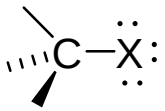
3.GAIA: C-HETEROATOMO LOTURA SINPLEA DUTEN KONPOSATUEN ERREAKTIBOTASUNA:

ALKIL HALUROAK

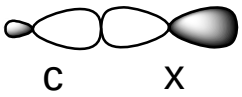
1. EGITURA ETA EZAUGARRI FISIKOAK

Egitura:



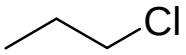
X = F, Cl, Br, I

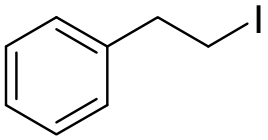
X: ns^2np^5

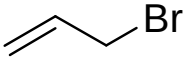
sp^3 

p

Adibideak:



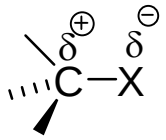




Ezaugarri fisikoak:

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

- C-X lotura polarra da.



μ = 1.6-1.9 D

- Molekulen arteko dipolo-dipolo elkarrekintzak agertzen dira, beraz irakite-puntuak hidrokarburoenak baino altuagoak dira.

Konposatua	**I.P. (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

- 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

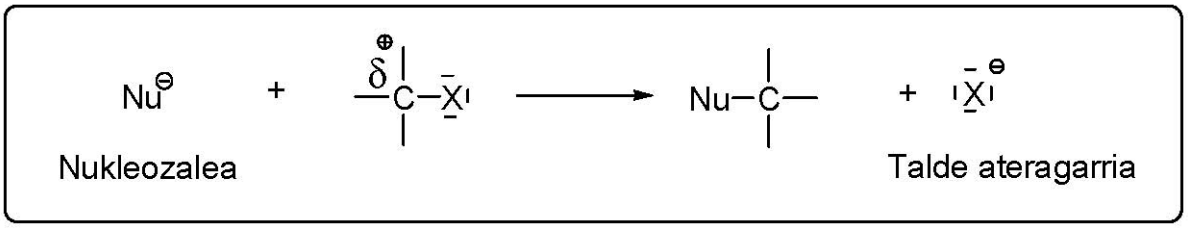
- Disolbatzaile organikoetan disolbatzen dira.

2. ERREAKTIBOTASUNA

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

2.1. Ordezkapen nukleozale alifatikoa (S_N)

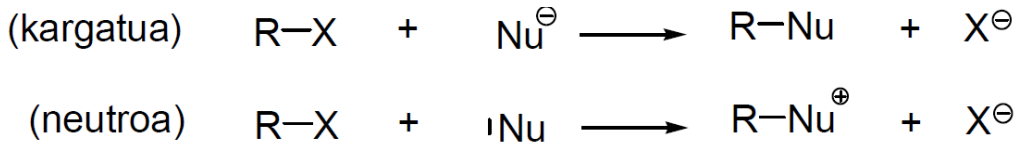
- Nukleozalea den erreaktiboak elektroizale izaera duen substratua erasotzen du eta ondorioz ordezkapena gertatuko da.



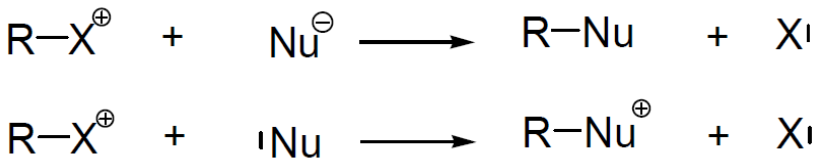
- Nukleozaleak lotura berria eratzeko elektroi-bikotea ematen du eta kanporatzen den taldeak apurtutako loturaren e^- bikotea hartzen du. Alde egiten duten taldea, talde-ateragarria deitzen da.

- S_N erreakzio hauek, batez ere, alkil haluroek, alkoholek, esterrek eta "onio" gatzek (amonio, sulfonio…) ematen dituzte.

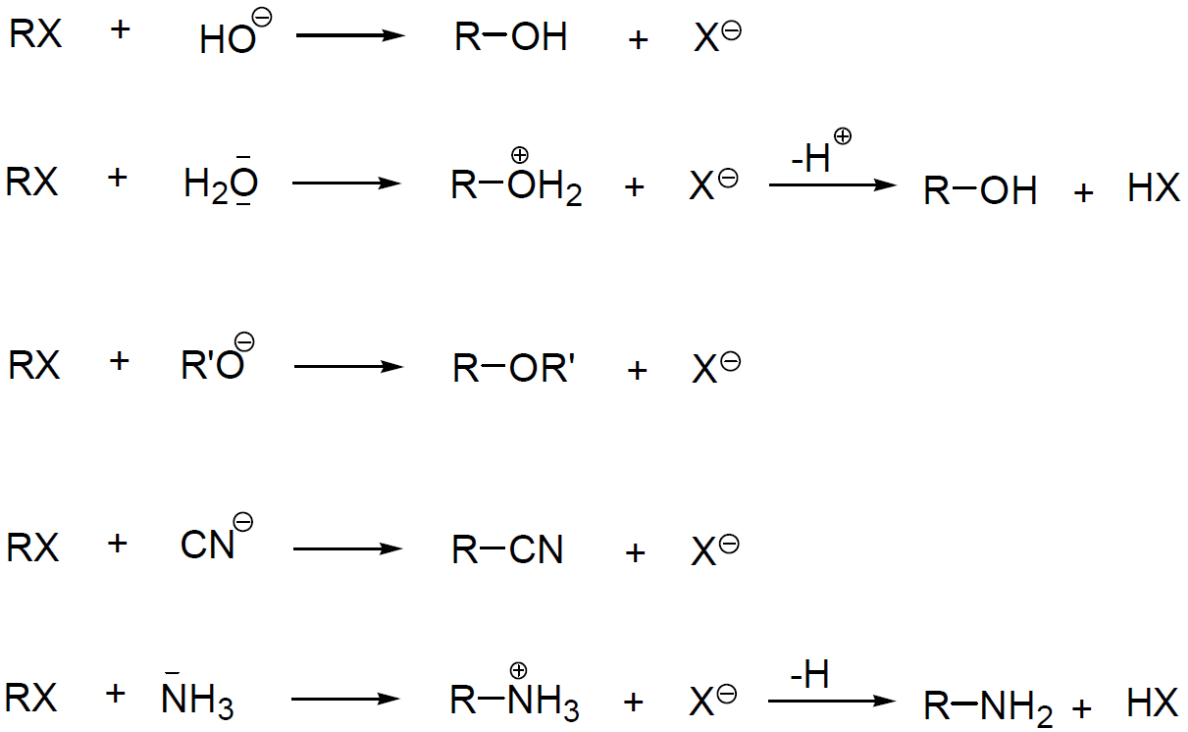
- Nukleozalea neutroa edo negatiboki kargatua egon daiteke:



- Substratua neutro edo positiboki kargatua egon daiteke:



- Nukleozale arrunten adibideak:



- S_N mekanismo motak:

  - S_N1 (unimolekularra)

  - S_N2 (bimolekularra)

2.1.1. Ordezkapen nukleozale bimolekularra (S_N2)

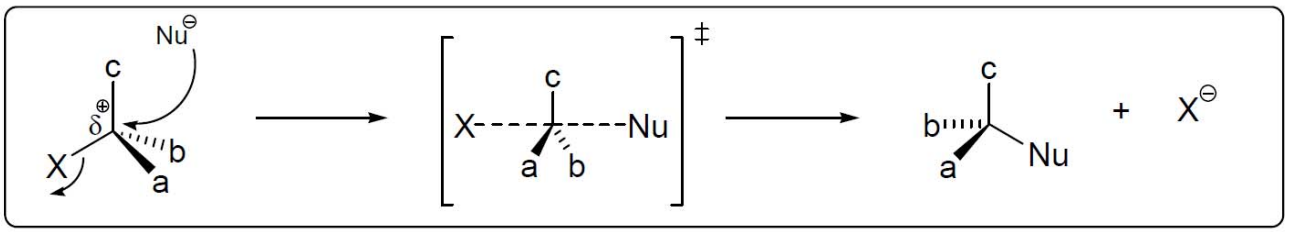
Zinetika

2. ordenako zinetika du erreakzioak. Etapa mugatzailean erreakzionatzaile biek parte hartzen dute.

$$v = k\,[Nu]\,[RX]$$

Mekanismoa:

Etapa bakar batean gertatzen da. Mekanismo kontzertatua.



http://www.youtube.com/watch?v=h5xvaP6bIZI

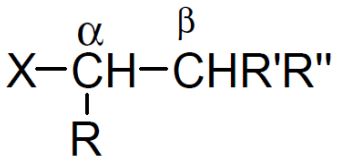
Estereokimika:

- Nukleozalea haluroa dagoen kontrako aldetik adizionatzen denez, karbonoaren konfigurazioaren inbertsioa dago.
- S_N2 erreakzioak, estereoselektiboak eta estereoespezifikoak dira.
- Salbuespena: ez da beti gertatzen R-tik S-ra pasatzea (edo alderantziz).

S_N2 erreakzioren abiaduran eragina duten faktoreak:

a) Substratuaren egitura

Erreaktibotasuna faktore esterikoen menpe dago. α eta β posizioetako ordezkatzaileek arazo esterikoak sortzen dituzte.



- α posizioari dagokionez, erreakzioaren abiadura:

$CH_3X > 1^{ario} > 2^{ario} > 3^{ario}$

- β posizioari dagokionez, batzuetan nahiz eta substratua primarioa izan, erreakzio-abiadura oso txikia izaten da, β posizioko ordezkatzaileen eraginez.

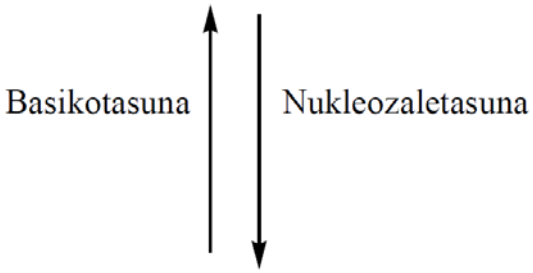
b) Nukleozalea

- Nu-aren tamaina izan behar da kontutan. Nu handia bada, arazo esterikoak egongo direnez, erreakzioaren abiadura txikia izango da.
- Efektu elektronikoak, hau da, nukleozaletasunak, garrantzi handia du. Zenbat eta nukleozalea sendoagoa izan abiadura handiagoa izango da.

- Kargaturiko nukleozaleak (anioiak), neutroak baino sendoagoak dira.

- Karga edo bikote elektronikoa daraman atomo bereko seriean nukleozaletasuna eta basikotasuna batera doaz.

- Talde berean kontzeptu biak ez datoz bat.



Taldean, zenbat eta handiagoa izan karga edo bikote elektronikoa daraman atomoa, nukleozaleagoa izango da eta beraz, erreakzioa azkarrago gertatuko da.

Bi arrazoi daude hau azaltzeko:

i) Disolbatzailearen solbatazioa

ii) Hodei elektronikoaren moldagarritasuna

c) Talde ateragarria

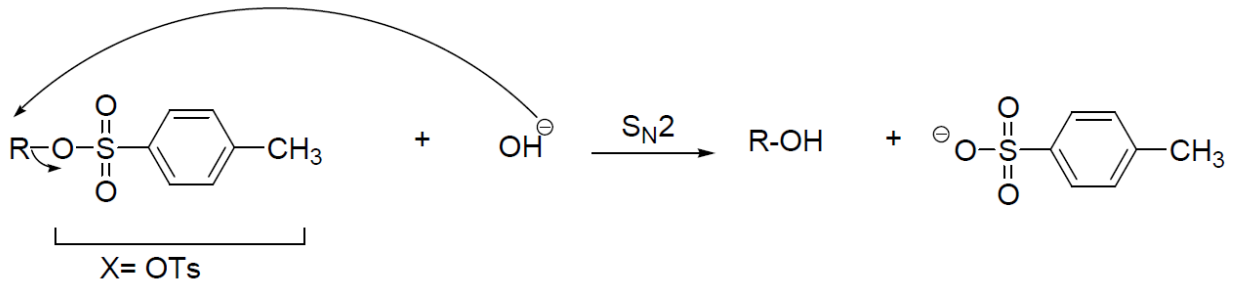
- X taldeak zenbat eta hobeto egonkortu karga negatiboa, erreakzioa azkarrago gertatuko da.

Basikotasuna ↓ ⟹ Talde ateragarri hobea ⟹ v ↑

- Adibidea:

Basikotasuna: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ (taldeateragarri onena)

- Tosilato (OTs) taldea oso talde ateragarri ona da.



Adibidea. CH_3X substratuarentzat S_N2 erreakzioaren v erlatiboak:

x	TsO^-	I^-	Br^-	Cl^-	F^-
v	60	30	10	0,2	0,001

d) Disolbatzailea

- Disolbatzaileen sailkapena

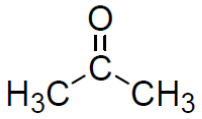
i) *Disolbatzaile protikoak*: polarrak dira.

Adibideak:

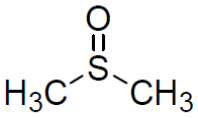
H_2O ROH RNH_2

ii) *Disolbatzaile polar-aprotikoak*: polarrak dira.

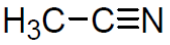
Adibideak:



Azetona



DMSO



Azetonitriloa

iii) *Disolbatzaile apolarrak* (aprotikoak)

Adibideak: hexanoa, toluenoa….

- S_N2 erreakzio askotan nukleozale kargatuak erabiltzen dira. Disolbatzailea protikoa bada, Nu-arekin H. zubiak eratuko dira eta ondorioz nukleozalea solbatatuegi egongo da. Eraso nukleozalea eragozten da, v txikituz.

- D. apolarrak erabiltzen badira, ez da solbataziorik gertatuko, baina gatza disolbatzeko gai ez da izango.

- S_N2 erreakzioan disolbatzailerik hoberenak D. polar aprotikoak dira.

Polarrak $\Longrightarrow$ Gatza disoltzeko gai dira

Aprotikoak $\Longrightarrow$ Nukleozale kargatua ez dute gehiegi solbatatzen

Adibidea:

$$H_3C{-}Br + NaI \xrightarrow{\text{Disolbatzailea}} H_3C{-}I + NaBr$$

	Azetonan	Metanolean
v erlatiboa	500	1

2.1.2. Ordezkapen nukleozale unimolekularra (S_N1)

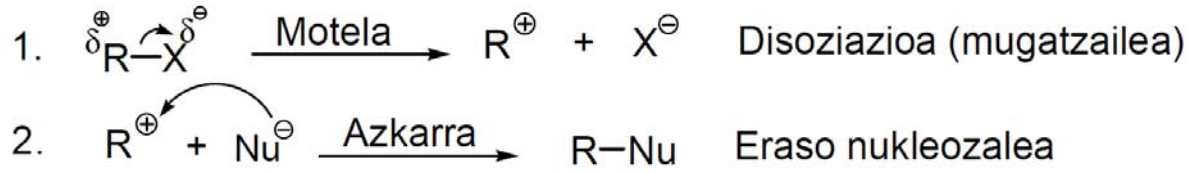
Zinetika

Lehen ordenako zinetika du erreakzioak. Etapa mugatzailean R-X substratuak bakarrik parte hartzen du.

v = k [RX]

Mekanismoa

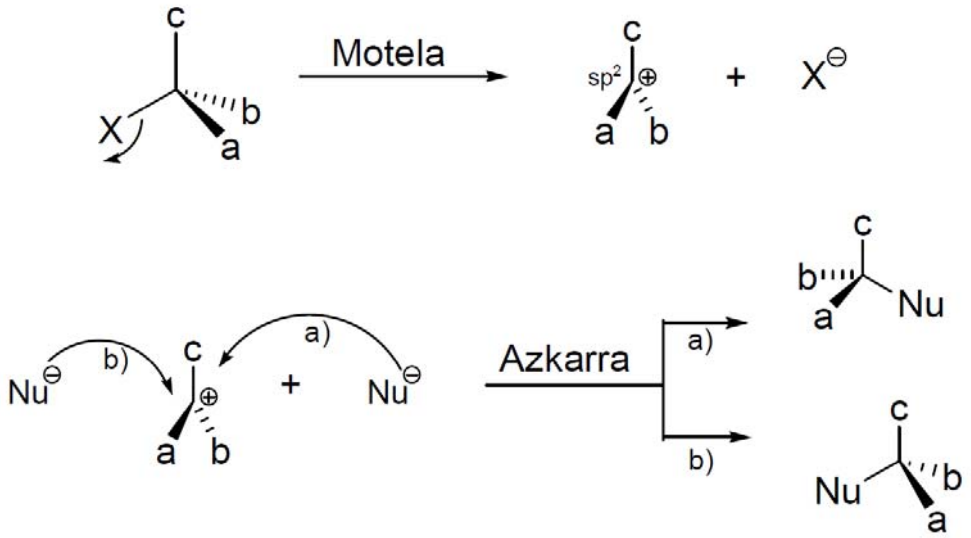
Bi etapetan gertatzen da. Mekanismo ionikoa.



https://www.youtube.com/watch?v=JmcVgE2WKBE

Estereokimika

- Karbokatioiak eratzen dira, beraz gune estereogenikoa badugu errazemizazioa gertatzen da.



- Nahaste errazemikoa lortzen da (enantiomeroak).

- Erreakzioa ez da estereoselektiboa ezta estereoespezifikoa ere.

S_N1 erreakzioren abiaduran eragina duten faktoreak:

a) Substratuaren egitura

- Zenbat eta karbokatioi egonkorragoa eratu, erreakzioaren abiadura handiagoa izango da (faktore elektronikoak).
- Karbokatioi egonkorrenak eratzen dituzten substratuak izango dira v handienarekin erreakzionatzen dutenak.
- Alkil taldeei loturiko substratuen erreaktibotasuna:
  $3^{ario} > 2^{ario} > 1^{ario} > CH_3X$
- Alil edo bentzil taldeei loturiko substratuek abiadura handiaz ematen dute erreakzioa (erresonantzia dela eta).
- Transposizioak gerta daitezke.

b) Nukleozalea

- Etapa mugatzailean parte hartzen ez duenez, ez du eraginik erreakzioaren abiaduran.
- Nu bat baino gehiago badago inguruan, nukleozaletasunak izango du eragina produktuen banaketan.

c) Talde ateragarria

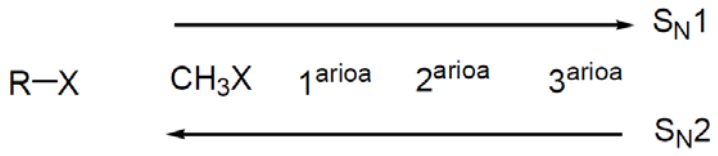
- Zenbat eta talde ateragarri hobea izan, erreakzioaren v handiagoa izango da.

c) Disolbatzailea

- Etapa mugatzailean disolbatzailea polar protikoek erreakzioa azkartzen dute. Disolbatzaile hauek dira egokienak S_N1 erreakziorako.
- Erabiltzen den disolbatzailea nukleozalea ere denean solbolisi erreakzioa dugu.

2.1.3. S_N1/ S_N2 erreakzioen arteko lehia

- Faktore eraginkorrena substratua da.



Substratu primarioek eta MeX: S_N2 nagusiki

Substratu tertziarikoek: S_N1 nagusiki

Substratu sekundarioek: mekanismo biak eman ditzakete

- Beste faktoreak:

i) Nukleozaletasuna

Nu Sendoa → S_N2-rako joera

Nu Ahula → S_N1-rako joera

ii) Nukleozalearen kontzentrazioa

$[Nu]\uparrow$ S_N2-rako joera

$[Nu]\downarrow$ S_N1-rako joera

iii) Disolbatzailea

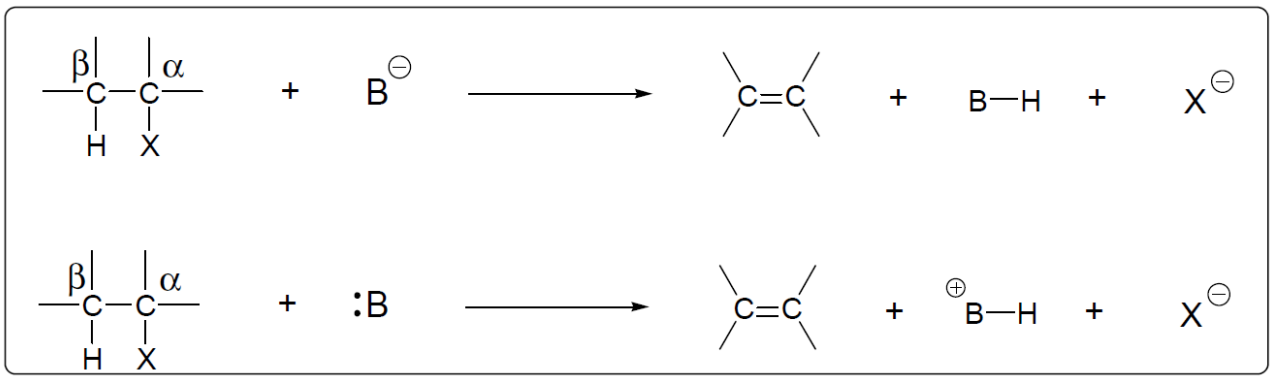
Polar aprotikoa → S_N2-rako joera

Polar protikoa → S_N1-rako joera

Apolarra → S_N2-rako joera

iv) Talde ateragarriari dagokionez bi mekanismoek behar dute ona izatea.

2.2. Eliminazioa (E)



- Halogenoa (X) et berarekiko β posizioan dagoen H-a eliminatzen dira base baten eraginez. **β-eliminazioa** da.
- Bi mekanismo mota:

  - E1 (unimolekularra)

  - E2 (bimolekularra)

2.2.1. Eliminazio bimolekularra (E2)

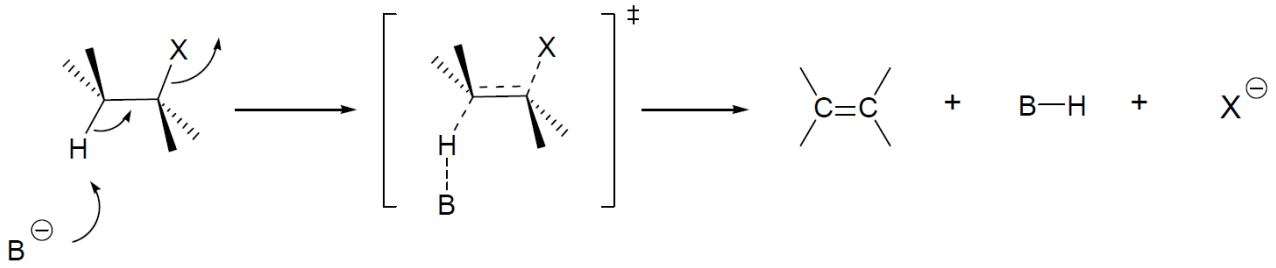
Zinetika

2. ordenako zinetika du erreakzioak. Etapa mugatzailean erreakzionatzaile biek hartzen dute parte.

$v = k\,[B]\,[RX]$

Mekanismoa

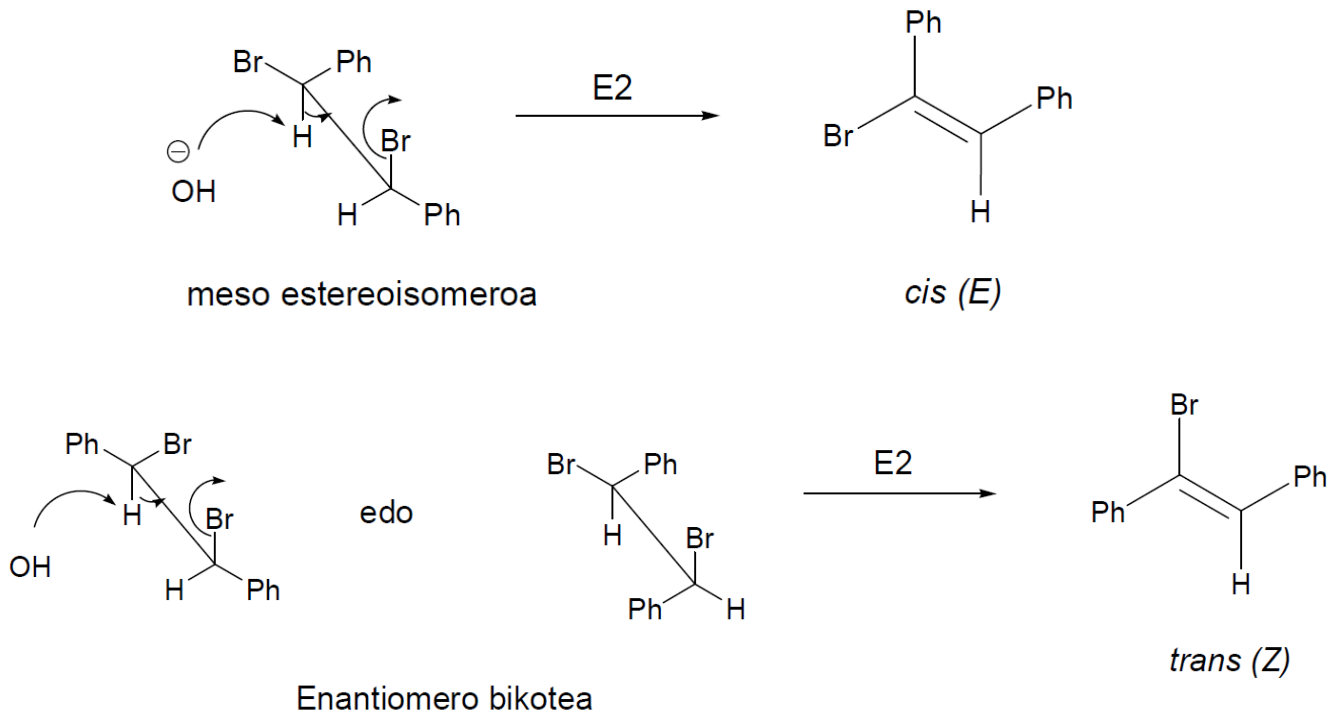
- Etapa bakar batean gertatzen da. Mekanismo kontzertatua.
- *Anti* eliminazioa da. Eliminatzen diren taldeak (H eta X) *anti* posizio erlatiboan eta plano berean egon behar dira. Posizio antiperiplanarra.



Estereokimika

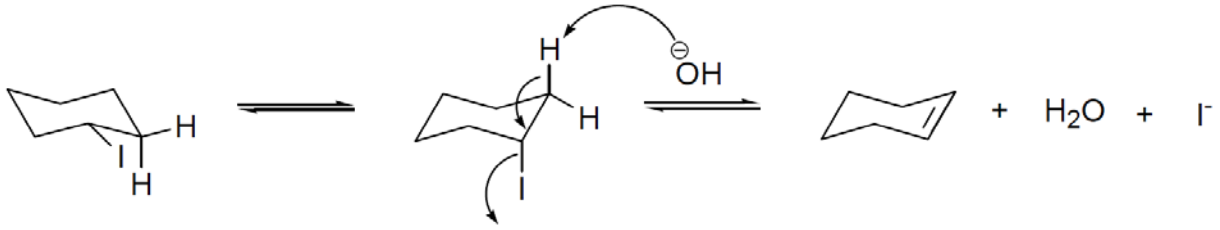
- *Anti* eliminazioa denez, erreakzioa diastereoselektiboa eta diastereoespezifikoa izan daiteke.

Adibidea:



- Ziklohexanoetan eliminatzen diren atomoak anti posizioan egoteko ardatz (axial) posizioan egon behar dute.

Adibidea:

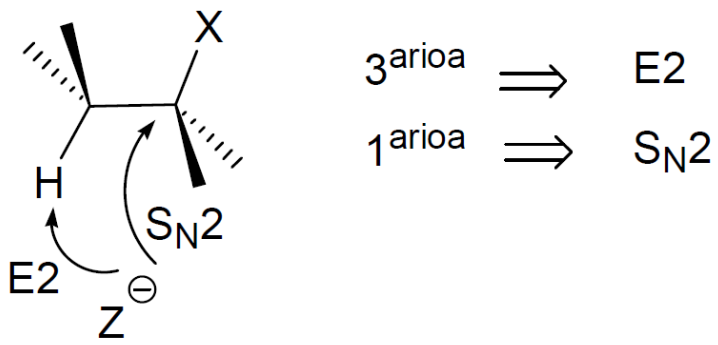


E2 erreakzioren abiaduran eragina duten faktoreak:

a) Substratuaren egitura

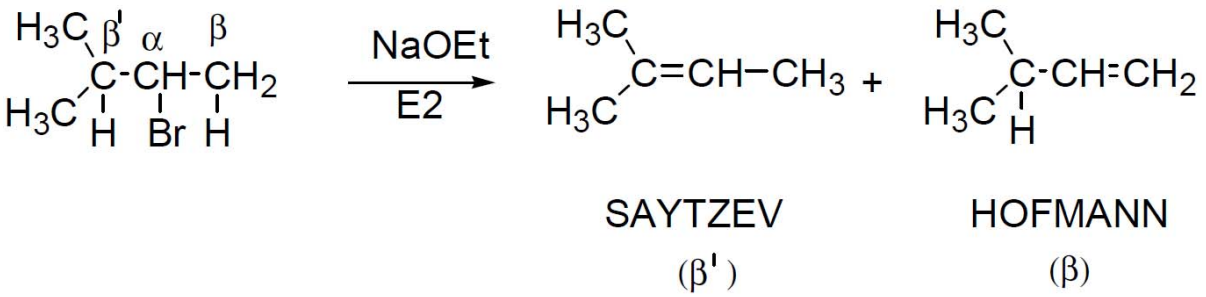
R-X $3^{ario} > 2^{ario} > 1^{ario}$ Erreaktibotasun ordena

- Egonkorrena alkenorik ordezkatuena izanik, tertziarioak izango dira azkarren erreakzionatzen dutenak.
- E2 eliminazioaz gain S_N2 erreakzioa gerta daiteke. Basea nukleozalea ere delako.



b) Norabidea:

- Zenbait kasutan eliminatzeko, β posizioan, H bat baino gehiago egon daiteke. Beraz, alkeno ezberdinak era daitezke.



- Normalean alkeno ordezkatuena lortzen da nagusiki. Horrela gertatuz gero SAYTZEV araua bete dela esaten da.
- Zenbait kasutan ordezkapen gutxieneko alkenoa lortzen da nagusiki, kasu honetan, HOFMANN araua bete dela esaten da.

- Erreakzioaren erregiokimikan eragina duten faktoreak:
    1. Substratuaren geometria
    2. Basearen geometria

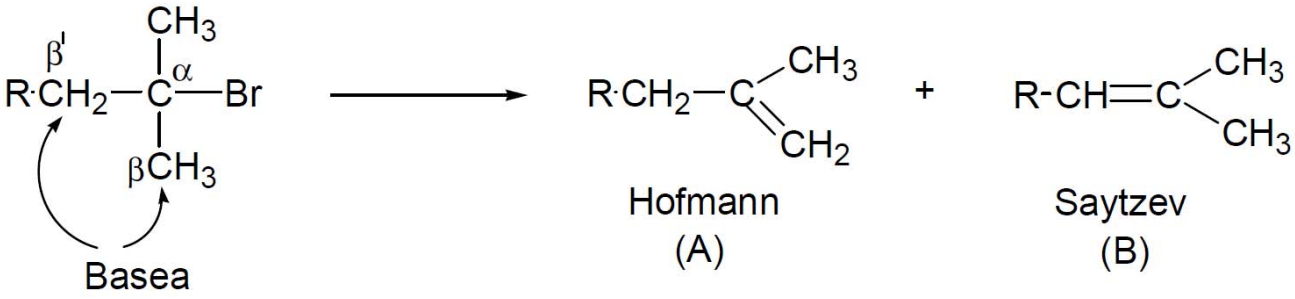
1. Substratuaren geometria

Ordezkatzaileen tamaina handia bada Saytzev produktua lortzeko eragozpen esterikoak daude. Kasu horietan Hofmann da nagusia.

2. Basearen bolumena

Tamaina handiko baseek Hofmann produktuaren eraketarako joera handitzen dute, eragozpen esterikoak direla eta.

Adibidea:



R taldea handia bada, baseak β´ posizioan sartzeko eragozpen esterikoak izango digu eta beraz, baseak β posizioko H eliminatuko du.

R handia bada ⇨ Hofmann lortuko da nagusiki.

Demagun:

$$\frac{\text{A alkenoa}}{\text{B alkenoa}} = r$$

Basea NaOEt izanik:

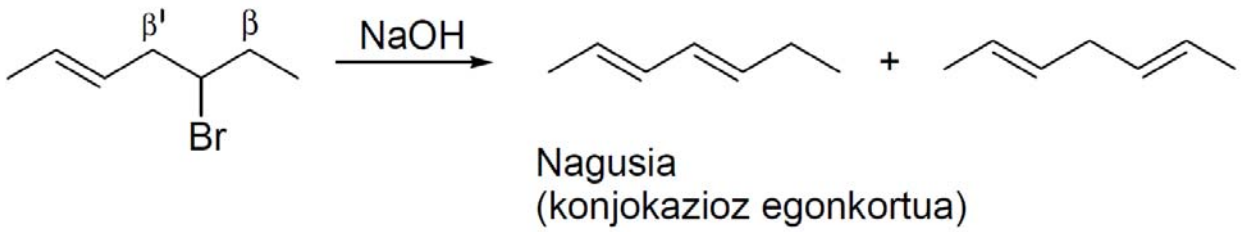
R	Me	Pr	^{t}Bu	Neopentiloa
r	0.5 (Saytzev)	1	1.2	6.1 (Hofmann)

Basea NaO^{t}Bu izanik:

Eragozpen esterikoak direla eta r balio handiagoak lortuko dira, Hofmann produktu gehiago eratuko da.

Kontuan hartu beharreko beste faktorea: konjokazioa

Adibidea:



2.2.2. Eliminazio unimolekularra (E1)

Zinetika

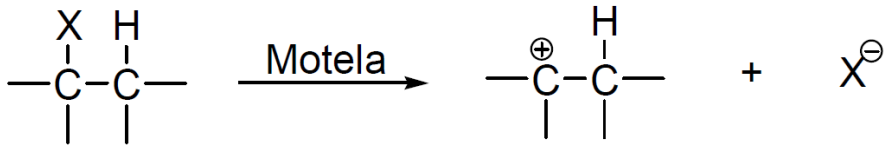
1. ordenako zinetika du erreakzioak. Etapa mugatzailean RX substratuak bakarrik hartzen du parte.

v = k [RX]

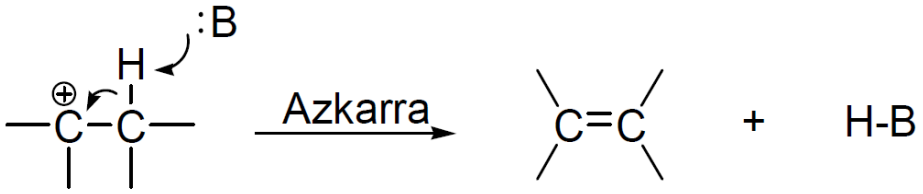
Mekanismoa

Mekanismo ionikoa da. Bi etapa:

1. etapa: Disoziazioa



2. etapa:



E1 erreakzioren abiaduran eragina duten faktoreak:

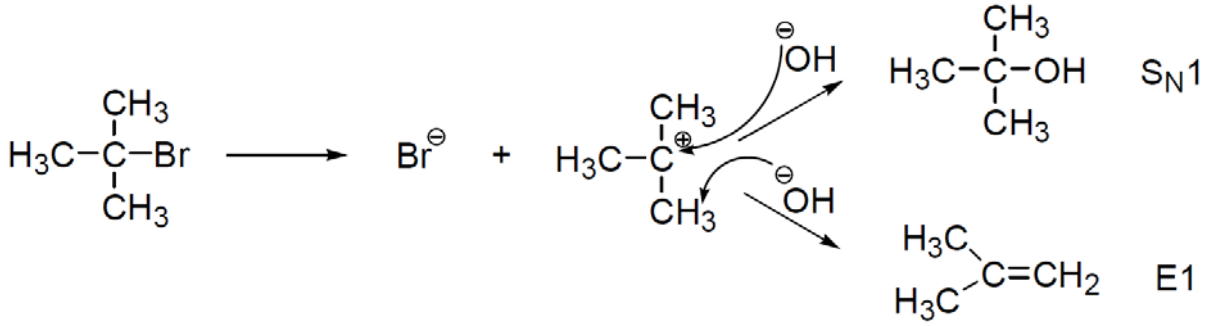
a) Substratuaren egitura

R-X $3^{ario} > 2^{ario} > 1^{ario}$ Erreaktibotasun ordena

Arrazoia:

- Karbokatioien egonkortasuna
- Alkenoaren egonkortasuna.

- Karbokatioiak agertzen direnez transposizioak gerta daitezke.
- 1. etapa berdina denez, S_N1 eta E1 erreakzioen arteko lehia gertatzen da.



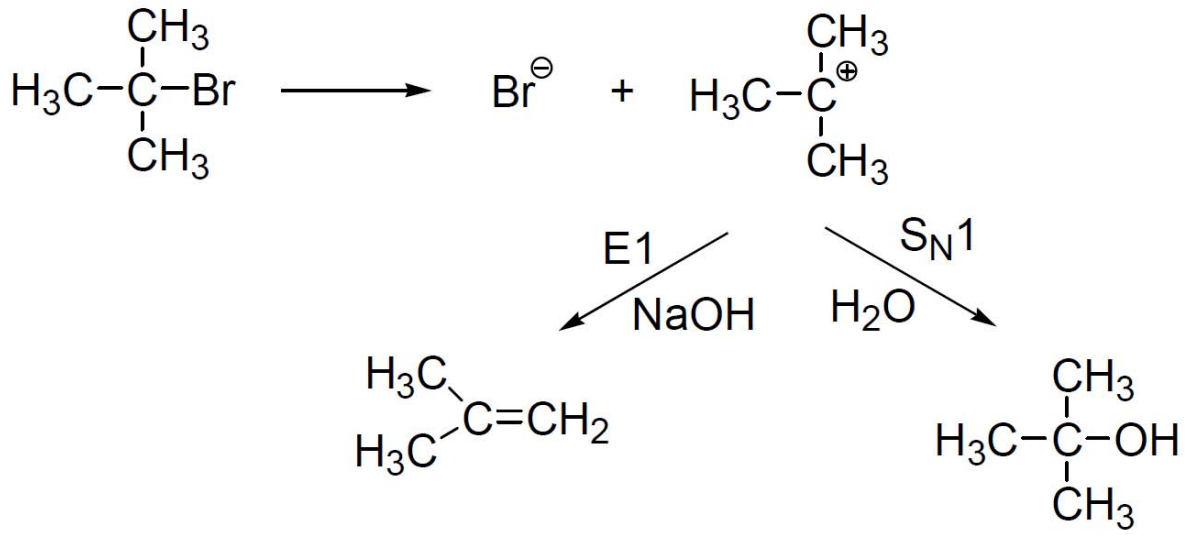
- E / S_N erlazioan eragina duten faktoreak:

i) Talde ateragarriak ez du eraginik E / S_N erlazioan.

ii) Tenperatura: T^a altuek eliminaziorako joera areagotzen dute.

iii) Base / nukleozale izaera.

Adibidea:



$[OH^-]\downarrow$ E1

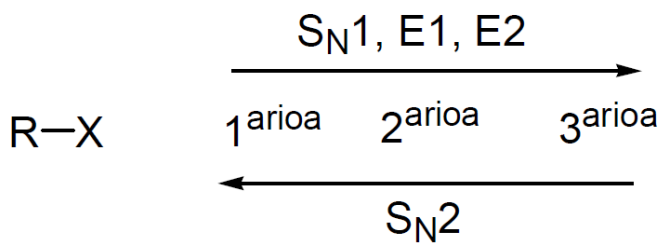
$[OH^-]\uparrow$ E2

b) Norabidea:

Saytzev alkenoa (ordezkatuena) lortzen da nagusiki. E1 erreakzioan, nahiz eta substratuak eragozpen esterikoak izan, eta, basea handia izan, ez da Hofmann produktua eratuko.

3. ERREAKZIO BIDE EZBERDINAK: S_N1, S_N2, E1 eta E2

i) Substratuaren egitura:



ii) Base / nukleozale izaera:

- Base sendoa, E2 nagusiki.
- Nukleozale sendoa, S_N2 nagusiki.
- Base ahula, E1 nagusiki.
- Nukleozale ahula, S_N1 nagusiki.

iii) Disolbatzailea:

- Disolbatzaile polar protikoak, E1 eta S_N1 nagusiki.
- Aprotikoak, E2 eta S_N2 nagusiki.

iv) Tenperatura:

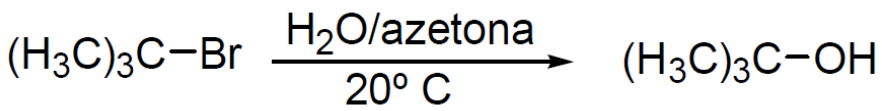
Tª altuan eliminazioa gertatzen da nagusiki (Tª ertainak: E1 eta Tª altuak: E2).

Adibidea:

- Zein baldintza aukeratu behar dira *terc*-butil bromuroaren ordezkapen produktua lortzeko?

Substratu tertzioarioa ⇨ S_N1

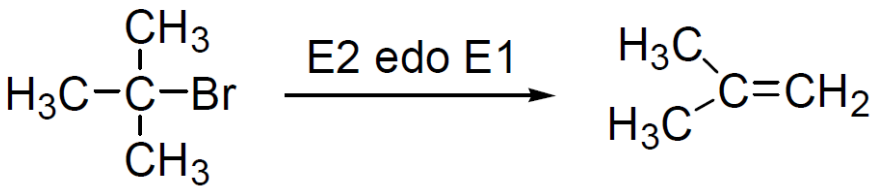
S_N1 erreakziorako beharrezko baldintzak: Disolbatzaile polar protikoa eta T^a↓ eliminazioa ekiditeko.



- Eliminazioa lortzeko zer egin?

E2 nahi izanez gero, base sendoa (adib: NaOEt) eta T^a ↑↑

E1 nahi izanez gero, base ez sendoegia ezta ahulegia ere (Adib: NaOH), T^a ertaina eta disolbatzaile polar protikoa.



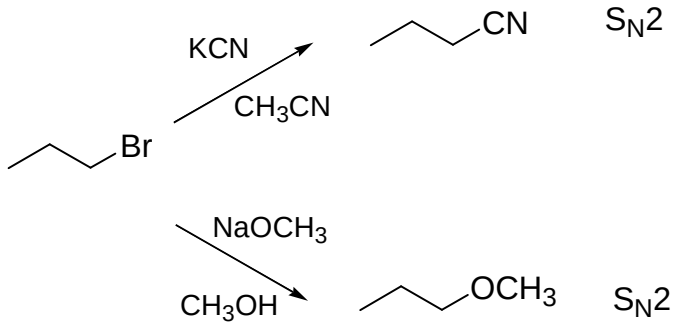
E2-rako baldintzak: NaOEt/EtOH, 100º C
E1-erako baldintzak: $NaHCO_2/H_2O$, 60º C

4. SUBSTRATUAREN EGITURAREN ARABERA LORTZEN DIREN PRODUKTU NAGUSIAK.

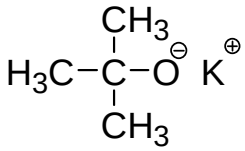
RX primarioak

i) Eragozpen esteriko gabekoak

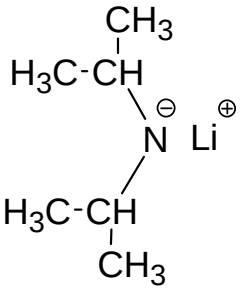
a) Nukleozale ona bada, nahiz eta base sendoa ere izan, S_N2 nagusiki.



b) Base handia bada (LDA, $^tBuO^-$), E2 nagusia.

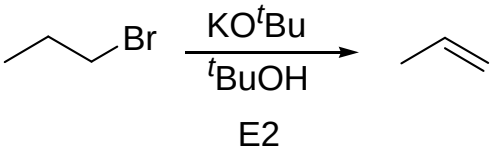


(KO^{t}Bu)



(LDA)

Adibidea:

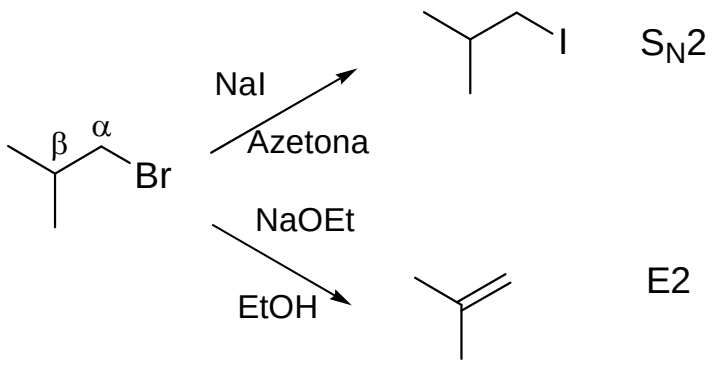


ii) Eragozpen esteriko handia egonik (β-ordezkapena):

- Nukleozale sendoa bada, S_N2 nagusiki.

- Base sendoa bada, E2 nagusiki.

Adibidea:



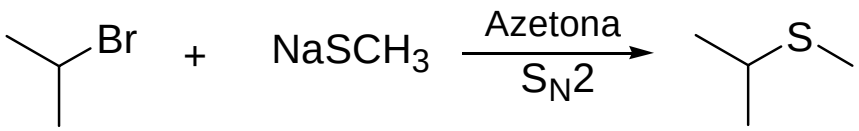
iii) Nukleozale ahulekin ez da erreakziorik gertatzen.

RX sekundarioak

E2, S_N2, E1, S_N1

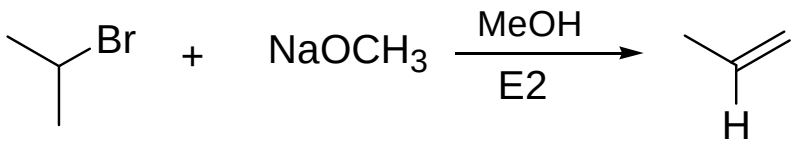
i) Nukleozale sendoa izanik, S_N2 nagusia.

Adibidea:



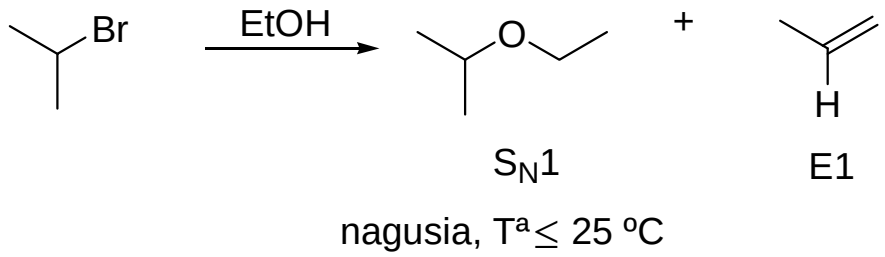
ii) Base sendoa izanik, E2 nagusia.

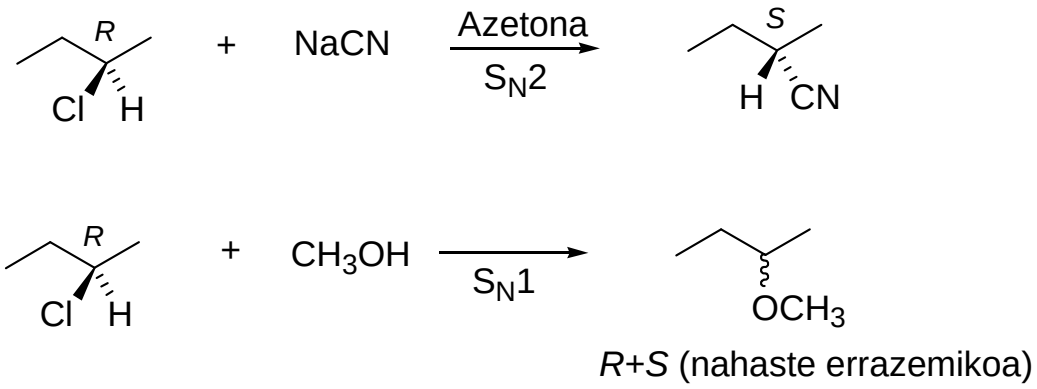
Adibidea:



iii) Nukleozale ahula eta disolbatzaile polarra, S_N1 eta E1 ($T^a\uparrow$) nagusiak.

Adibideak:



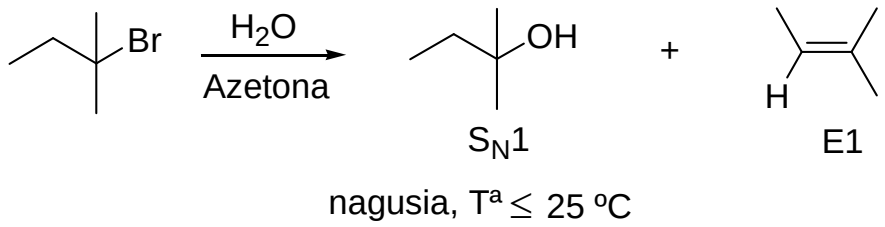


RX tertziarioak

E1, S_N1, E2

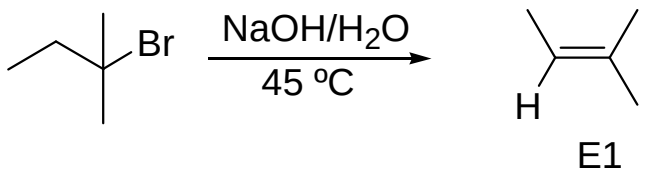
i) Base sendorik ez badago eta disolbatzaile polarra erabiltzen bada: S_N1 + E1 ($T^a \uparrow$)

Adibidea:



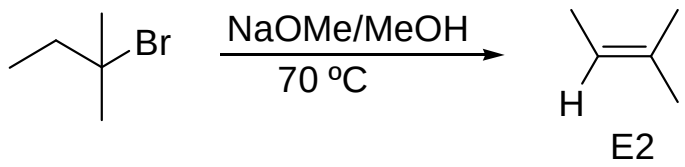
ii) Base ez oso sendoa (disolbatzaile polarra, T^a ertaina): E1

Adibidea:



iv) Base sendoa, T^a altua: E2

Adibidea:

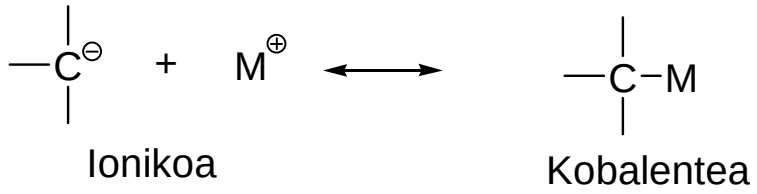


Binil eta aril haluroek ez dute S_N eta E erreakziorik ematen.

5. ERREAKTIBO ORGANOMETALIKOEN PRESTAKUNTZA ALKIL HALUROETATIK ABIATUZ.

Konposatu organometalikoak:

- C-M lotura duten konposatuak dira.
- Metala elektropositiboa denez loturaren izaera, ionikoaren eta kobalentearen tartean egongo da.



Ezaugarri ioniko/kobalente portzentaia metalaren izaeraren araberakoa da: zenbat eta M elektropositiboagoa izan, hainbat eta ionikoagoa izango da lotura.

Adibidea:

C- K	% 51 ezaugarri ionikoa	(elektronegatibitatea K= 0.8)
C-Pb	% 12 ezaugarri ionikoa	(elektronegatibitatea Pb= 1.8)

- Erreaktibotasuna, C-M loturaren izaeraren araberakoa da.

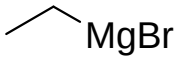
  - Oso ionikoak diren k. organometalikoek bortizki erreakzionatzen dute H_2O edo CO_2-arekin. Oso erreakzionakorrak dira, beraz ezegonkorrak.

  - Oso kobalenteak direnak, erreaktibotasun baxuagoa dute eta beraz airean egonkorrak dira.

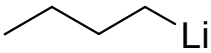
- Karbanioien antzeko erreaktibotasuna dute, beraz nukleozale edo base moduan joka dezakete.
- K. organometaliko erabilienak:

- Magnesiarrak (Grignard erreaktiboak)
- Organolitikoak

Adibideak:



Etil magnesio bromuroa



n-butil litioa

Hauek konposatu organometaliko ioniko sendoak dira.

Prestakuntza:

- Normalean, haluro organikoa metalarekin erreakzionaraziz prestatzen dira.

Adibideak:

$$CH_3Br + Mg \xrightarrow[20\ ^oC]{Et_2O} CH_3\text{-}MgBr$$

$$CH_3Br + Li \xrightarrow[0\text{-}10\ ^oC]{Et_2O} CH_3\text{-}Li$$

- Konposatu horietatik, transmetalazioz, beste zenbait konposatu organometaliko era daiteke.

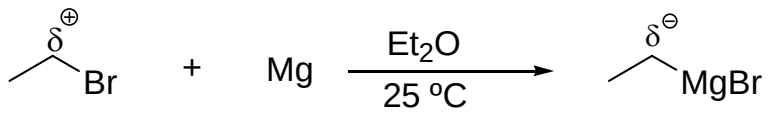
Adibidea:

$$RCl \xrightarrow{Mg} R\text{-}MgCl + ZnCl_2 \longrightarrow R_2Zn$$

Umpolung efektua:

- K. organometalikoak prestatzen direnean polarizazioaren inbertsioa gertatzen da. Honi *umpolung* efektua deritzogu.

Alkil haluroan: C-an dentsitate karga +. Elektroizalea.

K. organometalikoan: C-an dentsitate karga -. Nukleozalea

Adibidea: