

HALURO ALIFATIKOAK: SARRERA

- C-X lotura polar bat dute
- EMN-n **R-CH₂-X** metilenoa ez pantailatua dago eta δ 3.4 inguruan agertzen da
- UM ez da agertzen
- Toxikotasuna agertzen dute

Alkiloaren **C-X** lotura polarizatuta dago. Erreakzio gehienak lotura hori apurtuz gertatzen dira. Halogenoari lotutako karbonoak karga positibozko dentsitatea du eta elektrozale bezela portatuko da. Halogenoak talde ateratzaile bezela jokatuko du eta aproposa da ordezkapen erreakzioak emateko. Erreztasun hauegatik alkil haluroak beste talde askoren artekari bezala erabiltzen ditugu.

ERABILPENAK

- Disolbatzaile bezala: Karbono tetrakloruroa (CCl_4), diklorometanoa (CH_2Cl_2) edo kloroformoa (CHCl_3).
- Erreaktibo bezala. Molekula konplexuagoak lortzeko lehengai bezela erabiltzen dira.
- Anestesi edo kordea kentzeko erabiltzen dira. Garai baten kloroformoa erabili izan zen anestesi orokorra sorarazteko.
- *Freoiak* prestatzeko (klorofluorokarbonoak, CFCak) errefrigeratzaile bezela erabiltzen dira.
- Pestizida: 1,1,1-tricloro-2,2-bis-(*p*-clorofenil)etano (DDTa)

EZAUGARRI FISIKOAK

Irakite puntuak

Haluroen irakite puntuetan eragiten duten molekula barneko bi indar mota aurkitu ditzakegu.. London-en indarrak, sendoenak eta dipolo-dipolo indarrak (C-X lotura polarraren eraginak) ahulagoak. London-en indarra *azalerako* bateratze indarra da, azalera haundiagoak dituzten molekulak, Londonen erakarpen haundiagoak dituzte eta irakite puntu haundiagoak.

Gehinetan masa haundiagoak dituzten molekulak irakite puntu haundiagoak izaten dituzte.

Alkanoetan bezala borobil itxura duten haloalkanoak linealak baina irakite puntu bajuagoak izango dituzte..

Dentsitateak

Fluroruroak eta kloruroak ura baino arinagoak dira. Bromuroak eta idouroak urak baino dentsitate haundiagoa dute.

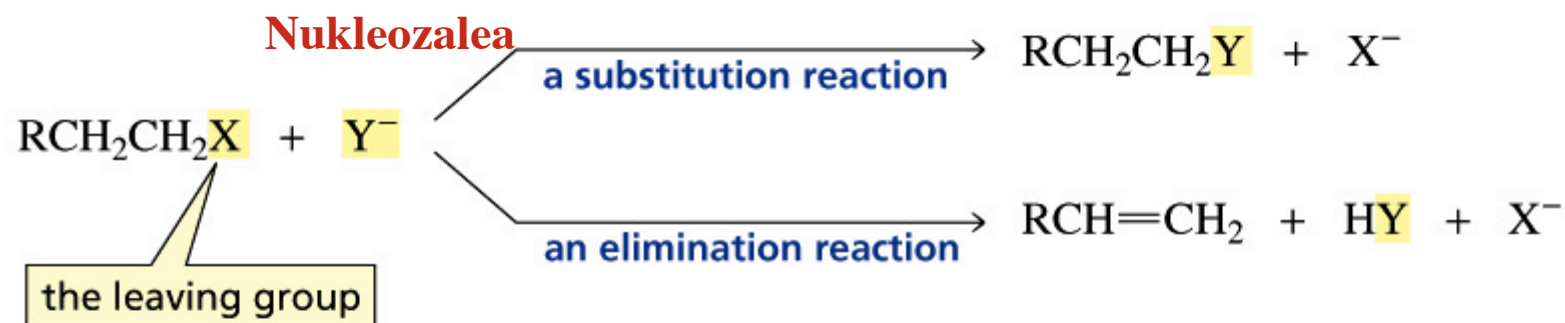
ALKIL HALUROEN PRESTAKETA

- Alkano eta zikloalkanoen erradikal bidezko halogenazioa
- Hidrogeno haluroen eta alkeno edo alkinoen arteko erreakzioa
- Alkoholen ordezkapen erreakzioak
- Alkil haluroetatik abiatu eta ordezkapen erreakzioak

ALKIL HALUROEN ERREAKZIOAK

- Ordezkapen nukleozale erreakzioak.
- Ezabaketa erreakzioak.

Zer izango litzake ordezkapen erreakzio bat?



Talde aterakorra

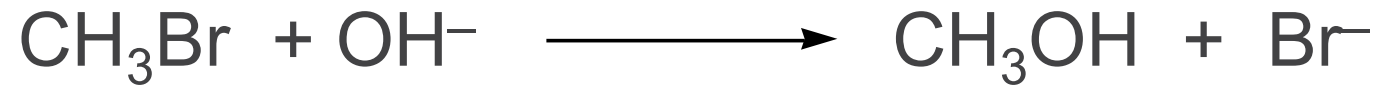
Ordezkapen nukleozalearen mekanismoa bi motatakoa izan daiteke:

- Bat batekoa (S_N2)
- Etapaka (S_N1) karbokatioi moduko artekariekin

Bata edo bestearen eragina arrazoi hauetan oinarritzen da :

- Alkil haluroaren egitura
- Nukleozalearen errektibotasuna
- Nukleozalearen kontzentrazioa
- Erreakzioaren disolbatzailea

S_N2 erreakzioaren mekanismoa



2. Mailako zinetika du

$$v = k [\text{alkil haluroa}] [\text{nukleozalea}]$$

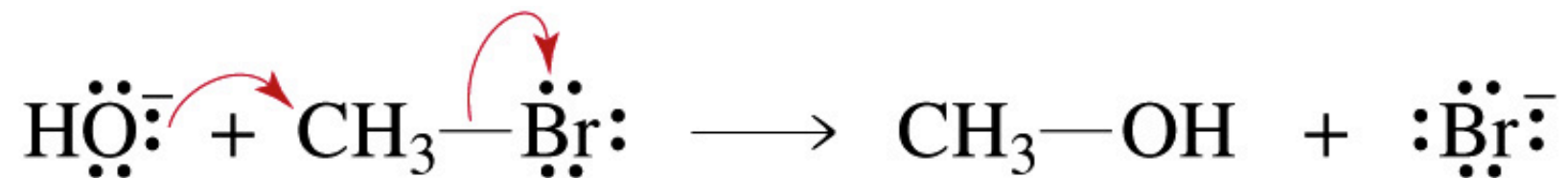
S_N2 mekanismoari eusten dioten hiru frogak

1. Erreakzio abiadura alkil haluro eta nukleozalearekiko **zuzenki** proportzionala da.
2. Alkil haluroen tamaina haunditzen dijoan neurrian abiadura mantsotzen dijoa, hau dena nukleozale berarentzat.
3. Bukaerako produktuen konfigurazioa asierakoen kontrakoa da.

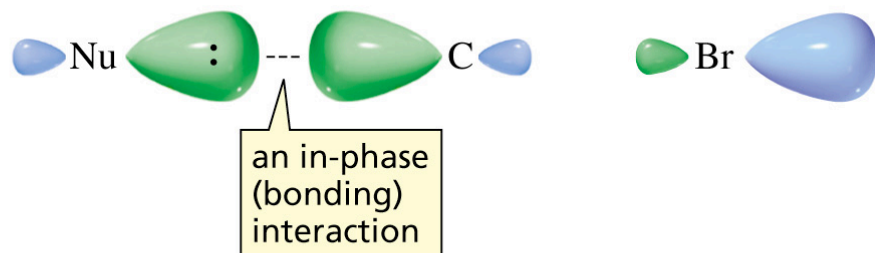
Table 10.1 Relative Rates of S_N2 Reactions for Several Alkyl Halides

$\text{R}-\text{Br} + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{S}_{\text{N}}2} \text{R}-\text{Cl} + \text{Br}^-$		
Alkyl halide	Class of alkyl halide	Relative rate
CH ₃ -Br	methyl	1200
CH ₃ CH ₂ -Br	primary	40
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -Br	primary	16
CH ₃ CH(Br)CH ₃	secondary	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	tertiary	too slow to measure

S_N2 erreakzioaren mekanismoa



a. Atzeko erasoa



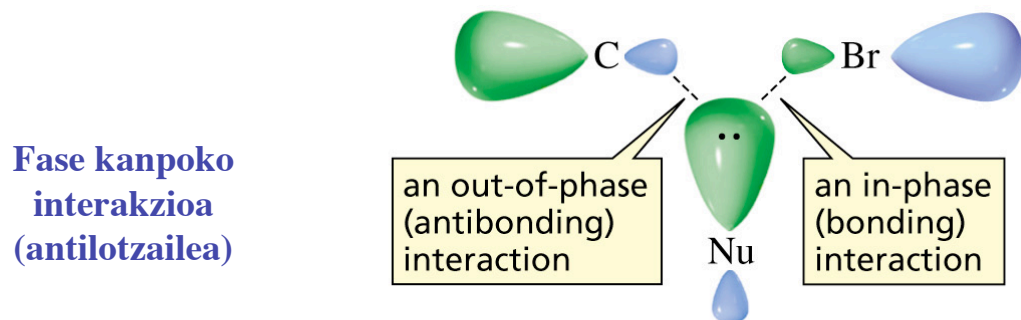
σ^* MO hutsa

Faseko interakzioa
(lotzailea)



σ MO betea

b. Aurreko erasoa



σ^* MO hutsa

Fase kanpoko
interakzioa
(antilotzailea)



σ MO betea

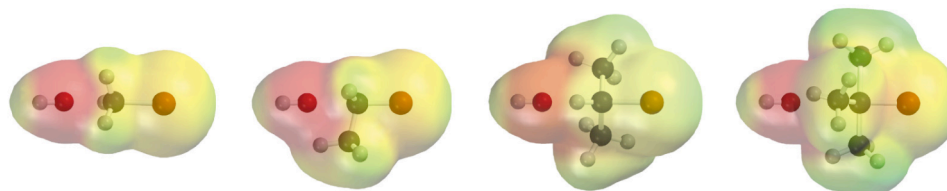
Haluroaren ordezkatzailerik haundienak batek erreaktibotasuna jaixten du: **talka eragozpena**

relative reactivities of alkyl halides in an S_N2 reaction

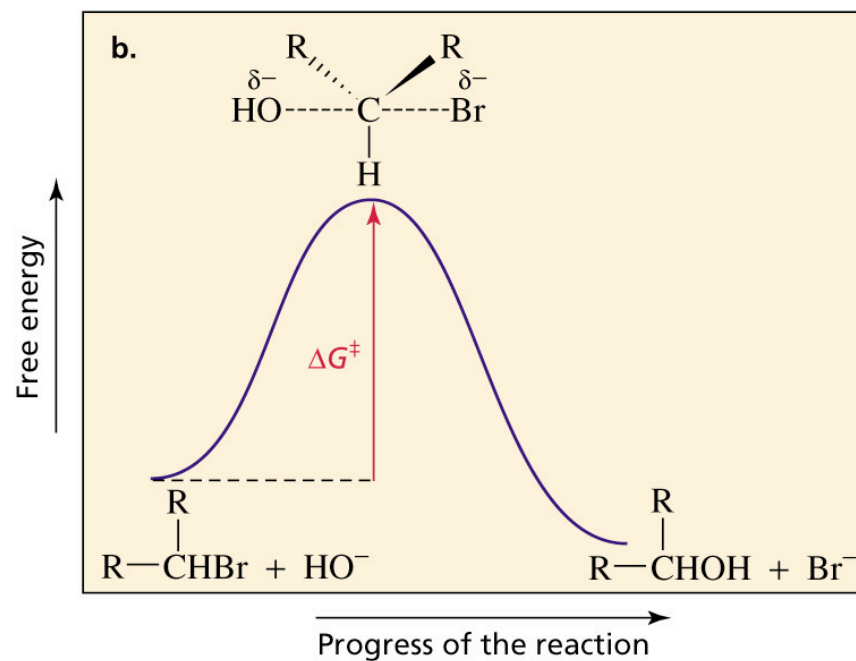
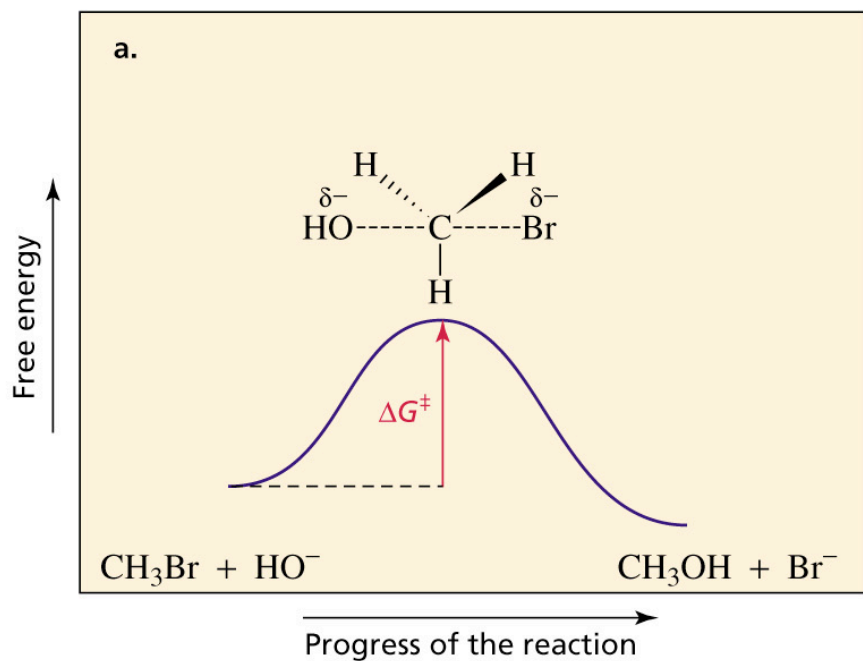
most reactive

methyl halide > 1° alkyl halide > 2° alkyl halide > 3° alkyl halide

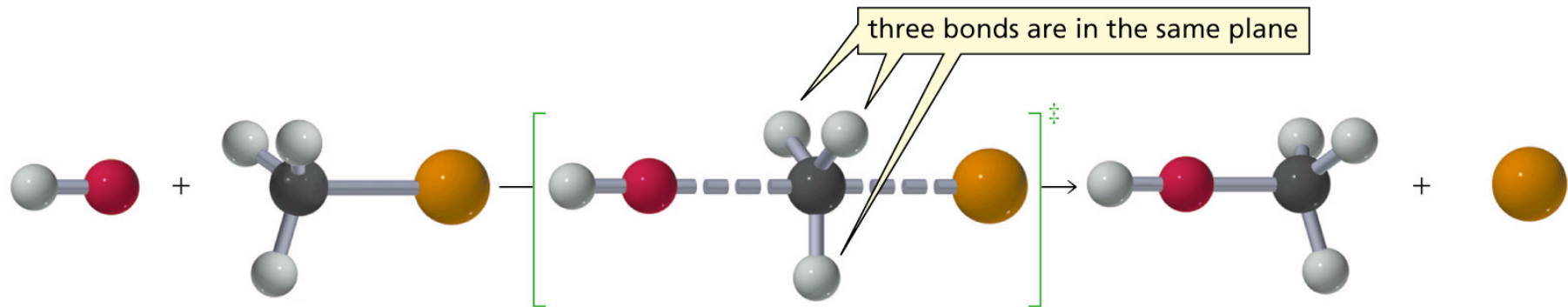
least reactive



Metil bromuroaren (a) eta esterikoki eragotzia dagoen alkil haluro baten (b) S_N2 erreakzio diagramak

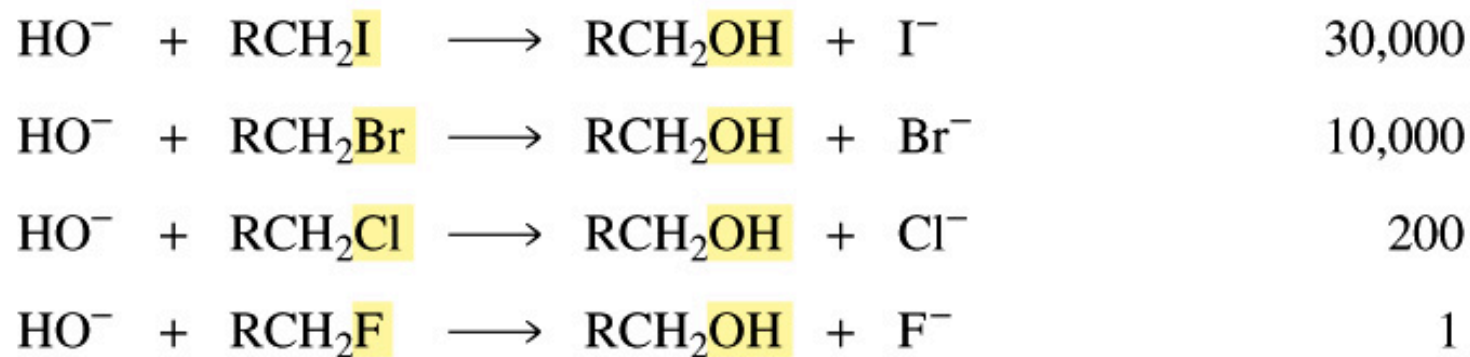


S_N2 erreakzio bateko konfigurazio aldaketa (Walden-en aldaketa) haluroen atzeko aldeko eraso baten ondorioa da

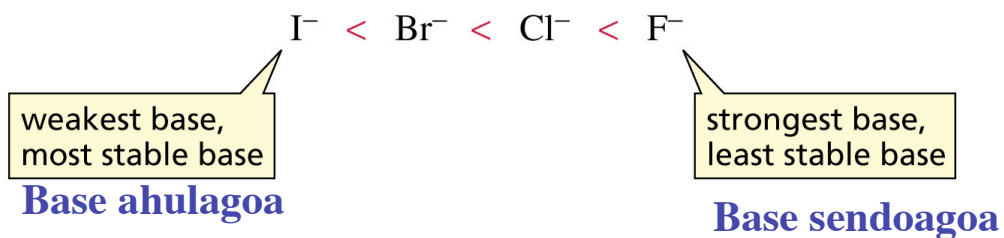


S_N2 erreakzio baten abiadura talde aterakorraren izaerari lotuta dago

Erreakzio abiadura erlatiboak



Zenbat eta ahulago base bezala ala eta talde aterakor hobea



relative leaving abilities of the halide ions



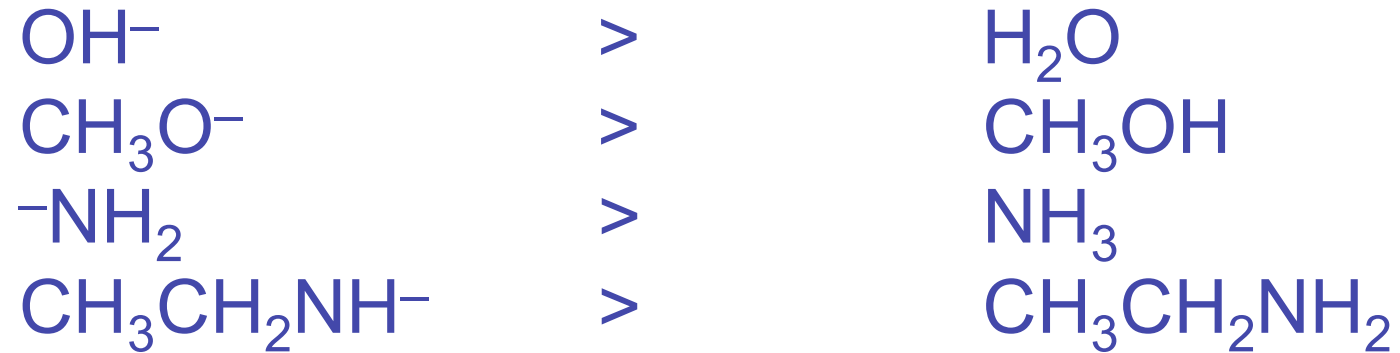
Talde aterakor hobea

Talde aterakor eskasa

Nukleozaleen indarra

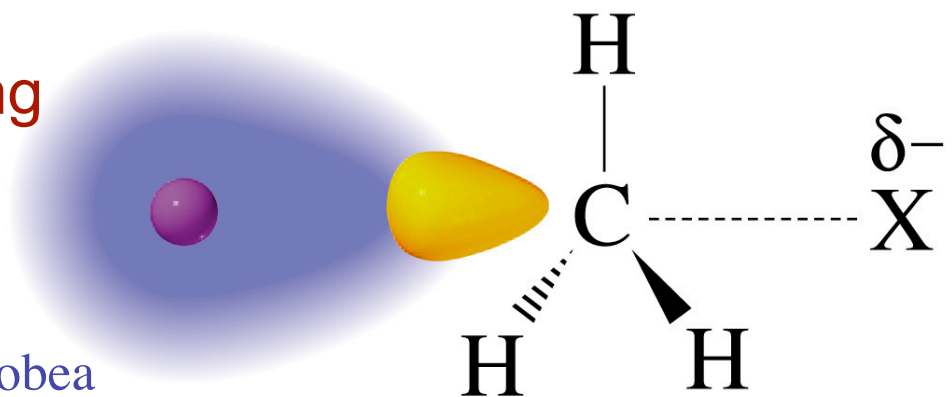
1. Karga negatiboa duen nukleozalea antzeko egitura izan eta neutroa dena baino sendoagoa da. Horrela base bat bere azido konjoatua baino nukleozale sendoagoa da.
2. Nukleozaletasuna ezkerretik eskuinera jaxten da taula periodikoan, elektronegatibotasuna gora dagoan neurrian. Elementu elektronagatiboenak indar haundiz erakartzen dituzte elektroiei ez lotzaileak, eta horrek nukleozaletasuna jeixten du.
3. Nukleozaletasuna goitik behera igotzen da taula periodikoan, atomoen bolumena eta polarizagarritasuna bezala.

Nukleozetasuna



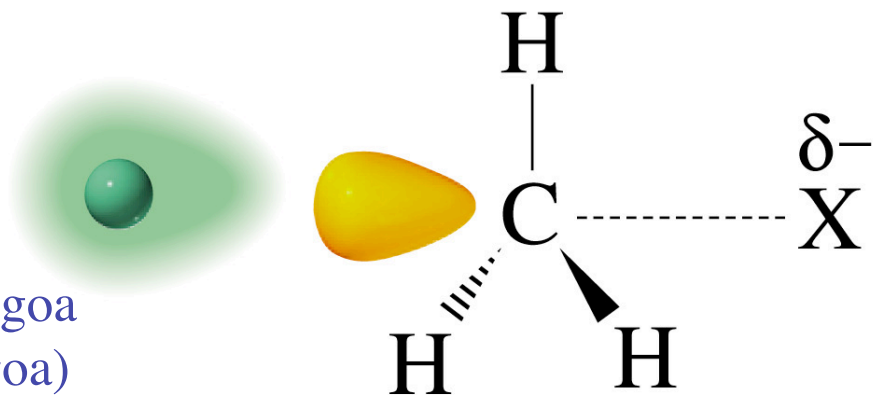
more bonding

Gainezartze hobea
(nukleozale hobea)



little bonding

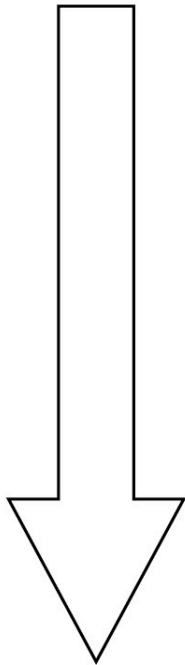
Gainezartze okerragoa
(nukleozale ahulagoa)



Disolbatzailearen eragina

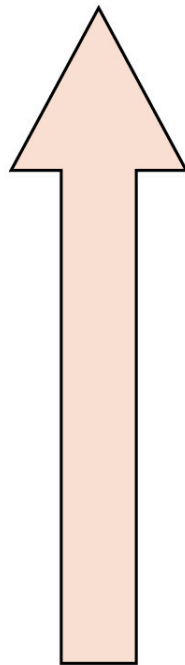
increasing nucleophilicity in a protic solvent

increasing size

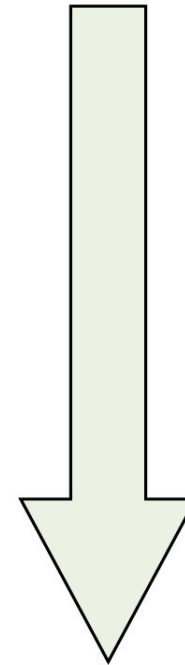
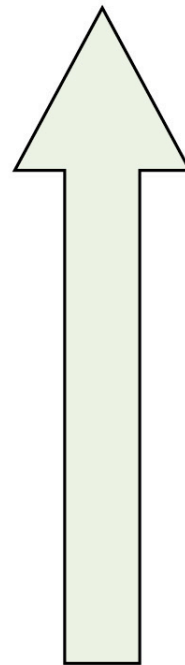


F⁻
Cl⁻
Br⁻
I⁻

increasing basicity

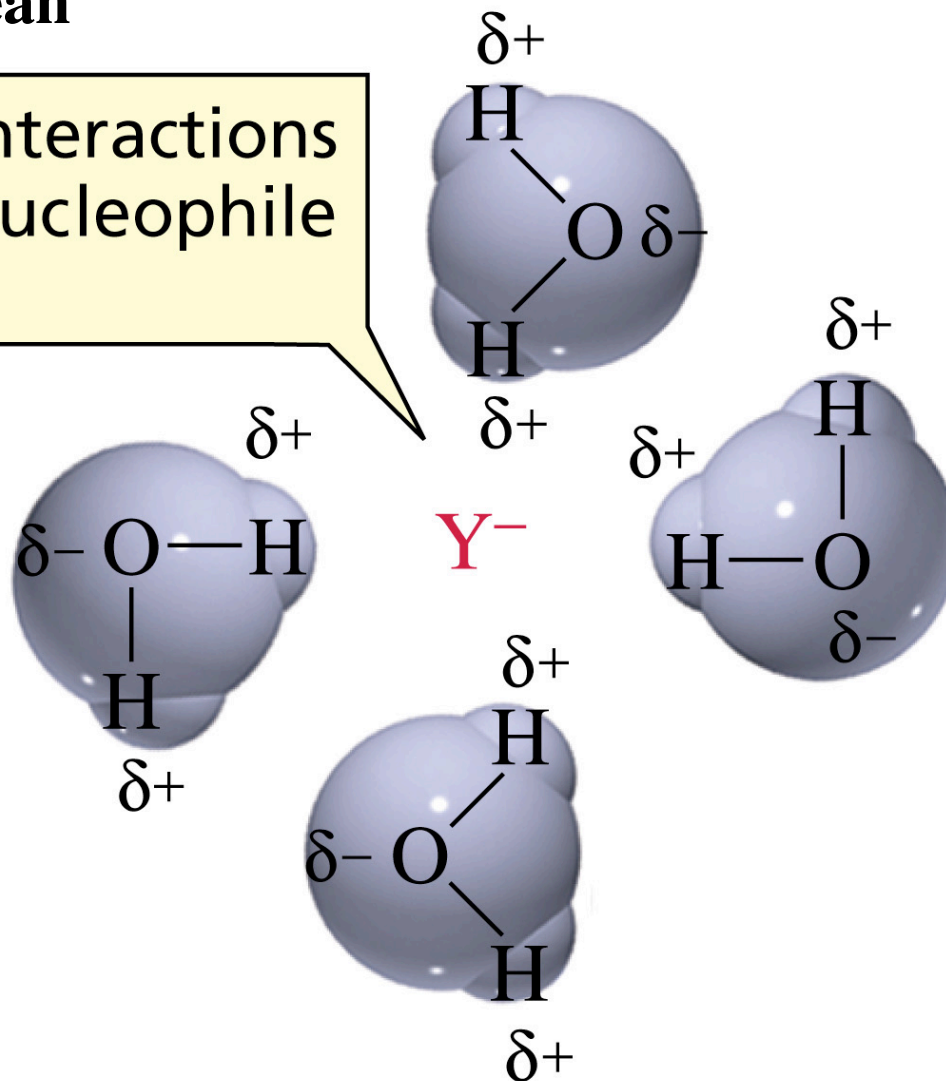


increasing nucleophilicity in the gas phase



Dipolo-ioi eraginak, nukleozale bat eta uraren artean

ion-dipole interactions between a nucleophile and water



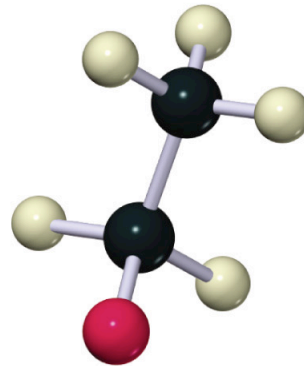
DISOLBATZAILEEN ERAGINA NUKLEOZALETASUNEAN

Protoi azidoak dituen disolbatzaile bati **protikoa** deitzen zaio , gehienetan O-H edo N-H taldeak izaten ditu. Talde hoiek nukleozaleekin hidrogeno loturak osatzeko ahalmena dute eta neurri batean nukleozale hoiek egonkortuta agertzen dira. Baina gehiegi solbatatzen ba dira erasoak makaldu egingo litzake. Anioi nukleozaleak oso txikiak ba dira asken aipatutakoa gertatuko litzake.

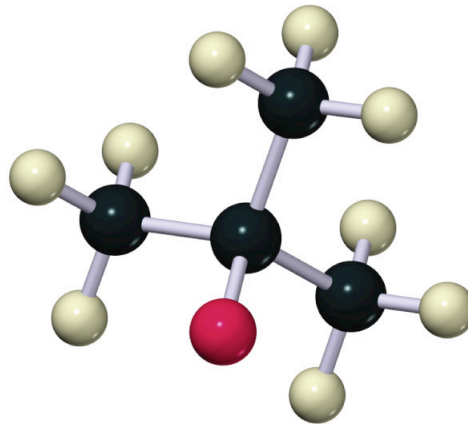
Disolbatzailea aprotikoa ba da nukleozaletasunari mesede egiten dio. Solbataziorik gertatzen ez denez, nukleozalea erasokorragoa izango da eta erreaktiboagoa.

Nahi eta nahiezkoa izango litzake erreaktiboak disolbagarriak izatea, adib.: *Azetonitriloa*, *Dimetilformamida (DMF)* eta *Azetona*.

Faktore esterikoak eragiten diote nukleozetasunari



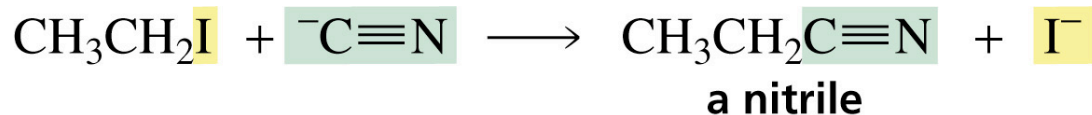
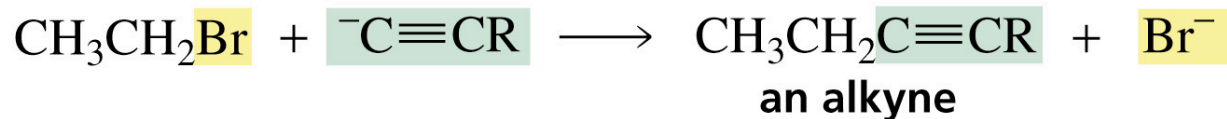
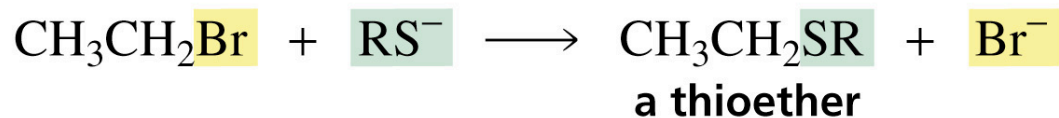
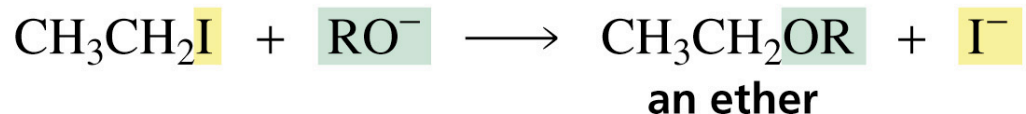
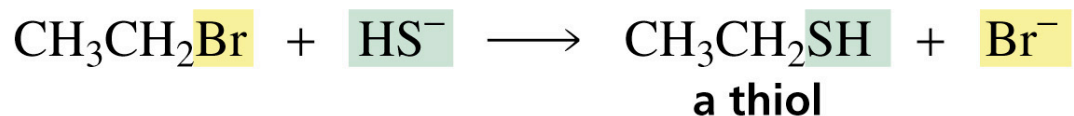
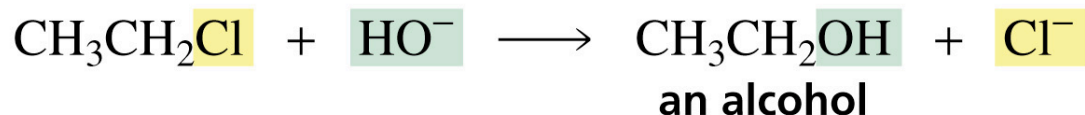
ethoxide ion



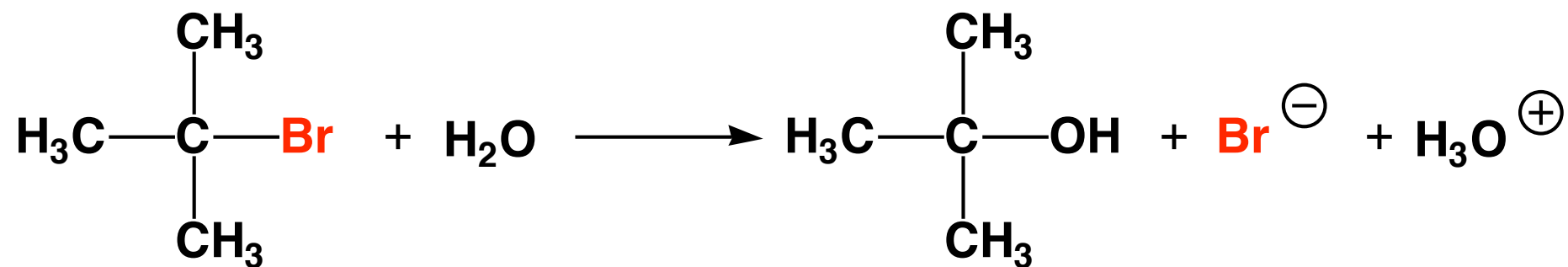
tert-butoxide ion

Basikotasunari ordea ez

S_N2 erreakzio baten base sendoenak ahulena baztertzen du



S_N1 erreakzioaren mekanismoa



Zinetika 1-ko mailakoa da

$$v = k [\text{alkil haluroa}]$$

S_N1 erreakzioaren mekanismoari eusten dioten frogak

1. Soilik alkil haluroaren kontzentrazioari lotuta dago erreakzio abiadura
2. Haluroaren alkil zatiaren tamaina haunditu ezkeror erreakzio abiadura ez da gehiegi aldatzen
3. Alkil haluroa kirala ba da (ordezkapena gertatzen den karbonoan), konposatu errazemikoa lortzen degu

S_N1 erreakzioaren mekanismoa

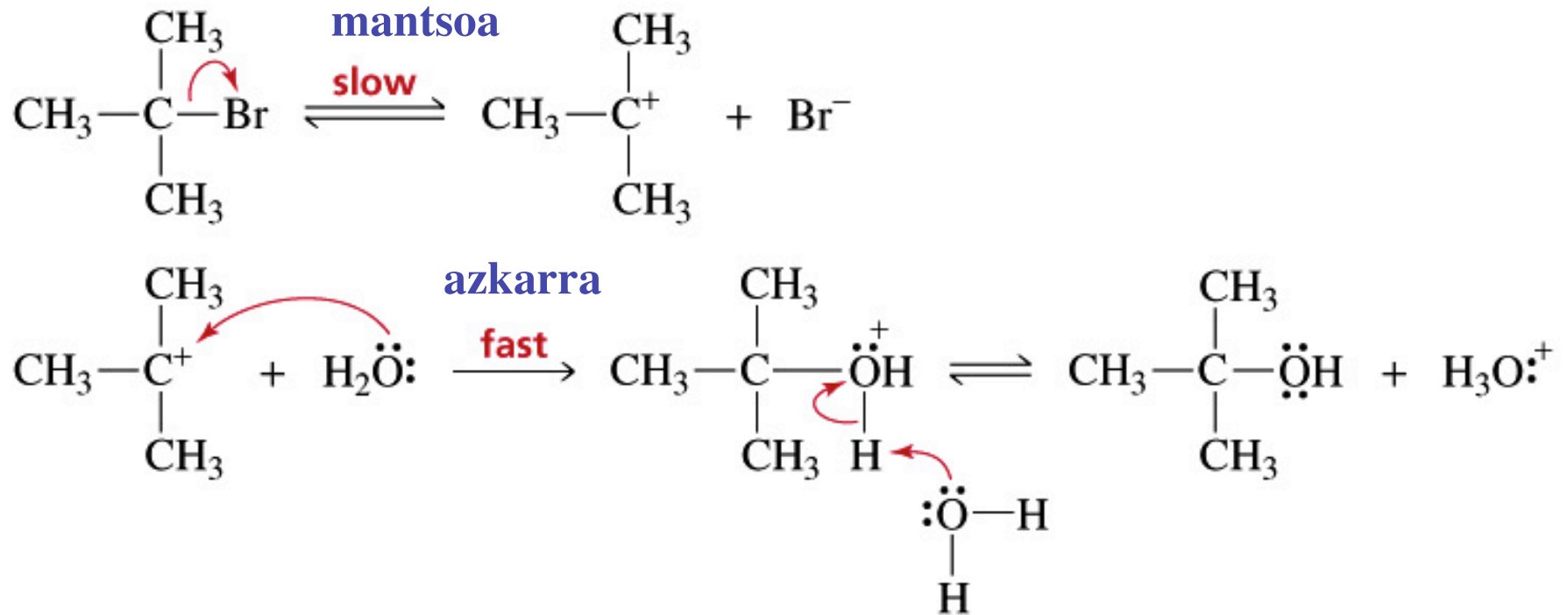
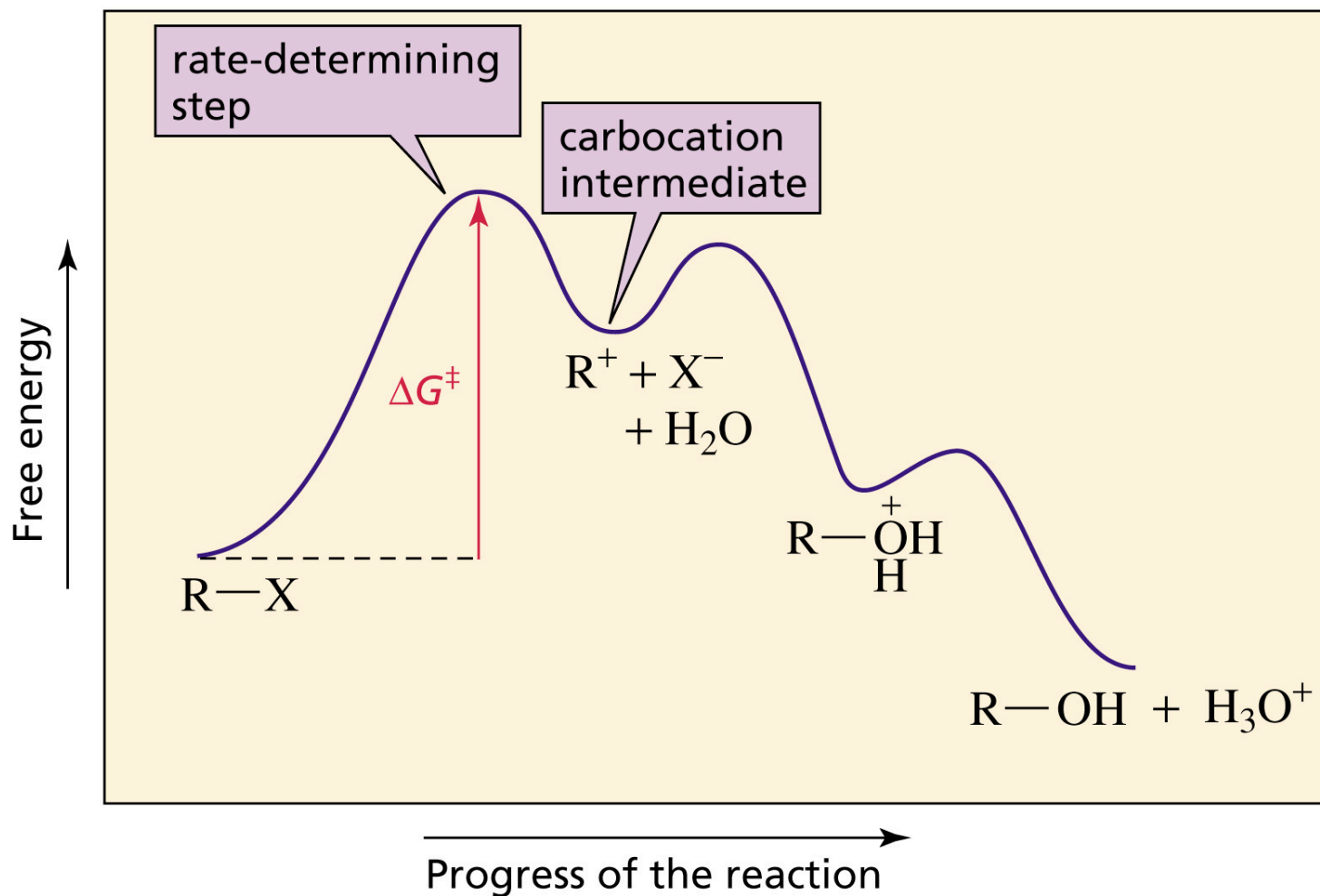


Table 10.4 Relative Rates of S_N1 Reactions for Several Alkyl Bromides (solvent is H₂O, nucleophile is H₂O)

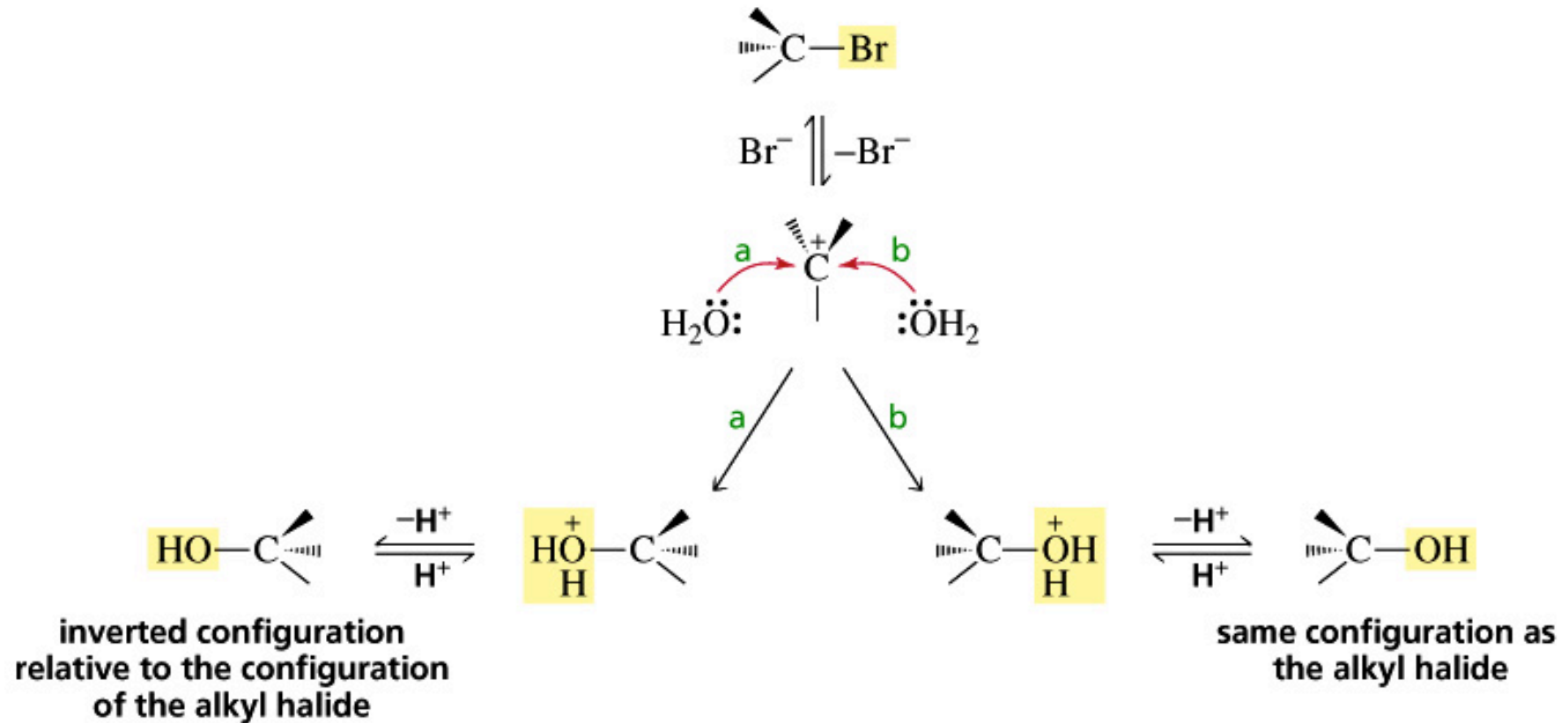
Alkyl bromide	Class of alkyl bromide	Relative rate
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	tertiary	1,200,000
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	secondary	11.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br}$	primary	1.00*
CH_3-Br	methyl	1.05*

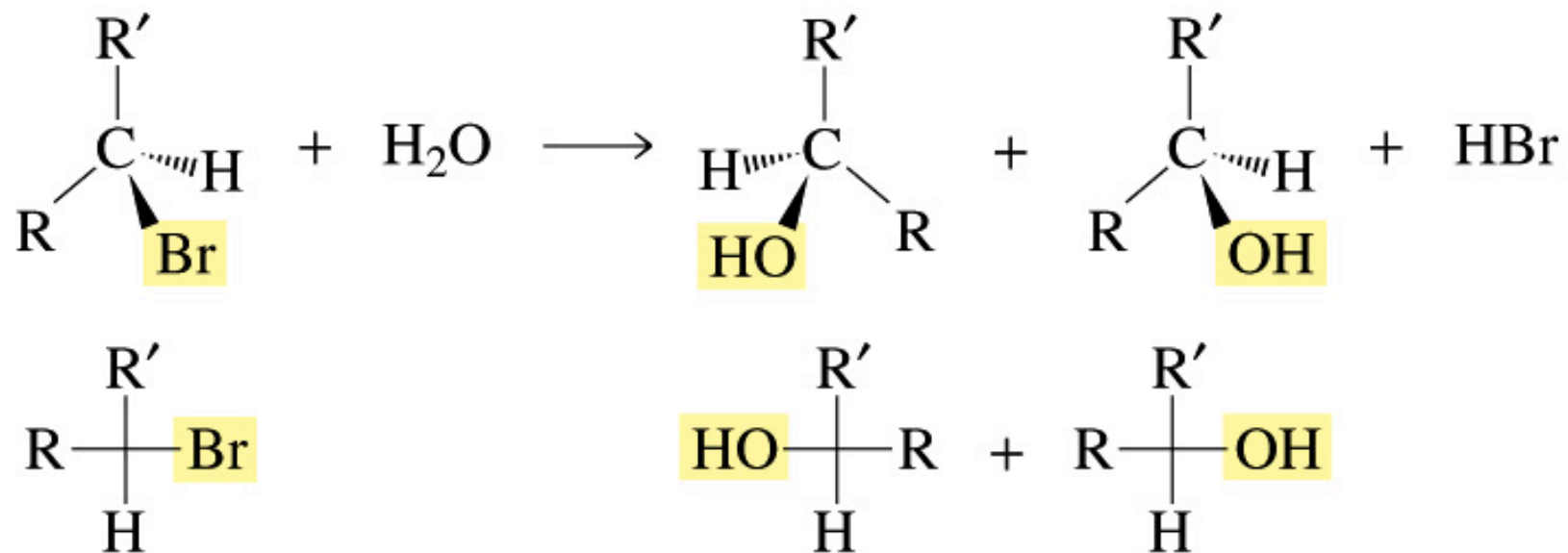
*Although the rate of the S_N1 reaction of this compound with water is 0, a small rate is observed as a result of an S_N2 reaction.

S_N1 mekanismo batentzako erreakzio diagrama



Karbokatioi artekariak bi esteroisomero sortu arazten ditu

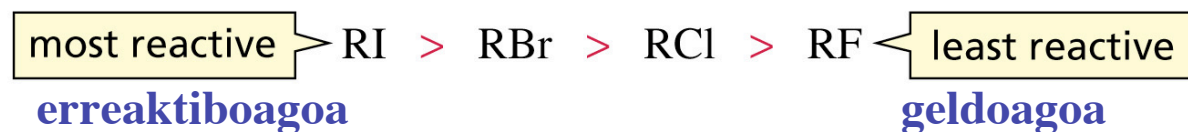




S_N1 erreakzio baten lotzen badegu talde aterakorra kabono kiral bati, bi enantimero lortuko ditugu

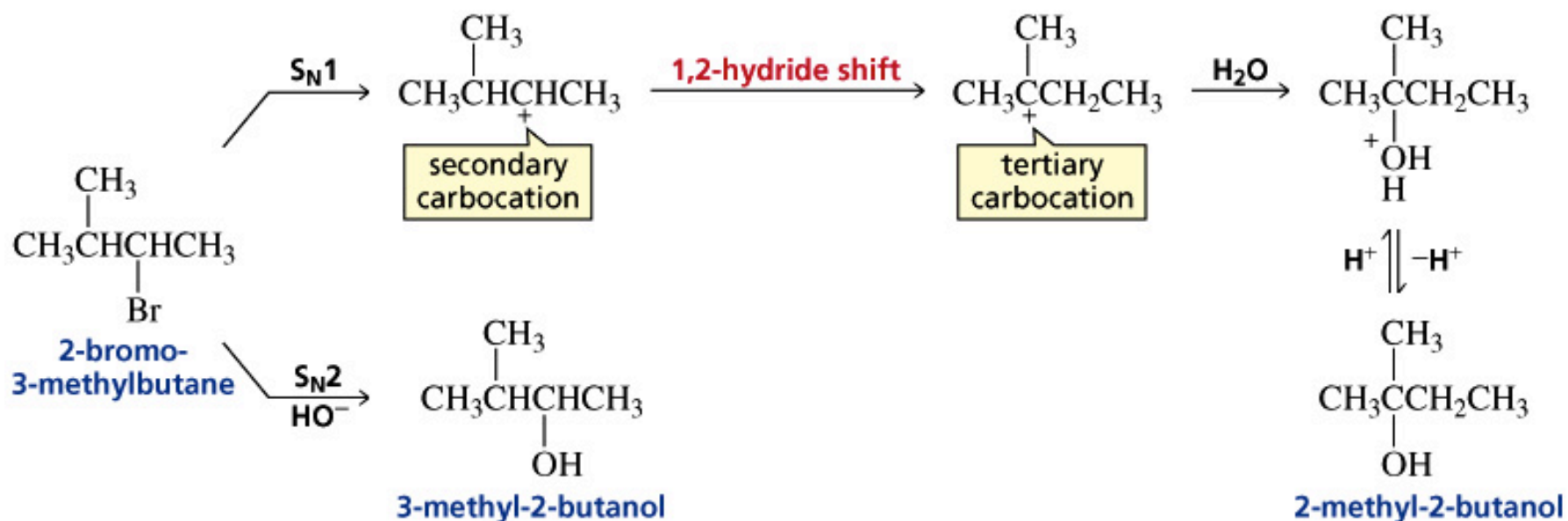
S_N1 erreakzio bateko talde aterakorraren eragina

S_N1 baten erreaktibotasun erlatiboa alkil haluroen arabera



Transposizioak S_N1 erreakzioetan

1,2 transposizioak hidruroetan



Transposizioak karbokatioiak dituzten erreakzio denetan gertatzen dira

S_N1 eta S_N2 erreakzioen arteko konparaketa

Zinetika

S_N1 abiadura = $k_r [R-X]$

S_N2 abiadura = $k_r [R-X] [Nu]$

Nukleozalearen eragina

S_N1 : nukleozalearen indarrak garrantzirik ez du

S_N2 : nukleozale sendoak behar dira

Substratoaren eragina

S_N1 : $3^\circ > 2^\circ$ (1° y CH_3X -tan oso zaila da)

S_N2 : $CH_3X > 1^\circ > 2^\circ$ (3° -tan zaila da)

Disolbatzailearen eragina

S_N1 : ioiak egonkortzeko disolbatzaile bat (H_2O , alcohol)

S_N2 : azkarragoa izan daiteke disolbatzaile apolarretan

Estereokimika

S_N1 : errazemizazioa gertatzen da

S_N2 : inbertsioa

Transposizioa

S_N1 : maiz gertatzen dira

S_N2 : ezin gertatu dira