eman ta zabal zazu

Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

Kimika Organikoa

ISBN: 978-84-9860-672-0

Eneritz Anakabe eta Sonia Arrasate

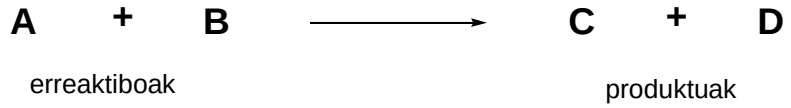
EUSKARA ETA ELEANIZTASUNEKO ERREKTOREORDETZAREN SARE ARGITALPENA

Liburu honek UPV/EHUko Euskara eta Eleaniztasuneko Errektoreordetzaren dirulaguntza jaso du

1. GAIA. ERREAKZIO ORGANIKOEN ERREAKTIBOTASUNA

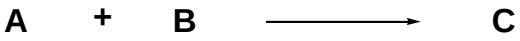
ERREAKZIO ORGANIKO MOTAK

Erreakzio batean, zenbait produktuk elkarrekin erreakzionatu ondoren, beste zenbait konposatu eratzen dira. Horretarako, zenbait lotura apurtu eta beste batzuk eratzen dira.

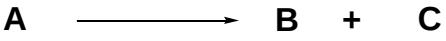


Sailkapena:

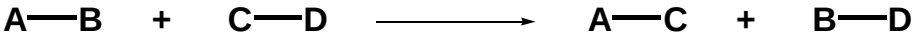
a) Adizio-erreakzioa: bi konposatu elkartzen dira, eta beste konposatu bat ematen dute.



b) Eliminazio-erreakzioa: konposatu bat bitan banatzen da (adizioaren kontrako prozesua da).



c) Ordezkapen-erreakzioa: bi erreaktibok zati batzuk trukatzen dituzte, eta, ondorioz, produktu berriak sortzen dira.



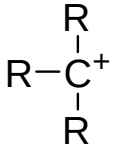
d) Transposizioa edo berrantolaketa-erreakzioa: konposatu baten barnean atomoak eta loturak berrantolatzen dira, eta hasierako konposatuaren isomeroa den beste konposatu bat ematen dute.

ERREAKZIOEN MEKANISMOAK: erradikalarioak, polarrak eta periziklikoak

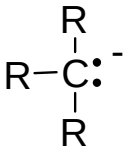
Erreakzio organikoak ez dira bat-batean gertatzen; tartean prozesu batzuk gertatzen dira. Erreakzioaren prozesuaren deskribapen zehatzari *mekanismo* deritzo. Mekanismoak adierazten digu zer lotura apurtzen eta eratzen diren, zenbat etapatan gertatzen den prozesua, zein den etapa bakoitzaren abiadura erlatiboa, zer-nolako bitartekariak eratzen diren, eta abar.

Bitartekari motak:

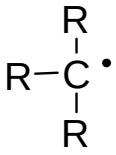
- Karbokatioiak:



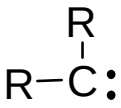
- Karbanioak:



- Erradikal askeak:



- Karbenoak:



Edozein erreakzio organikotan, hasierako produktuetan zenbait lotura kobalente apurtzen dira, eta produktuetan beste zenbait lotura eratzen dira. Lotura kobalentea apurtzeko bi modu dago:

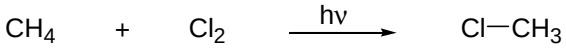
a) Modu simetrikoa: *apurketa homolitiko* deritzo, eta erradikal askeak sortzen dira.

b) Modu asimetrikoa: *apurketa heterolitiko* deritzo. Elektroi bikotea zati batean geratzen da. Karga negatiboa sortzen da atomo batean, eta, bestean, orbital hutsa geratzen da (hots, katioia).

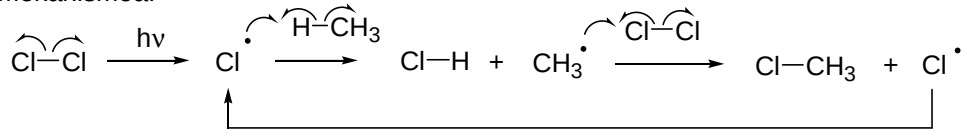
Mekanismo motaren araberako erreakzioen sailkapena:

a) Erreakzio erradikalarioak: loturak homolitikoki apurtzen dira, eta, beraz, erreakzioaren bitartekariak erradikal askeak dira.

Adibidea:

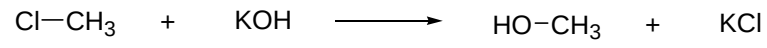


Mekanismoa:

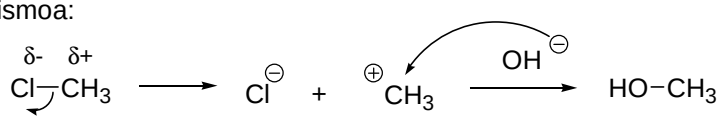


b) Erreakzio polarrak: loturak heterolitikoki apurtzen dira, eta, beraz, erreakzioaren bitartekariak ioiak dira.

Adibidea:



Mekanismoa:

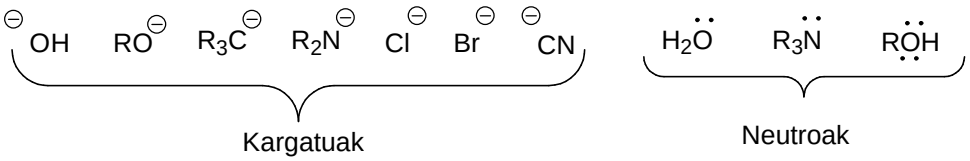


Erreakzio mota horretan sortzen diren kargatutako espezieei *nukleozale* eta *elektroizale* deritze.

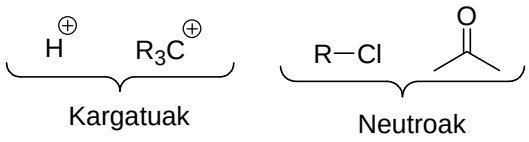
Nukleozalea: elektroi bikotea ematen duen espeziea.

Elektroizalea: elektroi bikotea hartzeko joera duen espeziea.

NUKLEOZALEAK:

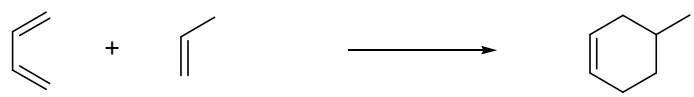


ELEKTROIZALEAK

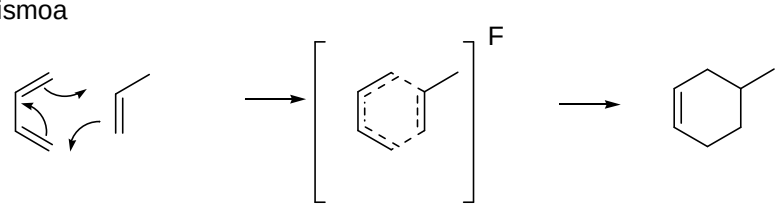


c) Erreakzio periziklikoak: erreakzio horietan elektroiak berrantolatu egiten dira. Lotura bat apurtzen den aldi berean, beste lotura bat eratzen da. Prozesuaren mekanismoa kontzertatua da.

Adibidea



Mekanismoa



ERREAKZIO ERRADIKALARIOAK

Erradikalak:

- Parekatu gabeko elektroia dute. Hura sp^2 hibridazioa duen karbonoaren p orbitalean kokatzen da.

- Erradikalen egitura laua da.

- Oso ezegonkorrak dira, eta, beraz, oso erreaktiboak.

Erradikalen egonkortasun erlatiboa:

- Erresonantzia-egiturek eta talde elektroi-emaileek erradikala egonkortzen dute.

Tertziarioak > sekundarioak > primarioak > metilo erradikala

Alkilo taldeen egonkortasun erlatiboa hiperkonjokazioz azaltzen da.

ERREAKZIO POLARRAK EDO IONIKOAK

Polaritatea eta erreaktibotasuna:

Atomoen elektronegatibotasun ezberdinaren ondorioz loturak polarrak izan daitezke, eta, beraz, molekuletan gune positiboak eta gune negatiboak sortzen dira.

Erakarpen elektrostatikoaren ondorioz, δ^- guneak δ^+ gunearekin erreakzionatzen du (nukleozaleak eta elektroizaleak).

Erreakzio polarren bitartekariak (karbokatioiak eta karbanioiak):

Karbokatioiak eta karbanioiak molekula neutroak baino ezegonkorragoak dira. Hala ere, kasu batzuetan posible da bitartekari horiek isolatzea.

Karbokatioiak:

- Egitura laua duten espezieak dira.

- Karbokatioien karbonoek sp^2 hibridazioa dute, eta hibridatu gabeko p orbitala hutsik dago.

- Egonkortasun erlatiboa egituraren araberakoa da; +R eta +I taldeek egonkortasuna ematen diote karbokatioiari, eta –R eta –I taldeek ezegonkortu egiten dituzte.

Alkilo karbokatioien egonkortasuna:

Tertziarioak > sekundarioak > primarioak > CH_3^+

Karbanioiak:

- Egitura piramidala dute.
- Karbanioien karbonoek sp^3 hibridazioa dute.
- Zenbat eta sakabanatuago egon karga negatiboa, karbanioia egonkorragoa izango da. –R eta –I taldeek egonkortzen dituzte karbanioiak, eta +R eta +I taldeek ezegonkortzen.

ERREAKZIO ORGANIKOEN IKUSPUNTU ZINETIKOA ETA TERMODINAMIKOA

Erreakzioak teorikoki aztertzeko termodinamika eta zinetika kimikoa aztertu behar dira.

Erreakzioen ikuspuntu termodinamikoa

Termodinamikak erreakzio bat posible den ala ez adierazten digu, hau da, espontaneoa den ala ez.

Espontaneoa: $\Delta G < 0$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

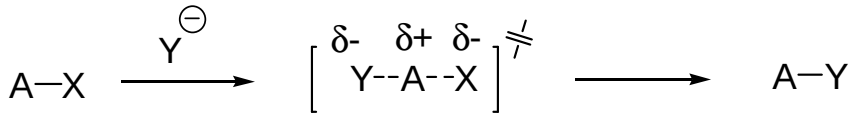
ΔH: lotura-energia

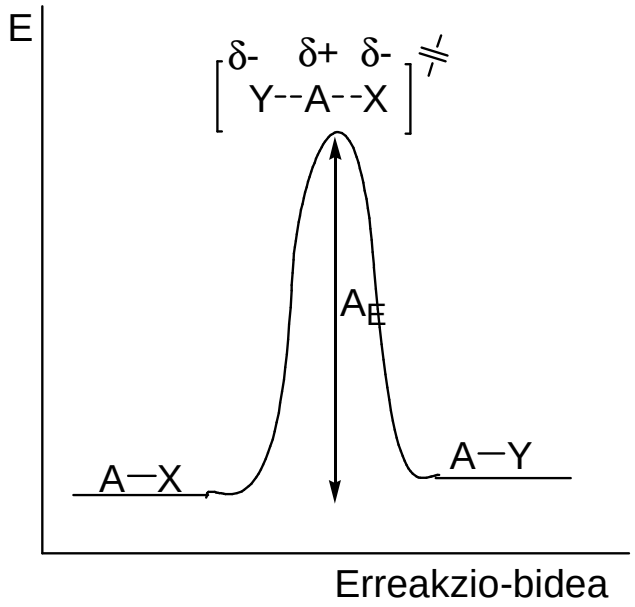
ΔS: sistemaren ordenaren neurria

Erreakzioen ikuspuntu zinetikoa

Termodinamikak ez digu tartean gertatzen denari buruz ezer adierazten. Erreakzio batzuk, nahiz eta Gibbs-en energia-aldaketa negatiboa izan, ez dira espontaneoki gertatzen.

Hori azaltzeko *trantsizio-egoera*ren teoria dago. Erreakzio batean erreaktiboetatik produktuetara ailegatzeko trantsizio-egoeratik pasatu behar da. Trantsizio-egoera erreaktiboaren eta produktuen artean dagoen energia oso altuko egoera da.





1. irudia. Etapa bakarrean gertatzen den erreakzioaren energia-diagrama

Trantsizio-egoerari dagokion egitura kimikoari *konplexu aktibatu* deritzo. Horra heltzeko *aktibazio-energia* gainditu behar da. Aktibazio-energia zenbat eta baxuagoa izan, erreakzioa arinago gertatuko da.

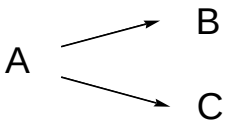
- Termodinamikak erreakzioa posiblea den ala ez adierazten du.
- Zinetikak erreakzioaren abiadurari buruzko informazioa ematen digu.

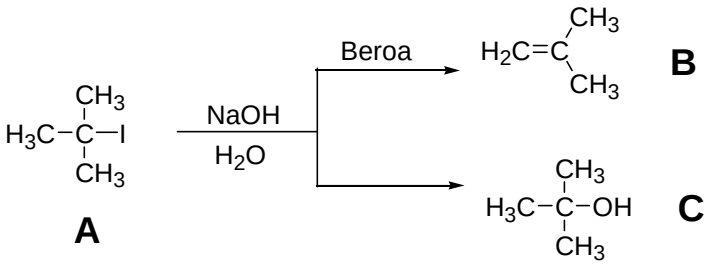
Katalizatzaileak

Katalizatzaileak erreakzioa gertatzeko gainditu behar den aktibazio-energia gutxitzeko erabiltzen dira. Horiek erreakzio-abiadura azkartzen dute.

KONTROL ZINETIKOA / KONTROL TERMODINAMIKOA

Honako erreakzio-eskema hau kontuan izanda:





- Demagun **B** produktua **C** baino egonkorragoa dela, baina **C** azkarrago eratzen dela.
- Tenperatura baxuetan energia-edukia mugatua da, eta, beraz, **C** produktua eratuko da nagusiki. Erreakzioa itzulezina da.
- Tenperatura altuetan energia nahikoa dagoenez, hiru osagaien arteko oreka sortzen da. Erreakzioa itzulgarria da, eta oreka produktu egonkorrenerantz desplazatua dago. Kasu horretan, **B** produktua eratzen da nagusiki.
- Tenperatura baxuetan **kontrol zinetikoa** dago. Produktu nagusia azkarren lortzen dena da. Hau da, **C** produktua, kontrol zinetikopekoa.
- Tenperatura altuetan **kontrol termodinamikoa** dago. Produktu nagusia egonkorrena da. Hau da, **B** produktua, kontrol termodinamikopekoa.
- Batzuetan, kontrol zinetikoan eta kontrol termodinamikoan lortzen diren produktuak berdinak dira. Kasu horietan, azkarren eratzen dena egonkorrena ere izaten da.

ERREAKZIO PERIZIKLIKOAK

- Erreakzio periziklikoa trantsizio-egoera ziklikoaren bidez gertatzen den prozesu kontzertatua da. Loturen aldaketa guztiak aldi berean gertatzen dira, eta ez dago bitartekaririk.

- Diels-Alder erreakzioa da adibiderik ezagunena. Erreakzio horretan dienoaren eta dienofiloaren arteko erreakzio periziklikoa geratzen da.

MEKANISMOAK DETERMINATZEKO METODOAK

- Mekanismoak hipotesiak dira.
- Mekanismo bat proposatzeko edo baztertzeko erabiltzen diren datu esperimentalak honako hauek dira:

  i) Produktuak identifikatu

  ii) Bitartekariak dauden ikusi. Nola?

  - Isolatuz
  - Espektroskopiaren bidez detektatuz
  - Bitartekarien deribatuak eginez

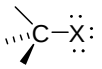
  iii) Zinetika aztertu (katalizatzaileen eragina, markaketa isotopikoa…)

  iv) Estereokimika esleitu

2. GAIA. ALKIL HALUROAK

1. EGITURA ETA EZAUGARRI FISIKOAK

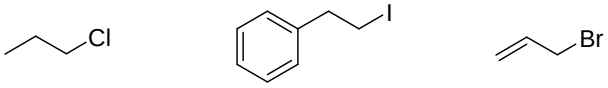
Alkil haluroek honako egitura hau dute:



X = F, Cl, Br, I

X: ns^2np^5

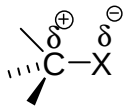
Adibideak:



Alkil haluroek honako ezaugarri fisiko hauek dituzte**:**

C-X	Lotura-luzera (Å)	Lotura-energia (Kcal/mol)
C-F	1.39	109
C-Cl	1.78	84
C-Br	1.93	70
C-I	2.14	56

- Konposatu horietan dagoen C-X loturak izaera polarra du.



μ = 1.6-1.9 D

- Molekulen arteko dipolo-dipolo interakzioak agertzen dira; beraz, alkil haluroen irakite-puntuak hidrokarburoenak baino altuagoak dira.

Konposatua	Irakite-puntua (ºC)
CH_3-CH_2-CH_3	-42
CH_3-CH_2-CH_2-F	-2.5
CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-F	32.5

- Alkil haluroen dentsitatea pisu atomikoarekin batera handitzen da.

Konposatua	Dentsitatea (g/mL)
CH_3-CH_2-CH_2-Cl	0.89
CH_3-CH_2-CH_2-Br	1.33
CH_3-CH_2-CH_2-I	1.74

- Alkil haluroen disolbagarritasunari dagokionez, disolbatzaile organikoetan disolbatzen dira.

2. ALKIL HALUROEN ERREAKTIBOTASUNA

Alkil haluroek bi erreakzio mota garrantzitsu ematen dituzte:

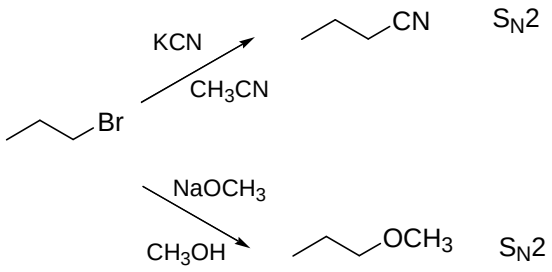
- Ordezkapen nukleozale erreakzioa (S_N)
- Eliminazio-erreakzioa (E)

Substratuaren egituraren arabera, hainbat produktu nagusi lortzen dira.

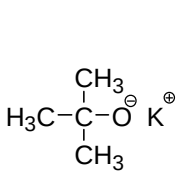
Alkil haluro primarioak

i) Eragozpen esterikorik gabeko alkil haluroari dagokionez, bi kasu izan ditzakegu:

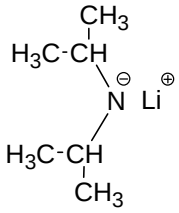
a) Nukleozale ona bada, nahiz eta base sendoa ere izan, S_N2 mekanismoa gertatzen da nagusiki.



b) Erabiltzen den basea handia bada (LDA, $^tBuO^-$), E2 mekanismoa izango da nagusia.

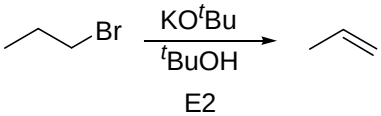


(KO^{t}Bu)



(LDA)

Adibidea:

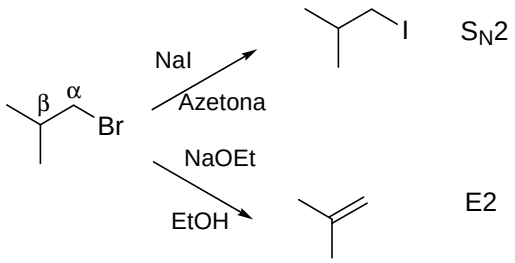


ii) Eragozpen esteriko handia badago (β-ordezkapena), bi kasu egon daitezke:

- Nukleozale sendoa bada, S_N2 da mekanismo nagusia.

- Base sendoa bada, E2 mekanismoa gertatuko da nagusiki.

Adibidea:



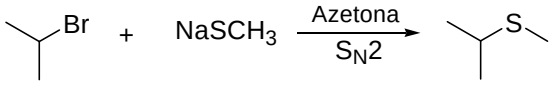
iii) Substratu primarioen kasuan, ez da erreakziorik gertatzen nukleozale ahulekin.

Alkil haluro sekundarioak

Alkil haluro sekundarioen kasuan, lau mekanismoak, E2, S_N2, E1, S_N1, gerta daitezke:

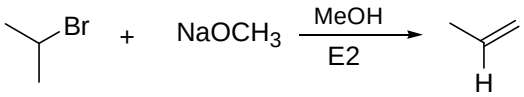
i) Nukleozale sendoa bada, S_N2 mekanismoa da nagusia.

Adibidea:



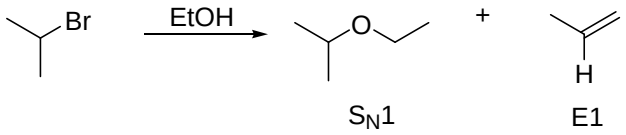
ii) Base sendoa bada, E2 mekanismoa da nagusia.

Adibidea:



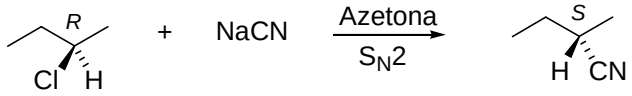
iii) Erreakzio-ingurunean nukleozale ahula eta disolbatzaile polarra daudenean, S_N1 eta E1 dira mekanismo nagusiak. Tenperatura altua denean, E1 mekanismoa gertatuko da nagusiki.

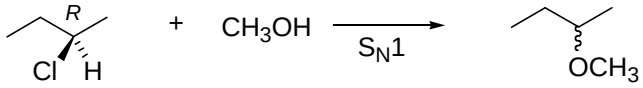
Adibideak:



S_N1 E1

nagusia, $T^a \leq 25\ ^oC$





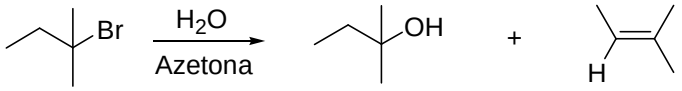
R+S (nahaste errazemikoa)

Alkil haluro tertziarioak

Alkil haluro tertziarioen kasuan, hiru mekanismo gerta daitezke nagusiki: E2, E1, S_N1

i) Erreakzio-ingurunean base sendoa ez badago eta disolbatzaile polarra erabiltzen bada, S_N1 eta E1 (tenperatura altuetan) mekanismoak gerta daitezke.

Adibidea:

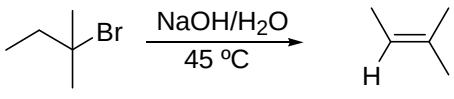


S_N1 E1

nagusia, $T^a \leq 25\ ^oC$

ii) Base ez oso sendoa, disolbatzaile polarra eta tenperatura ertaina erabiltzen badira, E1 mekanismoa izango da nagusia.

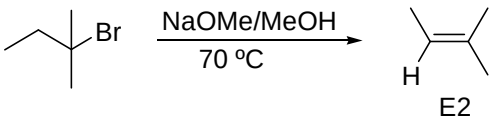
Adibidea:



E1

iv) Base sendoa eta tenperatura altua bada, E2 mekanismoa gertatzen da nagusiki.

Adibidea:



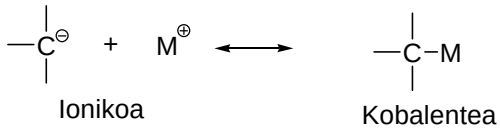
E2

Binil eta aril haluroek ez dute S_N eta E erreakziorik ematen, horietan π hodei elektronikoaren eta nukleozalearen/basearen arteko aldarapen elektrostatikoak gertatzen baitira.

3. ERREAKTIBO ORGANOMETALIKOEN PRESTAKUNTZA ALKIL HALUROETATIK ABIATUZ

Konposatu organometalikoak

- Konposatu organometalikoak karbono-metala lotura duten konposatuak dira.
- Metala elektropositiboa denez, ionikoaren eta kobalentearen tartean dago loturaren izaera.



Ezaugarri ioniko/kobalente portzentajea metalaren izaeraren araberakoa da; zenbat eta metal elektropositiboagoa izan, hainbat eta ionikoagoa izango da lotura.

Adibidea:

C- K % 51 ezaugarri ionikoa (elektronegatibotasuna K= 0.8)

C-Pb % 12 ezaugarri ionikoa (elektronegatibotasuna Pb= 1.8)

- Konposatu organometalikoen erreaktibotasuna karbono-metala loturaren izaeraren araberakoa da:

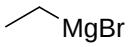
  - Oso ionikoak diren konposatu organometalikoek bortizki erreakzionatzen dute urarekin edo karbono dioxidoarekin. Horiek oso erreaktiboak dira, eta, beraz, konposatu ezegonkorrak.

  - Oso kobalenteak diren konposatu organometalikoek erreaktibotasun baxuagoa dute, eta, beraz, airean egonkorrak dira.

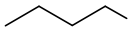
- Konposatu organometalikoek karbanioien antzeko erreaktibotasuna dute, eta, ondorioz, nukleozale edo base moduan joka dezakete.

- Konposatu organometaliko erabilienak magnesiarrak (Grignard erreaktiboak) eta organolitikoak dira. Horiek konposatu ioniko sendoak dira.

Adibideak:



Etil magnesio bromuroa

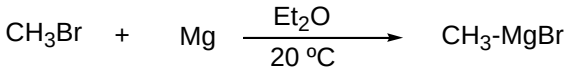


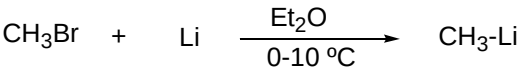
n-butil litioa

Konposatu organometalikoen prestakuntza:

- Normalean, konposatu organometalikoak alkil haluroa metalarekin erreakzionaraziz prestatzen dira.

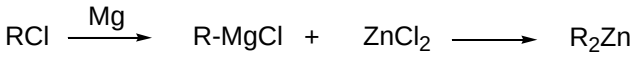
Adibideak:





- Konposatu horietatik, transmetalazio erreakzioaren bidez, beste zenbait konposatu organometaliko era daitezke.

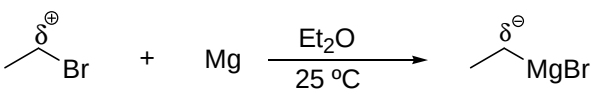
Adibidea:



Umpolung efektua:

- Konposatu organometalikoak prestatzen direnean, polarizazioaren inbertsioa gertatzen da. Horri *umpolung* efektu deritzo. Alkil haluroaren karbonoan dentsitate karga positiboa dago, eta, ondorioz, karbono elektroizalea da. Konposatu organometalikoaren karbonoan, aldiz, dentsitate karga negatiboa dago, hots, karbono nukleozalea da.

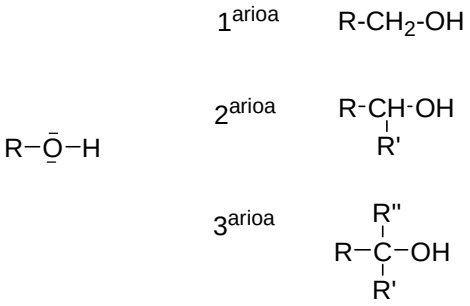
Adibidea:



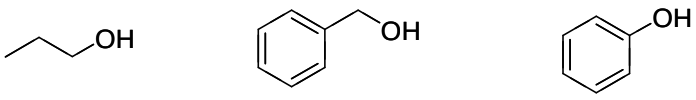
3. GAIA. ALKOHOLAK

1. EGITURA ETA EZAUGARRI FISIKOAK

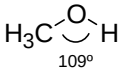
Alkoholen egitura honako hau da:



Adibidea.:



- Alkoholek egitura angeluarra dute.



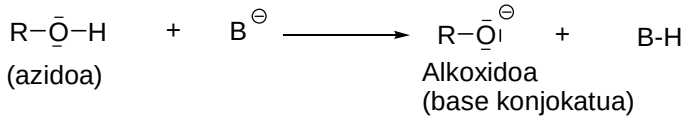
- Anfoteroak dira, hots, base eta azido modura joka dezakete. Horretaz gainera, nukleozale modura ere joka dezakete.

Alkoholen ezaugarri fisikoak honako hauek dira:

- Irakite-puntuari dagokionez, zenbat eta handiagoa izan alkoholaren katearen luzera, altuagoa izango da irakite-puntua. Bestalde, zenbat eta kate karbonatuak adarkadura gehiago izan, baxuagoa izango da irakite-puntua. Oro har, alkoholen irakite-puntuak alkanoenak baino altuagoak dira, alkoholetan hidrogeno zubiak agertzen baitira.

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

- R talde ez-polarra oso luzea ez bada, alkoholak uretan disolbatzen dira.
- Azidotasunari dagokionez, alkoholak azido ahulak dira; beraz, base sendoa behar da horiek desprotonatzeko eta dagokion alkoxidoa eratzeko.



- Honako taula honetan zenbait alkoholen azidotasuna adierazten da:

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

- Alkoholak desprotonatzean eratzen den alkoxido anioia disoluzioan solbatatuta dago. Solbatazio maila handia denean, anioia egonkorragoa izango da, eta, beraz, azidotasuna handiagoa izango da. Horrela, metoxido (CH_3O^-) anioia txikia denez, disolbatzaile molekula ugari egongo dira inguruan, eta, beraz, oso solbatatuta egongo da. Aldiz, *terc*-butoxido ($(CH_3)_3CO^-$) anioia handiagoa denez, arazo esterikoengatik, disolbatzaile molekulak zailago izango dute hurbiltzeko, eta, beraz, kasu horretan solbatazioa txikiagoa izango da. Ondorioz, metanolean azido-base oreka *terc*-butanolean baino eskuinerago desplazatuta dago, eta, horregatik, metanola baino azido ahulagoa da *terc*-butanola.

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

- Kate hidrokarbonatuaren hidrogeno atomoak halogenoengatik ordezkatzen baditugu, alkoholen azidotasuna handitu egiten da.

Adibidea: $CH_2Cl\text{-}OH$

2. ERREAKTIBOTASUNA

Atal honetan hiru erreakzio mota ikusiko ditugu:

2.1.- Oxigeno-hidrogeno lotura apurtzearen ondorioz gertatzen diren erreakzioak.

2.2.- Karbono-oxidazio lotura apurtzearen ondorioz gertatzen diren erreakzioak.

2.3.- Alkoholen oxidazioa.

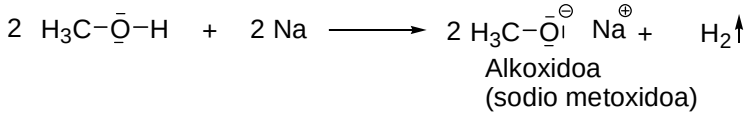
2.1.- O-H lotura apurtzearen ondorioz gertatzen diren erreakzioak

2.1.1.- Alkoxidoen eraketa

Erreakzio hauetan alkoholek azido moduan jokatzen dute. Kontuan izan behar da azido ahulak (pKa ~ 15) izanik baldintza nahiko bortitzak behar dituztela desprotonazioa gertatzeko. Hala, bi modutara era daiteke alkoxidoa: metalen bidez eta base sendoen bidez.

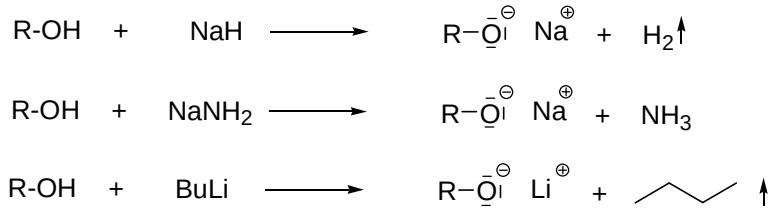
- Metalen artean, honako hauek dira erabilienak: sodioa, litioa eta potasioa.

  Adibidea:



- Base sendo erabilienak hidruroak, amiduroak eta organometalikoak dira:

  Adibidea:



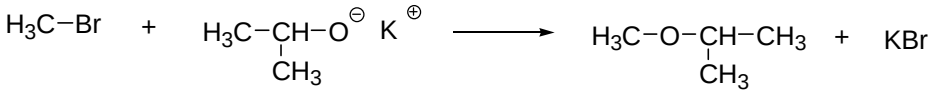
- Alkoxidoak erreaktibo oso erabiliak dira. Alde batetik, base sendo modura joka dezakete eta, modu horretan, haloalkanoen eliminazioa gertatzen da. Bestalde, nukleozale modura joka dezakete, eta hala, eterrak lortzen dira haloalkanoen ordezkapen-erreakzioaren bidez.

2.1.2.- Eterren eraketa

Alkoxidoen eta haloalkanoen arteko erreakzioak eterra ematen du, S_N2 erreakzioaren bidez. Erreakzio horri *Williamson*en sintesi deritzo.

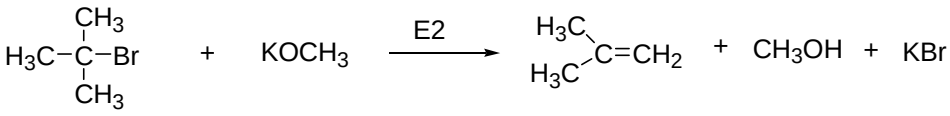
X: Cl, Br, I

Adibidea:



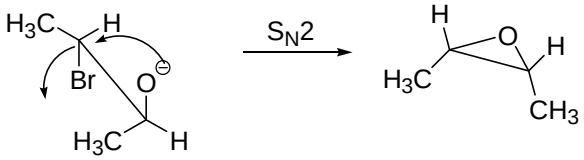
- Alkoxidoak base sendoak direnez, E2 erreakzioa ere gerta daiteke.

  Adibidea:



- Alkoxidoa eta haluroa molekula berean daudenean, eter ziklikoak lortzen dira, molekula barneko S_N2 erreakzioaren bidez.

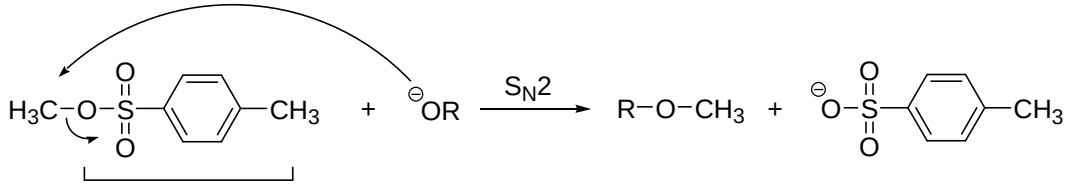
  Adibidea:



Halohidrina batetik sortzen da

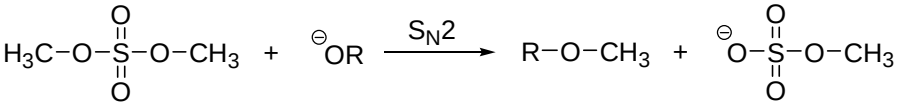
Oxiranoa (epoxidoa)

- Eterrak prestatzeko, alkil haluroez gainera, beste substratu batzuk ere erabil daitezke; hala nola, alkil sulfonatoak eta alkil sulfatoak.



Talde ateragarria

Metil tosilatoa
(metil *p*-toluensulfonatoa)

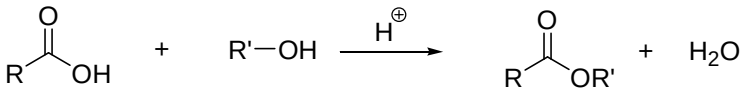


Dimetil sulfatoa

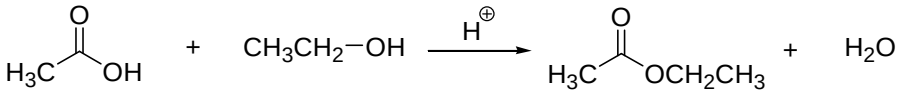
2.1.3.- Esterren eraketa

Alkoholek, azido organikoekin edo azil haluroekin erreakzionatzean, esterrak ematen dituzte.

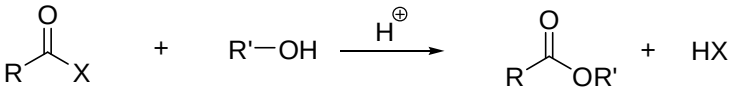
Azido organikoek honako erreakzio hau ematen dute:



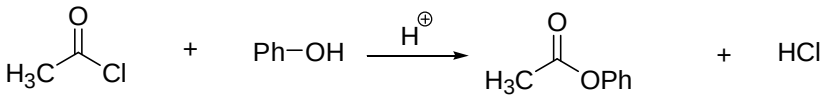
Adibidea:



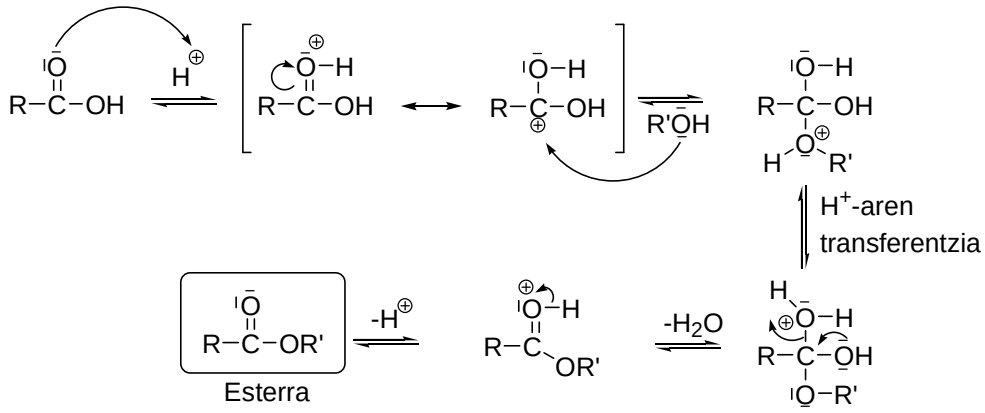
Azil haluroek honako erreakzio hau ematen dute:



Adibidea:

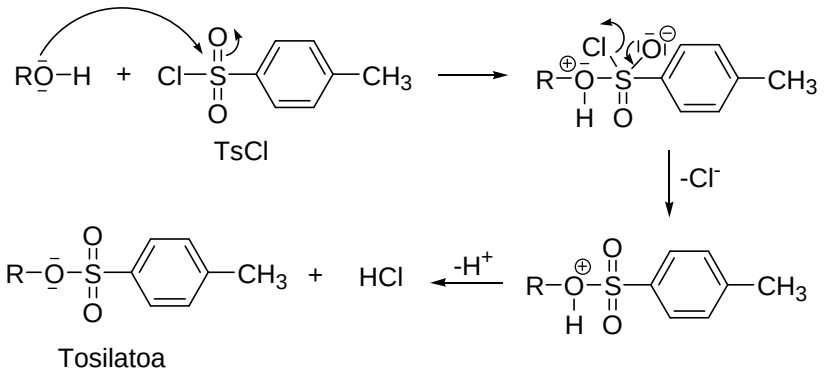


Mekanismoa:



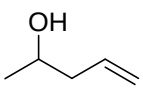
2.1.4.- Talde babesleak: tosilatoen eta mesilatoen eraketa eta erabilerak

- Alkoholek, tosil kloruroarekin (TsCl) edo mesil kloruroarekin (MsCl) erreakzionatzen dutenean, sulfonatoak eratzen dituzte. Modu horretan, tosilatoak eta mesilatoak eratzen dira.

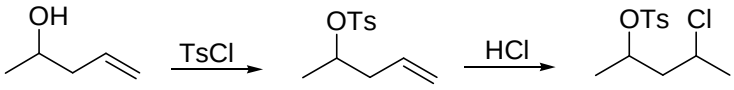


- Erreakzioa piridinatan egiten da. Alde batetik, disolbatzaile modura jokatzen du eta, bestetik, erreakzioan eratzen den azido klorhidrikoa neutralizatzen du.
- Erreakzio horretan eratzen diren tosilatoak eta mesilatoak konposatu organikoen hidroxilo funtzio-taldea babesteko erabil daitezke.

Adibidea:

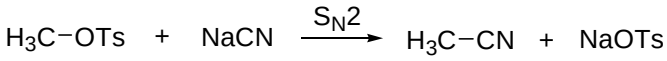


Konposatu horren lotura bikoitzaren gaineko azido klorhidrikoaren adizioa egiteko, alkohola babestu behar da, horrek ere nukleozale modura joka dezakeelako. Beraz, erreakzioa modu honetan egin behar da:



- Sulfonatozko ester horiek S_N2 motako erreakzioetan parte har dezakete.

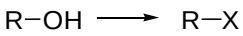
Adibidea:



2.2.- C-O lotura apurtzearen ondorioz gertatzen diren erreakzioak

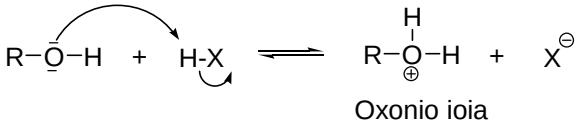
2.2.1.- Ordezkapen nukleozalea: alkil haluroen eraketa

Alkoholen ordezkapen nukleozalearen erreakzioa beren izaera basikoan oinarritzen da.



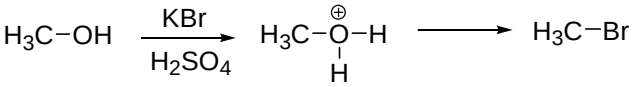
Alkoholaren hidroxiloa talde ateragarri txarra da, beraz, ez da egokia ordezkapen nukleozalerako. Ondorioz, ordezkapena egin baino lehen, hidroxiloa talde ateragarri hobe bihurtu behar da. Honako hauek dira talde ateragarri on bihurtzeko gehien erabiltzen diren bideak:

- Azidoen bidez:

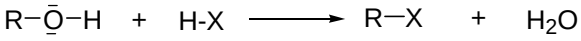


Alkohol protonatuak talde ateragarri ona du (-$^{+}OH_2$), ordezkapen erreakziorako egokia dena.

Adibidea:

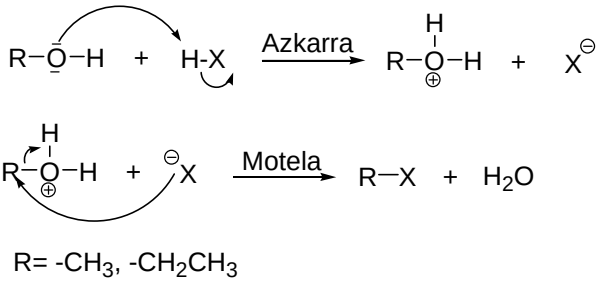


Honako hau da erreakzio orokorra:



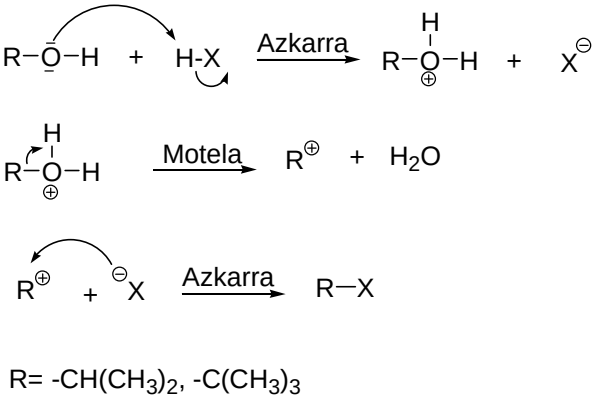
Mekanismoa S_N1 edo S_N2 izan daiteke. Alkohol primarioetan, S_N2 da nagusi, eta, beraz, konfigurazioaren aldarazketa gertatzen da. Alkohol sekundarioetan eta tertziarioetan, aldiz, S_N1 da nagusi, eta, beraz, karbokatioiak eratzen direnez, gune estereogenikoaren errazemizazioa eta transposizioak gertatzen dira.

S_N2



R= -CH_3, -CH_2CH_3

S_N1

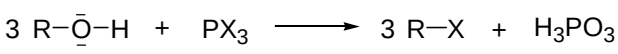


R= -$CH(CH_3)_2$, -$C(CH_3)_3$

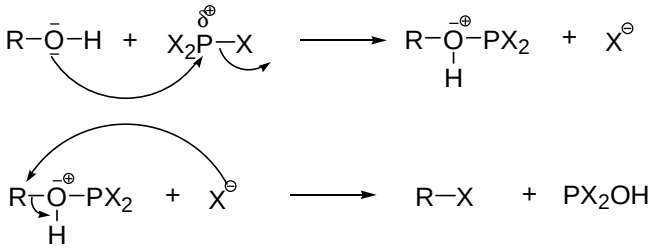
Batzuetan, suerta daiteke ingurune azidoa ez izatea egokia erreakzioa gauzatzeko. Adibidez, ester taldea dagoenean, azidoarekin albo-erreakzioa ematen du; beraz, ezin dira baldintza azido horiek erabili.

- Fosforo haluroen bidez (PX_3, PX_5): erreakzioa S_N2 mekanismoaren bidez gertatzen da, eta, beraz, ez da karbokatiorik eratzen.

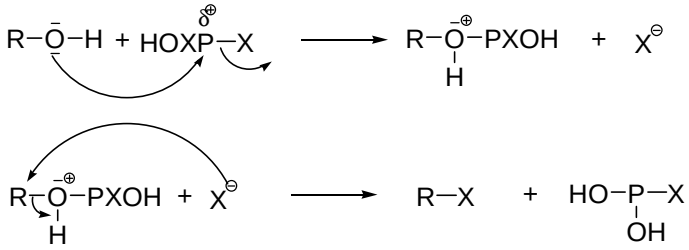
PX_3



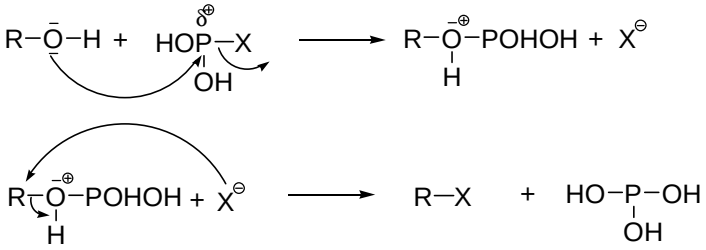
Mekanismoa honako hau da:



PX_2OH konposatuak beste alkohol molekula batekin erreakzionatzen du:

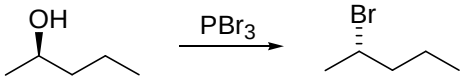


$PX(OH)_2$ konposatuak hirugarren alkohol molekularekin erreakzionatzen du:

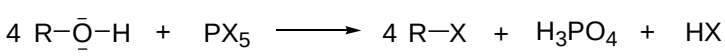


Erreakzioan fosforo trihaluroaren hiru haluroak erabiltzen dira, hiru molekula alkil haluro emateko. Normalean, PBr_3 erreaktiboa erabiltzen da bromazioak egiteko.

Adibidea:

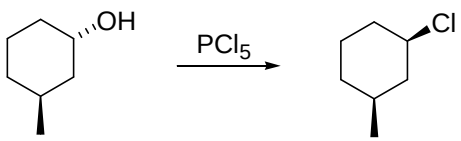


PX_5



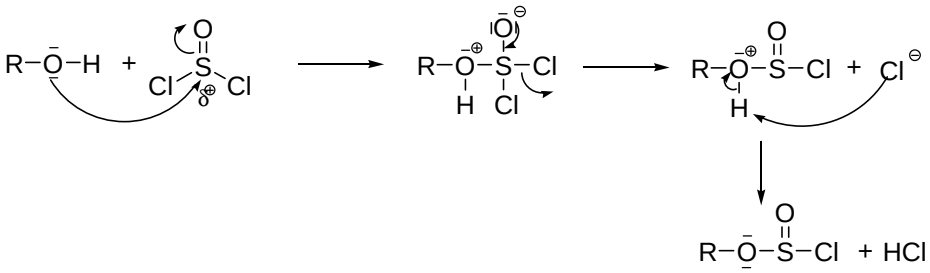
Klorazioak egiteko PCl_5 erreaktiboa erabiltzen da.

Adibidea:



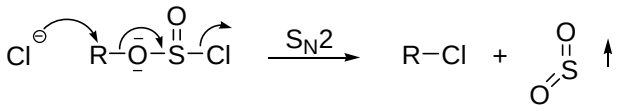
- Tionil kloruroaren ($SOCl_2$) bidez, alkoholen klorazioa egiten da.

Mekanismoa honako hau da:



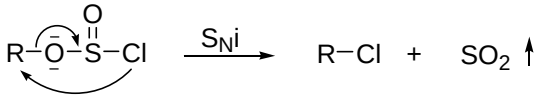
Talde ateragarri on bihurtu ondoren, bi mekanismoren bidez gerta daiteke erreakzioa:

i)



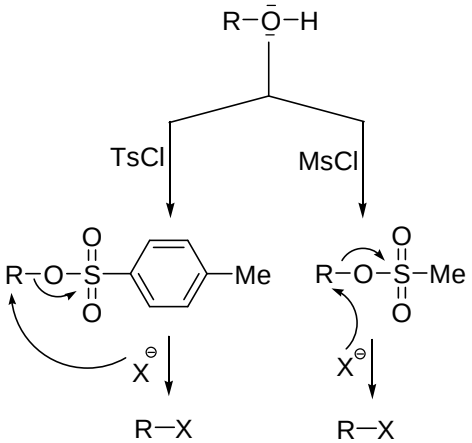
Kasu horretan, konfigurazioaren aldarazketa gertatzen da. Erreakzio horretan, piridina erabiltzen da normalean disolbatzaile modura. Base horrek protoiarekin erreakzionatzen du, eta, beraz, libre uzten du kloruro ioia S_N2 mekanismoaren bidez erreakzionatzeko. Oro har, izaera basikoa duten disolbatzaileekin S_N2 mekanismoa gertatzen da.

ii)



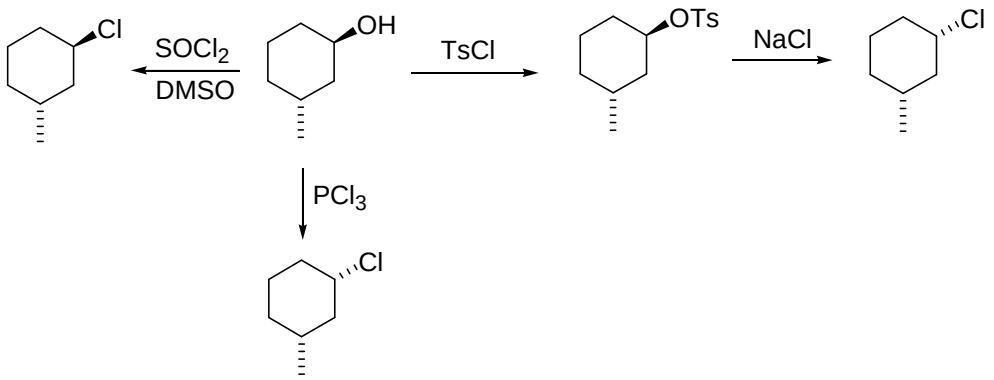
Kasu horretan, konfigurazioaren erretentzioa gertatzen da, molekula barneko S_N (S_Ni) mekanismoaren bidez. Hori gertatzen da dioxanoa, dimetilsulfoxidoa eta antzeko disolbatzaileak erabiltzen direnean.

- Tosilatoak edo mesilatoak eratuz:

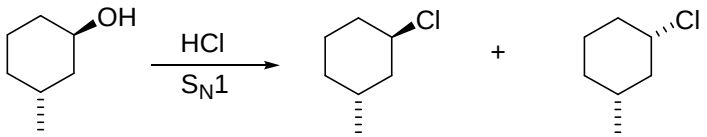


Alkohol primarioen eta sekundarioen kasuan, S_N2 mekanismoaren bidez gertatzen da erreakzioa.

Erreakzio estereoselektiboen adibidea:



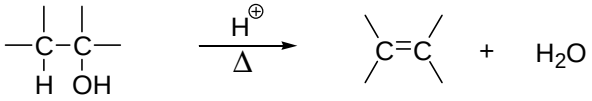
Estereoselektibitaterik gabeko erreakzioen adibidea:



2.2.2.- Alkoholen deshidratazioa: alkenoen eta eterren eraketa

Erabilitako baldintzen arabera, alkoholetik abiatuta alkenoak edo eterrak lortzen dira.

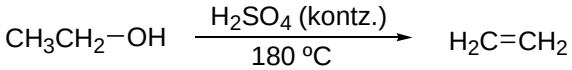
Alkenoen eraketa: eliminazio-erreakzioa gertatzen da. Horretarako, normalean, azido sulfurikoa eta tenperatura altuak erabiltzen dira.

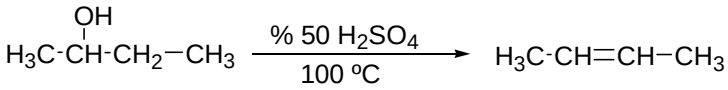


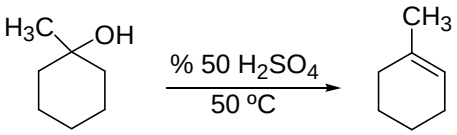
Alkoholaren erreaktibotasuna eratzen den alkenoaren egonkortasunaren araberakoa da. Hala, alkohol tertziarioak dira erreaktiboenak, eta alkohol primarioak erreaktibotasun gutxien dutenak.

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

Adibidea:

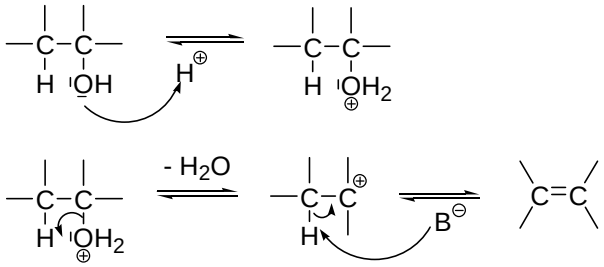






Honako hau da alkenoak eratzearen mekanismoa:

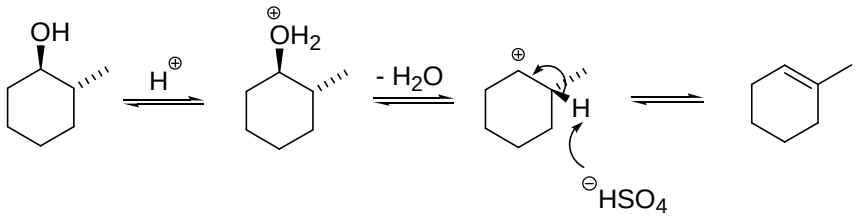
- Eliminazio unimolekularra (E1) da mekanismo nagusia alkohol sekundarioen eta tertziarioen kasuan. Substratu primarioetan, aldiz, eliminazio bimolekularra (E2) gertatzen da.



Erreakzio horretan, alkeno egonkorrena eratzen da, hots, Saytzev alkenoa.

Balditzen arabera, eliminazio-erreakzioa ordezkapenarekin lehian egon daiteke, baina tenperatura altuetan eliminazioa da nagusi. Erreakzioa gertatzeko erabili ohi diren baseek ahulak izan behar dute, hala nola, ura edo bisulfatoa.

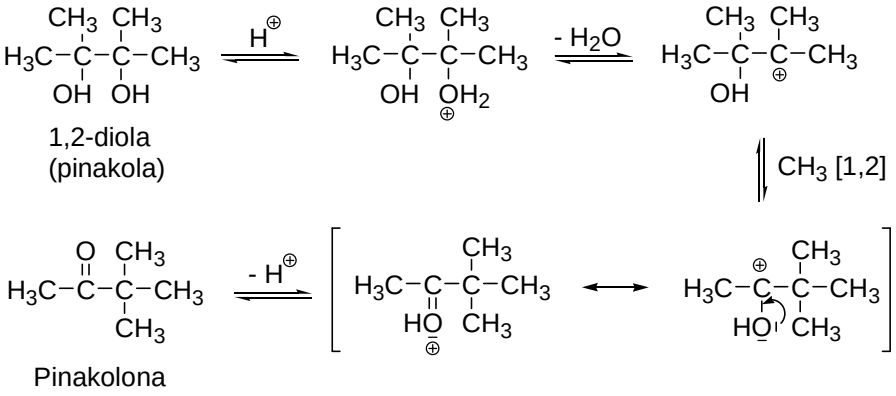
Adibidea:



Erreakzioaren lehenengo etapan karbokatioiak eratzen direnez, horien transposizioak gerta daitezke karbokatioi egonkorragoak eratzeko.

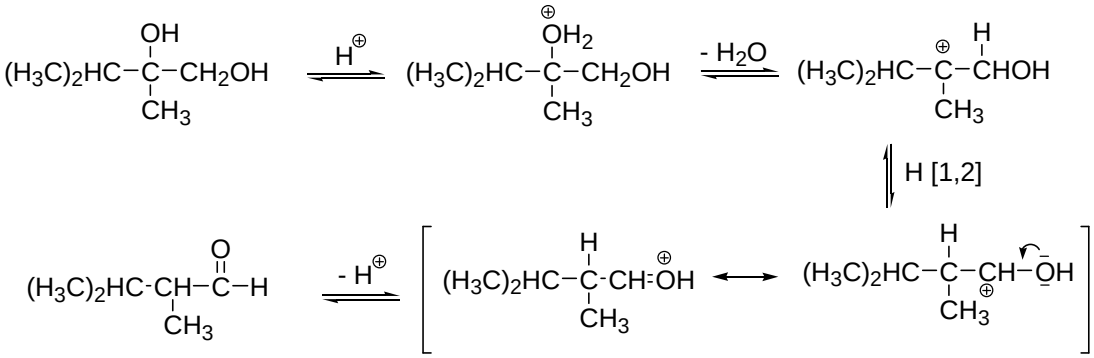
Adibidea: transposizio pinakolinikoa

1,2-diolek deshidratazio-erreakzioa pairatzen dute, zetonak edo aldehidoak emateko.



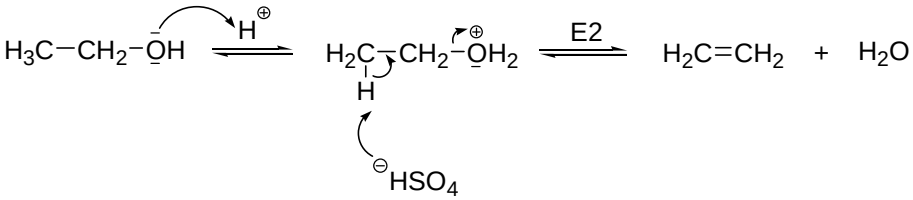
Diol asimetrikoen kasuetan karbokatioi egonkorrena eratzen da eta, ondoren, transposizioa gertatzen da.

Adibidea:

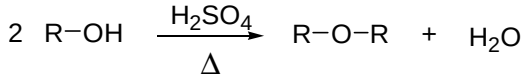


Substratu primarioetan E2 da nagusia.

Adibidea:

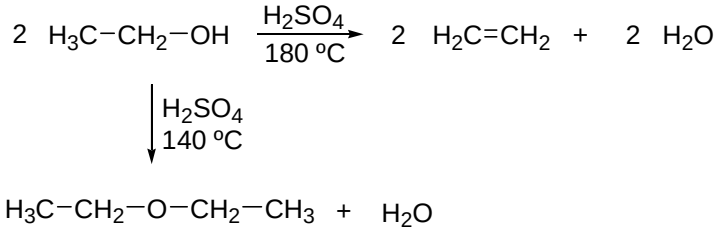


Eterren eraketa: ordezkapen-erreakzioa gertatzen da. Horretarako, alkohola H_2SO_4-rekin tratatzen da tenperatura altuetan.



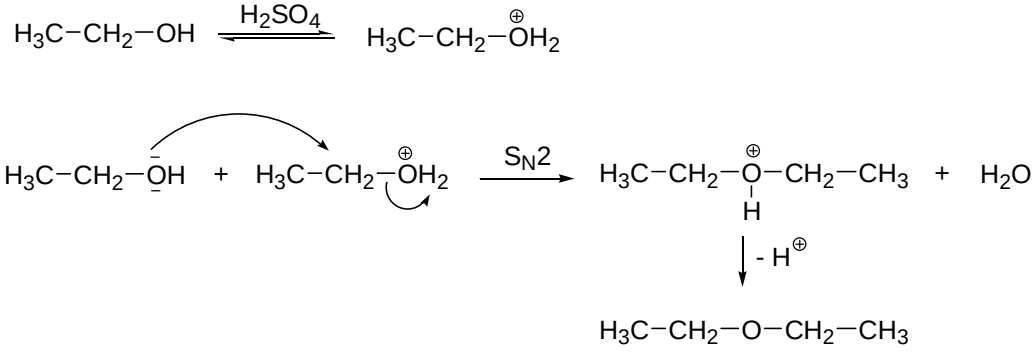
Aipatu dugun moduan, lehia dago alkenoak eta eterrak eratzearen artean. Erabiltzen den tenperaturaren arabera, erreakzio bat edo beste gertatuko da nagusiki. Horrela, tenperatura oso altuetan ($T^a \geq 180$ ºC) alkenoak eratzen dira nagusiki, eta tenperatura baxuagoetan ($T^a \leq 140$ ºC) eterrak.

Adibidea:

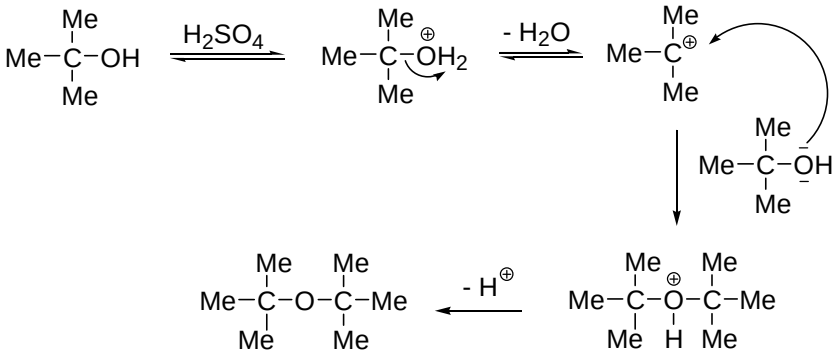


Eterrak eratzeko mekanismoa, substratuaren arabera, ordezkapen nukleozale bimolekularra (S_N2) edo unimolekularra (S_N1) izango da. Metanolaren eta alkohol primarioen kasuan, mekanismo nagusia S_N2 da, eta alkohol sekundarioetan eta tertziarioetan, aldiz, S_N1.

Honako hau da S_N2 erreakzioaren mekanismoa:

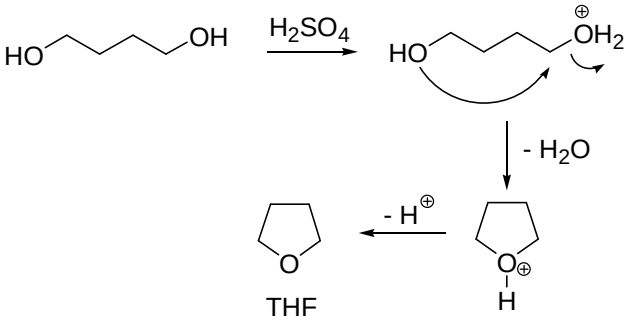


Honako hau da S_N1 erreakzioaren mekanismoa:

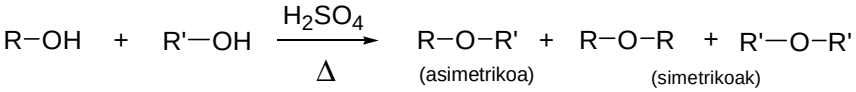


- Metodo hori erabil daiteke eter ziklikoak eratzeko.

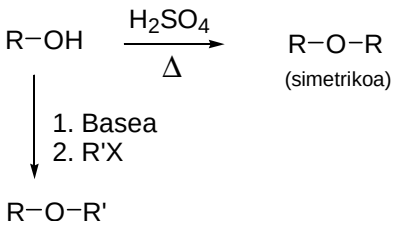
Adibidea:



- Metodo hori egokia da eter simetrikoak prestatzeko. Eter asimetrikoak prestatzeko, ordea, ez da metodo egokia; izan ere, bi alkoholen produktu-nahasteak sortzen dira.



- Eter asimetrikoak lortzeko, egokiagoa da aipatutako *Williamson* metodoa.

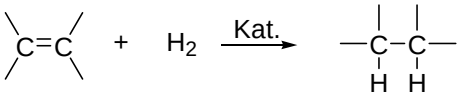


2.3.- Alkoholen oxidazio-erreakzioak

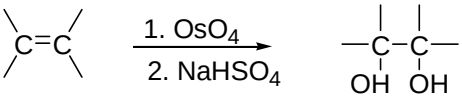
Oxidazio-erreakzioetan, substratuaren oxigeno kopurua handitu egiten da, eta hidrogeno kopurua txikitu. Erredukzioetan, ordea, oxigeno kopurua txikitu eta hidrogeno kopurua handitu egiten da.

Adibidea:

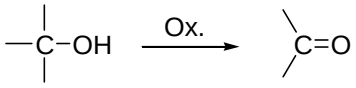
Alkenoen erredukzioa:



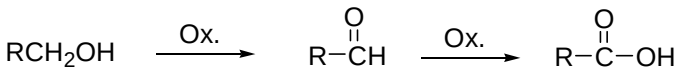
Alkenoen oxidazioa:



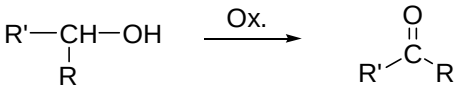
Alkoholei dagokienez, oxidazioaren bidez, zetonak edo azido karboxilikoak lortzen dira.



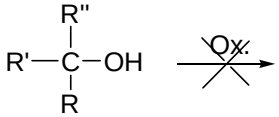
Alkohol primarioen kasuan, ROH azido karboxilikoak lortzen dira.



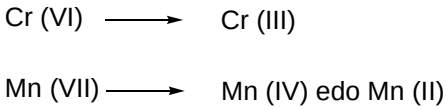
Alkohol sekundarioen kasuan, zetonak lortzen dira.



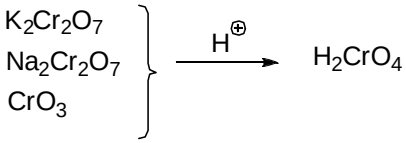
Alkohol tertziarioak ez dira oxidatzen.



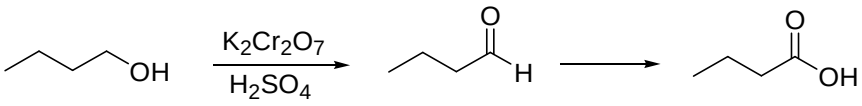
- Erreakzio horietan, Cr (VI) eta Mn (VII) deribatuak dira oxidatzaile erabilienak.



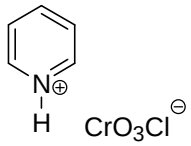
- Cr (VI) iturria $K_2Cr_2O_7$ edo CrO_3 erreaktibo oxidatzaileak izan ohi dira. CrO_3 eta H_2SO_4 nahasteari Jones erreaktibo deritzo.



Adibidea:

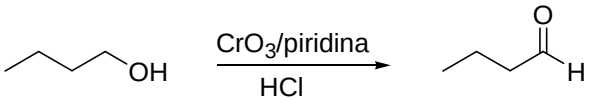


Alkohol primarioetan oso zaila da aldehido egoeran geratzea; horrek gehiago oxidatzeko joera du eta, horrela, azidoa lortzen da. Aldehido egoeran geratzeko piridinio klorokromatoa (PCCa) erabiltzen da. Erreaktibo hori CrO_3/piridina/HCl nahastea da. Oxidatzaile hori ahulagoa denez, ez du aldehidoa oxidatzen, beraz, erreaktibo selektiboagoa da.



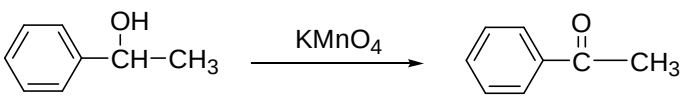
PCC

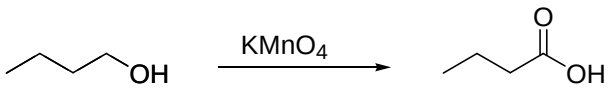
Adibidea:



- Manganesoaren kasuan, $KMnO_4$ erreaktiboa da Mn (VII) iturri erabiliena. Konposatu hori kromo deribatuak baino merkeagoa izan ohi da.

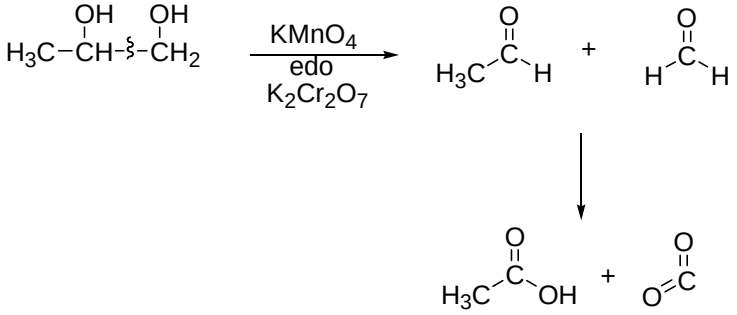
Adibideak:





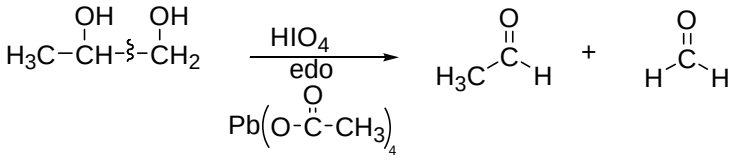
- 1,2-diolen oxidazioari dagokionez, $KMnO_4$ edo H_2CrO_4 erreaktiboak erabiltzen dira 1,2-diolen apurketa eragiteko, eta, hala, erabateko oxidazioa gertatzen da.

Adibidea:



Horietaz gainera, HIO_4 edo $Pb(OAc)_4$ erreaktiboak ere erabil daitezke 1,2-diolen karbono-karbono lotura apurtzeko. Kasu horretan, ez da erabateko oxidazioa gertatzen.

Adibidea:

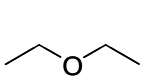


4. GAIA. ETERRAK ETA OXIRANOAK

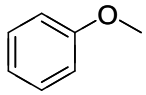
1. EGITURA ETA EZAUGARRI FISIKOAK

Eterren egitura honako hau da:

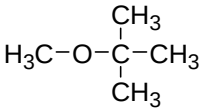
Adib.:



Dietil eterra

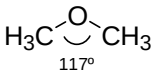


Fenil metil eterra

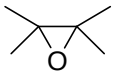


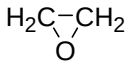
MTBE

- Eterren egitura angeluarra da eta molekula polarrak dira.



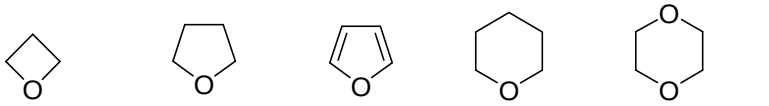
- Hiru kidez osatutako eter ziklikoei oxirano edo epoxido deritze. Horiek alkenoen gaineko perazidoen edo peroxidoen bidezko oxidazioz lortzen dira.



Adib: 

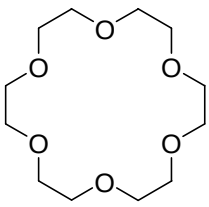
Etileno oxidoa

- Beste zenbait eter ziklikoren egiturak honako hauek dira:

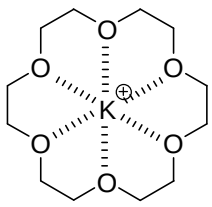


Oxetanoa | THF (oxolanoa) | Furanoa | Oxanoa | 1,4-dioxanoa

- Polieter ziklikoei koro eter deritze. Horiek zenbait gatz ezorganiko ($KMnO_4$, adibidez) disolbatzeko erabiltzen dira. Gatzaren katioi bakoitza solbatatzeko koro eter espezifikoak daude. Adibidez, 18-koroa-6 polieter ziklikoa egokia da potasio katioia solbatatzeko. Horretaz gainera, mintz zelularretan zehar katioi alkalinoak garraiatzeko erabil daitezke. Hori dela eta, antibiotiko modura erabiltzen dira.



18-koroa-6



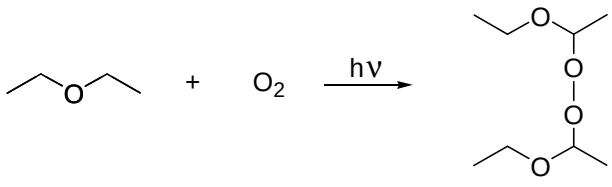
18-koroa-6

Eterren ezaugarri fisikoak honako hauek dira:

- Polartasun txikia dutenez, beren irakite-puntuak eta urtze-puntuak alkoholenak baino baxuagoak dira.

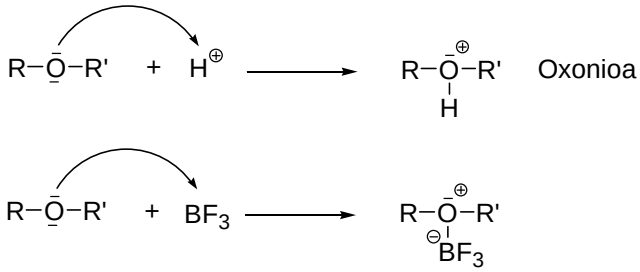
Konposatua	**I.P. (ºC)**
Me-O-Me	-24
Et-O-Et	35
Pr-O-Pr	91

- Eterrak disolbatzaile organikoetan disolbatzen dira eta disolbatzaile modura oso erabiliak dira. Honako hauek dira disolbatzaile onak izatearen arrazoiak:
    - Konposatu organikoak ondo disolbatzen dituzte.
    - Nahiko hegazkorrak dira.
    - Geldoak dira. Erreakzio gutxitan parte hartzen dutenez, ez dute albo-erreakziorik ematen.
    - Urarekin nahastezinak direnez, erauzketak egiteko erabilgarriak dira.
- Eterrak berez oxida daitezke inguruko oxigenoarekin erreakzionatuz. Modu horretan, leherkorrak diren peroxidoak sortzen dira.

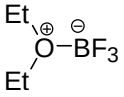


2. ETERREN ERREAKTIBOTASUNA

- Eterrak base modura jokatzen dute. Protoiekin erreakzionatzen dutenean, oxonioa eratzen da.

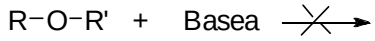


Adibidea:

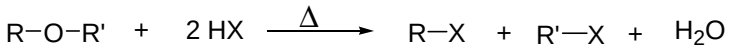


Boro trifluoruroaren dietil eteratoa.

- Eterrak geldoak dira, batez ere baseen aurrean eta oxidatzaile eta erreduzitzaileen aurrean.

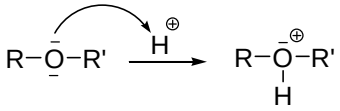
. 

- Eterren degradazioa ingurune azidoetan gertatzen da. Erreakzio hori, normalean, hidrogeno haluroz egiten da eta produktuak alkil haluroak dira.



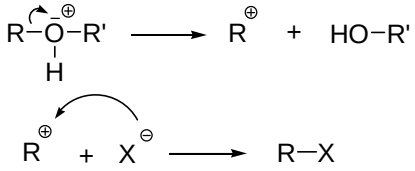
Honako hau da erreakzio horren mekanismoa:

1) Eterra talde ateragarri on bihurtzen da:

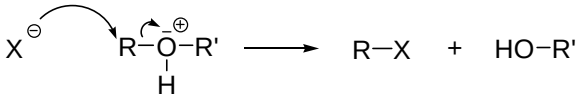


2) Ordezkapena gertatzen da:

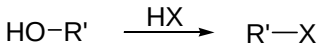
Substratu sekundario eta tertziarioen kasuan, S_N1 mekanismoa gertatzen da.



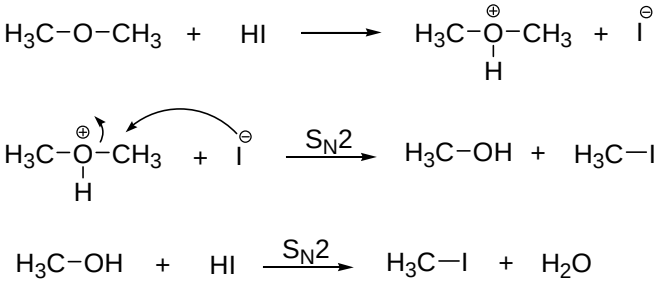
Substratu primarioen kasuan, aldiz, S_N2 mekanismoa gertatzen da.



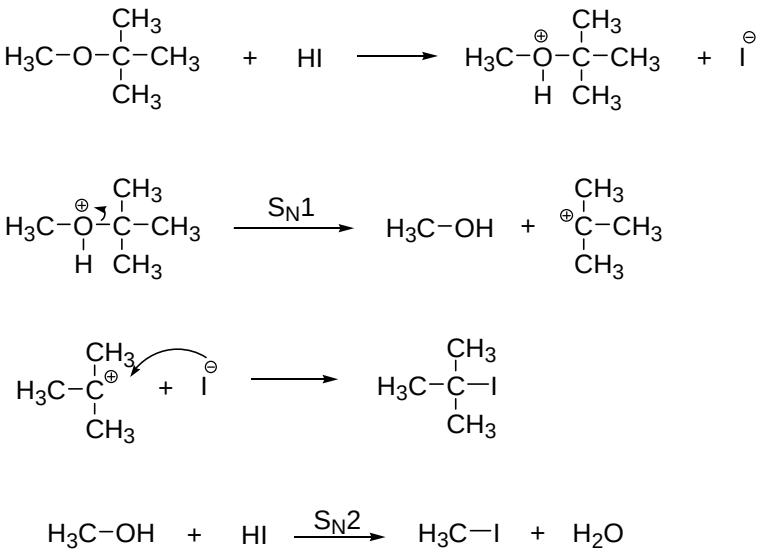
3) Alkoholaren halogenazioa gertatzen da. R eta R' ordezkatzaileen arabera, S_N1 edo S_N2 gertatuko da.



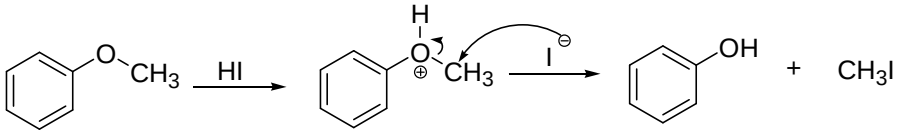
Adibidea: dimetil eterraren degradazioa



Adibidea: metil t-butil eterraren degradazioa



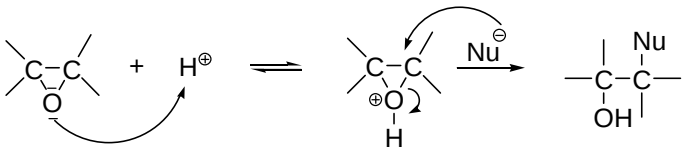
Substratua fenil eterra denean, degradazio-erreakzioaren ondorioz fenola eta alkil haluroa eratzen dira.



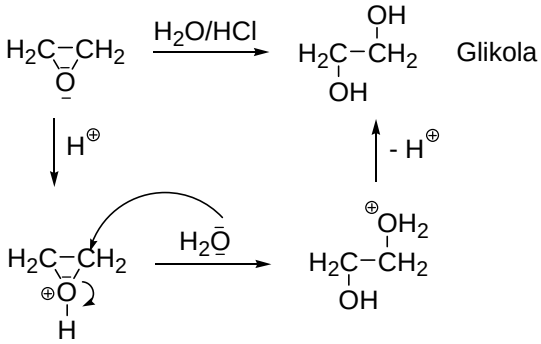
3.- OXIRANOEN ERREAKTIBOTASUNA

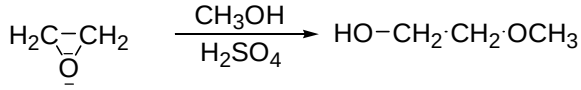
Oxiranoak eter aziklikoak baino erreaktiboagoak dira eta, ingurune azidoan edo basikoan, erraz gertatzen da eraztunaren irekiera. Erreakzio mota hori oso erabilgarria da sintesi organikoan; izan ere, horietatik abiatuz funtzio-talde ezberdineko konposatuak sintetiza daitezke.

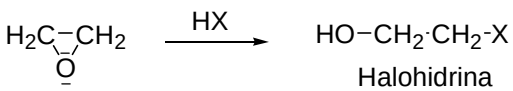
- Ingurune azidoan honako mekanismo hau gertatzen da**:**



Adibidea:

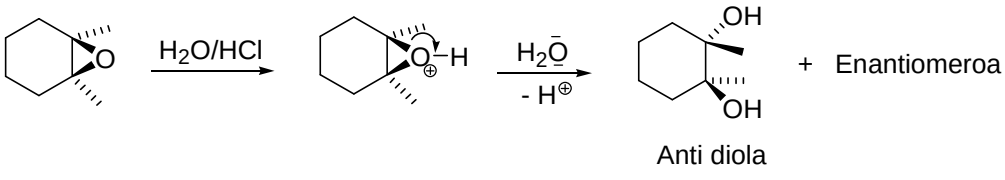


- 

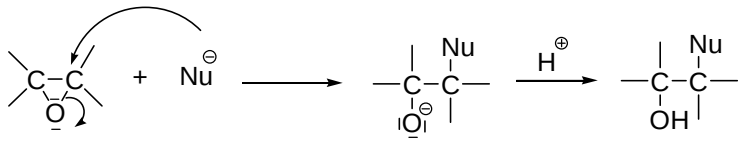
- 

Erreakzioaren estereokimika *anti* da.

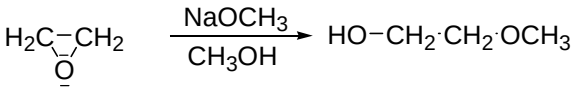
Adibidea:

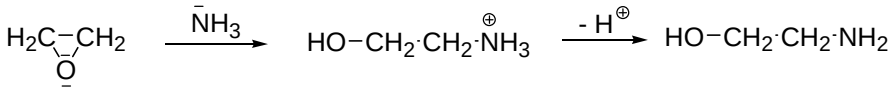


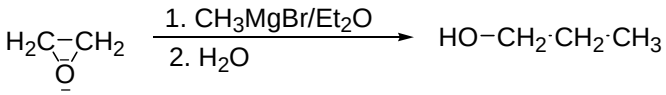
- Ingurune basikoan, honako mekanismo hau gertatzen da**:**



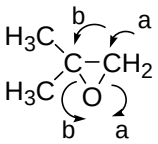
Adibidea:

- 

- 

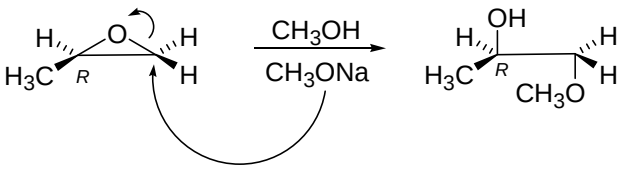
- 

- Epoxidoa asimetrikoa denean, bi modutan ireki daiteke:

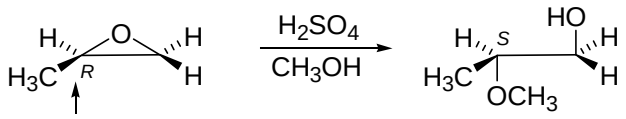


a. Ingurune basikoetan «S_N2» erreakzioa gertatzen da. Hala, nukleozaleak ordezkapen gutxieneko karbonoa erasotzen du efektu esterikoaren eraginez. Erasoa epoxidoaren kontrako aldetik gertatzen da. Ondorioz, epoxido asimetrikoetan erreakzioa erregioselektiboa da.

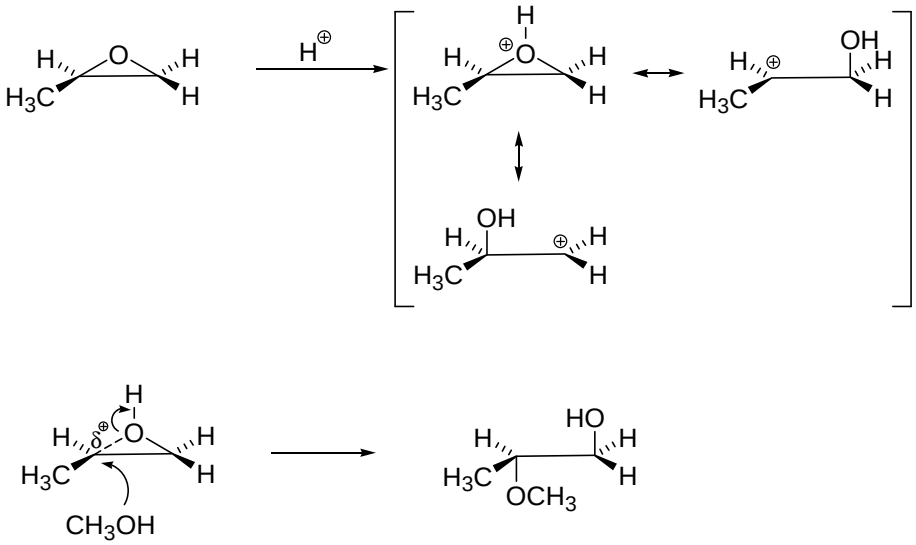
Adibidea:



b. Ingurune azidoetan erregioselektibitatea aldatzen da. Nukleozaleak karbono ordezkatuena erasotzen du nagusiki. Kasu horretan, efektu elektronikoa nagusitzen da eta, hala, ingurune basikoetan lortzen den konposatuaren erregioisomeroa lortzen da.



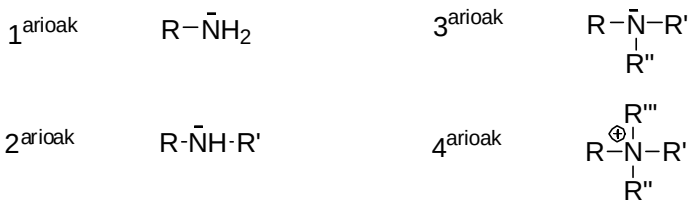
Mekanismoari dagokionez, lehenengo protonazioa gertatzen da eta oxonioa eratzen da. Eratzen den karga positiboa zikloan parte hartzen duten atomoen artean banatzen da. Karbono ordezkatuenean handiagoa da karga partzial positiboa, eta, beraz, karbono horretan gertatzen da nukleozalearen erasoa.



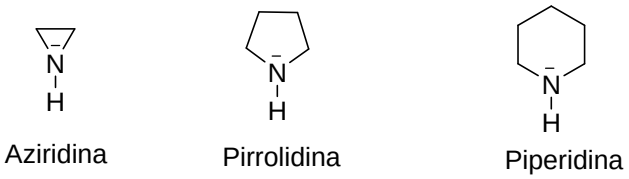
5. GAIA. AMINAK

1. AMINEN EGITURA

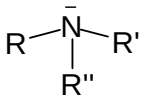
- Aminak amoniakoaren deribatuak dira**.** Ordezkatzen diren hidrogeno kopuruaren arabera, aminak primarioak, sekundarioak edo tertziarioak izan daitezke. Nitrogenoak lau ordezkatzaile dituenean, hots, nitrogenoaren elektroi bikoteak loturan parte hartzen duenean, amonio-gatz kuaternarioak eratzen dira.



- Aminak ziklikoak ere izan daitezke. Horien artean ezagunenak hiru, bost edo sei kidez osatutakoak dira.



- Aminen egitura piramidala da; nitrogenoaren hibridazioa sp^3 da.



2. AMINEN EZAUGARRI FISIKOAK

- Nitrogeno-hidrogeno lotura polarra denez, amina primarioetan eta sekundarioetan hidrogeno-zubiak era daitezke. Amina tertziarioetan, ordea, hidrogenorik ez dagoenez, ezin daitezke hidrogeno zubiak eratu.
- Amina primarioen eta sekundarioen irakite-puntuak hidrokarburoenak baino altuagoak dira.

Konposatua	I.P. (ºC)
CH_3NH_2	- 7.5
$(CH_3)_2NH$	7.5
$(CH_3)_3N$	3
$CH_3CH_2NH_2$	17
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	47

- Aminek hidrogeno-loturak era ditzaketenez, uretan disolbagarriak dira, alkil taldeak oso luzeak ez badira.
- Aminen beste ezaugarri garrantzitsua da hainbat konposatu biologikotan agertzen direla, hala nola, aminoazidoetan (proteinetan) eta alkaloideetan (morfinan, kokainan, kafeinan, eta abarretan).

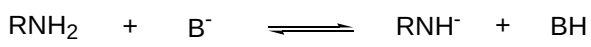
3. AMINEN ERREAKTIBOTASUNA

Aminek nukleozale eta base moduan joka dezakete.

3.1. Aminen azidotasuna eta basikotasuna

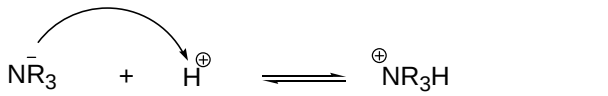
3.1.1. Azidotasuna

Aminak azido ahulak direnez, base konjugatu sendoak ematen dituzte. Aminen protoia desprotonatzeko base sendoak behar dira (RLi, NaH…)



3.1.2. Basikotasuna

Aminek azidoekin erreakzionatzen dute eta uretan disolbagarriak diren amonio-gatzak eratzen dira. Modu horretan, uretan disolbaezinak diren aminak disolbagarri bihur daitezke.

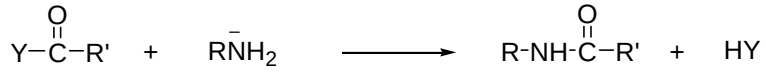


R: H, alkilo, arilo Uretan disolbagarriak

3.2. Aminen nukleozaletasuna

3.2.1. Azilazioa: amiden eraketa

Amina primarioek eta sekundarioek azido eratorriekin erreakzionatzen dute amidak emateko. Amina primarioekin honako erreakzio hau gertatzen da:



Amida

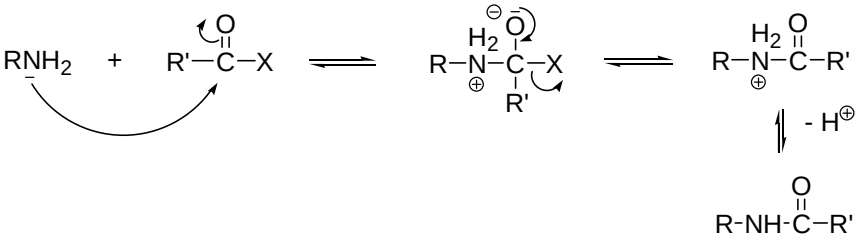
Y = X Azil haluroak

Y = OCOR'' Anhidridoak

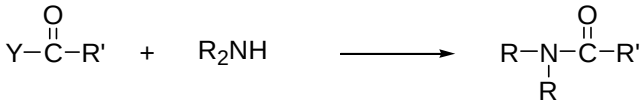
Y = OR'' Esterrak

Erreakzio horretan ezin dira azido organikoak erabili, azido base erreakzioa gertatzen baita nagusiki.

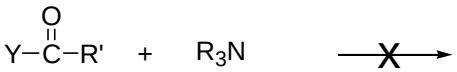
Honako hau da erreakzioaren mekanismoa:



Amina sekundarioen kasuan, honako erreakzio hau gertatzen da:

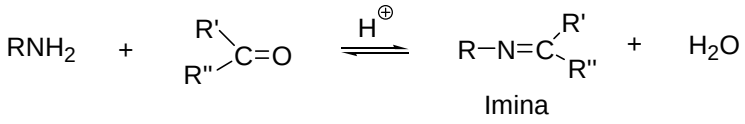


Amina tertziarioek ez dute erreakzioa ematen, horietan nitrogenoak hidrogenorik ez duelako, eta, beraz, azken etapa ezin da gertatu.



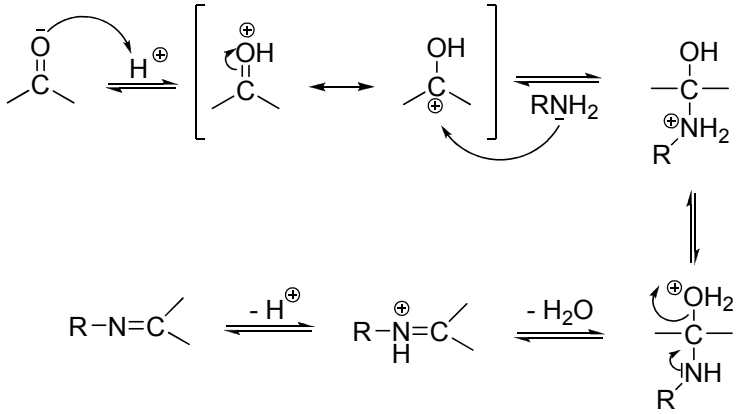
3.2.2. Konposatu karbonilikoekin kondentsazioa

Kondentsazio-erreakzioa amina primarioetan bakarrik gerta daiteke. Horiek aldehido eta zetonekin erreakzionatzen dute, eta iminak lortzen dira.

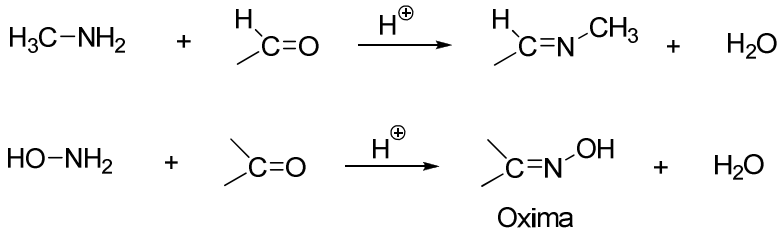


Imina

Honako hau da erreakzioaren mekanismoa:



Adibideak:



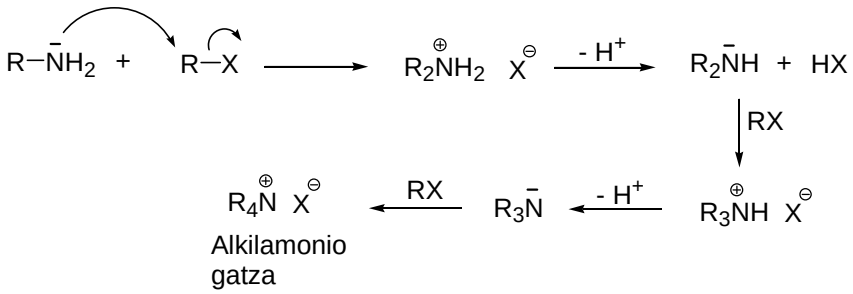
Oxima

3.2.3. Alkilazio-erreakzioa

Aminek alkil haluroekin erreakzionatzen dute ordezkapen nukleozale erreakzioaren bidez. Askotan, R`= CH_3 izaten denez, S_N2 mekanismoa da nagusi.

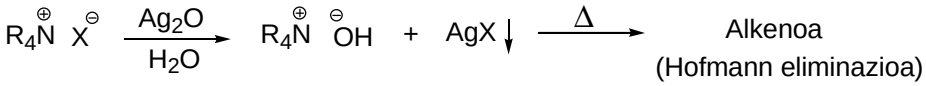
Amonio gatza

Erreakzio horren bidez ezin da amina primarioen eta sekundarioen monoalkilazioa egin, kasu horietan erabateko alkilazioa gertatzen baita, hots, alkilamonio-gatza eratzen da.

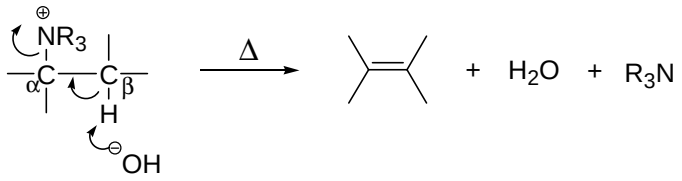


Hofmann eliminazioa

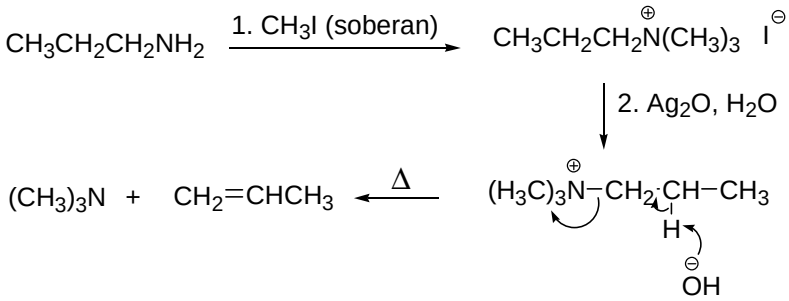
Alkilazio-erreakzioan eratzen diren alkilamonio-gatzak Hofmann eliminaziorako substratu egokiak dira. Horretarako, lehenengo, amonio-gatzaren anioia hidroxilo anioiz trukatzen da eta, horrela, base egokiagoa den amonio hidroxidoa eratzen da. Ondoren, beroaren eraginez, eliminazioa gertatzen da eta alkenoa eratzen da.



Eliminazioa gertatzeko, gutxienez hidrogeno bat egon behar du nitrogenoarekiko β-posizioan. Horretan *anti* eliminazioa gertatzen da; hau da, talde ateragarriak ($-N^+R_3$) eta hidrogenoak posizio antiperiplanarrean egon behar dute.

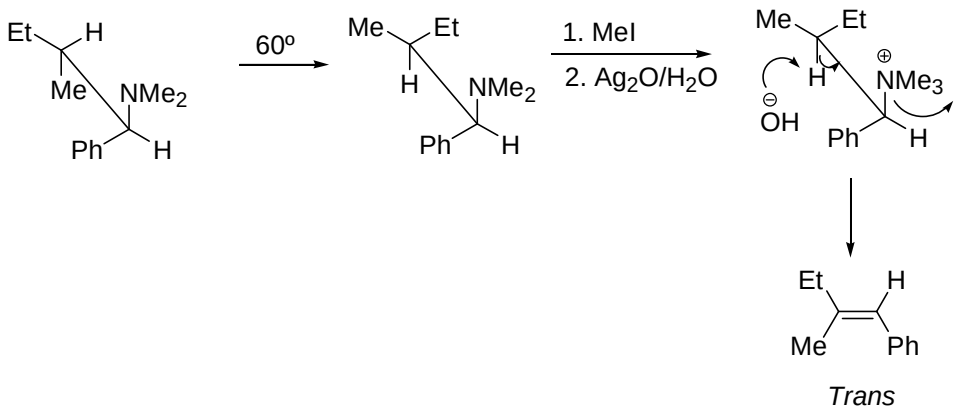


Adibidea:



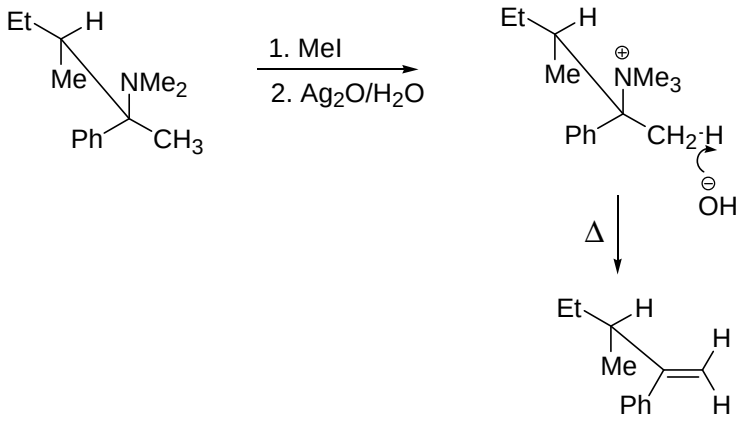
Aminan gune estereogenikoak daudenean, erreakzioa diastereoselektiboa eta diastereoespezifikoa da.

Adibidea:



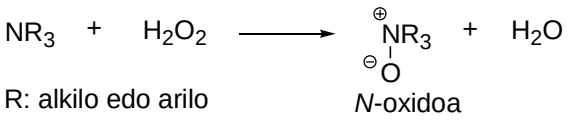
β-posizioan bi hidrogeno ezberdin badaude, eragozpen esterikoak direla eta, Hofmann alkenoa eratzen da nagusiki.

Adibidea:



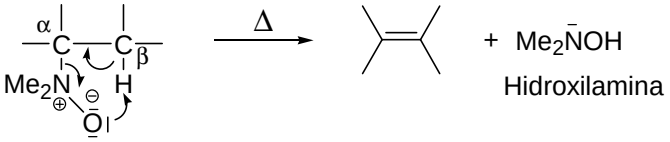
3.3. Aminen oxidazioa

Aminak erraz oxidatzen dira. Oxidazioaren produktuak erabilitako oxidatzailearen eta aminaren egituraren araberakoak dira. Amina tertziarioen kasuan, H_2O_2 erabiliz nitrogeno oxidoak lortzen dira.

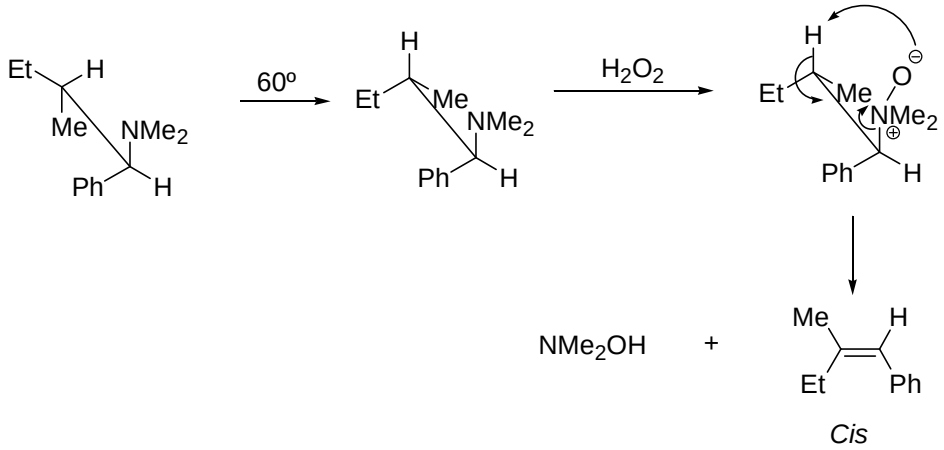


Cope eliminazioa

Nitrogeno oxidoek beroaren bidez Cope eliminazioa pairatzen dute. Erreakzio horretan, molekula barneko β-eliminazioa gertatzen da. Eliminazioa *Syn* motakoa da, hots, hidrogenoak eta nitrogeno oxidoak *syn* posizioan egon behar dute. Hori dela eta, aminak gune estereogenikoak baditu, erreakzioa diastereoselektiboa eta diastereoespezifikoa da.



Adibidea:



6. GAIA. ARENOAK I

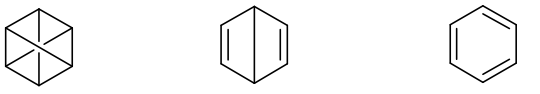
1. SARRERA

Konposatu aromatikoak dira bentzenoa eta bentzenoaren portaera kimikoa duten konposatuak. Horiek erreaktibotasun eskasa dute, ez dute adiziorik ematen; normalean, ordezkapen-erreakzioak ematen dituzte. Oso konposatu egonkorrak dira.

2. BENTZENOAREN EGITURA

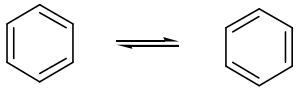
Honako hau da bentzenoaren formula molekularra: C_6H_6

Historian zehar, honako egitura hauek proposatu dituzte bentzenoarentzat:

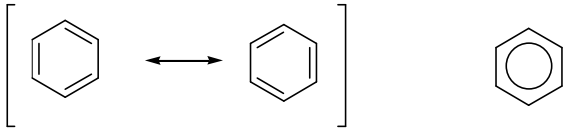


Claus (1867) Dewar (1867) Kekulé (1865)

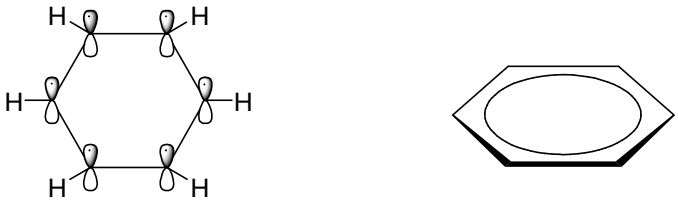
Kekulé-k proposatu zuen benetako egituratik hurbilen dagoen egitura. Hark proposatutakoaren arabera, π loturak lekutuak ziren eta bi egituren arteko bihurketa zegoela adierazi zuen. Honako hau da Kekulé-ren proposamena:



Gaur egun, bentzenoaren deskribapen zehatza erresonantzia-egituren bidez egiten da.

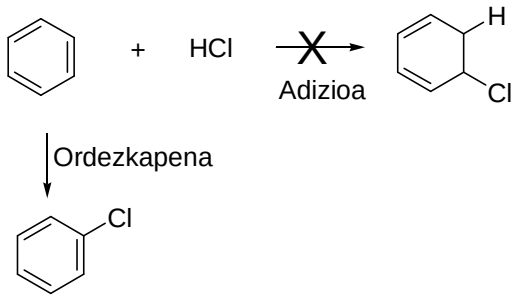


Bentzenoaren atomo guztiak plano berean daude. Karbono bakoitzak sp^2 hibridazioa du, eta p orbitaletan elektroi bat dago. p orbital horien gainezarmenaren ondorioz, π hodei elektronikoa eratzen da.



Bentzenoaren egitura laua da eta karbono-karbono angeluak 120º-koak dira. Karbono-karbono lotura luzera 1,4 Å da. Luzera hori lotura sinplearen eta bikoitzaren tartean dago.

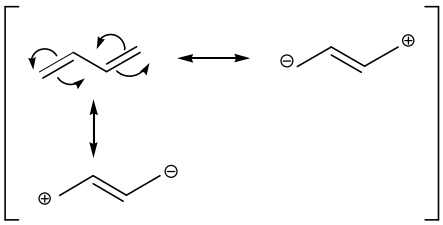
Bentzenoa molekula oso egonkorra da erresonantzia dela eta. Lotura bikoitzaren gainean adizioa gertatuko balitz, eratutako produktuak ez luke konjugazio edo ez-lekutze osoa izango; beraz, ez dira erreakzio horiek gertatzen.



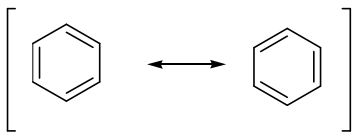
Bentzenoaren konjugazioa edo erresonantzia-energia 36 kcal/mol da, eta ziklohexadieno konjugatuarena 1,8 kcal/mol. Balio horiek hidrogenazio-beroak kalkulatuz lortzen dira.

Dienoarekin konparatuz, bentzenoaren kasuan konjugazio-energia oso handia da.

- Dienoaren kasuan, erresonantzia-egiturak ez dira baliokideak.



- Bentzenoaren kasuan, erresonantzia-egiturak baliokideak dira.



Erresonantzia-egiturez gainera bentzenoaren egonkortasuna azaltzeko, aromatikotasuna ere kontuan izan behar da.

3. AROMATIKOTASUNA

Aromatikotasunaren definizioaren bilakaera historikoa:

- Hasieran, usain berezia zuten substantziak hartzen ziren aromatikotzat.
- Ondoren, erreaktibotasun eskasa zuten hidrokarburoak hartzen ziren aromatikotzat.
- Geroago, egonkortasun berezia zuten konposatuak hartzen ziren aromatikotzat.
- Gaur egun erabiltzen den irizpidea egiturarekin loturik dago. Irizpide horri **Hückel-en arau** deritzo.

Horren arabera, honako hauek dira konposatu monoziklikoek aromatiko izateko bete behar dituzten baldintzak:

a) Laua izatea.

b) Konjugazioa edo ez-lekutzea maximoa izatea.

c) π elektroien kopurua 4n+2 izatea (n = 1,2,3…), hau da, 6, 10, 14… π elektroi kopuru izatea.

Zikloak antiaromatiko izateko baldintzak honako hauek dira:

a) Laua izatea.

b) Konjugazio maximoa izatea.

c) π elektroien kopurua 4n izatea (n = 1,2,3…), hau da, 4, 8, 12… π elektroi kopuru izatea.

Ez-aromatikoak dira lauak ez diren konposatuak eta konjugazio maximoa ez duten zikloak.

Adibidea:

Aromatikotasunaren inguruko zenbait adibide:

Bentzenoa:

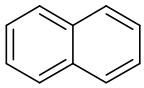
Laua da eta konjugazio maximoa du. 6 π elektroi ditu (4n+2, n= 1). Beraz, aromatikoa da.

Ziklobutadienoa:

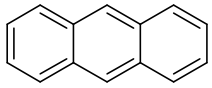
Laua da eta konjugazio maximoa du. 4 π elektroi ditu (4n, n= 1). Beraz, antiaromatikoa da.

Konposatu poliziklikoen (eraztun kondentsatuen) kasuan, irizpide berdina erabiltzen da aromatikoa edo antiaromatikoa den adierazteko.

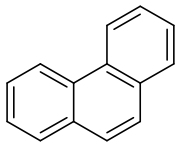
Adibideak:



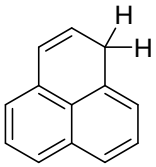
Naftalenoa
10 π e⁻ (n=2)
Aromatikoa



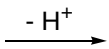
Antrazenoa
14 π e⁻ (n=3)
Aromatikoa

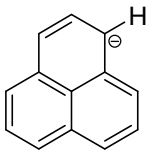


Fenantrenoa
14 π e⁻ (n=3)
Aromatikoa



Fenalenoa
Ez aromatikoa
12 π e⁻

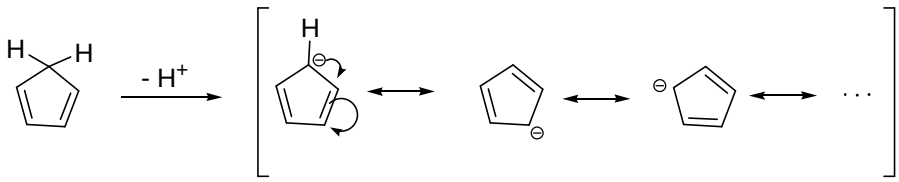




Aromatikoa
14 π e⁻

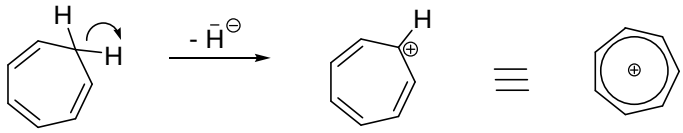
Fenalenoaren kasuan, oso erraz gertatzen da protoiaren galera, horrela, aromatikotasuna lortzen baita.

Ziklopentadienoa



Ez aromatikoa — Aromatikoa (6 π e⁻)

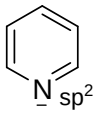
Zikloheptatrienoa



Ez aromatikoa

Tropilio ioia
Aromatikoa

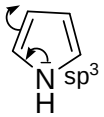
Piridina



Aromatikoa

- Laua
- Ez-lekutze maximoa
- 6 π e^-
- N-aren e^- bikotea ez da ez-lekutzen

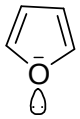
Pirrola



- Ez da piridina bezain basikoa, N-aren e^- bikotea ez-lekutua dago.
- 6 π e^-

Aromatikoa

Furanoa

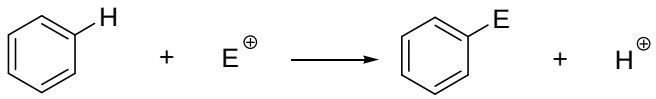


Aromatikoa

- 6 π e^-
- e^- bikote bat p orbitalean eta bestea sp^3 orbitalean.

4. ORDEZKAPEN ELEKTROIZALE AROMATIKOA (S_EAr)

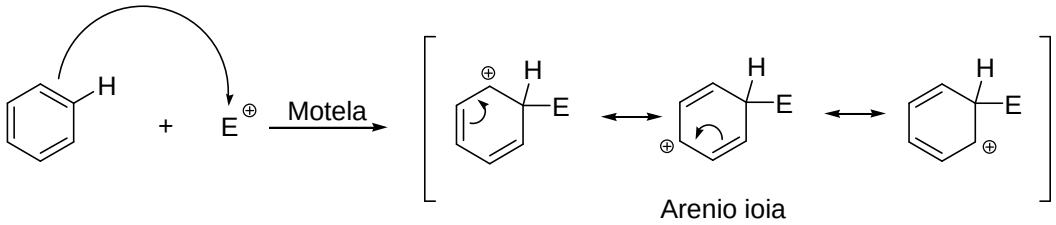
Bentzenoaren erreakzio garrantzitsuenetarikoa ordezkapen elektroizale aromatikoa da.



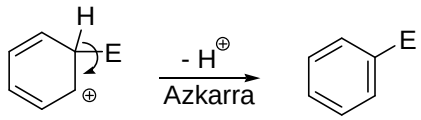
E: Br, -NO_2, -R, -COR

Honako hau da erreakzio horrek jarraitzen duen mekanismoa:

1. etapa: elektroizaleari eraso egiten dio, eta, hala, aromatikotasuna galtzen du.



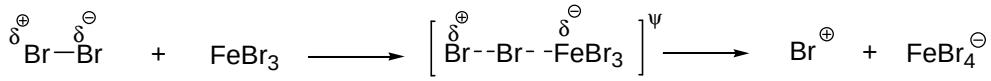
2. etapa: talde ateragarria (H^+) irteten da, eta aromatikotasuna berreskuratzen du.

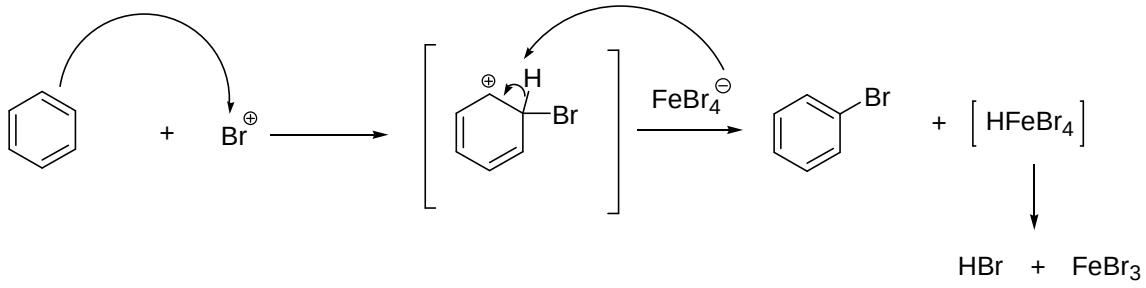


Ordezkapen elektroizale aromatiko motak:

4.1.- Halogenazioa

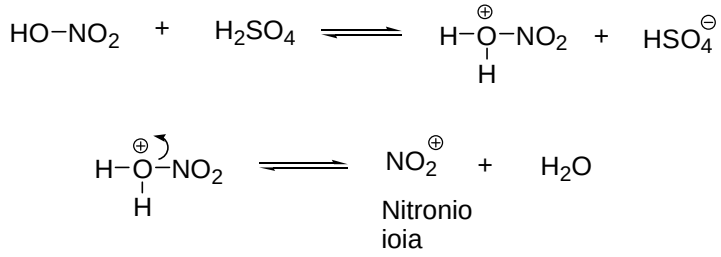
Halogenazio-erreakzioa bromoa edo kloroa erabiliz gertatzen da. Erreakzio hori gauzatzeko, katalizatzaileak behar dira x^+ espezie elektroizalea sortzeko. Horien artean, Lewis azidoak erabiltzen dira gehien, hala nola, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $FeBr_3$…



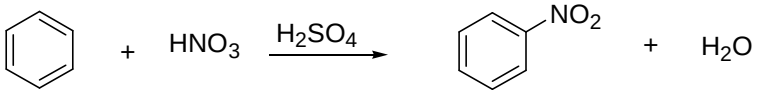


4.2.- Nitrazioa

Nitrazio-erreakzioaren kasuan, elektroizalea (E^+) nitronio ioia (NO_2^+) da. Elektroizale hori sortzeko HNO_3/H_2SO_4 azidoen nahastea erabiltzen da.

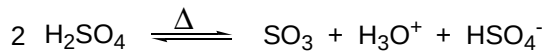


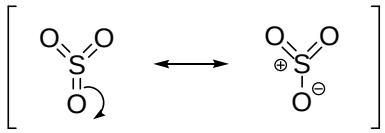
Kasu horretan erabiltzen den katalizatzailea H_2SO_4 da, eta eratzen den HSO_4^- espezieak erreakzioaren base moduan jokatzen du.

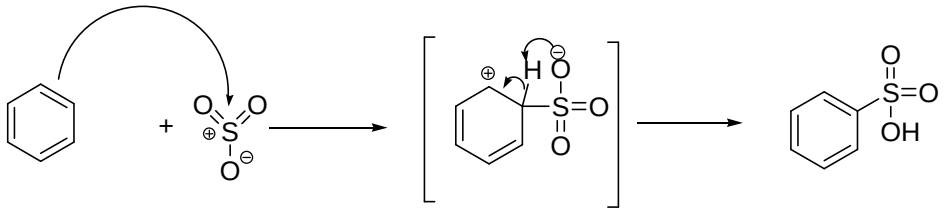


4.3.- Sulfonazioa

Sulfonazio-erreakzioaren elektroizalea SO_3 da. H_2SO_4 berotzean eratzen da hori.



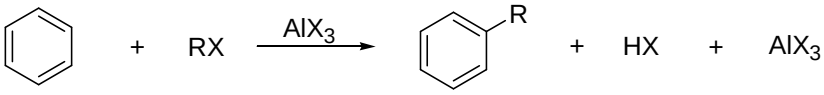




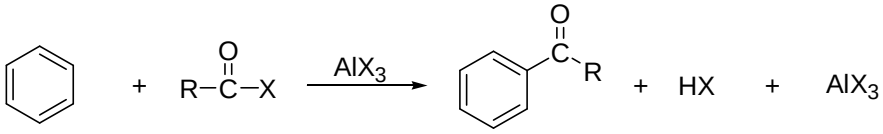
4.4.- Friedel-Crafts erreakzioak

Friedel-Crafts erreakzioa alkilazioa edo azilazioa izan daiteke.

Alkilazioak:



Azilazioak:



Alkilazioa:

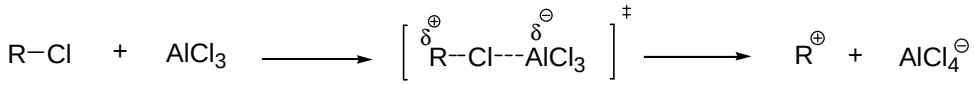
Honako hauek dira alkilazio-erreakzioa gauzatzeko erabiltzen diren katalizatzaileak:

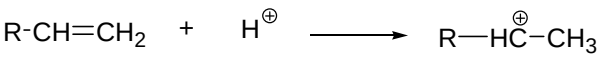
- Lewis azidoak: $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3, $SnCl_4$…
- Azido mineralak: H_2SO_4, H_3PO_4…

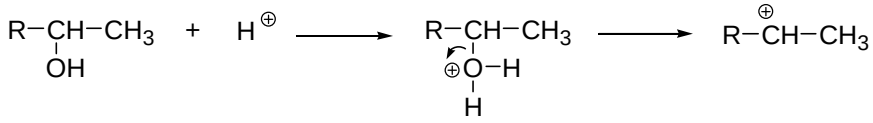
Alkilazioa gauzatzeko substratuak alkil haluroak, alkoholak eta alkenoak izan daitezke.

Erreakzioaren mekanismoa:

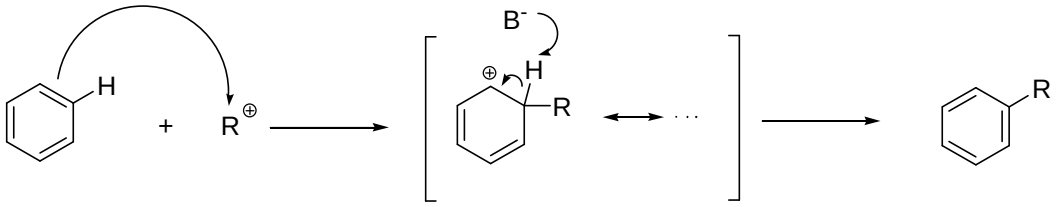
Elektroizalearen eraketa:







Ordezkapen-erreakzioa:



B^-: $AlCl_4^-$, HSO_4^-...

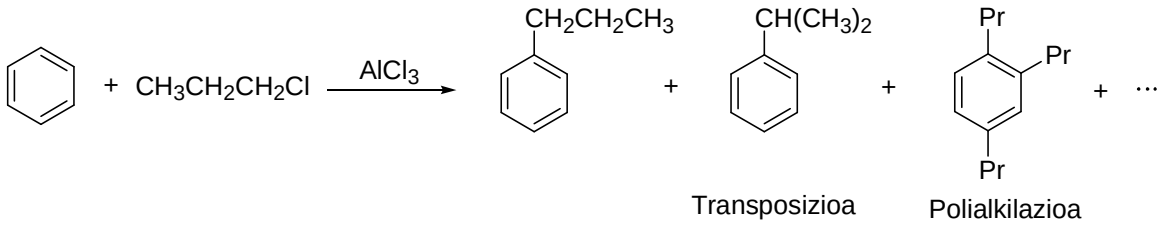
Alkilazio-erreakzioak honako arazo hauek ematen ditu:

a) Polialkilazioa.

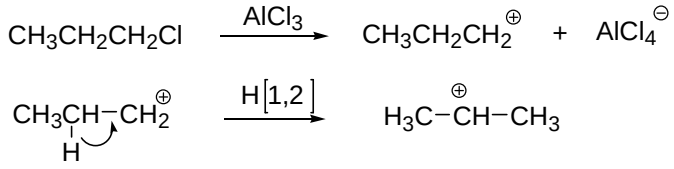
Lortutako produktu alkilatua, elektroizalearen presentzian, bentzenoa baino erreaktiboagoa da. Produktuan dentsitate elektroniko handiagoa dago, eta, beraz, polialkilazioa gerta daiteke.

b) Karbokatioak agertzen direnez, transposizioak gerta daitezke.

Adibidea:



Transposizioa:

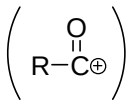


Azilazioa:

Azilazio-erreakzioa gauzatzeko erabiltzen diren katalizatzaileak Lewis azidoak dira, hala nola, $AlCl_3$, $SnCl_4$…

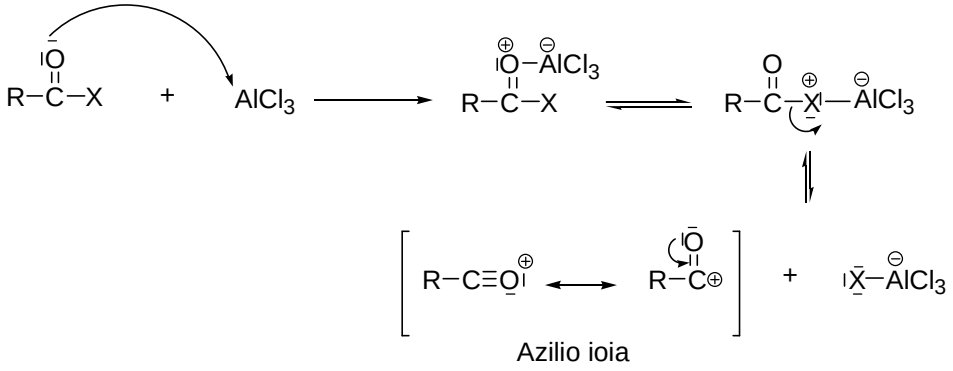
Erreakzionatzaileak honako hauek dira: RCOX (azil haluroak) edo RCOOCOR (anhidridoak).

Elektroizalea (E^+) azilio ioia da.

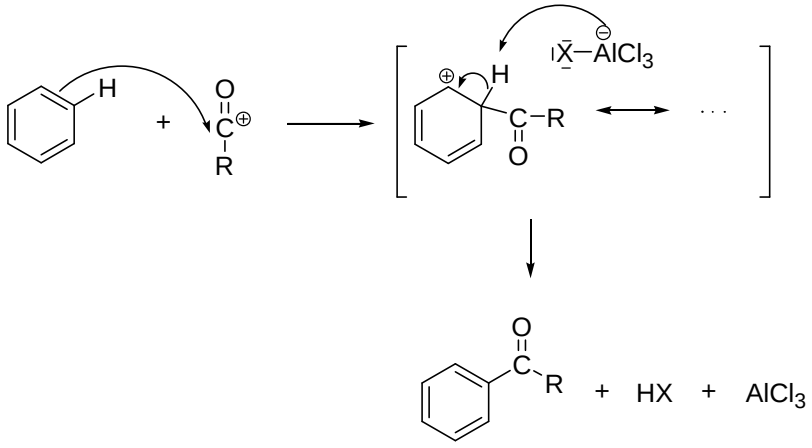


Erreaktiboa azil haluroa denean, honako hau da erreakzioaren mekanismoa:

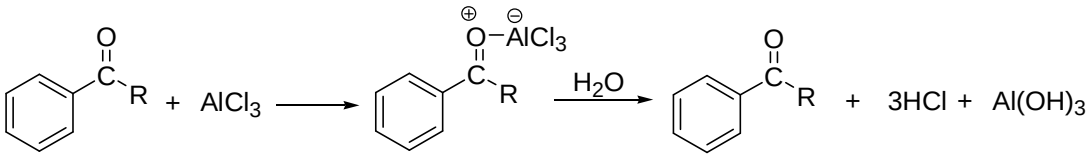
Azilio ioia modu honetan eratzen da:



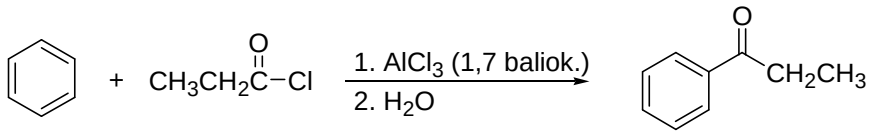
Ordezkapen-erreakzioaren mekanismoa honako hau da:



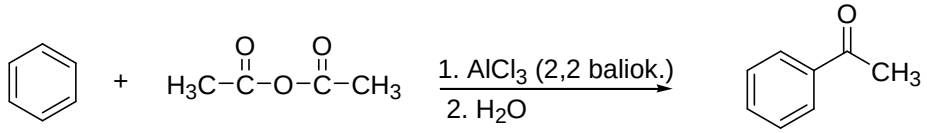
Erreakzioaren bukaeran ura gehitu behar zaio, eratzen den konposatuaren oxigeno-aluminio lotura apurtzeko eta zetona eratu ahal izateko.



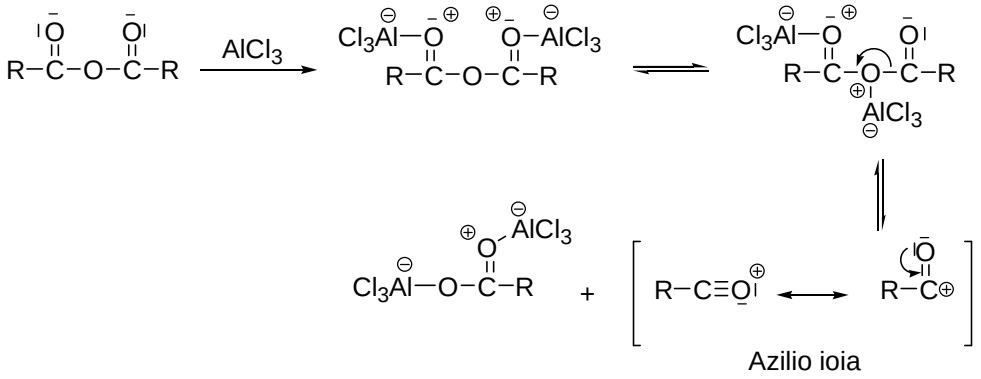
Adibidea:



Erreaktiboa anhidridoa denean, honako erreakzio hau gertatzen da:



Anhidridoetan 2,2 baliokide Lewis azido behar dira, bi oxigeno nukleozale baititu molekulak aluminioarekin lotzeko.



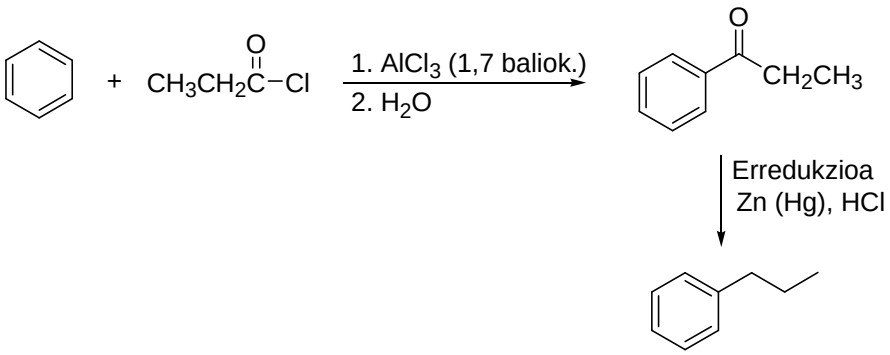
Azilazioa alkilazioa baino gehiago erabiltzen da, honako abantaila hauek dituelako:

a) Ez dira transposizioak gertatzen.

b) Azilo taldea elektroi-erakarlea denez, eraztun aromatikoa desaktibatu egiten du, eta, beraz, ez da poliazilazioa gertatzen.

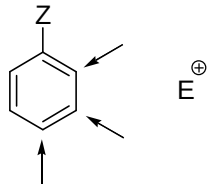
Zetona aromatikoak ez ezik, monoalkilbentzenoak (alkilazioaren produktuak) prestatzeko ere metodologia egokia da azilazioa.

Adibidea:



4.5.- S_EAr erreakzioaren norabidea eta erreaktibotasuna

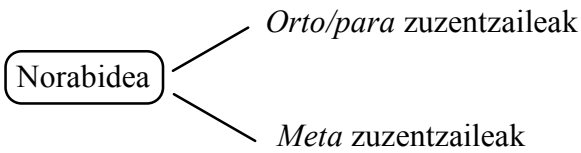
Erreakzioa bentzeno monoordezkatuetan gertatzen bada, posizio bat baino gehiagotan gerta daiteke ordezkapena.

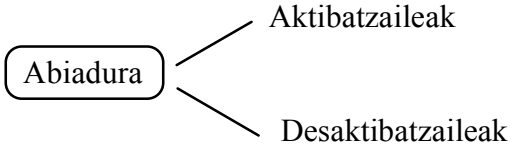


Honako aldagai hauek izan behar ditugu kontuan:

- Sartzen den taldea Z taldearekiko *orto, meta* edo *para* posizioan koka daiteke. Horri erreakzioaren norabide deritzo.
- Erreakzio hori bentzeno arruntaren gainekoa baino azkarrago edo motelago gerta daiteke, hots, erreaktibotasuna ezberdina izan daiteke.
- Z taldearen arabera, ordezkapenaren norabidea eta erreakzioaren abiadura ezberdina izango da.

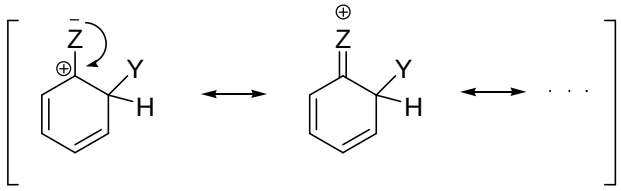
Honako hau da Z ordezkatzaileen sailkapena:





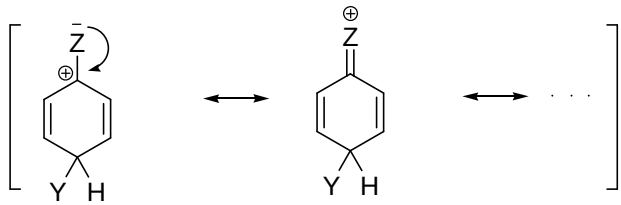
- Erreakzioaren abiadura handitzen duten ordezkatzaileak (eraztunaren dentsitate elektronikoa handitzen dutelako) **aktibatzaileak** dira.
- Abiadura txikitzen duten ordezkatzaileak (eraztunaren dentsitate elektronikoa gutxitzen dutelako) **desaktibatzaileak** dira.
- Z taldeak arenio ioia nola egonkortzen edo ezegonkortzen duen ikusita, abiadura eta norabidea zein den jakin dezakegu.
- Zenbat eta arenio ioia egonkorragoa izan, erreakzioa azkarrago gertatuko da.
    - Erresonantziaz edo indukzioz elektroi-emaile diren taldeek arenio ioia egonkortzen dute. Bentzenoaren kasuan baino azkarrago gertatzen dira erreakzioak eta, ondorioz, horiek aktibatzaileak dira.
    - Elektroi-erakarle direnek arenio ioia ezegonkortzen dute. Bentzenoren kasuan baino motelago gertatzen dira erreakzioak eta, ondorioz, horiek desaktibatzaileak dira.
- Efektu induktiboa aztertzen badugu, eta Z taldea elektroi¯emailea bada, *orto* eta *para* erasoei dagokien bitartekaria *meta* erasoari dagokiona baino egonkortuagoa egongo da. Beraz, Z elektroi-emailea bada, ***orto/para* zuzentzailea** izango da.
- Z taldea elektroi-erakarlea bada, ezegonkortuen egongo diren bitartekariak *orto* eta *para* erasoei dagozkie; beraz, Z elektroi erakarlea bada, ***meta* zuzentzailea** izango da.
- Erresonantzia-efektua kontuan hartzen badugu, eta Z elektroi-emailea bada, *orto* eta *para* erasoetan beste erresonantzia-egitura bat agertuko da.

orto



4 erresonantzia-egitura

para



4 erresonantzia-egitura

Z e^- emailea bada ⟶ aktibatzailea ⟶ *o,p*- zuzentzailea

Z e^- erakarlea bada ⟶ desaktibatzailea ⟶ *m*- zuzentzailea

* salbuespena (halogenoak)

4.5.1.- Z ordezkatzaile motak

1) Soilik efektu induktiboz elektroi-emaile direnak (+I). Horien artean, alkilo taldeak dira garrantzitsuenak. Horiek aktibatzaileak eta *orto/para* zuzentzaileak dira.

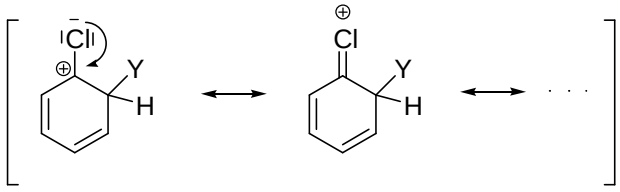
2) Erresonantziaz elektroi-emaileak (+R) direnak, hau da, eraztunari loturiko atomoak konpartitu gabeko elektroi bikotea duteneko kasuak.

- $\bar{\underline{O}}H$, - $\bar{\underline{O}}^{\ominus}$, $\bar{\underline{O}}R$, - $\bar{N}H_2$, - $\bar{N}HR$, -$\bar{N}R_2$, -$\bar{N}HCOR$, - $\bar{\underline{O}}COR$, - $\bar{\underline{S}}R$, $\bar{\underline{X}}$: (kasu berezia)

Horiek nahiz eta indukzioz elektroi-erakarle izan, erresonantzia nagusitzen da (halogenoetan izan ezik). Aktibatzaileak eta *orto/para* zuzentzaileak dira.

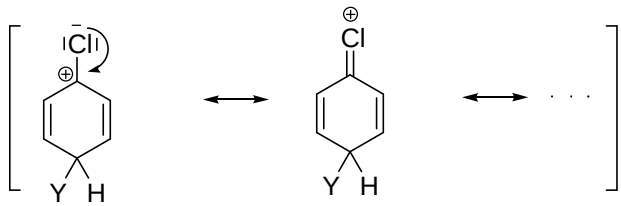
Halogenoen kasuan, efektu induktiboa oso sendoa denez desaktibatzaileak dira, nahiz eta *orto/para* zuzentzaileak izan (erresonantzia-egitura berria agertzen baita).

orto



4 erresonantzia-egitura

para



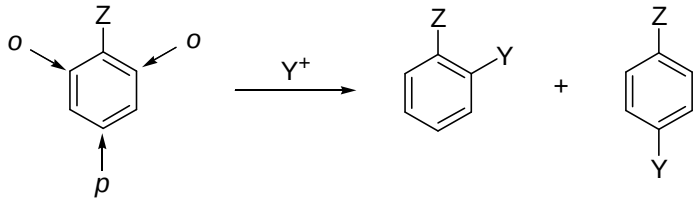
4 erresonantzia-egitura

3) Erresonantziaz eta indukzioz elektroi-erakarle (-I, -R) diren ordezkatzaileak. Horiek desaktibatzaileak eta *meta* zuzentzaileak dira.

$-\overset{\oplus}{N}R_3$, $-NO_2$, -CN, -COH, -COR, -COOH

4.5.2.- Orto/para produktuen proportzioa

Estatistikaren arabera *orto* produktua nagusitzen da; izan ere, bi posizio *orto* daude bentzeno monoordezkatuetan.

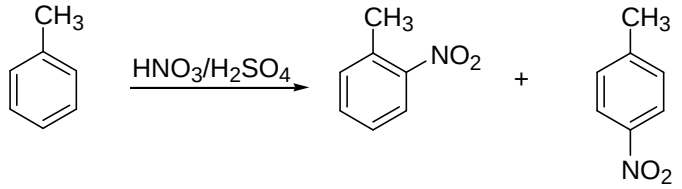


% 66 % 33

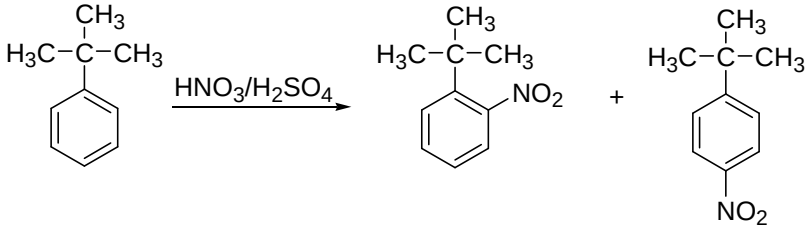
Estatistikaren araberako proportzioa

Z taldearen arabera, proportzio hori aldatu egingo da. Ordezkatzaileen tamaina handia denean, *orto* konposatuaren proportzioa txikiagoa da eragozpen esterikoak agertzen direlako; horri efektu esteriko deritzo.

Adibideak:



% 61 % 39

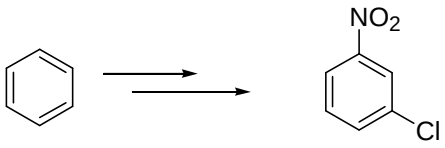


% 17 % 83

4.5.3.- Bentzeno diordezkatuen sintesia

Bentzeno diordezkatuen sintesia planteatzen denean, kontuan izan behar dira *orto/para* eta *meta* zuzentzaileen efektuak.

Adibidea: m-kloronitrobentzenoaren sintesia.



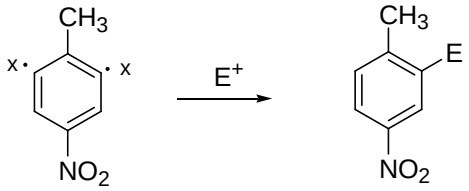
m-kloronitrobentzenoaren sintesiaren kasuan, lehenengo, bentzenoaren nitrazioa egin beharko litzateke eta, gero, nitrobentzenoaren klorazioa.

4.5.4.- Bentzeno diordezkatuen norabidea

Ordezkatzaileak *orto/para* eta *meta* zuzentzaileak izan daitezkeela kontuan izanik, bentzeno diordezkatuetan agertuko litzatekeen ordezkapen elektroizale aromatikoaren (S_EAr) erreakzioaren norabidea (hots, elektroizalearen ordezkapenaren posizioa) aurresan daiteke.

- Kasurik errazena bi taldeek posizio berdinera zuzentzen dutenekoa da.

Adibidea: p- nitrotoluenoa

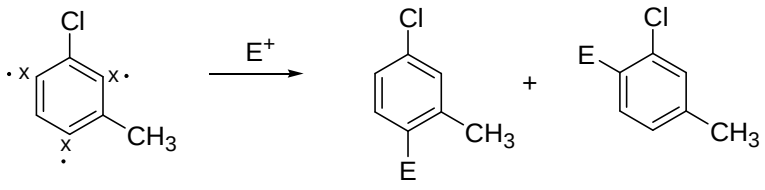


· ≡ NO_2-ak zuzentzen duen posizioa

x ≡ CH_3-ak zuzentzen duen posizioa

- *meta* posizioan dauden bi ordezkatzaileren artean ez da hirugarren taldea sartuko, eragozpen esterikoa dagoelako.

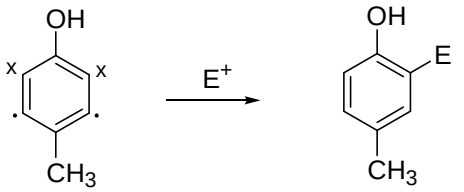
Adibidea:



- Talde baten efektu zuzentzailea beste taldearen aurkakoa denean, honako arau hau hartu behar da kontuan:

- Aktibatzaile sendoak nagusitu egiten dira aktibatzaile ahulen eta desaktibatzaileen aurrean.

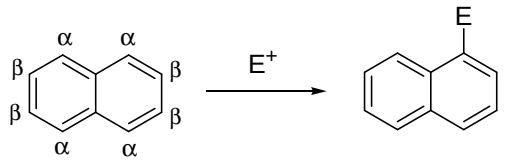
Adibidea:

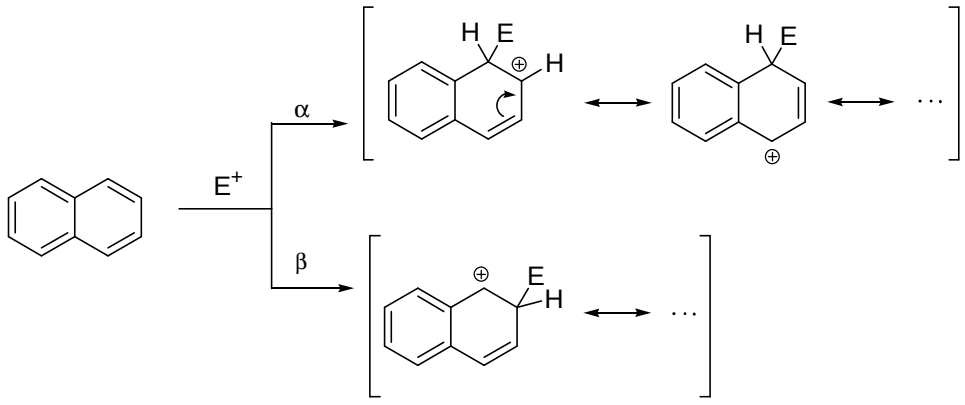


Produktu nagusia

4.6.- Ordezkapen elektroizale aromatikoaren (S_EAr) erreakzioa eraztun kondentsatuetan (naftalenoan)

Naftalenoan bi posizio daude. Nagusiki α posizioan gertatzen da ordezkapena. α eta β posizioari dagozkion arenio ioiak konparatzen baditugu, α ordezkapenean arenio egonkorragoa lortzen da, erresonantzia-egitura gehiago agertzen baitira.

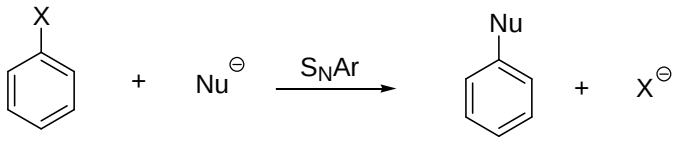




7. GAIA. ARENOAK II: HALUROAK, ALKOHOLAK, ETERRAK ETA AMINA AROMATIKOAK

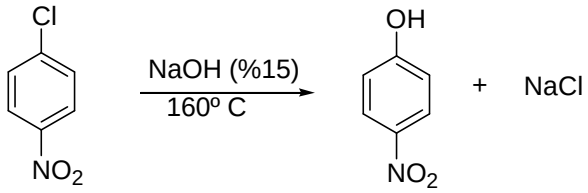
1. HALOBENTZENOAK

Konposatu horietan, ordezkapen nukleozale aromatikoa (S_NAr) gertatzen da.



- Nukleozaleak elektroi falta bilatzen du, eta eraztunean π hodei elektronikoa dago. Ondorioz, zaila suertatzen da ordezkapen nukleozale aromatikoaren erreakzioa.
- Erreakzioa gertatzeko, elektroi-erakarle diren taldeak behar dira eraztun aromatikoan.
- Talde ateragarriarekiko *orto* eta/edo *para* posizioetan, talde elektroi-erakarle eraginkorrak behar dira.

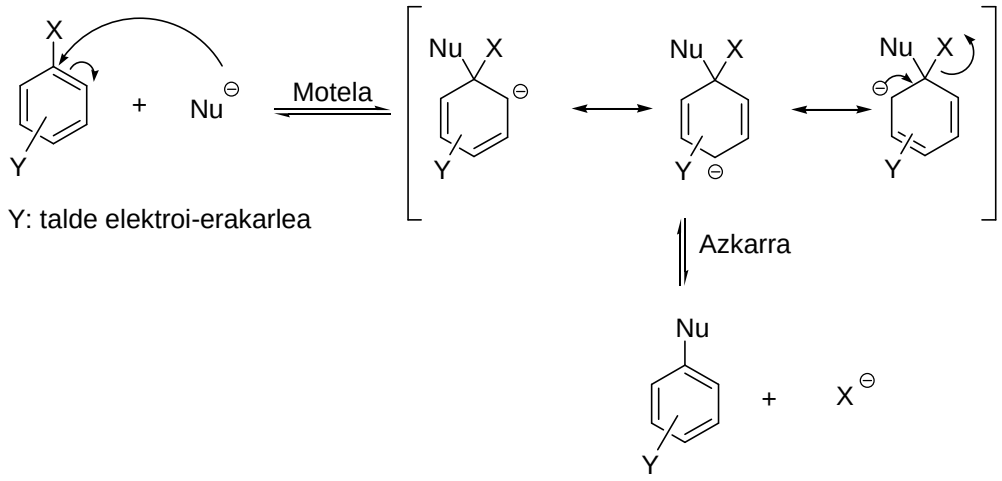
Adibidea:



Mekanismoa:

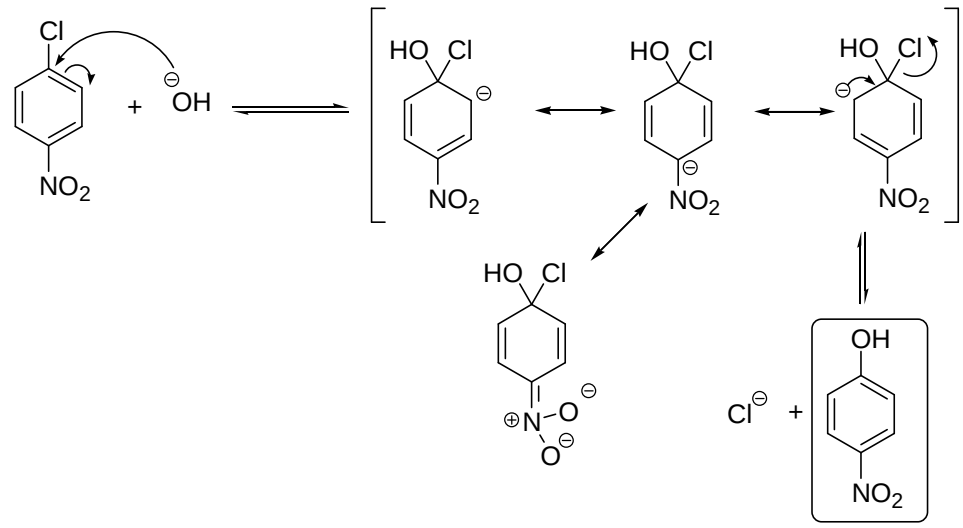
Baldintzen eta substratuaren arabera, bi mekanismo ezberdinetatik joan daiteke erreakzioa:

1. Adizioa-eliminazioa

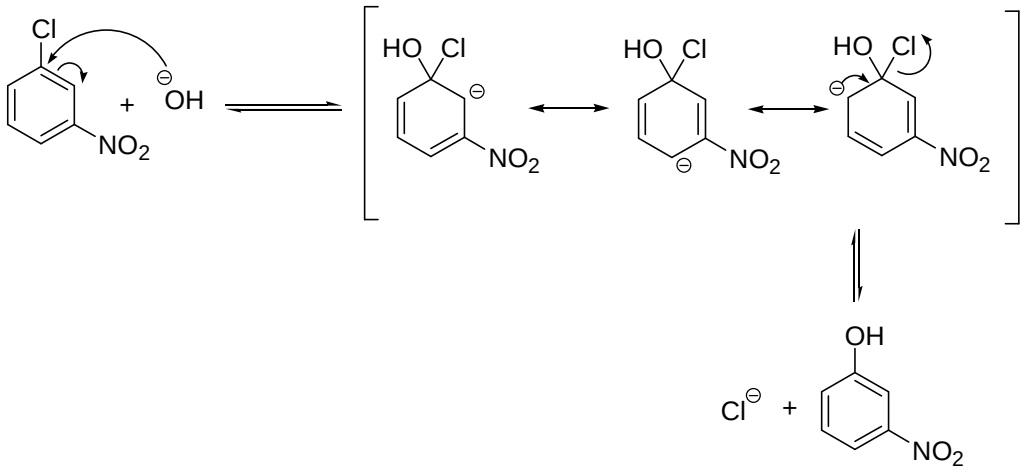


- Mekanismo hori gerta dadin, aril haluroan, *orto* eta *para* posizioetan, talde elektroi-erakarleak egon behar dute, eraztunaren dentsitate karga negatiboa txikitzeko eta bitartekaria egonkortzeko.
- Lehenengo etapan, nukleozalearen erasoak karga ez-lekutua duen anioia eratzen du. Bitartekari horretan karga negatiboa elektroi-erakarleak diren ordezkatzaileek egonkortzen dute.
- Bigarren etapan talde ateragarria (X) kanporatzen da, eta, hala, aromatikotasuna berreskuratzen da.

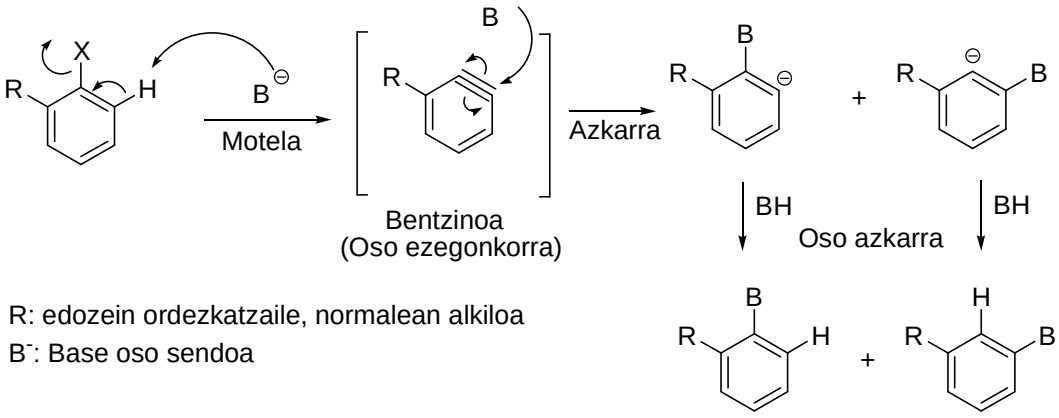
Adibidea:



- Ordezkatzailea meta posizioan dagoenean, ezin dezake erresonantziaz karga negatiboa egonkortu.



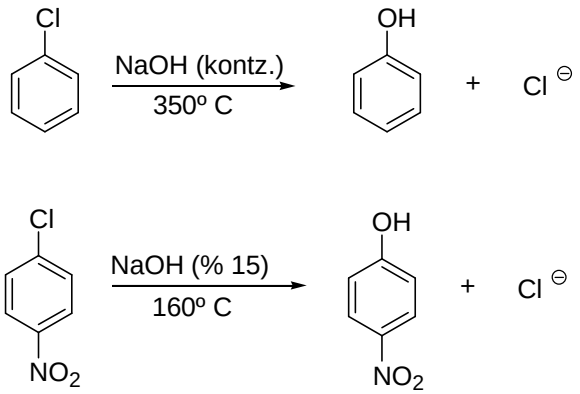
2. Eliminazioa-adizioa

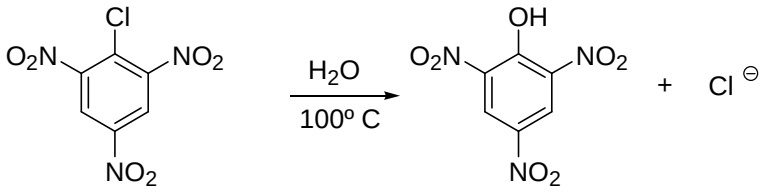


R: edozein ordezkatzaile, normalean alkiloa
B^-: Base oso sendoa

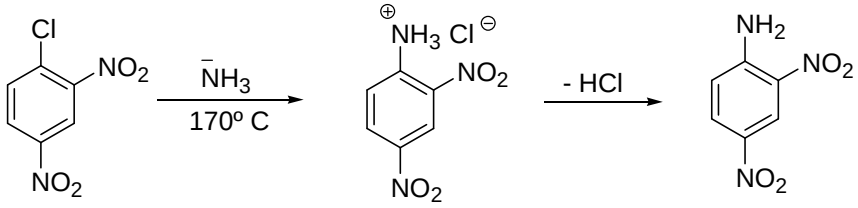
Halogenoa elektronegatiboa denez, ondoan dagoen protoi aromatikoak izaera azidoa dauka. Beraz, base sendo batekin tratatuz gero, elimina daiteke.

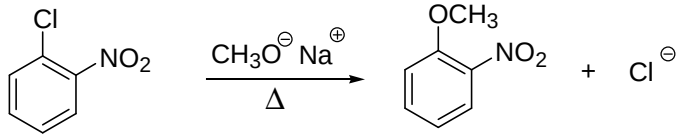
Adizio-eliminazio mekanismoaren adibideak:



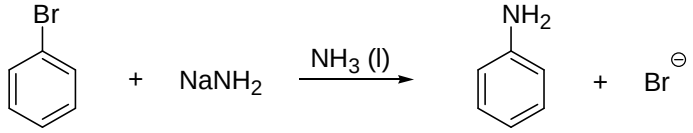


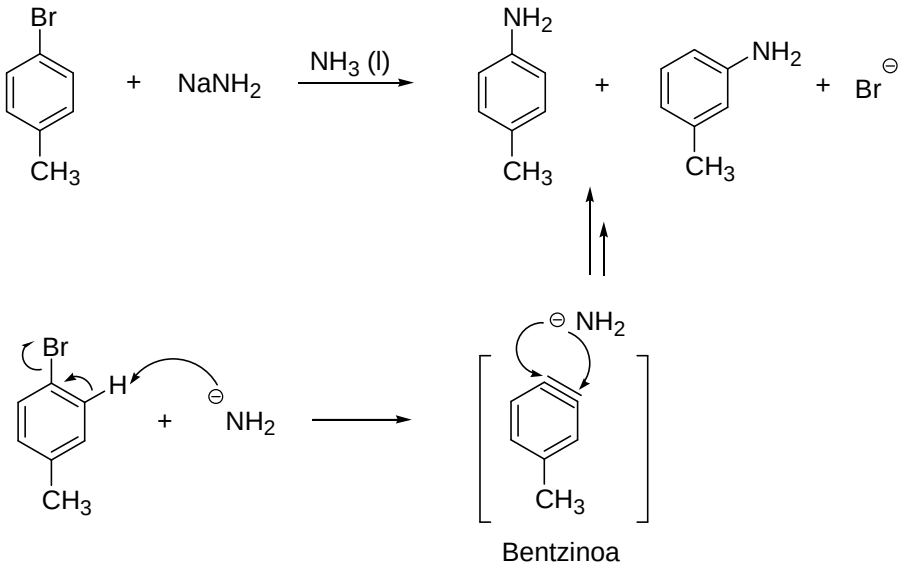
- Eraztun aromatikoan zenbat eta talde elektroi-erakarle gehiago egon (*orto* eta *para* posizioetan), erreakzioa errazago gertatuko da.
- Erreakzio horretan beste zenbait nukleozale erabil daitezke:





Eliminazio-adizio mekanismoaren adibideak:





Bentzinoa

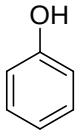
2. FENOLAK

2.1.- Ezaugarri fisikoak

Fenola konposatu aromatiko polarra da. Hidrogeno-loturak era ditzake eta, ondorioz, irakite-puntu altua du. Azidotasunari dagokionez, alkohol alifatikoak baino azidoagoa da; izan ere, eratzen den fenoxido anioiaren karga negatiboa erresonantziaz egonkortzen da. Hurrengo irudian adierazten dira fenolen eta alkohol alifatikoen azidotasun konstanteen balioak:

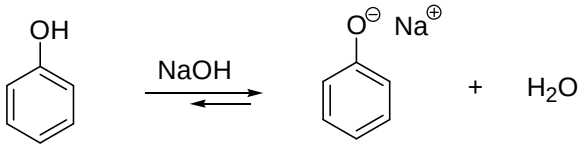
Pk_a(Ar-OH) = 11

Pk_a(R-OH) = 17



Fenola (alkohol aromatikoa)

Adibidea:

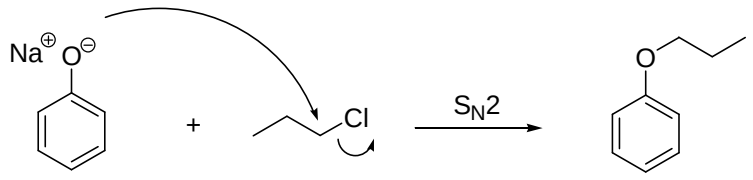


Fenoxidoa
(Erresonantziaz egonkortua)

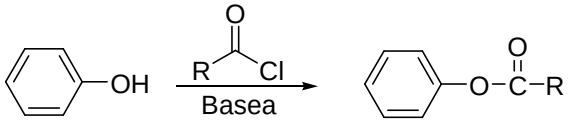
2.2.- Fenolen erreaktibotasuna

Alkohol aromatikoek honako erreakzio hauek ematen dituzte:

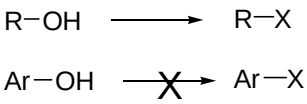
- Azido-base erreakzioak.
- Eterren eraketaren erreakzioak:



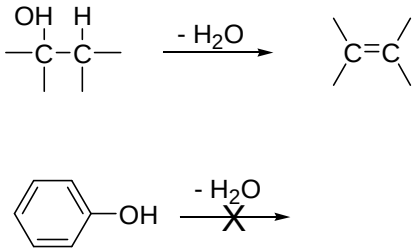
- Esterren eraketa:



- Karbono-oxigeno lotura apurtzen duten erreakzioei dagokienez, alkohol alifatikoetan ez bezala, alkohol aromatikoetan ez da gertatzen ordezkapen nukleozalerik.



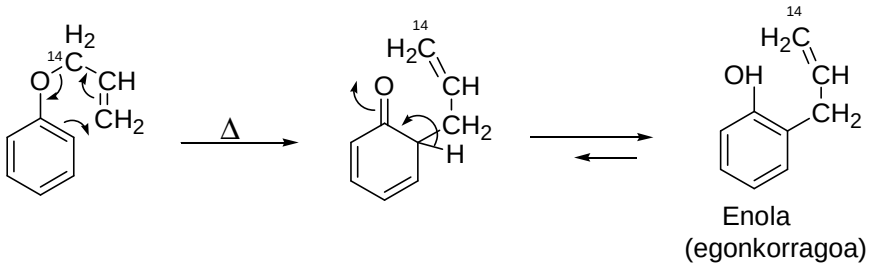
- Fenolek ez dute eliminazio-erreakzioa ematen.



- Fenoletan ordezkapen elektroizale aromatikoa gerta daiteke (nitrazioa, sulfonazioa, halogenazioa…).

3. ETER AROMATIKOAK

Eter aromatikoek Claisen transposizioa ematen dute. Erreakzio horretan, eterra enol (fenol) bilakatzen da.



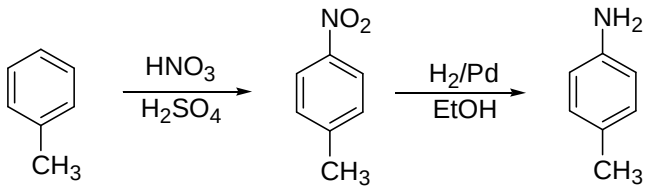
Erreakzio horren mekanismoa markaketa isotopikoaren bidez frogatu da; horretarako, ^{14}C isotopoa erabili da.

4. AMINA AROMATIKOAK

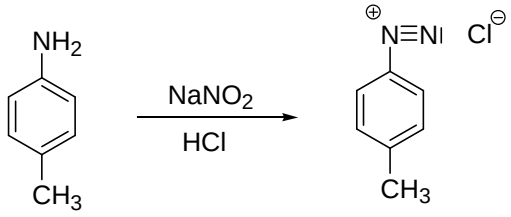
4.1.- Diazonio-gatzen eraketa

- Arilaminek azido nitrosoarekin erreakzionatzen dutenean, arildiazonio-gatzak eratzen dira. Horiek egonkorrak dira ur disoluzioetan, 0ºC-10ºC tenperatura tartean. Tenperatura altuagoetan deskonposatzen dira.
- Diazonio-taldea beste funtzio-talde batzuengatik ordezka daiteke, hala nola, -H, -OH, -CN, -X.
- Amina primarioak prestatzeko, eraztun aromatikoaren nitrazioa egin behar da eta, ondoren, nitrokonposatuaren erredukzioa.

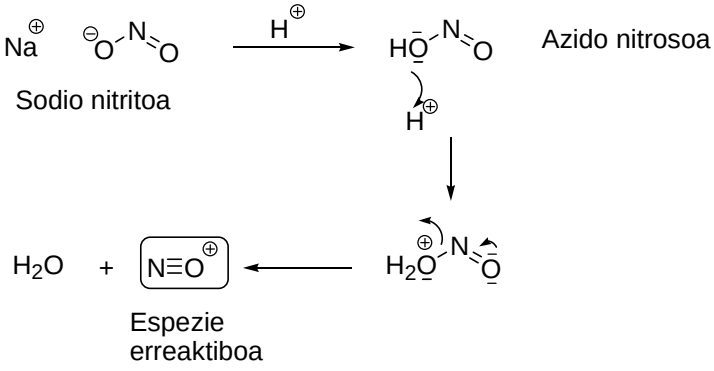
Adibidea:

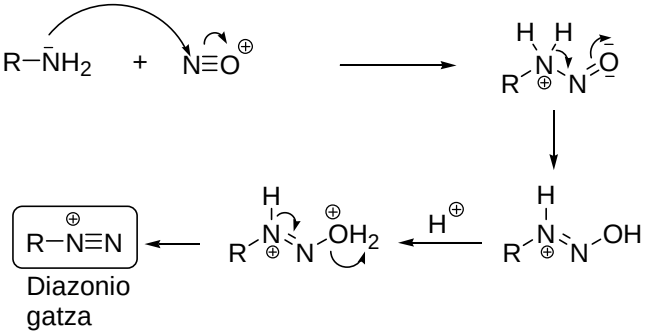


- Amina primarioek arildiazonio-gatza eratzen dute azido nitrosoarekin.



4.1.1.- Honako hau da diazonio-gatzaren eraketaren mekanismoa:



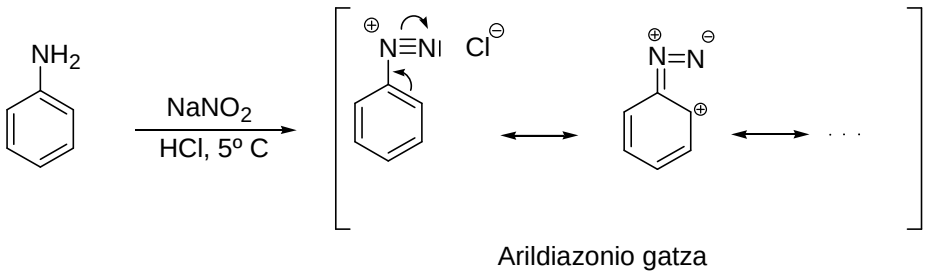


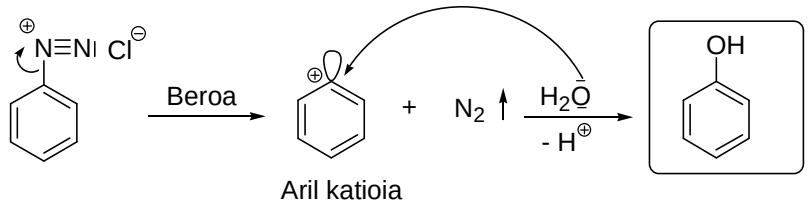
R alkil-taldea denean oso ezegonkorrak dira, ez baitira erresonantziaren bidez egonkortzen, eta erraz askatzen dute nitrogeno gasa.

R feniloa denean ez da hori gertatzen, erresonantzia-egituren bidez egonkortua dagoelako.

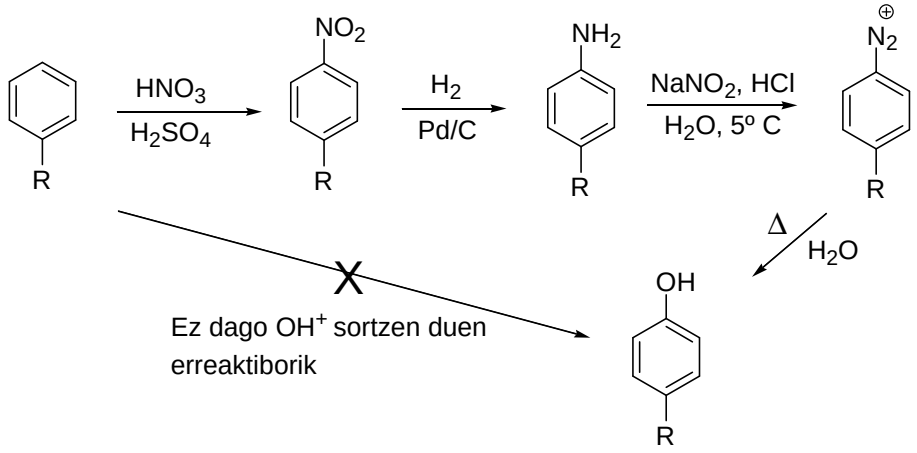
4.1.2.- Diazonio-taldearen ordezkapena: fenolen eraketa

- Arildiazonio-gatza egonkorra da 0ºC-10ºC tenperatura tartean, baina berotzean inguruko urak nukleozale moduan jokatzen du eta fenola eratzen da.





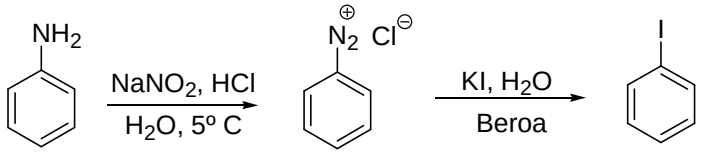
- Aril diazonioa metodo egokia da eraztun aromatikoetan hidroxilo-taldea sartzeko. Izan ere, talde hori ezin daiteke zuzenean konposatu aromatikoan sartu ordezkapen elektroizale erreakzioaren bidez.



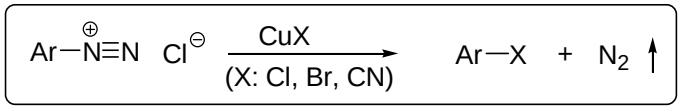
4.1.3.- Sandmeyer erreakzioa

- Arildiazonio-gatzak beste nukleozale batzuen presentzian deskonposatzen direnean, halogenoagatik edo zianuroagatik ordezka daitezke.

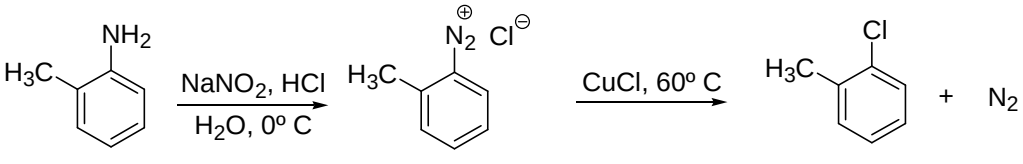
  Adibidea: KI-ren bidezko ordezkapena



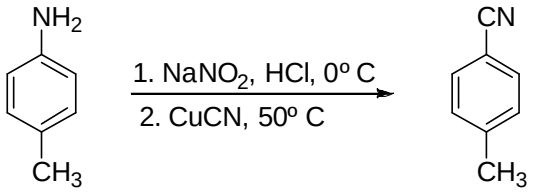
- Beste nukleozaleak erreakzionatzean, hots, kloruroa, bromuroa edo zianuroa, emaitza hobeak lortzeko Cu (I) gatzekin batera egiten da erreakzioa. Horrela, CuCl, CuBr eta CuCN konposatuek aridiazonio-gatzekin erreakzionatzen dute eta, ondorioz, ArCl, ArBr eta ArCN konposatuak eratzen dira.
- Diazonio-taldea ordezkatzeko Cu (I) gatzak erabiltzeari **Sandmeyer erreakzio** deritzo.



Adibideak:



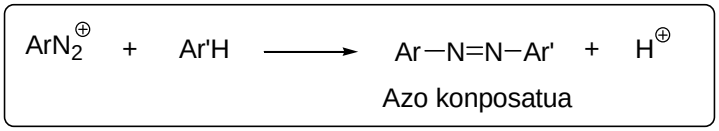
% 79



% 70

4.2.- Kopulazio-erreakzioak

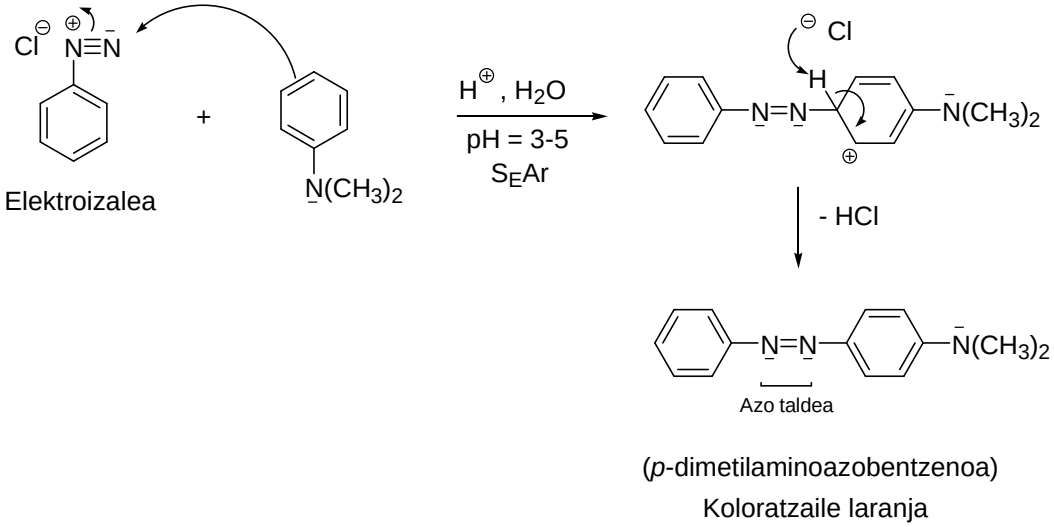
- Diazonio-gatzak elektroizale ahulak dira. Hala ere, konposatu aromatiko erreaktiboekin (aktibatuekin) erreakziona dezakete, eta AZO konposatuak eratzen dituzte.
- Ordezkapen elektroizale aromatikoaren (S_EAr) erreakzioak diren horiei kopulazio-erreakzio edo diazo-akoplamenduzko erreakzio deritze.



- Diazonio-ioia erasotzen duen eraztun aromatikoak (Ar´H) talde elektroi-emaileak izan behar ditu, hala nola, -OH, -NR_2... Talde aktibatzailearekiko *para* posizioan gertatzen da ordezkapena.
- Kopulazio-erreakzioetan lortzen diren produktuek kolore bizia dute eta koloratzaile moduan erabiltzen dira; horiei koloratzaile azoiko deritze.

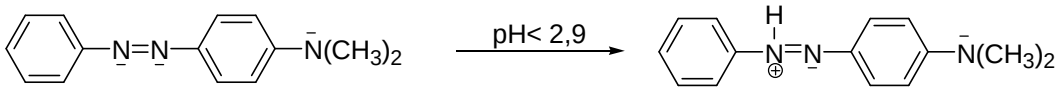
Adibidea:

N,N-dimetilaminak bentzenodiazonio kloruroarekin erreakzionatzean, laranja bizi kolorea duen koloratzailea sortzen du. Koloratzaile hori gaur egun erabiltzen ez den arren, jakien industrian erabili izan ohi da.



(*p*-dimetilaminoazobentzenoa)
Koloratzaile laranja

- Koloratzaile azoikoak adierazle moduan ere erabiltzen dira, protonazioaren bidez kolorez aldatzen baitira.

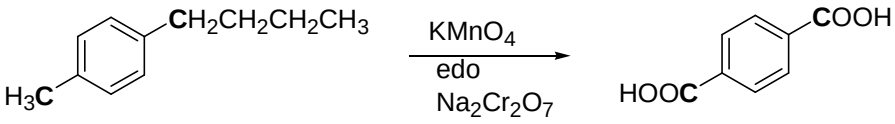


laranja-horia gorria

5.- OXIDAZIO-ERREAKZIOAK

- Aromatikoa denez, bentzeno-eraztuna ez da erraz oxidatzen. Bai, ordea, posizio bentzilikoa, hidrogenodun ordezkatzaile alkilikoak oxidagarriak baitira.
- Alkilo-taldeekin ordezkatutako bentzenoak oxidatuz, azido aromatikoak lortzen dira. $KMnO_4$ edo $Na_2Cr_2O_7$ gisako erreaktiboak erabiliz, karbono-karbono lotura bentzilikoak apurtu eta, ondoren, alkil-taldeak oxidatzen dira.

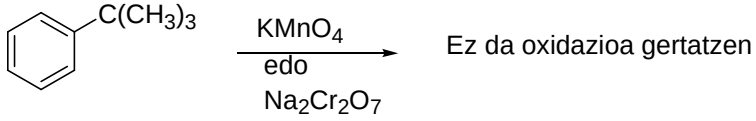
Adibidea:



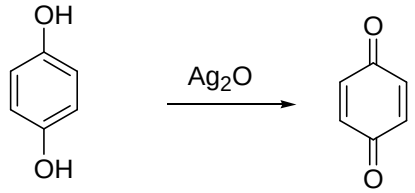
Azido 1,4-bentzenodikarboxilikoa
(Azido tereftalikoa)

- Prozesuak aurrera egiteko, gutxienez karbono-hidrogeno lotura bentziliko bat behar da substratuan. Beraz, alkilbentzeno tertziarioak geldoak dira.

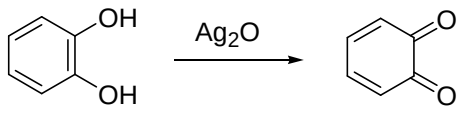
Adibidea:



- Kasu berezia: 1,2- eta 1,4-dihidroxibentzenoaren oxidazioz bentzokinonak lortzen dira.



1,4-Bentzokinona



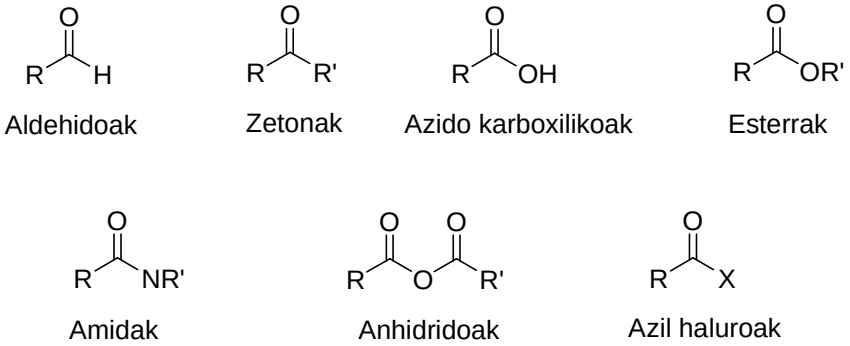
1,2-Bentzokinona

8. GAIA. KARBONO-OXIGENO LOTURA BIKOITZA DUTEN KONPOSATUEN ERREAKZIOAK I: ADIZIO NUKLEOZALEA

1. SAILKAPENA, EGITURA ETA KARBONILO TALDEAREN IZAERA DIPOLARRA

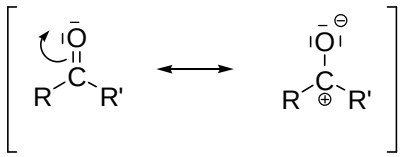
1.1.- Sailkapena

- Karbonilo funtzio-taldea honako konposatu hauetan agertzen da:



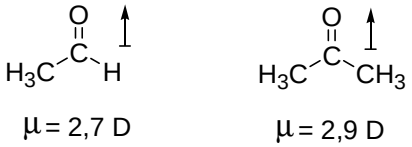
1.2.- Egitura

- Karbonilo funtzio-taldean bi lotura agertzen dira: σ eta π.
- Karbonoak sp^2 hibridazioa dauka. Orbital horiek hiru lotura σ eratzen dituzte, eta loturen arteko angelua 120º da.
- Hibridatu gabeko p orbitalen artean gertatzen den gainezarpenaren ondorioz sortzen da π lotura.
- C=O lotura polarra eta sendoa da. Bere lotura-indarra 160-180 kcal/mol-ekoa da.



1.3.- Izaera dipolarra

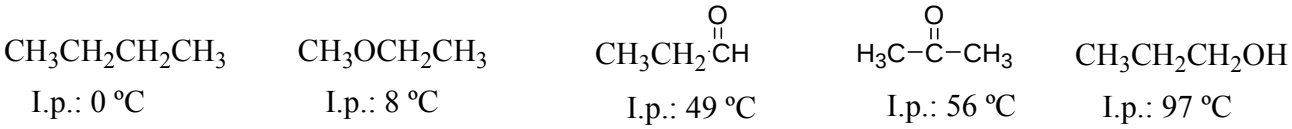
- Karbonilo funtzio-taldearen polaritateak konposatu horien erreaktibotasuna baldintzatzen du. Karbono atomoa gune elektroizalea da, eta oxigeno atomoa gune nukleozalea.



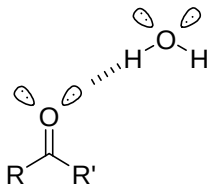
1.4.- Konposatu karbonilikoen ezaugarri fisikoak

- Konposatu polarrak dira, eta, beraz, irakite-puntuak hidrokarburoenak eta eterrenak baino altuagoak dira.
- Zetonen eta aldehidoen irakite-puntuak pisu molekular antzekoa duten alkoholen edo aminen irakite-puntua baino baxuagoak dira.

Adibidea:

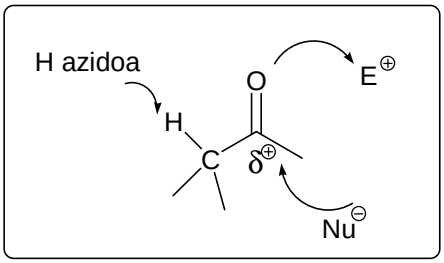


- Oxigenoak dituen konpartitu gabeko elektroi bikoteari esker, hidrogeno-zubiak era ditzakete O-H edo N-H loturak dituzten beste konposatuekin.

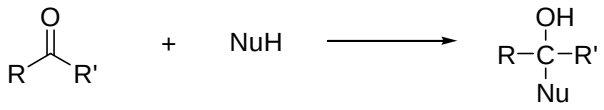


- Pisu molekular baxuko aldehido eta zetonak uretan disolbagarriak dira.
- Naturan dauden konposatu karboniliko asko jangaien usain eta zaporearen erantzuleak dira.

2.- KARBONILOAREN GAINEKO ADIZIO NUKLEOZALEA (A_N)

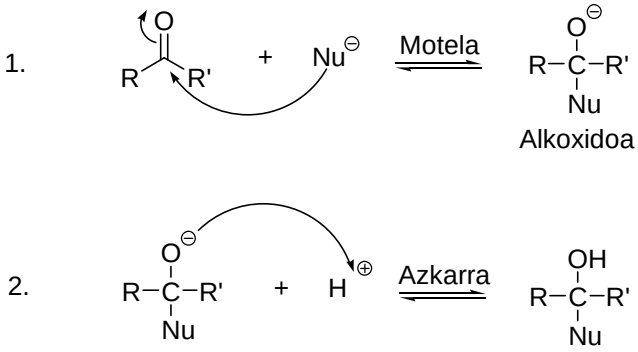


- Karboniloaren gainean gertatzen den erreakzio arruntena **adizio nukleozalea** da. Erreakzio horretan, C=O lotura bikoitzean nukleozalea eta protoia adizionatzen dira.



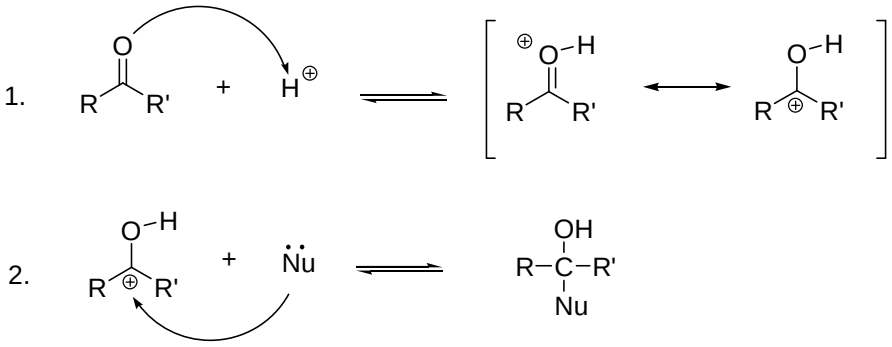
2.1.- Katalisi basikoaren bidezko adizio nukleozalea

- Erreakzio hori nukleozale sendoekin gertatzen da. Honako hau da haren mekanismoa:



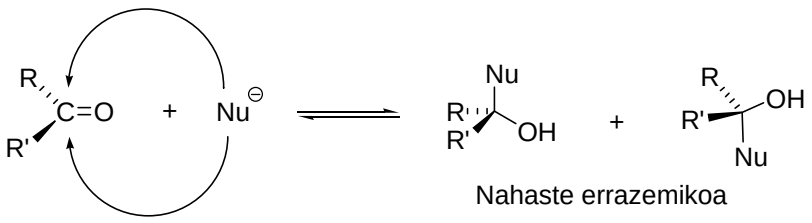
2.2.- Katalisi azidoaren bidezko adizio nukleozalea

- Nukleozale ahulekin adizio nukleozalea gertatzeko ingurune azidoa behar da. Erreakzioaren lehenengo etapan eraso elektroizalea gertatzen da eta, bigarrenean, eraso nukleozalea.



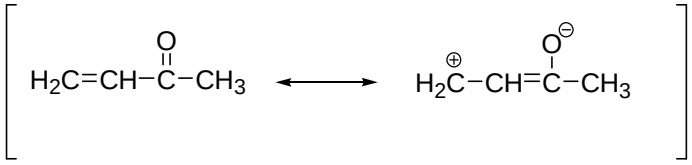
2.3.- Adizio nukleozalearen estereokimika

- Karboniloa laua denez, nukleozalearen erasoa goitik eta behetik gerta daiteke; beraz, gune estereogenikoa sor daiteke eta, modu horretan, nahaste errazemikoa sortuko litzateke.

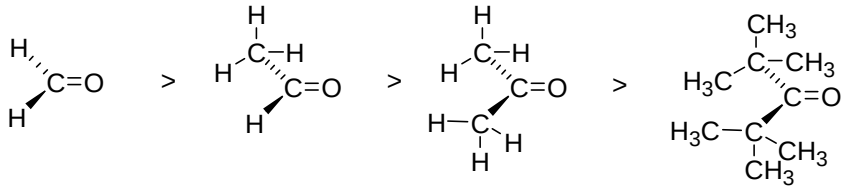


2.4.- Konposatu karbonilikoen erreaktibotasun erlatiboa

- Erreakzioaren abiadura R eta R' taldeen araberakoa da. R/R' ordezkatzaileak elektroi-emaileak badira, abiadura txikiagoa izango da. R/R' taldeak elektroi-erakarleak badira, aldiz, abiadura handiagoa izango da.
- Oro har, aldehidoak zetonak baino erreaktiboagoak dira nukleozalearen erasoaren aurrean.
- Aril taldeak erreaktibotasuna gutxitzen du erresonantzia-egiturak agertzen direlako, eta, beraz, karbonilo taldearen elektroizaletasuna gutxitzen dute.
- Karbonilo α,β-asegabetuetan ere erreakzioaren abiadura txikiagoa da.



- R taldeen efektu elektronikoaz gainera, efektu esterikoa ere kontuan izan behar da. Izan ere, aldehidoen kasuan eragozpen esterikoak txikiagoak dira, eta, beraz, erreaktiboagoak.



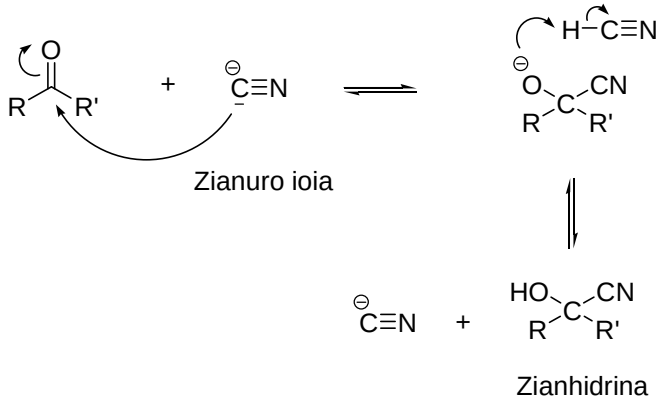
9. GAIA. ALDEHIDO ETA ZETONA FUNTZIO-TALDEETAN GERTATZEN DIREN ERREAKZIOAK

1. ADIZIO NUKLEOZALE SINPLEAK

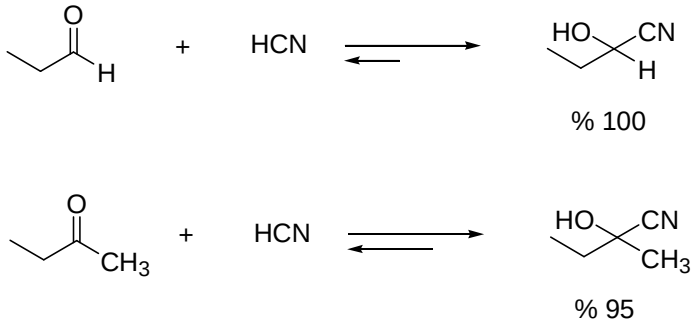
1.1.- Hidrogeno zianuroaren adizioa

- Hidrogeno zianuroa azido ahula denez, zianuro ioia (CN^-) base eta nukleozale sendoa da. Aldehidoekin eta zetonekin erreakzionatzen du, **zianhidrina** deritzen adizio-produktuak emateko.

Honako hau da erreakzio horren mekanismoa:

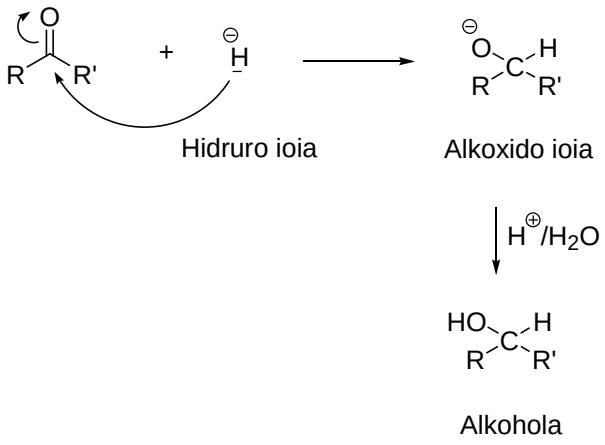


Adibideak:



1.2.- Hidruro bidezko erredukzioak

- Hidruro bidezko adizio nukleozalearen bidez alkoholak eratzen dira, hots, erredukzio-erreakzioa gertatzen da.

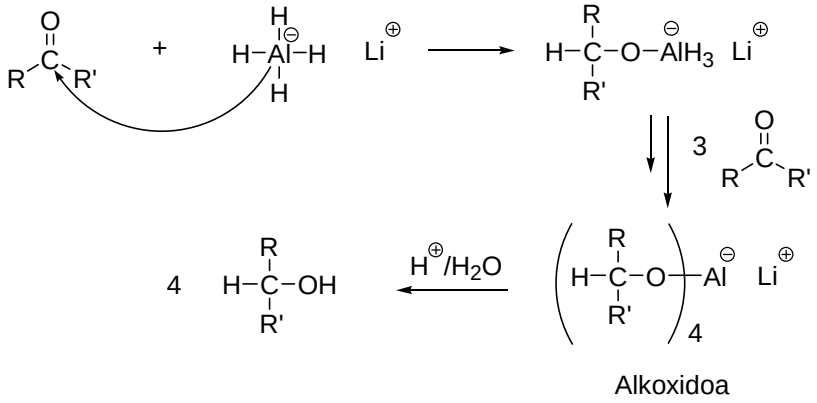


- Erredukzio hori egiteko gehien erabiltzen diren erreaktiboak sodio borohidruroa ($NaBH_4$) eta litio aluminio hidruroa ($LiAlH_4$) dira.

$LiAlH_4$

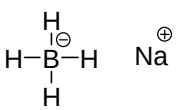
- Hezetasunarekin deskonposatzen den erreaktiboa da. Hori dela eta, erreakzio horiek disolbatzaile ez-protikoetan egiten dira.
- Urarekin edo alkoholekin erreakzio oso bortitza ematen dute, sutea sorraraz dezakeen hidrogenoa askatzen baita.

Mekanismoa:



- Erreaktibo horrek, aldehidoak eta zetonak ez ezik, azido karboxilikoen deribatuak (esterrak, amidak, nitriloak) ere erreduzitzen ditu.

$NaBH_4$

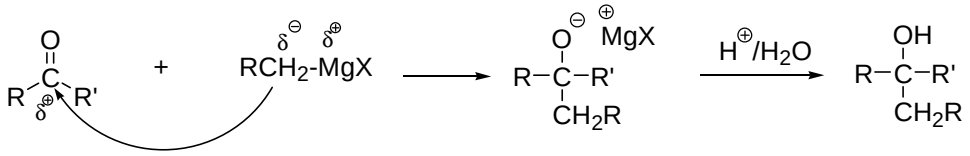


- Erreaktibo hori erreduzitzaile ahulagoa da. Hori dela eta, aldehidoak eta zetonak bakarrik erreduzitzen ditu.

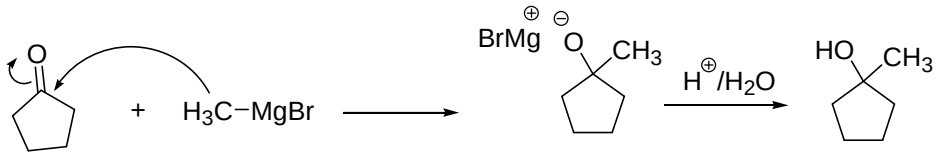
- Disolbatzaile protikoekin erabil daiteke.

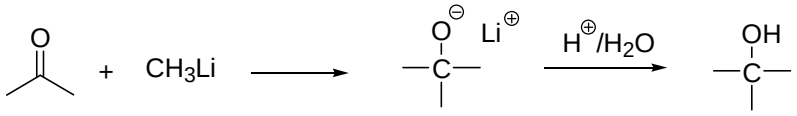
1.3.- Konposatu organometalikoen adizioa

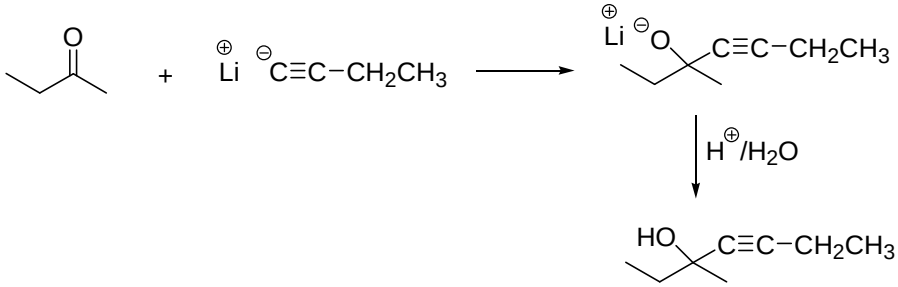
- Erreakzio oso erabilgarria da, karbono-karbono lotura berriak eratzen baitira.
- Erreakzio horretan, nukleozale modura jokatzen dute Grignard erreaktiboak (RMgBr), erreaktibo organilitikoak (RLi), metal azetiluroak eta antzeko konposatuek.



Adibideak:

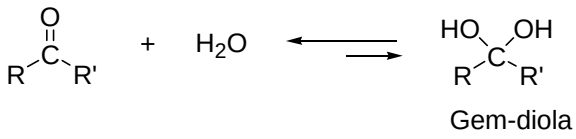






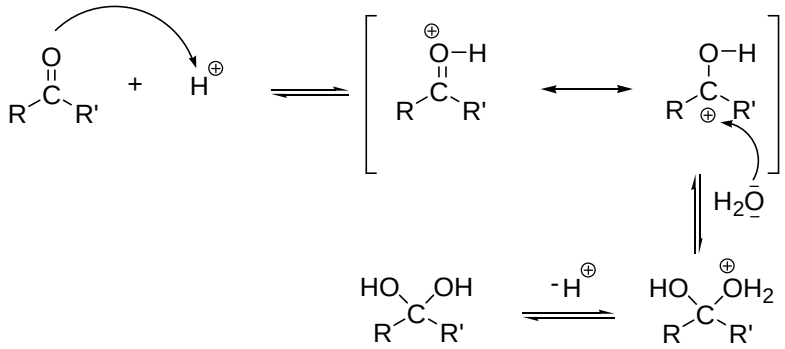
1.4.- Uraren adizioa

- Ur disoluzioan, zetona edo aldehidoa diol geminala (gem-diola) orekan dago egitura hidratatuarekin.
- Hidratazioa ingurune basikoetan edo azidoetan gerta daiteke eta, normalean, oreka ezkerrerantz desplazatua dago.



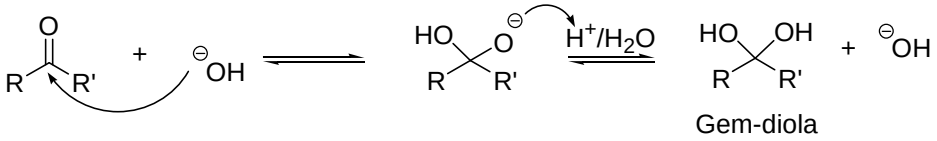
Ura da azidoekin gehien erabiltzen den nukleozalea. Baseekin, aldiz, hidroxilo anioia (OH^-).

Honako hau da katalisi azidoan gertatzen den mekanismoa:



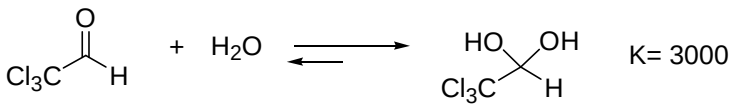
Honako hau da ingurune basikoan gertatzen den mekanismoa:

- Hidroxilo anioia ura baino nukleozaleagoa da, eta, beraz, anioi horrek erasotzen du karbonilo elektroizalea.



- Eratzen diren diol horiek ez dira egonkorrak, eta, horregatik, oso zaila da isolatzea.
- Talde elektroi-erakarleek hidratazioa faboratzen dute, karboniloa errreaktiboago egiten dutelako.

Adibidea:

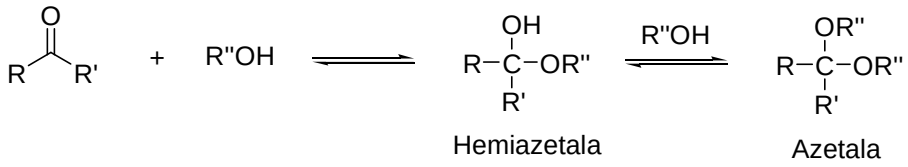


Aldehidoek zetonek baino joera handiagoa dute hidratazio-erreakzioa emateko. Zetonen hidratazio-oreka K= 10^{-4}-10^{-2} da. Aldehidoen kasuan K~ 1 da; horien artean formaldehidoa da salbuespena, bere hidratazio-oreka K= 2000 baita.

2.- ADIZIO NUKLEOZALEA ETA ORDEZKAPEN-ERREAKZIOAK

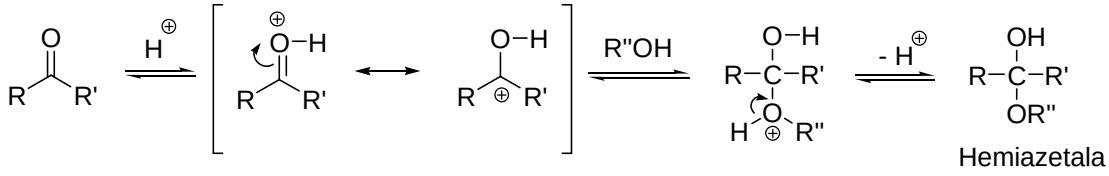
Alkoholen eta tiolen erreakzioak

- Aldehidoek eta zetonek alkoholekin erreakzionatzen dute azetalak/zetalak eratzeko.
- Erreakzioan alkoholaren bi molekula adizionatzen dira eta ur molekula bat eliminatzen da. Erreakzioa gertatzeko, katalizatzaile azidoa behar da.

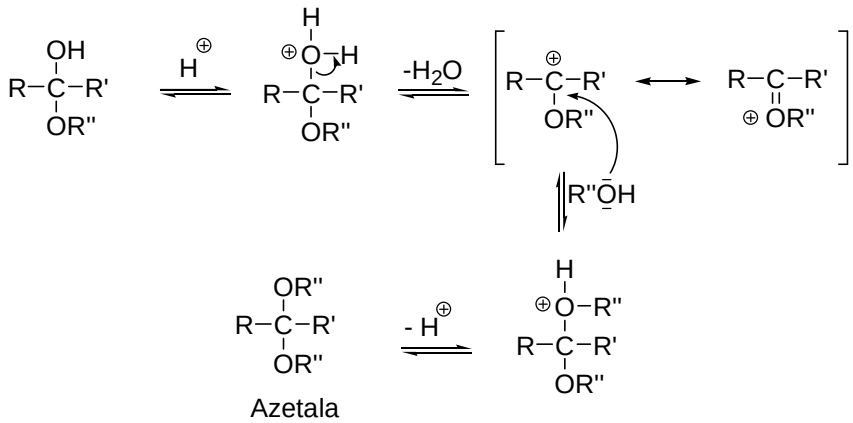


Erreakzioaren mekanismoa honako hau da:

1. Lehenengo etapan, azidoen bidez katalizatutako karboniloaren gaineko adizio nukleozalea gertatzen da.

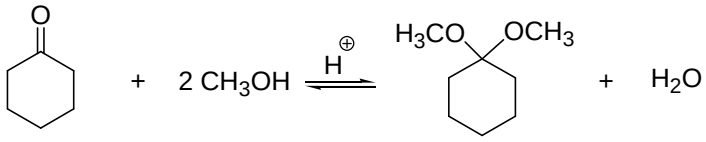


2.- Bigarren etapan, hemiazetala egonkorragoa den azetal bihurtzen da.

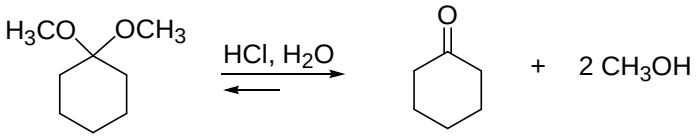


- Prozesua itzulgarria da, hau da, azetalak uretan erraz hidroliza daitezke ingurune azidoaren presentzian.

  Adibidea:



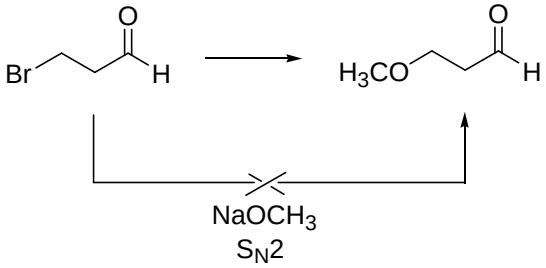
  Azetalaren hidrolisiak zetona ematen du:



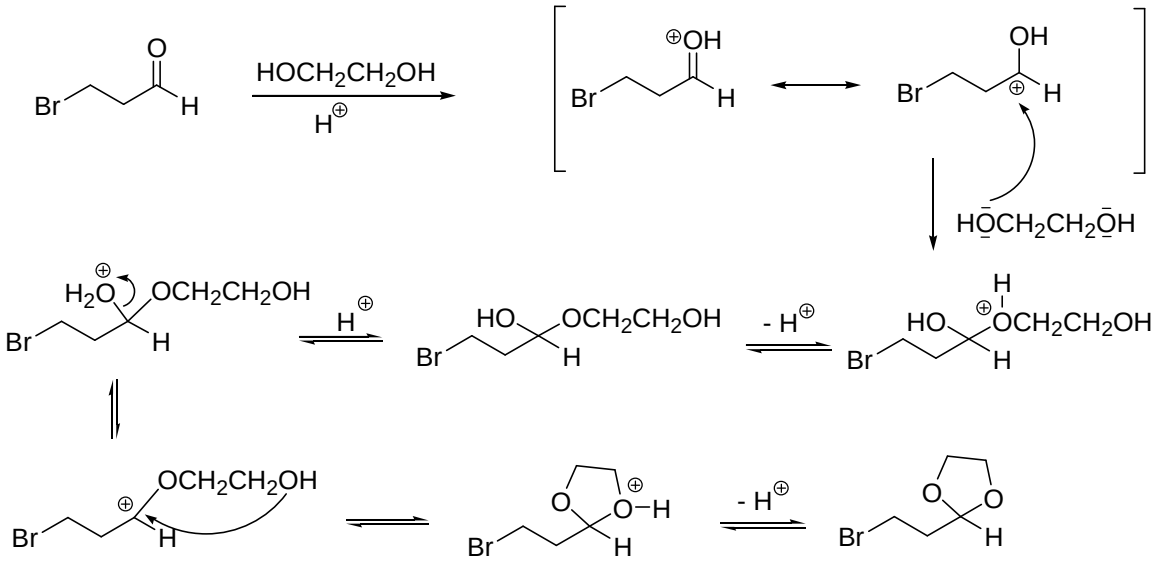
  Karbonilo taldea babestea

- Azetalak egonkorrak dira ingurune basikoetan eta, horregatik, zetonen eta aldehidoen talde babesle moduan erabiltzen dira.

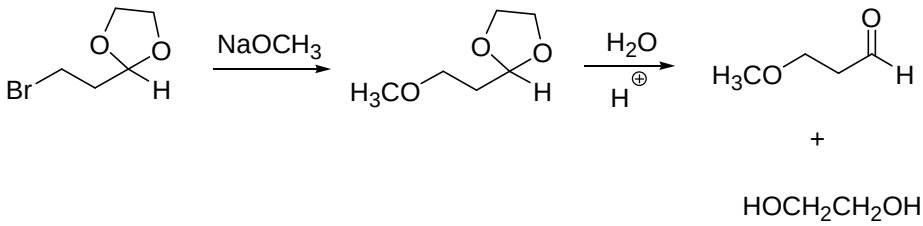
Adibidea:



  Albo-erreakziorik gerta ez dadin, karbonilo taldea babestu egin behar da eta, horretarako, azetal bihurtzea da metodo egokiena.

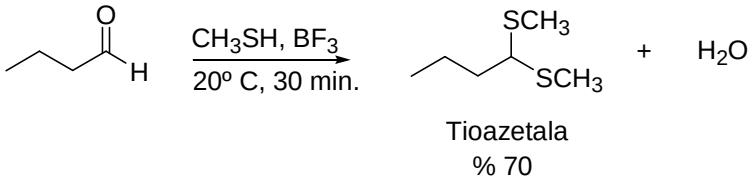


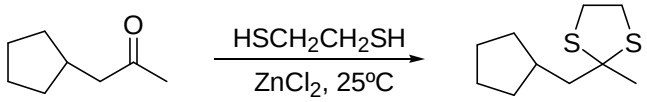
Azetala lortu ondoren, S_N2 erreakzioa egiten da eta, ondoren, hidrolisia gauzatzen da:



- Azetalak tiolak (RSH) erabiliz ere lor daitezke. Kasu horretan, tioazetalak lortzen dira.

Adibidea:

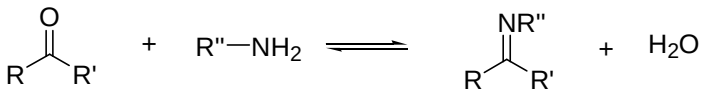




3.- ADIZIO NUKLEOZALEA ETA ELIMINAZIO-ERREAKZIOAK

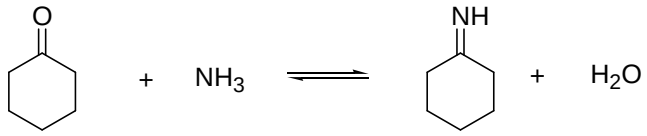
Aminekin eta nitrogeno deribatuekin gertatzen den kondentsazioa

- Amoniakoak eta amina primarioek aldehidoekin eta zetonekin erreakzionatzen dute **iminak** eratzeko.

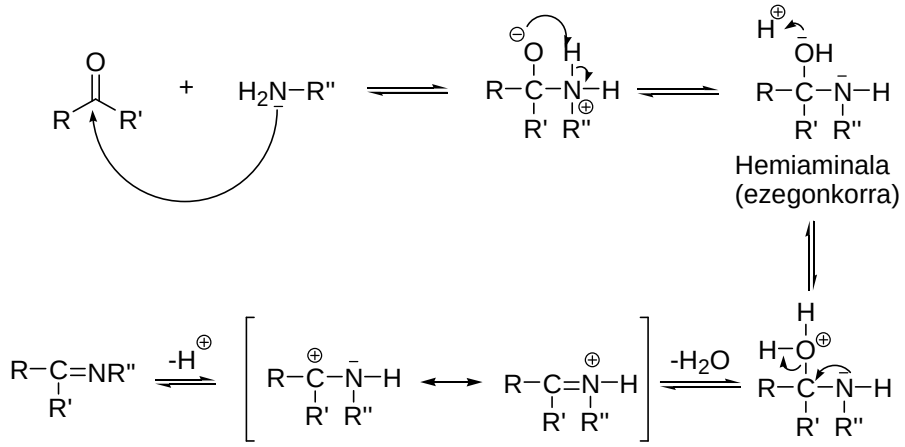


Iminak

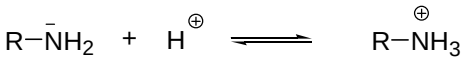
Adibidea:



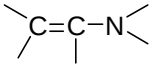
- Kondentsazio hori gertatzeko, katalisi azidoa behar da. Erreakzio horren mekanismoa honako hau da:



- Iminaren eraketan, eragin zuzena du ingurunearen pH-ak. Erreakzio horretan beharrezkoa da katalisi azidoa, baina pH<4 denean, amina protonatua agertzen da eta, ondorioz, nukleozaletasuna galtzen du.

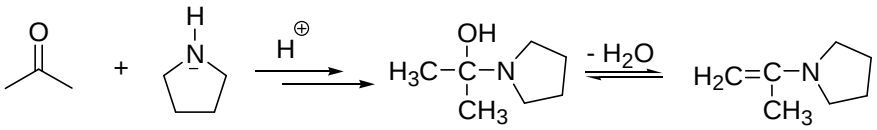


- Amina sekundarioen kasuan, iminen ordez **enaminak** eratzen dira.

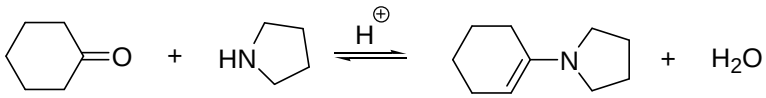


Enaminak

Adibideak:

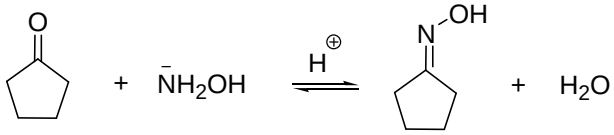


Enamina



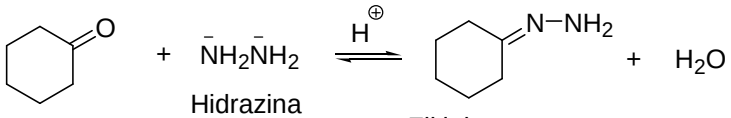
- Zetonek eta aldehidoek amina deribatuekin ere ematen dituzte erreakzioak, hala nola, hidroxilaminekin eta hidrazinekin. Modu horretan, iminen antzeko deribatuak eratzen dira, hau da, oximak eta hidrazonak.

Adibideak:



Hidroxilamina

Ziklopentanonaren oxima

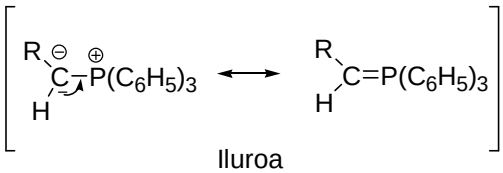


Hidrazina

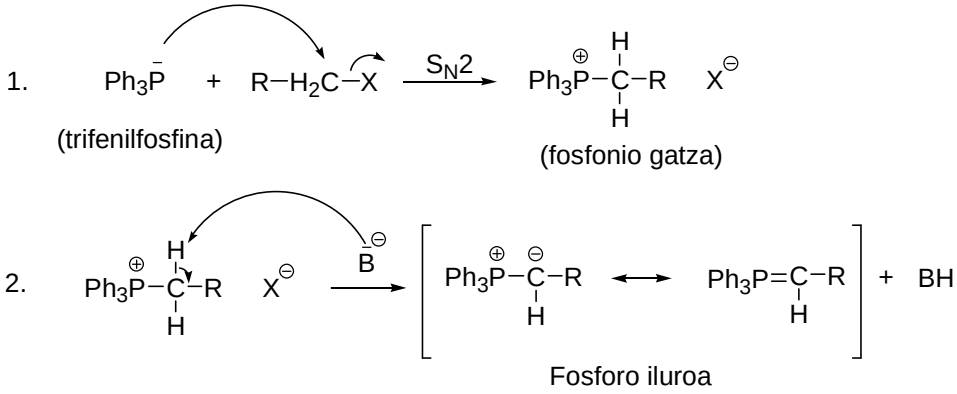
Ziklohexanonaren hidrazona

4.- ILUROEN ADIZIOA: WITTIG ERREAKZIOA

- 1954. urtean, George Wittig-ek, konposatu karboniliko batetik eta fosforoak egonkortutako anioi batetik abiatuz, C=C lotura eratzeko metodoa deskribatu zuen. Lan horregatik, Kimikako Nobel saria jaso zuen 1979. urtean.
- Erreakzio horretan iluroa erabiltzen da karbanioi moduan. Iluroa fosforo atomoak egonkortutako karbanioia da.

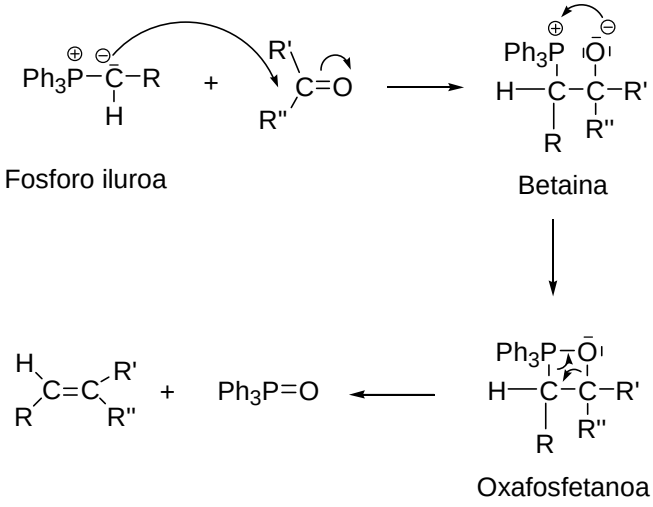


- Fosforo iluroak, trifenilfosfina eta alkil haluroak erabiliz prestatzen dira. Erreakzio hori bi etapatan gertatzen da:

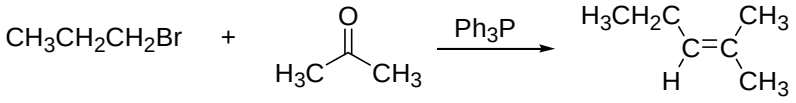


Honako hau da Wittig erreakzioaren mekanismoa:

- Iluroak karbanioi izaera du; beraz, karbono atomoak izaera nuklezoalea du, eta zetona eta aldehido funtzio-taldearekin erreakzionatzen du, **betaina** izeneko bitartekaria eratzeko.
- Betainan dauden kontrako kargen erakarpenak oxafosfetano eraztuna eratzen du.
- Ondoren, eraztuna apurtu egiten da, alkenoa eta trifenilfosfina oxidoa eratzeko.

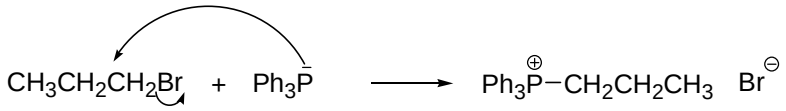


Adibidea: 2-metil-2-pentenoaren sintesia

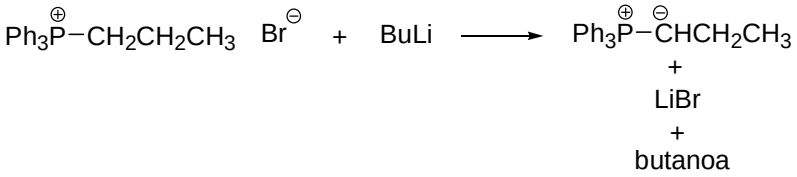


Honako hau da erreakzio horren mekanismoa:

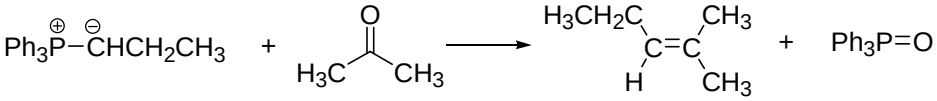
1. Fosfonio-gatzaren eraketa:



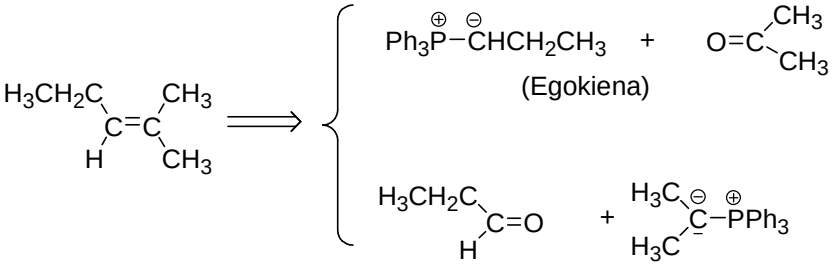
2. Iluroaren sintesia:



3. Iluroaren adizioa:



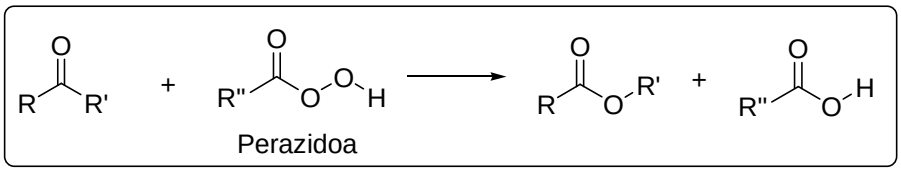
Produktuaren analisi erretrosintetikoak bi motatako substratuak erabil daitezkeela adierazten du:



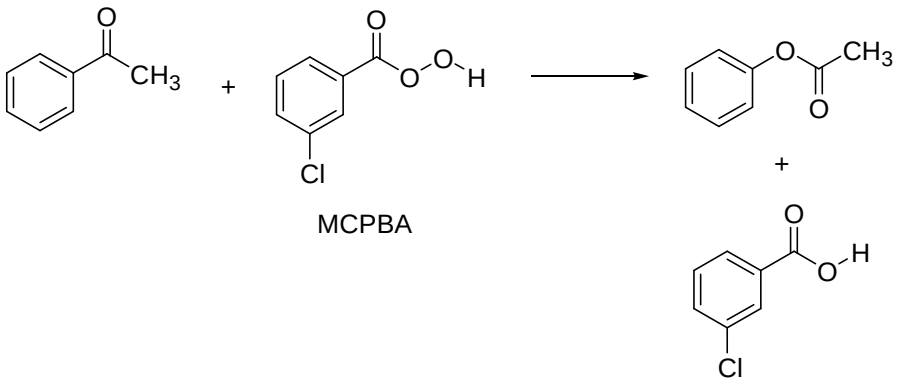
5.- ADIZIO NUKLEOZALEA ETA TRANSPOSIZIO-ERREAKZIOAK

Perazido organikoekin gertatzen den oxidazioa

- Aldehidoak eta zetonak perazidoen (RCO_3H) bidez ester bihur daitezke. Horri Baeyer-Villiger erreakzio deritzo.

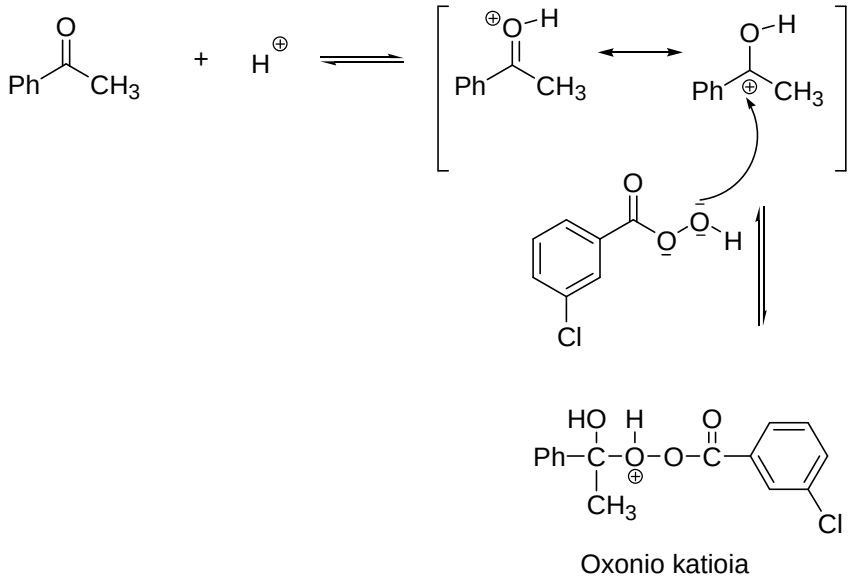


Adibidea:

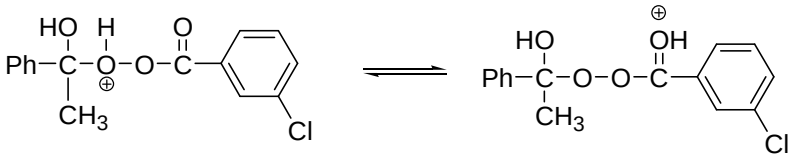


Honako hau da erreakzio horren mekanismoa:

a) Lehenengo etapan, protonazioa eta adizio nukleozalea gertatzen dira:

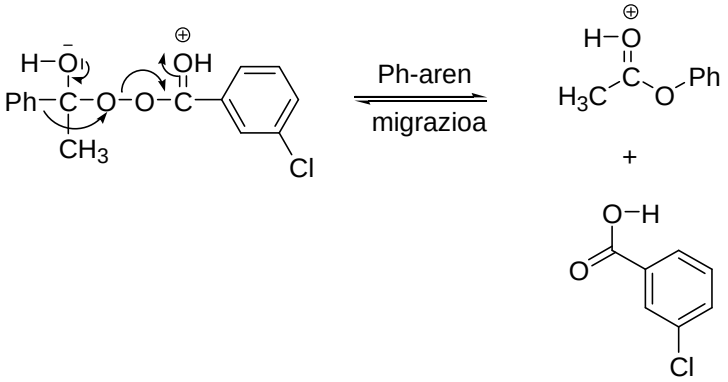


b) Bigarren etapan, protoiaren transferentzia gertatzen da:

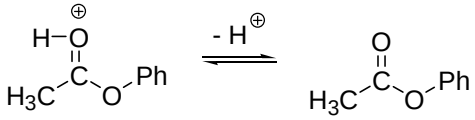


Oxonio katioia

c) Hirugarren etapan, ordezkatzaileen transposizioa gertatzen da:



d) Azkeneko etapan, protoiaren galera gertatzen da eta esterra eratzen da:



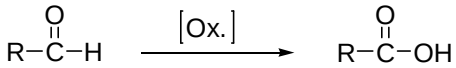
Erreakzio horretan taldeek migratzeko duten erraztasunaren arabera, honela ordena daitezke:

H > Ph > Alkil 3º > Alkil 2º > Alkil 1º > Me

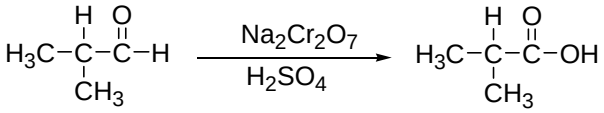
6.- OXIDAZIO-ERREDUKZIO ERREAKZIOAK

6.1.- Oxidazio-erreakzioak

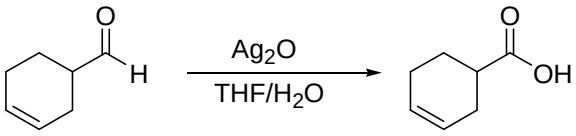
- Aldehidoak erraz oxidatzen dira, oxidatzaile arruntak ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) edo oxidatzaile ahulagoak (Ag_2O) erabilita.



Adibidea:

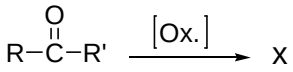


% 90



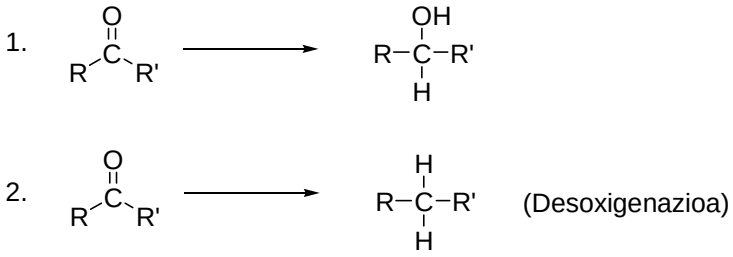
% 97

- Zetonek, ordea, ez dute baldintza horietan oxidazio-erredukzio erreakziorik ematen.

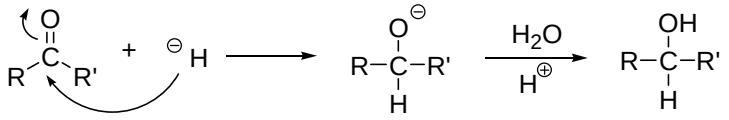


6.2.- Erredukzio-erreakzioak

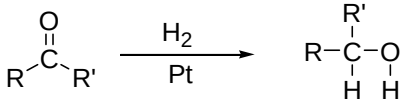
Aldehido eta zetonen kasuan, bi erredukzio mota gerta daitezke:



1.1.- Hidruro metalikoen bidezko erredukzioa ($LiAlH_4$, $NaBH_4$) honako mekanismo honen bidez gertatzen da:

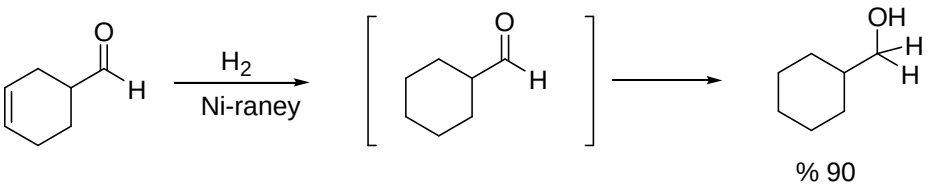


1.2.- Hidrogenazio katalitikoa gauzatzeko, hidrogenoa (H_2), katalizatzailea (Pd, Pt edo Ni-raney) eta presio altuak behar dira.



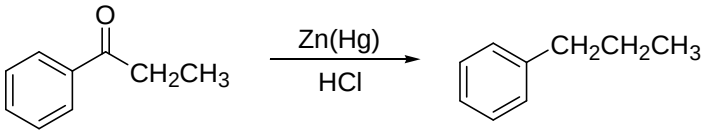
Molekulan, karboniloaz gainera, C=C lotura badago, lehenengo lotura hori hidrogenatzen da.

Adibidea:

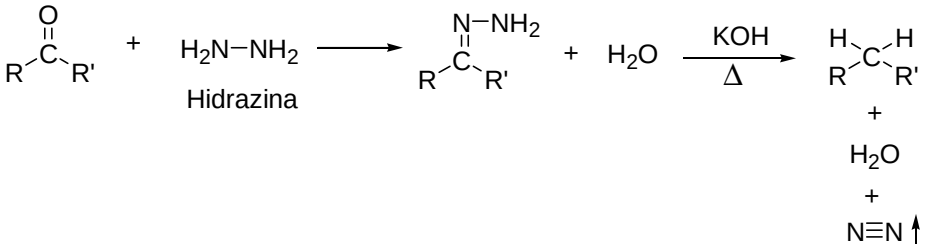


2.1. Clemmensen erredukzioan, aldehidoak eta zetonak zink amalgama (Zn-Hg) eta HCl erabiliz desoxigenatzen dira.

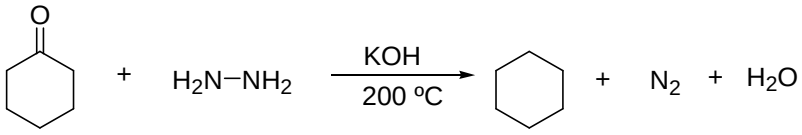
Adibidea:



2.2. Wolff-Kishner erredukzioan, aldehidoak eta zetonak dagozkien hidrazonan eraldatzen dira eta, ondoren, base sendo batekin berotuz, erredukzio-produktua lortzen da.



Adibidea:



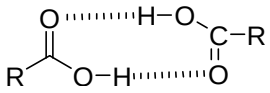
10. GAIA. AZIDO ETA ERATORRIEN FUNTZIO-TALDEETAN GERTATZEN DIREN ERREAKZIOAK

1. AZIDO ETA ERATORRIEN EGITURAK ETA EZAUGARRIAK

Honako hauek dira azido eta eratorrien egiturak:

Y: OH, OR, NR_2, OCOR, Cl, Br

- **Azidoak:**
  - Azidoek azidotasun berezia dute.
  - Molekulen artean hidrogeno-zubi sendoak agertzen dira eta, ondorioz, dimeroak sortzen dira.



  - Urtze-puntuak eta irakite-puntuak oso altuak dira. Honako taula honetan agertzen dira zenbait adibide:

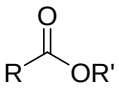
	u.p	i.p
HCOOH	8ºC	100ºC
CH_3COOH	17ºC	118ºC
CH_3CH_2OH	-117ºC	78ºC

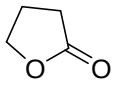
- R alkilo taldea txikia denean, azidoak uretan disolbagarriak dira. R handituz doan heinean, ordea, disolbagarritasuna txikituz doa.

  - Usain mingotsa dute.

- **Esterrak eta laktonak:**

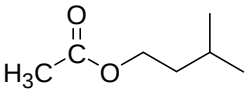
  - Egitura:

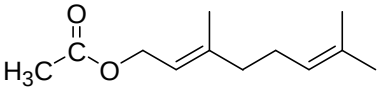




Butirolaktona

  - Azidoek baino irakite-puntu eta urtze-puntu baxuagoak dituzte.
  - Uretan disolbaezinak dira.
  - Usain berezia dute; izan ere, fruituen eta landareen usain asko esterrek sortutakoak dira.



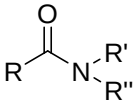


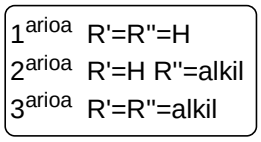
Isoamil azetatoa
(Banana-olioa)

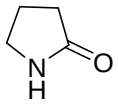
Geranil azetatoa
(Geranio-olioa)

- **Amidak eta laktamak:**

  - Egitura:





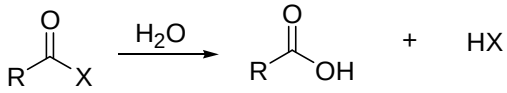


Butirolaktama

- **Azil haluroak:**

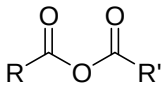
  - Egitura:

  - Azil haluroak konposatu nahiko polarrak diren arren, ez dira uretan disolbatzen, hidrolizatu egiten baitira.



  - Molekulen artean dipolo-dipolo interakzio sendoak eratzen dituzte, eta, beraz, irakite-puntu eta urtze-puntu nahiko altuak dituzte.
  - Azil haluro gehienak negar-eragileak eta toxikoak dira.

- **Anhidridoak:**
  - Egitura:

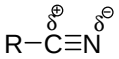


  - Anhidridoak polarrak dira.
  - Azidoen kondentsazioz lortzen dira.

- **Nitriloak:**
  - Egitura:

$$R-C\equiv N$$

  - Nitriloen polaritatea karbonilo taldearen oso antzekoa da.



  - Ez dira eratzen hidrogeno-loturak baina, lotura polarra izanik, irakite-puntu eta urtze-puntu nahiko altuak dituzte.
  - Uretan hidrolizatu egiten dira.

$$R-C\equiv N + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOH$$

  - Disolbatzaile moduan erabiltzen dira, batez ere azetonitriloa (CH_3CN).

2. ERREAKTIBITATEA

2.1.- Azido karboxilikoen azidotasuna

- Honako hau da azidoek uretan ematen duten erreakzio-oreka.

$$R-COOH + \mathbf{H_2O} \rightleftharpoons R-COO^{\ominus} + \mathbf{H_3O^{\oplus}}$$

- Erresonantziaz eta indukzioz erakarle diren taldeek, -R edo -I, azidotasuna handitzen dute.

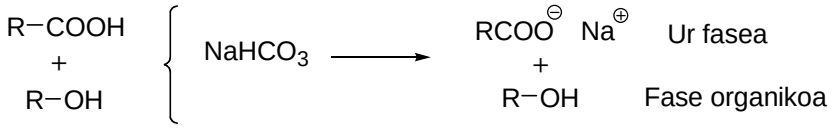
Adibidea:

$CH_3COOH < ClCH_2COOH < CF_3COOH$

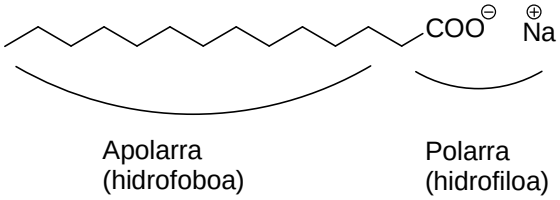
- Alkil taldeek (+I) azidotasuna txikitzen dute.

	Pka
HCOOH	3,8
CH_3COOH	4,8
CF_3COOH	0,2

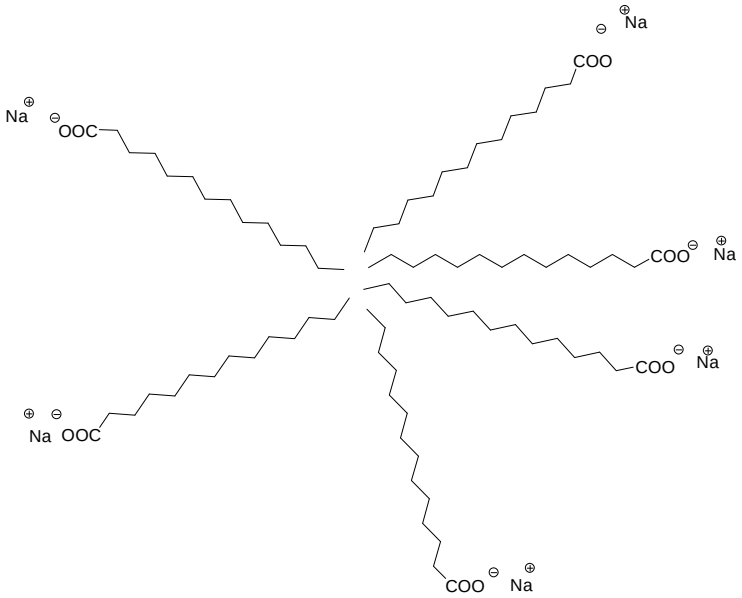
- Azido karboxilikoen gatzak disolbagarriak dira, eta, beraz, erauzketaren bidez bereiz daitezke azido organikoen eta beste konposatu organikoen nahasteak.



- Uretan oso gutxi disolbatzen dira 12 karbono baino gehiagoko karboxilatoak.



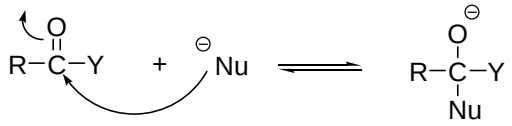
- Konposatu horiek mizela moduko egiturak sortzen dituzte uretan. Gatz horiek xaboi modura erabiltzen dira. Xaboien ahalmen garbitzailea horrelako gatzen mizeletan oinarrituta dago.



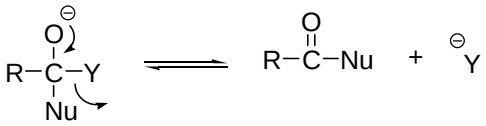
2.2.- Ordezkapen nukleozaleko erreakzioak: adizio nukleozale/eliminazio (A_N + E) mekanismoa

- Nukleozaleen presentzian, konposatu karboxilikoek adizioa eta eliminazio-erreakzioak ematen dituzte. Erreakzio hori ordezkapen-erreakzioa da.
- Erreakzio horren mekanismoa honako hau da:

1. Lehenengo etapan, nukleozalearen adizioa gertatzen da:

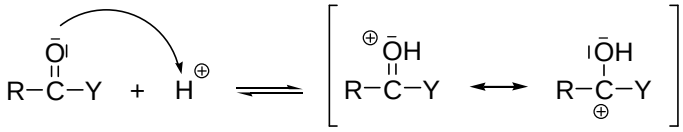


2. Bigarren etapan, talde ateragarriaren irteera, hots, eliminazioa gertatzen da:

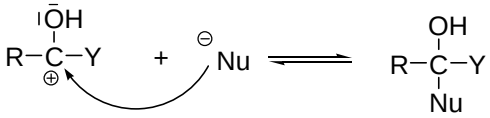


- Zenbait kasutan, azido mineralek erreakzioa katalizatu behar dute. Kasu horretan, honako mekanismo hau gertatzen da:

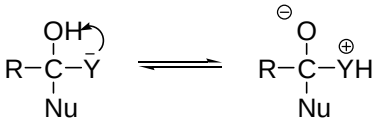
1.



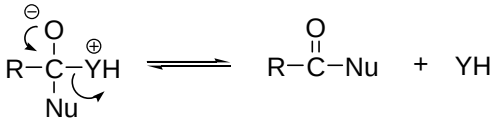
2.



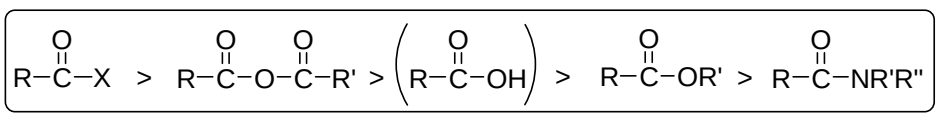
3.



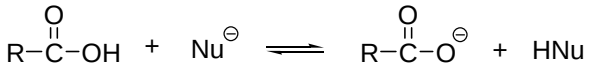
4.



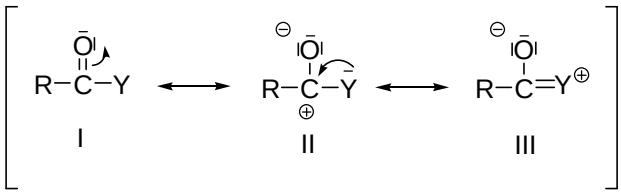
- Erreakzio horren erreaktibotasunak honako ordena hau jarraitzen du:



- Azidoek ez dute ordezkapen nukleozalea ematen, ingurune basikoan desprotonatu egiten baitira.



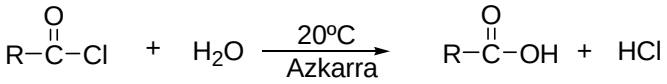
- Azido deribatuen Y taldeak erreaktibotasunean duen eragina ulertzeko, honako erresonantzia-egitura hauek izan behar dira kontuan:



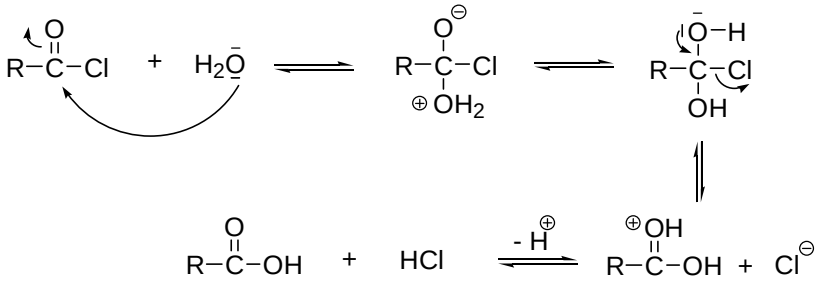
- Zenbat eta II erresonantzia-egituraren kontribuzioa handiagoa izan, handiagoa izango da erreakzioaren abiadura.
- Zenbat eta Y taldearen ahalmen elektroi-emailea handiagoa izan, txikiagoa izango da erreaktibotasuna.
- Amidetan III erresonantzia-egitura esterretan baino garrantzitsuagoa denez, esterrak erreaktiboagoak dira.
- Azido deribatu guztien artean, azil haluroak dira erreaktiboenak.
- Ordezkapen nukleozalea egiteko, nukleozale ezberdinak erabil daitezke (H_2O, ROH, NH_2R…).

2.2.1. Hidrolisia (H_2O)

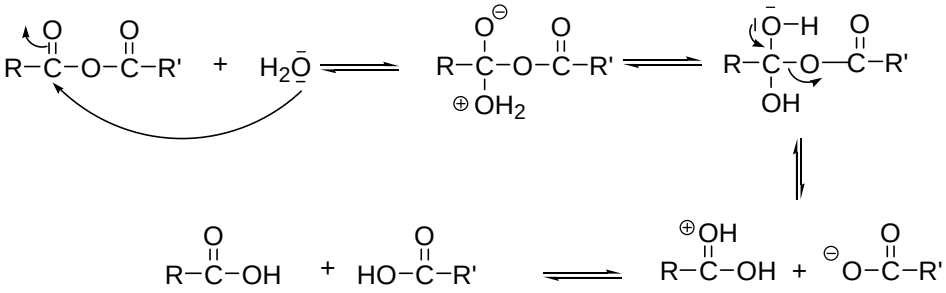
- Azido deribatuak, urarekin erreakzionatzean, azido karboxiliko bihurtzen dira.
- Azil haluroekin oso azkar gertatzen da hidrolisia.



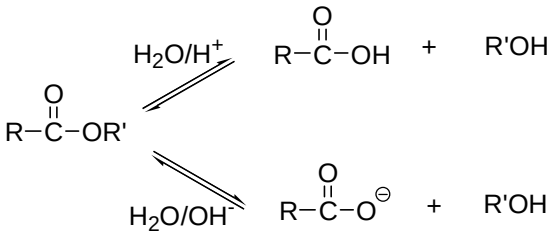
Honako hau da erreakzio horren mekanismoa:



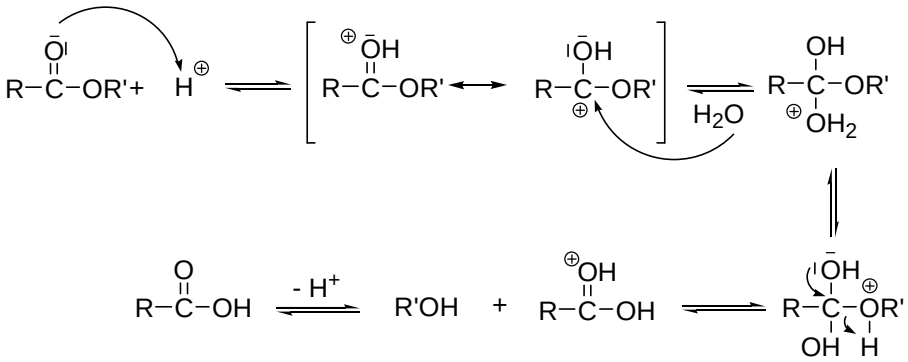
- Anhidridoen hidrolisia giro-tenperaturan gerta daiteke, baina aurrekoa baino motelago gertatzen da.



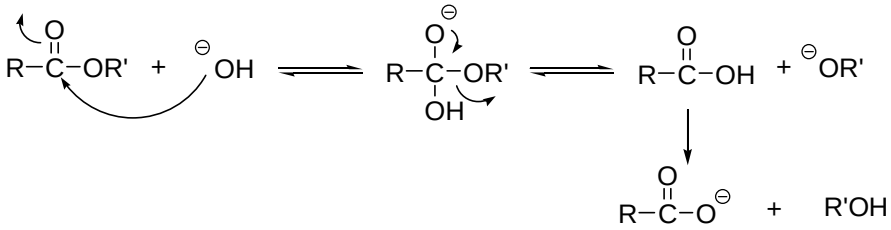
- Esterren hidrolisian beharrezkoa da katalisia.



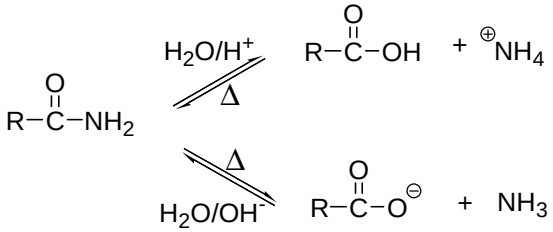
  - Honako hau da katalisi-azidoaren mekanismoa:



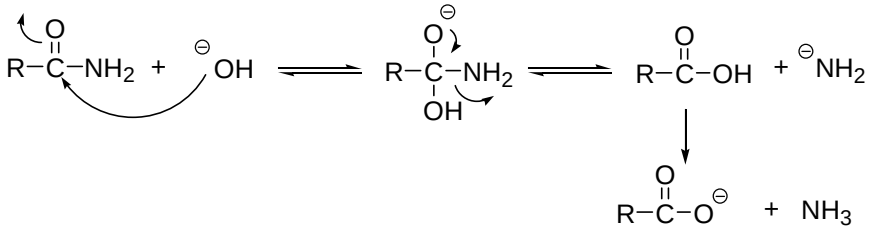
  - Honako hau da ingurune basikoaren mekanismoa:



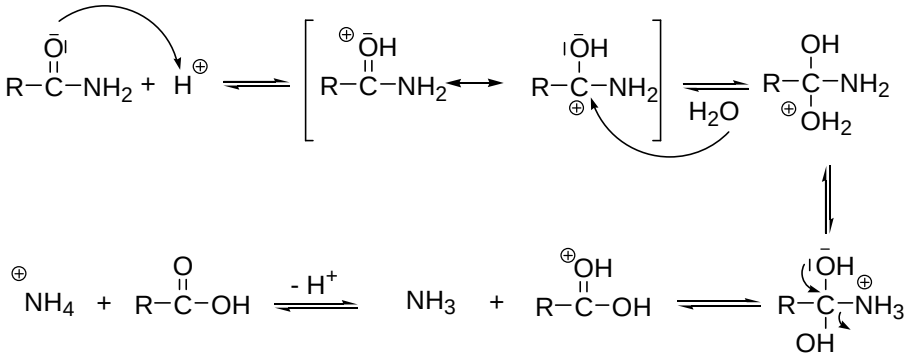
- Amiden hidrolisian katalizatzaileak eta tenperatura altuak behar dira.



- Honako hau da ingurune basikoaren mekanismoa:

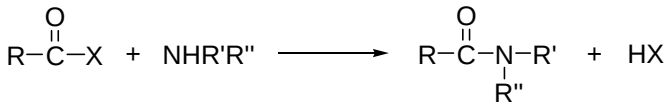


- Honako hau da katalisi azidoaren mekanismoa:



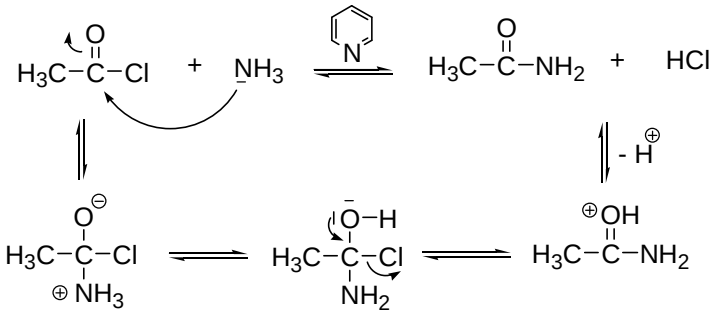
2.2.2. Aminolisia (R-NH_2)

- Azido deribatuek aminekin erreakzionatzean, amidak eratzen dira.
- Azil haluroen bidez aminen azilazioa gertatzen da. Hori da amidak prestatzeko bide hoberena, azil haluroak oso erreaktiboak baitira.

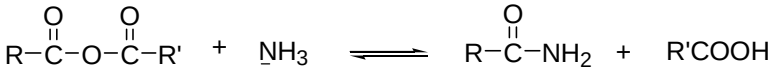


- Erreakzio horietan basea (piridina) erabiltzen da, eratzen den azidoa neutralizatzeko.

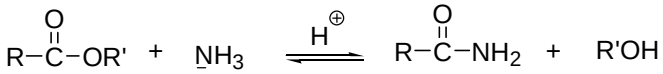
Adibidea:



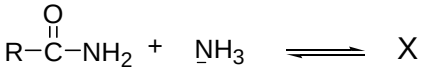
- Honako hau da anhidridoen bidezko aminen azilazioaren eskema orokorra:



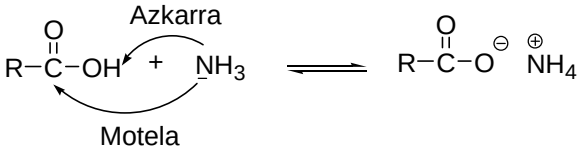
- Esterren bidez, honako erreakzio hau gertatzen da:



- Amiden bidez, ez da erreakzioa gertatzen:



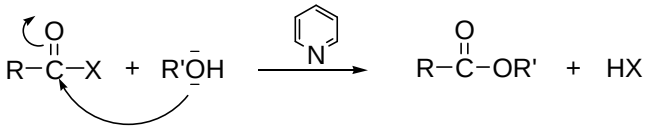
- Azido karboxilikoen bidez, azido-base erreakzioa gertatzen da:



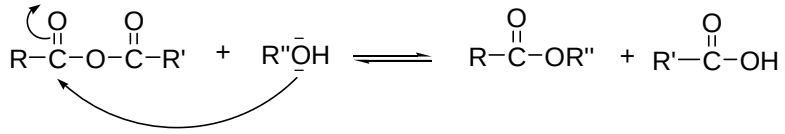
2.2.3. Alkoholisia (R-OH). Esterifikazioa eta transesterefikazioa

- Esterrak prestatzeko, alkoholak erabiltzen dira.

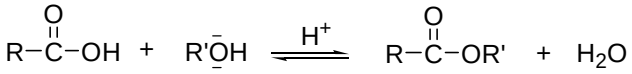
- Azil haluroak erabiliz, honako erreakzio hau gertatzen da:



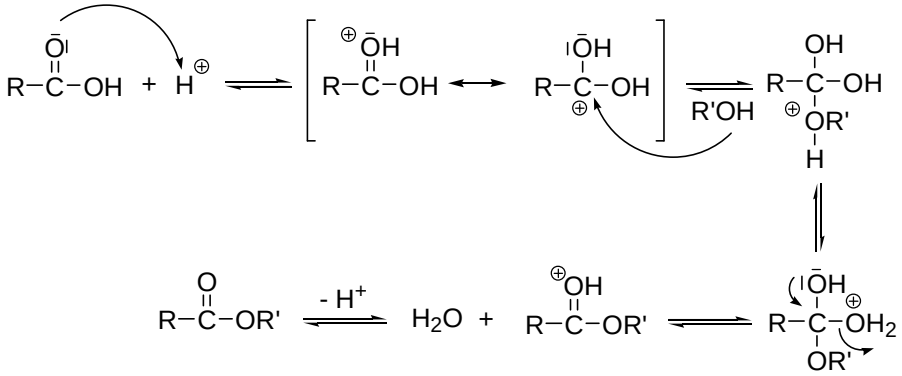
- Honako hau da anhidridoen bidezko erreakzioa:



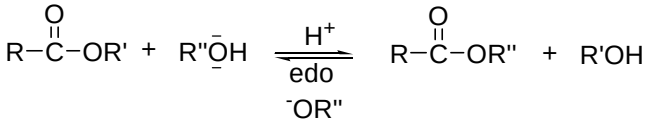
- Azido karboxilikoak erabiliz, **Fischer esterifikazioa.**



Mekanismoa honako hau da:



- Esterrak erabiliz, transesterifikazio-erreakzioa gertatzen da.

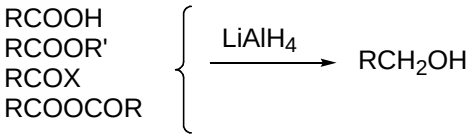


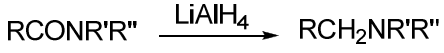
- Bestalde, oso zaila da amiden eta alkoholen arteko erreakzioa gertatzea.

2.3.- Adizio nukleozalearen bidezko erredukzio-erreakzioak

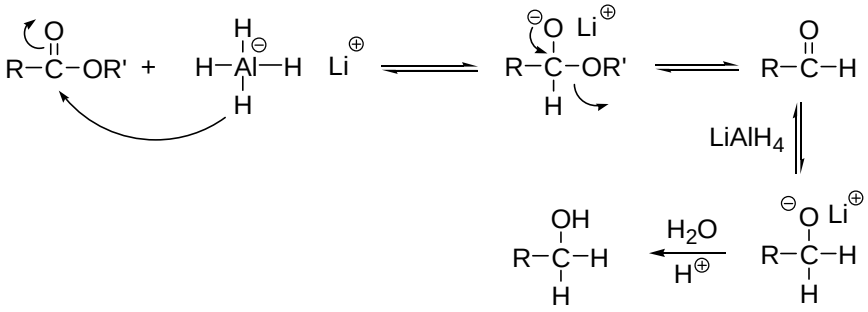
2.3.1.- Metal hidruroen bidezko erredukzioa

- $LiAlH_4$ konposatuak azido deribatuak erreduzitzen ditu.

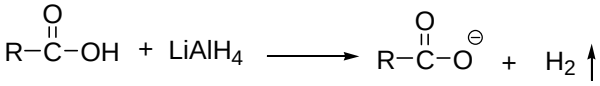




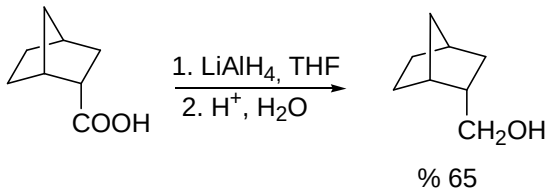
Honako hau da erreakzio horren mekanismoa:



- Azido karboxilikoen kasuan, $LiAlH_4$ base sendoa denez, azidoaren desprotonazioa gertatzen da erredukzio-prozesua gertatu baino lehen.

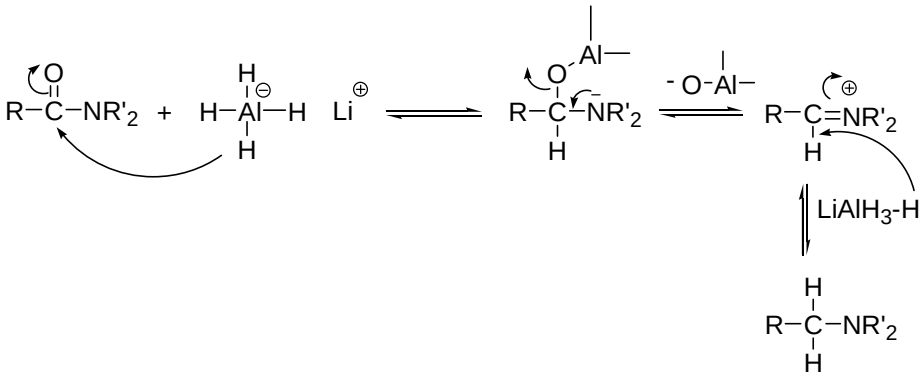


Adibidea:

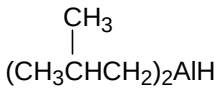


% 65

- Amiden kasuan, honako hau da erreakzioaren mekanismoa:



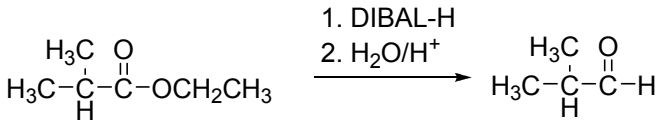
- Azido deribatuen erredukzioan aldehidoak lortu nahi direnean, hidruro aktibo bakarra duen DIBAL hidruroa erabiltzen da, konposatu hori erreduzitzaile ahulagoa baita.



DIBAL

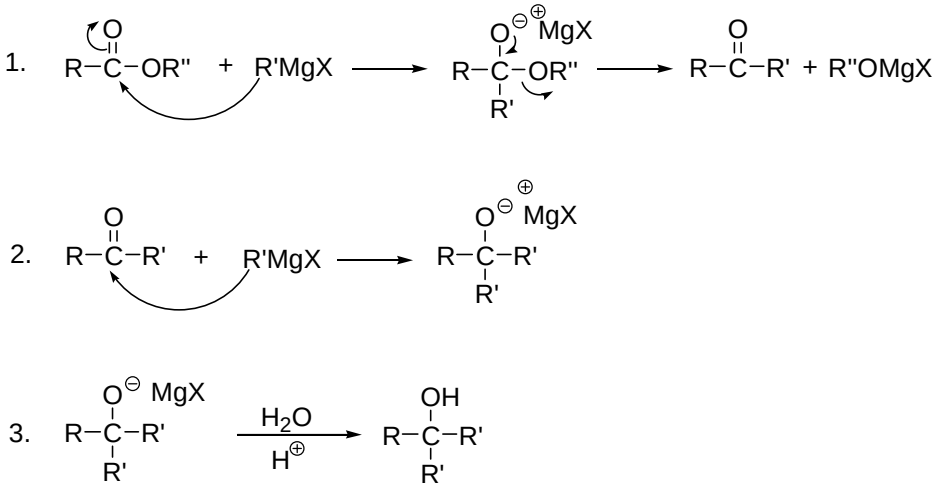
(Diisobutilaluminio hidruroa)

Adibidea:

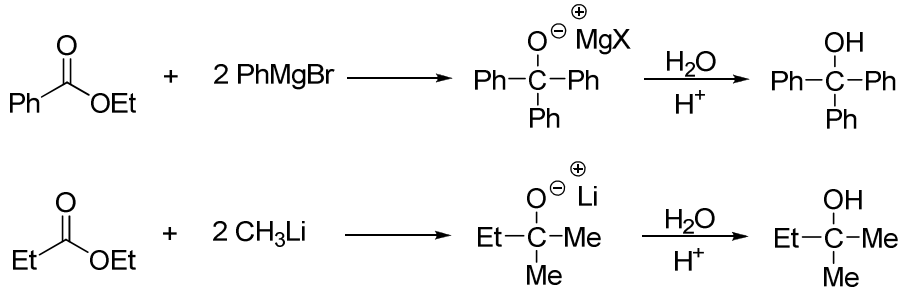


2.3.2.- Konposatu organometalikoen bidezko erredukzioa

- Esterrek Grignard erreaktiboekin eta erreaktibo organolitikoekin erreakzionatzen dute, alkohol tertziarioak emateko.

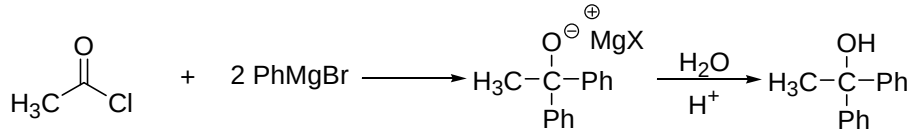


Adibideak:



- Azil haluroek ere, konposatu organometalikoekin erreakzionatzean, alkoholak ematen dituzte.

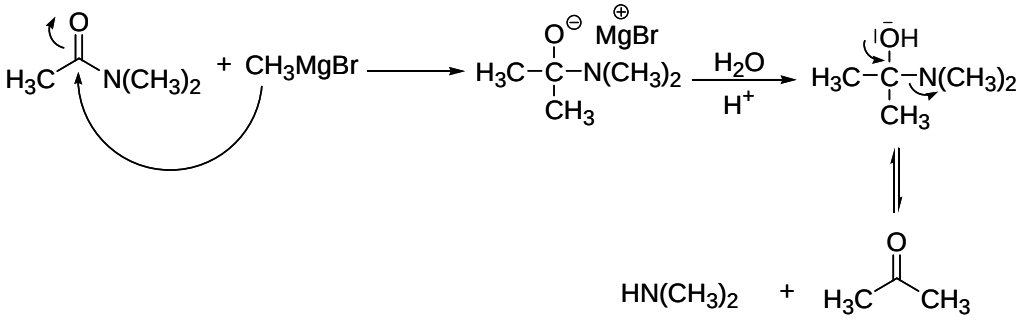
Adibidea:



- Azidoek eta amida primarioek eta sekundarioek ez dute magnesiarrekin erreakzionatzen, magnesiarra deskonposatzen baita.

- Amida tertziarioek zetonak edo aldehidoak ematen dituzte magnesiarrekin.

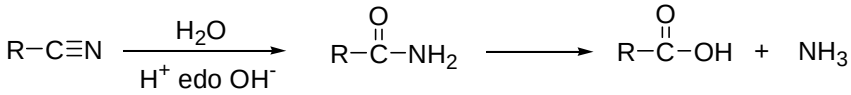
Adibidea:



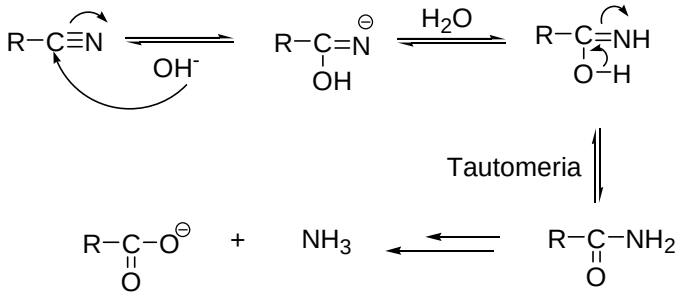
2.4.- Nitriloen gaineko adizio nukleozaleen erreakzioak

2.4.1.- Hidrolisi azidoa. Uraren adizioa

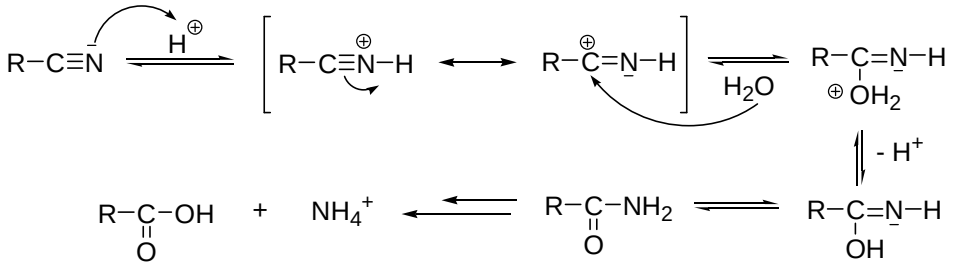
- Nitriloen hidrolisian, beharrezkoa da katalisi azidoa edo basikoa.



- Ingurune basikoan, honako mekanismo hau gertatzen da:

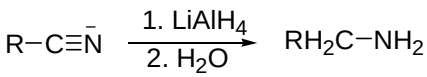


- Katalisi azidoan, aldiz, honako mekanismo hau gertatzen da:



2.4.2.- $LiAlH_4$ bidezko erredukzioa

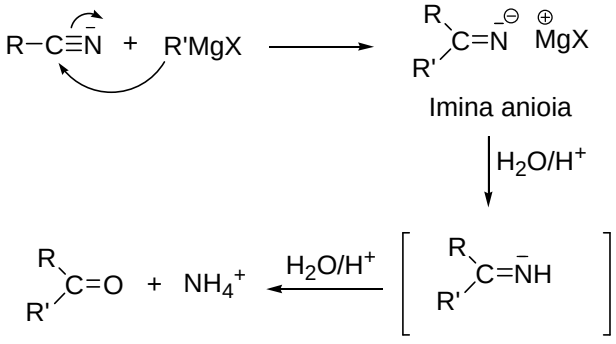
- Hidruro sendoak erabiliz, adizio bikoitza gertatzen da eta aminak eratzen dira.



Erreakzio horretan, lau hidrogeno atomo gehitzen zaizkio karbono-nitrogeno lotura hirukoitzari; horietatik bi erreduzitzailetik datoz eta beste bi uretatik.

2.4.3.- Erreaktibo organometalikoen adizioa. Zetonen eraketa.

Nitriloen gaineko erreaktibo organometalikoen adizioak honako erreakzio eskema hau jarraitzen du:

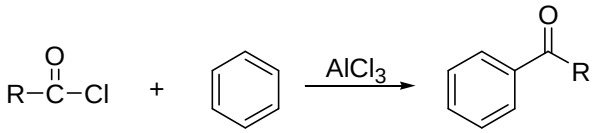


2.5.- Azido karboxilikoen eta eratorrien beste erreakzioak

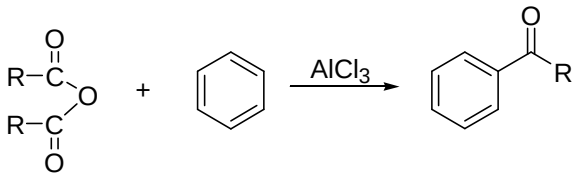
2.5.1.- Friedel-Crafts azilazioa

Honako hauek dira azido karboxilikoen eta eratorrien erreakzioak:

Azil haluroen bidez azilazio-erreakzioa gertatzen da.

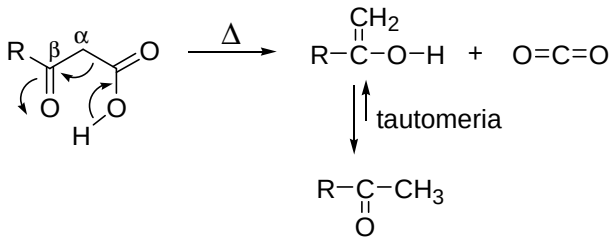


Era berean, anhidridoen bidez azilazioa gertatzen da:



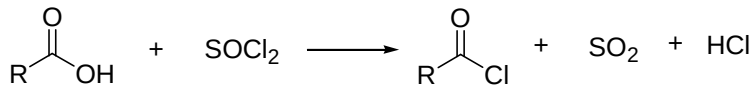
2.5.2.- Azido karboxilikoen deskarboxilazio-erreakzioa

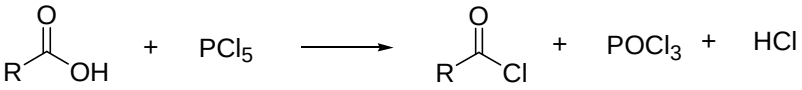
- Azido funtzio-taldearen β posizioan asegabetasuna dugunean, oso erraz gertatzen da deskarboxilazioa, erreakzioa pixka bat berotzen denean.



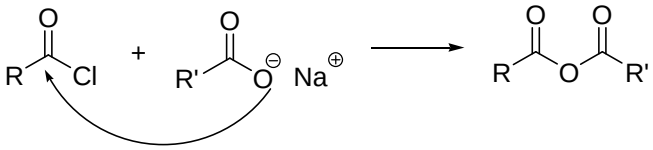
2.5.3.- Azil haluroak lortzeko erreakzioak

- Azido karboxilikoek PCl_5, PCl_3 edo $SOCl_2$-rekin erreakzionatzen dutenean, azil haluroak lortzen dira.





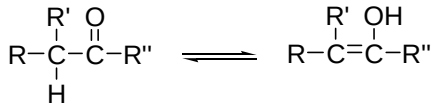
- Azil haluroetatik esterrak, amidak eta anhidridoak lor daitezke.



11. GAIA. KARBONO-OXIGENO LOTURA BIKOITZA DUTEN KONPOSATUEN ERREAKZIOAK II: α POSIZIOAN DAGOEN KARBONOAREN GAINEKO ERREAKZIOAK

1. ZETO-ENOL TAUTOMERIA

- Egitura ezberdina duten konposatuen arteko oreka azkarra da tautomeria.

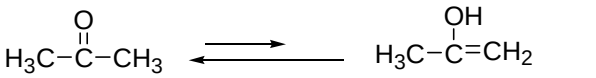


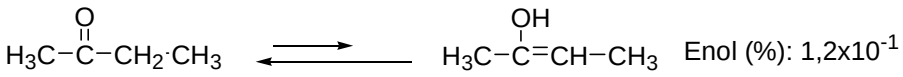
ZETO (nagusia) ENOL

- Gehienetan, oreka ezkerrerantz desplazatuta dago, hots, zeto-egitura da nagusia.

- Zenbat eta ordezkatzaile elektroi-emaile gehiago izan, alkenoa egonkorragoa izango da, eta, beraz, handiagoa izango da enol-egituraren proportzioa.

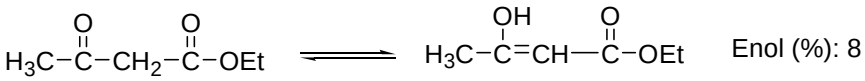
Adibideak:





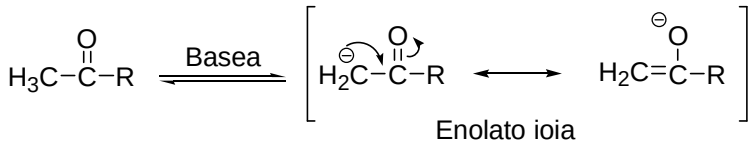
- Lotura bikoitz konjokatua dagoenean, handitu egiten da enol portzentajea.

Adibidea:



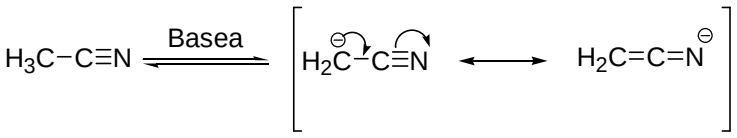
2. KONPOSATU KARBONILIKOEN AZIDOTASUNA, ENOLEN ETA ENOLATOEN ERAKETA

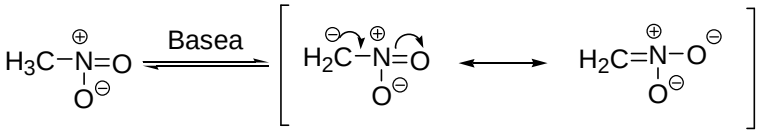
- Konposatu karbonilikoak desprotonatzea nahiko erraza da; izan ere, α karbonoan dauden protoien azidotasuna nahiko handia da.



Enolato ioia

- Beste funtzio-talde batzuek (-CN, -NO_2 adibidez) modu berean jokatzen dute; kasu horietan, desprotonazioaren ondorioz eratzen diren espezieei enolato antzeko ioi deritze.

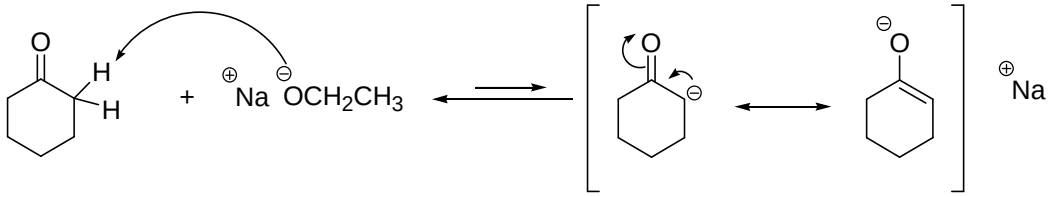




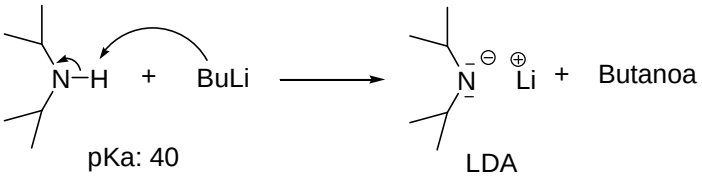
Enolato antzeko anioiak

- α karbonoan dauden protoiek desprotonatzeko duten erraztasuna azidotasun konstantearen arabera azter dezakegu. Aldehido eta zetonen pKa 20 ingurukoa da.

Adibidea:

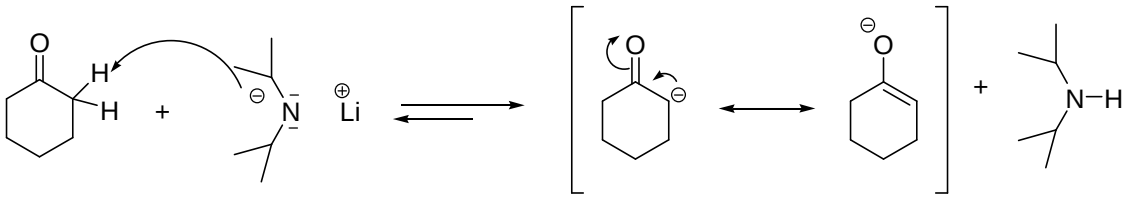


- Erreakzioaren oreka eskuinerantz desplazatzeko, base indartsuagoak behar dira. Adibidez, LDA (litio diisopropil amiduroa) erabil daiteke.

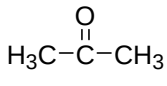


pKa: 40

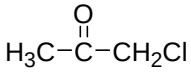
LDA



- Halogeno batek 3 pKa unitatetan handitzen du zetonen eta aldehidoen azidotasuna.

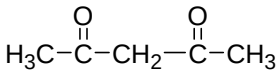


pKa= 20

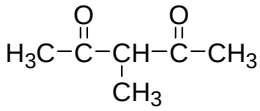


pKa= 17

- Alkil talde batek 1-2 pKa unitatetan gutxitzen du zetonen eta aldehidoen azidotasuna.

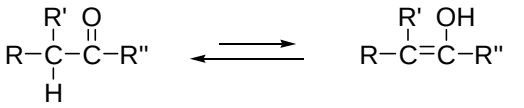


pKa= 9



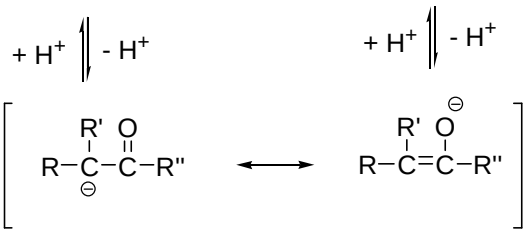
pKa= 11

- Zeto eta enol formak desprotonatu egiten dira base sendoen aurrean.



Zeto

Enol

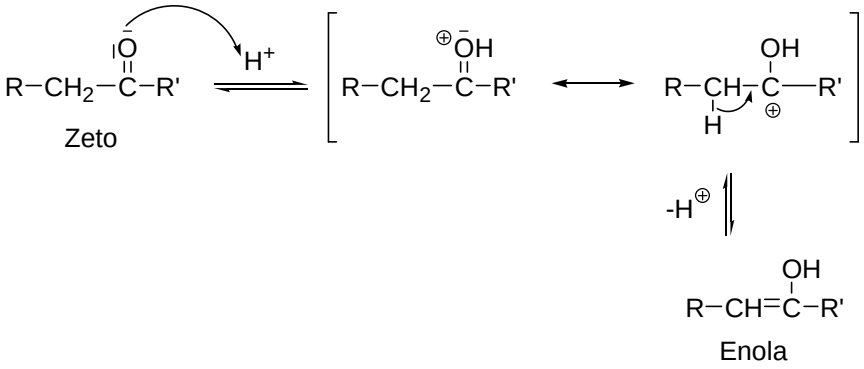


Enolatoa

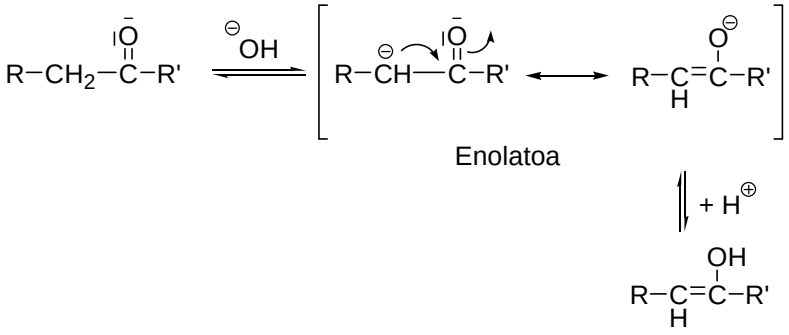
- Enola konposatu karbonilikoekin orekan dagoen egitura tautomeroa da.
- Enolatoa bi egitura erresonante dituen konposatua da.
- Zeto-enol tautomeria azkartu egiten da, bai ingurune basikoetan bai azidoetan.

Honako hau da enolaren eraketa-mekanismoa:

- Katalisi azidoan:

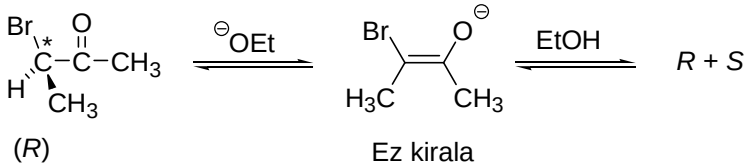


- Ingurune basikoan:



- Karboniloaren α posizioan gune estereogenikoa badago, errazemizazioa gertatzen da base sendo baten eraginez.

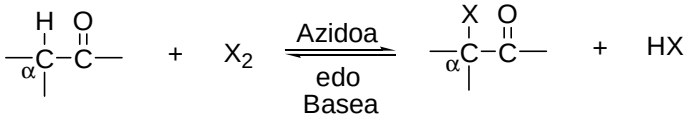
Adibidea:



- Lortzen den enolatoak gune estereogenikoa galtzen du, eta, ondorioz, zaila da karboniloaren ondoko karbonoaren zentro estereogenikoa mantentzea.

3.- α-HALOGENAZIO ERREAKZIOAK

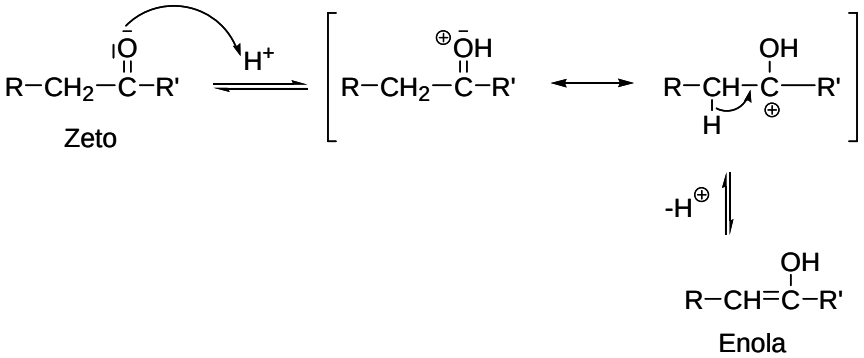
3.1.- Zetonen α-halogenazio erreakzioa



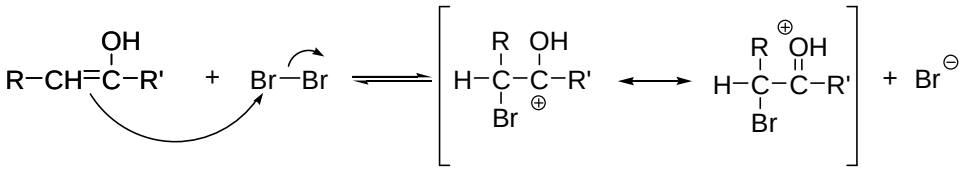
Mekanismoa honako hau da:

- Katalisi azidoan:

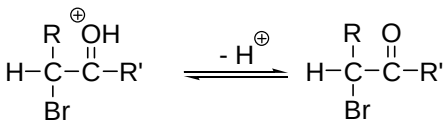
1. Enolaren eraketa:



2. Halogenazioa gertatzen da:

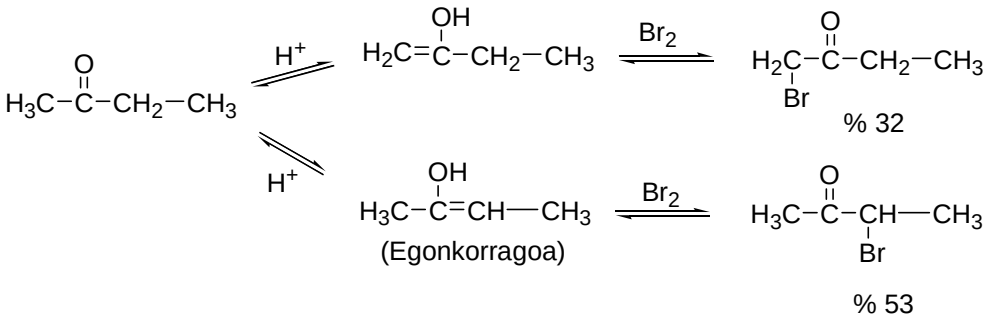


3. Protoiaren galera:



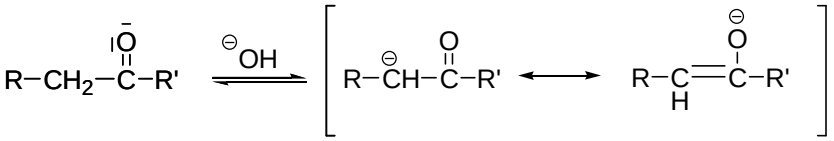
- Zetona asimetrikoetan, karbono ordezkatuenean gertatzen da halogenazioa, nagusiki.

Adibidea:

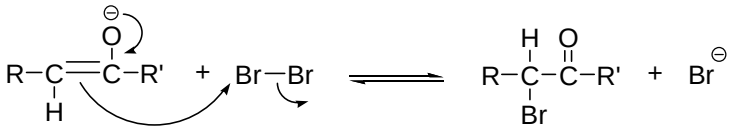


- Ingurune basikoa

1. Enolatoaren eraketa:

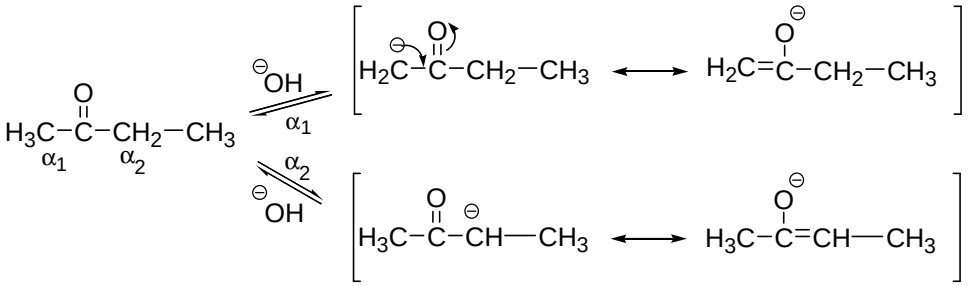


2. Halogenazioa:

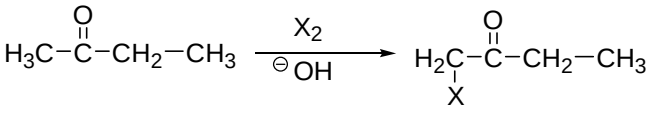


- Zetona asimetrikoetan, ordezkapen gutxien duen karbonoan gertatzen da halogenazioa, nagusiki.

Adibidea:

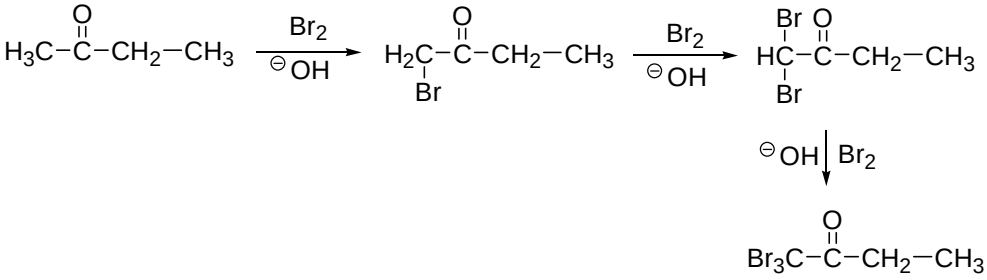


α_1 posizioaren desprotonazioari dagokion anioia errazago eta azkarrago eratzen da, egonkorragoa delako. Beraz, honako ordezkapen-erreakzio hau gertatzen da.

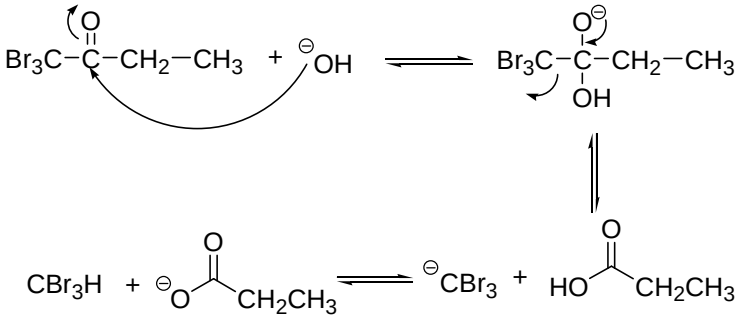


- Ingurune basikoan, erreakzioa kontrol zinetikoaren menpe dagoela esan daiteke.

- Monohalogenazio produktuan, α posizioko protoiak hasierakoak baino azidoagoak dira, beraz, ingurune basikoan polihalogenazio produktuak agertzen dira. Erreakzioak hidrogeno guztiak ordezkatu arte jarraitzen du, hau da, trihalogenazio produktua lortu arte.



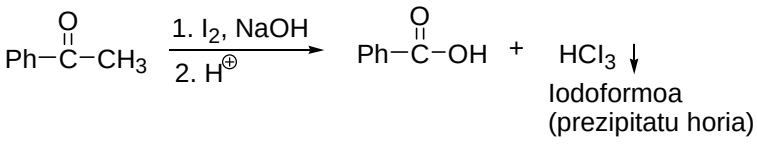
- Konposatu trihalogenatuak oso erraz apurtzen dira baseen eraginez.



(Bromoformoa)

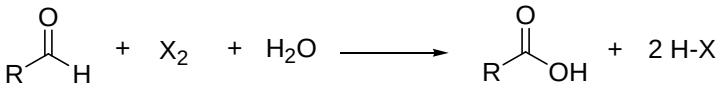
- Erreakzio hori metil zetonak detektatzeko erabil daiteke, batez ere, bromoaren ordez iodoa erabiltzen denean. Erreakzio horri *haloformo erreakzio* deritzogu.

Adibidea:



3.2.- Aldehidoen α-halogenazio erreakzioa

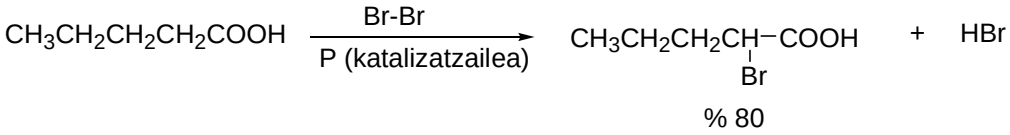
- Aldehidoek ez dituzte α-halogenazio produktuak etekin altuaz ematen, azido karboxilikoetara erraz oxidatzen baitira.



3.3.- Azido karboxilikoen α-halogenazio erreakzioa

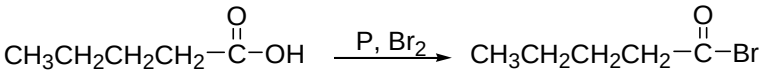
- Azidoen kasuan, halogenazioa gertatzeko beharrezkoa da fosforoa. Baldintza horietan, fosforoak azkar erreakzionatzen du halogenoarekin eta PX_3 erreaktiboa eratzen da.
- Modu horretan, α-bromoazidoak edo α-kloroazidoak lortzen dira. Erreakzio horri Hell-Volhard-Zelinsky deritzogu.

Adibidea:

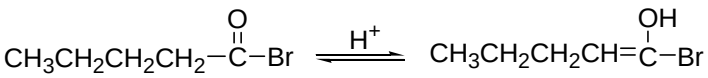


Mekanismoa:

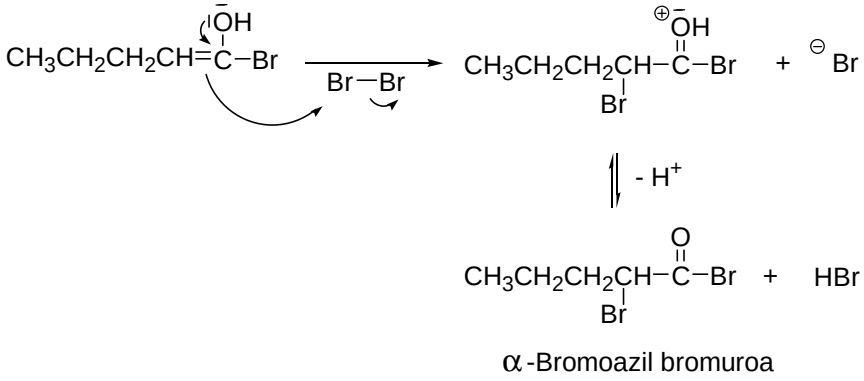
1. Azil bromuroaren eraketa:



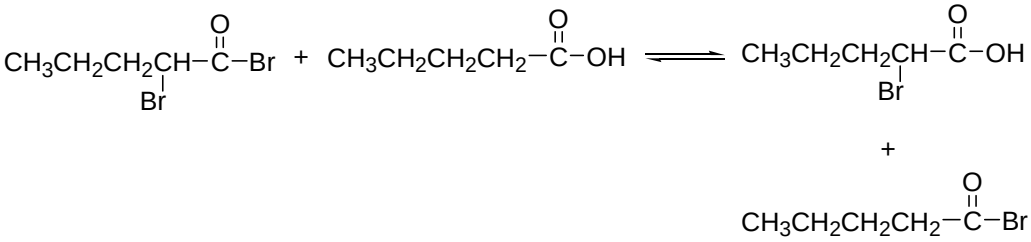
2. Azidoen bidez katalizatutako enolizazio-prozesua:



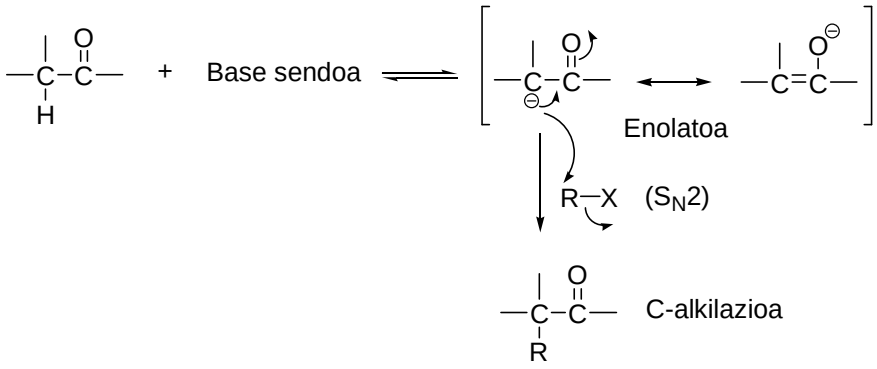
3. Enolaren bromazioa:



4. Erreakzionatu ez duen azidoarekin gertatzen den bromoaren trukea:



4.- ENOLATO ANIOEN ALKILAZIOA: O-ALKILAZIOA ETA C-ALKILAZIOA

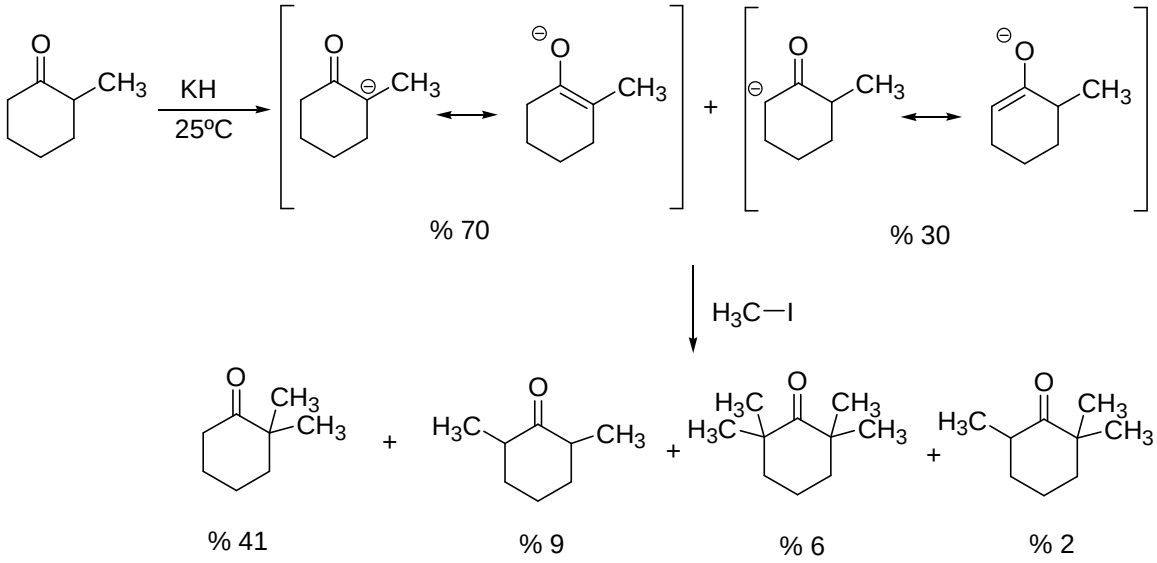


- Enolato anioen alkilazioan gehien erabiltzen diren base sendoak NaH, KH, $NaNH_2$, ^tBuOK eta LDA dira.

- Enolatoen alkilazio-erreakzioa egiten denean, karbono-karbono lotura berriak eratzen dira. Erreakzio horrek zenbait muga ditu:

- Askotan, produktuen nahasteak lortzen dira. Zaila da monoalkilazioan geratzea; askotan, polialkilazio-produktuak lortzen dira.

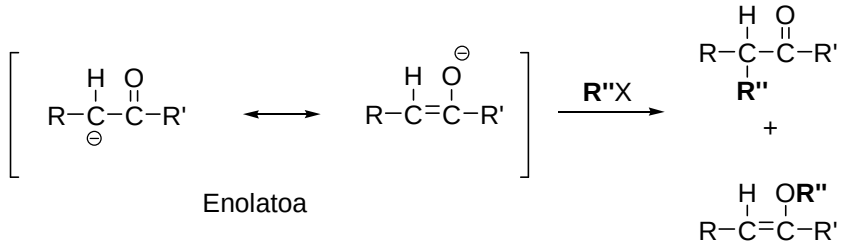
Adibidea:



- Erreakzio horretan oxigenoaren gaineko alkilazioa gerta daiteke:

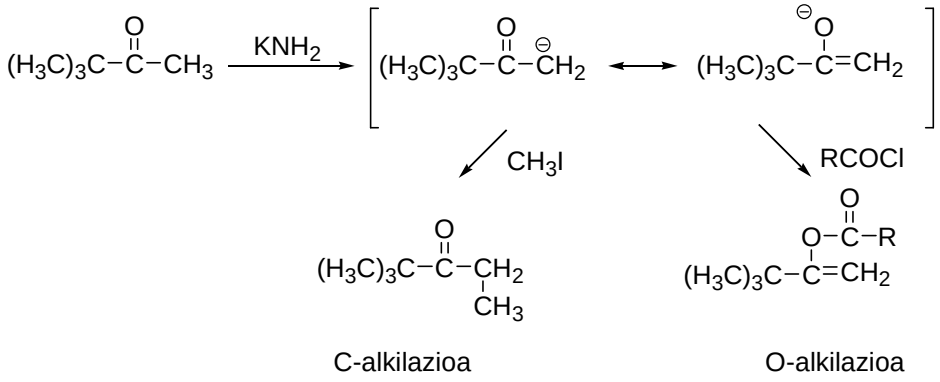
Alkilazioa oxigenoan gertatzen denean: O-alkilazioa

Alkilazioa karbonoan gertatzen denean: C-alkilazioa



Hori dela eta, enolatoak bi hortzetako nukleozaleak direla esaten da.

Adibidea:

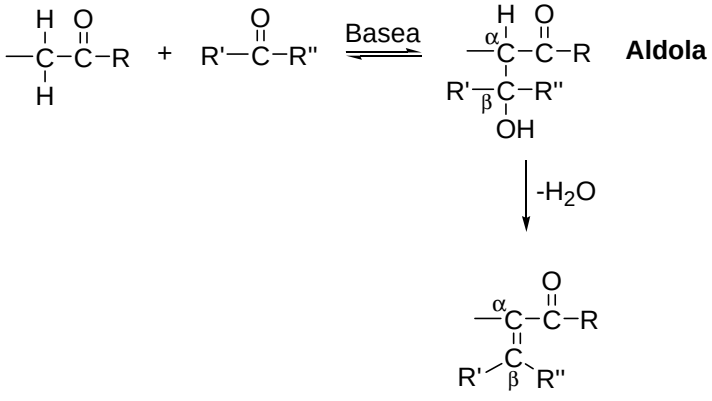


5.- KONDENTSAZIO-ERREAKZIOAK

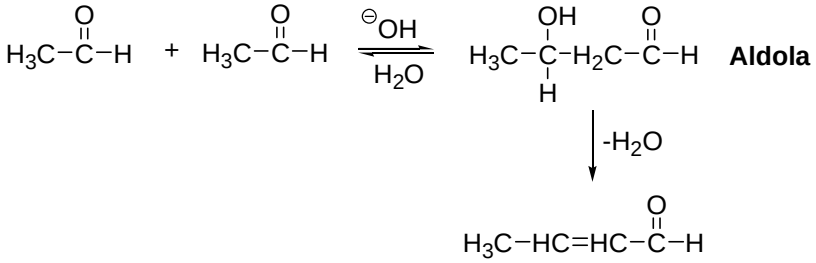
5.1.- Kondentsazio aldolikoa

- Konposatu karboniliko baten enolatoak beste konposatu karboniliko bati eraso diezaioke. Modu horretan, **aldol** deritzon konposatu β-hidroxikarbonilikoa eratzen da.

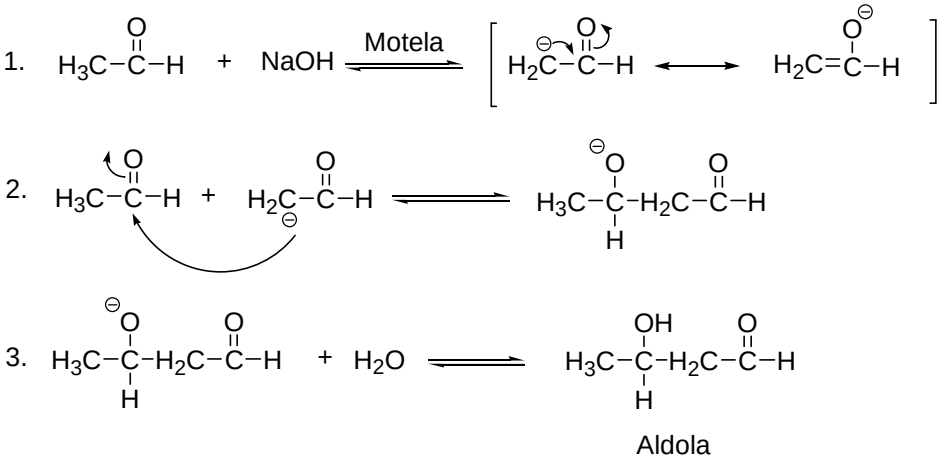
- Erreakzio-baldintza konkretuak erabiliz, aldola deshidrata daiteke konposatu karboniliko α,β-asegabea eratzeko.



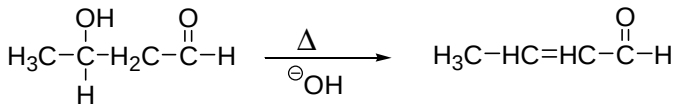
Adibidea: azetaldehidoaren kondentsazio-erreakzioa



Honako hau da erreakzio horren mekanismoa:

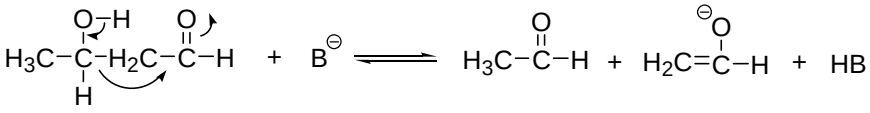


- Aldolak erraz deshidratatzen dira ingurune basikoetan, nahastea pixka bat berotuz. Modu horretan, konposatu α,β-asegabeak lortzen dira.



- Erreakzioa itzulgarria da. Aldoletik abiatuz hasierako konposatu karbonilikoak lor daitezke, erretroaldol-erreakzioaren bidez.

Honako hau da erreakzioaren mekanismoa:



- Kondentsazio aldolikoa gertatzeko, karboniloarekiko α posizioan gutxienez hidrogeno batek egon behar du.

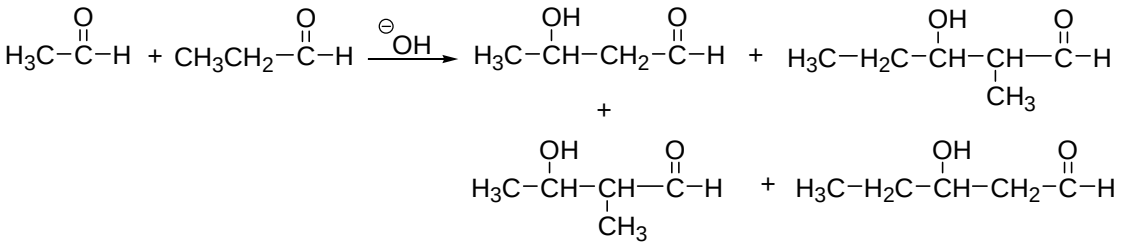
- Kondentsazio aldolikoetan hainbat aukera egon daitezke:

1) Aldehido bakarra dugunean, kondentsazio produktu bakarra lortzen da. Aldehido horiek erraz ematen dute aldola.

2) Zetona bakarra dugunean produktu bakarra lortzen da, baina kasu horretan erreakzioa ez da erraz gertatzen. Oreka eskuinerantz desplazatzeko, aldola eratu ahala, nahastetik banatu egin behar da.

3) Aldehido ezberdinak ditugunean, lau produkturen nahastea lortzen da.

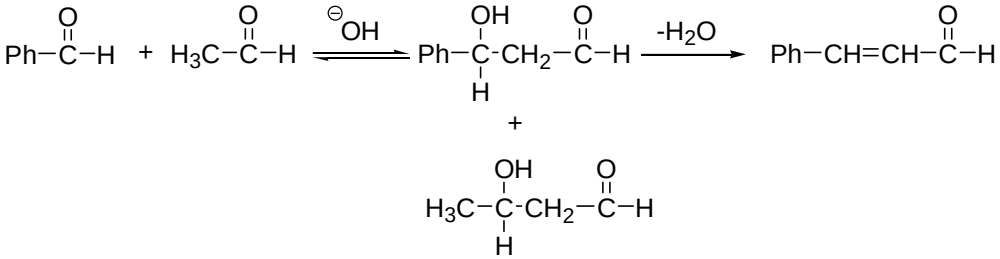
Adibidea:



Aldol gurutzatuak

Kasu horretan, lau aldolen nahastea lortzen denez, prozedura ez da egokia. Baina horietako aldehido batek α posizioan hidrogenorik ez badu, bi produktu bakarrik lortzen dira.

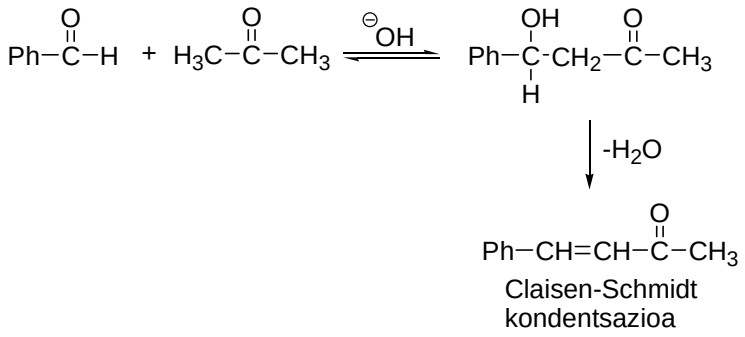
Adibidea:



4) Zetona ezberdinak ditugunean, zaila da kondentsazioa, erreakzioa oso motel gertatzen baita; hots, kondentsazioa ez dago faboratua.

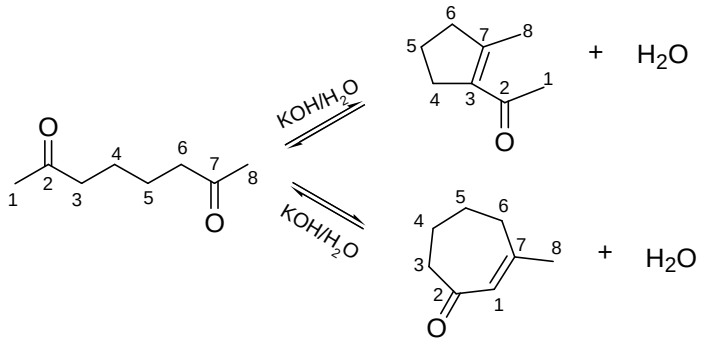
5) Zetonen eta aldehidoen arteko kondentsazioaren kasuan, produktuen nahastea lortzen da. Aldehidoak α posizioan hidrogenorik ez badu, erreakzio erabilgarria da, produktu bakarra lortzen baita. Produktu horri aldol gurutzatu deritzo.

Adibidea:



6) Molekula berean bi karbonilo funtzio-talde ditugunean, molekula barneko kondentsazioa gerta daiteke.

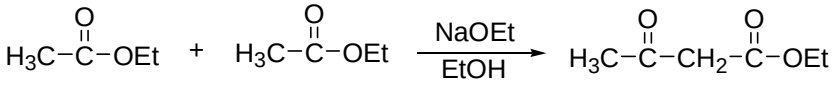
Adibidea:



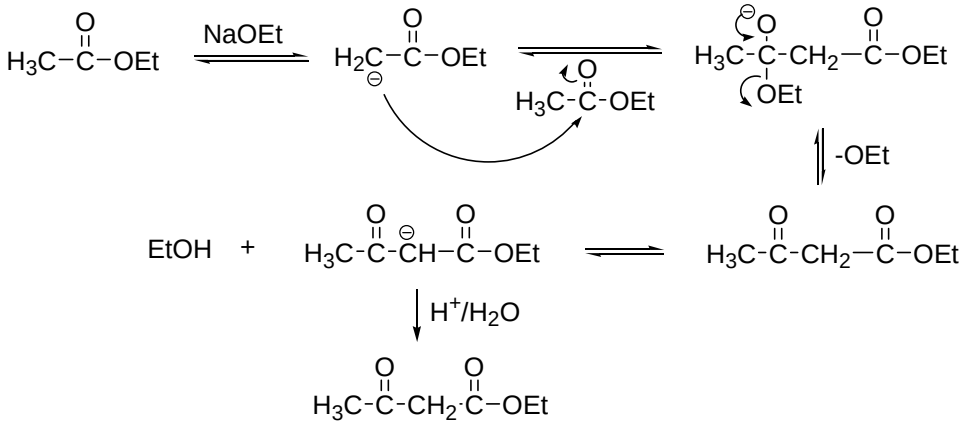
5.2.- Claisen kondentsazioa

- α hidrogenoak dituzten esterrak kondentsatu egiten dira base sendo baten aurrean. Era horretan, β-zetoesterrak eratzen dira. Erreakzio horri Claisen erreakzio deritzo.

Adibidea:



Honako hau da erreakzio horren mekanismoa:

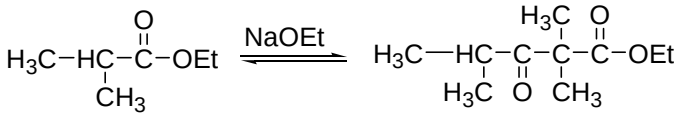


- Erreakzioa bukatzeko, nahasteari ura gehitzen zaio eta β-zetoesterra eratzen da.

- Pauso guztiak itzulgarriak dira, azkenekoa izan ezik. Beraz, erreakzioaren etapa guztietan oreka eskuinerantz desplazatuta dago.

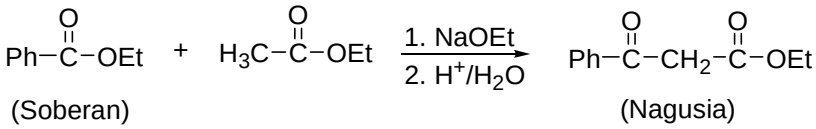
- Ester α-diordezkatuen kasuan, ezin da gertatu itzulezina den azkeneko etapa. Beraz, ez dago modurik oreka eskuinerantz desplazatzeko. Kasu horretan, base sendoak erabiltzen dira oreka ahalik eta gehien desplazatzeko.

Adibidea:



- Bi ester ezberdin erabiltzen direnean, esterren Claisen kondentsazio gurutzatua gertatzen da, eta, beraz, lau produktu eratzen dira.

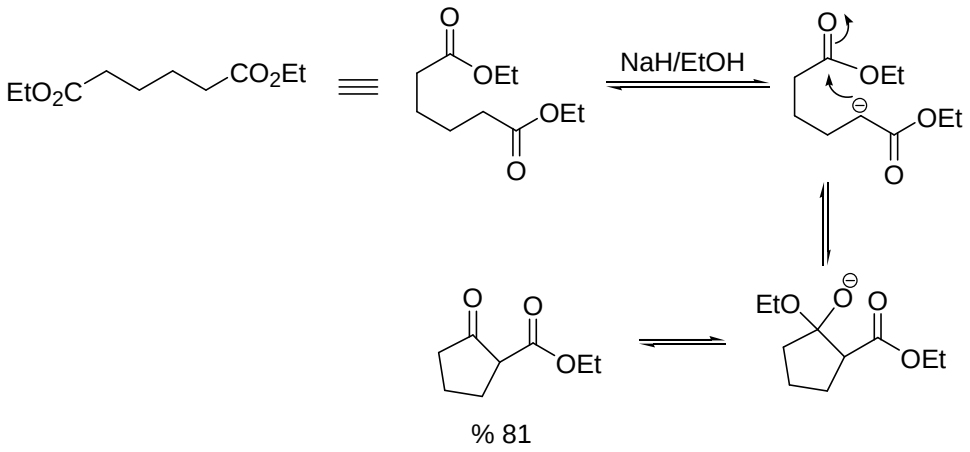
Adibidea:



5.3.- Dieckman erreakzioa

- Claisen erreakzioa molekula barnean gertatzeari Dieckman erreakzio deritzo. Erreakzio horretan, β-zetoester ziklikoak (normalean, 5 edo 6 kideko eraztunak) eratzen dira.

Adibidea:



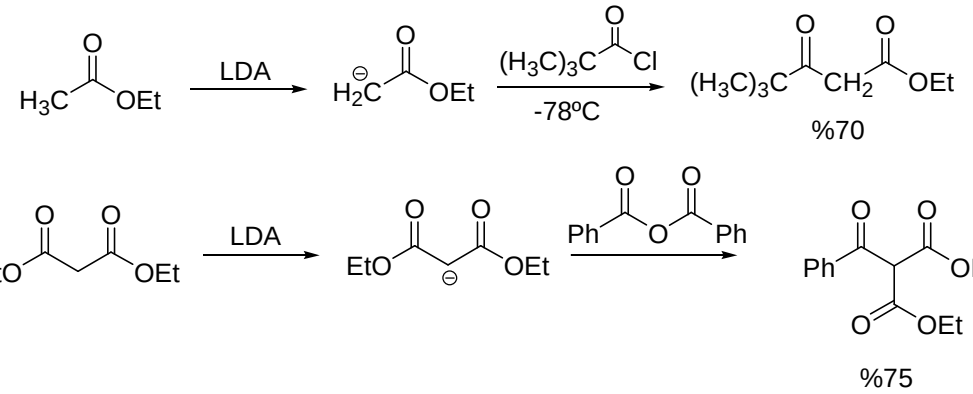
% 81

5.4.- Claisen erreakzioarekin erlazionaturiko beste erreakzioak

- Anhidridoekin eta azil haluroekin gertatzen den kondentsazio-erreakzioa.

Enolatoen azilazioa egin daiteke esterrak baino erreaktiboagoak diren beste erreaktibo azilatzaileekin.

Adibidea:



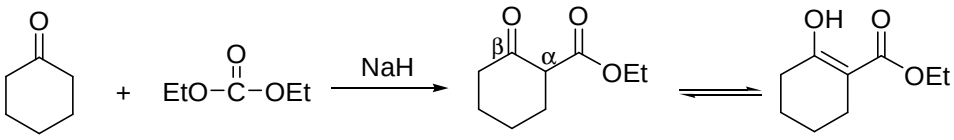
%70

%75

- Zetonen azilazioa

Esterrak erabilita zetonetatik eratorritako enolatoen azilazioa egiten denean, konposatu β-dikarbonilikoak eratzen dira.

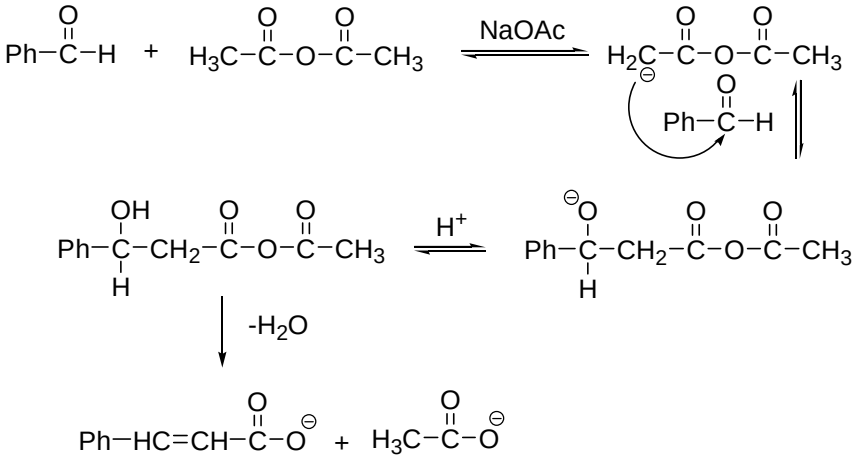
Adibidea:



- Perkin erreakzioa

Aldehidoen eta anhidridoen arteko kondentsazio-erreakzioa da.

Adibidea:

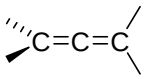


12. GAIA. KONPOSATU POLIFUNTZIONALEN ERREAKZIOAK

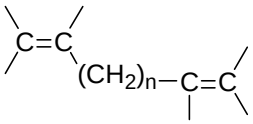
1. DIENOAK

- Lotura bikoitzen kokapen erlatiboak baldintzatzen ditu dienoen ezaugarriak.
- Honako dieno mota hauek daude:

- *Metatuak (alenoak)*



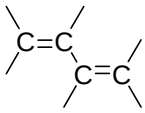
- *Isolatuak*



$n \geq 1$

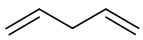
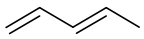
Kasu horretan, karbono-karbono lotura bakoitzak alkeno arruntaren propietate eta erreaktibotasun bera du.

- *Konjokatuak*



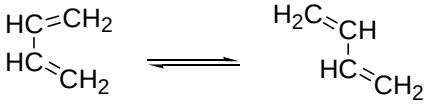
Dieno konjokatuak

Kasu horietan, erresonantzia dela-eta, π elektroien ez-lekutzea dago. Horrek egonkortasun berezia ematen dio molekulari.

	ΔH_{Hidrog} (Kcal/mol)
	- 60,8
	- 54,1

Bi balio horien arteko diferentzia, 6,7 Kcal/mol, erresonantzia- edo konjugazio-energia da.

Cis/trans isomeria

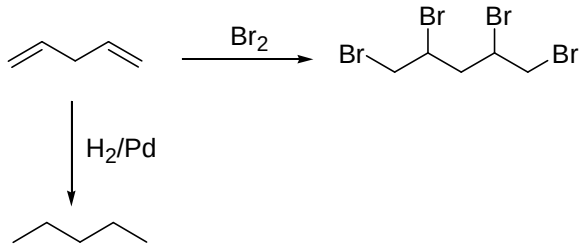


S-cis (% 5) ⇌ *S-trans* (% 95)

Bi konformazio horien arteko energia-diferentzia txikia da (~ 5 Kcal/mol).

2. DIENOEN ERREAKTIBOTASUNA

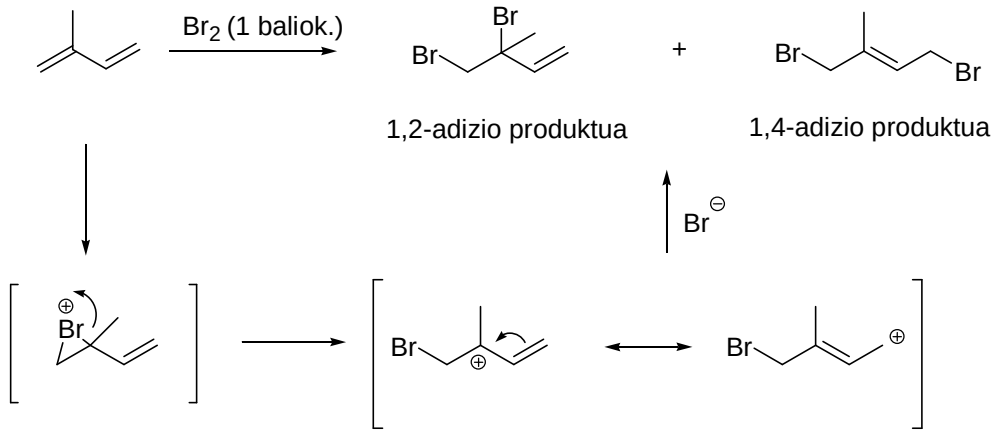
- Dieno isolatuek alkeno bakunen pareko erreaktibotasuna dute.



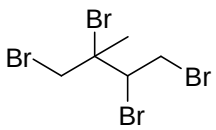
- Dieno konjokatuetan, honako hauek dira:
  - adizio konjokatua
  - Diels-Alder erreakzioa

2.1.- Adizio konjokatua: 1,2- eta 1,4- adizio elektroizalea

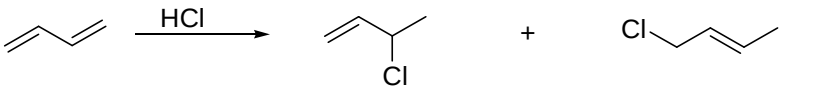
- Dieno konjugatuen adizioak alkeno sinpleenak baino azkarrago gertatzen dira. Kasu horietan, produktu-nahastea lortzen da: 1,2- eta 1,4-adizio-produktuak.
- Bromazioaren kasuan, honako hau da erreakzioaren mekanismoa:



Bromo baliokide bat baino gehiago erabiliz, honako produktu hau eratuko litzateke:

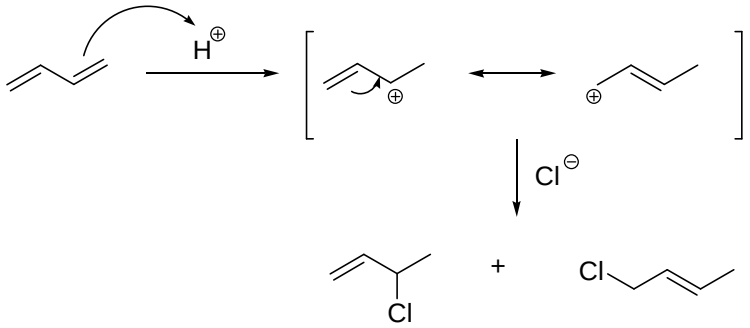


- HCl-ren adizioan, honako produktu hauek eratzen dira:

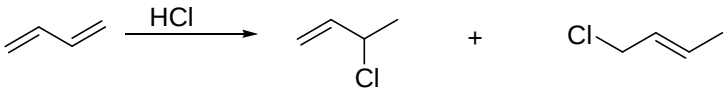


1,2-adizio produktua 1,4-adizio produktua

Mekanismoa:



- Erreakzio horretan, 1,2- eta 1,4- adizio produktuen arteko lehia dago; hots, baldintzen arabera, kontrol zinetikoa zein kontrol termodinamikoa gerta daiteke.



1,2-adizio produktua 1,4-adizio produktua

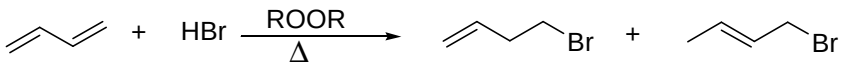
Tenperatura			
- 60º C	% 80	% 20	K. zinetikoa
25º C	% 20	% 80	K. termodinamikoa

Baldintza ezberdinetan, produktu ezberdinak lortzen dira:

- Tenperatura baxuan, azkarren eratzen den karbokatioiak emango du produktu nagusia. Kasu horretan, kontrol zinetikoa gertatzen da.

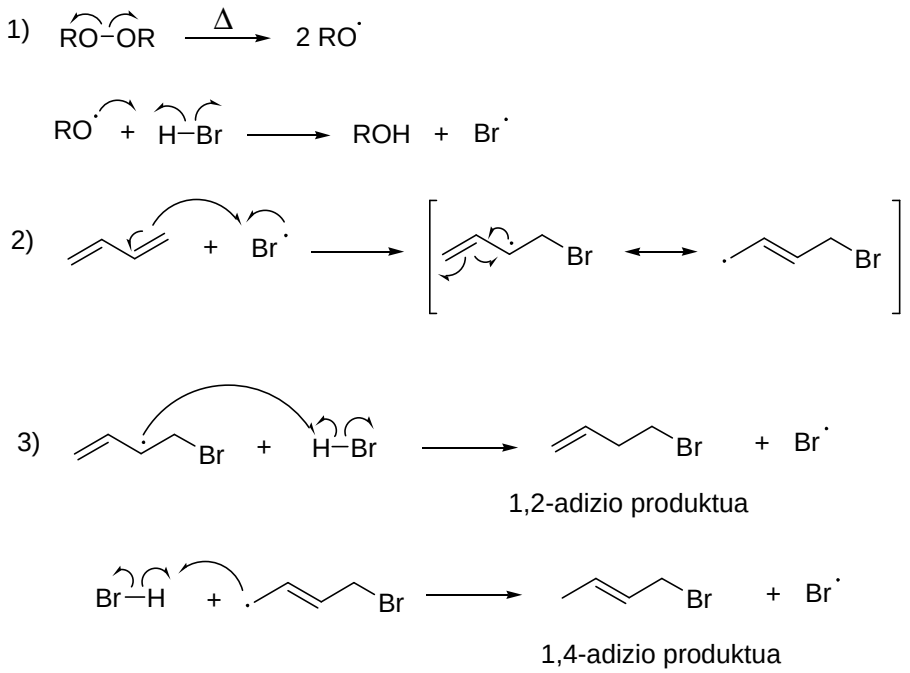
- Tenperatura altuan, alkeno egonkorrena (hots, alkeno ordezkatuena) izango da produktu nagusia. Kasu horretan, kontrol termodinamikoa gertatzen da.

2.2.- Adizio erradikalarioa

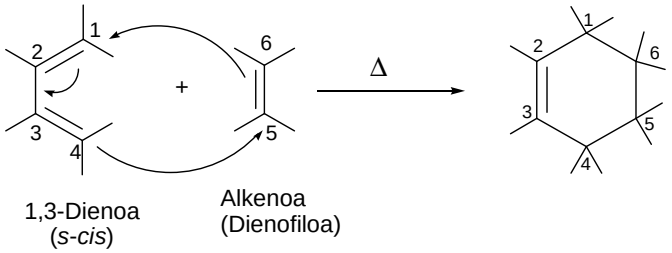


1,2-adizio produktua 1,4-adizio produktua

Honako hau da erreakzioaren mekanismoa:

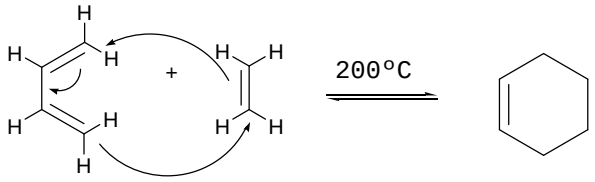


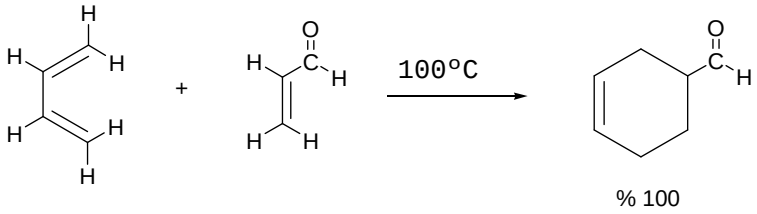
2.3.- Diels-Alder zikloadizioa

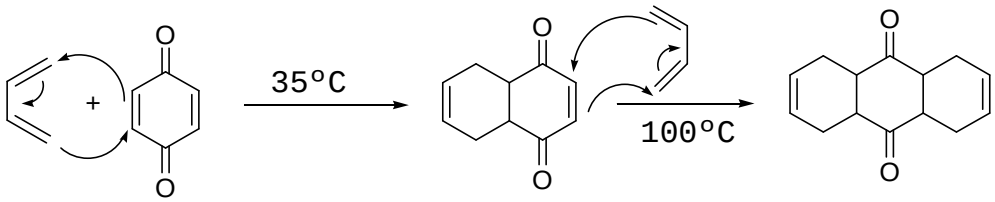


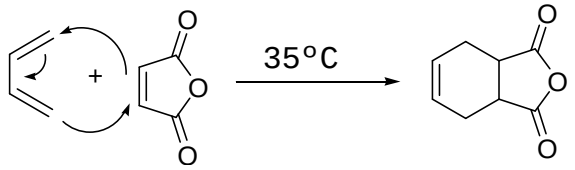
- Erreakzio horren mekanismoa kontzertatua edo periziklikoa da. [4+2] zikloadizioa gertatzen da. Dienoaren 4 π elektroi eta alkenoaren 2 π elektroi konbinatzen dira.
- Erreakzio horrek honako baldintza esteriko hau du: dienoak *s-cis* konformazioan egon behar du.
- Horretaz gainera, erreakzioa azkarragoa eta etekina hobea izateko, honako baldintza elektroniko hauek bete behar ditu:
    - Dienofiloan ordezkatzaile elektroi-erakarleak egotea.
    - Dienoan ordezkatzaile elektroi-emaileak egotea.

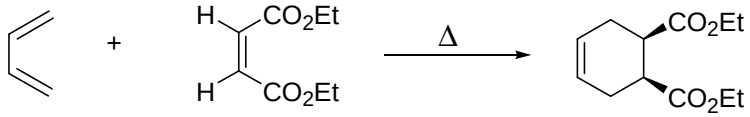
Adibideak:

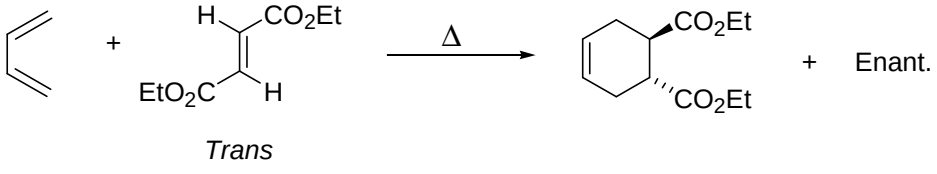










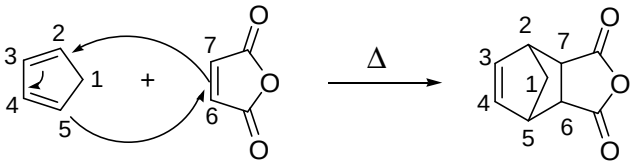


- Dienofiloaren konfigurazioa mantendu egiten da sortzen den zikloan. Ondorioz, erreakzioa estereoespezifikoa da.

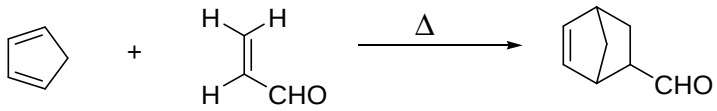
Dieno ziklikoak:

- Dieno ziklikoetan, bizikloak eratzen dira. Horietan bi isomero lor daitezke: *endo* eta *exo*.

Adibideak:



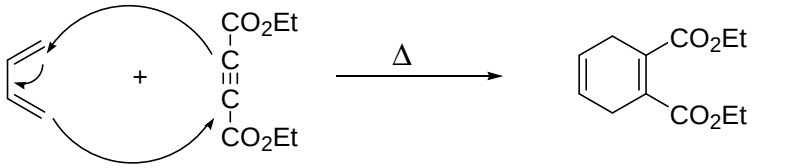
2 isomero

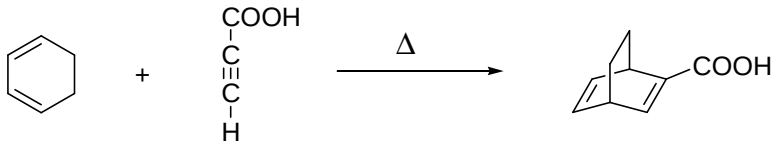


Nagusiki, *endo* isomeroa lortzen da. Dieno ziklikoak erabiltzen direnean, erreakzioa estereoselektiboa da.

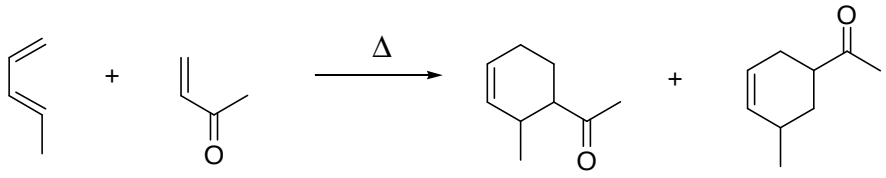
Alkinoak ere dienofilo moduan erabil daitezke.

Adibideak:



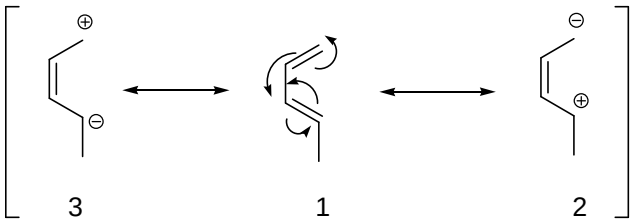


Diels-Alder erreakzioaren erregioselektibitatea aztertzeko, honako erreakzio hau hartuko dugu adibide moduan:



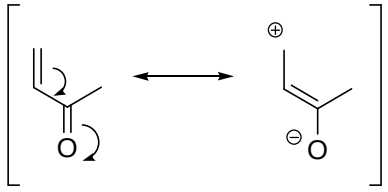
A B

Erreakzio horretan A produktua da nagusia, zergatik?

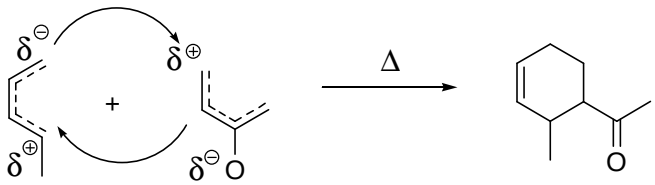


Egonkortasuna:

1>2>3

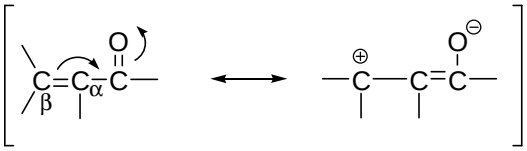


Honako hau da erreakzio horren mekanismoa:

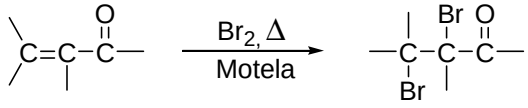


Substratuetan dagoen karga-banaketa dela-eta, erreakzioa erregioselektiboa da.

3. KONPOSATU KARBONILIKO α,β-ASEGABEAK

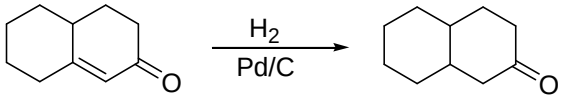


- Egitura erresonanteen ondorioz, konposatu horiek, alkeno eta konposatu karboniliko isolatuekin konparatuz, errreaktibotasun berezia dute.
- Bromoaren adizio elektroizalean, adibidez, alkeno isolatuen kasuan, askoz azkarrago gertatzen da erreakzioa. Konposatu karboniliko α,β-asegabeetan baldintza bortitzagoak behar dira, erreakzioa motelago gertatzen baita (erresonantzia-egituren ondorioz).



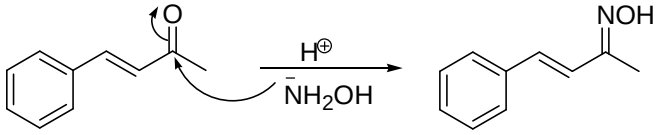
- Hidrogenazio-erreakzioan alkenoa erreduzitzen da.

Adibidea:



- Nukleozaleen adizioan, karboniloaren gainean gertatzen da erasoa.

Adibidea:

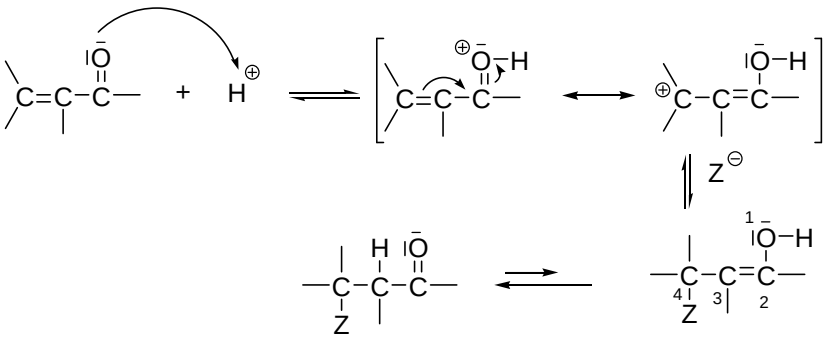


- Beste zenbait erreakziotan, konposatu karboniliko α,β-asegabeek sistema oso gisa jokatzen dute.

3.1.- Adizio konjokatuak (1,2- *vs* 1,4-adizioa)

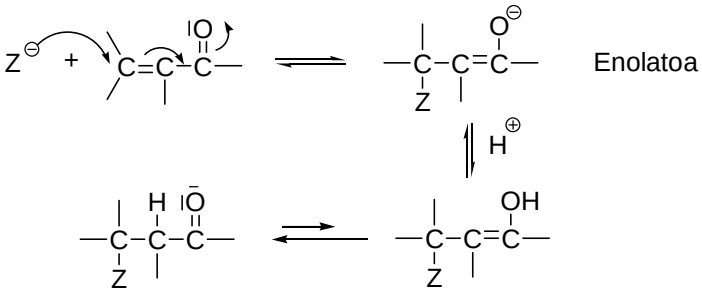
- Erreakzioa ingurune azido zein basikoetan gerta daiteke.

a) Ingurune azidoan, honako mekanismo hau gertatzen da:



1,4-adizio produktua

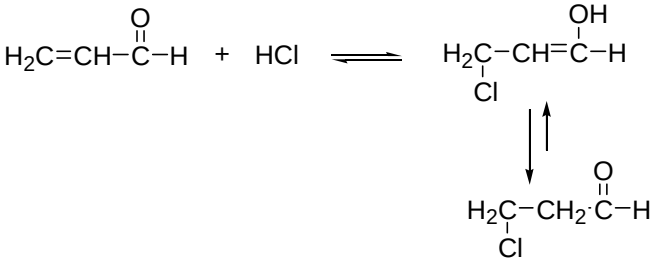
b) Ingurune basikoan, honako mekanismo hau gertatzen da:



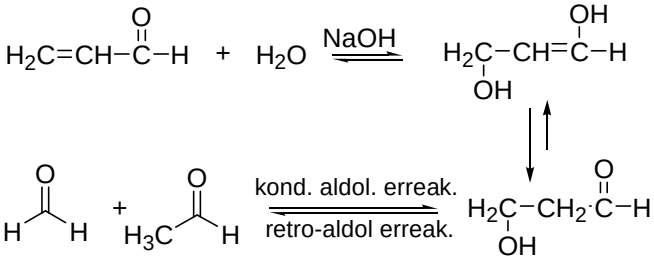
Enolatoa

Adibideak:

- Hidrogeno haluroen adizioa modu honetan gertatzen da:

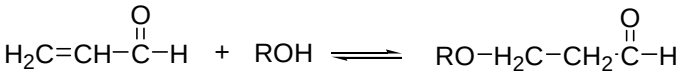


- Uraren adizioa modu honetan gertatzen da:

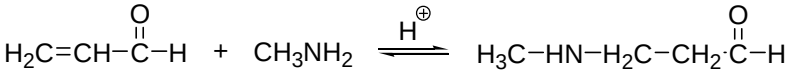


Aldola

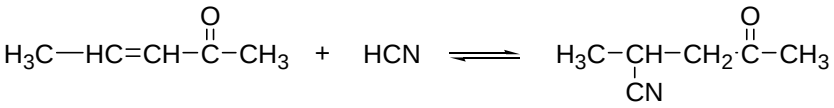
- Konposatu karboniliko α,β-asegabeek eterrak eratzen dituzte alkoholekin; karbonilo isolatuen kasuan, lehenago aipatu dugun moduan, azetalak eratzen dira.



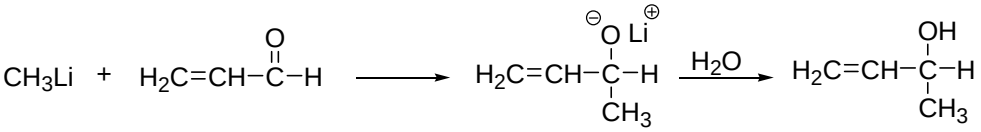
- Aminenen adizioa modu honetan gertatzen da:



- Azido zianhidrikoaren adizioa honako erreakzio honen bidez gertatzen da:

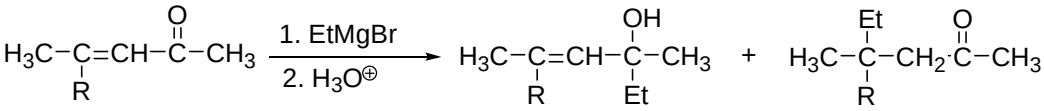


- Konposatu organometalikoen adizioan, metalaren arabera, 1,2-adizioa edo 1,4-adizioa gerta daitezke. Organolitikoen kasuan, 1,2-adizioa gertatzen da nagusiki.



1,2-adizio produktua

Magnesiarren kasuan, 1,2- eta 1,4-adizio produktuen nahastea lortzen da:



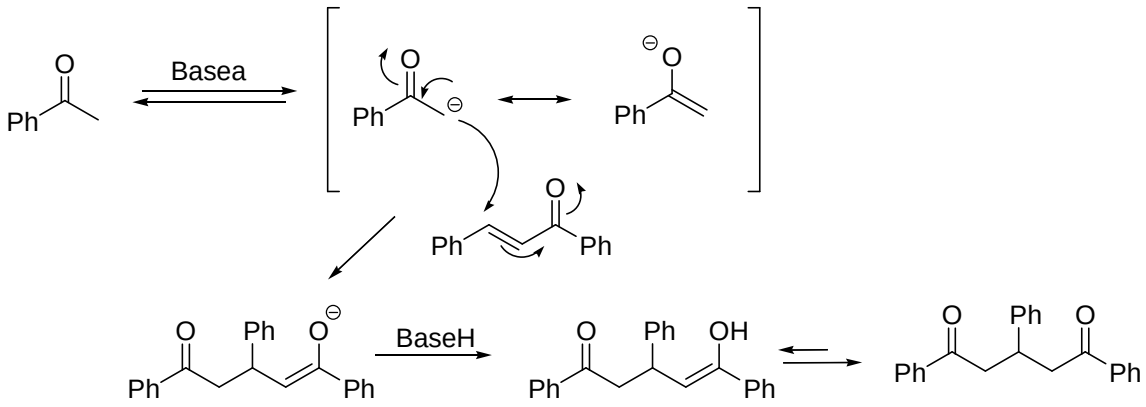
	1,2-	1,4-
R= H	% 25	% 75
R= CH_3	% 75	% 25

R taldearen arabera, 1,2- edo 1,4-adizio produktuak lortuko dira nagusiki. Kasu horretan, kontuan izan behar ditugu produktu nagusia zein den aurresateko faktore esterikoak.

3.2.- Michael adizioa

- Michael adizioa enolatoen edo antzeko nukleozale karbonatuen eta konposatu karboniliko α,β-asegabeen arteko adizio konjugatua da, hots, 1,4-adizioa.

Adibidea:

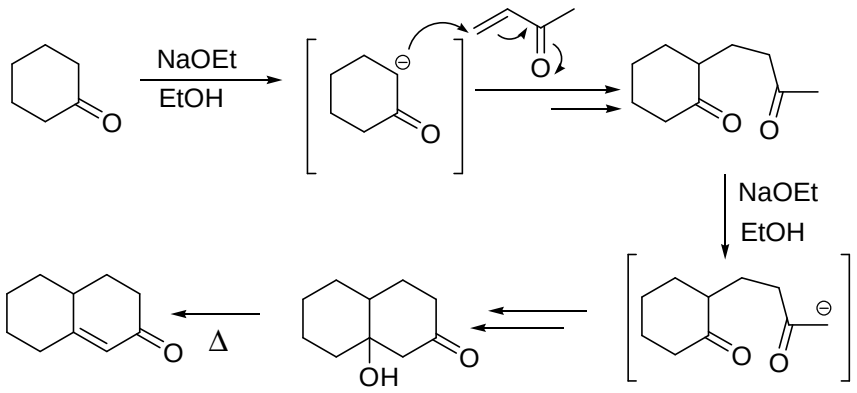


- Erreakzioa hori, aldehido eta zetona konjugatuez gainera, ester, amida eta nitrilo konjugatuek ere ematen dute.

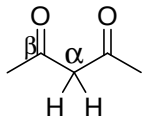
3.3.- Robinson anelazioa

- Robinson anelazioan, Michael erreakzioa eta, ondoren, molekula barneko kondentsazio aldolikoa gertatzen da. Erreakzio horretan, zikloak eratzen dira.

Adibidea:



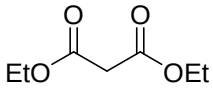
4. KONPOSATU β-DIKARBONILIKOAK



Konposatu β–dikarbonilikoa edo 1,3-dikarbonilikoa

Azidotasun berezia duten protoiak

Adib:



4.1.- β-zetoesterren alkilazioa: sintesi azetilazetikoa eta malonikoa

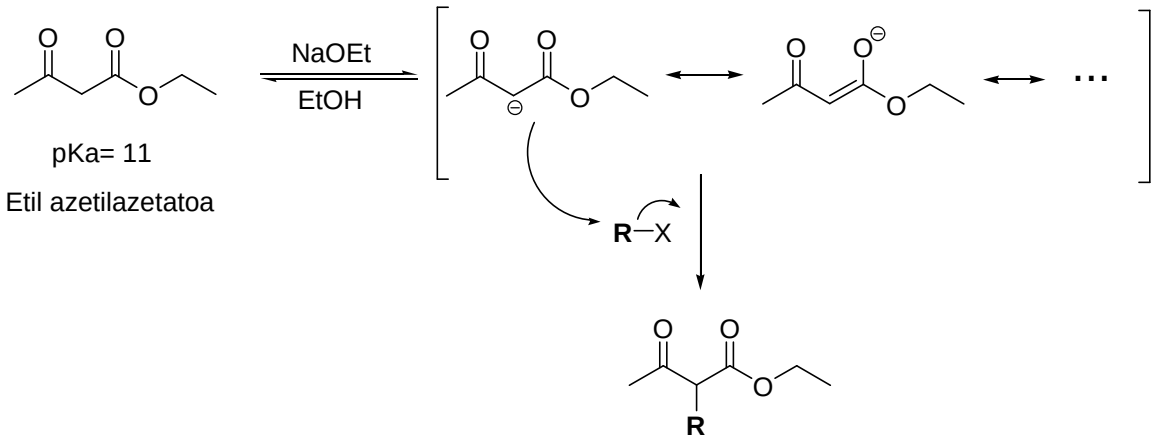
- Bi erreakzio-sekuentzia horiek α-posizioko hidrogenoen azidotasun handian eta β-posizioko karbonil taldeak deskarboxilazioa jasateko duen gaitasunean oinarritzen dira.

Sintesi azetilazetikoa

- Erreakzio horretan, etil azetilazetatoa (azido azetil azetikoaren etil esterra) erabiltzen da substratu moduan.
- Eratzen diren produktuak metil esterrak edo azido karboxilikoak izan daitezke, erabilitako baldintzen arabera.

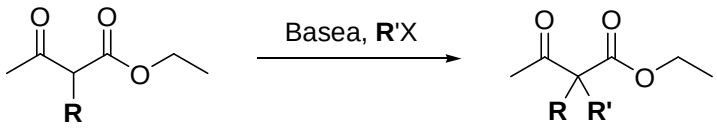
Honako hau da sintesi azetilazetikoaren erreakzio-sekuentzia:

1. β-zetoesterraren α-alkilazioa gertatzen da.

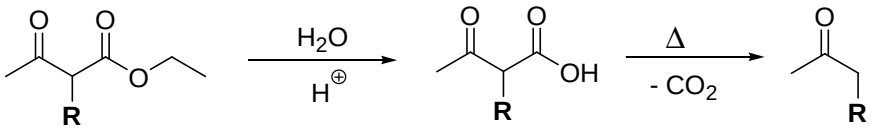


Alkil haluro primarioekin gertatzen da erreakzioa azkarren. Sekundarioekin abiadura eta etekina txikiagoa izango da, eta tertziarioen eta aril haluroen kasuetan ez da erreakziorik gertatzen.

Erreakzio horretan, jarraian, beste alkilazio bat gerta daiteke:

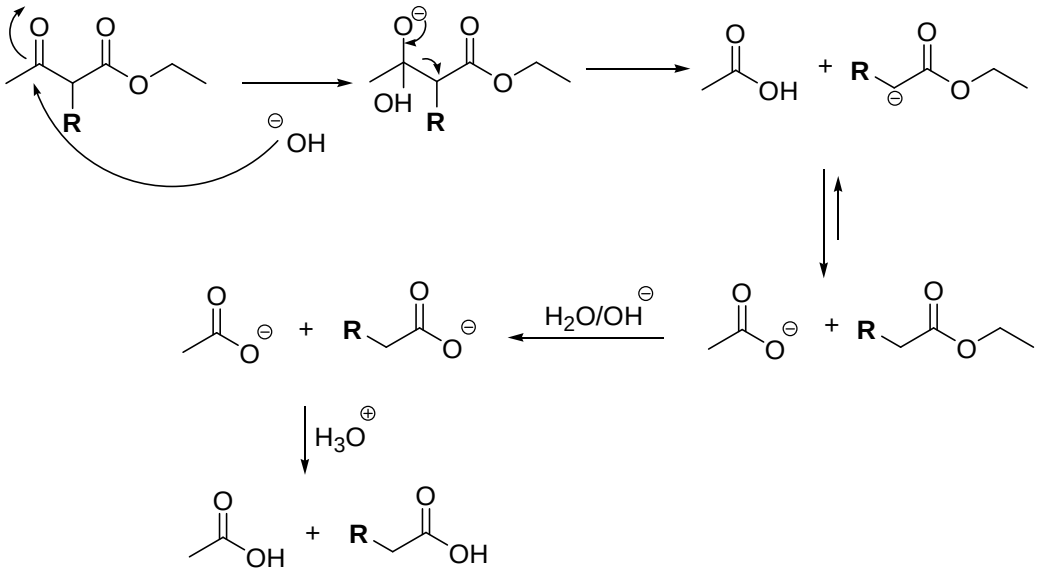


2. Erreakzio horretan, metil zetonak lortzeko hidrolisia (H^+) eta deskarboxilazioa eragin behar dira.



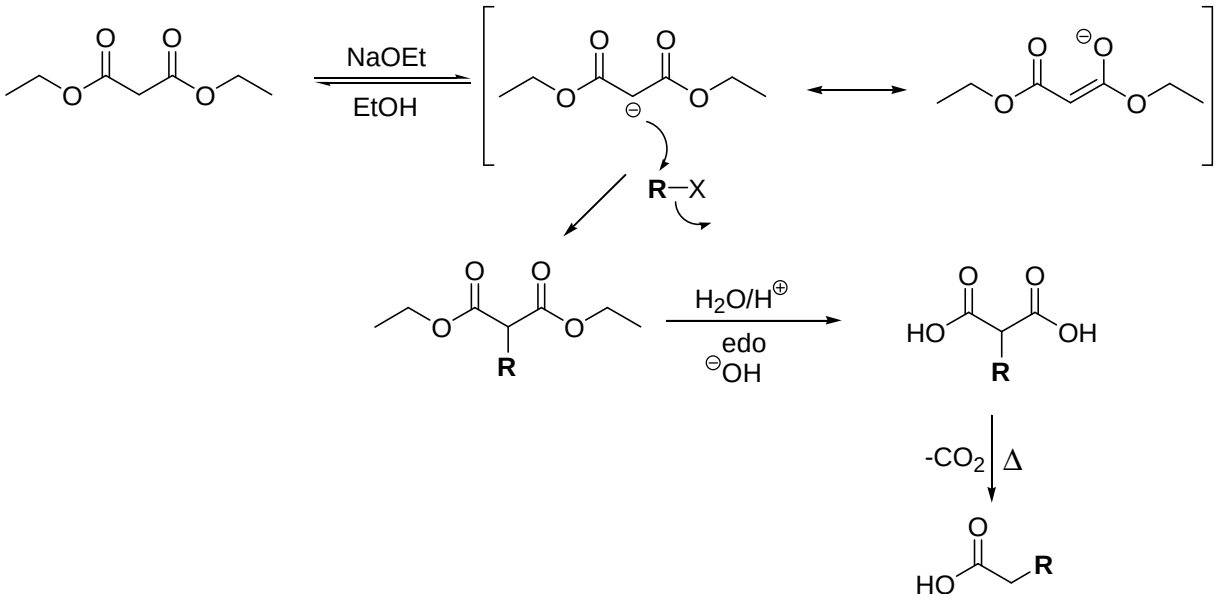
Metil zetona

3. Azido karboxilikoak (azido azetiko ordezkatuak) lortzeko, molekularen apurketa basikoa eta esterraren hidrolisi basikoa (saponifikazioa, OH^-) egin behar ditugu.

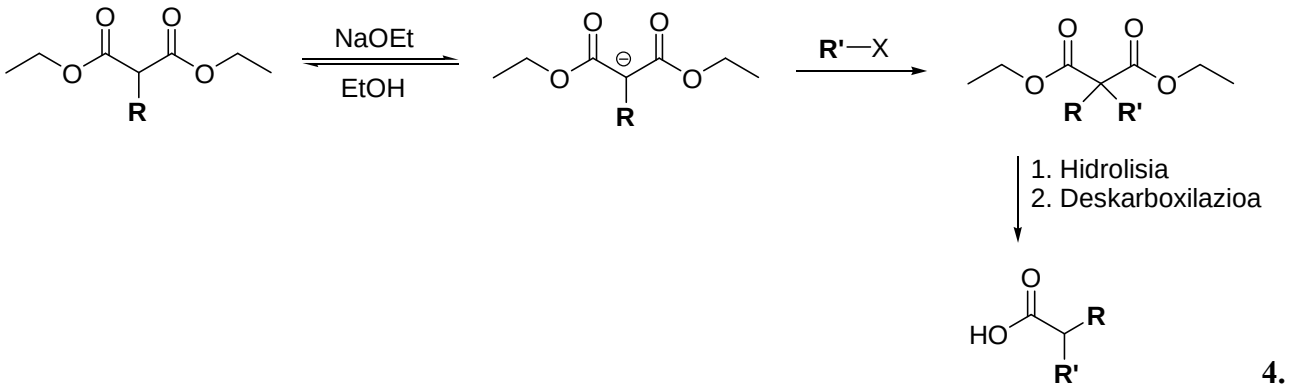


Sintesi malonikoa

- Erreakzio horretan, dietil malonatoa (azido malonikoaren dietil esterra) erabiltzen da substratu gisa.
- Sintesi malonikoaren bidez, azido karboxilikoak (azido azetiko ordezkatuak) sintetizatzen dira. Horretarako, alkilazioa, hidrolisia eta deskarboxilazioa erreakzio-sekuentzia egin behar da.



- Sintesi malonikoan dialkilazioa egin daiteke. Hau da, ester alkil malonikoa lortu ondoren, posible da beste hidrogenoa galdu eta ester dialkil malonikoa lortzea.

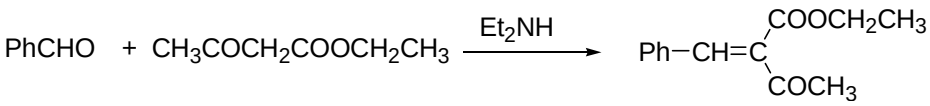


4.

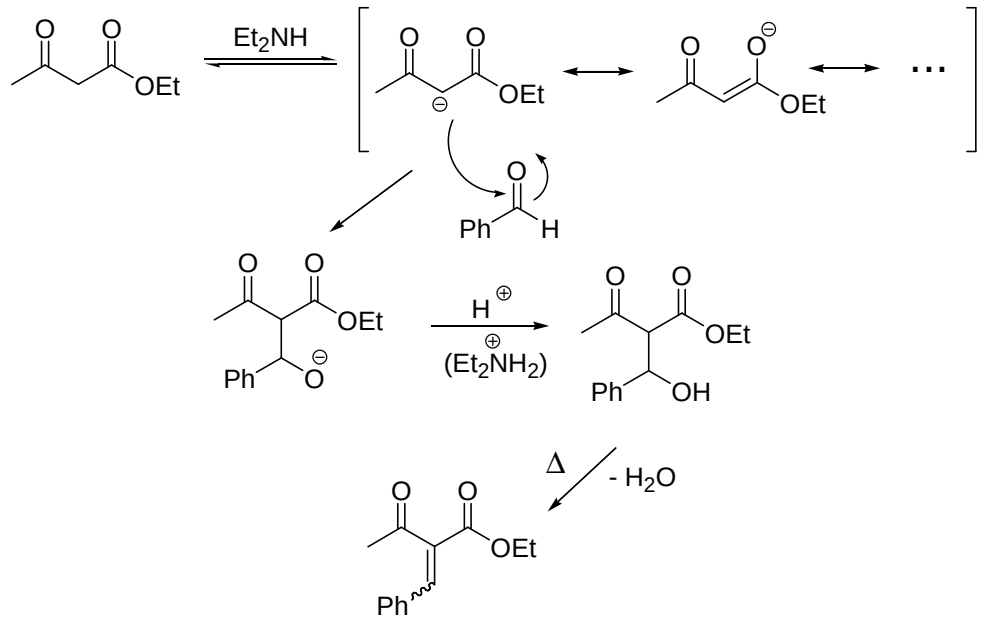
2.- Knoevenagel erreakzioa

- Knoevenagel erreakzioan, konposatu β-dikarbonilikoaren eta α-hidrogenorik gabeko aldehidoaren edo zetonaren arteko kondentsazio aldolikoa gertatzen da. Erreakzio hori base ahul baten kantitate katalitikoaren presentzian egiten da.

Adibidea:



Honako hau da erreakzioaren mekanismoa:



- Knoevenagel erreakzioa Z-CH_2-Z´ egitura duten sistemetan gertatzen da, non Z eta Z´ taldeak elektroi-erakarleak izan behar duten.

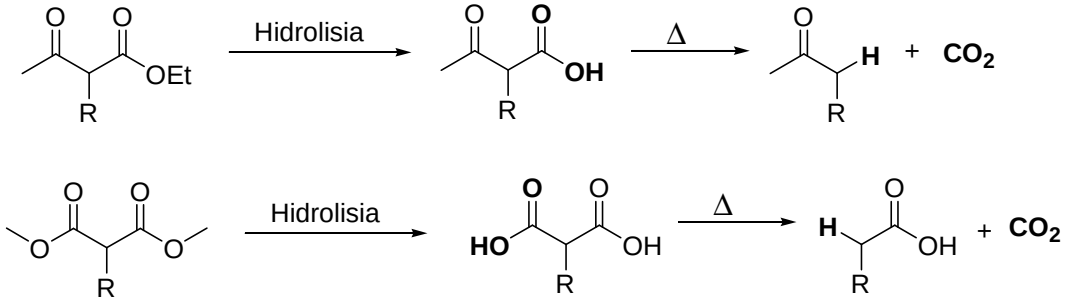
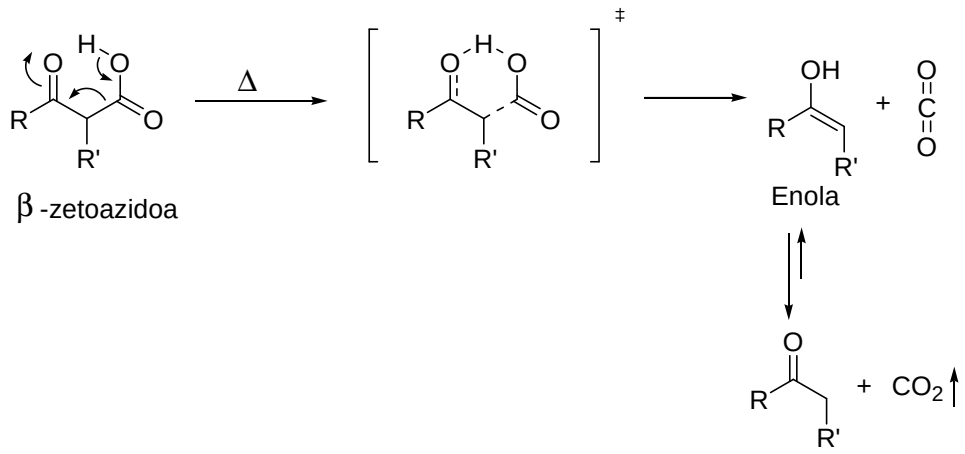
Z,Z´: -COR, -CHO, -COOR, (-COOH), -CN, -NO_2, etab.

- Z-CHR-Z´ egitura duten sistemetan ere gertatzen da erreakzioa, baina kasu horietan ez da deshidrataziorik gertatzen.

4.3.- Deskarboxilazioa

- β-posizioan, karbonil taldea duten azido karboxilikoek erraz galtzen dute karbono dioxidoa beroaren bidez, azido karboxiliko arruntek baino askoz tenperatura baxuagoetan.

Adibideak:



Honako hau da erreakzio horren mekanismoa: