



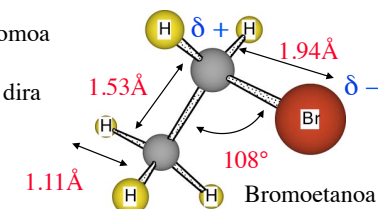
•16. Ikasgaia. ALKANOAK, ALKIL HALOGENUROAK: ORDEZKAPEN ERREAKZIOAK

- HALOGENURO ALIFATIKOEN EZAUGARRI FISIKOAK
 - Egitura eta propietate fisikoak
- HALOGENURO ALIFATIKOEN SINTESIA
 - Alkanoen halogenazioa: erradikal ordezkapena (S_R)
- HALOGENURO ALIFATIKOEN ERREAKZIOAK
 - Ordezkapen nukleozaleak (S_N2 eta S_N1)



•16.1. HALOGENURO ALIFATIKOEN EGITURA ETA EZAUGARRI BATZU

- Halogenuroen $C-X$ lotura polarizatua dago, eta C atomoa elektrozalea da
- Lotura ionizagarriak ez dutenez, uretan disolbaezinak dira
- Substantzia hegaskorrek dira
- Substantzia toxikoak dira (erreaktiboak direlako)



| Halogenuroa | C-X Lotura-luzera | C-X Lotura-energia | Momentu dipolarra |
|-------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | (Å) | (Kcal/mol) | μ (D) |
| H_3C-F | 1.39 | 109 | 1.82 |
| H_3C-Cl | 1.78 | 84 | 1.94 |
| H_3C-Br | 1.93 | 70 | 1.79 |
| H_3C-I | 2.14 | 56 | 1.64 |



•16.2. HALOGENURO ALIFATIKOEN PROPIETATE FISIKOAK

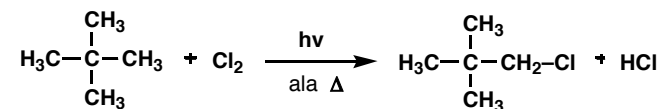
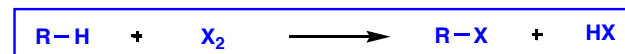
- Karbono-kopuru berdineko hidrokarburoek baino I.P. eta F.P. altuagoak dituzte.
- Halogenoa gero eta astunagoa, I.P., F.P. eta dentsitatea orduan eta altuagoa.
- Haloalkanoen katea luzatuta, I.P. eta F.P.-ak gora egiten dute.
- Haloalkanoen katea adarkatuta, I.P. eta F.P.-ak behera egiten dute.
- Karbono-kopuru berdinekin zenbat eta halogeno gehiago I.P. eta F.P. handiagoak.
- Zenbat eta halogeno gehiago, dentsitatea handiagoa.

| Konposatua | Kloruroak | | Bromuroak | | Ioduroak | |
|----------------------|-----------|---------|-----------|---------|----------|---------|
| | Ir-P(°C) | Dentsit | Ir-P(°C) | Dentsit | Ir-P(°C) | Dentsit |
| H_3C-X | -24 | 0.92 | 5 | 1.68 | 43 | 2.28 |
| $CH_3CH_2CH_2-X$ | 47 | 0.89 | 71 | 1.33 | 102 | 1.75 |
| $CH_3(CH_2)_3CH_2-X$ | 108 | 0.88 | 130 | 1.22 | 157 | 1.52 |
| $(CH_3)_2CH-X$ | 36 | 0.84 | 60 | 1.31 | 89 | 1.70 |
| $X-CH_2-X$ | 40 | 1.34 | 99 | 2.49 | 180 | 3.32 |
| $H-CX_3$ | 61 | 1.49 | 151 | 2.89 | sublim | 4.01 |



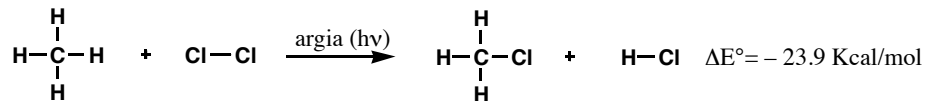
•16.3. HALOGENURO ALIFATIKOEN SINTESIA

- Alkanoak ordezkapen erreakzioa ematen dute halogenoekin, batez ere fluor, kloro eta bromoarekin. Prozedura hau industrialki erabiltzen da konposatu halogenatuak prestatzeko.
- Erreakzioa eguzki-argia edo argi ultramorea dagoenean bakarrik gertatzen da. Erreakzio-mekanismoa konplexua da eta bertan erradikal libre artekariak parte hartzen dute. Erreakzioa oso azkarra eta exotermikoa izan ohi da, batez ere fluor eta kloroarekin.



16.4. ALKIL HALOGERUROAK ALKANOTATIK: MEKANISMOA

- *Metanoaren klorazioa* erradikalen bidezko **ordezkapen erradikalariora** (S_R) tipikoa da: hidrogeno atomo bat kloro atomo batez ordezkatzen da.



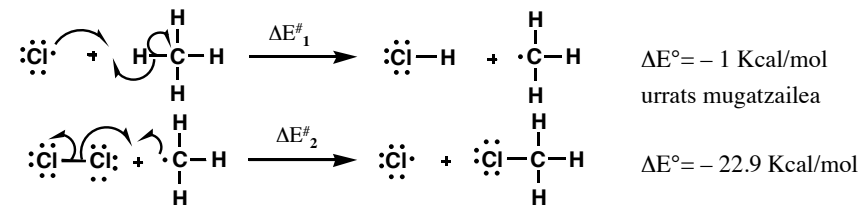
- Erreakziobideak 3 urrats ezberdin ditu:

- **Hasiera.** Urrats endotermiko honetan argi ultramorearen eraginez **Cl-Cl** lotura kobalentea homolitikoki apurtzen da bi kloro-erradikal ekoiztuz.



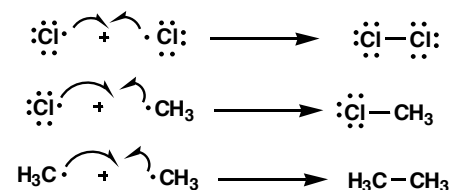
- **Propagazioa.** Kloro-erradikal batek metano-molekularekin talka egiten duenean, hidrogeno-atomoa kentzen dio metanoari **H-Cl** eta metilo erradikala (**•CH₃**) emanez. Hurrengo etapa batean, metilo erradikalak beste **Cl₂** molekula batekin erreakzionatzen du, emaitza gisa klorometano eta kloro-erradikala ekoiztuz. Sortutako kloro erradikal horrek beste metano molekula batekin erreakzionatzen du, zikloari berriro hasiera emanez.

16.5. METANOAREN KLORAZIOA.



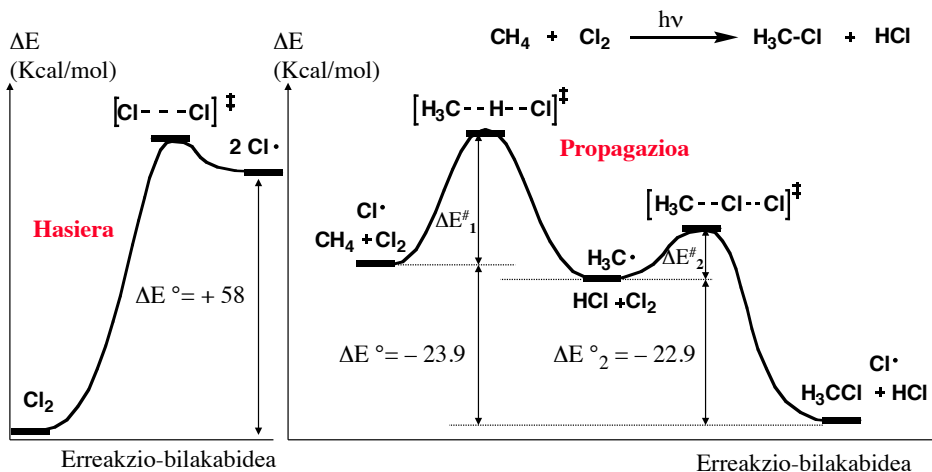
- Aurreko urratsak behin eta berriz gertatzen direnez, erreakzio osoari **kate-erreakzioa** esaten zaio. Propagazio-pauso honetan ematen da hasierako produktuetatik emaitzetara daraman ordezkapen-erreakzioa.

- **Amaiera.** Erradikal bi, produktu egonkor bat emateko elkartzen direnean, 2. pausoko prozesu ziklikoa eten egiten da, eta kate-erreakzioa bukatzen da.



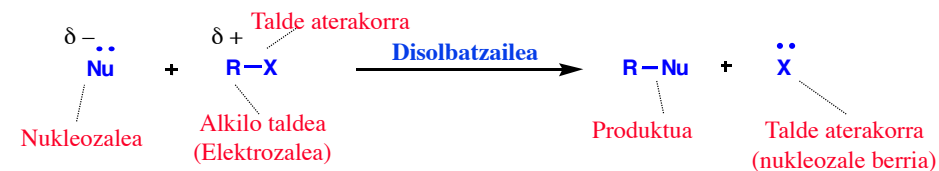
16.6. METANOAREN KLORAZIOA: MEKANISMOA.

- Metanoaren klorazioaren mekanismoaren energia diagrama azpian agertzen da.
- Propagazioko bi urratsetatik, lehenengoa ($\Delta E_1^\#$) da erreakzio-abiadura osoaren urrats mugatzailea, mantsuena delako.



16.7. HALOGENURO ALIFATIKOEN ERREAKTIBITATEA

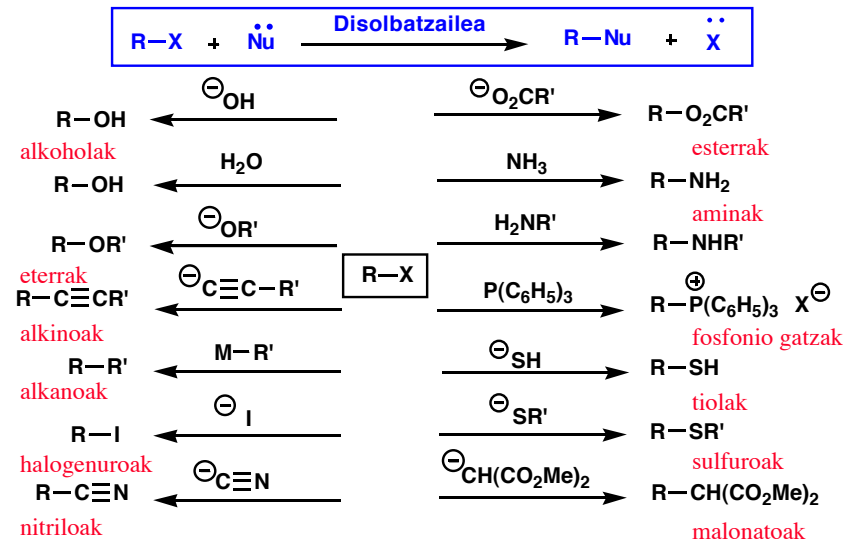
- Alkil halogenuroen erreakzio garrantzitsuenak ordezkapen polarra da. Ordezkapen honi **ordezkapen nukleozalea** esaten zaio, alkil halogenuroaren karbono-atomoa nukleozale batek (elektroi-dentsitate handiko espezie batek) erasotzen duelako.
- Ordezkapen nukleozalearen (S_N) ekuazio orokorra honako hau da.



- **R** talde karbonatuak **Nu** nukleozalearen elektroipare ezlokarria hartzen du **R-Nu** lotura berria osatzeko eta **X** talde aterakorra, **R-X** loturako elektroipare eramatean, ezlokarria bihurtuz.
- Faktore hauek eragina dute (S_N) erreakzioarengan:
 1. Basetasuna/nukleozaletasuna (**Nu**)
 2. Polarizagarritasuna (**Nu** eta **R-X**)
 3. Eragozpen esterikoa (**R** eta **Nu**)
 4. Talde aterakorra (**X**)

•16.8. ORDEZKAPEN NUKLEOZALEAK: APLIKAZIOAK

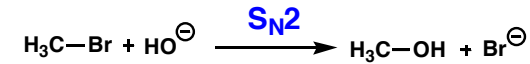
• Ordezkapen nukleozalea (S_N) oso erreazio praktikoa da sintesi organikoan:



•16.9. S_N2 ETA S_N1 MEKANISMOAK

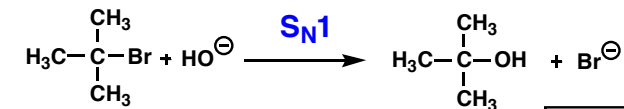
• S_N erreazioa bi mekanismo ezberdinez gerta daiteke (edo bien konbinazioz):

• S_N2 mekanismoa: erreazioaren abiadura alkil halogenuro eta nukleozalearen kontzentrazioen funtzioa da.



$$v = k [H_3C-Br][HO^-]$$

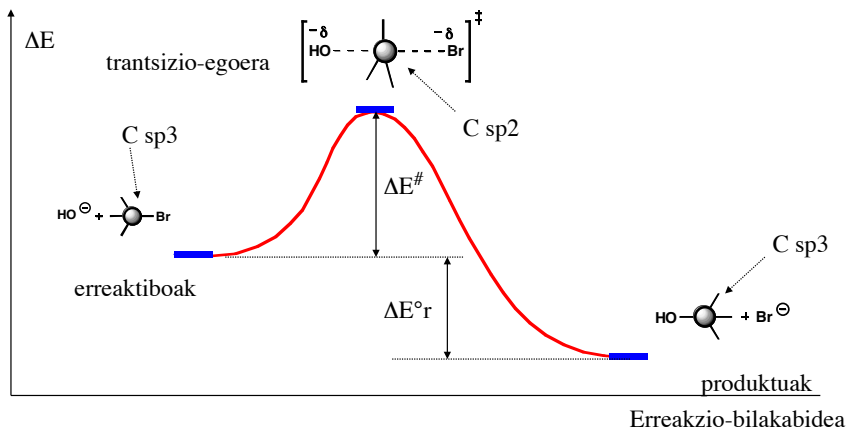
• S_N1 mekanismoa: erreazioaren abiadura alkil halogenuroaren funtzioa da soilik.



$$v = k [(H_3C)_3C-Br]$$

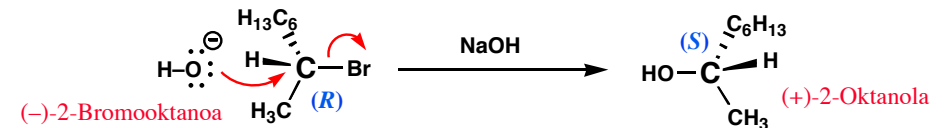
•16.10. S_N2 ERREAKZIOBIDEAREN ENERGI DIAGRAMA

- S_N2 mekanismoa elementala (*kontzertatua*) da eta bere sp^2 hibridazioko trantsizio-egoeran **C-Br** loturaren etendura eta **C-OH**-ren sorrera aldi berean gertatzen da. Alkil halogenuroaren **C**-atomoan konfigurazio inbertsioa gertatzen da.
- S_N2 mekanismoaren abiadura ΔE^\ddagger aktibazio energiak mugatzen du.

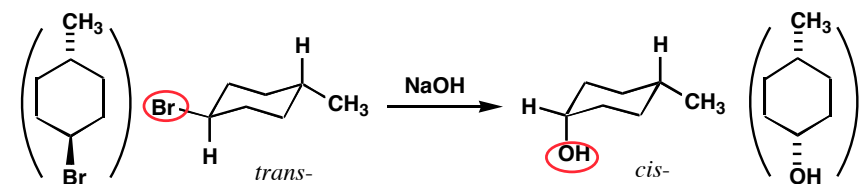


•16.11. S_N2 ERREAKZIOBIDEA: INBERTSIO ESTEREOKIMIKOA

• S_N2 erreazioen estereokimika-aldaketa: alkil halogenuroaren karbono asimetrikoak konfigurazio-inbertsioa jasaten du, eta kontrako enantiomeroa ematen du. Inbertsio honi *Walden-en inbertsioa* esaten zaio.

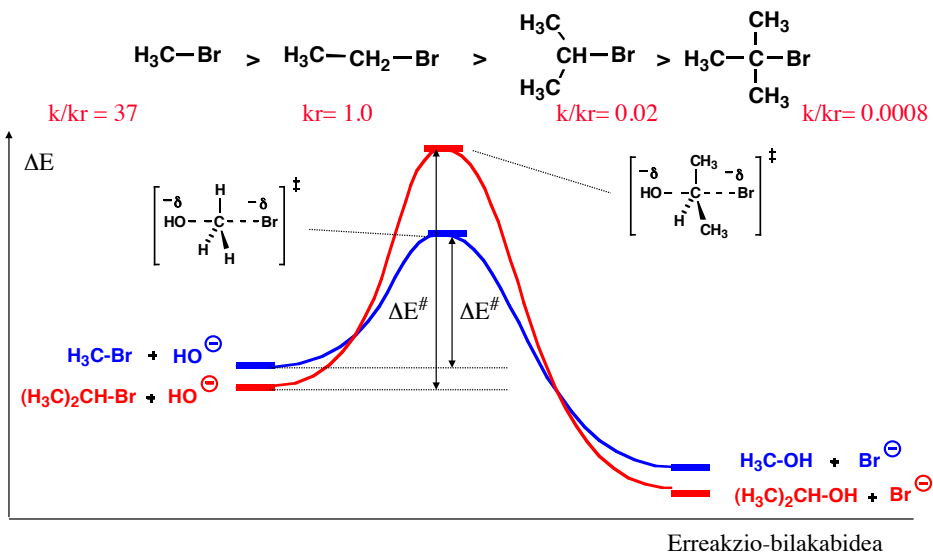


• S_N2 Adibidea:



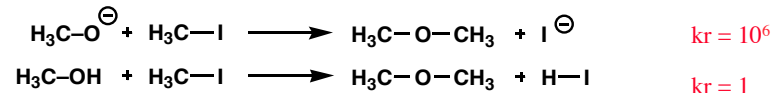
16.12. S_N2 ERREAKZIOBIDEA: R-X en ERAGOZPEN ESTERIKOA

- R-X halogenuaren eragozpen esterikoa handitzen bada S_N2 abiadura txikiagoa bihurtzen da.

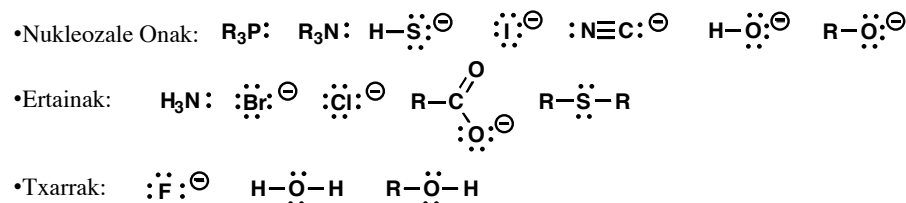
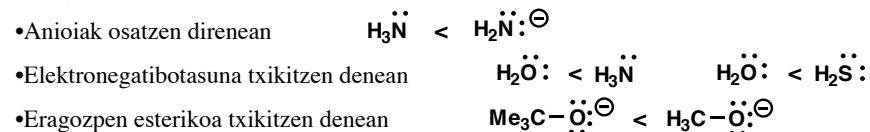


16.13. S_N2 ERREAKZIOBIDEA: NUKLEOZALETASUNA

- Nukleozale guztiak ez dute R-X alkil halogenuro jakin batekin abiadura berdinez erreakzionatzen. Adibidez:

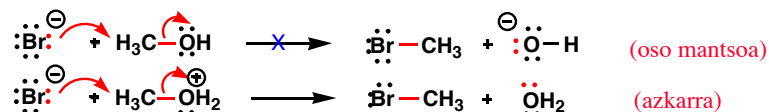


- Orohar, Nu-ren nukleozaletasuna faktore hauekin hobetzen da:

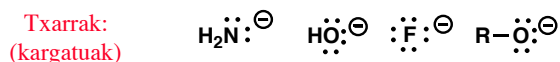
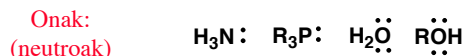
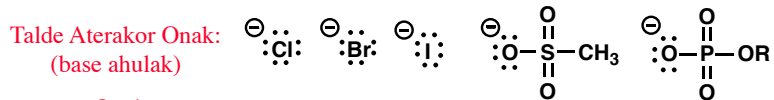
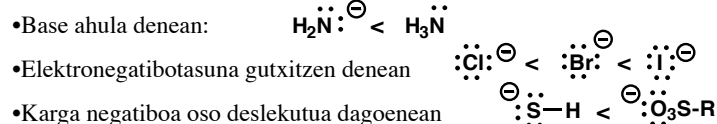


16.14. S_N2 ERREAKZIOBIDEA: TALDE ATERAKORRA

- X Talde aterakor guztiak ez dute Nu nukleozale jakin batekin abiadura berdinez erreakzionatzen. Adibidez:

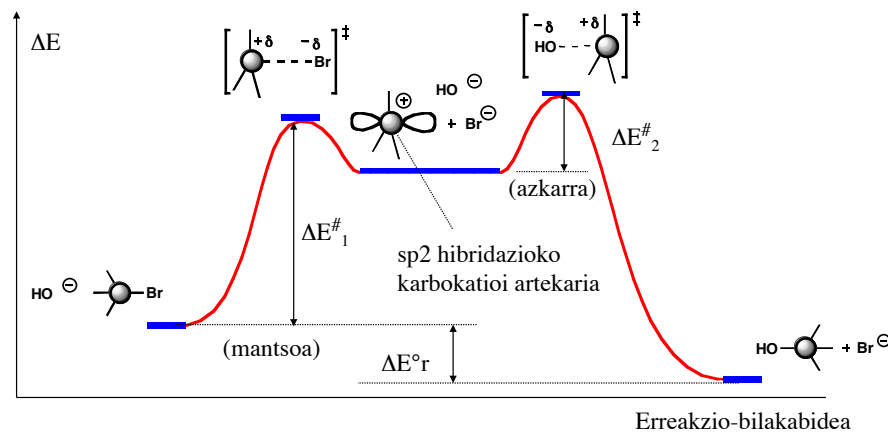


- Orohar, X-ren ateratzeko ahalmena faktore hauekin handitzen da:



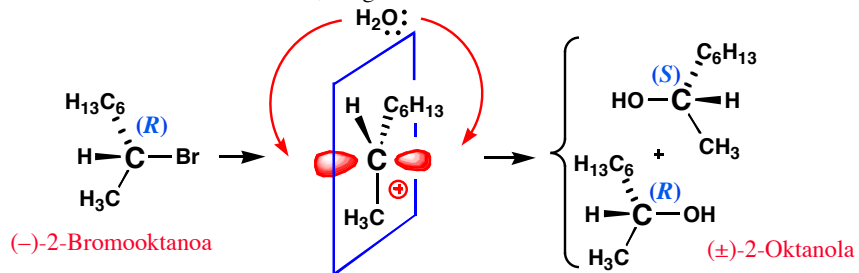
16.15. S_N1 ERREAKZIOBIDEA: ENERGIA-DIAGRAMA

- S_N1 mekanismoa sekuentziala da eta lehendabizi C-Br lotura eten egiten da artekari bat emanez (sp² karbokatioia). Gero, C-OH lotura sortzen da. Alkil halogenuroaren C-atomoan konfigurazioaren errazemizazioa gertatzen da.
- S_N1 mekanismoaren abiadura lehen urratsaren ΔE₁ aktibazio energiak mugatzen du.



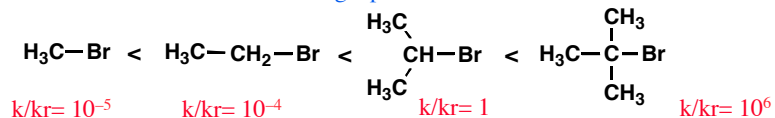
•16.16. S_N1 ERREAKZIOBIDEAREN EZAUGARRIAK

- S_N1 erreakzioen estereokimika-aldaketa: alkil halogenuroaren karbono asimetrikoa, simetrikoa bihurtzen da artekarian, eta gero 2 enantiomeroak lortzen dira.



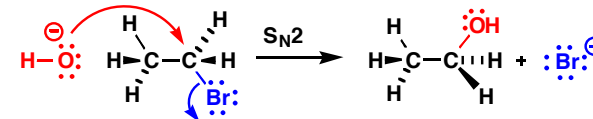
- Eragozpen esterikorik ez dago S_N1 erreakziobidean, zeren eta nukleozalearen erasoa karkotatiori artekaria launaren gainean gertatzen baita. Gainera, eraso hori urrats azkarrean ematen da, eta ez mantsoan S_N2 erreakziobidean bezala.

————— R-X-en eragozpen esterikoa —————>

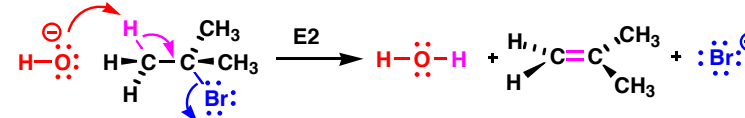


•16.17. S_N2 ETA ELIMINAZIOAREN ALDERAKETA

- R-X Halogenuroa 1° denean, S_N2 erreakzioa azkarrago gertatzen da eliminazioa baino.



- R-X Halogenuroa 3° denean, eliminazio bimolekularra E2 gertatzen da, eta ez S_N2 erreakzioa.



- Eliminazio-erreakzioa laguntzen duten baldintzak hauek dira:

- Halogenuro ordezkatuak (terziarioak)
- Base sendoak eta eragozpen esteriko handikoak
- Disolbatzaile apolarrek eta protikoak
- Tenperatura altuak