udako euskal unibertsitatea

KIMIKA ORGANIKOA:

KOMPOSATU ORGANIKOEN ERREAKZIOAK ETA EGITURA

IRUINEA 1980

Banco de Vizcayak
BABESTUTAKO ARGITARAPENA

EDICION PATROCINADA POR EL
Banco de Vizcaya

KIMIKA ORGANIKOA : KONPOSATU ORGANIKOEN ERREAKZIOAK ETA EGITURA

EGILEA: RAMON MESTRES QUADRENY

DONOSTIAKO KIMIKA FAKULTATEKO KIMIKA ORGANIKOKO KATEDRADUNA

ITZULTZAILEA:DONOSTIAKO KIMIKA FAKULTATEKO ZIENTZI TALDEA.

. JESUS MARI AITZPURUA
. JOSEAN ANDRÉS
. JUAN KARLOS HERNANDEZ
. IÑAKI IRAZABALBEITIA

ITZULTZAILEEN OHARRA:

Ramón Mestres irakasle jaunari eskerrik beroena eman nahi diogu apunteok itzultzeko eman dizkigun erreztasunengatik.

Donostian, 1980.ko Maiatza

A U R K I B I D E A

1.KAPITULUA: KIMIKA ORGANIKOA 1.orrialdea

1.1. Sarrera

1.2. Konposatu organikoen analisia

1.2.1. Egitur formula eta formula molekularra

1.2.2. Funtzio-taldeak eta konposatu-motak

1.2.3. Asegabetasun-maila

1.3. Nomenklatura(I)

1.3.1. Erroa

1.3.2. Lehen atzizkia

1.3.3. Bigarren atzizkia

1.3.4. Lehen aurrizkia

1.3.5. Bigarren aurrizkia

1.3.6. Lekutzaileak

1.3.7. Biderkatzaileak

1.3.8. Alkilo taldeak

1.3.9. Talde ordezkarien lekupena

1.3.10.Katea nagusia

1.3.11.Konposatu aromatikoak

1.3.12.Idaztarauak

2.KAPITULUA: HIDROKARBUROAK 19.orrialdea

2.1. Alkanoak

2.2. Alkenoak

2.3. Alkinoak

2.4. Hidrokarburo aromatikoak

3.KAPITULUA: LOTURA BAKUNEZ LOTURIKO FUNTZIO-TALDEAK .. 25.orrialdea

3.1. Haluroak

3.2. Alkoholak eta fenolak

3.2.1. Alkoholak

3.2.2.Fenolak

3.3. Eterrak

3.4. Aminak

3.5. Oxigenodun nitrogeno-konposatuak

3.6. Sufre-konposatuak

3.7. Konposatu organometalikoak

4.KAPITULUA: FUNTZIO-TALDE ASEGABEDUN KONPOSATUAK 39.orrialdea

4.1. Konposatu karbonilikoak

4.1.1.Aldehidoak

4.1.2.Zetonak

4.2. C=N lotura bikoitza duten konposatuak

4.3. Karboxilo taldedun konposatuak

4.3.1.Azido karboxilikoak

4.3.2.Azido-haluroak eta azido-anhidridoak

4.3.3.Esterrak eta laktonak

4.3.4.Amida, laktama eta nitiloak

5.KAPITULUA: KONPOSATU HETEROZIKLIKOAK 51.orrialdea

6.KAPITULUA: EGITURA ELEKTRONIKOAK 55.orrialdea

6.1. Sarrera

6.2. Sistema konjukatuak.Orbital molekularraren eta erresonantziaren metodoak

6.3. Erresonantzi formulak

6.4. Erresonantzi arauak

6.5. Tautomeria

6.6. Aromatizitatea

7.KAPITULUA: ESTEROKIMIKA 65.orrialdea

7.1. Sarrera

7.2. Isomeria geometrikoa

7.3. Konformazioa sistema aziklikotan

7.4. Konformazioa sistema ziklikotan

7.5. Sistema Disimetrikoak.Aktibitate optikoa

7.6. Karbono asimetriko bakarreko sistemen esteredisometria

7.7. Zenbait karbono asimetriko duten sistemen estereoisomeria

7.8. Estereoisomeria sistema ziklikotan

7.9. Disimetria molekularra

7.10.Estereoisomero-banaketa

7.11.Konfigurazio absoluto eta erlatiboa

7.12.Errazemizazioa

8.KAPITULUA: EGITURA MOLEKULARRA ETA PROPIETATE FISIKOAK 91.orrialdea

8.1. Sarrera

8.2. Fusio-puntua, solugarritasuna

8.3. Molekula arteko interrekintzak.Momentu dipolarra

8.4. Absortzio-espektroak

8.5. Espektroskopia infragorria

8.6. Erresonantzia magnetiko nuklearra

9.KAPITULUA: EGITURA MOLEKULARRA ETA ERREAKTIBITATEA ...101.orrialdea

9.1. Sarrera

9.2. Konposatu organikoen azidotasuna eta basetasuna

9.3. Egitur efektuak

9.4. Efektu mesomeroa edo erresonantzikoa

9.5. Efektu induktiboak

9.6. Efektu esterikoak

9.7. Hidrogeno-barnezubiak

9.8. Lewis-en azidoak eta Lewis-en baseak

9.9. Tautomeria

10.KAPITULUA: ERREAKZIO ORGANIKOAK ..... 115. orrialdea

10.1.Sarrera

10.2.Erreakziobideak

10.3.Erreakzio-motak.Artekariak

10.4.Erreakzio ionikoak,nukleozaleak eta elektroizaleak

10.5.Transizio-egoeraren teoria

10.6.Kontrol zinetikoa eta termodinamikoa

11.KAPITULUA: KARBONO ASEAREN GAINEAN ORDEZKAPEN NUKLEOZALEAK ..... 125. orrialdea

11.1.Sarrera

11.2.Ordezkatze erreakzio nukleozaleen erreakziobidea

11.3.Anibitoa

11.4.Estereokimika

11.5.Erreaktibitatea

11.5.1.Disolbatzailea

11.5.2.Sustratoa

11.5.3.Nukleozalea

11.5.4.Talde deskokagarria

11.6.Molekulabarneko ordezkapen nukleozaleak

11.7.Erreakzio sekundarioak

12.KAPITULUA: KARBONO ASEEN GAINEAN ORDEZKAPEN NUKLEOZALEAK.ZENBAIT APLIKAPEN.....139. orrialdea

12.1.Sarrera

12.2.Konposatu C-O loturadunak

12.2.1. C-O loturaren eraketa

12.2.2. C-O loturaren hausdura

12.3. C-S loturadun konposatuak

12.4. C-X loturadun konposatuak

12.5. C-N loturadun konposatuak

12.6. Karbono aseen gainean ordezkapenaz C-H loturaren eraketa

12.7. C-C loturaren eraketa

13.KAPITULUA: ELIMINAZIO-ERREAKZIOAK 153.orrialdea

13.1. Sarrera, eliminazio-erreakziobideak

13.2. Protoi-galtzeaz alkanoen eraketa

13.2.1. E_2 eliminazioa

13.2.1.1.Talde deskokatua

13.2.1.2.Estereokimika

13.2.1.3.Norabidea

13.2.2. Eliminazio solbolitikoak

13.3. Eliminazio pirolitikoak

13.4. Protoi-galtzeaz gabeko alkenoen eraketa eliminazioaren bidez

13.5. Lotura hirukoitzen eraketa

14.KAPITULUA: KARBONILO TALDEARI ADIZIO NUKLEOZALEA 163.orrialdea

14.1. Sarrera

14.2. Karbonilo taldearen erreaktibitatea

14.3. Karbonilo taldeari heteroatomoen bidezko adizio nukleozalea

14.4. Hidruroen adizioa

14.5. Karbonioien adizioa

14.6. Adizio/eliminazio-erreakzioak

14.7. Erlazionatutako taldeekiko adizio nukleozaleak

15.KAPITULUA: KARBONO ASEGABEAREN GAINEKO ORDEZKAPEN NUKLEOZALEA 181.orrialdea

15.1. Azido karboxilikoen deribatuen arteko interkonbertsioak

15.1.1. Azido-kloruroen prestaera

15.1.2. Azido-anhidridoen prestaera

15.1.3. Azido karboxilikoen lorketa

15.1.4. Esterren eta laktonen prestaera

15.1.5. Amiden prestaera

15.1.6. Nitriloen lorpena

15.2. Hidruroz eta karbanioi organometalikoz ordezkapena

15.3. Karbonoaren azilazioa

15.4. Konposatu β-dikarboniliko-en zatiketa

15.5. Sistema aromatikoetan ordezkapen nukleozalea

15.5.1. Haluro aromatikoak

15.5.2. Diazonio-gatzak

16.KAPITULUA: C=C ETA C≡C LOTUREEI ADIZIO ELEKTROIZALEAK 201.orrialdea

16.1. Sarrera

16.2. Adizio elektroizalearen erreakziobidea eta zuzenbide estereokimikoa

16.3. Alkil haluro,dihaluro bizinal eta halohidrinen erakuntza

16.4. Lotura bikoitz eta hirukoitzen hidratazio, epoxidazio eta trans-hidroxilazioa

16.5. Alkenoen alkilazioa

16.6. Cis adizioak

16.7. Ozonolisia

16.8. Hidroborazioa

16.9. Karbenoen adizioa

17.KAPITULUA: ORDEZKATZE ELEKTROIZALE AROMATIKOAK 215.orrialdea

17.1. Sarrera

17.2. Ordezkapen elektroizalearen erreakziobidea. Erreaktibitatea eta orientazioa

17.2.1. Erreakziobidea

17.2.2. Aktibazioa eta desaktibazioa

17.2.3. Orientazioa

17.2.4. Sistema monoordezkatuetan erreaktibitatea eta orientazioa

17.2.5. Heteroatomo bakar bateko sistema heterozikli-koak

17.2.6. Bi ordezkatzaile duten sistemak

17.2.7. Bi heteroatomotako sistema heteroziklikoak

17.2.8. Sistema polinuklearrak

17.3. Halogenazioa

17.4. Nitrazioa

17.5. Sulfonazioa

17.6. Protoi-elkartrukaketa

17.7. Alkilazio eta azilazioa

18.KAPITULUA: TRANSPOSIZIO MOLEKULARRA 235.orrialdea

18.1. Sarrera

18.2. Elektroi-defizientzia duten sistemetako transposizioak

18.2.1. Karbonoranzko migrazioa

18.2.2. Nitrogenoranzko migrazioa

18.2.3. Oxigenoranzko migrazioa

18.2.4. Transposizioaren zuzenbidea eta estereokimika

18.3. Elektroi-aberastasuneko sistemetan transposizioak

18.4. Lotura bikoitz eta hirukoitzen migrazioa

18.5. Transposizioak sistema aromatikoetan

19.KAPITULUA: OXIDAZIOA ETA ERREDUKZIOA 249.orrialdea

19.1. Oxidazio-egoera karbono-konposatuetan

19.2. Oxidazioa

19.2.1. Karbono-atomo batek jasaten dituen oxidazioak

19.2.2. Aldameneko karbonoren oxidazioa

19.2.3. Heteroatomoen oxidazioa

19.3. Erredukzioa

19.3.1. Hidrogenazio katalitikoa

19.3.2. Hidruroren bidezko erredukzioak

19.3.3. Metalen bidezko erredukzioak

20.KAPITULUA: ERRADIKAL LIBREEN ERREAKZIOAK..... 261.orrialdea

20.1. Erradikal libre iraunkor eta eziraunkorrak

20.2. Erradikalen sorketa

20.3. Erradikal libreen transformakuntzak

20.3.1. Kopulazio-erreakzioak

20.3.2. Karbono aseetako ordezkaketa

20.3.3. Erradikalen adizio-erreakzioak

20.3.4. Erradikalen bidezko ordezkatze aromatikoa

1. KAPITULUA

KIMIKA ORGANIKOA

1.1. SARRERA

Kimika organikoa karbono-konposatu organikoen sintesia, itxuraldaketa eta egitura ikasten duen kimikaren adarra da. Karbono-konposatu guztiak ez dira organikotzat hartzen: karbono(II) eta oxidoa, karbono(IV) oxidoa, karbonatoak azido zianhidrikoa eta beronen gatzak eta kaltzio karburoa guztiz konposatu ezorganikoak ditugu. Konposatuen egitura kontutan izanik, karbonoak zuzenki lotuta egon behar du hidrogenoarekin eta karbono beste atomo batzurekin konposatua organikotzat hartu ahal izateko. Konposatu organikoaren eremua oso zabala da eta gizakumearen bizitzan edonon aurkitzen dira. Konposatu organikoen hesparruaren barnean behekoak dira aipagarrienak: petrolioaren osagaiak, ia sendagai guztiak, janariak, zuntz textilak, papera, koloratzaileak... mugagabeko zerenda bat osa dezakegula.

Konposatu organiko guztitan bi elementu aurkitzen dira, karbonoa eta hidrogenoa; maiz oxigenoarekin eta nitrogenoarekin konbinatuak; gutxiagotan sufre eta halogenoekin; eta arraroki boro, silizio eta metalekin.

Konposatu organikoen ezaugarri oso inportantea zera da osatzen dituzten atomoak lotura kobalentez lotuta daudela.

1.2. KONPOSATU ORGANIKOEN ANALISIA

Molekula organikoen analisia aipatzerakoan ez gatzaizkio lotu nahi tekniken azterketari baizik eta hauek eman diezaguketen informazioari.

Konposatu kontzeptuarekin molekula "berdin" batzuren multzoa zein, printzipioz bederen, beste multzo batetaz isola bait daiteke kontsideratzen dugu. Multzo honek ajente kimiko eta fisikoen aurrean jokaera berezi bat aurkezten du. Jokaera hau molekulen egituraren eta

honek, ajentearen eraginaz, jasan duen aldaketen itzulpen makroskopikoa da.

Konposatu organikoekin lan analitiko bat egiteko momentuan beheko faseak bereiz daitezke:

1.- Isolaketa eta purifikazioa,
2.- Ezaugarrimendua eta identifikazioa,
3.- Egituraren determinazioa,
4.- Determinazio esterokimikoa.

Lan hau beraz konposatuaren isolaketa eta purifikazioaz hasten da. Kimikariak helburu hau betetzeko anitz bide erabili ohi du: distilazioa, heranzketa, kristalketa eta kromatografi teknika desberdinak.

Behin isolatuta eta purifikatuta egonez gero konposatua ezaugarritu behar da, hau da, honen ezaugarriak, besteez desberdinduko dutenak, finkatu behar dira. Honetarako fusio- eta irakite-puntuak, errefakzio-indizea, infragorri-espektroa, ultramore-espektroa e.a. determinatzen dira. Bitarteko hauek konposatuaren purutasuna ezagutzen laguntzen dute.

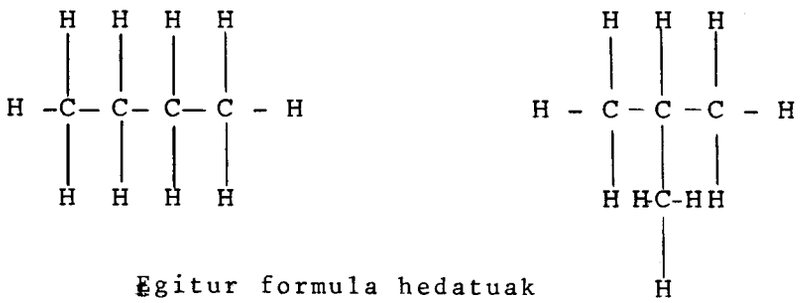
Azken honi jarraitzen zaion urratsa konposatuaren egitur determinazioa da. Helburu hau erdiesteko ezaugarrimenduan erabilitako teknikak eta jasotako datoak oso lagungarriak dira.

1.2.1. Egitur formula eta formula molekularra

Molekula osatzen duten atomo desberdin bakoitzaren kopurua ematen digun formulari, formula molekular deritzo. Fokapen bikoizdun instrumentoren bidez egindako masa-espektroak formula molekularra ezagutzen uzten digute baina biderik arruntena formula enperikoa (konposatuan dauden atomoen erlazio kuantitatiboa) kalkulaketan datza. Formula enpirikoa kalkulatzeko konposatu-kantitate jakin bat erretzen da eta sortutako ur eta karbono(IV) oxidozko kantitatea neurtzen da. Halogenoak, nitrogenoa eta sufrea beste bide batzuren bidez determinatzen dira. Formula molekularra eta pisu molekularra jakinda oso erreza da formula molekularra ezagutzea.

Formula molekularra beharrezko datoa da baina, jeneralean, ezer gutxi esaten du molekularen izaeraz. Honela C_6H_{14} formula duten bost konposatu dago. Formula molekular berdina duten konposatuen kopurua, egitur isomeroak, alegia, asko handitzen da karbono-atomozko kopurua rekin eta intsaturazioak eta heteroatomoak agertzeko ahalmenarekin.

C_4H_{10} formula molekularra duten bi isomeroak molekularen atomoak lotuta dauden ordenan desberditzen dira; hauetako batetan bi karbono-atomo bi hidrogeno-atomoarekin eta hiru hidrogeno lotuta dituen karbono-atomo batekin lotuta daude. Beste konposatuan, karbono-atomo batek hidrogeno bakarra du eta hiru hidrogeno dituzten hiru karbono-atomorekin lotuta dago. Hau eta soilik hau adierazi nahi da butanoaren bi isomeroen egitur formulak bai hedatuak bai kondetsatuak (1.1) irudian idaztean.



Egitur formula hedatuak

$CH_3(CH_2)_2CH_3$ $(CH_3)_3CH$

Egitur formulak kondentsatuak

Konposatu baten egitura determinatzea oso gauza konplexua gerta daiteke. Morfinaren kasuan adibidez, 1805.an isolatu zen baina 1950. urterarteez da lortzen egitura ezagutzea. Bai espektoskopi bitartekoen bidez bai erreakzio kimikoen bidez zenbait egitur unitate aurki daitezke molekularen hezurduran. Datu hauekin eta formula molekularrarekin posible diren egitura edo egiturak eman daitezke. Guk hauetako zein den zuzena asmatu beharko dugu.

1.2.2. Funtzio-taldeak eta konposatu-motak

Erreakzio ki,iko batek molekularen egituraz ematea posible du egitur unitate berdinek molekula desberdinetan antzeko jokamoldea dutelako.

Honela karboxilo taldea (-C$\overset{O}{\underset{OH}{<}}$) duten molekula guztiak azidoak dira, lotura bikoitz etilenikoan (-C=C-) dituztenak bromo-disoluzio bat dekoloratzen dute, amino taldea (-C-NH_2) dutenak basikoak dira eta nitrogenoa askatzen dute azido nitrosoz eragin ondoren. Jokamolde tipiko bat duten egitur unitatei <u>funtzio-talde</u> deritze.

Funtzio-talde berdina duten konposatuek <u>konposatu-mota</u> bat osatzen dute. (1.1) taula funtzio-talde eta konposatu-mota garrantzitsuenak ematen ditu.

(1.1) TAULA

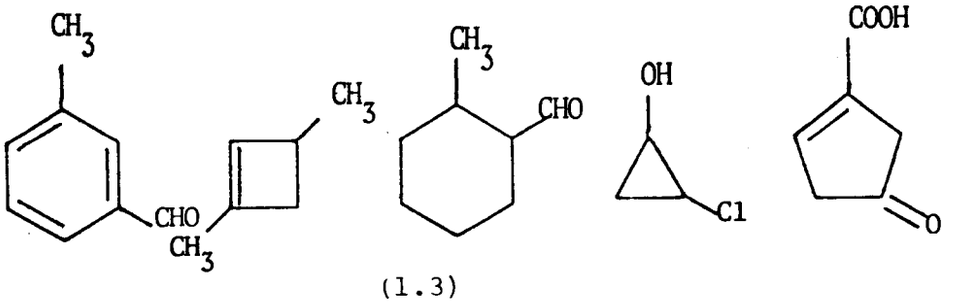
	Konposatu-mota	Funtzio-taldea	
		Formulazioa	Izena
Hidrokarburoak	Alkano	C-C	
	Alkeno(etilenoak)	C=C	lotura bikoitza
	Alkino(azetilenoak)	C≡C	lotura hirukoitza
	Areno (aromatikoak)		
Funtzio-talde monobalenteak -C-Z	Haluro	-X	haluro
	Alkohol	-OH	hidroxilo
	Eter	-O-	
	Amina	$-N^{R}_{2}$	amino
	Nitro konposatu	$-N^{O}_{2}$	nitro
	Tiol	-SH	sulfhidrilo
	Tioeter	-S-	
	Azido sulfoniko	$-SO_3H$	
	Sulfanato (Ester sulfoniko)	$-SO_3R$	
C=Z	Aldehido	$-C(=O)-H$	
	Zetona	C=O	karbonilo
	Imina	C=N-R	
Funtzio-talde intsaturatuak $-C(=Z)-Y$	Azido karboxiliko	$-C(=O)-OH$	carboxilo
	Ester	$-C(=O)-OR$	carboxilo (alkoxikarbonilo)
	Azido-haluro	$-C(=O)-X$	
	Azido-anhidrido	-C-O-C-	
	Amida	$-C(-N^{R}_{R})$	
	Imida	-C-N-C-	
	Nitrilo	-C≡N	Ziano

Maiz, konposatu organikoa oinarrizko egitura erreaktibo tipikoeki-ko geldo batetaz zeini funtzio-taldeak itsasi bait zaizkio bezala irudika daiteke. Honela (1.2) irudiko halogeno/alkohola pentanoaren deribatu bezala kontsidera daiteke non bi hidrogeno ordezkatuak izan bait dira bromo-atomo eta hidroxilo talde batetaz. Oinarrizko egitura asea, irekia



(1.2)

itxia edo aromatikoa izan daiteke. Oinarrizko hezurdura sistema aromatiko bat bada, bentzenoaren deribatutan gertatzen den bezala, konposatua aromatikoa dela esaten da, aurkako kasuan alifatikotzat jotzen da. Hezurdura alifatikoa bai itxia bai irekia izan daiteke, lehenengo kasuan konposatuei alizikliko deritze. (1.3)



(1.3)

Oinarrizko egitura ez zizklikodun konposatuen katea karbonoduna lineala edo adarkatua izan daiteke butanoaren adibidean gertatzen zen lez. Karbono aseak primarioak, sekundarioak, tertziarioak edo koaternarioak dira, bat, bi hiru, edo lau karbono-atomo lotuta dituzten araueraz. Sistema linealetan karbono guztiak, bi ezik primarioak direnak, sekundarioak dira. Konposatu alifatiko adarkatuak karbono tertziario edo koaternario bat dute gutxienez (1.4)



(1.4)

Funtzio-talde monobalentedun konposatu-motez hitzegiterakoan maiz primario, sekundario eta tertziario esaten zaie. Kasu honetan funtzio-taldea karbono primario, sekundario edo tertziario bati lotuta dagoela esan nahi da. Hala ere, hitzok esanahi berezia dute amimei gagozkiela; primario, sekundarioe eta tertziario hitzek amoniakoren zenbat hidrogeno katea karbonatu batetaz ordezktuta izan diren adierazten dute. (1.5)

$CH_3CH_2CH_2OH$	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	$(CH_3)_3C\text{-}Br$
Alkohol primario bat	Eter sekundario bat	Bromuro tertziario bat
$CH_3CH_2NH_2$	$(CH_3CH_2)_2NH$	$(CH_3CH_2)_3N$
Amina primario bat	Amina sekundario bat	Amina tertziario bat

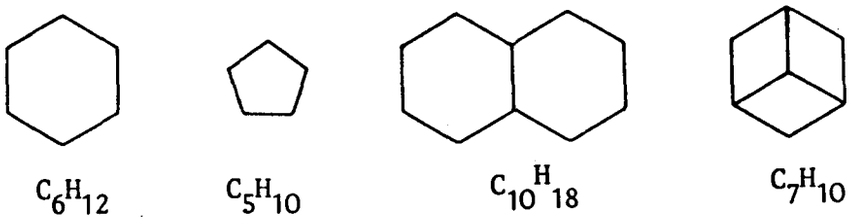
(1.5)

1.2.3. Asegabetasun-maila

Karbono-atomoa tetrabaletetzat jot-en da beti, era berean, hidrogenoa eta halogenoak monobalentetzat jotzen dira eta oxogenoa bibalentetzat. Baina badaude konposatu organikoak zeinetan, azalez bederen, tetrabalentitate ez den betetzen, karbonoa tetrabalentea bada hidrokarburo azikliko batek C_nH_{2n+2} formula molekularra izan behar du derrigorrez. Formulazio hau errez ulertzen da n karbono-atomodun hidrokarburo linealak n-2 karbono sekundario, 2(n-2) karbono sekundarioei lotutako hidrogeno-atomo eta 2 karbono-atomo primario 3 hidrogeno atomorekin bakoitzak daudela kontutan hartzen bada.

$$C_{n-2} + H_{2(n-2)} + C_2 + H_6 = C_nH_{2n+2}$$

Egoera ez da aldatzen sistema adarkatu batetara pasatzean zeren eta tertziario bihurtzen den karbono sekundario bakoitzarengatik beste bat ba dago primario bihurtzen dena. Antzerako irizpideek formula molekularrari bi hidrogeno-atomo kendu behar zaizkiola eratzen den ziklo bakoitzarengatik esatea eramaten gaituzte. (1.6)

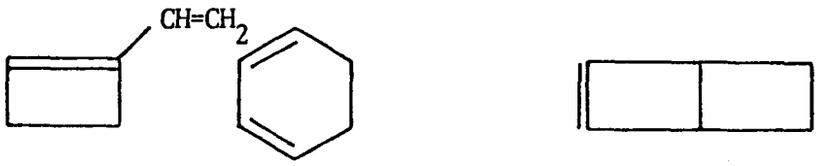


C_6H_{12} C_5H_{10} $C_{10}H_{18}$ C_7H_{10}

(1.6)

Hala ere, hidrokarburoak badaude zeinetan formula orokor hauek betetzen ez bait dira eta hidrogeno-eduki txikiago bat aurkezten dute. Kasu honetan hidrokarburoa asegabea dela esaten da. Karbono-atomoaren balentzia guztiek ez dute loturarik sortzen atomo berri batekin, asegabeko balentzia hauek lotura bikoitz eta hirukoitz bezala agertzen dira. Asegabetasunek alkeno, alkino eta aromatiko konposatu-motak sortzen dituzte. Lotura bikoitzik edo ala hirukoitzik duen funtziotalderik molekulan baldin badaude konposatuari asegabea deritzo ere.

Konposatu baten egitura determinatzeko oso erabilgarria da konposatu horren asegabetasun-maila ezagutzea. Asegabetasun-amilak badu formula molekularrarekin zerikusirik eta lotura bikoitz eta hirukoitzezko kopuruarekin ez du baliokidetzen. Asegabetasun-maila honela definitzen da, molekulak konposatu azikliko ase baten itxura hartzeko faltan dituen hidrogeno-atomozko bikoteak adierazten digun zenbakia. (1.7) irudiko konposatu guztiak formula molekular bera dute eta honen ondorioz asegabetasun-maila berdina. Kontutan hartu behar da asegabetasun-mailak ez duela hidrogeno-ezaren jatorria ematen, asegabetasun bat edo ziklazio bat den alegia.



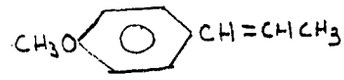
C_6H_8 (asegabetasun maila 3)

(1.7)

Konposatua hidrokarburoa ez bada ere asegabetasun-maila kalkula daiteke, halogeno-atomo bat hidrogenoaren baliokide; oxigeno-atomoa CH_2 batena; eta nitrogenoa CH batena direla kontutan harturik.

1.3. NOMENKLATURA (1)

Konposatu organikoen multzo handi eta konplexua kontutan izanik argi agertzen da hauen anbiguitate gabeko izendapen-arau bakar baten beharra. Konposatu organikoen zati zabala ezaguna zen nomenklatura batetan pentsatzerik izan baino lehen, hots, izen-arautegi bat antolatzea ezinezkoa da konposatu desberdinen egitura ezagutu gabe. Konposatu hauei izen arrunt bat eman zitzaien eta gaur egun honela dira ezagunak industrian eta merkatalgoan. Beste kasu batzutan, konposatuen ezagumendua nomenklatura finkatu ondoren gertatzen da, baina honi jarraituz horren zail eta konplexu gertatzen ziren izenak izen arrunt errez bat eman behar zaie eta izen honekin ezagutzen dira konposatuok. Izen-arautegikiko izenaren konplexutasunaren adibide beheko konposatua dugu,



honen izen sistematikoa 1-(p-metoxifenil)propeno da eta, aldiz, izen arrunta guztiz sinplea eta erreza da, Anetol; izen honekin esaten zaio hain zuzen. Honela bada, konposatu organikoen izendaketan bi nomenklatur sistema osagarri erabiltzen da, izendapen arrunta eta IUPAC-en izendapen sistematikoa.

Nomenklatura sistematikoan konposatua hezurdura karbonodun batetaz zeini funtzio-talde desberdinak itsasi bait zaizkio osatuta dagoela kontsideratzen da.

Konposatu bat sistematikoki izendatzeko katea ireki ala ziklilo baten hezurdura azpimarkatzen da zein oinarrizko unitatea edo erroa bait da. Erroa bi atzizkiz jarraitzen da; lehenengoak katearen asegabetasun-maila markatzen digu, bigarrenak funtzio-talde heteroatomikoak markatzen ditu (halogenoak eta aminak ezik, maizenen artean). Erroaren aurretik bi aurrizki agertzen dira; bata erroaren ondoan zeini lehen aurrizkia, talde ordezkatzaileen presentzia seinalatzen du. Talde ordezkatzaile hauek, katearen adarketa karbonatu ala funtzio-taldeak izan daitezke. Hauetako batzuk aurrizki bezala ager daitezke soilik beste batzuk, ordea, bigarren atziz ki gisa ager daitezke ere. Azpimarkatu beharra dago bai atzizkiak bai aurrizkiak zenbat funtzio-talde desberdin hainbat aldiz agertu ko direla. Aurrizkiak eta atzizkiak lekutzaile deitutako zifraz

(1) Irakurketa osagarri bezala, ikus: "Kimika Hiztegia" UZEI Donostia, 1980

aintzindatuak izango direla; hauek funtzio-taldearen posizioa katean mugatzen dute. Baita ere <u>biderkatzaile</u> deitutako partikulaz zeintzuk talde desberdinen presentzia anizkuna adierazten bait dute aintzindatuta izan daitezke atzizki eta aurrizkiak.

Konposatu organiko baten izen sistematikoari beheko itxura edo eskema dagokio; non R erroa, λ lekutzaileak, μ biderkatzaileak

$$(\lambda\text{-}\mu P^2)(P^1)R\text{-}(\lambda\text{-}\mu S^1)\text{-}(\lambda\text{-}\mu S^2)$$

P aurrizkiak eta S atzizkiak bait dira. (Formula idatzian ez dira parentesi hauek agertzen)

1.3.1. <u>Erroa</u>

Erroa katea nagusiaren karbono-atomozko kopuruaz mugatuta dator eta numeral grekoaz indikatuta bost karbono-atomotatik aurrera, (1.2) taulan ikusten denez.

(1.2) TAULA

C_1	met-	C_6	hex-	C_{11}	undek-
C_2	et-	C_7	hept-	C_{12}	dodek-
C_3	prop-	C_8	okt-	C_{13}	tridek-
C_4	but-	C_9	non-	C_{14}	tetradek
C_5	pent-	C_{10}	dek-	C_{15}	pentadek

Numeralok a batez jarraitzen dira lehen atzizkiak biderkatzailerik badarama, berdin zaio lekutzailerik tartekatua egotea ala ez.

1.3.2. <u>Lehen atzizkia</u>

Katearen asetasun edo asegabetasun-mota (1.3) taulan agertzen diren atzizkiek mugatzen dute.

(1.3) TAULA

Atzizkia	Asetasuna
-an-	asea
-en-	Lotura bikoitz etilenikoa C=C
-in-	Lotura hirukoitz azetilenikoa C≡C

1.3.3 Bigarren atzizkia

Hauen arteko erabilienak (1.4) taulan ditugu.

(1.4) TAULA

Atzizkia	Taldea	Konposatu-mota
-o	-H	Hidrokarburoa
-ol	-OH	Alkohola
-ona	-CO-	Zetona
-al	-CHO	Aldehidoa
-oiko (azido)	-COOH	Azido karboxilikoa
-oiko (amida)	--$CONH_2$	Amida
-oato	-COO-	Esterra
-oato	-COO-	Gatza

Adibide gisa behekoak balio zaizkigu.

CH_3OH	CH_2=CHCOOH	CH_2=CHCH=CH_2	OCHC≡CCHO
Met an ol	Prop en oiko	But a di eno	But in di al
Metanola	Azido propenoikoa	Butadienoa	Butindiala

1.3.4. Lehen aurrizkia

Honen ezak katea irekia adierazten du. Aurrizkia bakarra da, ziklo, eta katea zikliko bat adierazten du. (1.9)

$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$

penteno bat



ziklohexenoa

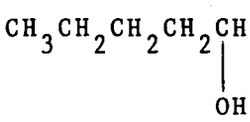
(1.9)

1.3.5. Bigarren aurrizkia

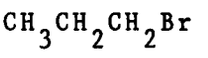
(1.5) taulan hauen arteko arruntenak eta erabilenak ditugu. ((1.5) eta (1.4) taulak konparatzea oso interesgarria da). Bai aurrizki bai atzizki bezala ager daitezkeenak aurrizki gisa agertuko dira funtzio-talde asegabe, hala nola karboxiloa eta aldehidoa, daudenean soilik (1.10).

(1.5) TAULA

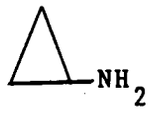
Aurrizkia	Taldea
hidroxi-	-OH
alkoxi-	-OR
halo-	-X
zeto- (oxo-)	-C=O
amino-	$-NH_2$
N-alkilamino-	-NHR
N,N-alkilamino-	$-NR_2$
nitro-	$-NO_2$
ziano-	-CN
Alkil-	-R



hidroxihexanal bat



bromopropano bat

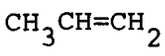


aminoziklopropanoa

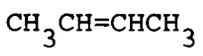
(1.10)

1.3.6. Lekutzaileak

Katea nagusiaren karbono-atomoak 1-etik n-raino non n katearen karbono-atomozko kopurua bait da zenbatuak daudela esaten da. Funtzio-taldeen eta asegabetasunen posizioa begi bistakoa ez bada ahalik eta lekutzaile baxuenen bidez adieraziko da. (1.11)



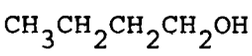
Propenoa



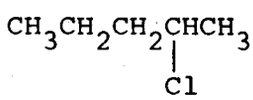
But-2-enoa



Pent-2-inoa



Butan-1-ola



2-Kloropentanoa

(1.11)

Bi talde arteko lehiaketarik badago, lekutzaile baxuena beheko ordena jarraituaz talde gorenari ematen zaio.

1. Talde azido edo bere izaeraz muturrekoak behar dutenak izan. Ordena hau jarraitzen ohi da;

   $COOH > SO_3H > CONH_2 > CN > COOR > CHO$

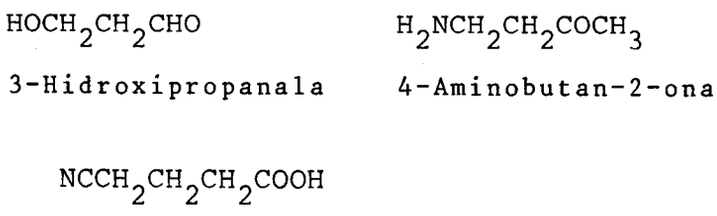
2. Derrihorrez muturrekoak izan behar ez duten taldeak hala nola zeto, amino eta hidroxilo. Hauen artean ordena honi jarraitzen zaio;

   $CO > N > OH$

3. Asegabetasuna;

$$C{=}C > C{\equiv}C$$

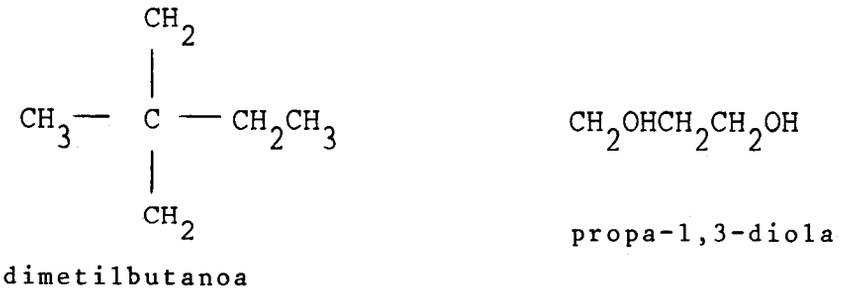
4. Goiko kategorietan aipatugabeko taldeak.



(1.12)

1.3.7. Biderkatzaileak

Mono, di, tri, tetra, penta e.a. seriaren latinezko partikulek jokatzen dute paper hau. Beti, laguntzen duten aurrizkiari edo atzizkiari idatzi behar zaizkio lotuta. (1.12')



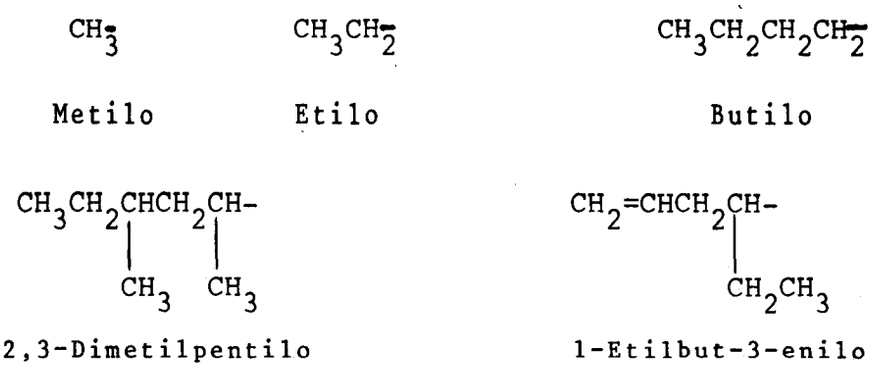
(1.12')

1.3.8. Alkilo taldeak

Heteroatomo, edo eraztun bentzeniko edo beste katea bati lotuta dauden katea karbonatuak dira. Nahiz eta zentzu hertsi batetan alkilo terminoa talde aseekin erabili ahal izatea aromatiko ez den edozein zatia izendatzeko erabiltzen da.

Nahiz eta alkilo taldeak katea nagusiaren konplexutasun berdina agertzerik ahal izan guz sinpleenak bakarrik ukituko ditugu.

Alkilo erradikal baten izenak katea nagusiaren karbono-atomozko kopuruaren erro adierazgarri bat, bi atzizki (bata asetasunari dagokiona eta bestea beti ilo-z bukatzen dena) eta bi aurrizki (bata ziklotasunaren adierazgarri eta bestea adarren eta funtzio-taldeen adierazgarri) du.



(1.13)

Alkilo erradikal batzuk sistematikoki izendatzeko traketsak direlako izen arrunt bat onartu da berauentzat. Ikus (1.6) Taula.

(1.6) Taula

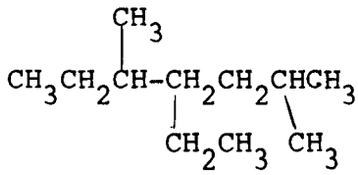
Egitur formula	Izen arrunta (onartua)	Izen sistematikoa (ez erabila)
$(CH_3)_2CH-$	isopropilo[a]	1-metiletilo
$(CH_3)CHCH_2$	isobutilo	2-metilpropilo
$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-$	sek-butilo	1-metilpropilo
$(CH_3)_3\overset{\displaystyle CH_3}{C}-$	ter-butilo	1,1-dimetiletilo
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2-$	isopentilo	3-metilbutilo
$(CH_3)_3CCH_2-$	neopentilo[b]	2,2-dimetilpentilo
$CH_2=CH-$	binilo	etenilo
$CH_2=CHCH_2-$	alilo	propen-2-ilo

a) Katea isopropilo talde batetan bukatzen dela adierazteko iso partikula erabiltzen da.

b) Katea ter-butilo talde batetan bukatzen dela adierazteko neo partikula erabiltzen da.

1.3.9. Talde ordezkarien lekupena

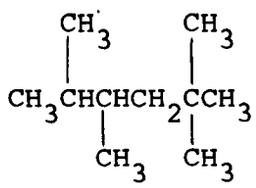
Zenbait talde monobalente desberdin, aurrizkian bakarrik agertzen direnak, dagoenenan ordena alfabetikoz elkarren segidan izenda daitezke. Bai biderkatzailea bai neo eta iso partikulak kontutan hartuko dira ordena alfabetikoa jarraitzeko baina sek eta ter partikulak ez. (1.14)



2,5-Dimetil-4-etilheptanoa

(1.14)

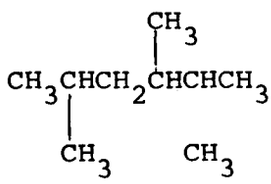
Zenbait talde berdin dagoenean talde berdin guztiak batera izendatzen dira baina bakoitzaren lekutzailea eman behar da nahiz eta zifra berdina errepikatu. (1.15)



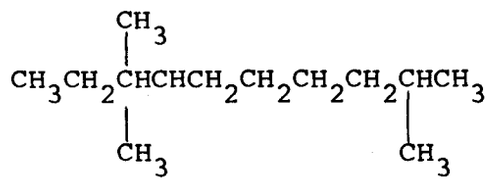
2,2,4,5-tetrametilhexanoa

(1.15)

Zenbait ordezkatzaile berdin ala ezberdin esistitzen denean lekutzaile serie baxuena hartuko da zuzentzat. Honetarako serieak zifra osatzen dela kontsideratzen da, (1.16) irudiko 278 seriak zifra baxuagoa osatzen du 349-ak baino eta beraz lehendabizikoa erabiliko da konposatua izendatzeko momentuan.



2,3,5-trimetilhexanoa



2,7,8 - trimetildekanoa

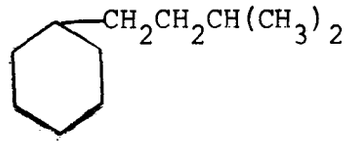
ez 3,4,9,-trimetildekanoa

(1.16)

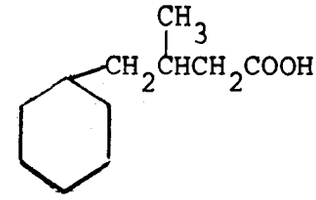
1.3.10. Katea nagusia

Katea nagusitzat funtzio-taldezko kopuru maximoa duten kateen arteko luzeena hartzen da.

Jeneralean, nahiago izaten da katea ziklikoak daudenean hauek nagusitzat hartzea, funtzio-taldezko kopuru handiago bat duen katea irekirik ez badago bederen. (1.17)



3-metilbutilziklohexanoa
edo isopentilziklohexanoa

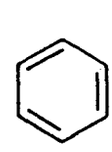


Azido 4-ziklohexil-
-3-metilbutanoikoa

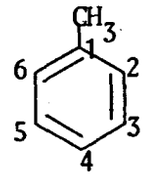
(1. 17)

1.3.11. Konposatu aromatikoak

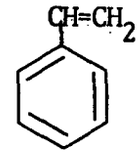
Konposatu aromatikoak izendatzeko unean arau sistematikoak ez du garrantzirik eta hauen izendapena izen arruntetan oinarritzen da. (1.18) irudian konposatu aromatikoen egitura arruntenak ditugu zeinetan konposatu aromatikoen nomenklatura oinarritzen bait da.



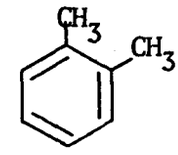
bentzenoa



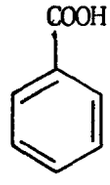
toluenoa



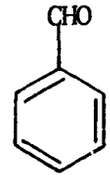
estirenoa



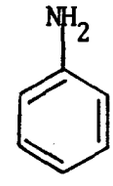
o-xilenoa



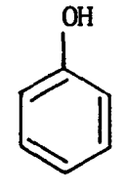
azido bentzoikoa



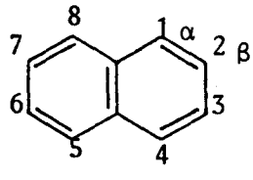
bentzaldehidoa



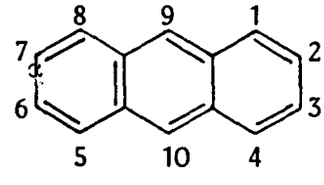
anilina



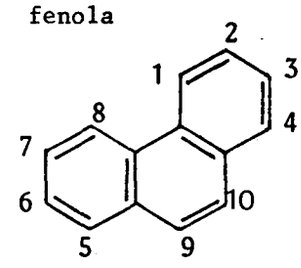
fenola



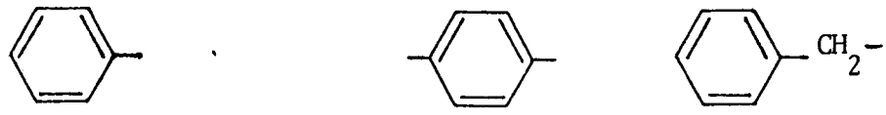
naftalenoa



antrazenoa



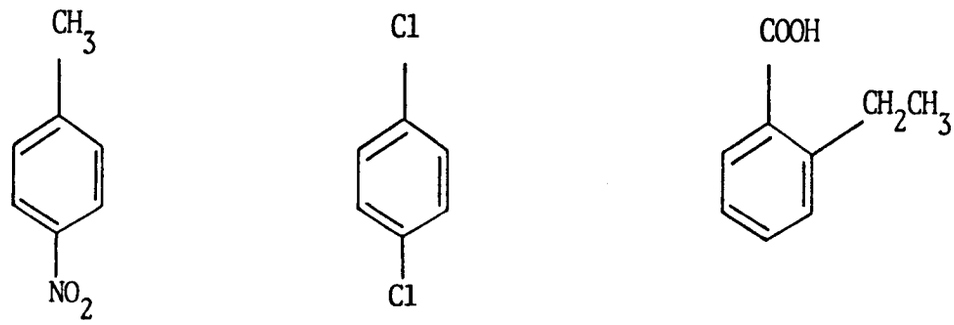
fenantrenoa



feniloa p-fenilenoa bentziloa

(1.18)

(1.18) irudiko egituretan agertzen diren zenbakiak egitura bakoitzaren lekutzaileei dagozkie. Oso hedatuta dago orto (o-), meta (m-) eta para (p-) aurrizkien erabilpena 1,2-, 1,3- eta 1,4- zenbaki-bikoteen ordez sistema bentzeniko biordezkatutan (1.19).



m-Nitrotoluenoa edo 3-Nitrotoluenoa

p-diklorobentzenoa edo 1,4-diklorobentzenoa

azido o-etilbentzoikoa edo azido 2-etilbentzoikoa

1.3.12. Idaztarauak

Komenigarria da zenbait arau gehigarri ematea goian deskribatutako nomenklatura idazteko momentuan.

1.- Konposatu baten izena osatzen duten zati guztiak batuak eta gorago esandako ordenan idatzi behar dira.

2.- Lekutzaileak izena osatzen duten beste osagaiz gidoiren bidez bereiziko dira. Bi lekutzaile jarraiak bereizteko komatxo bat idatziko dugu.

2. KAPITULUA

HIDROKARBUROAK

Ikasgai honetan eta segidakotan konposatu organiko mota desberdinei begirada azkar bat emango diegu, berauen izarerarekin hestuen erlazionaturik dauden propietateak ikusirik baina beraien ulerkuntz teorikoan sakondu gabe.

2.1. ALKANOAK

Hidrokarburoek karbono- eta hidrogeno-atomoz soilik osatutako konposatu organikoen multzoa osatzen dute. Asetasun maximoa duten haiek dira alkano deitutakoak eta katea irekia badute hauen formula molekularra C_nH_{2n+2} da, eta ziklikoa, ordea, badute, zikloalkanoak alegia, C_nH_{2n} izango da formula molekularra. Alkanoak petrolio eta gas naturalaren osagai nagusiak dira. Adibidez, petrolioaren frakzio arin bat, petrolio-eter deitutakoa, C_5 eta C_8 arteko alkanoek konposatzen dute. Frakzio hau laborategian oso erabilia da disolvatzaile gisa.

Karbono lau atomo arterainoko alkanoak, metanoa, etanoa, propanoa, n-butanoa eta isobutanoa gasak dira tenperatur eta presio-baldintza normaletan. Hemendik gorakoak likidoak dira C_{20}-C_{25} arteraino; puntu honetatik aurrera solidoak dira.

Alkenoen ezaugarririk garrantzitsuena erreaktibitate eza o da. Esaera hau matizatu beharra dago, denon gogoan zein errez suhartzen duten gasolinak edo butanoak dago. Erreketa oso erreza da baina aktibatze-energia oso handia behar du. Konposatu organikoen erreakzio tipikoek, era kontrolagarri eta aurreikusgarri batetan ematen diren hauek, erreketarenak baino energi eduki baxuagoko erreaktibo eta errekzio-baldintzak erabiltzen dituzte. Baldintzok ez diete alkanoei eragiten.

Alkanoen bi transformazio tipiko klorazio fotokimiko edo kimikoa eta nitrazioa dira. Biotan, era kontrolagaitz batetan hidrogeno-atomoak kloroz eta nitro taldeaz ordezkatuta izaten dira. (2.1).

Bi erreakzio hauen artean lehenengoa da garratzitsuena. Nahiz eta konposatu-nahasteak sortu oso garrantzutsua

$$CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3CH_2CH_2Cl + CH_3CHClCH_3 + CH_3CH_2CHCl_2 + ... + HCl$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2 + ...$$

da metodo hau kloroformo (Cl_3CH), metilen kloruro (Cl_2CH_2) eta karbono (IV) kloruro disolbatzaile garrantzitsuen fabrikazio industrialan.

2.2. ALKENOAK

Hauei olefina edo etilenoak deritze ere.Hauen egitur ezaugarria C=C lotura bikoitzaren presentzia da. (2.2) irudian zenbait alkenoren izen arrunta dugu zein sistematikoa baino eraliagoa bait da.

$CH_2=CH_2$	$CH_3CH=CH_2$	$(CH_3)_2C=CH_2$	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$
etilenoa	propilenoa	isobutilenoa	isoprenoa

(2.2)

Lotura bikoitz bat baino gehiago duten alkenoek bieno, hirueno e.a. izena hartzen dute. Beren posizio erlatiboa kontutan izanik loturak metatuak, konjokatuak edo isolatuak deitzen dira. Lehenengo kasuan karbono-atomo bat bi lotura bikoitzen euskarripuntu da. Bigarrenean lotura bikoitzak lotura bakun batetaz tartekaturik daude, Eta hirugarrenan lotura bikoitzak erabat isolaturik daude. (2.3)

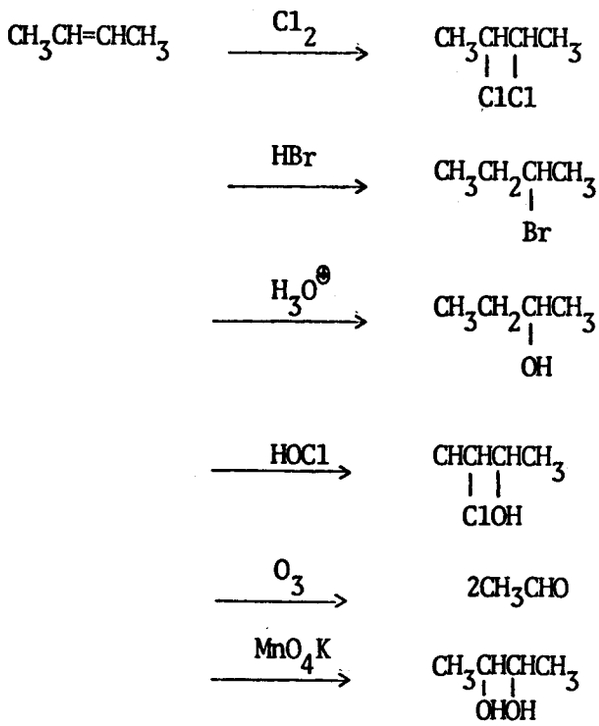
$CH_3CH=C=C=CHCH_3$	$CH_2=CH-CH=CH_2$	$CH_2=CHCH_2CH=CH_2$	$CH_2=C=CH_2$
metatuak	konjokatuak	isolatuak	propadieno (aleno)

(2.3)

Propadienoa, dieno metatu sinpleena, aleno izena hartzen du ere; maiz hidrokarburo bieniko metatu gorenei aleno deritze.

Etilenoa industria petrokimikaren emaitza deribatua da eta miloeka tonelada produzitzen da urtero. Etilenoa ez da solilik interes tegnologikozko polimero akoren fabrikapenerako oinarrizko produktua hala nola polietilenoa, eta poli(binil kloruroa) baizik eta sintesi industrialean gero eta erabilpen-eremu zabalagoa du. Propilenoa petrolioaren transformazio-industriaren emaitza da etapolimero eta produktu kimiko askoren jatorri da.

Alkenoen erreakzio tipikoak adizioak dira. Alkenoek errezki erreakzionatzen dute halogeno, hidrogeno-haluro eta hipokliritoekin. Permanganato edo ozonoz oxidatzen dira. Eta, ingurune azidotan, uraz hidratatzen dira. Lotura bikoitzaren presentzia frogatzeko erabiltzen diren bi saio bromo- edo permanganato-disoluzio diluituen dekolorazioan oinarritzen dira. Alkenoak katalisatzaile metaliko baten aurrean hidrogenatu egiten dira (2.4)



$$\xrightarrow[Pd/C]{H_2} \quad CH_3CH_2CH_2CH_3$$

(2.4)

2.3. ALKINOAK

Konposatu hauek azetileno izena hartzen dute ere. Hauetan arruntena azetilenoa, CH≡CH (Etinoa nomenklatura sistematikoari jarraituz) dugu zein kaltzio karburoaren bidez lor bait daiteke. Urte luzetan zehar sintesi industrialean funtsezko produktua izan da azetilenoa azken aldi hontan etenoz desplazatua izan bada ere.

Alkinoek alkenoek dauzkaten erreakzio berdinak jarraitzen dituzte funtsean nahiz eta maitzetan zenbait desberdintasun agertu (2.5).

$$CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow{Cl_2} CH_3CCl_2CHCl_2$$

$$\xrightarrow{H_3O^+} CH_3COCH_3$$

$$\xrightarrow{HBr} CH_3CBr_2CH_3$$

(2.5)

Hidrogeno azetilenikoa, hau da etino talde batekin zuzenki lotuta dagona, azido da haina base bortitzez deslekututa izateko edo katioi-trukaketa bat jasateko gatz soluekin bat emanez. Bide honetan, muturazetileno bat (edo berdina dena alk-1-ino bat) sodamidarekin (sodio amiduroarekin, alegia) erreakzionatzen du dagokion sodio azetiluroa emateko. Beste erreakzio aipagarri bat zilar eta kobre gatz amoniodunekin jasaten dutena da. (2.6).

$$RC{\equiv}CH + NaNH_2 \qquad RC{\equiv}C^{\ominus}\,Na^{\oplus} + NH_3$$

$$RC{\equiv}CH + Ag(NH_3)_2^+ \qquad RC{\equiv}CAg + H^+ + 2NH_3$$

$$RC{\equiv}CH + Cu(NH_3)_2^+ \qquad RC{\equiv}CCu + H^+ + 2NH_3$$

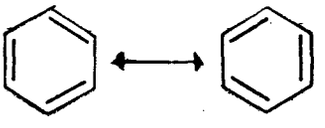
(2.6)

Honela zilar eta kupre (I) azetiluroak ematen dituzte zeintzuk lehergarriak izan bait daitezke.

2.4. HIDROKARBURO AROMATIKOAK

Bentzenoa eta beste hidrokarburo aromatikoak irudikatzen dituzten egitur formulak guztiz artifizialak dira. Sei karbono-atomo eta hiru lotura bikoizdun eraztunaren izaerari lotzen bagatzaiz kio trieno bat bezala jokatu behar dute. Baina ez da honela gertatzen; konposatu aromatikoak alkenoak baino geldogoak dira hau da, erreaktibitate askoz txikiagoa dute.

Bentzenoaren lotura bikoitzek posible dituzten disposizioak ez dira esistitzen karbono-atomo oro balikide bait dira. (2.7).



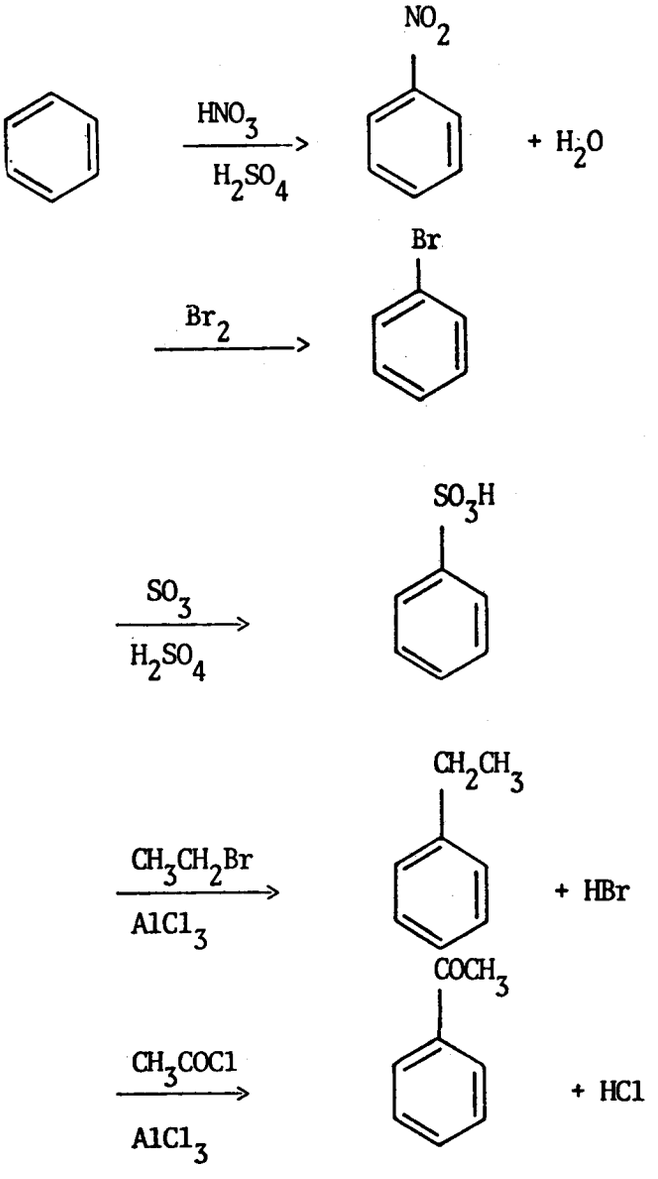
(2.7)

Aurrerago esango den bezala bi egitura posible hauen artean erresonantzia gertatzen dela esaten da. Honekin zera ulertu behar da, benetazko egitura elektronikoa ez dagokiola hauetako inorri.

Bentzenoaren azken geruzako sei elektroiak deslekututa daude sei orbital deslekututa betetzen. Deslekupen hau dela kausa egonkortasun handiagoa lortzen da eta, honen ondorioz, erreaktibitatea apalagoa da.

Bentzenoa eta beste hidrokarburo aromatiko arruntak, hala nola, toluenoa, xilenoak, naftalenoa eta antrazenoa hullaren distilazio lehorraren emaitza dira. Gaur egun, ordea, bentzenoa eta toluenoa petrolioaren frakzionamendutik lortzen dira.

Hidrokarburo aromatikoen erreakzio arruntenak ordezkapenak dira. Erreakzio hauetan hidrogenoa beste funtzio-talde batetaz ordezkatzen da, edo eta, aurretik esistitzen diren talde ordezkatzaileak beste batzutaz ordezkatzen dira. Adibide tipikoenak nitrazioa, halogenazioa, sulfonazioa, alkilazioa eta zilazioa dira. (2.8)


NO2
HNO3
H2SO4
+ H2O
Br
Br2
SO3H
SO3
H2SO4
CH2CH3
CH3CH2Br
AlCl3
+ HBr
COCH3
CH3COCl
AlCl3
+ HCl

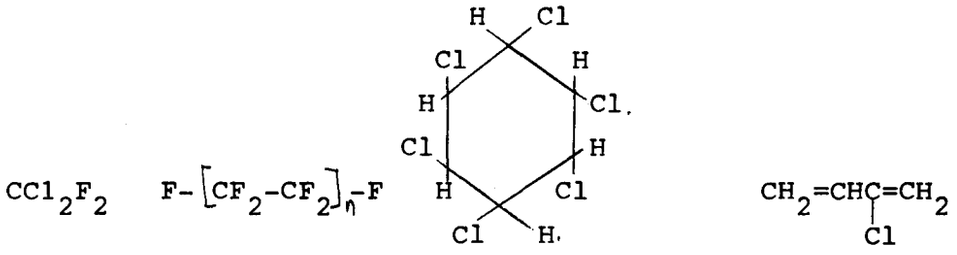
(2.8)

3. KAPITULUA

LOTURA BAKUNEZ LOTURIKO FUNTZIO-TALDEAK

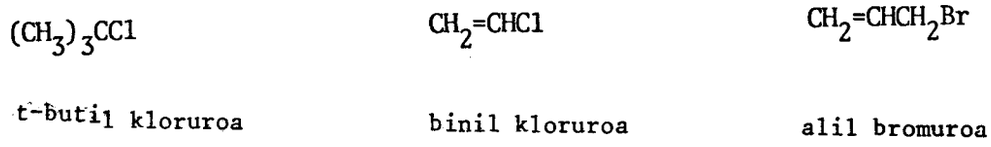
3.1. HALUROAK

Hidrokarburoen hidrogeno-atomoak halogenoz, inongo mugarik gabe, ordezkatuta izan daitezke konposatu egonkorrak emateko. Aipatutako diklorometano, kloroformo (triklorometano) eta karbono(IV) klorurotik aparte difluorodiklorometanoak(freona), 1,2,3,4,5,6,-hexaklorozikloheksanoak(lindanoa), politetrafluoroetilenoak(teflona) eta 2-klorobuta-1,3-dienoak (kloroprenoa) garrantzi industrial handia dute. (3.1)



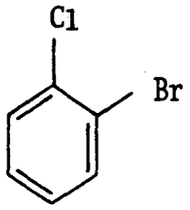
(3.1)

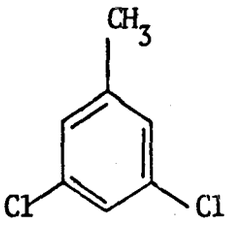
Alkil haluro arruntak maizago izendatzen ohi dira alkilo taldearen haluro bezala arau sistematikoa jarraituz baino. (3.2). Haluro konplexuagoak izendatzeko arau sistematikoa jarraitu ohi da (3.3)

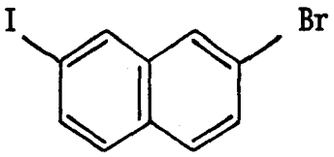


CH_2Cl_2 $C_6H_5CH_2Cl$ $CH_3CHBrCH_2CH(CH_3)CHClCH_3$

metilen kloruroa bentzil kloruroa 2-bromo-4-kloro-5-metil-hexanoa







o-bromo klorobentzeno 3,5-diklorototueno 2-bromo-7-iodonaftaleno

(3.2) (3.3)

Konposatu bihalogenatutan, beste konposatu biordezkatutanlez, gem-(geminal) eta vic-(vicinal) aurrizkiak erabiltzea arrunta da. Lehenengoarekin bi halogeno atomoak karbono berean daudela adierazi nahi da, bigarrenarekin, berriz, aldameneko karbonotan daudela. (3.4)

$CH_3CCl_2CH_3$ $CH_3CHClCH_2Cl$

dikloruro geminal bat dikloruro vicinal bat

(3.4)

Halogenodun konposatu organikoak urritan izaten dira solido eta jeneralean toxiko samar izaten dira. Polihalogenatuak suharezinak dira.

Alkil haluroak bi erreakzio mota izaten dute jeneralean, eliminatze-erreakzioa eta ordezkatze-erreakzioa. Lehenengoan halogenoa aldameneko karbonoaren hidrogeno-atomo batekin eliminatzen da alkeno bat emateko. Bigarrenean halogenoa beste funtzio-talde batetaz ordezkatzen da hala nola hidroxilo taldea, alkohola emanez; alkoxi taldea, eterra emanez e.a. (3.5)

$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[CH_3CH_2OH]{NaOH} CH_3CH{=}CH_2 + NaBr + H_2O$$

$$\xrightarrow[H_2O]{NaOH} CH_3CH_2CH_2OH + NaBr$$

$$\xrightarrow[CH_3OH]{CH_3OK} CH_3CH_2CH_2OCH_3 + KBr$$

$$\xrightarrow{NH_3} CH_3CH_2CH_2NH_2 + HBr$$

$$\xrightarrow{HSNa} CH_3CH_2CH_2SH + NaBr$$

(3.5)

Komenifarria da zera aipatzea, alk-1-enil haluroek eta haluro aromatikoek ez dituztela erreakzio hauek jasatzen lehenengoa ezik. Azkeneko hau aurrera eramateko zailago izaten dute dagozkien haloalkanoak baino.

3.2. ALKOHOLAK ETA FENOLAK

Bai alkoholak bai fenolak hidroxilo taldea dute karbono-atomo bati lotuta. Alkoholen kasuan karbono-atomoa alkilo talde bati dagokio, fenoletan, ordea, arilo talde bati.

3.2.1. Alkoholak

Alkohol arruntenak dagozkien alkilo taldearen deribatu bezala izen datzen dira. (3.6)

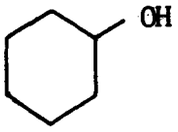
CH_3CH_2OH $CH_3CH_2CH_2OH$ $(CH_3)_3COH$

etil alkohola n-propil alkohola t-butil alkohola

$CH_3CH(OH)CH_3$ $C_6H_5\text{-}CH_2OH$ $CH_2{=}CHCH_2OH$

isopropil alkohola bentzil alkohola alil alkohola

$CH_3CH_2CHOHCH_3$



sek-butil alkohola ziklohexil alkohola

(3.6)

(Oharra: goiko izena izen arrunta da, behekoa, ordea, arau sistematikoa jarraituz lortzen dena da).

Hidroxilo talde bat baino gehiago duten alkoholei konposatu polihidriko deritze. Inportanteenak diolak -glikol deritze ere- eta glizerina dira. (3.7)

$HOCH_2CH_2OH$

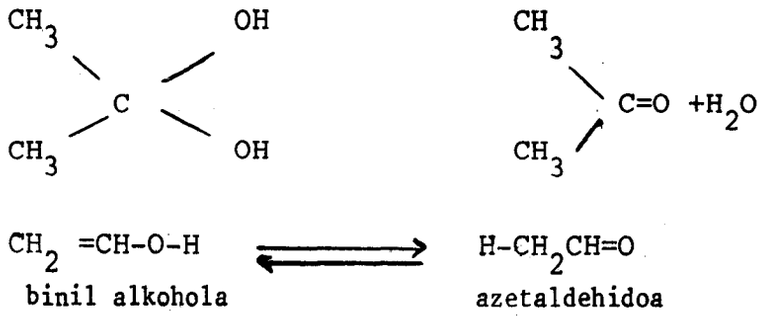
Etilenglikola
edo etan-1,2-diola

$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$

Glizerola, glizerina, edo
propan-1,2,3-triola

(3.7)

1,1-glikolak (gem-diolak) ez dira isolagarriak eta zetona eta aldehidoen era hidratatutzat jokatzen dute. (3.8). Lotura bikoitz ez konjokatuei lotutako hidroxilo taldedun konposatuak, enol deitutakoak, egonezinak dira. Oreka-erreakzio etengabea jasaten dute aldehidorekin eta zetona homologoekin eta ezin dira hutsik lortu. (3.8) Bi egoera hauen arteko nagusia zetona edo aldehidoa da.



CH_2 =CH-O-H ⟷ H-CH_2CH=O

binil alkohola — azetaldehidoa

(3.8)

Metanola zuraren pirolisiaz eta hidrogeno eta karbono(II) oxidoaren arteko metalen bidez katalisatutako erreakzioaz lortzen da. (3.9). Etanola karbohidratoen hartziduraz edo etanoaten hidratazioaz lortzen da. Propan-2-ola (alkohol isopropilikoa) propenoaren hidratazioaz jadesten da. Butan-1-ola (alkohol n-butilikoa) hartziduraz erdiesten da. Bi azkeneko hauek disolbatzaile gisa erabiltzen dira. Antiizozle gisa erabiltzen den etilen glikola (etan-1,2-diola) etenotik lortzen da.

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH \qquad (3.9)$$

Erabilera máizen duten alkohol gehienak likidoak dira eta karbono-atomo gutxikoak uretan solugarriak.

Alkoholak, primarioak, karbono-atomo primario bati lotuta daudenean, sekundarioak, karbono-atomo sekundariobati lotuta daudenean eta tertziarioak, karbono-atomo tertziario bati lotuta daudenean izan daitezke. Izaera honek mugatuko digu alkoholak jasango dituen erreakzioak. Bide honetan, alkohol primarioak aldehidotan, lehen urrats lez, eta azidotan, ondoren, oxidatuak izan daitezke; sekundarioek lehen pausoa jarrai dezakete bakarrik, zetonatan bihurturik; eta tertziarioak ezin dira oxidatu. (3.10)

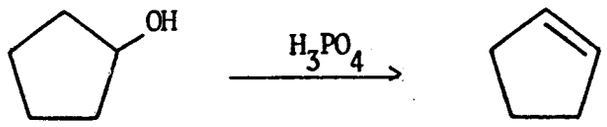
$$C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{Na_2Cr_2O_7} C_6H_5COOH$$

$$CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{Na_2Cr_2O_7} CH_3COCH_3$$

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{Na_2Cr_2O_7} \times$$

(3.10)

Alkoholen beste erreakzio-mota bat uranen eliminazioa ematen duena da, deshidratazioa, honela alkenoak lor daitezke. (3.11).



(3.11)

Beste zenbait erreakziotan halogeno batek hidroxilo taldea ordezkatzen du. (3.12).

$$(CH_3)_3COH + HCl \longrightarrow (CH_3)_3CCl + H_2O$$

$$CH_3CH_2CH(OH)CH_3 \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2CHClCH_3 + HCl + SO_2$$

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{I_2P} CH_3CH_2CH_2I$$

(3.12)

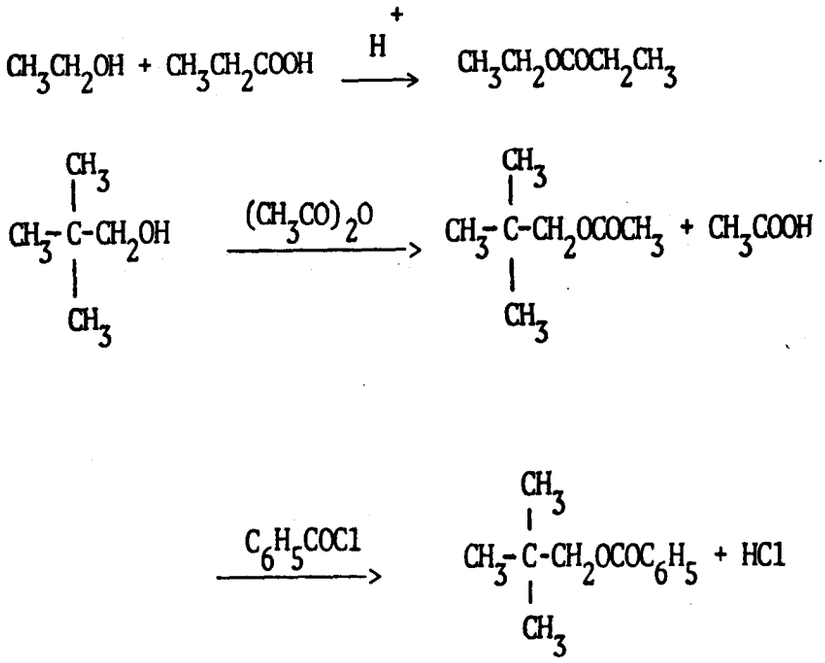
Alkoholak metal alkalinoekin erreakzionatzen dute <u>alkoholato</u> edo <u>alkoxilato</u> alkalinoak emateko zeintzuk alkil haluroekin erreakziona dezakete eterrak emateko (3.13).

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH + Na \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2O^- Na^+ + H_2$$

$$CH_3O^- Na^+ + CH_2{=}CHCH_2Br \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2OCH_3 + NaBr$$

(3.13)

Alkoholak azido karboxil koekin erreakzionatzen dute, azidoak katalisatutako erreakzio bat jasanez, esterral emateko. Azido karboxilikoen zenbait deribaturekin hala nola anhidridoak eta halogenuroak esterrak ematen dituzte katalisatzailerik gabe. (3.14)

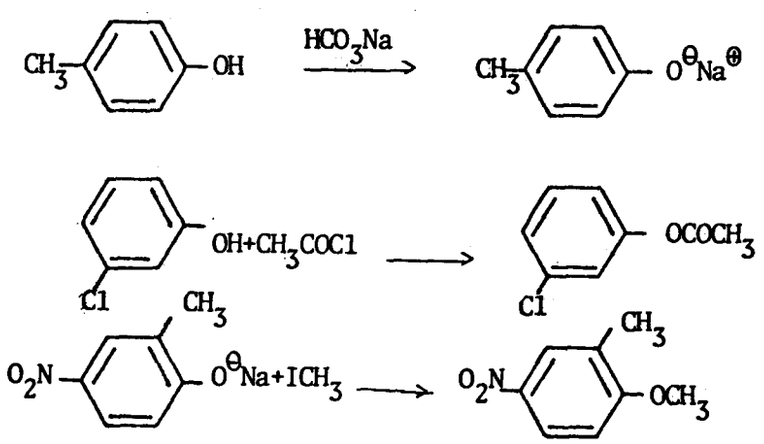


(3.14)

3.2.2. Fenolak

Fenolik sinpleena fenola da, hidroxibentzenoa alegia. Fenol gehienak berezko izen arrunta dute edo bentzenoaren deribatu bezala izen datzen dira.

Fenolak azidoak dira (alkoholak ez dira azidoak) eta bikarbonato disoluziotan solugarriak dira fenolatoak eratuz. (3.15). Esterifikazioa eta eterifikazioa jasan ditzakete ere.



(3.15)

3.3. ETERRAK

Eterren interes nagusiena berauen erabilpena disolbatzaile gisa da. Oso konposatu geldiak eta erreakzionagatizak dira.

Konposatu hauek izendatzeko unean bi bide jarrai daitezke:

- Arau sistematikoa- alkoxi taldeak ordezkatzaile bezala izendatuaz (3.16)
- Arau arrunta- Hau egitura sinpleko eterretan erabiltzen da. Oxigenoari lotuta zaizkion bi taldeak "eter" hitzaren aurretik izendatuz (metiletil eter). (3.16)

$CH_3CH_2OCH_2CH_3$

etoxietanoa edo dietil eterra

$CH_3OCH_2CH_3$

metoxietanoa edo etilmetil eterra

$(CH_3)_3COCH_2CH(CH_3)_2$

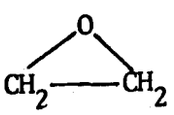
2,2-dimetiletoxi-2-metilpropanoa edo isobutil-t-butil eterra

$C_6H_5OCH_3$

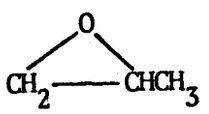
fenilmetil eterra

(3.16)

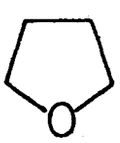
Eter xiklikoak badira hala nola etilen oxido edo epoxido deitutakoak, tetrahidrofuranoa eta dioxanoa. Epoxidoak hiru katen mailako zikloa eratzen dute. (3.17). Tetrahidrofuranoa eta dioxanoa disolbatzaile gisa erabiltzen dira; eter arrunten aurrean bi abantail nagusi dituzte: lurrintze-puntu altua eta urarekin nahasgarritasuna.



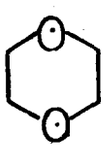
etilen oxidoa



propilen oxidoa



tetrahidrofuranoa(THF)

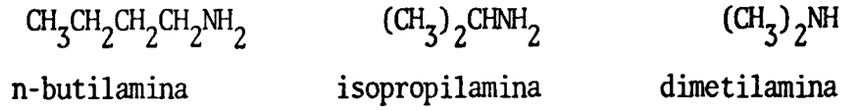


dioxanoa

(3.17)

3.4. AMINAK

Aminak izendatzeko nitrogenoari lotuta dagoen taldearen izenari amina atzizkia itsasten zaio jeneralean. (3.18). Egitura konplexua denean erabiltzen da arau sistematikoa soilik.



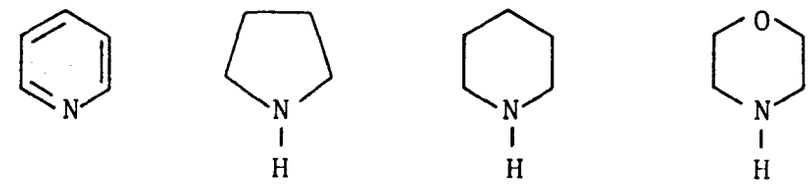
n-butilamina isopropilamina dimetilamina



isobutil-n-propilamina dietilmetilamina

(3.18)

Zenbait amina zikliko oso erabiliak izan dira amina baten presentzia behar den erreakziotan (3.19).



piridina pirrolidina piperidina morfolina

(3.19)

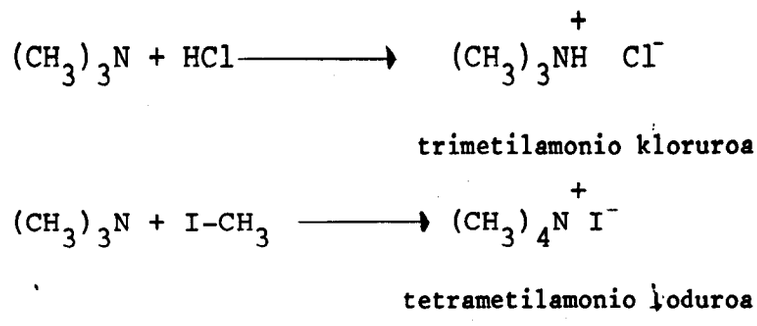
Amina aromatikoen artean anilina da garrantzitsuena. Metilanilinei toluidina deritze. (3.20).



N-metilanilina anilina o-toluidina p-toluidina

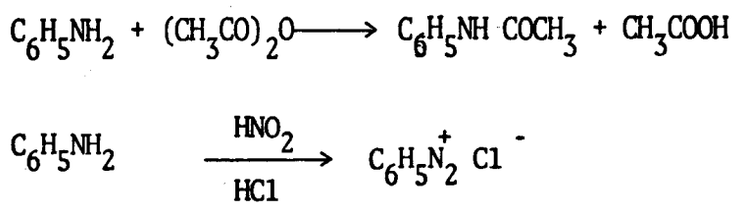
(3.20)

Aminak likidoak izaten dira, nortasun basikoa duen konposatu organikozko mota bakarra osatzen dute. Alkil haluroekin erreazkionatuz amonio-gatz koaternarioak eratzen dituzte. (3.21).



(3.21)

Bestalde, amina primario eta sekundarioak anhidridoekin eta azido-kloruroekin erreakzionatuz amidak ematen dituzte. (3.22)

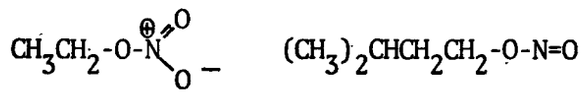


(3.22)

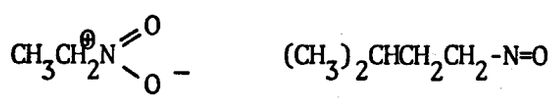
Aminen beste erreakzio funtsezko bat, amina aromatikoena batez ere, diazonio-gatzen eraketa da. Gatz hauek amina primario bat azido nitrosoz tratatuz lortzen dira. (3.22). Diazonio-gatzak garrantzi handia dute koloratzaileen industrian eta batez ere sintesi organikoaren industrian.

3.5. OXIGENODUN NITROGENO-KONPOSATUAK

Nitrogenoaren oxiazido inorganikoek konposatu organikoekin erreakzionatzean bai esterrak, nitritoak eta nitratoak, bai nitro bai nitroso konposatuak eman ditzakete. (3.23).

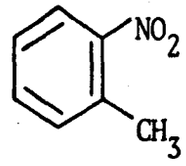


etil nitratoa isopentil nitratoa

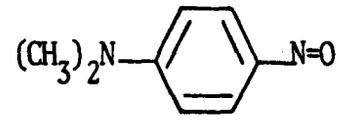


nitroetanoa . 1-nitrosoisopentanoa

(3.23)



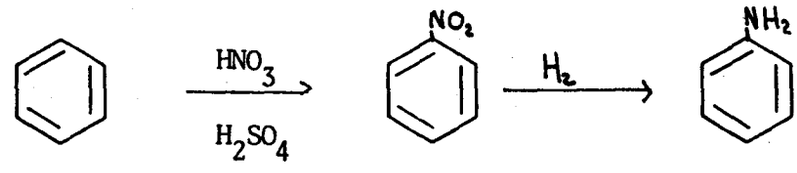
o-nitrotoluenoa



p-nitroso-N, N-dimetilanilina

(3.23)

Konposatu hauen artean nitro konposatu aromatikoak dira garrantzitsuenak. Konposatu hauek prestatzeko hidrokarburoak azido nitrikokin edo nahaste sulfonitrikokin (HNO_3 + H_2SO_4) tratatzen dira. Nitro konposatuen erabilpen garrantzitsuenetariko bat erreduk-zioaren bidezko aminen lorketa da. (3.24).



(3.24)

3.6. SUFRE-KONPOSATUAK

Sufrea eta oxigenoa taula periodikoaren talde bereko partaide direnez gauza logikoa da sufre-konposatu organikoak eta oxigeno-konposatu organikoak antzekoak izatea. Honela ere badago desberdintasun bat, sufreak d orbital atomikoak baditu eta oxigenoak ez; honek oxigenoak ematen ez dituen zenbait konposatu-mota sufreak ematea eramaten du.

Alkohol eta fenolen konposatu baliokideak tiolak edo merkaptanoak eta tiofenolak dira. Eterrak sulfuroekin erlazionatzen dira eta peroxidoak disulfuroekin.

Sulfuroak edo tioeterrak aminekin badute antza jokamoldeari buruz ari garela, zeren eta alkil haluroekin erreakzionatzean sulfonio-gatzak ematen bait dituzte. (3.25)

CH_3CH_2-SH

tioetanola edo etilmerkaptanoa

(C_6H_5-SH

tiofenola

CH_3-S-CH_3

dimetilsulfuroa

CH_3CH_2S-SCH_2CH_3

etil disulfuroa

C_6H_5-S-C_6H_5 + ICH_3 ⟶ C_6H_5-S-C_6H_5I

difenilmetilsulfonio ioduroa

(3.25)

Beste konposatu batzul <u>sulfatoak</u>, <u>sulfonak</u> eta azido sulfonikoak dira. (3.26). Metil sulfatoa oso erabilia da metil taldeak sartarazteko erreaktibo gisa nahiz eta oso toxikoa izan. Azido sulfonikoak azido karboxilikoen antzera esterrak, haluroak eta amidak eman ditzakete, <u>sulfonatoak</u>, <u>sulfonio-haluroak</u> eta <u>sulfamidak</u> emanez. (3.26) Azido sulfonikoen gatz alkalinoak deterjente lez erabiltzen dira

HO-S(=O)(=O)-OH

$SO_2(OCH_3)_2$

metil sulfatoa

$C_6H_5SO_2OH$

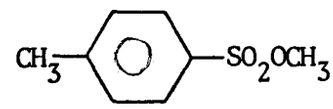
azido bentzeno-sulfonikoa

$C_6H_5SO_2C_6H_5$

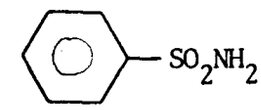
difenilsulfona

CH_3SO_2Cl

metanosulfonil kloruroa



metil p-toluensulfonatoa



bentzenosulfonamida

CH_3-S(=O)-CH_3 ⟷ CH_3-$\overset{+}{S}$(-O$^-$)-CH_3

dimetilsulfoxidoa

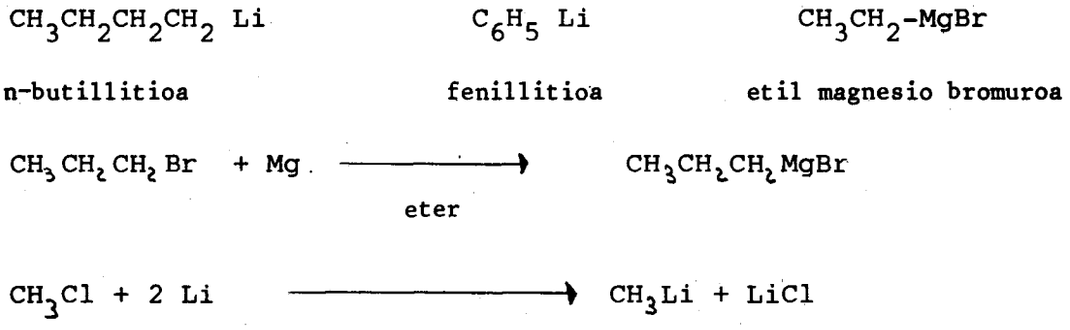
(3.26)

zido sulfurosoarekin azido sulfinikoak eta sulfoxidoak erlazionaturik daude. Dimetil sulfoxidoa eso disolbatzaile erabilia da gaur egun bere konstante dielektrikoa altua, ionizatze-ahalmen handia eta nortasun aprotonikoa direla kausa (3.26)

3.7. KONPOSATU ORGANOMETALIKOAK

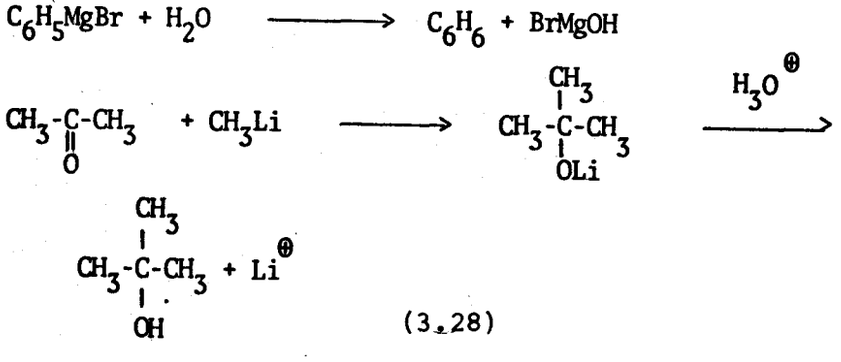
Konposatu organiko batetan karbono-atomo bat metal batekin zuzenki lotuta dagoenean konposatuari organometalikoa deritzo. Honen arraueraz azido karboxiliko baten gatza ez da konposatu organometaliko bat metala oxigenoari lotuta bait dago.

Konposatu organometaliko garrantzaitsuenak alkalinoak, litio-konposatuak batez ere, eta magnesikoak dira. Azken hauei Grignarden erreaktibo deritze. (3.27).



(3.27)

Konposatu organometalikoak oso erreaktiboak dira, justu erabili baino lehen gertatzen dira, eta oxigenoaz, karbono(IV) oxidoaz eta hezetasunaz babestu behar dira. Urarekin, adibidez, hidrokarburoak ematen dituzte. (3.28). Karbono/metal loturaren polarizazioa da erreaktibitate bortitz honen kausa. Konposatu hauek oso errez ematen dute karbonilo taldeari adizioak eta honexegatik erabilgarriak dira hain zuzen.



(3.28)

4. KAPITULUA

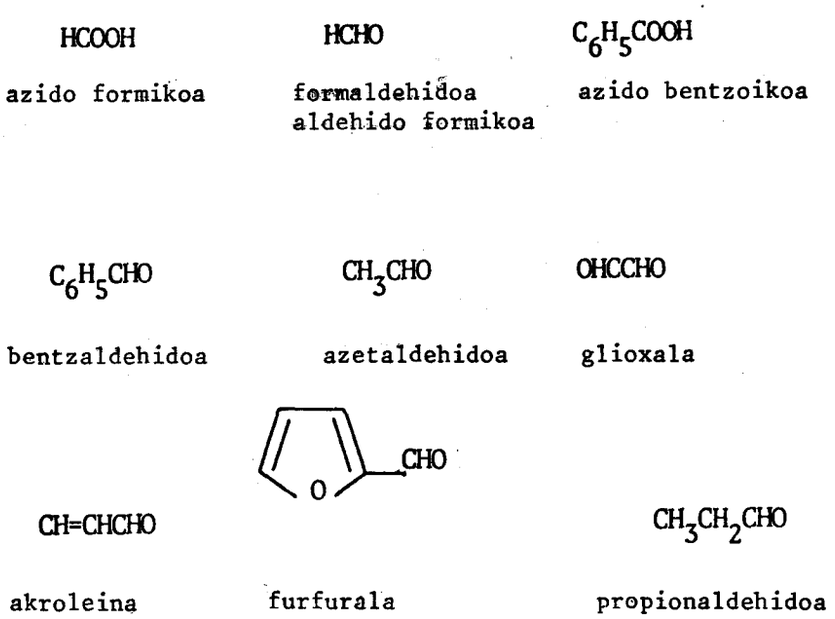
FUNTZIO-TALDE ASEGABEDUN KONPOSATUAK

4.1. KONPOSATU KARBONILIKOAK

4.1.1. Aldehidoak

Aldehidoek zetonen antzera karbonilo taldea dute funtzio-taldetzat, baina aldehidoek hidrogeno-atomo bat dute karbonilo taldeari lotuta zetonek erradikal karbonatu bat duten bitartean.

Aldehido sinpleak izendatzeko ez da jeneralean arau sistematikoa jarraitzen. Jarraitzen den izendapen-araua urrengoa da, egitura berdineko azidoaren izenaren erroari "aldehido" ztzizkia eransten zaio; beste batzutan aldehido hitzari azidoaren izena jarraitzen zaio (4.1)

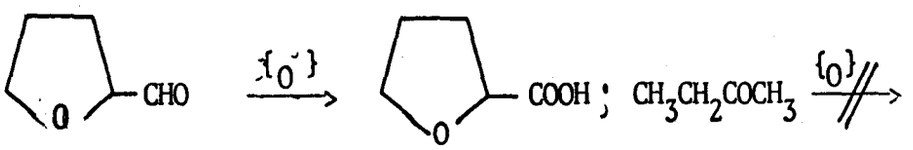


(4.1)

Azido, ester, nitrilo eta beste funtzio-talde batzutan gertatzen den bezala funtzio-talde baten aldehidoarekiko lekudura adierazteko grekiar hizkiak erabiltzen dira maiz, karbonilo taldearen aldameneko karbonoari α hizkia dagokiola (4.2).

Metanala, metanolaren deshidrogenazio katalitikoaz lortzen da industrian. Etanala etanoaren hidratazioaz edo etenoaren oxidazioaz lortzen da.

Aldehido arruntenak likidoak dira, metanala ezik gasa dela. Aldehidoak usain gozoa izaten ohi dute. Aldehido eta zetonek antzeko erreakzioak jasaten dituzte. Desberdintasun aipagarri bat oxidagarritasunan datza, aldehidoak errez oxida daitezke azidoak emateko, zetonak, berriz, oxidaezinak dira. (4.3)



(4.3)

4.1.2. Zetonak

Zetona sinpleen izenak eratzeko zetona terminoari karbonilo taldeari lotuta dauden katea karbonatuen izenak eransten zaizkio. Fenil zertonei fenona deritze maiz. (4.4)

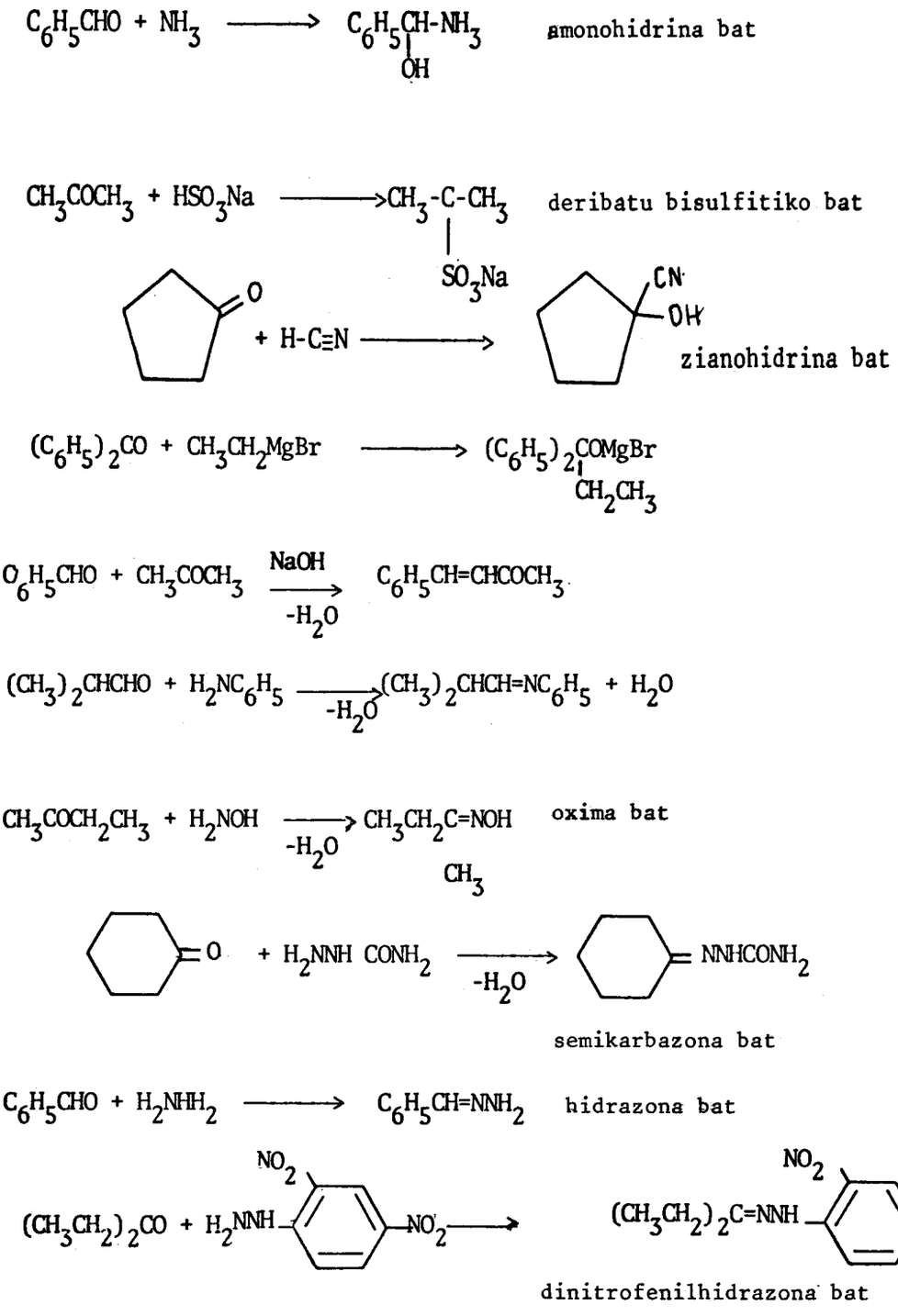
CH_3COCH_3	$CH_3COCH(CH_3)_2$	$C_6H_5COCH_3$
dimetil zetona edo azetona	isopropil metil zetona	fenilmetil zetona edo azetofenona
$C_6H_5COC_6H_5$	$C_6H_5COCH_2CH_3$	$C_6H_5COCH\ CH_2$
bentzofenona	propiofenona	akrilofenona

(4.4)

Zetonak likidoak ohi dira eta usain gozoa izaten dute. Azetona (propanona) eta pisu molekular baxuko zetonak urarekin nahasgarriak dira.

Aldehido eta zetonen erreakzio-mota sinpleenak karboniloaren lotura bikoitzarekiko adizioan edo uraren galketaz jarraitutako

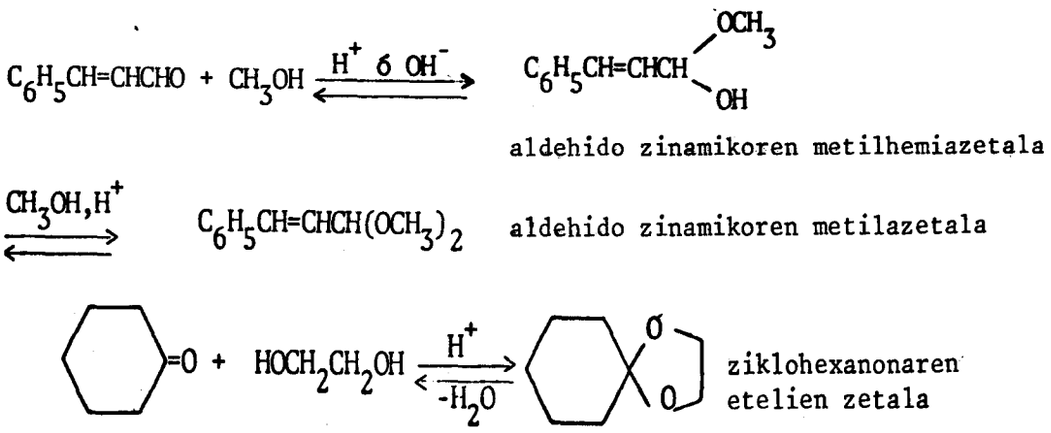
adizioan oinarritzen dira. Interes handiko zenbait kasutan adizionatutako molekula aldehido edo zetona beste molekula bat da. (4.5)



(4.5)

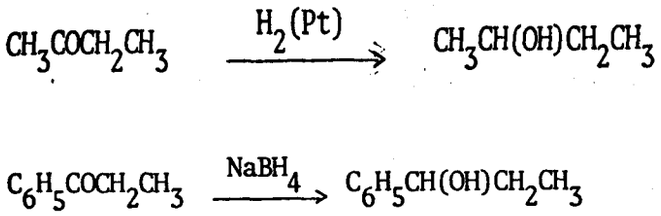
Aldehido eta zetonak alkoholekin erreakzionatzen dute azetalak eta zetalak emateko. Konposatu hauek ingurune basikotan egonkorrak dira baina ingurune azidotan errezki hidrolisatzen dira (4.6)

Hemiazetalak eta hemizetalak azetalen eta zetalen sorrerako artekariak errezki hidrolisatzen dira bai ingurune basikotan bai azidotan.



(4.6)

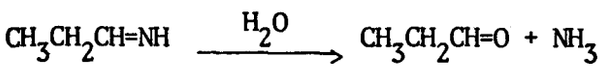
Aldehido eta zetonak alkiholera erreduzi daitezke bai hidrogenoz bai hidruro konplexu baten bidez. Hidrogenoak platinoa bezalako katalisatzailea behar du. Hidruro erabilienak, bestalde, boro eta sodio hidruroa eta aluminio eta litio hidruroa dira. (4.7)



(4.7)

4.2. C=N LOTURA BIKOITZA DUTEN KONPOSATUAK

Konposatu-mota honi imina deritzo. Nitrogenoari hidrogeno-atomo bat lotuta daukaten iminak, hau da imina ezordezkatuak, oso egongaitzak dira eta hidrolisia jasanez aldehido eta zetonak ematen dituzte. (4.8). Nitrogenoa ordezkatuta dutenak egonkorragoak dira.



(4.8)

Iminak, oximak eta hidrazonak oso errez prestatzen dira aldehido eta zetonak lehengaitzat hartuta. Konposatu hauek ez dute interes berezirik eta hauekin erlazionatutako aldehido eta zetonak ezaugarritzeko, haien fusio-puntua neurtuz adibidez, erabiltzen dira.

4.3. KARBOXILO TALDEDUN KONPOSATUAK

4.3.1. Azido karboxilikoak

Karboxilo taldea karbonilo bat eta honi lotutako hidroxilo bat osatzen dute. Azido karboxiliko asko kimika zientzia bezala eratu baino lehen ezagunak zirenez gero izen arruntaz izendatzen dira normalean. Maiz, azido mono- eta bikarboxilikoez mintzatzen da azido talde bat edo bi dutela adierazteko

(4.1) TAULA

Azidoa	Egitura
Formiko	HCOOH
Azetiko	CH_3COOH
Propioniko	CH_3CH_2COOH
n-Butiriko	$CH_3CH_2CH_2COOH$
n-Baleriko	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$
Oxaliko	HOOCCOOH
Maloniko	$HOOCCH_2COOH$
Sukziniko	$HOCO(CH_2)_2COOH$
Glutariko	$HOCO(CH_2)_3COOH$
Adipiko	$HOCO(CH_2)_4COOH$
Tartariko	HOCOCHOHCHOHCOOH
Maleiko	HOCOCH=CHCOOH (cis)
Fumariko	HOCOCH=CHCOOH (trans)
Laktiko	$CH_3CHOHCOOH$
Akriliko	$CH_2=CHCOOH$
Bentzoiko	C_6H_5COOH
Ftaliko	$o\text{-}C_6H_4(COOH)_2$
Saliziliko	$o\text{-}HOV_6H_4COOH$
Zinamiko	$C_6H_5CH=CHCOOH$

Azido monokarbosiliko alifatikoak likidoak dira, gehienez argizari itxura hartzen dute pisu molekular altukoak. Aromatikoak eta bikarboxilikoak solidoak dira.

Zenbai azido karboxiliko hartziduraz lortzen dira hala nola a. azetikoa (a. etanoikoa), a. laktikoa (a. 2-hidroxipropanoikoa) eta a. sukzinikoa (a. Butandioikoa). Besteak, ordea, sintesiz lortzen dira.

Azido karboxilikoen propietate garrantzitsuena azidotasuna da, alegia. (4.9) Pka-k egituraz bortizki dependatzen du.

$$CH_3\text{-}COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

(4.9)

Azidoen erreakzio asko hidroxilo taldearen ordezkapenaz gertatzen da. Honela esterifikazioa, haluro, anhidrido eta amiden eraketa eramaten dira aurrera.

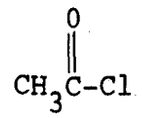
$$\begin{aligned} CH_3CH_2CH_2COOH + CH_3CH_2OH &\xrightarrow{H^\oplus} CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3 \\ + PCl_5 &\longrightarrow CH_3CH_2CH_2COCl \\ + CH_3COCl &\longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOCOCH_3 \\ + NH_3 &\longrightarrow CH_3CH_2CH_2COONH_4 \xrightarrow{\Delta} \\ & \quad CH_3CH_2CH_2CONH_2 + H_2O \end{aligned}$$

(4.10)

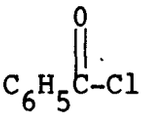
4.3.2. Azido-haluroak eta azido-anhidridoak

Haluroak izendatzeko azilo taldearen izenari haluro hitza darraio (4.11). Azilo taldearen izena eratzeko dagokion azidoaren izenaren iko atzizkia ilo bihurtzen da. Bukaerako "o"-a galdu egingo da konposatuaren izena konposatzean (4.11) irudian kloruroak osatzen dituzten azilo taldea azetiloa eta bentzoiloa izango dira,

baina azetil kloruroa eta bentzoil kloruroa osatuko dituzte.



azetil kloruroa

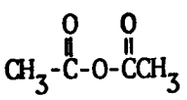


bentzoil kloruroa

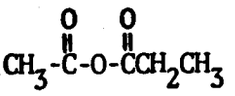
(4.11)

Anhidridoak azidoak bezala izendatzen dira, "azido" hitzaren ordez "anhidrido" jarriaz. Anhidridoa eratzen duten azido molekulak desberdinak balira bi azidoen izena jarriko litzateke.

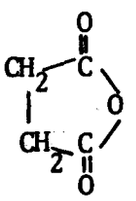
(4.12)



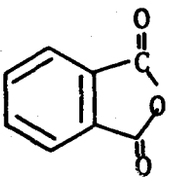
anhidrido azetikoa



anhidrido azetiko propionikoa



anhidrido suzzinikoa



anhidrido ftalikoa

(4.12)

Zenbait azido bikarboxiliko anhidrido zizklioak era ditzake.

Anhidridoak eta kloruroak azidoak lehengaitzat harturik prestatzen dira lehenago ikusi ahal izan ditugun erreakzioen bidez. Bi konposatu-motok oso erreaktiboak dira, kloruroak batez ere, eta azido karboxilikoen antzera jokatzen dute; hori bai, askoz errezkiago (4.13).

$$(CH_3CO)_2O + C_6H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_6H_5 + CH_3COOH$$
$$C_6H_5COCl + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5CONHC_6H_5$$

(4.13)

4.3.3. Esterrak eta laktonak

Ikusi dugun bezala, azido eta alkoholen erreakzioaz esterrak eta laktonak lortzen dira. Zati alkoholikoaren arilo edo alkilo taldearen gatzak balira lez izendatzen dira (4.14).

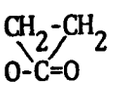
$C_6H_5COOCH_2CH_3$	$CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$	$CH_3CH_2COOC_6H_5$
etil bentzoatoa	isobutil azetatoa	fenil propionatoa

(4.14)

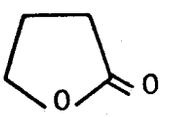
Zenbait kasutan, egitura konplexuak azaltzen direnean batez ere, metil eta etil esterrak talde ordezkatzaile bat balira lez izendatzen dira karbometoxi (-$COOCH_3$- eta karbetoxi (-$COOCH_2CH_3$) izenak erabiliaz.

Laktonak ester ziklikoak dira. Hauek prestatzeko behar diren alkohol eta azido taldea molekula berean kokatzen dira.

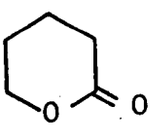
Laktonak izendatzeko momentuan (4.15) irudian ikus daitekeen bezala egiten da, hizki greko bat erabiliaz eraztunaren tamaina adierazteko.



β-propiolaktona



γbutiralaktona



δbalerolaktona

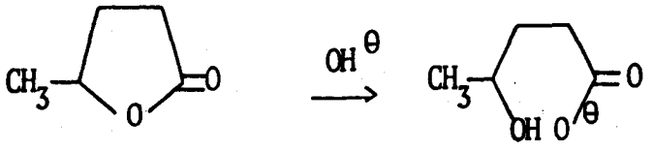
(4.15)

Jeneralean, esterrak likidoak eta fruta-usain gozokoak dira. Hala ere, bai animalia bai landare jatorriko olio eta koipeak azido koipetsuen esterrak dira. Zenbait zuntz sintetiko esterrak dira, poliesterrak adibidez.

Esterrak bai ingurune azidotan bai ingurune basikotan hidrolisa daitezke dagozkien alkihola eta azidoa emanik. Baldintza basikotan egiren denean erreakzioari saponificazio izena ematen zaio, azidoa gatz gisa lotzen delarik. Laktonak ingurubasikotan soilik ireki daitezke (4.16a).

$$(CH_3)_2CHCH_2COOCH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O]{H} (CH_3)_2CHCH_2COOH + CH_3CH_2OH$$

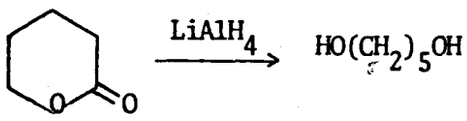
$$CH_3(CH_2)_{14}COOCH_3 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} CH_3(CH_2)_{14}COONa + CH_3OH$$ saponifikazioa



(4.16a)

Litio eta aluminio hidruroz esterrak eta laktonak ereduzitu egiten dira alkoholak eta diolak emateko (4.16b).

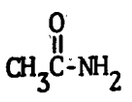
$$C_6H_5COOCH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5CH_2OH + CH_3OH$$



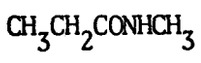
(4.16b)

4.3.4. Amida, laktama eta nitiloak

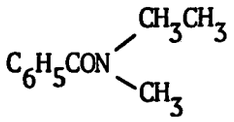
Azido karboxilikoaren hidroxilo taldea nitrogenoz ordezkatzen denean amida bat lortzen da. Laktamak amida ziklikoak dira. Amidak primarioak, selundarioak eta tertziarioak izan daitezke, lehenengo kasuan nitrogenoak bi hidrogeno ditu lotuta, bigarrenean bat eta hirugarrenean bat ez. Amiden izendapena erlazionatutako azidoaren izenean oinarritzen da (4.17). Laktamak laktonek antzera izendatzen dira.



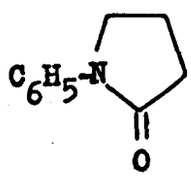
azetamida

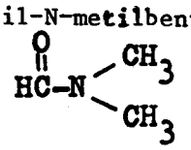


N-metilpropionamida



N-etil-N-metilbentzamida

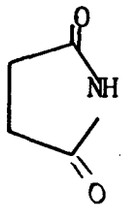




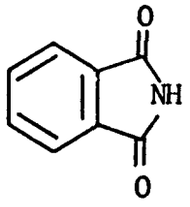
N,N-dimetilformamida

(4.17)

Nitrogeno-atomoa bi azilo taldei lotuta dagoenean imida bat eratzen dela esaten da. Imida garrantzitsuenak ziklikoak dira bakarrik, azido bikarboxilikotatik lortzen direnak (4.18).



sukzinimida



ftalimida

(4.18)

Amiden prestaketarako metodoak azido-haluroak eta azido-anhidridoak amina eta amoniakoarekin jasaten duten erreakzioan oinarritzen dira.

Aminetan gertatzen zen kontra amiden nitrogenoak ez du nortasun basikorik aurkezten. Imidek, ordea, nortasun azidoa aurkezten dute. Amidak hidrolisatzen dira dagozkion azido eta amina emanez. Zenbait amida hala nola N,N-dimetilformamida disolbatzaile gisa erabiltzen dira, dimetil sulfoxidoaren abantail berdinak aurkeztuz.

Nitriloek ziano funtzio-taldea dute. Karbono-atomozko kopuru berdineko azidoaren izenean oinarriturik izendatzen dira. (4.19). (Zenbait kasutan alkil edo aril zianuro gisa izendatzen dira)

$CH_3C \equiv N$	C_6H_5CH	$C_6H_5CH_2CN$
azetonilitroa	bentzonilitroa	fenilazetonitriloa

(4.19)

Nitriloak prestatzeko bi bide nagusi dago:

a) halogenoaren ordezkapena alkil halurotan.

b) amida primarioen deshidratazioa. (4.20)

$$CH_3CH_2Br + NaC\equiv N \longrightarrow CH_3CH_2CN + NaBr$$

$$C_6H_5CONH_2 + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5CN + 2\,HCl + Cl_3PO$$

(4.20)

Nitriloak hidrolisi azido eta basikoz amida primarioak ematen dituzte eta zenbait kasutan azidoa lor daiteke ere (4.21)

$$C_6H_5CN \xrightarrow{H_3O} C_6H_5CONH_2 \xrightarrow{H_3O} C_6H_5COOH$$

(4.21)

Azetonitriloa disolbatzaile gisa erabiltzen da beronen konstante dielektriko altua dela kausa. Akrilonitriloa oso erabilia da polimerizazio-prozesutan monomero gisa.

5. KAPITULUA

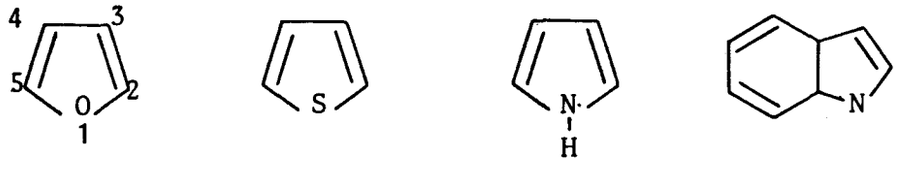
KONPOSATU HETEROZIKLIKOAK

Zentzu bertsi batetan konposatu heteroziklikoak gutxienez heteroatomo bat (hau da, ez karbonoa ez hidrogenoa den atomo bat) aurkezten duten konposatuak dira; heteroatomoa katea ziklikoaren parte da derrihorrez.Kapitulu honetan oxigenodun,nitrogenodun eta sufredun konposatu inportanteenak aipatuko dira soilik.

Beste konposatu-mota guztitan bezala badago izendapen-arau sistematiko bat konposatu heteroziklikoentzat baina izen arrunta erabiliagoa da jeneralki.

Eraztun heterozikliko bakardun sistemak eraztunaren tamainaz eta heteroatomo kopuruaz desberdintzen dira.

Bost katen mailako eta heteroatomo bakarreko nukleo aromatikoak <u>furanoa</u>,<u>tiofenoa</u> eta <u>pirrola</u> dira.(5.1).Konposatuok,konposatu aromatikoen erreakzio-mota berdinak ematen dituzte errezki.Bentzeno-eraztun batekin kondentsaturik dagoen pirrolak <u>indol</u> sistema garrantzitsua osatzen du (5.1)



furanoa tiofenoa pirrola indola

(5.1)

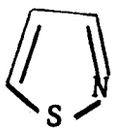
Bost katen mailako eta bi heteroatomodun sistemetan heteroatomoetako batek derrihorrez,nitrogenoa izan behar du sistemak aromatikoa eta neutroa izan behar bait du,bederen.(5.2).Sistemok aurrekoak baino zailago jasaten dituzte konposatu organikoen erreakzio tipikoak; bentzenoaren antzera jokatzen dute,



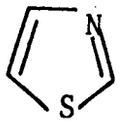
isoxazola



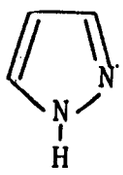
oxazola



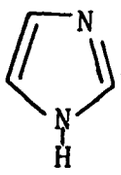
isotiazola



tiazola



pirazola

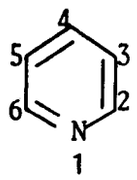


imidazola

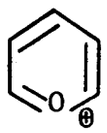
(5.2)

Nitrogeno-atomozko kopuru handiagoko sistemak ez dira maizak baina, hala ere, zenbait ezagutzen da.

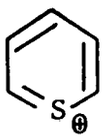
Sei katen mailako eta heteroatomo bakarreko eraztunetatik nitrogenodunak dira aromatikoak soilik.Oxigenoarekin eta sufrearekin aromatikotasuna ez da posible sistemak kationikoak direnean ezik.(5.3)



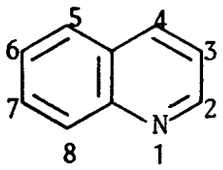
piridina



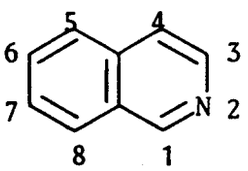
pirilio ioia



tiapirilio ioia



kinolina

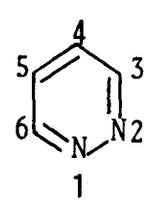


isokinolina

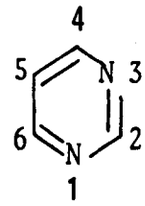
(5.3)

Piridina amida tertziario bat beharrezkoa denean erabiltzen da. Piridina bentzeno-eraztun batekin kondentsatuz kinolina eta isokinolina lortzen dira.(5.3).Piridina sistema erreakzionagaitza da eta nekez jasaten ditu konposatu aromatikoen erreakzioak.

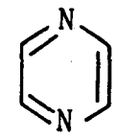
Bi nitrogeno-atomodun hiru oinarrizko sistema esistitzen dira piridina baino erreakzionagaitzagoak direnak (5.4)



piridazina



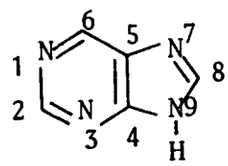
pirimidina



pirazina

(5.4)

Bi eraztun heteroxiklikodun sisteman artean garrantzitsuena purina da, dudarik egin gabe. Purina bi base purikoetan, adeninan eta guaninan, aurkitzen da. Baseok oso funtsezkoak dira azido nukleikoen konposizioan (5.5)



purina

(5.5)

6. KAPITULUA

EGITURA ELEKTRONIKOAK

6.1 SARRERA

Une honetan, karbono-konposatuen mota orokorrenak ezagunak ditugu. Has gaitezen,bada,beren estereokimika aztertzen;edo, argixeago nahi bada, atomoen hedakuntza espezialak nolakoak diren eta zer ondorioak dakarzkiten ikertzen.

Kapitulu honetan darabilgun gaia egitura elektronikoa izan arren, ez ditugu berraipatuko,ez karbonoaren hiru hibridatze motak,ez σ eta π lotura lekutuak.Arazo horietaz,argibidea 7.kapituluan ematen da.

6.2 SISTEMA KONJUKATUAK.ORBITAL MOLEKULARRAREN ETA ERRESONANTZIAREN METODOAK

Sistema poliasegabetuetan, fenomeno bitxia gertatzen da:lotura asegabeak konjukatuak badira,molekulak jokaera bat izaten du,eta lotura asegabeak banatuta badaude,bestea.

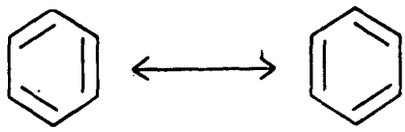
Gertakizun honen arrazoia,elektroien deslekutzean bilatu behar da.

Deslekutze elektronikoa duten sistemen deskribapena eta azterketa egiteko bi metodo daude:Orbital Molekularrarena eta Erresonantziarena.Orbital Molekularraren Metodoak,sistema konjukatuei dagokien egonkortze-energia edo erresonantzi energia lortzeko aukera ematen du. Energia hau, elektroien deslekutzeagatik sortutakoa dugu.Gainera,metodo hau oso erabilgarria da zirikapen elektronikoz egindako espektroak azaltzeko.

Sistema konjukatuentzat erabiltzen den beste metodoan,hots,Erresonantziaren Metodoan,suposamen bat egiten da: molekula bati dagokion egiazko egitura molekularra,π orbital lekutuen hedapen desberdineko egituren konbinazioa dela.Beraz, benetako egitura, egitura laguntzaile horien artean osotutako erresonantzi hibridoa izango litzateke.Ez da ohizkoa izaten egitura osatzaile guztiek era berdinean hibridoari laguntzea.

Ikerkuntza teorikotan ez da erresonantziaren metodoa,orbital molekularrena adina erabiltzen,zehaztasun gutxiago baitu.Hala eta guztiz ere, konposatu organikoen jokaera kualitatiboak aldez aurretik ezagutu ahal izateko benetan eskuragarria zaigu.

Molekula bat, elektroien hedakuntzan bakarrik bereizten diren egitur formulen multzo baten bidez irudika ahal badezagu, berehala, hauxe baiezta dezakegu: hoietako bat ere ez dela molekularen izaera osoa adierazten duena.Egitur formula bakoitzak,neurri desberdinean laguntzen dio molekularen benetako dskribapenari.Adibide ikusgarria bentzenoan agertzen zaigu(6.1)

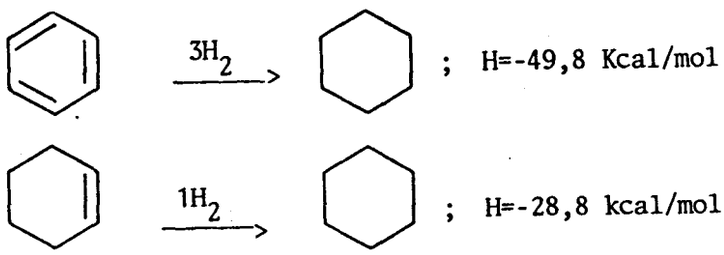


(6.1)

Bentzenoaren molekula,lotura lekuturen bidez osatutako bi egituretan molda daiteke: karbonoen arteko C-C loturak soilak izango lirateke batean eta bikoitzak bestean.Baina, <u>ez batak eta ez besteak</u> ez dute bentzenoa deskribatzen,ez eta egiazkoak diren molekulak irudikatzen; bien artean osatutako hibrido batek ordea, bai.

Molekularen lotura-luzerak,lotura-angeluak eta beste datu fisikoak zera diote: molekula launa dela,C-C lotura orok luzera berdina dutela eta karbono bakoitzeko lotura-angeluak ere,kidekoak direla.

Bentzenoaren hidrogenazio-beroa, 6.1 Taularen bidez aurkitzen badugu, 49,8 Kcal/mol aterako zaigu.Bestalde,ziklohexanoaren hidrogenazio-beroa 28,8 Kcal/mol da (6.2)



(6.2)

Argi denez, hiru lotura bikoitzen saturazioak,86,4 Kcal eman beharko genizkiguke,baina 49,8 Kcal besterik ez dizkigu ematen;hots, 37 Kcal/ /mol-ko deslekutze-energia deritzo.

6.1. TAULA

Loturen Energia Kcal/mol 25°C

Molekula Diatomikoak

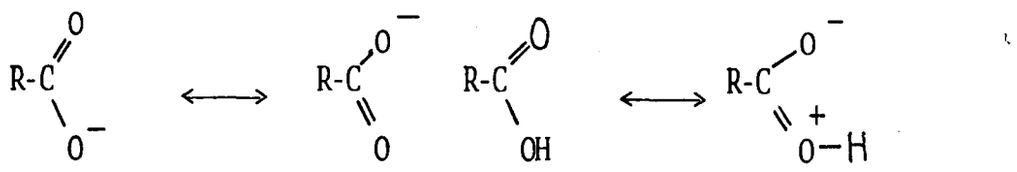
H-H	104,2	F-F	36,6	H-F	134,6
O=O	119,1	Cl-Cl	58,0	H-Cl	103,2
N N	225,8	Br-Br	46,1	H-Br	87,5
C=O[b]	255,8	I-I	36,1	H-I	71,4

Molekula Poliatomikoak

C-H	98,7	C-C	82,6	C-F	116
N-H	93,4	C=C	145,8	C-Cl	81
O-H	110,6	C C	199,6	C-Br	68
S-H	83	C-N	72,8	C-I	51
P-H	76	C=N	147	C-S	65
N-N	39	C N	212,6	C=S	128
N=N	100	C-O	85,5	N-F	65
O-O	35	C=O[a]	192,0	N-Cl	46
S-S	54	C=O[b]	166	O-F	45
N-O	53	C=O[c]	176	O-Cl	52
N=O	145	C=O[d]	179	O-Br	48

a, CO_2 ; b, H_2CO ; c, aldehidotan ; d, zetonetan

Lehen ere aipatu dugunaren arauera, ez dugu ezergatik itxaro behar muga formula guztiek neurri berean hibridoari lagundu behar dietenik. Bentzenoan eta karboxilato ioian,bi egitur formulak kidekoak diren bezala,karboxilo taldean (6.3) ez da horrelakorik gertatzen.Talde honen erresonantzi formuletako batek kargen banaketa baitu; beraz, dipolarra dugu.

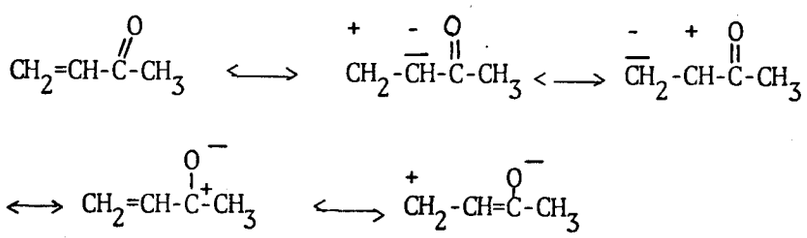


(6.3)

6.3 ERRESONANTZI FORMULAK

Kimika Organikako bideetatik abiatzen den ikasleak ez du zailtasunik aurkitzen erresonantzi formulei dagokien "ezerrealtasuna" nabaritzeko.Bai ordea, konposatu baten erresonantzi formula guztiak irudikatzeko.

Ia beti,molekularen formula "klasikoan"oinarritzen gara.Eman dezagun problema hau dugula:"Idatz metilbinil zetonaren erresonantzi formulak"



(6.4)

Problemaren azalpenean formula bat ematen zaigu,eta bera ere erresonantzi formula izango da,baina, honekin ez dugu bukatu: egiazko esistentzia eduki lezatekeen beste egitura batzuk aurkitu behar ditugu,eta bikote elektronikoen aldaketa hutsez aurkitu ere.

Erresonantzi formulentzat "egiazko esistentzia ahal izatea" guztiz garrantzitsua da."Ahalmen" hori edukitzeko,energi maila berdintsua

duten egiruak bakarrik izango dira erabilgarriak.

6.1 Taulako datoekin erresonantzi formulen energi edukiera bereiztea ezinezkoa da,zeren taula horretako datoak batazbestekoak bait dira.Oztopo hau gainditzeko,erresonantziarako arau batzuk sortu dira.Arau horiek betetzen dituzten erresonantzi formulek,hibridoaren laguntzaile bereziak izango dira.

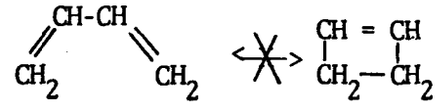
6.4 ERRESONANTZI ARAUAK

1.-Egitura guztiek bikote elektronikozko kopuru berdina ukan behar dute



(6.5)

2.-Nukleo-aldaketa dakarren erresonantzia,ezinezkoa da (6.6)

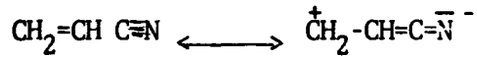


(6.6)

3.-Formula klasikoetan,heteroatomoak (O,N) karbonoari lotura bikoitzez edo hirukoitzez lotuak agertzen badira,itxurazko erresonantzi formulak,karga negatiboa heteroatomoarengain dutenak izango dira,eta ez inolaz ere,bereartan karga positiboa dutenak.Ikus (6.7) eta (6.8)

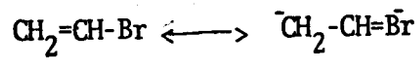


(6.7)



(6.8)

4.-Heteroatomoak (O,N,X) karbonoari lotura soilez lotuta badaude,erresonantzia formula adierazgarrienak karga positiboa heteroatomoarengain dutenak izango dira;eta ez karga negatiboa bereartan dutenak (6.9)



(6.9)

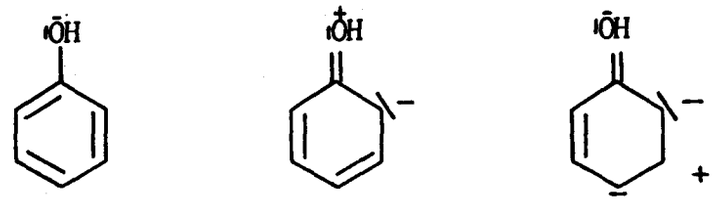
5.-Formula dipolarretan,aurkako kargak zenbait eta elkarrengantik hurbilago,formulak,orduan eta adierazgarritasun gutxiago(6.10)



laguntza handiena laguntza txikiena

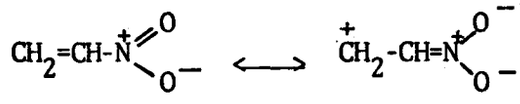
(6.10)

6.-Bi baino karga berdin gehiago dituzten dormulak baztergarriak dira



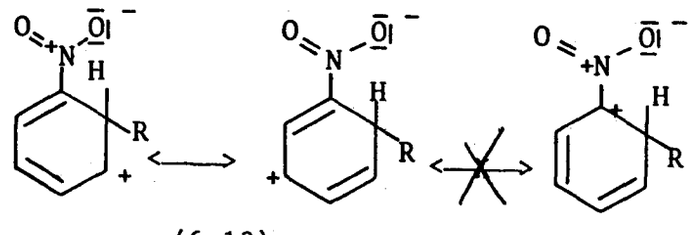
(6.11)

Honen salbuespena nitro($-NO_2$) taldean ematen da,talde hau berez bait da dipolarra.Nitro taldeak,molekula batekiko,karbonoari lotura soilez lotutako heteroatomo guztiz elektronegatibo baten jojaera izaten du (6.12)



(6.12)

7.-Zeinu desberdineko kargak aldameneko posiziotan kokatuta dituzten egitura elektronikoak ez dira adierazgarriak (6.13)



(6.13)

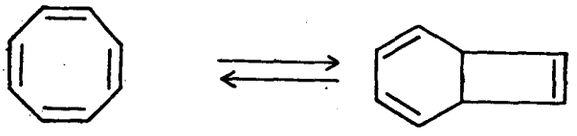
8.-Sistema asegabe baten deslekutzea maximoa izango da karbonoen hezurdura guztiz launa denean;hots, p eta σ orbitale guztiak paraleloak direnean.

9.-Erresonantzi energia gero eta handiagoa izango da,egitura laguntzaile adierazgarrien kopurua gero eta handiagoa denean.Gainera egitura hauek baliokideak balira,orduan,erresonantzi energia maximoa izango litzateke.

6.5 TAUTOMERIA

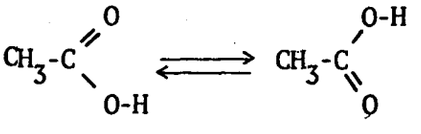
Erresonantzi egituretan ez da zilegi σorbitaleak aldatzea;gainera nukleo guztiak toki berean egiten jarraitu behar dute.Egitura elkartzukakorrei tautomeroak esaten zaie.Tautomeri egitura batetik bestera igarotzeko loturen hauste-osaketa beharrezkoa da.

Tautomerian bi mota daude: balentzi tautomeria eta protoi tautomeria.Lehendabizikotik adibide bakar bat besterik ez dugu emango hemen(6.14)



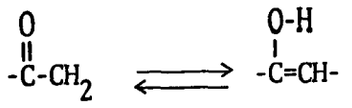
(6.14)

Protoi tautomerian,molekula barruan hidrogeno batek bere tokia aldatu egiten du. Protoia,oxigenoari eta nitrogenoari lotuta dagoen konposatuetan gertatzen da,gehienetan.Azido karboxilikotan,esate batetarako,tautomeroak bereizezinak dira (6.15)



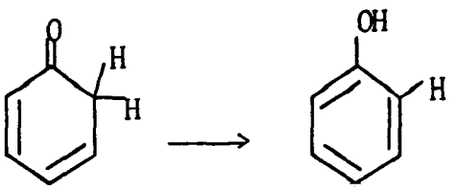
(6.15)

Askoz ere mamitsuagoa zaigu,ordea,aldehido eta zetonen artean gertatzen dena, eta "zeto/enol tautomeria" deritzona (6.16).Tautomeria honetan,zeto era izaten da nagusi;baina enol era ere badagoela esan behar da.



(6.16)

Enol eraren egonkortasuna gehitu egiten da lotura bikoitzak konjukatuak badira, fenoletan izan ohi den bezala(6.17)



(6.17)

6.1 Taulako datoak eta erresonantzi arauak erabiliaz,tautomeroen artean egonkorrena zein den argi dezakegu.

6.6 AROMATIZITATEA

Lehen ere ikusia dugu hidrokarburo aromatikoen erreaktibitatea ahula dela;bederen,sistema polieniko aziklikoekin konparatzen bada.Bereizitasun honek alde batetik,eta bentzenoaren garrantziak bestetik, gai honi halako izaera bitxia ezartzen zieten,orain dela urte batzuk arte.

Jite aromatikoak baditu zenbait ezaugarri:egonkortasun kimikoa,deslekutze elektroniko handiaren termokimika,eta erresonantzi magnetiko nuklearra guztiz adierazgarria.

XIX. gizaldirako,aromatizitatearen eragingarria zer ote zen bila ibili zen zenbait ikertzaile,Orduko ondorioek bi aterabide ematen zituzten: edo sistema bentzenikoari bakarrik atxikitako ezaugarria izatea, edo intsaturazio konjukatu maximoa duten sistema ziklikoei dagokien ezaugarria izatea.

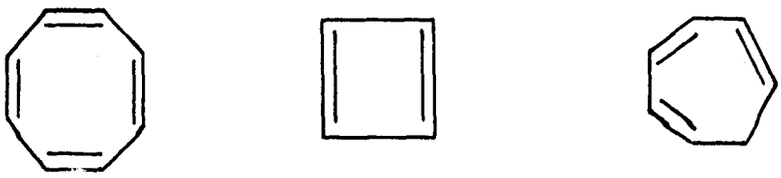
Egia esan,bi ondorioak gezurrezkoak dira.Furano, pirrol imidazol eta horrelako konposatu ezbentzenikoen aromatizitateak deuseztatzen du lehendabiziko aterabidea; eta ziklooktatetraeno-ren aromatizitate

ezak,bigarrena ere gezurrezkoa dela agertzen digu(6.18)

sistema aromatikoak



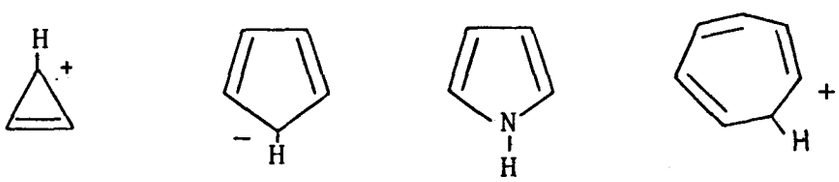
sistema ezaromatikoak



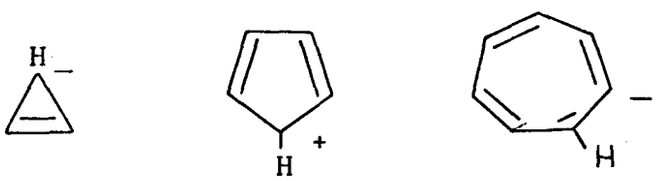
ziklooktatetraeno ziklobutadieno zikloheptatrieno

(6.18)

Hückel-ek finkatu zituen 1.931 urtean,konposatu zikliko batek behar zituen baldintzak,aromatikoa izan zedin:laun izatea,konjukazio maximoa edukitzea, π elektroi konjokatuen kopurua 4n+2 izatea(n zenbaki osoa izaki) (6.18 eta 6.19). Arau hau betetzen ez duten sistemei antiaromatikoak esaten zaie (6.18) eta (6.20).

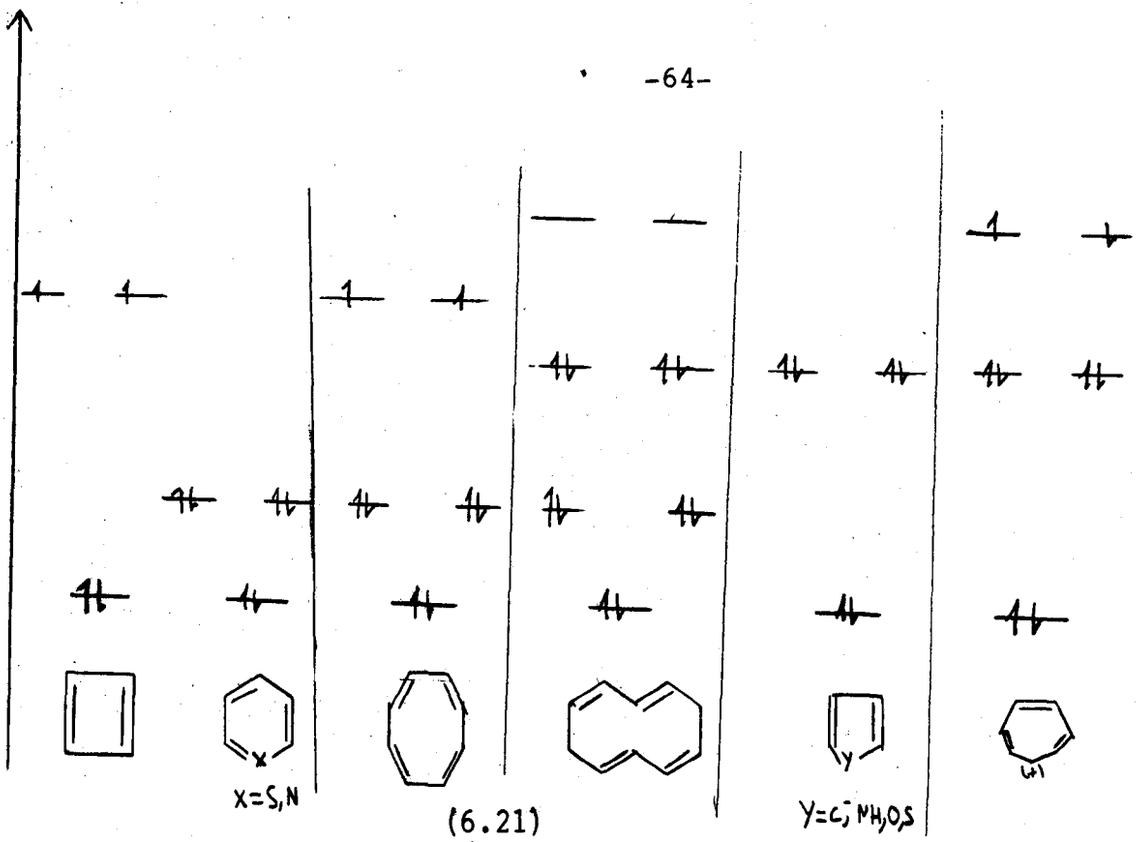


(6.19)



(6.20)

Beraz,konposatu bat aromatikoa izan dadin, orbitale ezenlazante guztiak beterik behar ditu (6.21)



(6.21)

Eremu autokontsistenteen orbital molekularren teoriak dionez, Hückel-entzat antiaromatikoak izango lirakeen molekula batzuk - hala nola, ziklobutadienoa, oktatetraenoa, etab.-aromatikoak dira. Aromatizitate hau honetan datza: molekula hauek, beren kidekoak -lotura lekutuak dituztenak- baino ezegonkorragoak direla. Hauei, antiaromatikoak deritzaie.

Molekula errealen ezegonkortasuna, ezaugarri hauetan nabaritzen da: bere erreaktibitate handian -ziklobutadienoan bezala-, edo bere okertzerako joeran -ziklooktatetraenoan bezala-. Molekula hauetan, orbitalak ez dira paraleloak, eta elektroien gainkartzea ez da osoa; hots, energia minimoa ez da lortzen.

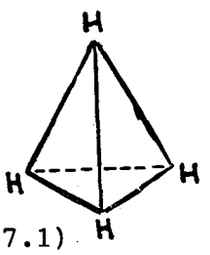
7.KAPITULUA

ESTEREOKIMIKA

7.1 SARRERA

Orain arte ikusitako egitur formulek,atomoek elkarrekin nola lotzen ziren, edo balentziak nola asetzen zituzten bakarrik erakusten ziguten;baina, ez ziguten ezer esaten geometria molekularrari buruz. Geometria espazial honek badu zerikusirik molekulen joeran;bere azterketak,Kimika Organikoaren atal garrantzitsu bat betetzen du.

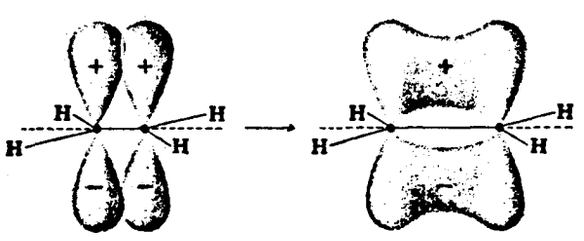
Sp^3 hibridazioa duen karbono-atomo batek,bere lotura-direkzioak tetraedro erregular baten zentrutik erpinetaraino zuzenduak daduzka (7.1)



(7.1)

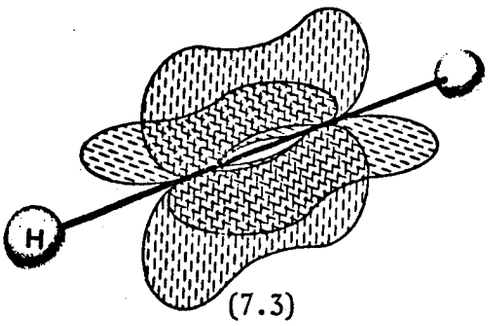
Honek,zera esan nahi du:metanoa bezalako molekula ez dela launa: hidrogenoak elkarrekin lotuko lituzketen marrak eginez gero,tetraedro erregularra sortuko litzateke,eta,zentruan karbonoaren nukleoa aurkituko,hain zuzen ere.

sp^2 hibridazioarekin,karbono-atomoak osatzen dituen σ loturak p orbitalekiko elkartzuta den planoan aurkitzen dira.H-C-H eta H-C-C angeluak berdinak dira,eta,120°balio dute.Beraz, etenoan,bai hidrogeno eta bai karbonoaren nukleo guztiak,planu berdinean daude:π orbitalekiko elkartzuta den planoan (7.2)



(7.2)

Lotura hirukoitzeko karbonoek sp hibridazioa ukan ohi dute.Kasu hauetan, π orbitalak lerroan egiten dira,eta orbitalak,elkarrekiko elkartzutak.Etino edo azetilenoan,nukleo guztiak zuzen berean daude(7.3)



(7.3)

Metano eta etenoaren molekulak zurrunak dira;nukleoarteko luzeretan eta lotura-angelutan ematen diren aldaketak,bibrazio-higidurengatik izaten dira.

Karbono tetraedriko edo lotura bikoitz eteniko bezalakoen inguruan sortzen diren atomo edo talde atomikoen hedakuntza desberdin bakoitzari konfigurazioa deritzo.Egitura berdina,baina konfigurazio desberdineko molekulak,benetan desberdinak dira,isomeroak esaten zaie, eta batetik bestera igarotzearren,gutxienez ere,lotura baten hausketa egin behar da.Aurreago sakonago ikusiko bada ere,atomo tetraedrikoaren inguruko konfigurazio desberdinak simetrian bereizten dira;gainera,argi polarizatuaren planoa okertu egiten dute isomeria optikoaren oinarria izanik.

Lotura bikoitz etilenikoen inguruan sortutako hedakuntza desberdinen bidez, isomeria geometrikoa lortzen da.

Beren simetria zilindrikoagatik, σ orbitalek bira egin dezakete haien ardatzaren inguruan, orbitalek ez bezala.Horregatik,etano--molekula bukaezinezko hedakuntza espazial desberdinetara jar daiteke(7.4)

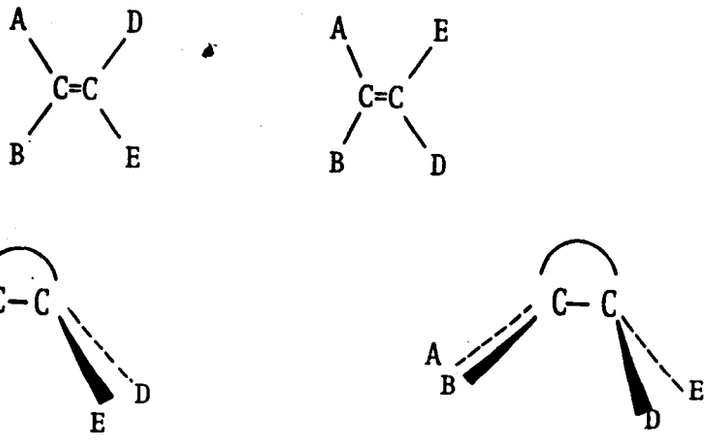


(7.4)

Orientazio desberdin horietako bakoitza konformazio bat da.Konformazioen ezaugarria,elkarraldatzeko erraztasuna da.Konformazio-aldaketek aktibazio-energia beharrezkoa badute ere,energia honen maila oso txikia da,lotura-energien aldean.

7.2 ISOMERIA GEOMETRIKOA

Isomeria geometrikorik izango bada,bira eragotzia duten loturak behar dira.Lehen ikusi dugunez,fenomeno hau, lotura bikoitz etilenikoekin erlazionatuta dago;baita ere sistema zikliko aromatikoekin (7.5)



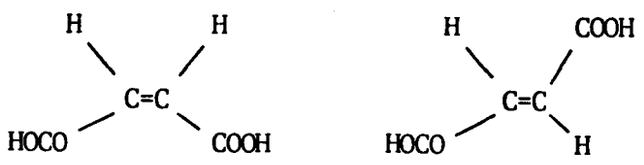
(7.5)

Baina, ez pentsa alkeno edo zikloalkano guztiek isomeria geometrikoa dutenik;lehen esandakoari beste hau atxiki behar zaio:karbono eragotzi bakoitzari lotutako taldeek desberdinak izan behar dute, hots: A≠ B eta D≠E (7.5)

Isomero optikoak,propietate fisiko eta kimiko desberdineko konposatuak dira.Hemengo atal honetan,sistema ziklikoak ez dira berriz aipatuko,aurreago aztertuko bait dira sakonago.

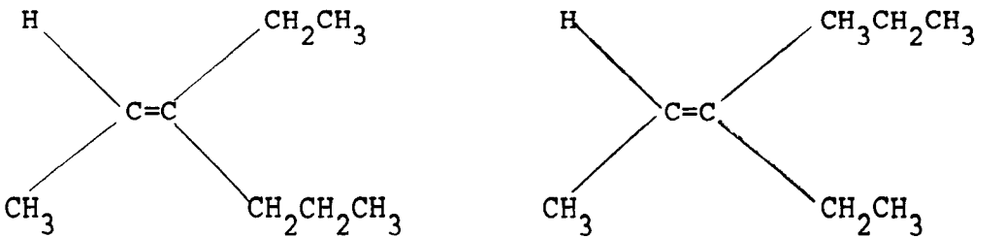
Lotura bikoitz bati dagozkion bi isomero posibleei <u>cis</u>- eta <u>trans</u>-esaten zaie;cis-,konparatzen ditugun taldeak alde berean badaude, eta trans- aurkako aldeetan badaude.

Honen arabera, azido butenodioiko-arentzat bi isomero geometriko daude,malikoa edo c-butenodioikoa eta fumarikoa edo t-butenodioikoa(7.6)



(7.6)

Egitura honetan, konparatzen ditugun taldeak,hidrogenoak nahiz karboxiloak izango lirateke.Lau taldeak desberdinak balira,kate luzeenak alde berdinean dituena hartuko litzateke cis- bezala(7.7)



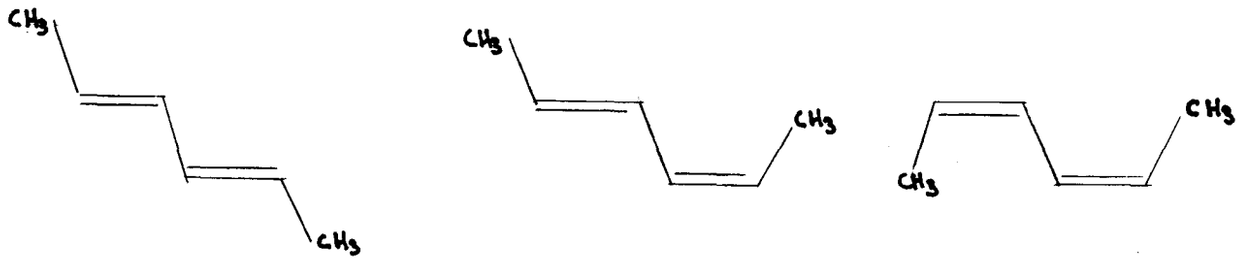
3- etilhex-2-enoa

cis trans

(7.7)

Hala eta guztiz ere,nomenklatura sistema hau zehaztugabea geratzen da zenbait kasutan.Oso zuzen ez badago ere,askotan,laborategiko hizkuntzan,cis- ala trans- esaten da alde berdinean ala dsberdinean dauden talde ordezkatuen posizioa adierazi nahirik.

Polienotan,isomeroen kopurua 2^n -raino iritxi liteke -n,lotura bikoitzen kopurua izanik- (7.8).Hau horrela izateko,lotura bikoitz bakoitzak talde desberdinak beharko ditu bi muturretan.

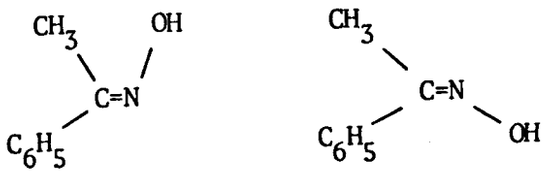


trans, trans trans, cis cis, cis

Hexa-2,4-dienoa

(7.8)

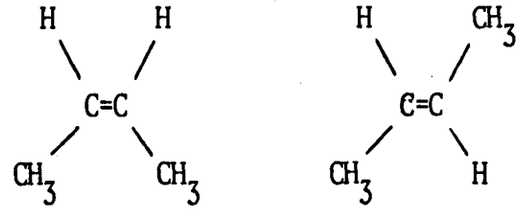
C=N motako lotura bikoitzetan ere, isomeria geometrikoa posible da: batipat,imina,oxima eta hidrazonetan(7.9)



(7.9)

Zoritxarrez,isomeria errazegi ematen da isomeroak elkarrengangik banatu ahal izateko.

Gehienetan,bi isomero geometrikoek ez dute energi-edukiera berdina izaten; cis- isomeroan,talde gangorren artean errepultsioa sortzen da,alde berean bait daude (7.10)

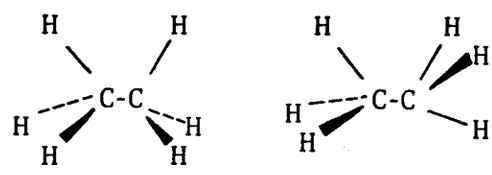


(7.10)

But-2-eno-aren kasuan,energi-aladaketa hau oso handia ez bada ere, taldeak hazi samarrak direnean,garrantzia izan dezake.Adibidez,estilbenoan (1,2-difeniletenoa), isomeroen arteko oreka lortzen denean trans- era nagusitzen da 10^4-tik 1-era.

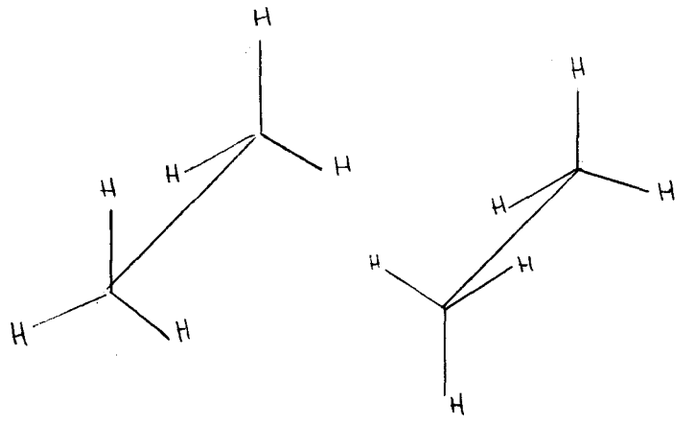
7.3 KONFORMAZIOA SISTEMA AZIKLIKOTAN

Lehenxeago,etanoak bere C-C loturaren inguruan biratzeko erraztasunak konformazio anitz zekarzkiela aipatu dugu.Konformazio bakoitza isomeroa izan arren,isomero hauen esistentziak ez du manifestazio makroskopikorik,beren artean interkonbertsiorako duten erraztasunagatik.Konformazioposible guzti horietatik,bi muga-egitura kontsideratuko ditugu: hidrogenoak ahalik eta hurbilenean dituen konformazioa, eta ahalik urrunean dituena.Banan-bana, "eklipsatua" eta "alternatua" esaten zaie (7.11)



eklipsatua alternatua

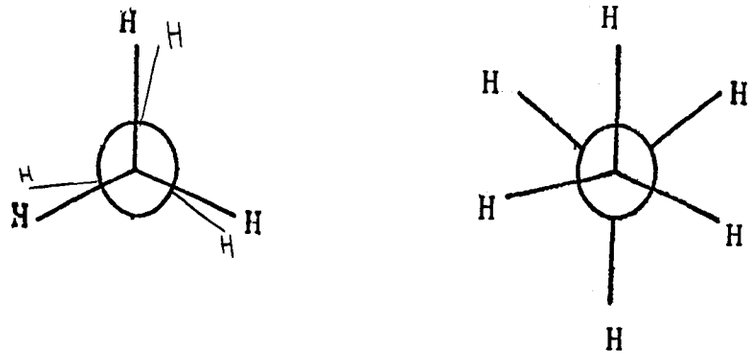
(7.11)



eklipsatua alternatua

Cavaglieri-ren proiekzioa

(7.12)

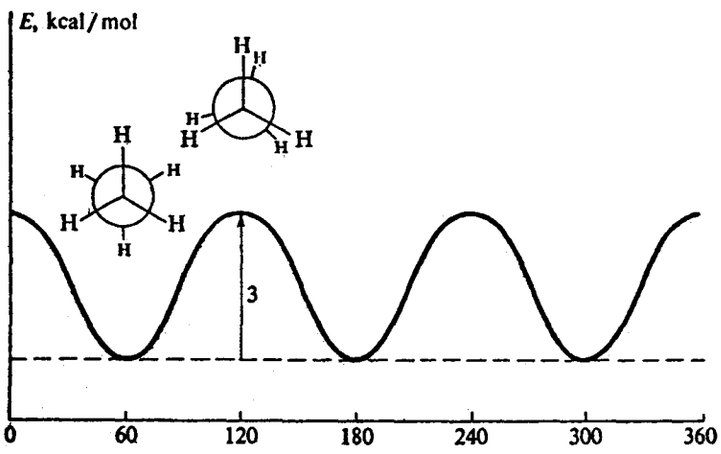


eklipsatua alternatua

Newman-en proiekzioa

(7.13)

Bi konformazio hauek ez dute energi edukiera berdin-berdina;konformazio alternatua,gutxi gorabehera,3kcal/mol-etan egonkorragoa da eklipsatua baino.Diferentzia hau,hidrogeno-atomoen arteko aldarapenaren ondorioa da,eta bira askea galerazi egiten du.Beraz, era alternatuan dauden molekulek,3 kcal/mol hartu behar dituzte,era eklipsatura igarotzeko.Bira-angeluaren aurrean,molekularen energi edukiera irudikatzen badugu (7.14) bezalako grafika lortuko dugu.

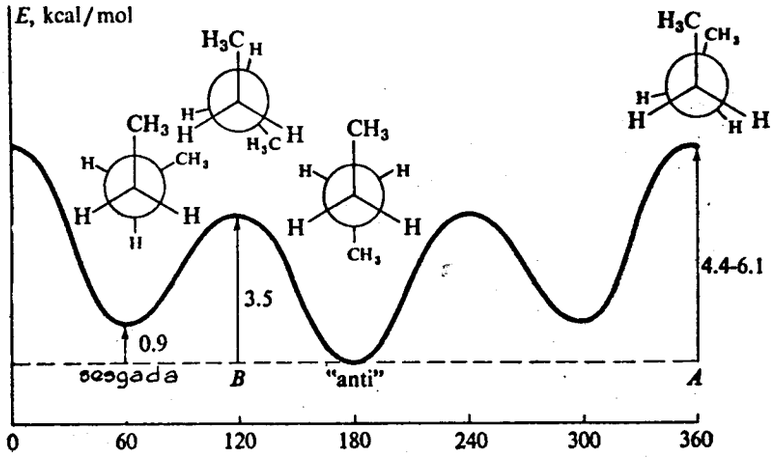


(7.14)

Giro-tenperaturan,molekulen kolisio-energiak erraz gainditzen ditu 15 eta 2o Kcal/mol-ko hesi energetikoak.Energia hau ez da aski loturak hausteko (50-150 Kcal/mol),baina,bai,etanoa bezalako molekulen biraketa sortzeko.

Butanoan,posibilitateen kopurua,etanoan baino askoz handiagoa da,beren inguruan bira egiteko moduko hiru lotura baitaude.C_2-C_3loturaren inguruan gertatzen diren birei bakarrik kaso egiten badiegu,oraindik ere, konformazio-kopurua etanoarena baino handiagoa izango da.

Hau argitzeko begira (7.15)



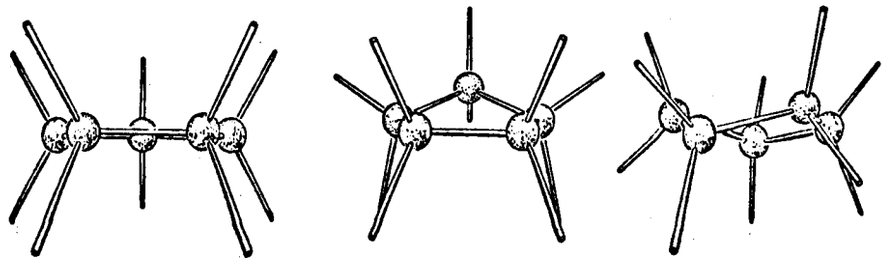
(7.15)

Talde guztiak berdinak ez diren sistema hauetan,bi konformaziotaz hitzegin ohi da: aurkako eta kontrakoa,talde gangarrenak ahalik eta banatuenak daudenean,eta,zeharkakoa talde horien banaketa ahalik eta handiena ez denean.

7.4 KONFORMAZIOA SISTEMA ZIKLIKOTAN

Ziklopropano eta ziklobutanoaren eraztunak tentsionaturik daude oso, bidezkoa luketen sp^3 karbonoaren loturaren direkzioa,okertuta bait daukate.Eraztun hauetatik,lehendabizikoa launa da,eta piska bat abaildua bigarrena.Ziklopentanoan,karbono-atomo guztiak plano batean egotea izango litzateke egokiena,angeluengatik,atomoak ia tentsiorik gabe egongo liratekeelako; baina,hau ez da horrela gertatzen.Zer gertatzen da?... ba, horrelako hedakuntza espazial batean,hidrogeno--atomo guztiak eklipsatuak egongo liratekela,eta bihurdura-energia

(5x3 Kcal/mol) handiegia izango litzatekela.Beraz, ziklopentanoak hartutako konformazioa piska bat okertua izango da(7.16)



(7.16)

Baina,konformazioaren aldetik,sistema interesgarrienetako bat ziklohexanoa dugu.Ziklohexanoan, eta berak baino karbono gehiago dituzten sistemetan,karbono-atomoak ez daude tentsionaturik,eraztunak ez dira launak, eta konformazio ugari hau ditzateke.

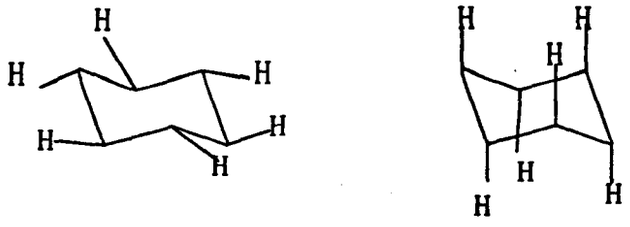
Ziklohexanoan,konformazio hauek ongi zehaztuta daude.Horietako batean aulki-konformazioan (7.17) hidrogeno guztiak elkarrengangik ahalik eta urrunduenak daude,ez dago lotura-tentsiorik eta energi edukiera minimoa da.Bestean,untzi-konformazioan,(7.17) elkarrekintza esterikoa azaltzen da.Aulki-konformazioa,6Kcal/mol-etan egonkorragoa da untzi-konformazioa baino.



(7.17)

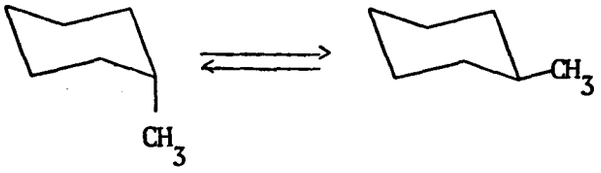
Energi diferentzia honek,badu ondoriorik:ziklohexanozko molekula guztietatik 99,9% baino gehiago aulki-konformazioan daude,eta ziklohexanoaren ia deribatu guztiak ere bai.

Aulki-konformazioan,hidrogenoak bi posiziotan egon zitezkela ikus dezakegu;bata,loturak ia ia eraztunaren "planoan"daudela,eta bestea, "plano" horri gutxi gorabehera elkartzutak direla.Lehendabizikoei ekuatoreko eta bigarrenei ardatzeko deitzen zaie.Beraz, ekuatore-ordezkatzaile eta ardatz-ordezkatzaile izango ditugu (7.18)



(7.18)

Ziklohexano monoordezkatu batek,talde ordezkatua bi posizio horietan eduki lezake.Egia esan,bi konformazioen arteko oreka bat ematen da. Oreka honetan gertatzen den aldaketari,aulki-inbertsio deritzo,eta untzi-konformazioen bidez, talde ordezkatua ardatzeko izatetik ekuatoreko izatera aldatzen da,eta alderantziz (7.19)



(7.19)

Bi konformazio hauek ez dute energi edukiera berdina,zeren ardatz--konformazioan,talde ordezkatzaile interrekintza eta alderapenen menpean egoten bait dira.

Suposa dezagun talde ordezkatzaile metiloa dela. 3 eta 5 posizioetan dauden karbonoen artean aldarapena sortzen da,bakoitzean 0,8--0,9 Kcal/mol-koa;hots. 1,6-1,8 Kcal/mol gehiago izango ditu ardatz--konformazioak,ekuatore-konformazioak baino.

Honen arrazoia argi eta garbi ikusten da;ardatzeko eran,metilo taldea aurkako konformazioan dago eraztunaren edozein karbonoarekiko. Azkenean,molekulen 95% ekuatore-konformazioan aurkituko dira.

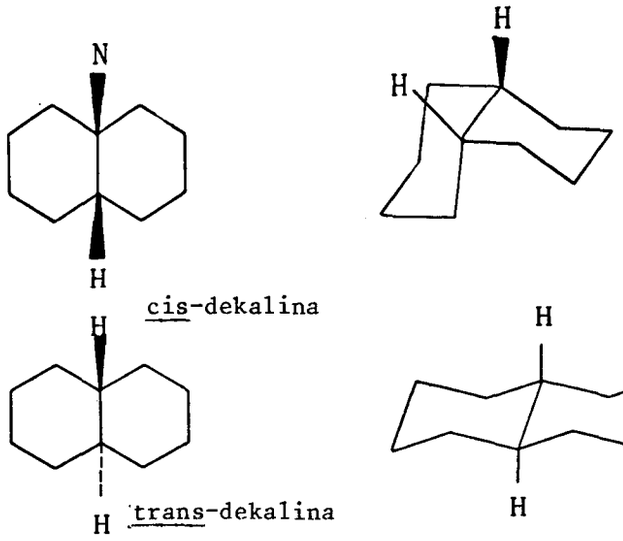
7.1 Taulan talde ordezkatzaile batzuen energia askezko diferentziak ematen dira,talde hauek ekuatoreko ala ardatzeko posiziotan dauden arabera

7.1 TAULA

Taldea	ΔG(Kcal/mol)	Taldea	ΔG	Taldea	ΔG
$-CH_3$	1,7	-F	0,25	-OH	0.6
$-CH_2CH_3$	2,1	-Cl	0,5	$-OCH_3$	0.6
$-C_6H_5$	2,6	-Br	0,7	-CHOH	1,6

Taula horretan ez da azaltzen t-butiloa,bere balioa oraindik finkagabe dagoelako,baina badakigu,jakin,edonolako beste taldeen aldamenean ere,beti ekuatoreko eran aurkitzen dela.

Sistema biziklotatik bat bakarra aipatuko dugu:dakalina,Hidrokarburo honek,bi isomero geometriko ditu, cis-,zubiaren hidrogenoak alde batetik dituena,eta trans- kontrako aldetetik dituena.



(7.20)

7.5 SISTEMA DISIMETRIKOAK.AKTIBITATE OPTIKOA

Objektu batek,simetri elementurik ez badu,asimetrikoa dela esaten da.Objektu disimetriko batek,nahiz eta beste elementuak ukan,ez du simetri planorik,ez simetri zentrurik.

Objektu disimetrikoak ez dira gainkarkorrak;hots, beren ispilu-irudiei identikoak.Fenomeno honen argigarri,gizaeskuak dira: gure eskuak bata bestearen ispilu-irudiak dira,baina inolaz ez gainjarkorrak.Eskuen ezaugarri honengatik kiralitate(grezieratik,kheir-kheiros:esku) deritzo.Hemendik aurrera,sarritan hitzegingo dugu molekula edo zentru kiraletaz.

olekula organiko disimetrikorik badago; eta disimetria edo kiralitate hori egitur baldintzetan oinarritzen dela ikusiko dugu gero.Egitura berdinak,bi konfigurazio espazial desberdin azal ditzake -bi hedapen espazial-,bata bestearen ispilu-irudi gainjarrezina delarik: bi konfigurazio horiek anantiomeroak,antimeroak edo antipoda optikoak direla esaten da.

Bi antimeroen nahaste ekimolekularra errazemikoa da,eta errazemiko baten bi osagaien banaketari erresoluzioa esaten zaio.

Eragin simetrikoa jasanez gero, antimeroek,propietate fisiko eta kimiko berdinak izaten dituzte;beraien arteko bereizibide bakarra argi polarizatuaren planoa okertzeko gaitasun desberdinean dago.Fenomeno hau aktibitate optiko izenez ezagutzen da,eta horrelakoa eginarazten duten molekuletaz,aktibitate optikoa dutela esan ohi da.

Aktibitate optikoaren fenomenoa gertatzeko,baldintza beharrezkoa, molekulen disimetria da.Bi antimeroek argi polarizatuaren planoa aurkako direkziotan okertzen dute;hots,bata erloju orratzen direkzioan -dextrogiroak- eta besteak kontrako norantzan - lebogiroak- .

Argiaren polarizazio-planoaren bira neurtzeko,polarimitroz baliatuko gara. Neurketa egiteko,uhin-luzera konstanteko argi erabiltzen da (ohizkoena, sodioaren D lerroa) eta neurgailuak emandako α angelua, aldagai hauen funtzio da:

-Sustantzia bakoitzari dagokion errotzaio espezifikoa , uhin-luzera batentzako: $(\alpha)_{\lambda}^{t}$

-Sustantzia horren kontzentrazioa: C (gr/ml-tan neurtua)

-Argiak zeharkatzen duen hodiaren luzera:1 (dm-tan neurtua)

Azkenean lortzen den funtzioaren itxura hauxe da:

$$(\alpha)_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha}{C.1}$$

Zenbait kasutan, errotazio molekularra (Ø) ere, erabiltzen da:

$$(Ø) = \frac{(\alpha)_{\lambda}^{t} \cdot M}{100}$$ non: M, konposatuaren p.molek.

Antipoda optikoak,bata dextrogiroa eta bestea lebogiroa dira;eta, gainera,errotazio espezifikoaren balio absoluto berdina dute.Hala ere, 1-feniletanol molekula disimetrikoaren emantiomeroen bira-ange-

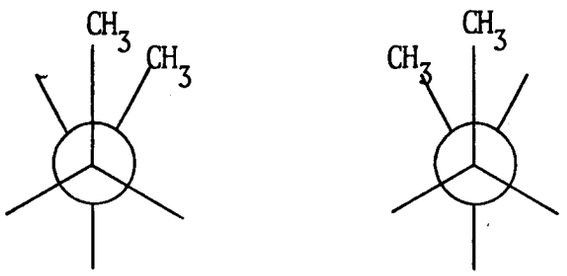
luak:

$$(\alpha)_D^{27^\circ} = +42,9 \qquad \text{eta} \qquad (\alpha)_D^{27^\circ} = -42,9$$

Bira edo errotzaio espezifikoaren magnitude eta zeinuak ez dute ezer argitzen molekula baten konfigurazioari buruz (ez behintzat, erlazio soilen bidez).

Isomeria mota honi isomeria optikoa deritzo.Molekularen simetriagatik bereizten diren egitura berdineko molekulen konfigurazioei,isomero optikoak esaten zaie;hau horrela izango da isomeroak aktibitate optikorik badute ala ez badute ere.

Lehen esan denez,molekula batek aktibitate optikoa izan dezan,disimetria eduki behar du,Gainera,konformazio hitza ere erabilia izan da.Konposatu asko eta askok konformazio disimetrikoa dute;hots,aktibitate optikoa badute, baina aktibitate hori ez dute azaltzen,nahaste errazemikoek egiten duten bezala.Fenomeno honen adibidea,butanoaren zeharkako konformeroan dakusagu (7.21)



(7.21)

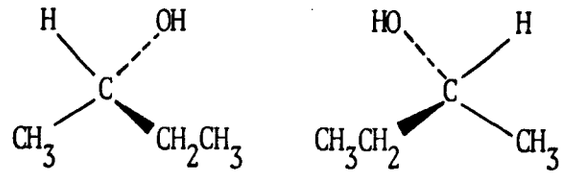
Aktibitate optikoaren desagertze hori,honela esplika daiteke:banaketa estatistikoa dela eta,edozein une batetan,konformazio disimetrikoa duten molekulen kopuru berdina izango da;eta, orduan, errazemiko baten jokaera ber-bera izango du.

Beraz, isomeri optikoa ikuskorra izan dadin, molekularen geometri aldaketak hesi energetiko nagaria behar du; gutxienez,antipodak era iraunkorretan banatu ahal izateko adinakoa.

Konfigurazioen elkaraldaketari,konfigurazio-inbertsio deritzo

7.6 KARBONO ASIMETRIKO BAKARREKO SISTEMEN ESTEREDISOMERIA

Disimetria molekularraren arrazoi arruntena, karbono asimetrikoak edukitzea da; hots, lau atomo edo talde atomiko desberdinei lotuak dauden karbonoak izatea. (7.22)

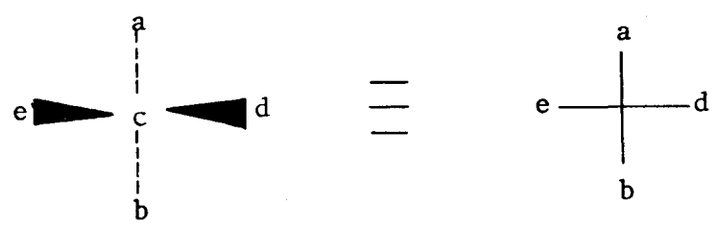


(7.22)

Molekulak karbono asimetrikoa agertzen badu, ezinbestean, disimetri molekularra izango du, eta, noski, bi isomero optikoen aktibitate optikoa. Zenbat eta karbono asimetrikoen kopurua handiagoa, orduan eta isomero optikoen ugaritze handiagoa; nahiz eta isomero optiko guztiak ez izan aktibitate optikoa dutenak.

Karbono asimetriko baten konfigurazioetatik, zein den dextrogiroa eta zein lebogiroa bereizteko metodorik ez dago; eta, horregatik, karbono asimetriko baten konfigurazioa zehazteko modu errazak sortu behar dira.

Horietako bat, irudikatze grafikoa dugu (7.22) irudian, alkohol sekbutiliko-aren bi antimeroentzat eman den bezalakoa. Baina, zenbait karbono asimetriko duten sistema linealentzat askoz ere erabilgarriagoa da Fischer-en projekzioa. Projekzio hau eraikitzeko, karbono-atomoek projekzio-planoan egon behar dute; plano bertikaleko bi lotura, projekzio-planotik atzeruntz zuzenduak; eta beste bi loturak-plano horizontalean daudenak, alegia- aurreruntz zuzenduak (7.23)

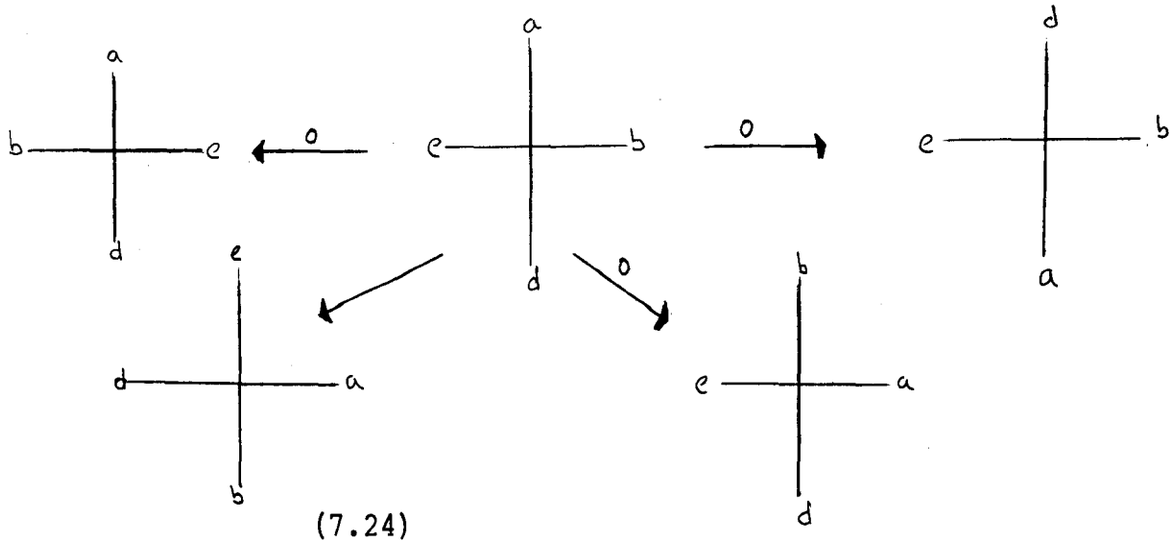


irudikapen hirudimentsionala Fischer-en projekzioa

(7.23)

Bere izaeragatik,Fischer-en projekzioak kontuz erabiltzekoak ditugu. Izan ere,projekzio hauek darabilzkigunean,zenbait operazioek konfigurazio-inbertsioa sortzen baidute.Esate batetarako:

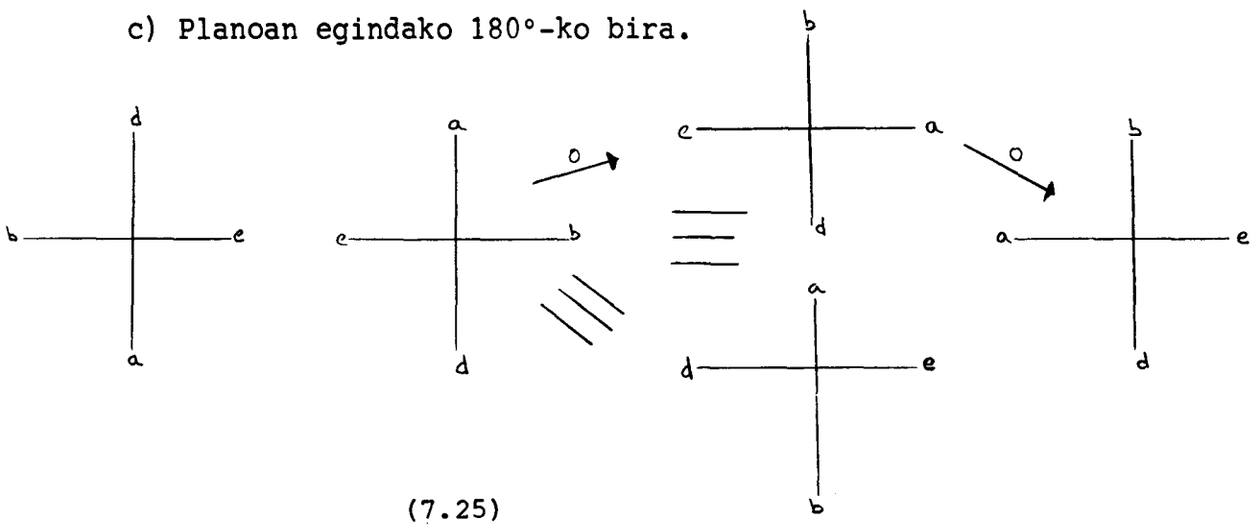
a) Karbono asimetrikoari lotutako taldeen permutazio ezpareak.
b) Projekzio osoari emandako 90°-ko birak.



(7.24)

Baina, isomeroak bi bakarrik direnez gero, hauetako operazioa egiten badugu,isomero berdin-berdina izango dugu:

a) Permutzio kopuru parea.
b) Talde ordezkatu bat finko dagoelarik,beste hiruen bira.
c) Planoan egindako 180°-ko bira.

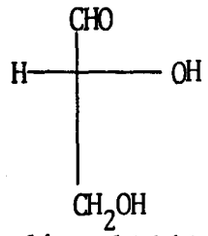


(7.25)

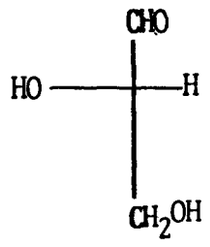
Orain arte,konfigurazioa adierazteko erabilitako metodoetan, irudi bat edo beste egin behar genuen.Gauza berdina,baina irudirik gabe egiteko bi metodo daude:

Lehendabizikoa,Fischer-en projekzioan oinarritzen da,eta nahiko anbiguoa da.Honela osatzen da:kate karbonatuari disposizio bertikala ematen zaio,zenbaki txikiena duen karbonoa goian dagoela.Lerro hori-

zontaleko talde adierazgarriena eskuinean badago,enantiomeroa,D izango da; aldiz,ezkerrean badago, L (7.26)



D-glizeraldehidoa



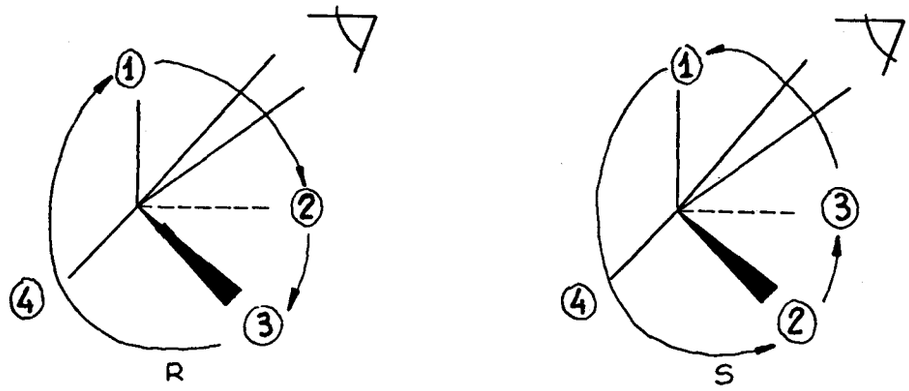
L-glizeraldehidoa

(7.26)

Bigarren metodoak ez du zerikusirik Fischer-en projekzioarekin,eta bere erabilpenak ez du zalantzarik.Urrats hauek eman behar dira:

-Karbono asimetrikoari lotuta dauden lau atomoen artean lehentasuna beherakorreko ordena egin behar da.Aurreago ikusiko ditugu horretarako erabiltzen diren erizpideak.

-Ordena finkatu denean,molekula zuzendu egiten da; atomo ordezkatzaile azkena, begirale batek atzean ikusiko duen tokian jarririk(7.27)



(7.27)

-Beste hiru taldeak -begiralearen alde daudenak- lehentasuna beherakorrean biraarazi egin behar dira:

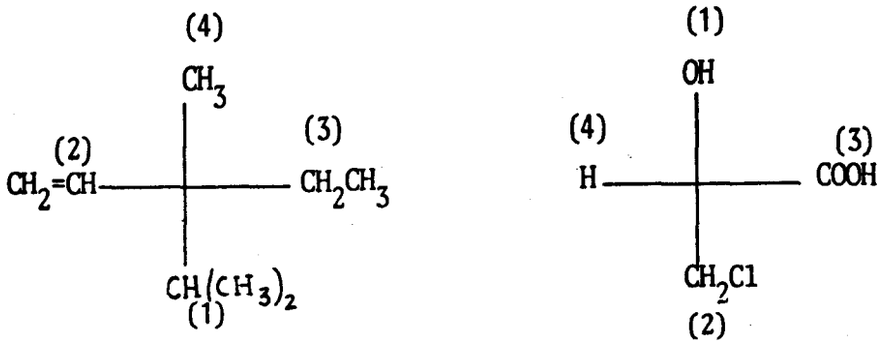
a) Bira hau, erlojuaren orratzen bira bezalakoa bada,karbono asimetrikoa S ("sinister") izango da.

Lehentasun ordena erabakitzeko erabiltzen den erizpidea,karbono asimetrikoari lotuta dauden atomoen masa da.Atomo horien artean arruntenak hauek dira - lehentasun beherakorreko ordenean-: I, Br,Cl,S, P,F,O,N,C,H,

Karbono asimetrikoari lotutako atomoen lehentasuna orden honetan begiratu behar da:

1° Karbono asimetrikoari zuzenki lotuak dauden atomoak(lehen atomoak)
2° Lehen atomoek ez badute ordena erabakitzen,beraiei lotutako atomoetara joko dugu(bigarren atomoetara)
3° Hauek ere ordena ez badute guztiz zehazten,hirugarren atomoetara joko dugu,etab.
4° Lotura bikoitz edo hirukoitz bati lotutako atomoak,klase horretako bi edo hiru atomoen papera jokatzen dute.

Ikus (7.28) irudiko adibideak:



(7,28)

Konposatu batek,karbono asimetriko anitz badu,bakoitzari bere (R) ala (S) konfigurazioa ezarri behar zaio.

Esan beharra dago,karbonoa ez dela atomo asimetrikoa beti izaten.Nitrogenoa ere izan liteke,amonio-gatz koaternarioetan gertatzen den bezala; edota,sufrea,sulforxido eta sulfonio-gatzetan bezala.

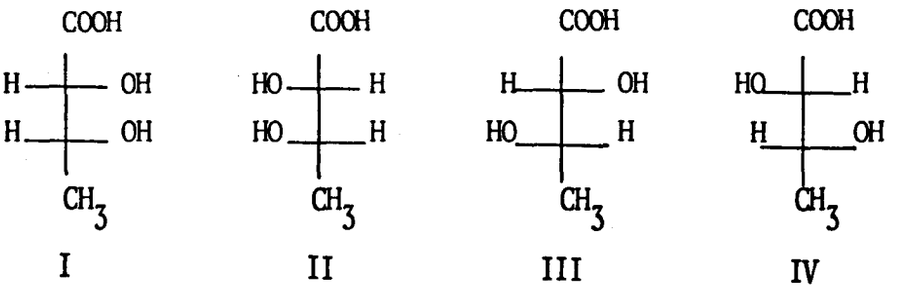
Besta hainbeste aminen nitrogenoan gerta zedin itxaro genezakeen, baina inbertsioa errazegi ematen denez gero, erresoluzioa ezinezkoa izaten da.

7.7 ZENBAIT KARBONO ASIMETRIKO DUTEN SISTEMEN ESTEREOISOMERIA

Molekula batek,n karbono asimetriko dituenean,2^n isomero optiko eduki ditzake.

Enantiomero ez diren bi isomeroen arteko erlazioa,diastereomeria da; eta ezaugarri hori duten bi molekulei,diastereomeroak esaten zaie.

Fenomeno hau,argi eta garbi azido 2,3-dihidroxibutanoiko-an dakusagu.

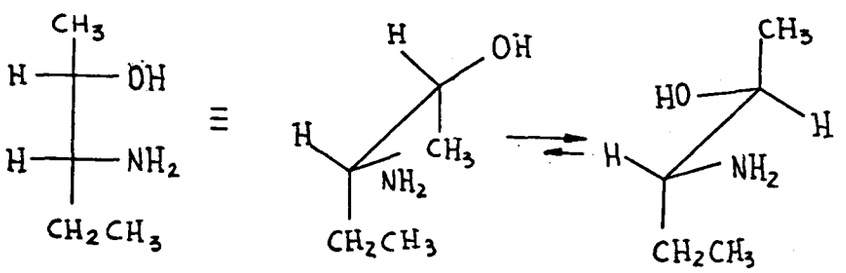


(7.29)

Azido honek bi bikote errazemiko osatzen dituzten lau estereoisomero ditu: I eta II alde batetik,eta III eta IV bestetik.Lehenengo pareko I edo II molekulak,bigarren pareko III edo IV molekulekiko diastereomeroak dira.

Diastereomeroak,isomero optikoak dira,baina,ez inolaz ere, bata bestearen ispilu-iurdi.Ez dituzte propietate fisiko eta kimiko berdinak; beraz, kristalizazioz,kromatografiaz edo distilazioz banakorrak dira. Enantiomeroekin ez da horrelakorik gertatzen.

Bi karbono -atomo dituzten sistementzat guztiz erabilia da Cavagliari-ren irudikapena (7.30)



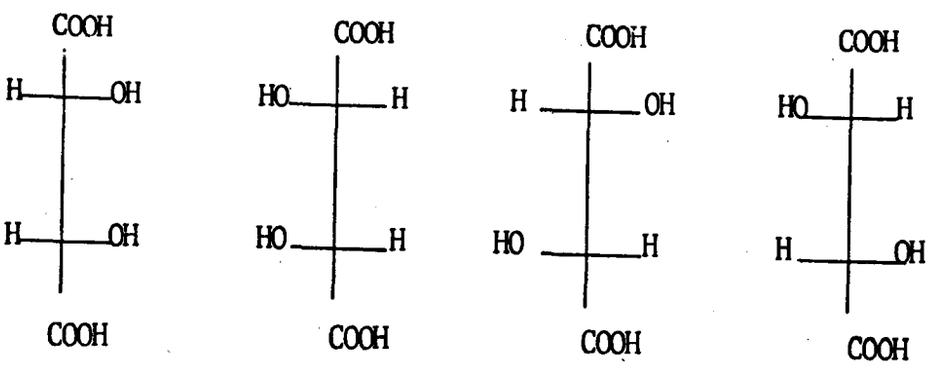
(7.30)

Ikus dezagun orain beste fenomeno bat ere: bi karbono asimetrikoak berdinak direnean,isomeroen kopurua ez da lehen esan duguna izaten.

Honen adierazpen klasikoa,azido tartarikoa da.

Orain arte esandakoa aplikatuaz,azido honek,lau isomero aurkeztu beharko lituzke;baina, hiru besterik ez ditu, zeren,horietako batek -era meso deritzanak- ez baitu aktibitate optikorik.(7.31)

(R,S) meso (S,R) (R,R) (S,S)

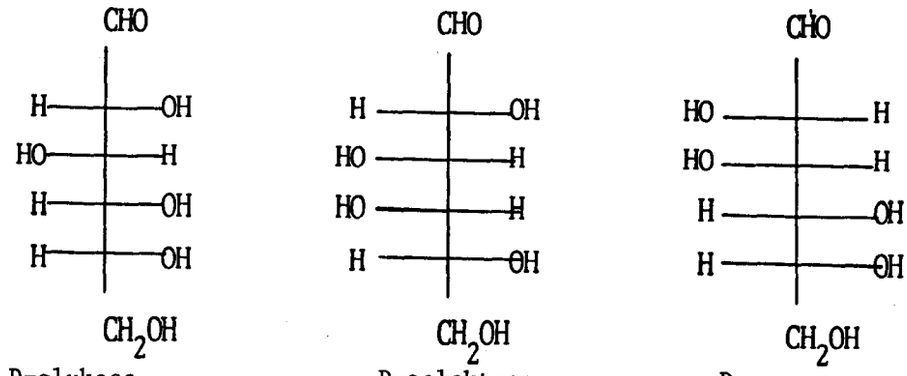


(7.31)

Honen arrazoia hauxe da:Fischer-en lau projekzio posibleetatik,bi berdinak dira.Molekula osoari 180°-ko bira emanez,bata bestean antzaldatzen da.Beraz,meso era,beste bien diastereomero den estereoisomeroa da.Meso erak duen aktibitate eza,honela esplika daiteke: bi karbono asimetriko egon arren, molekula ez da disimetrikoa;bere Fischer-en projekzioan simetri barneplano bat duelako.

Beste argibidea hauxe izan zitekeen; bi karbono asimetrikoak berdinak dira egituraz,baina konfigurazio aurkakoak (bata R eta S bestea). Beraz,meso era,barneerrazemiko bat bezala kontsidera dezakegu:karbono batek sortutako errotazio optikoa besteak orekatuko luke.Gainera,bikote errazemikoaren osagai bakoitzaren bi karbonoak,konfigurazio berdinekoak dira: ala R, ala S.

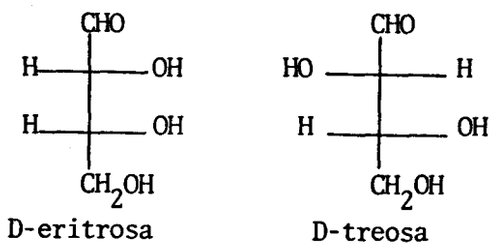
Konposatu naturalen artean,asko dira katea irekiz osatuak egonik,karbono asimetrikoak dituztenak.Benetan garrantzitsuak dira karbohidratoak,eta hauen artean -monosakaridotan- aldohexosak.Aldohexosak lau karbono asimetriko dituzte;hots, 16 estereoisomero (esate batetarako, glukosa,manosa,eta galktosa) 8 bikote errazemiko osatuaz (7.32.)



(7.32)

Zentru kiral bakr baten konfigurazio-an bereizten diren diastereomeroak,epimeroak dira.Honen ondorio bai manosa eta bai galaktosa,glukosaren epimeroak dira;baina manosa, ez da izango galaktosaren epimeroa.

Sarri askotan, bi karbono asimetriko duten sistemetan,eritro eta treo, erak aipatzen dira.Izen hauen jatorria tetrosa(lau karbono--atomoko azukrea) naturalen izenetatik datoz:eritrosa eta treosa (7.33)

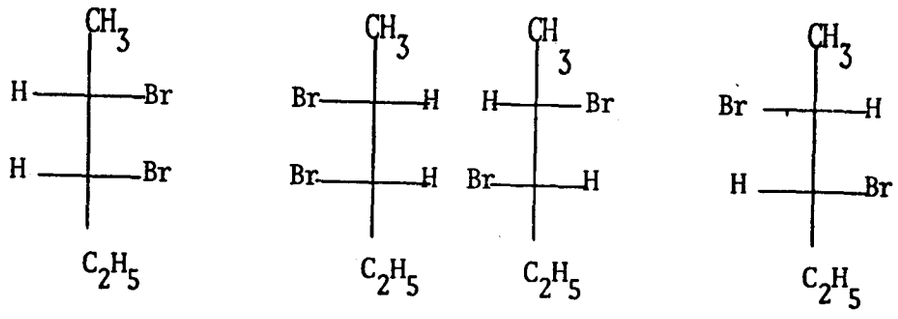


(7.33)

Fischer-en projekziotan ikusten denez,molekula baten bi hidroxiloak alde berean daude,eta bestearenak aurkako aldetan.Tetrosa hauen bi karbono asimetrikoak desberdinak dira,baina talde ordezkatu bakar batean bereizten dira.

Ezaugarri honek mugatzen du eritro- eta treo- aurrizkien erabilpena: ordezkatzaile bakarrean bereizten diren,eta bi karbono asimetriko desberdin dituzten molekuletara.

Konparatzen ditugun bi taldeak,Fischer-en projekzio-ko alde berdinean badaude,eritro izango dugu;eta aurkako aldetan badaude, treo- (7.34)



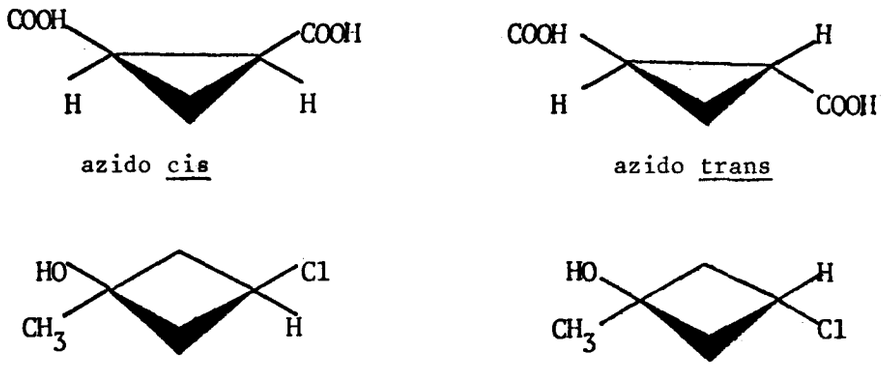
eritro treo

(7.34)

7.8 ESTEREOISOMERIA SISTEMA ZIKLIKOTAN

Sistema ziklikotan isomeria geometrikoa eta optikoa konbinatzen dira.Eraztun bateko ordezkatzaileen hedapen espazialak askotan,isomeria geometrikoa erasortzen du,baina,era berean, zenbait cis- eta trans- isomeroak disimetrikoak izaten dira,eta,iharduera optikoa duten bi enantiomerotan askakorrak.Azken batean, aktibitate gabeko konfigurazioak,meso eran baliokideak dira.

Eraztun batean,isomeria geometrikoaeman dadin,nahi eta nahiezkoa da bere bi atomoen ordezkatzaile desberdinak izatea'Ez da beharrezkoa bi karbono-atomoak aldamenekoak izatea (7.35)



azido cis azido trans

OH y Cl, cis OH y Cl, trans

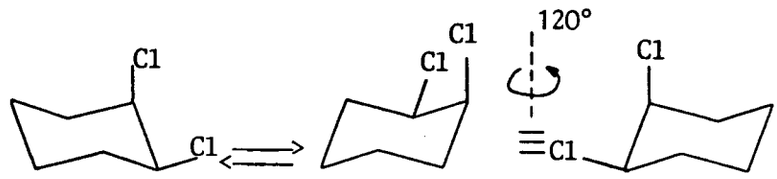
(7.35)

Berehala ikusten da azido cis- zikloprópan-1,2 dioiko-an;bi karbono ukan arren, simetrikoa dela,zeren barnesimetriako planoa baitu.Trans isomeroak ordea,ez du horrelako planorik,eta erraz froga daiteke bi konfigurazio antimero trans- dituela.

Kontsidera dezagun orain beste sistema bat:zikloprópano cis-1,2-bi-ordezkatua.Sistema honetan,ez litzateke simetriarik agertuko,bi talde ordezkatzaileak berdinak ez balira.

Adibide hauekin zera esan nahi dugu:konposatu zikliko baten estereoisomeroen kopurua finkatzekomkasu konkreto bakoitza ezagutu behar dela.

Eraztun ziklohexanikotan,problema oraindik ere larriagoa izango litzateke (aulki-konformazioek ez bait dute launtasunik).Honen ondorioz, cis-1,2-diklorozikloheXano molekula ez da simetrikoa (7.36)



(7.36)

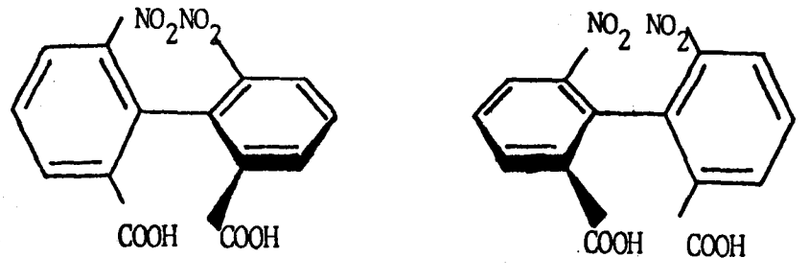
Molekula honetan,aktibitate optikoa itxaron genezakeen,aulki-inbertsioak lehengo konformazioaren antimeroa emango ez balu.

7.9 DISIMETRIA MOLEKULARRA

Arestian,molekula baten aktibitate optikoaren eragingarria bere disimetria zela aipatu dugu,baina,oràin arte karbono asimetrikoa izan da aztertu dugun eragile bakarra.Esperientziak dionez, bifenil ordezkatuak eta alenoak ere aktibitate optikoa aurkezten dute.

Bifenilotan,aktibitate optikoa ikuskorra izan dadin,bi eraztun bentzenikoak lotzen dituen loturaren inguruko birak eragotzia izan behar du.Eragozpen hori,orto- posiziotan dauden ordezkatzaile gangarren bidez lortzen da.

Baina,molekula disimetrikoa izan dadin,bi eraztun bentzenikoak asimetrikoki ordezkatuak izan behar dira.Adibide ikusgarrienak,azido nitrobifenilkarboxilikoak dira (7.37)



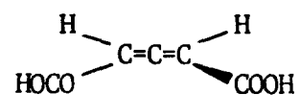
azido 5,5'-Dinitrobifenil-2-2'-dikarboxílico

(7.37)

Erresolugarri diren bifenilo asko,berez edo berotuaz errazemizatu egiten dira.Enantiomeroen egonkortasuna gero eta handiagoa izango da,orto posizioan dauden taldeen bolumena ahalikeeta handiena denean.

Alenoen aktibitate optiko Van't Hoff-ek aldez aurretik igarri zuen, inork errazemikoak banatu baino lehen.Disimetria honen jatorria,1 eta 3 karbonoen arteko loturak plano elkargurutzatutan daudelako da.

Alenoen aktibitate optikoak eskatzen duen baldintza,alkenoen isomeria geometrikoarenaren antzekoa da:bi karbonoetako taldeak desberdinak izan behar dira,hau da, bi talde berdin duen karbonorik ez da izan behar (7.38)



azido penta-2,3-dienodioikoa
(behin askatuz gero aktiboa)
(7.38)

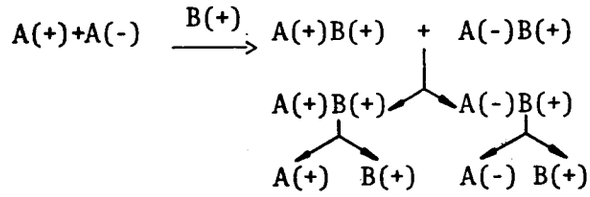
7.10 ESTEREOISOMERO-BANAKETA

Diastereomeroen nahastea banatzeko ez da zailtasun handirik agertzen;bai ordea, errazemiko batekin beste hainbeste egin nahi denean, zeren propietate fisiko berdinak bait dituzte.Dena dela,badaude hiru bide errazemikoak banatzeko;bi lehenengoak erabilpen eskasekoak badira ere.

Lehen metodoa,kristalen banaketa mekanikoan oinarritzen da.Hauxe izan zen,hain zuzen ere,Pasteur-ek erabili zuen metodoa,historiaren lehen banaketa egiteko.Izan ere,zenbait konposatuk badu enantiomero desberdinetako kristalak osatzeko joera,eta honetaz baliatuz,mikroskopio baten laguntzaz,banaketa mekanikoa egin daiteke.

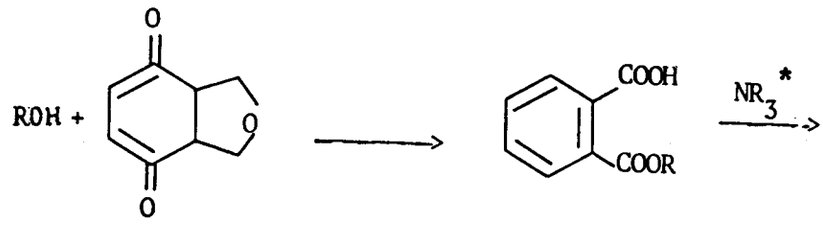
Bigarren metodoa ez da banaketa bat,deuseztapen selektiboa baizik. HOri lortzeko,prozesu enzimatikoak erabiltzen dira,bai "in vitro" bai "in vivo".

Hirugarren metodoa da erabilpen orokorrena duena.Bere oinarria,enantiomeroen nahastea,diastereomeroen nahastean bihurtzea da.Hau lortzeko,banatzeko ditugun konposatua A(+) + A(-) beste aktibitate bakarreko konposatu batekin konbinatzen da B(+), eta, gero, banaketa egin ondoren,hasierako sustantziak birlortzen dira (7.39)



(7.39)

Azido karboxilikoak banatzeko,amina,edo alkaloide aktibitate bakarrekoekin konbinatzen dira, eta gatzak banatu.Alkoholak banatzeko,anhidrido ftalikoz esterifikatu ondoren,azido bihurtzen dira (7.40)



(7.40)

Talde funtzional batzuen banaketa guztiz zaila izan daiteke.

7.11 KONFIGURAZIO ABSOLUTO ETA ERLATIBOA

Kapitulu honetako atal batean esan dugu enantiomero baten konfigurazioa eta errotazio optikoaren zeinuaren artean ez dagoela erlazio soilik.Urte askotan,edozein karbono asimetrikoren egiazko konfigurazioa ezagutu ezinik egon ziren kimikoak.Hori bai,isomero dextrogiro bat eta beste lebogiro bat bazituzten;eta bazekiten,derrigorrez,baten konfigurazioak R eta bestearenak S izan behar zutela (edo, D eta L);baina, ez zekiten nola egokitzen ziren erlazio hauek.

E.Fischer-ek postulatu zuen glizeraldehido dextrogiroak D (edo R) konfigurazioa zuela,eta lebofiroak L (edo S). (7.41)

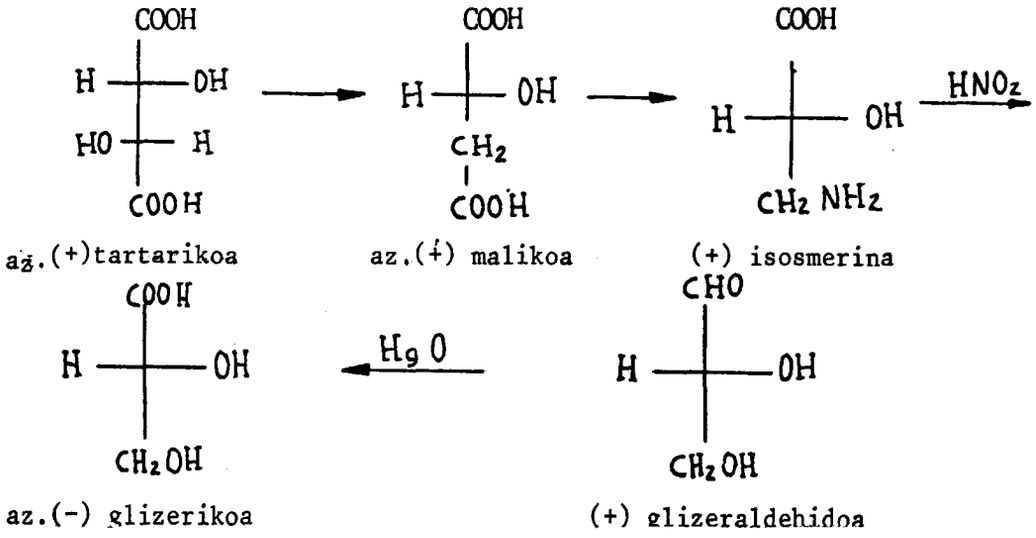


D-glizeraldehidoa L-glizeraldehidoa

(7.41)

Oharra:Konposatu honetan ematen den kointzidentzia hau (R eta D konfigurazioak bat etortzea,eta S eta L ere bai) guztiz zirkunstantziala da;konposatu asko bait daude R eta L batera direnak.

Karbono asimetrikoa ukitzen ez duten aldaketak egiten baditugu, karbono horien konfigurazio erlatiboa aurkitu ahal izango dugu,glizeraldehido dextrogiro eta lebogiroarekiko.Adibidez, azido(+) tartarikoaren karbono asimetrikoek,glizeraldehido dextrogiroak bezalako konfigurazioa dute (7.42)



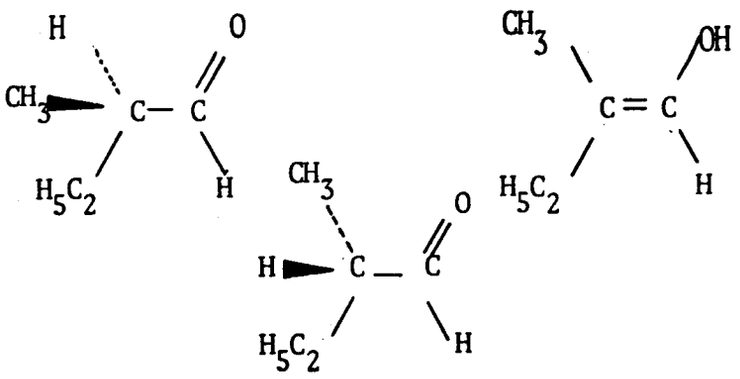
(7.42)

1953 urtean erabaki egin zen,X izpien difrakzioz (+) tartarikoaren rubidio eta sodio gatzaren konfigurazioa R zela.Beraz, Fischer-ek (+) glizeraldehidotzat proposatu zuen konfigurazioa zuzena zela.

GAur egun,konposatu batzuen konfigurazio absolutoa ezetona zikliKoena,adibidez- bira optikoaren dispertsio-makurrez ezagutu daiteke.

7.12 ERRAZEMIZAZIOA

Errazemizazioa,enantiomero bat nahaste errazemikoak bihurtzea da. Fenomeno honen adibidea bifenilo ordezkatuetan ikusi dugu.Beste zenbait adibide,talde karboniloen aldameneko karbono asimetrikoek hidrogenoa dutenean ikus ditzakegu.Hemen, enolizazio fenomenoa ematen da.



(7.43)

8. KAPITULUA

EGITURA MOLEKULARRA ETA PROPIETATE FISIKOAK

8.1 SARRERA

Sarritan,konposatuen egitura molekularra eta propietate fisikoen arteko erlazioa interesgarria izaten da substantzia honen karakterizazioa lortzeko hauxe gertatzen da fusio-puntua eta errefrakzio-indezearekin.

Beste propietate batzuek ere,egitura molekularra ezagutzeko aukera eskeintzen digute:espektro infragorri eta ultramoreak,erresonantzia magnetiko nuklearrak eta masa-espektroaek

8.2 FUSIO-PUNTUA,SOLUGARRITASUNA

Substantzia puru gehienak beren fusio-puntutik bi graduko gora-behera maximoz urtutzen direnez gero,fusio-puntuen irizpidea oso erabilgarria izango da konposatuen purutasuna finka ahal izateko, Horregatik,konposatu baten ezaugarriak ematerakoan,hasierako eta bukaerako fusio-puntuak ematen dira.Fusio-puntua askotxo aldatuko balitz,seinale litzateke substantzia hori oso purua ez dela.

Konposatu bat ezagutzeko biderik zuhurrenetako b at hauxe dugu: konposatu horren fusio-puntua,beste konposatu ezagun baten berdina bada,eta bien arteko nahasteak duen fusio-puntu mixtoa bezalakoa, bi konposatu horiek berdinak direla esan dezakegu,zalantzarik gabe.

Konposatu organiko gehienak,uretan soluezinak dira.Kristalizaziotarako disolbatzaile arruntenak hexano,bentzeno,eter,azetona eta alkohola dira.Uretan disolbagarria izatea,substantzia ionikotan eta pisu molekular txikiko substantzia polarretan bakarrik suertatzen da.Arrazoi honexegatik,dira solugarriak azido karboxilikoak ingurune basikotan,eta minak ingurune azidotan.

8.3 MOLEKULA ARTEKO INTERREKINTZAK.MOMENTU DIPOLARRA

Molekulen fusio-puntuak,irakin-puntuak eta disolbagarritasunak, zerbaitek mugatzen ditu:pisu molekularrak eta molekulen arteko interrekintzak.Interrekintza hauen arteko garrantzitsuenak momentu dipolarrak eta hidrogeno-zubiak dira.

Momentu dipolarrak,molekulako toki ezberdinetan dagoen kargaren konzentrazioa -positiboa nahiz negatiboa- neurtzen du.Molekula organikotan,kargen banaketa,inoiz,karga formalengatik izaten da,baina, gehienetan,lotura polarizatuengatik.Molekula asko, lotura polarizatuduna izan arren,apolarra da,zeren dipolo horien batura bektoriala zero baita; norantzagatik.

Simetri zentrua duen substantzia oro apolarra da;adibidez, karbono (IV) kloruroa.Askotan,isomero geometrikoen konfigurazioa finkatzerakoan, azken erabakia momentu dipolarrak ematen du.Esate batetarako 1,2-dikloroeteno-an (8.1)

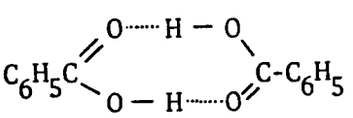


$\mu = 1$ D $\qquad\qquad$ $\mu = 0$ D

(8.1)

Hidrogeno-zubiak,O-H eta N-H loturak dituzten molekula organikotan izaten dira;<u>indartsuagoak lehenbizikoetan,bigarrengoetan baino</u>.Hidrogeno-zubitan bilatu behar da alkohol eta azido karboxilikoen irakite-puntu eta fusio-puntu handiegien arrazoia.Puntu hauek,konposatu horien kideko hidrokarburo,halogenokonposatu,aldehido eta zetonak dituztenak baino handiagoak baitira.

Azido karboxilikotan,hidrogeno-zubiak bikote elkarkideak sortarazten ditu.



(8.2)

8.4 ABSORTZIO-ESPEKTROAK

Energi elektromagnetikoa eta molekulen arteko interrekintzak,azken hauen zirikapena eragiten du,eta,zirikapen horretarako zenbait energia absorbitzen da.Absortzio hau espektrometroz nabaria eta kuantitatiboki erregistratua izan daiteke,grafiko batean.Grafiko honetan, konposatuak,erradiazio-frekuentzi bakoitzarentzat nolako absortzioa duen agertzen da,eta,konposatuaren "espektroa"deritzo.Lau espektro mota dira Kimika Organikoan erabiltzen direnak: ultramorea,infragorria,erresonantzia magnetiko nuklearra (NMR) eta masa-espektroak.

Espektro ultramorea eta infragorria,erradiazio mota hoien absortzioan oinarritzen dira.Erresonantzia magnetiko nuklearra,konposatuarengain eremu magnetiko indartsu batek eragindako ekintzaren bidez lortzen da,eta,masa-espektrometria,sustantzia,elektroi bonbardeaketaren bidez ionizatuaz.

Energia elektromagnetikoa ateratako hiru espektro motak,baldintza honetan oinarritzen dira:molekula batean,inolako zirikapena gerta dadin,erradiazioak energia berezia eta finkoa behar du; izan ere, trantsizio molekularra ematearren,fotoiaren energia eta hasiera eta bukaerako egoeren arteko energia diferentzia berdinak izan behar baitira.Trantsizio hauek kuantifikaturik daudenez gero: $h.\nu = E_b - E_h$

Beraz, erradiazio desberdinez egindako zirikapenak,desberdinak izango dira.

200nm-tik 800nm-ra bitarteko erradiazioek zirikapen elektronikoa sortzen dute;hau da,elektroiak,beren funtsezko egoeratik,beste goiko orbital hutsetara eramaten dituzte.Trantsizio hau dela medio,egiten dira espektro ultramoreak.

2μ-tik 25μ-rako bitartean -hots, 5.000 - 4.000 cm^{-1}- molekulen bibrazio-egoerak zirikatzen dira, eta hortik datoz espektro infragorriak.

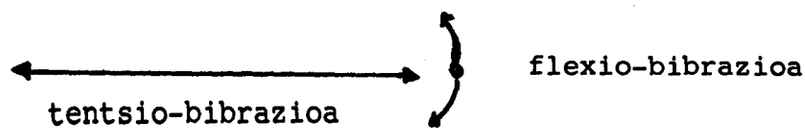
Goazen bada, espektroskopia infragorria eta erresonantzia magnetiko nuklearra piska bat aztertzera.

8.5 ESPEKTROSKOPIA INFRAGORRIA

Molekulak,geldiezinezko bibraziotan dabiltza beti,baita zero abso-

lutoan ere.Baina,zenbait lotura,mólekulatik aparte baleude bezala. bibrazioan aritzen dira.

Bibrazio hauek,bi motetan sailkatzen dira:tentsio edó luzatze-bibrazioak ("stretching") eta flexio-bibrazioak ("bending") (8.3)



(8.3)

Energiaren absortzioa,bibrazio-frekuentzia eta erradiazio-frekuentzia berdinak direnean gertatzen da.Hau dela eta, "tentsio-bandak" eta "flexio-bandak" aipatzen dira.

Espektro infragorrietan bi zati bereizten dira:<u>zati funtzionala</u> eta <u>zati daktilarra</u>.Lehenbizikoan,tentsio-banda gehienak eta flexio-banda bat edo beste azaltzen dira,molekularen funtzio-taldeak salatzen direla.

Zati daktilarreko marrak ezin zaizkio talde funtzionalen bati atxiki bai ordea konposatu bakoitzaren izaera bereziari.

Bibrazio bakoitzak,Hooke-ren legea betetzen du (8.4)

$$\nu = \frac{1}{2H}\left(\frac{R}{\mu}\right)^{1/2}$$

(8.4)

non ν = bibrazioaren frekuentzia
R = berreskuratze-indarra
μ = masa laburbildua = $(m_1 . m_2) / (m_1 + m_2)$
m_1, m_2 = bibratzen ari diren atomoen pisu atomikoak.

Espresio hau,itxuraldatze bat jasan ondoren,era berri honetara ipini dezakegu (8.5)

$$\nu = 1307\left(\frac{5n}{\mu_0}\right)^{1/2}$$

(8.5)

non:

n = loturen anitzkoitasuna (soila, bikoitza ala hirukoitza den,alegia)

8.5 Formularen bidez, 8.1 Taulan agertzen diren gutxi-gorabeherako tentsio-bandak aurki ditzakegu.

8.1 TAULA

Infragorrizko absortzioaren gutxi-gorabeherako balioak zenbait loturetan

Lotura	cm^{-1}	
X-H	3.600-2600	
X Y	2.200-2.000	
X=Y	1.800-1.450	X,Y=C,N,O
X-Y	1.350- 650	

Badago zenbait flexio-banda,espektroetan erruz ateratzen dena; horietako bat C-H loturarena dugu.Banda honek,metilo eta metileno taldeetan ateratzen denean,1460 cm^{-1} balio du,eta metilo hutsean, 1380-1370 cm^{-1}.1,2-transbiordezkatuetan,970 cm^{-1},eta bentzeno monoordezkatuetan 690 eta 750 cm^{-1}.

IR espektroak ateratzerakoan, substantzia,karbono tetrakloruro, karbono sulfuro edo kloroformoan disolbatu egin behar da.Disoluzio honi,"film likidoa" deritzo.Konposatua ionikoa izango balitz,potasio bromurozko pastila batean ipintzen da.Film likidoa jartzeko erabiltzen diren upeltxoak,sodio klorurozkoak izaten dira.8.2Taulan frekuentzia bereizi batzuk aurkezten zaizkigu.

8.2 TAULA

Infragorrizko absortzio-frekuentzia bereizi batzuk

Lotura	Frekuentzia(cm^{-1})	Intentsitatea
-C-H	2960-2850	f
-C-D	2200	f
=C-H	3100-3010	m
≡C-H	3300	f
-C=C-	1500- 600	d
C=C	1680-1620	v
-C≡C-	2260-2100	v
-C≡N	2300-2000	f
-C-O-	1300-1000	f
C=O [i]	1740-1720	f
C=O [ii]	1725-1705	f
C=O [iii]	1750-1700	f
-O-H [a]	3650-3590	v
-O-H [b]	3400-3200	f
-O-H [c]	3000-2500	v
$-NH_2$	3500-3300	m
-N-H	3500-3300	m

a, alkohol eta fenol; b,alkohol eta fenol zubidunetan; c,azido zubiduna.
i,aldehidoak,ii zetonak,iii azido karboxilikoak eta esterrak

f,nabarmena ; d,ahula ; m,artekoa ; v,aldakorra.

8.6 ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEARRA

Protoiak,nuloa ez den momentu magnetikoa badu; hots, dipolo baten jokaera azaltzen du.Protoi horrek H_o eremu magnetiko bortitz baten menpean, bi irtenbidetara joko du;bata, energi edukiera gutxikoa, dipoloa eremu magnetikoarekin lerroturik dagoela,eta bestea,energi edukiera handiagokoa,eremuaren aurka.

Bi egoera horien artean jausia gerta dadin -sisteman,erresonantzia eman dadin- irratifrekuentien mailako energia elektromagnetikoa erradiatu behar da.Egoera berri honetan,erabilgarria izango da ondorengo dormula hau (8.6)

$$\nu = \frac{\gamma H}{2\pi}$$

(8.6)

non: γ = nukleo bakoitzaren konstante jiroskopikoa
H = nukleoarengan eragiten ari den eremu magnetikoa

NMR espektroa lortzeko,ikertzen ari garen substantzia hidrogenogabeko disolbatzaile batean disolbatzen da,eta iman bortitz baten poloen tartean ezartzen.Iman hau solenoide batez inguraturik dago eta azken honen barrena,frekuentzia egokizko korronte alternoa dabil.Gehienetan,frekuentzia hau finkoa izaten da,eta eremu magnetikoa aldatzeko,beste iman batzuk erabiltzen dira.Dena dela, bukaeran ateratzen den grafikoa,frekuentziekiko eman ohi da.Horretaz aparte,neurgailuak emandako seinalea,erresonantzian ari diren protoien kopuruari zuzenki proportzionala da,eta aparatu horiek integragailuak daramazkite. Integragailu hauen bitartez,berehala ezagutzen da seinale bakoitza zenbat protoiek egina izan den.

NMR-ren onura,hidrogenoak elkarrengandik bereiztean dago.Atomo desberdinei lotutako hidrogenoen seinaleak toki desberdinean aterako dira grafikoan;hots,korrimendu kimiko desberdina izango dute.Gainera spin-spin akoplamendua dela eta, seinale horiek zatikatuta azaltzen dira.

Protoiak eremu magnetikoaren aurrean isolaturik baleude,eremu eragile bakarra H_o izango litzateke,eta neurgailuak seinale bakarra emango luke.Baina protoiak,bere inguruan higitzen diren bi elektroi baditu;elektroien higidura kaotiko hori, H_o eremuak zuzentzen du, beste aurkako eremu bat sortaraziaz H_e.Beraz, protoiari eragiten dion eremua H izango da,eta bere balioa:$H=H_o-H_e$.Hau dela eta,nukleo aldamenean dentsitate elektronikoa zenbat eta handiagoa denean,eremu elektriko induzitua orduan eta handiagoa izango da.Azken batean,protoien korrimendua,lotuta dauden atomoen elektronegatibitatearen menpeko izango da.Honexegatik,protoia,atomo oso elektronegatibo bati lotua badago, H_e-ren balio txikia izango da,eta korrimendua,handia. Atomo elektropositiboekin,alderantziz gertatuko litzateke.

Korrimendu kimikoa neurtzeko Hertz unitatea erabili ohi da.Ikertzen ari garen substantziari,tetrametilsilano(TMS) botatzen zaio,erreferentzi seinalea egiteko.Baina,metodo hau erabiliaz gero, aparatu bakoitzak korrimendu desberdina emango luke -bere indarraren arabera- Oztopo hau gainditzeko,grafikan ateratako frekuentzia,aparatuak duen frekuentziaz zatitzen da(azken hau MHz-etan emana),eta hemendik ateratako balio adimentsionalei miloe-zati (ppm) deitzen zaie.TMS-ren seinaleari 0 balioa ematen zaionean, δ batez irudikatzen dira,eta 10 ematen bezaio, τ batez.

8.3 TAULA

Korrimendu kimiko tipikoak

Protoi-mota	korrimendua ppm(τ)	Protoi-mota	Korrimendua ppm(τ)
HCH_3	9,1	$O{=}C(R)-CH_3$	7,7
RCH_2R	8,7	RCH_2Cl	6,3
R_3CH	8,0	RCH_2Br	6,5
$R_2C{=}CH_2$	5,0	RCH_2I	6,8
$R_2C{=}CH(R)$	5,3	$RCHCl_2$	4,2
		$RO-CH_3$	6,2
Ar-H	2,7	$(RO)_2CH_2$	4,7
$RC{\equiv}C-H$	7,5	$RC(=O)-H$	0,3
		R-O-H	5
$Ar-CH_3$	7,7	Ar-O-H	3
		$RC(=O)-O-H$	-1

Protoiak jasaten duen eremu magnetikoa ez dute elektoien korronte induzituek bakarrik mugatzen,baita inguruetako protoien dipoloek ere.Aldameneko protoiaren spin-a aparatuaren eremuarekin lerrotuta ala aurka egon lezakeenez gero,protoiak eremu magnetikoaren gehikuntza ala urritzea nabarituko du.Arrazoi honengatik,alboan protoi

bakarra duen hidrogenoaren seinale bikoiztua agertzen da.Adibidez, H_{hb} inguruko protoiak eragindako eremua bada:

$H = H_o - H_e - H_{hb}$ eremu magnetikoaren norantza aurkako

$H = H_o - H_e + H_{hb}$ eremu magnetikoaren norantza berdineko.

Seinalearen zatidura hau protoiek elkarri egiten diote,beraz,bi protoi A eta B baditugu,A-k zatidura bat sortuko du B-ren seinalean,eta alderantziz.Bi zatidura horien balioak berdinak izango dira J.

Bi protoien arteko spin-en aklopamendua gerta dadin bi baldintza bete behar dira:bi protoi horiek,hiru lotura saturatuaz baino gehiagok ez ditzatela aldendu,eta bien korrimendu kimikoak desberdinak izan daitezela.

Protoi batekin akoplatzen diren beste protoien kopurua bi denean,orduan spin-en arteko konbinaketak hiru seinaltxo ematen ditu(hirukote),bakoitzaren azpian gordetzen den azalerak proportzio honetan daudelarik: 1:2:1.

Kopuru hau,hirukoa bada, laukotea sortzen da, azaleren porportzioa horrelakoa izaki: 1:3:3:1.Arau orokorrago bati lotzen bagara,azaleren erlazioa,Tartaglia-ren triangeluak emango digu:

1 1
2 1 2 1
3 1 3 3 1
4 1 4 6 4 1

Erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektroak oso errazak izan ditezke,baina, sarritan,guztiz zailak ere bai.

9.KAPITULUA

EGITURA MOLEKULARRA ETA ERREAKTIBITATEA

9.1 SARRERA

Orain arte molekula organikoa ikusi dugu,baina haren egiturari gehiago begiratu diogu bere erreakzioei baino.Kapitulu honetan eta ondorengoan,erreaktibitatearen orokortasunak,eta molekulak izaten dituzten itxuraldatze motak aztertzen saiatuko gara.

Edonola ere,karbono-konposatuen erreakzioak behar-beharrezkoak ditu molekulen arteko erasoa eta loturen hauste-osaketak.Eraso arruntak, hiru urrats hauek ditu: a) Molekula bateko zati negatiboa,beste molekula baten zati positiboak erakarria gertatzen da.b) Elektroien korrimenduak,loturak hautsi egiten ditu.c) Lotura berri batzu sortzen dira.

Kapitulu honetan, egitura molekularrak molekulen erreakztibitatearengan duen eragina ikertuko dugu;horretarako,erreakzio mota soilenetako bat aztertuko dugu:azido/base oreka.

9.2 KONPOSATU ORGANIKOEN AZIDOTASUNA ETA BASETASUNA

Hemengo atal honetan,proto-emaile oro azidotzak joko dugu,eta basetzat protoi-hartzailea.Guretzat,azido/base erreakzioa,bi baseen artean protoi baten banakuntzak sortzen duen oreka izango da(9.1)

$$AH + B \rightleftharpoons BH + A$$

(9.1)

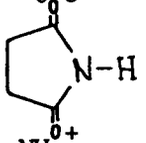
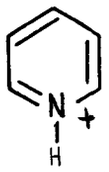
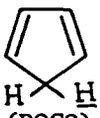
Sarritan,azido baten ionizazioan,disolbatzaileak basea bezala jokatzen du,eta horregatik,garrantzia badu azidoaren ionizazio-konstantea kalkulatzerakoan.Bestalde,disolbatzaileak azidotasunarengain duen eragina ez da bere basetasunagatik bakarrik izaten; bere konstante dielektrikoak ere zerikusi handia du;zeren ionizazio azidoaren emaitzak ionikoak baitira.

Dena dela,disolbatzaile organikoen pKa-k urarena baino handiagoak direla baiezta dezakegu(hots,azidotasuna urarena baino apalagoa dutela).Adibidez,azido azetikoak,bentzenotan ez du azido joerarik.

Erreakzio asko eta asko azido/base elkarrekintza batengatik hasten direnez gero,biziki interesatzen zaigu 9.1 taulari begiradatxo bat eskeintzea.Taula honek konposatu organikoen azidotasun-eskala bat aurkezten digu.

9.1 TAULA

Azidotasun-eskala

Azido	pKa	Azido	pKa
$CH_3\underline{CH_3}$	42	$C_6H_5\underline{OH}$	10
$C_6H_5\text{-}\underline{H}$	37		9´6
NH_3	36		
$CH_2{=}CHCH_3$	35	NH_4^+	9´2
$(C_6H_5)_3\underline{CH}$	32	HCN	9´1
$C_6H_5\underline{NH_2}$	27	$CH_3COCH_2COCH_3$	9´0
R $C{\equiv}C\text{-}\underline{H}$	25	$p\text{-}NO_2C_6H_4\underline{OH}$	8,0
$CH_3\underline{COCH_3}$	20	$\underline{H_2CO_3}$	6,5
n-$Bu\underline{OH}$	19	$O_2N\underline{CH_2}COOCH_3$	5,8
$p\text{-}NO_2C_6H_4\underline{NH_2}$	18		5,2
ROH	17		
$RCONH\underline{R}'$	16		
$CH_3\underline{OH}$	16	$C_6H_5\underline{NH_3}^+$	4,6
H_2O	15,7	RCOOH	4,5±0,5
	15	$HCOO\underline{H}$	3,7
		$CH_2(NO_2)_2$	3,6
$(ROCO)_2\underline{CH_2}$	13,5	$ClCH_2\underline{COOH}$	2,8
$(CN)_2\underline{CH_2}$	11,2	$Cl_2\underline{CHCOOH}$	1,3
$CH_3\underline{COCH_2}COOR$	10,2	$p\text{-}NO_2C_6H_4\underline{NH_3}^+$	1,0
$R\underline{NH_3}^+$	10	Cl_3CCOOH	0,9
$\underline{CH_3}NO_2$	10	CF_3COOH	0
$\underline{HCO_3}^-$	10	HNO_3	-1,4
		$HClO_4$	-20

Azidoetan,hiru talde bereiz dezakegu:karbonoaren azidoak,nitrogenoarenak,eta oxigenoarenak.

Nitrogeno eta oxigenoaren azidoek bikote elektronikoa eta protoia badituzte,bi oreka-mota emango digute.9.2 taulan aurkezten diren baloreak baliagarriak izan daitezen,bertako azidoek beste zenbait talde ordezkatzaileren eraginik ez dute jasn behar.Aurrerantzean, talde azido hauetaz mintzatuko gara.

9.2 TAULA

Azidoa	Basea	Gutxi gorabeherako pKa	
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-H$	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}\vert$	43	
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{\bar{N}}}-H$	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{\bar{N}}}\vert$	35	$R_2\overset{+}{N}H_2 \rightleftharpoons R_2\bar{N}H \rightleftharpoons R_2\bar{N}\vert^-$
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{N}}-H$	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{N}}\vert$	10	
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{\bar{O}}}-H$	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{\bar{O}}}\vert$	18	$R\bar{O}H_2 \rightleftharpoons^{+} ROH \rightleftharpoons R\bar{O}\vert^-$
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{\bar{O}}}-H$	$-\bar{O}-$	-2	

C-H loturaren ionizazioaren ezaugarria mantsotasuna den bezala, O-H nahiz N-H loturak dituzten azidoena bat-batekotasuna da.Egitur aldaketei bagagozkio,zera esan dezakegu:hiru azido taldeentzako eragin berdina dutela;hots, egitur-efektu batek C-H loturaren azidotasuna gehiarazten badu,O-H eta N-H loturena ere handiarazi-ko duela baiezta dezakegu.

Basetasuna dela eta, 9.3 taulan agertzen diren erlazioek zehaztasun handia ez badute ematen ere,ikuspegi orokor bat eskeintzen dute-

9.3 TAULA

Basetasun erlazio orokorrak						
$R_3\bar{C}$	>	$R_2\bar{\underline{N}}$	>	$R-\bar{\underline{O}}\vert$	>	$\vert\bar{\underline{X}}\vert$
$R_3\bar{N}$	>	$R_2\bar{\underline{O}}$	>	$R-\bar{\underline{X}}\vert$		

9.3 EGITUR EFEKTUAK

Azido/base erreakzioen berezitasunik nabariena bihurkortasuna da. Hau horrela delako,pK-a, ekuazioen bi atalen energia askezko di-

ferentziak mugatzen du.Nahiz eta energia askezko diferentzia kuantitatiboki aurkitzea posible izan,guk era kualitatibo batean kontsideratuko dugu.

Egitur efektuak zera dira: funtzio-talderen bat duen molekulak bere egitura aldatzeagatik funtziotalde horien erreaktibitate aldakuntzen interpretazio orokortuak.Adibidez karboxilo talde edo edozein talde baten inguruan dagoen hidrogenoa,beste metilo,halogeno, hidroxilo edo edonolako talde baten ordez aldatzen badugu,karboxilo horren pKa aldatu egingo da (9.2)

$$H\text{-}CH_2\text{-}COOH,\ CH_3\text{-}CH_2COOH,\ Cl\text{-}CH_2COOH,\ HO\text{-}CH_2COOH \qquad (9.2)$$

Gainera,ordezkatze bakoitzari,pK-aren aldakuntza desberdina dagokio azidoa eta base konjokatua era desberdinean egonkortzen baitira.

a) Egitur aldaketak,azidoa,bere base konjokatua baino gehiago egonkortzen badu,azidotasunaren ahultzea nabarituko da;hots, pK-aren handiera.
b) Base konjokatua,azidoa baino egonkortuagoa izaten bada,honek, azidotasunaren sendotzea ekarriko du:beraz, pK-aren txikiaraztea.
c) Bai azidoa eta bai base konjokatua neurri berdinean egonkortzen badira egitur aldaketekin,ez dago pK-ren gora-beherarik.

Azido/base erreakzioetan egitur aldakuntzek duten ekintzari buruz hemendik aurrera esango duguna,baliagarria da beste edonolako erreakzio bihurkorrentzat ere.Erreakzionabilitatea alda lezaketen egitur-efektuak lau motatakoak dira:

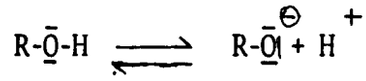
-Efektu mesomeroa edo erresonantziakoa.
-Efektu induktiboa.
-Efektu esterikoa.
-Hidrogeno-barnezubien efektua.

9.4 EFEKTU MESOMEROA EDO ERRESONANTZIAKOA

Lehen aipatu dugunez,deslekutze elektoniko orok,egonkortasuna dakar berarekin.Egonkortasun hori,erresonantzi energian azaltzen da. Esperimentalki,deslekutzearen nabarmenketa,egonkortzeak ematen du. baina egitur formuletan,hau ez da beharrezkoa: erresonantzi formula adierazgarriak marraztu ahal izatea nahikoa izaten da.Deslekutzea

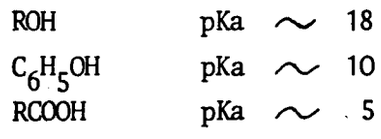
hasierako eta bukaerako produktoetan desberdina bada,erresonantzia aldarazten duten talde atomikoek oreka-posizioarengain eragin handia izango dute.

Adibidez,azido baten ionizazioan -eman dezagun hidroxilikoa dela O-H-duna- oxigenoaren edozein bikote elektronikoa deslekutzen duen egitura erresonatzaileak,base konjokatuaren anioia egonkortuko du, eta ez azidoa.



(9.3)

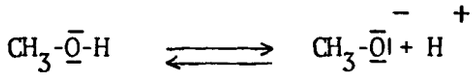
Hauxe bera erakusten digute hidroxilo taldea duten azidoek (alkoholak,fenolak eta azido karboxilikoak,esate baterako) (9.4)



(9.4)

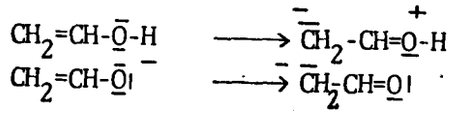
Kualitatiboki behintzat,azidoei egonkortasuna berehala igartzen zaie.(9.4) irudikoen artean:uretan soluezinak diren alkoholak ez dira disoluzio alkalinotan ere disolbatzen;fenolak,ordea, sodio hidroxidotan solugarriak dira;eta azido karboxilikoak berriz,baita bikarbonatozko disoluziotan ere.

Alkoholetan,ez dira erresonantziaz egonkortzen,ez azidoa eta ez alkoxilato ioia (9.5)



(9.5)

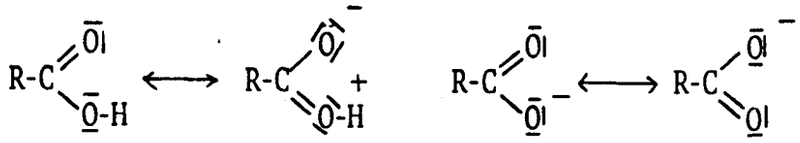
Enoletan,bai azidoek eta baseek erresonantzia eduki dezakete,baina azidoaren deslekutzeak kargen separazioa duen bezala,basearenak ez.Beraz, baseen erresonantzi energia azidoena baino handiagoa izanen da(9.6)



(9.6)

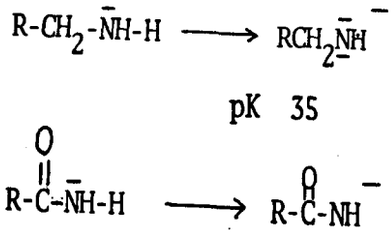
Fenoletan,enoletan bezala gertatu ohi da,eta energi aldakuntzak oraindik ere handiagoak izan ohi dira.

Azido karboxilikotan,anioiaren erresonantzia bi forma baliokideen artean ematen da;horretxegatik deslekutzea maximoa da (9.7)



(9.7)

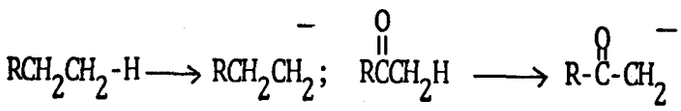
Nitrogeno (9.8) eta karbonoaren (9.9) azidotan aldaketa berdin samarrak ikus ditzakegu:



pK 35

pK 16

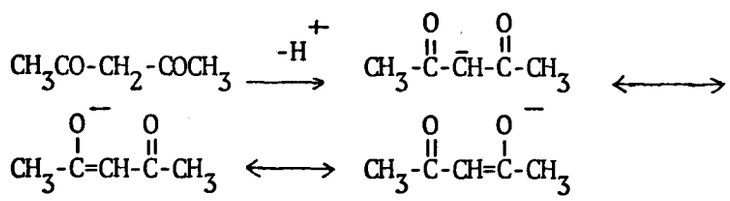
(9.8)



pK 42 pK 20

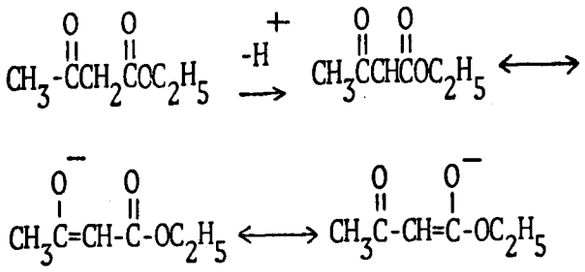
(9.9)

Azido karboxilikoen erresonantzia posibilitateak gehitzen badira, beraien pK-a dezente aldatzen da;baina,hala ere, aldakuntza hau txikia izango da molekula berean beste talde karboniloaren sarrerak eragiten duenarekin gonbaratzen badugu,Karboniloa sartu beharrez N-H nahiz C-H taldeak sartzen baditugu,pK-ren aldakuntzak ez dira oso nabarmenak izango:imiden pK-a 10 mailakoa da,eta metileno β-dizetonikoena 9-koa.Fenomenu honen adibide interesgarriak azetilazetona (9.10) eta etil azetilazetatoa(9.11) dira.



(9.10)

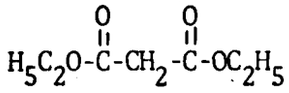
Azetilzetonaren pK-a 9,0 da,eta etil azetilazetatoarena baino piska bat handixeagoa da (azken honena 10,2 bait da).



(9.11)

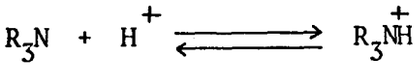
Fenomeno hau esplika ahal izateko,karbetoxilo taldeak barnerresonantzia baduela kontuan hartu beharko dugu,eta erresonantzia honekin anioiaren bikote elektronikoa gutxiago deslekutzen dela (9.11)

Beste adibide interesgarria etil malonatoan dakusgu.Kasu honetan pK-a 14 da.



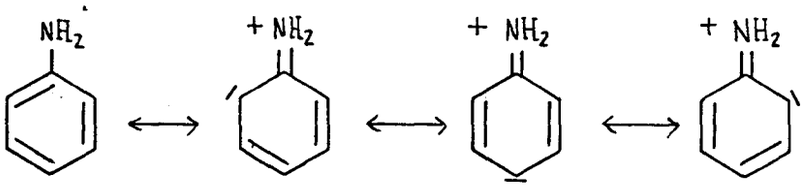
(9-13)

C-H duten azidoen azidotasuna gehigarritzen dutenak,nitro,nitrilo, sulfona eta fenilo taldeak dira.Esate baterako,nitrometanoaren pK-a 10 da Erresonantziak ez du N-H duten azidoen bigarren azido/base oreka bakarrik aldatzen,baita lehenbizikoa ere;hots,aminen basetasunarena(9.14)



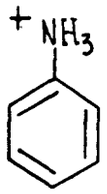
(9.14)

Amina saturatuek,nitrogenoarekin konpartitu gabe duten bikote elektronikoa deslekutzeko posibilitaterik ez dute,eta kontutan hartu beharra dago bikote horretxek protoiaren hartzea edo ez hartzea erabakitzen duela,Amina aromatikoetan,berriz,bikote elektronikoa eraztun bentzeniko guztian zehar deslekuturik dago.(9.15)



(9.15)

Erresonantzia hau ezinezkoa da azido konjokatuan,bikote elektonikoa protoi batekin duen loturaz lekutua dagoenez gero(9.16)

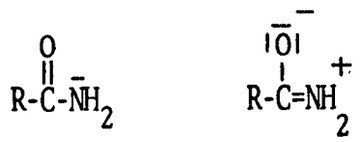


(9.16)

Desberdintasun honen ondorioa pK-an azaltzen da:amina alifatikoena 10 mailakoa da,eta anilinarena 4,6.Are gehiago: anilinaren nitrogenoa desleku lezaken talderik,eraztunari erantsita balego,molekula osoaren basetasuna oraindik ere txikiagoa izango litzateke.Hau, argi eta garbi agertzen da nitro taldeak ordezkatzen direnean;p-nitroanilinaren pKa 1,0 da,eta m-nitroanilinarena,2,5.

Lehen emandako adibidean,p-nitroanilinak m-nitroanilinak baino azidotasun handiagoa du.Fenomeno hau esplikatzeko,zera esango dugu: p-nitroanilinak deslekutze gehigarria duela.

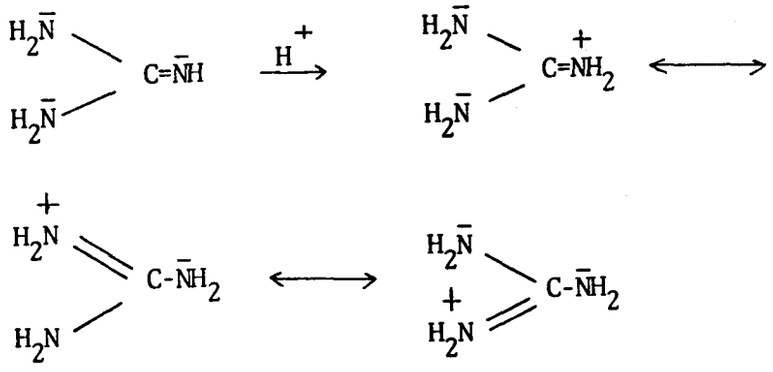
Amidetan ere, antzeko zerbait gertatzen da:baseetan,erresonantziazko deslekutzea ematen den bezala,azido konjokatuetan ezinezkoa izaten d.Hauxe da amiden basizitate ezaren arrazoia.(9.17)



(9.17)

Orain beste fenomeno bat ikusiko dugu:basetasunaren sendoketa erresonantzia dela eta.Adibide bezala guanidina hartuko dugu.Uretan, base hau hidroxido alkaliano bat bezain indartsua da.

Guanidino katioiak hiru erresonantzi formula guztiz baliokideak ditu.



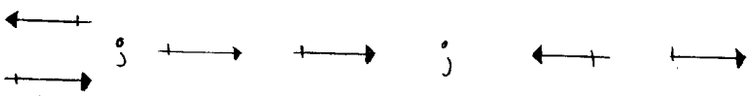
(9.18)

Nitrogenoaren basetasuna -hots, bikote elektroniko batekiko eskuragarritasuna- maximo izaten da,bere hibridazioa sp^3 denean.Nitrogeno asegabeak eta sp^2 hibridazioa dituzten sistemetan -piridinan,adibidez- pK 5,2 da.Azkenik,sp hibridazioa dutenetan -nitrilotan- pKa, 0 baino txikiagoa izan ohi da.

9.5 EFEKTU INDUKTIBOAK

Molekula batetan dipolorik balego, egonkortasun ala ezegonkortasun bat sortu ahal izango litzateke:aurkako kargak elkarrengandik hurbil egonez gero, egonkortasuna,eta kidekoak balira,ezegonkortasuna.

Sistema egonkortuak



Sistema ezegonkortuak.



(9.19)

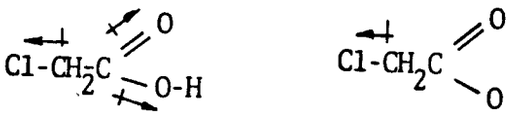
Erreakzio baten hasierako eta bukaerako substantzien egonkortzea polarizazioagatik gertatzen bada,eta, hori dela eta,oreka-konstantearen aldakuntzarik nabari ahal badezakegu,sistemak efektu induktiboak jasaten dituela esan dezakegu.

Azido karboxilikoen pK-aren aldakuntza, lehen esandakoaren ondorio bezala har dezakegu.Ikus 9.4 Taula.

9.4 TAULA

Azidoa	pK (H_2O) 25°C(-tan)	Azidoa	pK (H_2O) 25°C(-tan)
$H\text{-}CH_2COOH$	4,8	$CH_3CHClCH_2COOH$	4,1
CH_3CH_2COOH	4,9	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	4,5
$ClCH_2COOH$	2,8	F_3CCOOH	0,3
Cl_3CCOOH	0,9	CH_3OCH_2COOH	3,5
$CH_3CH_2CHClCOOH$	3,8	$NCCH_2COOH$	2,4

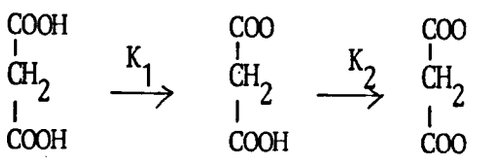
lehen aipatutakoaren argigarri bezala,azter ditzagun azido azetikoa eta azido kloroazetikoa.Berehala ohartuko gara C-H lotura apolarra dela, C-Cl lotura txit polarizatuta dagoela halogenorantz.Dipolo honen edukitze bakarrak,azido karboxilikoaren desegonkortzea ekarriko du,eta karboxilato ioiaren egonkortzea;hots,azido klorazetikoa, azetikoa baino indartsuagoa izango da (9.20)



(9.20)

9.4 Taulari jaramonik egiten badiogu,zertaz ohartuko gara: efektu induktiboak aditiboak edo batukorrak direla.Baina,beste zerbait ere badakusagu:dipoloaren urruntzearekin,oso azkar ahultzen direla efektu horiek.

Edozein talde elektroiemailek beste hainbeste egin dezake,Adibideak, azido dikarboxilikoen lehenengo eta bigarren ionizazioetan azaltzen zaizkigu.Ikus (9.21) irudia eta 9.5 Taula.



(9.21)

9.5 TAULA

Azidoa	pK_1	pK_2	Azidoa	pK_1	pK_2
HOCOCOOH	1,5	?	$HOCO(CH_2)_3COOH$	4,4	5,4
$HOCOCH_2COOH$	1,9	5,7	HOCOCH=CHCOOH c	2,0	6,3
$HOCO(CH_2)_2COOH$	4,2	5,6	HOCOCH=CHCOOH t	3,0	4,5

Beste gauzen artean,fenomeno hau aurkitzen dugu:azido baten hidrogenoaren ordez metilo taldea sartzen badugu,azidotasuna, piska bat gutxitu egingo dela-azido azetikoan eta propionikoan gertatzen den arauera-.

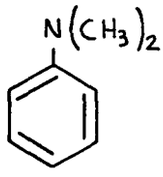
Arau orokorrago bat ematearren alkilo taldeek efektu induktibo elektroiemailea balute bezala jokatzen dutela baiezta dezakegu;hau da, karbono batean hidrogenoak duen tokian alkilo taldea ordezkatzean, karbono horren dentsitate elektronikoa hazi egingo balitz bezala.

Fenomeno honen beste adibide interesgarria aminetan dugu.Amoniakotik amina primarioetara igarotzean,pK-aren handiera sumatzen da,eta hauetatik amina sekundaioetara bagoaz ere,berdin.Amina tertziarioak sekundarioak baino basetasun gutxiago dute,amonio ioiaren solbatatzea eta efektu esterikoak dituztelako edo.

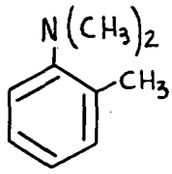
9.6 EFEKTU ESTERIKOAK

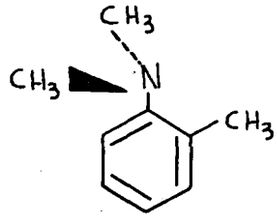
Molekula batek,kasu hauetan eduki lezake eragozpen esterikoa:atomo--metaketa duenean;atomo ezlotuen artean aldarapena dagoenean;launtasuna galduz gero,erresonantzia eta hibridatze-aldaketak eragotzi egiten badira; eta,molekularen zentru erreaktibo batetara ioien hurbilketa galerazten denean.

Azido/base orekekin zerikusia duen adibidea amina aromatiko ordezkatuek eskeintzen digute.Datoek zera diote: N,N-dimetil-o-toluidina, N,N-dimetilanilina baino basikoagoa dela.(9.22)



N,N-dimetilanilina
pK 5,1





N,N-dimetil-o-toluidina
pK 5,9

(9.22)

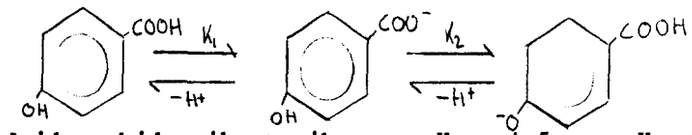
Fenomeno hau argitzeko,dimetil-o-toluidina n-eragozpen esterikoa dela eta -metilo taldeak plano berean ezin direla egon onartzen da, eta honekin batera,nitrogenoaren orbital askeak eraztun bentzenikoarekin erresonantzian jartzeko ahalmena galdu egiten dutela;hots, azidotasuna ahultzen zaiola.

Azidotan,efektu esterikoak ez dira protoia sartzeko edo ateratzeko zailtasunean agertuko,bai ordea anioaren solbataziozko egonkortetan.Hala nola, alkohol primarioetan,eta tertziarioetan:n-butanol alkoholak pKa 17 du,eta ter-butilikoak,19.

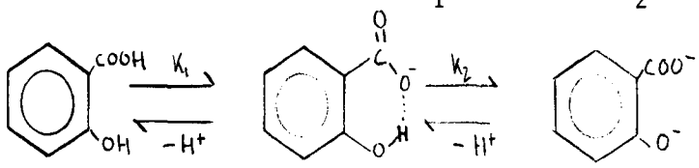
9.7 HIDROGENO-BARNEZUBIAK

Efektu honengatik erreaktibitate-aldaketak jasaten dituzten erreakzioen kopurua handia da.Azido/base erreakzioei dagokienean,hidrogeno barnezubiek azido bibasikoen ionizatze-konstanteen diferentzia handitu egiten dute.

Para eta o-hidroxibentzoikoen antzeko hidroxiazidoetan ere fenomeno honen eragina nabarmena da (9.23)



Azido p-hidroxibentzoikoa $pK_1 = 4,5$; $pK_2 = 9,3$



Azido o-hidroxibentzoikoa $pK_1 = 3,0$; $pK_2 = 13,4$

(9.23)

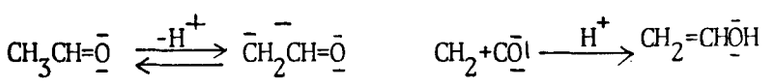
9.8 LEWIS-EN AZIDOAK ETA LEWIS-EN BASEAK

Aminak, Lewis-en baseak dira.Konposatu organikoekin sarritan erabiltzen diren Lewis-en azidoak hauek ditugu: BF_3,$AlCl_3$ $ZnCl_2$,$FeCl_3$.

9.9 TAUTOMERIA

Tautomeria prototropikoa (ikus 6.4 atala) azido/base barneoreka bat besterik ez da.Tautomeria mota honi,zeto/enol tautomeria ere esaten zaio.

Orekan,zeto ala enol era nagusiena izatea,anioiaren muturren artean basikoena bata ala bestea izateak mugatzen du (9.24)



(9.24)

Bere bat batekotasun ezak bereizten du azido/base oreka hau besteetatik.Mantsotasun honen arrazoia C-H loturaren hausteko nagitasunean bilatu behar da.Enol eraren proportzio handiena duten sistemek,dize-

tonikoak dira; esate baterako β-zetoaldehidoak guztiz enolisaturik daude (9.25)

$$CH_2COCH_2CHO \rightleftharpoons CH_3COCH{=}CH\text{-}OH$$

(9.25)

10. KAPITULUA

ERREAKZIO ORGANIKOAK

10.1 SARRERA

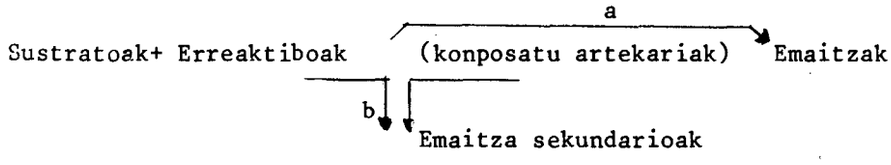
Egitur efektuei dagokien kontzeptuak sartu ahal izateko sarritan erabili dugu azido/base erreakzioa,baina -azken batetan- hau ez dugu erreakzio organiko tipikoa.Karbono-konposatuek dituzten erreakzio orokorren berri emango dugu kapitulu honetan;horretarako,erreakziobideak aztertuko ditugu gehienbat.

10.2 ERREAKZIOBIDEAK

Erreakziobidea zera da :erreakzioa hasi eta bukatu arte,bertan parte hartzen duten molekula guztien baitan gertatzen diren aldakuntzen multzoa.Erreakzio orok behar-beharrezkoak ditu ondorengo urrats hauek: a) Neutro nahiz ioniko diren molekulen arteko talka.b)Lotura baten,nahiz zenbaiten hausketa. c) Lotura berrien sorketa.Erreakziobideak ulertzearren oso garrantzitsuak zaizkigu hiru gertaera hauen ordena eta beraien kronologia.

Hausketa eta lotura berrien sorketa hau bat-batekoa izan daiteke, eta orduan,erreakzio kontzertatua deritzo.Baina,erreakzioa sekuentzialki gertatzen bada erreakzio ezkontzertatua dugula esango dugu.Azken hauen barruan,kasu batzutan,konposatu artekari bat edo beste isolatzea -edo behintzat espektroskopioz nabaitzea- posible izango da.Bestalde,oso arrunta da erreakzioak,puntu batetaraino aurreratuta egonez gero,bi edo hiru bide desberdin aukeratzeko ahalmena edukitzea;kasu hauetan emaitza sekundarioak agertuko zaizkigu,eta erreakzioa,konpetitiboa dugula baiezta dezakegu.

Erreakzio gehienetan,substantzia organiko bat,sustratoa,beste substantzia ezorganiko edo organikoen bidez antzaldatzen da;azken hauei erreaktiboak deritzaie.



a eta b erreakzio konpetitiboak dira.

(10.1)

Zenbait erreakziotan,loturen hausketa edo sorketa,molekulek beren direkzioan egoera berezia dutenean bakarrik gertatzen da.Egoera honi erreakzioaren aurrerakuntzarako baldintza estereoelektronikoa deritzo.Erreakzio batetan,estereoisomeroen artean baten produkzioa nagusiagoa bada (cis-, nahiz trans-) edo, diastereomeroen artean bat soilik sortzen bada,erreakzioa estereospezifikoa da.Beste batzutan,molekularen bi edo puntu gehiagotan gerta zitekeen erreakzioa (karboniko,hidroxilo edo amino baten aldameneko posiziotan adibidez) soilki berezi bakar batean gertatzen da,eta erreakzioa erregioespezifikoa dela esaten da.Erreakzio hauek direkzio batean zuzendurik daudela esan dezakegu.

10.3 ERREAKZIO-MOTAK. ARTEKARIAK

Erreakzioentzat bi sailkaketa-mota dago,eta sailkaketa horien irizpideak hauexek dira:a) Hausten edo sortzen diren loturak nolakoak diren.b) Lotura horiek nola hausten diren.

Lehen irizpideari jarraituz,erreakzioak honela sailkatzen dira: ordezkatze-erreakzioak,adizio-erreakzioak eta eliminazio-erreakzioak.

Lehendabizikoetan,karbono bati lotuta dagoen atomo edo talde atomikoa ordezkatu egiten da beste talde batengatik(10.2)

$$CH_3CH_2Br + \overline{OH} \longrightarrow CH_3CH_2OH + Br$$

(10.2)

Adizio-erreakzioei,berriz,lotura kopuruaren ugaltze bat dagokie. Kasu honetan,lotura bikoitz nahiz hirukoitz partzialki ezabatua gertatzen da eta bi atomo edo talde atomiko berri molekulak eransten ditu.

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2CH_2Br$$

(10.3)

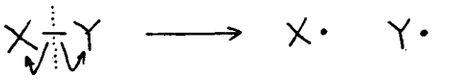
Eliminazio-errakzioak lehen aipatu ditugunen aurkakoak dira -kontzeptualki behientzat- sustratoari loturiko taldeak galduaz sortzen bait dira lotura berriak.

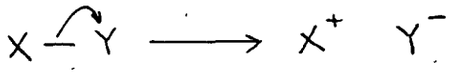
$$H\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} CH_2{=}CH_2 + H\text{-}OH$$

(10.4)

Ia erreakzio guztiak hiru sail hauetako batetan sar ditzakegu.Transposiziotan, sustratoaren egitura antzaldatzen da;baina kasu hau lehen emandako hiru sailen konbinazioa bezala har dezakegu.

Bigarren irizpideari bagagozkio,erreakzioak beste modu honetara sailkatzen dira: hausketa homolitikoa dutenak,hots, loturak simetrikoki hausten direnean,eta hausketa heterolitikoa dutenak,hau da, ezsimetrikoa denean eta ioiak sortzen direlarik.

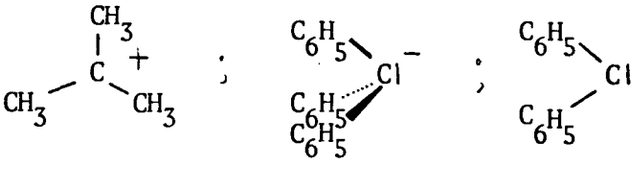




(10.5)

Erreakzio homolitikoak erradikal askeen bidez artekatuak igarotzen dira sarritan,edota elektroi desparekatua duten talde atomikoekin,baina beti oso erreaktibo diren espezie kimikoekin.Espezie hauen batazbesteko bizia 10^{-12} seg. mailakoa da.Erreakzio homolitikoen hasiera peroxidoen katalisiaz,aktibitate fotonikoz,edo erradikale askeen edonolako sorrarazle baten bidez egin daiteke.Arazo hauek 20.kapituluan berraipatuko dira.

Erreakzio ionikoetan hiru motatako artekariak daude:karbokatioiak edo karbonilo ioiak(hauetan,sp^2 hibridazioa duen karbonoak karga positiboa du),Karbonioiak(sp^3 hibridazioa eta karga negatiboa) , eta karbenoak (neutroak,bi talde ordezkatzaile,eta parekatua egon lezakeen bikote elektronikoarekin).



(10.6)

10.4 ERREAKZIO IONIKOAK,NUKLEOZALEAK ETA ELEKTROIZALEAK

Erreakzio ionikoak,ingurune polarrak edo erreaktibo ionikoak direla medio gertatzen dira.Erreakzioa gerta dadin,elektroi-eskasia duten sustratoen zatien eta erreaktibo ioniko nahiz mutur polarren artean erakarmena behar da.Era berean,dentsitate elektriko handia duten zatiek, erreaktibo positiboak erakartzen dituzte.Negatibotasun hau duten erreaktiboei nukleozaleak esaten zaie,eta positibotasuna dutenei,elektroizaleak.

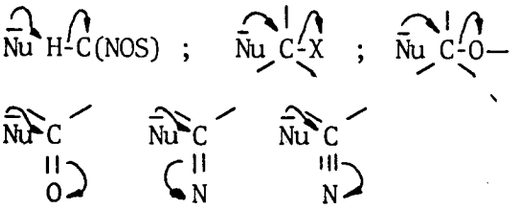
Nukleozaleak,karga negatiboa duten espezie kimikoak,anioiak ala konpartitu gabeko bikote elektronikoak dituztenak dira.Nukleozaleek zentru positiboentzat duten afinitateari nukleozaletasuna deritzo.Sarritan,nukleozaleak nortasun basikoa duten substantziak dira;azken batean,nukleozale eta basearen kontzeptoak halako berdintsutasun bat dute, zeren,biek karga positibo formal edo partziala daukaten espeziekin afinitatea bait dute.Baina,diferentzia ere badago,eta honetan datza:baseak protoiarentzat afinitatea duen bezala,nukleozaleak karbonoarentzat duela.

Nukleozale tipikoak

$$HO^- \; ; \; RO^- \; ; \; RS^- \; ; \; CN^- \; ; \; H_2O \; ; \; ROH \; ; \; R_3N \; ; \; R_3C^-$$

(10.7)

Nukleozaleen erasoak (10.8) irudian agertzen diren bezalako egituretan ematen dira.



(1-.8)

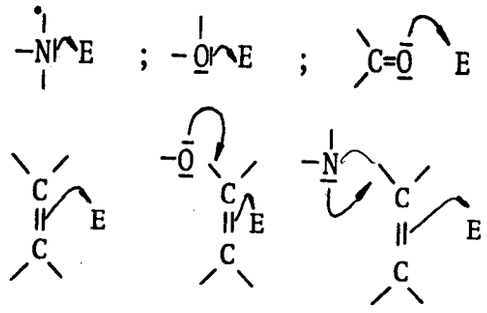
Nukleozaleak baseekin elkarganatu ditugun antzera,elektroizaleek kidetasun berdina dute Lewis-en azidoekin,baina kasu honetan,karga positiboa edo orbital hutsak izango dituzte.

Elektroizale arruntak

H^+ ; Br^+ ; NO^+; BF_3; $AlCl_3$; R_3C^+

(10.9)

Elektroizaleen erasoak (10.10) irudian agertzen diren bezalakoak izan ohi dira.



(10.10)

Sustrato eta espezie nukleozale nahiz elektroizale baten artean gerta litekeenerreakzioa aldez aurretik ezagutzea nahiko bagenu, batez ere honi begira beharko genioke:zentru aktiboak zeintzuk diren -hots, karga-sobera edo-defizientzia dutenak- erreakzioa,horietan hasiko bait da.

(10.3) atalean aipatu ditugun erreakzioetan,erreaktibo nukleozale eta elektroizaleek parte hartzen dute,eta honen arauera,ordezkatze eta adizio erreakzioak nukleozaleak eta elektroizaleak izan daitezke.Eliminazio erreakzioentzat,ordea,ezin dezakegu izaera nukleozale edo elektroizale batetaz hitzegin.

10.5 TRANSIZIO-EGOERAREN TEORIA

Erreakzioen orekak,hasierako eta bukaerako egoeren artean azaltzen den energia aske diferentziaz mugaturik daude.Jakina denez: (10.11.)

$$\Delta G = -2,3RT\log K$$
$$\Delta G = -1,361\log K \text{ (a 25C)}$$

(10.11)

Molekula organikoetan,entalpiaren balioa ezagutzeko,lotura-energiak erabiliko ditugu gai nagusi bezala,eta gero,lotura-tentsioak.Entropia kalkulatzea zailagoa da.Hala ere, -15 baino entalpi diferentzia negatiboagoa duten erreakzioentzat,orekaren konstantea bat baino handiagotzat jo dezakegu.

Entropiaren kontribuzioa asko nabarmentzen da prozesu intermolekular batetik beste prozesu intramolekular batetara bagoaz.

Baina,jakina denez,erreakzio batek oreka-konstantea aldakuntzarentzat lagungarria izan arren,aurrerakuntzarik ez agertzea gerta daiteke,bere abiadura guztiz txikia delako.

Demagun (10.12) erreakzio bimolekularra dugula.Zerbait aurreratzearren,nahi eta nahiezkoa da A eta B molekulek elkarrekin talka egitea.

$$A + B \longrightarrow C+D$$

(10.12)

Erreakzioaren abiadura talka hauen maiztasunarekin zuzenki proportzionala izanen da,hots,bi substantzien konzentrazioarekin.Baina talka guzti horietatik,bakar batzuk izango dira efikaz.Fenomeno honek bi arrazoi ditu: a) Molekulek,energia askearen edukiera minimo bat izan behar dute,indar alderatzaileak gainditu eta loturaren hausdura lor ditzaten.Nahaste erreakzionatzaileko molekulen batazbesteko energia askearen atomoek izan behar duten edukiera energetiko minimoaren kendurari aktibatze-energia(G*) esango diogu.b) Baina,aktibatze-energia bakarra ez da aski,molekulen arteko kolisioak direkzio berezi batzutan egin behar dira.Direkziotasun hau faktore askok mugatzen du:molekularen kondizio estereoelektronikoek,bere izaerak,disolbatzaileak,etab.Baldintza guzti hauek probabilitate faktore bat bezala agertzen dira.

$$v = p.n.f$$

v: erreakzioaren abiadura
p: kolisio kopurua segundoko
f: probabilitate-faktorea,erreakzioari dagokiona
n: aktibazio-energia nahiko duten molekulen frakzioa.

(10.13)

(10.13) espresioa (10.14)-an labur dezakegu,K,erreakzioaren abiadura-konstantea bezala hartzen badugu.K konstanteak erreakzioaren ezaugarri bereziak barrendu behar ditu bere baitan,eta erreakzio-kondizio desberdinentzako balio desberdinak izango ditu.K konstantearengain eragin handia du tenperaturak.

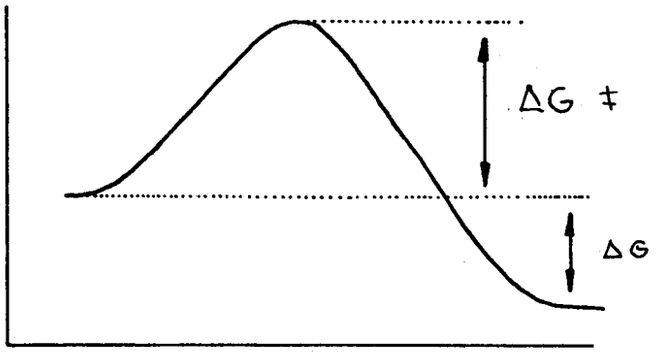
$$v = K(A)(B)$$

(10.14)

Erreakzio-abiadura,aktibatze-energiak asko mugatzen duela ikusi dugu.Aktibatze-energia beharrezkoa da <u>transizio-egoera</u> lortzeko. Transizio-egoera,edo <u>konplexu aktibatua</u>, zera da: energia eta tentsio maximoa bereganatzen duen konplexu molekularra (A eta B-k osatutakoa,gure adibidean).

Transizio-egoeran dagoen molekula batek bi gauza egin ditzake: erreakzioaren aurrerabidea jarraituaz itxuraldatze osoa lortu,ala, abiaburura itzuli,hasierako erreaktiboak emanaz.Aktibatze-energia erreakzioaren erreztasunaren parametro on bat dugu.G*-ren balioa handia bada,energi-maila horretara iritsiko diren molekulen kopurua txikia izango da;beraz, K ere guztiz txikia izango da,eta itxuraldatzen diren molekulen kopurua ere bai.

Ikus dezagun orain erreakzio baten energia askearen diagrama(10.15)

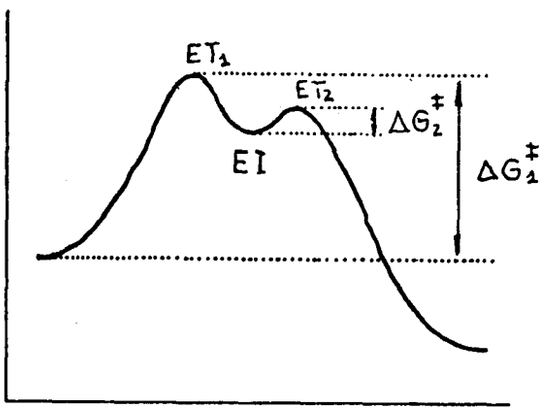


(10.15)

Abzisetan erreakzioaren aurrerapena molekular mailan irudikatzen da; hots, erdiguneak ez du esan nahi 50% molekula itxuraldatu direnik,baizik eta molekularen itxuraldatzea neurtzen duen parametroren bat - distantzia intermolekularra,adibidez- 50%-an aldatu dela.

Urrats bakar bateko erreakzioak maximo bat eta transizio-egoera bakar bat du (10.15).Transizio-egoeraraino iritsi baino lehen,molekulen multzoak deformaziotan,loturen luzaketan,desolbataziotan, eta aldenketan gailentzean erabiltzen du metatuta daukan energia. Behin transizio-egoeraraino iritsiz gero,edonolako aurrerapen edo atzerapenak energiaren askatze bat dakar,eta egoera egonkor batzuetara itzultzea.

Urrats bat baino gehiago duten erreakzioek,transizio-egoera bat baino gehiago izaten dute.Transizio-egoera hauek minimoz banaturik agertzen dira, eta minimo bakoitzak egoera artekari bat irudikatzen du (10.16)



(10.16)

Kasu honetan,aktibatze-energien multzo bat izango dugu,baina erreakzioaren abiadura-kurbaren puntu maximoak mugatuko du.Maximo erlatiboetan handienari dagokion urratsa,erreakzioaren urrats mugatzailea da.

Konposatu artekariak,ezegonkortasun handia duten konposatuak izan ohi dira;karbokatioiak,karbanioiak,erradikal askeak,molekula neutro oso erreaktiboak... noizbehinka isola daitezkeenak.Konposatu artekari baten isolamenduak edo detekzioak garrantzi handia izaten du erreakziobidea finkatzeko.Oraindik askoz interesgarriagoa litzateke transizio-egoeran informazio esperimentala izatea, baina hau ia ezinezkoa da,beraien iheskortasunagatik.

Erreakzio baten ibilbidea ezagutzeko oso komenigarria izaten da honoko hurbilketa edo sinplifikazio hau egitea:egoera artekariak transizio-egoeren gutxi gorabeherako deskripzioa direla.Hurbilketa hau egiteko arrazoirik badago,zeren bi egoeren arteko diferentzia energetiko eta geometrikoak guztiz laburrak baitira.Gainera, hurbilketa honek ondorio erabilgarri bat ere badu,esate baterako

zein izango den egitur efektuen iharduera erreakzio konpetitiboen aktibatze-energian,edo erreakzioek izango duten estereoselektibitatean.

Orain,egitur efektu batek erreakzioaren abiadura nola alda lezakeen jakitea nahi badugu,egitur aldaketa horrek substantzia erreakzionatzaileen egonkortasunari eta edukiera energetiko handiena duen egoera-artekariari zer egiten dio begiratzea besterik ez dago:

a) Egitur aldaketak,erreakzionatzaile artekaria baino gehiago egonkortzen badu,aktibatze-energiaren handipena eragiten ari da,hots, erreakzioa mantsoagoa izango da.

b) Egitur aldaketak,artekaria egonkortzen badu gehienbat,erreakzioa bizkortu egingo da.

c) Artekaria eta erreakzionatzailea neurri berdinean egonkortzen baditu,abiadurak ez du aldaketrik izango:lehen bezalakoa izango da.

Begira diezaiogun berriro(10.16) diagramari,eta kontura gaitezen erreakzioaren edozein unetarako energia askearen balioa ezagutu dezakegula;datu honek oreka-konstantearen gutxi gorabeherako zenbakia emango digu.Baina,zehaztasun gehiago izatearren,erreakzioaren datu zinetikoak ezagutu behar ditugu;bereziki,abiadura zinetikoa eta erreakzio-maila,edo erreakzionatzeileen konzentrazioak erreakzio-abiadurarekin duen erlazioa.

Erreakzio bat, lehen,bigarren ala hirugarren mailakoa izan daiteke.Lehen mailakoa bada,erreakzio-abiadura erreaktibo bakar baten menpeko da(10.17);honek ez du zer ikusirik erreakzio beraren molekularitatea bat ala bat baino handiagoa izatearekin.Bigarren mailako erreakzioen abiadura bi erreaktiboen konzentrazioen menpeko da; edo,bakar batena,baina bigarren mailara berretua.

$$v= k(A) \quad ; \quad v=k(A)(B); \qquad v=k(A)^2$$

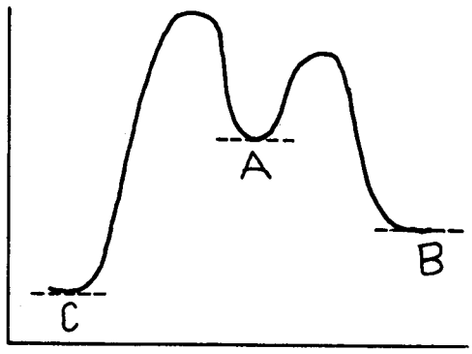
(10.17)

Erreakzio-mailaren ezaguera oso garrantzizkoa zaigu.Saiakuntza batetan,substantzia berezi baten konzentrazioak abiadura menperatzen badu, ia zihur egon gaitezke sustantzia horrek aktibatze-energia maximoa duen transizio egoerarekin zerikusia baduela.

10.6 KONTROL ZINETIKOA ETA TERMODINAMIKOA

Erreakzio baten azken emaitza bere orekari dagokiona izan daiteke; erreakzioak kontrol termodinamikoa duela esango dugu orduan.Erreakzioaren bukaerako emaitza nagusia azkarren sortzen dena bada -nahiz eta egonkorrena ez izan- erreakzioak kontrol zinetikoa duela esan ohi da.

Zenbait erreakzio bi kontrol-mota hauen menpean dago.Beste batzutan ordea, kontrol zinetikoa eta termodinamikoa antagonikoak dira. (10.18) diagraman,azken kasuaren adibidea azaltzen zaigu.



(10.18)

A-k erreakzionatzaileak irudikatzen ditu,B-k azkarren sortzen diren emaitzak eta C-k emaitza egonkorrenak.AB transformazioak abiadura handiena du,baina AC-k oreka-konstante handiena.Laborategian, sistemarengain eragingo dugu,guri interesatzen zaigun emaitza lortzeko.Horrela,katalisatzailerik gabe, tenperatura moderatuetan eta erreakzio-denbora mugatu batetarako,AB transformazioa litzateke nagusiena.Baina,katalisatzailearekin,tenperaturahandiz eta denbora luzeekin AC transformazioak izango luke garrantzi handiena.

11.KAPITULUA

KARBONO ASEAREN GAINEAN ORDEZKAPEN NUKLEOZALEAK

11.1. SARRERA

Era honetako erreakzioa erreakziobideari dagokionez ezagunetariko bat da, beronen orokortasunagatik eta erraztasunagatik.Ordezkapen honetan gertatzen dena zera da batez ere: hasieran karbono saturatu bati lotuta zegoen D taldeak (talde deskokatua) molekula uzten du,karbonoari lotzen zion elektroi-bikotea berarekin eramanaz.D taldeak utzitako tokia talde nukleozale batek betetzen du (11.1).

$$Nu + R\text{-}D \longrightarrow Nu\text{-}R + De \qquad (11.1)$$

Nukleozaleak karga positiboa ala negatiboa izan dezake,baina beti talde deskokatuak bezala,elektroi bikote bat konpartitu gabe izango du (11.2)

$$\ddot{N}\bar{u} + R\text{-}De \longrightarrow Nu\text{-}R + \ddot{D}e^{-} \;;\quad CH_3I + CN \longrightarrow CH_3CN + I^{-}$$
$$\dot{N}u + R\text{-}De \longrightarrow \overset{+}{N}u\text{-}R + \ddot{D}e^{-} \;;\quad NH_3 + CH_3Br \rightarrow CH_3\overset{+}{N}H_3 + Br^{-}$$
$$\dot{N}u + R\text{-}\overset{+}{D}e \longrightarrow Nu\text{-}R + \ddot{D}e \;;\quad Cl + CH_3OH_2^{+} \rightarrow CH_3Cl + H_2O \qquad (11.2)$$

Honek erreakzioarekiko ez du garrantzirik eta eztabaida orokorrean kargak ahaz ditzakegu.Nukleozale garrantzitsuenak,aminak ezik, anioiak dira. Talde deskokatua nukleozale bat dela ere onartu behar da.

Erreakzio baten ikasketan zera ezagutu behar da:

a) Itxuraldatzearen erreakziobide zehatza eta dagokion zinetika

b) Erreakzio-hesparrua,hots, sustratoaren egituran eta erreaktiboetan zein aldaketa eman daitekeen erreakzioaren garapena eragotzi gabe.

c) Aspektu esterikoak.Substantzia erreaktiboen izaerak edo emaitzek behartzen badute.

d) Erreaktibo,sustrato eta disolbatzaileen egitur efektuak erreaktibitatean.

e) Aldameneko taldeen eragina.

f) Erreakzio konpetitiboak.

11.2. ORDEZKATZE ERREAKZIO NUKLEOZALEEN ERREAKZIOBIDEA

Karbono-atomoaren izaerak,ase dagoenean bere kanpogeruzaren orbitalak beteak dituena,ordezkapenaren kronologia bi pausotan mugatzen du.

1) Bi pausotako erreakzio-sekuentzia:
   a) Karbono atomo eta talde deskokatuaren artean dagoen lotura hausten da.
   b) Nukleozalearen eta karbono atomoaren artean lotura eratzen da.(11.3)

$$R\text{-}X \xrightarrow{\text{geldia}} R^{+} + X^{-}$$

$$R^{+} + Nu \xrightarrow{\text{azkarra}} R\text{-}Nu$$

(11.3)

2) Pauso bakarreko erreakzio kontzertatuta:loturen hausketa eta eraketa batera egiten da.(11.4)

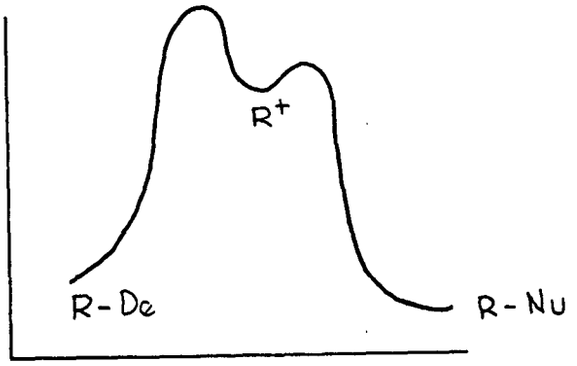
$$R\text{-}X + \ddot{N}u \quad Nu\text{---}R\text{---}X \qquad Nu\text{-}R + \ddot{X}$$

(11.4)

Lehendabiziko erreakzioan erreakzio-abiaduraren pauso mugatzailea sustratoaren ionizazioa da.Sustratoa karbokatioi gisan geratzen da,espezie oso erreaktiboa,berehala nukleozaleak erasoko duena.Nukleozalea disolbatzaile-molekula bat denean,ur, alkohol, azido azetiko, eta abar .... erreakzioa solbolisi bat dela esaten da.

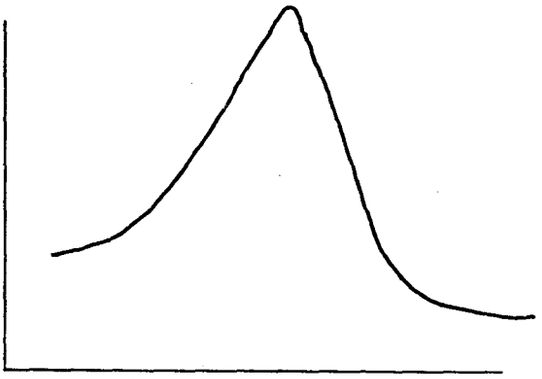
Ionizazio prozesu hauen abiadura eratutako zatien egonkortasunaren menpean dago, karbokatioia eta talde deskokatua,eta baita ere disolbatzailearen konstante-dielektrikoaren eta solbatatze-boterearen menpean.Ionizazioa pausorik mantsuena denez,erreakzio-abiadura mugatzen duena da,nukleozale batzuren artean konpetentziarik baldin badago,nukleozaletasunik handiena duen erasoari dagokiona nagusituko da erreakzio-nahastean.Zinetika lehenengo ordenakoa izanik,erreakziobide hau S_N1 baten bidez adierazten da.Era honetako ordezkapen baten energi diagramak ener-

giaren bi maximo azaltzen du (11.5)



(11.5)

Kontzertatutako erreakziobidean,nukleozaleak karbono-atomo eta talde deskokatuaren artean dagoen lotura ahularazten du,eta badago trantsizio-egoera bat,zeinetan nukleozalea eta deskokatua karbono-atomo berdinari elkarturik bait daude.Erreakziobide honek trantsizio-egoera lortu ahal izateko nukleozale eta sustratoaren artean txokea behar duenez, abiadura espezie bion kontzentrazioaren menpean dago.Zinetika bigarren ordenakoa da eta erreakzioari Sn2 deitzen zaio.Abiadura-konstantea,berriz,talde erasotzailearen nukleozaletasunaren menpean dago.Energi diagramak maximo bakar bat azaltzen du (11.6)



(11.6)

11.3. ANIBITOA

(11.1) taulan ordezkapen-erreakzioetan gehien parte hartzen duten espezie nukleozaleak,eta talde deskokatuak agertzen dira.

11.1. TAULA

Nukleozaleak		Deskokatuak		
Cl^-	NO_2OH	N_3^-	Cl^-	$^-OSO_3H$
Br^-	NO_2O^-	R_3P	Br^-	$^-OSO_2R$
I^-	RSH	R_3C^-	I^-	$^-OSO_3R$
ROH	RS^-	$RC{=}C^-$	H_2O	^-OSOCl
RO^-	R_2S	CN^-	ROH	$^-OPCl_2$
ROOOH	R_3N	-COCCO-	$RCOO^-$	N=N
$RCOO^-$	NH_2NH_2	H_4LiAl	RCOOH	SR_2
C=C-O(enolato)	NO_2^-			

R= H edo C

Nukleozaleen aukera talde deskokatuena baino askozaz ugariago da, nahiz eta talde deskokatuen barruan nukleozaleen artean azaltzen ez diren batzuk izan.Ordezkapena izan dadin,nukleozalearen nukleozaletasunak deskokatuarenak baino handiagoa izan behar du.Talde deskokatuen azken adibideak oso nukleozale ahulak dira erasotzaile bezala jokatzeko.Beste aldetik nukleozale bortitzak nukleozale izateagatik,hain zuzen ere, ezin daitezke deskokatuta izan,base bortitzak direlako.Hau gertatzen da RO^- , R_2N^-,H^-,R_3C^- taldeekin (R erradikala, H ala talde karbonatu bat izanik).Honexegatik hidroxilo eta alkoxilo taldeak,adibidez,ur eta alkohol gisa deskokatuak izan litezke bakarrik,ingurune azido batetan nukleozale baten erasoa jasan ondoren (11.7),baina egoera hauetan nukleozale gehienak azidoaz deseginak izaten dira(11.8).Haluroek bakarrik,mantentzen dute nukleozaletasuna.

$$R\text{-}OH \xrightarrow{H^+} R\text{-}OH_2^+ \xrightarrow{Nu} R\text{-}Nu + H_2O$$

$$ROR' \xrightarrow{H^+} R\text{-}O^+R' \xrightarrow{Nu} R\text{-}Nu + R'OH$$

$$\qquad\qquad\quad H$$

(11.7)

$$Nu + H^+ \rightleftharpoons \left[Nu - H\right]^+ \qquad (11.8)$$

Honela, alkohol bat hidrazidoekin erreakzionaraziz alkil haluro bat bihur daiteke.

$$ROH + HBr \longrightarrow RBr + H_2O$$

(11.9)

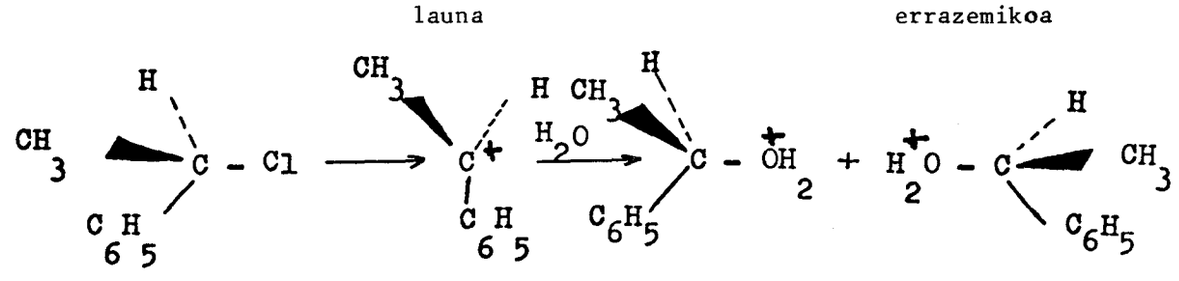
Era berberan amina taldeen ordezkapena ingurune azidotan ere itxaron liteke, baina hau ez da gertatzen, zailago delako R_3N^+H taldea deskokatzea.

Orokorki S_N1 deskokatzeak nukleozale ahulen aurrean gertatzen dira,eta askotan ingurune azidotan,S_N2 deskokatzeek,bèrriz nukleozale bortitzak behar dituzte, beraz baldintza basikoak.

11.4 ESTEREOKIMIKA

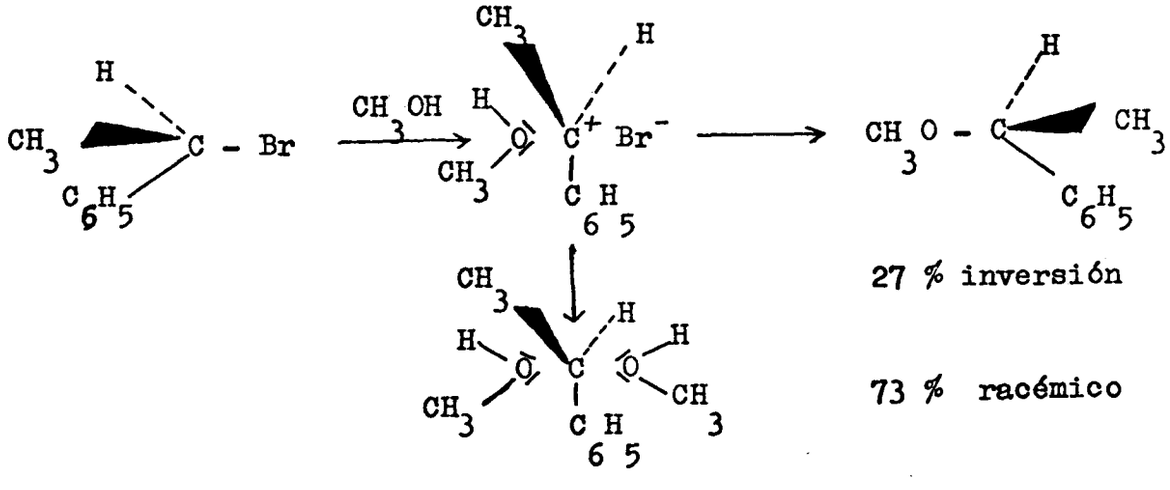
Ordezkapen hauen erreakziobideen deskribapena bere estereokimikaren ikasketak ekarri du.

S_N1 batetan, bedi optikoki aktibo den 1-feniletil kloruroaren hidrolisia (11.10),karbono asimetrikoak,Sp^3 hibridazioa azaltzen duenak,bere asimetria galtzen du ioi karbonio laun Sp^2-ra ionizatzean;nukleozalea probabilitate berberarekin sar daiteke talde



(11.10)

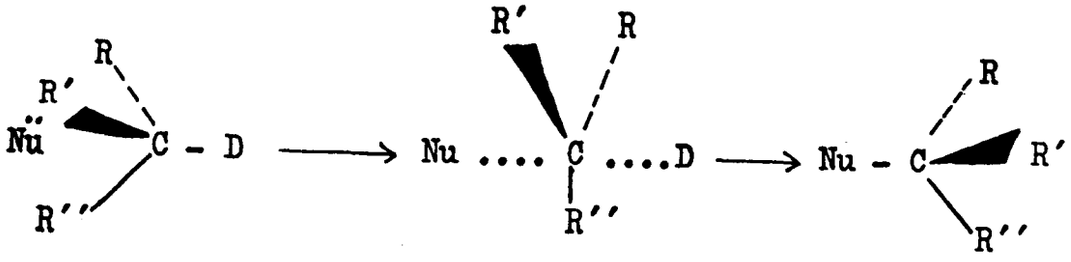
deskokatua dagoen aldetik ala kontrako aldetik,eta beraz, errazemiko bat eratzen da.Hala ere, solbatazio-prozesuetan inbertsio partziala egon daiteke disolbatzaileak talde deskokatuaren irteraren kontrako aldetik berehala erreakzionatzen badu (11.11).Erreakzio hau azkarra ez bada solbatazioa simetrikoa izan daiteke.



(11.11)

Orokorki,Sn1 erreakzioak errazemizazio handi batekin ematen direla baiezta daiteke.

Sn^2 erreakzioak,berriz, konfigurazio-inbertsio batekin ematen dira. Eginka hau trantsizio-egoera baten bidez esplika daiteke;karbono--atomoa bi taldeari,erasotzaileari eta deskokatuari,aldi berean lotuta dago (11.12)



(11.12)

Sn1 eta Sn2 erreakziobideen arteko bereizketa esperimentala ez da beti oso argia,eta honegatik,bion artean kokatzen diren beste zenbait erreakziobide dagoela pentsatu beharra dago.

11.5 ERREAKTIBITATEA

Oinarrizko ideiak,behin ikusiz gero,disolbatzailearekiko erreaktibitatea,sustratoaren egitura eta nukleozale eta talde deskokatuaren izaeren ikasketara pasa daiteke.

11.5.1 Disolbatzailea.-

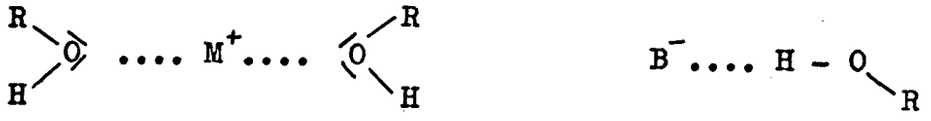
Disolbatzaileak erreakzio-abiaduran eragin sakon bat du.Konstante dielektriko altua duten disolbatzaileak disolbatzaile ionizarazle onak dira, eta erreakzio baten urrats mugatzailean ioien bidez gertatzen denean berau azeleratzen dute.Fenomeno berdina gertatzen da molekula neutroetatik ioirik produzitzen dituzten erreakzioetan.Substantzia ionikotatik emaitza neutroak sortzen direnean,atzerarazten dituzte ordea. Honela, disolbatzaile polarrak(edo berdina dena konstante dielektriko altuko disolbatzaileak) Sn1 erreakziobideko erreakzioak azeleratzen dituzte,Sn2-ak zeinetan espezie ionikoen kopurua gutxitzen edo aldatzen bait da atzeratuak izaten dira;espezie ionikoen kopurua handitzen den Sn2-ak bakarrik azeleratuak izaten dira (11.13)

Sn2 erreakzioa

		Disolbatzailearen polaritatearen handiketaren eragina abiaduran
$HO^- + RCl$	$ROH + Cl^-$	Eraginik gabe
$R_3N + RCl$	$R_4N^+ + Cl^-$	Azeleraketa
$HO^- + R_3S^+$	$ROH + R_2S$	Desazeleraketa

(11.13)

Errealitatean,Disolbatzailearen eragina ez dator bakarrik konstante-dielektrikoaz mugatuta,baizik eta bere solbatazio-ahalmenaz.Katioien solbatazioa disolbatzailearen molekulan konpartituak ez dauden elektroi-bikoteen koordinaketaren bidez egiten da.Bitartean zentru elektronikoki aberatsen eta anioien solbatazioaren kasua hidrogeno-zubiak direlarik (11.14)



(11.14)

Nukleozaleak disolbatzaile protikoetan bortizki solbatatuak daude eta aktibazio-energiaren zati bat lotura honen hausduran kontsumitzen da, anioiak solbatazio-kaxatik alde egin dezan.(11.2. Taula) taulan ordezkapen-nukleozaleetan gehien erabiltzen diren disolbatzaileak tarte dira.

11.2.TAULA

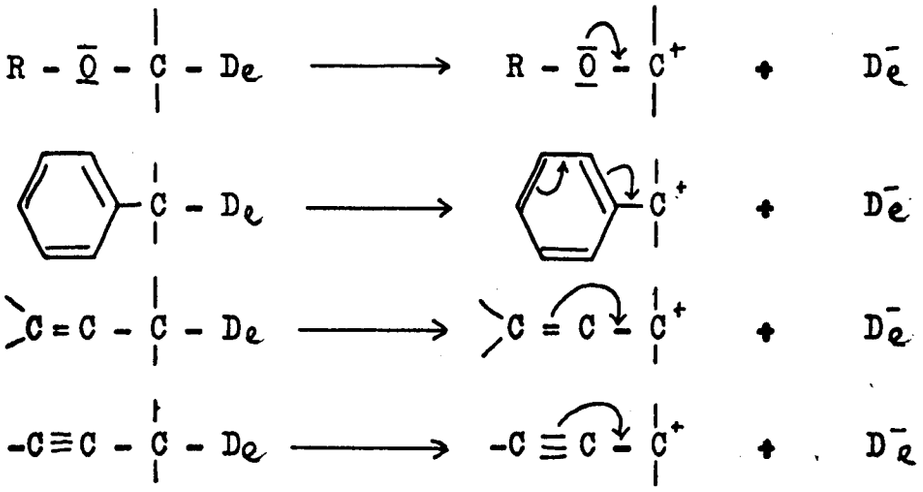
Zenbait disolbatzaileren konstante dielektrikoa

Disolbatzaile protikoak	Konstantea	Disolbatzaile aprotikoak
H_2O	81	
HCOOH	59	
	45	$(CH_3)_2SO$
	38	$HCON(CH_3)_2$, CH_3CN
CH_3CH	33	
ROH	20-24	CH_3COCH_3
CH_3COOH	6	$(C_2H_5)_2O$, $CHCl_3$
		Hidrokarburoak

Sn2 ordezkapenak disolbatzaile aprotikoetan,esate batetarako dimetilsulfoxidoan,dimetilformamidan,edo azetonitriloan, uretan baino mila aldiz azkarragoak dira,berauen konstante dielektrikoa urarena baino askoz txikiagoa izan arren.

11.5.2 Sustratoa.-

Sn1-etan, trantsizio-egoera artekari karbokatioiari hurbila zaio,beronen eraketa aldekotze duten egitur faktoreek ordezkapena aldekotu behar dute.Errezonantziaren bidezko karbokatioiaren egonkorketak aktibazio-energiaren gutiketa oso handia dakar,eta era berean mila bat edo miloi bat alditan erreakzio-abiaduraren handipena,dagozkion sistema saturatuekin konparatuz.Solbolisi-erreztasuna halogenoeterretan maximoa da,(11.3) taulan ikus daitekeen bezala,datu oso adierazkorrak dituena



(11.15)

Bentzeno bentzilikoan orto edo para-azko ordezkapenek eragin sakonak dituzte,honela para-azko metoxilo batek 500-10.000 aldizko abiadura-handipenak emanarazten ditu.Nitro talde batek,berriz,egoera berberan alderantzizko eragina du.Taulan azaltzen diren solbolisi-abiadura erlatiboaren datuak nahiko argigarriak dira.

11.3.TAULA

Solbolisi-abiadura erlatiboak

R-Cl + H_2O/ dioxano		R-Br + H_2O		RCl + C_2H_5OH	
$CH_3CH_2CH_2CH_2$-	1	CH_3-	1	CH_3=CH_2CH_2-	0´04
$CH_3CH_2OCH_2$-	$1x10^9$	CH_3CH_2-	1	$C_6H_5CH_2$-	0´08
$CH_3OCH_2CH_2$-	0´2	$(CH_3)CH$-	12	C_6H_5CH-	1
		$(CH_3)C$-	$12x10^6$	CH_3	
				$(CH_3)_3C$-	1
				$(C_6H_5)_2CH$-	300
				$(C_6H_5)_3C$-	$3x10^6$

(11.3) taula berberan sistema aseen sistema aldaketa oso handi bat ikus daiteke,karbonoren ordezkapen-mailaren araueraz,(11.16) sekuentzia idatz daiteke.

ter sek prim CH_3

(11.16)

Erreaktibitatearen aldaketa honen kausak hiperkonjugazioari,efekto induktiboari,azelerazio esterikoari,ala hiru efekturen multzoari lepora dakizkioke.

Efektu induktiboa eta mesomeroa nerurri gutxiagotan afektatzen zaizkie Sn2 erreakzioei,nahiz eta oraindik era nabarmen batez egin,(11.4) taulan ikus daitekeen bezala Sn2-ak karbonoari nukleozalearen erasoa esterikoki galerazi dezaketen talde ordezkatzaileen presentziaz afektatuak izaten dira.Ondorioa zera da: erreakziobide honetan erreaktibitate-ordena (11,17) Sn1-en alderantzizkoa izatea.

CH_3 prim sek ter.

(11.17)

Beraz, karnono tertziarioaren gainean bigarren ordenako erreakzioen adibiderik ez dago.Neopentilo talde baten karbono primarioak oso geldi erreakzionatzen du (11.4) Taulan ikus daitekeen bezala

11.4 TAULA

Sn2 ordezkapenetan abiadura erlatiboak

CH_3-	30	CH_2=$CHCH_2$-	40
CH_3CH_2-	1	C_6H_5-CH_2-	120
RCH_2CH_2-	0´4	CH_3COOCH_2-	100
$(CH_3)_2CH$-	0´02	CH_3OCH_2-	400
$(CH_3)_3C$-	0		
$(CH_3)_3CCH_2$-	0´0001		

Erresonantziaren eragina Sn2 ordezkapenen gainean karbonoak trantsizio-egoeran Sp2 hibridazioa aurkezten duen egintzarekin erlazionatuta dagoela dirudi.p orbitalaren b lobulorekin erasotzailea eta deskokatutako taldeekin lotura partziala eratzen du.p orbital honen erresonantziazko deskokapenak ordezkapena aldekotzen du trantsizio-egoera egonkortuz.

Aurreko tauletan sartuta ez egon arren, karbonilo talde baten presentziaα posizioan zerau eragiten du: Sn1-ak inhibitzen ditu ioi karbonioaren ondoan elektroizale talde bortitz bat jartzerakoan.Berriz, Sn2-ak azeleratzen ditu,karbonilo taldeak nukleozale taldeak sartzen duen kargaren zati bat kontsumitzen baitu.

Lehenengo ordenako ordezkapenak 120º-tako lotura-angeluaren presentzia behar dute,ziklopropano eta ziklobutanoan lotura-tentsio handi bat sortzen duena,honexegatik sistema zikliko hauen deribatuak ez dira oso erreaktiboak.Eraztun erreaktiboenak ziklopentanoen deribatuak dira,sistema aziklikoak baino 50 aldiz handiagoko erreaktibitatea dutela.Lehenengo ordenako ordezkapenetan sistema ziklikohexanikoek aziklikoek erreakzionatzen duten gisa berberan erreakzionatzen dute,baina Sn2 deskokaketetan geldiagoak dira ardatz-hidrogenoen eragozpena dela kausa.

11.5.3 Nukleozalea.-

Nukleozaleen erreaktibitatea basetasun-eskalarekiko lerrokidea da. (11.18)taulan familia bereko taldeak konparatzen ditugu.

Nukleozale-familien erreaktibitate erlatiboa

$C_2H_5O^-$	HO^-	$C_6H_5O^-$	$CH_3CO_2^-$	H_2O
I^-	Br^-	Cl^-	F^- ; RS^-	RO^-

(11.18)

Taula periodikoaren periodo baten barruan ingurune protikoetan nukleozaletasuna zenbaki-atomikoarekin gehiagotzen da (11.18) ;polarizabilitate handiagoa eta solbatazio-energia txikiagoa direla eta esplika daiteke.Disolbatzaile aprotikoen erabiltzeak ez ditu bakarrik Sn2 ordezkapenak azeleratzen,baizik eta nukleozaleen erreaktibitate-ordena erlatiboan aldaketarik ere eragin dezake, eta are

ehiago inbertsioa sortu.Base gangarrak, ioi butoxidoa bezala ez dira nukleozaleak interferentzia esterikoa dela eta; honegatik,ioi honekin Sn2 erreakzioaren adibiderik ez dago.

11.5.b. Talde deskokagarria.-

Talde deskokagarriei dagokienez, deskokatze-erraztasuna talde deskokatuaren basetasunaren alderantzizko ordenan gehiagotzen da funtsean.Hala ere, C-D loturaren polarizabilitateak ere parte hartzen du.Halogenoetan,talde deskokagarrien erreaktibitate-ordena eta nukleotasunarena berdina dira (11.19)

Halogenoen erreaktibitate erlatiboa talde deskokagarri bezala

$$I^- \quad Br^- \quad Cl^- \quad F^-$$

(11.19)

Hidroxilo taldea ezin da zuzenki deskokatua izan,gorago esan den bezala.Hidrogeno hidroxiliko bat beste talde batetaz ordezkatu behar denean,ordezkapena ingurune azidotan egin behar da ala aurrez hidroxiloa talde sulfonatu edo talde deskokaerrez batetan bilakatu (11.20) (ikus 11.1 Taula).Aldez aurreko prozesu hauek Sn2 ordezkapena aurrera eramaten uzten ditu(11.20),azidorekin tratamendu batek,berriz, ionizazioaren azelerazioa dela eta Sn1-ak aldekotzen ditu. (ikus 11.9).Antzeko beste egoera bat alkil haluroen solbolisiak aurkezten duena da zilar-gatzaren presentzian(11.21) zilar ioiak koordinazioaz halogeno-atomoarekin ionizazioa eragiten du,karbono-atomoarekin lotura ahuldaraziz.

$$R - OH \xrightarrow{R'SO_2Cl} R - O - S\,O_2R' \xrightarrow{Br^-} R - Br$$

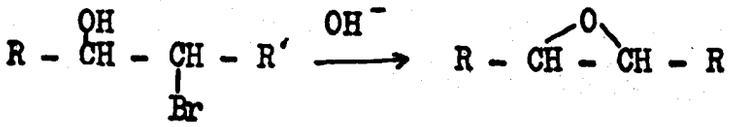
(11.20)

$$R - Br + Ag^+ \longrightarrow R^+ + BrAg.$$

(11.21)

11.6 MOLEKULABARNEKO ORDEZKAPEN NUKLEOZALEAK

Adibide askotan ordezkapena molekula barneko nukleozale baten erasoagatik gertatzen da,sistema zikliko bat eratuz.Erreakzio hauek eratutako eraztunak hiru,bost ala sei katen mailakoak direnean oso aldekotuak daude (11.22).Ziklazio hauek bigarren ordenako ordezkapenak dira, eta honegatik atzekaldetiko eraso baten posibilitate-esterikoa behar dute.

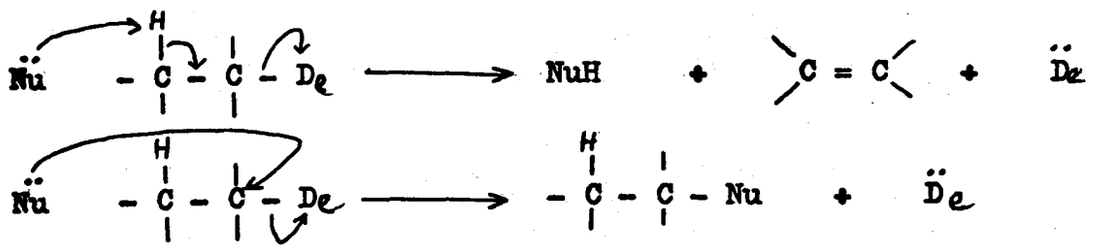


(11.22)

11.7 ERREAKZIO SEKUNDARIOAK

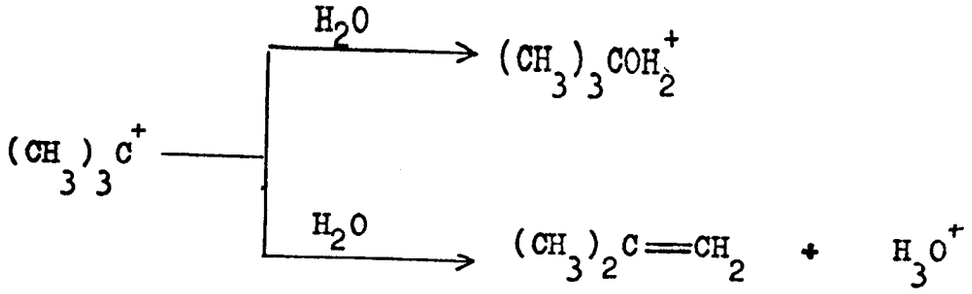
Bi erreakzio mota ihartuten dute nukleozale-ordezkapenekin lehian: Eliminazioak eta transposizioak; lehenengoak Sn1 eta Sn2-etan ematen dira,bigarrenak lehengo ordenakoetan bakarrik.

Nukleozale bortitz basiko batek 12 baino handiagoko Pka duena karbonoa eraso beharrean α posizioan kokatuta dagoen hidrogeno bat eraso dezake (11.23),eliminazio bat sortuz.Nukleozale oso azidoek eliminazio honekiko joera txikia dute.



(11.23)

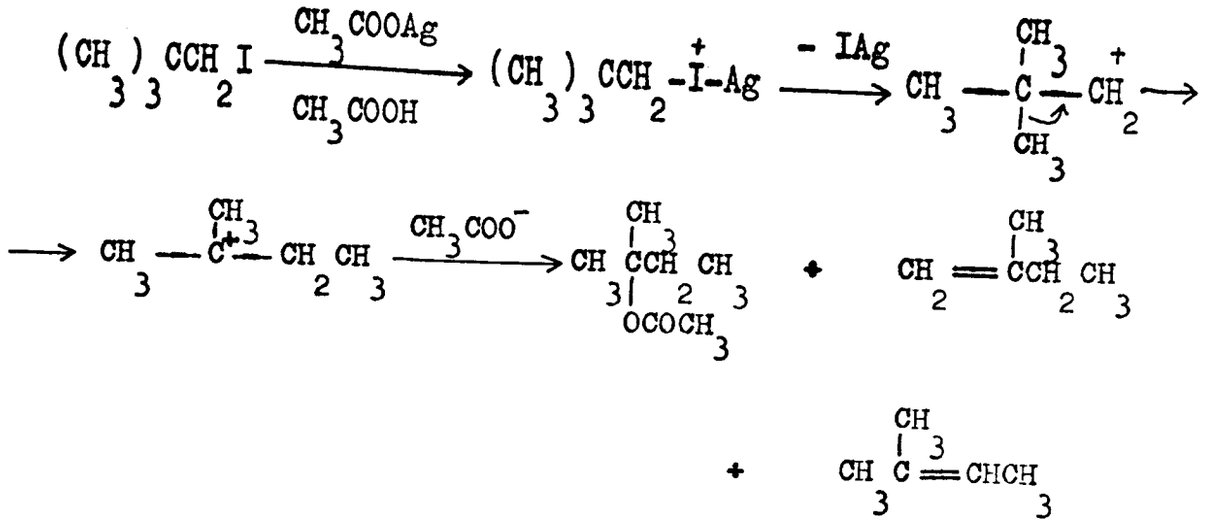
Eliminazioak Sn1-arekin lehiatzen du ere, zeren karbokatioia bai nukleozalearen erasoarekin,eta bai aldameneko karbonoaren protoi baten galtzearekin egonkor bait daiteke (11.24).Sn1 ordezkapenaren eta eliminazioaren abiadurak berdinak dira,eta lehenengoa aldekotzen duten egitur-faktoreek aldekotzen dute bestea, bi prozesuetan abiaduraren urrats mugatzailea berdina delako.



(11.24)

Karbono atomoa oso ordezkatuta dagoenean eta tenperatura goratzen denean Sn1-a zein Sn2-a laguntzen dituzten eliminazioak aldekotuak dira ordezkapenen aurrean.

Katioi baten bidez ematen diren ordezkapenak azkenean ordezkapen--emaitzak edo eliminazio-emaitzak aurkezten dituzte,zeintzuk alkilo edo arilo talde baten lekualdatzeagatik hezurdura aldatuta bait dagerte.Transposizio bat gertatu dela esango dugu.Lekualdatze hauek eratzen dira karbokatioi batek beste egonkorrago batetan bihurtzerik ahal duenean (11.25)



12. KAPITULUA

KARBONO ASEEN GAINEAN ORDEZKAPEN NUKLEOZALEAK.ZENBAIT APLIKAPEN

12.1 SARRERA

Karbono aseen gainean ordezkapen nukleozaleen alderdi orokorra eta teorikoa behin ikusiz gero, orain posible da mota honetako ematen diren erreakzioak ikastea,nahiz laborategi-ikerketetan, nahiz industriagintzan,nahiz bizidunen metabolismoan.

Ordezkapen-erreakzioak honela eman daitezke:

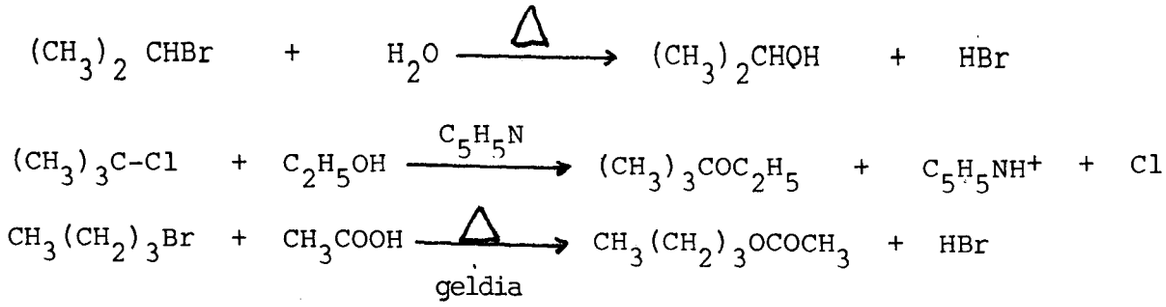
a) Lotura bakuneko funtzio-taldeen arteko interkonbertsioak.
b) C-C loturaren eratze-erreakzioak karbono-hezurdura luzatuaz.

Kapitulu honen barruan funtzio-taldeak loturaren araueraz ikastean,esandako loturen eratzeko eta hausteko moduari begiratuko zaio gehienbat.

12.2 KONPOSATU C-O LOTURADUNAK

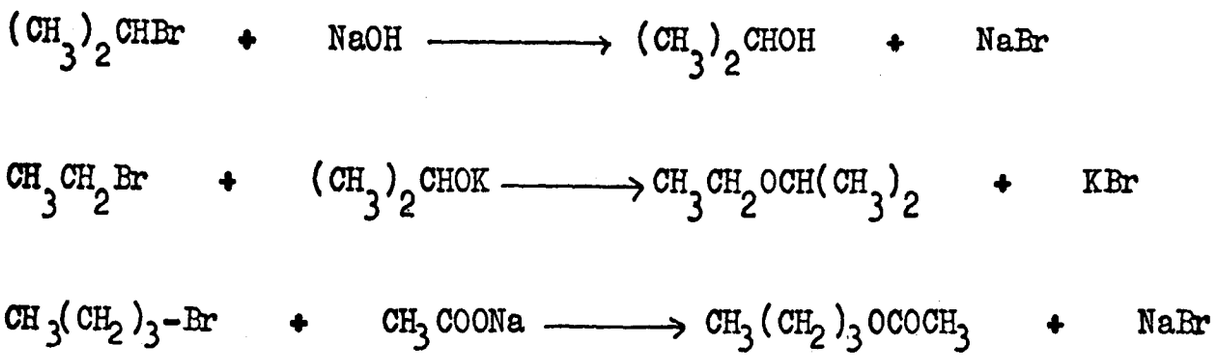
12.2.1 C-O Loturaren eraketa.-

Lotura-mota hau duten funtzio-taldeak alkoholak,eterrak,esterrak dira.Konposatu-mota hauek nahiz prozesu solbolitiko bat jarraituaz, kondizio neutrotan,nahiz oxianioien bidezko S_N2 ordezkapen bar jarraituaz eratuak izan daitezke.Biontzako lehen gaiak alkil haluroak izan daitezke; prozesu solbolitikoetan erreaktiboak ura,alkohol edo azido karboxilikoak izaten dira,alkoholak,eterrak eta esterrak emateko (12.1).Erreakzio honen garapenerako amina tertziario baten adizioa aldekoa izan daiteke eratutako azidoa neutralizatzen bait du.



(12.1)

Substantzia edo konposatu jakin bat prestatu nahi denean oxianioien bidezko bigarren ordenako ordezkapena nahiago da normalki; sodio hidroxidoa eta alkoxilato edo karboxilato alkalinoak izaten dira erreaktibo erabilien eta arruntenak (12.2)



(12.2)

Eliminazioaren lehiaketa dela eta, hidroxido ioiak,alkoxidoak eta antzeko base bortitzak alderatzen dira posible denean, salbuespen bat badago haluroak posizioan hidrogenorik ez duenean.Alkohol baten lortketa nahi bada eliminazio konpetitiboa minimiza daiteke lehenik halogenuroa sodio azetatoz eraginez azetato bat eratuz,eta ondoren azken honen hidrolisia eginez.Ordezkapena egiten deneko karbonoa kiriala baldin bada ordezkapenak konfigurazio-inbertsio bat Sn2 erreakziobide baten bidez iragaten denean(nukleozale bortitza) eta errazemizazioa Sn1 baten bidez bada(baldintza solbolitikotan) produzituko duela kontutan hartu behar da.

Ordezkapenean oinarritutako alkoholen lorketa-metodoak ez dira oso interesgarriak,zeren eta normalki alkoholak alkil haluroak baino eskuragarriagoak bait dira.Eterren eraketa, ordea, ez da honela

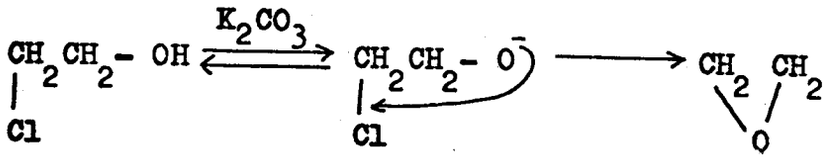
gertatzen. Eterren eraketarik orokorrena, Williamson-en sintesia, alkoxido alkalinoekin erreakzionatzen duten sulfonato, sulfato ala haluroetatik hartzen ditu lehen gaitzat (12-3). Baldintza hauetan haluro alkalino tertziarioek eliminazioa jasaten dute, beraz eter tertzuaruieb erajetaraji akjixudo tertziariotik abiatu behar da.

$$C_2H_5O^-Na^+ + CH_3 - Br \longrightarrow C_2H_5OCH_5 + NaBr$$

$$C_6H_5CH_2O^-Na^+ + (CH_3)_3CCl \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + (CH_3)_2C=CH_2 + NaBr$$

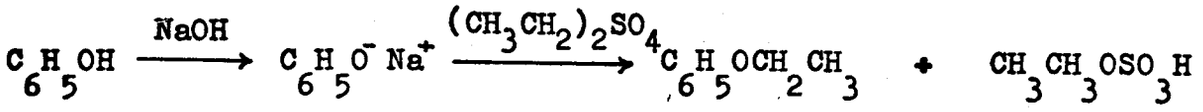
(12.3)

Bide hauxe jarraituaz eter ziklikoak eratzen dira ere. Klorohidrinek jasaten duten molekulabarneko Williamson-en erreakzio baten bidez (12-4).



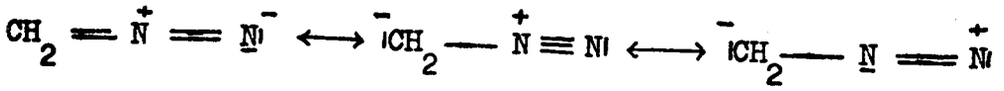
(12.4)

Fenolen alkilazioak antzeko era batetan eramaten dira aurrera alkil sulfato ala haluro baten gainean fenolato bal erreakzionaraziz (12.5).



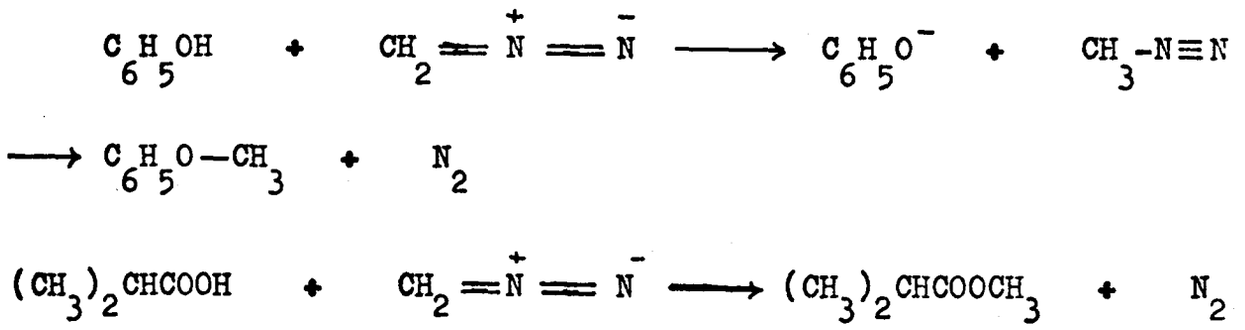
(12.5)

(12.6) erresonantzi egitura daukan diazonetanoa, eter-soluzioan erabiltzen da maiz, gas toxikoa izan arren, fenilmetil eterrak, metil enolak eta metil esterrak prestatzeko oso erreakzio baliagarria bait da.



(12.6)

Erreakzioa protoi-elkartrukaketa baten ondoren gertatzen den Sn2 baten bidez doala dirudi (12.7)



(12.7)

Alkoholen metil eterrak lor daitezke ere diazometanotik abiatuz. Lewis-en azido bat adizionatzen bada, Boro(lll) floruroa adibidez.



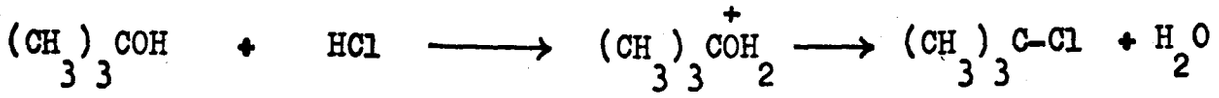
(12.8)

Esterren eraketan gehien erabiltzen diren metodoak zerak dira: azido karboxilikoen eta alkoholen deribatuak erabiltzen dituztenak, baina baita ere esandako ordezkapenen bidez era daitezke.

12.2.2. C-O loturaren hausdura

Ester karbosilikoen erreakzioak karbonilo taldearen bidez ematen dira gehienetan eta karbono asearengaineko ordezkapenak gutxitan jasaten dituzte. Eter eta alkoholetan erreakzioa C-O loturaren bidez joan dadin infurune azidotan eman daiteke soilik, Snl prozesua batetan zehar normalki. Honela talde deskokatua H_2O edo ROH da eta ez OH^- edo RO^-; ingurune neutro edo basikotan gertatuko litzatekeen bezala. C-O loturaren hausduraren sustratorik faborakorrenak tertziarioak, sekundarioak eta sistema konjokatuak dira.

Alkoholei esandakoa aplikatu nahi badiegu badago adibide sinplea bezain arrunta, berauek hidrazidoekin jasaten duten erreakzioa alkil haluroak emateko, alegia (12.9)' Azidoak anioi nukleozalerik ez duenean, $HC10_4$ edo $Ht3PO_4$ -k bezala, erreakzio beronek eliminaziora jotzen du.



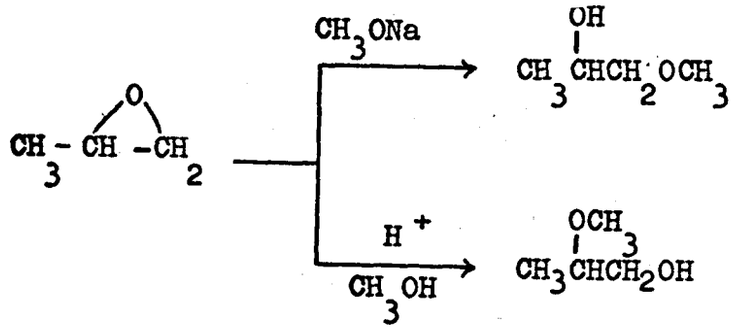
(12.9)

Eterrak oso erreaktibo ahulak dira, eta C-O loturaren hausdura azido iodhidriko ala bromhidrikoarekin tratamendu bortitz baten ondoren lortzen da bakarrik. Honela arilalkil eterrek fenol bat eta alkil haluro bat ematen dute, dialkil eterrek, ordea, nahasteak ematen dituzte (12.10).



(12.10)

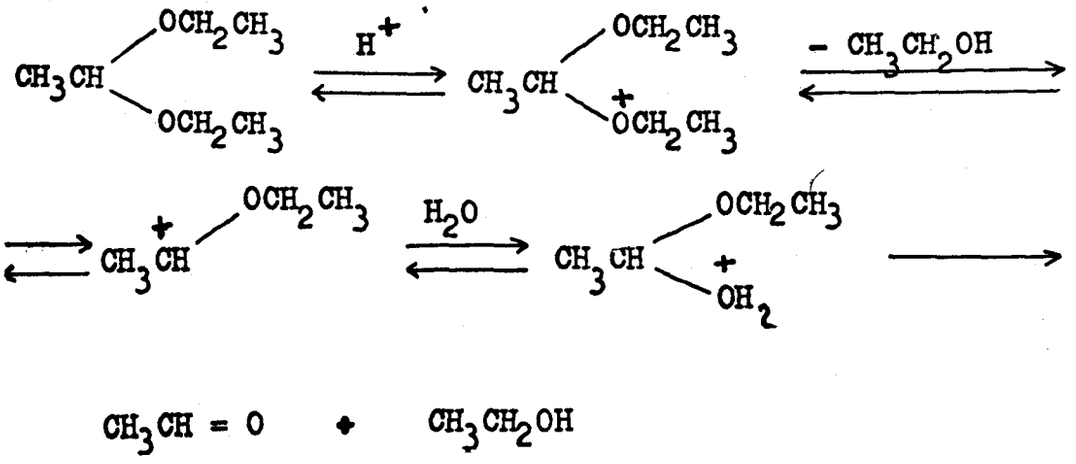
Epoxidoak erreaktibitate-eza honen salbuespen bat dira, eraztunak daukan tentsio gogorra dela eta. Epoxido-eraztunen zabaldura bai ingurune basikotan, Sn2 erreakziobide baten bidez (nucleozale bortitzekin), bai ingurune azidotan, Sn1 baten bidez egin daiteke. Epoxidoa simetrikoki ordezkatuta ez badago nucleozalearen erasoa gutxien ala gehien ordezkatutako karbonoaren bidez egiten da, prozesua Sn1 ala Sn2 denaren araueraz.



(12.11)

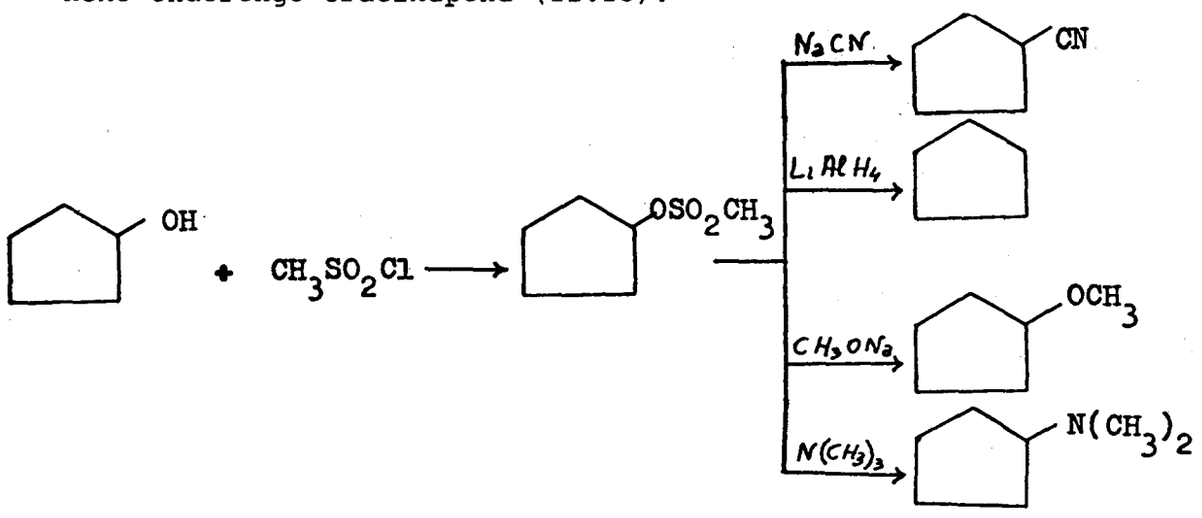
Eterren erreaktibitate-ezaren beste salbuespen garrantzitsu bat azetalek ematen dute. Konposatuak karbono berberari bi eter unitate lotuta dauzkana. Ioi karbonioaren egonkorpenak, aldameneko

beste alkoxi taldearen presentzia dela eta, aktibazio-energia gutxitzen du, zetal eta azetalen hidrolisi azidoa oso erreakzio leuna bihurtuz.



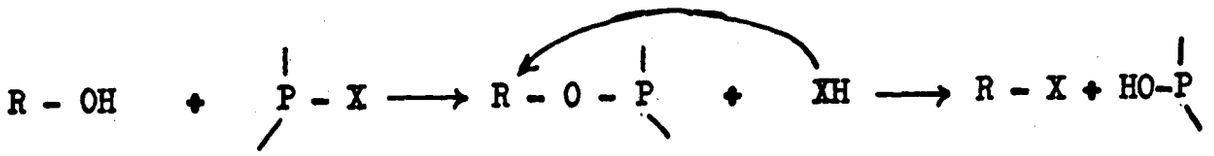
(12.12)

Alkoholen C-O loturaren hausdura S_N2 erreakziobide baten bidez iragan daiteke ere, baina hidroxilo taldea itxuraldatuz gero bakarrik. Hidroxilo ioia deskokatuta izatean ematen duen anioia baino anioi egonkorrago bat lortu nahi da transformazio honen bidez. Prozedura posible bat zerau da: p-toluensulfonil kloruroa edo metilsulfonilo kloruroa erabiliaz eratutako sulfonatoarengaineko ondorengo ordezkapena (12.13).



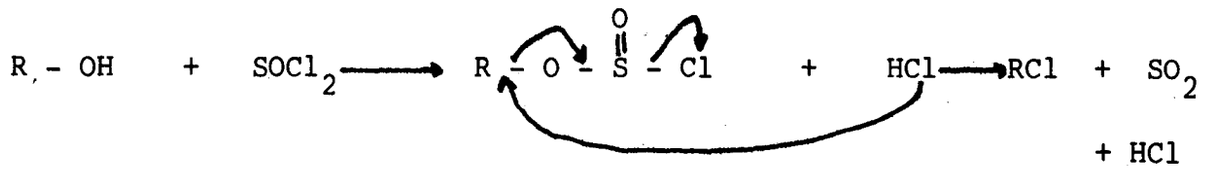
(12.13)

Operazio bakar batetan bilakatzen diren beste prozedura batzuk zerauek dira: sustratoa PCl_5, PCl_3, $POCl_3$ edo PBr_3 -z tratatuz fosforo-azido baten esterra lorturik zeini erreakzio berberan eratutako hidrazidoa erasotzen bait dio alkil halogenuroa emateko (12.14)' Normalki halogeno atomo guztiek parte hartzen dute ordezkapena emateko.



(12.14)

Tionil kloruroa erabiliaz erreakzioa klorosulfito baten bidez iragaten da (12.15).



(12.15)

12.3. C-S LOTURADUN KONPOSATUAK

Tiolak alkoholak baino nukleozale hobeak dira eta haluroengaineko ordezkapenetan parte har dezakete sulfuroak emateko (12.16).



(12.16)

Era berean, tiolek, alkil haluroek bisulfuro sodikoarekin jasaten duten erreakzionaren emaitzak dira (12.17), nahiz eta berauen prestaketarako erreakzio hobeak esistitu aipatutakoa erabiltzen da normalki (12.17).



(12.17)

12.4. C-X LOTURADUN KONPOSATUAK

Alkil haluroak orokorki hiru bideren bidez lortzen dira:

a) Alkoholengaineko ordezkapen nucleozaleak. Alkil haluroak dagozkien ROH alkoholetatik prestatzen dira (12.18) taulako erreaktiboak erabiliaz.

Haluroa	Erreaktiboak
RCl	RCl + $ZnCl_2$; $SOCl_2$; PCl_5: PCl_3; $POCl_3$
RBr	HBr; PBr_3
RI	HI; P + I_2

(12.18)

Haluroon erreaktibitate aurreko ikasgaian nahiko komentatuta izan da.

Haluroen analisirako bi entsaio interesgarriak, bromuroak eta kloruroak primario, sekundario edo tertziario bezala sailkatzen dizkigute. Hauetako entsaio batetan zilar nitratoa soluzio alkoholikotan erabiltzen da; baldintzok lehen ordeneko ordezkapenak eragiten dituzte. Berehalako erreakzioa ematen bada zilar haluroaren hauspeatzeak salatuko diguna, haluroa tertziario edo konjokotua da. Beste entsaioan baldintzak Sn2 batetarako egokiak dira: azetonan disolbaturik dagoen sodio ioduroak hauspeatu bat ematen du ioduro ioial kloruro edo bromuro ioi bat deskokatzen duenean; hauspeatze azkar batek haluro primario bat adierazten du. Haluro sekundarioak denbora gehiago behar du biotako edozein kasutan.

12.5. C-N LOTURADUN KONPOSATUAK

Amoniakoaren alkilazioa aminak emateko prozesu sekuentzial baten bidez egiten da (12.19), emaitza nahaste bat izaten da beti,baina erreaktibo-kantitate egokiak aukeratuz emaitza batzuk besteei nagusitzea lor daiteke.

$$NH_3 + RX \longrightarrow RNH_3^+ + X^- \qquad R_2NH + RX \longrightarrow R_3NH^+ + X^-$$

$$RNH_3 + NH_3 \rightleftharpoons RNH_2 + NH_4^+ \qquad R_3NH + NH_3 \rightleftharpoons R_3N + NH_4^+$$

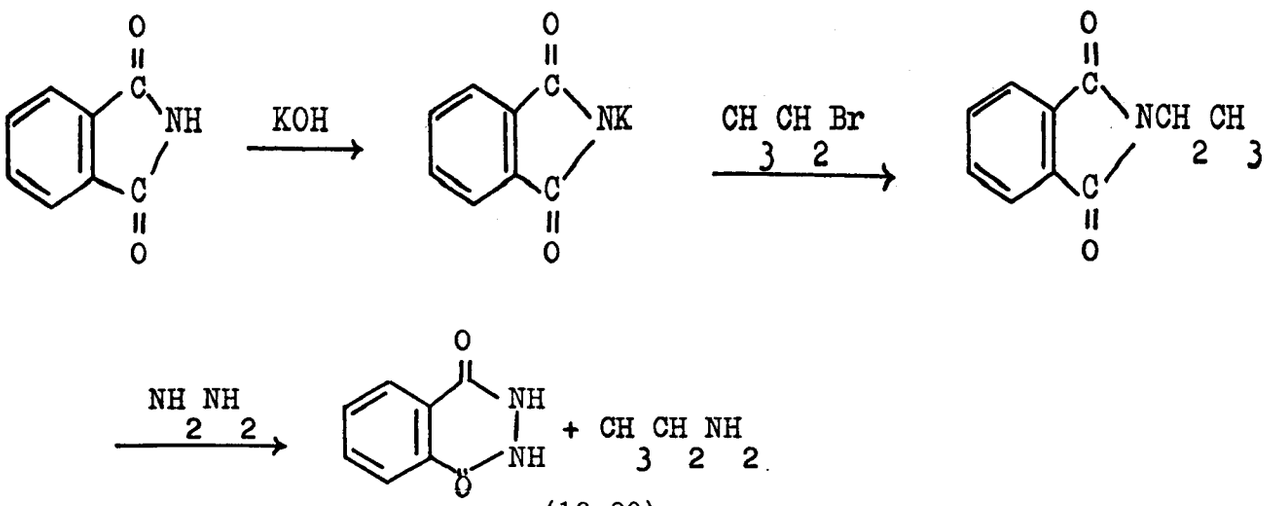
$$RNH_2 + RX \longrightarrow R_2NH_2^+ + X^- \qquad R_3N + RX \longrightarrow R_4N^+ + X^-$$

$$R_2NH_2 + NH_3 \rightleftharpoons R_2NH + NH_4^+$$

(12.19)

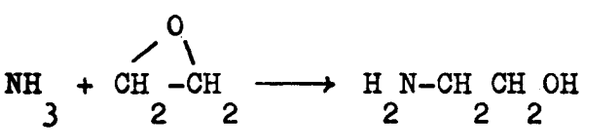
Industrian amina asko honela lortzen da, baina az da laborategi metodo bat, amonio koaternariozko gatzen lorpenerako izan ezik. Haluroa sekundarioa baldin bada ordezkapena eliminazioaz lagunduta dator; haluro tertziariotan azken hau nagusitzen da.

Gabriel-en sintesian (12.20) amina primarioak alkil haluroen aminazioaren bidez prestatzea posible da. Amoniakoaren ordez ftalimidaren gatz potasikoa erabiltzen da.



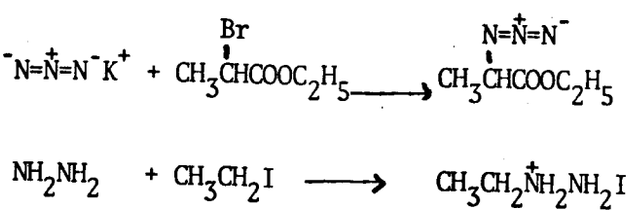
(12.20)

Epoxidoek amoniakoarekin ala aminarekin erreakziona dezakete ere, β-hidroxiaminak emateko (12.21), etanolamina bezala.



(12.21)

Alkilazidak eta hidrazidak ordezkapen-erreakzioen bidez lortzen dira (12.22).

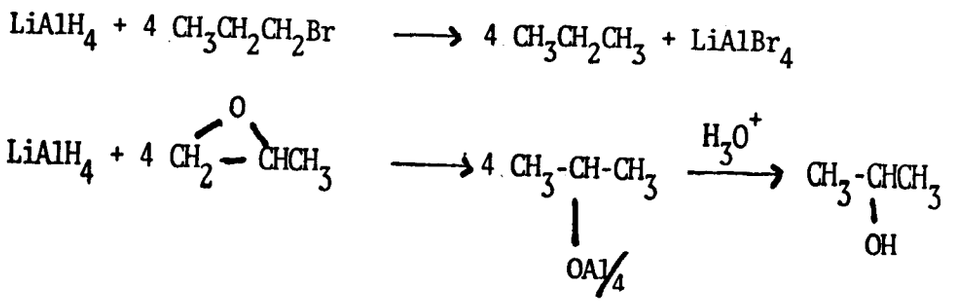


(12.22)

C-N loturaren hausdura oso zaila da, talde deskokatuą nitrogeno molekularra baldin ez bada. Erreakzio hauek, berriz, sistema aseetan ez dauka interesik prestaketarako.

12.6. KARBONO ASEEN GAINEAN ORDEZKAPENAZ C-H LOTURAREN ERAKETA

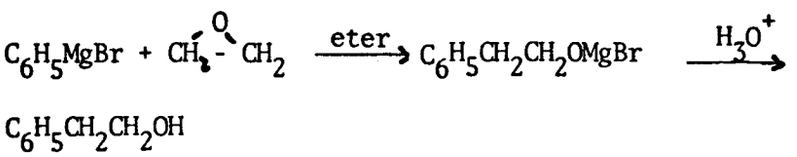
Bi metal hidruro konplexu badira, aluminio eta litioarena, eta boro eta sodioarena alegia, kimika organikoan oso erabiliak; berauen erreaktibitatea eta ioi hidruroak transferitzeko joeran datza hidruroon erabilgarritasuna. Aluminio eta litio druroa, $LiAlH_4$, askoz erreaktiboagoa da eta makina bat erreakzio sortaraz dezake, zeinetan hidruro ioiak, haluro edo sulfonato bezalako talde deskokaerrazak deskokatzen bait ditu S_N2 erreakziobidea jarraituaz (12.23). Era berean, epoxidoen zabaldura eragin dute alkoholak emateko (12.23). Karbono tertziarioekin ez du erreakzionatzen, eta eliminazioa oso gutxitan sortarazten du.



(12.23)

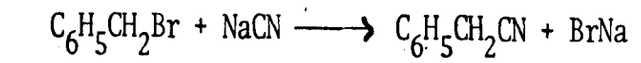
12.7. C-C LOTURAREN ERAKETA

C-C loturen eraketaren metodo orokorrak karbonilo taldeari adizio nukleozaleetan oinarritzen dira. Prozedura batzutan lotura hauen eraketa ordezkapen-erreakzio nukleozaleren bidez lortzen da. Hauetako batetan karbanioiak erabiltzen dira, deribatu organomagnesiano edo organolitiko gisa, zeintzuk epoxidoak erasotzen bait dituzte (12.24). Erreakzio hau kate bat bi unitatetan luzatzeko metodoa ohi da.



(12.24)

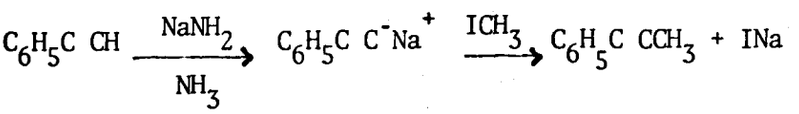
Zianuro ioiak haluro primarioak ordezketzen dituenean oso metodo ona gertztzen da dagozkien nitriloen eraketarako (12.25). Haluro sekundarioek gaizki erreakzionatzen dute eta tertziarioek eliminazioa jasaten dute. Zianuro metalikoa disolbatu ahal izateko disolbatzaile polarrak erabili behar dira.



(12.25)

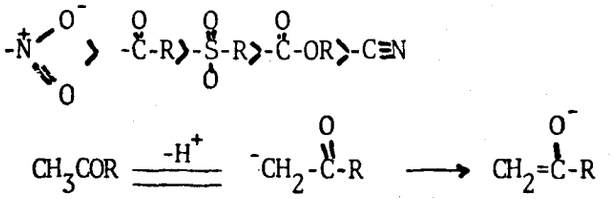
Nitriloen interesa zeronetan datza: hidrolisia eta erredukzioa errezki jasaten dute azido karboxilikoak eta amina emanez.

Azetilenoak eta azetileno monoordezkatuek hidrogenoa nahiko azidoa daukatenez dagozkien azetiluroak errez ematen dituzte base bortitz batez tratamendu ondoren. Hauetako base erabiliena amoniako likidotan disolbatutako sodamina da (12.26). Azetiluro hauek nukleozale bortitzak dira, haluro primarioetan ordezkapena eta sekundario eta tertziarioetan eliminazioa produzitzen dutenak.



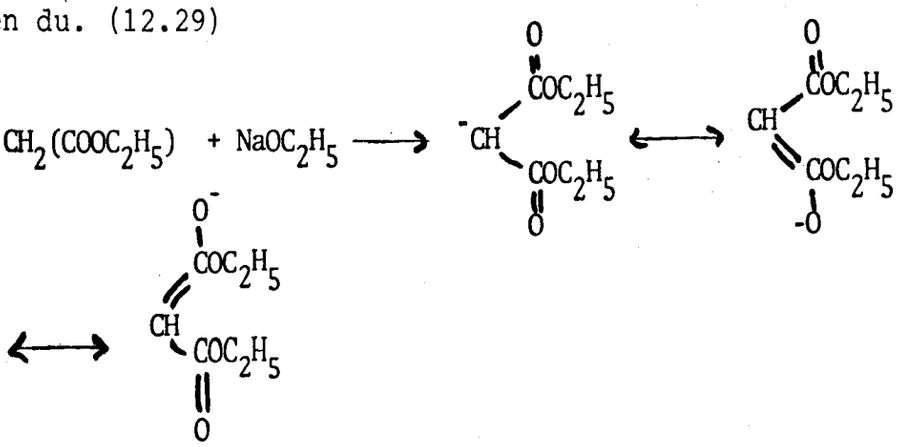
(12.26)

Nitriloen kasuan bezala, azetiluroen lorketa interesgarria da gerozko transformakuntzetarako dauzkan posibilitateengatik. Ordezkapen-erreakzioen bidez egindako C-C loturaren eratze-erreakzioen artean interes handien duena metileno aktiboen alkilazioena da. Hidrogeno azidoa daukan karbono atomoari metileno aktibo deritzo. Hau gertatzen da karbonoaren ondoan dauden taldeak ionizacio azidotik ateratzen diren ioiak egonkortzeko gai direnean, egonkortze hau erresonantziaren bidez emanez. (12.27) irudian taldeon efektibitatea gutxituz doalarik ikusten da.

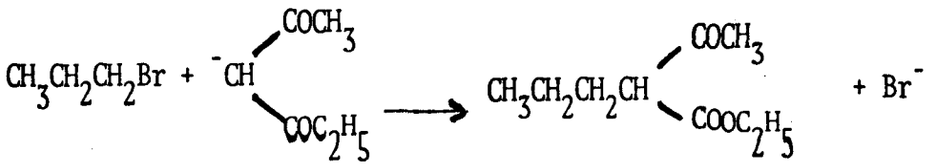


(12.27)

PKa 18 baino handiagoa daukaten metileno aktiboek, hau da, talde aktibatzaile bakar bat daukatenek, nitroa ezik, eliminaziora jotzen dute; azidoago direnak, 5 eta 15 arteko PKa daukatenek ioi basikoagoak ematen dituzte anioiaren bi talde egonkortzaile izateagatik (12.28), nukleozale onak dira. β-diesterrak, β-zetoesterrak, β-dizetonak, β-dinitriloak eta abar guztiz ioniza daitezke kasu batzutan, nahiz eta kasu batzutan base akuoso batekin izan, baina maizago sodioa eta alkohola erabiltzen dira. Enolato hauen erreakzioak haluro eta sulfonato primarioekin ordezkapena eragiten du. (12.29)

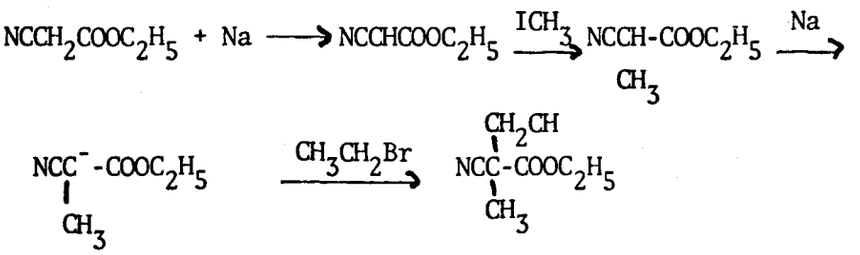


(12.28)



(12.29)

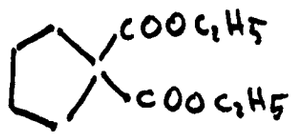
Alkilazioaren emaitzak bigarren alkilazio bat jasan dezake; hau kasu batzutan eragozpen bat eta bestetan helburu bat izan daiteke. (12.30), (12.31).



(12.30)

$$CH_2(COOC_2H_5) + NaH \longrightarrow {}^{-}CH(COOC_2H_5) \xrightarrow{Br(CH_2)_4Br}$$

$$BrCH_2CH_2CH_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{NaH} BrCH_2CH_2CH_2CH_2\bar{C}(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow$$



(12.31)

Alkilazio hauek oso errez deskarboxila daitezke bai azido malonikoak azido monokarboxilikoak emateko, bai -zetoazidoak metil zetonak emateko (12.32)

$$C_6H_5CH_2CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5CH_2OH(COOH)_2$$

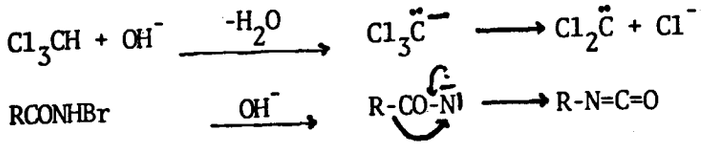
$$\xrightarrow{\Delta} C_6H_5CH_2CH_2COOH + CO_2 \; ; \; CH_3COCHCOOC_2H_5 \xrightarrow{H_3O^+}$$
$$\quad\quad\quad

13. KAPITULUA

ELIMINAZIO-ERREAKZIOAK

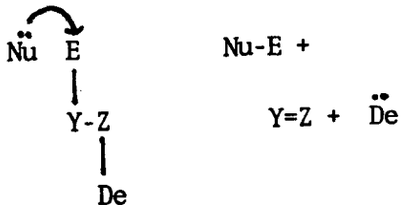
13.1. SARRERA, ELIMINAZIO-ERREAKZIOBIDEAK

Nahiz eta eliminazio-erreakzioak konzeptualki adizio-erreakzioen prozedura alderantzizkoak izan, errealitatean ez dute zer ikusirik haiekin. Eliminazio-erreakziorik garrantzitsuenak aldameneko karbonoei lotuak dauden taldeen artekoak dira, 1-2 eliminazioak deritzanak. Lotura berrien eraketak bikoitz eta hirukoitz loturen eraketara jo dezake, C≡C, C=C, C=N, C≡N, C=O, C=S eta N N. 1-1 eliminazioak ez dira 1-2-ak bezain ilusiak izan; espezie erreaktiboren eraketara daramate hala nola karbenoak eta nitrenoak (13.1). Eliminazio hauetako batzuk transposizioei eskeinitako 18 kapituluan ilusiko dira.



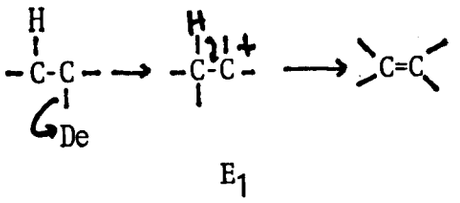
(13.1)

Eliminazioan parte hartzen duten taldeetako bat elektroizalea da, ia beti hidrogeno, eta bestea deskokagarri bat ordezkapen nukleozaletan parte hartzen duten taldeen antzekoa.

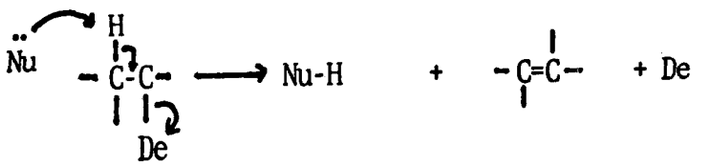


(13.2)

Ordezkapen nukleozaleetan gertatzen zen bezala, 1-2 eliminazioetarako bi erreakziobide esistitzen dira: (13.3) bata kontzertatua, bigarren ordenekoa, E_2 batez irudikatuta, baseen presentziagatik probokatua. Bestea sekuentziala, lehenengo ordenekoa, E_1, baldintza solbolitikotan ematen dena.



E_1



E_2

(13.3)

Hona hemen 1.2 eliminazioaz ikasi behar diren gauzak:

a) Eliminazioaren zuzenbidea,
b) Baldintza estereoelektronikoak eta estereoselektibitatea
c) Nukleozaleren eta deskokagarriren aktibitate erlatiboa
d) Ordezkatzearekin lehiaketa.

13.2. PROTOI-GALTZEAZ ALKANOEN ERAKETA

13.2.1. E_2 eliminazioa

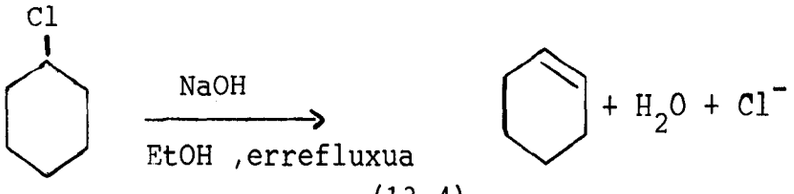
Alkeno-eraketarako maizago azaltzen diren adibideak eliminazioaren bidez doaz. Eliminazio hauetan lotura bikoitza protoi eta talde deskokagarri baten galtzetik dator. E_2 eliminazio alkalinoa gehiago erabiltzen da, bere emaitzak errazki aurreikusten direlako.

Generalki, tenperatura altuak, basetasun altuak, eta sustratoan edo basean eragozpen esteriko altuak, edozein erreakziobidetiko eliminazio-erreakzioa aldekotzen dute. Hidrogenoaren azidotasuna gehiagotzen duten taldeek eliminazioa aldekotzen dute.

13.2.1.1. Talde deskokatua

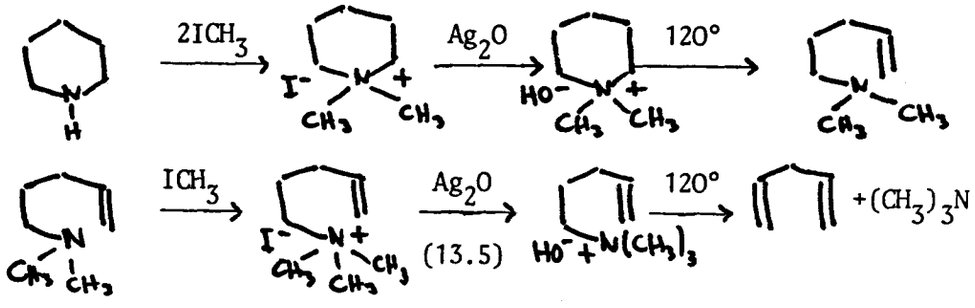
E_2 eliminazioak eragiteko erabiltzen diren baseak amina tertziarioak, azetato, hidroxilo, alkilo eta amiduro izan daitezke. Talde deskokatua ordezkapen-erreakzioetan aipatutako talderen bat

da, hala nola Cl^-, Br^-, I^-, RSO_3^-, $RCOO^-$. Talde hauen erreaktibitate-aldaketa ordezkapenetan nabaritzen den berdina da: X-C loturaren polarizabilitatearekin gehiagotzen da, eta talde deskokatuaren basetasunarekin gutxitzen da. Sintetikoki, deshidrohalogenazioak base bortitzekin eratzen dira, NH_2^-, t-BuO^- edo OH^--kin adibidez (13.4).



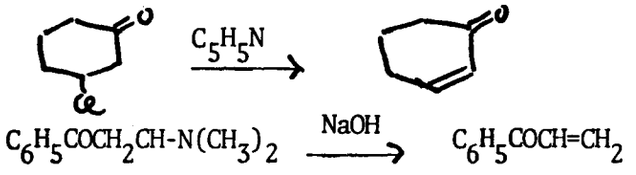
(13.4)

Hofmann-en eliminazioan amonio hidroxido koaternario bat berotzen da amina bat eta alkeno bat eratzeko (13.5). Metodoa amina naturalen (alkaloideen) degradazioari begira interesgarriago da sintesiari baino.



(13.5)

Ester, azido, aldehido eta zetona taldeekiko β-posizioan dauden taldeen eliminazioa oso errez ematen da α-posizioko hidrogenoak oso azidoak direlako. Egitura hau duten amino eta hidroxilo taldeak elimina daitezke ere.

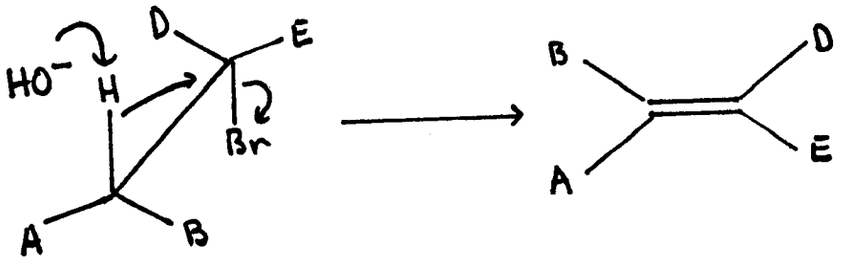


(13.6)

13.2.1.2. Estereokimika

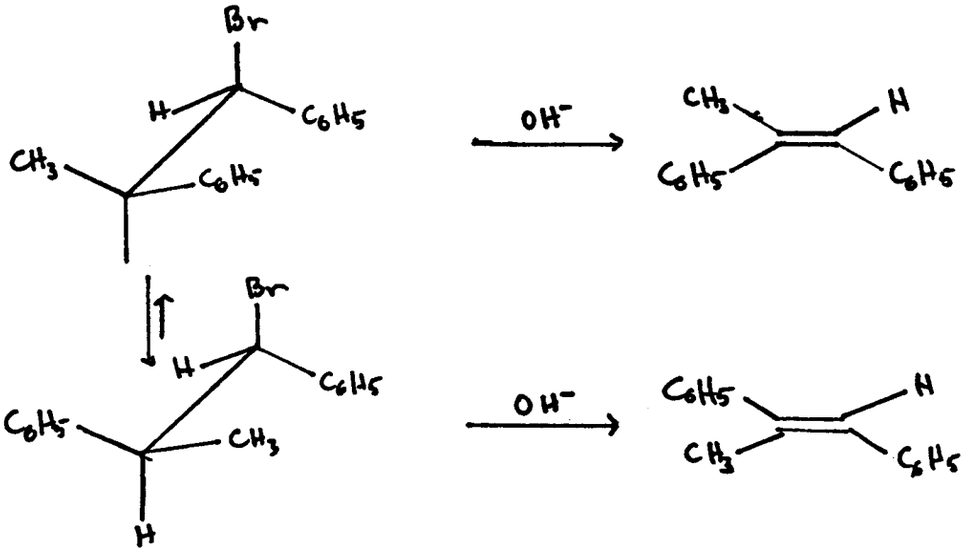
E_2 erreakzio genienek eliminazioan inplikatutako taldeen transperiplanar konfigurazioa behar dute. Baldintza estereokimiko hau

eta S_N2 ordezkapenetakoa antzekoak dira, eta horregatik normalki talde eliminatuen konfigurazio trans-periplanarraz hitz egiten denean, trans eliminazioari buruz hitz egiten da, hau da eliminatzen diren taldeak trans konfigurazioa dutela (13.7), eta ez uste liteke bezala, eliminazioaren emaitzek trans konfigurazioa izango luketela.



(13.7)

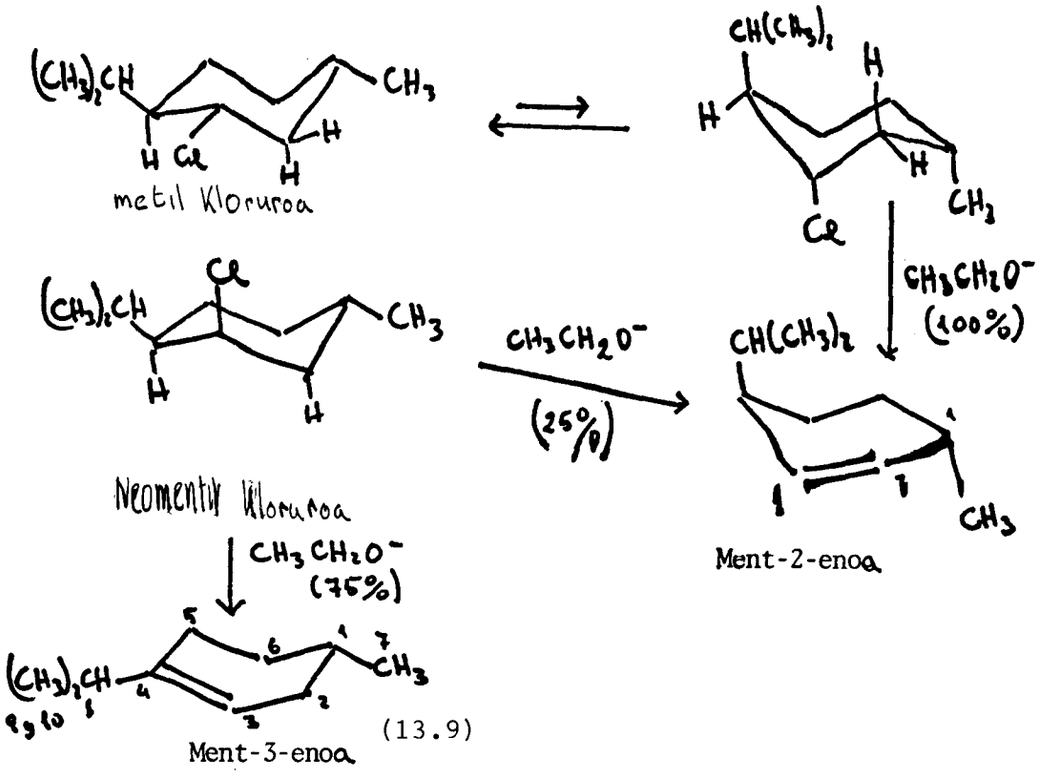
Baldintza estereokimiko hau, orbital baten genesirako π orbitalek paraleloak izan behar dutelako gertatzen da. Taldeek konfigurazio trans-periplanarra errazki lor dezaketenean eliminazio erraza da. Honela 1-bromo-1,2-difenilpropanoak lehenago ematen du metilestilbenoaren trans isomeroa cis isomeroa baino (13.8). Honek bi feniloen zeharkako konfigurazio bat behar duelako.



(13.8)

Sistema ziklohexanikoetan ez da bakarrik konfigurazio trans bat behar, baita ere konfigurazio trans-diaxial bat. Disposizio hau posible ez bada, ez da E_2 eliminaziorik emate. Mentil kloruroaren

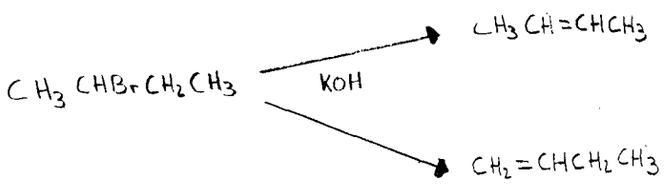
eta neometil kloruroaren jokabideen konparatzeak adibide interesgarri bat ematen du (13.9) lehendabizikoak erraz erreakzionatzen du emaitza bakar bat emateko, bigarrenak, berriz, bi mentenotako nahaste bat, lotura bikoitzaren posizio desberdinekon, ematen du.



(13.9)

13.2.1.3. Norabidea

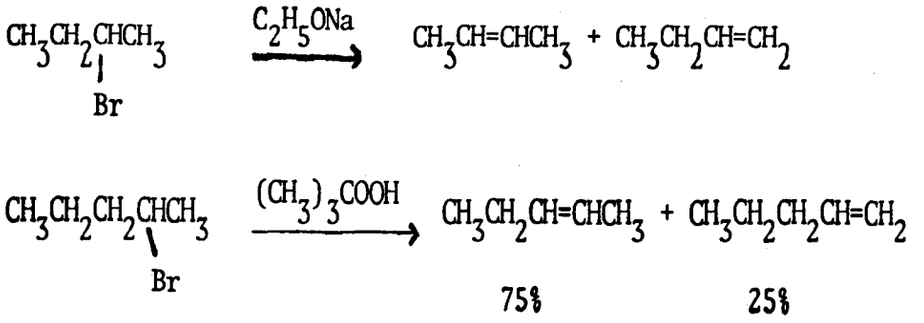
Jeneralki eliminazioek, zenbait hidrogeno desberdinek parte hartzeko posibilitaterik dutenean, nahasteak ematen dituzte; hots, bi posizio desberdin dagoenean (13.10).



(13.10)

Kasu batzutan, esandako mentil kloruroaren adibidean bezala, bakarrik bi orientazio posibletako bat ematen da, nahiz eta bi hidrogeno desberdin izan, baldintza estereoelektronikoa dela kausa, baina normalena zera da: emaitza nahastea izatea, neopentil kloru-

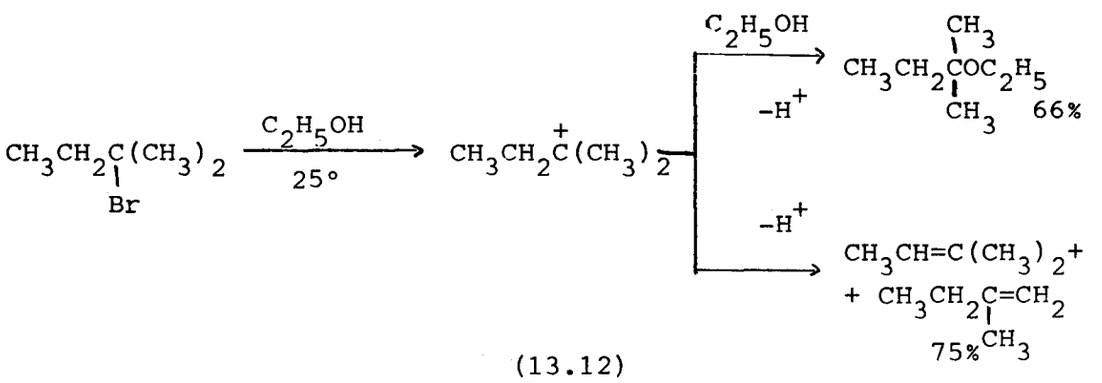
roarekin gertatzen den bezala. Saytzeff-en eta Hofmann-en arau enpirikoen bidez orientazio nagusia zein izango den aurresan daiteke. Lehendabizikoak, tlde deskokagarri neutrodun sustratoetarako baliagarri, zera esaten du: eratzen den alkenoa lotura bikoitza ordezkatuena duena da (13.11). Hofmann-enak, talde deskokagarri kationikodun sustratoetarako baliagarri (amonio koaternario eta sulfonio), eratzen den alkenoa gutxien ordezkatutakoa da nagusiki. Arau hauek justifikatzen dituzten arrazoiak ez daude oso argiak, baina segurki efektu estereoek, alkenoen egonkortzeak eratzen diren heinean, solbatazioak, eta talde deskokatuaren eta basearen arteko elkarrekintzak parte hartzen dute. (13.11)



(13.11)

13.2.2. Eliminazio solbolitikoak

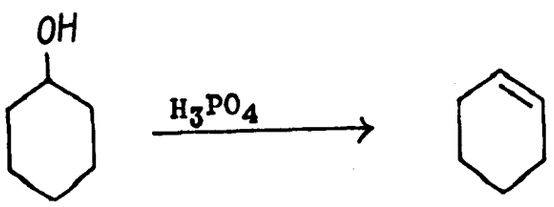
Karbokatioi batek funtsean S_N1 ordezkapen nukleozale bat edo E_1 eliminazio bat eman dezake (13.12).Bi transformaziotako edozeinetan urrats, mugatzailea ionizazioa denez, ordezkapenak eta lehenengo ordeneko eliminazioak eragiten dituzten egitur aspektuak berberak dira. Ordezkapen eta eliminazioen arteko konfliktoaren emaitza bertako disolbatzailearen basetasunaren eta nukleozaleen erreaktibitatearen menpean dago. Adibidez, pirimidinatan, solbolisiak eliminazioa eman ohi du, N_3^- ioi oziden presentziak, berriz, karbokatioien harrapatzera jotzen du, ordezkapen-emaitzak emanez



(13.12)

Eliminazio-zuzenbideari dagokionez Saytzeff-en arauak ematizak mugatzen ditu.

E_1 eliminazioak ez du prestaketarako interesik, alkoholen deshidratazio azidoan ezik. Eliminazio hau tenperatura altuetan egiten da. Deshidratazioaren zuzenbide ezabsolutoak ekar ditzakeen eragozpenez gainera, sarritan transposizioak aurkitzen ditugu.



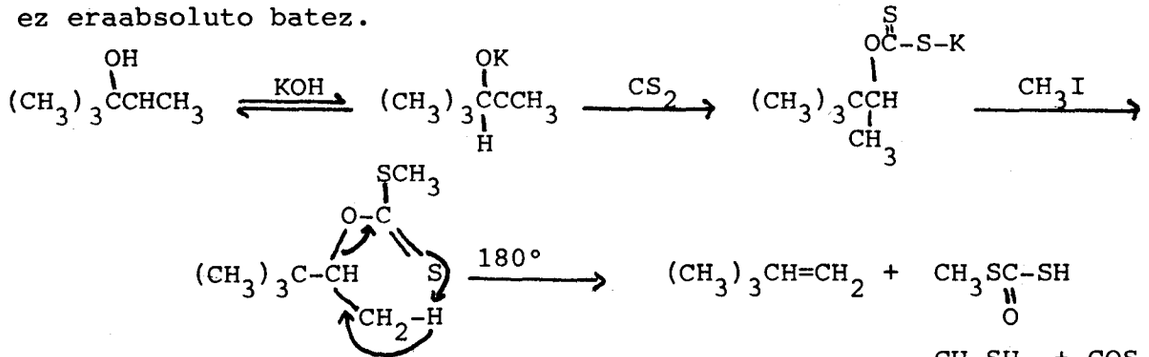
(13.13)

E_1 erreakzioa estereoespezifikoa egin dezakeen baldintza estereoelektronikorik ez da ezagutzen.

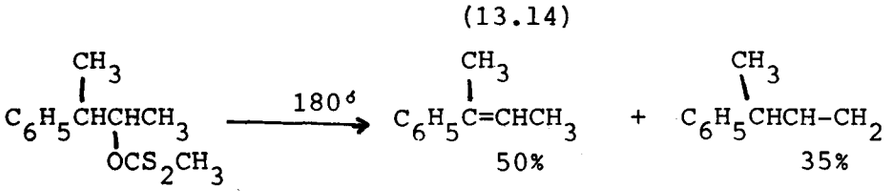
13.3. ELIMINAZIO PIROLITIKOAK

Sintesian oso erabiligarriak diren eliminazio batzutan, talde deskokatuak base gisa jokatzen du eta protoia kanporatzen du era kontzertatu barnemolekularraz. Orain baldintza estereoa zis-planokidetasuna da. Erreakzio hauek beroketa soil baten bidez eramaten dira aurrera, beste erreaktibo batzuk adizionatu gabe.

Chugaer-en erreakzioan xantogenatoak 140-200°-tan pirolizatzen dira (13.14). Emaitzan alkeno ordezkatuenak nagusitzen dira, baina ez eraabsoluto batez.

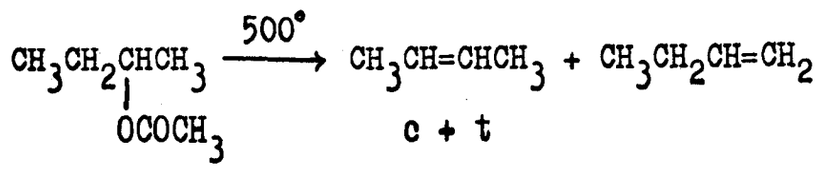


(13.14)



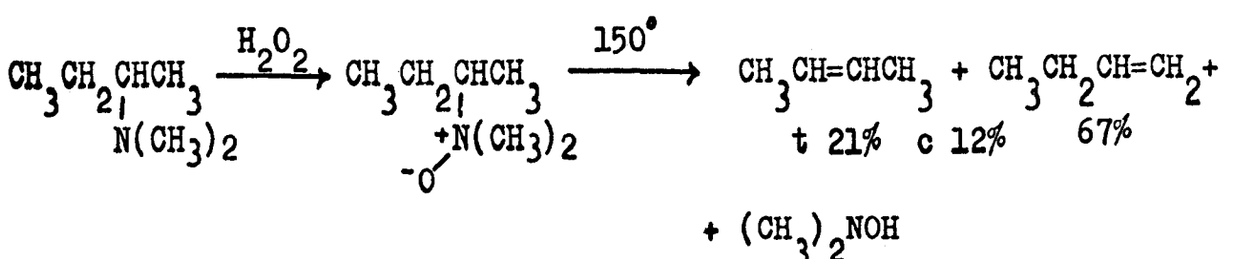
(13.15)

Eterren pirolisia olefinen sintesian oso erabilia da, normalki azetatoak ala benzoatoak, 200-500°-tan (13.16). Askotan norabidea estaditikoa da, posizio bakoitzean dagoen hidrogeno-kopuruaren araubera.



(13.16)

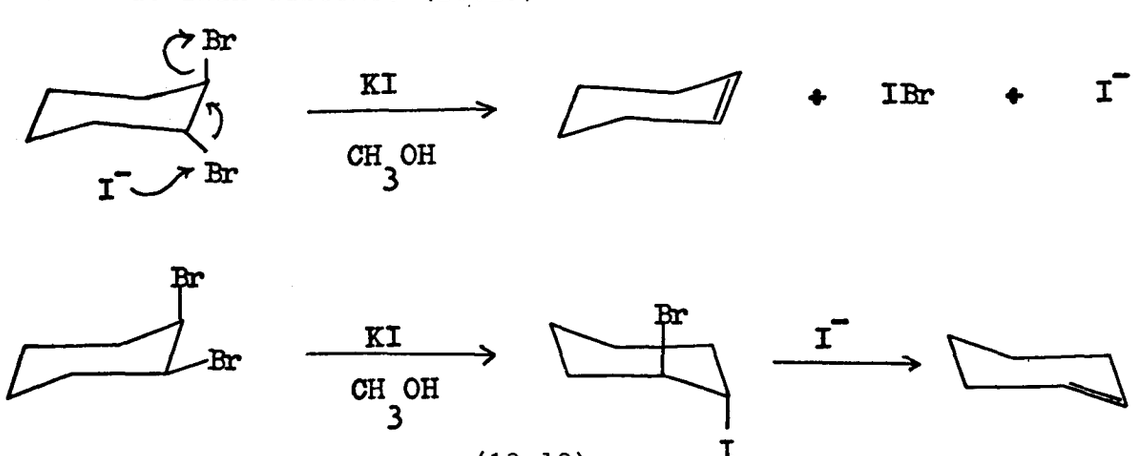
Beste pirolisi interesgarri bat amina-oxidoena da (13.17). Tenperatura baxuetan gertatzen dira, eta sistema aziklikoetan norabidea gutxi gora behera estadistikoa da, baina sistema ziklikoetan nahiko selektiboa da.



(13.17)

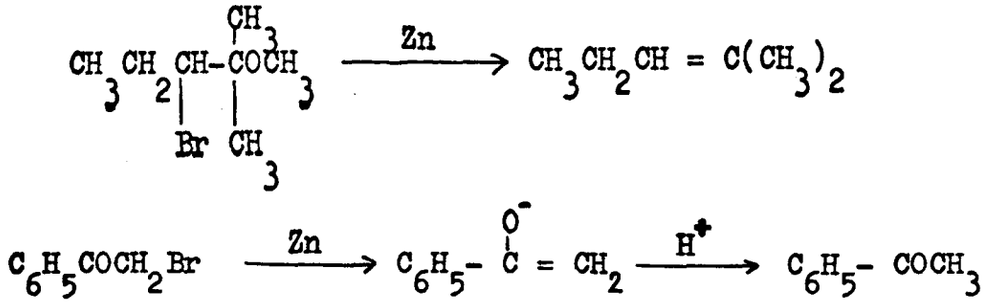
13.4. PROTOI-GALTZERIK GABEKO ALKENOEN ERAKETA ELIMINAZIOAREN BIDEZ

Hidrogeno-atomo ez diren bi atomo arteko eliminazioen adibide garrantzitsuak badira. Interesgarrienetariko bat deshalogenazio honetarako nukleozalea ioduroa edo zink metala izan daiteke. Erreakzioa estereoespezifikoa da, trans-periplanar, baina esandako konformazioa posible ez bada, aurreko ordezkapen bat ala gerozko eliminazio bat izan daiteke. (13.18)



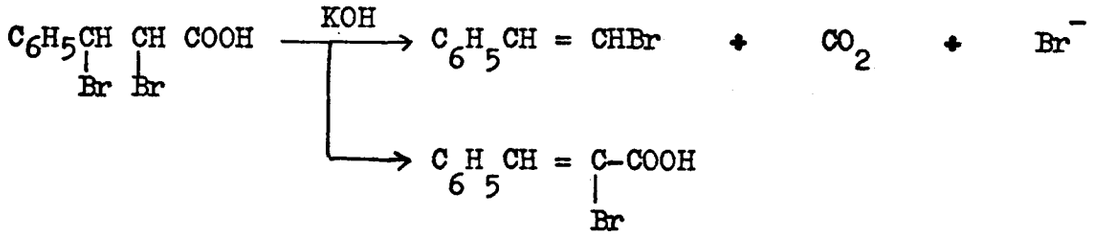
(13.18)

Eliminazio hauetarako zinka erabiltzen den metala izan arren, baita ere beste metal batzuek sortarazten dute, hala nola magnesioa; arrazoi honengatik ez da posible 1,2-dihaluroen Gridnarden deribatuak prestatzea. Baita ere halodrinek eta 1,2-halogenoeterrek eliminazio hau jasaten dute, eta modu berberan, halogenozetonez. (13.19).



(13.19)

Halogenoek, base batekin erabiltzen direnean, jasaten duten eliminazio deskarboxilatzailean protoia ez da afektatzen. (13.20)



(13.20)

13.5. LOTURA HIRUKOITZEN ERAKETA

Alkinoen eraketara jotzen duten eliminazio-erreakzioak eta alkenoak ematen dituztenak antzekoak dira, funtsean.

Baseari eta tenperaturari dagokienez orokorki baldintza energikoagoak behar dira, baina trans-eliminazioaren baldintza estereoelektrikoa mantentzen da.

Azetilenoak, alkenilo haluroak, edo gem- edo vic-dihaluroak base bortitz batez tratatuz lortzen dira (13.21). Base bortitzekin era-

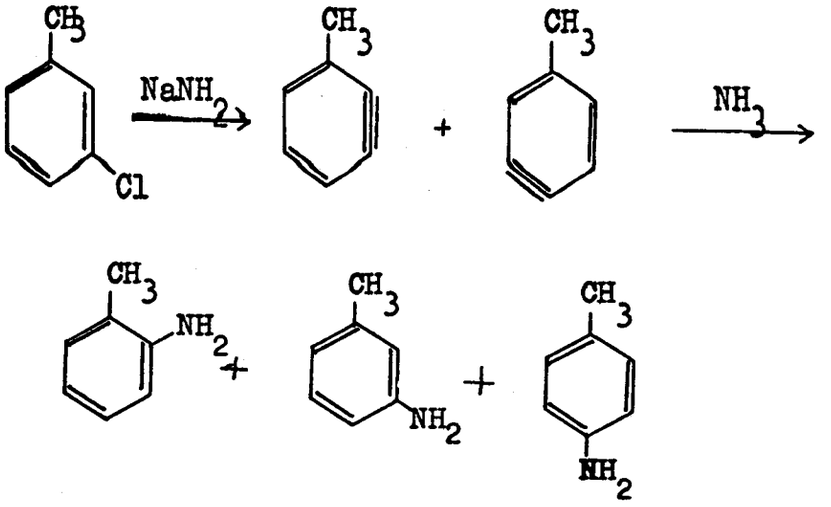
biltzean barnearetilenoek isomerizatzeko joera dute, terminalak emateko.

$$CH_3CH_2CH_2CCl_2CH_3 + 3\ NaNH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CNa \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$$

$$C_6H_5\underset{\beta r}{C} = CH_2 \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ NaNH_2} C_6H_5C{\equiv}CH$$

(13.21)

Konposatu aromatiko halogenatu batzuk base bortitzekin erabiltzen direnean arinoak (ala deshidroarenoak) ematen dituzte. Espezie hauek oso erreaktiboak dira eta arinki adizio-erreakzio bat jasaten dute. (13.22).



(13.22)

Karbono eta heteroatomo, (nitrogeno), baten arteko lotura hidrukoitz bat lortzeko eliminazio interesgarri bat sera da: anhidrido azetikoarekin ala PCl_5-arekin ala $SOCl_2$-arekin oximen deshidratazioa da, nitriloak ematen dituena (13.23). Erreakzio hau interesgarria da aldehido bat karbono atomoaren kopuru berberako nitrilo batetan bihur daitekeelako.

$$C_6H_5CH_2CHO \xrightarrow{NH_2OH} C_6H_5CH_2CH{=}NOH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$$

$$C_6H_5CH_2\underset{H}{C} = N-O-\underset{O}{C}-CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2C{\equiv}N$$

(13.23)

14.KAPITULUA

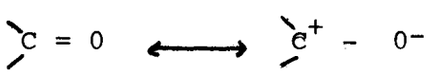
KARBONILO TALDEARI ADIZIO NUKLEOZALEA

14.1 SARRERA

Karbonilo taldea beronen berezitasunak direla eta funtsezkoa da kimika organikoan.Karbonilo taldea karbono edo hidrogenori bakarrik lotuta dagoenean nukleogiloak adizionatzen ditu,baina heteroatomo bati lotuta baldin badago,heteroatomoak ordezkapena jasatzen du.Kapitulu hau karboniloarekiko adizioetaz finkatzen da eta datorrena ordezkapenetaz.Garbi utzi behar da kasu batean eta bestean emaitzak jokatzeko modu bakar baten ondorioak direla.

14.2 KARBONILO TALDEAREN ERREAKTIBITATEA

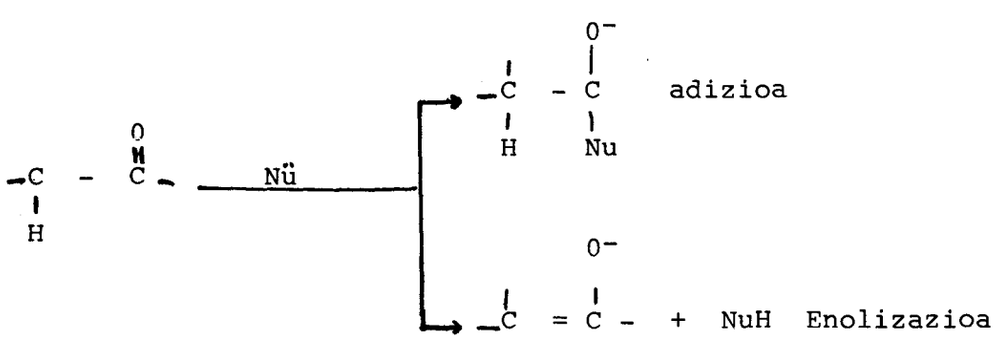
Erreaktibitate nabarmena eta karbonilo taldearen erreakzio gehienen emaitza honen orbitalean dagoen polarizazioaren ondorio dira.



(14.1)

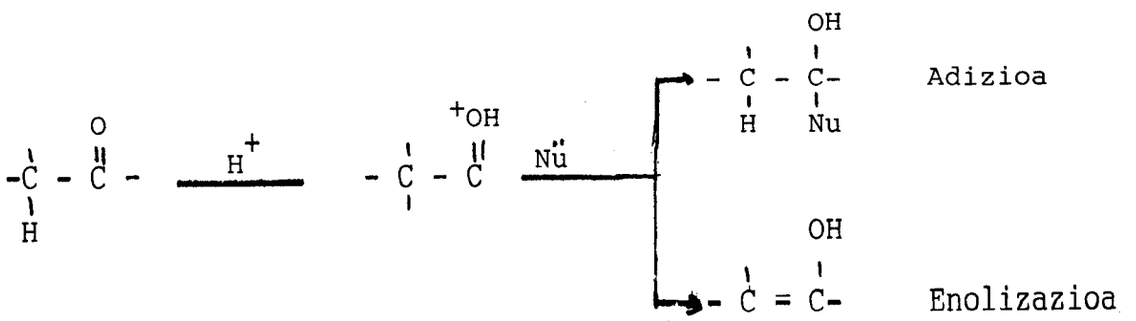
Nukleozale (base) baten presentzian karbonilo talde bati zera gerta dakioke:

a) karbonilo taldeak eraso bat jaso dezake adizio nukleozale batetan.
b) Enoliza daiteke ioi enolato bat emateko (-hidrogenorik baldin badu bakarrik) (14.2)



(14.2)

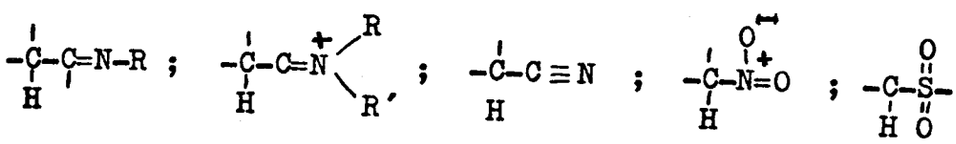
Azido (protoi eta Lewis-ena) baten presentzian,karboniloaren azido konjokatua eratzen da,eta gero jasan ditzake karbonilo askeak dituen itxuraldaketak (14.3)



(14.3)

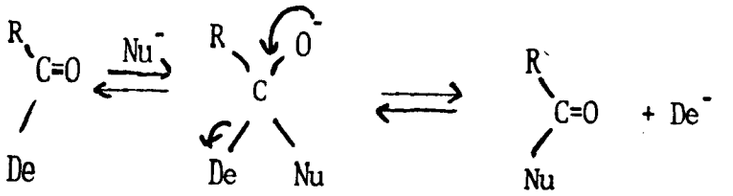
Karbonilo taldearekiko adizioen lehenbiziko pauso hau emaitzak ez dira beti substantzia egonkorrak izaten, eta ondorengo itxuraldaketetan parte hartzen dute.Zera nabaritu behar da: Karbonilo taldea elektroizale den heinean,enol-a eta ioi enolatoa espezie nukleozaleak dira.

Karbonilo taldeak jokatzen duen bezala ioi imonio,imina,nitrilo nitro eta sulfonilo taldeak jokatzen dute(14.4).Talde hauek karbonilo taldeak baino errezago ala nekezago baina antzeko moduan enoliza daitezke eta adizio nukleozaleak jasaten dituzte(14.4)

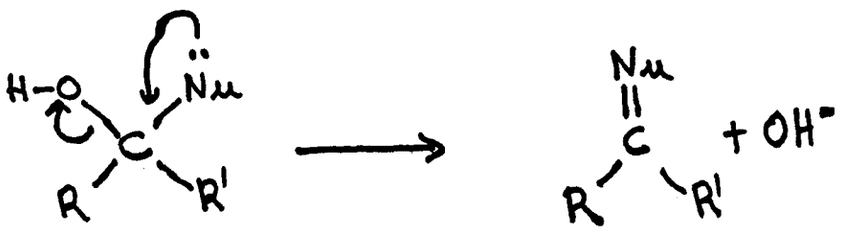


(14.4)

Karbonilo batekiko adizio nukleozale baten hasierako produktoa egonkorra izan daiteke edo karboniloa birsor dezake.Birsortze hau sartutako nukleozalearen,ala aurrez karboniloari zegokion beste talde baten galtzeagatik egiten da (14.5).Karboniloaren lotura bikoitzaren birsortze hau,adizioaren bihurketa dena azken finean elektroi-pare baten erasoaren bidezko ordezkapen bat bezala kontsidera daiteke,elektroiok oxigenoak zatibanatu gabe ditunak dira,hain zuzen sartutako nukleozaleak elektroi-pare bat zatibanatu gabe daukan bitartean,hau izan daiteke beste taldeak deskokatzea dituena.(14.6)

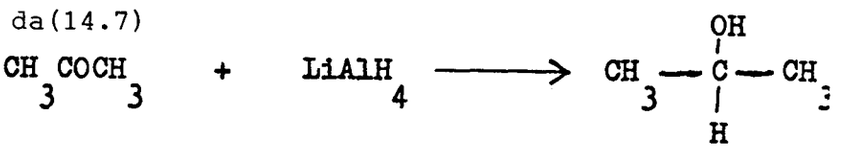


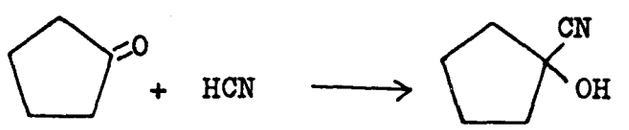
(14.5)



(14.6)

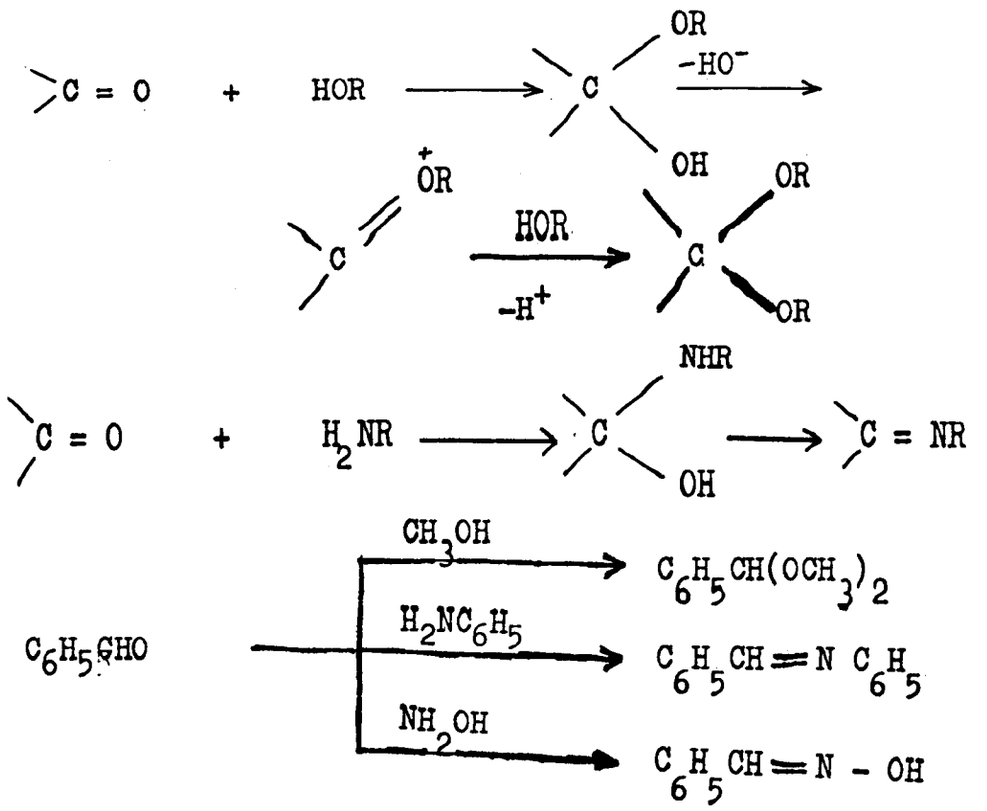
Hasierako karbonilo taldea hidrogeno eta karbonokin lotuta dagoenean soilik,hau da talde deskokagaitzei,eta nukleozalea zatibanatu gabeko elektroirik ez izatetik aparte deskokagaitza bada adizioaren emaitza egonkorra da.Hau hidruroren eta anioiren adiziotan gertatzen da(14.7)





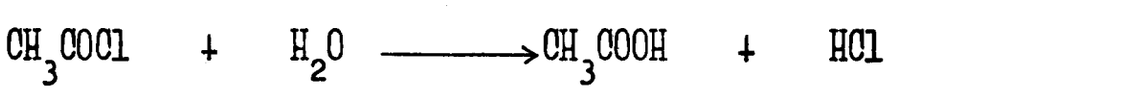
(14.7)

Hidroxilo baten galtzearekin nukleozalearen parte hartzearen adibide orokorrak aldehido eta zetonetan ematen dira alkohol edo amina baten adizioan(14.8).Erreakziobide honi buruz hitz egiteko baztutan adizio/eliminazio erreakzioei buruz hitz egiten da.Lehendabiziko kasuan,hidroxiloaren galtzeak ioi oxonio bat uzten du , eta ioi oxonio honek beste nukleozale molekula bat adizionatzen du (14.8)



(14.8)

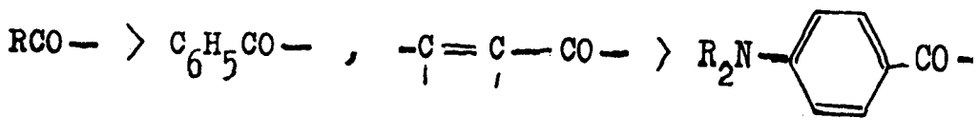
Hasierako karboniloak heteroatomo bat baldin badu,azido karboxilikoekin errelazionatuak dauden konposatuetan gertatzen den bezala , heteroatomoa deskokatua izan daiteke(14.9).Erreakziobide honi karbono asegabetuarengaineko ordezkapen nukleozalea deritzaio(14.9)

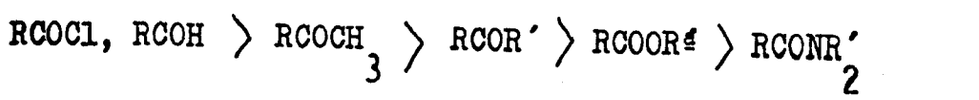


(14.9)

Karbonilo talde batzuen erreaktibitatea aurresah nahi denean,zera hartu behar da kontutan:Interferentzia esterikoak eta karbono karbonilikoan dentsitate elektronikoa minimoa egiten duten egitur faktoreek erreaktibitatea faboratzen dutela.Esandako bi kasuongatik orokorki aldehidoak zetonak baino erreaktiboagoak dira..

Efektu induktiboa α-halogenokarbonilo eta α-dizetonen erreaktibitatean nabaritzen da(14.10)irudiko erreaktibitatearen ordena erlatiboak argikorrak dira.

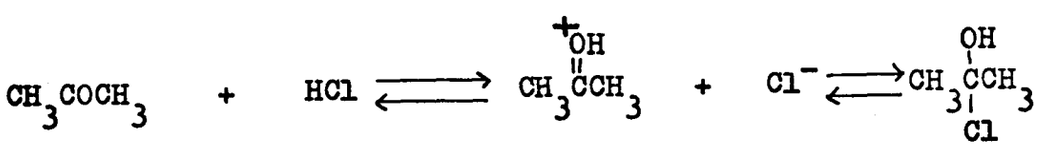




(14.10)

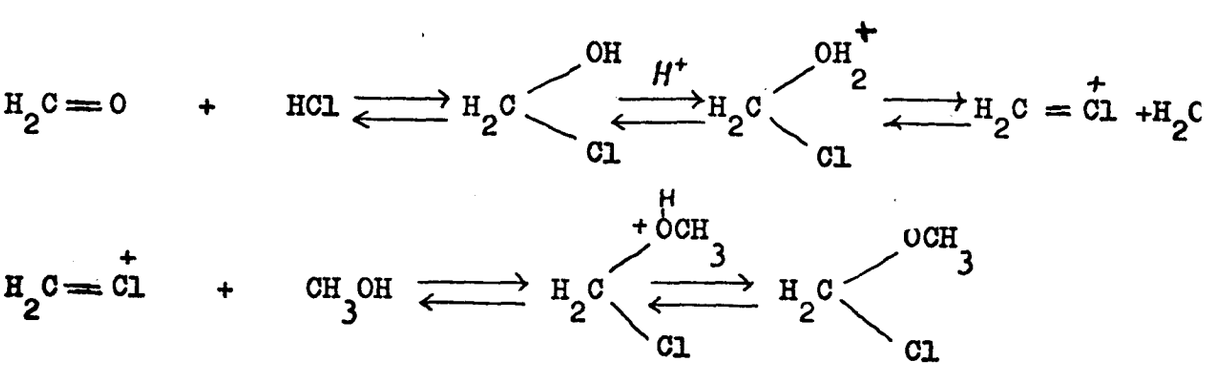
14.3 KARBONILO TALDEARI HETEROATOMOEN BIDEZKO ADIZIO NUKLEOZALEA

Hidrogeno-haluroak aldehidoei eta zetonei itzulgarriki adizionatzen zaie, isolatuak izan ez daitezkeen α-halohidrinak emanaz, adizioaren berritzulkortasun azkarra dela eta (14.11)



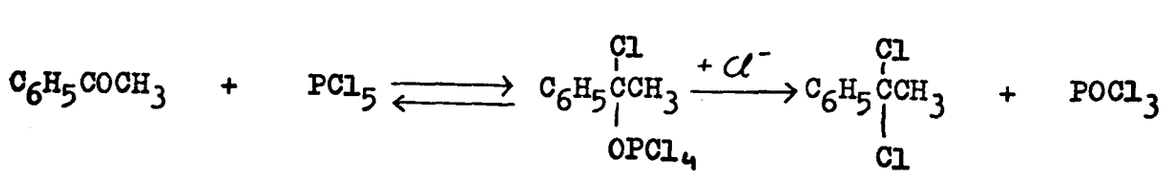
(14.11)

Adizio alkohol baten barruan eragiten bada α-haloeterrak eratzen dira, ingurune neutrotan isolatuak izan daitezkeenak (14.12)



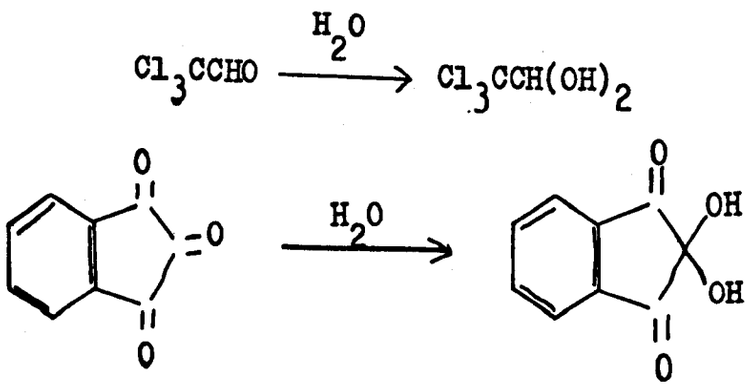
(14.12)

Aldehidoak eta zetonak Pds ala PBr_3 -rekin gem- dihaluroak bihur daitezke, hauek bai aldehidoa, bai zetona birsor dezakete hidrolisatuz, ala azetileno bat eman dezakete deshidrohalogenazio bikoitza jasan ondoren (14.13)



(14.13)

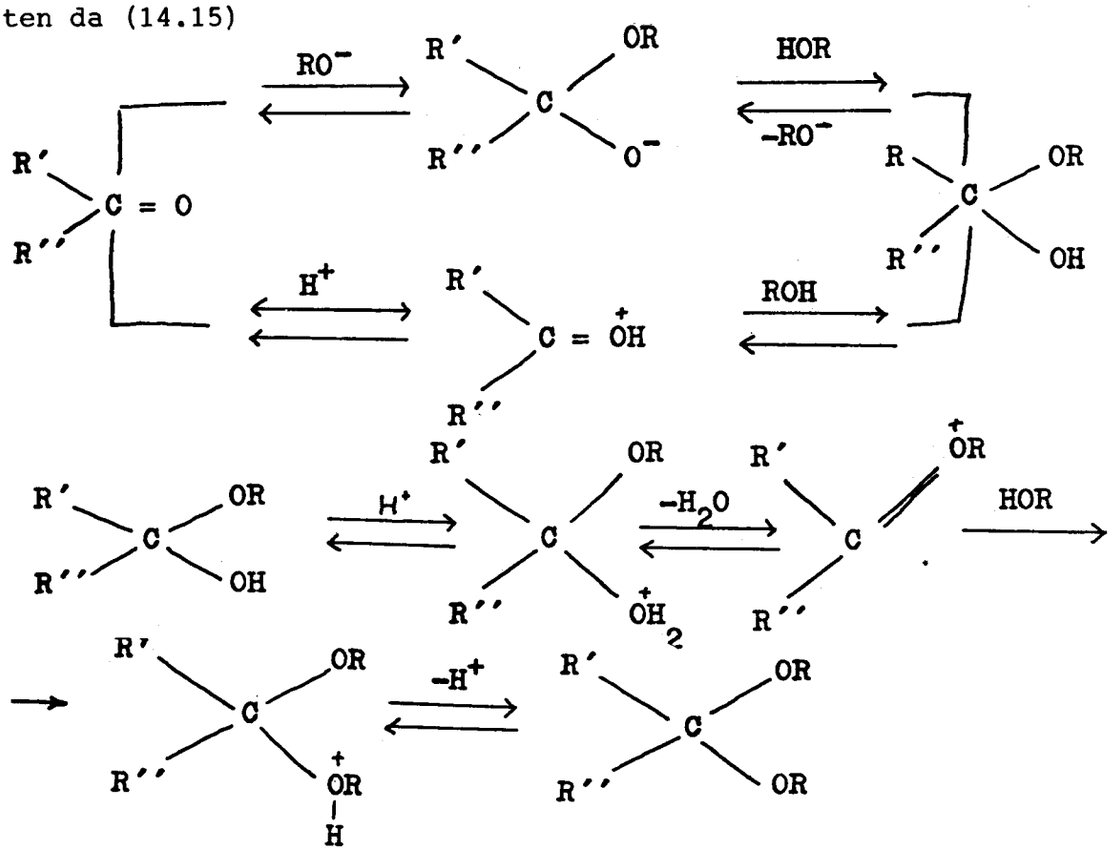
Ur edo alkoholen adizioa ere berritzulkorra da.Bai baseek,bai azidoek lehen molekula baten adizioa katalisa dezakete,baina bigarren molekula batena azetalak eta zetalak eratzeko azidoek bakarrik katalisa dezakete (14.14 eta 14.15).Karboniloen hidratoak, α-diolak egonezinak dira karbonilo taldearen ondoko talde elektroihartzaile bortitz baten presentzian eta isola daitezke bakarrik,kloral-ean (trikloroazetaldehido) gertatzen den bezala, normalki klorak hidrato gisa aurkitzen dena,edo ninhidrina-n gertatzen den bezala, aminoazidoak detektatzeko erreaktibo garrantzitsua dena(14.14)



(14.14)

Aldehido batzuk,formaldehidoa adibidez, ur-soluziotan hidratatuak daude,baina ezin daitezke gisa honetan isolatuta izan.

Azetal eta zetalen eraketa hemiazetal isolaezin baten bidez joaten da (14.15)



(14.15)

Azetal eta zetalen eraketarako metodo konbenigarri batek forma karbonilikoen trukaketa erabiltzen du (14.16)

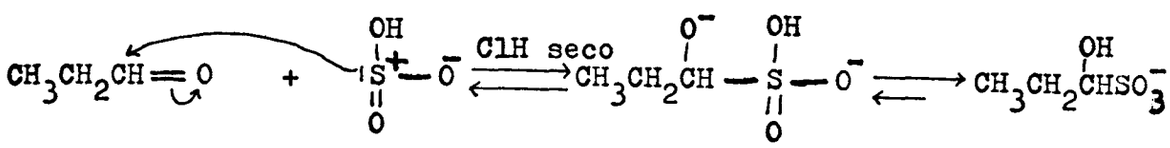
$$CH_2 = CHCHO + HC(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{NH_4Cl} CH_2 = CHCH(OC_2H_5)_2 + HCOOC_2H_5$$

(14.16)

Tiolek alkoholek baino errezago erreakzionatzen dute karboniloekin tioazetalak eta tiozetalak emateko(14.17); baina karboniloari sufrea adizionatzen zaioneko adizioarik klasikoena bisulfito ioiarena da bisulfitiko deribatuetara jotzen duena, α -hidroxisulfonatoak (14.18).Deribatu hauek aldehido,metil zetonek eta zetona ziklikoek ematen dituzte bakarrik.Bisulfito-deribatuek,uretan solukorrak direnak,uretan solukorrak ez diren produktuen nahasteetatik aldehidoak eta zetonak bereizten uzten dituzte(14.18)

$$2\ C_2H_5SH + C_6H_5CHO \rightleftharpoons C_6H_5CH(SC_2H_5)_2 + H_2O$$

(14.17)

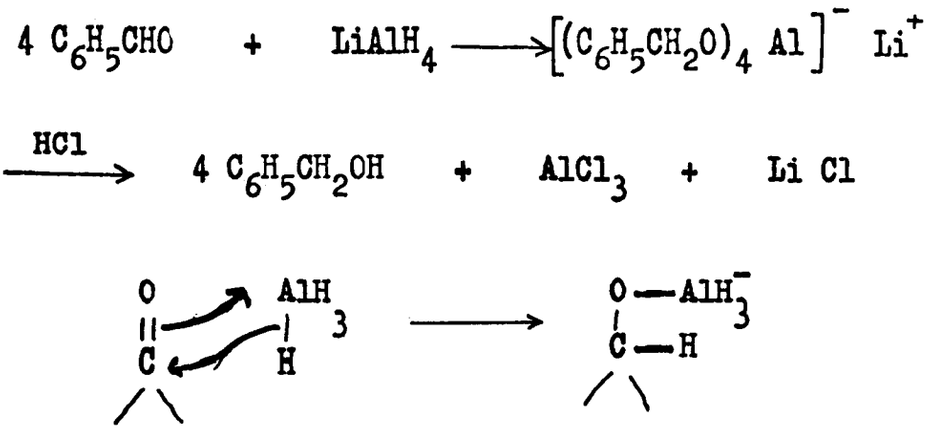


(14.18)

Karbonil konposatuak errazki birsortuak izan daitezke,batez ere bisulfito-deribatuetatik azido edo base bat erabiliz.

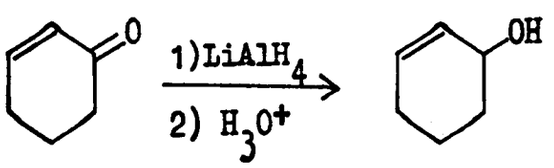
14.4 HIDRUROEN ADIZIOA

Aluminio eta litio hidrurori eta boro eta sodio hidrurori buruz hitz egin dugu,eta baita ere ioi hidruroen emaile bezala erreakzionatzeko duten joerari buruz.Aluminio eta litio hidruroa eterretan solukorra da,urarekin bortizki erreakzionatzen du eta alkoholekin geldoago;aldehido eta zetonekiko erreakzioetan,lau hidrogenoak hidruro bezala ematen ditu,metal alkoxidoak eratuz(14.19) gero azido ahul baten bidez hidrolisatzen direnak(14.19)



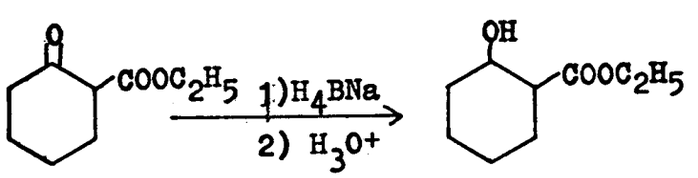
(14.19)

Aluminio eta litio hiruroak mota guztietako karbonilo taldeak erasotzen ditu normalki lotura bikoitz etilenikoak eragin gabe(14.20)



(14.20)

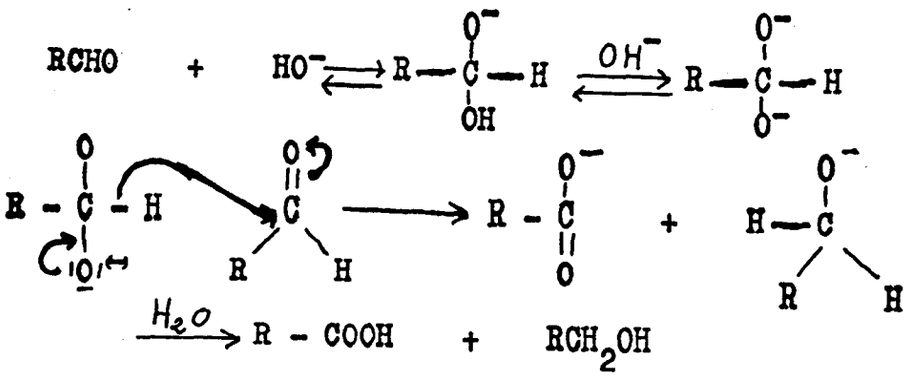
Boro eta sodio hidruroa aurrekoa baino erreaktibitate makalekoa da,ingurune alkoholikotan erabil daiteke,eta aldehido eta zetona karboniloak erreduzitzen ditu,baina esterrak ez ditu erreduzitzen (14.21)



(14.21)

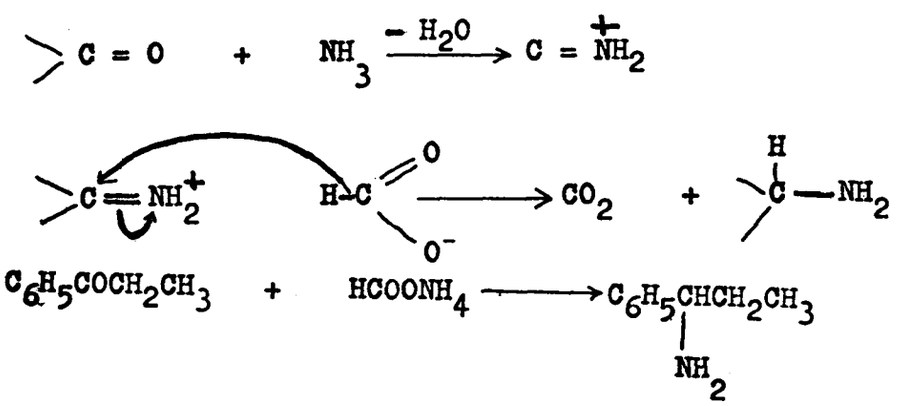
Karbonilo bati ioi hidruro baten transferentzia ez dator bakarrik metal-hidruroetatik,baizik eta molekula organikoen C-H loturetatik ere, ondoko hiru adibidetan ikusiko den bezala.

Cannizzaro-aren erreakzioan enolisakorra ez den aldehido baten gainean (α hidrogenorik gabekoa) desproportzio bat gertatzen da,aldehido molekula batek beste bati ioi hidruro bat ematen diolako.Normalki erreakziobidea (14.22)-ean azaltzen den bezala esplikatzen da.Aldehido aromatikoek,benzaldehidoa eta furfurala bezala errazki ematen dute erreakzio hau



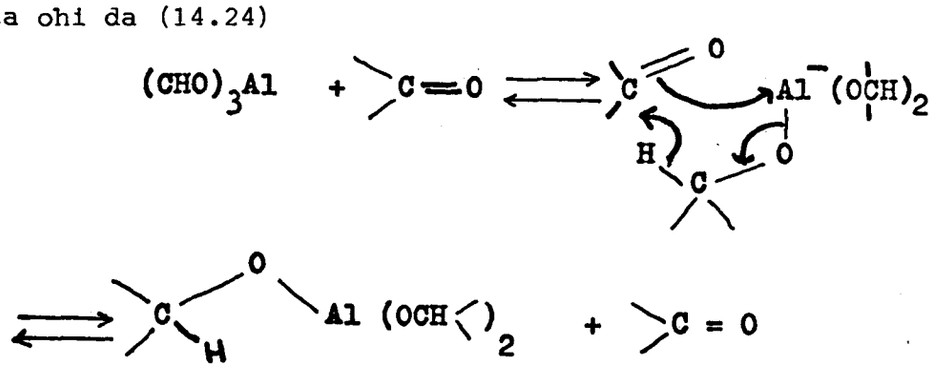
(14.22)

Bigarren adibidea hauxe da: Leuckart-en erreakzioa.Erreakzio honetan zetona batek edo aldehido aromatiko batek amonio formiatoarekin erreakzionatuz amina bat ematen du (14.23)



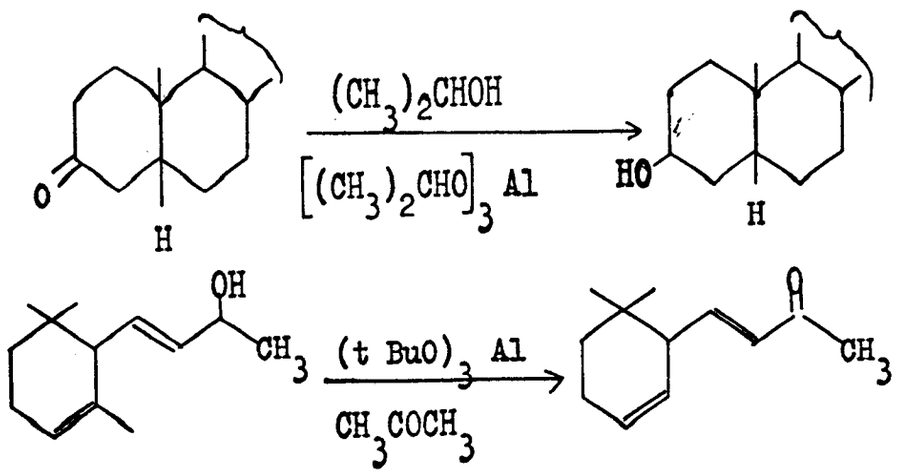
(14.23)

Azkenik,alkohol batetik zetona batetarako ioi hidruro baten transferentzia.Hau zetonen erredukziorako bide bezala erabil daiteke, Meerwein-Ponndorf-en erreakzioa,edo eta alkoholen oxidaziorako, Oppenauer-en oxidazioa.Alkoholak aluminio-alkoxilato gisa egon behar du,honetarako alumnio-alkoxilatoxko kantitate katalitiko bat bota ohi da (14.24)



(14.24)

Zetonen erredukzio prozesuan,erabiltzen den alkohola isopropilikoa izaten da, orekak lekutzeko soberan erabiltzen dena.Alkoholen oxidazio-prozeduran aluminio t-butoxilatoa katalizatzaile bezala erabiltzen da,honen alkohola ezin bait da oxidatua izan,eta ziklohexanona ala azetona oxidatzailea izanik (14.25)



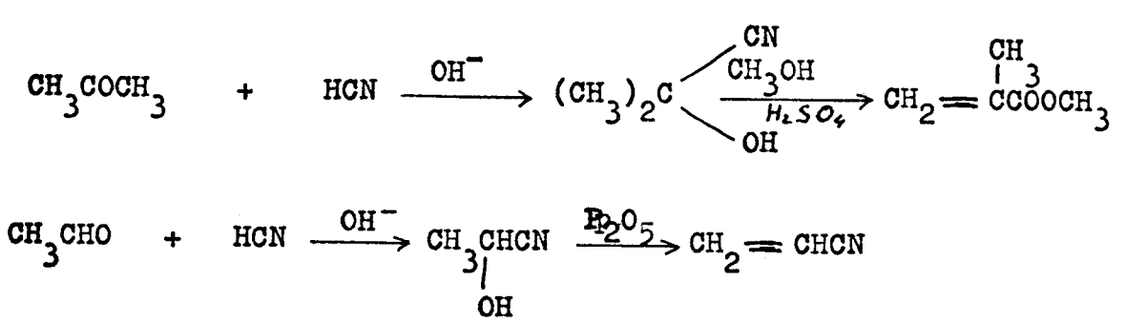
(14.25)

Nahiz prozesu oxidatiboa nahiz erredukzitzailea oso leunak dira eta molekula polifuntzionaletan taldeak oxidatzerakoan ala erreduzitzerakoan errendimendu onak lortzen dituzte.

14.5 KARBONIOIEN ADIZIOA

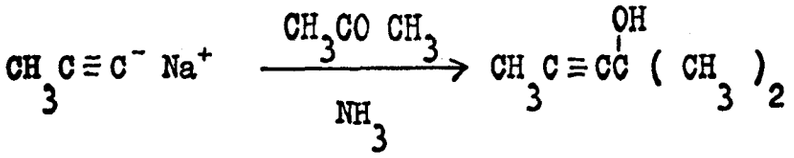
Karbonilo taldeei karbanioien adizioa aldehido eta zetonen ikasgairen barruan oso sail garrantzitsua da. Adizio hauek hiru taldetan kontsidera daitezke: a) Zianuroak eta azetiluroak ,b)Organometalikoak, c) kondentsazio aldolikoa. Sail honetan aurreko bi motak ikasten dira, azkena adizio/eliminazio erreakzioetan sartzen delarik.

Base-kantitate katalitiko baten presentzian azido zianhidrikoak aldehido edo zetonekin zianohidriak (α-hidroxinitriloak) eratzen ditu (14.26)



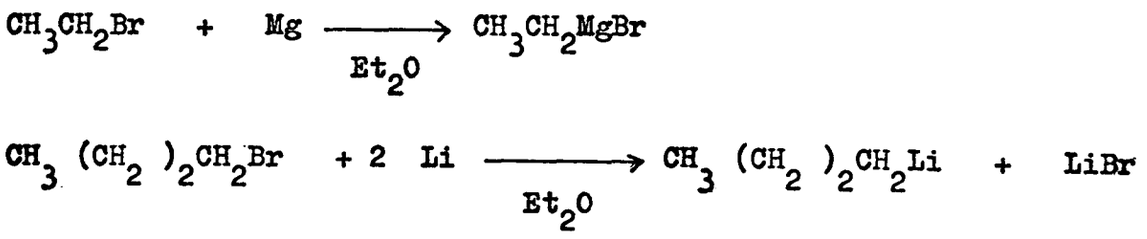
(14.26)

Era berean,aldehido ala zetonen lotura bikoitzari azetiluro alkalinoak adizionatzen zaizkio (14.27)



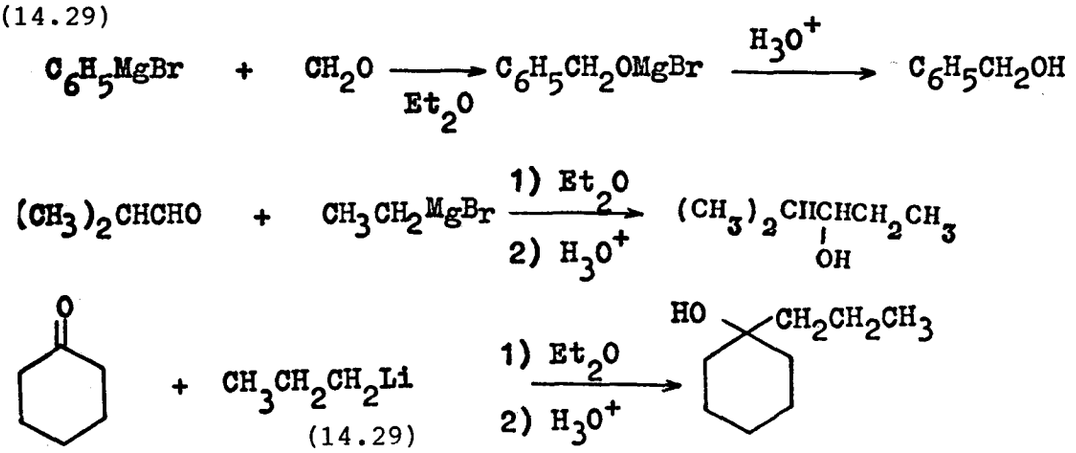
(14.27)

Grignard-en konposatuak eta organolitikoak (14.28) erreaktibo nukleozale oso erreaktiboak dira,eta honengatik hezetasunaz,oxihidrogeno azidorekin erreakzionatzen dute,eta karbonil lotura bikoitzari adizionatzen zaizkio alkoxido metalikoak emateko hidrolisiz alkohol bihurtzen direnak



(14.28)

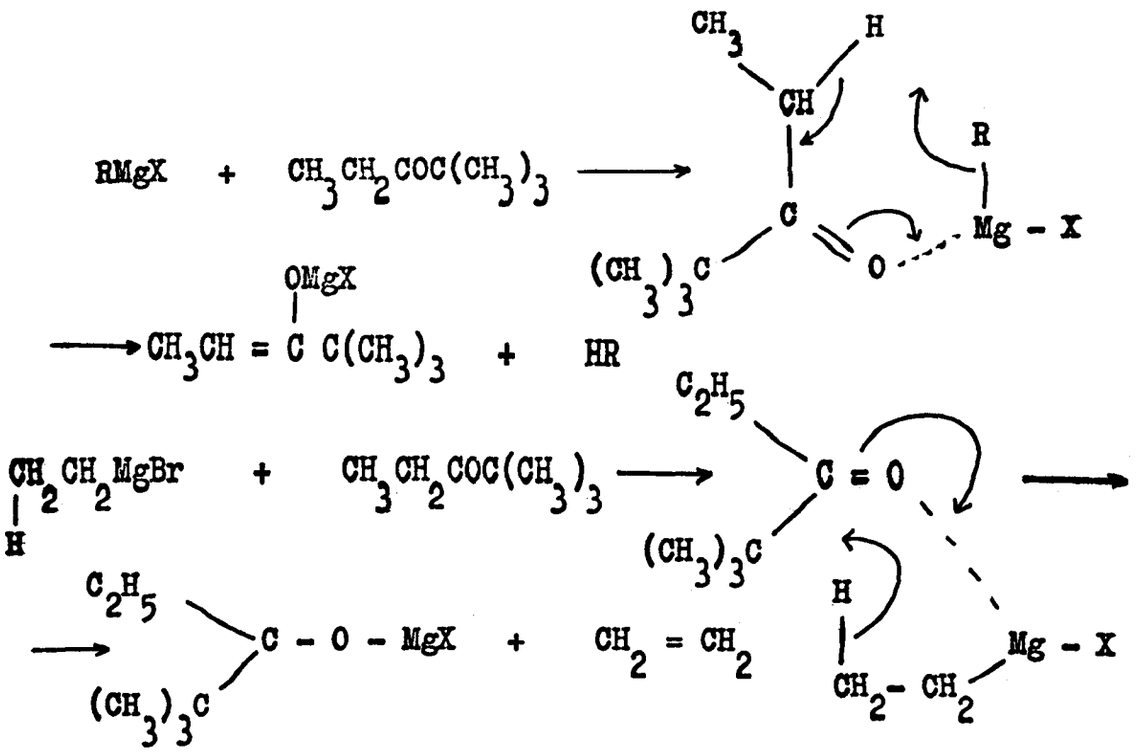
Honela formaldehidoak alkohol primarioak ematen ditu,beste aldehido batzuek alkohol sekundarioak eta zetonek alkohol tertziarioak (14.29)



(14.29)

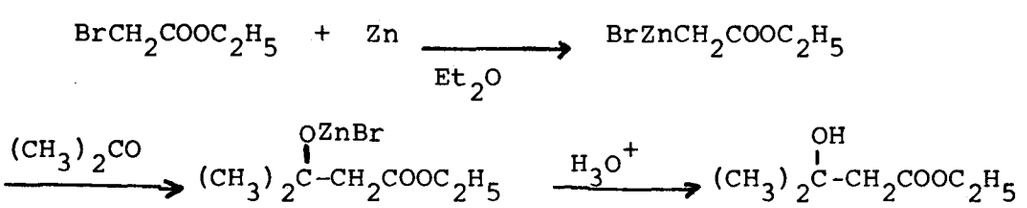
Organomagnesianoekin erreakzioan,esterikoki eragotzitako zetonek erreakzio sekundario batzuk azaltzen dituzte: enolizazioa, zetonaren berreskuraketara jotzen duena, eta erredukzioa (14.30).Erreak-

zio hauek organolitikoak erabiliz gainditzen dira.



(14.30)

Grignard-en erreaktiboak eta organolitikoak funtzio-talde erreaktiboen presentzian ezin daitezke presta,baina zink-ak -haloesterrekin erreakzionatzen du deribatu organozinkikoak emateko,zeintzuk Reformatsky-ren erreakzioaren arauera kaboniloarekin adizio-na bait daitezke (14.31) Grignard-en erreaktiboak egiten duten antzeko moduan

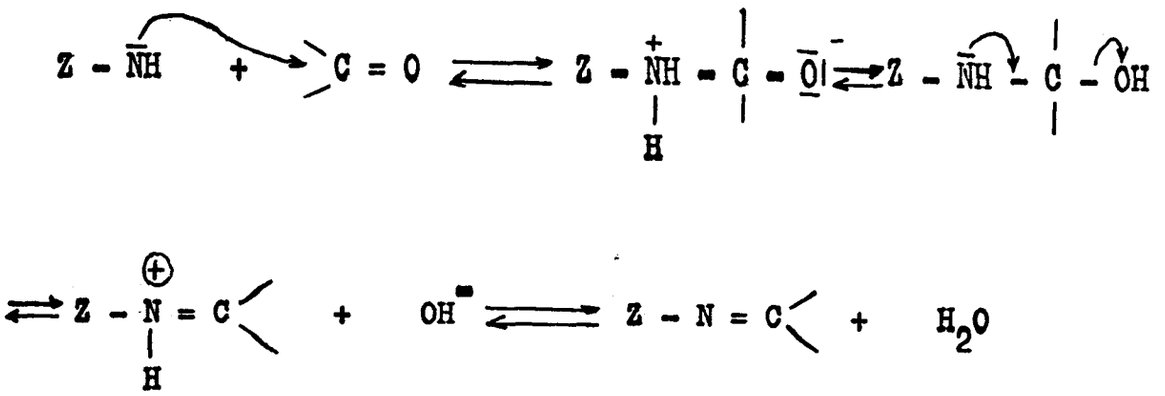


(14.31)

14.6 ADIZIO/ELIMINAZIO-ERREAKZIOAK

Karboniloarekikoadizioan eratutako hidroxilo taldea ondoren eliminatzen deneko erreakzioak dira.Sarritan erreakzio hauei,ura galduz bi osagai elkartzen denetan,kondentsazio deitzen zaie.

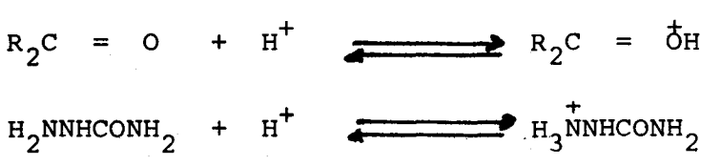
Aldehido edo zetonekin amino primario talde baten erreakzioak oxigeno karbonilikoaren ordezkapena nitrogeno batengatik ematen du.



(14.32)

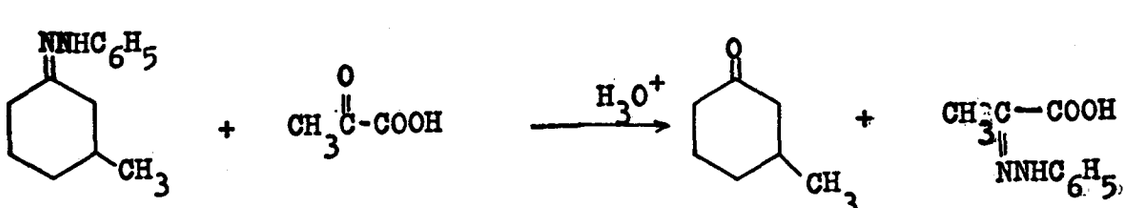
Erreakziobide orokor honen bidez,aldehidoek eta zetonek iminak,imonio-gatzak,oximak,hidrozonak,2,4-dinitrofenilhidrazonak eta semikarbazonak ematen dituzte,hauetako gehienak fusio-puntu mugatuzko deribatuak direla eta konposatu karbonilikoen ezaugarriketarako baliagarriak izan daitezke.

Kondentsazio hauek denak azido ahul batek katalizatzen ditu(14.33) Adizioa gerta dadin baldintzarik onenak zerak dira:karbonilo taldearen azido konjokatuaren kontzentrazio maximo bat izatea,nukleozale-kontzentrazioaren urriketa nabarmenik produzitu gabe.

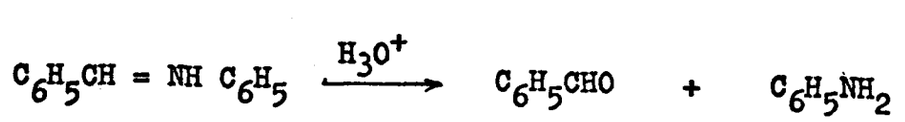


(14.33)

Hidrazona,semikarbozona edo oximetatik konposatu karbonilikoen berreskuraketarako nahiago da beste konposatu karboniliko erreaktibo batekin orekaketa (14.34),hala nola, azido pirubikoarekin,hidrolisi zuzena baino.Aminak,berriz,erraztasun handiz hidrolisatzen dira(14.35)



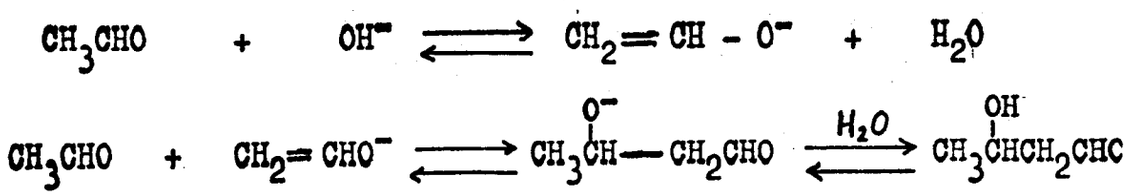
(14.34)



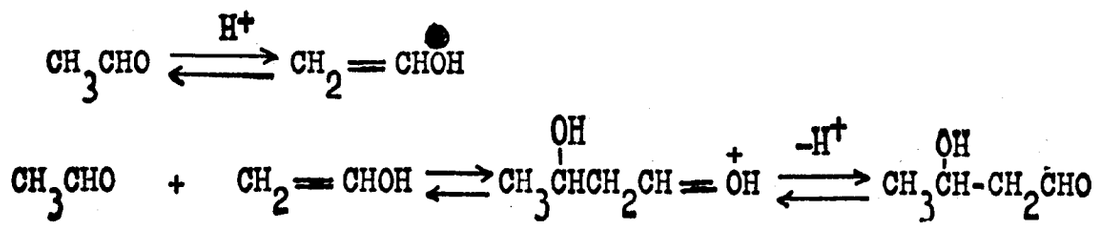
(14.35)

Konposatu organikoen sintesian errakzio edo erreakzio-bildumarik garrantzitsuenetariko bat kondentsazio aldolikoa da; honetan;enol ala enolato bat aldehido ala zetona baten karbonilo taldeari adizionatzen zaio.

Adibiderik xinpleena bere buruarekin azetaldehidoak duen kondentsazioarena da,nahiz katalisi basik-(14.36) edo azido(14.37) baldintzepean.Enolato ioiaren eraketaren ondoren,ingurune basikotan baldin bada,ala enolarena,ingurune azidotan baldin bada,karboniloarekiko adizioa dator aldolaren eraketarekin.

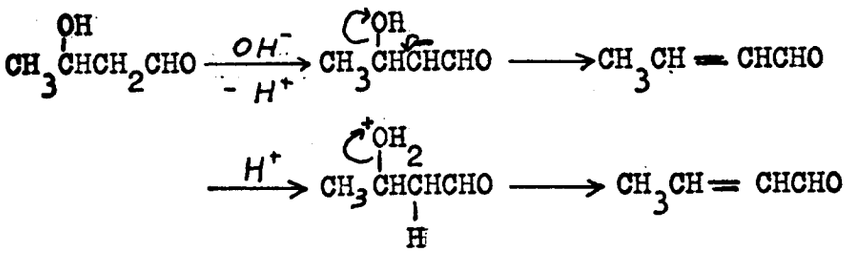


(14.36)



(14.37)

Aldolak erraz deshidratatzen dira bai ingurune azidotan bai basikotan (14.38),sarritan adizioa gertatzen den baldintza berdinetan

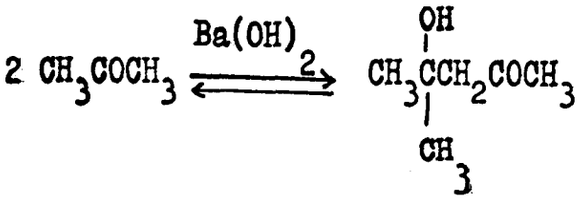


(14.38)

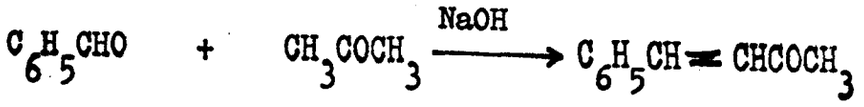
Bi aldehidoren arteko kondentsazio mixtoak nahaste konplexuak ematen ditu haietako batek hidrogenorik ez duenean ezik.

Azetonak askoz nekezago kondentsatzen dira.Honela Diazetonalkohola azetona bere buruarekin kondentsatuz eratzen da hau dena ingurune basikotan.Baina baldintza berezietan bakarrik(14.39).Aldehido aro-

matikoak zetonekin kondentsatzen dira (14.40)



(14.39)

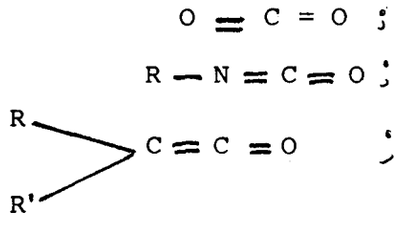


(14.40)

Errazki karbanioiak ematen dituzten beste substantzia batzuk aldehido edo zetonekin antzeko moduan kondentsa daitezke,Knoevenagel-en Perkin-en,Stobbe-ren,Darzens-en eta Wittting-en erreakzioak emanez.

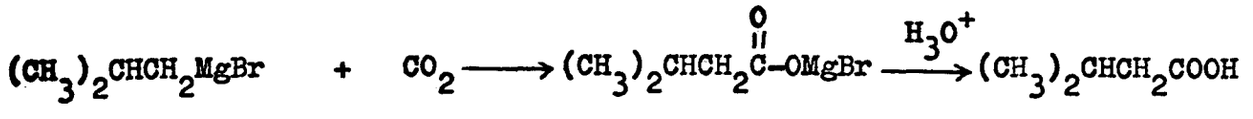
14.7 ERLAZIONATUTAKO TALDEEKIKO ADIZIO NUKLEOZALEAK

Karbonilo taldearekin erlazionatuak dauden taldeen barruan anhidrido karbonikoa,isozianatoak,eta zetenak kontsidera daitezke(14.41)



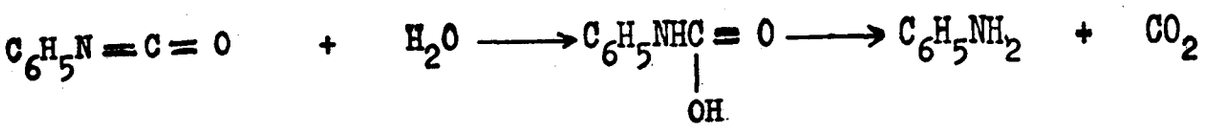
(14.41)

Anhidrido karbonikoa errelatiboki egonkorra da baina base edo nukleozaleen bidezko adizio batuzk azaltzen ditu.Interesgarrienetariko bat Grignard-en erreaktibo baten adizioa da,alkil haluroetatik azido karboxilikoak prestatzen uzten duen bide bat (14.42)



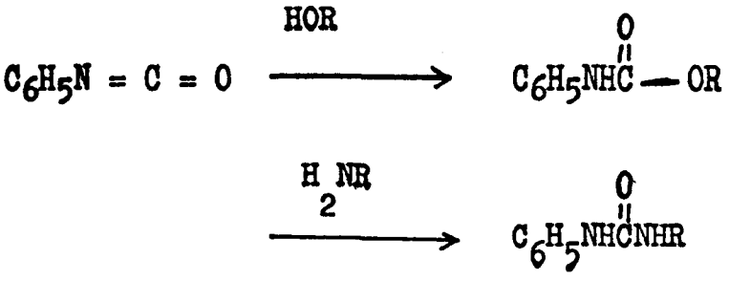
(14.42)

Isozianatoak eta zetenak oso erreaktiboak dira,eta ura(14.43),alkoholak edo aminak adizionatzen dituzte



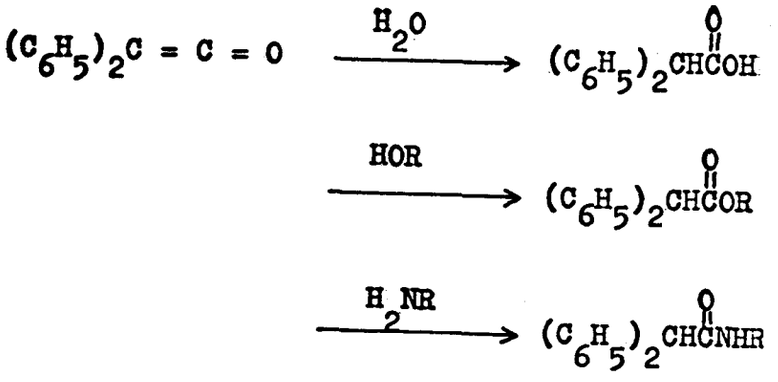
(14.43)

Isozianatoen gaineko adizioak C = N lotura bikoitzaren gainean egiten dira.Uraz azido karbonikoak ematen dituzte,berez deskarboxilatzen direnak(14.44),alkoholez uretanoak edo karbomatoak ematen dituzte,alkoholen ezaugarriketarako erabiltzen diren deribatuak,eta aminaz ureak ematen dituzte



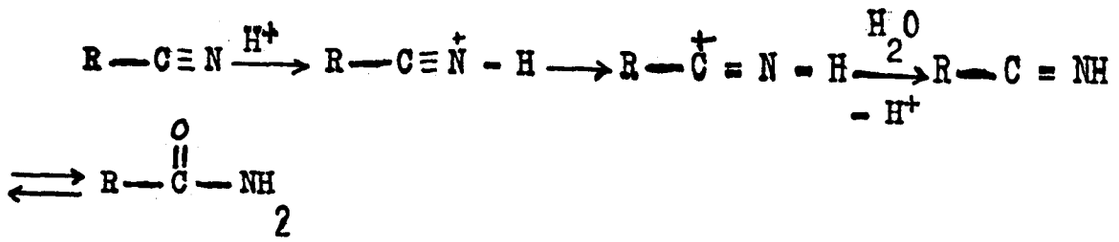
(14.44)

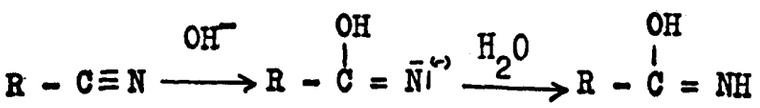
Zetenak C=C lotura bikoitzaren bidezko adizioz antzeko erreakzioak ematen dituzte,azidoak,esterrak eta amidak emanez (14.45)



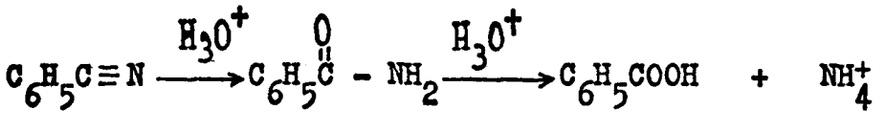
(14.45)

Karboniloarekin erlazionatzen diren beste funtzio-talde batzuk iminak eta imonio-gatzak dira,konposatu karbonilikoen kondentsazioetan artekariak direnak.Baina hemen bakarrik nitrilo taldeari arreta prestatuko zaio.Nitriloek katalisi azidoez ura adizionatzen dute,amida primarioak emateko(14.46).Hauek bide batez hidrolisa daitezke azido karboxilikora iritsi arte.





(14.46)



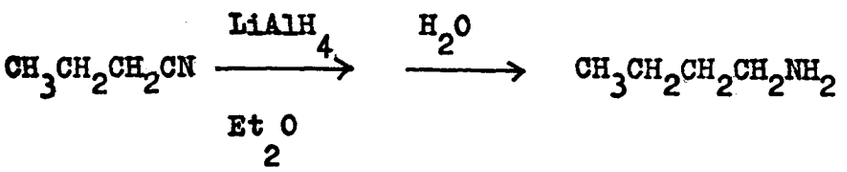
(14.47)

Ingurune basikotan ur oxigenatua erabiliz lehendabiziko pausua leunagoa egitea lortzen da.Alkoholez nitriloak esterrak bihurtzen dira(14.48)



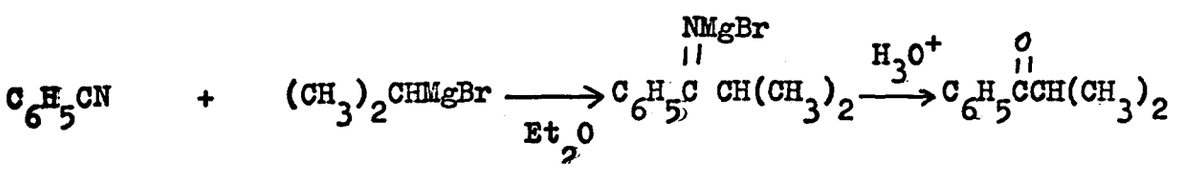
(14.48)

Aluminio eta litio hidruroz nitriloak erreduzituak izaten dira aminak emanez (14.49)



(14.49)

eta aldehidoek edo karboniloek baino nekezago Grignard-en erreaktiboak adizionatzen dituzte (14.50)



(14.50)

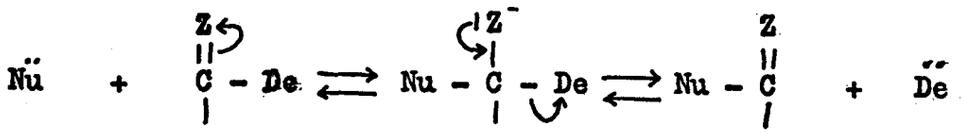
15. KAPITULUA

KARBONO ASEGABEAREN GAINEKO ORDEZKAPEN NUKLEOZALEA

Karbono asegabearen gaineko ordezkapen nukleozale baten bidez doan erreakzio-talderik garrantzitsuena azido karboxilikoekin erlazionatutako konposatuen taldearen barruan gertatzen diren transformazioena da. Hala ere nukleo aromatikoaren gaineko ordezkapen nukleozaleetako batzuk garrantzitsuak dira ere.

15.1 AZIDO KARBOXILIKOEN DERIBATUEN ARTEKO INTERKONBERTSIOAK

Interkonbertsio hauen erreakziobide orokorra (15.1) da:



15.1

RC)-De motako konposatuak,De heteroatomo eta talde deskokagarri izanik, ordezkapen-erreakzioen bidez interkonbertigarriak dira. Berauen erreaktibitatea erresonantzi mailaren eta De taldearen deskokagarritasunaren menpean dago (15.2) Ateratzen diren De anioi deskokatuak zenbat eta egonkorragoak,hots,hala eta basikotasun gutxiago,erreaktibitatea handiagoa da.

$$RCOCl > RCOSR > RCOOCOR' > RCOOAr >$$

$$> RCOOR' > RCOOH > RCONR'R'' > RCOO^-$$

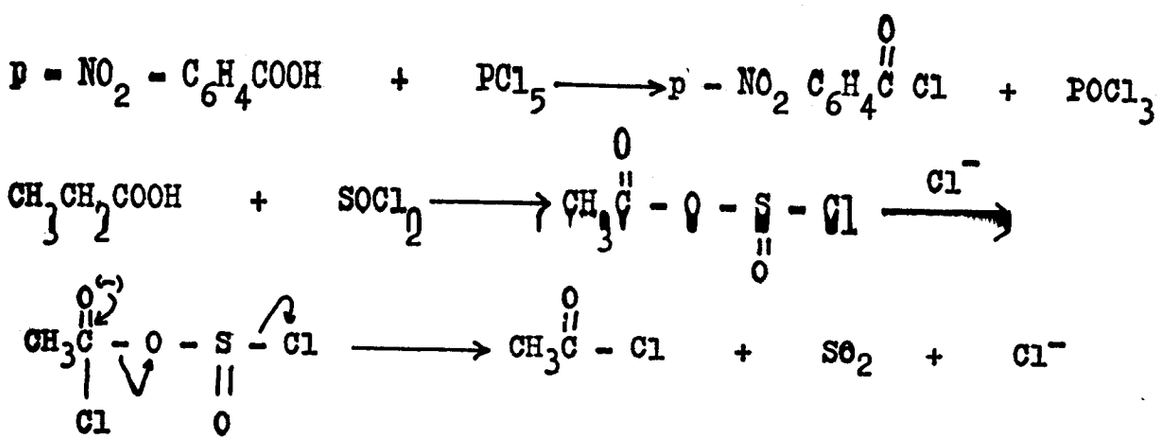
15.2

Jeneralki,erreaktibitate-eskalako beheko aldean dauden konposatuak analogo gorenetan oinarriturik prestatuak izan daitezke.

15.1.1 Azido-kloruroen prestaera.-

Azido-kloruroak, serieko erreaktiboen direnak, azidoetatik lor daitezke azido hauek isolakorrak ez diren artekariak; bihurtuz, zeintzuek azido-kloruroen baino erraztasun handiaz ordezkapena jasaten bait dute.

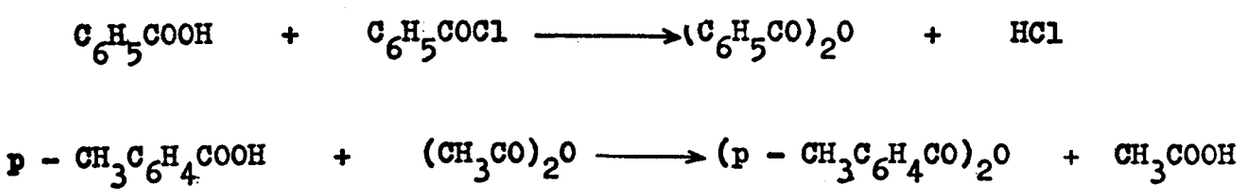
Azido-haluroen artetik garrantzitsu bakarrak kloruroak dira , bromuroek eta ioduroek ez dute haiek baino abantail handiagorik azaltzen, eta eskuragaitzagoak dira ordea. Azido karboxilikoetatik ala berauen gatzetatik prestatzen dira, tionilo kloruroz , fosforo(V) kloruroz edo fosforo(III) kloruroz erreakzionatuz (15.3)



15.3

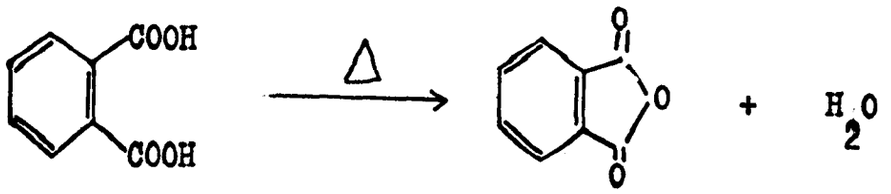
15.1.2 Azido-anhidridoen prestaera.-

Azido-anhidridoak azidoetatik, azido-kloruro batekin erreakzionatuz edo eta agente deshidratatzaile (fosforo (V) oxido edo abhidrido azetiko soberan) baten eraginez prestatzen dira (15.4)



15.4

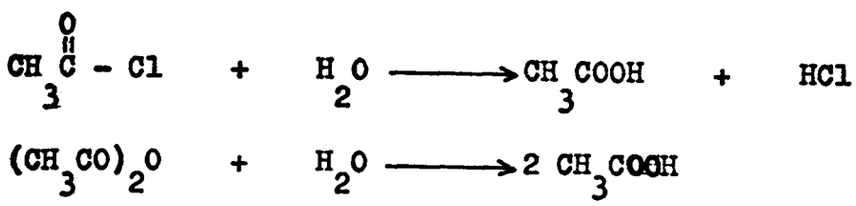
Anhidrido ziklikoak, sukzinikoa, maleikoa eta ftalikoa bezala , sarritan azido dikarboxilikoen beroketa soilez prestatzen dira (15.5)



(15.5)

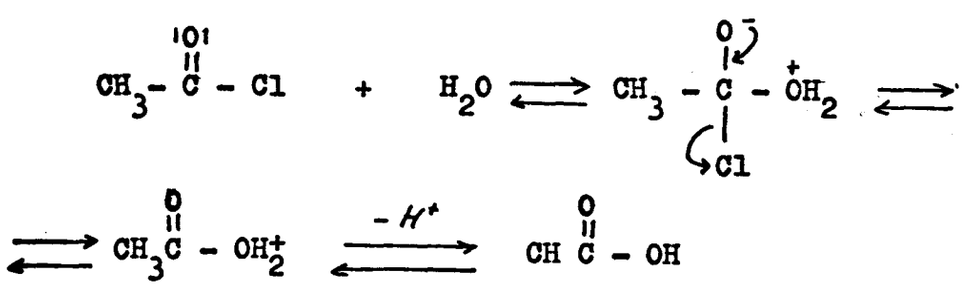
15.1.3 Azido karboxilikoen lorketa.-

Azido karvoxilikoen deribatu guztiak baldintza batzutan edo bestetan hidrolisatuak izan daitezke.Azido-kloruroek eta anhidridoek ur soilez egiten dute (15.6)



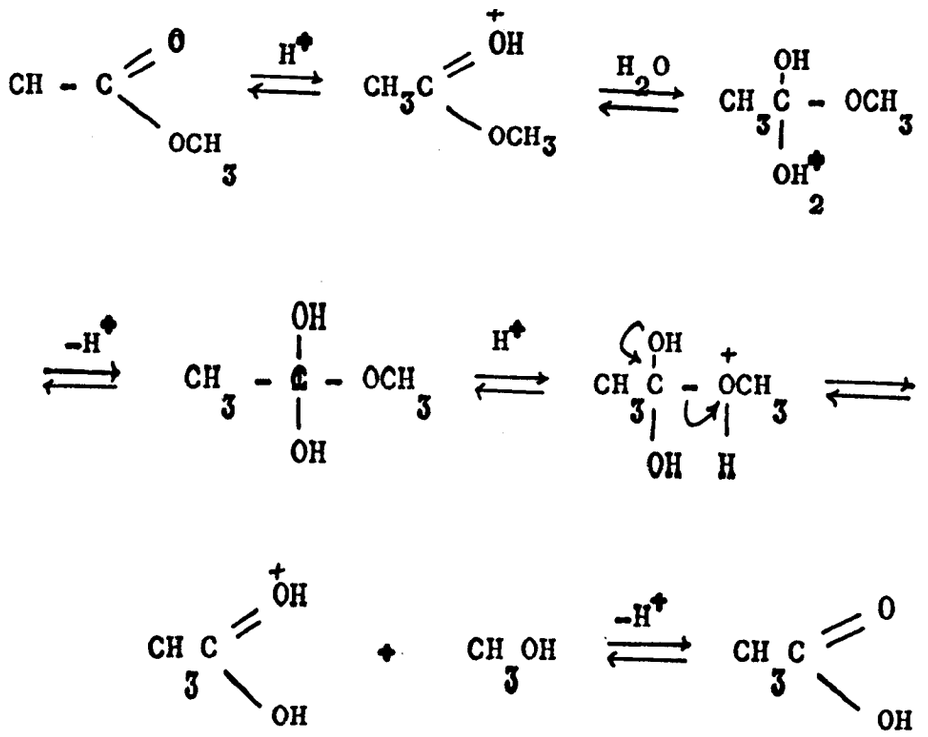
(15.6)

Hidrolisi hauen erreakziobideak karbono asegabeengaineko ordezkapenetarako emandako eredu orokorrari jarraitzen dio(15.7)



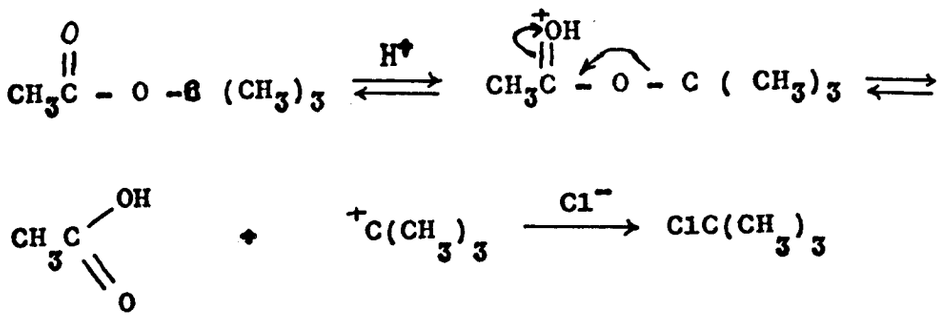
(15.7)

Esterrak katalisatzaile azido baten edo base alkalinozko kantitate baliokide baten presentzian azido karboxilikoetara hidrolisatzen dira.Azidoz katalisatutako prozesua erabat berritzulkorra da,unitateari hurbila zaion oreka-konstante batekin;ester bat ur soberaz azido karboxilikora hidrolisatzen da, eta azido bat alkohol soberaz edo etengabeko ur-eliminazioaz ester talde batetan esterigikatzen da (15.8)



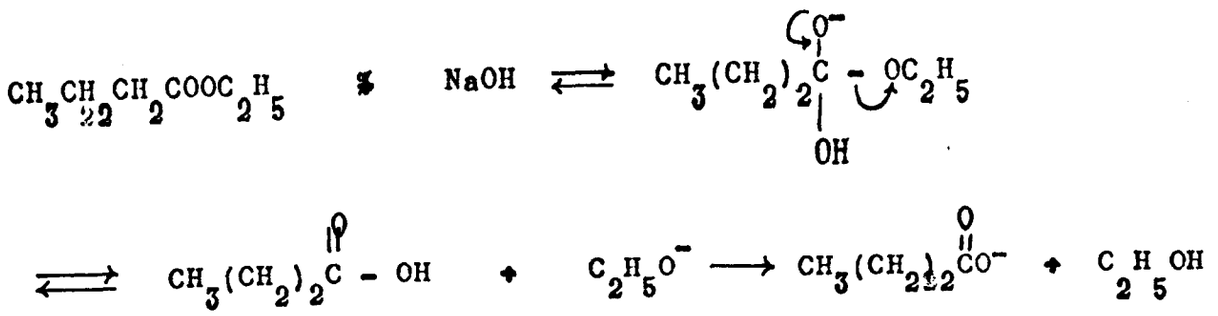
(15.8)

Azido tertziarioen esterrak ez dira beti erreakziobide honen bidez hidrolisatzen,baizik eta askotan S_N1 baten bidez egiten dute (15.9) Bi erreakziobide hauen izatea O^{18} oxigenoa erabiliz frogatu da.



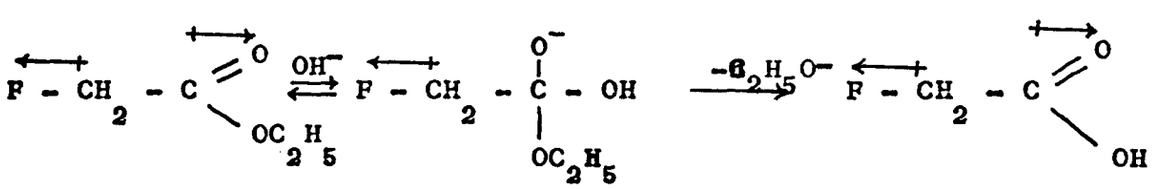
(15.9)

Esterren hidrolisiari ingurune basikotan saponifikazio izena ematen zaio.Alkalizko kantitate baliokidea behar da, eratutako azido karboxilikoak basea neutralizatzen duelako(15.10)



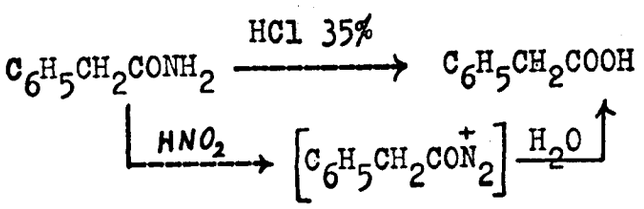
(15.10)

Ester-hidrolisiaren eta azido-esterifikazioaren abiadurari gehien afektatzen zaion egitur efektua esterikoa da,trantsizio--egoerak edozein kasutan karboxilo taldearen bolumenean gehiagotze nabarmen bat behar dueneko egitearekin erlazionatuta dagoena.Karboxiloaren aldameneko karbonoaren taldeen presentziak erreakzio-abiaduran gutiketa nabarmen bat erakartzen du.Jeneralki ester konjokatuek dagozkien aseek baina erreaktibitate txikiagoa dute,trantsizio-egoeran produzitzen den erresonantzi galtzea dela kausa.Efektu induktiboak esterren hidrolisi alkalinoan nabaritzen dira baina ez azidoan,talde elektroizaleek, karboniloaren aldeko mutur positiboarekin dipoloak sortzen dituztenak,erraztasun handiagoaz eragiten dute saponifikazioa,hasierako eta bukaerako egoerekiko trantsizio-egoera maila handiago batetan egonkortzean (15.11)



(15.11)

Askoz zailago da amidad hidrolisatzea esterrak baino, azido bortitzekin beroketa luze bat behar dute;eragozpen esterikoren eraginez asko atzeratzen dute.Amida primarioak azido nitrosoarekin tratatuz errazki hidrolisatzen dira,zeinek amina taldea deskonposatzen den diazonio-gatza bihurtzen bait du (15.12)

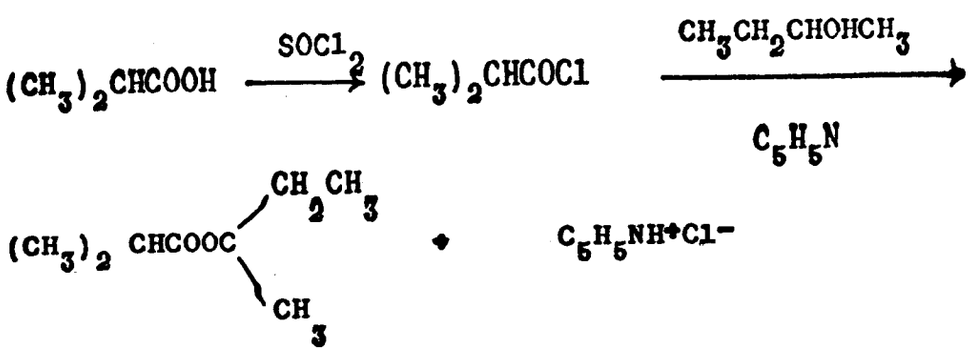


(15.12)

15.1.4 Esterren eta laktonen prestaera.-

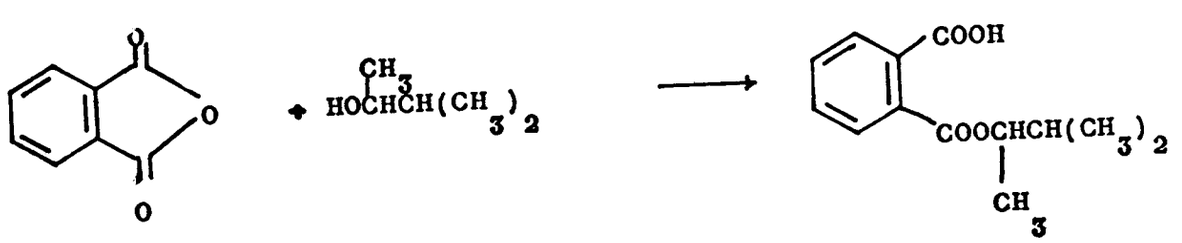
Esterren prestaerarako metodorik orokorrenak alkoholetan oinarritzen dira azido karboxilikoekin esterifikatuz edo beste deribatu karboxiliko batzurekin erreakzionatuz,kloruroak eta anhidridoak maizenak direlarik.

Kasu askotan azido-kloruroa "in situ" prestatzen da isolatuta izan gabe (15.13)



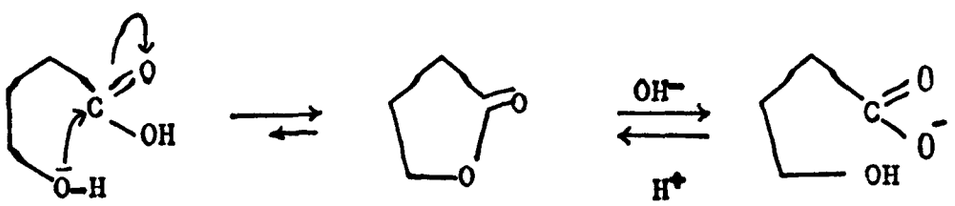
(15.13)

Anhidrido azetikoarekin azetatoen eraketa katalisatzaile basikoaz,hala nola sodio azetato funditua edo primidina edo azidoaz, hala nola azido sulfuriko tanta batzuk,edo kasu faboragarri batzutan katalisatzailerik gabe.Anhidrido ziklikoek monoesterrak eratzen dituzte alkoholekin erreakzionatuz (15.14)



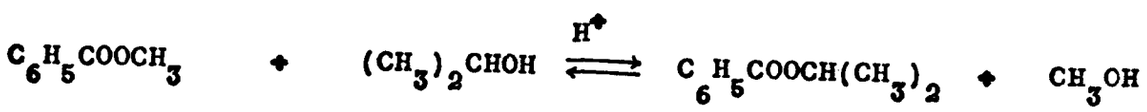
(15.14)

γ-laktonak esterrak baino erraztasun handiagoaz eratzen dira, eta zailtasun handiagoaz hidrolisatzen dira, hau bakarrik inguru-rune alkalinotan gertatzen dela,eta soluzioa neutralizatu eta berehala berriz ere eraztuna espontaneoki bersortzeko (15.15)



(15.15)

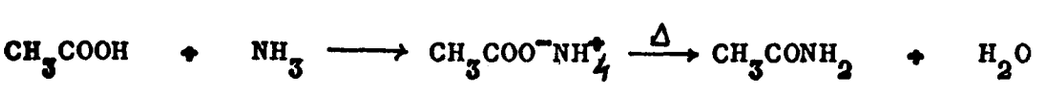
Beste alkohol baten eta katalisatzaile azido baten presentzian esterrek elkartrukaketa edo transesterifikazioa jasaten dute (15.16)



(15.16)

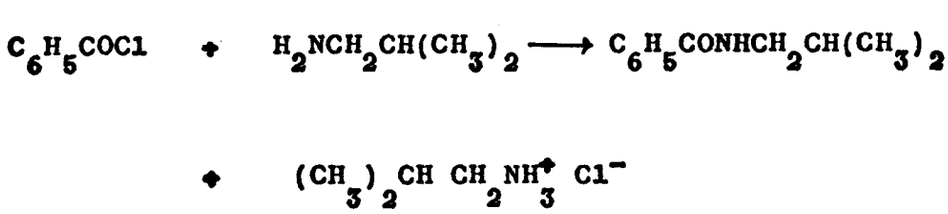
15.1.5 Amiden prestaera.-

Amidak amoniakoa eta amina promarioak edo sekundarioak kloruroekin,anhidridoekin,esterrekin edo azidoekin azilatuz eratzen dira.Azidoekin azilazioak mugatutako interes bat du,zeren eta hasieran amonio gatz bat eratzen bait da pirolizatu behar dena. Era honetan azetamida preparatzen da (15.17)



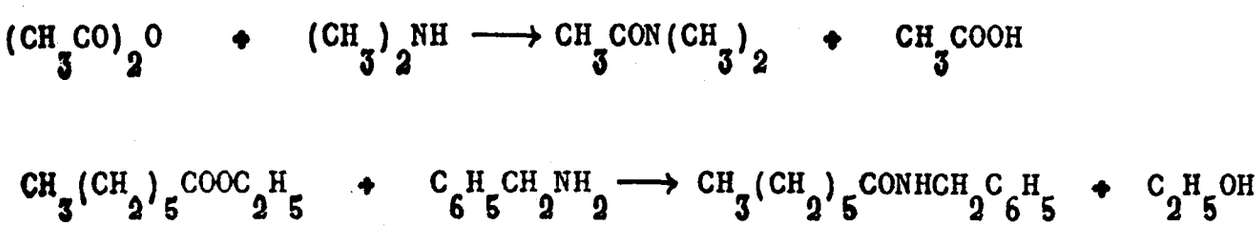
(15.17)

Kloruroek eta anhidridoek aminekin bortizki erreakzionatzen dute. Azido-kloruroekin azilazioak aminazko kantitate bikoitza kontsumitzen du,baliokide bat kloruro gisa geratzen delako(15.18)



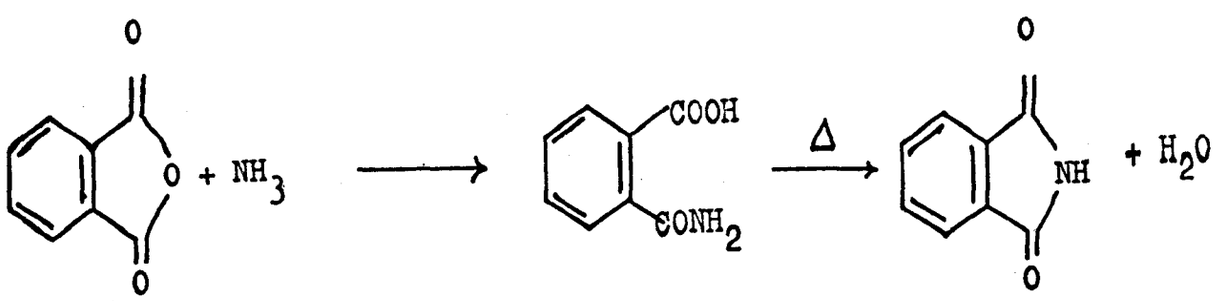
(15.18)

Amina hidrosolugarria ez denean hidroxido sodikozko soluzio batekin eraginez hau eragotzi daiteke;nahiz eta azido-kloruroek urarekin errazki erreakzionatu,bere soluezintasuna dela eta harekin geldiago erreakzionatzen dute.Esterrak aminekin erreakzionaraziz amidad eratzen dira ere (15.19)



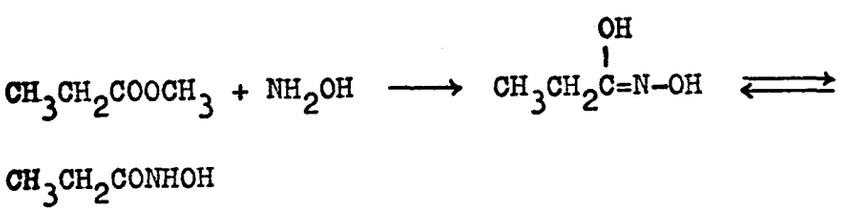
(15.19)

Imida ziklikoak anhidrido ziklikoetatik errazki eratzen dira (15.20)



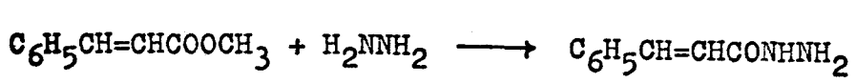
(15.20)

Kloruroek,anhidridoek eta esterrek hidroxilaminarekin erreakzionatzen dute azido hidroxamikoak emateko,burdina (III) kloruroarekin kolorazio biziak ematen dituztenak (15.21)

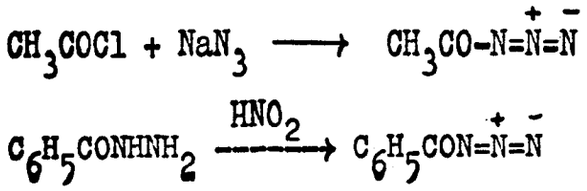


(15.21)

Hidrazidad hidrazinak esterrekin azilatuz prestatuak izan daitezke (15.22),azilaz,berriz, metal-azidetatik ala hidrazidak nitrosaraziz lortzen dira (15.23)



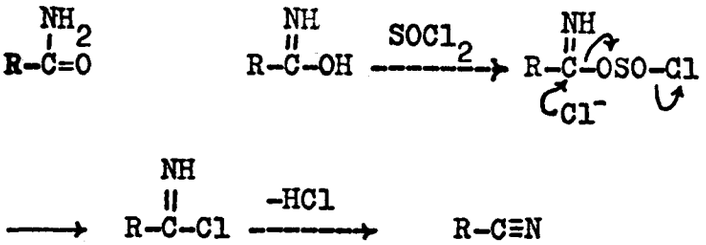
(15.22)



(15.23)

15.1.6 Nitriloen lorpena.-

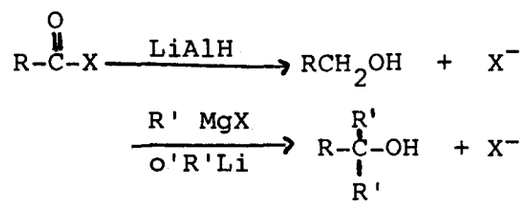
Amida primarioak nitriloak bihurtzen dira;hau azido karboxilikoak azido-kloruroak bihurtzen dituzten erreaktibo berdinekin gertatzen da.(15.24)



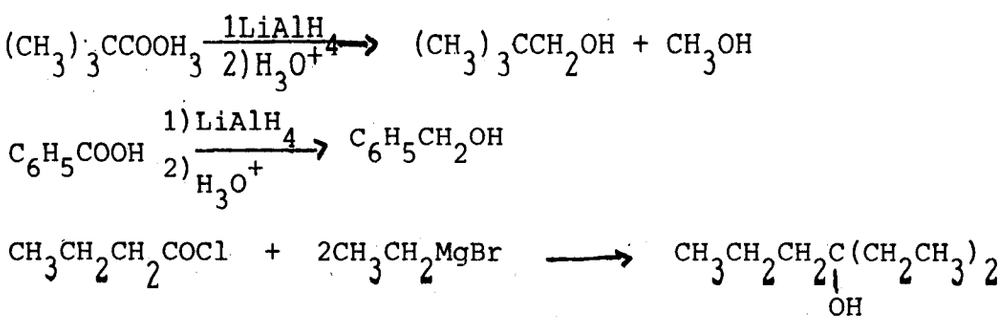
(15.24)

15.2 HIDRUROZ ETA KARBANIOI ORGANOMETALIKOZ ORDEZKAPENA

Metal-hidruro konplexuekin,organomagnesianoekin eta organolitikoekin deribatu karboxilikoen erreakzioak ordezkapen-emaitzetara jotzen du,zeintzuk erreakzio-baldintza beretan erreaktibo berdinez adizioa jasaten bait dute.Amidad salbuespen bat dira, eta nolabait azidoak ere,baina gainontzekoak esandako erreaktiboekin erreakzionatzen dutenean alkoholak bihurtzen dira,hiruroen eraginez primarioak organometalikoekin tertziarioak(15.25) (15.26)

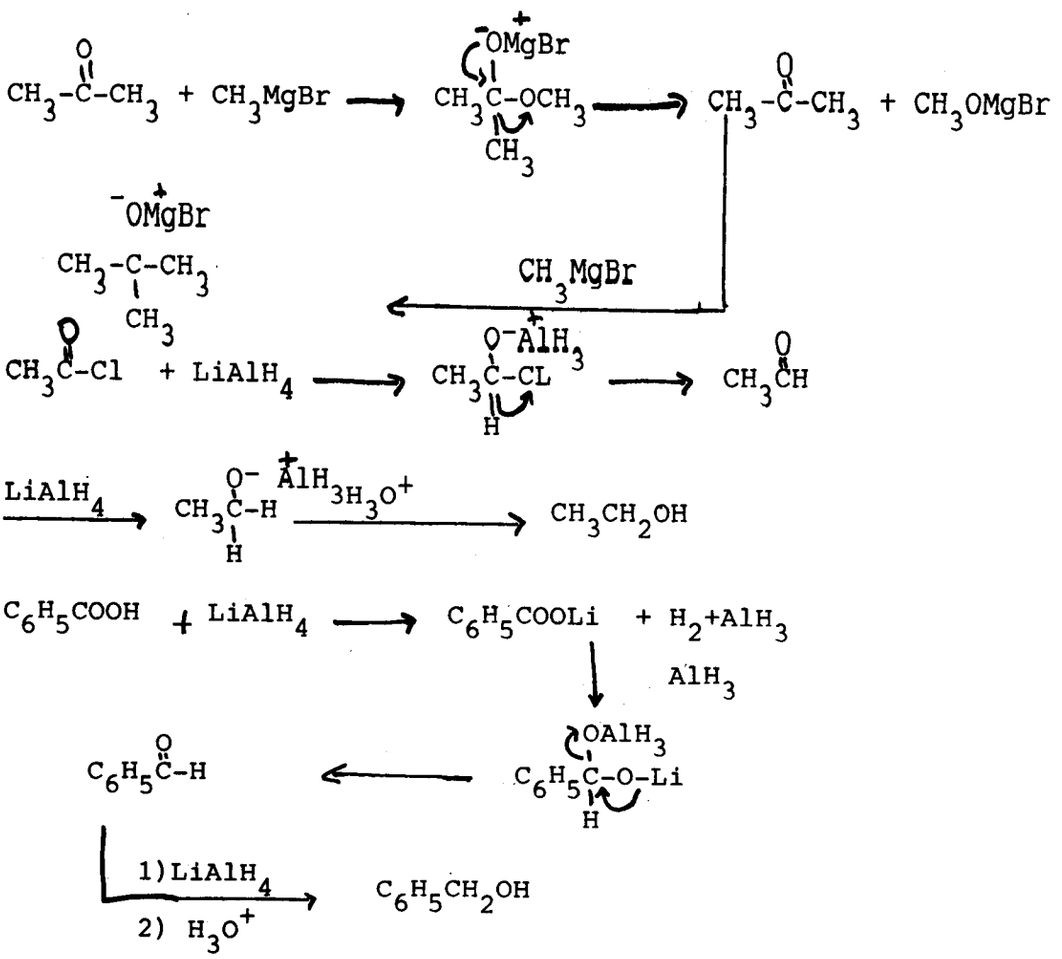


(15.25)



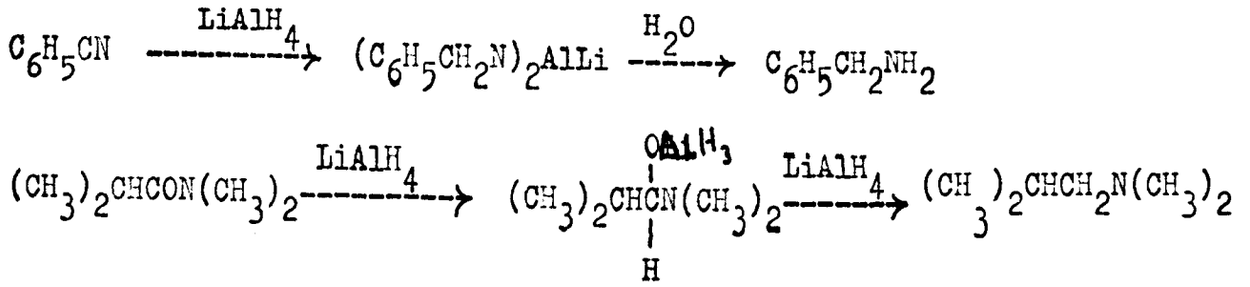
(15.26)

Edozein kasutan lehendabiziko ordezkapena gertatzen da aldehidoen eta zetonen lorpenara jotzen duena.Aldehido eta zetona hauek berehala erreaktibo-kantitate berri batekin erreakzionatzen dute(15.27)



(15.27)

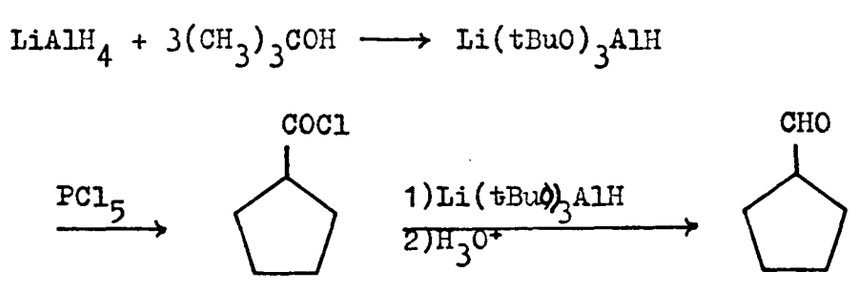
Amidek eta nitriloek Grignard-en erreaktiboekin zailtasunez erreakzionatzen dute.Aluminio eta litio hidruroarekin amidetara erreduzitzen dira (15.28)



(15.28)

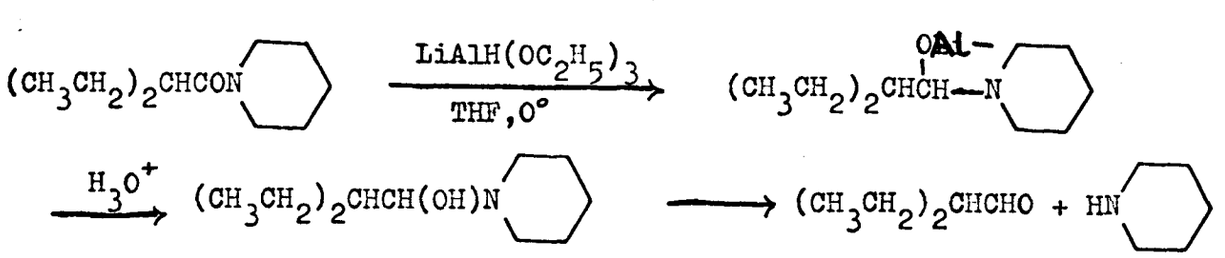
Aldehidoek eta zetonek sintesian azaltzen dituzten posibilitate ugariak ohartuz,oso interesgarria da aurreko adizioak egoera artekarian gelditu ahal izatea.Aldehido eta zetona karboniloaren erreaktibitate handiagoa,deribatu karboxilikoekiko,ikusita,hau era zuzenean ez da posible.

Deribatu karboxilikotatik aldehidoen lorpena deribatu karboxiliko erreaktiboenak,kloruroak,eta hidruro makalena erabiliz errendimendu onekin lortzen da.Hidruro hauek alkohol/aluminio eta litio hidruroaren erreakzio partzialaren emaitzak dira.Honetarako oso faboragarria den bat tri-t-butoxialuminio eta litio hidruroa da (15.29)



(15.29)

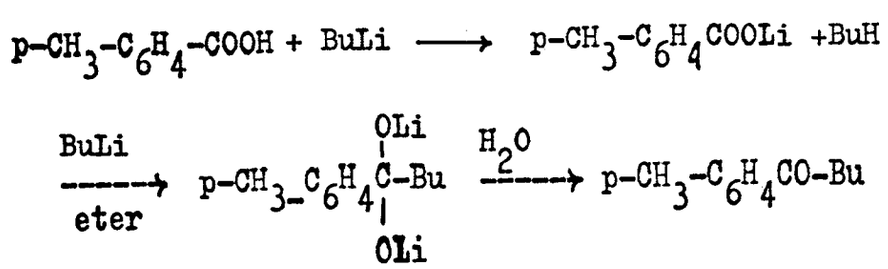
Amida tertziarioek eta nitriloek trietoxialuminio eta litio hidruroarekin erreduzituz aldehido-errendimendu onak ematen dituzte (15.30)



(15.30)

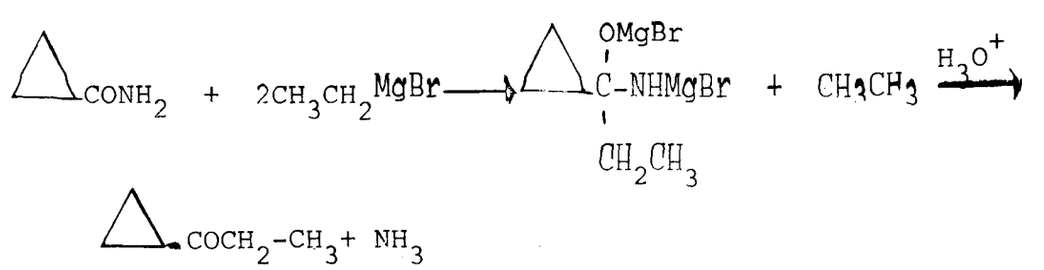
Lehen ikusi den bezala, organomagnesianoak eta organolitikoak azido haluroei eta esterrei adizionatzen zaizkie alkoholak emateko, zetonara eramaten duen ordezkapenaren atzetik erreakzioa gelditu ahal izan gabe.Deribatu karboxilikotatik zetonak lortzen uzten dituzten hiru bide emango dira hemen.

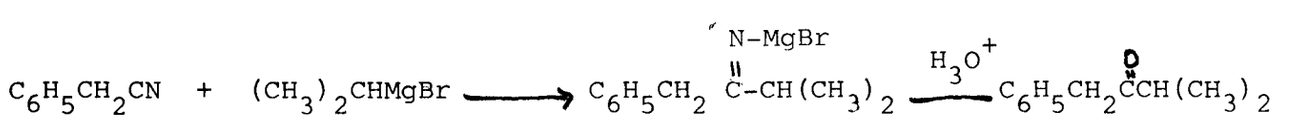
Horietako batetan,azidoaren litio-gatzatik hasten da,hasieran eratutako aduktoa ez da zetonara deskonposatzen eta erreakzioa lehen molaren adizioaren ondoren gelditzen da (15.31)



(15.31)

Amidad eta nitriloak Grignard-en erreaktiboekin eta organolitikoekin eratutako adukto ez da deskonposatzen eta hidrolisiak zetona bat ematen du (15.3 1)





(15.32)

Hirugarren metodoan azido-kloruro batek erreaktibo organokadmiko batekin erreakzionatzen du.Organometaliko mota hau Grignard bati kadmio kloruroa adizionatuz eratzen da.Ariloekin eta alkilo primarioekin eratutako organokadmikoak,nahiko egonkorrak diren bakarrek, azido-kloruroekin erreakzionatzen dute eta zetonekin erreakziona

dezakete ere baina geldiago (15.33)

$$2C_6H_5MgBr + CdCl_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2Cd + MgBr_2 + MgCl_2$$

$$2(C_6H_5)_2CHCOCl + (C_6H_5)_2Cd \longrightarrow (C_6H_5)_2CHCOC_6H_5 + CdCl_2$$

(15.33)

15.3 KARBONOAREN AZILAZIOA

Karbono karbonilikoarengaineko kloruro,azido anhidrido edo ester baten ordezkapena enolato edo enol ioi baten ordez,agente nukleozale bezala,C-C loturaren eraketarako sintesi-biderik garrantzitsuenetariko bat da; enolaren itxuraldatzeari aneta ematen bazaio, bidea karbono enolikoaren azilazio bat da.

Azilazio honen adibiderik klasiko eta xinplena bi hidrogeno α duen esterren kondentsazioa da zetonesterrak ematen duena.Erreakzio honekin ester azetilazetikoa lortzen da,eta Claisen-en kondentsazio izenaz ezagutzen da (15.34)

$$2CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3COCH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

(15.34)

Erreakzioa ester molekula bat ionizatuz hasten da oso erreaktiboa den enolato bat emateko.Enolato honek ionizatuta ez dagoen beste molekula baten kargonilo taldea erasotzen du(15.34)

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \overset{-}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \xrightarrow{CH_3COOC_2H_5} CH_3\overset{O^-}{\overset{|}{C}}CH_2COOC_2H_5 \rightleftharpoons$$

$$\downarrow OC_2H_5$$

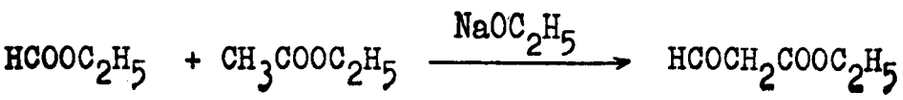
$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + C_2H_5O^- \rightleftharpoons CH_3COCHCOOC_2H_5 + C_2H_5OH \xrightarrow{H_3O^+}$$

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5$$

(15.35)

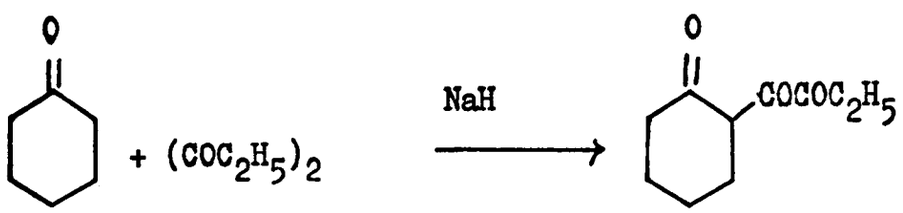
Ionizazio oreka zein C-C loturaren eraketarena azilazio-prozesuari faboragaitzak zaizkionez,hau azilazioaren ondorengo α-hidrogenoen azidotasunaren esaltazioari esker, β-zetoesterren erabateko ionizaziora ematen dutenak.Oreka-multzoa alkoholaren etengabeko distilazioz oraindik gehiago behartzen da.

Claisen-en kondentsazio mixtoa ez da erabilgarria esterretako batek α-hidrogenorik ez duenean ezik,formiato,oxalato edo benzoatoekin gertatzen den bezala (15.36)



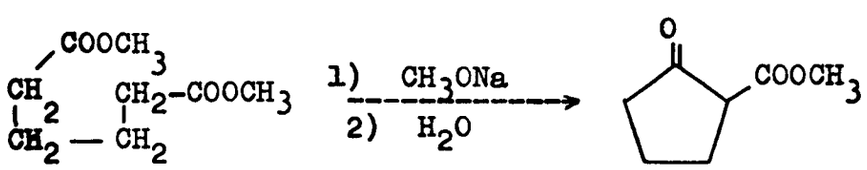
(15.36)

Ester hauekin zetonak azilatzea ere posible da hauek zeharo ionizatuak baldin badira,normalki azido bortitz batekin (15.37)



(15.37)

Ester dikarboxilikoen molekulabarneko Claisen-en kondentsazioari Dieckmann-en erreakzioa deitzen zaio,bost edo sei katen mailadun eraztun baten eraketarako erabilgarria dena (15.38)

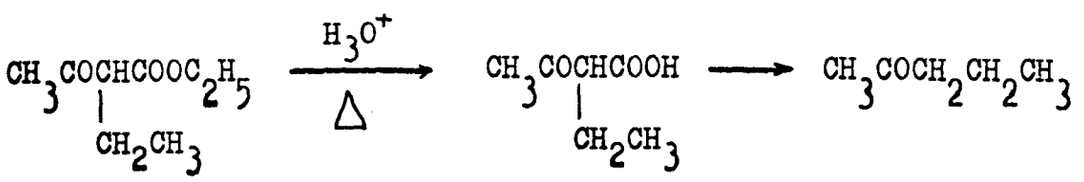


(15.38)

15.4 KONPOSATU β-DIKARBONILIKO-EN ZATIKETA

Konposatu β-dikarbonilikoen erabilgarritasuna ez da bakarrik aldol-motako kondentsazioetarako erreaktibo egokiak izatea,alkilazioeta-

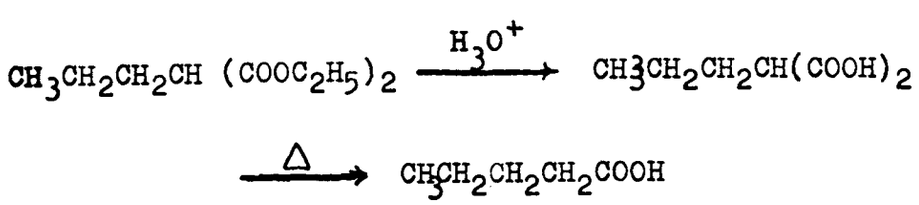
rako,alegia,baizik eta erreakzio hauen atzetik gerozko zatiketa bat jasan dezaketelako. β-zetoesterrek zatiketa desberdinak jasaten dituzte azidoekin edo alkaliekin erabiliak izaten diren arauera.Azidoekin β-zetoazidoetara hidrolisia gertatzen da zeintzuk espontaneoki deskarboxilatzen bait dira (15.39)



(15.39)

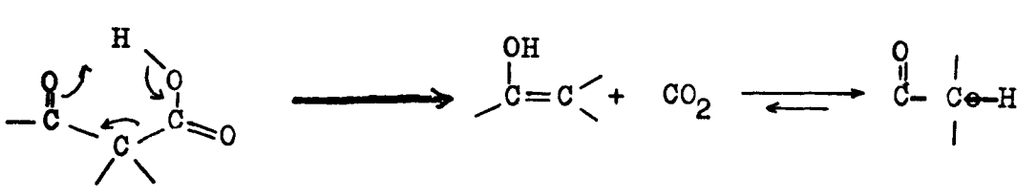
β-zetoesterren alkilazioa eta gerozko hidrolisia zetonen eraketarako bide bat da; β-zetoesterrik eskuragarriena etil azetoazetato denez,metilzetonen sintesiarako biderik egokienetariko bat da.

Azido malonikoetan deskarboxilazio hau gertatzen da ere, nahiz eta zailtasun handiagoaz.Ester malonikoen alkilazioa,ondorengo hidrolisia eta deskarboxilazioa oso bide ona da azido karboxilikoen sinteriarako (15.40)



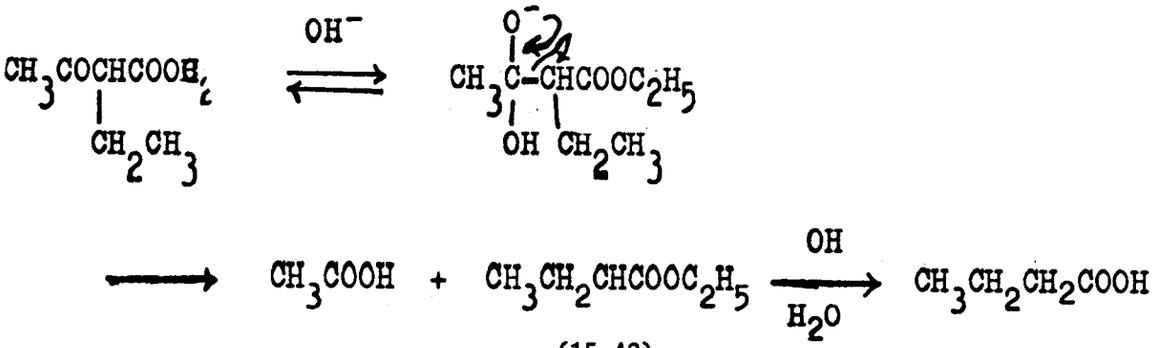
(15.40)

Deskarboxilazio hauek egiten direneko erraztasuna, zetoazidoena batez ere, karbonilo talde den bezalako dektroizale talde baten presentziari leporatzen zaio(15.41)

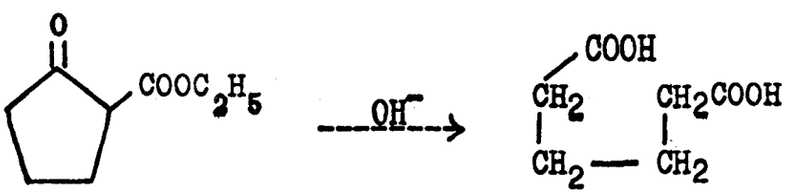


(15.41)

β-zetoesterrak etengabeko modu batez alkalirekin tratatuak izaten direnean beste zatiketa bat jasaten dute, azilazio prozesuan berritzulketa dena(15.42),eta bi azido karboxilikoren eraketara eramaten duena, hau konposatu mota honetako sintesiarako bide bat izan daiteke (15.43)

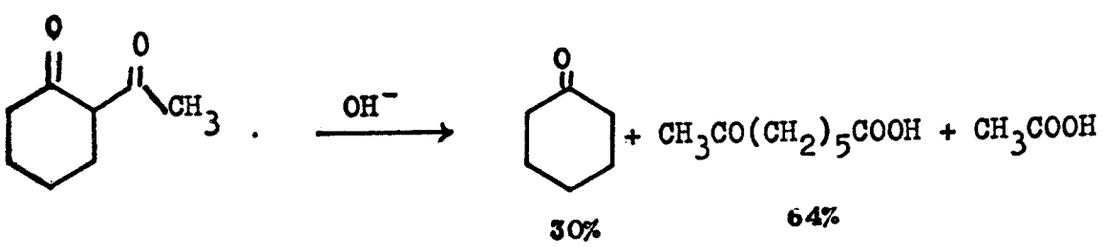


(15.42)



(15.43)

β-dizetonak antzeko moduz zati daitezke,normalki nahasteak emanez (15.44)



(15.44)

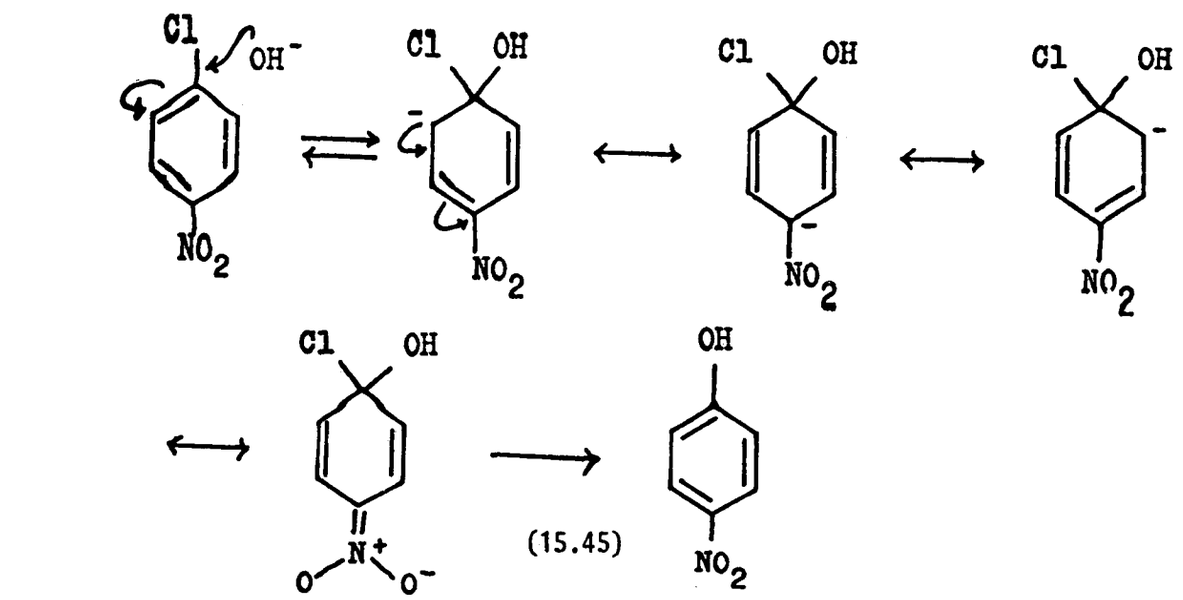
Baita azido karboxiliko aromatiko eta asegabetuetan ere deskarboxilazio erreazak ohartzen dira.

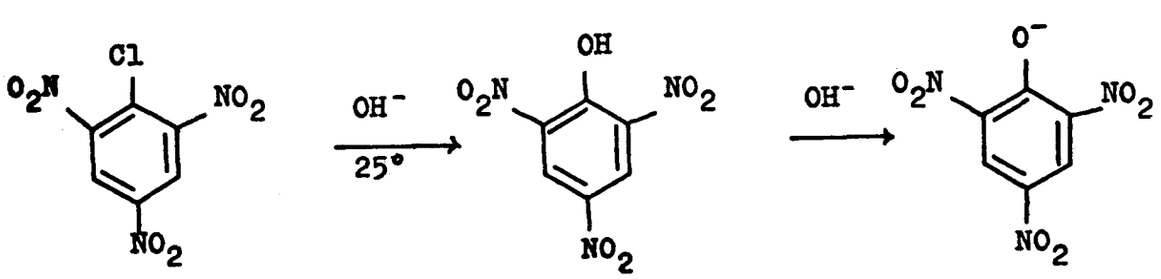
15.5 SISTEMA AROMATIKOETAN ORDEZKAPEN NUKLEOZALEA

15.5.1 Haluro aromatikoak,-

Azido karboxilikoekin erlazionatuta dauden taldeetako ordezkapenaren antzeko erreakziobide batez bortitzki elektroizale taldedun haluro aromatikoetan ordezkapenak eman daitezke(15.45)'Honela prkrilo

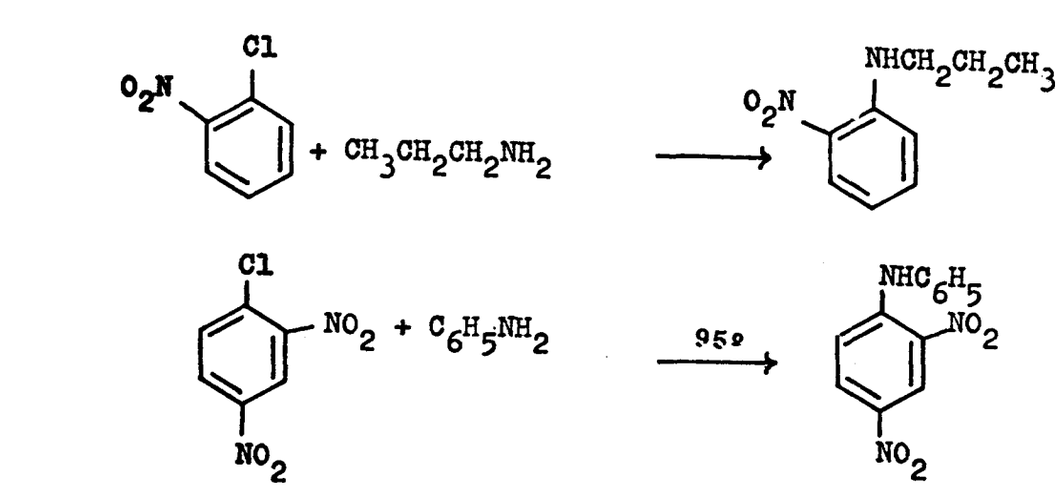
kloruroa oso erreaktiboa da (15.46)





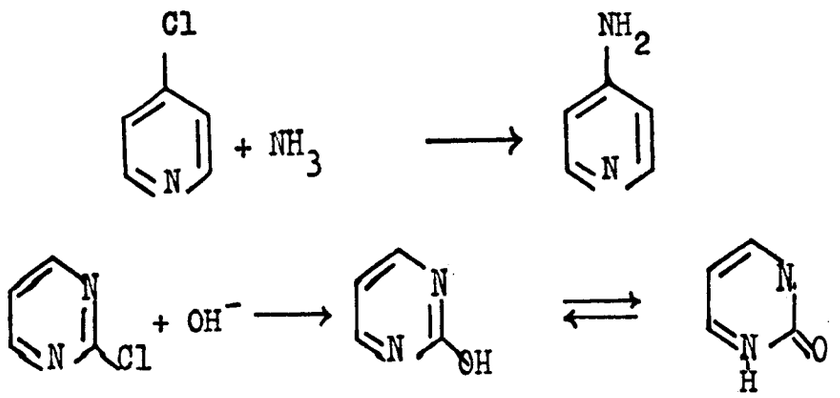
15.46)

Orto edo para posizioetan nitrilo taldeak dituzten haluro aromatikoek nukleozaleekin erreakzionatzen dute alkoxido ioiak eta amida primarioak edo sekundarioak bezala (15.47).Haluroen erreaktibitatea F > Cl > Br > I karbono asearen gainean ikusten denaren alderantzizkoa da (15.47)



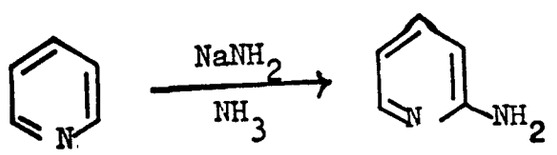
(15.47)

Halogenoen ordezkapen nukleozalea heteroziklo aromatiko desaktibatuen α eta γ posizioetan erraztasun handiz egiten da, pirimidina edo piridina bezala (15.48)



(15.48)

Sodio amiduroa edo organolitikoak bezalako oso nukleozale kementsuak sistema hauetan hidrogeno baten ordezkapena ematera iritsi daitezke (15.49)

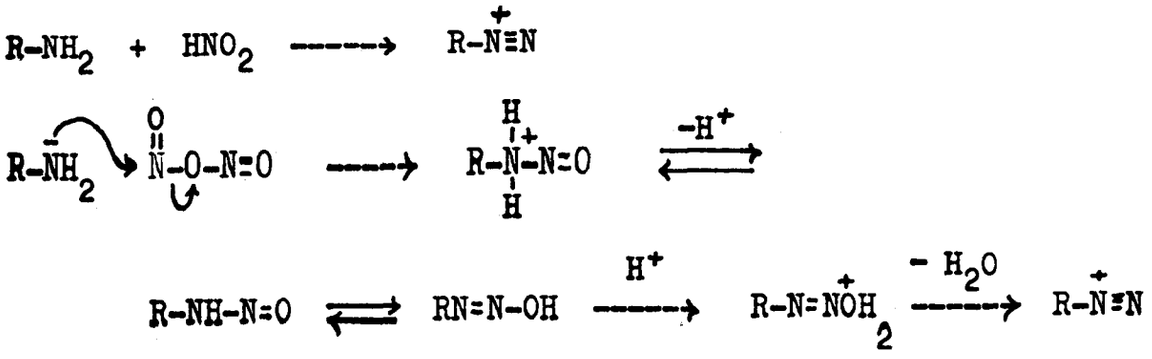


(15.49)

15.5.2 Diazonio-gatzak,-

Nukleo arimatikoarengaineko ordezkapen nukleozaleen oso multzo garrantzitsua diazonio-gatzena da. Diazonio-gatz aromatikoen aplikazio sintetikoak eta tegnologikoak oso handiak dira. Alfatikoak, ordea, berauen erreaktibitate handia dela kausa, oso erreaktiboak diren karbokatioak emateko deskonposatzen dira indiskriminadoki erreakzionatzen dutenak. Beraz, ez dute ez erabilpen sintetikorik ez tegnologikorik.

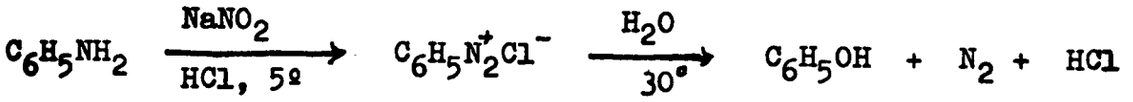
Diazonio gatzak amina primarioen diazoazioz ematen dira (azido nitrosoz eraginda) (15.50)



(15.50)

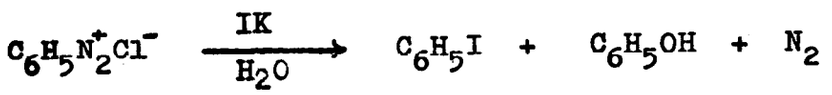
Diazonio-gatz aromatikoak 5°c azpitik dagoen soluzio batetan erlatiboki egonkorrak dira,baina ez dira isolakorrak fluoborato eran ez bada.

Diazonio-gatzek lehendaviziko ordenako ordezkapen errakzioak ematera jotzen dute,nitrogeno galduz eta katio artekari bat eratuz ingurune disolbatzaileko molekulekin edo bertako nukleozaleekin erreakzionatzen duena.Ingurune akusotan berotzen direnean fenolak emateko solbolisia jasaten dute (15.51)



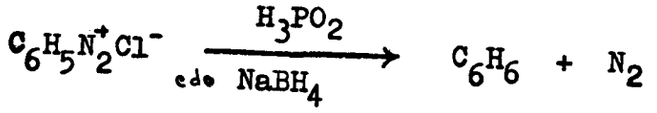
(15.51)

Ioduro ioia bezalako erreaktibo nukleozaleen presentzian nukleo aromatikoan sartzen dira prozesu solbolitikoarekin konpetituz (15.52)



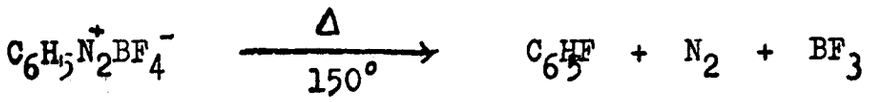
(15.52)

Azido hipofosforosoarekin edo boro eta sodio hidruroarekin hidrokarburo aromatikoetara erredukzioa jasaten dute (15.53)



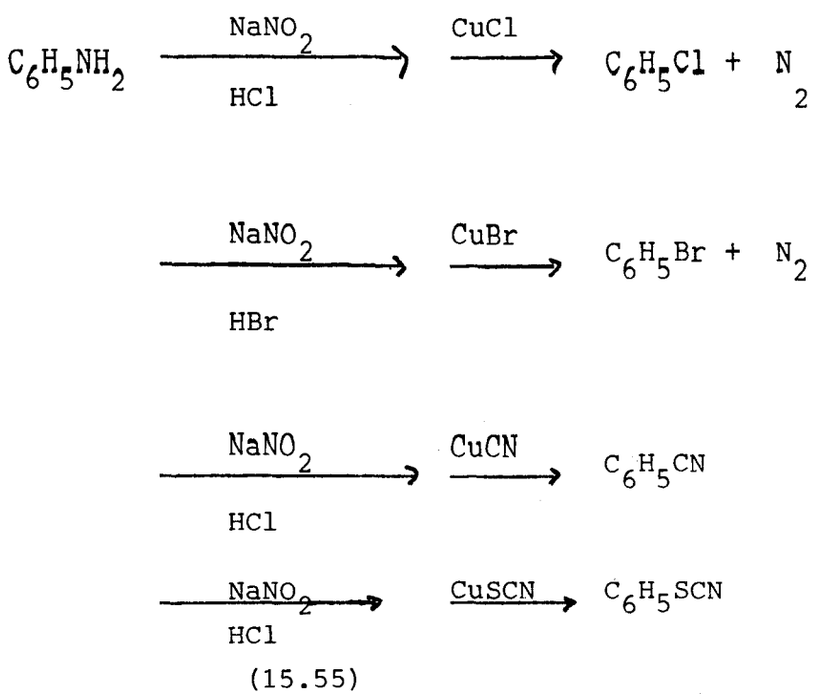
(15.53)

DiazonioOgatzen fluoboratoak 150°-tan berotzen direnean fluorra nukleoan sartarazten du (15.54)



(15.54)

Sandmeyer-en erreakzioaren aldaketa desberdienn bidez (15.55) beste talde batzutaz ordezkapena lortzen da: kloro,bromo,zianuro ala tiozianatoa bezala.Horretarako,diazonio-gatzen soluzioetara dagozkioen kupre gatzak eransten dira.



(15.55)

Posibilitate hauengatik diazonio gatzak eta bere aitzindariak,aminak eta nitro taldeak,konposatu aromatikoen eraketan erabiltzen dira,maiz.

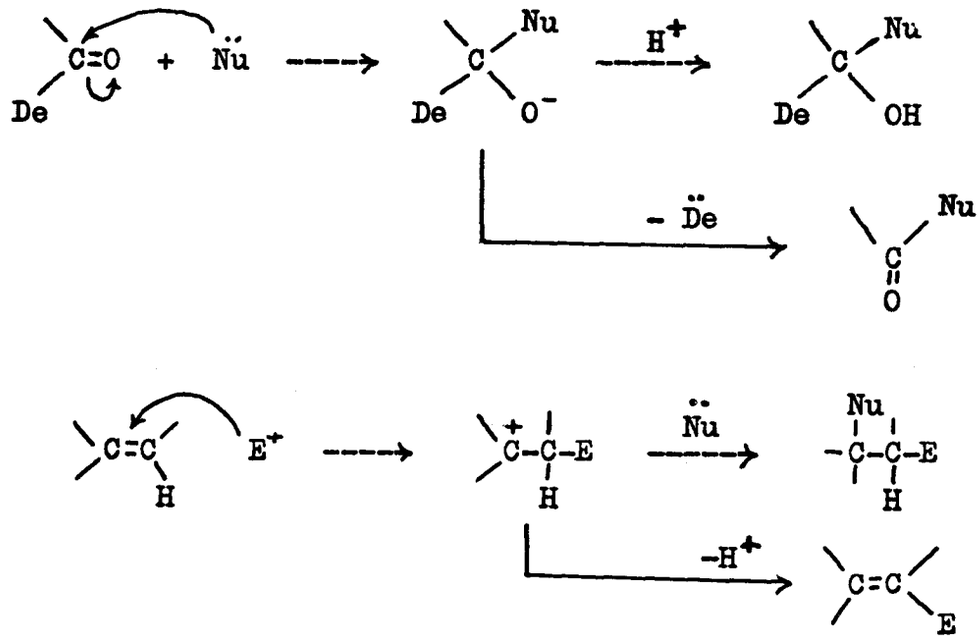
16. KAPITULUA

C=C ETA C≡C LOTUREEI ADIZIO ELEKTROIZALEAK

16.1. SARRERA

Orain arte zera aztertu dugu: elektroi-eskasia duten sustratoen zentrotan izaten diren erreakzioak, erreaktibo nukleozaleak erabiliaz. Kapitulu honetan eta hurrengoan beste kasu bat ikusiko dugu, hau da, izatez azido diren eta elektroi-eskasia duten erreaktibo elektroizaleek sustratoen elektroi-dentsitate handiko zentroak erasotzen dituzteneko erreakzio-mota. Egia esan, elektroi-demasia esan ordez, elektroi-eskuragarritasunari buruz hitzegin behar da, zeren eta elektroizaleen erasorako zentroak C=C loturaren eta nukleo aromatikoen orbitalak bait dira.

Erreakzio elektroizaleek eta nucleozaleek analogiąbatzuk badituzte, karbono asegabetutan adizio eta ordezkapenetan, bereziki (16.1).



(16.1)

Ikasgai honetan orain har adiziora daramaten erreakzioak ikusiko ditugu, hurrengoan, berriz, ordezkapenera daramatenak.

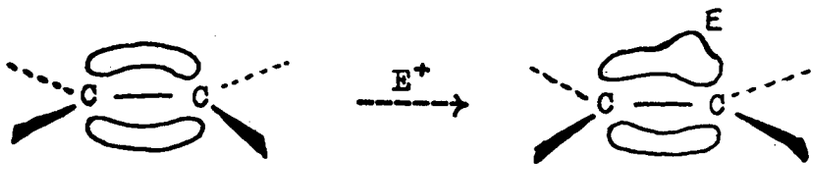
Ikusi genuen bezala, sistema karbonilikoetan adizio nukleozale eta ordezkapenaren artean gatazka sortzen zen, C=C sistemetan berriz, adizio eta ordezkapenaren artean talde deskokagarriaren (ia beti protoia) izaerak ez du zerikusirik, baizik eta lotura bikoitzaren desagerpenak kausa dezakeen lekutze elektronikoak.

10. ikasgaian erreaktibo elektroizaleen izaera aipatu zen: elektroi-eskasiazko espezie kationiko edo neutroak ziren. Katioi guztiak ezin daitezke erreaktibo elektroizale bezala kontsidera, zeren eta oso erreaktiboak ez badira ez bait dute elektroiekin interakzionatuko. Orduan, protoia eta Lewis-en azido tipikoetatik aparte, elektroizaleak maiztasun gutxiko espezie kimikoak dira edo oso bizitza laburrekoak.

16.2. ADIZIO ELEKTROIZALEAREN ERREAKZIOBIDEA ETA ZUZENBIDE ESTEREOKIMIKOA

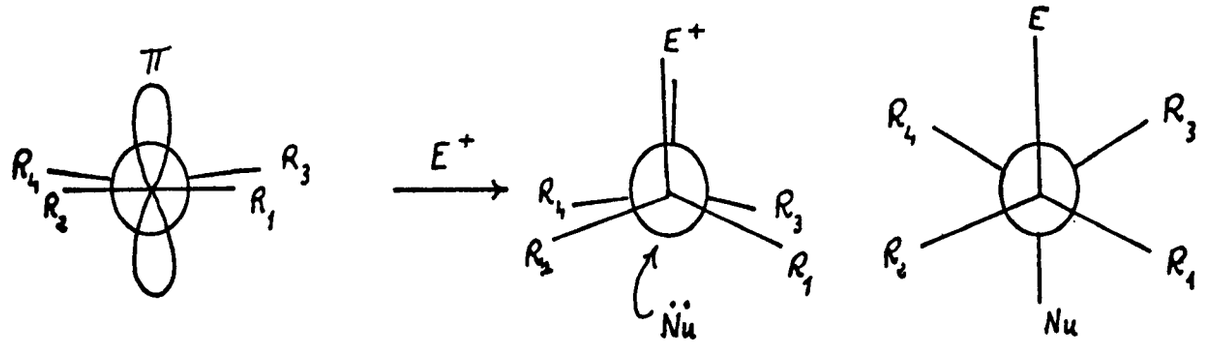
Kondizionamendu estereoelektroniko batzuk adizio elektroizalearen zuzenbidea determinatzen dute, hots, elektroizaleari zein karbono lotuta dagoen eta nukleozalearı zein; bi taldeen introdukziorako disposizio espazial erlatiboa, eta azkenik, elektroizaleak lotura bikoitza zein aldetatik erasotzen duen determinatzen dituzte.

Lotura bikoitza osatzen duten nukleoak σ orbitalarekiko elkartzuta den planu batean daude. Beraz, logikoa da elektroizalearen erasoa planu honetatik gertatuko dela pentsatzea, elektroizalearen orbital hutsak π orbitalarekin intersartu ahal izan dezan. Hasierako intersarketa honetan konplexu bat osatzen da (16.2)



(16.2)

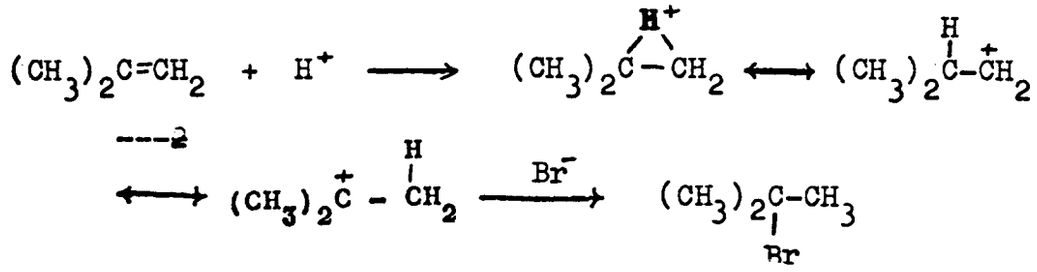
Gero, konplexuaren gainean nukleozalearen erasoak elektroizalea dagoen kontrako aldetik gertatu behar du, Hasierako emaitza beraz, zera da: adizio-emaitza bat, nukleozalea elektroizalearekiko disposizio transperiplanarrean izanik (16.3).



(16.3)

Zuzenbidea beraz, <u>trans</u> adizio baten emaitzak ez du zergatik <u>trans</u> izan behar, lotura bikoitza sistema zikliko batetan parte hartzen duenean ala adizioa lotura hirukoitz batengain gertatzen denean ezik.

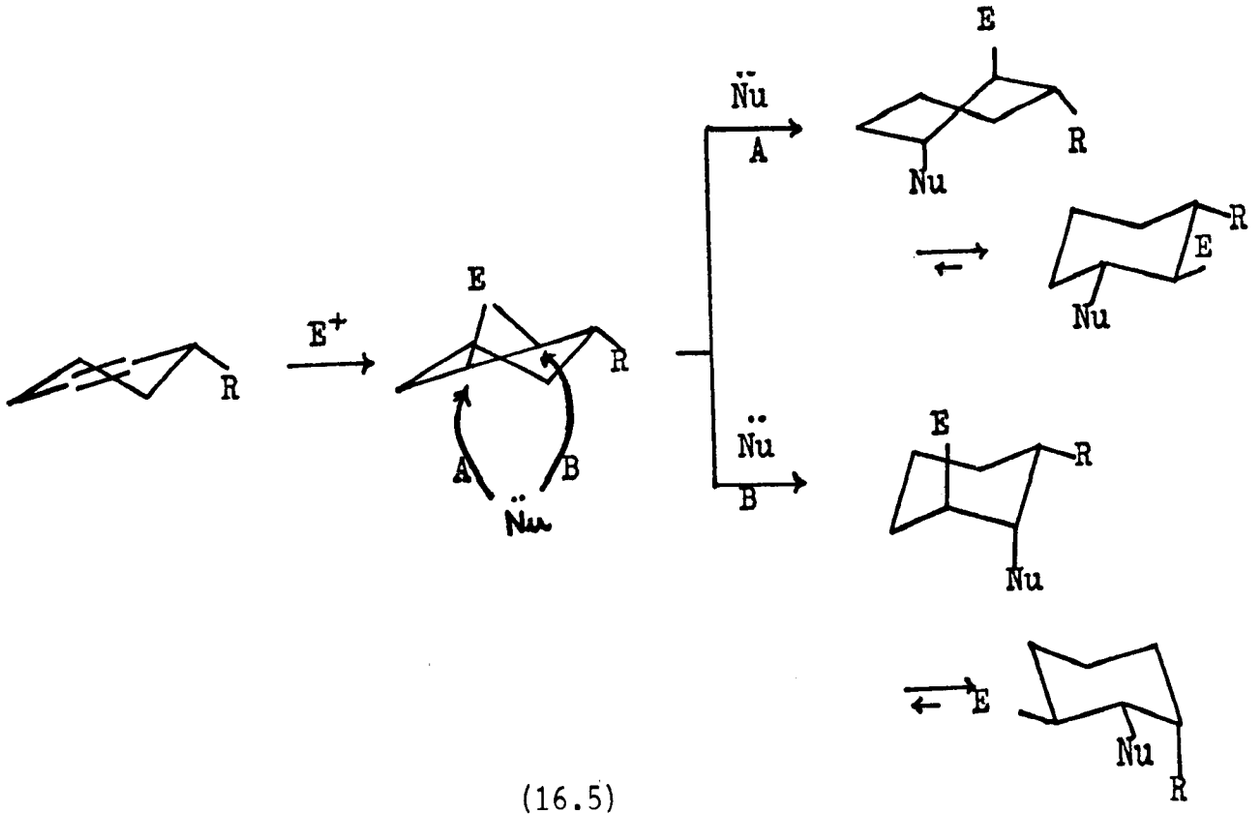
Adizioaren zuzenbideari dagokionez, epoxido-eraztunaren zabaldura nukleozalearen antzekoa dela egoera esan dezakegu. Orduan zera ikusten zen: zuzenbidea S_N1 ala S_N2 nola zen, nukleozalearen eraso-lekua halakoa izango zela. Adizio elektroizalea ingurune azidotan gertatzen denez gero, logikoa da zabaldura posizio ordezkatuenetik aurrera eramengo dela pentsatzea, eta honela gertatzen dela ikusten da. Nukleozalea, konplexuaren deskripzio erresonantean edo honen zabaldura molekularrean egonkorrena bezala agertzen den karbonoan sartzen da (16.4)



(16.4)

Orduan ioi karbonio baten ala bestearen egonkortzearentzat efekto induktiboen eta erresonantzizkoen kontribuzioak adizioaren zuzenbidea mugatuko duela pentsatzekoa da.

Sistema aziklikoetan ez da posible lotura bikoitzaren alde ezberdinetaz hitzegitea, zeren lotura bakunen ardatzan zehar biratzea posible bait da. Baina egoera hau zikloalkenoentzat aldatu egiten da; ordezkatzeak alde batetiko erasoa besteatiko baino zailagoa bihur bait dezake. Ziklohexenoetan adibidez, elektroizalea gutxien eragotzirik dagoen aldetik sartzen da, eragozpena sortzen duen taldearekiko <u>trans</u> geratuz (16.5).



(16.5)

Erreaktibitateari begira, egitur efektuek honela kontribuitzen dute: bitarteko ioi karbonioa egonkortzen duten taldeek erreaktibitatea faboratzen dute. Elektroizaleen aurrean erreaktibitatea handitzen duten talde batzuk hauezek dira: R_2N- eta RO-, C=C- Ar- eta R-; aldiz, adizioa oztopatu egiten dutenen artean NO_2-, CO-, edo CN- motako taldeak aipa ditzakegu. Ordena batez idatz daiteke hau:

$R_2N- > RO- > C=C- > Ar- > R- > H- > CN- > CO- > NO_2-$

Alkenoek alkinoek baino errazago erreakzionatzen dute. Bigarrenekin gertatzen ez diren erreakzio batzuk lehenengoekin gertatzen dira.

16.3. ALKIL HALURO, DIHALURO BIZINAL ETA HALOHIDRINEN ERAKUNTZA

Bai hidrogeno haluroak, bai halogeno eta hipohalitoak ere alkenoen lotura bikoitzei adizionatzen zaizkie (16.6). Lehenengo kasuan, elektroizalea protoia da, beste bietan ioi halonio X^+ izanik, edo hobe esanda, X_2 X^+ X^- bezala jokatuz eta X-OH X^+OH^- bezala. Erreakzio guzti hauek erraz gertatzen dira tenperatura arruntetan. Markownikoff-ek enpirikoki hidrogeno haluroen adizioaren zuzenbidea zehaztu zuen. Zera dio Markownikoff-en erregelak: erasotzailearen zati positiboa gutxien ordezkatutako karbonoari doakiola, zati negatiboa, ordea, gehien ordezkatutakoari.

$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + ICl \longrightarrow CH_3CH_2CHClCH_2I$$

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HOCl \longrightarrow (CH_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}CH_2Cl$$

(16.6)

Hidrogeno haluroen adizioa sistema konjokatuetan oso azkarra da, konplexua erresonantziaz egonkortzen bait da (16.7). Hala ere, sistemetan adizioa 1,2 edo 1,4 posizioen bidez joan daiteke (16.8).

$$C_6H_5CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{HCl} C_6H_5CHClCH_2CH_3$$

(16.7)

Normalki bi prozesuon bidezko ematizak jadesten direlarik.

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH{=}CH_2 \longleftrightarrow$$

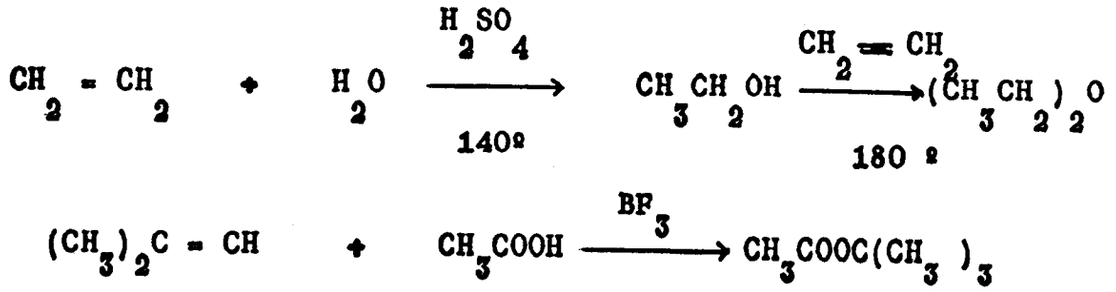
$$CH_3CH{=}C\overset{+}{H}CH_2 \xrightarrow{Br^-} CH_3CHBrCH{=}CH_2 + CH_3CH{=}CHCH_2Br$$

(16.8)

Halogenoen artetik bromoa eta kloroa adizionatzen dira, baina ez iodorik. Dienotan egindako adizioan 1,2 adizio-emaitza nagusitzen da.

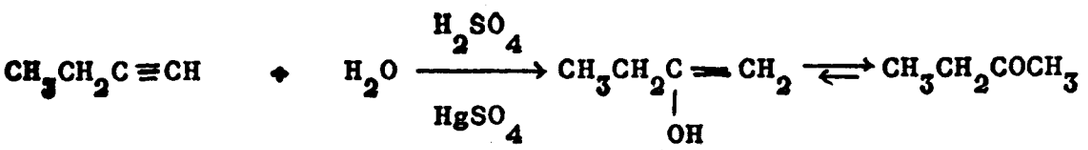
16.4. LOTURA BIKOITZ ETA HIRUKOITZEN HIDRATAZIO, EPOXIDAZIO ETA TRANS-HIDROXILAZIOA

Alkenoen gaineko ur-adizioa prozesu inportante bat da, petroliotiko alkenoetatik alkoholen prestaketan erabiltzen bait da. Egoera azido egokian alkoholak eta azidoak ere adiziona daitezke (16.9). Kasu guztietan adizioak Markownikoff-en arauari jarraitzen dio.



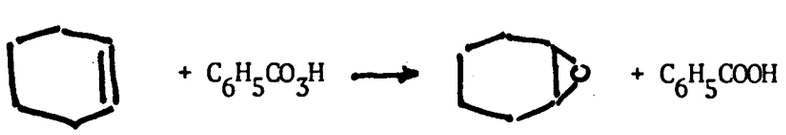
(16.9)

Azetilenoen hidratazioa gatz merkurikoaren presentzian gertatzen da soil soilik, Markownikoff-en araua jarraitzen du, eta emaitza gisa zetonak sortzen dira (16.10).



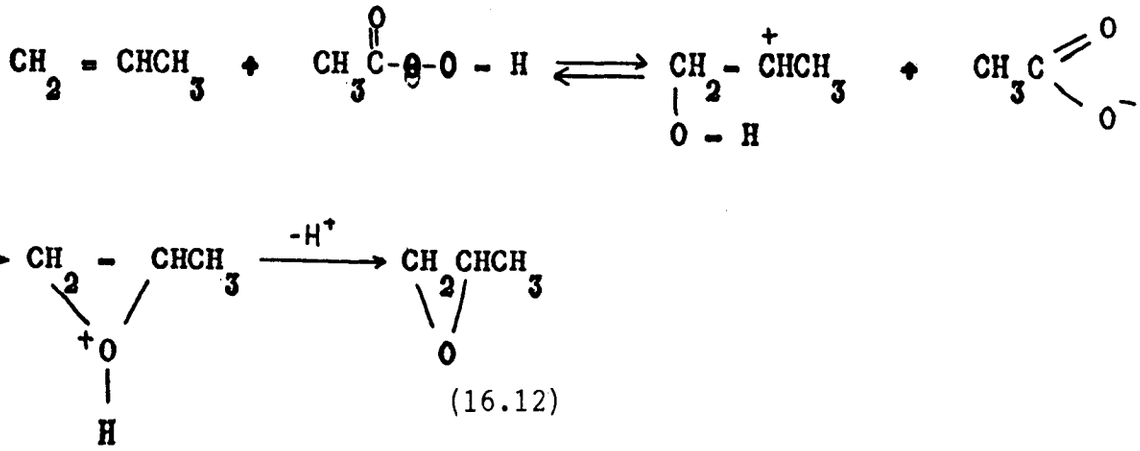
(16.10)

Alkenoak azido perkarboxilikoekin erreakzionatuz epoxidatu egiten dira (16.11). Erabili ohi diren perazidoak beren erreaktibitate-ordena erlatiboaren arauera ordenatuz, hauexek dira: CF_3-CO_3H, HCO_3H, $C_6H_5CO_3H$. Azido karboxiliko erresultanteak epoxidoaren zabaldura sortaraz dezake. Honengatik, normalki ingurune aprotikotan dagoen disoluzioari base ahul soluezin bat eransten zaio (16.11).



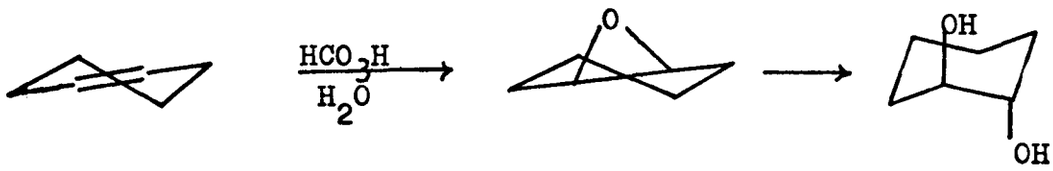
(16.11)

Epoxidaziobidea (16.12)-koa izan daiteke, non perazidoaren oxigeno hidroxiloak elektroizale bezala jokatzen bait du.



(16.12)

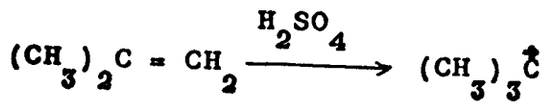
Perazidoz egindako tratamendua ur-ingurunean egiten bada emaitza orduan 1,2-diol bat da. Emaitza honetan bi talde hidroxiloak <u>trans</u>- ean sartu dira; ziklikoa bada, alkinoak trans-diol bat emango du; aziklikoa bada, <u>eritro</u>, <u>meso</u> ala <u>treo</u> formak eratuko dira, hasierako alkenoen egitura eta konfigurazioaren erauera. <u>Trans</u>-hidroxilazio hau ulergarria da, zabaldura substituzio nukleozale baten bidez gertatzen dela kontuan harturik (16.13)



(16.13)

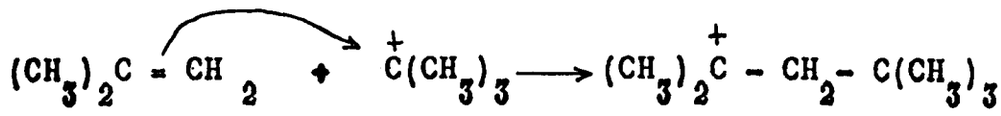
16.5. <u>ALKENOEN ALKILAZIOA</u>

Alkeno bat azidotan disolbatzen denean, alkeno askatu eta protonizazioaren bidez ateratako karbokatioiaren oreka sortzen da. (16.14)

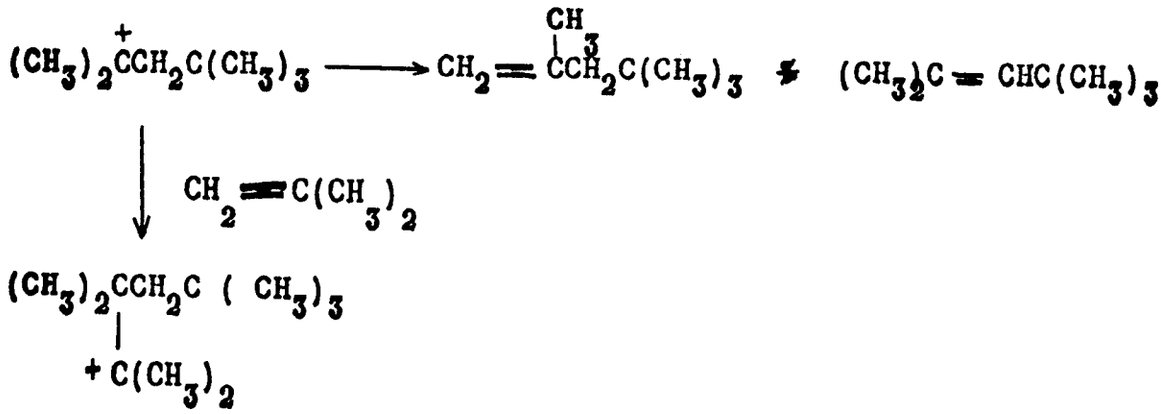


(16.14)

Karbokatioi honek nukleozale bezala joka dezake, alkeno beste molekula batekin erreakzionatuz (16.15). Emaitza beste karbokatioi bat da. Azkeneko hau, protoi bat galduz, egonkor daiteke, edo nukleozale baten erasoa jasan dezake, edo eta elektroizale bezala berriz joka dezake alkeno beste molekula baten aurrean (16.16)



(16.15)

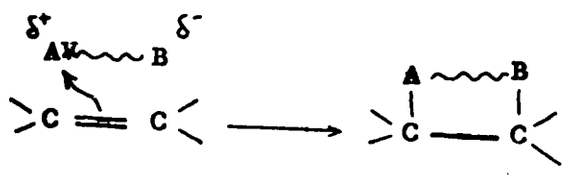


(16.16)

Prozesuak aurrera jarrai dezake alkenoen polimerizaziora iritsiz edo dimerizazio-fasean geldi daiteke ere.

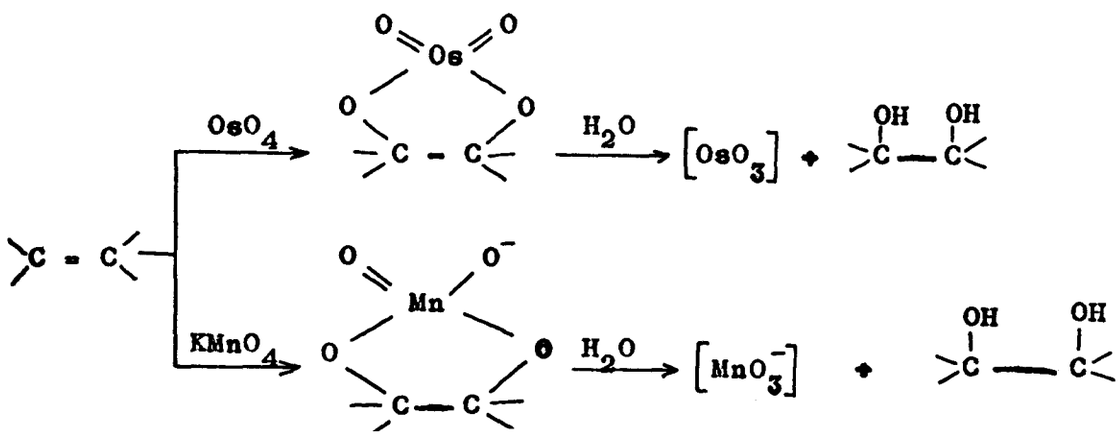
16.6. CIS ADIZIOAK

Epoxidazioa lotura bikoitz batetan egindako cis adizioaren adibide bat izan da. Cis adizioak elektroizale eta nukleozale bezala jokatzen duten atomoak molekula berberakoak direnean gertatzen dira (16.17).



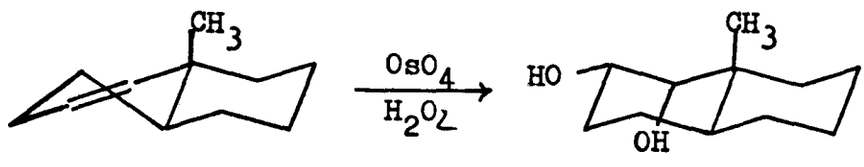
(16.17)

Orduan, emaitza egonkorra ala ez, zikliKoa da. Mota honetako erreaktiboak hauexek ditugu: permanganatoak, osmio tetroxidoa, ozonoa, boranoak, eta hidrogeno molekularra. Azken honekiko erreakzioak katalizatzaile heterogeneo metaliko bat behar du eta 19. kapituluan ikusiko da. Bai osmio tetroxidoak, bai ioi permanganatoak erraz aski erasotzen dituzte alkenoak. Zentro elektroizalea atomo metalikoa da, honela erreduzitzen delarik. Bitarte ziklikoak eratzen dira (16.18). Osmio tetroxidoaren bitarte ziklikoak ondoko zatidura eskatzen du; permanganatorena aldiz, berez zatitzen da. Bi kasutan hidroxilazioa <u>cis</u> da eta hutsago dagoen aldetik gertatzen da.



(16.18)

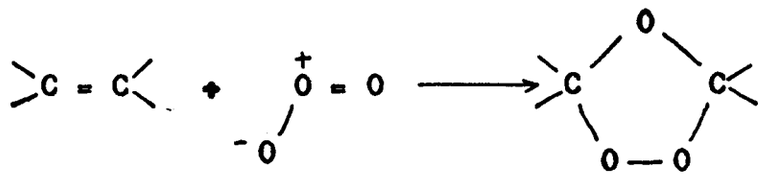
Osmio tetroxidoa garesti eta toxikoa da. Kasu batzutan bere efektua katalitiko besterik ez da, oxidatzailea ur oxigenatua izanik, estereokimika aldatu gabe (16.19). Permanganatoa oxidatzailegia da, eta normalki, sortzen den gklikolak ondorengo oxidazio berri bat jasaten du C-C loturaren hausdurara eramaten duena ez badira erreakzio-baldintzak ondo kontrolatzen: pH alkalinoa, permanganto-soluzio diluitua eta tenperatura baxua.



(16.19)

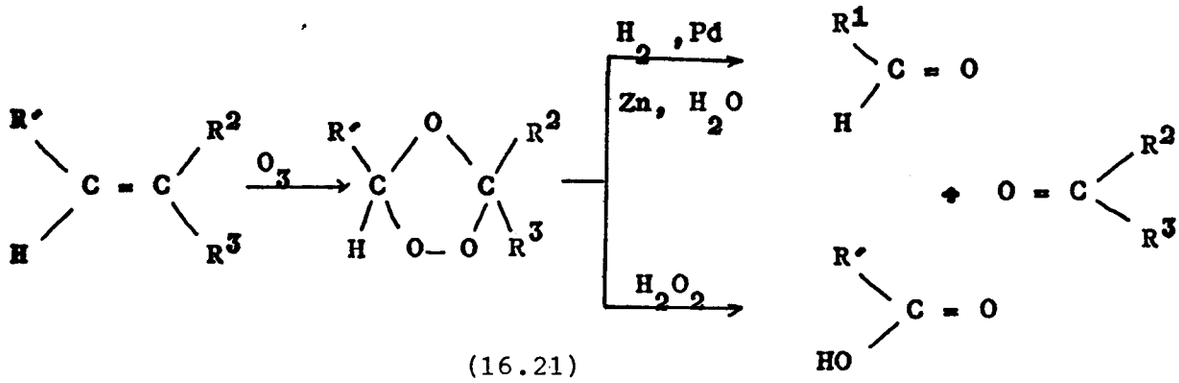
16.7. OZONOLISIA

Ozonolisia, alkenoen degradazioa lortzeko oso metodo erabilgarria dugu. Ozonoarekin alkenoek jarraitzen duten erreakziobidea orain-diz eztabaidatzen ari da. Erreakzioak lotura bikoitza eta C-C loturaren hausdurara eramaten du ozonido delakoa lortzeko. Ozo-nidoa zera da: hiru oxigeno-atomo duen sistema heterozikliko pentagonala (16.20)

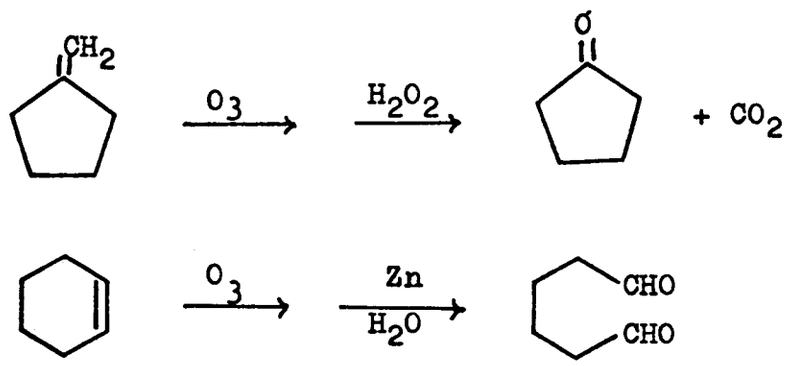


(16.20)

Ozonido hau deshidrogenazio katalitikoaz deskonpòsatzen da, zink metaliko eta uraren bidez, edo eta ur oxigenatuaren bidez (16.21). Alkenoan bi ordezkatzaile zuen karbonoak zetona bat emango du edozein bidetatik, baina hidrogenorik bazuen, lehenen-go biak jarraituz aldehido bat emango du, eta azkenekia jarrai-tuz azido karboxiliko bat (16.22).



(16.21)

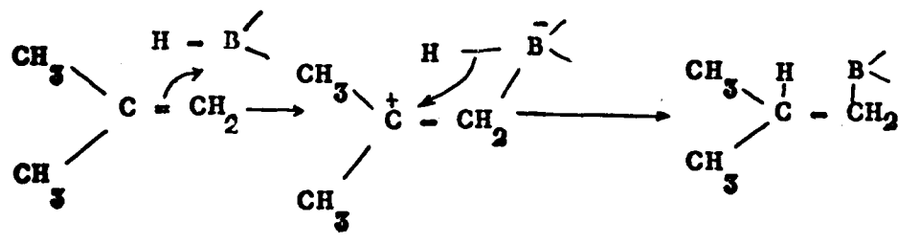


(16.22)

16.§. HIDROBORAZIOA

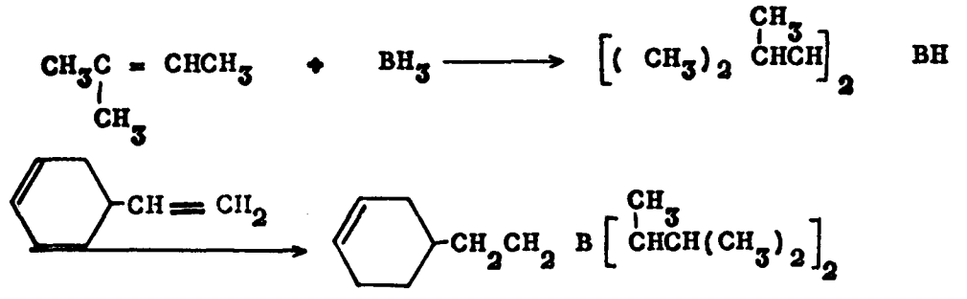
Alkeno eta alkinoetan egindako hidroboranoen adizioa oso erreakzio inportantea da. Erreakzio honen interesa alkil eta alkenil boranoek beste zenbait taldetan bilakatzeko duten erraztasunean finkatzen da.

Alkenoen egindako boranoaren adizioan, boroa elektroizale bezala jokatzen duenez lotura bikoitz edo hirukoitzaren ordezkapen baxuen duen posizioa erasotzen du. Hidruro bezala, hidrogenoak alboko karbonoari intramolekularki eraso egiten dio, eta boroa dagoen alde bertatik derrigorrez. Adizioa beraz, cis da. (16.23)



(16.23)

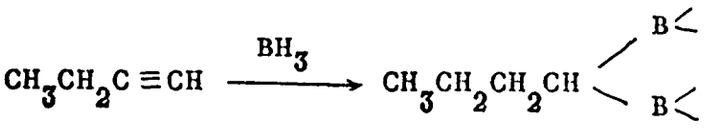
Boranoa BH_3 (B_2H_6 egia esan) bada erreaktiboa, trialkilboranoa eratzen da, alkenoa oso ordezkatua ez bada, zeren kasu honetan dialkilboranoak era bait daitezke. Gero, dialkilborano hauek selektiboki ordezkapen desberdin bateko sistema dienikoekin erreakziona dezakete (16.24).

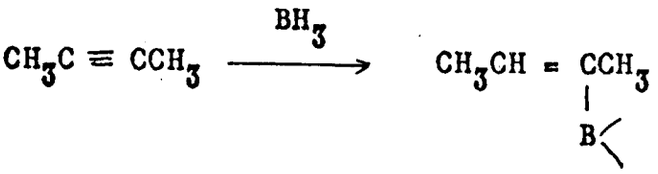


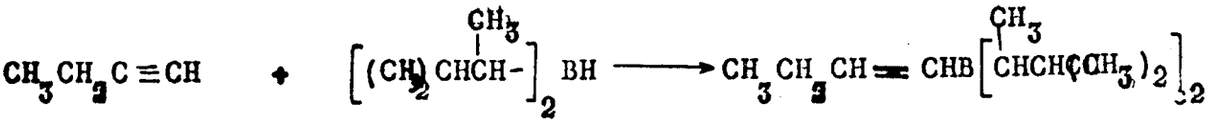
(16.24)

Azetilenoek, terminalak badira, bi mol borano adizionatzen dute, eta bat bakarrik biordezkatuak baldin eta badira. Hala ere,

dialkilboranoen bidez badago mutur azetilenotan monoadizioa lortzerik. (16.25)

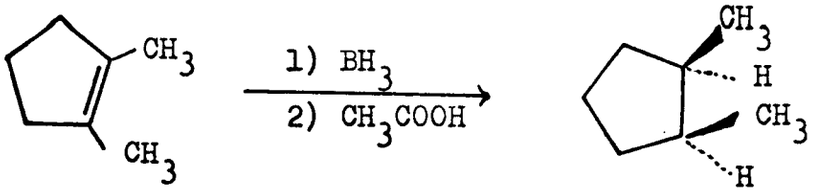


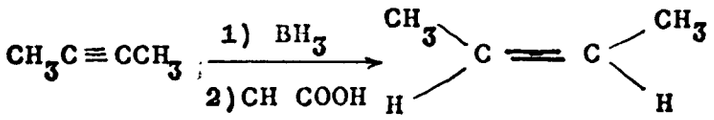




(16.25)

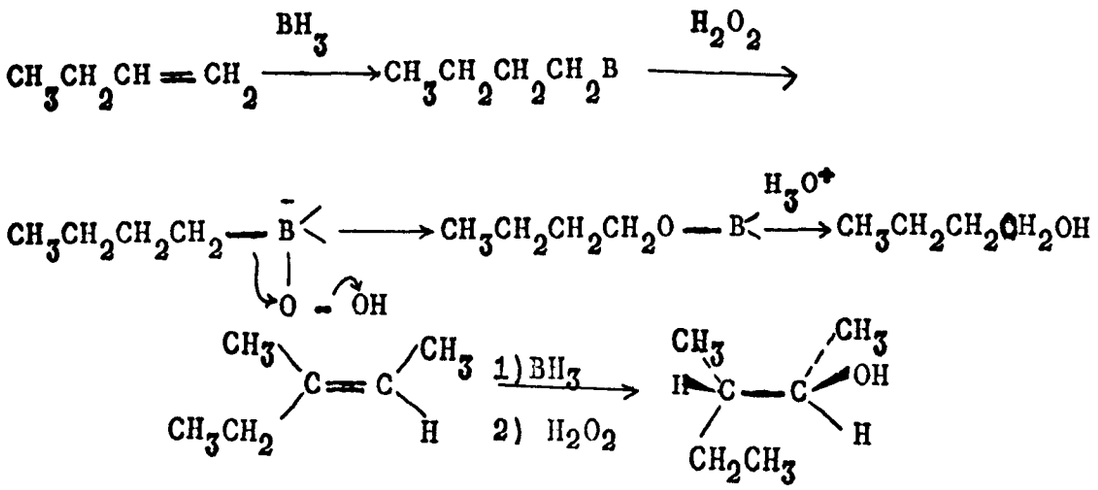
Alkil eta alkenil boranoak azido karboxiliko batekin tratatzen direnean protoiak boroa ordezkatzen du, baina protoia boroa zegoen alde bertatik sartzen da, azken emaitza cis hidrogenazio bat izanik (16.26)





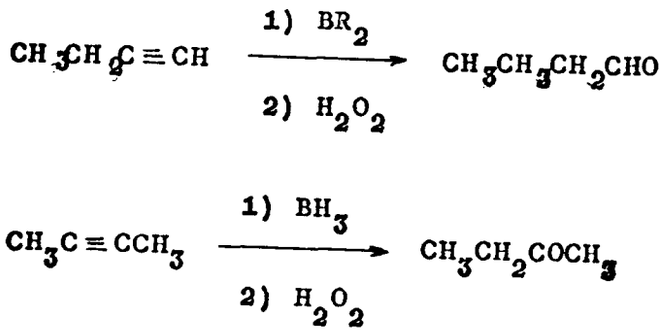
(16.26)

Boranoek ur oxigenatuarekin oxidatzen badira, alkoholak ematen dituzte. Lehen bezala, hidroxilo taldea boroa zegoen alde beretik sartzen da. Hidroborazio eta oxidazioak batera ikusirik, cis anti-Markownikoff hidratazio prozesu bat osatzen dute (16.27)



(16.27)

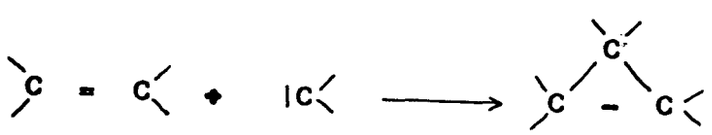
Alkenil boranoen oxidazioak aldehido eta zetonak ematen ditu, dagozkien enolen bidez, hain zuzen ere (16.28)



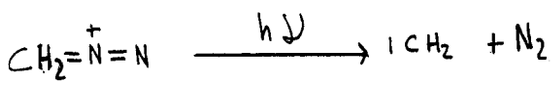
(16.28)

16.9. KARBENOEN ADIZIOA

Karbenoen adizioak lotura bikoitzetan ziklopropanoak ematen ditu (16.29). Karbenoak oso espezie elektroizale aktiboak dira. Diazoalkano, diazozetona, diazoesteren totolisisaren bidez (16.30) eta ingurune basikotan gertatzen diren eliminazioien bidez

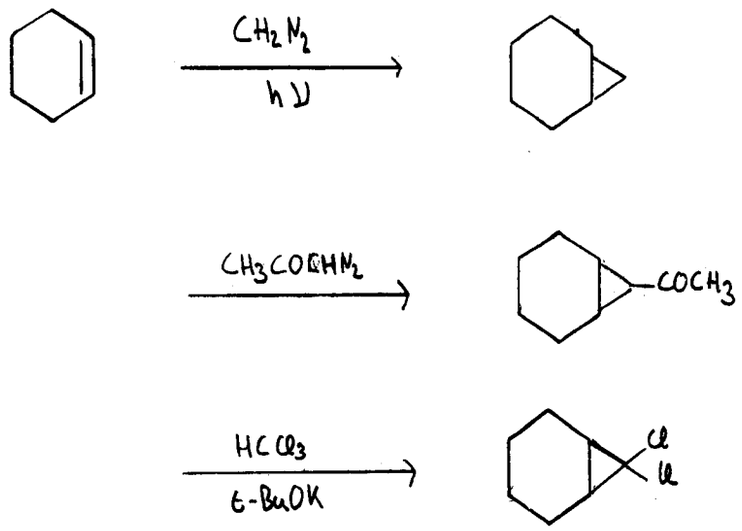


(16.29)



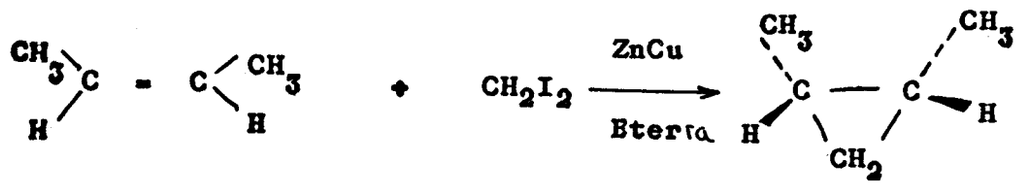
(16.30)

eskuratzen dira (16.31)



(16.31)

Izaera karbenoideko beste erreakzio bat zera dugu: metileno ioduroa zink kobre pare baten presentzian erabiltzen duena (16.32)



(16.32)

17.KAPITULUA

ORDEZKATZE ELEKTROIZALE AROMATIKOA

17.1 SARRERA

Erreakzio honen bidea oso aztertua izan da.Erreakzio mota honen bidez aurrera eramandako prozesu industrialetatik jadesten diren konposatuak oso inportanteak dira.Erreakziobide hau ulertzea oso erabilgarria izan da,zera adierazteko;nukleo aromatikoan dauden ordezkatzaileen efektuak bai elektroizalearekiko erreaktibitatean, bai erasoaren direkzionalitatearekiko ere.Konposatu aromatikoen jokaera ezagutzeko joan zen mendean egindako lanen helburua sartutako taldeen posizioa determinatzea izan zen gehien bat.

Sistema aromatikoen elektroiak ez dira alkenoenak bezain askeak, ordezkapenean,trantsizio-egoerara iristeko erresonantzia altu bat hautsi beharra dago; honengatik nukleo horiekin erreakzionatzen duten elektroizaleak,edo oso erreaktiboak dira,edo oso baldintza energikotan lan egiten dute.Espezie elektroizaleen zentru bezala joka dezaketen atomoak hauexek dira: karbono,nitrogeno,sufre eta halogenoa.

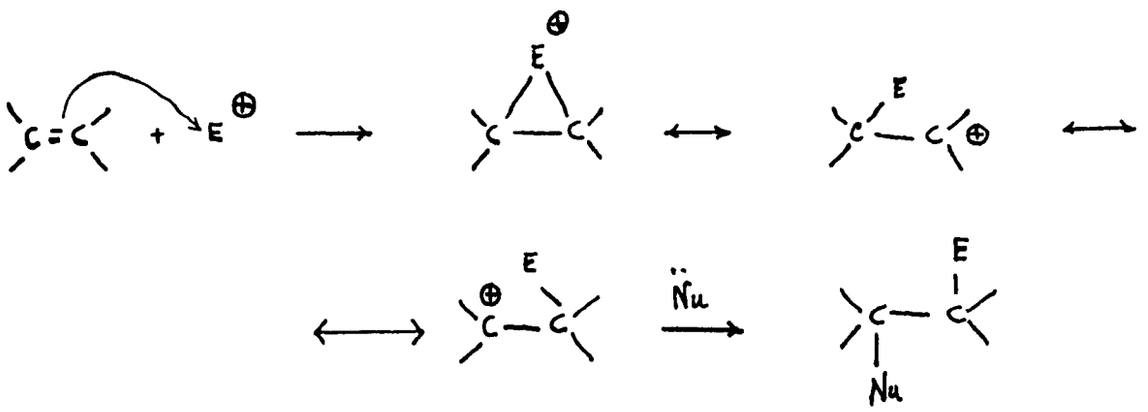
Kapitulu honetan, "ordezkatzaile"hitza bi esanahi desberdinekin azal daiteke:a) ordezkatzaile,edo talde ordezkatzailea,eraztun aromatikoari aurretik lotuta dagoen talde bat izan daiteke; zentzu honekin talde aktibatzaile eta desaktibatzailetaz edo talde orientatzailetaz mintzatuko gara.b) ordezkatzaile zera izan daiteke ere: hidrogeno-atomo baten deslekupena bultzatzen duen talde elektroizalea;talde hau eraztunari lotuta geratzen da; zentzu honetan ordezkatzaile elektroizaleez hitz egiten da.

17.2 ORDEZKAPEN ELEKTROIZALEAREN ERREAKZIOBIDEA·ERREAKTIBITATEA ETA ORIENTAZIOA

17.2.1 Erreakziobidea.-

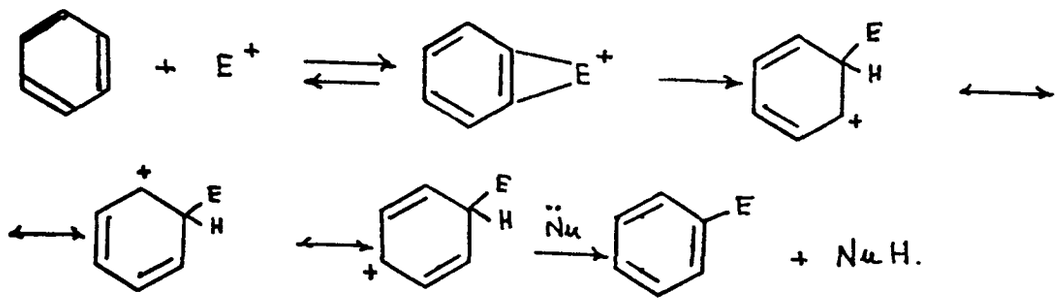
Lotura bikoitzetan adizio elektroizalearekin gertatzen den bezala ordezkapena π konplexu baten bidez joaten da;baina adizioan konple-

xua trantsizio-egoeratik hurbil bazegoen ere, ordezkapenean ez da honela gertatzen.Ordezkapenak σ konplexu baten eraketa eskatzen du. Konplexu honetan erresonantzia aromatikoa eten egiten da,nahiz eta oraindik elektroiak nahiko deskokaturik gelditu.Adizioan σedo π konplexuak (egiazko bitartekoa hobekien deskribatuko duena) eraso bat jasaten du.Nukleozaleak lehengo lotura bikoitzaren karbonoetariko bat erasotzen du,orotara adizio bat emanez(17.1)



(17.1)

Ordezkapen aromatikoan nukleozaleak base bezala jokatzen du,protoia edo beste talde kationiko deskokagarri bat ateraraztzearren, biğarren kasua arraroagoa izanik.(17.2)



(17.2)

Ordezkapen aromatikoaren abiadura lotura bikoitzi adizioarena baino askoz txikiagoa da elektroizale berdinarekiko,zeren eta lehenengoan trantsizio-egoerara heltzeko behar den erresonantzi energiaren zati bat galdu egiten bait da.

Gehienetan,ordezkapen aromatikoak alkenoen adizioak behar dituen baino elektroizale askoz erreaktiboagoak behar ditu.

17.2.2 Aktibazioa eta desaktibazioa

Adizio elektroizalean gertatzen den bezala, ordezkapen elektroizalean nukleoari loturik dauden talde ordezkariek abiadura afektatzen dute.Nukleoan dentsitate elektronikoa gehitzen duten taldeek (bai efekto induktibo edo mesomerikoz,bai hiperkonjugazioz) ordezkapenaren azelerazioa produzitzen dute eta talde aktibatzaile deitzen zaie. Dentsitate elektronikoa gutxitzen dutenei berriz talde desaktibatzaile deitzen zaie.

17.1 Taulan daude,eskematikoki,eraztun aromatikoetan maizago azaltzen diren talde ordezkatzaileak,erreakzio-abiadurarengain duten eragipenaren arauera.Taula honetan zera ikus daiteke: erresonantzi efektoek induktiboek baino eragin handiago dutela.

TAULA 17.1

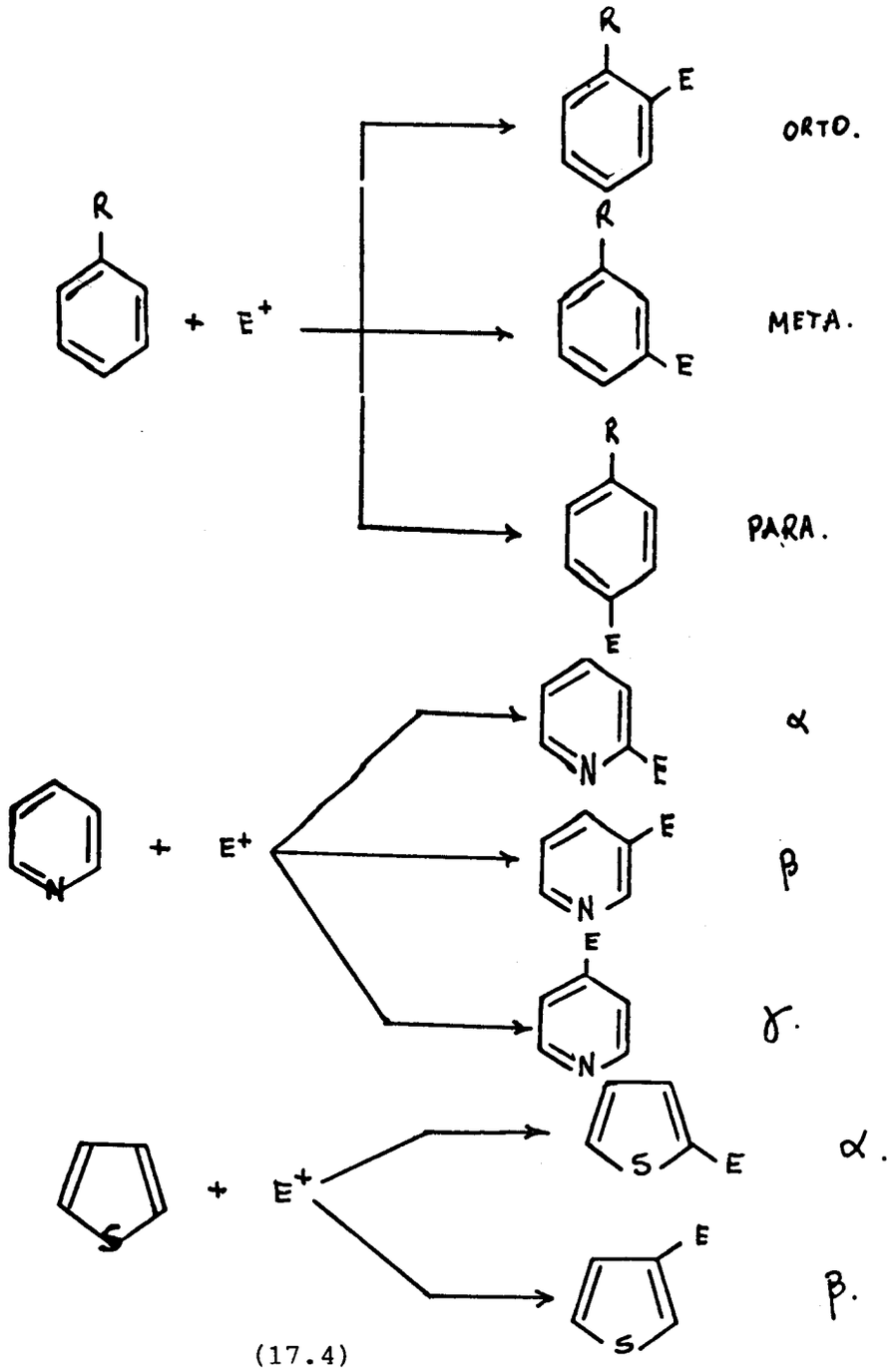
Aktibazioa	$-\bar{N}R_2$, $-\bar{O}H$, $-\bar{O}^{\ominus}$ -NRCOR ,-OH ,-OCOR	Erresonantziaz emapena	Orto eta para orientazioa
	-Ar -R -H	Emapen induktiboa	
Desaktibazioa	-X(halogeno) orto eta	Erresonantziaz emanpena + xurgapen induktiboa	meta orientazioa
	$-NR_3^+$, $-SR_2^+$, $-CX_3$	Xurgapen induktiboa	
	-C=O,-C=N,$-SO_2R$,$-NO_2$	Erresonantziaz xurgapena	

17.2.3 Orientazioa.-

Elektroizale baten erreakzioak bentzenozko nukleo aromatiko batekin (17.3) ordezkatze-konposatu bakar bat ematen du,bentzenoaren posizio guztiak baliokide bait dira;baina aurretik ordezkatzaile bat badago,edo eraztuna monoheteroziklikoa bada,ordezkapenak hiru isomero eman dezake(horietako bi bost katen mailatako sistema heteroziklikoentzat(17.4)



(17.3)



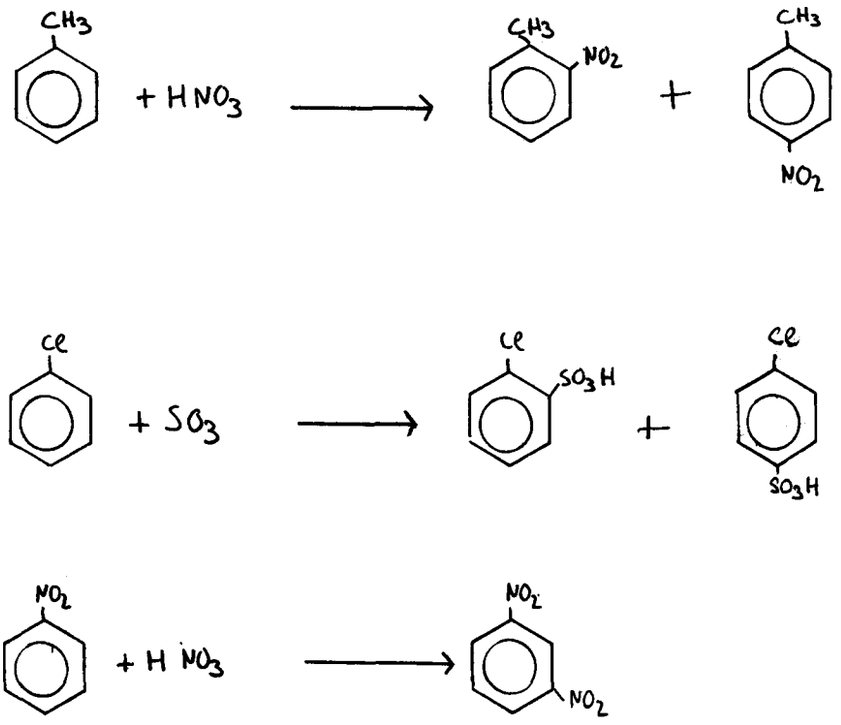
(17.4)

Kasu batzutan ordezkapen-zuzenbidea oso markatua dago,ateratako isomero batzuen kantitatea mespreziagarri izanik,beste batzuen kantitatearen aurrean.Diferentzia hauek ez dagozkie beti isomeroen arteko energia askearen diferentziei.Beste aldetik,nahiz eta ordezkapen elektroizaqe batzuk itzulgarriak izan,kontrol zientikoa ala termodinami-

koa faboratzen duten baldintzen arauera zuzenbidea aldatuz,ia ordezkapen elektroizale guztiek kontrol zinetiko batek determinatutako zuzenbide bat jarraitzen dute.Hau da,isomero batzuen gaineko beste isomeroen nagusitze hori isomero ezberdinak emateko prozesuen aktibazio-energien diferentzietatik datorrela.

17.2.4 Sistema monoordezkatuetan erreaktibitatea eta orientazioa

17.1 Taulan zera ikus daiteke:talde aktibatzile guztiak orto , para orientatzaileak direla,eta desaktibatzaileak halogenoak ezik, meta orientatzaileak (17.5)

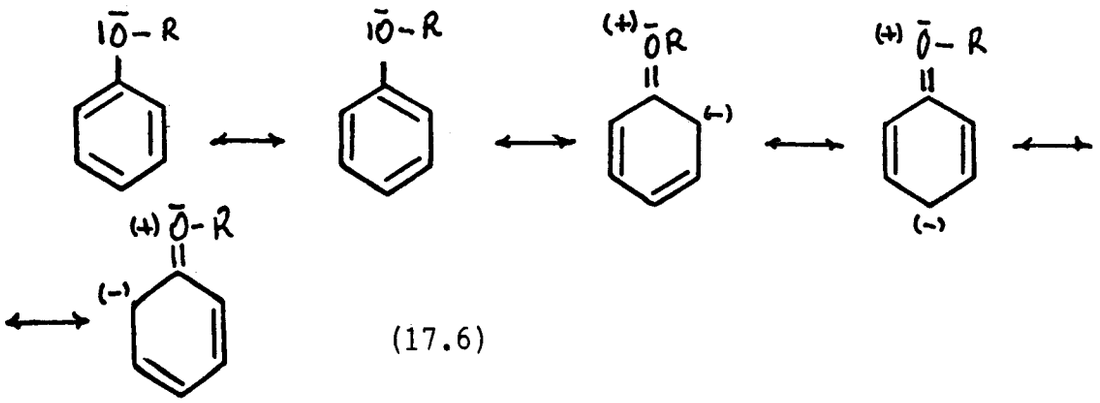


(17.5)

Ordezkapen elektrozaleari buruz bi funtzezko arazo sortzen zaizkigu: Zergatik dira talde ordezkatzaile batzuk aktibatzaile eta beste batzuk desaktibatzaile? eta, zergatik dira talde ordezkatzaile batzuk orto eta para orientatzaile eta beste batzuk meta orientatzaile?.

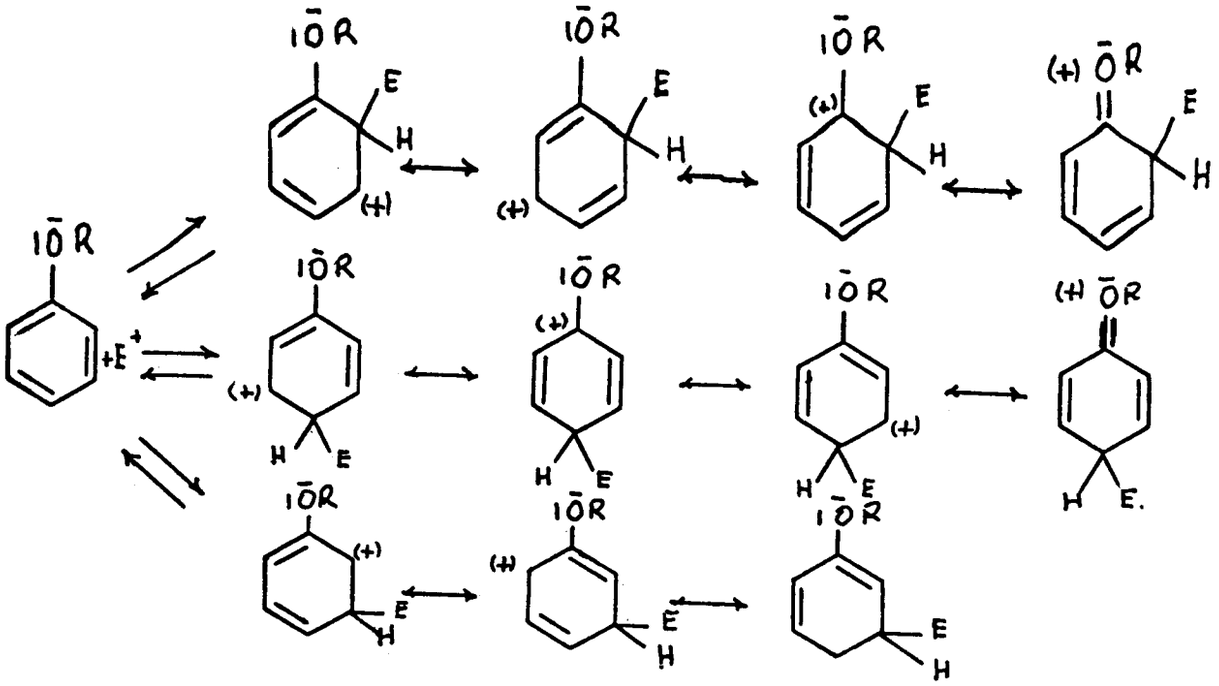
Estudio hau hasteko zera kontsidera dezagun: erresonantziazko emanpen elektronikoaren bidez aktibaturik dagoen nukleo batean gertatzen den ordezkapenean posible diren artekari ezberdinen egonkortasun erlatiboak;esate baterako,eter fenoliko batean.Emanpen elektro-

nikoa oxigeno etereoaren elektroi-pareetatiko batek erresonantziari egiten dion kontribuzioz dator (17.6)



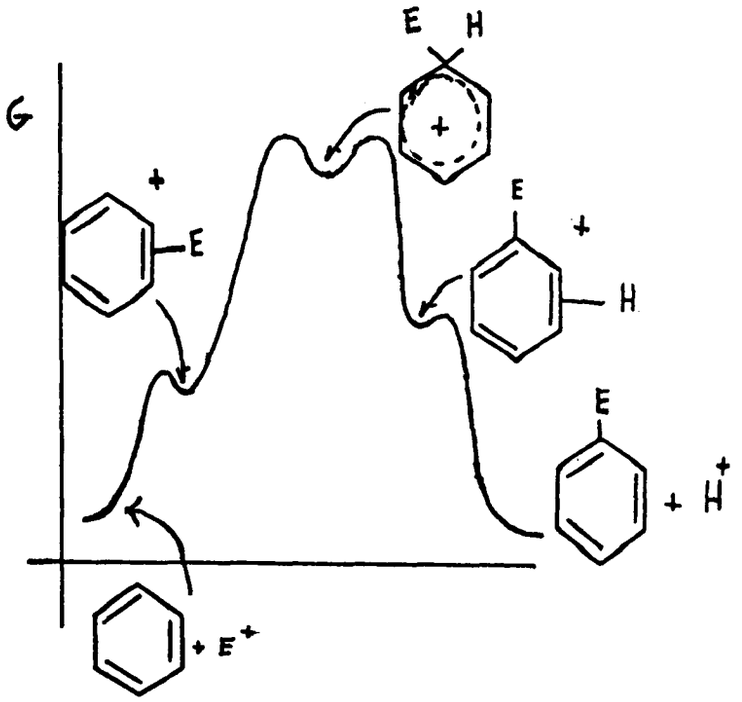
(17.6)

Kontribuzio-mota hauxe da <u>orto</u> eta <u>para</u> ordezkapenean <u>meta</u> ordezkapenarekin konparatuz konplexua gehiago egonkortzen duena.(17.7) Azkeneko orientazio honetan oxigenoarekiko karga kationikoaren deslekuketa efektiboa gertatzeko posibilitaterik ez dago.

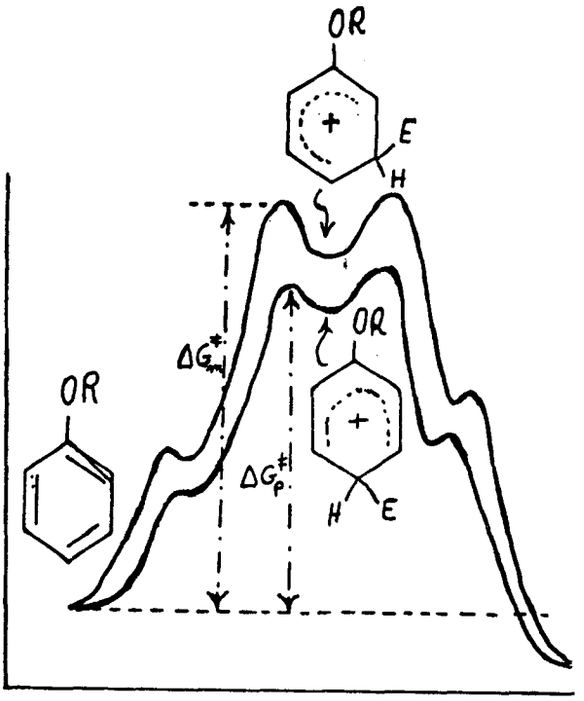


(17.7)

<u>Meta</u> eta <u>para</u> ordezkapenak kontsideratuz bakarrik,erreakzioaren energi diagramaren irudikapenak aktibazio-energien diferentzia kualitatiboki erakusten du (17.8 eta 17.9)

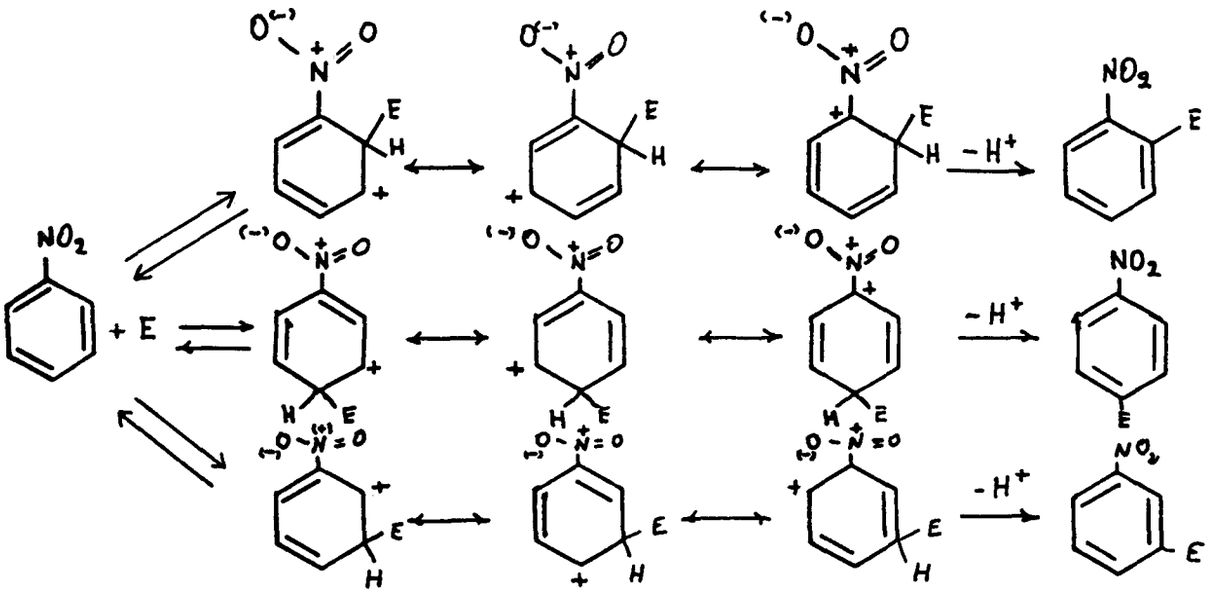


(17.8)



(17.9)

Efekto mesomeroa dela eta,talde elektroierakarlę batek(nitro taldeak adibidez) nukleoa desaktibatu egiten du, trantsizio-egoera posible guztiak desegonkortzen,baina orto eta para ordezkapenera eramaten dutenek bereziki.Eter fenolikoarekin ikusi duguna,nitrobentzenoarekin ere ikus daiteke.(17.10).Nitro taldearen nitrogenoan



(17.10)

dagoen karga positiboa nahiko da edozein σ konplexuren egonkorpena alkoxibentzeno batena edo bentzenoarena baino txikiago izateko honela meta ordezkapenean gertatzen delarik.Hau dela eta nitrobentzenoa ez da hain erreaktiboa.Orto eta para ordezkapenaren bitar-

tekoetan forma erresonatzaileen obserbazioak zera esaten digu:kasu bakoitzetan irudikatu den azkenak energetikoki oso desfaboratua izan behar duela.Beraz, beren kontribuzioak minimoa izan behar du,honela bakarrik bi forma erresonatzaile ditugu,meta ordezkapenera eramaten digutenak hiru direlarik,beraz azken hau nagusituko da.

Talde aktibatzaile eta desaktibatzaileek,emapen edo xurgapen elektroniko induktiboaren bidez,trantsizio-egoeran egonkorpen erlatiboa eragiten dute.Kasu honetan nukleo eta ordezkatzaileen arteko loturaren polaritatea da forma erresonatzaileen kontribuzioa mugatzen duena.

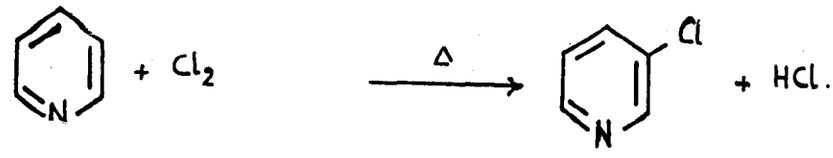
Kasu interesgarri bat halogenoena da.Hauetan,nahiz eta C-X loturaren polaritate handiak desaktibazio orokorrara eraman,konpartiturik ez dauden elektroi-pareen kontribuzio erresonanteaz orto eta para σ konplexuak,egonkortuenak dira.Egia esan, halogenoek talde oxigenatu hidroxilo,alkoxilo edo aziloxidoekin duten desberdintasuna kuantitatiboa da,zeren eta C-O lotura ere oxigenorantz polarizaturik bait dago,oxigenoa karbonoa baino elektronegatiboago bait da.Hala ere oxigenoak bere elektroi-pareak erresonantziaz errazago ematen ditu.

Orain arte orto eta para ordezkapenaz mintzatu gara bi hauek elkar bereiztu gabe.Hala ere erreakzio batzutan bi isomerootako bat besteari nagusitzen zaio,Zaila da "a priori" eta orokorki zein nagusituko den esatea.Alde batetik,eraztun monoordezkatuetan estadistikoki orto ordezkapenak probableago diratekeela pentsa daiteke, bi orto posizio bait dago para bat bakar izanik.Beste aldetik talde ordezkatzaile eta elektroizalearen arteko interferentzia esterikoak hartzen du parte;biok bolumen handikoak badira,biziki zaila da orto ordezkapena gertatzea.Kontuan hartu behar dugu ere talde ordezkatzaileak eta elektroizaleak elakartzeko duten posibilitatea; hau adibidez , ordezkatzaileak konpartitu gabe elektroi-pareak dituenean,edo hidrogeno-zubial eman ditzakenean,gerta daiteke.

Kasu gehienetan anilinak eta azilanilinek para ordezkaoenak nagusiki jasaten dituzte.

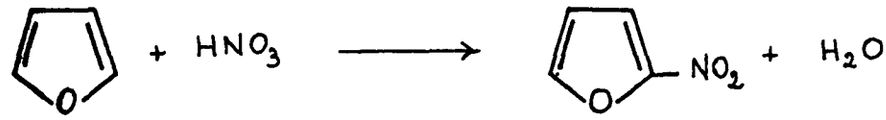
17.2.5 Heteroatomo bakar bateko sistema heteroziklikoak

Sei katen mailako sistema heterozikiikoen heteroatomoek (piridinarenak,adibidez) eraztun bentzenikoaren karbono bati lotutako talde desaktibatzaileek bezala jokatzen dute.Hots,piridinarentzat bentzenoarentzat baino askoz zailagoa da ordezkapen elektroizalea eta beraz ordezkapen-emaitzak β posizioan emango ditu(17.11)



(17.11)

Heteroatomo bakar bateko sistema pentagonaletan (furano,tiofeno eta pirriletan,adibidez)heteroatomoa eta bortizki aktibatua dagoen talde bati baliokide zaio,erreaktibitate handi bat eta α posizioetarantz orientazioa determinatuz (17.12)



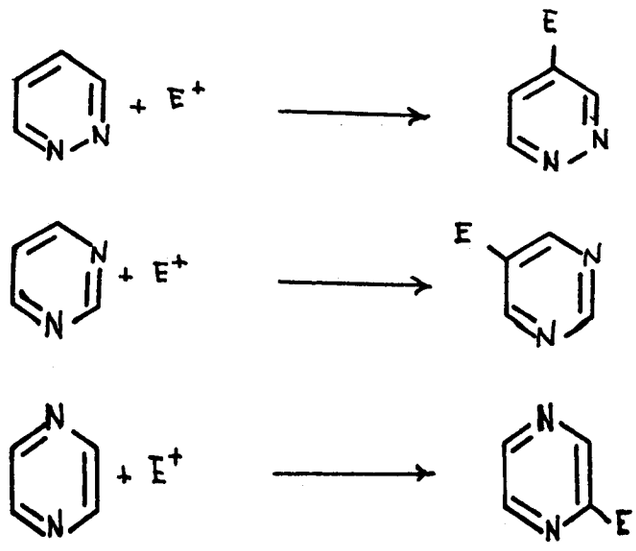
(17.12)

17.2.6 Bi ordezkatzaile duten sistemak

Biordezkaturik dauden sistema bentzenikoetan,bi taldeek efektu konkomitanteak edo aposiziozkoak izan ditzakete.Erreaktibitatari begira,bi efektoak gutxi gora behera aditiboak dira.Honela talde aktibatzaile bat eta beste desaktibatzaile bat dituen bentzeno bat bentzenoa bera baino erreaktibo handiagoa edo txikiago izan daiteke, baina zera kontuan harturik, bentzenoak talde bakar bat balu,hauxe biak dituena baino erreaktibo handiago edo txikiago izango litzatekeela beti,Orientazioari begira talde aktibatzileak orientazioa determinatu ohi duela esan dezagun,beraz bi taldeak bata aktibatzaile eta bestea desaktibatzaile direnean,orientazioaren aurresanarekin ez da problemarik izaten.Baina orientazioaren selektibitatea txikiago izango da posizio ezberdinetara orientatzen,antzeko eragina duten bi talde esistitzen direnean.

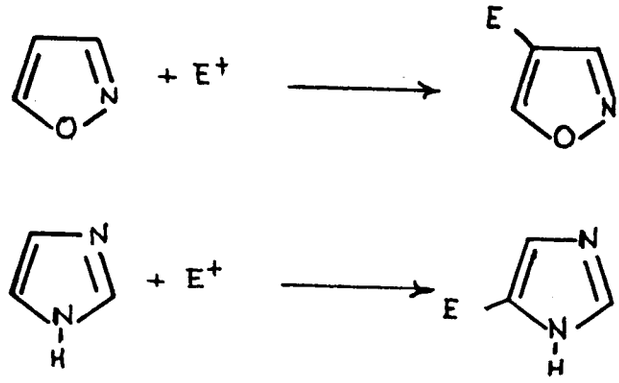
17.2.7 Bi heteroatomotako sistema heterozikloak

Bi heteroatomotako sei katen mailako heterozikloetan,hau da,diazina,piridizina,pirimidina eta pirazinan,bi nitrogenoek desaktibatzaile gisa jokatzen dute,sistema hauen erreaktibitatea piridinarena baino txikiagoa izanik.Obserba ezazu pirimidinak bi nitrogenoei komun zain posizio bakar bat duela.Piridazinean 4 eta 5 posizioak baliokideak dira,pirazinean lauak baliokideak izanik(17.13)



(17.13)

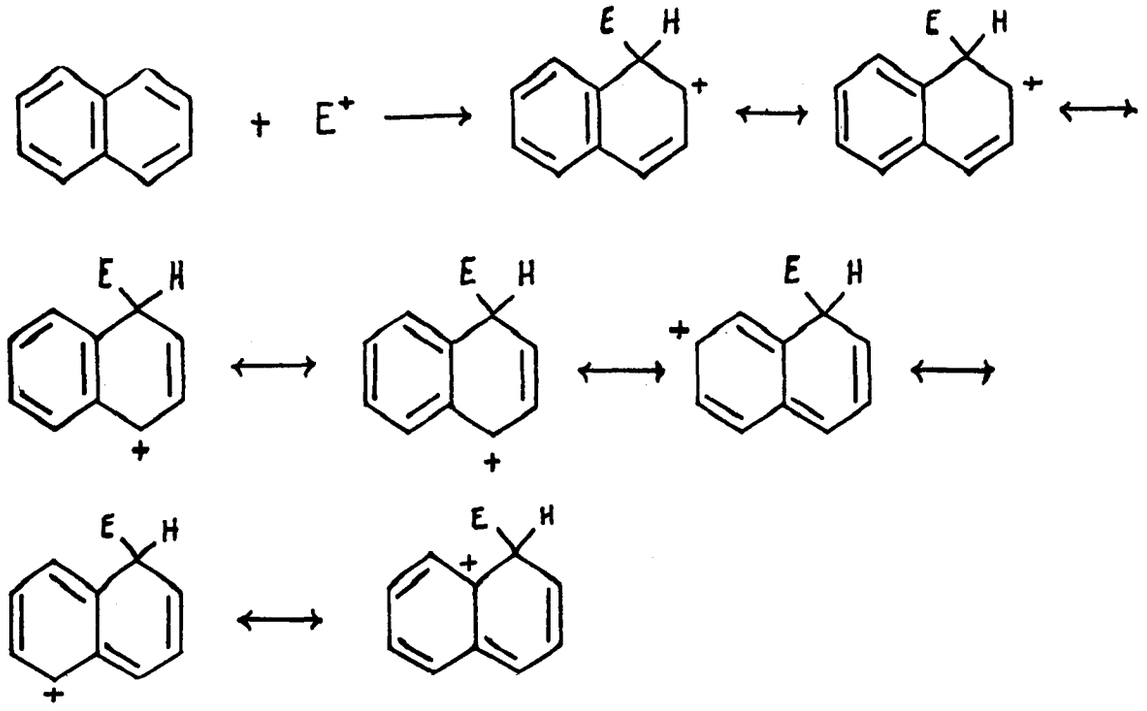
Bi heteroatomo duten bost katen mailako heterozikloetan,bietako batek gutxienez nitrogenoa izan behar du,piridinean eta n-diazinetan presentatzen den hibridazio berbera presentatuz gainera.Beraz, ekintza desaktibatzaile bat egiten du nitrogenoak.Guzti hau ikusitakoarekin ados dago.Sistema hauek,pirazol,imidazol,isoxazol,oxazol eta tiazolek,adibidez,bentzenoaren abiaduraren antzeko abiaduraz erreakzionatzen dute piridinarena baino abiadura handiagoz , beraz,baina furano,tiofeno eta pirrolarena baino txikiagoz.1,2 sistemetan nitrogeno desaktibatzaileak ordezkapenaren zuzenbidea determinatzen du; uste denez nitrogeno honek heteroatomo aktibatzaileak baino era bereizi batez orientatzen direlako gertatzen da hau honela.(17.14)



(17.14)

17.2.8 Sistema polinuklearrak

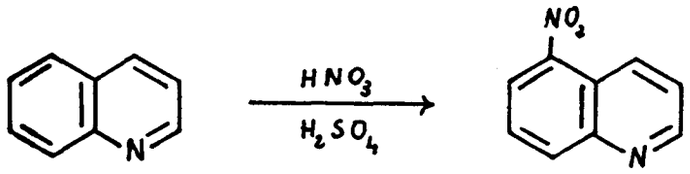
Sistema aromatiko polinuklearrak bentzenoa baino erraktiboago dira Hau ez da harritzekoa zera kontuan hartzen bada: posible diren forma erresonantzaileen kopuru handiagoa,hots, konplexu kationikoan deslekuketa handiagoaren espresioa(17.15)



(17.15)

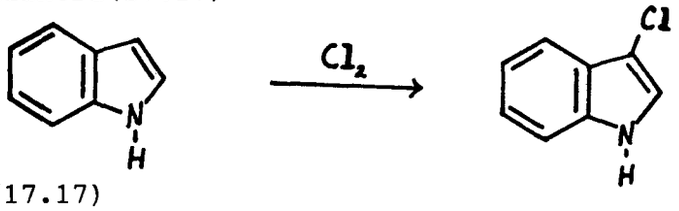
Naftalenoan ordezkapena nagusiki α posizioan gertatzen da.Posizio honetarako bigarren eraztunari afektatzen ez zaizkion formula erresonatzaile zenbaki handiago bat idaz daiteke.

Molekula heterozikliko polinuklearretan erreaktibitatea eta ordezkapenaren zuzenbidea heteroatomoen hibridazio-motaren arauera datoz.Honela,kinolinan erreaktibitatea bentzenoarena baino zerbait txikiagoa da eta ordezkapena eraztun bentzenikoan gertatzen da(17.16)



(17.16)

Indolan ordezkapena eraztun heteroziklikotik gertatzen da,bentzenoan baino errazago,gainera(17.17)

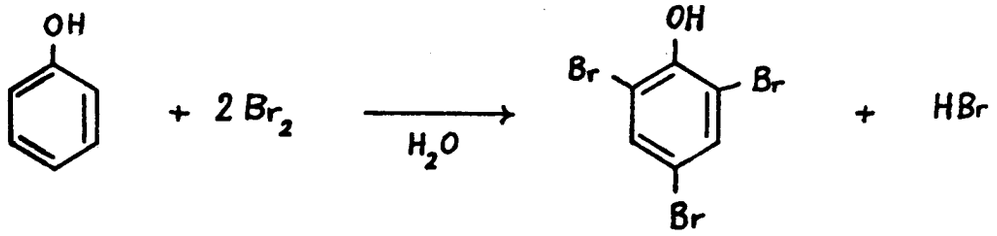


(17.17)

17.3 HALOGENAZIOA

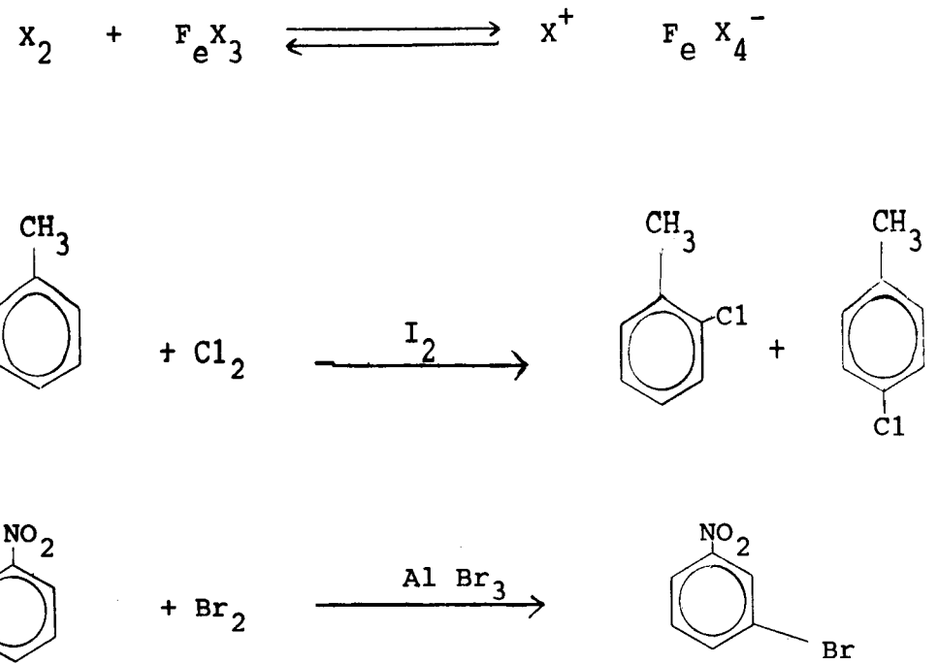
Nukleo aromatikoetan,halogenoen sarrera halogenazioaren bidez lor daiteke; halogenoaren bidezko ordezkapen elektrofilikoa,edo,ikusi genuen bezala,diazonio-gatzak erreaktibotzat harturik.

Talde aktibatzaileak dituzten sistema erreaktiboek,bromo eta kloroarekin zuzenki errakzionatzen dute (17.18), baina hain erreak-



(17.18)

tiboak ez diren sistemek,alkilbentzenoek barru, Lewis-en azido katalizatzaile bat (burdin eta iodo trikloruroa,adibidez) eskatzen dute.Katalizatzailearen funtzioa zera da: X-X loturaren polarizazioa sortaraztea,honela halogenoaren elektroizaletasuna handiaraziz (17.19)



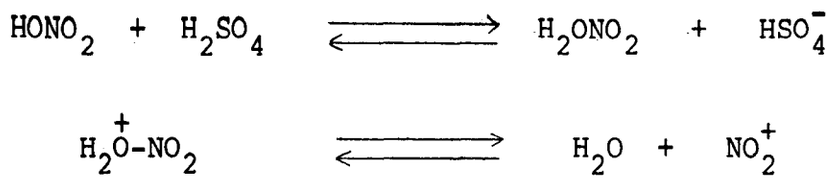
(17.19)

17.4 NITRAZIOA

Interesgarrienetako prozesu bat da,zeren eta nitro taldea beraren propietate auxokromak eta lehergarriak(TNT-a 1,3,5-trinitrotoluenoa da) aparte beste funtzio-talde batzuren sorburua izan bait daiteke;adibidez biziki erraz aminetara erreduzitzen da.Gero, amina hauek diazonio gatzak eman ditzakete.

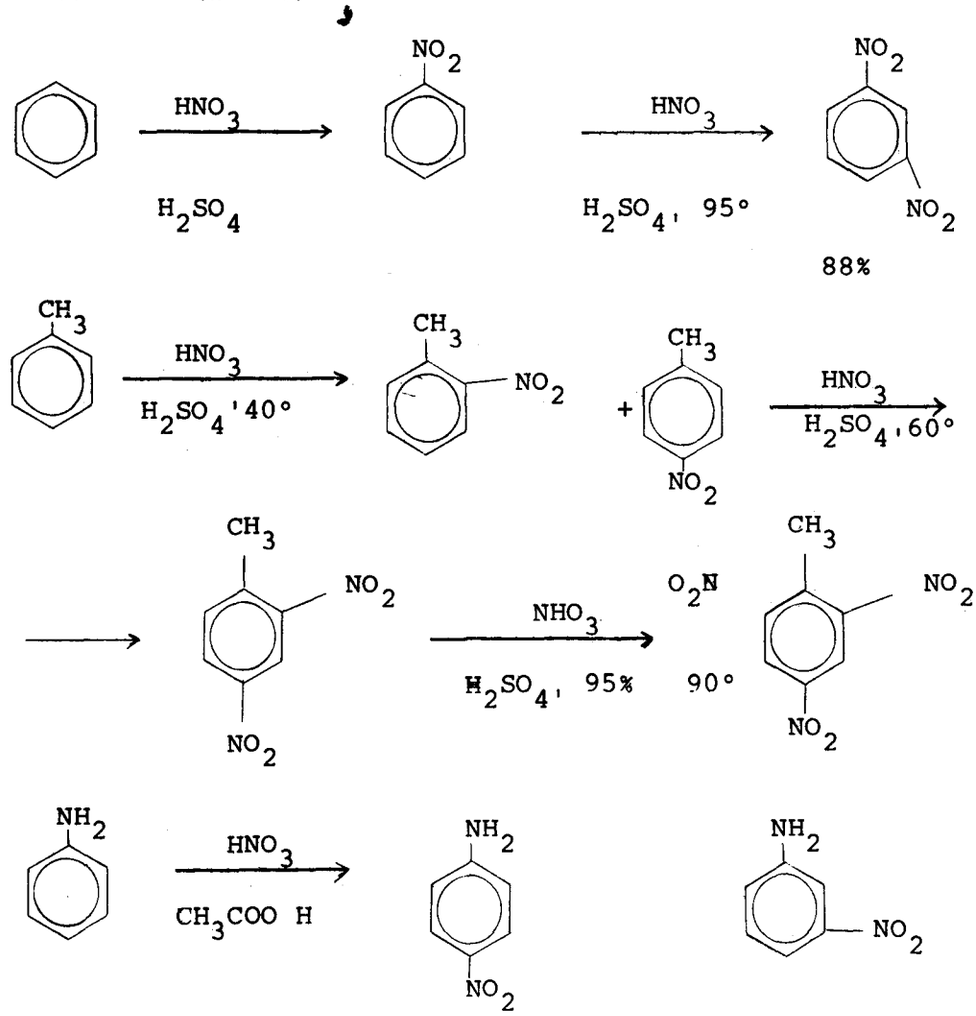
Nitrazioan,espezie elektroizalea ioi nitronioa(NO_2^+) da.Ioi hau azido nitrikoaren azido konjokatuaren ur-galeratik sortzen da.

Azido nitriko kontzentratua ez da ioi nitronioz aberatsa,baina azido sulfurikoaren aurrean azido nitrikoaren ioi nitronio bihurtze hori ia osoa izan daiteke(17.20)



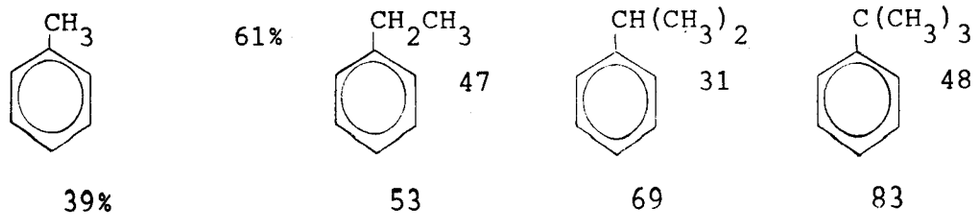
(17.2o)

Nukleoak oso erreaktiboak direnean,azido nitriko kontzentratua edo azido nitrikozko soluzioak azido edo anhidrido etanoikotan erabil daitezke (17.21)



(17.21)

Orto ordezkapenarengain efekto esterikoak duen eragina(17.22) irudiko portzentaietan ikus daiteke



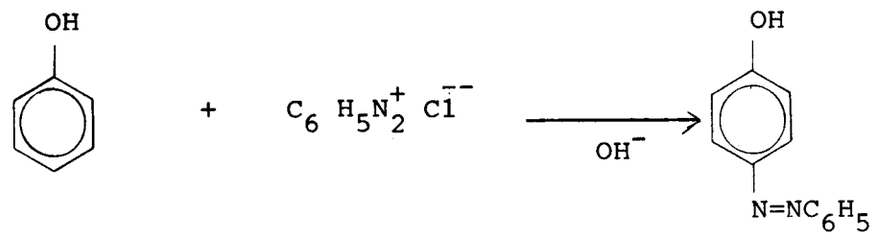
(17.22)

Nukleo aromatikoekin azido nitrosoak ere erreakziona dezake(17.23)



(17.23)

baina erreaktiboenekin bakarrik:amina tertziario eta fenolekin alegia.Era berdinez,diazonio-gatzek elektroizale ahul bezala jokatzen dute, hau da, bakarrik aminetan eta fenoletan sartzea lortzen dutela,ingurune basikoa behar izanik(17.24)

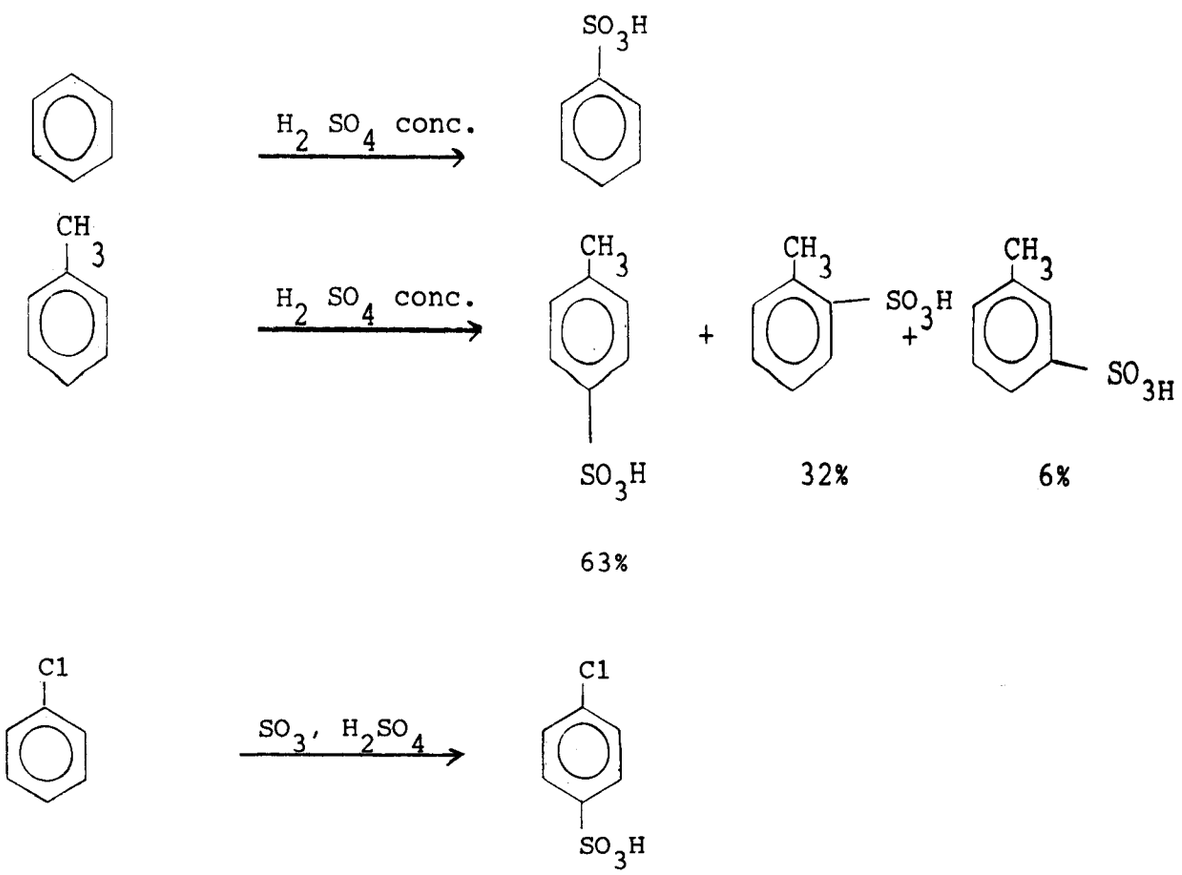


(17.24)

17,5 SULFONAZIOA

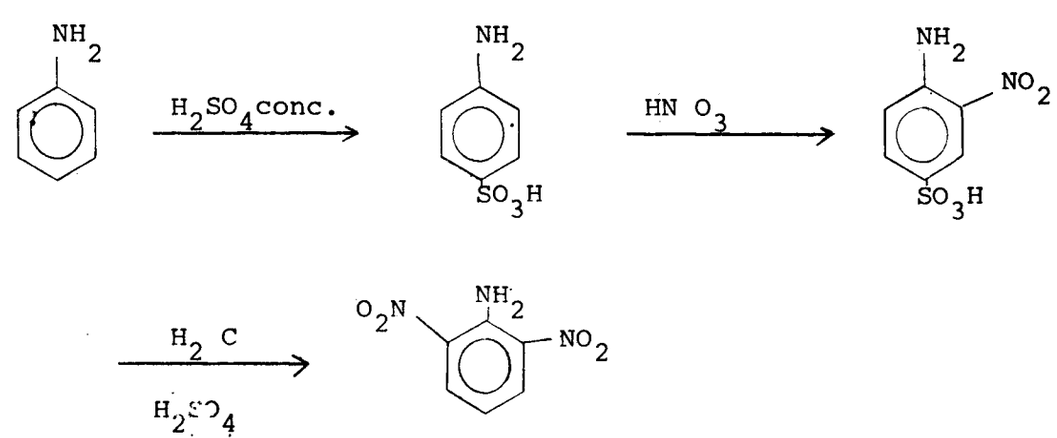
Oso erreakzio inportantea dugu sulfonazioa,teknologia aldetik,detergente talde inportanteenetariko baten prestaketaren oinarria bait da.Bihurkortasuna da sulfonazioaren ezaugarri berezi bat.Sulfonaziorako erreaktiboa azido sulfuriko kontzentratua edo azido

sulfuriko ketsua da (17.25)



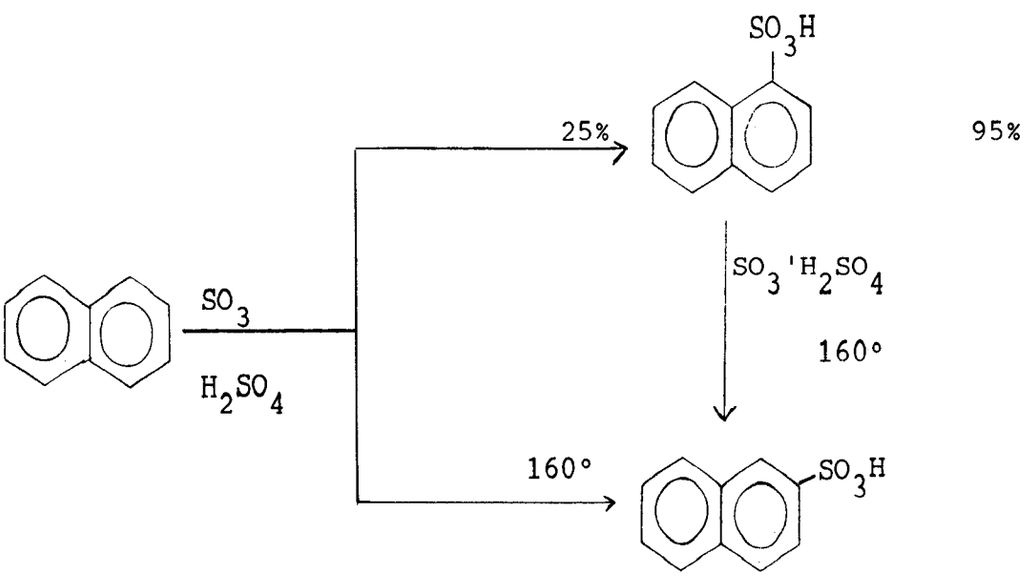
(17'25)

Azido sulfoniko bat azido akuoso batekin (% 50-60-tara) luzaro berotua izaten denean,protoi batek talde sulfonikoa ordezkatzen du. Propietate hau eta bere jite orientatzaile bortitza direla eta , talde sulfonikoa oso tresna egokia da posizio-blokeotarako eta beste ordezkatzailen orientaziotarako(17.26)



(17.26)

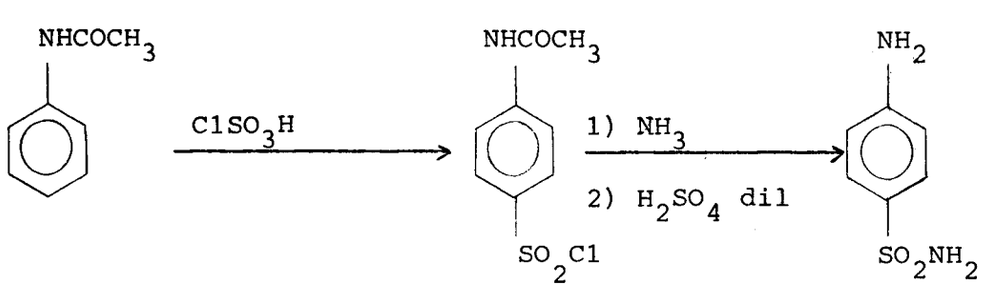
Erreakzio-baldintzen modifikazioa sulfonazio batzutan lortzen diren erresultadu ezberdinen kausa da.Hauek sulfonazioaren bihurkortasunean eragiten bait dute.Guzti hau naftalenoaren sulfonazioan ikus dezakegu(17.27):Naftalenoak kontrol zinetikoaren baldintzapean α-naftaleno sulfoniko azidoa ematen du,eta kontrol termodinamikopean horren β-isomeroa



(17.27)

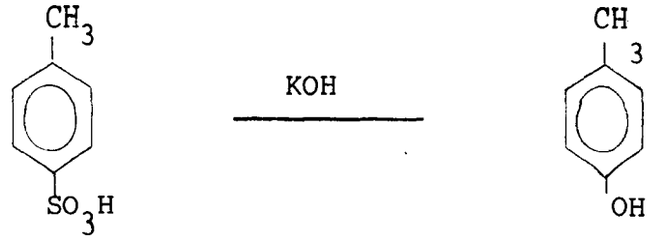
Disulfonazioa eta bortizki desaktibatutako sistemen sulfonazioa oso zaila gertatzen da.

Azido sulfonikoen deribatuak,hau da, azido-kloruroak,sulfonilo-kloruroak,azido klorosulfonikoaren bidezko klorosulfonazioz zuzenki lortzen dira(17.28).Berauek lortzeko beste bide bat azido sulfonikoa fosforo(V) kloruroz tratatzea da.Beste deribatu batzu sulfonamidak ditugu,kloruroetatik amoniako edo aminekin errakzionatuz lortzen direlarik.



(17.28)

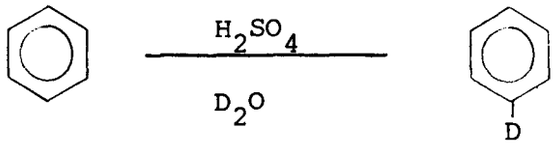
Tenperatura altutan azido sulfonikoek ordezkapen nukleozalea jasaten dute.Ordezkapen hau hidroxido alkalino baten fusioz lortzen da.Hauxe da fenolak lortzeko bide bat.(17.29)



(17.29)

17.6 PROTOI-ELKARTRUKAKETA

Aurreko galderan protoi batek nola talde bat ordezka dezakeen,azido sulfonikoa hain zuzen, ikusi dugu.Talde karboxilo,edo aziloak ere ordezkatu egiten dira adibide mugatu batzutan.Ingurune azidotan,ur astunaren bidez, protoi-elkartrukaketa errazki gertatzen da(17.30)

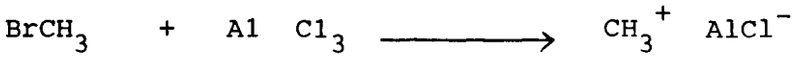


(17.30)

17.7 ALKILAZIO ETA AZILAZIOA

Ez alkil kloruroak,ez etaazido kloruroak ere,ez dira nukleo aromatikoekin zuzenki erreakziona dezaketen elektrozaleak;hala ere,bai batzuek,bai besteek Lewis-en azidoen presentzian ordezkapen elektroizalea ematen dute.Nahiz eta alkilazio eta azilazioaren artean diferentzia handia egon,biok aurrera eramaten duten erreakzioari Friedel eta Crafts-en erreakzioa deitzen zaio.

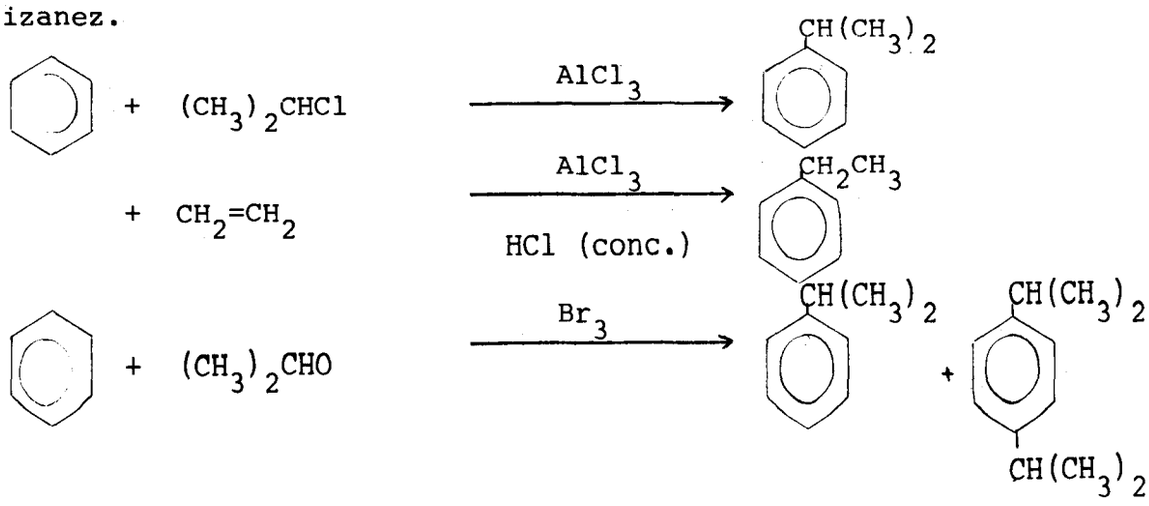
Lewis-en azidoa neurri katalitikotan erabiltzen da,bere funtzioa haluroa ionizatzea izanez:



Laborategian erreakzio hau ez da normalki erabilgarria,zeren eta polialkilazioa,kate alkilikoan transposizioak eta ordezkatze--posizioetan erreajusteak bait ditu.

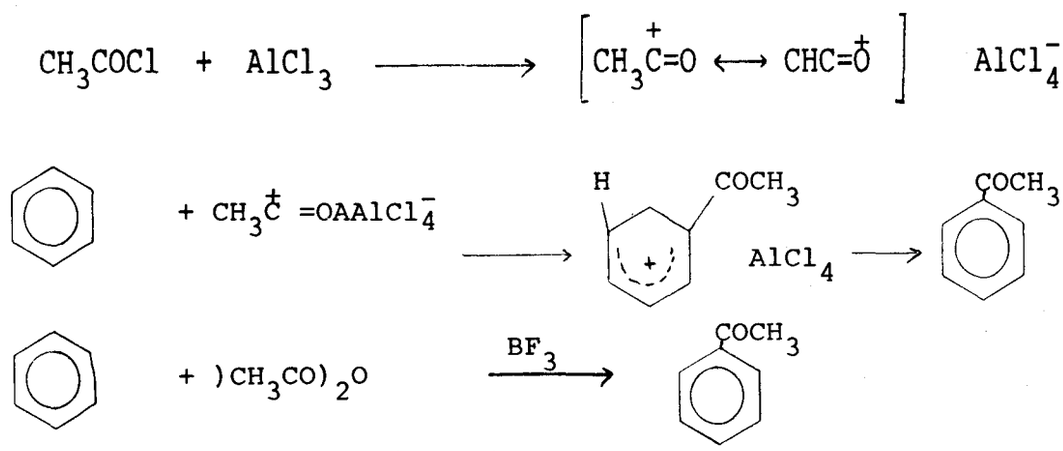
Alkilazio-produktua hasierako sustantzia aromatikoa baino erreaktiboago denez gero,polialkilazioa sortzen da.Transposizio horien

kausa izaera karbokationikoa da,erreakusteena,here bihurkortasuna izanez.



(17.31)

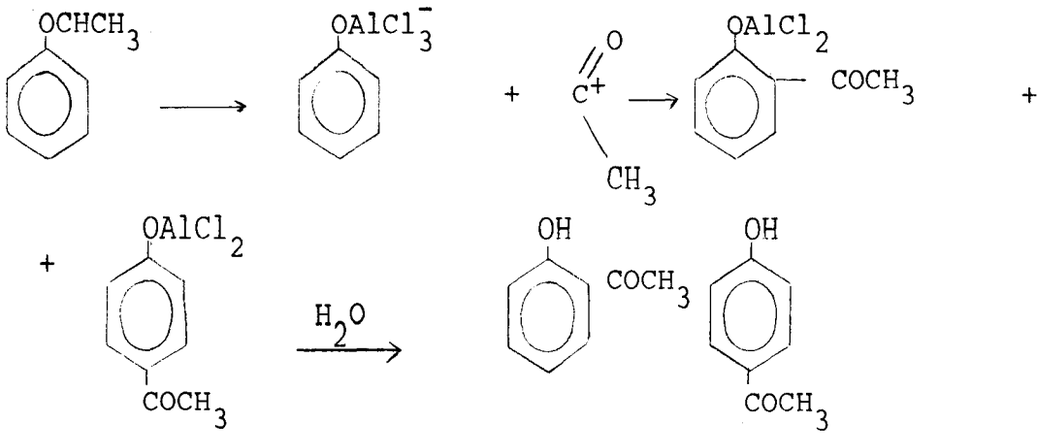
Oso erebilgarria dugu,berriz,azilazio-erreakzioa.Honetan azido-anhidridoekin edo kloruroekin erreakzioaren bidez zetona aromatikoak lortzen dira.Kloruroekin Lewis-en azidoaren baliokide bat eta azido--anhidridoekin bi behar dira(17.32)



(17.32)

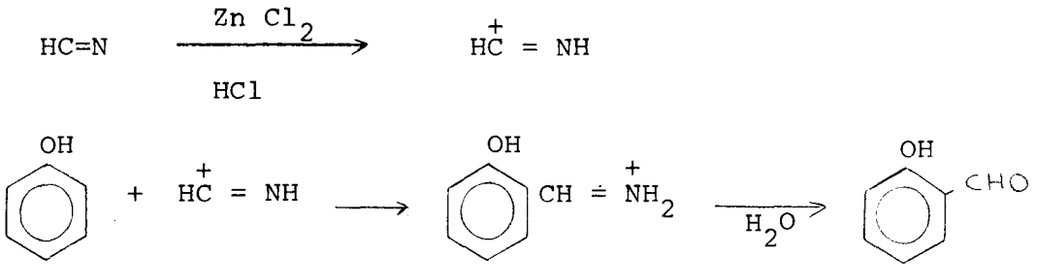
Friedel Crafts-en azilazioan ez dira alkilazioan azaltzen ziren oztopoak gertatzen,Alde batetik hasierako nukleoa ateratzen den zetona baino erreaktiboago denez,diazilazioa ez da batere maiza.Talde meta orientatzaileek desaktibatutako nukleoek ez dute erreakzionatzen.

Zetona fenolikoak Fries-en transposizio izeneko molekula barruko azilazioaren bidez presta daitezke(17.33)



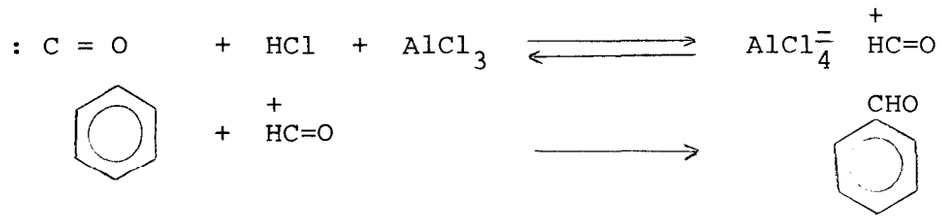
(17.33)

Friedel Crafts-en azilazioarekin zerikusirik duten erreakzio batzuk aldehido aromatikoen prestaketan erabili ohi dira;hemen Gattermann eta Gattermann Koch-en metodoak besterik ez dugu aipatuko.Lehenengoa erreaktiboa azido zianidrikoa da,Lewis-en azido baten presentzian askotan zinc kloruroa,eta sustratoa fenol bat (17.34)



(17.34)

Gattermann koch-en erreakzioan karbono(II) oxidoa erabiltzen da , aluminio(III) kloruroaren presentzian (17.35)



(17.35

18.KAPITULUA

TRANSPOSIZIO MOLEKULARRAK

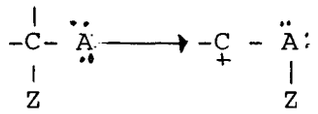
18.1 SARRERA

Kasu gutxi batzutan salbu, orain arte ikusi ditugun erreakzioetan transformakuntza funtzio talde batetan gertatzen zen,karbono-hezurdura funtsean aldatu gabe.Badakigu,hala ere, erreakzio askotan funtzio-talde batzuk molekula barruan lekuz aldatzen direla,edo karbono-hezurdura aldatu egiten dela.Honelako transformakuntzeei transposizio deitzen zaie.

Kapitulu honetan transposiziomota nagusiak aztertuko ditugu.Transposiziook zenbait motatakoak izan daitezke:elektroi-defizientzia duten sistemetako transposizioak,elektroiz aberatsak direnetakoak lotura bikoitz eta hirukoizdun sistemetakoak,eta sistema aromatikotakoak

18.2 ELEKTROI-DEFIZIENTZIA DUTEN SISTEMETAKO TRANSPOSIZIOAK

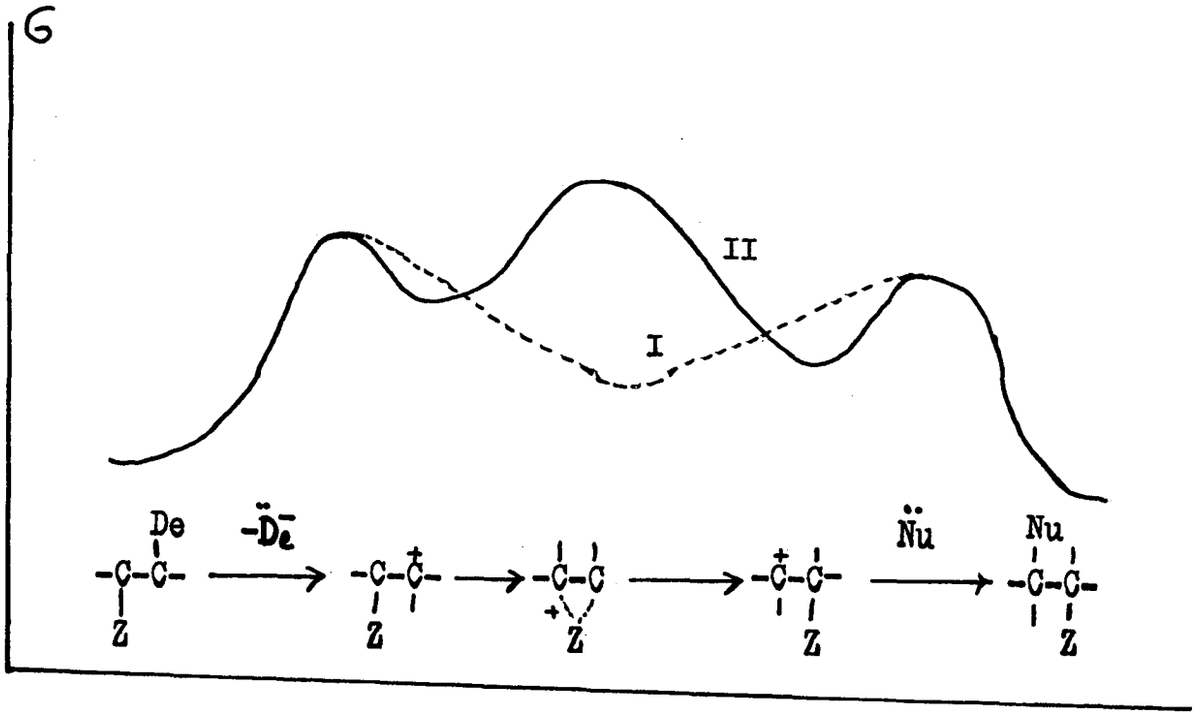
Transposizioen artean multzo inportanteena hauxe da:talde baten 1,2 migrazioa,hasieran lotuta zitzaion atomotik,bere balentzi geruzan sei elektroi bakarrik duen aldameneko atomora.(18.1) 1,3 eta 1,4 migrazioak oso arraroak dira.



(18.1)

(18.2) irudikapenako zera adierazten digu:ioi hedatu bat,ioi zubi bat eta azkenik emaitza ekartzen duen beste ioi hedatu berbildu baten bidez dihoan erreakziobide bat.

Ioi zubia transizio-egoera bat (I.bidea) ala produktu artekari bat den (II.bidea) oso eztabaidatuta izan da Honen esistentzia demostratu izan omen da

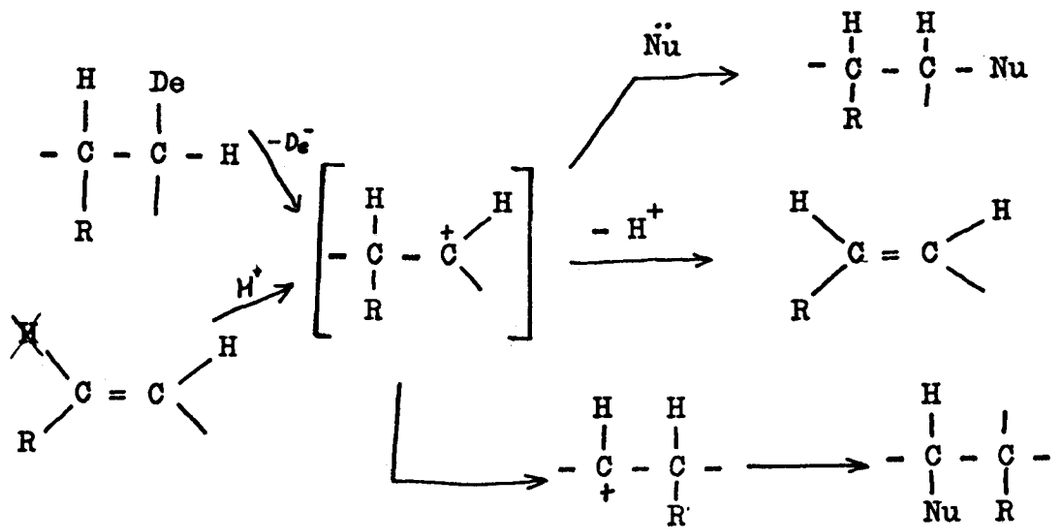


(18.2)

18.2.1 Karbonoranzko migrazioa.-

Elektroi-eskasiadun sistemetan,karbonotaranzko migrazioari buruz mintzatzea karbokatioetan eta karbenoetan gertatzen diren migrazioei buruz mintzatzea da.Beraz, S_{N1}, E_1 eta adizio elektroizaleak itxarotekoak dira,zeren eta karbokatioien bidez gertatzen bait dira denok.Hala ere, transposizioa gertatzeko baldintza batzuk bete behar dira,ikusi ahal izango dugun bezala.

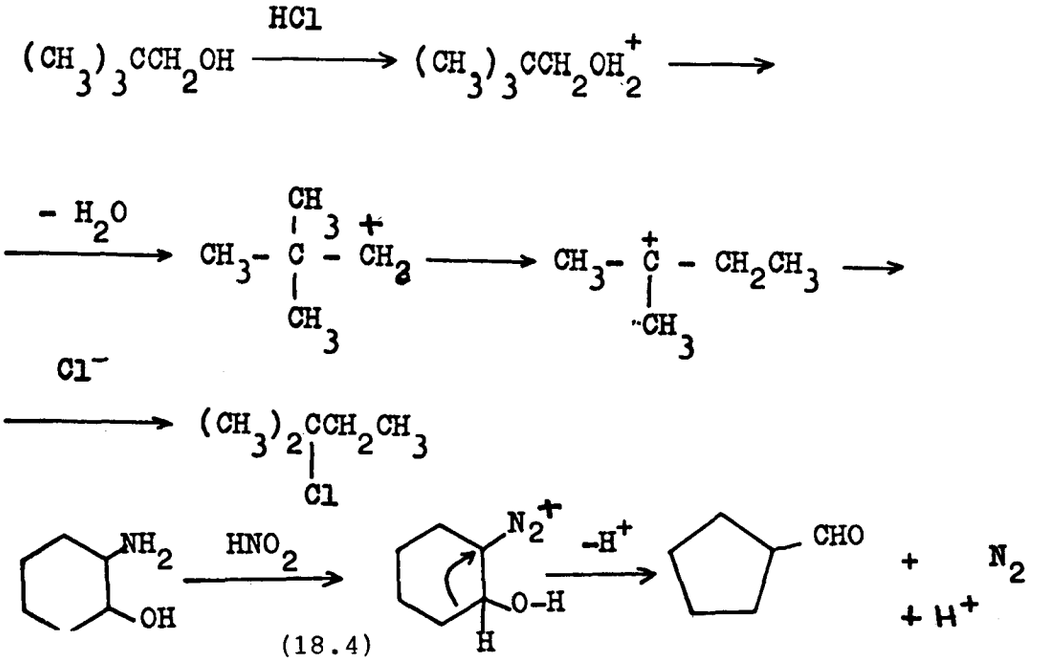
Orain arte ikusi dugunez,bai ionizazioz,bai lotura bikoitz baten protonizazioz ioi karbonio bat eratzen denean,garapenerako bi posibilitate aurkezten du eta hauexek dira:nukleozale baten erasoa S_{N1}-koan gertatzen den bezala edo aldameneko posizio baten protoi baten eliminazioa E_1 erreakziobide baten bidez gertatzen delarik (18.3).Oraingo alternatiba zerau da:prozesu hauen aurretik beste karbokatioi egonkorrago bat sortzea,1,2 migrazio baten bidez.



(18.3)

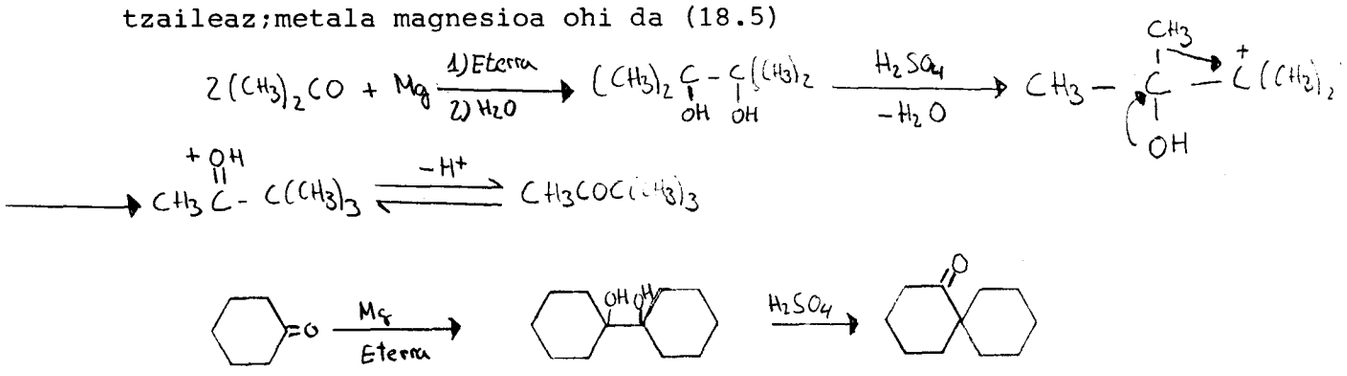
Kasu batzutan transposizioa eta "De" talde deskokatuaren galera aldi berekoak dira(I erreakziobidea),beste batzutan berriz, ionizazioa eta transposizioa bata bestearen ondoren gertatzen dira(II erreakziobidea).Karbokatioi egonkorrago berri bat sortu ahal izateak transposizioa erraztu egiten du.Egonkortze hau efektu induktiboek,mesomerikoek eta esterikoek faboratuko ala desfaboratuko dute;1,2 migrazio posible batetik ateratako karbokatioia hasierakoa baino egonkorrago denean gertatzen dira migraziook soilik.

Alkoholeen transposizioei,ingurune azidotan,Magner/Meerwein-en transposizioa deitu zitzaien,baina termino horrek aplikazio handiagoa du gaur egun(18.4)-ean Magner/Meerwein-en transposizioen bi adibide tipiko ikus daitezke.



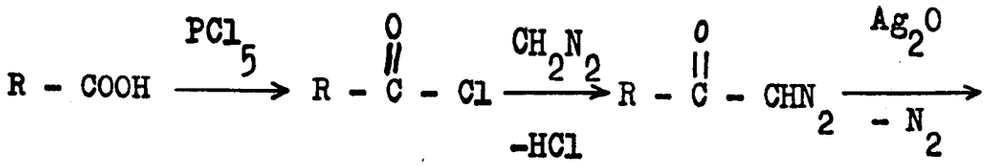
(18.4)

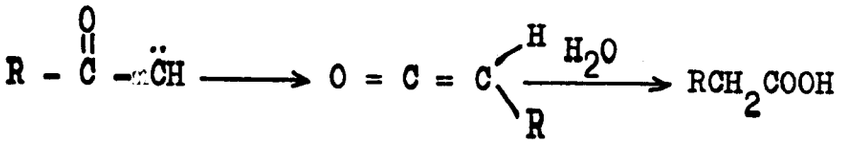
Pinakol/pinakolona delako transposizioa 1,2-diol tertziarioek edo bi hidroxilo tertziarioak dituzten hidroxiloek,aurkezten dute.Pinakolak honela prestatzen dira:metalen bidezko zetoneen erredukzio dimerazatzaileaz;metala magnesioa ohi da (18.5)



(18.5)

Wolff-en transposizioan,migrazioa ez da karbokatioi batetara gertatzen,karbeno batetara baizik. α-diazetonek jasaten dute Wolff-en transposizioa. α-diazozetonoak diazometanoz tratatutako azido-kloruroak harturik lortzen dira.Diazozetonek zilar(I) oxidoaren aurrean nitrogeno galtzen dute karbenoa emateko;gero, karbeno hau zetonera transposatzen da.Deskribatutako prozesu osoa Arndt/Gistert-en metodoaren oinarria da.Metodo hau azido karboxilikoak beren homologotan bihurtzeko erabiltzen da.(18.6)

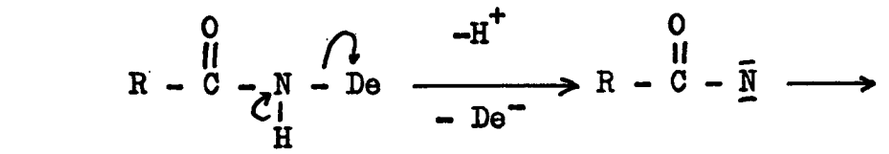




(18.6)

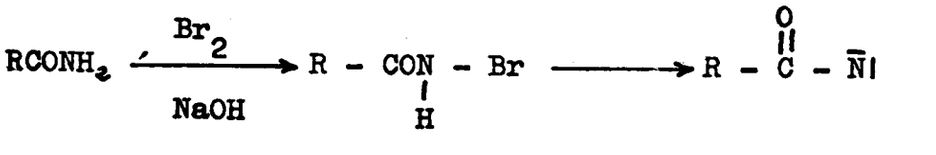
18.2.2 Nitrogenoranzko migrazioa.-

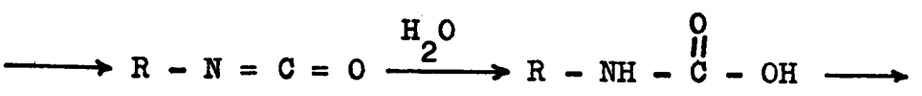
Nitrogenoak,elektroi-eskasia duenean,transposizioa jasan dezake.Nitrogenoaren elektroi-eskasidun sistema arruntena azilnitrenoa da. Azilnitrenoak transposizioa jasaten du isozianato bat emanez(18.7) Isozianato honek,erreakzioaren baldintzen arauera,transformapen anitz jasan dezake.

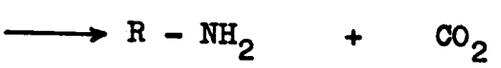


(18.7)

Hoffmann-en transposizioan,N-haloamida batek eliminazioz dagokion azilnitrenoa eratzen du.(18.8).Isozianatoak erreakzio-inguruneti ura adizionatzen du eta amina bat emateko berez deskarboxilatzen den

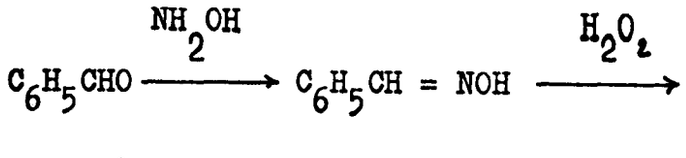






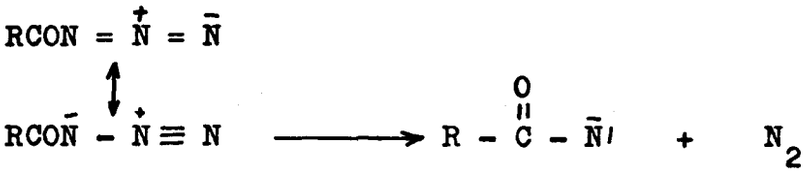
azido karbamikoa eratzen du.Hoffmann-en transposizioak,oro har, amida primario baten hezurdura karbono-atomo batetan laburtzen du amina primario batetan bihurtzen duen heinean.

Oso antzekoa den transposizio bat Lossen-ena dugu.Honetan azilnitrenoaren lehengaia azido hidroxamiko bat da,zein oxima baten oxidazioz -ur oxigenatua erabiliz- lortzen bait da (18.9)

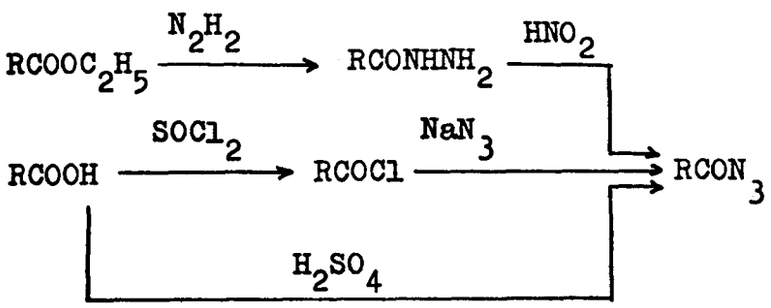


(18.9)

Curtius-en eta Schmidt-en transposizioetan,nitrenoa azilaziden berezko nitrogeno-galtzearen bidez lortzen da(18.10).Bion arteko desberdintasuna azilazidaren lorpidean datza.Curtius-en metodoan azido--kloruro edo hidrazio bat erabiltzen dira lehengaitzat.Schmidt-enean berriz, lehengaia azido karboxiliko bat da (18.11)

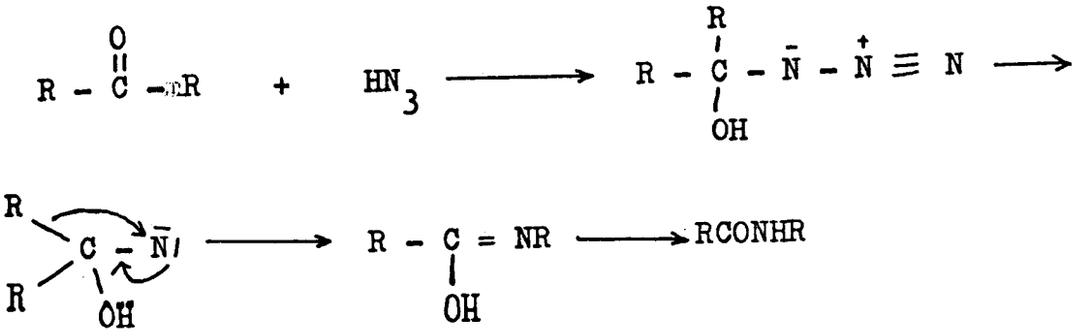


(18.10)



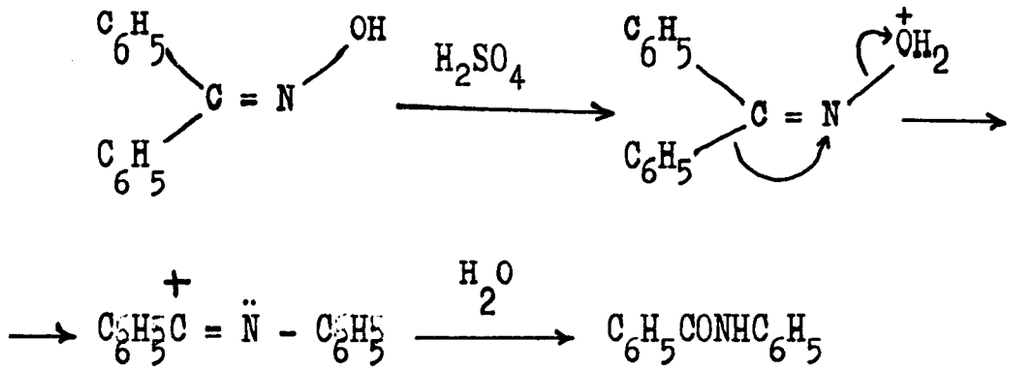
(18.11)

Schmidt-en transposizioaren baldintzetan zetonak ere transposizioa jasaten dute,kasu honetan nitrogeno nitrenikoa ezilo talde bati lotu-. rik ez egon arren (18.12)



(18.12)

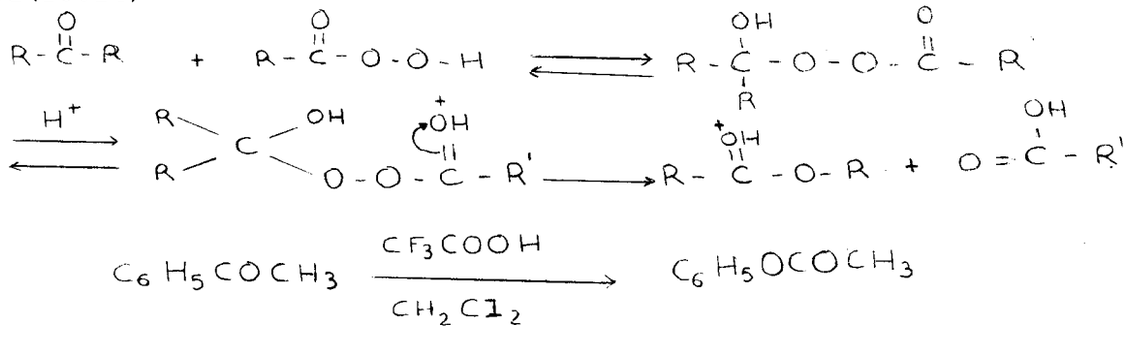
Zetoneei aplikaturiko Schmidt-en transposizioan bezala, Beckmann-enean nitrenoak ez du azilo talderik (18.13).Beckmann-en transposizioa oximek jasaten dute azido sulfurikoaren aurrean edo,fosforo(V) kloruroaren aurrean.



(18.13)

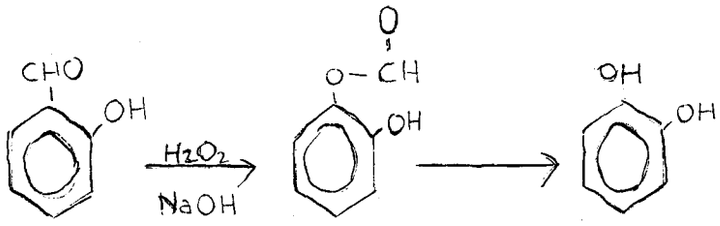
18.2.3 Oxigenoranzko migrazioa.-

Transposizio-mota honen adibide aipagarriena zetonen Baeyer/Villiger-en oxidazioa da.Perazidoen ekintzaz,zetonak ester bihurtzen dira(18.14)



(18.14)

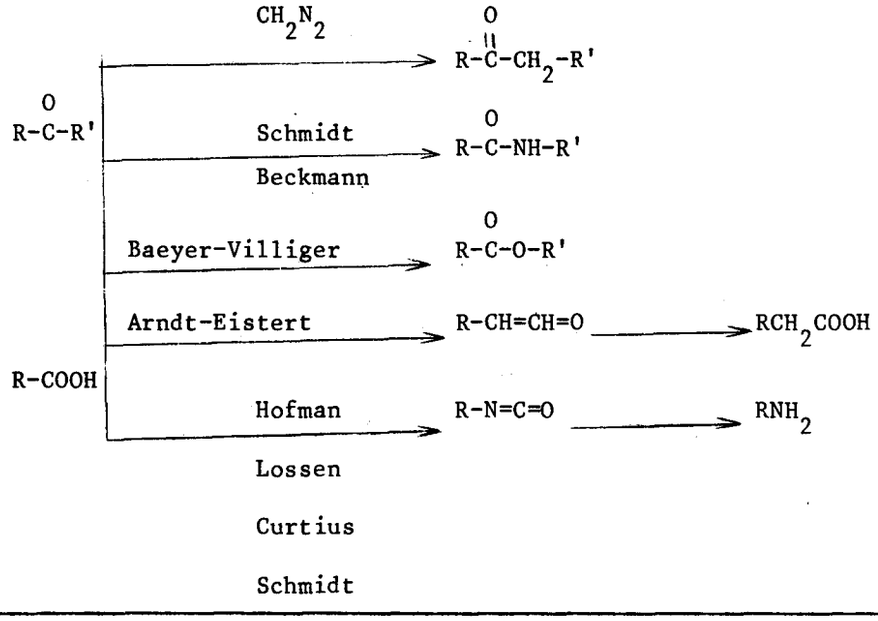
Antzekoa da ere Dakin-en oxidazioa.Honen bidez o- eta p- hidroxibentzaldehidoak ur oxigenatuaz eraginda ingurune alkalinotan transformatzen dira (18.15)



(18.15)

Nitrogenoranzko eta oxigenoranzko transposizioen laburpen gisa,(18.1) Taula eman dezakegu.

18.1 Taula



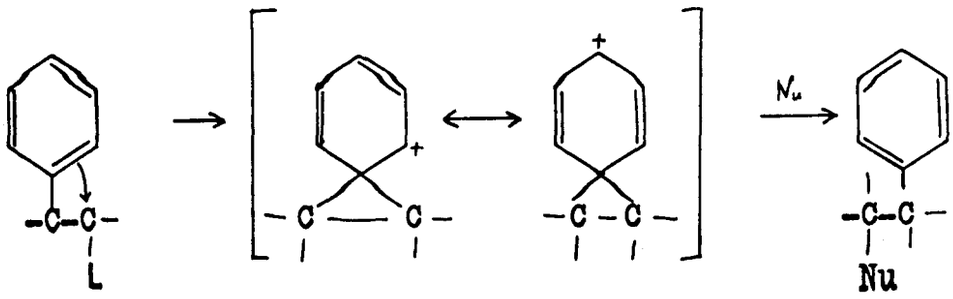
18.2.4 Transposizioaren zuzenbidea eta estereokimika.-

Bi talde migratzaile izateko posibilitaterik dagoenean zera hartu behar dugu kontutan:taldea,elektroi-eskasiadun ioi zubitik joaten dela, eskasia hau zubiaren zentroek konpartitzen dutelarik.Karbokatioiak egonkortzen dituzten taldeek,energi hesia jeisten dute eta abiadura handitu egiten;eta honela,talde desberdinen ahalmen migratzaileak karbokatioien faboramenduaren ordena bera jarraitzen du(18.16)

Arilo > t-alkilo > sek-alkilo > prim-alkilo > CH_3 > H

(18.16)

Aril talde batek fenonio ioi bat eratzen du zeinetan osatzen duen planua hiru karbono-atomoek osatzen dutenari elkartzuta bait zaio. (18.17).Horrela,nukleo aromatikoarentzat transposizioa ordezkapen elektroizale bat da,eta ariloetan,gaitasun migratzaileek ordezkapen aromatikoarentzako erreaktibitatearekin zerikusirik dute(18.18)

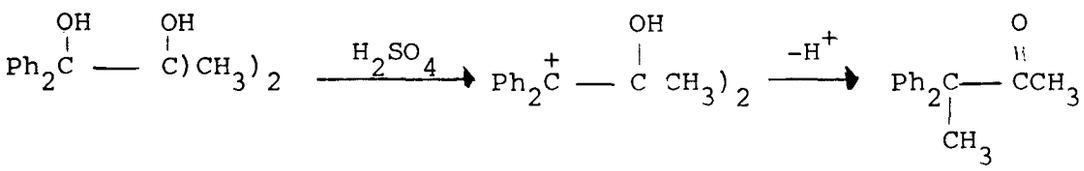


(18.17)

p-CH_3O-C_6H_4- > p-$CH_3C_6H_4$- > C_6H_5- > p-$O_2NC_6H_4$-

(18.18)

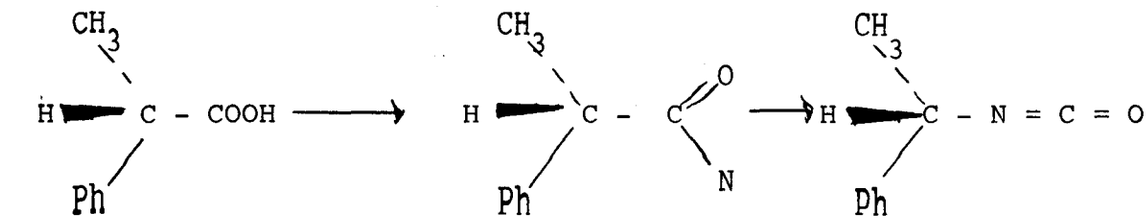
Pinakol asimetrikoetan,hidroxilo taldearen eliminazioaren errazta-sun erlatiboa da transposizioaren zuzenbidea determinatzen duena batez ere (18.19)



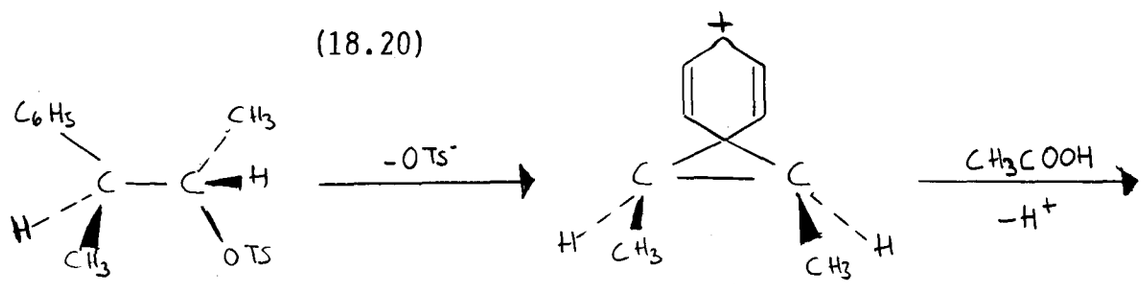
(18.19)

Estereokimikari buruz zera esan dezakegu:transposizioan inplikaturik dauden orbitalen kontsideratuz talde migratzailearen konfigurazioak konfigurazio-erretenzioa aurkeztu behar duela pentsa daiteke(18.20)

Bi migrazio-zentroetan inbertsioa egon behar dụ,baldin eta migrazioa kontzertatua bada, zeren, posible diren bi ioi karbonioak launak izatera iristen badira, bi aldeetatik ordezka bait daitezke.Hala ere , intergerentzia esterikoaz,nukleozalea talde migratzailearen kontrako aldetik sartzen da ia beti (18.21)



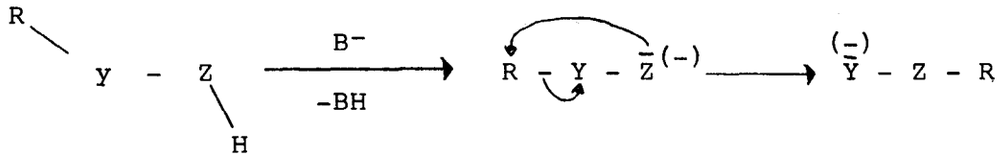
(18.20)



(18.21)

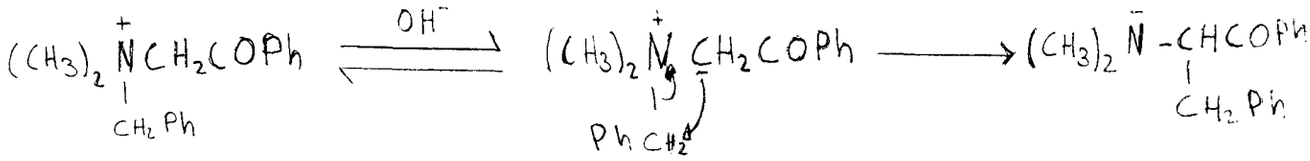
18.3 ELEKTROI-ABERASTASUNEKO SISTEMETAN TRANSPOSIZIOAK

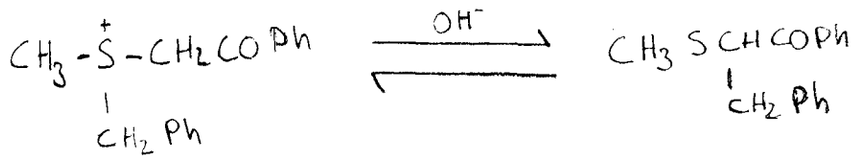
Orain arte ikusitako transposizioak inportanteenak izan dira,baina ingurune azidotan edo neutrotan gertatzen dira bakarrik,zeren elektroi-eskasiadun atomoak erregulatzen bait dituzte.Orain aztertuko ditugunak ingurune basikoa eskatzen dute eta barneko S_{N2}-en antzeko hiru zentrotako erreakzioak dira,bere transizio-egoera elektroi-aberastasuna ukanez.Atomo bat (hidrogenoa,adibidez) aterarazten duen base batez hasten dira;anioia orduan, transposizioz egonkortzen da (18.22)



(18.22)

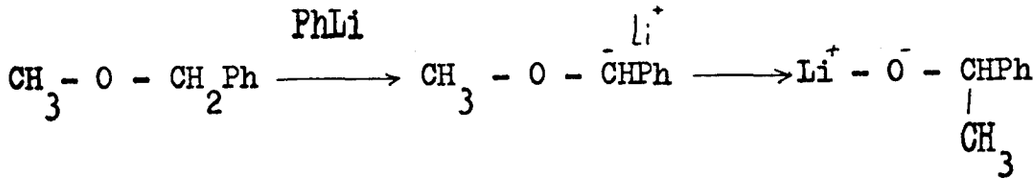
Stevens-en transposizioan,zetoamonio edo sulfonil gatz koaternarioak aminozatonetara transposatzen dira ingurune basiko gogorretan(18.23)

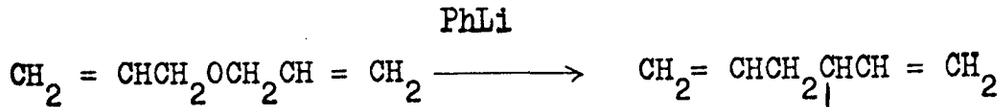




(18.23)

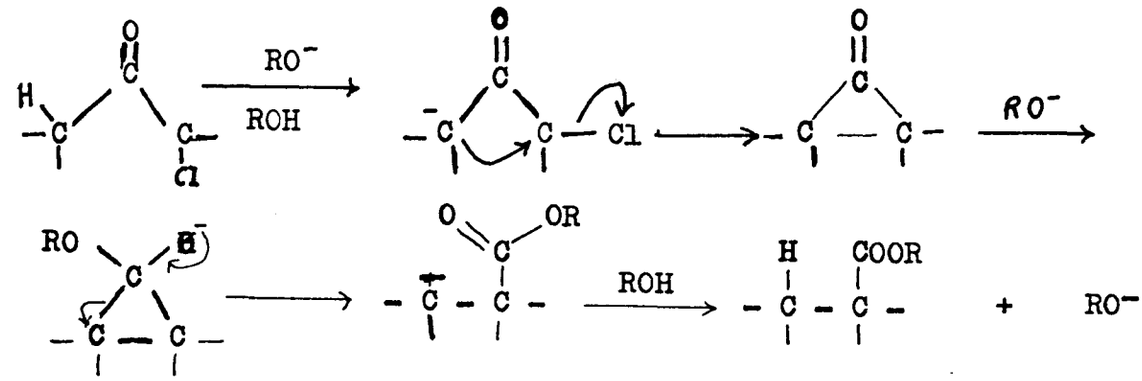
Wittig-en transposizioa antzekoa da,baina sustratoen azidotasun txikia dela eta,base bortitzak eskatzen ditu(18.24)

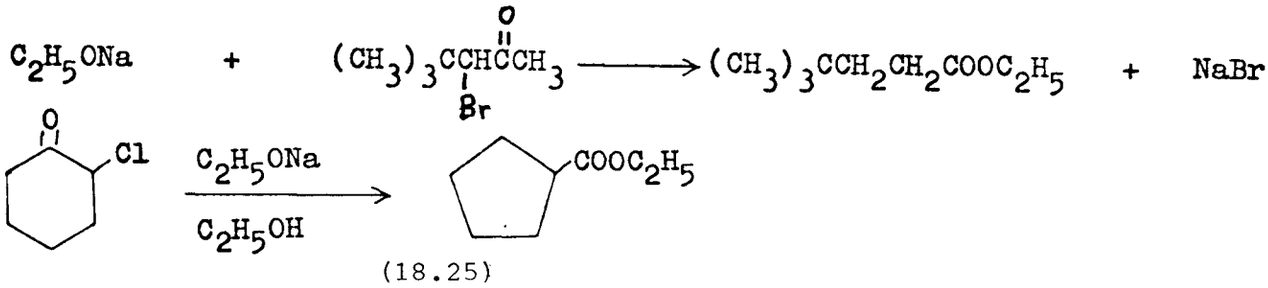




(18.24)

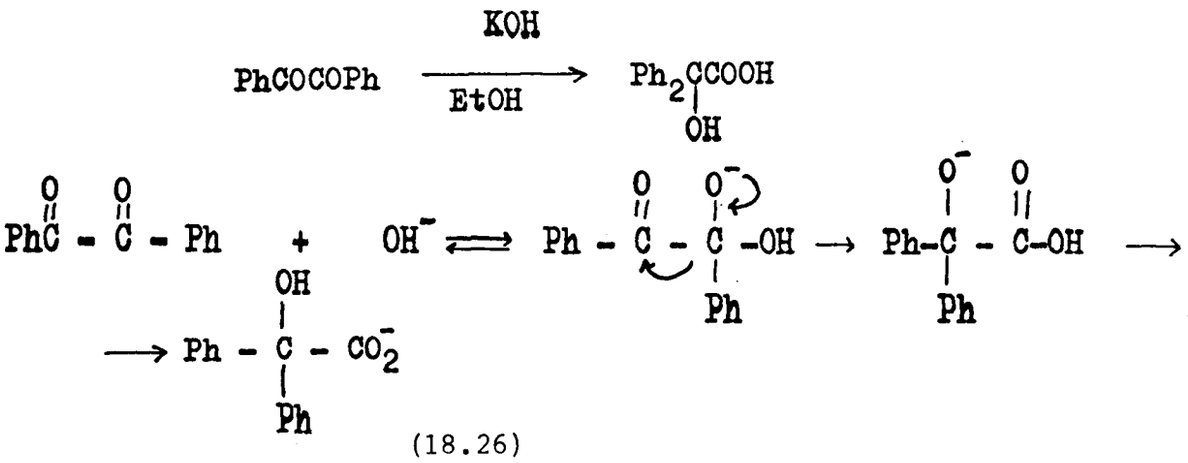
Favorski-ren transposizioan α-halozetona bat transposatzen da,ziklopropanona bat artekaritzat izanez (18.25).





(18.25)

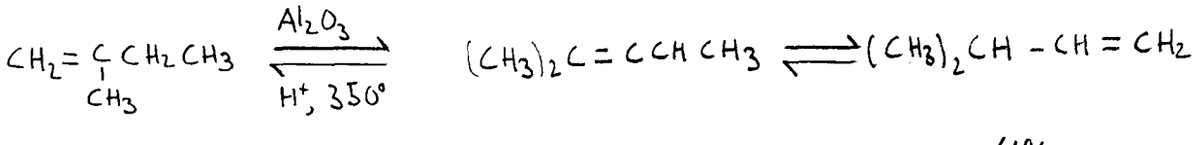
Transposizio bentzilikoen erreakziobidea elektroi-eskasiadun sistemetakoen antza du.Transposizio honek α-dizetona aromatikoak hidroxiazido bihurtzen ditu(18.26)



(18.26)

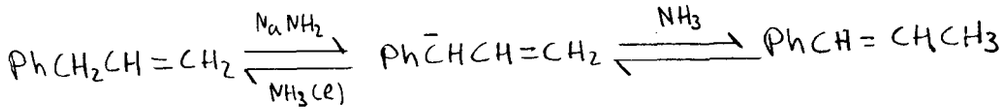
18.4 LOTURA BIKOITZ ETA HIRUKOITZEN MIGRAZIOA

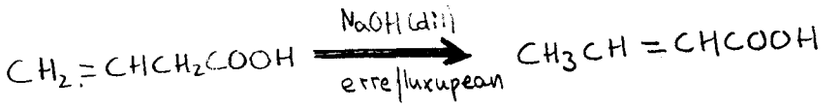
Ingurune azidotan protonazioaren bidez eta beste karbono baten desprotonazioaren bidez lotura bikoitzaren migrazioak gerta daitezke. Migrazio hauek isomero egonkorrena emateko joera dute, hau da, konjokazio eta ordezkapen handiena duena.(18.27)



(18.27)

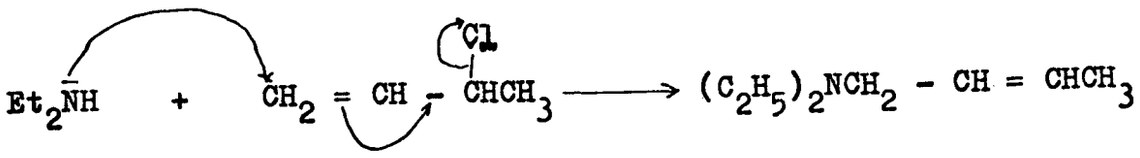
Ingurune alkalinotan migrazioak eliminazioz eta protoi-berradizioz gertatzen dira.Arruntena hauxe dugu:karbonilo batekiko β,γ posiziotatik α,β-tara(18.28)





(18.28)

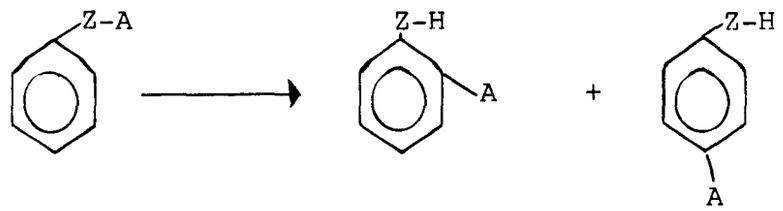
Transposizioak azetilenoen deshidrohalogenazioaren bidezko prestaketan gertatzen dira ere (18.29)



(18.29)

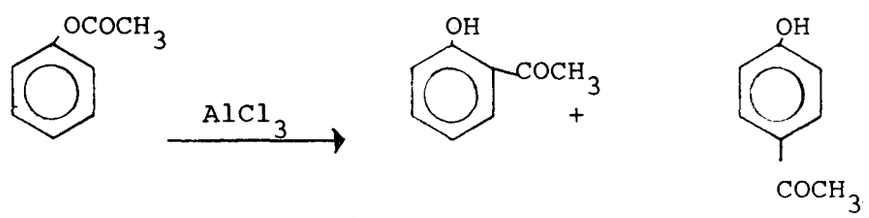
18.5 TRANSPOSIZIOAK SISTEMA AROMATIKOETAN

Eraztun aromatiko bati lotutako heteroatomoari estekatuta dagoen A talde bat,maiz,eraztunaren orto ala para posiziotara transposatuta izan daiteke.(18.30).Ia transposizio guzti hauek azidoz katalisaturik daude;honela,A-k elektroizale bezala erasotzen du.Segidan zenbait komentatuko da:

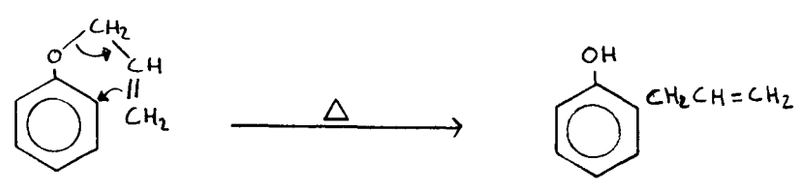


(18.30)

Deribatu fenolikoetan Fries-en ala Claisen-en transposizioak gertatzen dira.Lehenengoan,ester fenoliko batek azilfenol bat ematen du(18.31).Bigarrenean,aldiz,fenolen eter aliliko batek o-alilfenol bat ematen du (18.32)

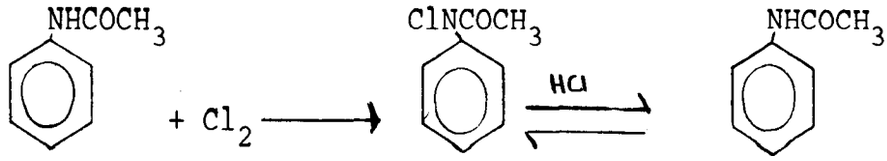


(18.31)



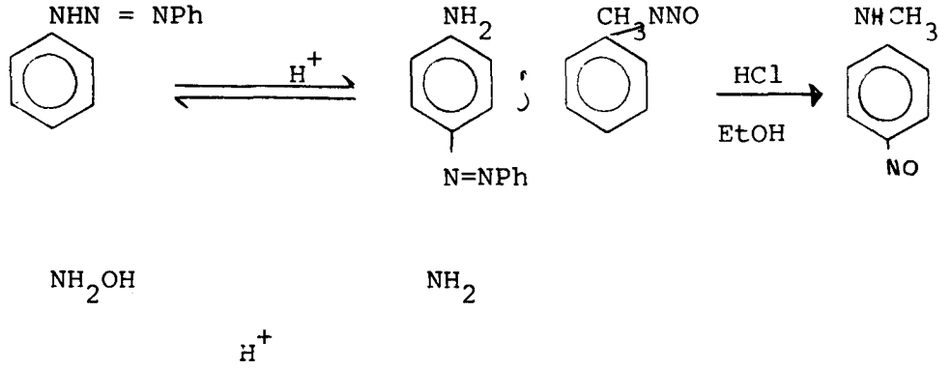
(18.32)

Anilinaren deribatuek ere, transposizioak aurkeztu ohi dituzte.Esate baterako,N-haloazetanilidad o- eta p-halogenoanilinatara transposatzen dira azido mineral batez tratatzen direnean.(18.33)



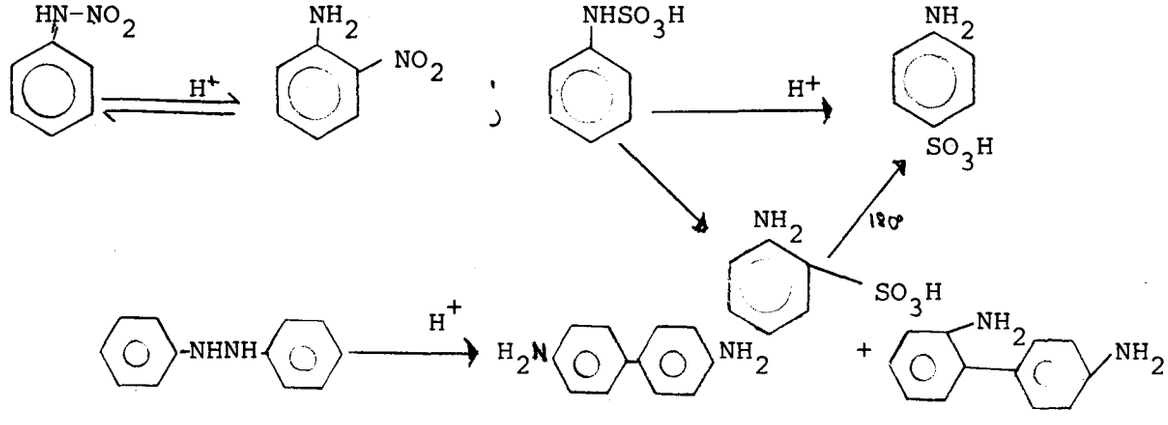
(18.33)

Gertaera hau orokorra da;kasu batzutan erreakziobidea molekularteko dela uste da (18.34),baina gutxienez hiru transposizio: n-traminak,azido N-sulfonikoak eta bentzidinikoa barnemolekularrak ditugu(18.35)



(18.34)

Molekulabarnekoak,gaur egun arteko esperimentazioaren arauera:



(18.35)

19.KAPITULUA

OXIDAZIOA ETA ERREDUKZIOA

19.1 OXIDAZIO-EGOERA KARBONO-KONPOSATUETAN

Orain arte ez dugu molekulen edo talde funtzionalen oxidazio-egoera aipatu nahiz eta sustrato organiko baten erredukzioa edo oxidazioa eskatzen duten erreakzio batzuk ikusi izan.Arrazoirik ematen saiatu gabe.(19.1)-ekoaren baloreak erregela gisa eman ditzakegu molekula bateko karbono-atomo bakoitzaren oxidazio-egoera jakiteko(19.2)

Karbono-atomoen oxidazio-egoera:

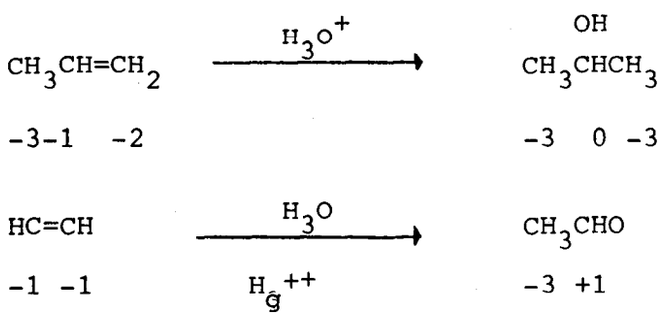
-H bakoitzerako	-1
-C bakoitzerako	0
-Heteroatomori lotura bakoitzerako	+1

(19.1)



(19.2)

Lotura bikoitz edo hirukoitz batetan,uraren edo hidrazio baten adizioak nahiz eta bi karbonoen oxidazio-egoera aldatu biek osatzen duten multzoarena ez du aldatzen(19.3) eta beraz, hidrazioa ez da oxidazioa.Redox ekuazio batean,molekula organikoen balantzea egin nahi denean,karbono guztien oxidazio-egoeren batuketa totala kontsedaratu behar da.



(19.3)

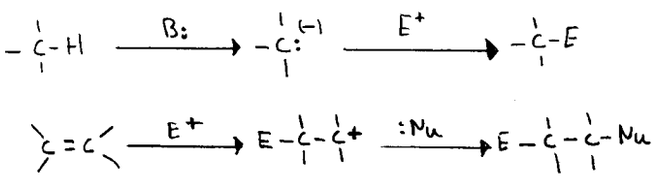
Molekulen oxidazio-egoera,ikusi den bezala,ez du hidrogeno-,eta oxigeno-atomoen asegabetasun-mailak bakarrik ematen,edozein heteroatomok ere badu eragina,Oxidazio bat zera izan daiteke:Deshidrogenazioa deritzon lotura bikoitza emateko hidrogeno molekularraren galtzea,edo heteroatomo batetaz hidrogeno-atomo baten ordezkapena.

Oxidazio- eta erredukzio-prozesu batzuk ikusi ditugu jadanik, Oppenauer-en metodoak eta bere inbertsoa den Meerwein/Poundorf-ena edo karboniloei hidruroaren adizioa bezalako erredukzioak adibidez.

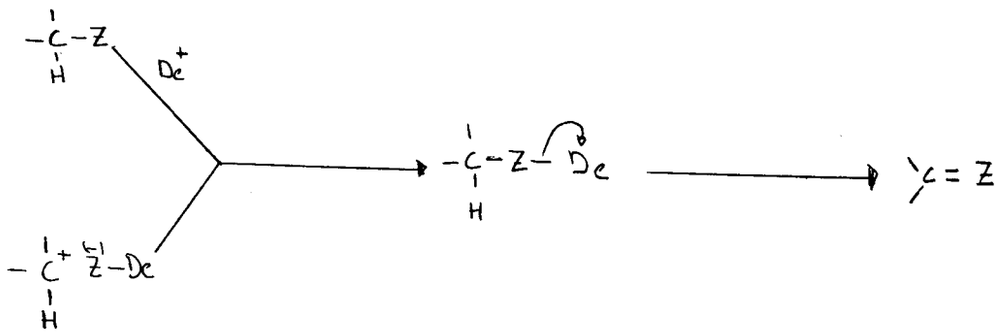
19.2 OXIDAZIOA

Bi oxidazio-mota orokor dago; horietako batean, heteroatomoa elektroizale bezala jokatuz karbonioi baten edo lotura bikoitz baten gainean jartzen da (19.4).Honelako oxidazioak karbono eta heteroatomoen arteko lotura bakunak dituzten sistemen eraketa sortzen du.Bigarrenean,egoera artekaria da (19.5),zeinetan,karbon-atomoa hidrogeno-atomo bati edo heteroatomo bati,zeinek,une berean,beste heteroatomo bat lotuta bait dauka,lotuta bait daude.

Oxidazio-mota honek karbono eta heteroatomoaren arteko lotura bikoitza duten sistemak ematen ditu.



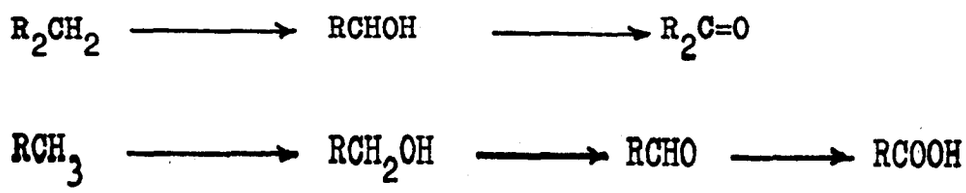
(19.4)



(19.5)

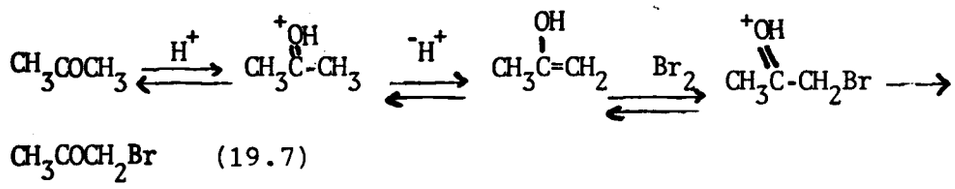
19.2.1 Karbono-atomo batek jasaten dituen oxidazioak.-

Talde honen barruan(19.6) irudiko serietan sarturik dauden oxidazioak kontsidera daitezke.



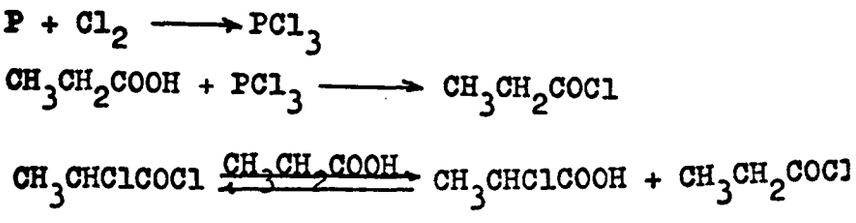
(19.6)

Aktibaturik ez dauden hidrokarburoen oxidazioak,C-H lotura C-O edo C-X-era pasatuz,alegia,ez du erabiltasun orokorra,edozein tratamendu oso indiskriminatua bait da.Erabilpen praktiko duten kasuak hauexek dira;karbonilo,lotura bikoitz eta eraztun aromatikoekikoαkarbonoen hidrogenoen oxidazioa karbonilo taldearekikoα posizioa halogenatuta izan daiteke enolizazio bat jasan ondoren (19.7).Honela,katalisatzaile azidoen aurrean zetonak bromatu egiten dira.



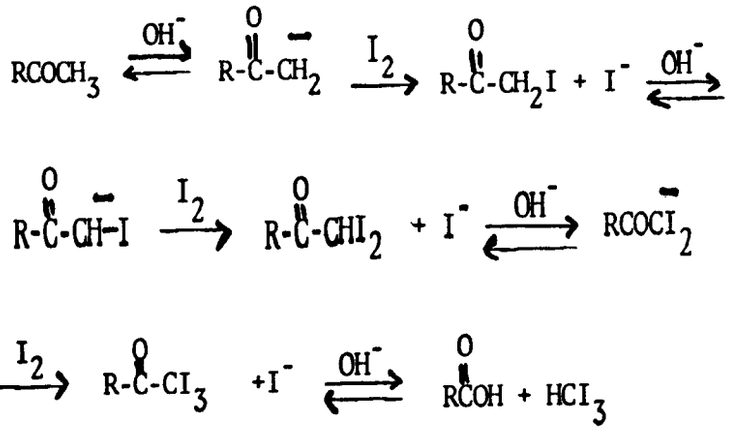
(19.7)

Era berdinean,nitriloak,nitrokonposatuak,edo azido malonikoaren eta ester malonikoarenαposizioak bromatzen dira ere.Azido karboxiliko arruntak eta berauen esterrak ez dira halogenatzen baina dagozkien azido-kloruroak bai.Egite hau azido karboxilikoakα posizioan bromatzeko edo kloratzeko Hell/Volhard/Zelinsky-en metodoa erabiltzen da.Halogenazioa fosforo-kantitate katalitiko baten aurrean gertatzen da(19.8). α-Halogenazidoak α-aminoazidoen prestaketan produktu artekariak dira.



(19.8)

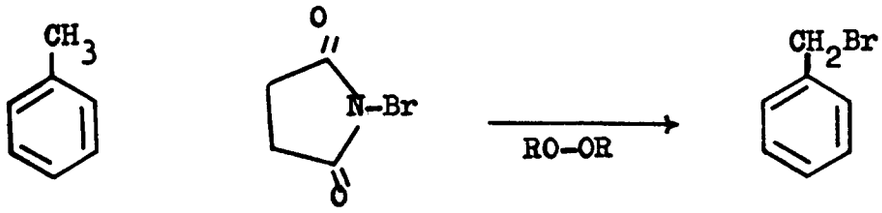
Metil zetonen halogenazioa ingurune basikotan metilotik gertatzen da,baina lehenengo halogenoa sartuz gero ezinezkoa da prozesua gelditzea.Konposatu monohalogenatuak enolatoa hasierako metil zetonal baino errazago osatzen bait du.(19.9)Honela trihalozetonak eratzen ditu zeintzuk zatiketa bat jasaten dute α-zetoesterren antzera Prozesu honi haloformoaren erreakzioa deitzen zaio,eta azterketa organikoetan Iodoarekin erreakzionatuz metil zetonen presentzia nabaritzeko erabiltzen da,iodoformoa oso errazki ikusten da solido horia bait da.Ingurunea oxidatzailea denez gero, bai metilkarbinolek bai etanolak ere positiboa ematen dute haloformoaren entseiua.



(19.9)

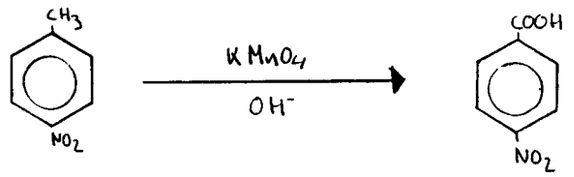
Lotura bikoitzen eta eraztun aromatikoen halogenazioa biziki lortzen da N-bromosukzinimida erabiliz.Erreaktibo honek hidrogenoekiko beheko selektibitate ordena aurkezten du.Sukzinimida honek zetonen α posizioak erasotzen ditu ere.

$CH_3 > CH_2 > CH$-



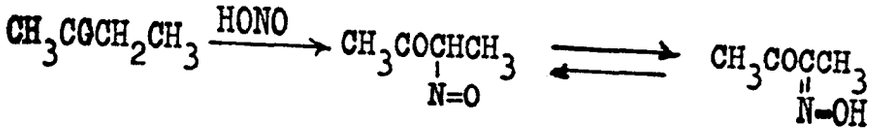
(19.10)

Alkilo aromatikoen alboko kateen oxidazioa permanganato alkalinoz egin daiteke,karbonilo taldearen egoerara iritsi nahi bada (19.11)



(19.11)

Zetonak eta estereak azido nitrosoz edo alkil nitrito batez nitrosozta daitezke(19.12).Nitrosoalkanoak oximekiko tautomero dira.

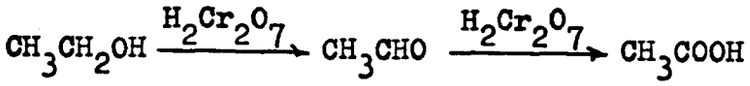


(19.12)

Laborategian gehien erabiltzen den alkóholeen oxidazioak azido kromikoa erabiltzen du,nahiz eta alil motako alkoholentzat erreaktibo espezifikoak-Manganeso(VII) oxidoa,adibidez- egon.

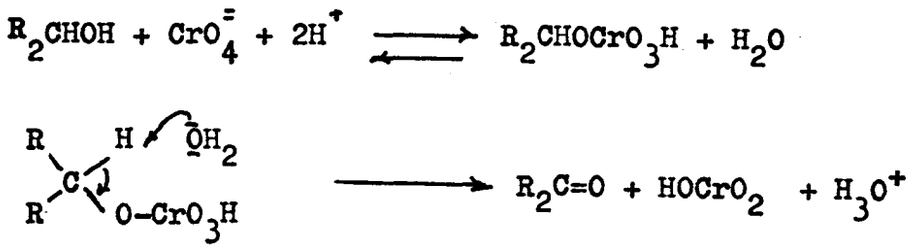
Azido kromikoaren bidezko oxidazioak alkohol sekundarioak zetonak bihurtzen ditu,eta primarioak aldehidoak.

Bigarren kasu honetan azkeneko emaitza azido bat izaten da(19.13)



(19.13)

Azido kromikoaren bidezko oxidazioaren erreakziobideak lehen ikusi dugun eskema orokorra jarraitzen du,alkoholaren ester kromikoa erazten dela(19.14)



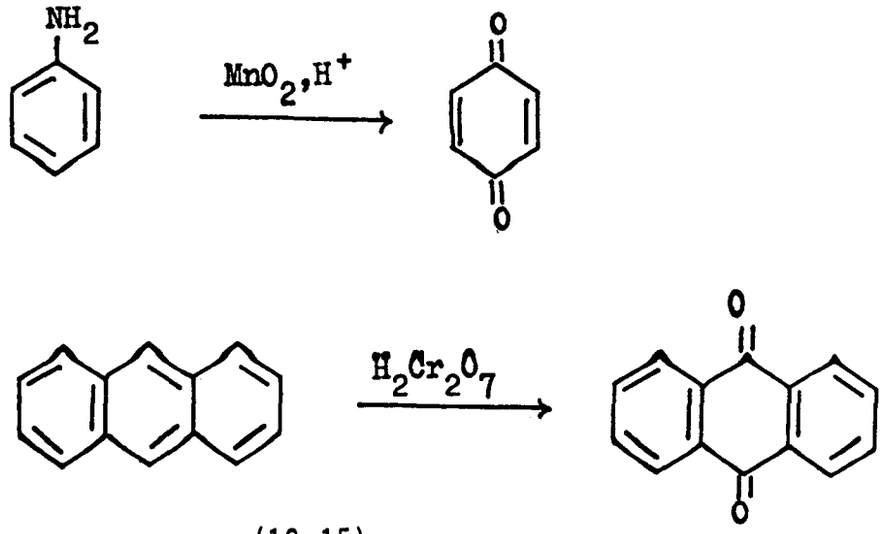
(19.14)

Aminak erraz oxidatzen dira baina prozesu honek praktikotasunarik ez du nahasketak lortzen bait dira.

Aldehidoak ez dira metal oxidoz oxidatzen bakarrik baizik eta perazidoz eta erradikal askeen sortarazleen presentzian airez ere. Zetonak aldiz kondizio bortitzetan eta zatikaketa molekular bat jasan ondoren oxidatzen dira bakarrik.

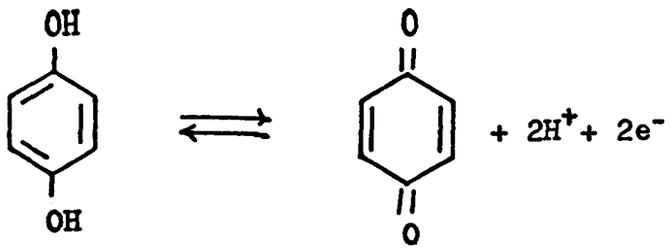
Kinonek-diol aromatikoen era oxidatuak- bi talde karbonilo aurkezten dute,eta normalki orto eta para kinonetaz mintzatzen da.

Kinonak,amina aromatikoren,fenolen eta hidrokarburo-sistema poliziklikoen oxidazioz lortzen dira(19.15)



(19.15)

Kinona eta hidrokinonen arteko elkarbihurketaren erredox prozesuak (19.16),potentzial elektrodoetan erabilgarriak diren sistemak ematen ditu.

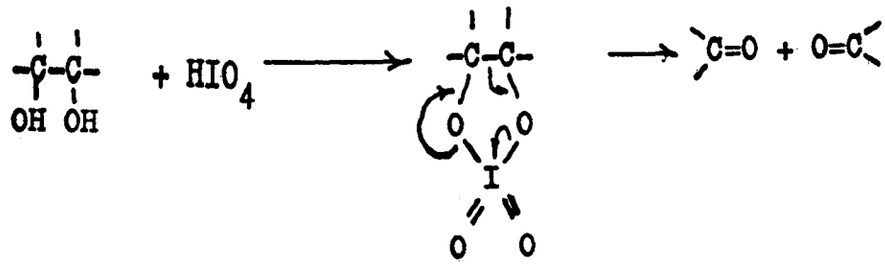


(19.16)

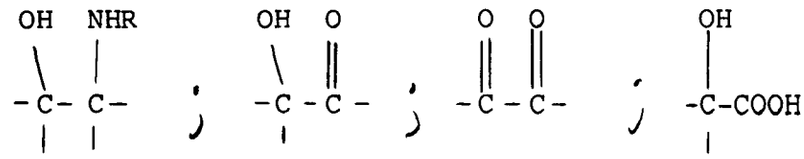
19.2.2 Aldameneko karbonoren oxidazioa.-

Mota honetako oxidazio interesgarriena adizio elektroizalearen erreakzioetan deskribatutako ozonizazio-,epoxidazio-, eta hidroxidazio-metodoen bidez sortutako lotura bikoitzarena da.

1,2-diolak permanganatoz zatika daitezke,baina era selektibo batez azido periodikoz egiten da(19.17).Aldehido ala zetona eratzen dira, diolaren egiturearen arauera.Antzeko era batez,azido periodikoak(19.18) irudian aipatzen diren sistemak hausten ditu.

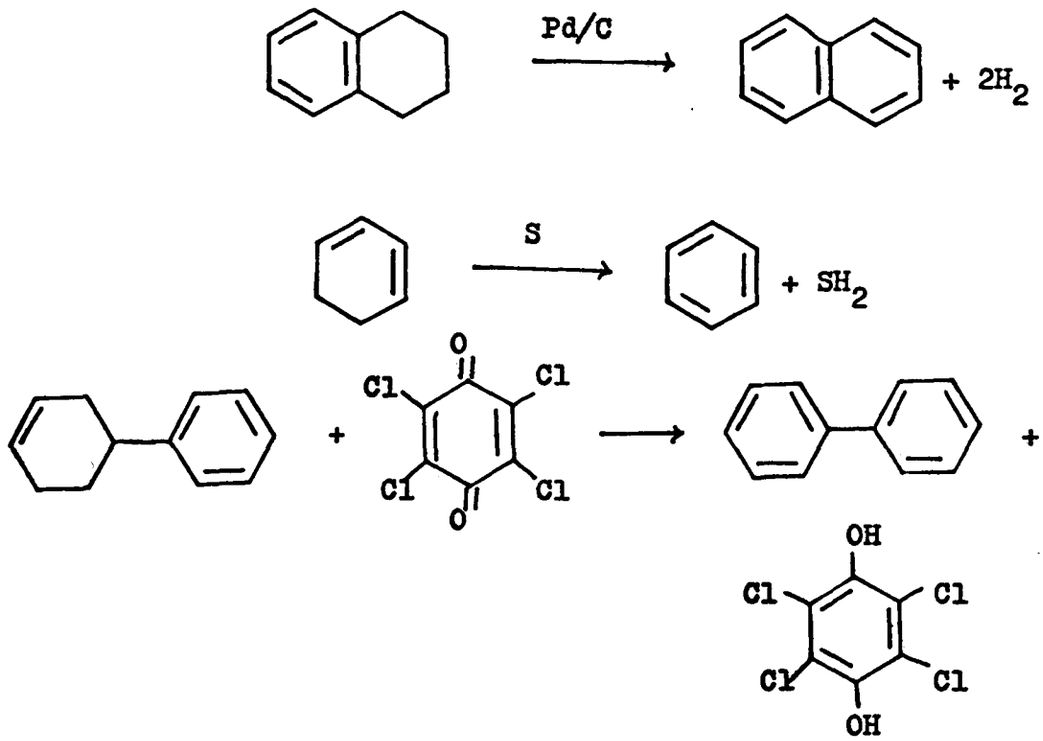


(19.17)



(19.18)

Deshidrogenazio katalitikozko prozesuek industrian erabilpen zabala dute baina laborategian gutxitan erabiltzen dira,deshidrogenazioak azken emaitzaren aromatizazioa lortzen sistemetan ezik.Maiz erabiltzen diren aromatizazio-metodoak paladio,sufre edo kloranilo(tetraklorobentzokinona) erabiltzen dituztenak dira(19.19)

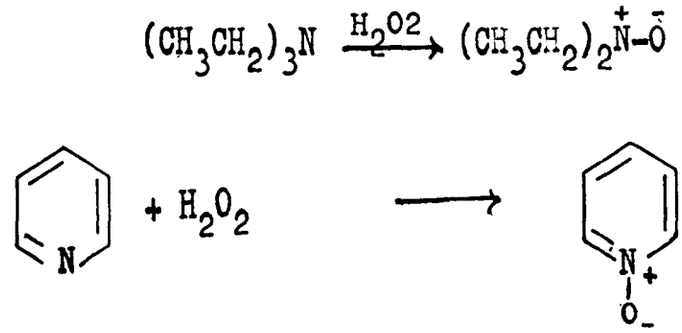


(19.19)

C-C loturaren hausketa dakarten oxidazio batzuk aipatu dira jadanik.Hauen artean, haloformoaren erreakzioa,1,2-diolen oxidazioa azido periodikoz eta transposizio molekularretaz tratatzen zuen kapituluan ikusitako Baeyer-Villiger-en eta Schmidt-en erreakzioak aipa ditzakegu.

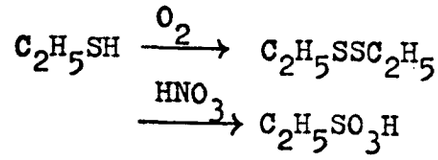
19.2.3 Heteroatomoen oxidazioa.-

Nitrogeno basikoa oxidatzea erraza da baina neutroa oxidatzea ez da hain erraza.Horrela,amiden edo nitriloen nitrogenoa oxidatzea zaila da.Nitrogeno basikoaren oxidazioa nahaste konplexuak ematen ditu,nitrogenoa tertziario denean ezik.Azken kasu honetan,ur oxigenatuak edo peroxidoek amina-oxidoa bihurtzen dute, zeintzuk serie alifatikoan jasaten duten eliminazio pirolitikoa dela eta heteroziklikoak,nukleoaren erreaktibitatea bizitzen dutelako interesgarria bait da(19.20)



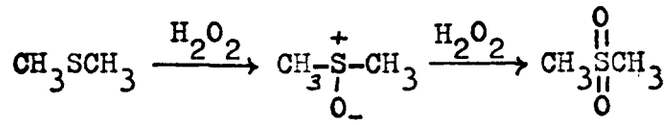
(19.20)

Tiolaren edo tioterraren sufrea oso errazki oxidatzen da,lehenengoak aireaz eraginda disulfuroa ematen du,eta erreaktibo bortitzago batetaz azido sulfonikoak(19.21)



(19.21)

Tioeterrak ur oxigenatuz eraginda sulfoxido eta sulfonetara oxidatzen dira.



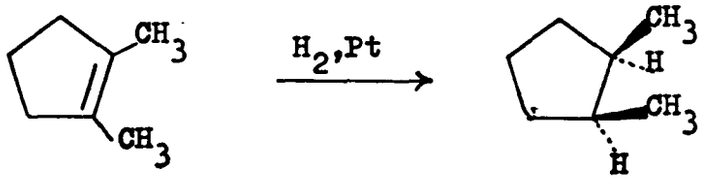
(19.22)

Normalean,ezin daiteke sulfoxido-egoera lortu arte oxidazioa kontrola.

19.3 ERREDUKZIOA

19.3.1 Hidrogenazio katalitikoa.-

Ia sistema asegabetu guztiak hidrogeno molekularrez erreduzi daitezke katalisatzaile metaliko baten presentzian.Hidrogeno-atmosferan birrindutako platino,paladio edo nikelaren kantitate katalitikoaren presentzian,substantziaren disoluzio bat eraginez egiten da erreakzioa.Hidrogenazio katalitikoaren aplikazio klasikoena,alkenotatik alkanotarako erredukzioa da.Hidrogenazioaren erreakzio bidea aztertzea zaila da,baina zera suposatzen da:bai hidrogenoa,bai lotura bikoitza metalaren gainazalean adsorbituak izaten direla C=C eta H-H loturak ahultzen dira honela,hidrogeno--atomo biak alkenoaren alde berberatik sartuz,hau da,cis-adizioan (19.23)



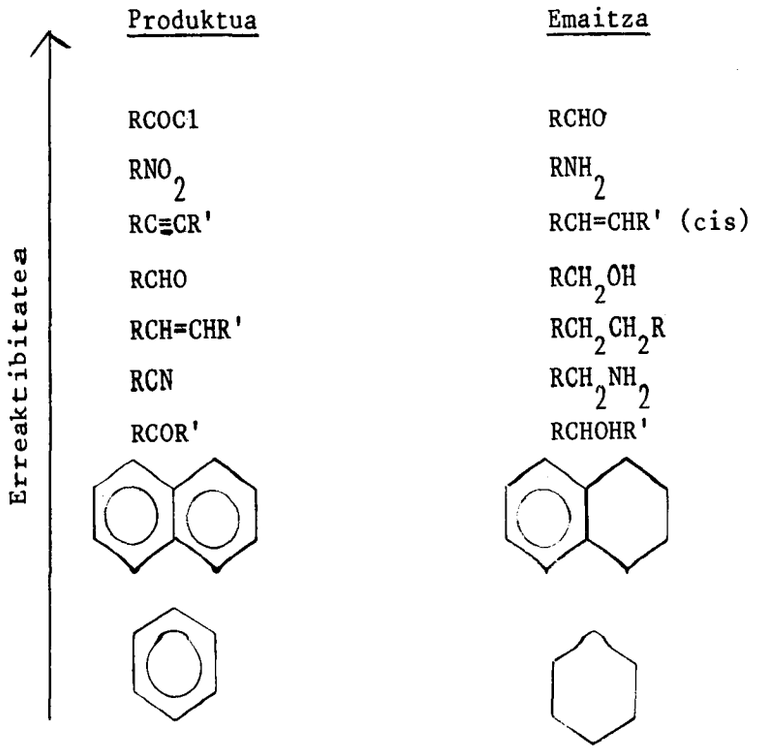
$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[\text{quinolina}]{H_2,Pd} CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCH_3$$

(19.23)

Molekulan funtzio-taldeak daudenean,posible da horietako talde batzuen erredukzio selektiboa,besteak afektatu gabe,bien erreaktibitatearen diferentzia nahiko handia baldin bada(19.1)Taula ikus.

19.1 TAULA

Erreaktibitate-ordena hidrgoenazio katalitikoarekiko



Lotura bikoitz etilenikoen errebiktatea nabariro aldatzen da ordezkapen-graduaren arauera,posible izanez maiz lotura bikoitz mono edo biordezkatua erreduzitzea,tri edo tetraordezkatu baten aurrean.

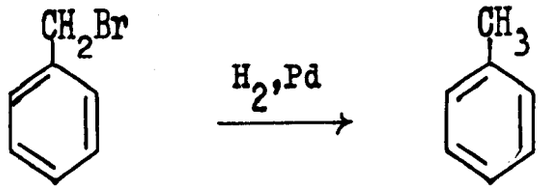
Azido karboxilikoak,estereak eta amidak ez dira erreduzitzen egoera bortitzetan ez bada.Alkenoek zetonak baino erreaktibitate aski handiagoa dutenez gero lotura bikoitz etilenikoak zetonaren karbonilo taldearen aurrean hidrogena daitezke,konjokaturik badaude eta lotura bikoitza oso ordezkatuta dagoenean ezik.

Rosenmund-en erredukzioa deitutako azido-kloruroen aldehidoetarako erredukzioak paladio katalisatzailearen aktibitatearen murrizpen partziala eskatzen du,sufre edo kinolinaren bidez.

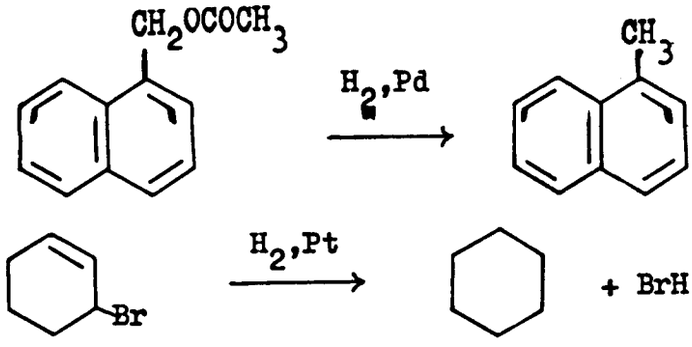
$$CH_3CH_2COCl \xrightarrow{H_2,Pd,BaCO_3,S} CH_3CH_2CHO$$

(19.24)

Azido-kloruroen erredukzioa aldehidorako(Rosenmund-en erredukzioa) hidrolisiaren adibide bat da: karbono heteroatomo loturaren zatidura C-H loturaren eraketaz.Haluro,alkohol,eter,ester eta amina bentziliko guztiak errazki hidrogenolisatzen dira,lotura bikoitzaren erredukzioa hidrogenolisia baino geldiagoa bada(19.26-)

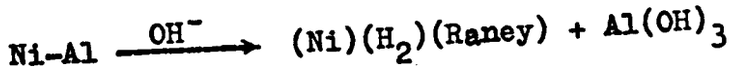


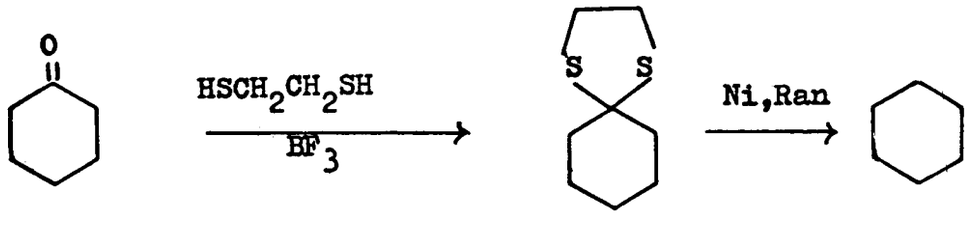
(19.25)



(19.26)

Hidrogenolisiaren adibide interesgarri bat tioeteren desulfurizazioa da,eta Raney Nikelaren bidez lortzen da(19.27).Zetona baten tiozetalaren eraketaren ondorengo desulfurizazioak karbonilo talde bat metileno bihurtzen du.





(19.27)

19.3.2 Hidruroren bidezko erredukzioak.-

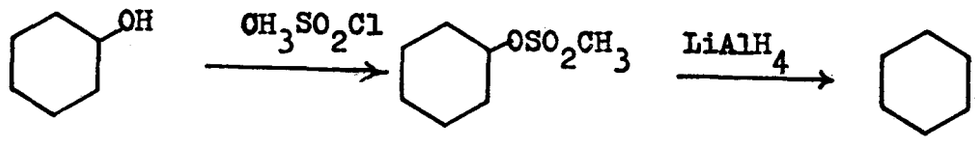
Komentatu ditugu jadanik bai aluminio eta litio,eta bromo eta sodio hidruroarekin gertatzen diren erredukzioen errakziobideak,eta bai boranoen erreakzio batzuk ere.Hemen erredukzio horien aspektu batzuk emango dira laburki.

Aluminio eta litio hidruroak C≡X ; C=Y eta X=Y talde asegabeak erreduzitzen ditu,baina ez C=C edo C≡C taldeak.

Boro eta sodio hidruroak aldehido eta zetonak erreduzitzen ditu bakarrik.Azido-kloruro baten aldehidorako erredukzioa triterbutoxialuminio eta litio hidruroz lortzen da nitrilo edo aldehidoena dietoxialuminio eta litio hiruroz lortzen delarik.

Boranoak eta alkilboranoek azido karboxilikoak alkoholetara erreduzitzen dituzte,baina azido-kloruroekin ez dute ia erreakzionatzen.Azido karboxiliko batezko tratamendu batez jarraituriko,hidroborazioak lotura bikoitz eta hirukoitzak C=C eta C≡C cis-en erreduzitzen ditu.

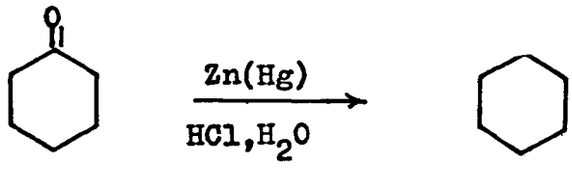
Haluro eta sulfonatoek aluminio eta litio hidruroz hidrogenolisia jasaten dute errazki.Sulfonatoen desplazamendua zera lortzeko zeiharkako metodo bat da:hidrogeno batek hidroxilo bat ordezkatzea alegia.



(19.28)

19.3.3 Metalen bidezko erredukzioak.-

Metalak erabiliz,erredukzio-metodo inportante batzuk badaude.Hemen Clemmensen-en erredukzioa aipatuko da soilik.Metodo honek zetonak hidrokarburo aseak bihurtzen ditu,zink-amalgamaz tratatuz,azido klorhidrikozko ingurunean (19.29)



(19.29)

20. KAPITULUA

ERRADIKAL LIBREEN ERREAKZIOAK

20.1. ERRADIKAL LIBRE IRAUNKOR ETA EZIRAUNKORRAK

Elektroi bat edo gehiago desparekaturik duen espezie kimikoa, erradikal libre bezala har dezakegu. Hona hemen zenbait adibide arrunt: $CH_3^{\cdot}$, $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$, N:.O:. Erradikal hauek, erreakzio homolitikotan sortzen dira.

1840 eta 1865 urteen artean, erradikal askoren berri eman zuten ikerlariek, baina, gerora azaldu zenez, dimeroak zirela frogatu zen. Ostwald-ek erradikal libreak isolaezinak zirela ere baieztatu zuen. Hala ere, erreakziobidetan badute izaera errealik, nahiz eta guztiz laburra izan. Are gehiago, orain dela gutxi, erradikal inerteak isolatuak izan dira.

Erradikalak sailkatzerakoan, bi mota egin ohi da: iraunkorrak edo bizi luzekoak, eta, eziraunkorrak edo bizi laburrekoak (azken hauek guztiz erreaktiboak). Sailkapen honetatik kontuak atera ditzakegu zein laburra izango den erradikal hauen bizitza. Bi mota hauen arteko mugak jartzeko, irizpide hau erabiltzen da: erradikal iraunkorrak sintetizatu daitezkeenak dira (nahiz eta ezin isolatu), eta erradikal eziraunkorrak, nabari bakarrik egin ahal daitezkenak izango dira. Erradikal iraunkorrek badute beste ezaugarri bat ere: itzulgarriki dimerizatzen direla.

Erradikal libre bezala onartu izan zen lehenengo molekula, trifenil metiloa izan zen. 1900-an Gomberg-ek hexafeniletano lortzen nahi zuen: horretarako, $ClPh_3$ zilarrez tratatu zuen bentzenotan, eta peroxido zuri bateko kristalak lortu zituen. Saiakuntza, oxigenorik gabe berriz egin zuenean, disoluzio hori bat atera zitzaion. Disoluzio hau lurrinduaz, kristal solidoak lortu zituen. Lehendabizi, solidoa trimetilmetilo zela uste zen, disoluzioak erreaktibitate handia bait zuen (halogenoekin, berehala Ph_3CX ematen zuen, oxido nitrikoarekin, Ph_3CNO, eta oxigenoarekin, peroxidoa). Gero frogatu zenez, solido hori hexafeniletano zen, baina disoluzioan itzulgarriki disoltziazen zena. (20.1)

$$(C_6H_5)_3CCl + Ag \longrightarrow (C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3 + AgCl$$

$$(C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3C \rightleftharpoons 2\ (C_6H_5)_3C^{\cdot}$$

(20.1)

20.2. ERRADIKALEN SORKETA

Erradikal eziraunkorrak sortzeko, hiru lorbide orokor dago: deskonposaketa termiko homolitikoa, fotolisia, eta redox prozesuak.

Erreakziobide erradikalarioa duen erreakzioa hasteko erarik ohizkoena, lotura ahulen deskonposaketa termikoa da. Zatiketa homolitikoa errazen ematen duten konposatuak, organometalikoak, peroxidoak eta azokonposatu alifatikoak dira (20.2)

$(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3$ $\xrightarrow{140\text{-}130^\circ}$ $(CH_3)_3C\text{-}O$ terbutoxilo erradikala

$(CH_3)_2C(CN)\text{-}N{=}N\text{-}C(CN)(CH_3)_2$ $\xrightarrow{60\text{-}100^\circ}$ $2(CH_3)_2C^{\cdot}(CN) + N_2$ 2-ziano-2-propil erradikala

(20.2)

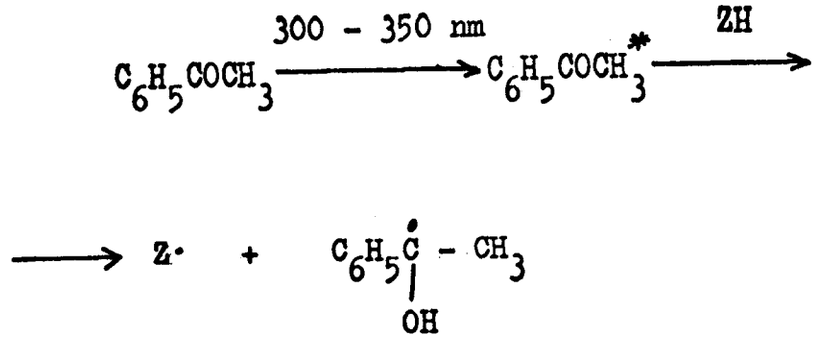
Lorbide fotokimikoan ere, lotura disotziatzeko adina energia hartzen du molekulak. Energia hau elektromagnetikoa izango da, eta, lehen bezala, erradikal libreak sortuko dira (20.3).

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{Eguzki argia}} 2Cl^{\cdot}$$

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{300\ nm} CH_3\overset{-}{C}O + \overset{-}{C}H_3$$

(20.3)

Zetonak, disolbaturik daudenean, ez dira homolitikoki hausten, baina egoera aktibatu batean, disolbatzailearekin erreakziona dezakete, erradikalak emanaz (20.4)



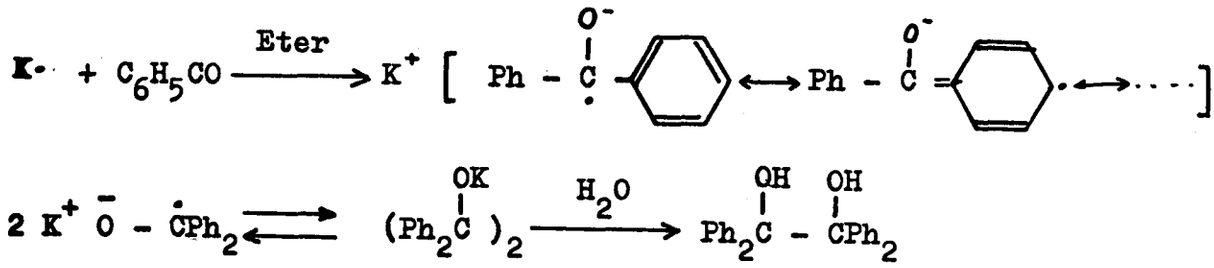
(20.4)

Prozesu redox kimiko eta elektrokimikotan ere, erradikal libreak sortzen dira. Adibidez, elektroia hartu edo ematen duten ioiek, erradikalak askatzen dituzte. (20.5)



(20.5)

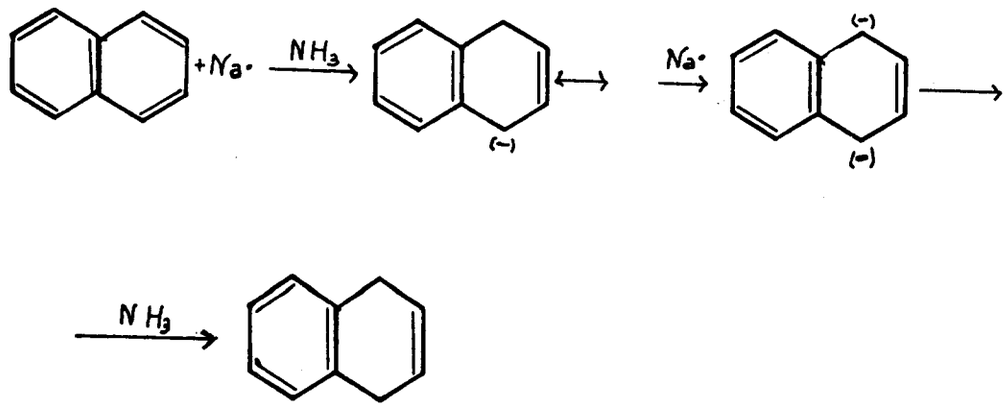
Erradikal libreen artean, oso interesgarriak dira erradikal anionikoak. Hauetako exenplu, diaril zetonak metal alkaliarrez tratatuaz lortzen diren zetiloak dira. Zetiloak, haien dimeroarekin orekan daude, eta, azidifikazioz, diolak ematen dituzte. (20.6)



(20.6)

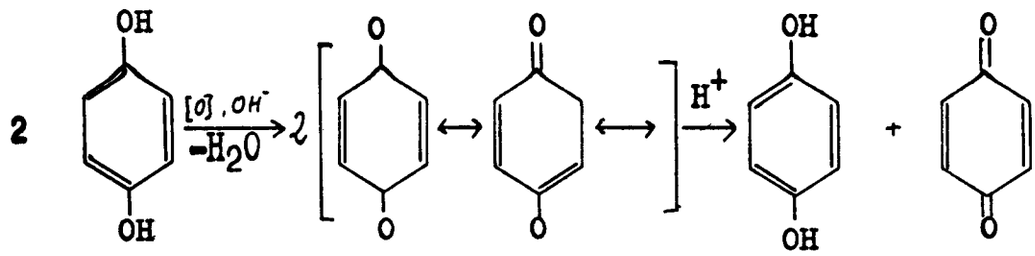
Beste hainbeste gertatzen da hidrokarburo aromatiko polinuklearrak metal alkalino batekin kondentsatzen direnean. Erreakzio hontatik

sortzen den erradikalak, beste metalezko atomo batekin eta amoniakoarekin erreakzionatzen du, dihidroderibatuak emanez. (20.7)



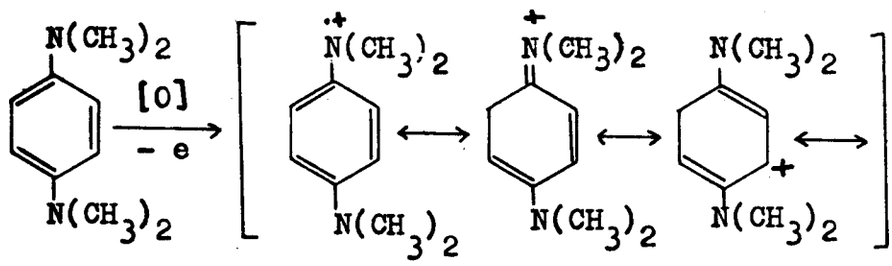
(20.7)

Bai ingurune basikoan egindako hidrokinonen oxidazio leunak, eta bai kinonen erredukzioak, semikinonak ematen dituzte. (20.8). Erradikal hauek, iraunkortasun artekaria dute, eta azidifikatzen badira, kinona eta hidrokinonan desproportzionatzen dira. Askotan, kinhidronazko konplexu molekularrak ere osatzen dituzte.



(20.8)

Erradikal kationikoen adibidea, Wurstwer-en gatzak dira.

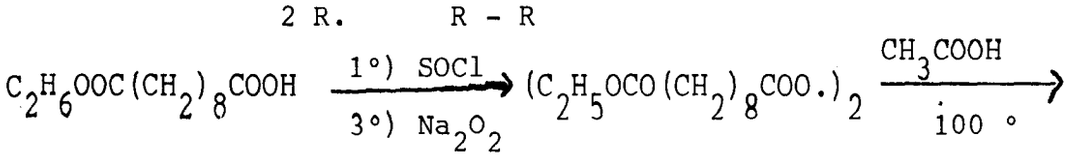


(20.9)

20.3. ERRADIKAL LIBREEN TRANSFORMAKUNTZAK

20.3.1. Kopulazio-erreakzioak

Erradikalek transformatzeko duten erarik soilena, kopulazioa da. Prozesu hontan, bi erradikal batutzen dira, lotura kobalente berria sortuaz. Erradikalak iraunkorrak badira, eta dimeroa esterikoki lagundua badago (Ph_3C), proxesua, itzulgarria izango da. Bestelakotan, itxulezina (20.10).



$C_2H_6OOC(CH_2)_8COOH$ → $(C_2H_5OCO(CH_2)_8COO.)_2$

etil sebakato azidoa

→ $C_2H_5OCO(CH_2)_{16}COOC_2H_5$ 55%

etil oktodekanodioatoa

(20.10)

Zenbaitetan, kopulatzen diren erradikalak, beste eziraunkorrago diren batzuetatik sortzen dira. (20.11)

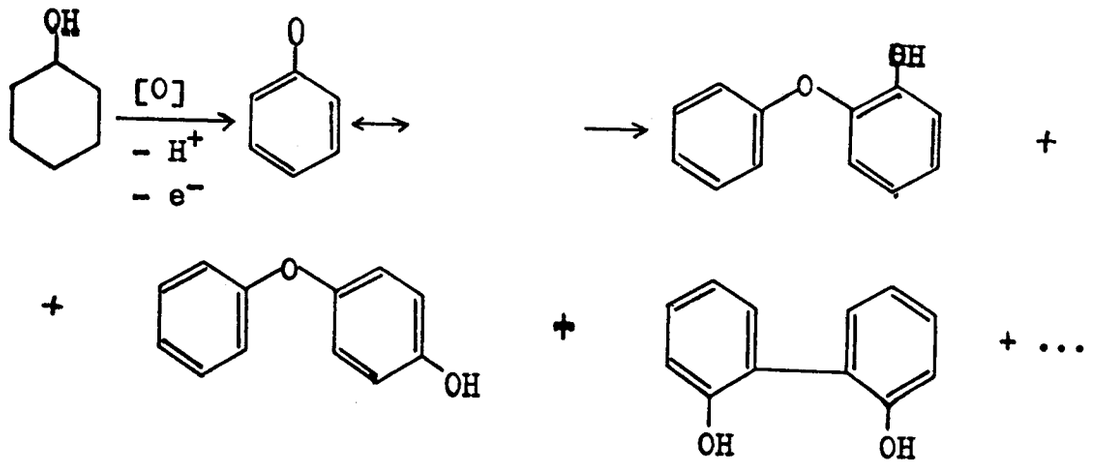
$$(CH_3COO)_2 \xrightarrow{100\ ^\circ} 2\ CH_3COO\cdot \longrightarrow 2\ CH_3\cdot + CO_2$$

$$CH_3\cdot + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_2\cdot + CH_4$$

$$2\ CH_3COCH_2\cdot \longrightarrow CH_3COCH_2CH_2COCH_3$$

(20.11)

Fenoletan, fenomenu interesgarria ematen da: kopulazio oxidatzailea deritzana. Naturan garrantzi handikoa, baina, laborategirako ez oso erosoa (nahasteak ematen baiditu) (20.12). Prozesu honetarako, $K_3\left[Fe(CN)_6\right]$ izaten da oxidatzailerik egokiena.



(20.12)

20.3.2. Karbono aseetako ordezkaketa

Kasu gehienetan, erradikal-erreakzioak erreakzio heterolitikoak baino garrantzi gutxiagokoak izaten dira, selektibitate eta erren dimendu gutxiago dutelako. Dena dela, salbuespenak ere badaude, eta oso garrantzitsuak gainera.

Ordezkatze eta adiziozko erradikal-erreakzioek, sarritan, katen erreakziobidea hartzen dute. Erreakziobide honek, hiru epe bereziak ditu:

1.- Hasiera: Erreaktiboa eta hastarazle bat erradikaldu egiten dira, kantitate katalitikotan (20.13)

2.- Propagazioa: Hasierako erradikalek, sustratotik beste erradikal batzuk erasortzen dituzte, gehienetan, hidrogeno-atomoak kenduaz. Sustratu aktibatu horrek, beste erreakzio batean sartuta, molekula eta erradikal berria ematen ditu, eta, azken honek, lehen genuen sustrato aktibatua birsortzen du. Gurpil hau behin eta berriz errepikatzen da.

3.- Bukaera: Katen erradikala, edo beste edozein erradikala, kopulazioz edo ontziaren paretekin erreakzionatuaz desegiten da.
Hemen, bukaeraz hitzegiten ari garenean, kateari buruz ari gara, noski, eta ez masa erreakzionatzaileari buruz. Bakar-bakarrik hauxe esan nahi da: erreakzioan sartu ahal izango luketen erradikalak baztertu egiten direla.

Erreakziobide honen adibide garrantzitsua, alkanoen halogenazio fotokimikoak aurkezten digu.

$$1 \quad Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl.$$

$$2 \begin{cases} Cl. + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3 \\ CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl. \end{cases}$$

$$3 \begin{cases} 2\ Cl. \longrightarrow Cl_2 \\ 2\ CH_3. \longrightarrow CH_3CH_3 \\ Cl. + CH_3 \longrightarrow CH_3Cl \end{cases}$$

(20.13)

Industrian, erreakzio hau erabiltzen da alkil haluroen nahastean eta aromatikoen alboko katea halogenatuak lortzeko (20.14). Alkanoen artean ez dago bereizketa handirik, nahiz eta, C-H tertziarioek piska bat errazago erreakzionatu. Alboetako aromatikoen taldeak, nukleo-aldamenean aktibaturik aurkitzen dira.

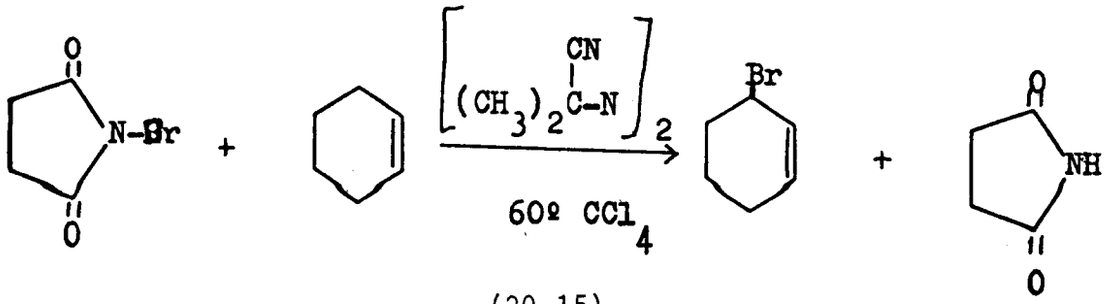
$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + CHCl_3 + CCl_4 + HCl + CH_2Cl_2$$

(20.14)

Katen erreakzioak aiza gerta daitezen, propagazio-urrats guztiak, banan-bana exotermikoan izan behar dira. Arrazoi honengatik baiez ta dezakegu, erreakziobidea esan duguna dela, eta ez bestearen bat. Baina, hauxe bera dela eta, klorazioa eta -maila txikiago batean- bromazioa dira aplikazio praktikoa eduki lezaketen halogenatze-prozesu bakarrak. Fluorazioa, bortitzegia delako, arbuiatzen da, eta iodazioa, ahulegia delako.

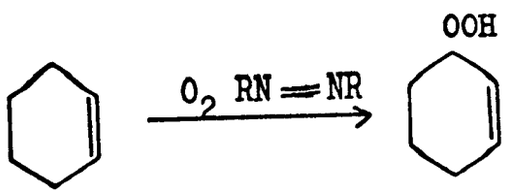
Bromoz egiten den bromazio fotokimikoa mantsoegia da, zeren, propagazio-urrats endotermikoak ere bai baititu, nahiz eta, oro har, exotermikoa izan. Hala ere, bromazioa, klorazioa zehatz eta espezifikoagoa da.

NBS (N-bromosukzinimida) erabiliaz ere, bromazioa lor daiteke (20.15). Hasiera, argiz edo azokonposatu eziraunkorrez ematen za io, eta inhibitzeko, bentzokinona edo erradikal-harrapale antzeko bat erabili ohi da.



(20.15)

Konposatu organikoen airez egindako oxidazio gehienak, erradikal-erreakziobidea dute. Egitura aliliko edo bentzilikoen ondoan dauden posizio aseei erasoten die oxigeno molekularrak. Ka ten erreakzioa gertatzen da, eta lehen emaitzak hidroperoxidoak izanten dira (20.16)



(20.16)

Katearen propagazioaren urratsak hauek izango lirateke (20.17).

$$RO_2\bullet + RH \longrightarrow RO_2H + R\bullet$$

$$R\bullet + O_2 \longrightarrow RO_2\bullet$$

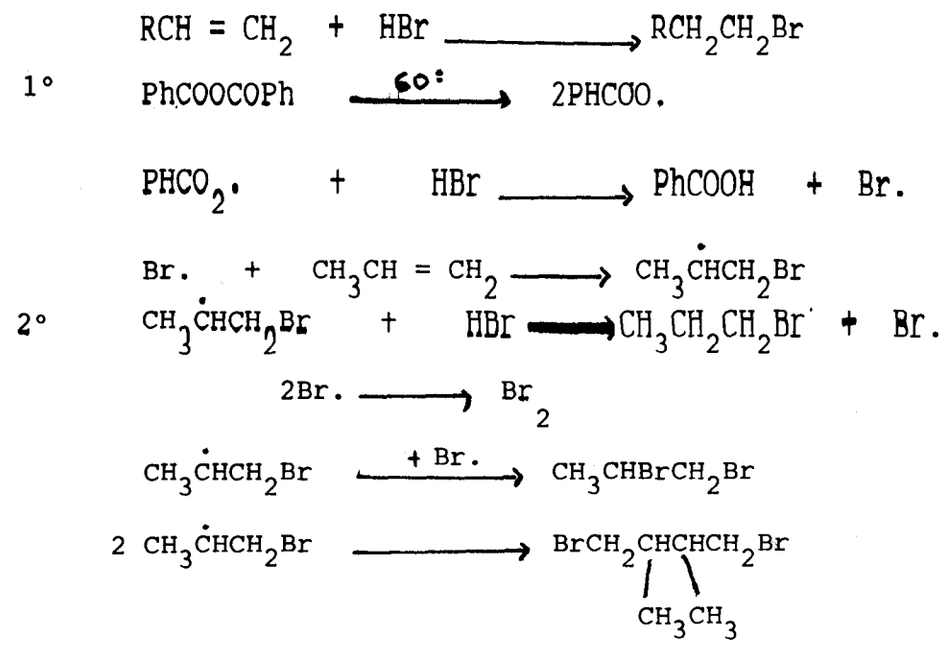
(20.17)

Posizio alilikoaren aktibaketa, erradikala erresonantziaz sendotzen delako izaten da.

Hidroperoxidoak, erradikal berriak emateko deskonposatzen dira. Albotako emaitzak bezala, polimero-nahasteak eta konposatu degradatuak sortzen dira.

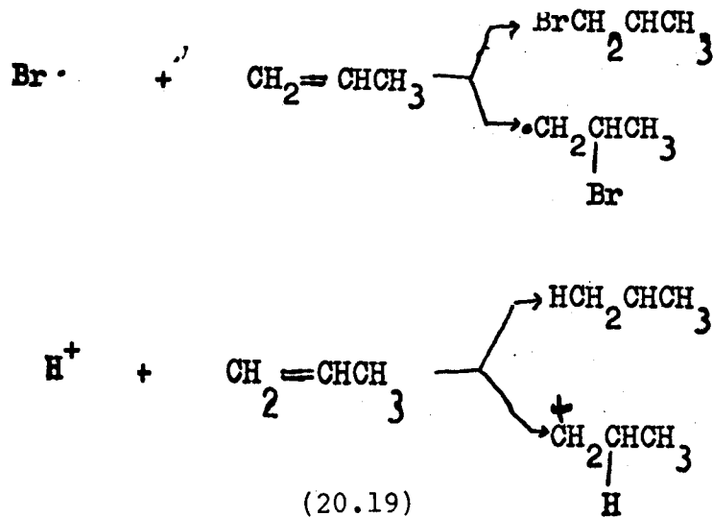
20.3.3. Erradikalen adizio-erreakzioak

Alkenoekin egindako adizio asko, hastarazleek (peroxidoak, azo-konposatu eziraunkorrak) eta argiak katalisatzen dituzte. Beraz, erradikal-adizioak dira. Adibide ezagunena, alkenoekin hidrogeno bromuroak ematen duen adizioa da (20.18)



(20.18)

Adizio hau bitxia da, ez baitu Markovnikoff-en arauan esandakoa betetzen. (20.19) irudian dakusagunez, berehala ulertzen da konposatu artekari iraunkorrena, bromoa, posizio gutxien ordezkatuan duena dela. Artekari bateren erresonantziazko iraunkorketa gerta baledi, iraunkorketa hori handiena egiten duena sortuko litzateke gehienbat. Azken batean, adizio ioniko elektrozalean gertatzen zena, hemen ere gertatzen da, baina, hangoan, karbokatioi artekaria lortzeko, protoia adizionatu behar zen. Horregatik, erreakziobide ioniko eta erradikalezkotan, bide aurkakoak segitzen dira.

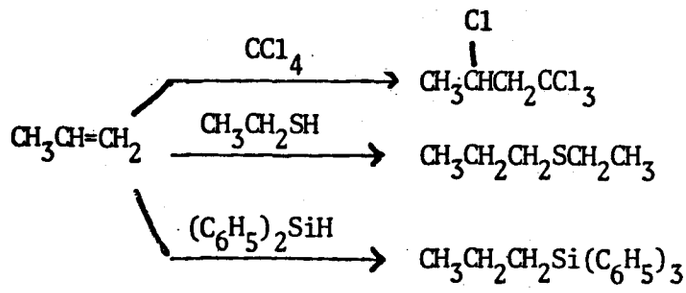


(20.19)

Hidrogeno kloruro eta hidrogeno ioduroak alkenoei adizionatzerakoan, ingurunean peroxidorik badago ere, erreakziobide ionikoa jarraitzen dute; beraz, Markovnikoff-en araua beteaz.

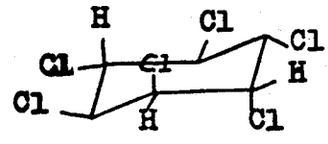
Hidrogeno kloruroa, ez da erradikal bide batez adizionatzen, ClH lotura sendoegia delako (103 Kcal/mol) eta, hidrogeno ioduroa, iodo atomikoa adizionatzen ez delako.

Orain arte deskribatu batzuek ere, erradikal-erreakzioak ematen dituzte: tiolak; CCl_4-ak, Cl eta CCl_3 bezala sartuaz; $CHBr_3$-ak, Br eta $CHBr_2$ bezala sartuaz; eta Ph_3SiH-ak, H eta Ph_3Si bezala sartzeko (20.20).



(20.20)

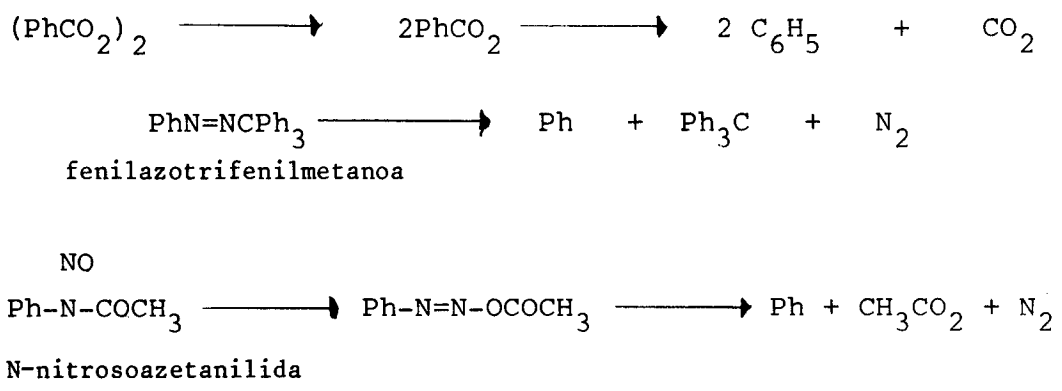
Kloroak bentzenoarekin ematen duen adizio fotokimikotik, hexaklorobentzeno-isomeroen nahastea lortzen da. Insektiltzaile bezala erabilia izan da. Konposatu aktibatua, (20.21) irudian ikusten dugu.



(20.21)

20.3.4.Erradikalen bidezko ordezkatze aromatikoa

Konposatu aromatikoek ordezkatze erradikalarioa jasan dezakete -gehienetan aril erradikalekin- biariloak emateko. (20.22) irudiak aurkezten dizkigu aril erradikal horien iturri batzuk.



(20.22)

Erradikal-erreakziotan, ordezkatzaile-efektuak ez dira garrantzi handikoak izaten; hala ere, bi talde elektro-erakarle edo elektro-emale daudenean, orto- posizioak piska bat errazago lortzen direla dirudi.

Errendimenduak ez dira oso handiak izaten (gehienetara ere, %70), eta beste metodoren bitartez sintesitu ezin diren konposatuak lortzeko bakarrik erabiltzen dira (20.23).

