

# 7. Gaia: Alkenoak

---

## 1.- Alkenoen ezaugarriak

1.1.- Funtzio-taldearen ezaugarriak

1.1.1.- Alkenoen egonkortasun erlatiboa.

1.2.- Alkenoen ezaugarri fisikoak.

## 2.- Alkenoen erreaktibitatea.

2.1.- Hidrogenazio katalitikoak

2.2.- Adizio elektroizaleak

2.2.1.- Halogenoen adizioa

2.2.2.- Hidrogeno haluroen adizioa

2.2.3.- Hidratazioa

2.2.4.- Hidroborazioa

2.2.5.- Oximerkuriazioa

2.3.- Adizio erradikalarioak

2.4.- Alkenoen oxidazioa

2.4.1.- Epoxidazioa

2.4.2.- Hidroxilazioa

2.4.3.- Ozonolisia

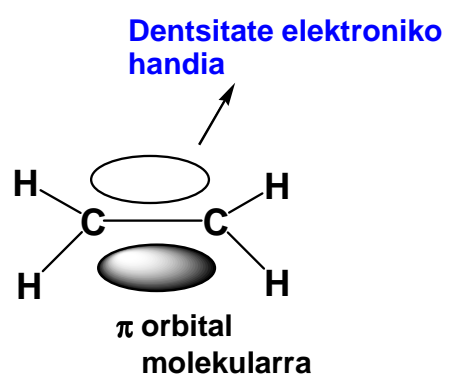
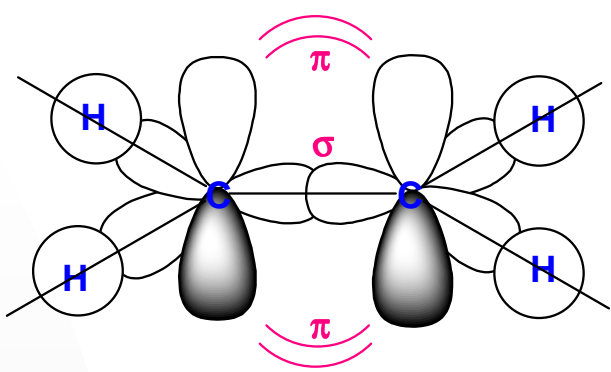
2.7.- Polimerizazioa

---

7. Gaia: Alkenoak

# Alkenoen ezaugarriak

→ Funtzio-taldea: **C=C**

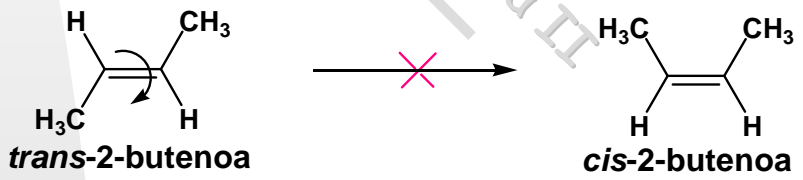


Bi karbonoen artean dentsitate elektroniko handia aurkitzen da

**Elektroiak emateko joera**

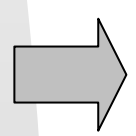
- Nukleozaleak dira
- Elektroizaleekin erreakzionatuko dute
- Erreakzioen mekanismoa: polarra

→ C=C loturaren inguruko biraketa debekatua



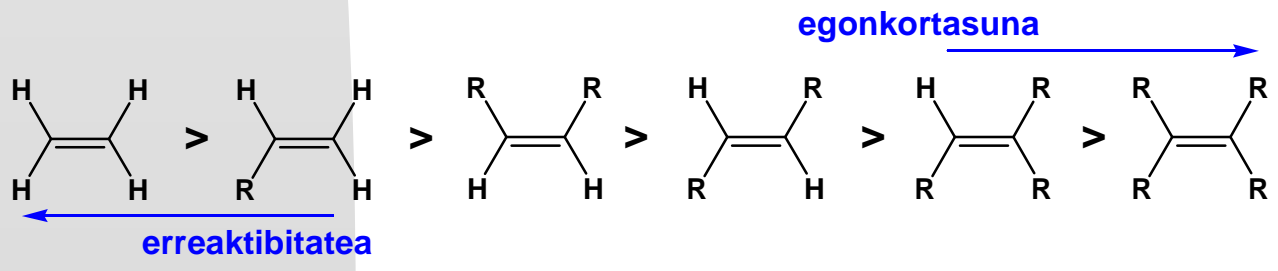
## Alkenoen egonkortasun erlatiboa

egonkortasuna  
|||  
eraketa-entalpia



- Eraketa-entalpia zenbat eta altuagoa, orduan eta espezie ezegonkorragoa
- Konposatu ezegonkorak erreaktiboagoak dira

→ alkenoak zenbat eta ordezkatuagoak izan, orduan eta egonkorragoak dira



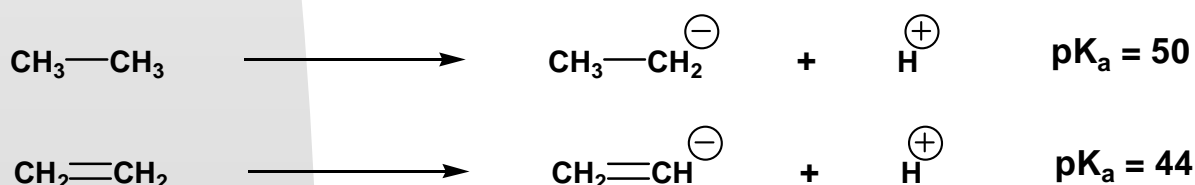
## 7. Gaia: Alkenoak

### Alkenoen ezaugarri fisikoak

- Alkenoen irakite eta urtze puntuak tamaina bereko dagokion alkanoarekin konparatuta antzekoak dira
- Nahiz eta elementu elektronegatiborik ez eduki, ez dira guztiz apolarrak (polaritate ertaina daukate).
  - Disolbatzaile apolar batzuetan disolbatzen dira (pentanoa, bentzenoa)
  - Polaritate ertaineko disolbatzaileetan oso ondo disolbatzen dira (eterak,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , kloroformo).
  - Polarizazioaren norabidea  $\text{sp}^2$  atomorantz zuzenduta dago
  - Molekularen geometriak eragin handia dauka



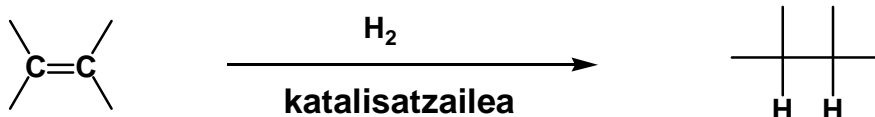
- **AZIDOTASUNA:** Ez dira batere konposatu azidoak, (alkanoak bezala). Hala ere, haiekin konparatuta apur bat azidoagoak dira, ( $\text{sp}^2$  orbitalen s orbitalaren kontribuzioa handiagoa delako eta hobeto jasaten du karga negatibo bat )



## 7. Gaia: Alkenoak

# Alkenoen erreaktitatea

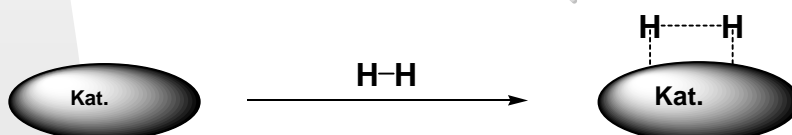
## Hidrogenazio katalitiko



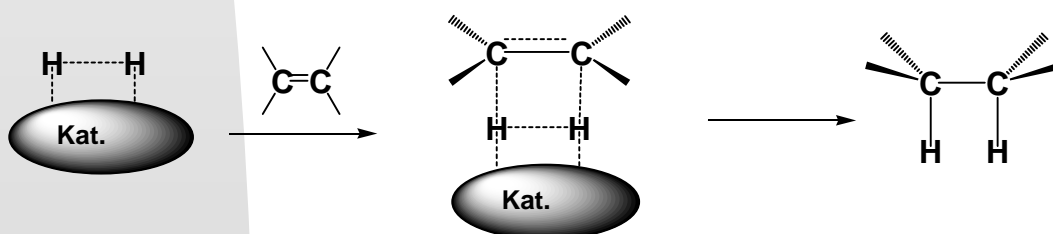
<b>KATALISATZAILEA:</b>	Pd-C, PtO <sub>2</sub> , Raney-Nikel, (heterogeneoa)
<b>DISOLBATZAILEAK:</b>	Alkoholak, AcOEt, eterrak
<b>TENPERATURA</b>	Gehienetan inguru-tenperatura
<b>PRESIOA</b>	1-200atm. Gehienetan 1 atm

### ➤ Mekanismoa

1.- Hidrogenoaren kimiadsorzioa. H<sub>2</sub> molekulak metalaren azalarekin elkareragiten du. H-H lotura ahultzen da eta hidrogenoa aktibatzen da alkenoari eraso egiteko



2.- Adizio kontzertatua: Hidrogeno aktibatuaren adizio kontzertatua gertatzen da

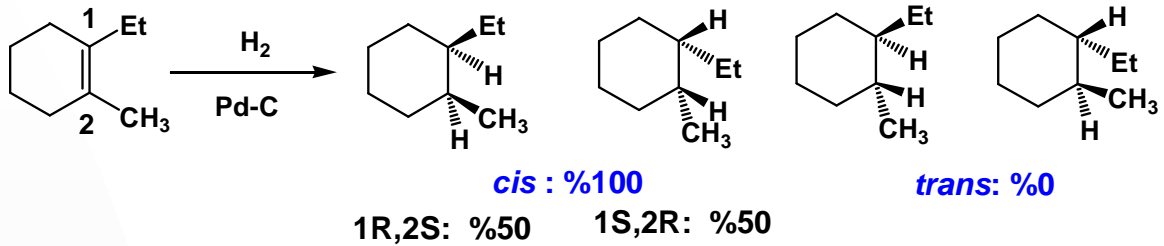


## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### ➤ Selektibitatea

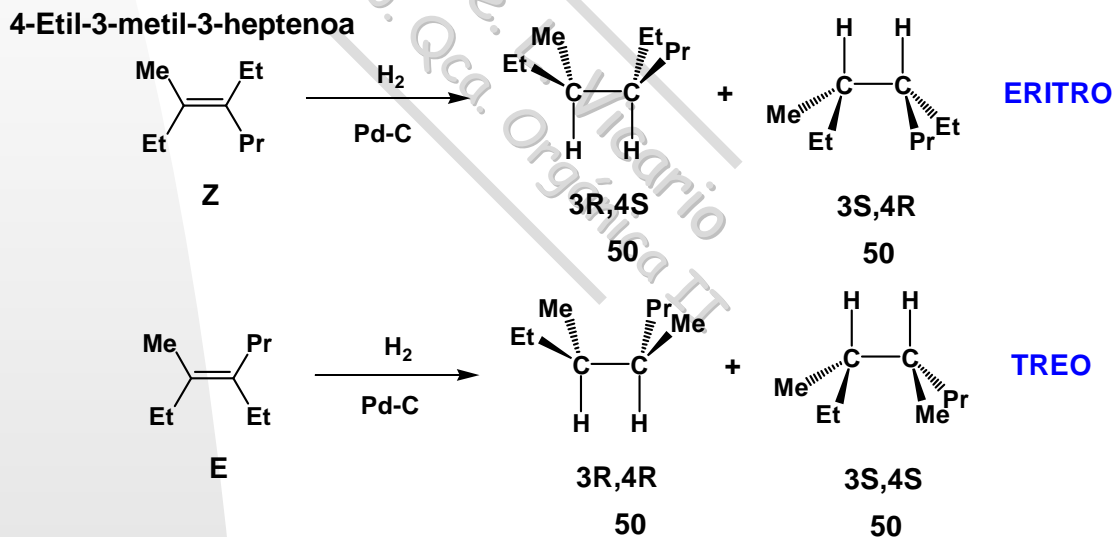
syn adizioa

Erreakzio diastereoselektiboa



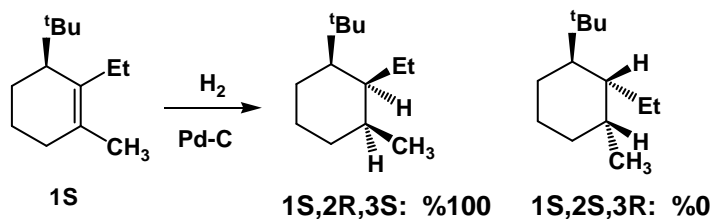
Erreakzio diastereoespezifikoa

$E \rightarrow$  treo  
 $Z \rightarrow$  eritro

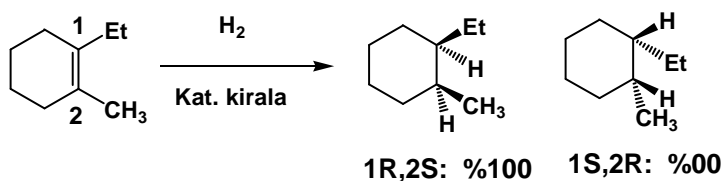


Isomero bakar bat lortzeko:

➔ Indukzio asimetrikoa:  
(diastereoselektiboa)

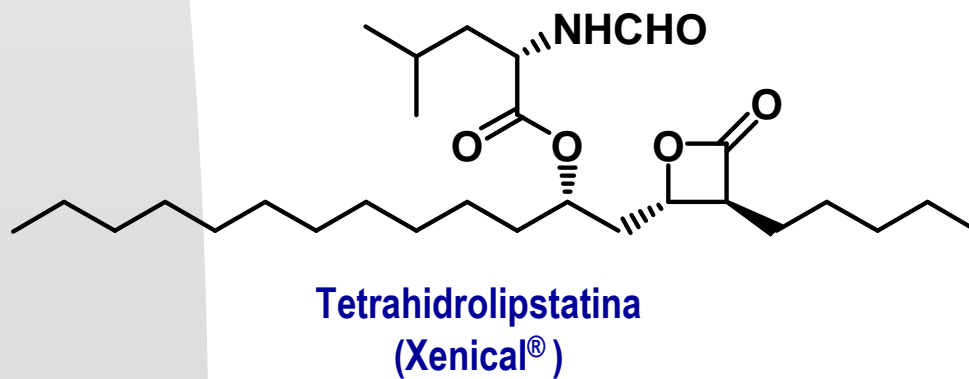
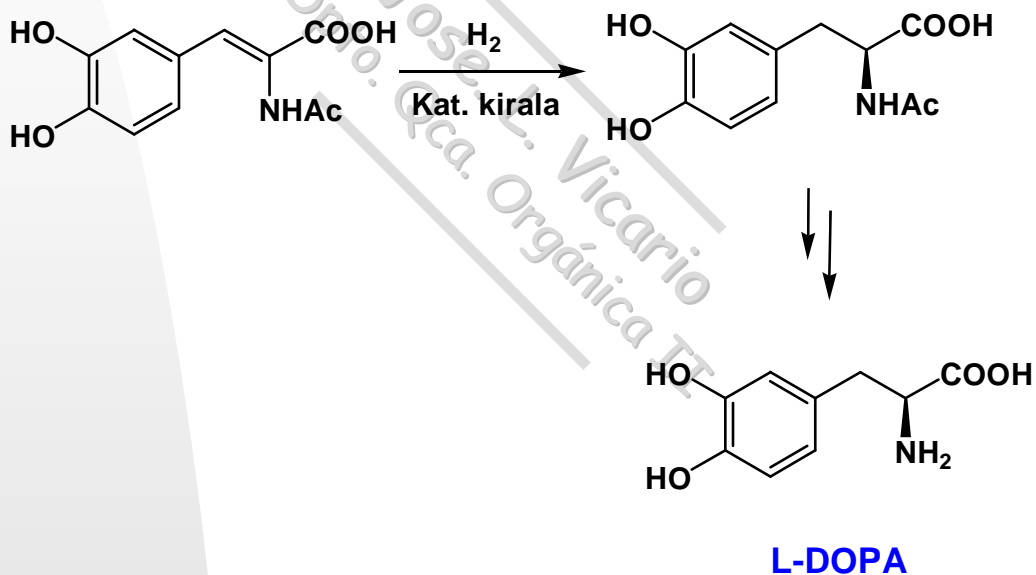
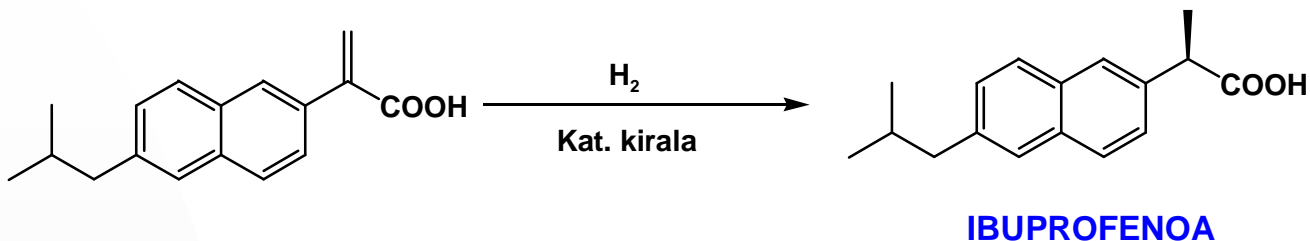


➔ Katalisi asimetrikoa:  
(enantioselektiboa)



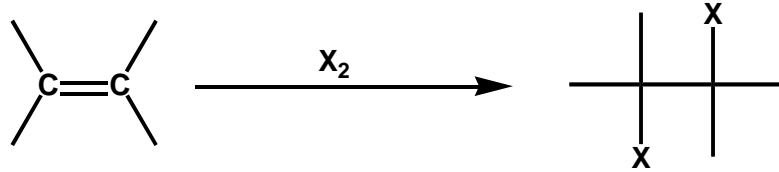
## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

→ Hidrogenazio katalitiko asimetrikoa industria arloan:



7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

# Adizio elektroizaleak: Halogenoen adizioa



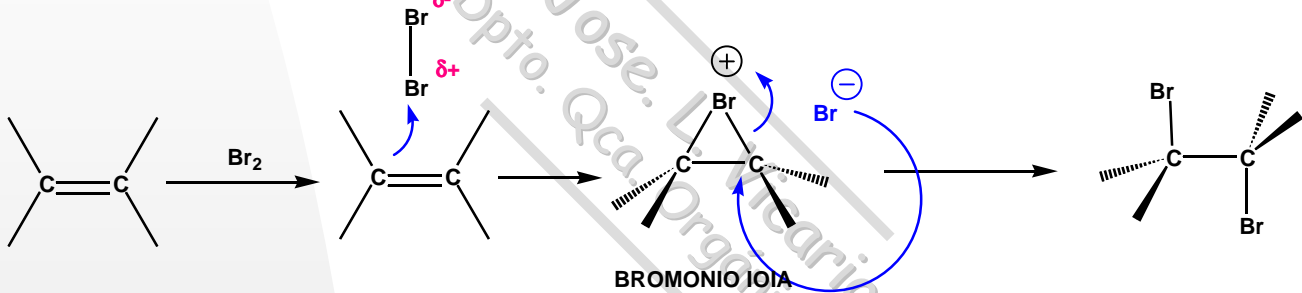
DISOLBATZAILEAK:  
TEMPERATURA  
ARGIRIK GABE

CCl<sub>4</sub>, kloformoa  
Gehienetan inguru-temperatura

X<sub>2</sub>: Elektroizalea: X-X polarizazio lokalagatik

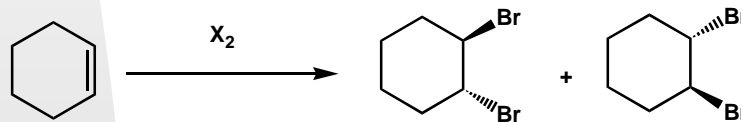


## Mekanismoa



*anti* adizioa

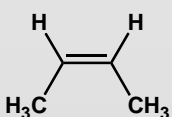
**Erreakzio diastereoselektiboa**



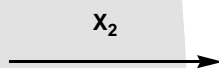
(nahaste errazemikoa)

**Erreakzio diastereoespezifikoa**

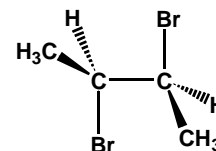
**E → eritro**  
**Z → treo**



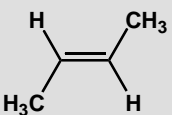
Z



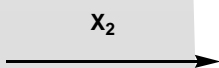
(nahaste errazemikoa)



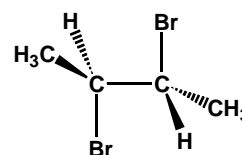
TREO



E



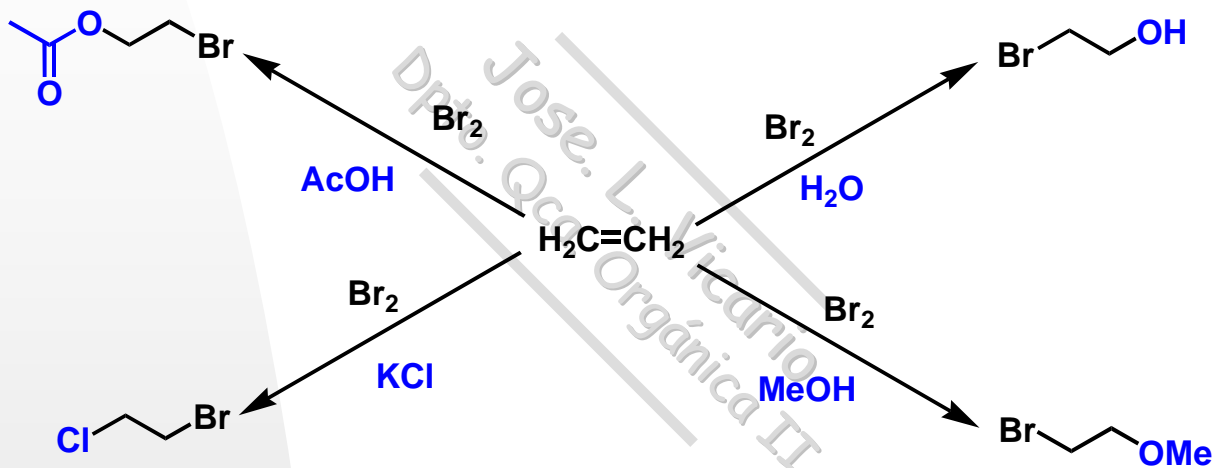
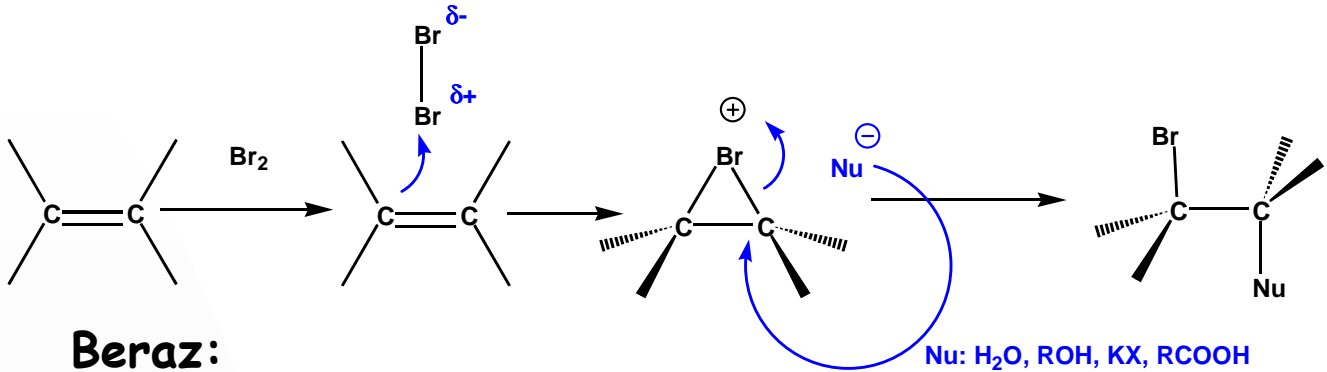
(meso bikotea)



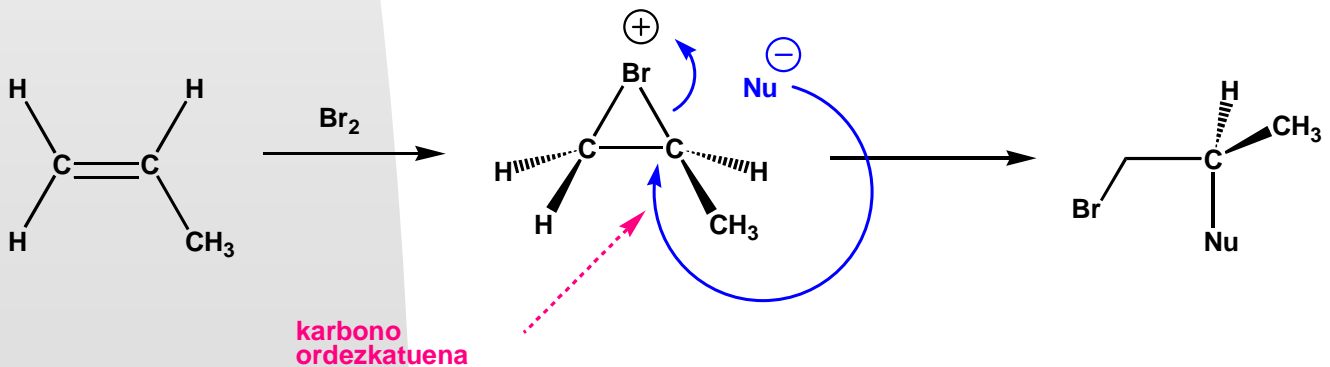
ERITRO

## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### ➤ Inguruan nukleozale bat baldin badago:



### Erregioselektibitatea: Markovnikov-en araua:

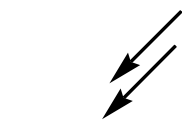
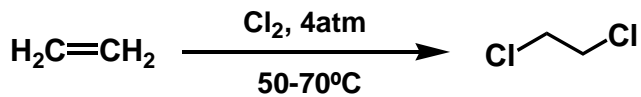


**Markovnikov-en araua:** "Nukleozalearen erasoak karga positiboa hobeto jasaten duen karbonoan gertatzen da (karbono ordezkatuena)"



## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### ➤ Alkenoen halogenazioa industria arloan:



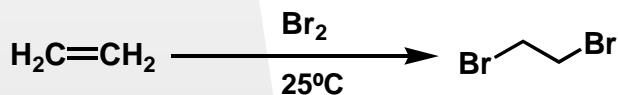
**BINIL KLORUROA:** PVC prestatzeko erreaktiboa



TCE

PCE

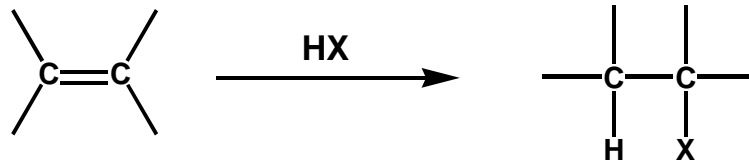
Koipeen eta erretsinen disolbatzaile gisa erabiltzen dira



**DIBROMOETANO:** Gasolinaren aditiboa, zilindroetan berunaren deposizioa saihesteko

## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### Adizio elektroizaleak: Hidrogeno haluroen adizioa

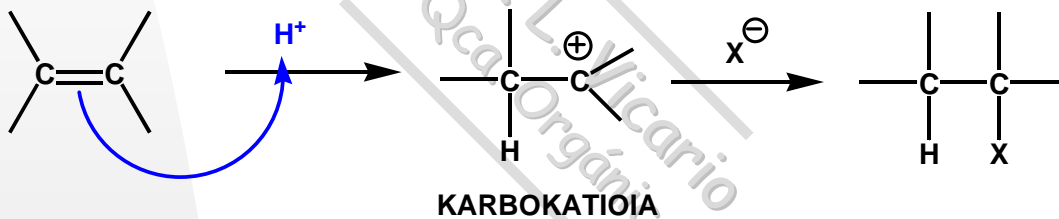


→ HF ez da ia inoiz erabiltzen (oso korrosiboa da)

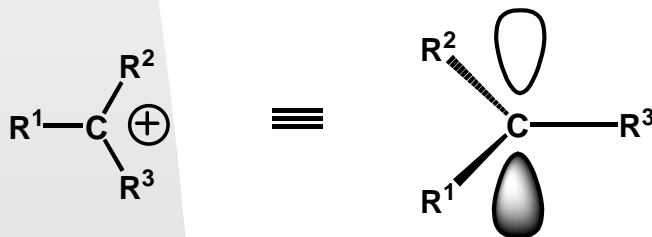
→ HCl, HBr eta HI oso erabiliak dira

#### ➤ Mekanismoa

→ Erreakzioa tratekari ioniko baten bidez gertatzen da (karbokatioia)



#### ➤ Karbokatioien egitura

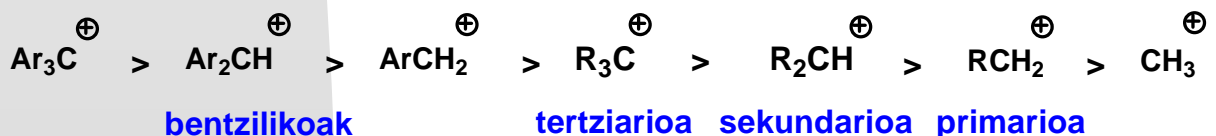


→ sp<sup>2</sup> karbonoa

→ Egitura laua

→ p<sub>z</sub> orbitala hutsik

#### EGONKORTASUN ERLATIBOA

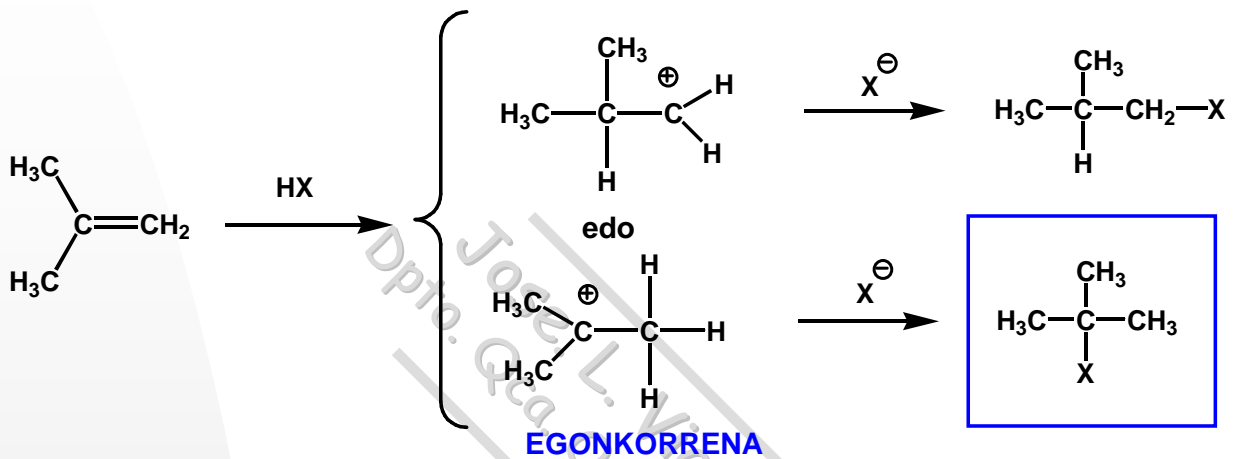


## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### ➤ Erreakzioaren selektibitatea

Erreakzio erregioselektiboa

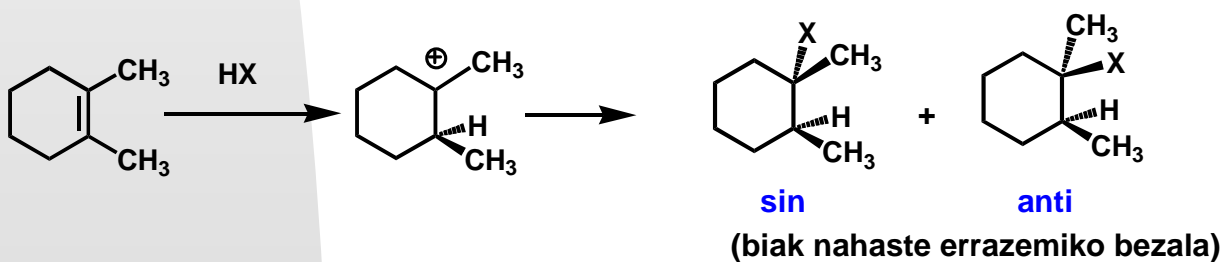
Markovnikov-en araua



Karbokatioiak lauak dira

*syn + anti* adizioa

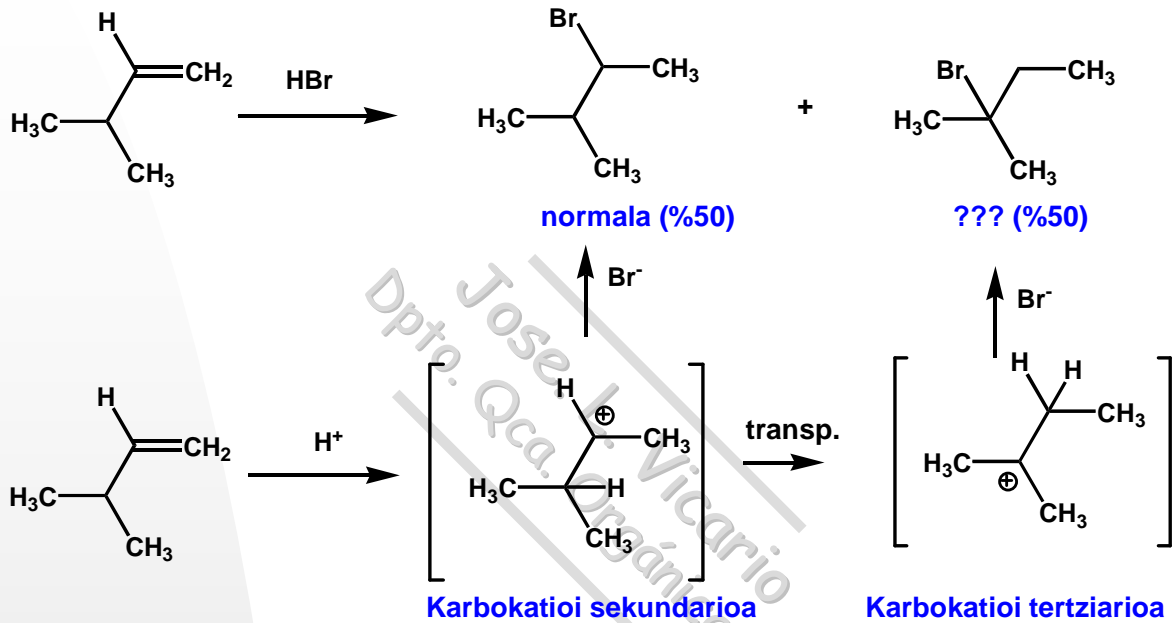
Ez da erreakzio diastereoselektiboa



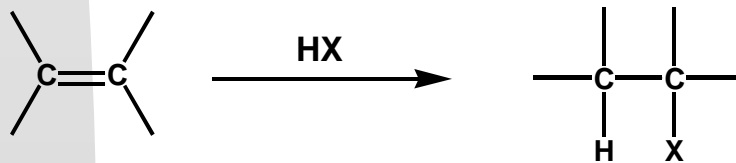
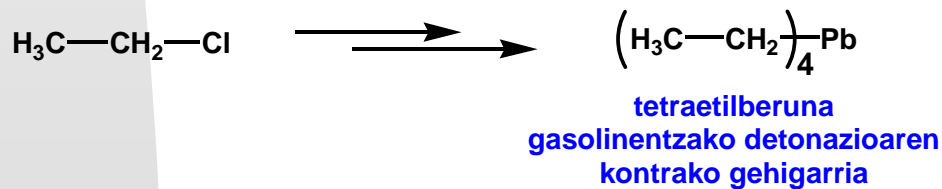
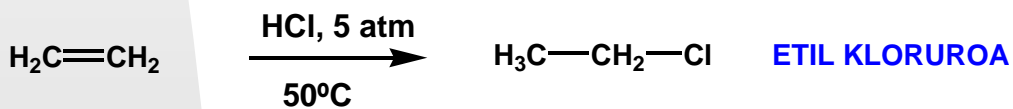
## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### ➤ Karbokatioien albo-erreakzioa: Transposizioa

**Transposizio erreakzioa:** Hidrogeno atomo bat edo alkil talde bat bere  $\sigma$  elektroekin mugitzen da bere tokitik karbono kationikora, katioia lekuz aldatuz.

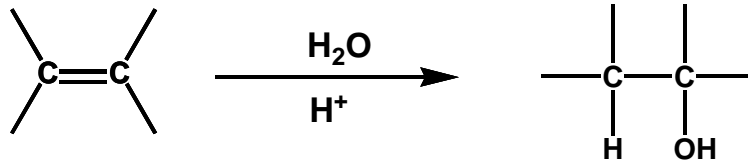


### ➤ Hidrogeno haluroen adizioa industria arloan



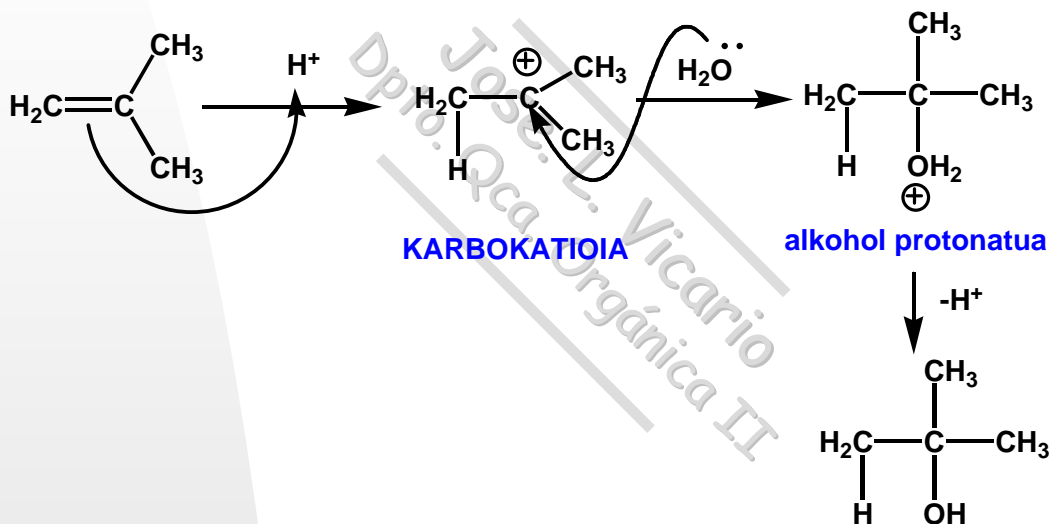
## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### Adizio elektroizaleak: Hidratazioa



- Azido minerala katalisatzaile moduan ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ...)
- Kodisolbatzaileak erabiltzen dira:  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CCl}_4$ ...

#### ➤ Mekanismoa



#### ➤ Erreakzioaren selektibitatea

Erreakzio erregioselektiboa

Markovnikov-en araua

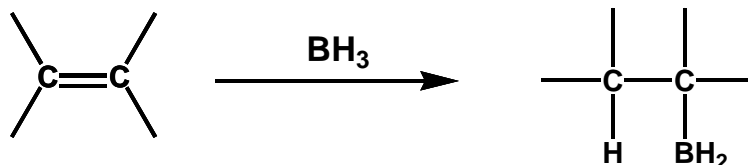
Karbokatioiak lauak dira

*syn + anti* adizioa

Ez da erreakzio diastereoselektiboa

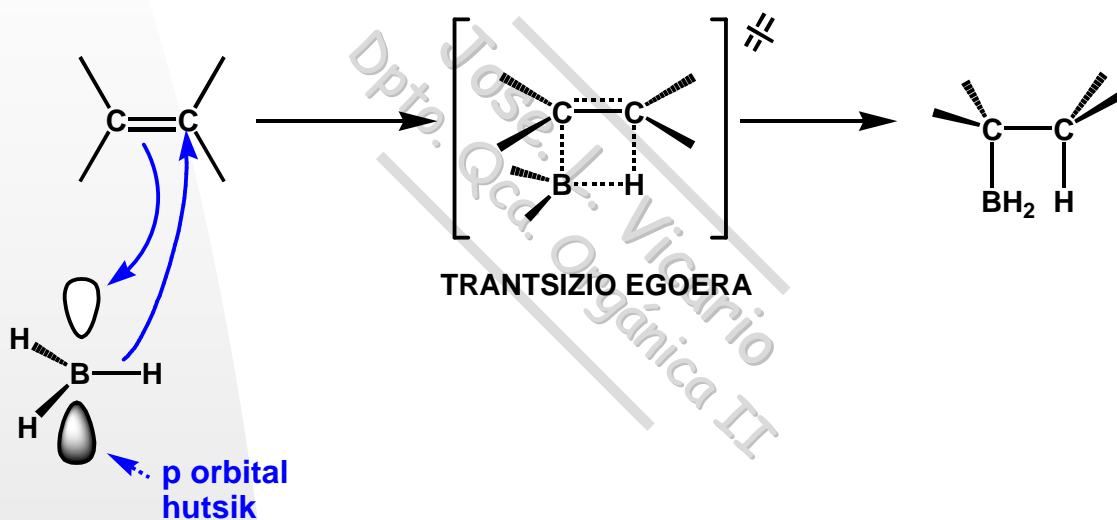
## 7. Gaia: Alkenoen errektibitatea

### Adizio elektroizaleak: Hidroborazioa



→  $\text{BH}_3$  elektroizalea da (B atomoak p orbital hutsik dauka eta 2 elektroi falta zaizkio zortzikotea betetzeko)

#### ➤ Mekanismoa



#### ➤ Erreakzioaren selektibitatea

Erreakzio erregioselektiboa

*Anti-Markovnikov*

Boro atomoa ordezkatzaille gutxien daukan karbonoan sartuko da (oztopo esterikoengatik). H-a karbono ordezkatuenean (anti-Markovnikov)

*sin* adizioa

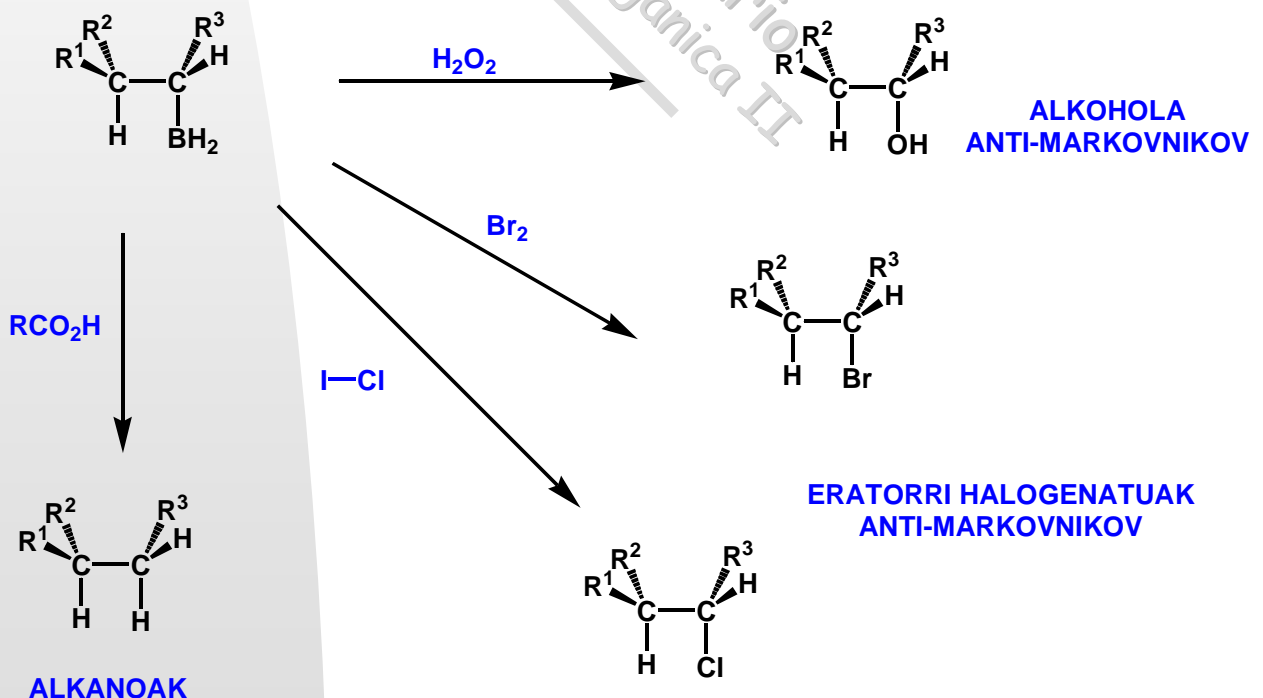
Erreakzio diastereoselektiboa

## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### Adizio elektroizaleak: Hidroborazioa

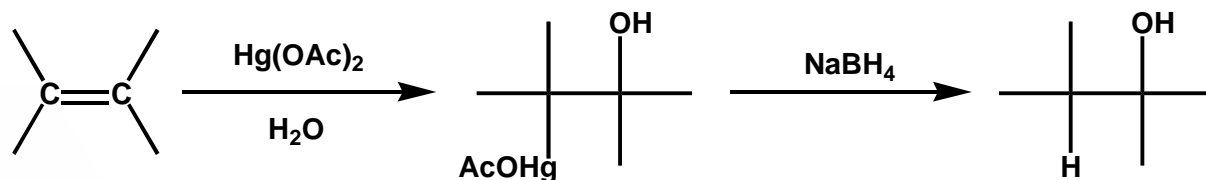
#### ➤ Organoboranoen transformazioak

- ➔ **Oxidazioa:** Alkoholak lortzen dira (anti-Markovnikov). Boroa daukan karbonoaren konfigurazioa ez da aldatzen, (*konfigurazio erretentzioa*)
- ➔ **Halogenazioa:** anti-Markovnikov eratorri halogenatuak emateko. Berrito, halogenazioa konfigurazio-erretentzioarekin gertatzen da
- ➔ **Protonolisia:** Hidrogenazio katalitikoaren alternatiba bat da. Eratorri deuteratuak lortzeko erabil daitezke. ordezkapena konfigurazio erretentzioarekin gertatzen da.

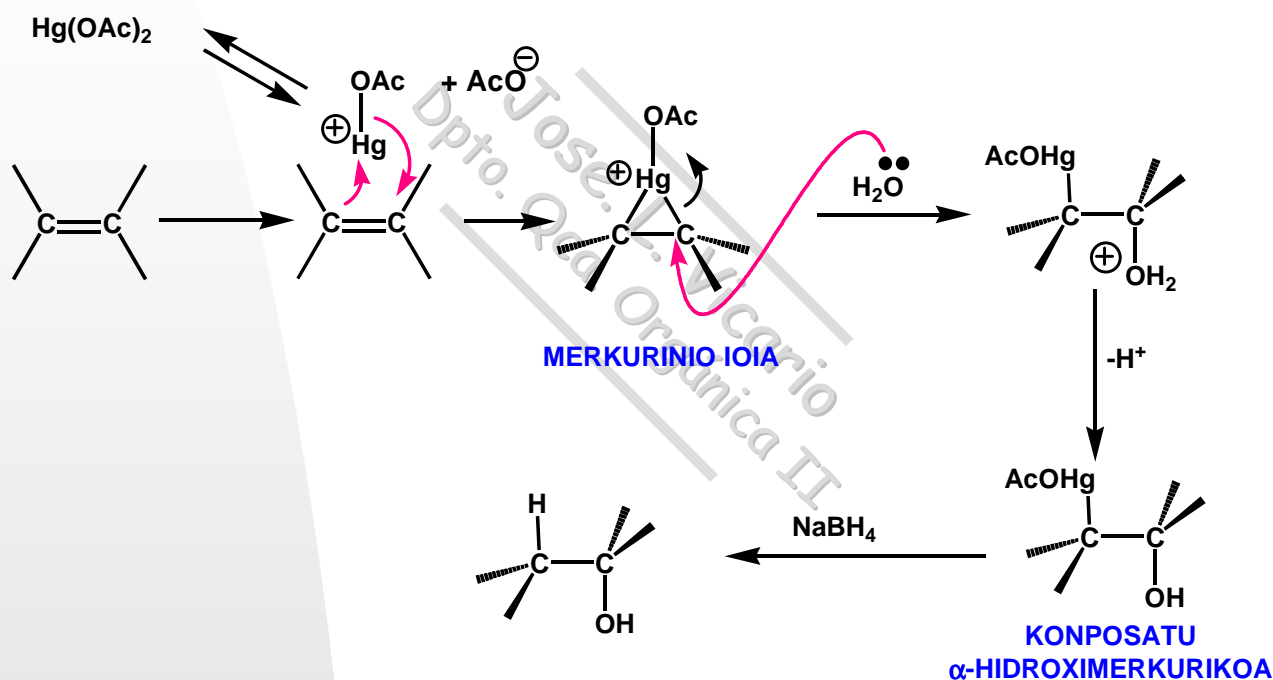


## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### Adizio elektroizaleak: Oximerkuriazioa-demerkuriazioa



#### ➤ Mekanismoa



#### ➤ Erreakzioaren selektibitatea

Erreakzio erregioselektiboa

Markovnikov

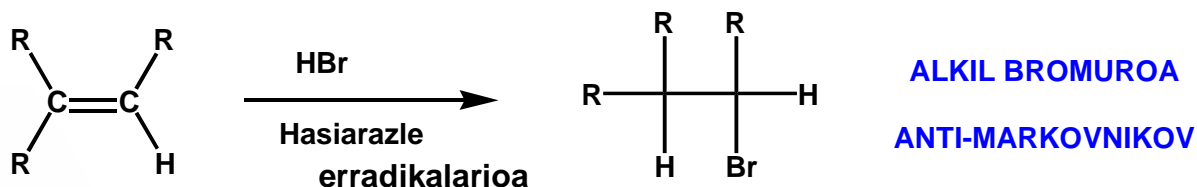
$\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}$   
*anti* adizioa

Erreakzio diastereoselektiboa



## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### Adizio erradikalariorak: HBr-aren adizioa



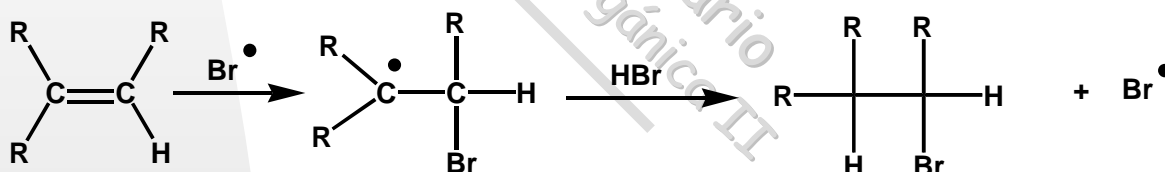
HBr-aren adizio elektroizalearekin konparatuz: Kontrako erregioselektibitatea

#### ➤ Mekanismoa

1. **Hasiera:** HBr-ak  $\text{Br}^\bullet$  erradikala sortzen du hasiarazle erradikalariorak eraginda



2. Propagazioa



3. **Amaiera:** Erradikal askeak elkarrekin konbinatzen dira

#### ➤ Selektibitatea

Erreakzio erregioselektiboa

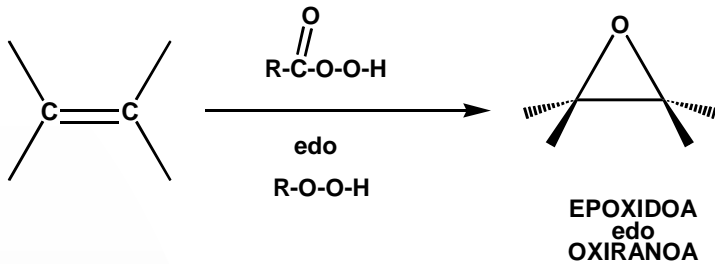
*Anti-Markovnikov*

*syn + anti*  
adizioa

Ez da erreakzio  
diastereoselektiboa

## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

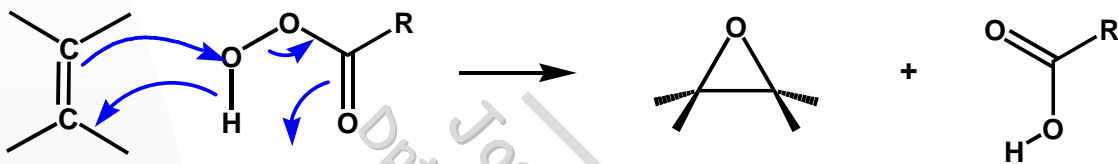
# Alkenoen oxidazioa: Epoxidazioa



PERAZIDOAK: Azido perazetikoa, m-CPBA

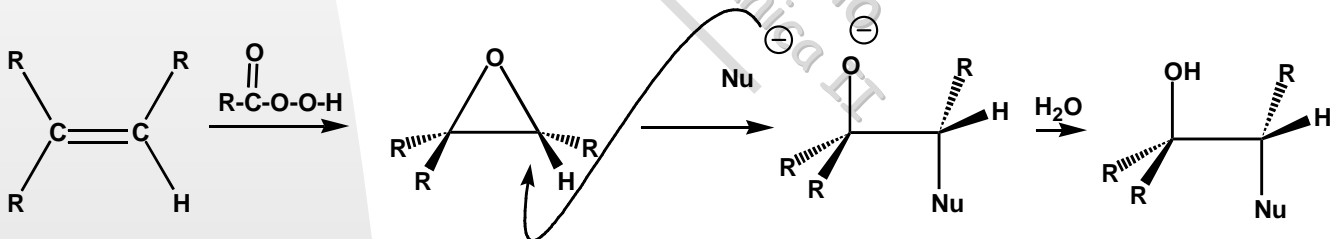
PEROXIDOAK: *tert*-Butil hidroperoxidoa ur oxigenatua

### ➤ Mekanismoa: Polarra ( $A_E$ )

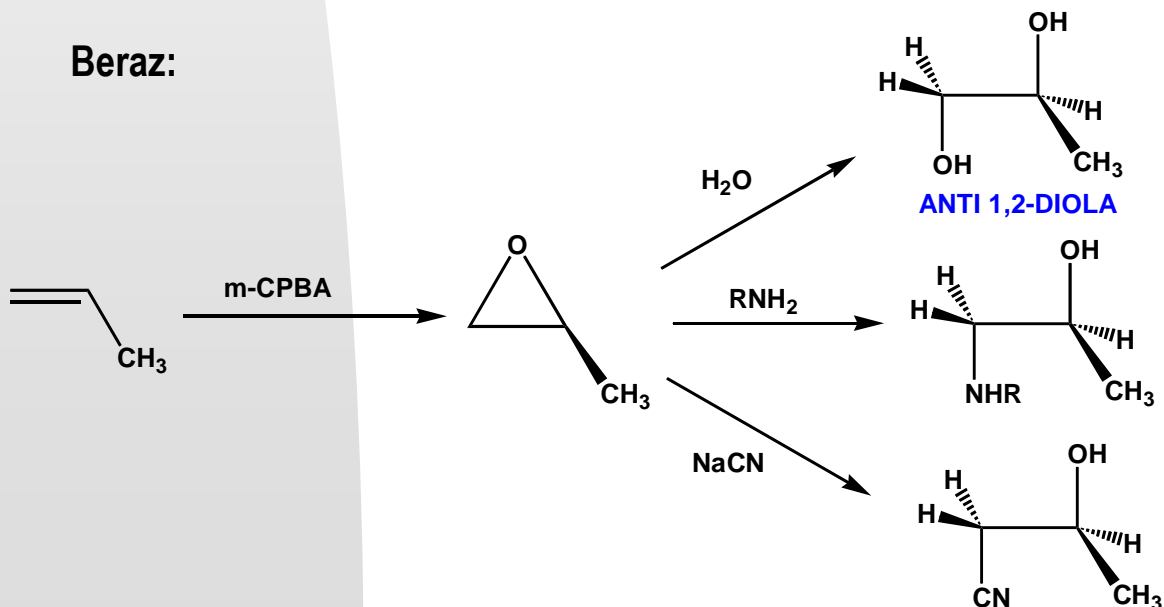


### ➤ Epoxidoen erabilera

Epoxidoak nukleozaleekin irekitzen dira (tentsio angeluarragatik eta gainera C-O lorura polarra da). Erreakzioa erregioselektiboa eta diastereoselektiboa da



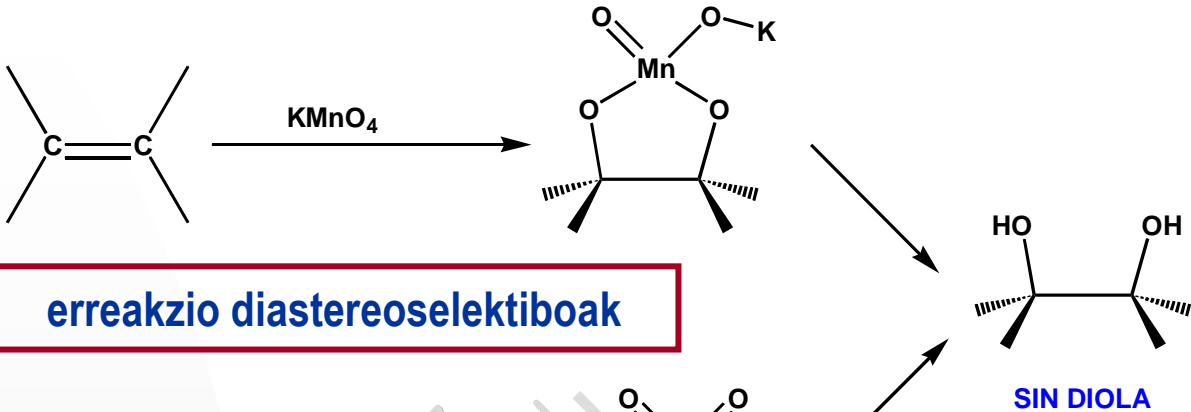
Beraz:



7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

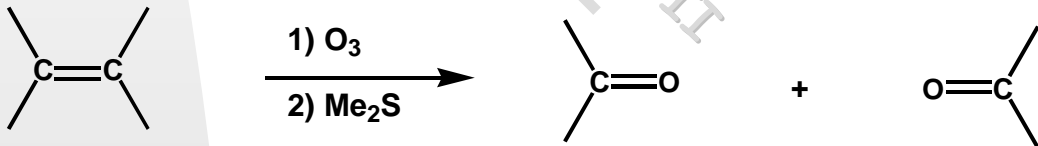
## Alkenoen oxidazioa: Dihidroxilazioa

$\text{KMnO}_4$  eta  $\text{OsO}_4$  erreaktiboek alkenoen dihidroxilazioa eragiten dute

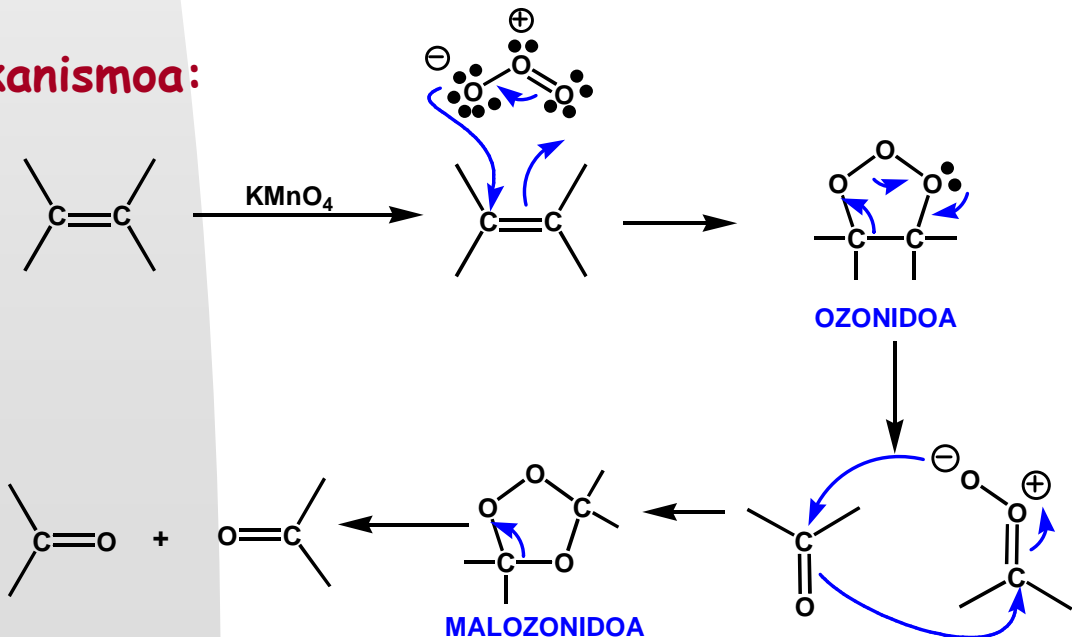


## Alkenoen oxidazioa: Ozonolisia

Ozonoak alkenoak apurtzen ditu era oxidatiboan

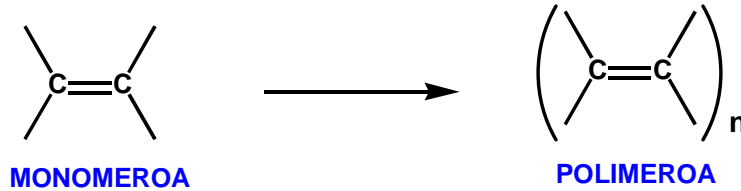


### ➤ Mekanismoa:



## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### Alkenoen polimerizazioa



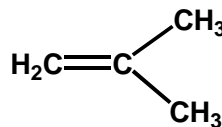
#### Hiru polimerizazio-mota (mekanismoaren arabera):

- **Erradikalariora:** Erradikal bat eratzen da eta honek alkenoarekin erreakzionatzen du, beste erradikal bat emateko. Prozesua etengabe errepikatzen da. Pisu molekular txikiko alkenoekin egin daiteke.
- **Anionikoa.** (polarra). Anioi bat eratzen da eta honek alkenoarekin erreakzionatzen du, beste anioi bat emateko. Prozesua etengabe errepikatzen da. Talde elektroierakarleak dauzkaten alkenoekin egin daiteke .



AKRILONITRILOA

- **Kationikoa.** (polarra). Katioi bat eratzen da eta honek alkenoarekin erreakzionatzen du, beste katioi bat emateko. Prozesua etengabe errepikatzen da. Talde elektroimaileak dauzkaten alkenoekin egin daiteke



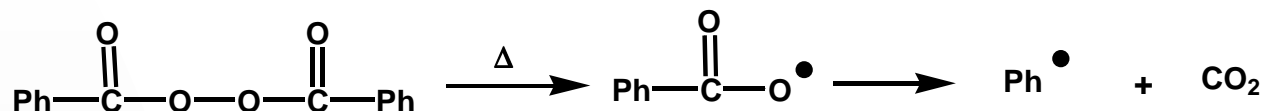
ISOBUTILENOA

## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

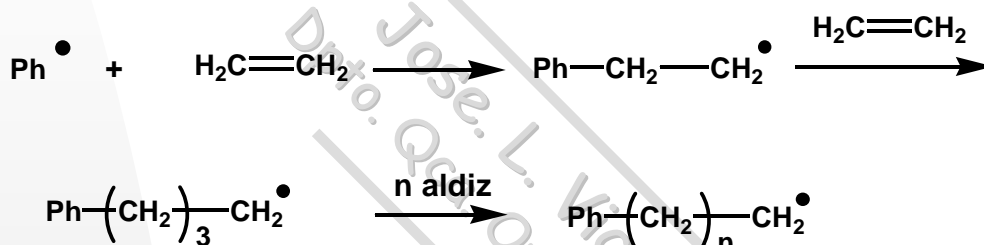
### ➤ Polimerizazio erradikalariora

Hasiarazle erradikalariora: Bentzoil peroxidoa erabiliena

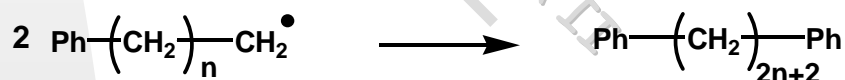
#### 1. Hasiera:



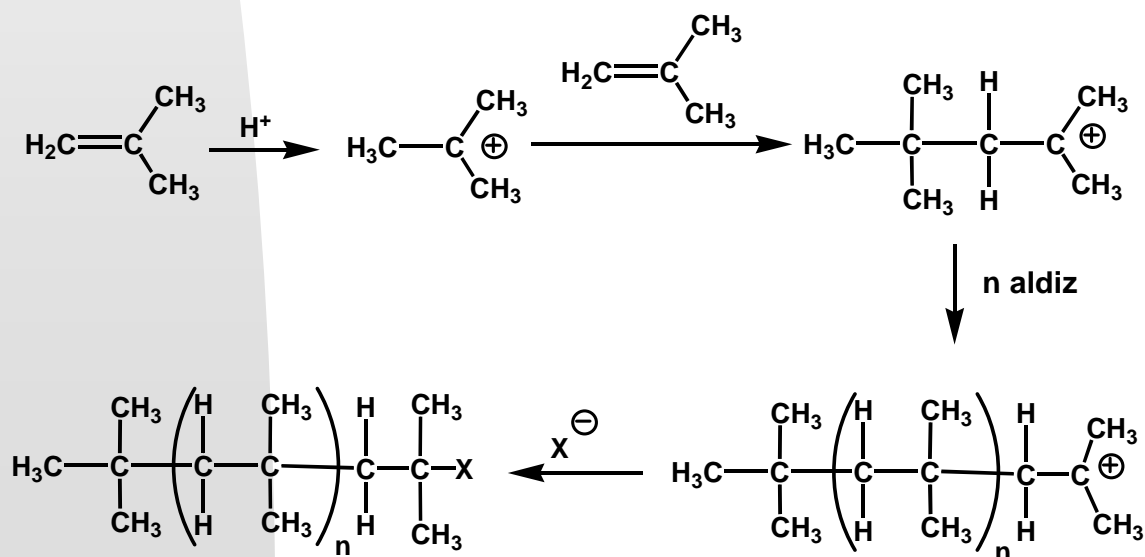
#### 2. Propagazioa



#### 3. Amaiera:

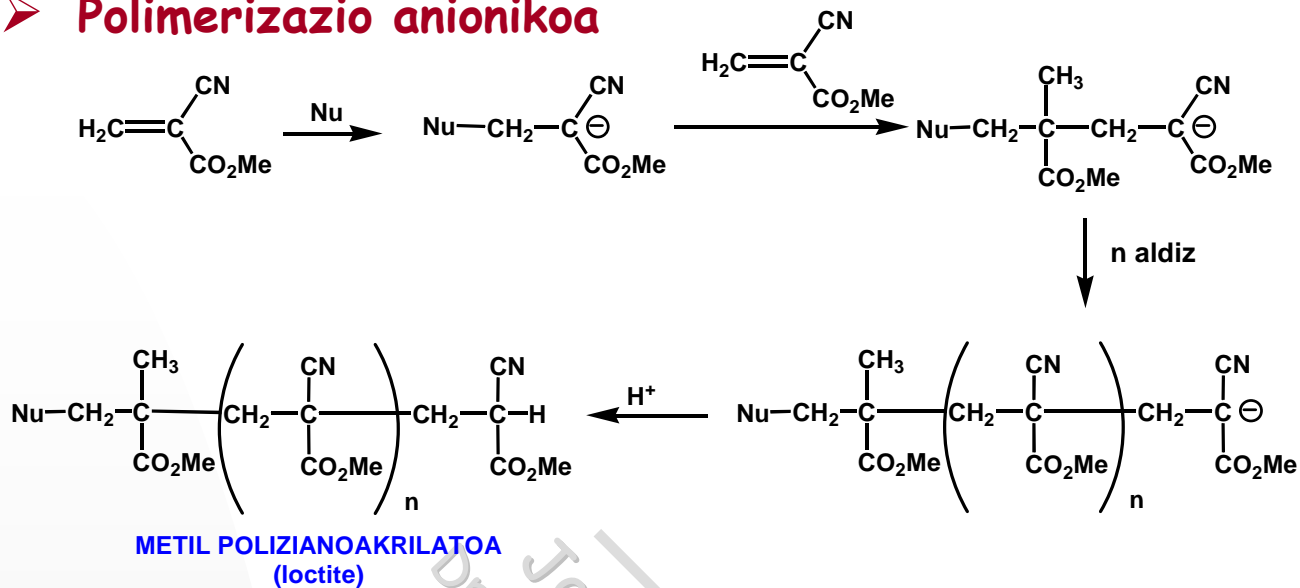


### ➤ Polimerizazio kationikoa



## 7. Gaia: Alkenoen erreaktibitatea

### ➤ Polimerizazio anionikoa



### ➤ Polimerizazioa industria arloan

Monomeroa	Polimerizazio-mota	Polimeroa
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Erradikalariora (Titanio erreaktiboa: Ziegler-Natta)	Polietilenoa
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array}$	Erradikalariora	PVC
$\text{F} \begin{array}{l} \text{C}=\text{C} \\ \text{F} \end{array}$	Erradikalariora	Teflon
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CN} \end{array}$	Anionikoa	Orlon (ehunak egiteko)
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Anionikoa	Nylon
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	Anionikoa	Plexiglas
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Kationikoa	Poliisobutilenoa (kautxo sintetikoa)
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Ph} \end{array}$	Erradikalariora	Poliestirenoa
$\text{H} \begin{array}{l} \text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \text{Cl} \end{array}$	Erradikalariora	Neopreno