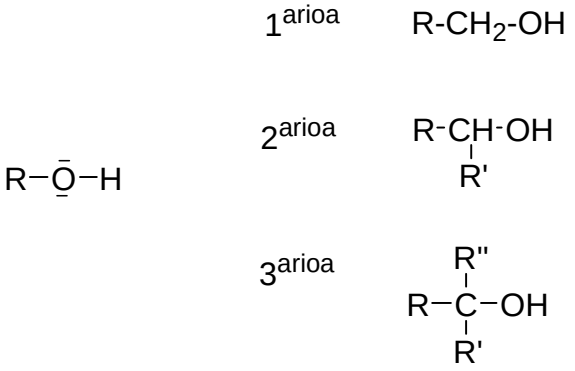
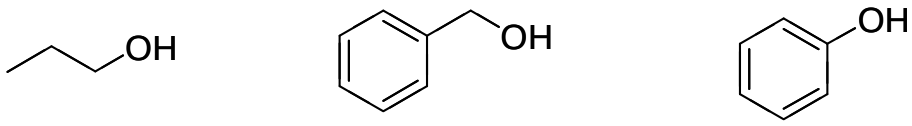
4.GAIA: ALKOHOLAK

1. EGITURA ETA EZAUGARRI FISIKOAK

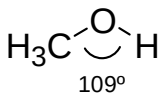
Egitura:



Adib.:



- Egitura angeluarra da.



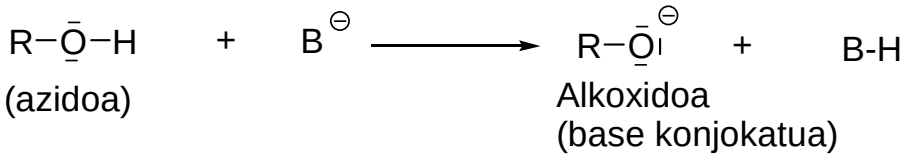
- Anfoteroak, base eta azido modura joka dezakete.
- Nukleozale modura joka dezakete.

Ezaugarri fisikoak:

- *Irakite puntua:*
  - Zenbat eta handiagoa izan katearen luzera, i.p.↑
  - Zenbat eta adarkadura gehiago izan, i.p. ↓
  - Alkoholen i.p. alkanoenak baino altuagoak dira. Alkoholetan H. zubiak agertzen baitira.

Konposatua	**I.P. (ºC)**
Me-OH	64
Et-OH	78
Pr-OH	97
^{i}Pr-OH	82

- R taldea (apolarra) oso handia ez bada, uretan disolbagarriak dira.
- *Azidotasuna:*
  - Alkoholen protoia azido ahula da. Base sendoa behar da desprotonatzeko eta dagokion alkoxidoa eratzeko.



- Azidotasun ordena:

Konposatua	**pKa**
Me-OH	15.2
Et-OH	15.9
^{i}Pr-OH	16.5
^{t}Bu-OH	16.6

- Disoluzioan alkoxido anioia solbataturik dago. Solbatazio maila handia denean, anioia egonkorragoa izango da eta beraz azidotasuna handiagoa.
- CH_3O^- anioia txikia da, disolbatzaile molekula ugari egongo dira inguruan, beraz oso solbatatua dago.
- $(CH_3)_3CO^-$ anioia handiagoa izanik, arazo esterikoengatik disolbatzaile molekulak zailago izango dute hurbiltzeko. Beraz solbatazioa txikiagoa izango da.
- Metanolean azido-base oreka eskumarago dago desplazatua, beraz, *t*-butanola metanola baino azido ahulagoa da.

azidotasuna $\boxed{MeOH > 1^{arioa} > 2^{arioa} > 3^{arioa}}$

- H atomoak halogenoengatik ordezkatzen baditugu alkoholen azidotasuna handitzen da.

Adibidea: $CH_2Cl\text{-}OH$

2. ERREAKTIBOTASUNA

2.1.- O-H loturaren apurketaren ondorioz gertatzen diren erreakzioak.

2.2.- C-O loturaren apurketaren ondorioz gertatzen diren erreakzioak.

2.3.- Alkoholen oxidazioa

2.1.- O-H loturaren apurketaren ondorioz gertatzen diren erreakzioak.

2.1.1.- Alkoxidoen eraketa

2.1.2.- Eterren eraketa

2.1.3.- Esterren eraketa

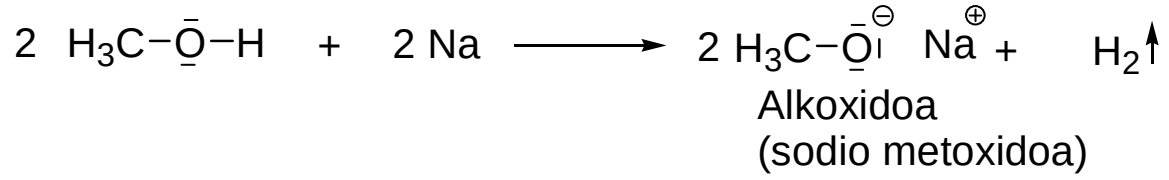
2.1.4.- Talde babesleak

2.1.1.- Alkoxidoen eraketa

Erreakzio hauetan alkoholak azido moduan jokatzen du (azido ahula, pKa ~ 15).

- Metalak erabiliz:

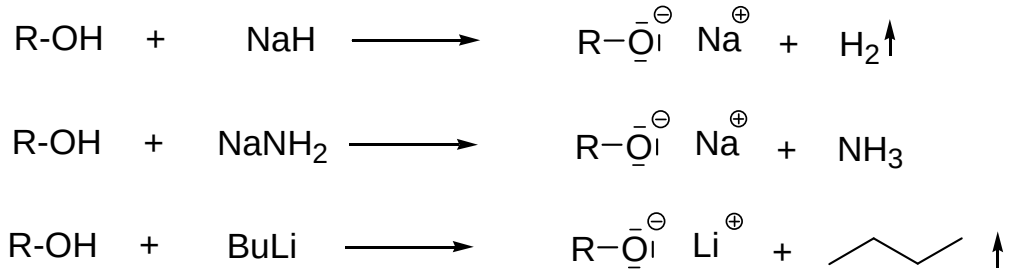
Adib.:



Metalak: Na, Li, K….

- Base sendoak erabiliz:

Adib.:



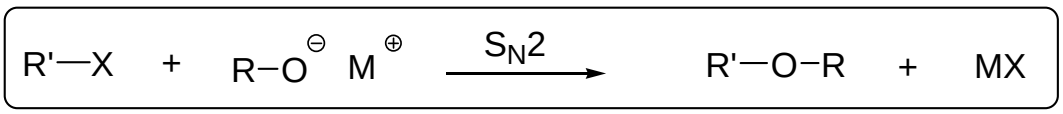
- Alkoxidoak erreaktibo oso erabiliak dira.

  - Base sendo modura joka dezakete, haloalkanoen eliminazioa emanez.

  - Nukleozale modura joka dezakete, haloalkanoen ordezkapenaren bidez eterrak emanez.

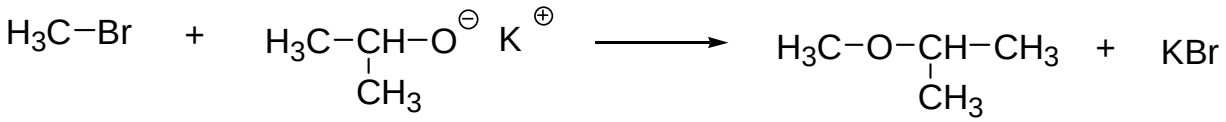
2.1.2.- Eterren eraketa

Alkoxidoen eta haloalkanoen arteko erreakzioak eterra ematen du, S_N2 erreakzioaren bidez. Erreakzio honi *Williamson-en* sintesia deritzo.



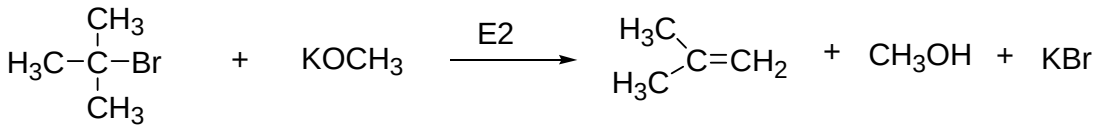
X: Cl, Br, I

Adib. :



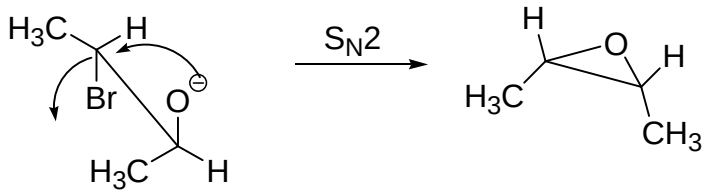
- Alkoxidoak base sendoak direnez E2 erreakzioa ere gerta daiteke.

Adib:



- Alkoxidoa eta haluroa molekula berean badaude, eter ziklikoak lortzen dira. S_N2 intramolekularra.

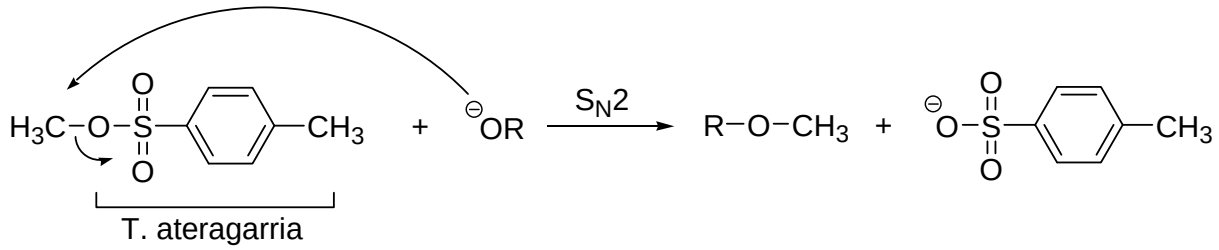
Adib:



Halohidrina batetik sortzen da

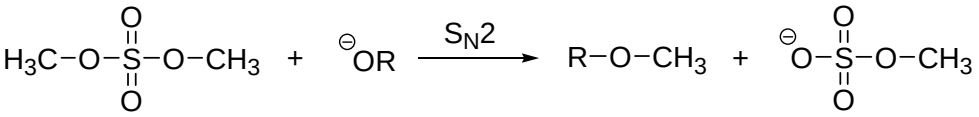
Oxiranoa (epoxidoa)

- Alkil haluroez gain, eterrak prestatzeko beste substratu batzuk ere erabil daitezke: Alkil sulfonatoak eta alkil sulfatoak.



T. ateragarria

Metil tosilatoa
(metil *p*-toluensulfonatoa)

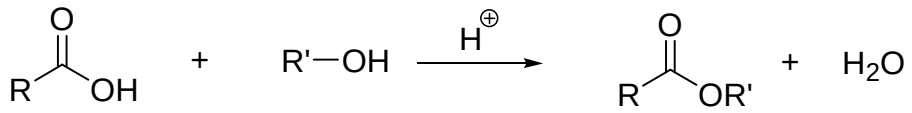


Dimetil sulfatoa

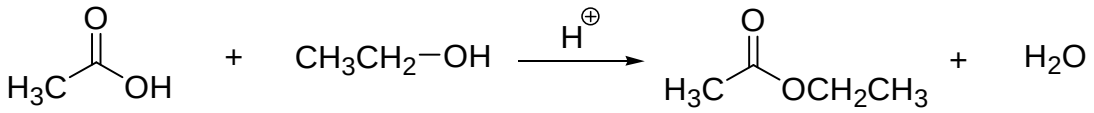
2.1.3.- Esterren eraketa

Alkoholak azido organiko edo azil haluro batekin erreakzionatzean esterrak lortzen dira.

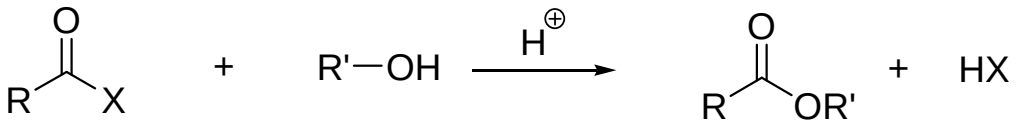
Azido organikoak:



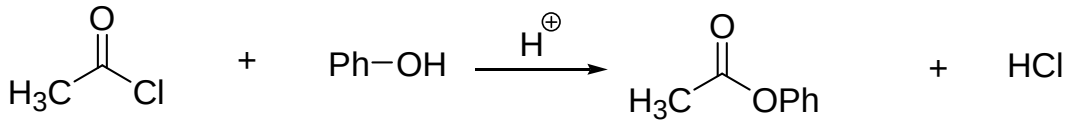
Adib:



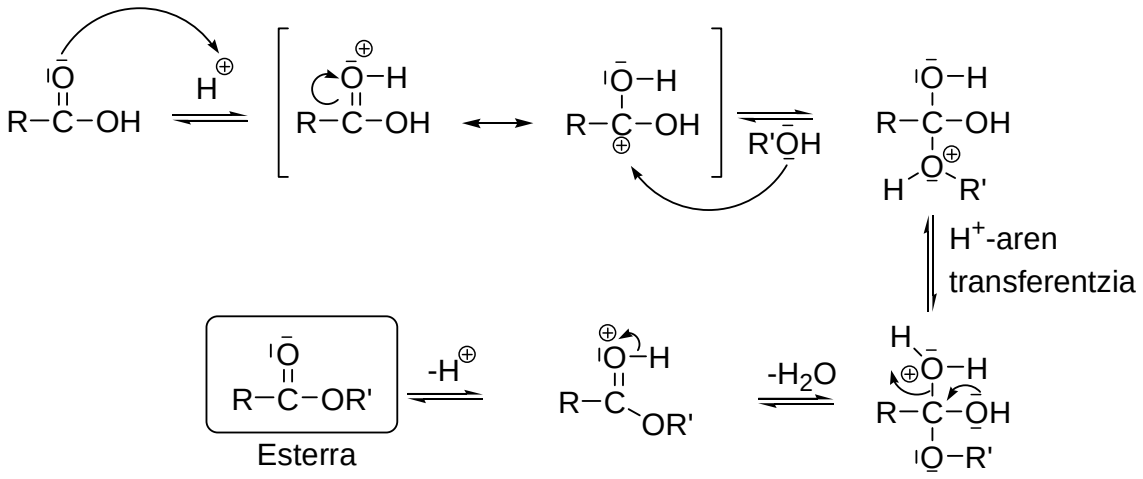
Azil haluroak:



Adib:

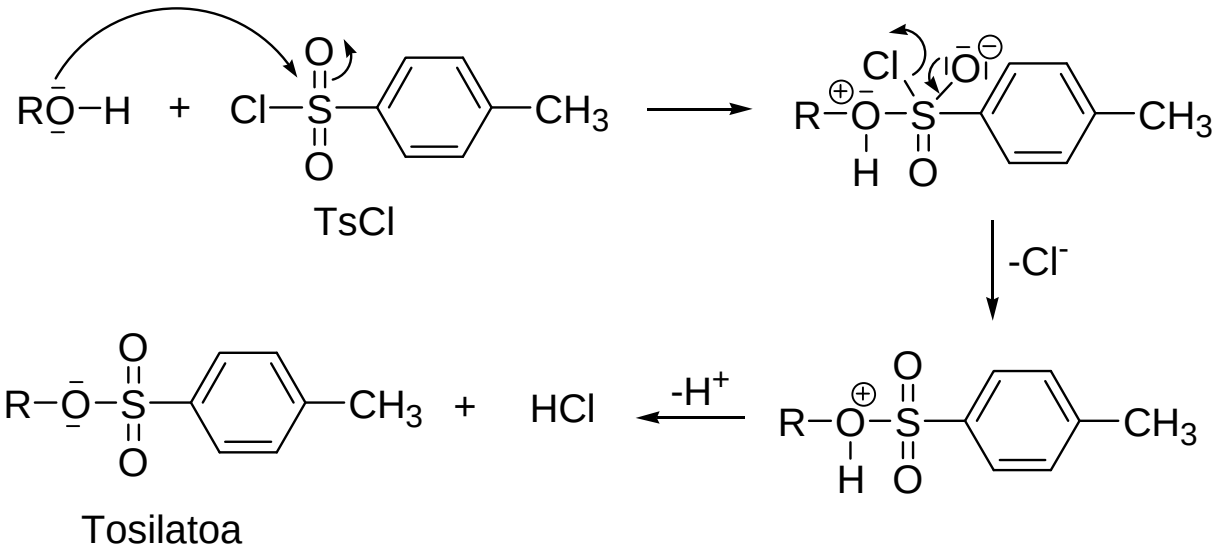


Mekanismoa:



2.1.4.- Talde babesleak: tosilatoen eta mesilatoen eraketa eta erabilerak.

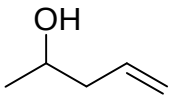
- Alkoholek tosil kloruroarekin (TsCl) edo mesil kloruroarekin (MsCl) erreakzionatzen dute sulfonatoak eratzeko (tosilatoak edo mesilatoak).



- Erreakzioa piridinatan egiten da.
    - Disolbatzaile modura
    - Eratzen den HCl-a neutralizatzeko

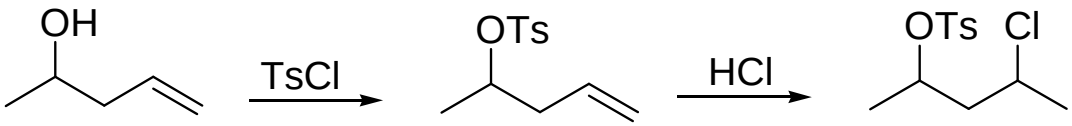
- Tosilatoak eta mesilatoak OH funtzio-taldea babesteko erabil daitezke.

Adib:



HCl-arekin erreakzionaraztean bi nukleozale daudenez alkohola babestu behar da lotura bikoitzaren gaineko adizioa egitea nahi bada.

Erreakzioa:



- Sulfonatozko ester hauek S_N2 motako erreakzioetan parte har dezakete.

Adib:

$$H_3C{-}OTs + NaCN \xrightarrow{S_N2} H_3C{-}CN + NaOTs$$

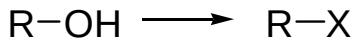
2.2.- C-O loturaren apurketaren ondorioz gertatzen diren erreakzioak.

2.2.1.- Ordezkapen nukleozalea: alkil haluroen eraketa

2.2.2.- Alkoholen deshidratazioa: alkenoen eta eterren eraketa

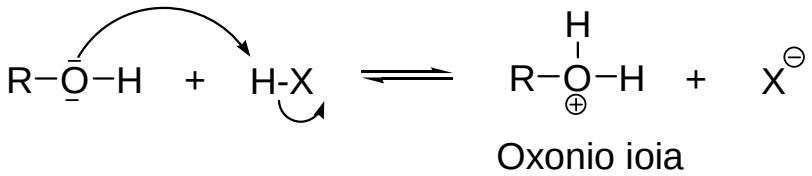
2.2.1.- Ordezkapen nukleozalea: alkil haluroen eraketa

Erreakzioa alkoholen izaera basikoan oinarritzen da.



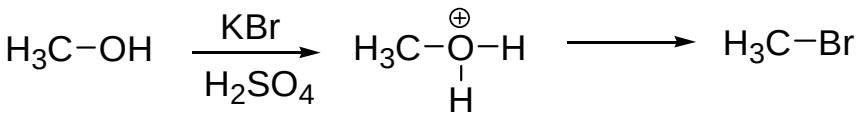
OH-a talde ateragarri txarra da, beraz S_N erreakziorako ez da egokia. Ordezkapena egin baino lehen talde ateragarri hobeagoan bihurtu behar da.

- Azidoak erabiliz:

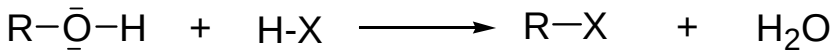


Alkohol protonatuak talde ateragarri ona du (- O^+H_2), S_N erreakziorako egokia.

Adib:



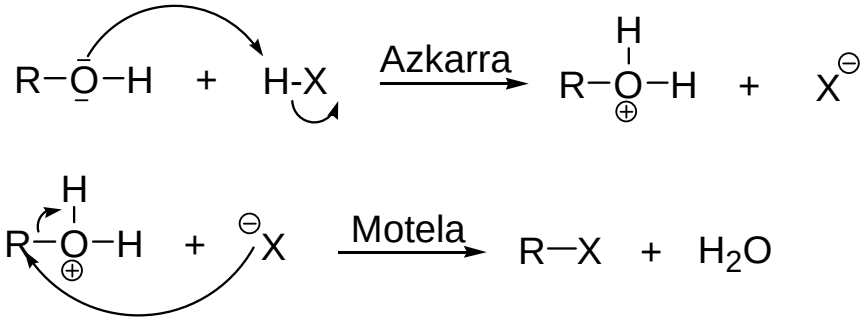
Erreakzio orokorra:



Mekanismoa: S_N1 edo S_N2

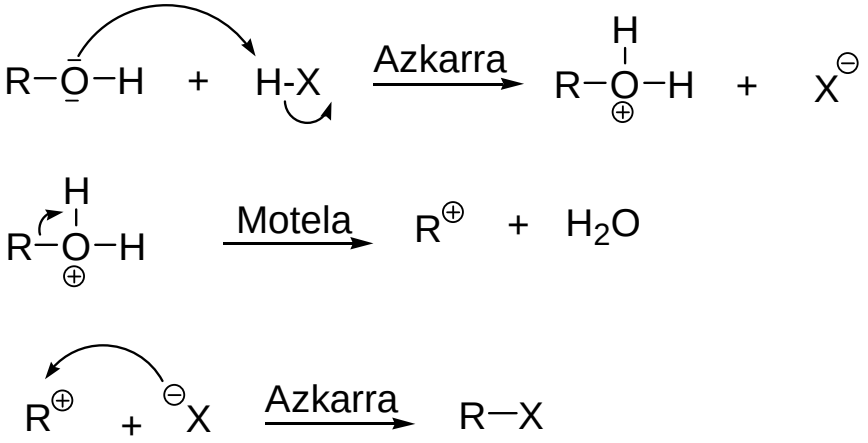
Alkohol primarioetan, S_N2 nagusiki (konfigurazioaren inbertsioa). Alkohol sekundario eta tertziarioetan, S_N1 nagusiki (errazemizazioa, transposizioak).

S_N2



R= $-CH_3$, $-CH_2CH_3$

S_N1



R= $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$

Gerta daiteke ingurune azidoa ez izatea egokia. Adibidez, ester taldea badugu azidoarekin albo-erreakzioa emango du.

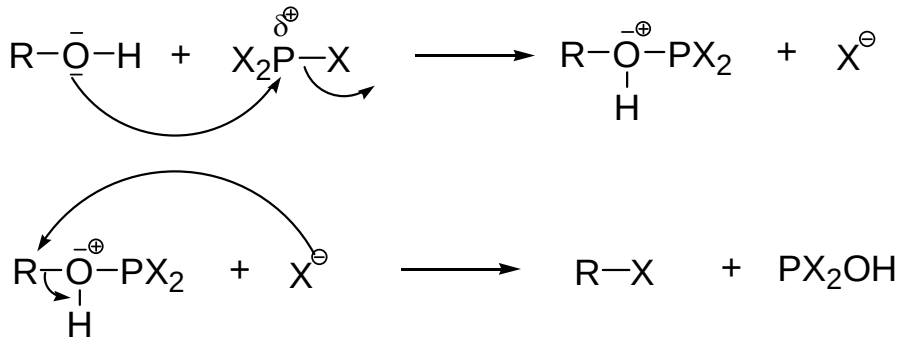
- Fosforo haluroak erabiliz (PX_3, PX_5):

  S_N2 mekanismoaren bidez gertatzen da erreakzioa. Ez da karbokatiorik agertzen.

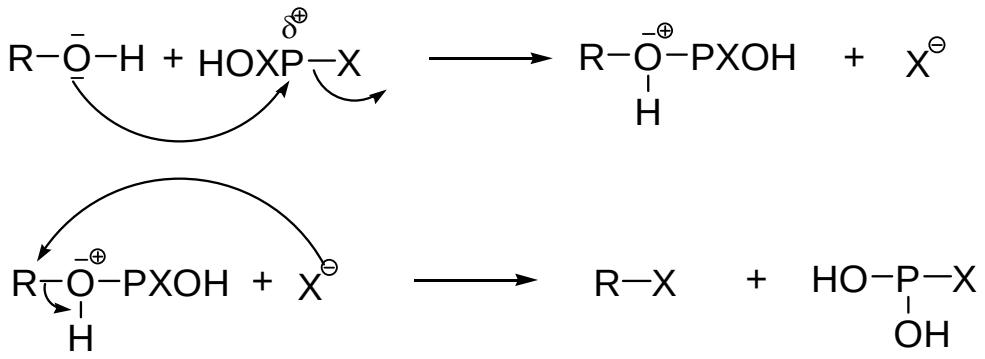
$\boxed{PX_3}$

$$3\ R{-}\bar{\underset{-}{O}}{-}H + PX_3 \longrightarrow 3\ R{-}X + H_3PO_3$$

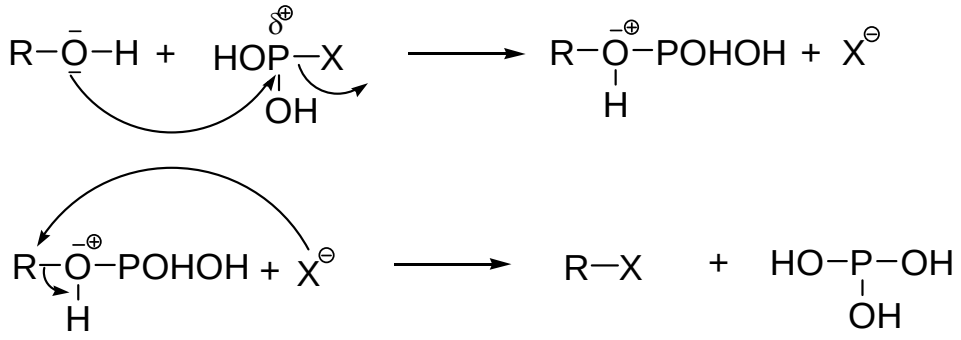
Mekanismoa:



PX_2OH konposatuak beste alkohol molekula batekin erreakzionatzen du:



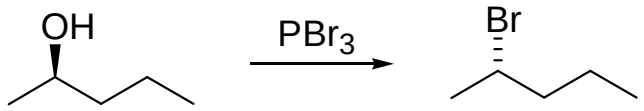
3. ROH molekularekin erreakzionatzen du:



PX_3-aren 3 X-ak erabiltzen dira 3 RX emateko.

Normalean bromazioak egiteko erabiltzen da (PBr_3)

Adib:

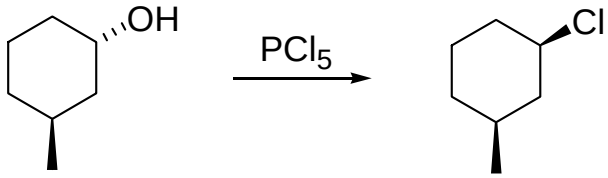


$\boxed{PX_5}$

$$4\ R{-}\bar{\underline{O}}{-}H + PX_5 \longrightarrow 4\ R{-}X + H_3PO_4 + HX$$

Normalean klorazioak egiteko erabiltzen da (PCl_5).

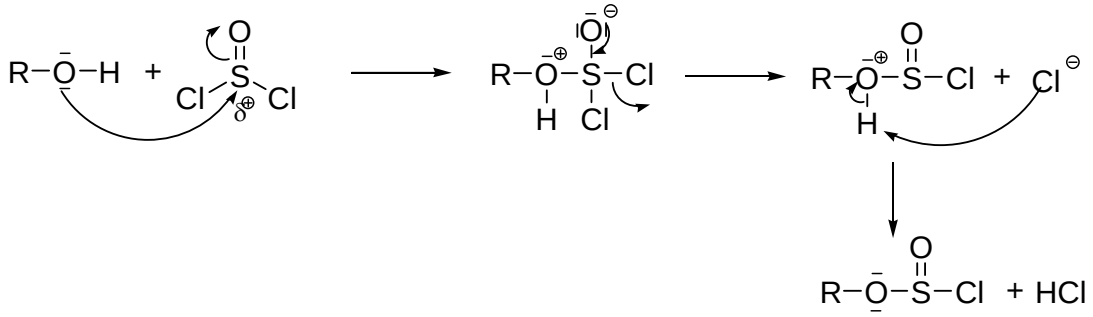
Adib:



- Tionil kloruroa erabiliz ($SOCl_2$):

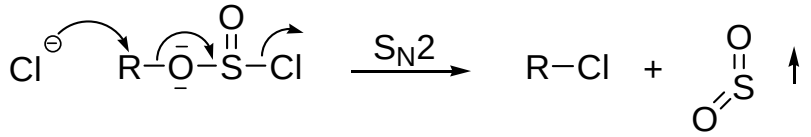
Klorazioak egiteko erabiltzen da.

Mekanismoa:



Talde ateragarri ona bihurtu ondoren bi mekanismoren bidez gerta daiteke S_N erreakzioa:

i)

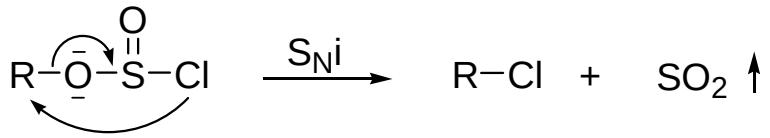


Konfigurazioaren inbertsioa dago (S_N2).

Normalean piridina erabiltzen da disolbatzaile moduan. Honek protoiarekin erreakzionatzen du eta kloruro ioia libre uzten du mekanismo honen bidez erreakzionatzeko.

Izaera basikoa duten disolbatzaileekin S_N2.

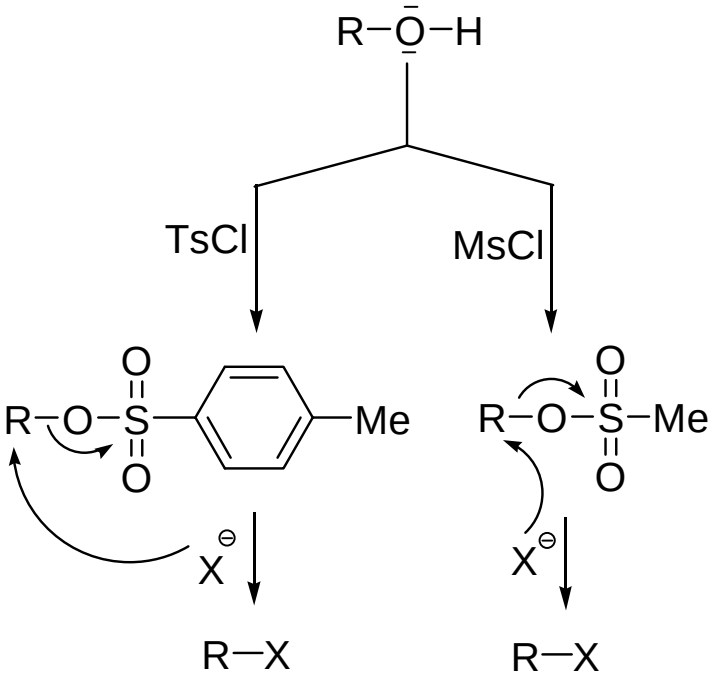
ii)



Konfigurazioaren erretentzioa gertatzen da (S_N intramolekularra).

Hau dioxanoa eta DMSO bezalako disolbatzaileak erabiliz gertatzen da.

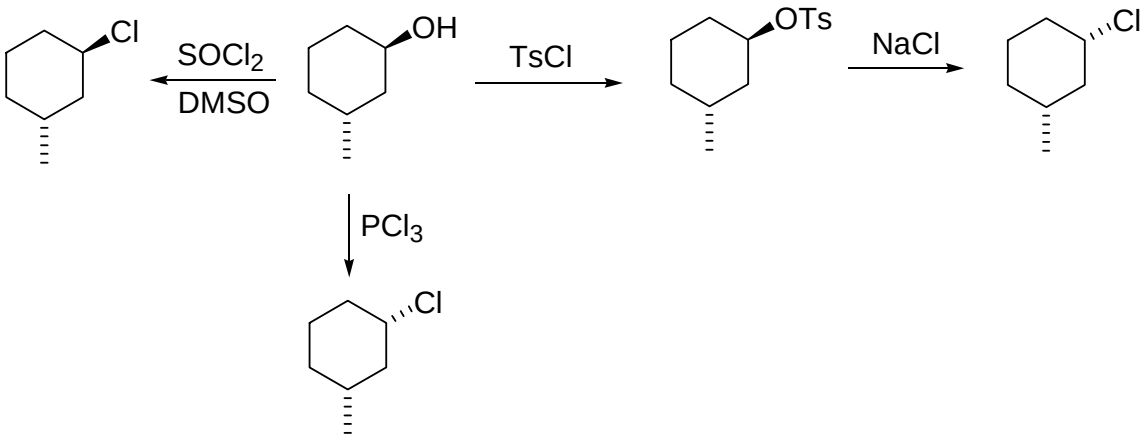
- Tosilatoen edo mesilatoen eraketaren bidez:



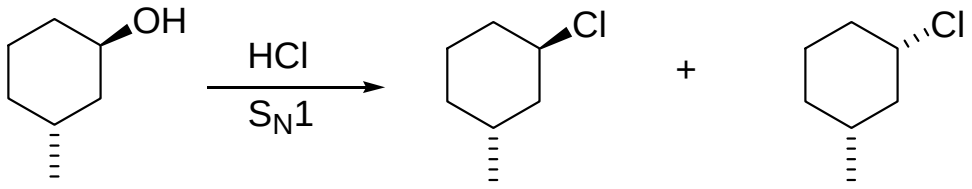
R 1^{ario} eta 2^{ario}, S_N2

Adib:

Erreakzio estereoselektiboak:



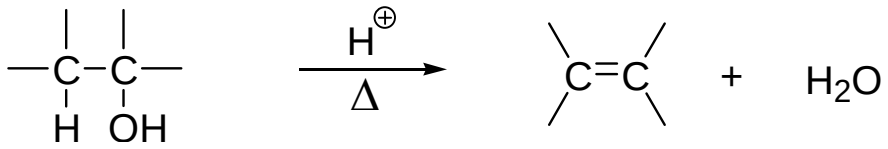
Estereoselektibitaterik gabekoa:



2.2.2.- Alkoholen deshidratazioa: alkenoen eta eterren eraketa

Baldintzen arabera alkoholetik abiatuta alkenoak edo eterrak lortzen dira.

Alkenoak

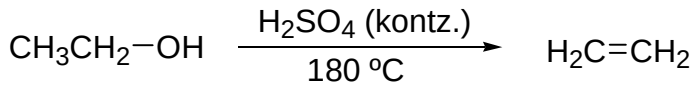


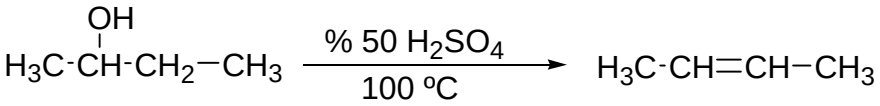
Eliminazio erreakzioa gertatzen da. Horretarako normalean azido sulfurikoa eta tenperatura altuak erabiltzen dira.

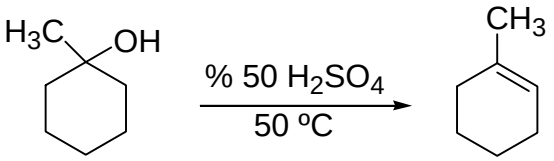
Erreaktibotasuna, sortzen den alkenoaren egonkortasunaren araberakoa:

ROH $3^{\text{arioak}} > 2^{\text{arioak}} > 1^{\text{arioak}}$

Adib:

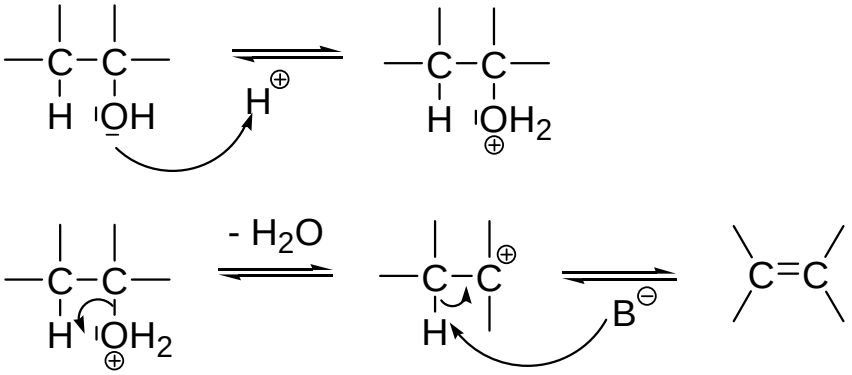






Mekanismoa:

- E1 mekanismoa da nagusia (primarioetan izan ezik).

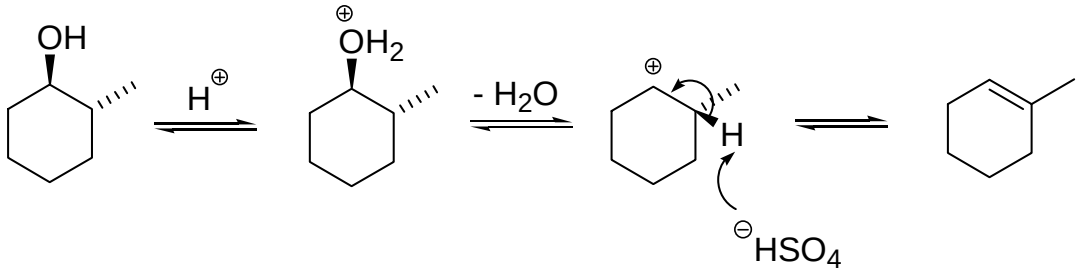


Alkeno egonkorrena (Saytzev) eratzen da.

Ordezkapenarekin lehia dago, baina Tª altuetan eliminazioa da nagusi.

Basea: H_2O edo HSO_4^-

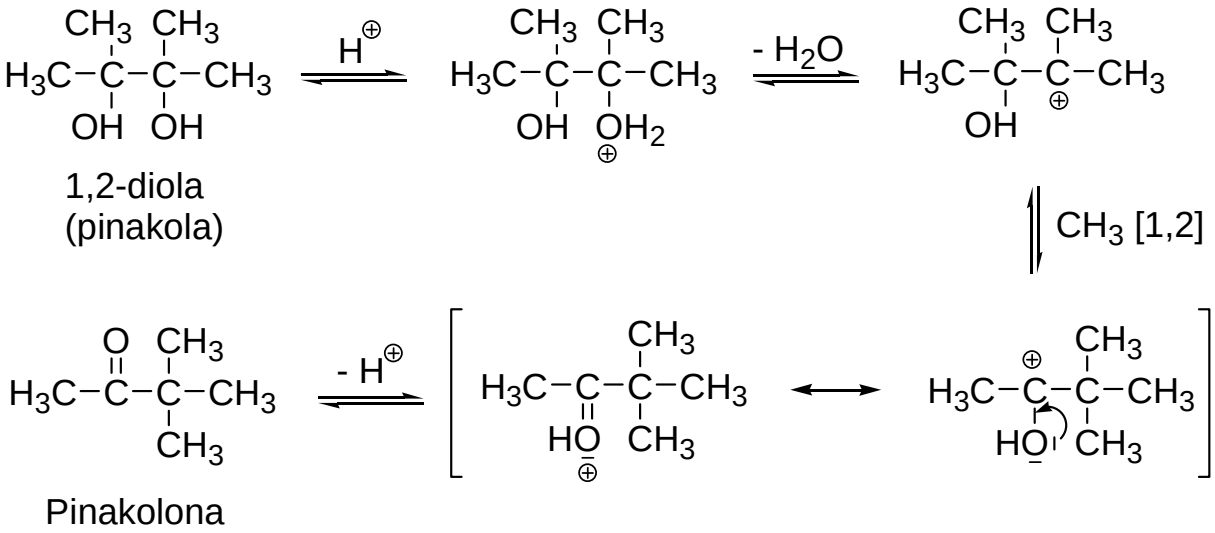
Adib:



Karbokatioiak eratzen direnez transposizioak gerta daitezke.

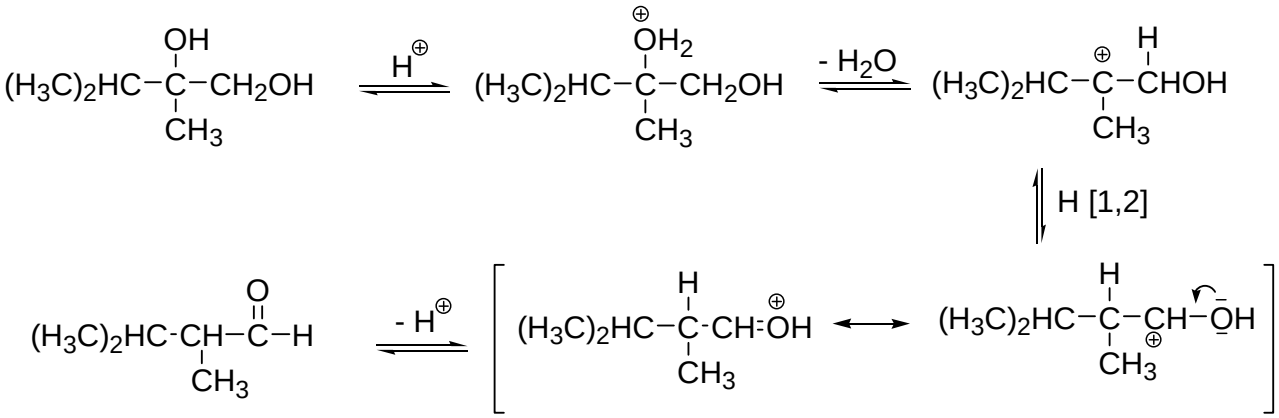
Adibidea: Transposizioa pinakolinikoa

1,2-diolen deshidratazioa gertatzen da zetonak edo aldehidoak emateko.



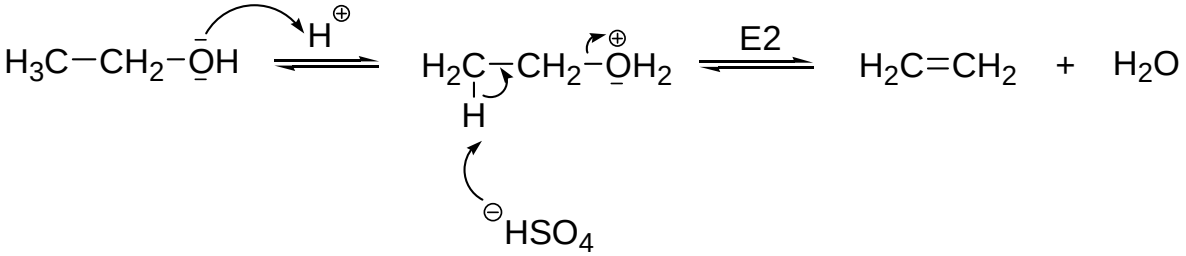
Diola asimetrikoa denean, karbokatioi egonkorrena eratzen da eta ondoren transposizioa gertatzen da.

Adib:



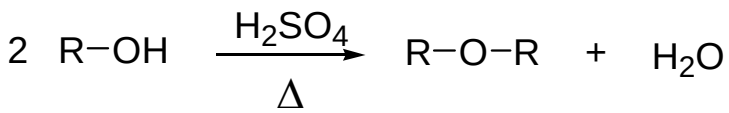
Substratu primarioetan E2 da nagusia.

Adib:



Eterrak

Alkohola H_2SO_4-rekin tratatzean eterrak lortzen dira.

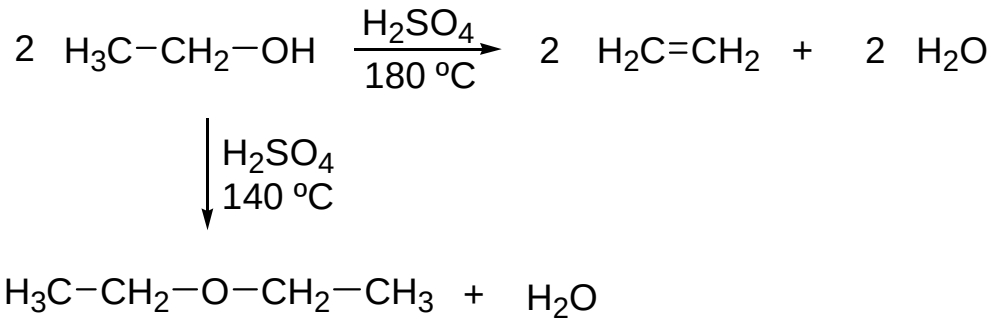


Alkenoen eta eterren eraketaren artean lehia dago. Tenperaturaren arabera deshidratazio erreakzio bat edo beste gertatuko da nagusiki.

Tª ≤ 140 ºC Eterra eratuko da nagusiki

Tª ≥ 180 ºC Alkenoa eratuko da nagusiki

Adib:

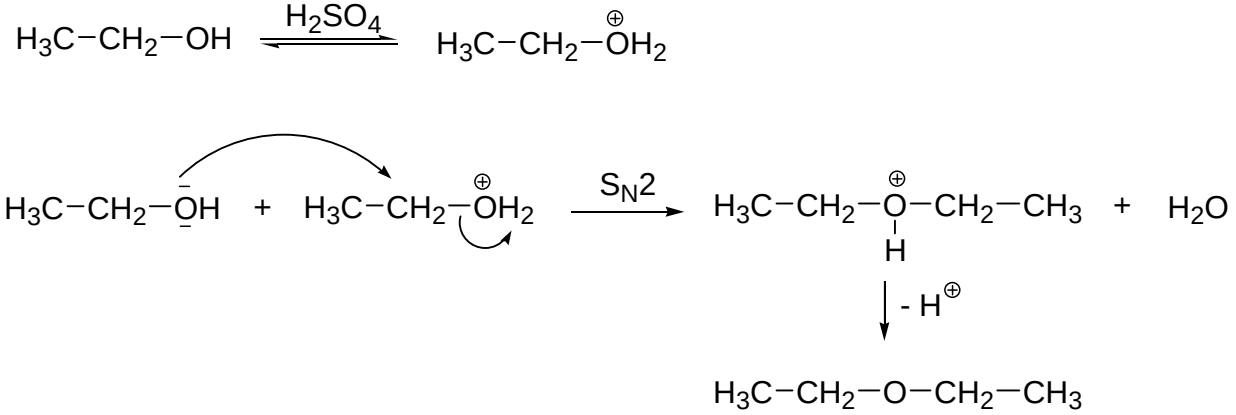


Mekanismoa:

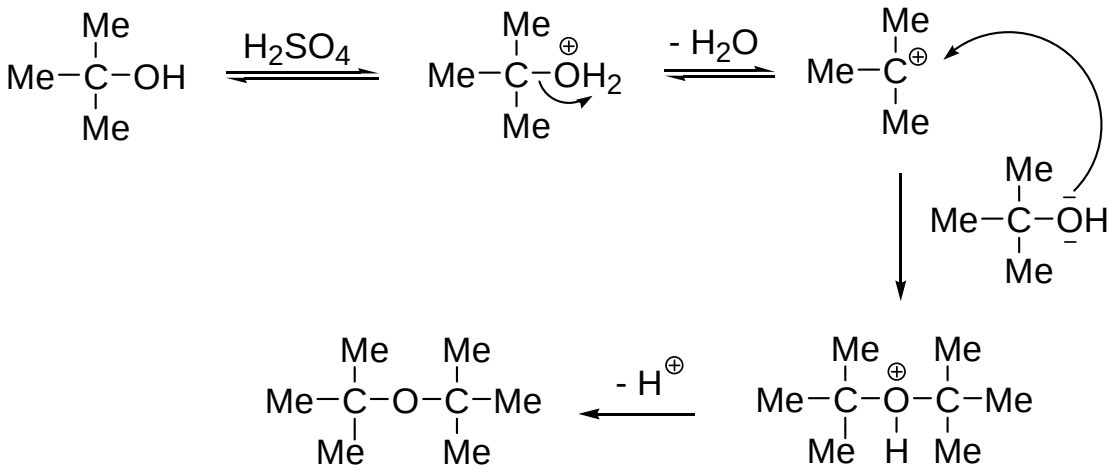
MeOH eta 1^{arioak} ⟶ S_N2

2^{arioak} eta 3^{arioak} ⟶ S_N1

S_N2

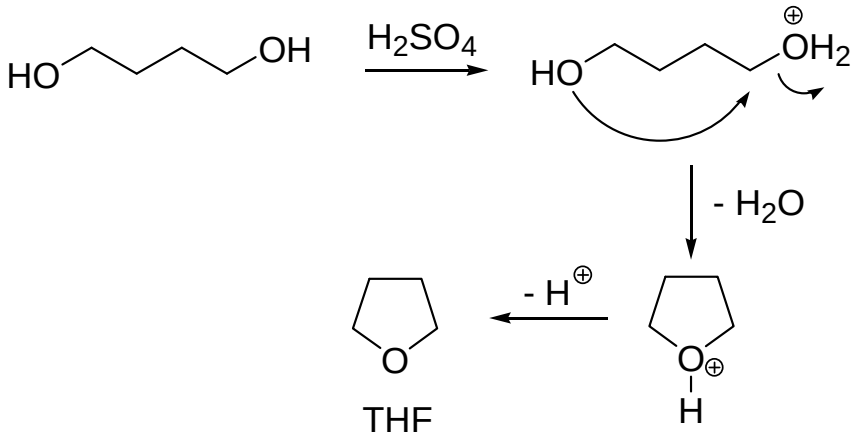


S_N1



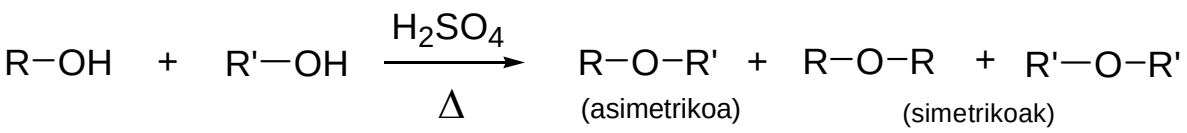
- Eter ziklikoak eratzeko metodo erabilgarria.

Adib:

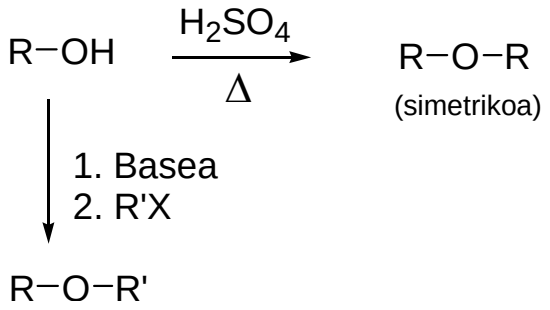


- Metodo hau egokia da eter simetrikoak prestatzeko.

  Eter asimetrikoak prestatzeko ez da egokia, bi alkohol ezberdin nahastean produktu-nahasteak sortzen direlako.



- Eter asimetrikoak lortzeko Williamson metodoa da egokiagoa.



2.3.- Alkoholen oxidazioa

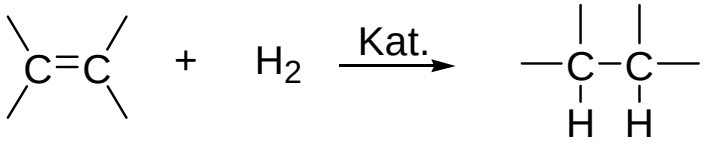
2.3.1.- Sarrera

Oxidazioa: O↑ , H ↓

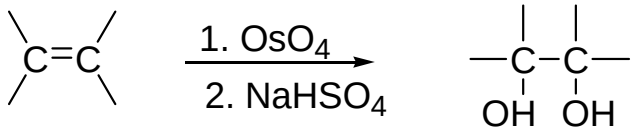
Erredukzioa: O ↓, H ↑

Adib:

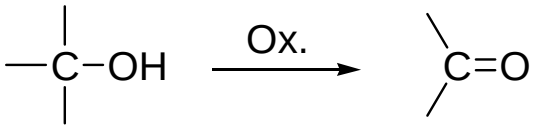
Alkenoen erredukzioa:



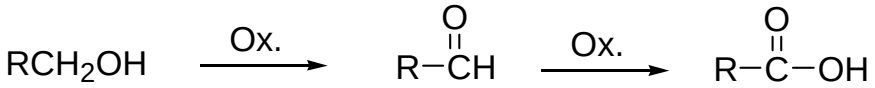
Alkenoen oxidazioa:



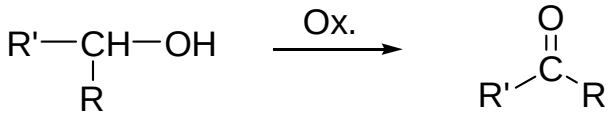
2.3.2.- Alkoholen oxidazioa



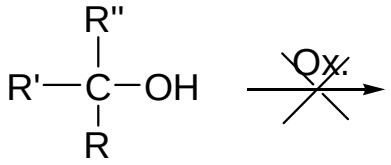
ROH 1^{arioak} → Azido karboxilikoak



ROH 2^{arioak} → Zetonak



ROH 3^{arioak} ez dira oxidatzen.

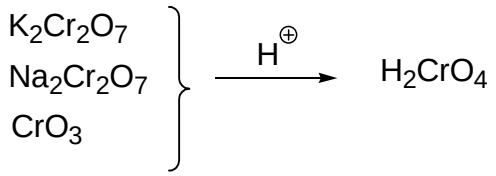


- Oxidatzaile erabilienak: Cr (VI) eta Mn (VII) deribatuak.

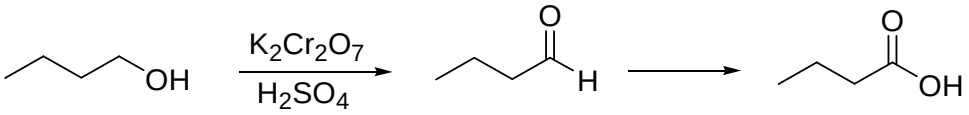
Cr (VI) ⟶ Cr (III)

Mn (VII) ⟶ Mn (IV) edo Mn (II)

- Cr (VI) iturria, $K_2Cr_2O_7$ edo CrO_3 erreaktibo oxidatzaileak dira.



Adib:

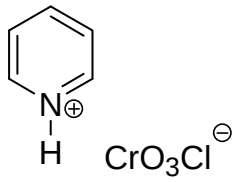


Oxidazio berdina gertatzen da CrO_3/H_2SO_4 nahastea (Jones erreaktiboa) erabiliz.

Alkohol primarioetan oso zaila da aldehido egoeran geratzea, hau gehiago oxidatzen da azidoa emanez.

- Aldehido egoeran geratzeko PCC-a (piridinio klorokromatoa) erabiltzen da.

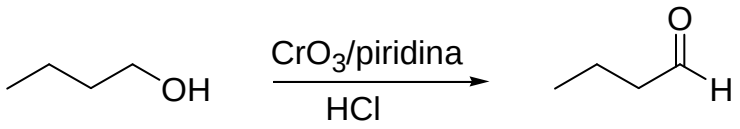
PCC erreaktiboa: CrO_3/piridina/HCl nahastea.



PCC

Oxidatzaile hau suabeagoa da, aldehidoa ez du oxidatzen. Selektiboagoa da.

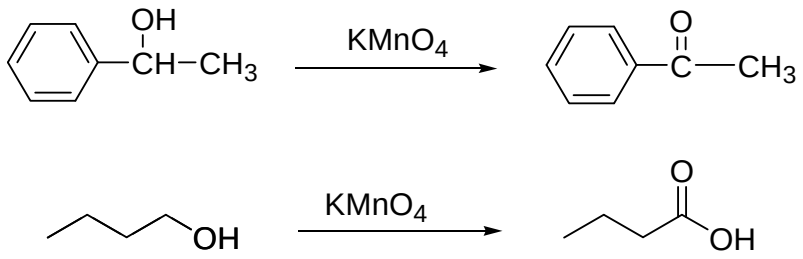
Adib:



- Mn (VII) iturri erabiliena, $KMnO_4$ erreaktiboa da.

Cr deribatuak baino merkeagoa da.

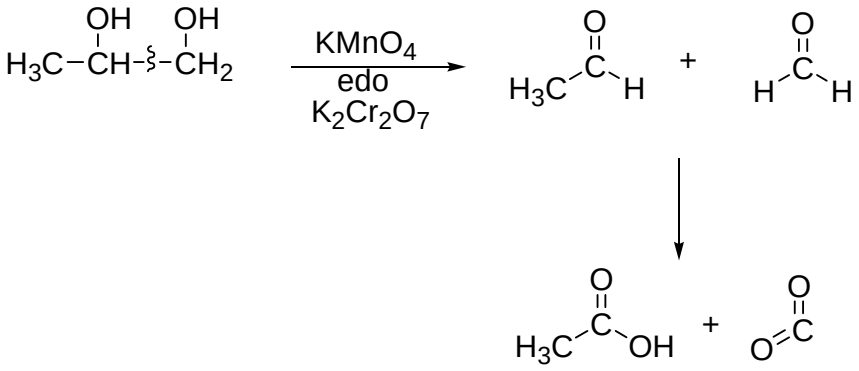
Adib:

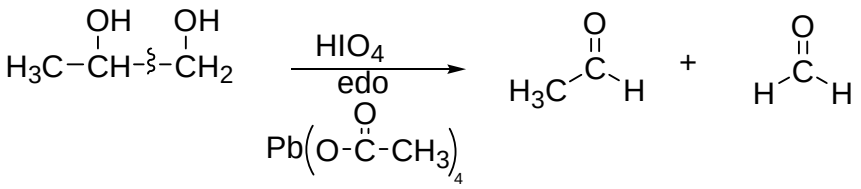


- 1,2-diolen oxidazioa.

$KMnO_4$ edo H_2CrO_4 erreaktiboak erabiliz 1,2-diolen apurketa eta erabateko oxidazioa gertatzen da.

Adib:



HIO_4 edo $Pb(OAc)_4$ erabil daitezke 1,2-diolen C-C lotura apurtzeko. Kasu honetan ez da erabateko oxidazioa gertatzen.

Adib: