

SARRERA

Hidroxilo (-OH) taldea bere gain duten konposatuak dira **alkholak**. Erraz aurki ditzakegu gure inguruan. Alkohol izena arabiar hizkuntzatik dator, *al-kuhl* hitzetik. Asieran <<boterea>> esan nahi zuen eta ondoren <<mamia>> edo <<esentzia>> bezala . Ardoetatik atera lezakegun etil alkohola ardoaren esentzia bezala hartzen zuten.

Etil alkohola (mahatsaren irakitetik ateratakoa) edarrietan, kosmetikoetan eta botiketetan aurkitu dezakegu. **Metil alkohola** erregai eta disolbatzaile bezala erabiltzen da. **Isopropil alkohola** berriz desinfektatzaile bezala.

EGITURA

Uraren antza du alkoholaren egiturak eta hidrogeno bat alkil talde batez ordezkutzen degu. Oxigenoak sp^3 hibridazioa agertzen digu, baina C-O-H loturaren angelua (108.9°) uraren H-O-H angelua baino haundiagoa da (104.5°), alkil taldea hidrogenoa baino askoz haundiagoa delako.

EZAGUPEN FISIKOAK

Etanola eta metanola likido hegaskor eta usai gozokoak dira. Karbono gehiago dituzten alkoholak (butanoletik dekanolera) liskatsuagoak eta batzuek giro temperaturara solidoak dira.

Honako pisu molekular txikiekin eta ala ere likido izatearen arrazoia bi indar hauetan dago: *hidrogeno loturak* eta *dipolo-dipolo indarretan*.

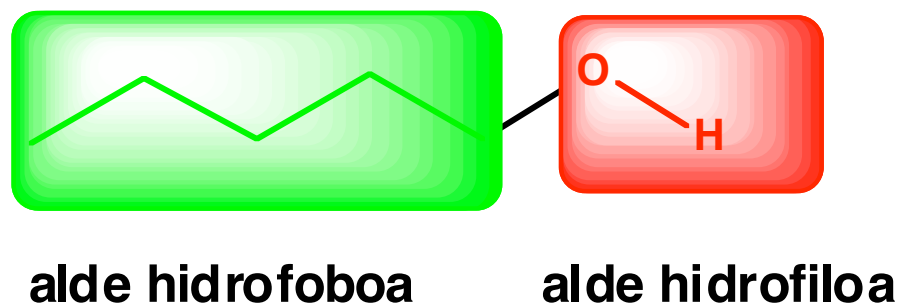
Hidrogeno-lotura molekula arteko erakartze indar nagusienetakoa da eta hortik dator etanolaren irakite puntu haundia. Oxigenoari lotutako hidrogenoa oso polarizatua dago haren eraginagatik.

Hidrogeno zubi horien energia, lotura kobalenteena baino 5 kcal/moleko txikiagoa da, (70-110 kcal(/mol), baina dipolo-dipolo loturena baina askoz haundiagoa.

Dipolo-dipolo loturen bitartez ere igotzen dira alkoholen irakite puntuak. Etanolaren antzera (1.69 D), dimetil eterrak mementu dipolar dexentea du (1.30 D), baina hidrogeno zubirik osatu ezean bere irakite puntua nahiko txikia da (-25°C), propanoak baina 17°C gehiago, baina etanolak baino 103°C gutxiago . Hidrogeno zubiak, dipolo-dipolo loturak baina askoz ere sendoagoak dira.

Alkoholen disolbagarritasuna

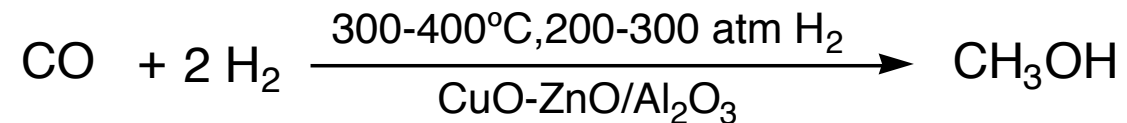
Ur disolbagarritasuna (*hidrofilotasuna*) ematen dio hidroxilo taldeak alkoholei, baita ere beste disolbatzaile polarrenganeko disolbagarritasuna ere. Pisu molekular txikiko alkoholak urarekin nahasgarriak dira edozein neurritan. Alkoholaren alkil taldea berriz *hidrofoboa* da eta disolbatzaile ez polarretan disolbagarri bihurtzen du.



Alkohol en garrantzi komertziala

Metanola

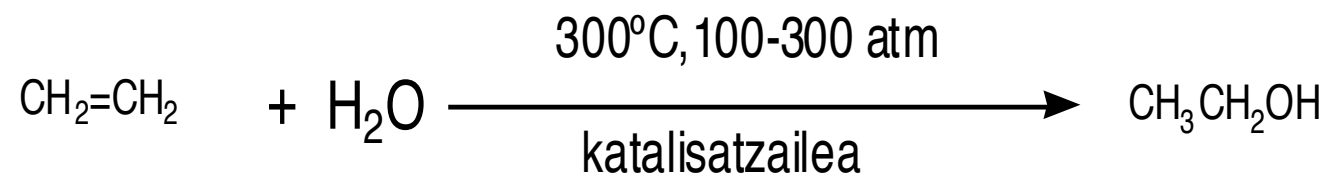
Metanol gehiena karbono monoxidoa eta hidrogenoaren arteko erreakzio bidez prestatzen da. Temperatura eta presio haundietan egiten da erreakzio hau eta prozesu industrialak da.



Metanola disolbatzaile industrial ezaguna da, oso merkea, halogenoak baino toxikotasun baxuagokoa eta konposatu ez-polar eta polar askori eragiten dioena. Erregai bezela ere erabiltzen da eta zenbait erreakzioetako lehenengai bezela ere hartu dezakegu.

Etanola

Etanol gehiena etileno eta uraren arteko erreakzio katalisatu bitartez ateratzen da..



Disolbatzaile bezela eta erregai moduan erabiltzen da.

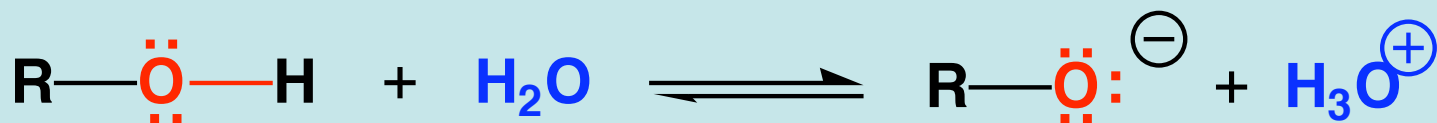
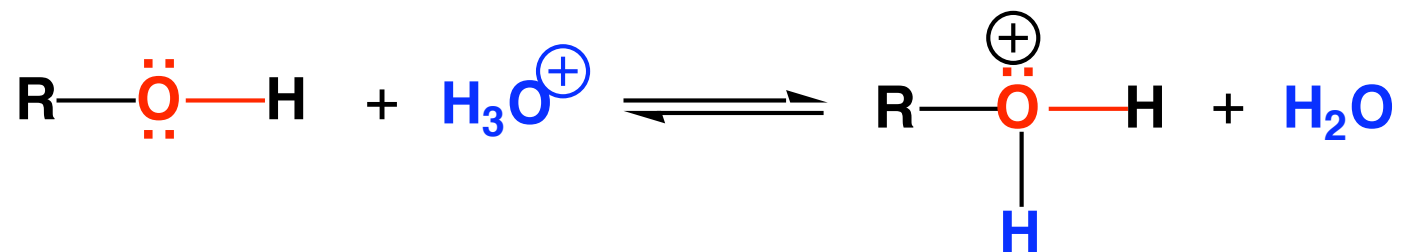
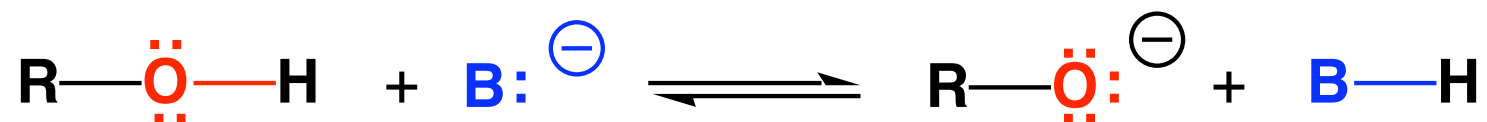
Isopropanola

Propilenoaren hidratazio katalitikoaz prestatzen da.

Marruskatzeko alkohol izenez ere ezagutzen da.

ALKOHOLEN AZIDOTASUNA

Alkoholak, uraren antzera, anfoteroak dira.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{RO}^{\ominus}]}{[\text{ROH}]}$$

$$pK_a = -\log(K_a)$$

Azidotasuna

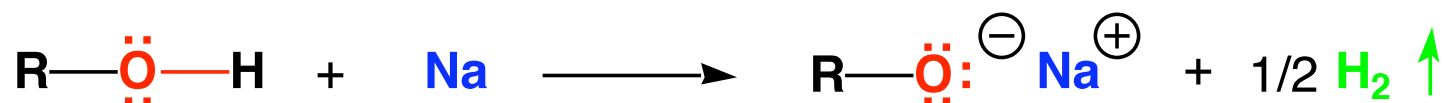
Alkoholen azidotasun konstanteen baloreak honela aldatzen dira, hasi 10^{-16} -tik metanolarentzat eta alkohol tertziarioen 10^{-18} -arte. Alkilo taldearen ordezkapena gora dijoan neurrian azidotasuna jeitxi egiten da, eragozpen esterikoz hidroxilo taldearen solbatazioa galerazi egiten bai da.

Hidrogeno bat halogeno batez ordezkatu ezker azidotasuna igo egiten da alkoholean indukzio eraginez.

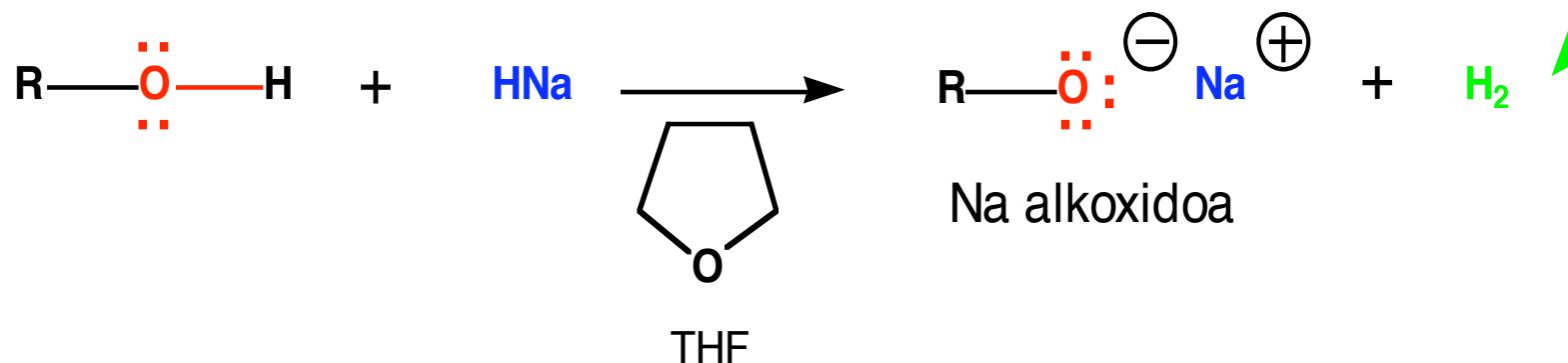
Fenola (C_6H_5OH), ziklohexanola baino 10^8 aldiz azido sendoagoa da.

Na eta K alkoxidoen osaketa

Redox erreakzio bat da eta metala oxidatu egiten da eta hidrogeno ioia (protoia) erreduzitu, hidrogenoa emanaz.



Alkoholbatzuek sodio eta potasioarekin oso mantso erreakzionatzen dute, Honelakoetan sodio hidruroa tetrahidrofuranotan (THF) erabili leike aukera bezala.



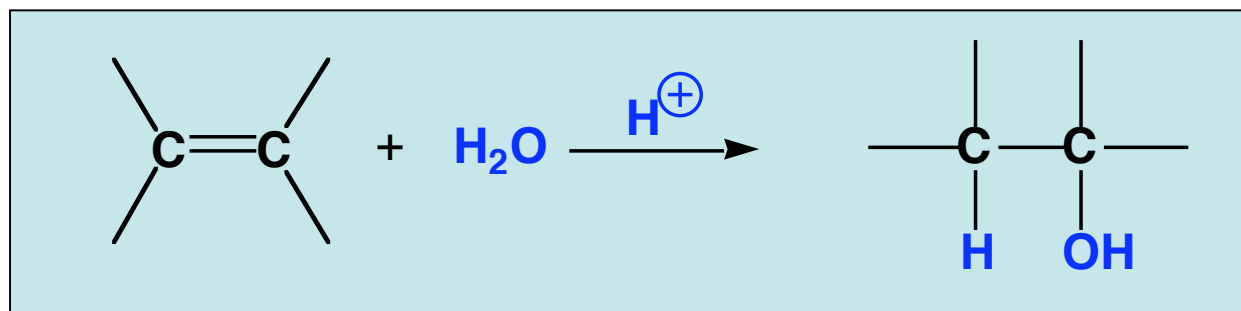
ALKOHOLEN SINTESIA

- Ordezkapen nukleozalea alkil haluro baten
- Alkenoetik abiatuz alkoholak lortu
- Konposatu organometalikoan eta konposatu karbonilodunen arteko erreakzioa
- Karbonilo taldearen erredukzioa

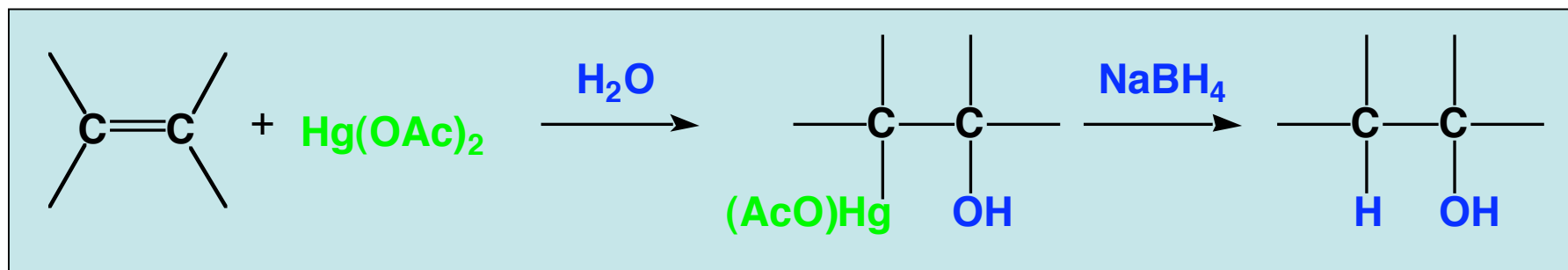
Alkenoetatik abiatutako alkoholen sintesia

1. Azidoek katalisatutako hidratazioa
2. Oximerkuriazio-demerkuriazioa
3. Hidroborazio-oxidazioa
4. Hidroxilazioa: 1,2-diolen sintesia alkenoetatik abiatuta

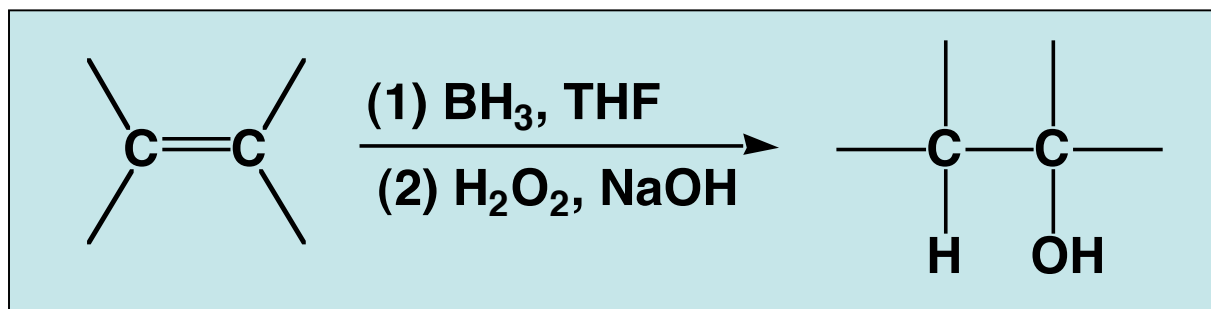
Azidoek katalisatutako alkenoen hidratazioa



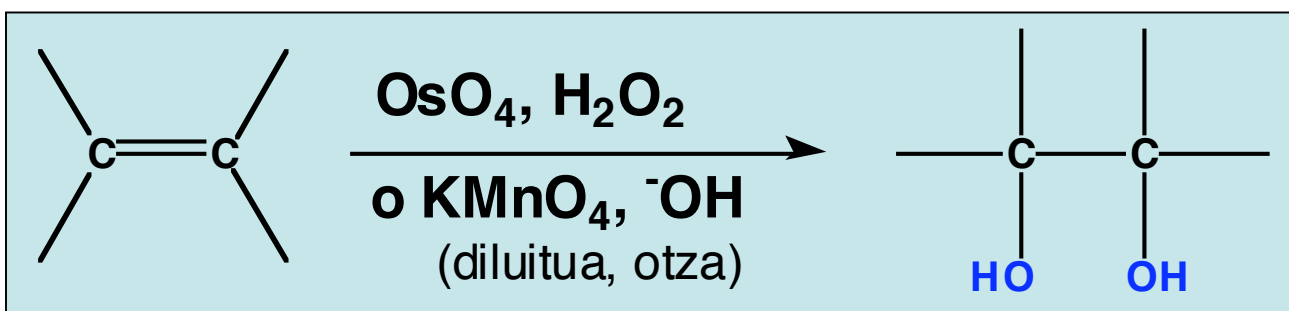
Alkenoen oximerkuriazio-demerkuriazioa



Alkenoen hidrobrazio-oxidazioa

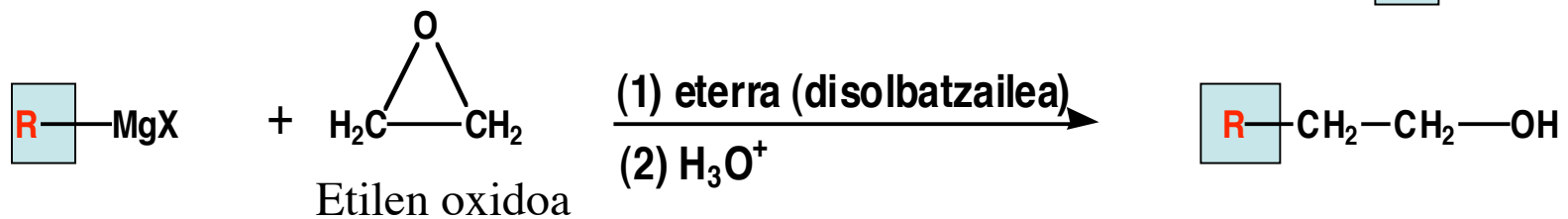
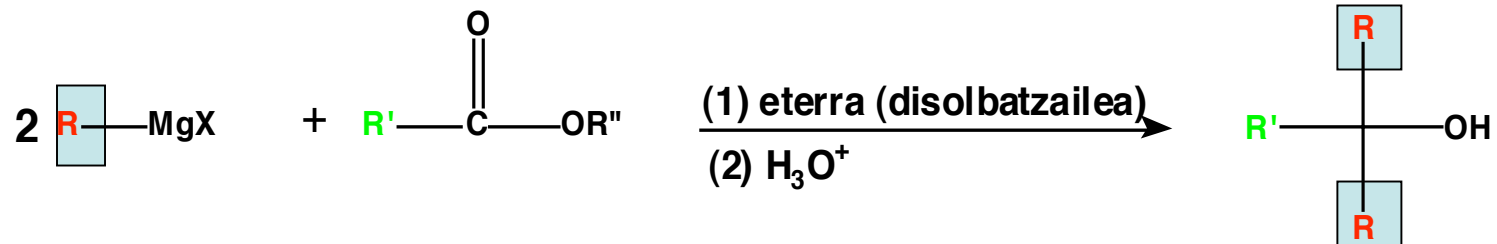
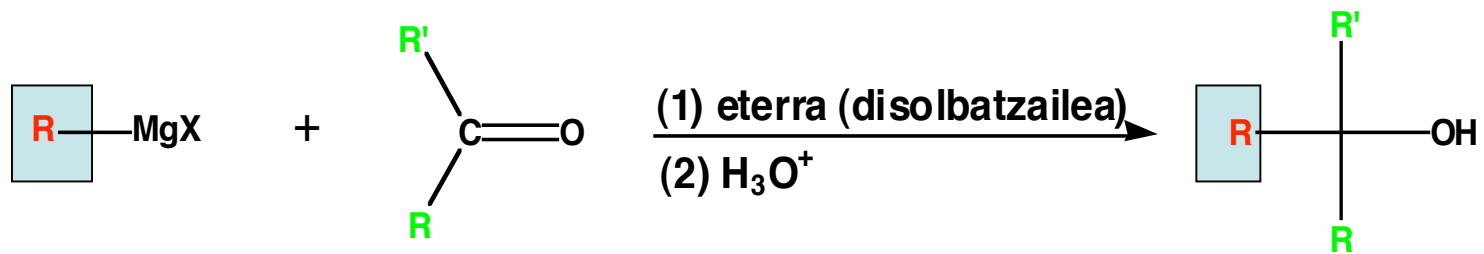
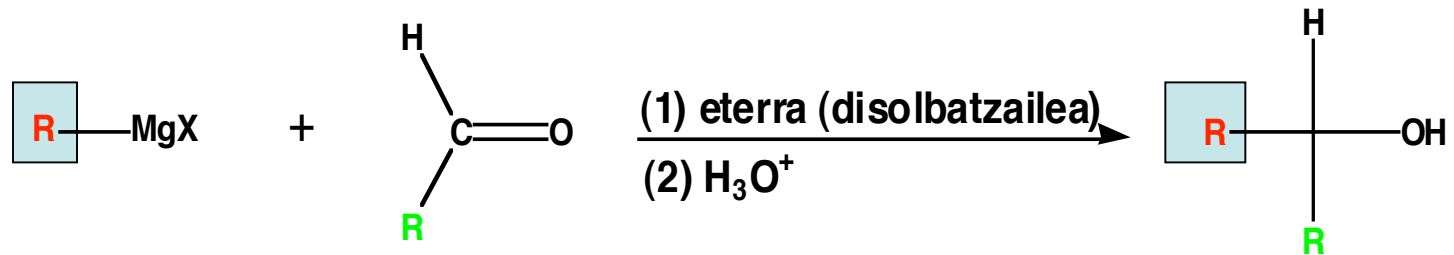
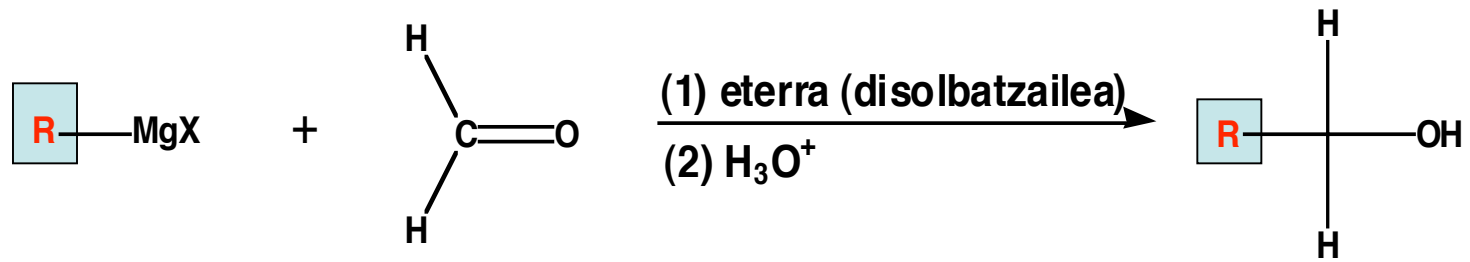


Hidroxilazioa: 1,2-diolen sintesia



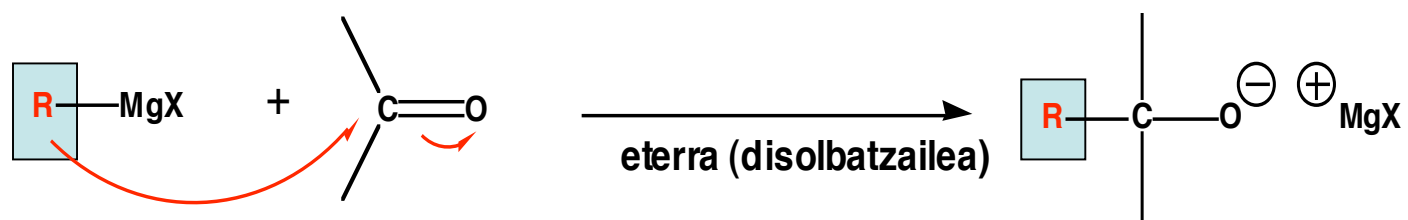
Organometalikoan adizioa konposatu karbonilodunei

- Formaldehidoarekiko adizioa: alkohol primarioak
- Aldehidoarekiko adizioa: alkohol sekundarioak
- Zetonekiko adizioa: alkohol tertziarioak
- Azil kloruro eta esterrekiko adizioa
- Etilen oxidoarekiko adizioa

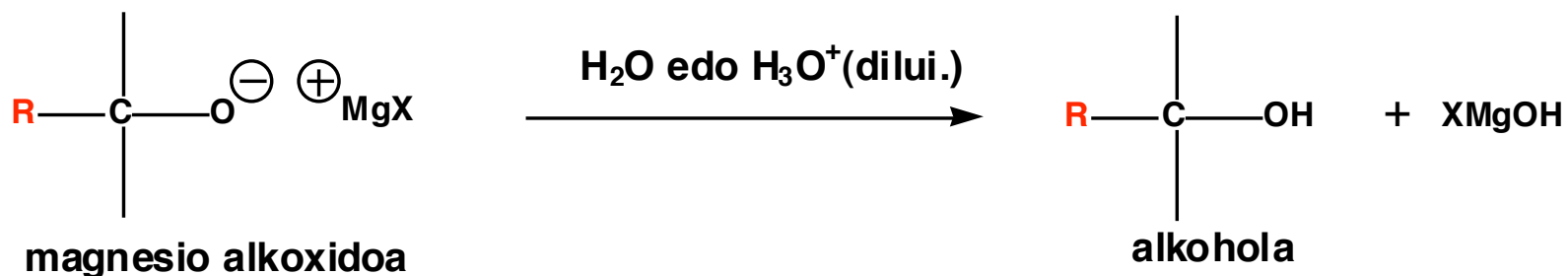


Organometaliko eta karbonilo konposatuaren arteko adizio erreakzioaren mekanismoa

Lehendabiziko Urratsa: Grignard erreaktiboak (nukleozalea) karboniloari eraso eta alkoxido bat osatzen du.



Bigarren Urratsa: Ondoren ura edo azido diluitua erabiltzen da alkoxidoa protonatzeko.



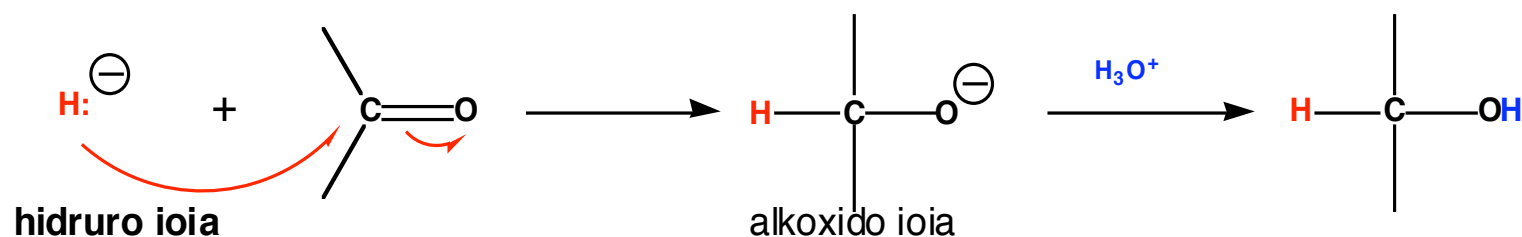
Grignard errektiboen erreakzioak lotura anitzeko elektrozaleekin

Grignard elektrozaleek karbono elektrozaleekin erreakzionatzen dute C-C loturak emanez. Baina laborategi erreakzioetan modu selektiboan eraso behar dio karboniloari. Ez degu lotura anitz elektrozalerik eduki behar ez disolbatzailean eta ezta ere errektiboan bertan, **C=O, S=O, C=N, N=O** loturak barne direlarik

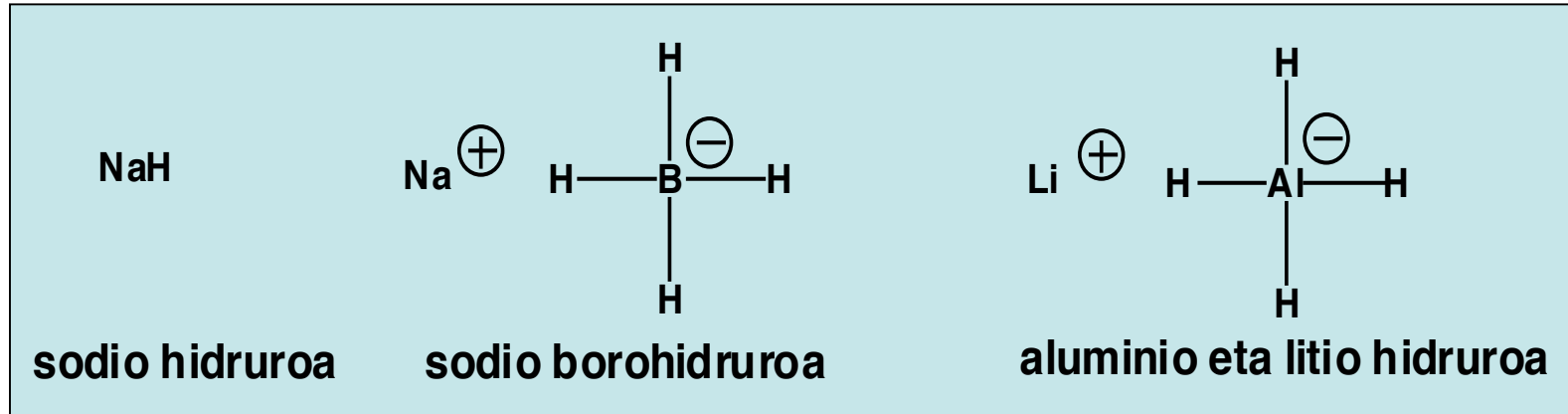
*Ondorengo talde hauek Grignard edo organolitikoaei protoia ematen diete: **O-H, N-H, S-H, C≡N —C≡C—H***

Karbonilo taldearen erredukzioa

Hidruroak edo hidruro iturriak karboniloarekin erreakzionatzen dute alkoxido bat osatuz. Ondoren eta protonatuz alkoholak lortzen dira.



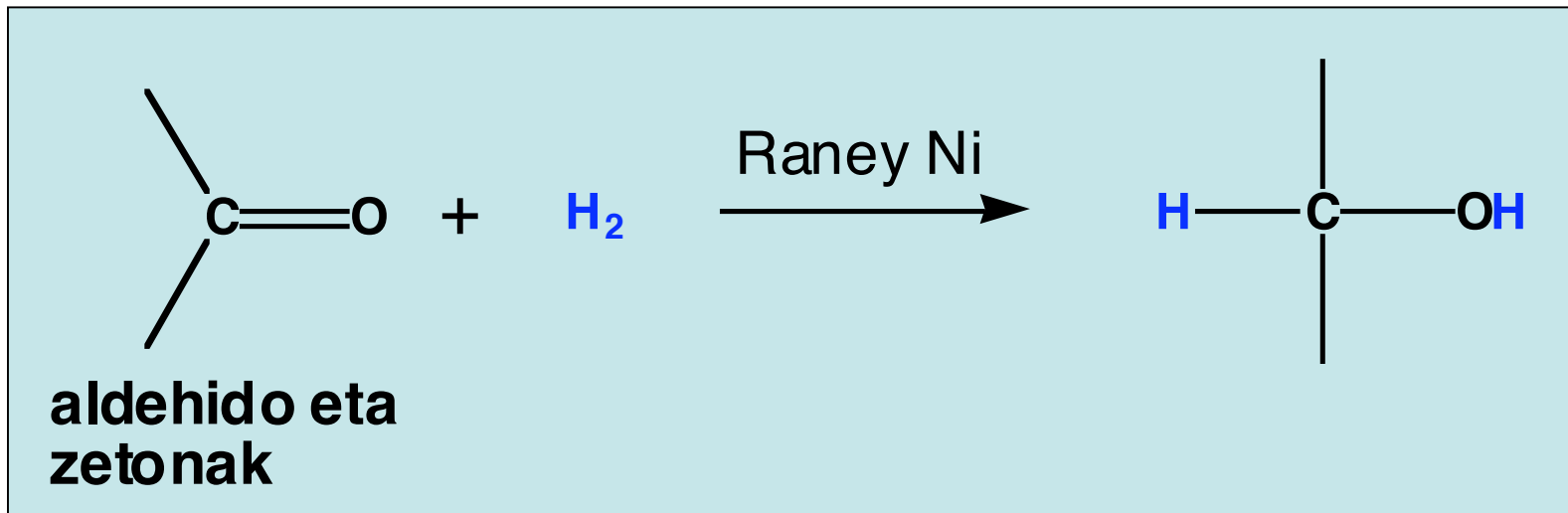
Hidruro iturriak



Sodio borohidruroa selektiboa da eta erreakzionatzen du aldehido eta zetonekin baina ez azido karboxiliko eta esterrekin.

Aluminio eta litio hidruroak berriz karbonilo guztiak erreduzitzen ditu.

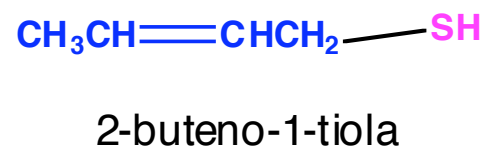
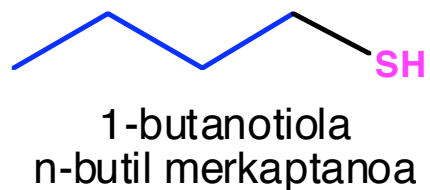
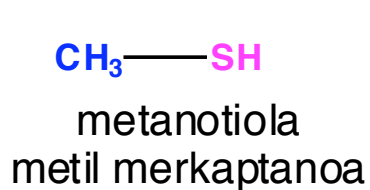
Aldehido eta zetonen hidrogenazio katalitikoa



Oharra: Honela lotura bikoitzak ere erreduzitzen ditu.
Molekulak lotura bikoitzak baditu hobe NaBH_4 erabiltzea.

TIOLAK (MERKAPTANOAK)

Alkoholen antza dute, baina **-SH** taldeak ordezkatu du -OH. IUPAC-ek **-tiol** atzizkia erabiltzen du konposatu hauek izendatzeko . **Merkaptano** bezela ere ezagutzen dira, merkurioarekin deribatu egonkorak osatzen bai dituzte.



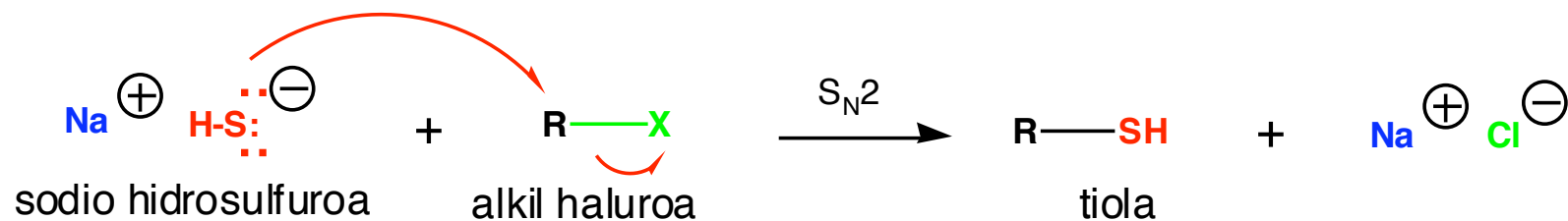
Tiolen ezaugarriak

Usaia da ezaugarri nagusia. Mofetaren usai trarreko jarioak 3-metil-1-butanotiol eta 2-buten-1-tiolez osatuta daude. Natur gasari etanotiola gehitzen zaio jarioei antz eman al izateko.

Naiz oxigenoa sufre baino elektronegatiboa izan, tiolak alkoholak baino azidoagoak dira. Alde batetik S-H loturak O-H loturak baino ahulagoak dira, eta horrela azkarrago hausten dira. Bestaldez **tiolato ioiak** ($R-S^-$) karga negatiboa sufre gainean du eta hau haundiago danetz alkoxidoa baino egonkorragoa da.

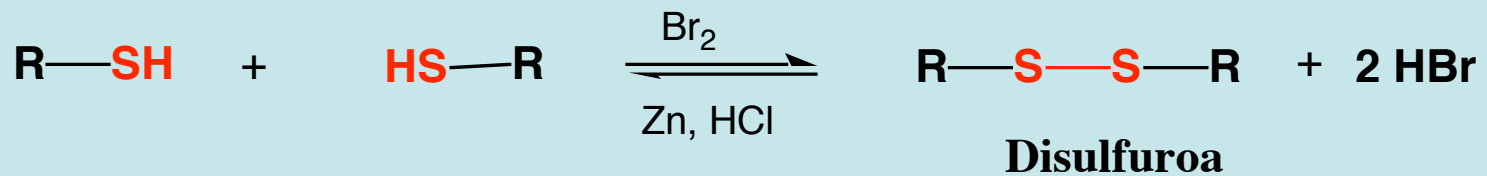
Tiolen sintesia

Tiolak sodio hidrosulfuro eta alkil haluro ez eragotzien arteko S_N2 erreakzio batekin lortu leizke. Tiola nukleozalea denez hidrosulfuroa neurritz gain erabiltzen degu bigarren alkilazioa eragozteko (R-S-R).



Tiolen erreakzioak

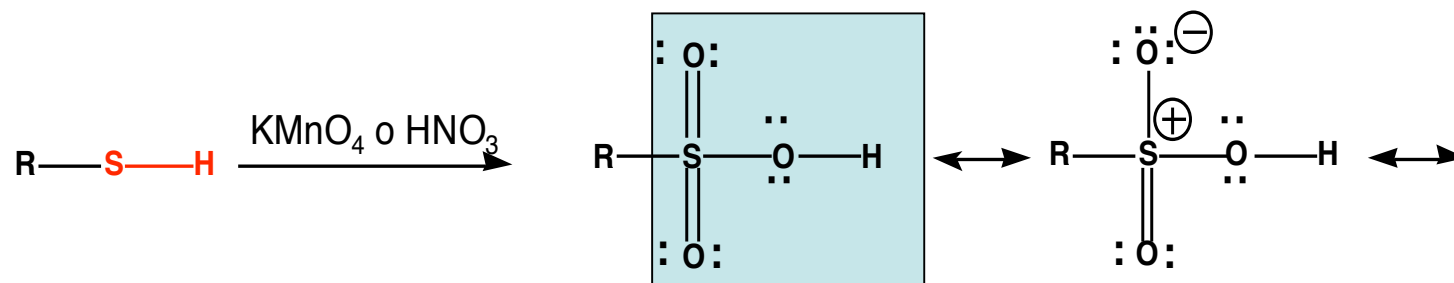
Oxidazio arina: disulfuroak osatzen dira



Garrantzi haundikoa proteinen kimikan!

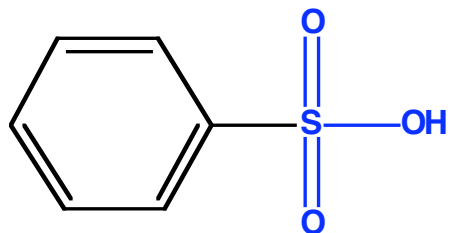
Tiolen erreakzioak

Bortizki oxidatuz : azido sulfonikoak lortzen dira

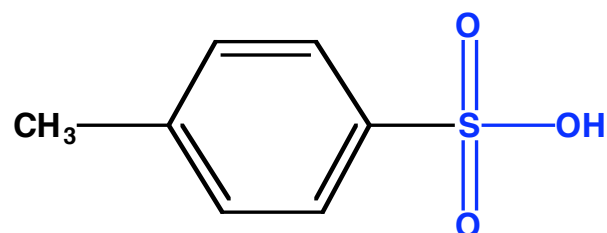


Zabaldutako oktetoa

AZIDO SULFONIKOA



Azido bentzenosulfonikoa



Azido p-toluensulfonikoa