



•15. Ikasgaia. ERAGIN ELEKTRONIKOAK MOLEKULA ORGANIKOTAN

- LOTURA KOBALENTE POLARIZATUAK
 - Elektronegatibotasuna, momentu dipolarra eta efektu inductiboa (σ -polarizazioa)
 - Efektu inductiboa eta propietate kimikoak
- LOTURA KOBALENTE DESLEKUTUAK
 - Loturen konjokazioa eta orbital molekularrak
 - Efektu konjokatzalea (π -polarizazioa)
 - Deslekuketa elektronikoaren adierazpen grafikoa: erresonantzi formak (kanonikoak) eta erresonantzi hibridoak (mesomeroa)
 - Erresonantzi arauak
- LOTURA KOBALENTE DESLEKUTUA ETA ORBITAL MOLEKULARRAK
 - HOMO-LUMO orbital molekularrak
 - Orbital molekular desleketuak eta erreaktibitate kimikoa



•17. Ikasgaia. ERAGIN ELEKTRONIKOAK MOLEKULA ORGANIKOTAN

- BENTZENOA
 - Kekule-ren egiturak
 - Bentzenoaren egonkortasuna
 - Bentzenoaren orbital molekularrak
- AROMATIZITATEA
 - Hückel-en araua
 - 6π elektroiko sistema aromatikoak. Heterozikloak, karbokatioiak eta karbanioiak
 - 2π elektroiko sistema aromatikoak.
 - 10 eta 14π elektroiko sistema aromatikoak: Anulenoak.
- ANTIAROMATIZITATEA
- KONPOSATU AROMATIKO POLINUKLEARRAK



•17 Ikasgaia. ERAGIN ELEKTRONIKOAK ERREAKZIO ORGANIKOTAN

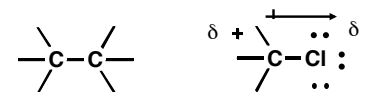
- ERREAKZIO ORGANIKOEN SAILKAPENA
 - Erreakzio organikoak estekiometriaren arabera
 - Erreakzio elementalak eta sekuentzialak
 - Erreaktiboak, produktuak, trantsizio-egoerak, erreakzio artekariak
 - Erreakzio-profilak: energia vs. erreakzio bilakabidea diagramak
- MEKANISMO SEKUENTZIALAK: ARTEKARIAK
 - Erreakziobide Apolarrak: erradikal libreak
 - Erreakziobide Polarrak: karbokatioiak eta karbanioiak
 - Artekari organikoen egonkortasun erlatiboa



•15.1. LOTURA KOBALENTE POLARIZATUA

Lotura kobalente simetrikoak elektronegatibotasun berdineko atomoak lotzen ditu. Horrela, bi atomoen arteko elektro-partiketa %50-ekoa dela kontsidera daiteke. Baina loturako atomoak ezberdinak direnean, beren elektronegatibotasuna ere ezberdina da eta elektro dentsitate ezsimetrikoa sortzen da loturan.

Oro har, elektro dentsitatea handiagoa izango da atomo elektronegatibotan eta txikiagoa atomo elektropositibotan. Fenomeno hau kuantifikatzeko, L. Pauling-ek atomo ezberdinen **elektronegatibotasun**-diferentzia erabiltzea proposatu zuen. Elementu bakoitzaren elektronegatibotasuna taula batean biltzen da eta **X-Y** loturaren **polarizazioa** bi atomoen arteko elektronegatibotasun-diferentziak adierazten du. Molekula jakin baten **momentu dipolarra** (μ) bere lotura guztien polarizazioen batura bektoriala da.

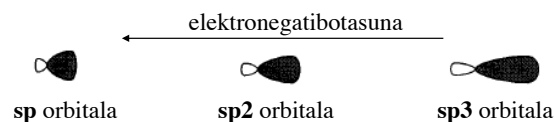


H						
2.2						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.6	1.8	2.5	3.0	3.4	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.3	1.6	1.9	2.2	2.6	3.2
						Br
						3.0
						I
						2.7

•15.2. LOTURA KOBALENTE POLARIZATUA

Lotura baten polarizazioa faktore hauen funtzioa da:

- Hibridazioa:** orbital jakin bat zenbat eta s izaera handiagokoa izan, orduan eta elektronegatiagoa izango da eta elektroiak gehiago bereganatuko ditu



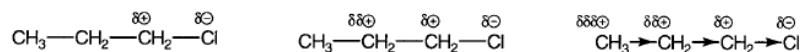
- Inguruko atomoen izaera:** atomo jakin batek (sp³ C atomoak) kloroaren elektroiak ez ditu berdin erakarriko CH₃- eta CF₃- taldetan. Bigarrena elektronegatiagoa da.



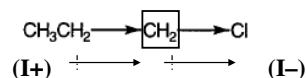
- Loturako bi atomoen tamaina erlatiboa:** zenbat eta tamaina-ezberdintasuna txikiagoa, orduan eta lotura polarragoa. C-S ($\Delta E=0.1$) lotura polarragoa da C-H ($\Delta E=0.3$) lotura baino, C eta S-ren tamainak antzekoak direlako eta C eta H-rena oso ezberdina.

•15.4. EFEKTU INDUKTIBOA

Efektu inductiboaren ezaugarriak (adibidea, 1-kloropropanoa):



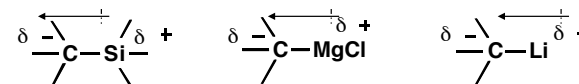
- Eragina ez da lotura bakar batera mugatzen:** hasieran **C-Cl** lotura polarizatzen da, baina honek aldameneko loturak ere polarizatzen ditu (askoz gutxiago).
- Elektroiak lekutuak dira:** eragin inductiboak ez du suposatzen lotura bateko elektroiak beste orbital batera pasatzen direnik. Bi atomo jakinen arteko elektroiak nukleo bati besteari baino gehiago urbiltzen zaizkio, baina lotura-orbital molekularretik atera gabe.
- Egonkorra da:** efektu inductiboa ez da une batean azaltzen eta gero desagertzen. Molekula batek duen egituragatik gertatzen da eta ezin da aldatu egitura aldatu gabe.
- Molekula bereko atomo batek izan ditzazke (I+) eta (I-) eraginak:** adibidez, **CH₂**-ak **Cl**-ren (I-) efektua du eta **CH₃CH₂**-ren (I+) efektua.



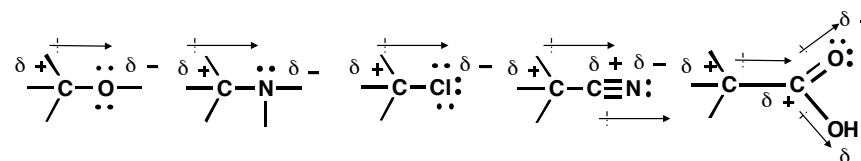
•15.3. EFEKTU INDUKTIBOA

σ Loturen polarizazioak molekula baten egitura eta bere erreaktivitatean duen eraginari **efektu inductiboa** deritzo. Efektu hau horrelakoa izan daiteke:

- Positiboa (edo emalea) (I+)** : Kontsideratzen den atomoa edo atomo taldea, karbonoarekiko elektroi dentsitate emalea denean (elektropositiboa denean). Elektronegatiotasuna 2.5 baino txikiagoa duten elementuek ematen dute.



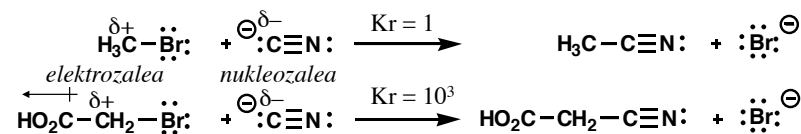
- Negatiboa (edo erakarlea) (I-)** : Kontsideratzen den atomoa edo atomo taldea, karbonoarekiko elektroi dentsitate erakarlea denean (elektronegatioba denean). Elektronegatiotasuna 2.5 baino handiagoa duten elementuek ematen dute.



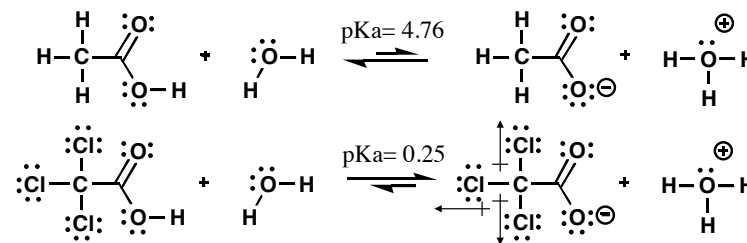
•15.5. EFEKTU INDUKTIBOEN ERAGINAK

Antzeko bi molekulen lotura-polarizazioa desberdina bada (efektu inductibo ezberdinagatik), bakoitzaren zenbait propietate kimiko ere desberdinak izango dira:

- Nukleozalelektrozale erreaktivitatea:** δ+ gunetan, elektroi-aberatsak direk erreaktiboak (**nukleozaleak**) erasoko dute, eta δ- gunetan, elektroi-defizienteak direnak (**elektrozaleak**).



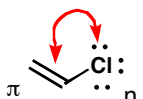
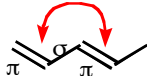
- Azidotasuna/basetasuna:** efektu inductiboek **C-H**, **O-H** eta **N-H** loturengan eragin handia dute eta, ondorioz, konposatu organikoaren azidotasunean.



•15.6. LOTURA KOBALENTE DESLEKUTUAK

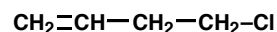
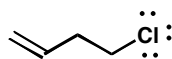
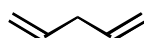
Konposatu kobalenteak π elektroiak edo elektroipare ez lokarriak (**n**) dituztenean gertatzen da elektroideslekuketa. Fenomeno hau eman dadin, **sistema konjokatuak** osatu behar da; hau da, π edo **n** motako elektroibikoteak σ lotura bakar batez tartekatua egon behar dira.

π elektroideslekuak



Sistema konjokatuak

π elektroilekuak



Sistema ezkonjokatuak

•15.8. EFEKTU KONJOKATZAILEA

- Efektu konjokatzailea:** π edo **n** elektroipareak beren jatorrizko loturatik atera eta alboko atomoen artean kokatzeari deritzo. Efektu inductiboa ez bezala, efektu konjokatzailea oso sendoa da eta molekularen barruan lotura askotako distantziara izan dezake eragina.
- Efektu inductiboa erraz adierazteko gezien bidezko elektroimugimenduak erabiltzen dira. Bi motatakoa izan daiteke.

Positiboa (edo **emalea**) (**K+**): Atomo jakin batek elektroidentsitatea albokoei eman egiten die. Adibidez, binil kloruroko **Cl**-ak.

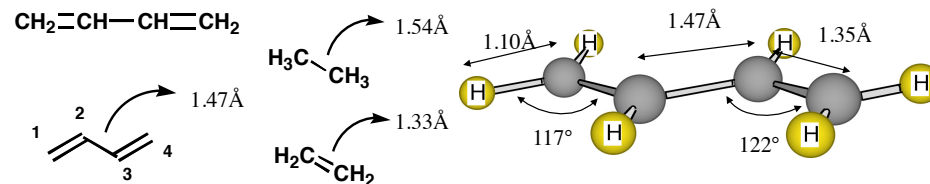


Negatiboa (edo **hartzailea**) (**K-**): Atomo jakin batek elektroidentsitatea albokoei kendu egiten die. Adibidez, azetonako **O**-ak.

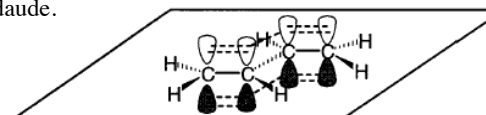


•15.7. LOTURA KOBALENTE DESLEKUTUAK: BUTADIENOA

•Lotura konjokatuak dituzten molekula lotura-luzera bereziak dituzte. Adibidez, butadienoaren σ **C2-C3** lotura (1.47Å) ohizko alkanoena (1.54Å) baino motzagoa da, baina ohizko alkenoena (1.33Å) baino luzeagoa. Honek esan nahi du **C2-C3** lotura ez dela σ lotura hutsa, baizik eta π izaera partziala ere baduela.



- Balentzia-loturaren teoria erabiliz, butadienoaren egitura bere 4 p orbital atomikoen gainezarpenaz azal daite, baina teoria honen arabera, 3 C-C loturak berdinak izan beharko liriteke. Esperimentalki hori ez da betzen eta, ondorioz, butadienoaren egitura elektronikoa Lewisen egitura bat baino gehiagoren "nahastea" dela esaten da: egitura elektronikoak *erresonantzia* daude.

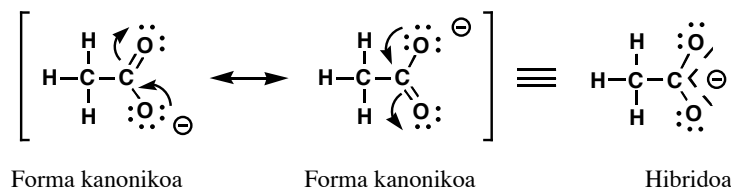


•15.9. KONJOKAZIOA ETA ERRESONANTZIA

- 1926. urtean Christopher K. Ingoldek lotura kobalente deslekuak Lewisen egiturak erabiliz adierazteko metodoa proposatu zuen. Berak, molekula egitura elektronikoen "**erresonantzia**" edo "mesomeria" esan zion.
- Aurreko adibidean, butadienoa, binil kloruroa edo azetona adierazteko erabilitako Lewisen egitura isolatuak ez dute molekula bakoitza erabat adierazten. Ez dira isolaturik existitzen eta ez daude oreka kimikoan. Bakoitzari erresonantzia forma edo **forma kanonikoa** deritzo.
- Erresonantzia forma multzo batez **erresonantzi hibrido** osatzen da. Erresonantzia hibridoak lotura deslekuak dituen molekula baten izaera elektronikoa adierazten du.



C.K. Ingold(1893-1970)
Ingalaterra



Forma kanonikoa

Forma kanonikoa

Hibrido

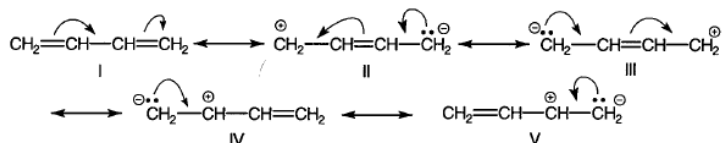
•15.10. ERRESONANTZI ARAUAK

•**Erresonantzi hibridoak:** 2, 3, 4, etab... forma kanoniko osatuak egon daitezke. Gainera bi forma kanoniko egoteak ez du esan nahi bakoitzak hibridoan duen kontribuzioa %50-koa izan behar duenik: *forma kanoniko bakoitzaren kontribuzioa bere egonkortasunaren arabera da*. Batzutan, ordea, forma kanonikoak baliokideak izaten dira (aurreko adibidean, CH_3CO_2^- bezala).

- Efektu konjokatzailea Erresonantzi metodoaz ongi adierazteko, bi arazo ebatzi behar dira:
 - Forma kanoniko **egokioak** erabili behar dira.
 - Forma kanoniko **adierazgarriak** erabili behar dira.

•Forma kanoniko **egokioak** :

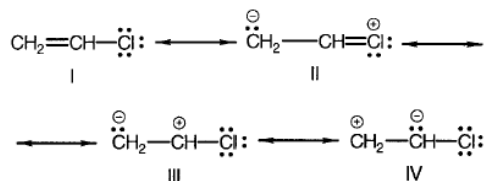
- 1.- Forma kanoniko guztiak elektroio kopuru berdina izan behar dute (adibidez, **I-V**).
- 2.- Atomoen nukleo guztiak posizio berdina izan behar dute egitura guztietan.



•15.12. ERRESONANTZI ARAUAK

•Forma kanoniko **adierazgarriak** :

- 4.- Beren atomo guztietan zortzikotearen araua betetzen duten egiturak besteak baino egonkorragoak dira. Adibidez, binil kloruroarentzat, **I** egitura da egonkorrena. Baina gero, **II** egitura egonkorragoa da **III** eta **IV** baino, zeren azken hauetako bakoitzean C atomo bat baitago 6 elektroirekin.

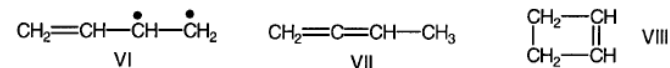


- 5.- Forma kanoniko baliokideak (berdinak) egonkorketa handiena ematen dute.



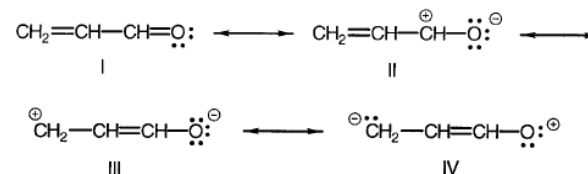
•15.11. ERRESONANTZI ARAUAK

Azpiko Lewisen egiturak ez dira butadienoaren forma kanonikoak. **VI**-ek ez du betetzen 1. araua, eta **VII** eta **VIII** ez dute betetzen 2. araua.



•Forma kanoniko **adierazgarriak** :

- 1.- Lotura kobalente gehien dituzten forma kanonikoak egonkorrenak dira. Adibidez, **I** egonkorragoa da **II-V** baino.
- 2.- Zenbat eta karga gehiago, forma kanonikoak gero eta ezeگونkorragoak dira.
- 3.- Forma kanoniko kargatuen artean, karga negatiboa elementu elektronegatiboetan dituztenak egonkortuak dira. Adibidez, **II** eta **III** egonkorragoa da **IV** baino. Akroleina molekulan forma egonkorrena **I** da, gero **II** eta **III**. **IV** arbuigarria da.



•15.13. ORBITAL ATOMIKOAK

•Lewisen egiturak oso erabilgarriak dira molekula organikoen egitura eta erreaktibilitatea azkar adierazteko, baina ez dute balio beste ezaugarri asko azaltzeko (geometria, energia, propietate espektroskopikoak...).

•Mekanika Kuantikoaren arabera, elektroioak ez dira partikulak soilik, aldiz uhinen propietateak ere badituzte.

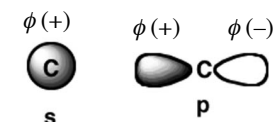
•**1926.** urtean, E. Schrödinger-ek uhin estazionarioen ekuazioa aplikatu zion zenbait atomoen elektroiei eta horrela, elektroien propietate guztiak azaltzen dituen ekuazioa lortu zuen. *Schrödinger-en ekuazioa* askatuz, elektroio bakoitzaren ϕ **uhin funtzioa** eta ϕ^2 **probabilitate funtzioa** lortzen dira.

•**Orbital atomikoa:** nukleo atomiko baten inguruan elektroioa aurkitzeko %90-95-ko probabilitatea duen espazio zatia da.

2. Periodoko elementuen inguruko orbitalak s eta p motakoak dira. s Orbitaletan ϕ -k ikur bakarra du. Aldiz, p orbitaletan, ϕ -k bi ikur ditu: positiboa eta negatiboa.



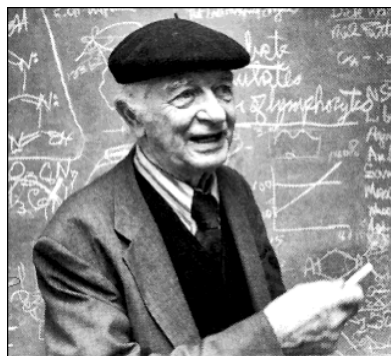
Erwin Schrödinger
(1887-1961). Austria



•15.14. ORBITAL MOLEKULARARRAK

•1939. urtean Linus Paulingek *The Nature of the Chemical Bond* liburua argitaratu zuen, eta bertan gauregun lotura kimikoari buruz dugun irudi orokorra kaleratu zuen lehen aldiz. Paulingek lotura kobalentea, **orbital molekularren (O.M.)** bidez deskribatu zuen.

•Orbital molekularren Ψ **uhin funtzioa** kalkulatu egiten da, Paulingen arabera, orbital atomikoen (O.A.) ϕ_1, ϕ_2, \dots uhin funtzioak ezagutuz eta haien **konbinazio lineala** (OAKL) eginez. Konbinazioa, fasean ($\Psi_E = X\phi_1 + Y\phi_2$) ala desfasean ($\Psi_A^* = X\phi_1 - Y\phi_2$) gerta daiteke. Beti, n O.A. konbinatuz, n O.M. sortu behar dira.

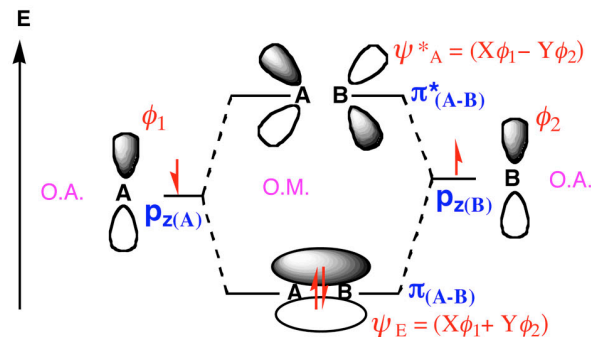
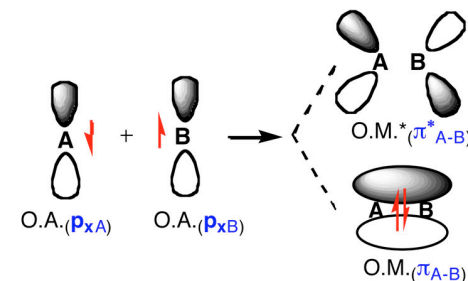
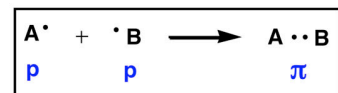


Linus Pauling (1901-1995). USA
Nobel Saria 1954, 1963

•O.A.-ak *fasean* konbinatzen direnean, lortutako O.M.-en energia hasierako O.A.-ena baino txikiagoa da egoera egonkortzailea (**lokarrria**, Ψ_E) emanez. Aldiz, konbinazioa *desfasean* gertatzen bada, egoera desegonkortzailea (**antilokarrria**, Ψ_A^*).

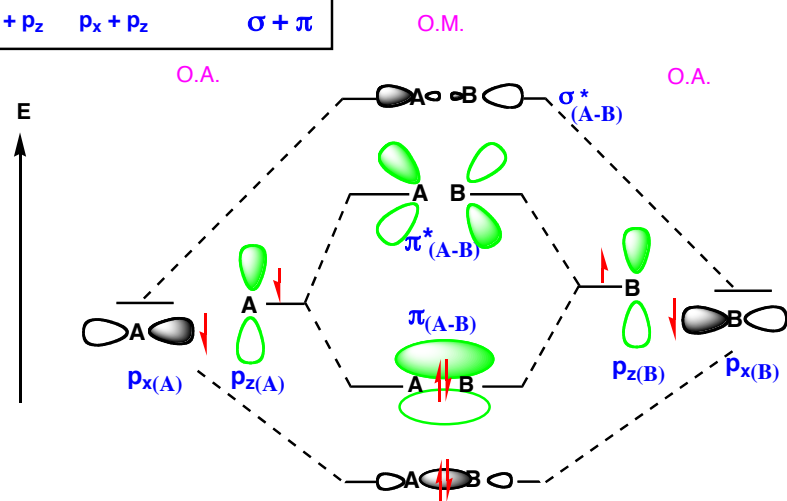
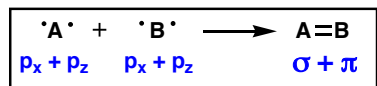
•**A** eta **B** atomoetatik **A-B** molekula osatzeko, nukleo-en inguruan O.A. guztien konbinazioak gertatzen dira O.M. berriak emateko. Gero, elektroiez betetzen dira Pauli eta Hund-en arauak jarraituz.

•15.15. π (p+p) LOTURA KOBALENTEAREN ORBITAL MOLEKULARARRAK



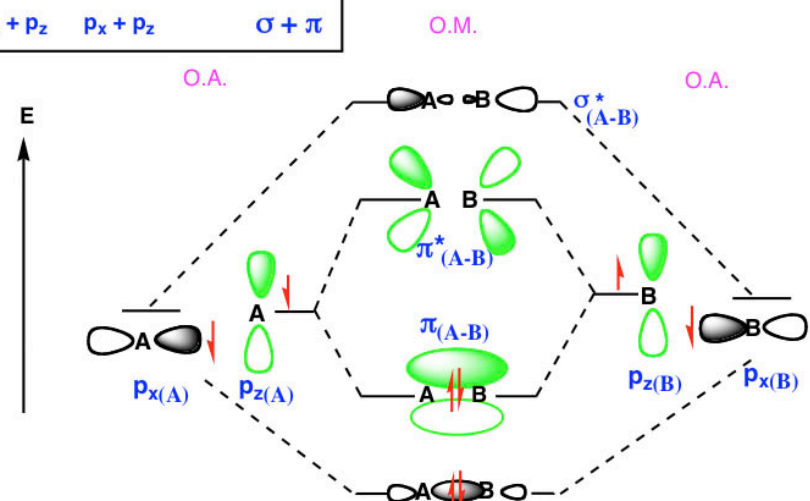
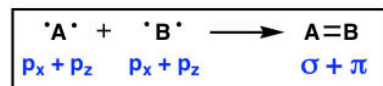
•15.16. ($\sigma + \pi$) LOTURA BIKOITZAREN ORBITAL MOLEKULARARRAK

• Lotura anizkoitzak ongi azaltzen dira O.M.-ak erabiliz. σ eta π loturak batera eratzen dira.

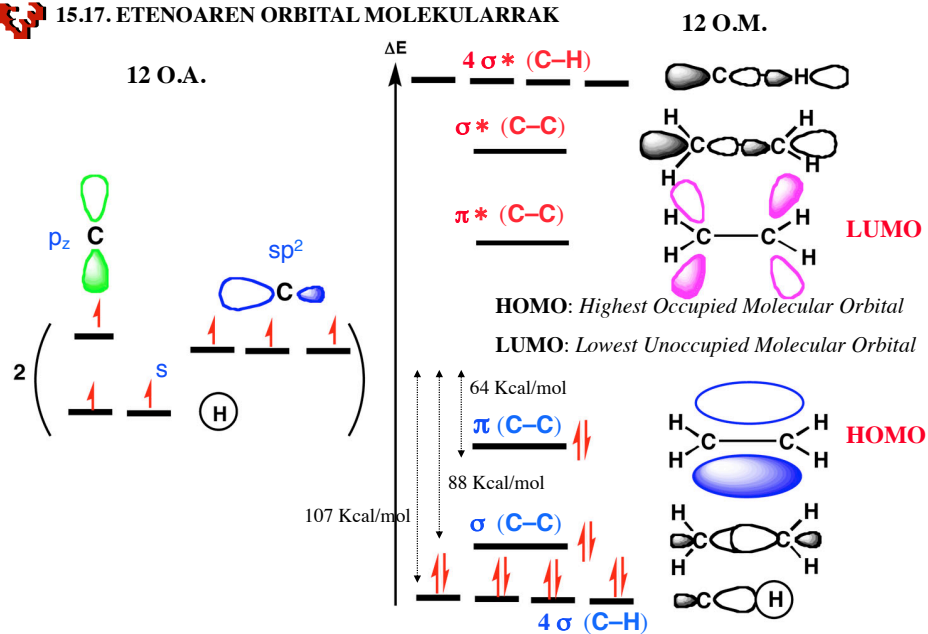


•15.16. ($\sigma + \pi$) LOTURA BIKOITZAREN ORBITAL MOLEKULARARRAK

• Lotura anizkoitzak ongi azaltzen dira O.M.-ak erabiliz. σ eta π loturak batera eratzen dira.

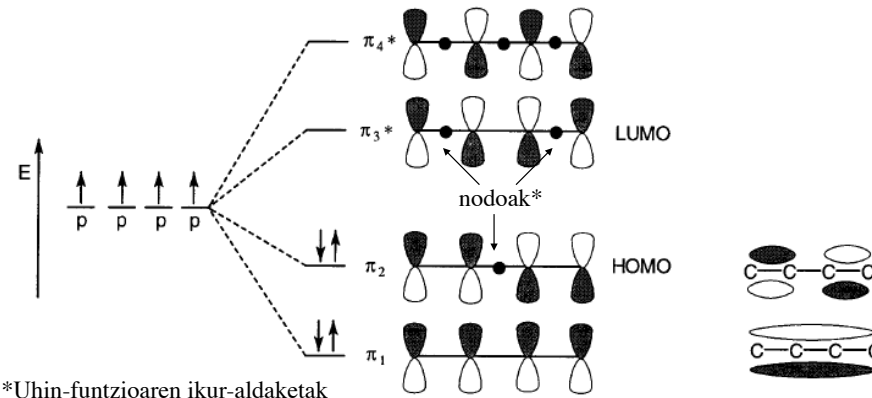


15.17. ETENOAREN ORBITAL MOLEKULARRAK



15.18. BUTADIENOAREN ORBITAL MOLEKULAR DESLEKUTUAK

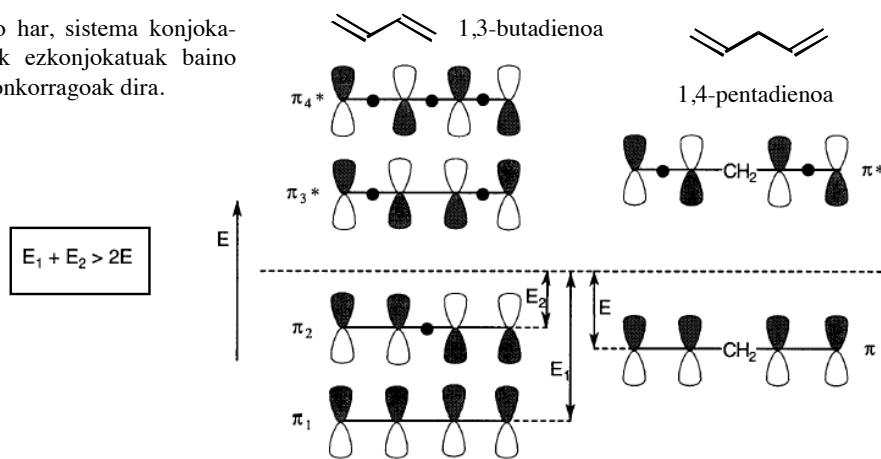
Orbital molekularrak erabiliz, butadienoaren egitura (ikus 17.7. atala) askoz hobeto azaltzen da erresonantzia egiturak edo balentzia-loturaren teoria erabiliz baino. Kasu honetan, 4 p O.A.-ren konbinazio linealez beste 4 π O.M. lortzen dira: bi lokarri π_1 , π_2 eta beste bi antilokarri π_3^* , π_4^* . Kalkuluaren arabera, π_1 orbitala C1-etik C4-ra iristen dira eta bertako elektroiak 4 karbonoen artean egon daitezke. Gainera, π_1 - π_4 orbitalen energia-maila beren nodo kopuruarekin aldatzen da (O.M.-ean uhin-funtzioak dituen ikur aldaketekin).



15.19. ORBITAL MOLEKULAR DESLEKUTUEN ENERGIA

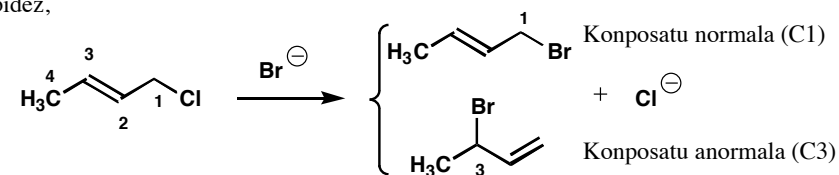
Konjokazioak **energia-egonkorketa** dakar. Adibidez, bi lotura bikoitzeko sistemak konparatzen direnean, bata konjokaturak (1,3-butadienoa) eta bestea konjokaturagabea (1,4-pentadienoa), lehendabizikoaren π_1 , π_2 orbitaletan bi elektroiek betetzekoan, energia gehiago askatzen da 1,4-pentadienoaren bi π orbital betetzeko baino.

Oro har, sistema konjokaturak ezkonjokaturak baino egonkorragoak dira.

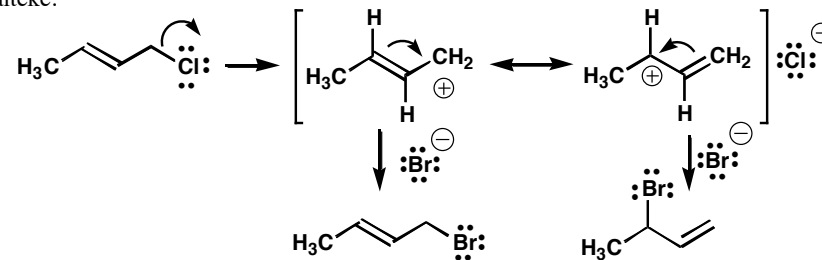


15.20. EFEKTU KONJOKATZAILEA ETA ERREAKZIO KIMIKOAK

Kimikari organikoek aspaldidanik ikusi zuten zenbait molekula erreaktibotasun "anormala" zutela, eta beren lotura bikoitzak "tokiz aldatuko balira bezala" portatzen zirela. Adibidez,

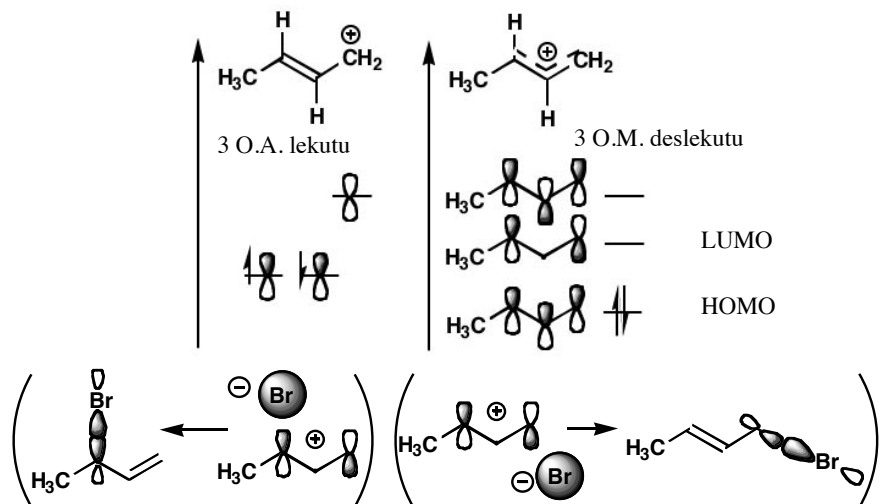


Erresonantzia egiturak erabiliz, erreakzioan osatzen diren bi konposatuen sorrera azal daiteke.



15.21. ORBITAL MOLEKULARREN BIDEZKO ADIERAZPENA

Orbital molekular desleketuen kontzeptua aplikatuz ere, lehen aztertutako erreazioaren emaitzak argitu daitezke:

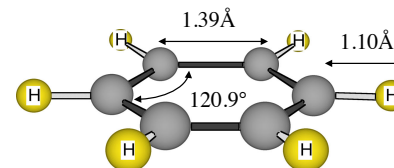


15.22. BENTZENOAREN EGITURA

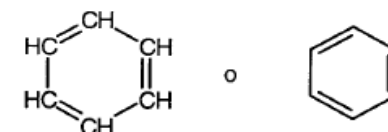
- Bentzenoa, C_6H_6 1825. urtean Michael Faraday-k aurkitu zuen ikatz-olioak distilatuz. Bentzenoak eta bere deribatuek usain gozoa dutelako *aromatikoak* esaten zaie.
- Bentzenoaren egitur-ezaugarriak: bere $C-C$ eta $C-H$ lotura guztiak berdinak dira. Gainera, $C-C$ loturen luzera bakuna eta bikoitzaren artekoa da.



M. Farady(1791-1867)
Ingalaterra

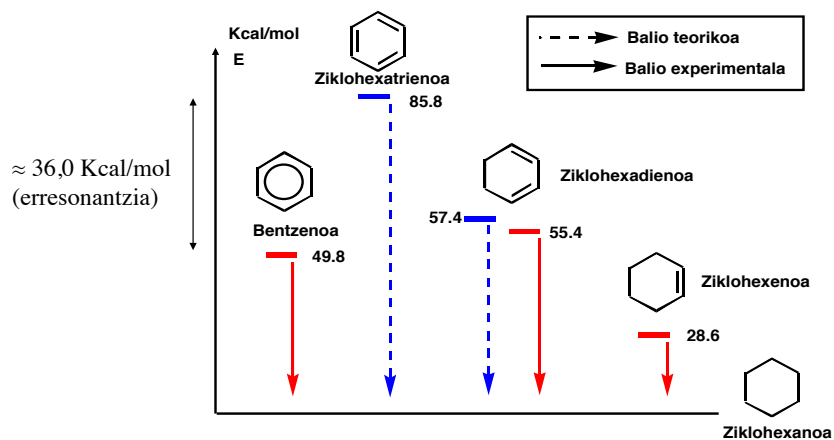


- Bentzenoaren lehen egitura A.F. Kekule-k proposatu zuen. 1,3,5-Ziklohexatrienoa zen:



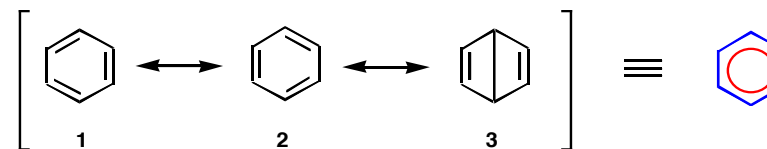
15.23. BENTZENOAREN EGONKORTASUNA

- Bentzenoaren *hidrogenazio-beroa* eta *errekuntza-beroa*, itxarotakoak baino txikiagoak dira. Beraz, bentzenoak badu *zerbait berezia* (*aromatizitate*) polieno konjokatuak baino egonkorragoa bihurtzen duena: Hona hemen hidrogenazio-bero batzuk:



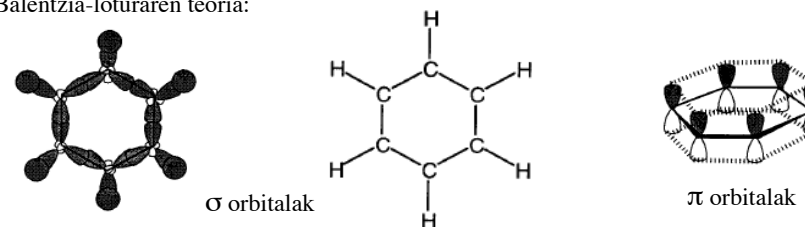
15.24. BENTZENOAREN KEKULE-REN EGITURA

- Kekule-ren egiturak ezin du benetako bentzenoaren errekuntza-energia azaldu. Horregatik, gaur egun, bentzenoa **1-3** forma kanonikoen erresonantzia hibridoak bezala deskribatzen da:



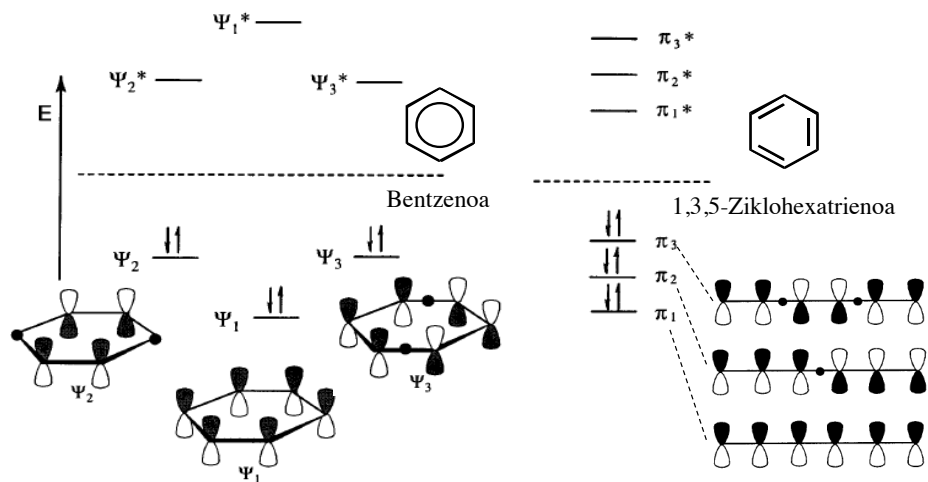
- Egitura honen 3 π lotura konjokatuak *erresonantzia* azaltzeko, Balentzia-loturaren teoria eta Orbital Molekularren teoria erabiltzen dira.

- Balentzia-loturaren teoria:



•15.25. BENTZENOAREN ORBITAL MOLEKULARRAK

•Bentzenoaren 6 O.A.-k elkarrekin konbinatzen dira 6 O.M. emateko. Orbital berri hauetatik 3 orbital lokarriak eratzuneko karbono guztien artean era simetrikoan zabaldurik daude. Bentzenoa ziklohexatrienoa baino 36,4 Kcal/mol egonkorragoa da.

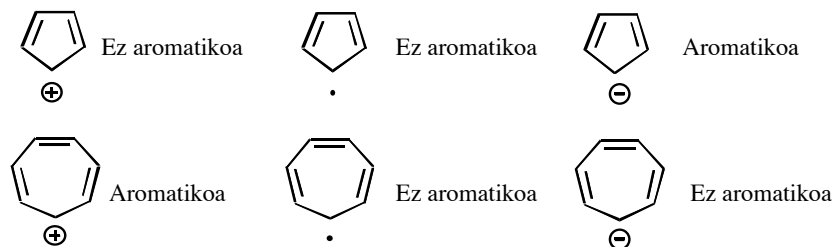


•175.26. HÜCKEL-EN AROMATIZITATE-KONTZEPTUA

•Hückel-en arabera, molekula aromatikoek elektroi konjokatu kopuru jakin bat izan behar dute. Elektroi-kopuruak azpiko erlazioa betetzen duenean, molekulak aromatikoan izango dira (baldin eta ziklikoak eta planoak badira):

$$\pi e^- \text{ Kopurua} = 4n + 2 \quad n = 0, 1, 2, 3\dots$$

•Beraz, kopuru hori 2, 6, 10, etab. baldin bada, molekula konjokatuia aromatikoa izango da.

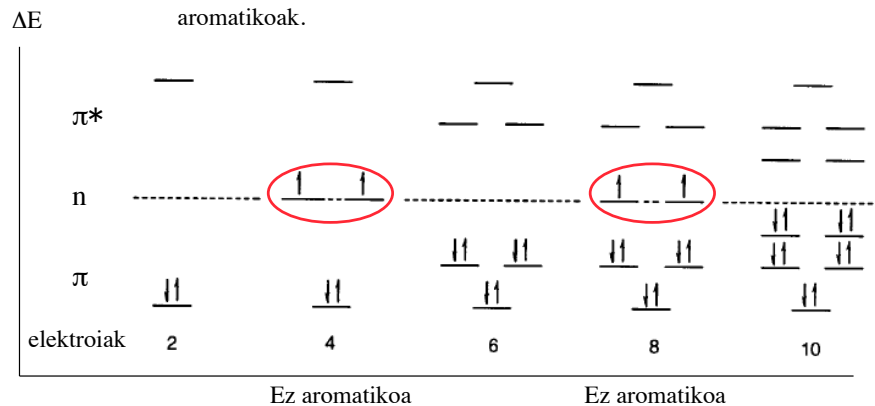


•15.27. HÜCKEL-EN AROMATIZITATE-KONTZEPTUA

•Hückel-en araua sistema konjokatu ziklikoen orbitalen azterketatik dator:

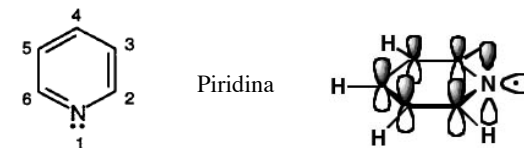
-2, 6, 10... elektroi desleku dituzten sistemak energetikoki egonkortu egiten dira, elektroi guztiak π orbitaletan sartzen direlako. Aromatikoak dira.

-4, 8, 12... elektroi desleku dituzten sistemak energetikoki desegonkortu egiten dira, bakoitzean bi n orbital ezlokarri erdibete daudelako. Ez dira aromatikoak.

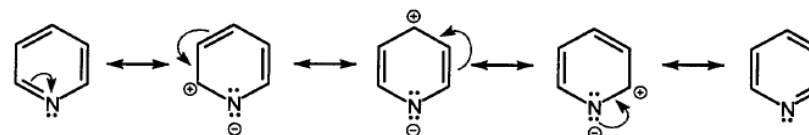


•15.28. 6- π ELEKTROIKO SISTEMA AROMATIKOAK

•**Piridina**: bentzenoaren konposatu antzekoena da, baina **CH**-ren ordez nitrogenoko **p** elektroi-parea erabiltzen du erresonantzian. Bere erresonantzi energia 24 Kcal/mol da. Molekulako sp^2 hibridazioko **N** atomoak, (**I-**) eta (**K-**) efektu inductibo eta konjokatzaila egiten du. Piridinaren **N**-ko **n** orbitala eratzunaren planoan dago eta ez du erresonantzian parte hartzen.

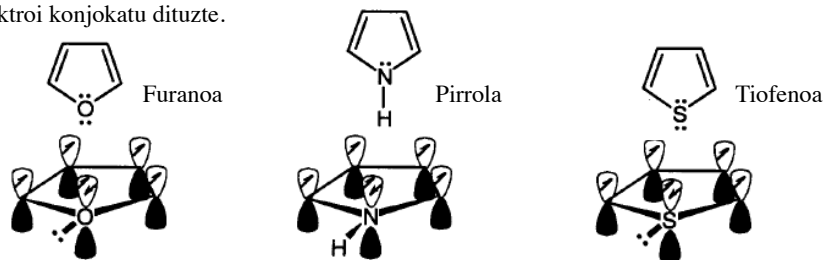


•Egitura elektronikoa adierazteko, ondorengo erresonantzia hibridoa erabil daiteke. Bertan, nitrogenoak elektroi-dentsitate handiena du eta eratzuneko **CH**-ek txikiena.

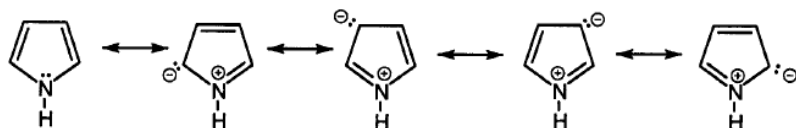


•15.29. 6- π ELEKTROIKO SISTEMA AROMATIKOAK

•Beste 5 mailako heteroziklo batzuk ere aromatikoko dira, sp^2 hibridazioko **O**, **N** eta **S** atomoak dituztelarik. Beren p orbitalek parte hartzen dute erresonantzian, lauak dira eta 6- π elektroik konjokatu dituzte.

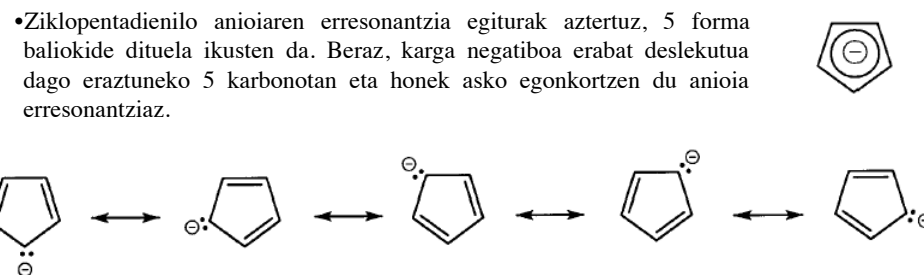
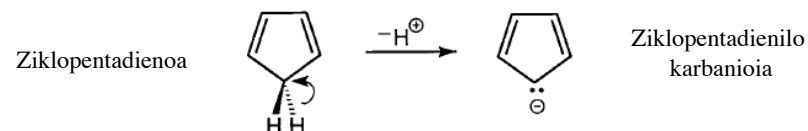


•Piridinan ez bezala, furano, pirrol eta tiofenoaren erresonantzia egiturek adierazten dutenez, eraztuneko **CH**-ek elektroik dentsitate handiena dute eta heteroatomoek txikiena. Beraz, (**I**-) eta (**K**+) efektu inductibo eta konjokatzaila egiten dute **O**, **N** eta **S** atomoek.



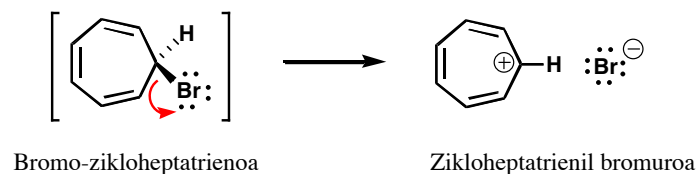
•15.30. 6- π ELEKTROIKO SISTEMA AROMATIKO KARGATUAK

•**Karbanioiak (-)**: Ziklopentadienoaren sp^3 **C-H** lotura anormalki azidoa da. Bere $pK_a=15$ da eta NaOH-rekin bere protoi bat ken daiteke. Portaera hau oso arraroa da hidrokarburo batean, zeren etanoa bezalako hidrokarburo baten $pK_a=40$ ingurukoa baita (bilioika aldiz txikiagoa). Honen arrazoia ziklopentadienilo karbanioiaren egonkortasun berezia da.



•15.31. 6- π ELEKTROIKO SISTEMA AROMATIKO KARGATUAK

•**Karbokatioiak (+)**: Zikloheptatrienil bromuroaren **C-Br** lotura oso polarra da; erabat ionikoa dela esan daiteke eta ez kobalentea. Ondorioz, lotura horretako karbonoa ez da sp^3 , baizik eta sp^2 . Honen arrazoia zikloheptatrienilo (edo *tropilio*) karbokatioiaren egonkortasun berezia da.



•Zikloheptatrienilo anioiaren erresonantzia egiturek aztertuz, 7 forma baliokide ditu [EGIN]. Beraz, karga positiboa erabat deslektua dago eraztuneko 7 karbonotan eta honek asko egonkortzen du katioia erresonantziak.

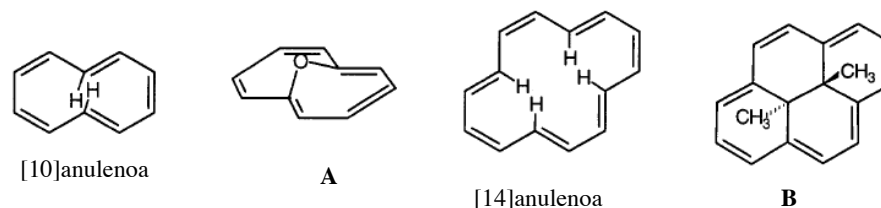


•15.32. 2- π , 10- π ETA 14- π ELEKTROIKO SISTEMA AROMATIKOAK

•**Ziklopropenilo karbokatioia**: 19 Kcal/mol-eko erresonantzia energia du espezie aromatikoa honek eta, nahiz eta bentzenoa baino ezegonkorragoa izan, bere deribatuak prestatu izan dira.



•**Anulenoak**: 5 elektroik-bikote konjokatu edo gehiago dituzten eraztun aromatikoko dira. Konposatu hauek oso egonkorak izan beharko lirarteke, baina [10]anulenoa ezin da prestatu, bere erdiko **H**-atomoek elkar jotzen dutelako. [14]Anulenoa prestatu daiteke, baina ez da oso egonkorra. Aldiz, bai [10]anulenoa eta [14]anulenoaren **A** edo **B** deribatu zibidunak oso egonkorak dira lotura bikoitz guztiak planu batean dituztelako eta beraien arteko erresonantzia asko errazten delako.



•15.33. ANTIAROMATIZITATEA

•**Antiaromatizitatea:** Hückel-en araua betetzen ez duten eratzun konjokatuen propietatea da. Adibidez, 4π elektroiko sistema antiaromatikoak oso ezegonkorak dira. Horietako batzuk (ziklobutadienoa kasu) iraupen oso laburreko espezieak izan arren, esperimalki beha daitezke.



Ziklobutadienoa



Ziklopropenuro anioia



Ziklopentadienilo katioia

•Ziklooktatetraenoak 8π elektroitu eta, antiaromatikoa izanik, oso ezegonkorra izan beharko litzateke. Halabaina, ziklooktatetraenoa egonkorra da eta erraz isola daiteke. Arrazoiak: ziklooktatetraenoa ez da molekula lau eta honek eratzuneko konjokazioa eragotzi egiten du.



Ziklooktatetraenoa

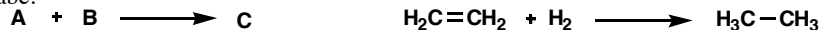
•15.35. ERREAKZIO ORGANIKOEN SAILKAPENA

• Erreakzio organikoen erreaktiboaren artean (A eta B), sarritan, bereizketa egiten da: aldaketa jasaten duen konposatu organikoari *sustratoa* esaten zaio eta berarekin erreakzionatzen duen beste konposatuari (organiko nahiz ezorganikoari), *erreaktiboa*. C eta D *produktuak* dira.

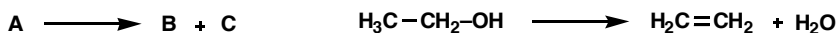


• Erreakzio organikoak, heuren estekiometria kontutan izanik, lau taldetan banatzen dira:

• **Adizioak:** bi konposatu elkartzen dira, produktu berri bat emateko, soberakinik utzi gabe.



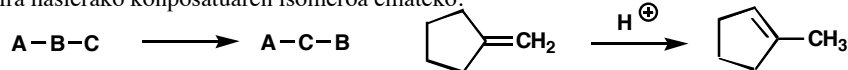
• **Eliminazioak:** konposatu bat bitan erdibitzen da; adizioaren kontrako prozesua da.



• **Ordezkapenak:** bi erreaktibok zatiak elkar trukatu, produktu berriak ematen dituzte

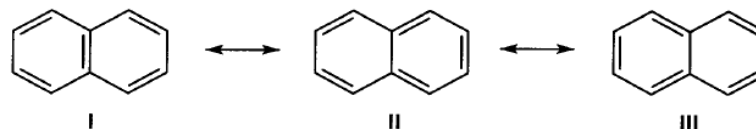


• **Transposizioak:** konposatu bakar baten barnean atomoak eta loturak berrantolatzen dira hasierako konposatuaren isomeroa emateko.

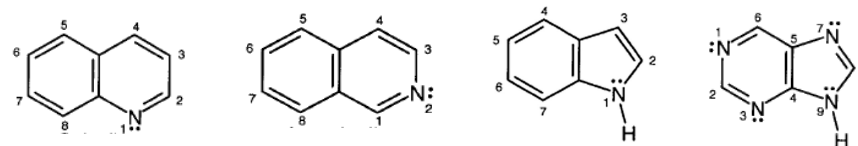


•15.34. $6-\pi$ ELEKTROIKO SISTEMA AROMATIKO POLINUKLEARRAK

• **Naftalenoa:** Bere erresonantzi energia 61 Kcal/mol da, bentzenoaren bikoitza baino txikiagoa. Hückel-en araua sistema monoziklikotan bakarrik aplika daitekeenez, naftalenoa ezin da 10π elektroiko sistema aromatikoa bakarrik kontsideratu, bi 6π elektroiko sistema baizik. Egitura elektronikoa adierazteko, ondorengo erresonantzia hibridoa erabil daiteke:



• Beste heteroziklo batzuk ere aromatikoz biziklikoak dira.



Kinolina

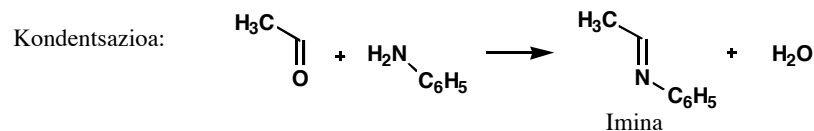
Isokinolina

Indola

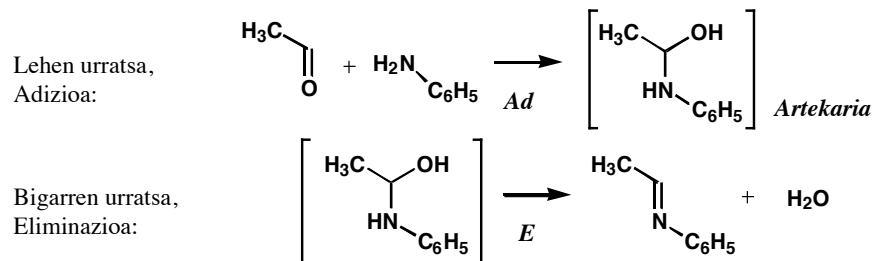
Purina

•15.36. ERREAKZIO ORGANIKOEN MEKANISMOAK: ARTEKARIAK

• Beste erreakzio-motak, hala nola kondentsazioak, oxidazioak, ziklazioak,... lehen azaldutako erreakzioen konbinazioaren ondorio dira (kondentsazioa = adizioa + eliminazioa) edota aipaturiko talde baten barnean koka daitezke zuzenean (oxidazioa, adibidez, oxigenoaren adiziotzat har daiteke).

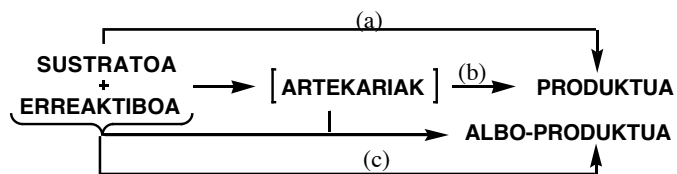


• Goiko kondentsazioa, adibidez, adizio eta eliminazio erreakzioen batura da.



•15.37. ERREAKZIO ORGANIKOEN MEKANISMOAK: ARTEKARIAK

- Aurreko atalean egindako erreakzioen sailkapenean, hasierako produktuak eta emaitzak besterik ez dira adierazten. Baina, sarritan, erreakzio organikoak ez dira bapatean gertatzen, hots, ez da erreaktiboen produktuak zuzenean pasatzen (adibidez, iminaren osaketan).

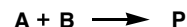


- Erreakziobidea edo mekaniskoa:** erreaktiboen produktuak joateko prozesuaren deskribapen zehatza da: zer nolako loturak apurtzen edo eratzen diren, zein ordenatan, zenbat etapa edo urrats dagoen erreakzioan, zein den urrats bakoitzaren abiadura erlatiboa, ze nolako **artekariak** eta **trantsizio-egoerak** eraten diren, eta abar.
- Mekanismoak talde nagusi hauetan sailka daitezke:
 - Mekanismo elementala** (kontzertatuak): ez dute artekaririk; trantsizio-egoera bakarra
 - Mekanismo sekuentzialak:** artekariak dituzte eta, gutxienez, bi trantsizio-egoera
 - Erradikalarioak: artekari apolarrik (erradikal libreak) dituzte
 - Polarrak: artekari kargatuak dituzte (karbokatioiak, karbanioiak, ...)
 - (c) Erreakzio lehiakorra: albo-produktuetara darama.

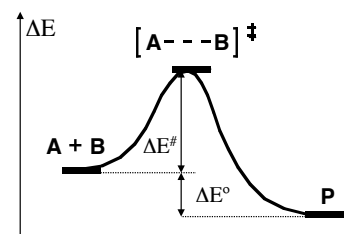
•15.38. MEKANISMO ELEMENTALAK ETA SEKUENTZIALAK

- Mekanismoak aztertzeko, bertan parte hartzen duten espezie guztien Energia (ΔE edo ΔG) vs. *erreakzio-bilakabidea* diagrama osatzen da. **Erreakzio-profilak** (ez erreakzio-konbertsioak!) zera adierazten du: molekula edo artekari *baten* barruan loturak zein neurritan eten edota eratu egiten diren erreakziobideak aurrera egin ahala.

Mekanismo elementala



- Artekariak: 0
- Trantsizio-egoerak: 1

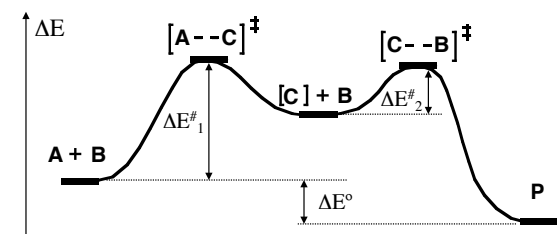


Erreakzio-bilakabidea

Mekanismo sekuentziala (2 urrats)



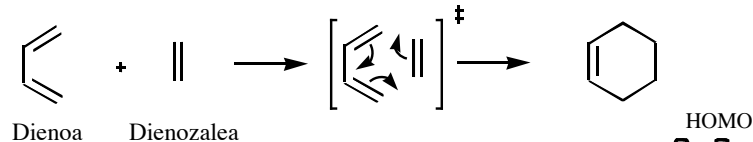
- Artekariak: 1 ([C])
- Trantsizio-egoerak: 2
- Urrats mugatzailea (mantsuena): 1°



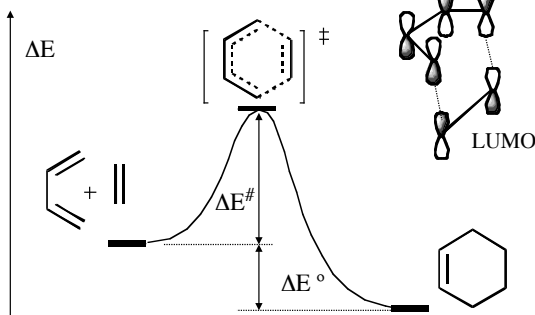
Erreakzio-bilakabidea

•15.39. MEKANISMO ELEMENTALA

- Adizio periziklikoak ($Ad\pi$)** trantsizio-egoera ziklikoaren bidez gertatzen diren prozesu elementalak (*kontzertatuak*) dira. Erreakzio hauek ez dute artekaririk eta orbital molekularren interakzioz azaltzen dira. Adibide ezagunenetakoa Diels-Alder erreakzioa da.



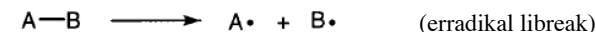
- Erreakzio huetan erreaktibo baten (dienoaren) HOMO orbital deslekuatu bete eta beste erreaktiboaren (dienozalearen) LUMO orbital hutsa birantolatatu egiten dira. Horrela, 2 σ lotura berri osatzen dira. Guztira, 6 π elektroik [4 + 2] hartzen dute parte erreakzioan.



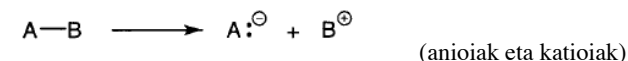
•15.40. MEKANISMO SEKUENTZIALAK: ARTEKARIAK

- Erreakziobide sekuentzialetan molekula organiko neutroen (**A-B**) loturak eten egiten dira **artekati ezegonkorrek** (energia altukoak) emateko. Etendura homolitikoa ala heterolitikoa izan daiteke:

- Etendura *homolitikoa* (simetrikoa): erradikal libreak, hau da, elektroi desparekatuak dituzten artekariak ematen ditu (**A•** eta **•B** kasu honetan). **Erreakzio sekuentzial erradikalariotan** artekariak erradikal libreak izaten dira.

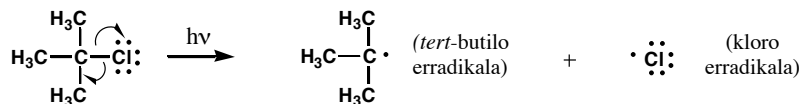


- Etendura *heterolitikoa* (asimetrikoa): katioiak (orbital atomiko edo molekular hutsak dituzten espezieak) eta anioiak (energia altuko elektroipare ezlokarrak dituzten espezieak) artekariak ematen ditu. **Erreakzio sekuentzial polarretan**, artekariak anioiak eta katioiak izaten dira.

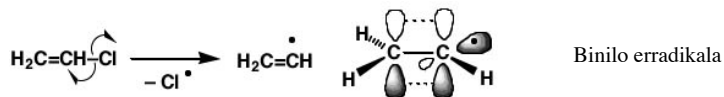
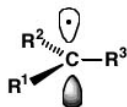


•15.41. ERRADIKAL LIBREAK.

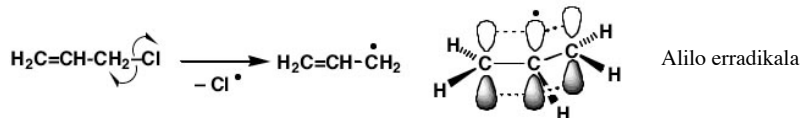
- Erreakziobide erradikalariotan etendura homolitikoa lortzeko, energia altuko egoerak erabiltzen dira: temperatura handiak edo erradiazio ultramoreak. Askotan, erreakzioak disolbatzailerik gabe egiten dira, gas egoeran.



- Erradikalek elektroio desparekatu bat dute, sp² hibridazioko p orbitalean kokatua. Erradikalek ez dute kargarik, karbonoak bere 4 elektroioak ditu.
- Erradikal libreak lotura bikoitzak dituzten karbonotan egon daitezke (binilo erradikalean bezala).



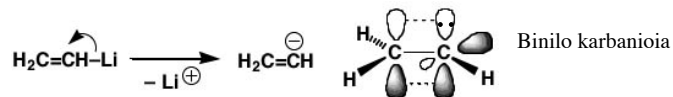
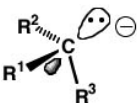
- Erradikal libreak π loturetan deslektutuak egon daitezke (alilo erradikalean bezala).



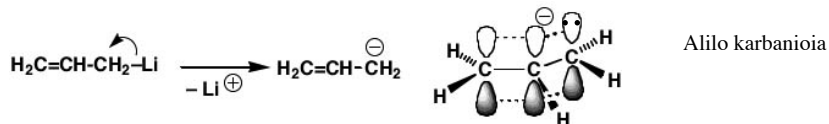
•15.43. KARBANIOIAK.

- **Karbanioiak** $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H}_3)_2-\text{Li} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H}_3)_2\ominus + \text{Li}^+$ (tert-butilo karbanioia) + (litio katioia)

- Karbokatioen geometria laua da, sp³ hibridazioko karbonoan p orbital betea dute. Erreaktibo anionikoak dira eta **nukleozaleak** edo **baseak**.
- Karbanioiak lotura bikoitzak dituzten karbonotan daudenean (binilo karbanioian bezala) sp² hibridazioa dute.



- Karbanioiak π loturetan deslektutuak egon daitezke (alilo karbanioian bezala). Kasu honetan, 3 karbono atomoen hibridazioa sp² da eta karga negatiboa hiruren artean deslektutua dago.

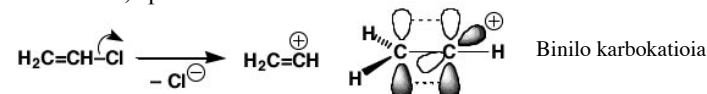
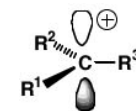


•15.42. KARBOKATIOIAK.

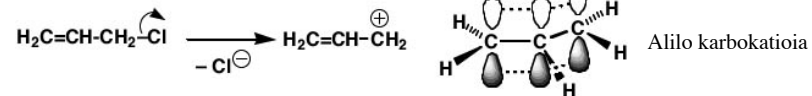
- Erreakziobide ionikotan etendura heterolitikoa lortzeko, energia baxuko egoerak erabiltzen dira, temperatura baxuak eta disolbatzaileak. Karbono-artekariak elektropositiboak (**karbokatiboak**) ala elektronegatiboak (**karbanioiak**) izan daitezke.

- **Karbokatiboak** $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H}_3)_2-\text{Cl} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H}_3)_2\oplus + \text{:Cl}\ominus$ (tert-butilo karbokatiboia) + (kloro anioia)

- Karbokatioen geometria laua da, sp² hibridazioko karbonoan p orbital hutsa dute. Erreaktibo kationikoak dira eta **elektrozaleak**.
- Karbokatiboak lotura bikoitzak dituzten karbonotan daudenean (binilo karbokatiboian bezala) sp hibridazioa dute.

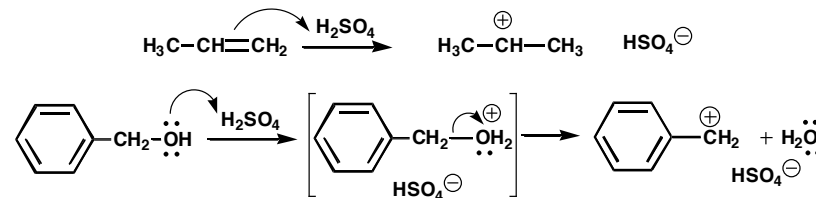


- Karbokatiboak π loturetan deslektutuak egon daitezke (alilo karbokatiboian bezala ikus 4.18).

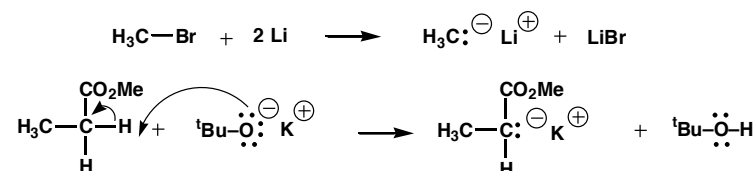


•15.44. ARTEKARIEN PRESTAKETA.

- **Karbokatioen** prestaketa, **ingurune azidotan** egiten da, alkenoak edo alkoholak azido sendoekin tratatuz edo bestela alkil halogenuroak berotuz.



- **Karbanioien** prestaketa, **ingurune basikoan** egiten da, **Li**, **MgX** eta antzeko organometalikoak bezala erabiltzen dira. Alkil halogenuroak metalekin erreduzituz edo hidrokarburoak base sendoekin desprotonatuz prestatzen dira.

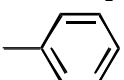
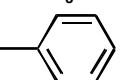


•15.45. EGITURA-ERREAKTIBITATE ERLAZIOAK.

- Antzeko artekarien egonkortasun erlatiboa talde ordezkatzailerekin alda daiteke, bi bide hauek jarraituz:
- Efektu **induktiboak** (σ elektroiena; ikus 17.3. atala)

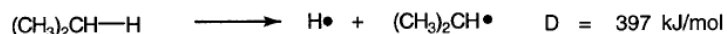
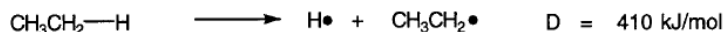
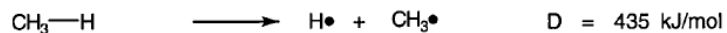
Talde σ -elektroemaleak (I+)	Talde σ -elektroerakarleak (I-)
---CH_3 $\text{---CH(CH}_3)_2$ $\text{---C(CH}_3)_3$	$\text{---}\ddot{\text{X}}:$ (X: F, Cl, Br, I) ---OH ---OR ---OCOR ---COR $\text{---C}\equiv\text{N}$ ---SH ---SR $\text{---SO}_3\text{H}$ $\text{---CO}_2\text{R}$ ---NO_2 ---NH_2 ---NR_2 ---NHCOR $\text{---CO}_2\text{H}$ ---NR_3^+

- Efektu **konjokatzaila** (erresonantzia edo π elektroiena; ikus 17.8. atala)

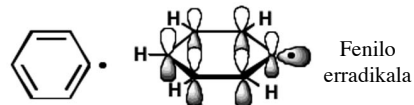
Talde π -elektroemaleak (K+)	Talde π -elektroerakarleak (K-)
---CH=CH_2 $\text{---}\ddot{\text{X}}:$ (X: F, Cl, Br, I)  ---OH ---OR ---OCOR ---SH ---SR ---NH_2 ---NR_2 ---NHCOR	---COR $\text{---C}\equiv\text{N}$ $\text{---SO}_3\text{H}$ $\text{---CO}_2\text{R}$ ---NO_2 $\text{---CO}_2\text{H}$ ---NR_3^+ 

•15.47. ERRADIKAL LIBREEN EGONKORTASUNA.

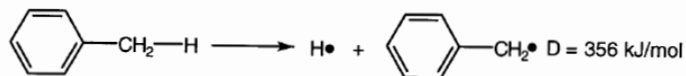
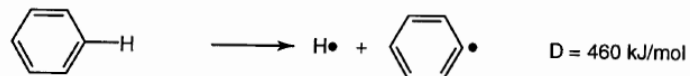
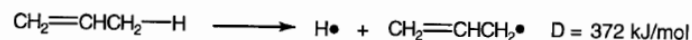
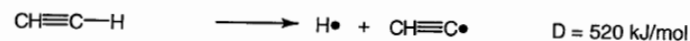
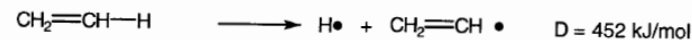
- **C-H** loturen disoziazio-energiak (D) (ikus 2.10 atala) jeitsi egiten dira karbono-atomoaren ordezkatzailerekin. Zenbat eta sortutako erradikal librea egonkorragoa, orduan eta sortzeko errazagoa eta disoziazio-energia txikiagoa.



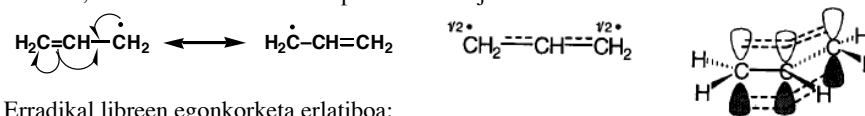
- **Erradikal asegabeak:** binilo, etinilo eta fenilo erradikalak oso ezegonkorak dira. Kasu hauetan hiperkonjokazioa ezinezkoa da alboko orbital guztiekin gainezarpina ezinezkoa delako.



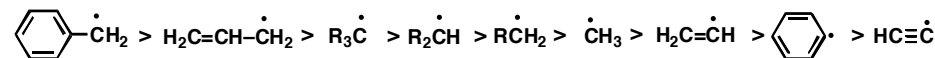
•15.48. ERRADIKAL LIBREEN EGONKORTASUNA.



- Alilo eta bentzilo erradikalak aldiz, alkilo erradikalak baino egonkorragoak dira. Kasu honetan, erradikalaren elektroia desparekatua konjokazioz deslektutzen da.

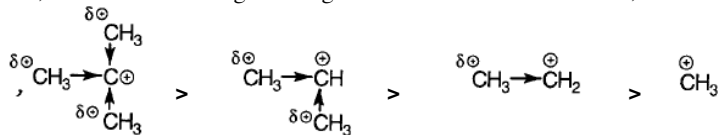


- Erradikal libreen egonkortasun erlatiboa:



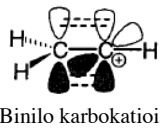
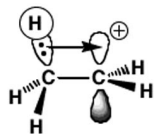
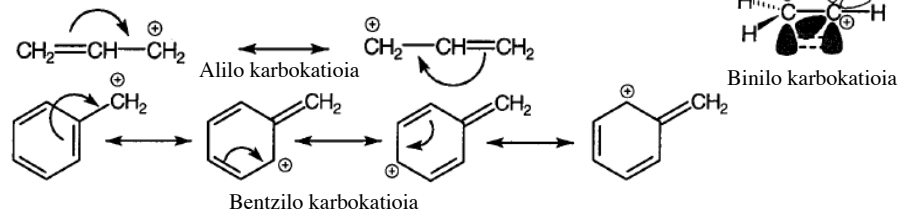
•15.49. KARBOKATIOIEN EGONKORTASUNA.

- Alkil karbokatsoien egonkorketa alkilo taldeen (I+) efektu inductiboak handitu egiten du. Horregatik, karbokatsoi 3°-ak egonkorragoak dira 2°-ak baino eta hauek, 1°-ak baino.



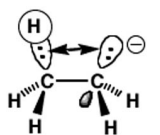
- Hiperkonjokazioaren bidez ere egonkorketa azaldu daiteke, C-H σ loturako elektroia para p orbital hutsean deslektuz delarik.

- Karbokatsoi asegabeak:** Alilo eta bentzilo karbokatsoietan, (K+) erresonantziako konjokazio nabarmena dago, baina binilo katioian ezinezkoa da



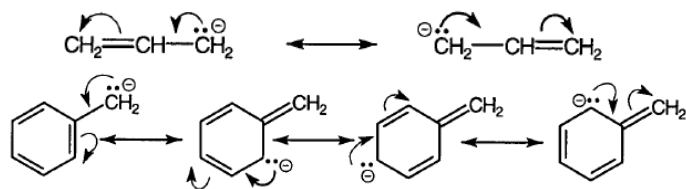
•15.51. KARBANIOIEN EGONKORTASUNA.

- Taulan ikusten denez, etinilo (azetiluro) karbanioia da egonkorrena eta tert-butiloa ezegonkorrena. Lehendabizikoan sp hibridazioko karbonoaren elektronegativotasun handiari esker, eta beste karbanioietan sp³ orbitaleko elektroia bikotea desegonkortzen duten inguruko talde elektroemallei esker. Ikusten denez, efektu inductibo eta hiperkonjokazioari dagokionez, karbanioiak eta karbokatsoiak kontrako portaera dute.

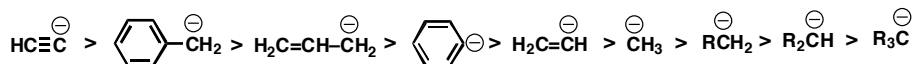


Etilo karbanioia

- Alilo eta bentzilo karbanioien kasuan, egonkorketa txiki bat gertatzen da (K-) efektuari esker.

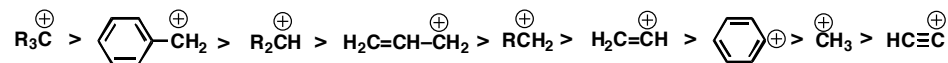


- Oro har, hauxe da karbanioien egonkortasun erlatiboa:



•15.50. KARBOKATIOI ETA KARBANIOIEN EGONKORTASUNA.

- Karbokatsoien egonkorketan alkilo taldeen (I+) efektu inductiboa handiagoa da lotura bikoitzen (K+) konjokazio-efektua baino. Horregatik, karbokatsoi 3°-ak egonkorragoak dira bentziloak edo alilikoak baino.



- Karbanioien egonkortasun erlatiboa** beraien basetasunak ematen du (azidotasun-konstantearen bitartez).

Azidoa	Basea	pK _a	Azidoa	Basea	pK _a
CH ₃ C≡C-H	CH ₃ C≡C: [⊖]	25	CH ₂ =CH-H	CH ₂ =CH: [⊖]	44
C ₆ H ₅ -CH ₂ -H	C ₆ H ₅ -CH ₂ : [⊖]	40	CH ₃ -H	CH ₃ : [⊖]	48
CH ₂ =CHCH ₂ -H	CH ₂ =CHCH ₂ : [⊖]	42	CH ₃ CH ₂ -H	CH ₃ CH ₂ : [⊖]	50
C ₆ H ₅ -H	C ₆ H ₅ : [⊖]	43	(CH ₃) ₂ CH-H	(CH ₃) ₂ CH: [⊖]	51
			(CH ₃) ₃ C-H	(CH ₃) ₃ C: [⊖]	--