρω από το άτομο του O σε μια αλκοόλη ή έναν αιθέρα είναι παρόμοιος με τη γωνία που υπάρχει στο τετράεδρο, δηλαδή 109.5° .

sp^3 hybridized



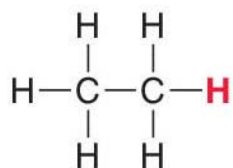
sp^3 hybridized



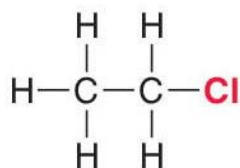
Ιδιότητες Αλκοολών

Ο δεσμός Υδρογόνου, η βάση της ζωής

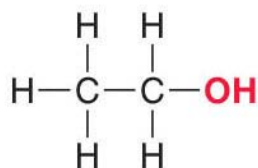
Η ύπαρξη του H δίπλα το πολικό οξυγόνο οδηγεί σε αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες των ουσιών



Αιθάνιο
Σ.Ζ. = -89 °C

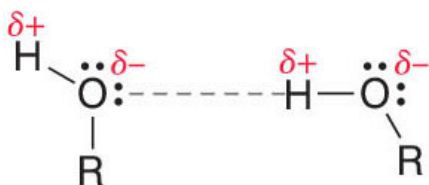


Χλωροαιθάνιο
Σ.Ζ. = 12 °C



Αιθανόλη
Σ.Ζ. = 78 °C

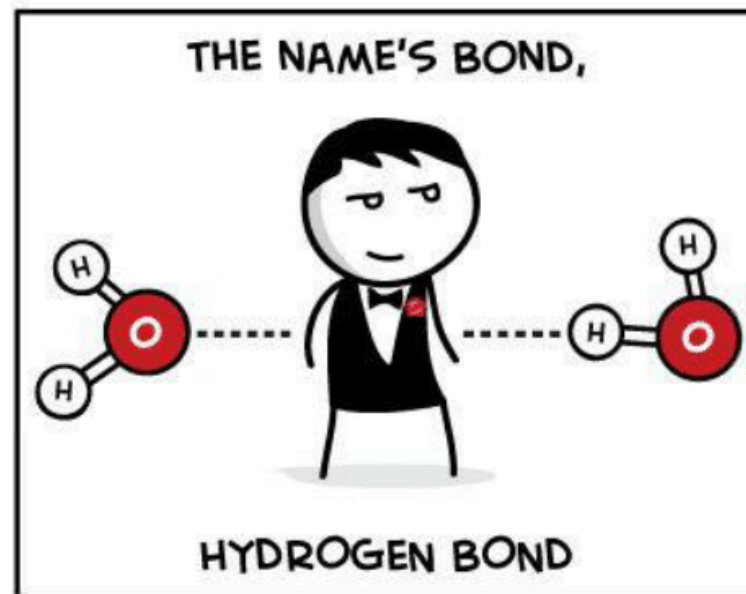
Copyright © 2015 Utopia Publishing



Copyright © 2015 Utopia Publishing

 Utopia

 Utopia



-Scrappy

<http://www.aceorganicchem.com/blog/what-is-hydrogen-bond/>

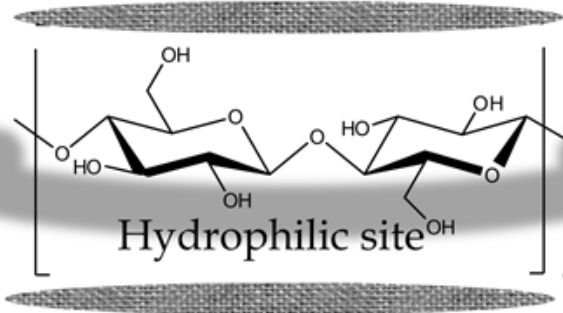
Ιδιότητες Αλκοολών

Ο δεσμός Υδρογόνου, η βάση της ζωής

Αλληλεπιδράσεις στην Κυτταρίνη

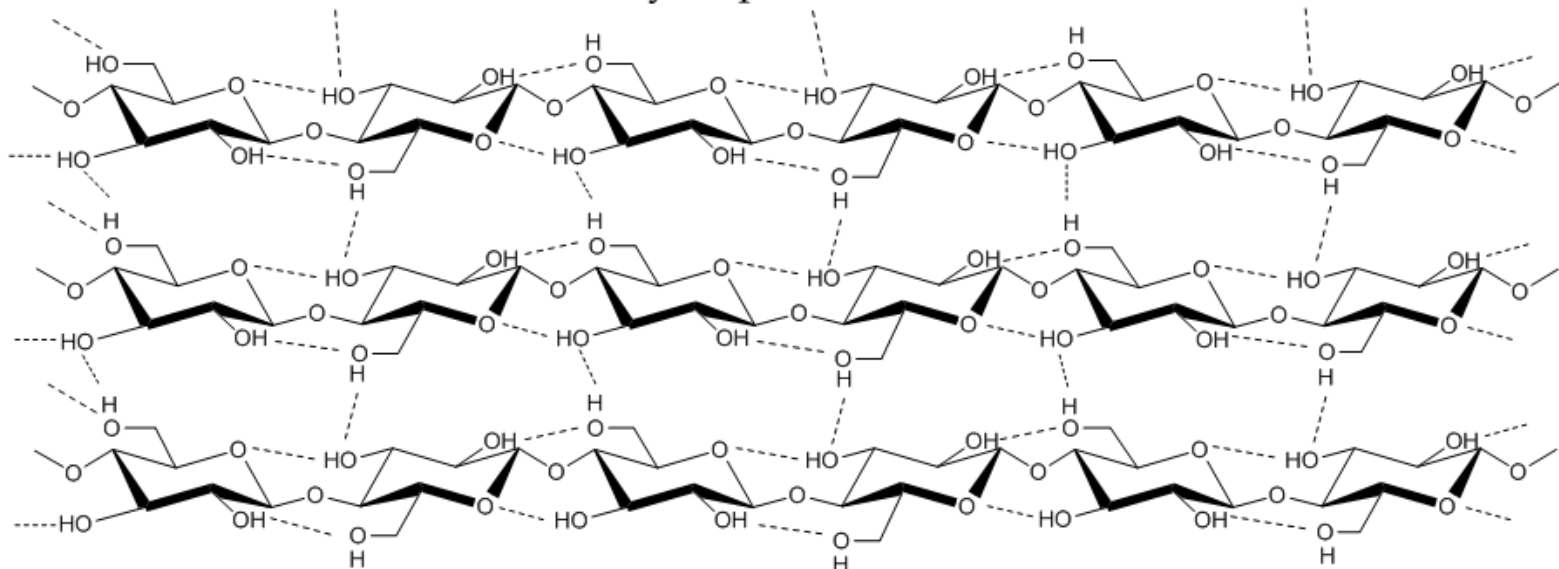
(A)

Hydrophobic site



Αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες των ουσιών και της τρισδιάστατης διαμόρφωσης στο χώρο

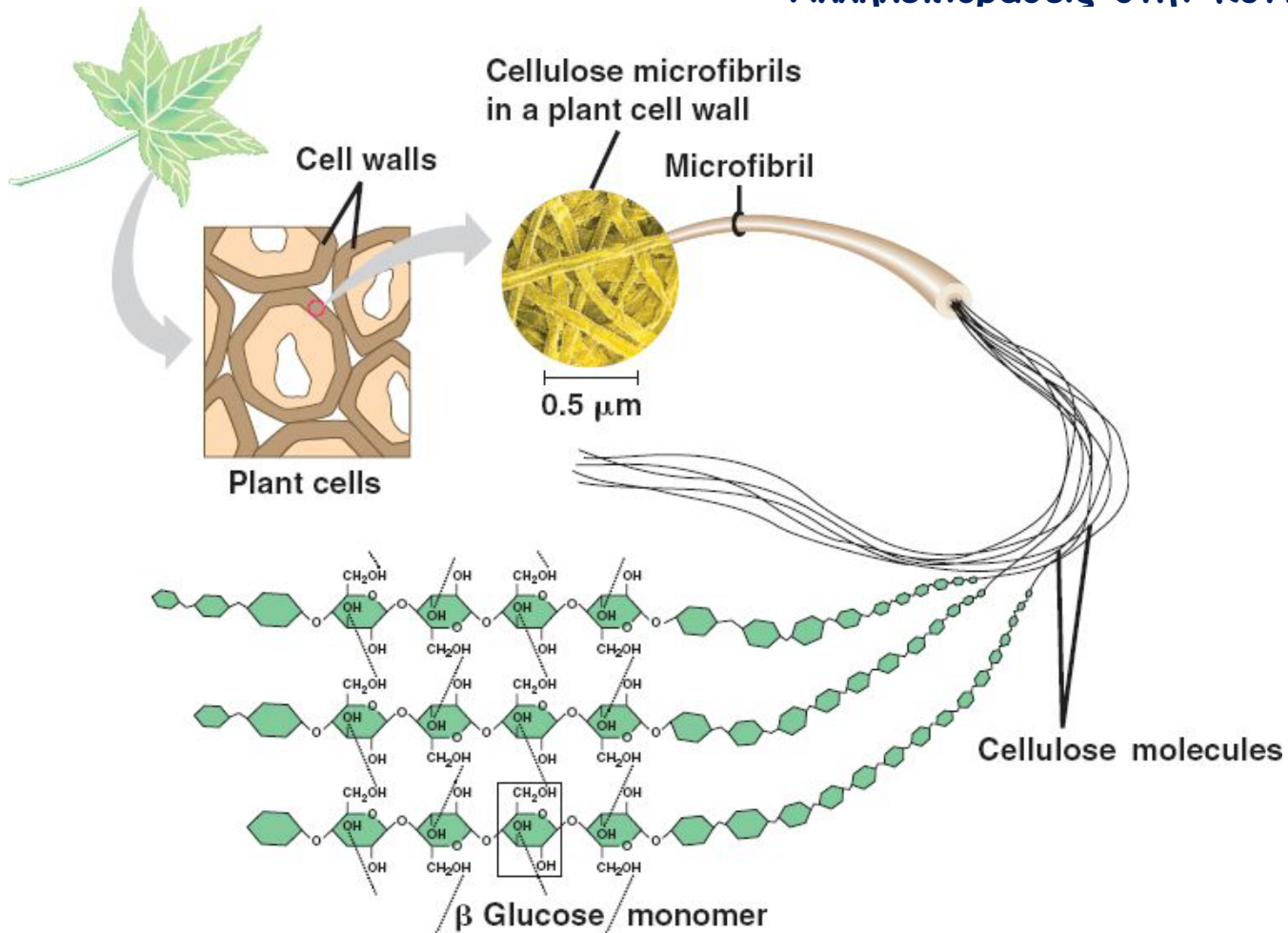
(B)



Ιδιότητες Αλκοολών

Ο δεσμός Υδρογόνου, η βάση της ζωής

Αλληλεπιδράσεις στην Κυτταρίνη

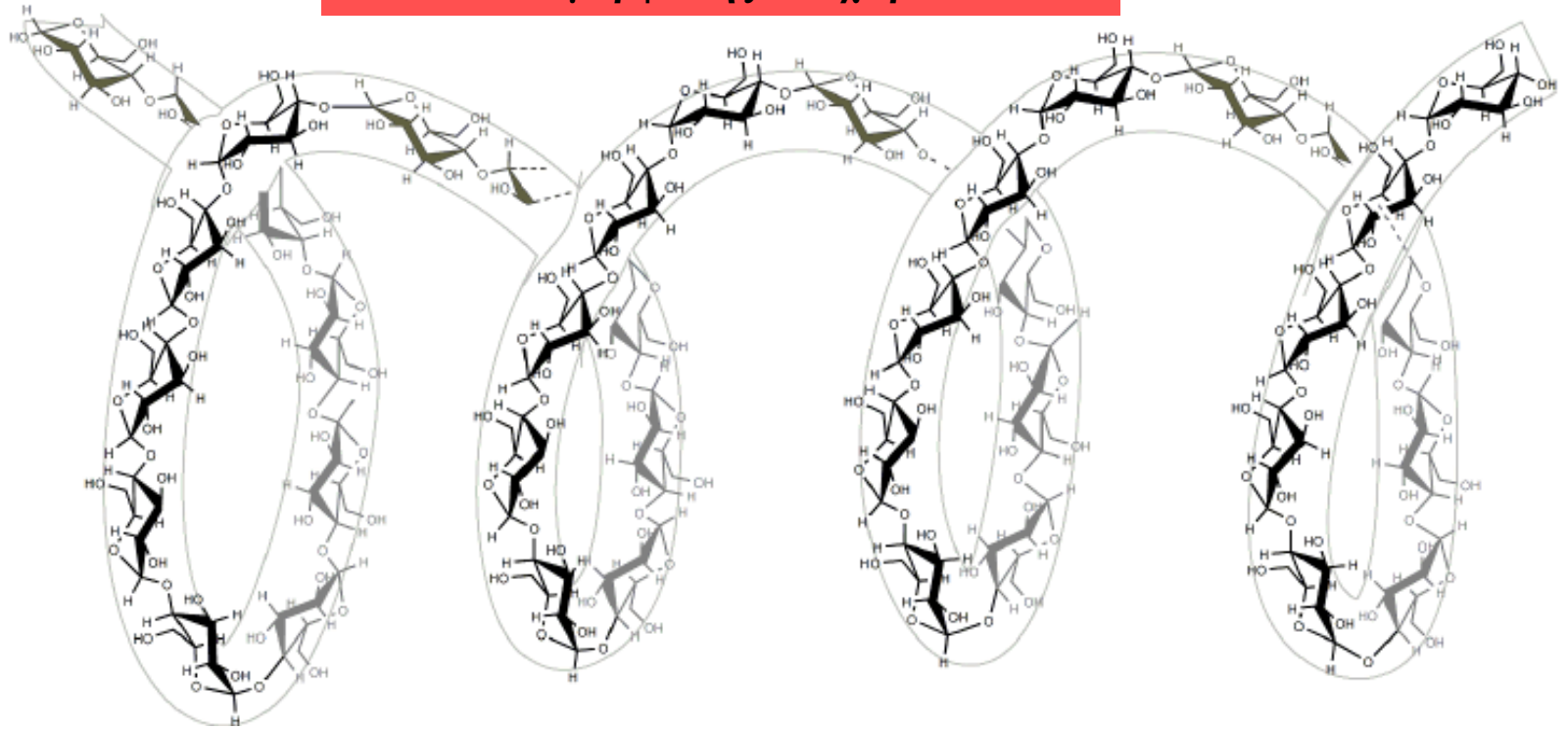


Ιδιότητες Αλκοολών

Ο δεσμός Υδρογόνου, η βάση της ζωής

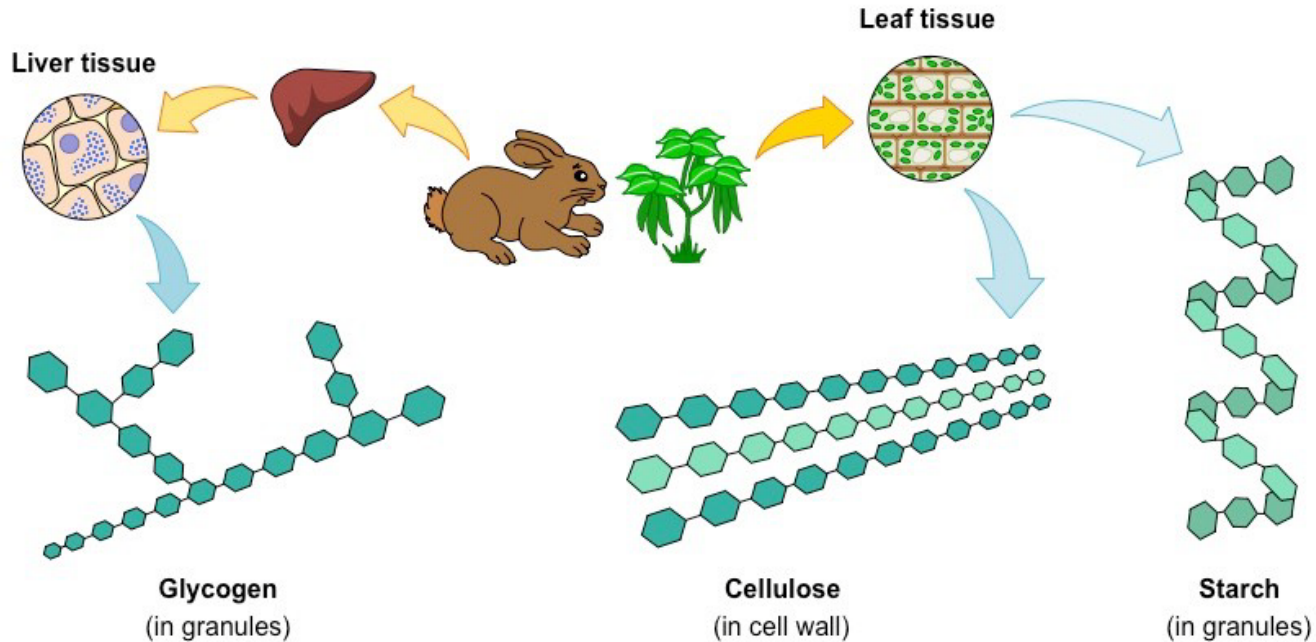
Αλληλεπιδράσεις στο Άμυλο

Αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες των ουσιών και της τρισδιάστατης διαμόρφωσης στο χώρο

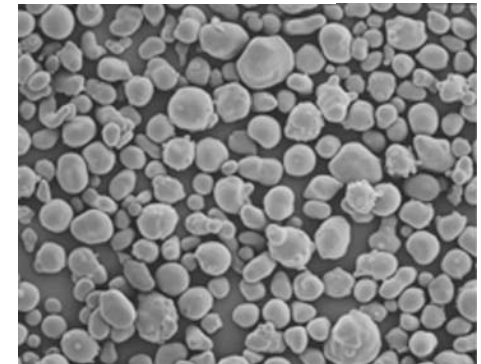
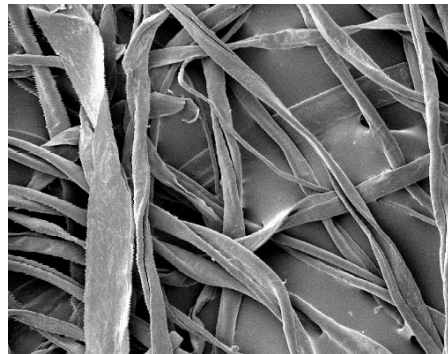


Ιδιότητες Αλκοολών

Ο δεσμός Υδρογόνου, η βάση της ζωής



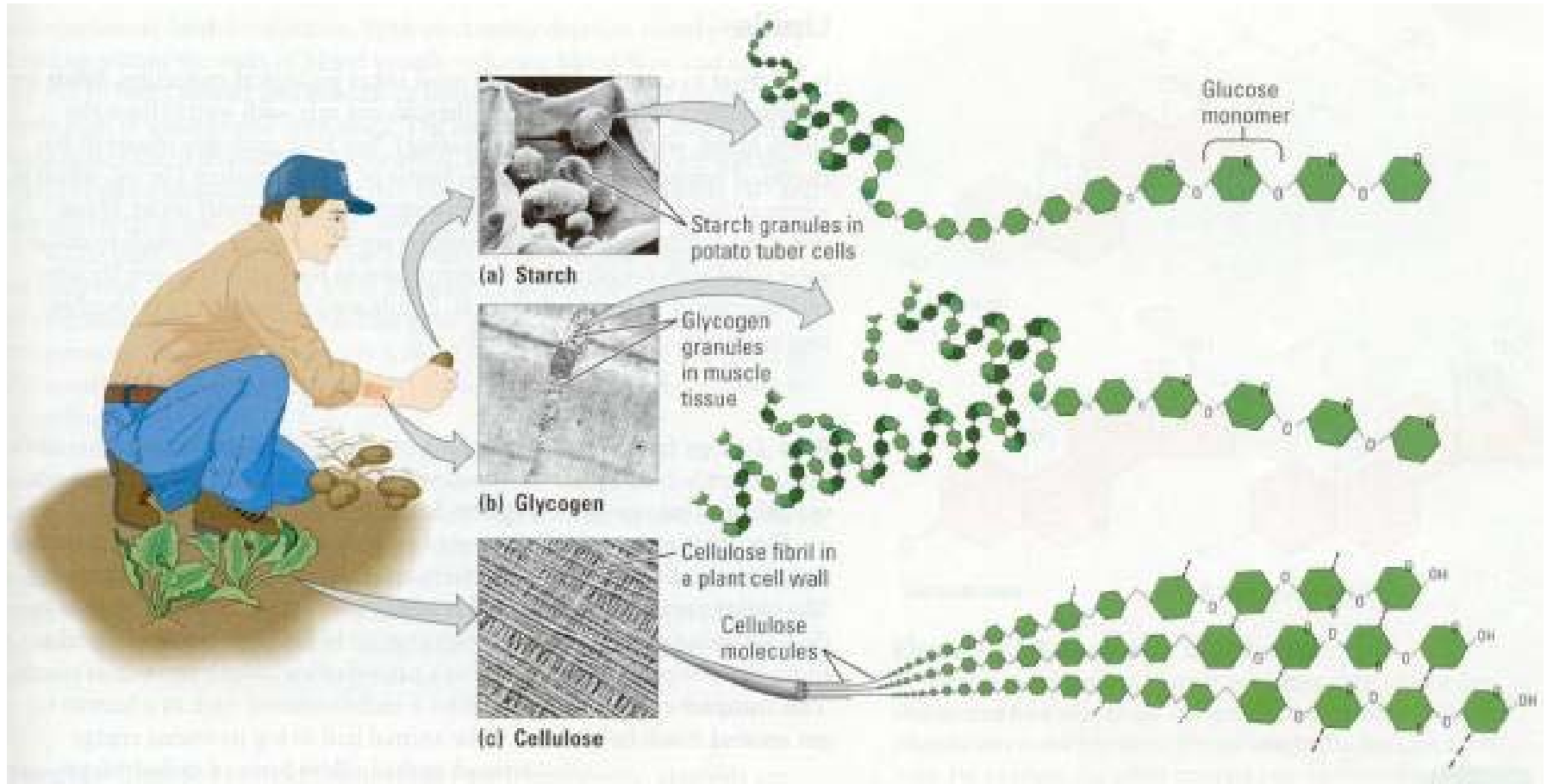
**Αλληλεπιδράσεις στο
Άμυλο και στην Κυτταρίνη**



1. <http://ib.bioninja.com.au/standard-level/topic-2-molecular-biology/21-molecules-to-metabolism/organic-polymers.html>
2. <https://cdavies.wordpress.com/2006/10/05/starch/>
3. <https://www.pinterest.com/pin/339036678172055722/>

Ιδιότητες Αλκοολών

Ο δεσμός Υδρογόνου, η βάση της ζωής

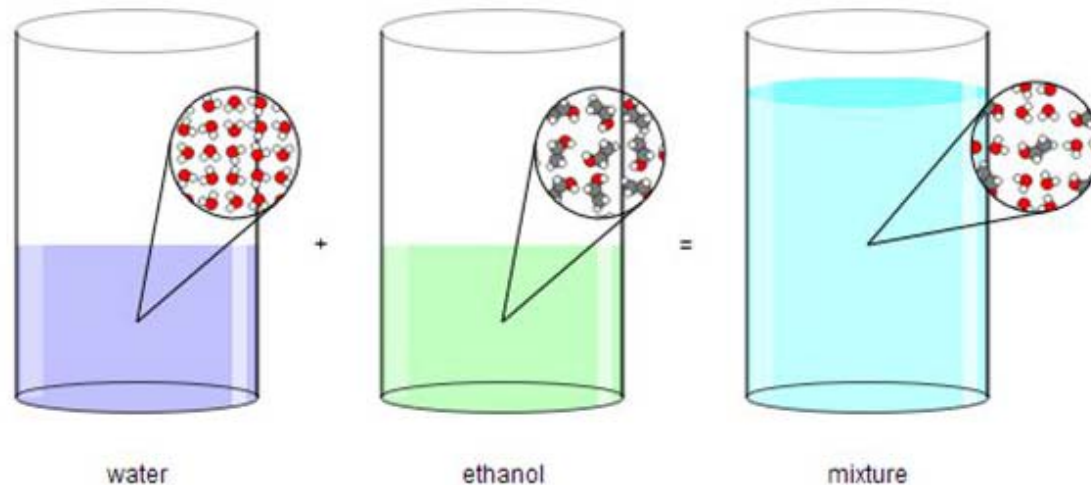


Αλληλεπιδράσεις στο Άμυλο και στην Κυτταρίνη

Ο δεσμός Υδρογόνου στην ανάμιξη διαλυμάτων

Αναμίξιμα και μη αναμίξιμα υγρά

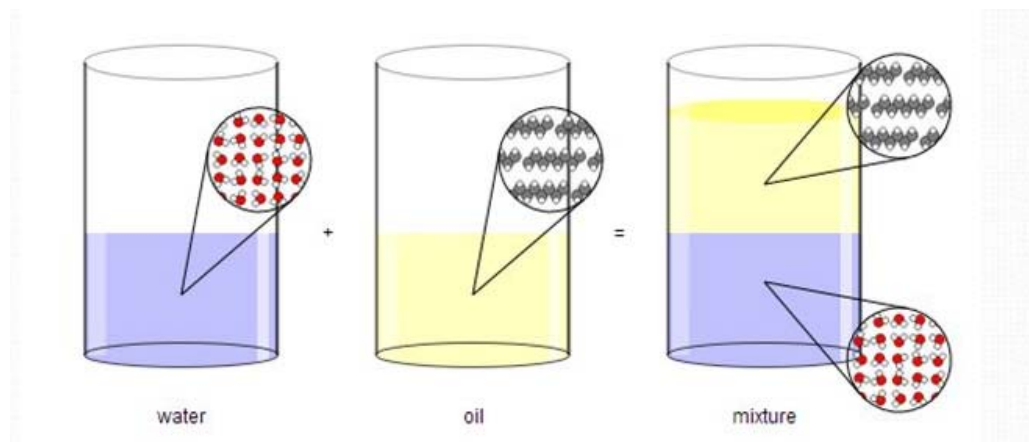
- Δύο υγρά είναι αναμίξιμα μεταξύ τους όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του ενός υγρού είναι παρόμοιες με τις δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του άλλου υγρού.
- Έτσι οι δυνάμεις συνάφειας μεταξύ των δύο υγρών είναι επίσης παρόμοιες και επιτρέπουν την ανάπτυξή τους και επομένως τη διάλυση (ή ανάμιξη) της μίας στην άλλη.



Ο δεσμός Υδρογόνου στην ανάμιξη διαλυμάτων

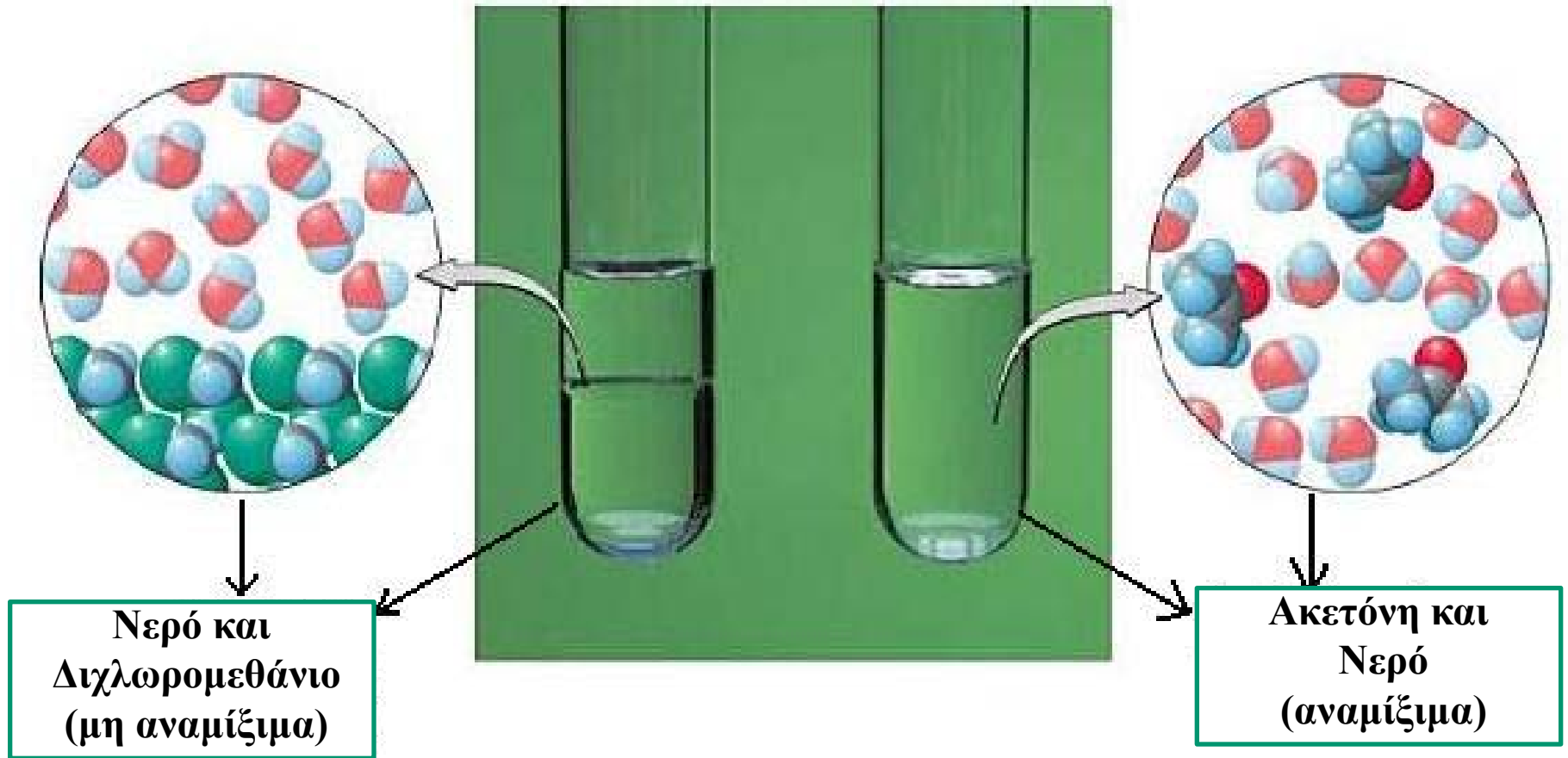
Αναμίξιμα και μη αναμίξιμα υγρά

- Δύο υγρά είναι μη αναμίξιμα μεταξύ τους όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του ενός υγρού είναι πολύ διαφορετικές από τις δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του άλλου υγρού.
- Έτσι δεν μπορούν να δημιουργηθούν δυνάμεις συνάφειας μεταξύ των δύο υγρών, καθώς τα μόρια της κάθε ουσίας προτιμούν να είναι «κοντά» με τα όμοιά τους μόρια.



Ο δεσμός Υδρογόνου στην ανάμιξη διαλυμάτων

Αναμίξιμα και μη αναμίξιμα υγρά



Ο δεσμός Υδρογόνου στην ανάμιξη διαλυμάτων

Αναμίξιμα και μη αναμίξιμα υγρά

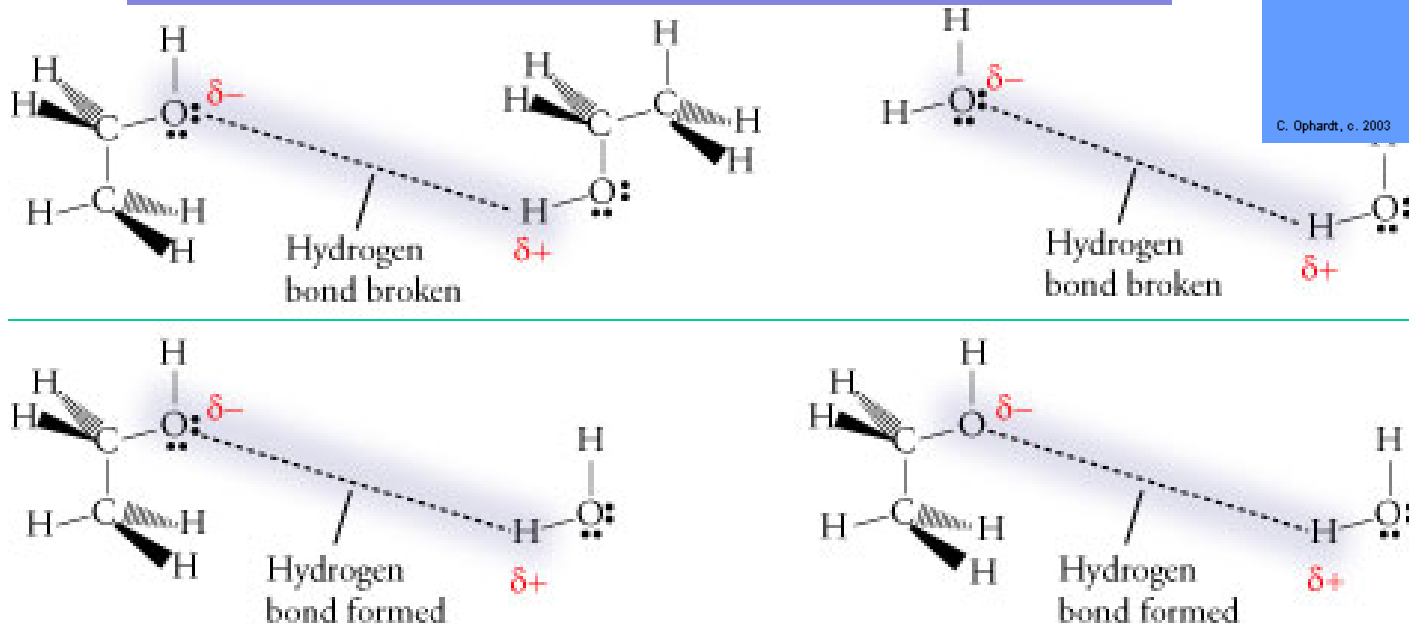
- Γενικά, τα όμοια αναμιγνύονται με όμοια. Πολικές ενώσεις αναμιγνύονται μεταξύ τους.
- Πχ. η ακετόνη, η μεθανόλη και η αιθανόλη είναι οργανικοί διαλύτες. Αναμιγνύονται όμως με το νερό που είναι ανόργανος διαλύτης γιατί είναι πολικές.
- Έτσι, είναι αναμίξιμα τα υγρά: ακετόνη-νερό, μεθανόλη-νερό, αιθόλη-νερό, ΣΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ.

Ο δεσμός Υδρογόνου στην ανάμιξη διαλυμάτων

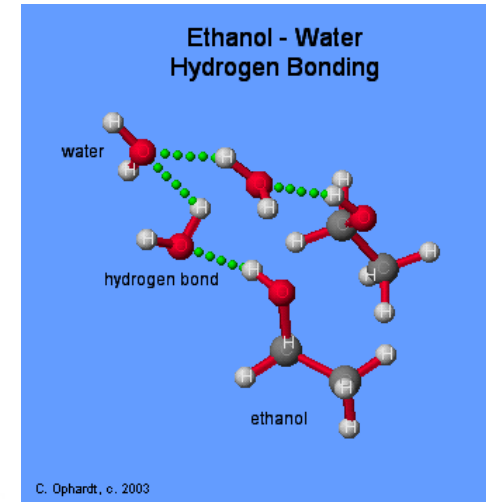
Αναμίξιμα και μη αναμίξιμα υγρά

- Ένας από τους λόγους είναι και ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου και η ανάπτυξη δυνάμεων Van der Waals.

Πριν την ανάμιξη, ο κάθε διαλύτης χωριστά



Μετά την ανάμιξη και οι δύο διαλύτες



Ο δεσμός Υδρογόνου στην ανάμιξη διαλυμάτων

Αναμίξιμα και μη αναμίξιμα υγρά

At the instant ethanol and water are mixed, the ethanol floats on top of the water.

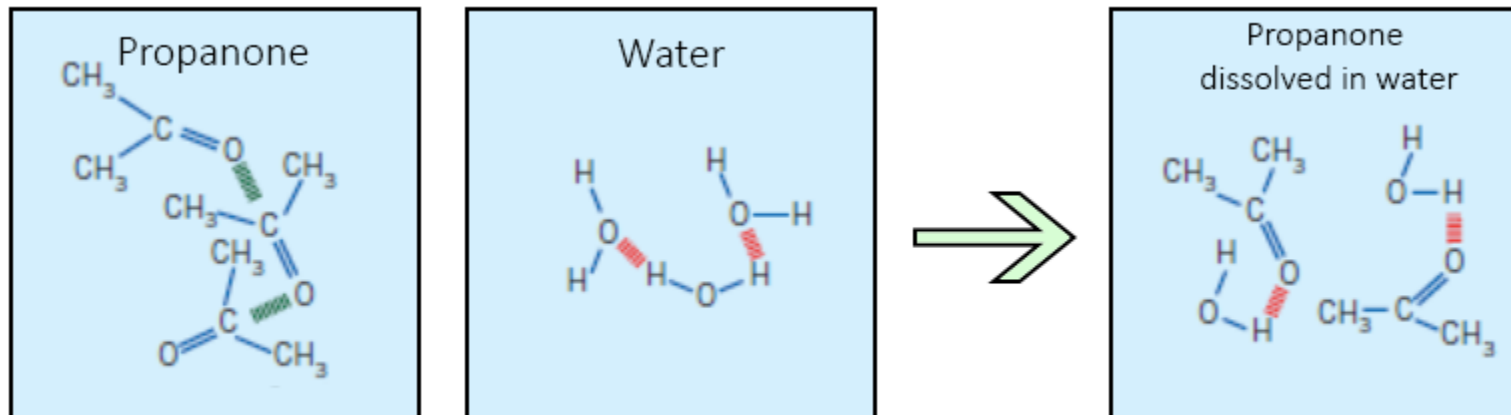
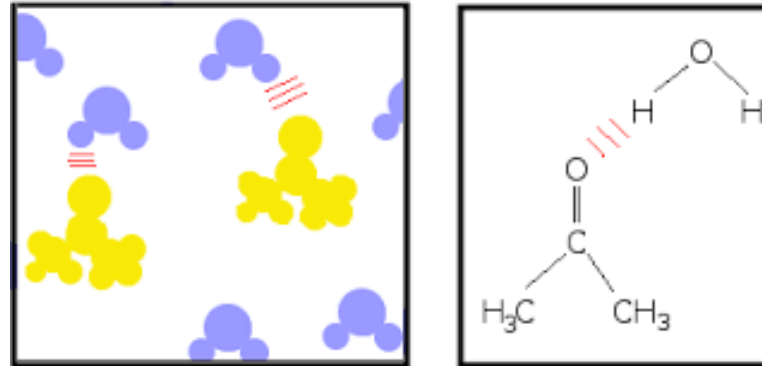
Because the attractions between their molecules are similar, the molecules mix freely, allowing each substance to disperse into the other.



Ο δεσμός Υδρογόνου στην ανάμιξη διαλυμάτων

Αναμίξιμα και μη αναμίξιμα υγρά

- Ένας από τους λόγους είναι και ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου και η ανάπτυξη δυνάμεων Van der Waals.

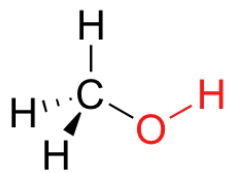


— = hydrogen bond — = dipole-dipole force

Ο δεσμός Υδρογόνου στην ανάμιξη διαλυμάτων

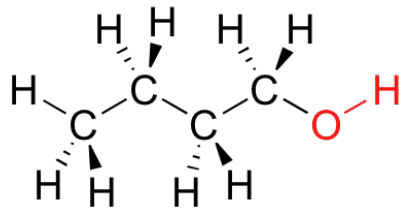
Αναμίξιμα και μη αναμίξιμα υγρά

- Προσοχή! Δεν είναι όλες οι αλκοόλες αναμίξιμες με το νερό. Μόνο αυτές που είναι χαμηλού μοριακού βάρους.
- Αν μια αλκοόλη έχει μεγάλη ανθρακική αλυσίδα, πχ η οκτανόλη δεν αναμιγνύεται με το νερό, γιατί έχει ένα μεγάλο λιπόφιλο κομμάτι. Οι δυνάμεις Van der Waals είναι πολύ ισχυρές.



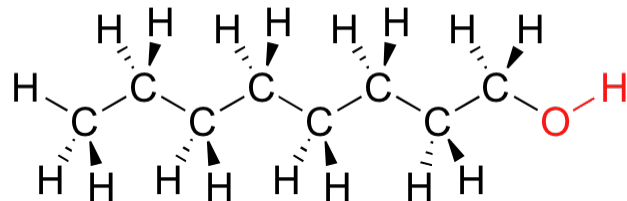
methanol

very soluble in water



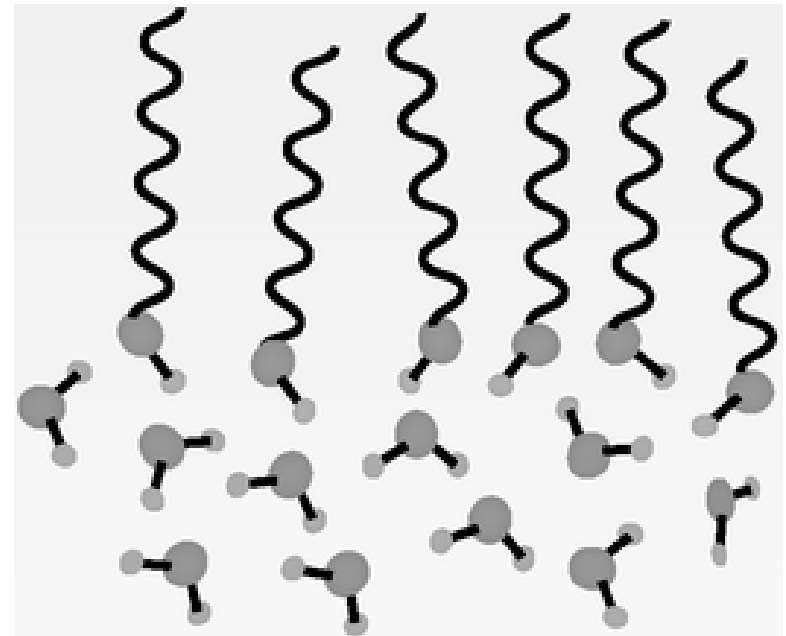
butanol

slightly soluble in water



octanol

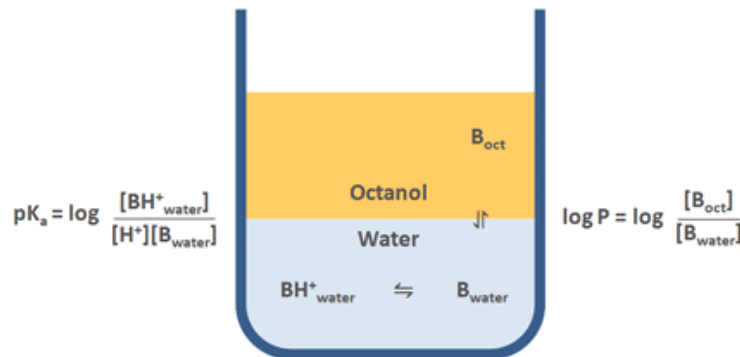
very insoluble in water



Ο δεσμός Υδρογόνου στην ανάμιξη διαλυμάτων

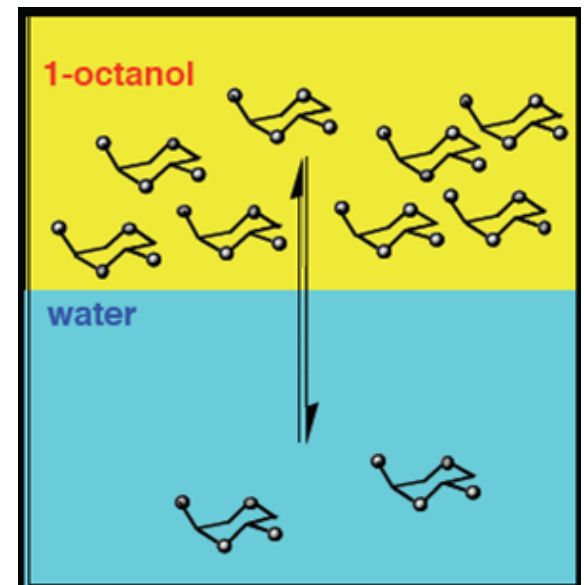
Αναμίξιμα και μη αναμίξιμα υγρά

- Μάλιστα το σύστημα αυτό χρησιμοποιείται για τη μελέτη της λιποφιλικότητας μιας ένωσης.
- Με τη μέτρηση της κατανομής μιας φαρμακευτικής ουσίας στο σύστημα οκτανόλη/νερό μετράται η δυνατότητα των φαρμακευτικών ουσιών να διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη, γιατί μιμείται το σύστημα νερό/λιπιδική μεμβράνη του σώματος.



$P = \text{Partition Coefficient} = \frac{\text{Concentration of neutral species dissolved in partition solvent}}{\text{Concentration of neutral species dissolved in water}}$

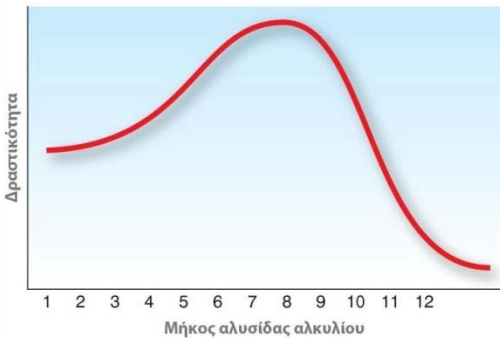
$D = \text{Distribution Coefficient} = \frac{\text{Concentration of all species dissolved in partition solvent}}{\text{Concentration of all species dissolved in water}}$



Ιδιότητες Αλκοολών

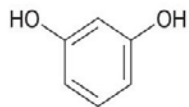


ΕΙΚΟΝΑ 13.1 Οι υδροφιλικές και οι υδροφοβικές περιοχές της μεθανόλης και της οκτανόλης.

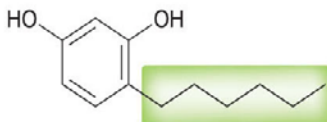


Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia



Ρεζορκινόλη



Εξυλορεζορκινόλη

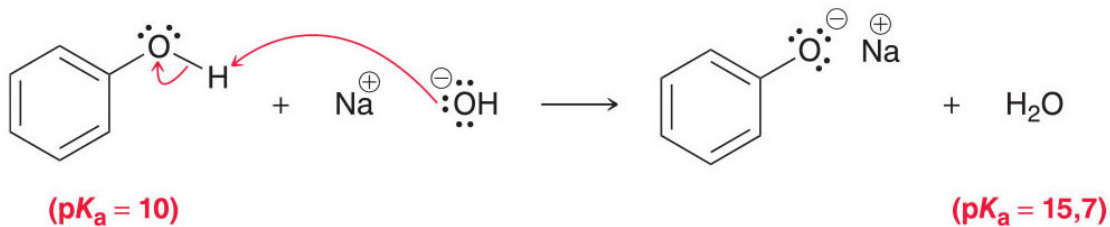
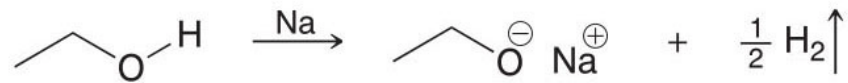
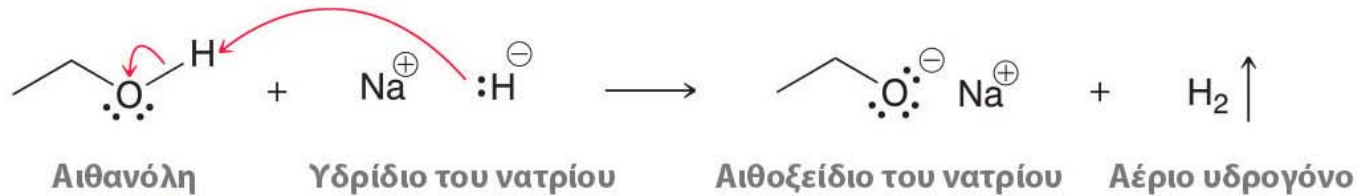
Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

- Οι πρωτοταγείς αλκοόλες έχουν αντιβακτηριακές ιδιότητες
- Πέραν των οκτώ ατόμων άνθρακα η δραστηριότητα μειώνεται και στα δώδεκα είναι πολύ μικρή
- Η αύξηση της λιποφιλικότητας με αποτέλεσμα τη διαπερατότητα μέσα από τις μεμβράνες θα έπρεπε να αυξάνεται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας
- Όμως, η αύξηση του μήκους της αλυσίδας ελαττώνει τη διαλυτότητα στο νερό και την ικανότητα των αλκοολών αυτών να μεταφέρονται σε υδατικά μέσα. **Έτσι μειώνεται η αντιμικροβιακή τους δράση**
- **Η ισορροπία** ανάμεσα στη λιποφιλικότητα και την υδροφιλικότητα επιτυγχάνεται στην οκτανόλη
- Με το σκεπτικό αυτό σχεδιάζονται και άλλες αλκοόλες με αντιμικροβιακή δράση, όπως η εξυλορεζορκινόλη

Ιδιότητες Αλκοολών

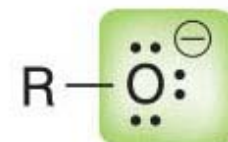
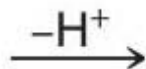
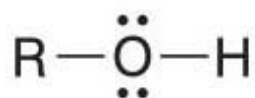
Αποπρωτονίωση με μια ισχυρή βάση



Γιατί η φαινόλη αποπρωτονιώνεται με λιγότερο ισχυρή βάση?

Ιδιότητες Αλκοολών

Αποπρωτονίωση με μια ισχυρή βάση



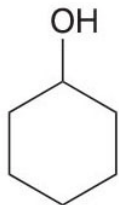
Για την αξιολόγηση
της οξύτητας αυτής
της ένωσης...

...αποπρωτονιώνετε...

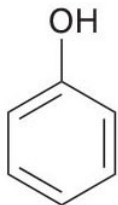
...και αξιολογείτε τη
σταθερότητα της συζυγούς
βάσης (ιόν αλκοξειδίου)

Ιδιότητες Αλκοολών

Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα



Κυκλοεξανόλη
($pK_a = 18$)



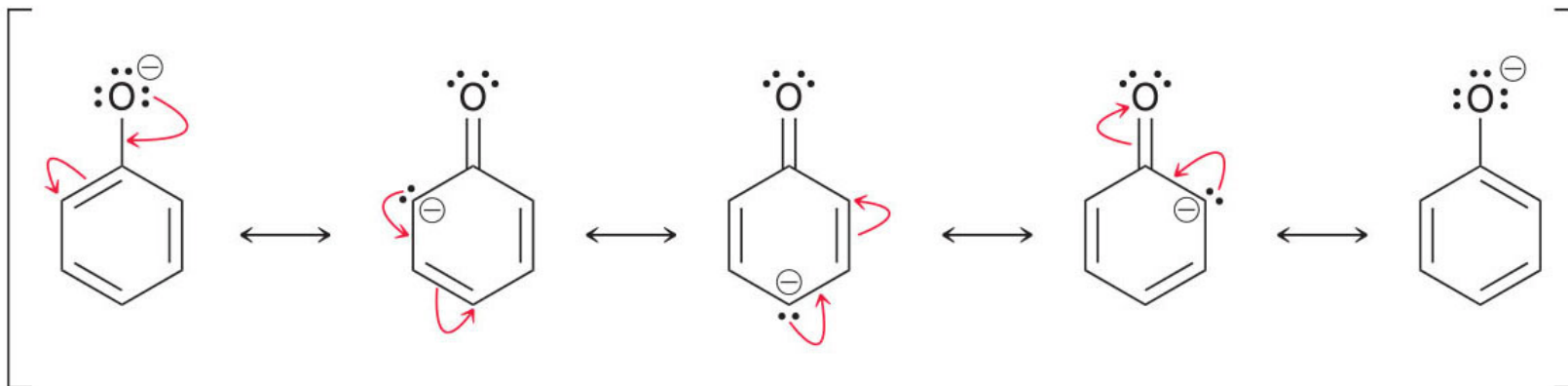
Φαινόλη
($pK_a = 10$)

Γιατί η φαινόλη είναι πιο όξινη από την κυκλοεξανόλη?

Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

1. Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες είναι ο συντονισμός

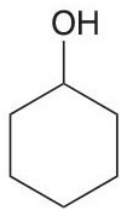


Copyright © 2015 Utopia Publishing

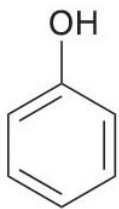
Utopia

Ιδιότητες Αλκοολών

Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα



Κυκλοεξανόλη
($pK_a = 18$)

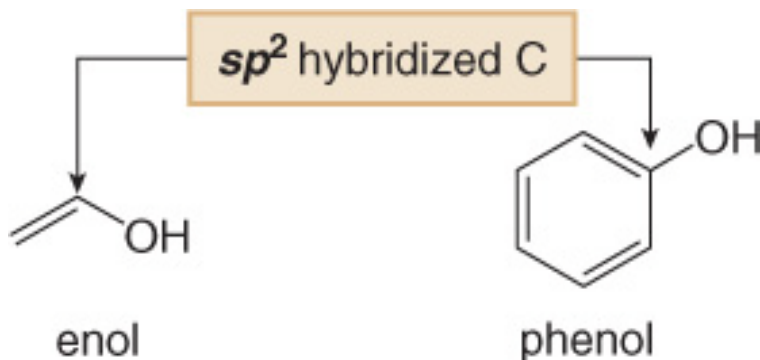


Φαινόλη
($pK_a = 10$)

1. Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες είναι ο συντονισμός

Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **Utopia**

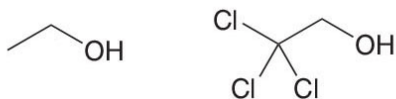


- Οι ενώσεις που έχουν μια ομάδα υδροξυλίου σε έναν άνθρακα με υβριδισμό sp^2 ονομάζονται ενόλες (**enols**) και φαινόλες (**phenols**)
- Δίνουν διαφορετικού είδους αντιδράσεις από τις αλκοόλες

Ιδιότητες Αλκοολών

Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα

2. Πολύ σημαντικό είναι και το επαγωγικό φαινόμενο



Αιθανόλη
($pK_a = 16$)

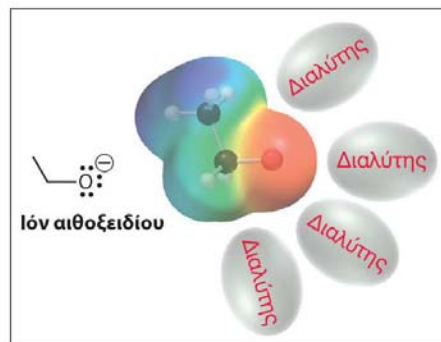
Τριχλωροαιθανόλη
($pK_a = 12,2$)

Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

3. Πολύ σημαντικό είναι και το φαινόμενο της επιδιαλύτωσης.

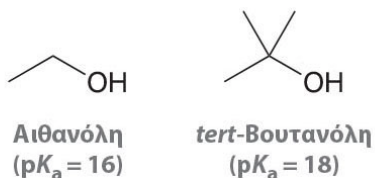
Το ιόν του αιθοξειδίου επιδιαλυτώνεται καλύτερα γιατί δεν είναι στερεοχημικά παρεμποδισμένο



ΕΙΚΟΝΑ 13.4

Το ιόν αιθοξειδίου σταθεροποιείται σε μεγαλύτερη έκταση από τον διαλύτη απ' ό,τι το ιόν του *tert*-βουτοξειδίου.

Copyright © 2015 Utopia Publishing



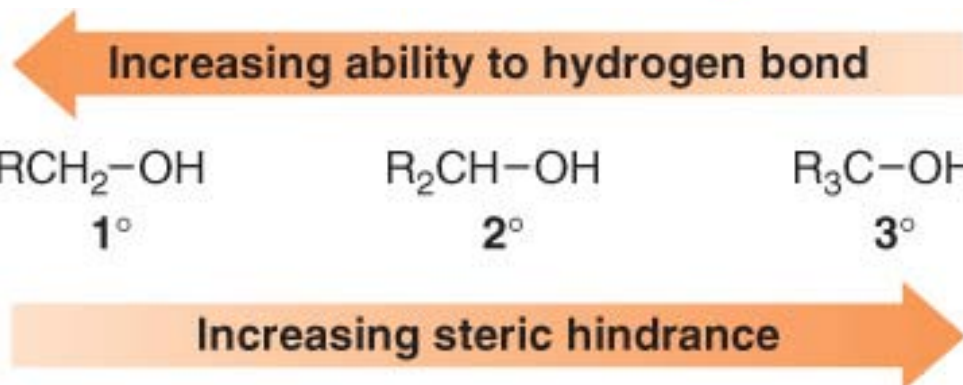
Αιθανόλη
($pK_a = 16$)

tert-Βουτανόλη
($pK_a = 18$)

Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

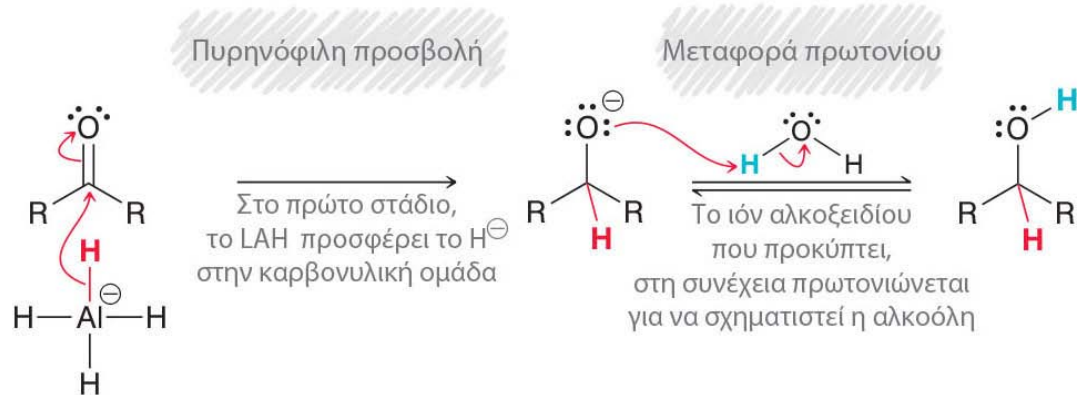
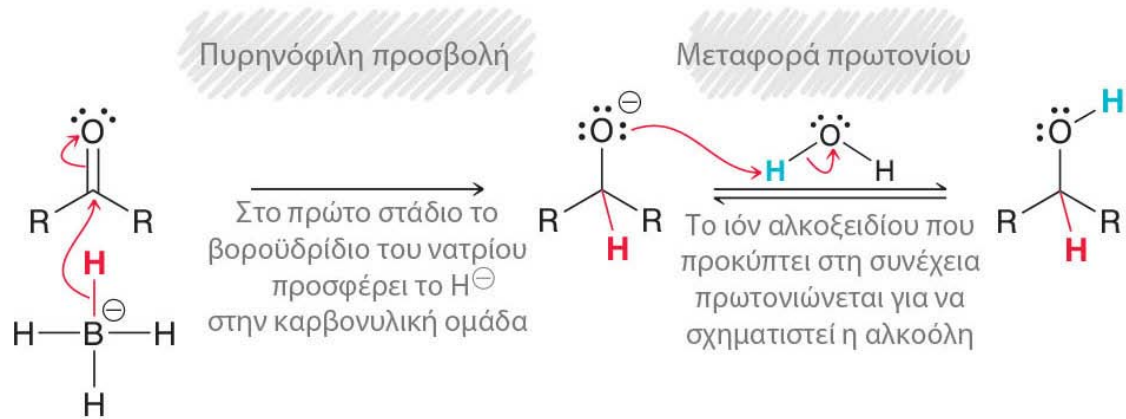
Utopia



Σύνθεση Αλκοολών

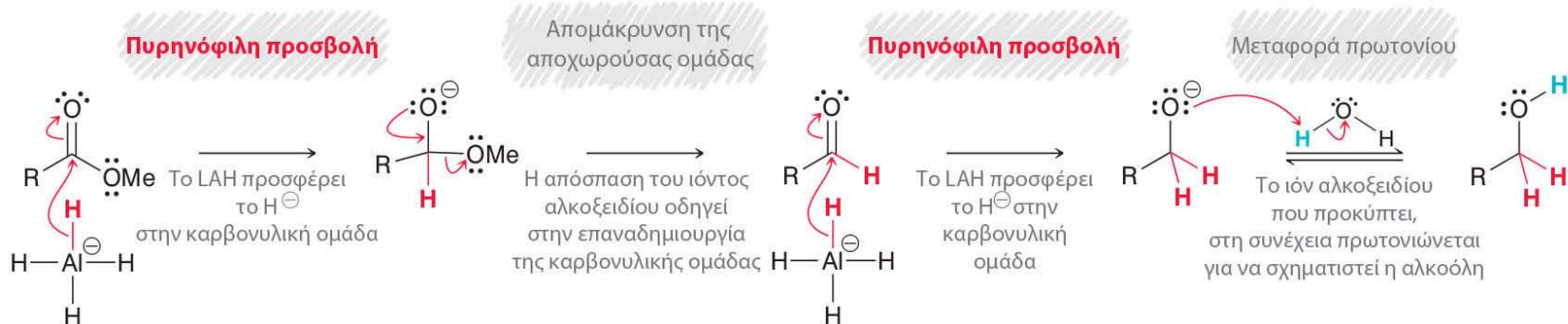
Σύνθεση Αλκοολών

Αναγωγή κετονών με υδρίδια μετάλλων

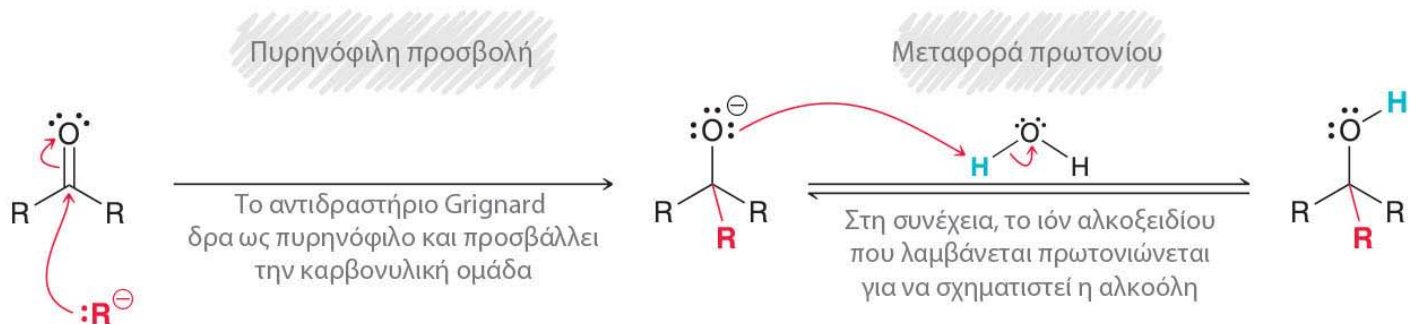


Σύνθεση Αλκοολών

Αναγωγή εστέρων με υδρίδια μετάλλων

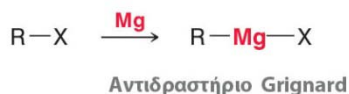


Αντιδράσεις Grignard σε κετόνες. Παρασκευή τριτοταγών αλκοολών



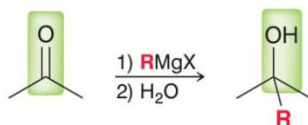
Σύνθεση Αλκοολών

Αντιδράσεις Grignard σε κετόνες. Παρασκευή τριτοταγών αλκοολών



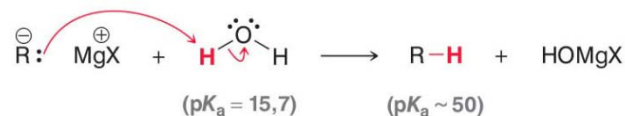
Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia



Copyright © 2015 Utopia Publishing

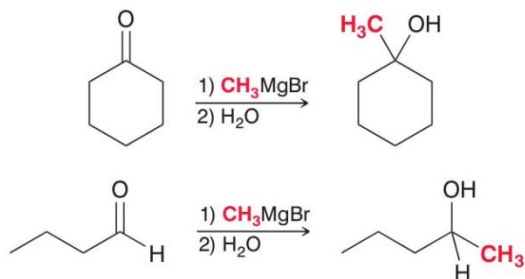
Utopia



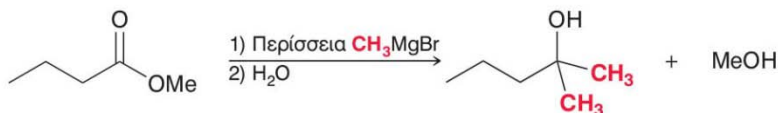
Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

Παραδείγματα



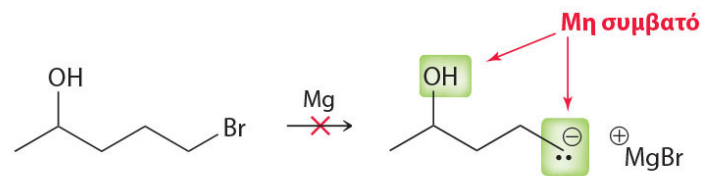
Η αντίδραση γίνεται και σε εστέρες



Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

Οι συνθήκες πρέπει να είναι ξηρές, απουσία υγρασίας γιατί αλλιώς καταστρέφεται το αντιδραστήριο. Ομοίως το αλογονίδιο που θα σχηματίσει το αντιδραστήριο Grignard δεν θα πρέπει να έχει υδροξύλιο



Αυτό το αντιδραστήριο Grignard δεν μπορεί να σχηματιστεί

Copyright © 2015 Utopia Publishing

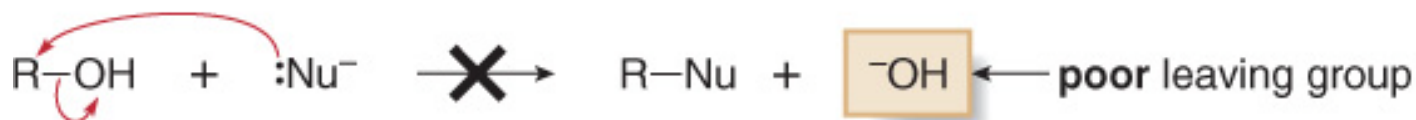
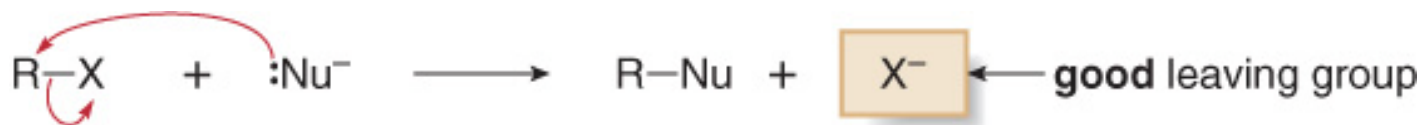
Utopia

Αντιδράσεις Αλκοολών

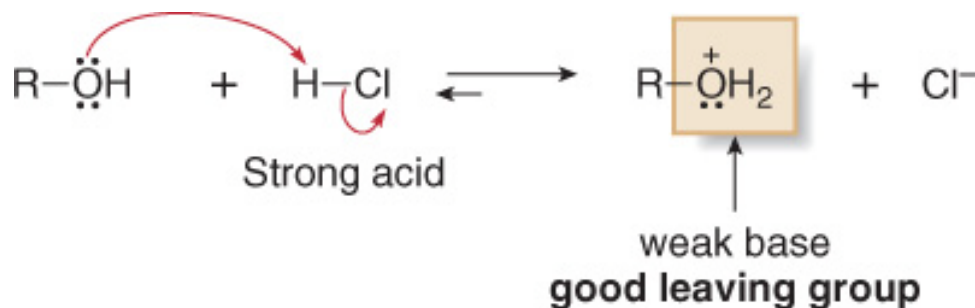
Αντιδράσεις Αλκοολών

Πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις

- Σε αντίθεση με τα αλκυλαλογονίδια όπου το άτομο του αλογόνου είναι καλή αποχωρούσα ομάδα, το υδροξύλιο στις αλκοόλες είναι πολύ κακή αποχωρούσα ομάδα.

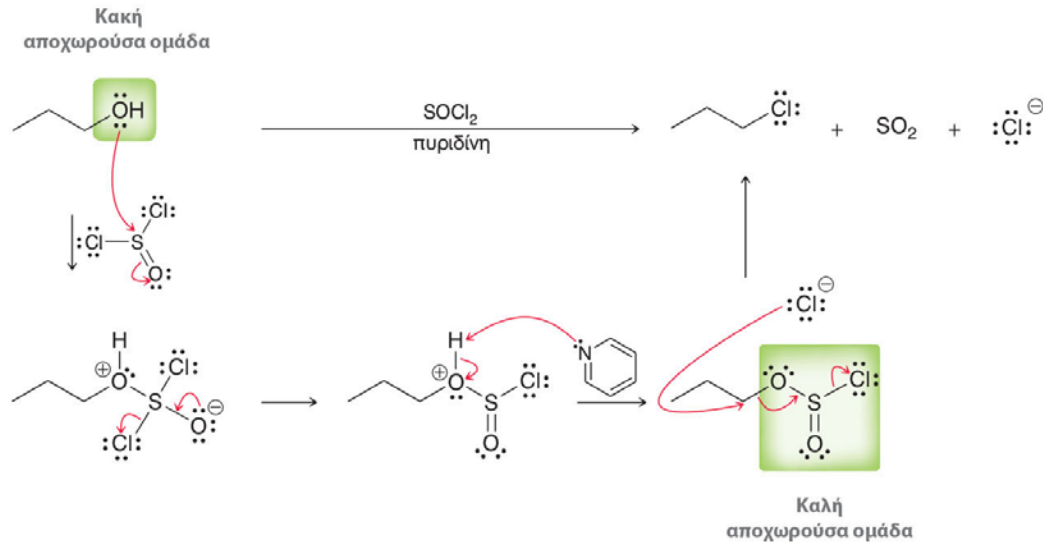


- Για να υποστεί μια αλκοόλη πυρηνόφιλη προσθήκη θα πρέπει με τη χρήση οξέος να μετατραπεί το OH σε καλή αποχωρούσα ομάδα, όπως είναι το νερό, ή άλλα.

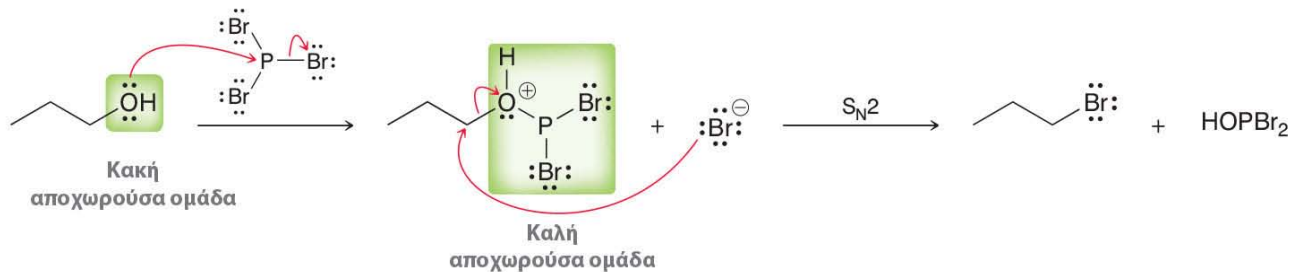


Αντιδράσεις Αλκοολών

Πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις Παρασκευή χλωριδίων



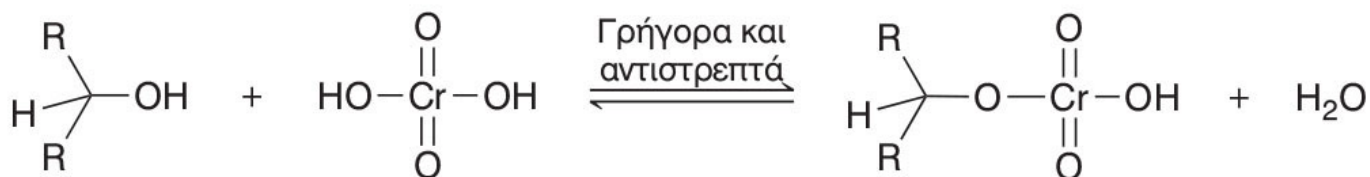
Παρασκευή βρωμιδίων



Αντιδράσεις Αλκοολών

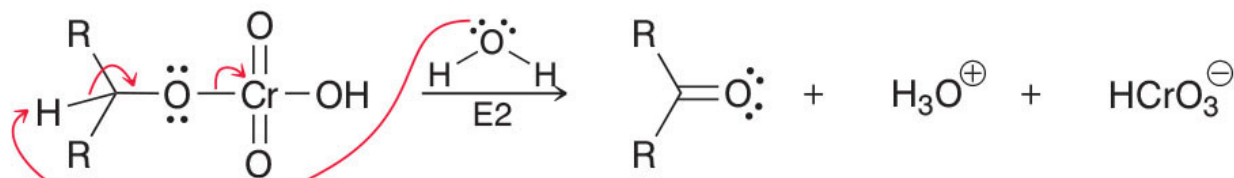
Οξειδώσεις

ΣΤΑΔΙΟ 1



Χρωμικός εστέρας

ΣΤΑΔΙΟ 2

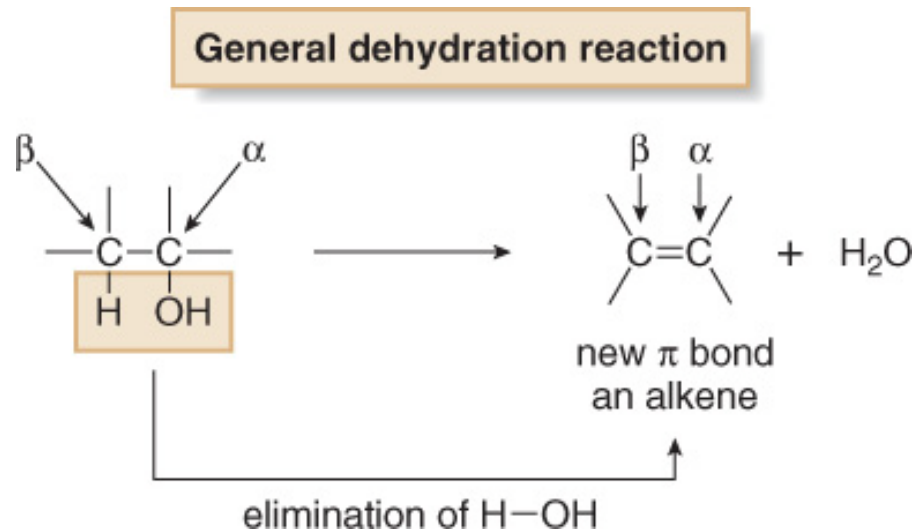


Χρωμικός εστέρας

Αντιδράσεις Αλκοολών

Αντιδράσεις απόσπασης

- Η αφυδάτωση, είναι μια αντίδραση β απόσπασης κατά την οποία το OH και το H απομακρύνονται από τα άτομα άνθρακα α- και β- αντίστοιχα.



- Η αφυδάτωση τυπικά πραγματοποιείται με την επίδραση ενός ισχυρού οξέος.

Αιθέρες



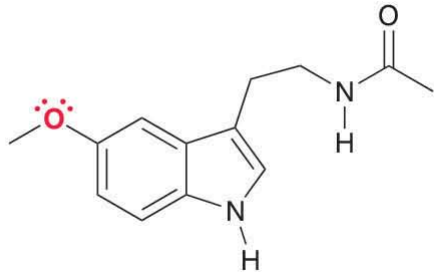
Ένας αιθέρας

Copyright © 2015 **Utopia Publishing**

 **U**topia

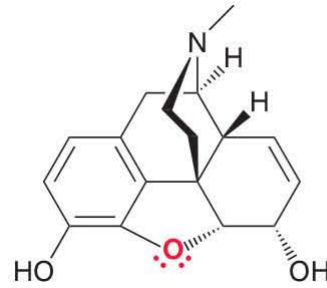
Σημαντικοί Αιθέρες

Σημαντικοί Αιθέρες



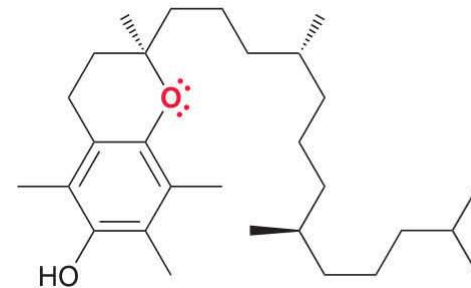
Μελατονίνη

Μια ορμόνη που πιστεύεται ότι ρυθμίζει τον κύκλο του ύπνου



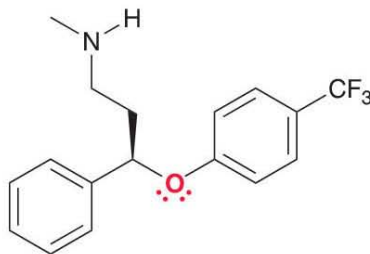
Μορφίνη

Ένα οπιοειδές αναλγητικό που χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση ισχυρού πόνου



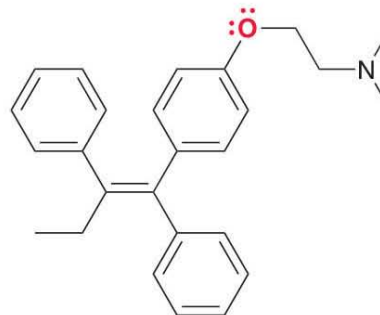
Βιταμίνη E

Ένα αντιοξειδωτικό



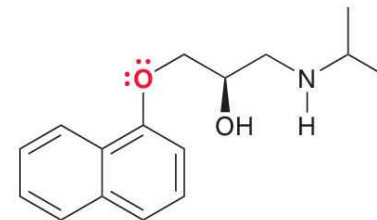
**(R)-Φλουοξετίνη
[(R)-Fluoxetine]**

Ένα ισχυρό αντικαταθλιπτικό που πωλείται με το εμπορικό όνομα Prozac



**Ταμοξιφαίνη
(Tamoxifen)**

Παρεμποδίζει την ανάπτυξη ορισμένων όγκων του μαστού

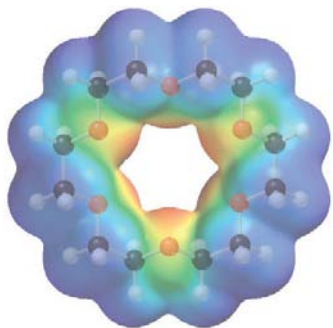


**Προπρανολόλη
(Propranolol)**

Χρησιμοποιείται στην αντιμετώπιση της υψηλής πίεσης

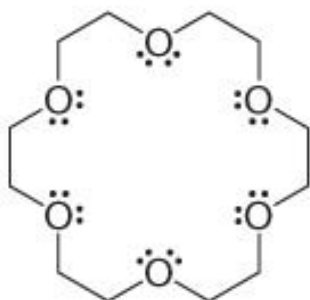
Σημαντικοί Αιθέρες

Αιθέρες Στέμματα

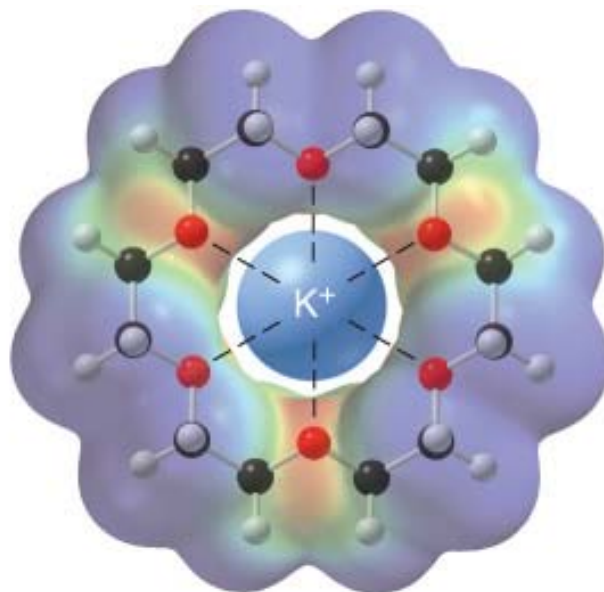


ΕΙΚΟΝΑ 14.1α

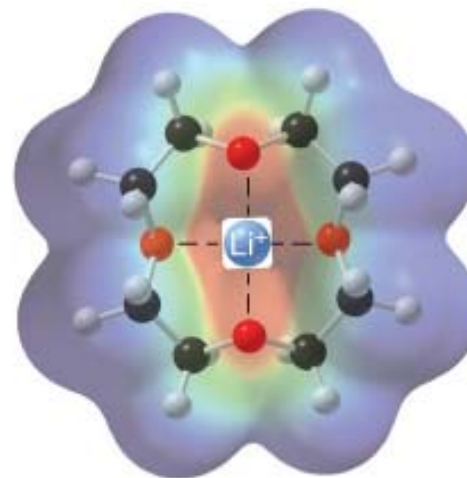
Ο χάρτης του ηλεκτροστατικού δυναμικού του 18-στέμματος-6 δείχνει ότι τα άτομα του οξυγόνου είναι προσανατολισμένα προς την εσωτερική κοιλότητα.



18-crown-6



complex with K^+



complex with Li^+



12-crown-4

- ◆ A crown ether–cation complex is called a *host–guest* complex. The crown ether is the *host* and the cation is the *guest*.
- ◆ The ability of a host molecule to bind specific guests is called *molecular recognition*.

Σημαντικοί Αιθέρες

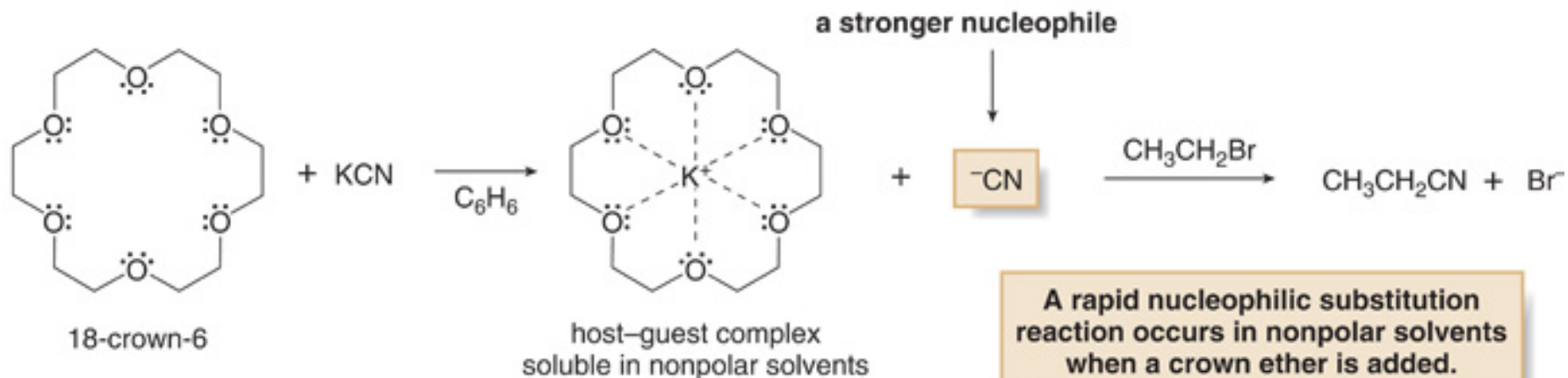
Αιθέρες Στέμματα

- Η ικανότητα των αιθέρων να συμπλέκονται με κατιόντα μπορεί να αξιοποιηθεί και σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης.

Figure 9.5

The use of crown ethers in nucleophilic substitution reactions

KCN is insoluble in nonpolar solvents alone, but with 18-crown-6:

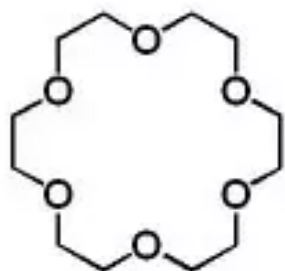


Σημαντικοί Αιθέρες

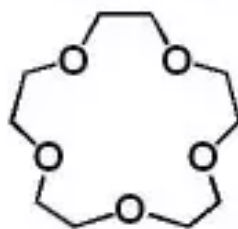
Αιθέρες Στέμματα και Κρυπτάνια

Crown ethers and Cryptands

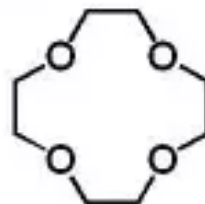
Figure 4. Cryptands and crown ethers.



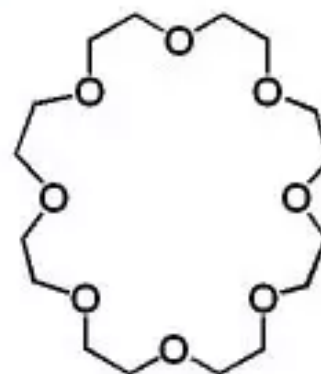
18-crown-6



15-crown-5



12-crown-4



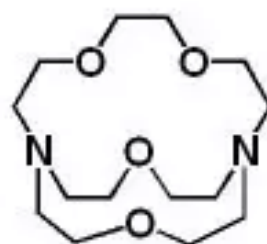
24-crown-8



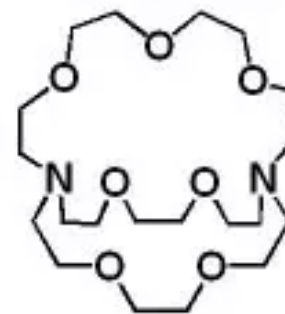
cryptand-222



cryptand-221



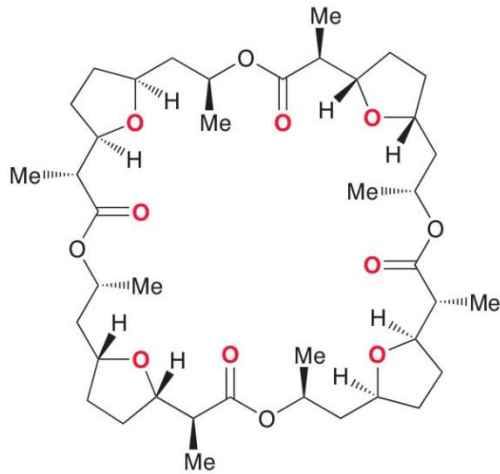
cryptand-211



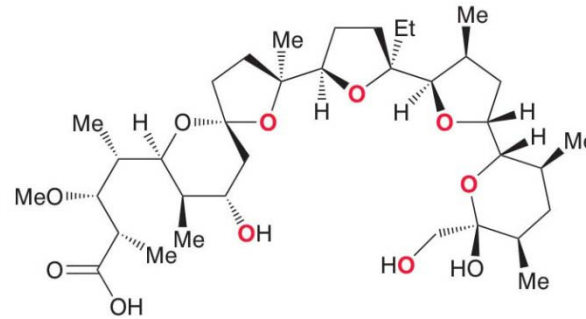
cryptand-322

Σημαντικοί Αιθέρες

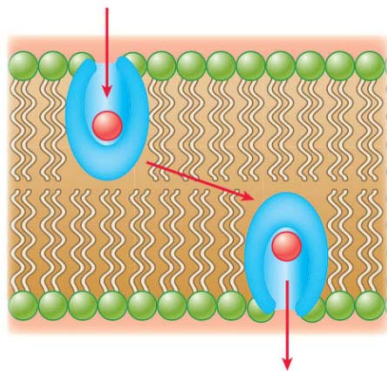
Πολυαιθερικά αντιβιοτικά



Νονακτίνη
(Nonactin)



Μονενσίνη
(Monensin)

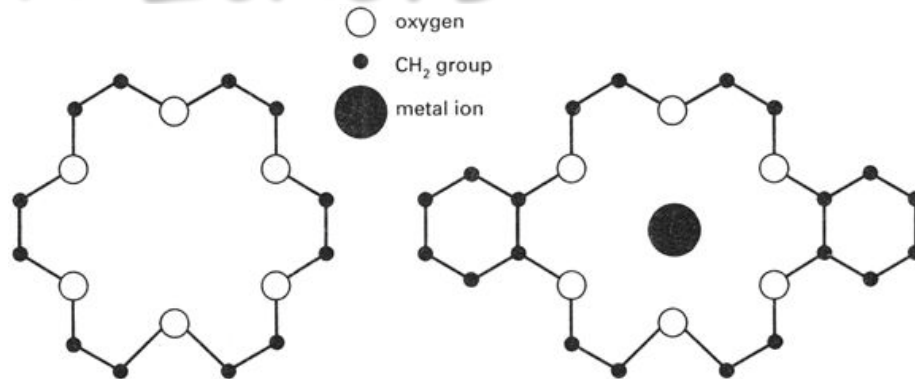
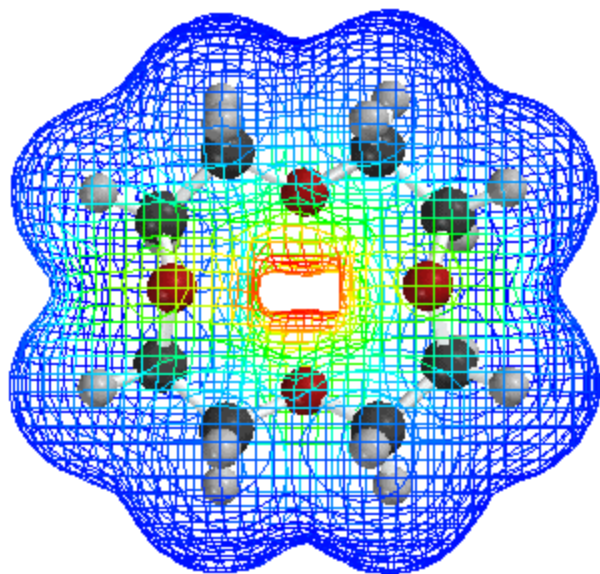


Όπως οι αιθέρες στέμματα, τα αντιβιοτικά αυτά μπορούν να φιλοξενήσουν στην εσωτερική τους κοιλότητα μεταλλικά ιόντα και ονομάζονται ιονοφόρα.

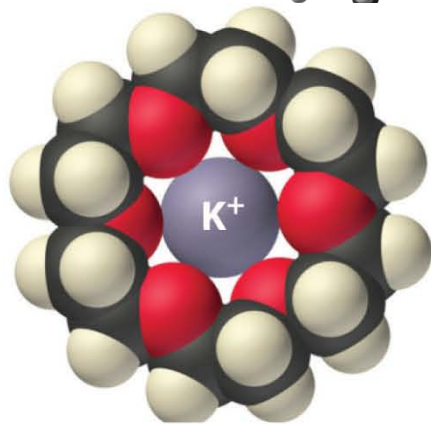
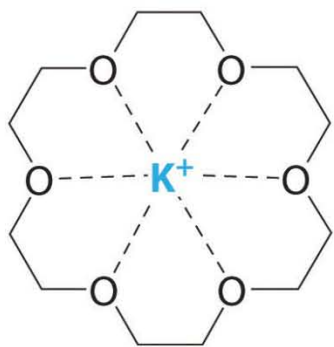
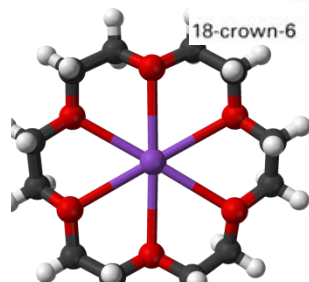
Η εξωτερική επιφάνεια είναι λιπόφιλη και διέρχονται εύκολα από τις μεμβράνες.

Τα ιονοφόρα καθιστούν την κυτταρική μεμβράνη αποτελεσματικά διαπερατή από τα ιόντα καλίου και νατρίου, δρουν ως ξενιστές και καταστρέφουν την απαραίτητα βαθμιδωτή συγκέντρωση των ιόντων στο κύτταρο, επομένως το σκοτώνουν.

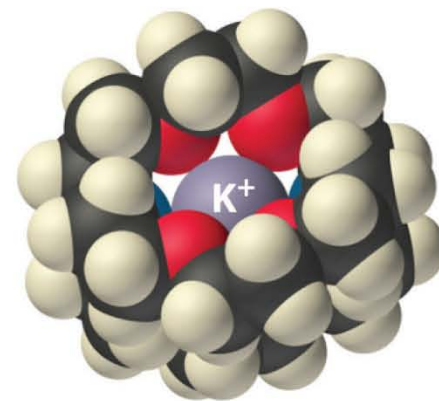
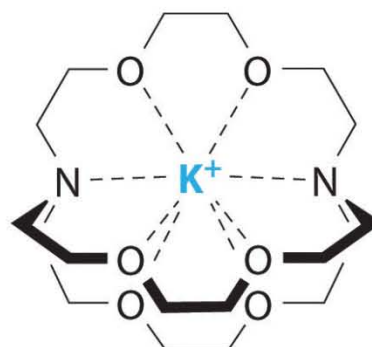
Crown Ethers



dicyclohexyl-18-crown-6 complex



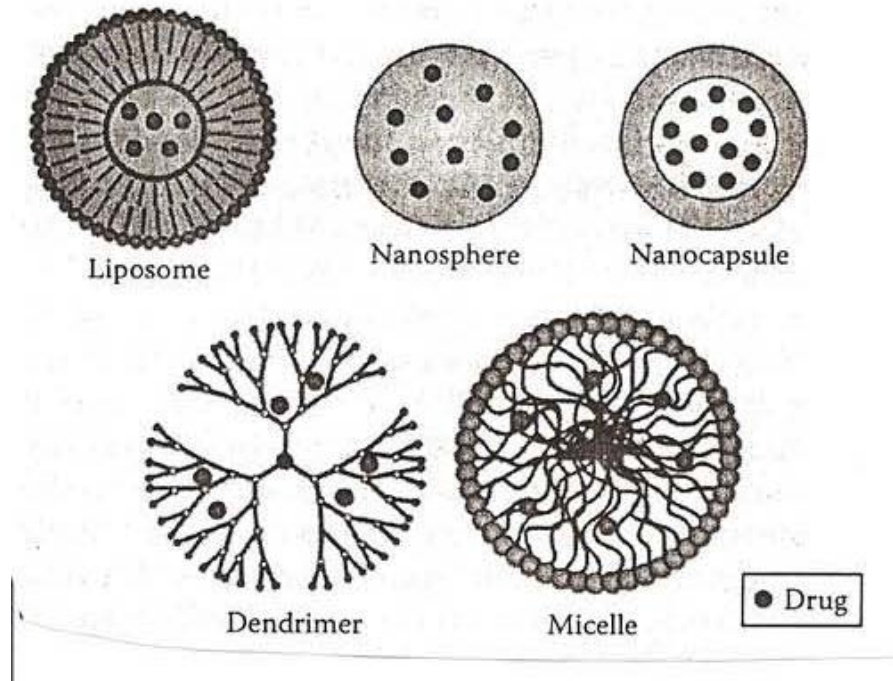
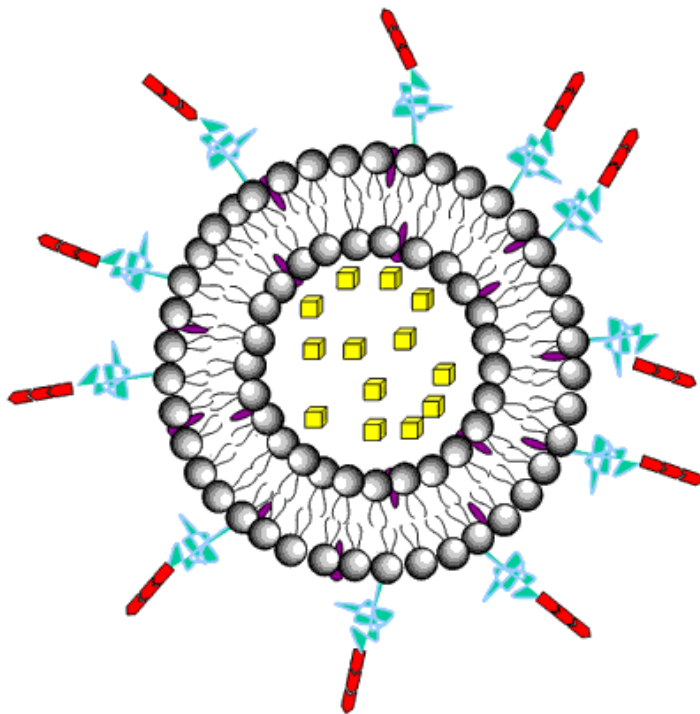
(a) Crown ether



(b) Cryptand

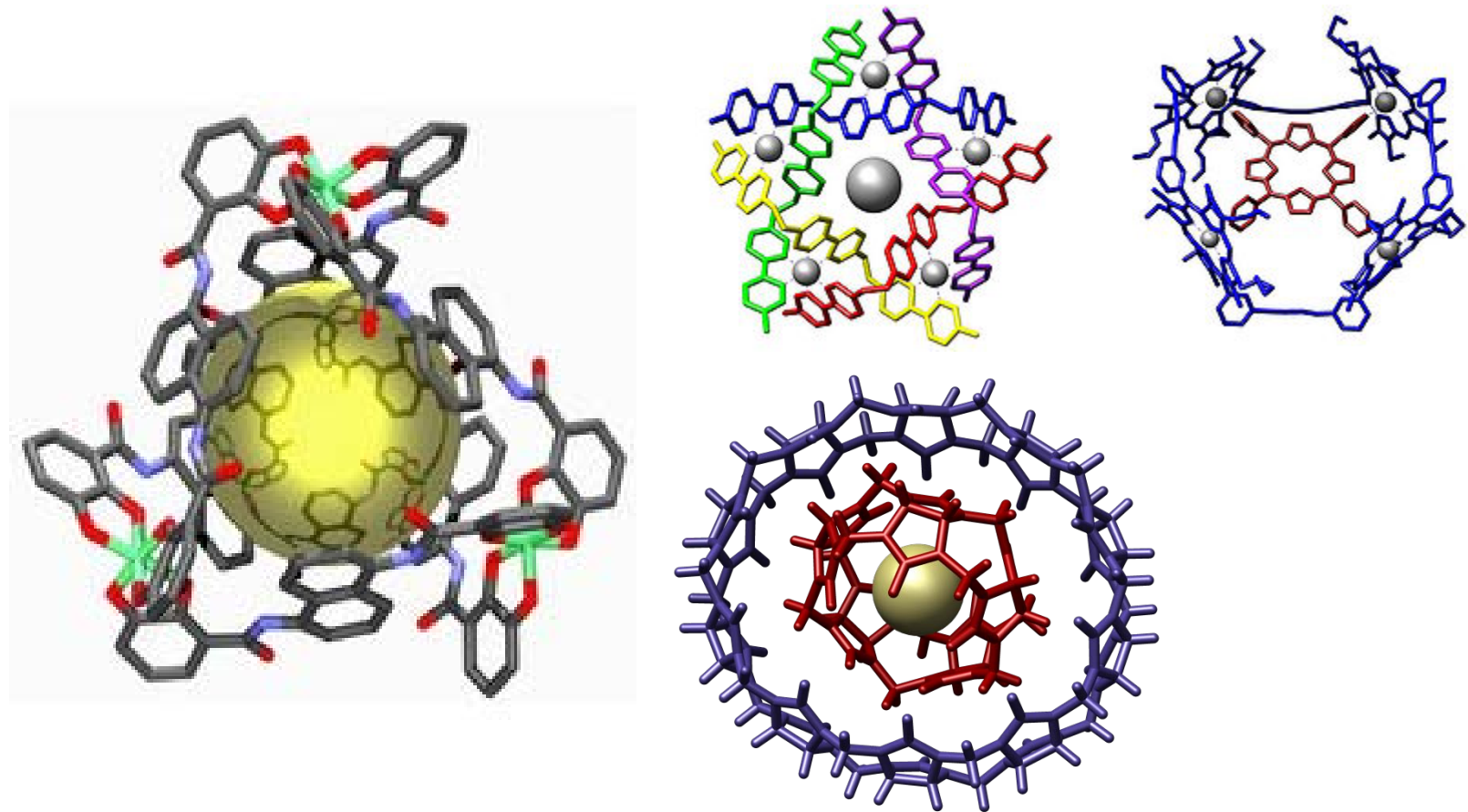
Η ιδέα επεκτείνεται

Ο εγκλεισμός στη νανοτεχνολογία

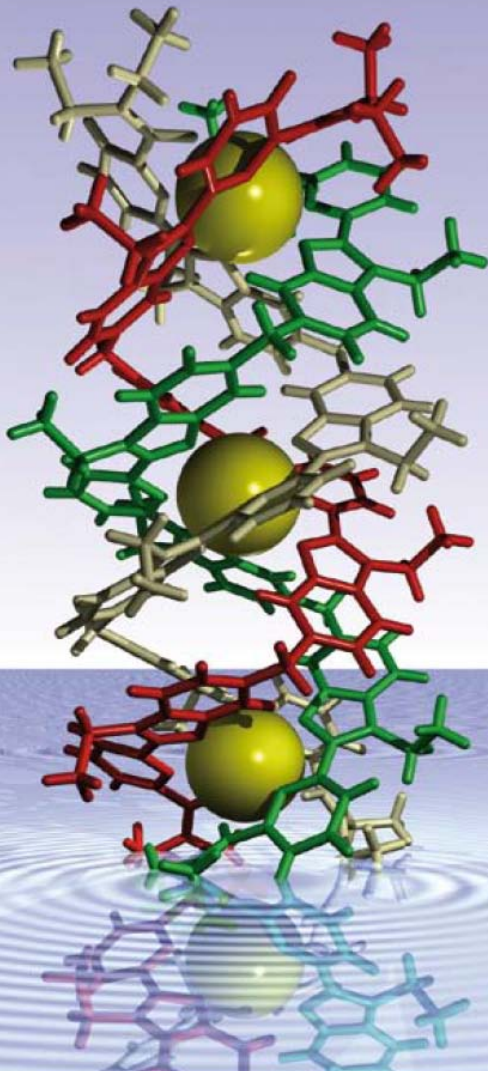


Η ιδέα επεκτείνεται

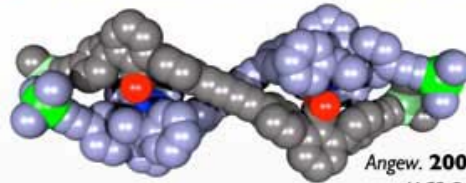
Supramolecular chemistry



Supramolecular chemistry and self assembly

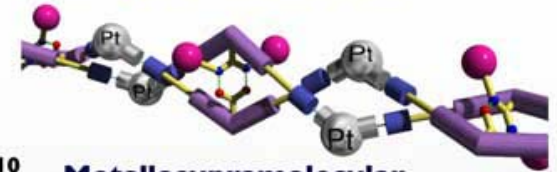


■ One-Handed Double & Triple Helices



Angew. 2005, 2010
JACS, 2008

Complementary Double Helix*



JACS, 2006, 2011

Metallosupramolecular Complementary Double Helix*



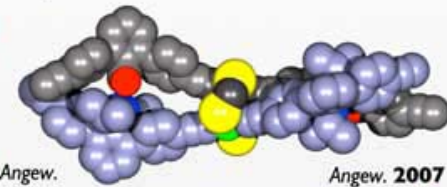
JACS, 2008

Complementary Double Helical Polymer*



Angew. 2007

Cylindrical Triple Helix*



Angew. 2007

Double Helical Catalyst*



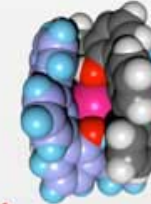
JACS, 2006,
2007, 2009

Water-Soluble Double Helix*

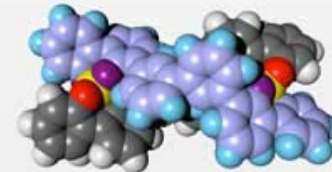


Angew. 2006

Double Boron-Helicate*



Molecular Spring* Nature Chem. 2010



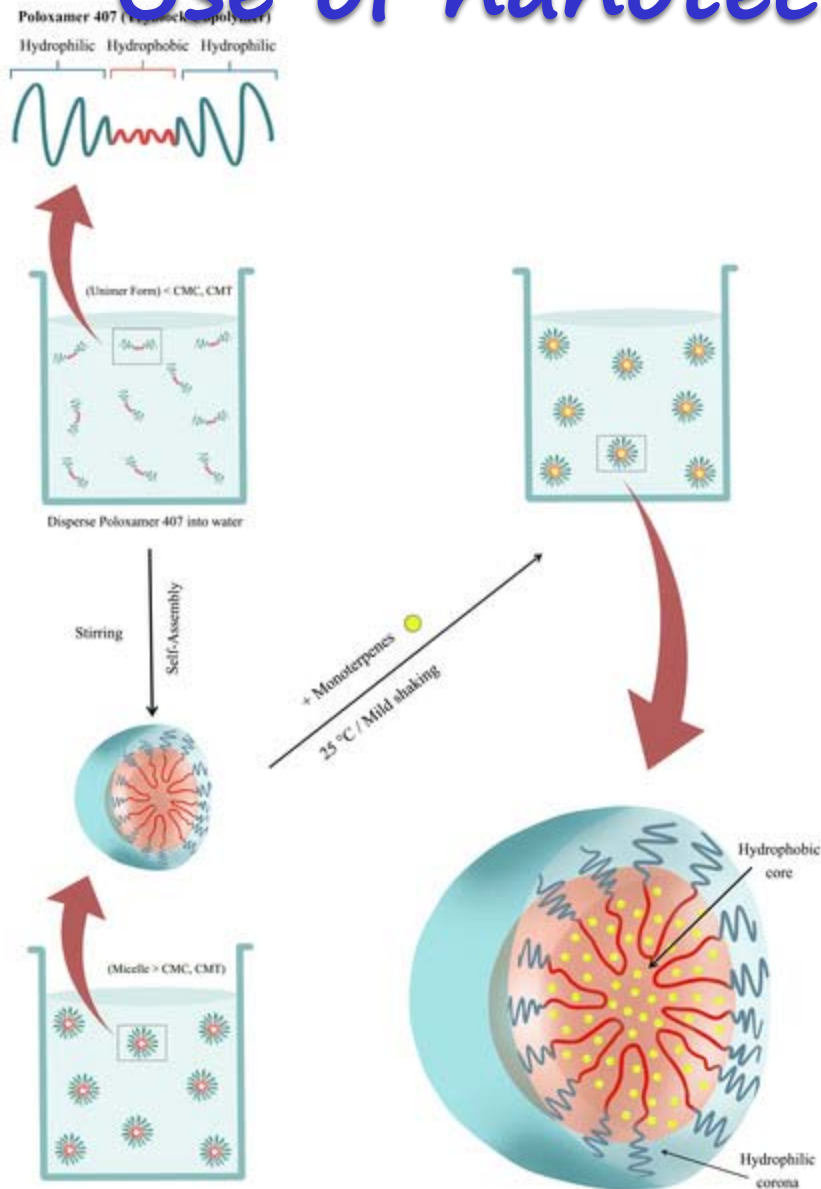
*Optically active forms are available.

Η ιδέα επεκτείνεται

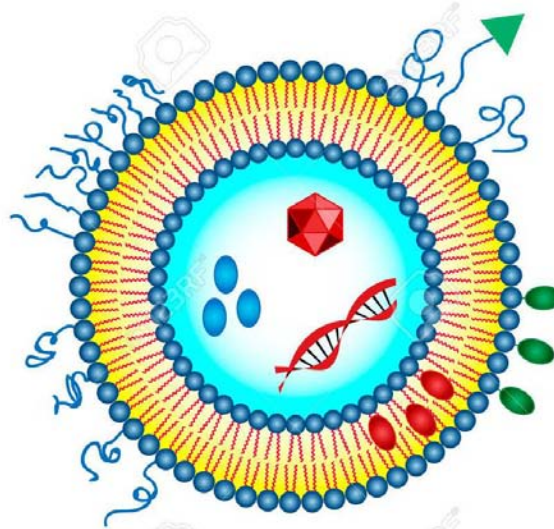
Use of nanotechnology for delivery Micelles

Novel polymeric micelles for insect pest control:
encapsulation of essential oil
monoterpenes inside a
triblock copolymer shell for
head lice control

Scheme of the EOCs
encapsulation process by
solubilization inside the
hydrophobic region of
Poloxamer 407 micelles



Η ιδέα επεκτείνεται niosomes

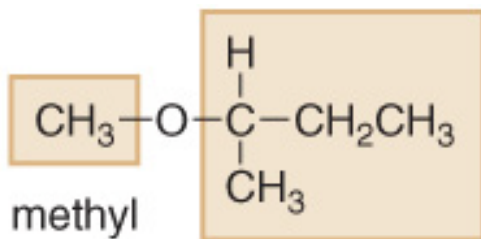


- | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
|  | Polyethylene glycol |  | Hydrophilic drug |
|  | Ligand |  | Crystalline drug |
|  | DNA/RNA/siRNA |  | Hydrophobic drug |
|  | Phospholipid |  | Surface-conjugated drug |

Ονοματολογία Αιθέρων

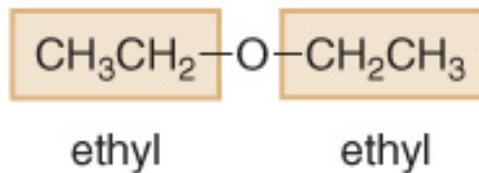
Ονοματολογία Αιθέρων

- Οι απλοί αιθέρες συνήθως ονομάζονται με το κοινό τους όνομα:
 - ο Ονομάζονται και οι δυο αλκυλο-ομάδες που ενώνονται με το οξυγόνο, τα ονόματά τους μπαίνουν αλφαβητικά και στο τέλος προστίθεται η λέξη αιθέρας.
 - ο Για τους συμμετρικούς αιθέρες ονομάζω την αλκυλο-ομάδα και προσθέτω το πρόθεμα “δι-”.



sec-butyl methyl ether

[Alphabetize the **b** of **butyl**
before the **m** of **methyl**.]



diethyl ether

Αίθυλο Μέθυλο



Αίθυλο μέθυλο αιθέρας

tert-Βούτυλο Μέθυλο

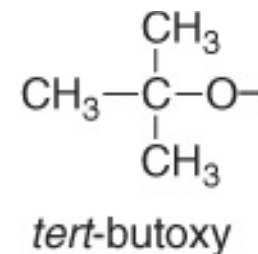
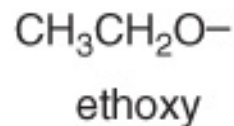
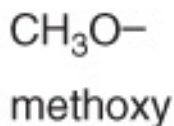


tert-Βούτυλο μέθυλο αιθέρας

Ονοματολογία Αιθέρων

- Για τους πιο πολύπλοκους αιθέρες χρησιμοποιούμε τα σύστημα IUPAC. Η μια αλκυλο-ομάδα ονομάζεται σαν αλυσίδα υδρογονάνθρακα και η άλλη ως υποκαταστάτης δεσμευμένος στην αλυσίδα:
 - Ονομάζουμε την απλούστερη αλκυλο-ομάδα ως έναν αλκοξυ υποκαταστάτη (αντικαθιστούμε την κατάληξη -υλο της αλκυλο-ομάδας με το -οξυ).
 - Ονομάζουμε την αλκυλο ομάδα που απομένει ως αλκάνιο με την αλκοξυ ομάδα ως υποκαταστάτη δεσμευμένο σε αυτή την αλυσίδα.

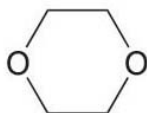
Common alkoxy groups



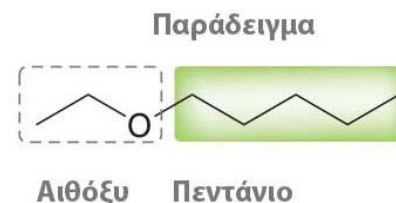
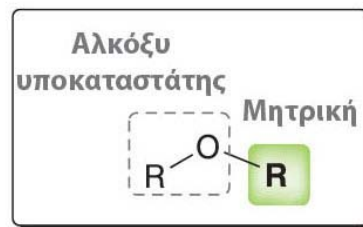
- **Οι κυκλικοί αιθέρες** φέρουν ένα άτομο O στον δακτύλιο. Οι δακτύλιοι αυτοί λέγονται ετεροκυκλικοί και έχουν διαφορετική ονομασία. Ένα κοινό παράδειγμα είναι το τετραϋδροφουράνιο.



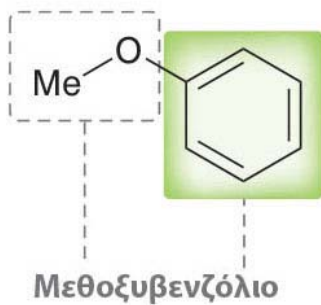
tetrahydrofuran
THF



1,4-Διοξάνιο

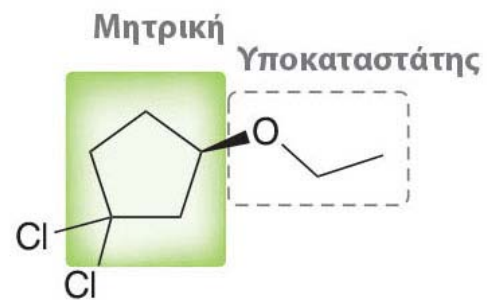


Ονοματολογία Αιθέρων



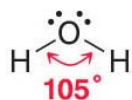
Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **U**topia

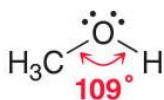


(R) 3-αιθοξυ-1,1-διχλωροκυκλοπεντάνιο

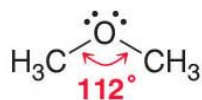
Ιδιότητες Αιθέρων



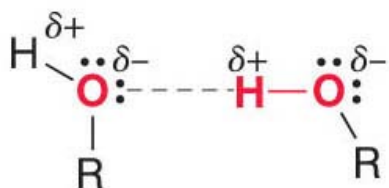
Νερό



Μεθανόλη



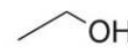
Διμέθυλο αιθέρας



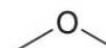
Ένας αιθέρας
(Δέκτης δεσμού H)

Μια αλκοόλη
(Δότης δεσμού H)

Ένας αιθέρας μπορεί να δράσει ως δέκτης δεσμού H και να αλληλεπιδράσει με το πρωτόνιο μιας αλκοόλης



Αιθανόλη
78 °C



Διμέθυλο αιθέρας
-25 °C



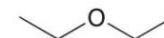
Προπάνιο
-42 °C

Σημείο ζέσεως

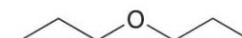
Όμως οι αιθέρες δεν μπορούν να λειτουργήσουν ως δότες δεσμού H και δεν σχηματίζουν δεσμούς H μεταξύ τους. Έτσι, τα σημεία ζέσεως των αιθέρων είναι σημαντικά μικρότερα από αυτά των ισομερών αλκοολών τους



Διμέθυλο αιθέρας
-25 °C



Διαίθυλο αιθέρας
35 °C



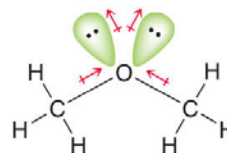
Διπρόπουλο αιθέρας
91 °C

Σημείο ζέσεως

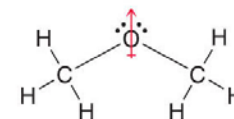
Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

Το ελαφρά υψηλότερο σημείο ζέσεως του διμεθυλαιθέρα σε σχέση με το προπάνιο οφείλεται στη συνολική διπολική ροπή του

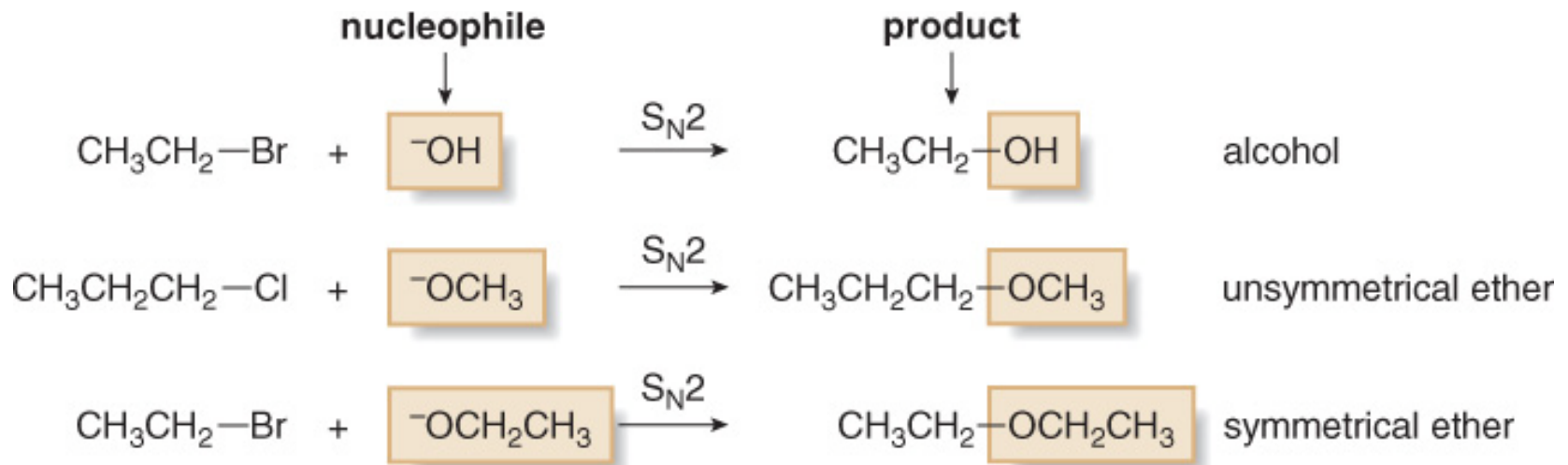


Αυτές οι μεμονωμένες διπολικές ροπές παράγουν τη συνολική διπολική ροπή



Σύνθεση Αιθέρων

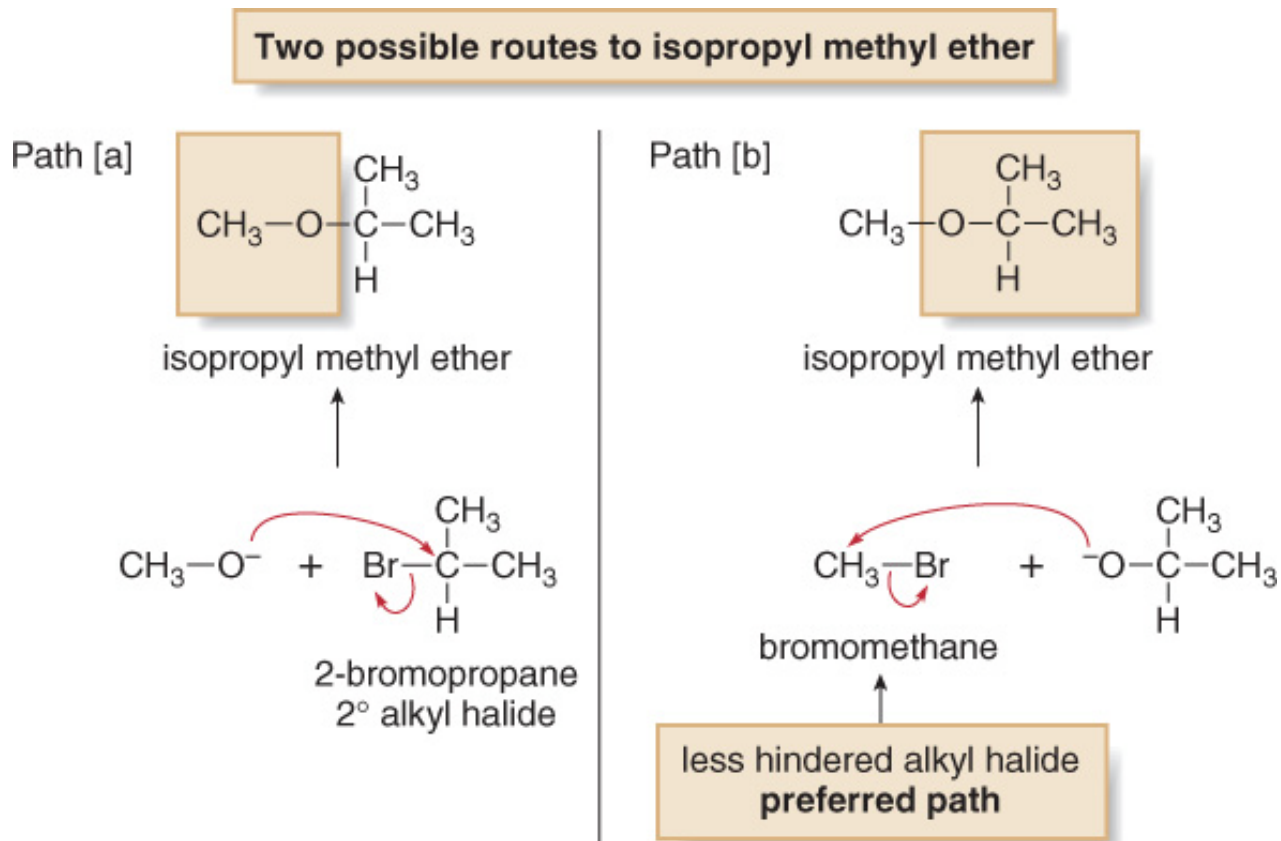
- Οι αλκοόλες και οι αιθέρες είναι και οι δύο κοινά προϊόντα της πυρηνόφιλης υποκατάστασης.



- Η παρασκευή των αιθέρων με αυτή τη μέθοδο ονομάζεται **σύνθεση αιθέρων κατά Williamson**.

Σύνθεση Αιθέρων

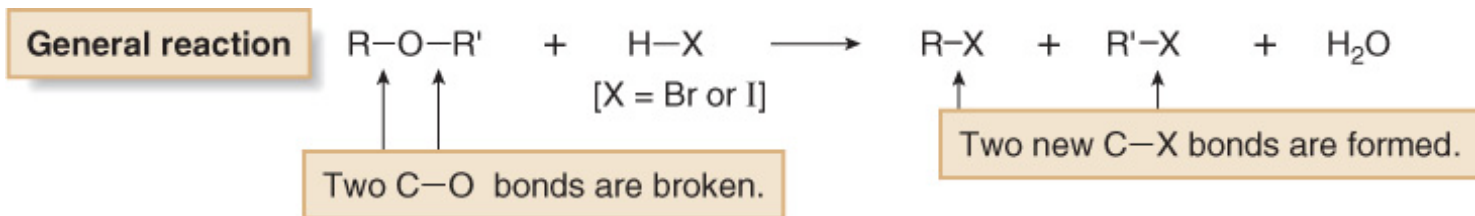
- Οι ασύμμετροι αιθέρες μπορούν να συντεθούν με δύο διαφορετικούς τρόπους, αλλά συνήθως προτιμάται ο ένας (ανάλογα με τη διαθεσιμότητα των πρώτων υλών).



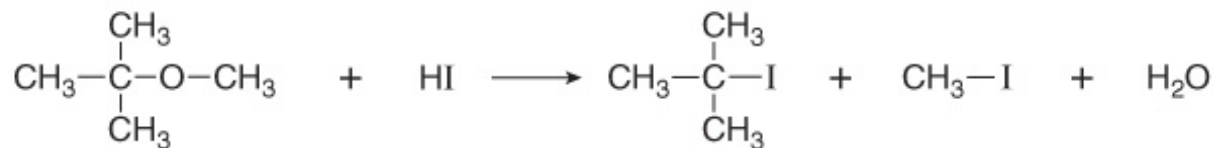
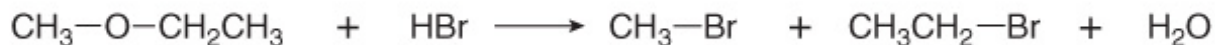
Αντιδράσεις Αιθέρων

Με ισχυρά οξέα

- Για να δώσουν οι αιθέρες αντιδράσεις υποκατάστασης ή απόσπασης, η φτωχή αποχωρούσα ομάδα πρέπει να μετατραπεί σε καλή με τη χρήση ισχυρών οξέων, όπως HBr και HI. Το HBr και το HI είναι ισχυρά οξέα και είναι επίσης και πηγή καλών πυρηνόφιλων (του Br⁻ και του I⁻, αντίστοιχα).
- Όταν οι αιθέρες αντιδρούν με HBr ή HI, και οι δύο δεσμοί C—O σπάζουν και σχηματίζονται δυο αλκυλ-αλογονίδια.



Examples



Ισομέρεια Αλκοολών και Αιθέρων

- Να βρείτε το ισομερή των ενώσεων με ΜΤ C_3H_8O
- Να βρείτε το ισομερή των ενώσεων με ΜΤ $C_4H_{10}O$
- Να βρείτε το ισομερή των ενώσεων με ΜΤ $C_5H_{12}O$
- Να βρείτε το ισομερή των ενώσεων με ΜΤ C_4H_8O

Μαθησιακά αποτελέσματα

- Η σημασία των αλκοολών στην καθημερινή ζωή
- Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των αλκοολών ως απόρροια του υβριδισμού και της ηλεκτραρνητικότητας του οξυγόνου (διαλυτότητα, αντιμικροβιακή ικανότητα, δεσμός υδρογόνου)
- Η σημασία της φυσικοχημικής συμπεριφοράς των λιπόφιλων και των υδρόφιλων τμημάτων σε ένα μόριο
- Τα ηλεκτρονικά φαινόμενα και η στερεοχημεία και ο τρόπος που επηρεάζουν τη χημική συμπεριφορά των αλκοολών
- Η σύνθεση και οι αντιδράσεις των αλκοολών, ως μέσο κατανόησης των γενικών μηχανισμών της οργανικής χημείας
- Η σημασία των αιθέρων στην επιστήμη
- Τα βασικά γενικά χαρακτηριστικά των αιθέρων ως χαρακτηριστική ομάδα
- Η ισομέρεια των αλκοολών και των αιθέρων