



KIMIKA OROKORRA

II. PARTEA

IRUINEA 1979

UDAKO EUSKAL UNIBERTSITATEA

IRUÑEA 1979

K I M I K A O R O K O R R A

II. PARTEA

PRESTATZAILE: JAZINTO ITURBE

KIMIKA OROKORRA - BIGARREN PARTEA

Lejoako Zientzi Fakultatean Kimika ikasi nahi duten ikasleentzat lehen kurtsu orokor bat dago, zeinetan Matematika, Fisika, Biologia, Geologia eta Kimika irakasten baitira.

Kimika Orokorraren programak 27 gai ditu, eta ihaz, VI. UEUrako, lehen partean, lehendabiziko 17 gaiak atera genituen. Orain, faltatzen diren gaiak ateratzen dira, programa osoa klase-apunteen bidez betetzen delarik.

Hemen eskeintzen dizueg una apunteak baizik ez dira, eta, beraz, gauza asko hobeagarri izango da, beste asko baztergarri, eta, behar bada, zerbait aprobe txagarri. Ez da hartu behar, beraz, definitibo bezala, baizik eta dinamika baten puntubat bezala. Dinamika hau aurrera eramateko, ohar gutiak ezkertuko dira.

Ba dago oraindik zer egin. Aurrera, ba.

Jacinto Iturbe

AURKIBIDEA

Sarrera gaia	1
<i>Elementuen klasifikabideak. Sistema Periodikoa. Propietate fisiko zenbaitzuren al-</i>	
<i>daketa periodikoa.</i>	
Kimika Deskriptiboa. Sistema Periodikoa	2
Arradioak	10
Ionizatze-potentzialak	14
Afinitate elektronikoa.....	15
Elektronegatibitatea.....	16
Metalikotas una	18
Oxidoak, beren karakterea, Hidruoak...	18
18. GAIA	21
<i>"s" multzoko elementuak eta konposatuak. Hidrogenoa. Metale alkalinoak eta lurralkalinoak. Oxidoak eta peroxidoak. Halogenuroak.</i>	
Hidrogenoa.....	23
Deuterioa.....	26
Tritioa.....	27
Hidrogenoaren konposatuak.....	28
Hidruoak.....	29
Metale alkalinoak.....	31
Lurralkalinoak.....	36

19. GAIA	40
<i>"p" multzoko elementuak eta konposatuak. Halogenoak. Karburoak. Nitruroak, oxidoak eta halogenuroak. Silikatoen estudio berezia.</i>	
IIb taldea (B, Al, Ga, In, Tl).....	42
IVb taldea (C, Si, Ge, Sn, Pb).....	51
Silizioa, Silizea eta silikatoak.....	54
Vb taldea (N, P, As, Sb, Bi).....	62
VIb taldea (O, S, Se, Te, Po).....	70
VIIb taldea (F, Cl, Br, I, At).....	77
0 taldea (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)....	86
20. GAIA.....	88
<i>"d" multzoko elementuak eta konposatuak. Trantsizio elementuak. Koordinatze-komplexuak. Keltatzea.</i>	
Propietate fisikoak.....	90
Propietate kimikoak.....	96
Konposatu interstizialak.....	100
Karbonilo metalikoak.....	101
"f" blokeko elementuak.....	105
Konposatu konplexuak.....	111
Konplexuen teoria elektronikoak:	
Pauling-en teoria.....	115
Eremu elektrostatikoa.....	118

21. GAIA	126
<i>Kimika Organikoaren kontzeptua. Molekula organikoen egitura. Kimika organikoaren edukia. Molekula organikoen nomenklatura.</i>	
Karbonoaren kimika.....	129
Konposatu organikoen jatorria.....	131
Kimika Organikoaren edukia.....	133
Talde funtzional:.....	134
Serie homologoak.....	136
Isomeria.....	137
22. GAIA.....	142
<i>Erreaktiboak eta erreakzioak Kimika Organikoan. Erreakzio-mekanismoak.</i>	
Erreakzio organikoak.....	145
Erradikalak.....	147
Karbonio eta karbanioi.....	148
Erradikalen bidezko erreakzioak.....	150
Substituzio nukleofilikoak.....	152
Substituzio elektrofilikoak.....	154
23. GAIA.....	155
<i>Hidrokarburu saturatuen, ez-saturatuen eta aromatikoaren estudioa.</i>	
Hidrokarburuen klasifikazioa.....	156
Alkanoak edo parafinak.....	157
Alkenoak edo olefinak.....	169
Alkinoak.....	177

Zikloalkanoak edo aliziklikoak.....	182
Aromatikoak edo arenoak.....	186
Heteroziklikoak.....	192
24. GAILA.....	193
<i>Talde funtzional monobalenteak dituzten kon-</i>	
<i>posatu organikoen estudio kimikoa.</i>	
Alkoholak.....	195
Fenolak.....	205
Halogeniuro organikoak.....	207
Etereak.....	213
Merkaptanoak.....	218
Sulfuroak.....	219
Aminak.....	220
Nitrokonposatuak.....	233
25. GAILA.....	238
<i>Talde funtzional bibalente eta tribalenteak</i>	
<i>dituzten konposatu organikoen estudio kimikoa</i>	
Aldehidoak eta zetonak	239
Epoxidoak.....	248
Kinonak.....	249
Azido karboxilikoak.....	251
Azido haluroak.....	258
Azido karboxiliko anhidridoak.....	259
Estere karboxilikoak.....	260

Xaboiak eta Detergenteak.....	262
Amidak.....	268
Nitriloak.....	271
Ortoestereak.....	273
Hidroxi azidoak.....	274
Azido dikarboxilikoak.....	275
Anhidrido ziklikoak.....	277
Polikondentsazioa.....	278
Peroxi azidoak.....	279
Azido sulfonikoak.....	279
26. GAIA.....	280
<i>Estereokimikaren oinarriak. Enantziomeria.</i>	
<i>Analisi konformazionala.</i>	
Isomeria optikoa.....	285
Molekulen konfigurazioa.....	292
27. GAIA.....	293
<i>Interes biologiko duten molekula organikoen estudio kimikoa. Karbono-hidratuak, aminoazidoak, proteinak. Beste molekula interesdunak.</i>	
Karbono-hidratuak.....	294
Glukosa eta Fruktosa.....	295
Disakaridoak.....	298

Polisakaridoak.....	299
Aminoazidoak.....	302
Peptidoak.....	306
Proteinak.....	307
Azido nukleikoak.....	310

SARRERA GAIA

Elementuen klasifikabideak. Sistema Periodikoa. Propietate
fisiko zenbaitzuren aldaketa periodikoa.

KIMIKA DESKRIPTIBOA. SISTEMA PERIODIKOA.

Kimika deskriptiboa zabala denik ezin du inork ukatu. Are gehiago, Naturari buruzko ikuspegi kimikoa deskriptiboa behar du izan, nahiz eta gero, ezagumendua organizatuz, Kimikaren beste atalak lortu.

Zabaltasuna eta hedapena oso nahasgarriak izango lirarteke ezagumendurik ez balitz, dagoen bezala, organizaturik. Materialen dauden elementuaketa substantziak estudiantuz, zenbait erregularitate eta sistematizazio agertzen dira, eta hauek materiaren eta elementuen beste propietate ez hain nabari ateratzeko balio izan dute.

Sistematizazioa beti nabari izan arren filosofoengan edo alkimistengan, XIX. menderarte ez zen hasi fruituak ematen. Experimentalisten legeek -Lavoisier, Proust, Dalton, eta abar- materiaren eta Naturaren izakerari buruzko teoria bat sortzea ekarri zuten, Dalton-ena. Honen arauera, materia atomoz osaturik, eta atomoen arteko desberdintasun nabariena masa izanik, ba zirudien normala materia klasifikatzeko araua masa izatea. Eta horrela egin zen. Orduan ezagutzen ziren elementuak -gutxi, bestalde- era batetara edo bestetara taulatzen ziren, beti kriterioz masa mantenduz. Honela, Döbereiner, Chancourtois, eta beste zenbaitzuk eman zituzten beraien apartazioak, baina ordenamenduak elementu arinentzat onak ziren

arren, astunentzat ez. Teknikak aurreratu zirelarik, elementutzat hartzen ziren konposatuak deskonposatu ziren, eta konposatutzat hartzen ziren elementuak sinpleak zirela frogatu zen, elementu berriak sortuz.

1869.ean, Meyer-ek eta Mendeleev-ek, bakoitzak bere aldetik ia berdinak ziren taulak aurkeztu zituzten. Mendeleev-ek eman zituen arraoiek eta elementu berriak aurreesateko ausartiaz, taularen fama errusoak eraman zuen.

Taula honetan zera zen nabari:

- 1.- Zenbait zulo betegabe zeuden.
- 2.- Zenbait pisu atomiko berrikusi behar ziren.
- 3.- Pisu atomikoen araua ez zen arau hertsia. Beharrezko zenean, araua gaineratik pasatzen zen.

Zuloak: Kaltzioaren eta titanioaren arteko elementurik ez zen ezagutzen, baina bai kaltzioak (berilioaren eta estrontzioaren artean) eta bai titanioak (karbonoaren eta zirkonioaren artean) leku fixuak zuten. Mendeleev-ek eqin zuena zera izan zen: beste elementu bat zegoela suposatu egin zuen, orduan aurkitu gabea, zeinaren tokia boroaren azpian baitzegoen; elementu honi ekaboro deitu zion, eta beraren propietateak inqurune elementuen arauera aurreesan zituen. Sei urte beranduago eskadioa aurkitzen zen, aurretik esaniko propietate bertsuekin. Gauza berdina gertatu zen ekaaluminioarekin -galio- eta eka-silizioarekin -germanio-.

Pisu atomikoen errebisioa: Ordurarte ematen ziren pisu

TAL- DE SE RIE	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H							
2	Li	Be	B	C	N	O	F	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	-	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni (Cu)
5	(Cu)	Zn	-	-	As	Se	Br	
6	Rb	Sr	Y?	Zr	Nb	Mo	-	Ru, Rh Pd (Ag)
7	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
8	Cs	Ba	Di?	Ce?	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	Er?	La	Ta	W	-	Os, Ir Pt (Au)
11	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi	-	-	-
12	-	-	-	Th	-	U	-	-

MENDELEEV-EN TAULA (1869)

Elementuak pisuaren arauera ordenatuz, zortzi talde eta hamabi serie egin zituen Mendeleev-ek. Ikusten denez, hutsuneak ugari dira, eta zenbait elementuen tokiratzea ez da segurua. Gas nobleak eta lantanotarrak aurkitu gabe edo isolatu gabe zeuden, eta ez zuten tokirik.

Kimikaren historiaren aportaziorik bikainena taula hau izango da.

Ia										0									
1 H										2 He									
IIa										IIIb IVb vb VIb VIIb									
3 Li 4 Be										5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne									
11 Na 12 Mg										13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar									
IIIa IVa Va VIa VIIa VIII Ib IIb																			
19 K 20 Ca 21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn 31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr																			
37 Rb 38 Sr 39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd 49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe																			
55 Cs 56 Ba 57 La 72 Hf 73 Ta 74 W 75 Re 76 Os 77 Ir 78 Pt 79 Au 80 Hg 81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn																			
87 Fr 88 Ra 89 Ac																			
57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu																			
89 Ac 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lw																			

TAULA PERIODIKOA

atomikoak aldatuak izan ziren taula honen bidez. Adibidez, uranioaren pisua 120 zela uste zen. Mendeleev-en taularen arauera, 240 izan beharko zen. Geroago 238,07 zela egiaztatzen zen. Gauza berdina zerioarekin, zeinaren pisua 92 ustezko pisutik 140-ra pasatu baitzuen.

Pisu atomikoen berrordenamendua: Iodoaren eta teluroaren pisua errespetatuz, iodoaren tokia selenioaren azpia izango zen eta ez bromoaren azpia. Mendeleev-ek bata bestearekin lekuz aldatu zituen, pisu atomikoak ez zirela ondo eza-gutzen esanez. Lekuen trukatzeari geroak arrazoia eman dio, baina ez erabili zuen argumentuaz.

Gaur egunean erabiltzen den taula zeharo aldatuta dago, aldakuntza nagusienak hauk direlarik:

- 1.- Ordenatze-araua aldatu egiten da: masa atomikoaren ordeztasun, zenbaki atomikoa erabiltzen da. Horrela,
 - a) Te-I bikotea (eta bere antzekoak) ez da salbuespen, baizik eta justifikaturik aurkitzen da.
 - b) Propietate atomikoak elektroiaren badautza, argiaren ikusmenaren dira periodizitateak.
- 2.- Isotopoen kontzeptuak planteaturiko problema gainditzen da. Problema hau da: elementuak masen arauera klasifikatuz masa berdineko elementuak lau berdinean joan beharko ziren, eta desberdinekoak desberdinetan. Baina isotopoak aurkitu zirenean, elementu batek masa desberdinak ukan zitzakeela ikusi zen, nahiz eta zen-

[illegible]

⁵² La	⁵³ Ce	⁵⁵ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
138.91	140.12	140.91	144.24	145	150.35	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² Nb	¹⁰³ Lr
227	232.04	231	238.03	237	242	243	247	249	251	254	257	259	262	261

MASA ATOMIKOAK

Elementuak zenbaki atomikoaren arauera ordenatzen dira, baina propietate oso garrantzitsu bat masa atomikoa da. Propietate hau izan zen, hain zuzen, lehen ordenatze-araua, eta gaur egunean edozein erlazio kuantitatibo egiteko behar den magnitude bat da.

Magnitude honek elementu baten nukleoaren protoi gehi neutroi kopurua ematen du (elektroiak masagabeak kontsideratuz). Elementu berdineko atomoek neutroi-kopuru desberdinak ukan ditzakete, masa desberdina izanik (isotopoak). Elementu baten pisua determinatzeko media ponderatua egiten da, media hau koadroan ematen den datua izanik, ¹²C-aren hamabirena unitatetzat hartuz.

baki atomikoa berdina ukan. Zenbaki atomikoa onar-
turik zailtasun hau gainditzten da.

3.- Mendeleev-en ondoren aurkitutako gas nobleek talde
oso bat betetzen dute.

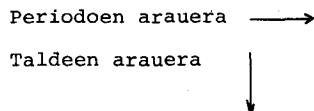
4.- Lur arraroetako elementuak, taula luzeago ez egitea-
rren, lerro bereiztuan jartzen dira.

Guk, hemen, taula luze hau estudiantuko dugu. Kontutan
ohar hauk hartzekoak dira:

I.- Taldeen izenak (IA, IIA,... VIII) Mendeleev-en tau-
laren aztarna baizik ez da. Geroago eta gutxiago era-
biltzen da, taldeak lehen elementuaren arauera izen-
datuz. A eta B letrak aldatuta agertzen dira maiz.

II.- Hidrogenoak ez du leku fixurik, eta bereziki estu-
diatzen ohi da.

III.- Kimika deskriptiboa elementuen propietateen des-
kripzioa izaten da. Deskripzio-bideak bi dira:



Periodoak: elektroi-geruzen arauera lorturiko multzoak dira:

Lehen periodoak 1 elektroi-geruza du

Bigarren periodoak 2 elektroi-geruza ditu

Hiru garrenak 3 elektroi-geruza ditu
eta abar.

Taldeak: Elektroi-geruzen kopurua desbedina izan arren, azken
geruzetan elektroi-kopuru berdina dute.

^Taldeak bloketan banatzen dira:

"s" blokea, azken geruzan s^h elektroi dituztenak

"p" blokea, azken geruzan $s^2 p^h$ elektroi dituztenak

"d" blokea, azken geruzan $ns^2 (n-1)d^h$ elektroi dituztenak

"f" blokea, azken geruzan $ns^2 (n-2)f^h$ elektroi dituztenak

"s" eta "p" blokeetako elementuak elementu errepresen-
tatiboak deitzen dira.

"d" blokeko elementuak trantsizio-elementuak, eta "f"
blokekoak barne-trantsizioko elementuak izendatzen dira.

Hemen elementuak taldeka estudiantuko ditugu. Hala ere,
interesgarria izango da periodo baten barruan nola propietateak
aldatzen diren ikustea. Horrela propietate hauk ikusiko ditugu:

I.- Arradio atomikoa

ionikoa

kobalentea

II.- 1. ionizatze-energia, afinitate elektronikoa eta
elektronegatibitatea.

III.- Metalikotasuna

IV.- Oxidoak, beren karakterea, eta hidruroak.

I.- ARRADIOAK

Elementuen propietate asko beren tamainaz dependitzen da. Lehen hurbilketa bezala, atomoak esferikoak direla suposatuko dugu, eta atomoen tamainak konparatzeko arradioa konparatzea da bidea. Baina atomoak ez dira normalki huts-hutsean aurkitzen, konbinaturik baizik. Horrela zilegi da hiru eratako konparaketak egitea:

Ia.- Arradio atomikoak.

Elementu bakoitzaren arradioak konparatzen dira. Arradio hauk kalkulatzeko bidea elementu baten masa atomikotik eta dentsitatetik ateratzen da, magnitudeok experimentalak direlarik. (gasen kasuan, likidoaren dentsitatea hartzen da, irakin-tenperaturan).

Ib.- Arradio kobalenteak.

Elementuak konbinatzeko bi bide nagusiak ionikoa eta kobalentea dira. Kobalenteki konbinatzerakoan, elementu bakoitzari arradio bat eman dakioke. Hala ere, kobalentziek atomoaren lotura-kantitateaz (hots, atomoak dituen lotura sinpleaz, bikoitzez edo hirukoitzez) dependitzen dute, eta arradio kobalenteak desberdinak izango dira atomoaren loturak aldatzen direnean. Adibidez, karbonoaren arradio kobalenteak hauk dira:

lotura sinplea denean,	0,772 Å
lotura bikoitza denean,	0,667 Å
lotura hirukoitza denean,	0,603 Å

[illegible]

⁵¹ La	⁵² Ce	⁵³ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
187	188	182	182	1	161	199	179	190	190	179	178	177	194	175
⁸⁸ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² Nc	¹⁰³ Lw
184	140	161	138	4	151	173	167	273	273	273	273	273	273	273

ARRADIO ATOMIKOAK

Atomoen tamaina neurtzeko, magnitude aproximatu bat arradio atomikoa da. Hau kalkulatzeko bi aproximazio egiten dira, atomoa esferikoa dela eta atomoa finitua dela. Azken postulatu hau Mekanika kuantikoaren postulatu baten kontra doa, baina distantzia batetara helduz, atomo baten elektroiak aurkitzeko probabilitatea arbuia garria da. Arradioa Ångström-etan (10^{-10} m) azaltzen da.

[illegible]

⁸⁷ La 1.69	⁸⁸ Ce 1.65	⁸⁹ Pr 1.65	⁹⁰ Nd 1.64	⁹¹ Pm 1.63	⁹² Sm 1.62	⁹³ Eu 1.65	⁹⁴ Gd 1.61	⁹⁵ Tb 1.67	⁹⁶ Dy 1.69	⁹⁷ Ho 1.68	⁹⁸ Er 1.67	⁹⁹ Tm 1.66	¹⁰⁰ Yb 1.66	¹⁰¹ Lu 1.66
⁸⁹ Ac 1.65	⁹⁰ Th 1.65	⁹¹ Pa 1.61	⁹² U 1.62	⁹³ Np -	⁹⁴ Pu -	⁹⁵ Am -	⁹⁶ Cm -	⁹⁷ Bk -	⁹⁸ Cf -	⁹⁹ Es -	¹⁰⁰ Fm -	¹⁰¹ Md -	¹⁰² Nc -	¹⁰³ Lw -

ARRADIO KOBALENTEAK

Elementu guztiek konposatu kobalenteak forma ditzakete elektroiak konpartituz, baina elementuaren atomoaren tamaina aldatu egiten da. Molekula kobalenteen tamaina jakiteko bide bat hau da, lotura formatzen duten elementuen arradio kobalenteak kontutan hartu eta gehiketak egin. Erroreak oso txikiak ohi dira. Arradioak angstrom-etan (10^{-10} m) daude.

Guk oraingoan, konparaketak egiteko, lotura sinpleak suposatuko ditugu.

Honetaz gain, arradio kobalenteak koordinazio-zenbakiaz ere dependitzen dute. Honegatik, eta beste gauza askorengatik, autore desberdinek arradio kobalentearen balore desberdinak ematen dituzte, faktore desberdinak nola kontsideratuak izan diren arauera.

Ic.- Arradio ionikoak.

Konposatuak formatzeko beste bide bat erakarpen elektros-tatikoa da: atomoek elektroiak ematen eta hartzen dituzte, ioiak formatuz, eta karga desberdineko partikulak erakarri egiten dira, konposatua formatuz.

Ioia formatzeko, beraz, bi bide daude, bata. elektroiak emanez -katioiak formatuz- eta bestea elektroiak hartuz -anioiak formatuz-. Elementuen ioien tamaina konparatzeko ioi positiboak edo negatiboak hartu beharko dira. Honetaz gain, ioi bat formatzeko elektroikopurua desberdina da elementutik elementura (potasioak 1 ematen du, eta kaltzioak 2) eta batzutan elementu berdina bi eratara -edo gehiago- ioniza daiteke (berdina, Fe^{+2} eta Fe^{+3} , edo eta karbonoa, C^{-4} eta C^{+4}), arradioak zeharo aldatuz. Horregatik arradio ionikoak konparatzea ez ohi da erraza.

1 H 3.13																	2 He 5.67														
3 Li 12.4	4 Be 215															5 B 191	6 C 260	7 N 336	8 O 314	9 F 402	10 Ne 497										
11 Na 11.9	12 Mg 176															13 Al 138	14 Si 188	15 P 254	16 S 239	17 Cl 300	18 Ar 363										
19 K 100	20 Ca 241	21 Sc 151	22 Ti 158	23 V 156	24 Cr 156	25 Mn 171	26 Fe 182	27 Co 191	28 Ni 176	29 Cu 178	30 Zn 216	31 Ga 138	32 Ge 187	33 As 231	34 Se 225	35 Br 273	36 Kr 323														
37 Rb 96	38 Sr 131	39 Y 152	40 Zr 160	41 Nb 156	42 Mo 166	43 Tc 167	44 Ru 173	45 Rh 178	46 Pd 192	47 Ag 175	48 Cd 201	49 In 133	50 Sn 169	51 Sb 199	52 Te 208	53 I 241	54 Xe 280														
55 Cs 90	56 Ba 120	57 La 129	58 Ce 72	59 Pr 77	60 Nd 73	61 Pm 138	62 Sm 144	63 Eu 144	64 Gd 165	65 Tb 177	66 Dy 178	67 Ho 190	68 Er 171	69 Tm 185	70 Yb -	71 Lu -	72 Hf -	73 Ta -	74 W -	75 Re -	76 Os -	77 Ir -	78 Pt -	79 Au -	80 Hg -	81 Tl 141	82 Pb 171	83 Bi 185	84 Po -	85 At -	86 Rn 248
87 Fr -	88 Ra -	89 Ac -																													

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.91	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac —	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 244.06	95 Am 243.06	96 Cm 247.07	97 Bk 247.07	98 Cf 251.08	99 Es 252.08	100 Fm 257.10	101 Md 258.10	102 No 259.10	103 Lw 261.10

1. IONIZATZE-POTENTZIALA

Ionizatze-potentziala elektroi bat atomo batetatik ateratzeko behar den potentziala da. Lehen potentziala lehen elektroia ateratzekoa da; bigarren potentziala, bigarrena, eta abar. Magnitude elektroiak askatzeko erraztasuna ematen duelarik, elementu baten erreaktivitatearen neurri bat da. Unitateak, Kcal/mol dira (1 Kcal/mol = 0,0434 eV).

1 H 1,0079																	2 He 4,0026				
3 Li 6,941	4 Be 9,0122															5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,180
11 Na 22,990	12 Mg 24,305															13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
19 K 39,098	20 Ca 40,078	21 Sc	22 Ti 47,88	23 V 50,942	24 Cr 52,00	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,69	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,723	32 Ge 72,63	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80				
37 Rb 85,468	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc	44 Ru 101,07	45 Rh 101,07	46 Pd 106,32	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,91	54 Xe 131,29				
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,05	71 Lu 174,97					
87 Fr	88 Ra	89 Ac																			

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

AFINITATE ELEKTRONIKOA

Elektroiak erakartzeko joera duten elementuak magnitude honen bidez adierazten da. Ez da neurtzeko erraza, eta soilik zenbait elementutan neurtu da kuantitatiboki. Zehazkiago, afinitate elektronikoa atomo batek elektroï bat bereganatzen duenean askatzen duen energia da. Ionizazio-potenzialek bezala, lehen, bigarren, hirugarren,... afinitateak daude, baina soilik lehena jartzen dugu, Kcal/mol-etan (1 Kcal/mol = 0,0434 eV).

1 H 2,1																	2 He —						
3 Li 1,0	4 Be 1,5																	5 B 2,0	6 C 2,5	7 N 3,0	8 O 3,5	9 F 4,0	10 Ne —
11 Na 0,9	12 Mg 1,2																	13 Al 1,5	14 Si 1,8	15 P 2,1	16 S 2,5	17 Cl 3,0	18 Ar —
19 K 0,8	20 Ca 1,0	21 Sc 1,3	22 Ti 1,5	23 V 1,6	24 Cr 1,6	25 Mn 1,5	26 Fe 1,8	27 Co 1,8	28 Ni 1,8	29 Cu 1,9	30 Zn 1,6	31 Ga 1,6	32 Ge 1,8	33 As 2,0	34 Se 2,4	35 Br 2,8	36 Kr —						
37 Rb 0,8	38 Sr 1,0	39 Y 1,3	40 Zr 1,4	41 Nb 1,6	42 Mo 1,8	43 Tc 1,9	44 Ru 2,2	45 Rh 2,2	46 Pd 2,2	47 Ag 1,9	48 Cd 1,7	49 In 1,7	50 Sn 1,9	51 Sb 2,1	52 Te 2,5	53 I 2,8	54 Xe —						
55 Cs 0,7	56 Ba 0,9	57 La 1,1	58 Ce 1,3	59 Pr 1,5	60 Nd 1,7	61 Pm 1,9	62 Sm 2,2	63 Eu 2,2	64 Gd 2,2	65 Tb 2,4	66 Dy 1,9	67 Ho 1,8	68 Er 1,9	69 Tm 1,9	70 Yb 2,0	71 Lu 2,2	72 Hf —						
73 Ta 0,3	74 W 0,9	75 Re 1,1	76 Os 1,3	77 Ir 1,5	78 Pt 1,7	79 Au 2,0	80 Hg 1,9	81 Tl 1,8	82 Pb 1,9	83 Bi 1,9	84 Po 2,0	85 At 2,2	86 Rn —										

⁵² La 4.1	⁵⁴ Ce 4.1	⁵⁶ Pr 4.1	⁶⁰ Nd 4.2	⁶¹ Pm —	⁶² Sm 4.2	⁶³ Eu 4.2	⁶⁴ Gd 4.1	⁶⁵ Tb 4.1	⁶⁶ Dy 4.2	⁶⁷ Ho 4.2	⁶⁸ Er 4.2	⁶⁹ Tm 4.2	⁷⁰ Yb 4.1	⁷¹ Lu 4.2
⁸⁷ Ac 4.1	⁹⁰ Th 1.3	⁹¹ Pa 1.5	⁹² U 4.7	⁹³ Np 4.3	⁹⁴ Pu 4.3	⁹⁵ Am 4.3	⁹⁶ Cm —	⁹⁷ Bk —	⁹⁸ Cf —	⁹⁹ Es —	¹⁰⁰ Fm —	¹⁰¹ Md —	¹⁰² Nobelium —	¹⁰³ Lr —

ELEKTRONEGATIBITATEA (PAULING-EN ESKALA)

Elementuen portaera kimikoa elektroiekiko dago erlazio-
natura eta determinatua. Portaera hori oso zaila da nolabait
kuantifikatzeko. Pauling-ek eskala bat proposatu zuen, zeine-
tan elektroierakarleen diren elementuek balore altuenak di-
tuzten, eta elektroiak errazen emititzen dituztenek balore
baxuenak. Magnitude honek elementu desberdinen arteko loturen
naturaren ideia bat ematen du.

II.- 1. IONIZATZE-POTENTZIALA, AFINITATE ELEKTRONIKOA ETA ELEKTRONEGATIBITATEA.

Elementuen propietate kimikoak elektroietanadaude eta elektroiak hartzeko, emateko edo konpartitzeko ahalmenek ematen dute elementuen erreaktibitatea.

Ionizatze-potentziala atomo batek azken geruzako elektroi bat emititzeko behar duen energia da. Magnitude honek atomoaren katioi bezala konportatzeko erraztasuna ematen digu, eta nahiko zehazki dago neurtuta.

Afinitate elektronikoa, aldiz, elementu batek elektroi bat hartzerakoan egozten duen energia da, eta ez dago hain ongi neurtua. Bi magnitudeok elementu baten erreaktibitatea ematen dute, elektroiak lortzeko edo emititzeko joerak nolabait neurtzen baitituzte. Joera hori kuantizatze eginahal handiak egin dira, garrantzitsuenak, hedatuena delako, Pauling-ena delarik. Honek elektronegatibitate kontzeptua sortu zuen, honela definituz:

$$| X_A - X_B | = 0,208 (D_{AB} - (D_{AA}D_{BB})^{1/2})^{1/2}$$

X_A eta X_B A eta B elementuen elektronegatibitateak dira.

0,208 konbertsio-faktore bat da.

D_{AB} , D_{AA} eta D_{BB} AB, AA eta BB loturen energia, Kcal/mol-etan.

Honela eginik, elementu guztien elektronegatibitatea lortzeko elementu bati elektronegatibitate bat eman behar zaio, eta elementu standard honekiko besteak neurtu. Hidrogenoa izan zen, zeinaren balorea 2,1 jarri zen arbitrarioki.

III.- METALIKOTASUNA

Propietate hau intuitiboki azaltzea oso erraza da: elementu bat metaliko dela esaten dugu distira metaliko duenean eta elektrizitate- eta bero-garraiatazaille ona denean.

Baina praktikan ez da hain erraza muga non jarri jakitea. Zenbait elementuk konduktibitate elektriko baxua dute, baina altua ez-metale arruntekiko -erdi-eroaleak-. Beste zenbait elementuk forma alotropiko desberdinak dituzte, zeinetariko batzu eroaleak baitira, eta beste batzu ez-eroaleak.

Beste kriterio asko dago elementu bat metaliko den ala ez bereizteko, adibidez, kloruroen fusio-puntua. Altua bada, lotura ionikoa da, eta elementua metalikoa; baxua bada, lotura kobalentea da, eta elementua ez-metalikoa. Kriterio asko dagoenez, metalikoatsunaren muga elementutik elementura aldatzen da, eta metale eta ez-metaleen artean zehaztu-gabeko zenbait elementu aurkitzen dira.

IV.- OXIDOAK, BEREN KARAKTEREA ETA HIDRUROAK

Elementu gehienek formatzen duten konposatua oxidoa da. Soilik gas noble batzuk ez dute oxidorik formatzen. Beraz, oxidoak estudiantuz, konposabideak sistematizatzeko zenbait laguntza lor dezakegu.

Oxidoetan oxigenoak -2 oxidazio-egoera du gehienetan, nahiz eta beste konposatuetan O_2^{-2} eta O_2^{-} eduki ere (peroxidoetan eta superoxidoetan, errespektiboki).

Oxidoen formazio-beroak ikusiz gehienak egonkorak direla

nabari da, eta oxigenoarekin konbinatzen den elementuak zenbat eta oxigenotik taula periodikoan urrunago egon, oxidoak egonkorragoak dira. Periodo berdinean, oxidoen egonkortasuna gutxituz doa zenbaki atomikoa handituz doan heinean.

Oxidoak azido-base karakterearen arauera klasifika daitezke, urarekin duten erreakzioaren ondorioz H^+ edo OH^- sortzen direnean; zenbait elementuk biak sor ditzakeelarik (anfoteroak).

Problema agertzen da oxido bat baino gehiago eman ditzakeen elementuekin. Oxido horietarik batzu azidoak dira, beste batzu basikoak, eta beste batzu, azkenik, anfoteroak. Generaluki, zenbat eta oxidazio-zenbakia altuago izan, elementua azidoago da:

VO	basiko	CrO	basiko
V ₂ O ₃	basiko	Cr ₂ O ₃	anfotero
V ₂ O ₄	anfotero	CrO ₃	azido
V ₂ O ₅	azido		

Oxidoak klasifikatzeko azken bide bat beraien egitura espaziala da. Alkalinoen eta luralkalinoen oxidoak ionikoak dira, eta ez-metaleen oxidoak kobalenteak, ez baitute sarerik formatzen. Baina ez-metalearen pisu atomikoa gehitzen denean sare espazial handiagoak sortzeko joera agertzen da - $(SiO_2)_n$, P_4O_{10} ,... baina ez da CO_2 -ren sarerik ezagutzen-.

Hidruroak sistema periodikoaren elementuen arteko konparaketak egiteko beste bide bat dira, oso egokia. Beraien irakin-puntuak eta formazio-energiak elementuen periodizitatearen frogak

argiak dira. Hala ere, trantsizio-metaleen kasuan, neurketak egitea ez da horren erraza, konposatu interstizialak, ez-este-kometrikoak, sortzen baitira..

18. GAIA

"s" multzoko elementuak eta konposatuak. Hidrogenoa. Metale alkalinoak eta lurralkalinoak. Oxidoak eta peroxidoak. Halogenuroak.

HIDROGENOA

Elementu honen atomoa atomoetatik arinena da, soilik elektroi bat eta protoi bat ditu, eta batzutan neutroiak presentatzen ditu, isotopoak agertuz:

${}^1_1\text{H}$ hidrogenoa: 1 elektroi + 1 protoi

${}^2_1\text{H}$ (D) deuterioa: 1 elektroi + 1 protoi + 1 neutroi

${}^3_1\text{H}$ (T) tritioa: 1 elektroi + 1 protoi + 2 neutroi

Naturan hirurak agertzen dira, protzentaiaak hauk direlarik:

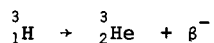
H : 99,985 %

D : 0,015 %

T : 10^{-18} %

Hidrogenoak elektroi bat eman edo har dezake H^+ edo H^- ioiak sortuz. Kontutan hartzekoa da H^+ ioiaren tamaina: $\sim 1,5 \cdot 10^{-13}$ cm (= $1,5 \cdot 10^{-5}$ Å)

Tritioa erradioaktiboa da:



periodoa 12,5 urte delarik.

Hidrogenoa Cavendish-ek aurkitu zuen, eta elementu bezala identifikatu, 1766.ean. Deuterioa, Urey-k, Brickwelde-k eta Murphy-k, 1931.ean, eta tritioa Rutherford-ek, Oliphant-ek eta Harteck-ek, 1934.ean.

Hidrogenoaren aurkibideak

Elementu hau pisu-portzentaia txikitan aurkitzen da Naturan, baina oso garrantzitsua da. Ura, konposatu organikoak, gas naturala, eta, gutxiago, mineraleak dira elementu honen iturriak.

Hidrogenoaren lorbideak

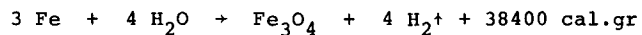
Laborategian, hidrogenoa azidoak metaleen eraginez lortzen da:



Metaleak zinka edo burdina izaten ohi dira. Azidoak, klorhidrikoa edo sulfurikoa, diluituak.

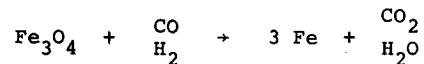
Industrian, hidrogenoa erabiliko den helburuaren arauera prestatzen da metodo batez edo bestez. Gehien erabiltzen diren metodoak hauk dira:

I.- Burdina gorituaz ura deskonposatzea



Gero burdina erregeneratu egin behar da. Horretarako ur-gasa erabiltzen da. Ur-gasa nahaste bat da: 10% CO + 50% H₂ + 40% beste. Orduan erreakzioak burdina erregeneratzeko hauk

dira:



II.- Uraren elektrolisia

Uraren elektrolisia produktu askoren iturria izan daiteke, eta azpiproduktu gisan hidrogenoa lortzen da. Nagusiki, kloruro alkalinoen elektrolisia eta ur astunaren lorpena dira iturriak.

III.- Kimikoki eta fisikoki.

Koke-gasetik, ur-gasetik eta gas naturaletik lor daiteke.

IV.- Petrolioaren industrian

Alboproduktu gisan lortzen da.

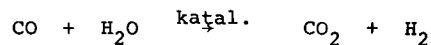
V.- Amoniakoaren industrian

Amoniakoaren sintesirako hidrogenoa, purutasun handia behar duena, era honetara fabrikatzen da:

Lehendabizi, ikatz goritik lurruna pasa erazten da:



Gero, CO-ren karbonoa oxidatu egiten da katalisatzaile ferrikoen aurrean:



Karbono dioxidoa, presioz, uretan absorba erazten da, eta gera daitekeen karbono monoxidoa kobre(I) formiato amoniakalez absorbatuz, hidrogeno hutsa lortzen da.

HIDROGENOAREN APLIKAZIOAK

I.- Amoniakoaren sintesia.

II.- karbono oxidoen hidrogenazio katalitikoa, zeinaren bidez, metano, metanol, isopropanol eta beste hidrokarburo eta alkohol lor baitaitezke.

III.- Koipe ez-saturatuen hidrogenazio katalitikoa. Koipeok oxidatzeko errazak dira, usain txarrak emanez. Hidrogenatu ondoren koipeak oxidagaitzak bihurtzen dira, eta, beste prozesu batzuren ondoren, jangarriak. Hone-la margarina lortzen da.

IV.- Petrolioaren industrian, petrolioaren sufrea, nitrogenoa eta oxigenoa hidrogenazio katalitikoaz eliminatzeko.

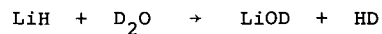
DEUTERIOA

Lorbideak

I.- Hidrogeno likidoaren distilazio frakzionatuaz.

II.- Normalki ur astunetik (deuterio oxidotik) ateratzen da, hau burdinaz, edo, hobe, magnesioz deskonposatuz (500°C) Deuterio oxidoa litio hidruroarekin erreakziona eraziz,

molekula mixto bat lortzen da:



Deuterioaren aplikapenak

Batez ere azterketa-lanetan (indikatzaille bezala, erreakzio-mekanismoak determinatzeko laguntzaille bezala, espektroskopian -infragorrian eta erresonantzia nuklear magnetikoan batez ere-, eta abar).

Erreaktore nuklearretan ere neutroi-moderatzaille bezala erabiltzen da.

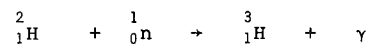
TRITIOA

Lorbideak

Erreakzio nuklear honetaz lortzen ohi da:



Nahiz eta beste hark tritio-iturri bezala erabili ere:



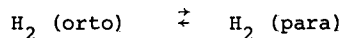
Naturan dagoen tritio-aztarna izpi kosmikoen neutroiek nitrogenozko nukleoetan sortzen duten erreakzioen ondorio dira.

Tritioaren erabilmendua eskasa da, ia soil soilik inbestigazioan. Biologian trazadore gisan, adibidez.

Hidrogeno molekularen esaugarri berezi bat

Hidrogeno molekula diatomikoa da, lotura oso sendoa delarik (104,2 Kcal/mol) Hala ere, deskonposatzen denean, lortzen diren atomoak oso erreduktoreak dira.

Sei molekula mota daude: H_2 , D_2 , T_2 , HD, HT, DT, eta ugariena H_2 da. Molekula honek bi isotopo ditu nukleoaren spinaren kausaz. Protoiak, elektroiak bezala, bere spina da, eta bi direkziotan orienta egin daiteke; honela, molekulak dauden bi protoiek spin paraleloak edo antiparaleloak ukan ditzakete; paraleloak badira, orto-hidrogenoa dugu, eta antiparaleloak badira, parahidrogenoa. Bi hidrogenoen artean oreka bat dago:



eta oreka honek soilik tenperaturaz dependitzen du

HIDROGENOAREN KONPOSATUAK

Hidrogenoak ematen dituen konposatuetatik garrantzitsuenak ura da (H_2O). Molekula honek propietate berezi asko ditu, leku askotan zehar jadanik barreiatuak (hidrogeno-lotura, momentu dipolarra, irakin- eta izozte-puntu altuak, dentsitatearen konportamolde anormala, eta abar).

Ez dugu hemen gehiagorik esango.



Hidrogenoak beste konposatu batzu ere formatzen ditu:

Hidruroak. Hauk sei taldetan banatzen dira:

I.- Hidruro ionikoak

Alkalino guztien MH eta lurralkalinoetatik Ca, Sr eta Ba direlakoan MH_2 dira. Estekiometrikoak dira, kristale ionikoak osatzen dituzte, elektrolisiz hidrogenoa anodoan batzen da, beraz, H^- ioien forman aurkitzen da hidrogenoa.

Lorbiidea, metalea hidrogeno sikuzko korrante batetan berotzea da normalki. Denak oso oxidagarriak dira airetan, espontaneoki sua hartzen dute; ura deskonposatzen dute:



Beraz, H^- , OH^- baino base sendoago da. Zenbait lantanotarrek (La, Ce, Pr...) eta uranioak (UH_3) hidruro ionikoak ematen dituzte ere.

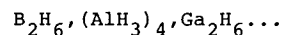
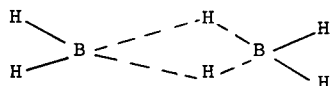
II.- Hidruro hegazkorrak (lotura kobalentedunak)

Ez-metalekin formatzen diren hidruroak dira. VIIB taldeko elementuek formatzen dituzten hidruroak azido sendoak dira; VIB taldekoak, ahulak (ura, anfoteroa izanik) eta VB taldekoek base ahulak. Hidruro batzu karaktere ioniko partziala dute, momentu dipolar altua emanik.

Hidruro hauen formazioa era askotakoa da. Espontaneo-
ki elementuak elkartuz, presio handi baten azpian beste batzutan,
eta katalisatzaile batekin bestetan; hidrogeno atomikoz edo hidro-
genatzaile boteretsu batekin (hala nola LiAlH_4) ...

III.- Lotura trizentrikoa duten hidruroak

Lotura hauk elektroiei gutxiarekin formatzen direnak dira.
Adibide ezagunena boranoak dira, eta beraien antzeko konposatuak:



IV.- Hidruro konplexuak

Egitura tetraedriko duten hidruro konplexu batzu ezagutzen
dira: BH_4^- , AlH_4^- , GaH_4^- , ... Bat izan ezik, NaBH_4 ,
denak kobalenteak dira. Denak erreduktore bortitzak dira.

V.- Intsertziozko hidruro metalikoak

Hidrogeno atomoaren tamaina hain txikia denez, metaleen sa-
re-egituran sar daitezke. Hidruro hauk ez dira estekiometrikoak,
eta hobe da adsortzioz mintzatzea.

VI.- Egitura ezezaguna duten hidruroak

Ezagunak hauk dira: FeH_2 , CoH_2 , NiH_2 , CuH , ZnH_2 , CdH_2 ,
 BeH_2 , MgH_2 . Askotan polimerizaturik aurkitzen dira.

METALE ALKALINOAK

Sistema periodikoaren Ia taldean litioa, sodioa, potasioa, rubidioa, zesioa eta frantzioa daude, elementu hauk metale alkalinoak deitzen dira. Denak egonkorak dira, frantzioa salbu ($t_{1/2}^{223}\text{Fr} = 21 \text{ min}$). Sodioa eta potasioa dira gehien aurkitzen direnak; bakoitzak lurrazalaren 2,5 % ematen du.

Beti konbinaturik aurkitzen dira, oso erreaktiboak izanik. Bakoitzaren iturriak hauk dira:

Litioa : Saxe-ko lepidolitak (litio, potasio, rubidio, eta zesio fluorosilikato hidratatuak).

Petalitak (siliko-aluminato alkalinoak)

Anbliogina (aluminio eta litio fluorofosfatoa)

Sodioa + : Itsasotako kloruroetan, eta deposito gazietan, Potasioa askotan sulfatoekin.

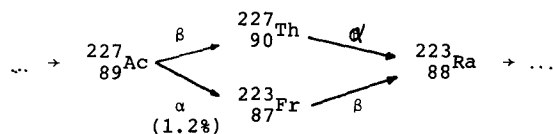
Sodioa : Gatz gema, Nitratina (NaNO_3), Borax.

Potasioa : landareetan.

Rubidioa : Itsasoetako urak, Saxe-ko lepidolitak

Zesioa : Poluzita

Frantzio : ^{235}U -aren desintegrazioaren pauso batetan agertzen da, erradioaktiboa izanik, eta oso ez-egonkorra, berehala desagertzen baita.



METALE ALKALINOEN PROPIETATEAK

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Zenbaki atomiko	3	11	19	37	55	87
Pisu atomiko	6,939	22,9898	39,102	85,47	132,91	223
Arradio atomiko	1,23	1,54	2,03	2,16	2,35	-
Arradio ioniko (M^+)	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	1,76
Dentsitate (20°C)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	-
Fusio-puntua (°C)	179	97,9	63,5	39	28,5	-
Irakin-puntua (°C)	1336	883	758	700	670	-
Ionizazio-po- tentziale (V)	5,36	5,12	4,32	4,16	3,87	-
Elektronegati- bitate(Pauling)	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
Potentzial stan- dard($M \rightarrow M^+ + e^-$)	-3,05	-2,71	-2,92	-2,93	-2,92	-
Forma kristal.	← kubiko zentratua →					
Garraren kolore	Gorria	Horia	More- gorrixka	More	Urdin- morexka	-

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Egitura elektroniko	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹	7s ¹
Balentzia	+1	+1	+1	+1	+1	+1
	elementu hauk oso elektropositibo dira, ia beti konposatu ionikoak emanik					
Hidrogenoarekin	LiH 700-800	MH (300-400)				
Airearekin	funditu egin daiteke	oxidatu gar gabe				erreketa espontan.
Oxigenoarekin	Li ₂ O (200)	Na ₂ O + Na ₂ O ₂	T > 200°, MO ₂ T < 200°, M ₂ O ₂			
M ₂ O oxidoa eta hidroxidoak	Denek M ₂ O formatzen dute. Hau uretan disol- batzen da, hidroxido sendoa emanik. Solubilitatea honela doa					
M ₂ O-ren forma- zio-beroa (Kcal/mol)	143	103	86,8	83,5	82,7	-
Beste oxido batzu	Li ₂ O ₂	Na ₂ O ₂	K ₂ O ₂ K ₂ O ₃ K ₂ O ₄	Rb ₂ O ₂ Rb ₂ O ₃ Rb ₂ O ₄	Cs ₇ O Cs ₄ O Cs ₃ O Cs ₂ O ₄	Cs ₇ O ₂ Cs ₂ O ₂ Cs ₂ O ₃ -
Urarekin	MOH + 1/2 H ₂ + bizkor	motel	MOH + 1/2 H ₂ + erreketaekin			
alkoholarekin	alkoholatoak					
kloroarekin	MCl		MCl, erreketaekin			
kloruroen forma- zio-beroa (Kcal/mol)	98,5	97,8	104,2	105	106,4	-
kloruroen sare- energia	200,2	183,5	167,9	162,0	153,1	-

Gatzak

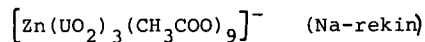
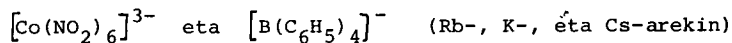
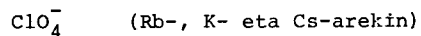
Alkalino guztiek gatz koloreak ematen dituzte; hauek egitura ionikoa, fusio-puntu altua, eta funditurik elektrizitatea garraiatzen dute. Hidratazio-beroak altuak direnez, uretan oso solubleak dira.

Litioa salbuespen bat da:

	Azido sendoak	Azido ahulak
Li	Solubleagoak	ez hain solubleak
Na, K, Rb, Cs	Ez hain solubleak	solubleagoak

Horrela, Li_3PO_4 eta Li_2CO_3 ia prezipitatuak dira.

Ez dago alkalinoen errektibo prezipitatzailerik. Soilik hauk prezipitatzten dute:



Litioa

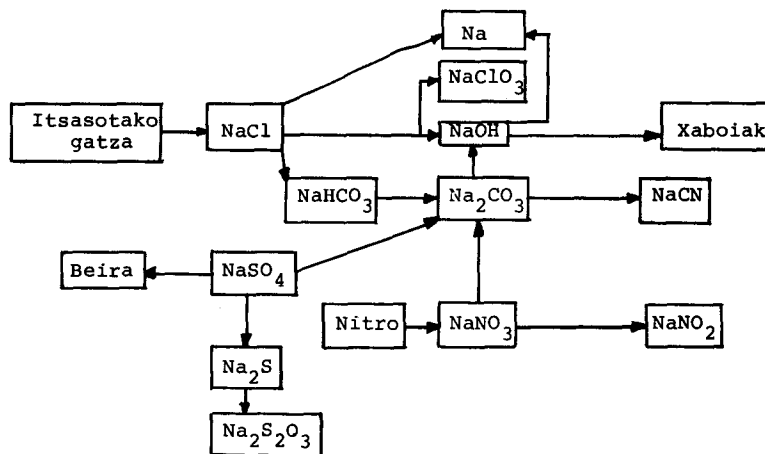
Litioaren konposatuak oso bereziak dira taldeko beste elementuekiko. Horrela, LiH kobalentea da, eta konposatu organiko bereziak eman ditzake (organolitioak), formula R-Li (R erradikale alkilikoa) izanik.

Ohargarriak dira litioaren eta magnesioaren arteko kidetasunak:

- . Zuzenki konbinatzen dira C- eta N-arekin
- . Soilik oxido bakar bat ematen dute errekontzaz.
- . Karbonatoak eta fosfatoak ez-solubleak dira
- . Ioiak oso hidratatuak daude.
- . Kloruroak disolbatzaile organikoetan disolbatzen dira
- . Konposatu organometaliko kobalenteak ematen dituzte.

Sodioa

Kimikoki elementu hau da taldeko garrantzitsuenak, ematen dituen konposatuen kopuruaren kausaz! Hona hemen hauek zenbait:



LURRALKALINOAK

Sistema periodikoaren IIa taldean dauden berilioa, magnesioa, kaltzioa, estrontzioa, barioa eta radioa elementu lurralkalinoak deitzen dira. Denak egonkorrak dira, radioa salbu ($t_{1/2}^{226}\text{Ra} = 1622$ urte). Kaltzioa da ugariena (lurrazalaren 3,5 %), magnesioa oso ugaria delarik ere. Besteak ez dira hain ugari. Bakoitzaren iturriak hauk dira:

Berilio : Berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$
Krisoberilo BeO_4Al_2

Magnesio : Giobertita MgCO_3 (erronboedriko)
Dolomita $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$
Schoenita $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Gatz depositoak ($\text{MgCl}_2 \dots$) eta silikato zenbait

Kaltzio : Kaltzita (kareharria) CaCO_3
Espato
Anhidrita CaSO_4
Igeltsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fluorita CaF_2
Kaltzio difosfato $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Apatito $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$

Estrontzio : Estrontzianita SrCO_3
Zelestina SrSO_4

Bario : Whiterita BaCO_3
Baritina BaSO_4

Radio: Uranioarekin aurkitzen da, honen desintegrazioaren ondorio bat baita.

	LURRALKALINOEN PROPIETATEAK					
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Zenbaki atomik	4	12	20	38	56	88
Pisu atomikoa	9,012	24,31	40,08	87,62	137,34	226,05
Arradio atom	0,89	1,36	1,74	1,91	1,98	-
Arradio ioniko (M^{+2})	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	1,40
Fusio-puntua (°C)	1280	651	851	770	710	-
Irakin-puntua (°C)	2900	1100	1440	1380	1810	-
Ionizazio-pot. (V)						
1.	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21	5,26
2.	18,21	15,03	11,87	10,98	9,95	10,1
Potentz.Stan. $M \rightarrow M^{+2} + 2e^-$	-1,70	-2,40	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92
Elektronegati bitate(Paul.)	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
Forma kristal.	hexagonal konpaktu desberdina forma alotro- pikoen arauera					

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Egitura elektr.	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Balentzia	← + 2 denentzat →					
Hidrogenoarekin	-	MgH_2 P + Q	berotan hidruroa; hau uretan deskonposatzen da, $H_2 \uparrow$			
Halogenoekin	← halogenuroak MX_2 →					
Kloruroak	oso hidro- lisaga rria	hidro- lisaga rria	← hidrolisaezinak →			
Oxiganoarekin	← erreakzio bizia, MO emanik →					
Oxidoak	MO_2 ez dago	MO_2 indirektuki lortzen da	MO_2 presiopean di- rektuki lortzen			
Hidroxidoak	anfo- teroa	← basikoa →				
"	→ basizitatea →					
"	→ egonkortasuna →					
"	→ solubilitatea →					
Sulfatoak	← solubilitatea ←					
karbonatoak	→ egonkortasuna →					

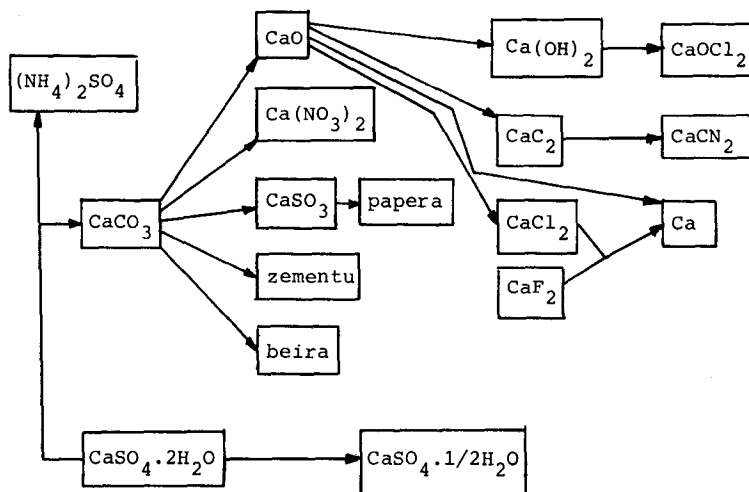
Berilioa

Elementu honek aluminioarekin zerikusi handia du, propie-
tate asko amankomunak baitituzte.

Magnesioa

Elementu hau ere taldeko beste elementuetatik bereizten
da, litioaren antzeko propietateak ukanik'

Lurralkalino tipikoak kaltziotik radiatora doazen elementuak dira. Hauen kimikaren adibide gisan, kaltzioarena jar daiteke:



19. GAIA

"p" multzoko elementuak eta konposatuak. Halogenoak.
karburoak. Nitruroak, oxidoak eta halogenuroak. Silikatoen es-
tudio berezia.

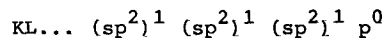
IIIb TALDEA

Talde honetako elementuak hauk dira: boroa, aluminioa, galioa, indioa, eta talioa. Beren azken geruzetako egitura elektronikoa hau da, s^2p^1 .

Boroa ez-metale bat da; bere konposatuetan karaktere ioniko duen bororik ez da aurkitzen. Kontran, beste elementuen karaktere fisiko eta kimikoak metalikoak dira, dudarik gabe: elektronegatibitatea hidrogenoarena baino baxuagoa da; hidroxidoak geroago eta basikoagoak dira: $B(OH)_3$ azido bat da, eta $Tl(OH)_3$ base bat da, tarteko guztiak, gehiago edo gutxiago, anfiteroak direlarik.

Elementu guztiak tribalenteak dira. Beste balentzia bat ere agertzen da, +1; hau, aluminioan oso arraro dena, gero eta gehiago nabari da, eta talioaren balentzia nagusia da. Metale hauek IIIa taldekoekin -eskandio, itrio eta lantano- antz handia dute, azken hauen egitura s^2d^1 baita.

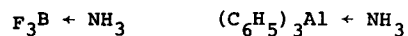
Metale hauek dituzten hiru balentziek 120° -tako angeluak osatzen dute, planu batetan daudelarik (sp^2 hibridazioa). Beraz, egitura elektronikoa honelakoa izango da:



eta lotura formatzerakoan beste elementuaren elektroiak sp^2 orbitaletara joango dira. Adibidez, BF_3 , $(C_6H_5)_3Al$, eta abar.

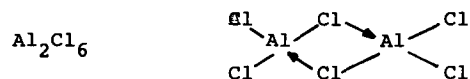
Baina orbital bat hutsik egoteak zera erakartzen du, beste

atomo batek elektroï-bikote bat badakar, elektroï-bikote osorako orbital bat dagoela, lotura kobalente datibo bat formatuz. Adibidez,



baña lotura kobalentea formatu ondoren, boroak eta aluminioak ez dute sp^2 hibridaziorik, baizik eta sp^3 , eta molekula horien egitura tetraedrikoa izango da.

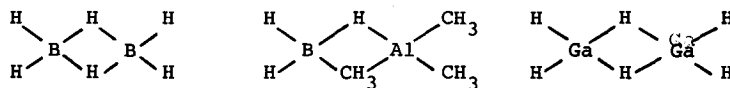
Batzutan, koordinazioa beste molekula berdín batez gertatzen da, dímeroak agertuz:.



Dimerizazio hau aluminioaren kasurako, eta kloroarekin eta beste halogenoekin -fluoroa salbu- gertatzen da. Anioia beste edozein anioi edo konplexu izan daiteke!

Aluminíotik hasita eta beherantz, konposatu organikoekin egitura oktaedrikoak lortzen díra: $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$, non $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$, edo Tl izan daitezke.

Hauetaz gain, boroak, aluminioak eta galioak lotura móeta oso berezí bat eman dezakete: lotura trízentrikoak. Adibidez,



Atomoen egitura konposatu hauetan tetraedrikoa da.

PROPIETATE FISIKOAK

	B	Al	Ga	In	Tl
Zenbaki atomiko	5	13	31	49	81
Pisu atomiko	10,81	26,981	69,72	114,82	204,37
Arradio atomiko	0,98	1,429	1,404	1,579	1,595
Arradio ioniko (M^{+3})	0,20	0,50	0,62	0,81	0,95
Arradio kobalente (tetraedrik)	0,88	1,26	1,26	1,44	1,47
Dentsitatea	Kr 3,33 Am 2,3	2,58 2,70	5,91	7,3	11,8
Fusio-puntua(°C)	2400?	660	29,8	155	302
Irakin-puntua(°C)	2550?	2270	2030	1450	1457
Ionizazio-poten- tzialea (V) 1.	8.28	5,96	5,97	5,76	6,07
3.	37,75	28,31	30,6	27,9	29,7
Elektronegatibitate (Pauling)	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Potentzial Stan. ($M^{+} \rightarrow M^{+3} + 3 e^{-}$)	-	-1,70	-0,53	-0,34	+1,25

PROPIETATE KIMIKOAK

	B	Al	Ga	In	Tl	
Egitura elektron.	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$	
Balentzia (Nagus)	3	1, <u>3</u>	1, 3	1, 3	<u>1</u> , 3	
Hidrogenoarekin	Borano ← ez dago hidruro definiturik →					
Halogenoekin	← erraz konbinatzen dira →					
Oxigenoarekin	← berotan garrekin erretzen dira, M_2O_3 emanez →					
Oxidoen propiet.	← kolorge → horia hotz iluna gorri bero beltz					
	Uretan ← Ez-solubleak uretan → solub.					
	← alkalinoekin solubleak → Alkalinoekin ez-sol.					
	← Ez-oxidatzaileak → oxidatzal					
Hidroxidoak	H_3BO_3	$Al(OH)_3$	$Ga(OH)_3$	$In(OH)_3$	$Tl(OH)_3$	
	← kolorgeak → iluna					
	Azido ahul	anfoteroak, sosan edo potasan solubleak, ez amoniakotan			base ahul	
Airearekin	-	oxido geruza batez estaltzen dira →				
Urarekin	Ezereere ez hotzetan. Baporea erreduzitu egiten da berotan					
Azidoekin	oxazidoek atakatzen diote	← Atake erraza, hidrogenoa askatuz →				
Alkaliekin	← hidrogenoa askatzen da → ← Ez dago atakerik →					
Nitrogenoarekin	Nitrueroak MN, zeintzu urarekin deskon- konposatzen diren, amoniakoa askatuz					-
Karbonoarekin	B_6C	karburoak, urez deskonposagarriak			-	

METALEEK EMATEN DITUZTEN GATZ TRIBALENTEEN PROPIETATEAK

Katioien Kolorea	← Kolorgeak →			
Kloruroak	$\text{Al}_2\text{Cl}_6^{+2}\text{AlCl}_3$	GaCl_3	InCl_3	TlCl_3
Sulfuroak	uretan hidrolisatzen dira	ez-hidroli- sagarria. Horia. Aze- tikotan ez solublea, bai azido sendoetan	hidrolisa- tzen da Tl_2S emanik, ez-solublea eta egonkor	
Sulfatoak	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	-
Alunbreak	← Alunbreak ematen dituzte →			Ez du ematen

Boroaren konposatuak

Hidruroak; Boranoak: B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , poliboranoak

Borohidruroak (Boranatoak) $\text{M}'[\text{BH}_4]$ eta $\text{M}''[\text{BH}_4]$

Diboranatoak $\text{M}'_2[\text{B}_2\text{H}_6]$

Dihidroxidiboranatoak (hipoboranatoak) $\text{M}'_2[\text{B}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]$

Halogenuroak: BF_3 , HBF_4 , BCl_3 , BBr_3 , BI_3

Oxigenatuak: suboxidoa: B_2O_2

azido hipoboriko $\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_4$

boriko anhidrido B_2O_3

azido borikoak: (orto) H_3BO_3 (meta) HBO_2

Boratoak: Metaboratoak (polimerizaturik) $(\text{NaBO}_2)_3$

Ortoboratoak $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$

Tetraboratoak $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Pentaboratoak KB_5O_8

Perboratoak

Sulfuroa B_2S_3

Nitrogenoarekin: BN boro nitruro

$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ borazol

Fosforo eta artsenikoarekin: BPO_4 boro fosfato

BAsO_4 boro artseniato

Karbono eta silizioarekin: B_4C , B_3Si , B_6Si

Boruro metalikoak: Ionikoak Mg_3B_2

Kobalenteak CaB_6

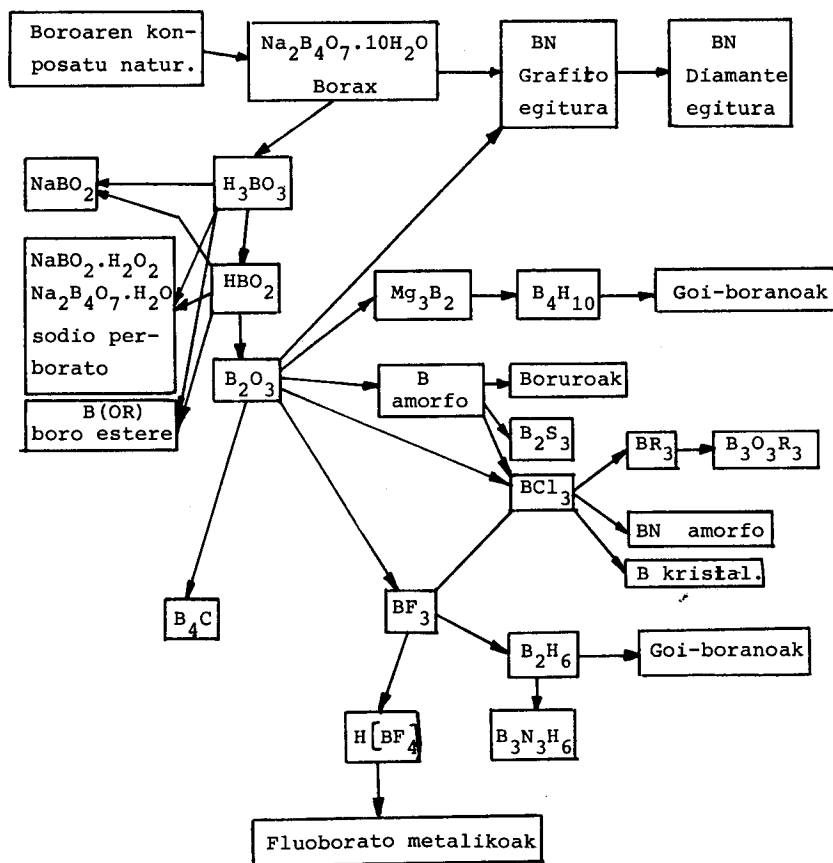
Konposatu organikoak: deribatu alkilatuak BR_3

azido alkilborikoak $\text{B}_3\text{O}_3\text{R}_3$

borosulfolak $\text{B}_3\text{S}_3\text{R}_3$

karboranoak $\text{B}_n\text{C}_m\text{H}_{n+m}$

BOROAREN INDUSTRIA



Aluminioa

Aluminioa, metale bezala, oso ikusia da, eta ez du pena merezi aipaturiko propietate orokorrez gain besterik esatea. Hala ere, alumiñoa lortzeko mineralerik garrantzitsuenak, aluminak, bai merezi duela.

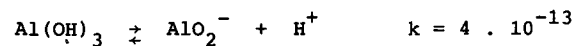
Alumina alumnio oxidoa da, Naturan oso ugari aurkitzen dena; aluminioak Lurrazalaren 8,7 % osatzen du; eta normalki bauxita izeneko nahaste batetan aurkitzen da.

Beti hidrataturik aurkitzen da, eta anfoteroa da, konportamoldea hau delarik

Ingurune azidotan $\text{pH} < 4,8$ base gisan:

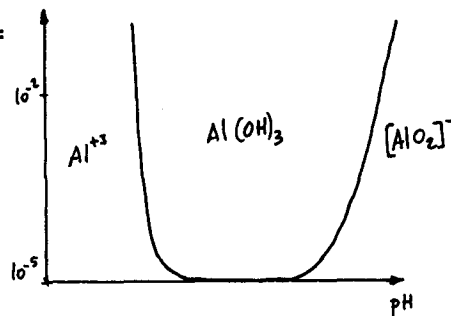


Ingurune basikotan $\text{pH} > 9,7$ azido gisan:



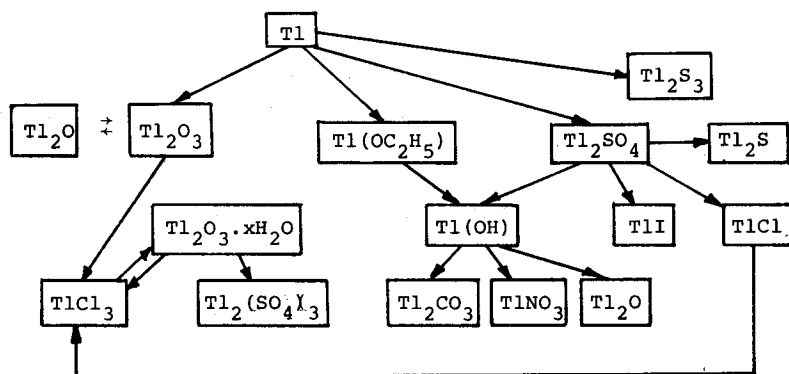
Tartean, hots, $4,8 < \text{pH} < 9,7$, aluminak prezipitatu egiten du, solubilitate-biderkaketa hau delarik; $\text{Al}^{+3} \text{OH}^- 3 = 10^{-32,7}$

Grafikoki, honela ikus daiteke:



Talioa

Talioa, boroarekin batera, taldeko elementurik bereziena da. Beraren kimikak zenbait berezitasun ba ditu. Taula batetan jarriz .



Talio-I-ek alkalinoekin zenbait kidetasun ditu, hala nola:

- . Hidroxidoa uretan solublea da, eta basikoa.
- . Hidroxido horrek CO_2 gasa absorbatzen du, Tl_2CO_3 emanez.
- . Tl^{+1} -k alunbreak ematen ditu aluminioarekin.
- . Hala ere halogenuroak eta sulfuroak ez dira solubleak
- . Zenbait gatz isomorfo daude: K_3PO_4 eta Tl_3PO_4
 K_2SO_4 eta $TlSO_4$

IVb TALDEA

Talde honetako elementuak karbonoa, silizioa, germanioa, eztainua eta beruna dira. Elementu guztien azken geruzetako egitura elektronikoa s^2p^2 da, denek ± 4 eta $+ 2$ balentziak dituzte, elementua arinago denean lehendabizikoa garrantzitsuago delarik, eta eztainuan eta, batez ere, berunean, $+2$ nagusia delarik.

Taldeko lehen elementuak berezitasun handiak presentatzen ditu, kimikaren adar bat berak soilik betetzen duelarik. Silizioaren artean kidetasun handiak daude, propietate fisikoetan batez ere. Eztainua eta beruna egiazko metaleak dira.

C-C lotura oso egonkorra da, katea luzeak sortzen dituelarik. Si-Si lotura ez da horren sendoa, gehienez 6 atomotako kateak formatzen ditu, eta luzeagoak formatzeko tarteko atomo bat beharrezko da, normalki oxigenoa delarik atomo hau. Gauza berdina gertatzen da germanioarekin.

MO_2 oxidoa beti azidoa da, aziditatea zenbaki atomikoarekin gutxitzen doalarik, eta GeO_2 anfoteroa da. SnO_2 ez da solublea, nahiz eta estannatoak eman ahal. PbO_2 oxidatzaile indartsua da, eta plumbatoak ematen ditu $pH = 12-13$ denean.

PROPIETATE FISIKOAK

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Zenbaki atomiko	6	14	32	50	82
Pisu atomiko	12,011	28,086	72,59	118,69	207,19
Arradio atomiko	7,77	1,375	1,444	1,623	1,704
Arradio kobalente	0,77	1,17	1,22	1,40	1,54
Arradio ioniko (M^{+2})	-	0,57	-	1,12	1,32
Arradio ioniko (M^{+4})	0,15	0,40	0,53	0,71	0,84
Arradio ioniko (M^{-4})	2,60	2,71	2,72	2,94	-
Dentsitate	diam3,5 graf2,3	2,33	5,32	gris5,78 zuri7,28	11,34
Fusio-puntua (°C)	3570	1412	973	232	327
Irakin-puntua (°C)	3470sub	2477	2960	2275	1613
Ionizazio-potentz. (V)	1. 11,22 4. 64,22	8,12 44,93	8,09 45,5	7,30 39,4	7,38 42,11
Elektronegatib. (Pauling)	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Konduktibitate	diam ez graf bai	← erdi eroale → ← eroale →			
Potentzial Stand. ($M \rightarrow M^{+2} + 2e^-$)	-	-	-	-0,136	-0,126

PROPIETATE KIMIKOAK

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Balentziak	2,±4	2,±4	2,±4	2,±4	2,±4
Metalikotasuna	Ez metalikoak → metalikotasun hazkorra →				
Hidruroak (MH ₄)	→ egonkortasun deshazkorra →				
Kloruroak	-	-	GeCl ₂	SnCl ₂	PbCl ₂
	CCl ₄	SiCl ₄	GeCl ₄	SnCl ₄	PbCl ₄
Sulfuroak	CS ₂	SiS ₂	GeS ₂	SnS ₂	PbS
Anioi oxigenat	CO ₃ ⁻²	SiO ₃ ⁻²	GeO ₃ ⁻²	SnO ₃ ⁻²	PbO ₃ ⁻²
				[Sn(OH) ₆] ⁻²	[Pb(OH) ₆] ⁻²
Katioi sinpleak	-	-	-	Sn ⁺²	Pb ⁺²
MO-ren basikotas.	→ basikotasun hazkorra →				
MO ₂ -ren azidotas.	→ azidotasun deshazkorra →				
HCl(g)-arekin	-	SiHCl ₃	GeHCl ₃	SnCl ₂	PbCl ₂
		SiCl ₄	GeCl ₄		
HCl disoluzioare.	-	-	-	SnCl ₂	PbCl ₂
				Bero + kontz.	oso mo- tel
HNO ₃ , bero eta kontzentratuare.	← MO ₂ oxidoa →				
					Pb(NO ₃) ₂ hotzetan ere

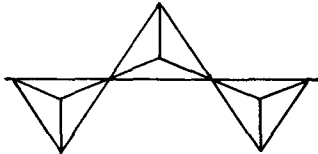
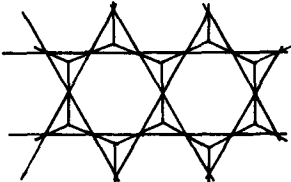
SILIZIOA, SILIZEA ETA SILIKATOAK

Silizioa Lurrazalean aurkitzen den elementurik ugariena da, oxigenoaren ondoren (27 %). Elementu gisan ez da inoiz aske aurkitzen, oxigenoarekin konposatu oso egonkorak ematen baititu.

Normalki silize bezala (SiO_2) aurkitzen da -kuartzo, tridimita, kristobalita-, edo silikato bezala.

SILIKATOEN KLASIFIKAZIOA

Izena	Si:O erlazioa	Egitura	Adibideak
I.- NESOSILIKATOAK	1:4	tetraedro ez- dependenteak	Mg_2SiO_4 magnesio ortosilikato BeSiO_4 fenazita
II.- SOROSILIKATOAK			
	2:7	2 tetraedro	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ thort- veitita
	1:3	ziklosilikato	$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ Benitoita
	2:5	6 tetraedro- tako eraztun	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{30}$ Berilo $\text{KCa}_2\text{AlBe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ Milarita ...

III.- INOSILIKATOAK	1:3	Makroegitura linealak	<u>Piroxenoak</u> $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]_n$ diopsido
	4:11	Bi katea elkarturik	<u>Anfibolak</u> $[\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2]_n$ trebolita
IV.- FILOSILIKATOAK	2:5	Makroegitura launak	$[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_n$ Talko
			
V.- TEKTOSILIKATOAK	1:2	Makroegitura tridimentsio- nalak	Kuartzo, Feldespatu, Kristobalita
$(\text{SiO}_2)_n$			

SILIZIOAREN KONPOSATUAK

Silizioak, karbono atomoarekin dituen kidetasunaren kausaz, karbonoaren tokia har dezake zenbait egituratan, konposatu organikoak sortuz. Hauk bi eratakoak izan daitezke:

- * Karbonozko zenbait atomo substituiturik lortzen diren organosilikatoak
- * karbono-kateak bezalako konposatuak, zeintzutan karbonoaren ordeztu silizioa baitago, silanoak, halebria.

Ikus dezagun zenbait exenplu:

SILANOAK: Silano SiH_4

Disilano Si_2H_6

...

Formula generala: $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ $n = 1, 6$

ORGANOSILANOAK : Metilsilanoa CH_3SiH_3

tetrametilsilanoa $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$

Disila-2,4-pentano $\text{CH}_3\text{-SiH}_2\text{-CH}_2\text{-SiH}_2\text{-CH}_3$

Halogenosilanoak. I. Saturatuak

SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
Tetrafluorosilano	...	...	...
Si_2F_6	Si_2Cl_6	Si_2Br_6	Si_2I_6
Hexafluorodisilano	...	...	...
-	Si_3Cl_8	Si_3Br_8	-
	Oktaklorotrisilano	...	

Halogenosilanoak. II. Ez-saturatuak

SiHF_3	SiHCl_2	SiHBr_3	SiHI_3
Silizifluoroformo			
Trifluorosilano	...	...	...
-	SiH_2Cl_2	SiH_2Br_2	SiH_2I_2
	Diklorosilano	...	...
SiH_3F	SiH_3Cl	SiH_3Br	SiH_3I
Fluorosilano	...	...	...
-	$\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$	-
	klorodisilano	...	

Hauetaz gain, monohalogenuro eta dihalogenuro zenbait polimero gisan soilik agertzen dira:



Halaber, azido fluorosilizikoa aipagarria da: $\text{H}_2 \text{SiF}_6$

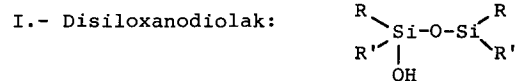
SILANOLAK

Alkoholaren konposatu kideak dira, baina karaktere azidoagoa dute. Alkohol primarioen silanol kiderik ez da isolatu; alkohol sekundarioen kiderik, bakarrik 4 silanol isolatu dira, sinpleena dietilsilanol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOH}$ delarik.

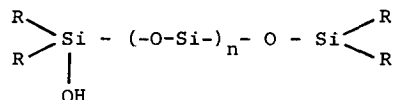
Silanol tertziario ugari ezagutzen dira: $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$,... hauk uretan ez-solubleak dira, eta deshidratazioz siloxanolak ematen dute: $\text{R}_3\text{Si-O-SiR}_3$, etereen pareko direnak.

SILANODIOLAK

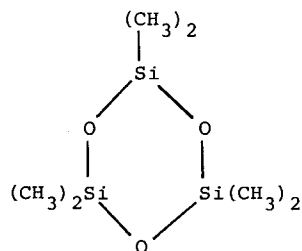
Alkoholaren gertatzen ez diren diolak, silizio atomo bate-tako silanodiolak ezagutzen dira: $\text{RR}'\text{Si}(\text{OH})_2$. Hauk, deshidrata-tuz, zera ematen dute:



II.- Polisiloxanodiolak (silikonak):

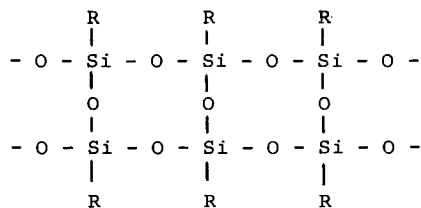


III.- Polisiloxano ziklikoak (trimeroak edo tetrameroak)



SILANOTRIOLAK

Bat bakarrik isolatu da: $(C_6H_5)_3Si(OH)_3$, eta normalki pres-takuntza saiatu denean, polikondentsazioz silikonak lortzen dira:



Silizioak beste konposatu asko ematen ditu, hala nola alkoxisilanoak $(CH_3)_3Si-O-CH_3$, Sililestereak $(CH_3)_3Si-O-C(=O)-CH_3$ silazonak $(CH_3)_3Si-NH_2$. Baina garrantzitsuenak silikonak dira.

SILIKONAK

konposatu hauk siloxano polimerizatuak baizik ez dira. Lor-bidea ez da zaila: Grignard-en organomagnesiumaren gainean silizio tetrakloruroaren eraginaz (edo halogenuro organiko bat, R-X -R alkil erradikal bat- edo Ar-X -Ar aril erradikal bat-, kobre silizio nahaste baten gainetik pasatuz), silanolak lortzen dira, eta hauk deshidratatuz, siloxano polimerizatuak edo silikonak lortzen dira.

Polimerizazio horik mugatu edo gidatu egin daitezke, nahi diren propietateak dituzten silikonak lortuz. Silikonak, likido biskotsuak, solido elastikoak, erretxina gogorrak eta disolbagaitzak, hidrofoboak eta berotan ez-fusibleak izan daitezke. Ikusten denez, propietate oso onak denak.

KARBONOAREN ETA SILIZIOAREN ARTEKO KIDETASUN ETA DIFERENTZIAK

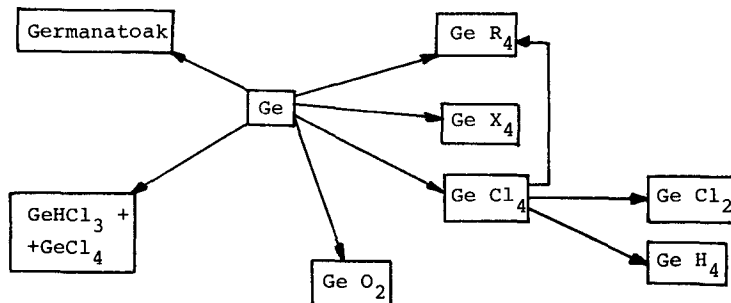
Kidetasunak egitura elektronikotik datoz. KObalentzia arrunta 4 da, eta honen hibridazioa sp^3 da.

Diferentziak ugariagoak dira:

Atomoen egitura desberdina da (eta, beraz, arradioa, elektro-negatibitatea, lotura-energiak...). Desberdintasun nagusi bat hau da, silizioak ezin du lotura bikoitzik eman, ez eta ere pareko konposaturik.

Honetaz gain, SiO_2 eta CO_2 zeharo desberdinak dira. Beste alde batetik, silizioak, karbonoak ematen ez duen konbinazio-moeta batzu ematen ditu, d orbitaleak parte hartzen dutelarik: $[SiF_6]^{-2}$, $[F_4Si[N(CH_3)_2]_2]$.

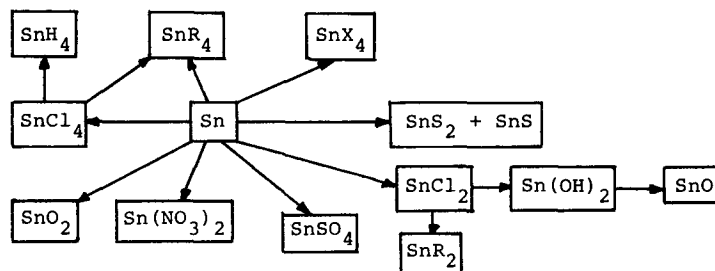
GERMANIOAREN KIMIKA



X ; halogeno bat

R : erradikal alkiliko

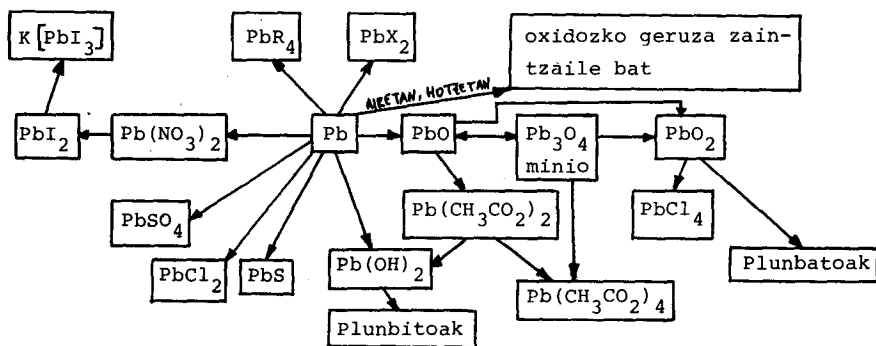
EZTAINUAREN KIMIKA



X : halogeno bat

R : erradikal alkiliko

BERUNAREN KIMIKA



Vb TALDEA

Talde honetan nitrogenoa, fosforoa, artsenikoa, antimonioa eta bismutoa ditugu. Elementu hauk ezken geruzan 2 elektroi s eta 3 elektroi p dituzte. Kobalentekei, +3 balentziaz lotuko dirateke. Hibridazioak emanez, (sp^3) orbitaleak ematen dituzte. Batzutan d orbitaleak sartzen dira hibridazioetan -nitrogenoan eta bismutoan salbu-.

Elementu guztiak elektronegatiboak dira, eta, hala ere, amonio bezalako katioiak ematen dituzte, bismutoak salbu. Horrela, NH_4^+ , PH_4^+ , $[N(CH_3)_4]^+$, $[Sb(CH_3)_4]^+$, ... agertzen dira.

Beste taldeetan bezala, taldeko lehendabiziko elementua pixka bat berezia da, arradio atomikoa oso txikia baita. Ez-metale purua da, oso txikia, eta hidrogeno-loturak ematen ditu.

Zenbaki atomikoa handitzen denean, metalikotasuna agertzen da, azken elementua metale izanik.

PROPIETATE FISIKOAK

	N	P	As	Sb	Bi
Zenbaki atomiko	7	15	33	51	83
Pisu atomiko	14,007	30,974	74,922	121,75	208,98
Arradio kobalente	0,70	1,10	1,21	1,40	1,52
Arradio ionik(M^{-3})	1,71	2,12	2,22	2,45	-
Arradio ionik(M^{+3})	-	-	0,69	0,90	0,96
Arradio ionik(M^{+5})	0,11	0,34	0,47	0,62	0,74
Dentsitate(gr/cc)	0,804 (lik)	1,83- 2,20	1,97- 5,73	6,71	9,82
Fusio-puntua(°C)	-210	44,1	817 (36 atm)	630	271
Irakin-puntua(°C)	-195,5	287	670 (sublim)	1365	1560
Ionizazio-poten- tziala (V)					
1.	14,48	10,9	10,5	8,5	8,0
3.	47,40	30,12	28,0	24,7	25,24
Elektronegatib. (Pauling)	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Alotropiak	-	P gorria P zuria P beltz (metalik, ez-egonk)	As gris As hori As beltz	Sb gris Sb hori Sb beltz	Sn metal.

PROPIETATE KIMIKOAK

	N	P	As	Sb	Bi
Oxidazio-graduak	-3,-2,-1,0 +1,2,3,4,5	-3,-1,+1, +3,+4,+5	-3,-1,+1, +3,+5	-3,-1,+1, +3,+5	-3,+2,+3, +4,+5
Metalikotasuna	Ez-metale	metalikotasun hazkorra →			
Karaktere metali- ko duen forma iso- tropikoaren egon- kortasuna	-	Ez-egonkor	← Egonkor	Bakarra	
Hidruroa (MH ₃)	← Egonkortasun hazkorra ←				
(MH ₃ +H ₂ O) nahas- tearen basizitat.	Base ahul	base oso ahul. Ez- egonkor	← Ez-basikoak →		
Kloroarekin	-	← Garra hartzen dute, MCl ₃ formatuz →			
MCl ₃ -ren karak	Kobalente	kobalente	← partzialki ioniko	zeharo ioniko	
M ⁺³	→ Egonkortasun haskorra →				
M ₂ O ₃ -ren azidit	Azido	Azido	Azido	Anfotero	Basiko
M ⁺⁵	→ Egonkortasun deshazkor →				
M ₂ O ₅ -en azidit	→ ahulago zenbaki atomiko altuagoekin →				
Azidoak H ₃ MO ₄ (orto)	meta	orto	orto	orto	meta
H ₄ M ₂ O ₇ (piro)		piro	piro	piro	
HMO ₃ (meta)		meta	meta	meta	
M ⁺³ katioiak	-	-	-	Sb ⁺³	Bi ⁺³
MO ⁺ katioiak	-	-	-	SbO ⁺	BiO ⁺
Sufrearekin	Ez, zuzen indirektu- ki, N ₄ S ₄ , eta NS ₂	poliki hotz bortitz bero P ₄ S ₃ , P ₄ S ₇ , P ₄ S ₁₀	Fusioz As ₄ S ₁₀	Fusioz Sb ₂ S ₃	Fusioz Bi ₂ S ₃
Metaleekin	Batzurekin, zuzenki. Intertzio- konposatuak	Gehienek fosfuroak ematen di- tuzte	Erreakzio biolentoak alkalinoekin eta lu- rralkalinoekin. Bes- teekin aleazioak		Aleazioak

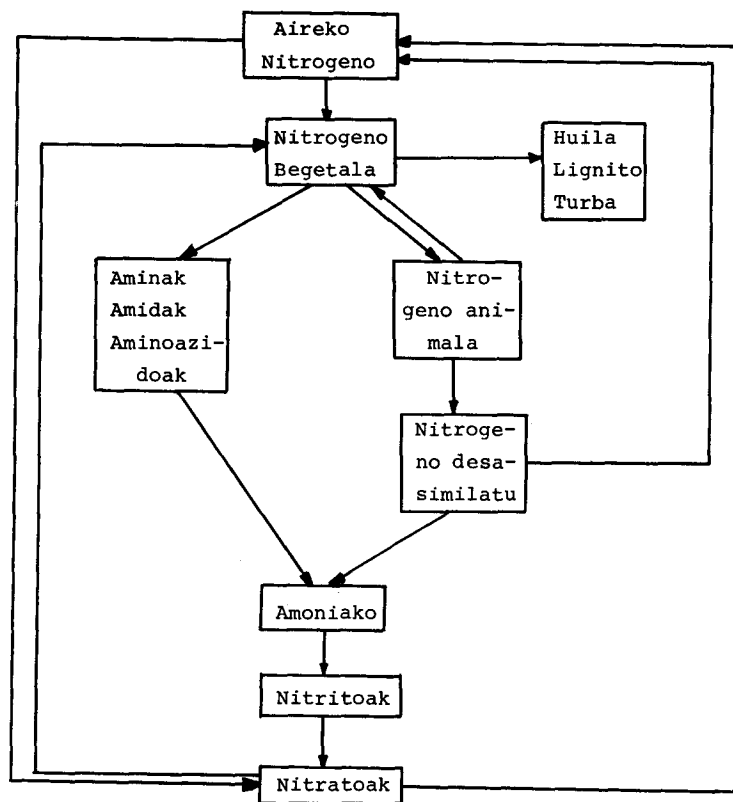
	N	P	As	Sb	Bi
HCl-ren eragina	-	200°C-tan presio al- tutan, PH ₃	Ez aietan		
H ₂ SO ₄ -ren eragina	-	berotan, SO ₂ eta H ₂ S	Ez, diluitu dagoenean, kontzentratua, eta berotan, SO ₂		
HNO ₃ -ren eragina	-	H ₃ PO ₄	berotan, H ₃ MO ₄		Bi(NO ₃) ₃
			hotzetan H ₃ AsO ₃		
Lixibekin	-	PH ₃ , fos- fitoak, fosfatoak hipofos- fatoak	-	oxidazio presio pean	-
NaOH-rekin fusioa	-	Oxidazio	Na ₃ AsO ₃ + H ₂	-	-

NITROGENOAREN AZTERKETA

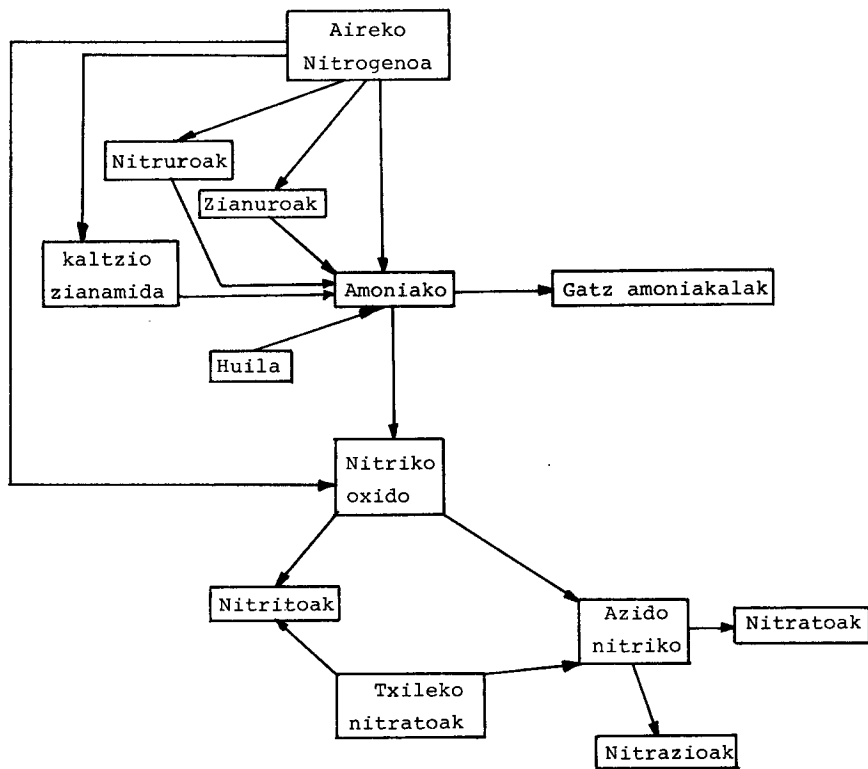
Nitrogenoaren oxidoak, azidoak, eta ioiak

OXIDOAK	Azidoak	Ioiak
N ₂ O (:N≡N-O)	H ₂ N ₂ O ₂ (HO-N=N-OH)	-
NO	H ₂ NO ₂	NO ⁺
N ₂ O ₃	HNO ₂	NO ₂ ⁻
N ₂ O ₄	HNOO ₂	NO ₂ ⁺
N ₂ O ₅	HNO ₃	[NO ₃] ⁻
NO ₃	HNO ₄	-

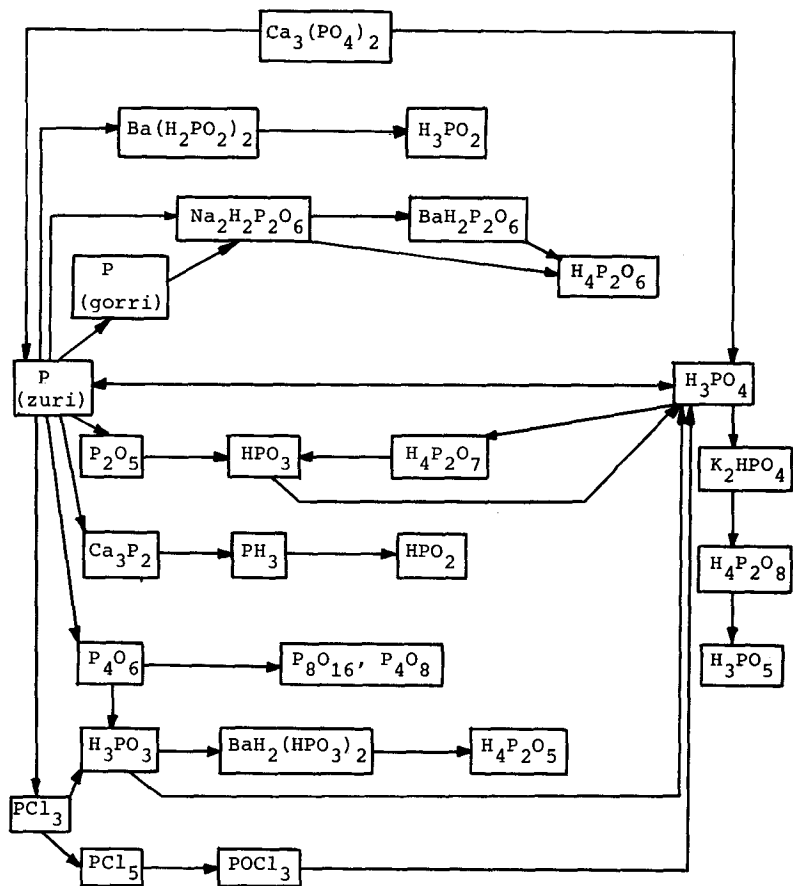
NITROGENOAREN ZIKLOA



NITROGENOAREKIKO INDUSTRIA

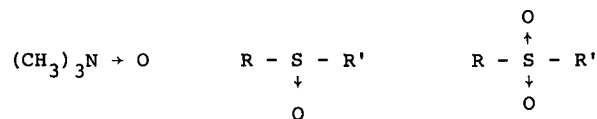


FOSFOROAREN KIMIKA



VIIb TALDEA

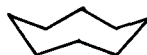
Talde honetako elementuak hauk dira, oxigenoa, sufrea, selenioa, telurioa, eta polonioa, azken hau erradioaktiboa izanik. Azken geruzan 2 elektroi s eta 4 elektroi p ditzuzte, ba dirudi arrunta izango dela kobalentzia zortzikotea osatzeko. Balentzia-geruzan dauden 6 elektroiak binaka elkar daitezke, hiru bikote osatuz. Gero, beste bikote bat har dezakete, elementua bikote-hartzaile delarik, eta lotura kobalente datibo bat osatuz:



Kobalentzia honetaz gain, kobalentzia normala agertzen da, s eta p orbitalen arteko hibridazio bat gertatuz.

Elementu hauek ez ditzuzte $\text{M} = \text{M}$ loturarik ematen, emango balute, molekulak diamagnetikoak lirateke, eta egiatan paramagnetikoak dira.

Sufreak eta selenioak M_8 molekula ziklikoak ematen ditzuzte:



Sufrea eta oxigenoa ez-metaleak dira, selenioan propietate metalikoak nabari dira, eta polonioa metalikoa dela ematen du.

$\text{M} = \text{M}'$ lotura bikoitza soilik SO molekulan agertzen da. CO molekularen lotura beste era batetako da (ikus orbital mole-

kularrak), eta soilik konposatu organikoetan (aldehidoak eta zetonak) agertzen da lotura bikoitz bezala.

Oxigenoaren propietateak bereziak dira taldeko beste elementuekiko, beraren arradio atomiko txikiaren kausaz. Hau da Lurrazalaren elementurik ugariena (47 %)

PROPIETATE FISIKOAK					
	O	S	Se	Te	Po
Zenbaki atomiko	8	16	34	52	84
Pisu atomiko	15,999	32,064	78,96	127,60	210
Arradio atomiko	-	1,27	1,40	1,60	1,76
Arrad ioniko(M^{-2})	1,40	1,84	1,98	2,21	-
Arrad kobal	0,66	1,04	1,17	1,37	-
solidoaren densitate	1,44	2,06	4,80	6,24	9,2
Ionizatze-potentzial(V) 1.	13,61	10,36	9,75	9,01	-
2.	34,93	23,3	21,3	-	-
Afinitatea(V)	7,28	3,44	4,21	-	-
Elektronegat.	3,5	2,5	2,4	2,1	2,6
Fusio-puntu($^{\circ}C$)	-218,9	114,5	217	450	255
Irakin-puntu($^{\circ}C$)	-183	444,6	684,8	990	962
Alotropiak sol	O ₂ α O ₂ β O ₂ γ O ₃	-	Se gris Se ₈ gorri	Te hex. Te amor.	Po α Po β
Alotropia lik	O ₂ , O ₃	S _λ , S _μ S _π	-	-	-
Alotropia gas	O ₂ , O ₃	S ₈ , S ₆ , S ₄ , S ₂ , S	Se ₈ , Se ₇ , Se ₂ , Se	Te ₂	-

PROPIETATE KIMIKOAK

	O	S	Se	Te	Po
Balentziak	-2, -1	-2,2,+4,+6	-2,4,6	-2,2,4,6	-2,2,4
Hidruroak	H ₂ M	hidruroaren egonkortasun deshazkorra → denak kobalenteak			
Oxidoak(MO ₂)	-	Azidoa	Azidoa	Anfoteroa	-
(MO ₃)	-	oxidatzaileagoak →			
Oxidoen ur-di- soluzioaren azidotasuna	-	Azidotasun deshazkorra →			
H ₂ SO ₄ kontzen	-	Berotan SO ₂	soluzio berdea	soluzio gorria	Soluzio gorria
HNO ₃ kontz.	-	H ₂ SO ₄	oxidazioa	TeO ₂	Soluzio horia
lixiba alkal	-	Sulfuroak polisulfuroak tiosulfatoak sulfitoak	seleniuro hidrolisa garriak	telururo + telurito	Na ₂ Po
Metaleekin	Oxidoak	Sulfuroak	Seleniuroak berotan	telururoak berotan Aleazioak	-

OXIGENOAREN IOIAK ETA MOLEKULAK

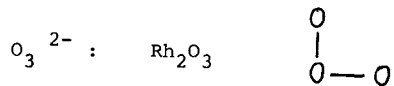
O_2 : paramagnetikoa.



O_4 : bi molekula elkartuta

O_2^- : superoxido ioia (KO_2 , NaO_2 , ...) paramagnetikoa.

O_2^{-2} : peroxido ioia (Na_2O_2 , K_2O_2 , ...)



O_3^- : ozonido ioia, paramagnetikoa

HALOGENUROAK

	O	S	Se	Te	Po
F	F_2O_2	S_2F_2	-	-	-
	F_2O	S_2F_4	Se_2F_4	TeF_4 Te_2F_{10}	-
		S_2F_6	SeF_6	TeF_6	
Cl	Cl_2O_7				
	Cl_2O_6				
	ClO_2	$S_xCl_2 (x>3)$ S_2Cl_2	Se_2Cl_2		
	Cl_2O	SCl_2		$TeCl_2$	$PoCl_2$
		SCl_4	$SeCl_4$	$TeCl_4$	$PoCl_4$

	O	S	Se	Te	Po
Br	BrO ₃				
	BrO ₂				
	Br ₂ O	S ₂ Br ₂	Se ₂ Br ₂	TeBr ₂	PoBr ₂
			SeBr ₄	TeBr ₄	PoBr ₄
I	I ₂ O ₅				
	I ₄ O ₉				
	I ₂ O ₄				
				TeI ₄	PoI ₄

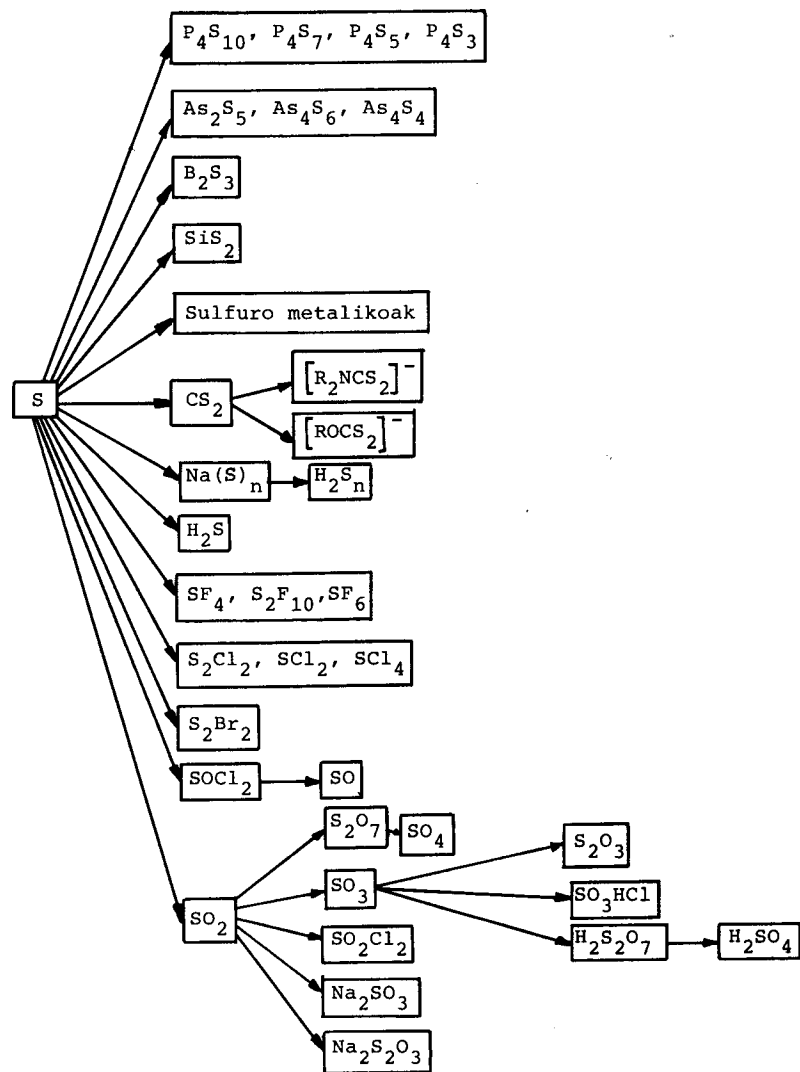
TALDEKO OXIDOAK

S	Se	Te	Po
S ₂ O			
SO	SeO	TeO ?	PoO ?
S ₂ O ₃	Se ₂ O ₃	-	-
	SeSO ₃	TeSO ₃	PoSO ₃
			PoSeO ₃
SO ₂	SeO ₂	TeO ₂	PoO ₂
	Se ₂ O ₅		
SO ₃	SeO ₃	TeO ₃	PoO ₃
S ₂ O ₇			
SO ₄			

SUFREAREN AZIDO OXIGENATUAK

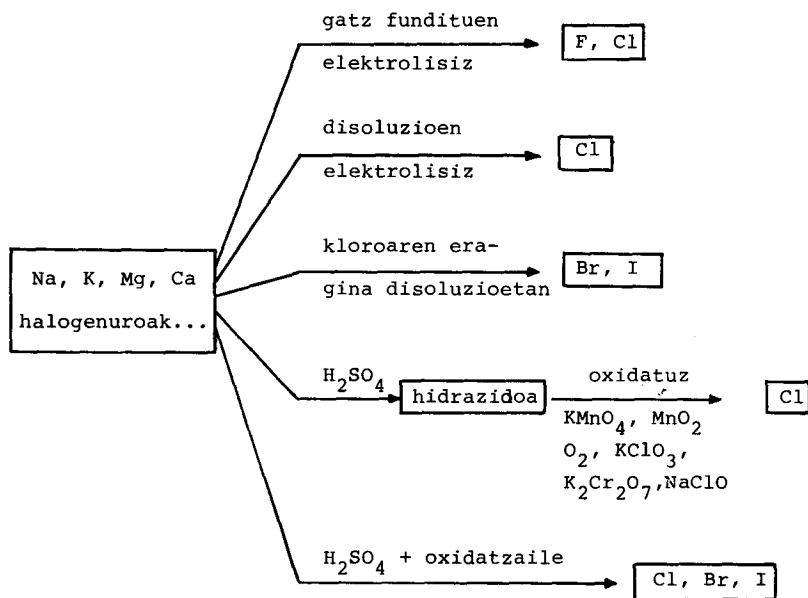
H_2SO_2	:	azido sulfoxiliko
$H_2S_2O_3$	:	azido tiosulfuriko
$H_2S_2O_4$	:	azido hidrosulfuroso
H_2SO_3	:	azido sulfuroso
$H_2S_2O_5$	:	azido piro-sulfuroso
H_2SO_4	:	azido sulfuriko
$H_2S_2O_7$	:	azido piro-sulfuriko
$H_2S_2O_8$	:	azido perdisulfuriko
H_2SO_5	:	azido persulfuriko
$H_2S_2O_6$	:	azido ditioniko
$H_2S_3O_6$	:	azido tritioniko
$H_2S_4O_6$	:	azido tetratationiko
$H_2S_5O_6$	:	azido pentatationiko
$H_2S_6O_6$	:	azido hexatationiko
$H_2S_8O_6$	:	azido oktatationiko
$H_2S_{10}O_6$	:	azido dekatationiko

SUPREAREN KIMIKA

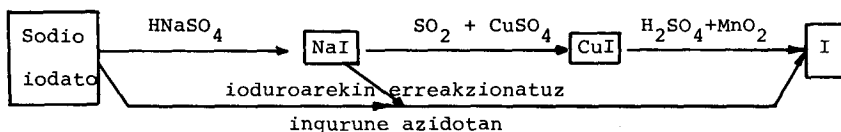


VIIb TALDEKO ELEMENTUAK

Elementu hauk halogenoak dira, fluoro, kloro, bromo, iodo eta astato, azken hau erradioaktiboa delarik. Naturan beti konbinaturik aurkitzen dira, bai halogenuro forman, eta bai gatz bezala, nitratoekin batera. Lorbideak hauk dira, nagusiki:



Iodoak beste bide berezi bat ere ba du:



Elementu hauk oso elektronegatiboak dira, X^- anioiak oso egonkorak direlarik. Kimikoki bi eratara jokatzen dute, kristale ionikoak emanez, edo elektroï-bikote bat emanez (kobalentzia daitibo).

PROPIETATEAK

	F	Cl	Br	I	At
Zenbaki atomiko	9	17	35	53	85
Masa atomiko	18,998	35,45	79,909	126,904	210
Arradio kobalen	0,72	0,99	1,14	1,33	-
Arradio ionik X^-	1,33	1,87	1,96	2,20	-
Ionizazio-pot(V)	17,34	12,95	11,80	10,6	-
Afinitatea (V)	3,62	3,79	3,56	3,28	-
Elektronegatibit	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Egoera fis (15°C)	gas	gas	lik	lik	-
fusio-puntua(°C)	-219,6	-101,04	-7,3	114	-
irakin-puntua(°C)	-188	-34	58,75	183	-
oxidazio-gradua	-1	-1,1,3, 5,7	-1,1,5	-1,1,5,7	-
potent. Stand. (V) $2X^- \rightarrow X_2 + 2e^-$	2,87	1,385	1,087	0,535	-
urarekin	denak oxidatzaileak dira uretan				-
ez-metaleekin	gehienekin konbinatzen dira				-
metaleekin	ia denekin konbinatzen dira				-
Substantzia orga	Substituzio-erreakzioak				-
deskon- posatu	adizio-erreakzioak konposatu ez-saturatuekin				-

HALOGENOEN ARTEKO KONPOSATUAK

<u>Molekulak</u>	ClF	ClF ₃	BrF ₅	IF ₇		
	BrF	BrF ₃	IF ₅			
	ICl	ICl ₃				
	IF					
	IBr					
<u>Anioiak</u>	I ₃ ⁻	ICl ₂ ⁻	IBrCl ⁻	BrF ₄ ⁻	ICl ₃ F ⁻	IF ₆ ⁻
		IBr ₂ ⁻		ICl ₄ ⁻		
		AtCl ₂ ⁻				
<u>Katioiak</u>	BrF ₂ ⁺	IF ₄ ⁺				
	ICl ₂ ⁺					

IODOA, kasu berezia

Iodoa, masa atomiko altuaren kausaz, propietate basiko bartzu ditu, eta I⁺ eta I₃⁺ katioiak dituzten zenbait konposatu ezagutzen dira, hala nola IClO₄. IOH formula duen konposatua azido baten propietateak baino base batenak ditu, eta gehiago da, beraz, iodo hidroxidoa, azido hipiodosoa baino.

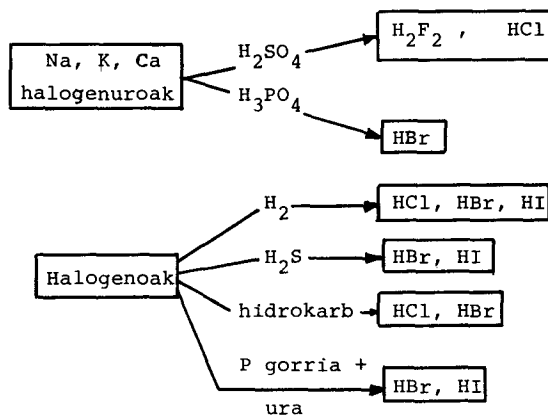
Iodoa tribalente ere izan daiteke zenbait konposatutan, hala nola, IPO₄, eta I₄O₉ [I(IO₃)₃]; iodo iodato .

HIDROGENO HALOGENUROAK

(Hidrazido halogenatuak)

HX formula duten konposatuak dira. Uretan propietate azidoak dituzte.

Lor bideak:



PROPIETATEAK

	HF	HCl	HBr	HI
Egoera fisiko	likido	gas	gas	gas
fusio-puntua(°C)	-83,7	-114,2	-81,6	-50,7
irakin-puntua(°C)	19,5	-85	-66,8	-35,4
X-H loturaren energia(Kcal/mol)	134,6	103,2	87,5	71,4
karaktere ioniko (%-tan)	44,6	17	11,4	4,5
aziditatea	ahula	sendoa	sendoa	sendoa
beirarekin	ataka-tzen du	ez dute beira atakatzen		

HALOGENUROAK

Halogenuroak halogenoek metaleekin formatzen dituzten konposatu binarioak dira. Gehienak solubleak dira, ez-solubleak hauk direlarik

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Ag^+, Tl^+, Au^+, Cu^+	Solubleak	Ez-solubleak		
Hg^{+2}	Solublea	solublea	gutxi solub	ez-solublea
$Ca^{+2}, Mg^{+2}, Al^{+3}$	Ez-solubleak	oso solubleak		

HALOGENUROEN KLASIFIKAZIOA

Biderik errazena hau da: halogenuro ioniko, kobalente edo konplexuak, lotura-moeten arauera.

Halogenuro ionikoak

Solidoetan, sare ionikoak osatzen dituzte. Halogenuro ionikoak hauk dira: metale alkalinoenak (litioa batzutan salbu), lurral-
kalinoenak (berilioa salbu), lantanido gehienenak, uranioarenak, trantsizio elementuenak, eta zenbait transuranidoenak. Hala ere, zenbait kasutan, lotura kobalentea ere agertzen da.

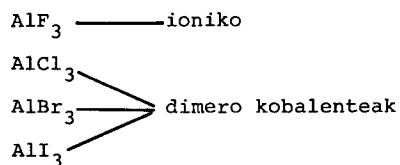
Karga/arradio ioniko erlazioa hazten denean, karaktere kobalentea ere handiagotu egiten da:

KCl ionikoa	$CaCl_2, ScCl_3$ partzialki kobalen.	$TiCl_4$ kobalente
----------------	---	-----------------------

Elementu batek balentzia bat baino gehiago duenean, oxidazio-gradu baxuenek halogenuro ionikoak ematen dituzte, eta altuenek halogenuro kobalenteak. Adibidez,

ionikoa	SnCl_2	UF_4
kobalente	SnCl_4	UF_6

Halogenuroaren tamainak ere garrantzia dauka:

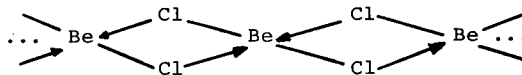


Halogenuro ioniko gehienak uretan disolbatzen dira. Salbuespenak Cu^+ , Ag^+ , Hg_2^{+2} eta Pb^{+2} katioien kloruroak, bromuroak eta ioduroak.

Halogenuro kobalenteak

Halogenuro kobalenteek solidoan egitura molekularra dute, molekulak vander Waals-en indarrez lotuta daudelarik. Fusio- eta irakin-puntuak baxuak izango dira, eta oso hegazkorrak.

Elementu elektronegatiboek eta oxidazio-gradu altuko metaleek honelako halogenuro kobalenteak ematen dituzte. Batzutan, halogeno-zubiak ikusi izan dira:



HALOGENURO KOBALENTEEN ETA IONIKOEN ARTEKO DESBERDINTASUNAK

Kobalenteek irakin-puntu baxuago dute ionikoek baino:

LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄
1380	490	12,5	76
NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄
1440	1400	183	57
KCl	CaCl ₂	GaCl ₃	GeCl ₄
1380	1600	201	86,5

Fusio-puntuak ere oso desberdinak dira:

LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄
614	404	-107	-23
NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄
800	714	193	-70
KCl	CaCl ₂	GaCl ₃	GeCl ₄
770	782	78	-49,5

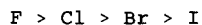
Kobalenteek, funditurik daudenean, konduktibitate elektriko baxuagoa dute:

LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄
166	0,084	0	0
NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄
134	29	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0
KCl	CaCl ₂	GaCl ₃	GeCl ₄
104	52	10^{-5}	0

Halogenuro konplexuak

Arruntenak $[MX_4]$ eta $[MX_6]$ dira, dagozkien balentziekin.
 Fluoroarekin metaleen oxidazio-egoera arraroak agertzen dira:
 $Cs_2[CoF_6]$ (Co^{+4}), $K_3[CuF_6]$ (Cu^{+3}), ...

Konposatu hauen egonkortasuna honela doa:



HALOGENOEN OXIDOAK ETA AZIDO OXIGENATUAK

F		Cl		Br		I	
Oxid	Azid	Oxido	Azido	Oxido	Azido	Oxido	Azido
F_2O	-	Cl_2O	$HClO$	Br_2O	$HBrO$	-	HIO
F_2O_2	-	-	-	-	-	-	-
-	-	ClO_2	$HClO_2$	BrO_2	$HBrO_2$	I_2O_4	
			$HClO_3$		$HBrO_3$	I_4O_9	
				Br_3O_8		I_2O_5	HIO_3
		Cl_2O_6					
		Cl_2O_7	$HClO_4$			$I_2O_7?$	HIO_4 (meta)
							$H_4I_2O_9$ (dimeso)
							H_3IO_5 (meso)
							H_5IO_6 (para)

0 TALDEA

Talde honetako elementuak, helio, neon, argon, kripton, xenon eta radon, azkena erradioaktiboa, airean deskubrituak izan dira azken mendearen bukaeran. Beraien proportzioa airean oso txikia da; ehunekobestetan,

Ar : 0,93
 Ne : $1,8 \cdot 10^{-3}$
 He : $5,3 \cdot 10^{-4}$
 Kr : $1,5 \cdot 10^{-4}$
 Xe : $8 \cdot 10^{-6}$
 Rn : $6 \cdot 10^{-18}$

Gas hauk airearen distilazio frakzionatuz lortzen dira, edo eta absortzio selektiboz.

PROPIETATEAK

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Zenbaki atomiko	2	10	18	36	54	86
Pisu atomiko	4,0026	20,183	39,948	83,80	131,3	222
Arradio atomiko	1,25	1,42	1,65	1,97	2,18	-
Fusio-puntua	-	-248,67	-189,3	-156,6	-112	-71
Irakin-puntua	-268,94	-245,9	-185,8	-153,2	-108,0	-65
Ionizazio-pot (V)						
1.	24,58	21,56	18,76	14,00	12,1	10,7
2.	54,40	41,0	27,7	26,4	21,1	-

Elementu hauk kimikoki geldoak dira, molekulak monoatomi-koak direlarik. Molekulen arteko elkarrakzioak oso txikiak dira; irakin- eta fusio-tenperaturak oso baxuak dira, eta elkarretik oso hurbil.

Arradio atomikoa hazten doanean, polarizabilitatea haziz doa, eta van der Waals-en indarrak ere. Horregatik irakin- eta fusio-puntuak, eta baporizazio-beroa handituz doaz.

Helioa ezin da solidizatu, presio altuen pean izan ezik. Elementu honek propietate oso bereziak ditu likidoa gainhozten denean. 2,18°K-tako tenperaturan helioa helio-II-tan fransformatzen da, zeinek biskositatea oso baxua, eta konduktibitate termikoa oso altua baititu.

Gas noble guztiek oso egonkorak dira, eta ionizazio lehen potentziala oso altua da. Denbora luzetan kimikoki geldoak kontsideratuak izan dira. 1933.ean Pauling-ek zera sugeritu zuen, gas nobleen atomo pisatuenak lehen ionizatze-potentziala baxue-na dutelarik, elementu elektrofilikoekin (O eta F) konposatuak formatu behar zituztela.

1962.ean lortu zen horrelako lehen konposatua: $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]$: xenon hexafluoroplatinatoa. Gero XeF_2 , XeF_4 , eta XeF_6 ere sintetisatu dira, Oxigenoarekin XeOF_4 eta XeO_3 sintetisatu dira. Xenonaren oxidazio-graduak +1,+2,+4,+6 eta +8 dira, azkena dudatan. Kriptonaren fluoruroak ere lortu dira, baina ez dira nahiko aztertuak izan.

20. GAIA

"d" multzoko elementuak eta konposatuak. Trantsizio
elementuak. Koordinatze-konplexuak. Kelatzea.

Oso antzerakoak direnez, guztiak batera azalduko ditugu.

[illegible]

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am

EGITURA ELEKTRONIKOAK

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10

PROPIETATE FISIKOAK

Fusio-puntuak (°C)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1400	1670	1920	1900	1250	1539	1492	1453	1083	419
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1500	1850	2420	2620	2140	2400	1960	1552	961	321
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
920	2220	3000	3380	3170	2700	2443	1769	1063	-39

IRAKIN-PUNTUAK (°C)

Oso aproximatuak. Autore desberdinek balore desberdinak ematen dituzte.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2500	3260	3400	2600	2100	2900	2900	2820	2580	910
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3000	3700	5100	4600	?	3900	3900	3200	2180	778
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
3470	5100	6000	5700	?	4600	?	3800	2660	357

Arradio atomiko (Å)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1,66	1,47	1,35	1,29	1,37	1,26	1,25	1,25	1,28	1,31
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1,82	1,60	1,47	1,40	1,37	1,34	1,34	1,37	1,44	1,48
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1,87	1,59	1,47	1,41	1,37	1,35	1,36	1,39	1,44	1,48

Densitatea (gr/cm³)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3,1	4,49	5,98	7,2	7,44	7,86	8,83	8,90	8,92	7,13
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4,34	6,52	8,58	10,2	11,50	12,30	12,42	12,03	10,50	8,64
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
6,17	13,31	16,69	19,1	20,90	22,7	22,65	21,45	19,3	13,60

1. IONIZAZIO-POTENTIALA (V)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
6,56	6,83	6,74	6,763	7,432	7,90	7,86	7,633	7,724	9,391
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Ca
6,5	6,84	6,88	7,10	7,28	7,36	7,46	8,334	7,57	8,99
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
5,61	7,0	7,88	7,98	7,87	8,7	9,0	9,0	9,22	10,47

1. SERIEKO ERREDUKZIO-POTENTIALAK

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
M ⁺² +2e→M	-	-1,6	-1,2	-0,91	-1,18	-0,44	-0,28	-0,25	0,34	-0,76
M ⁺³ +3e→M	-2,1	-1,2	-0,85	-0,74	-0,28	-0,04	0,4	-	-	-

ARRADIO IONIKOAK (Å)

M⁺²

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
-	0,90	0,89	0,84	0,80	0,76	0,74	0,73	0,72	0,74
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
-	-	-	-	-	-	0,86	0,86	-	0,97
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
-	-	-	-	-	-	-	0,96	-	1,10

M⁺³

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
0,81	0,76	0,74	0,69	0,66	0,64	0,63	0,63	-	-
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
0,93	-	-	-	-	0,69	-	-	-	-
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-

M⁺⁴

M⁺¹

Ti		Cr		Fe	Co	Cu
0,68		-		-	-	0,95
Zr		Mo		Ru	Rh	Ag
0,80		0,62		0,67	-	1,26
Hf		W		Os	Ir	Au
0,81		0,64		0,69	0,66	1,37

ARRADIO IONIKOAK (jarraia)

<u>M⁺⁵</u>	<u>M⁺⁶</u>
V 0,59	Cr 0,52
Nb 0,70	Mo 0,62
Ta 0,73	W 0,68

ARRADIO KOBALENTEAK (Å)

Sc 1,439	Ti 1,324	V 1,224	Cr 1,172	Mn 1,168	Fe 1,165	Co 1,157	Ni 1,149	Cu 1,17	Zn 1,25
Y 1,616	Zr 1,454	Nb 1,324	Mo 1,291	Tc -	Ru 1,241	Rh 1,247	Pd 1,278	Ag 1,34	Cd 1,48
La 1,690	Hf 1,442	Ta 1,343	W 1,299	Re 1,278	Os 1,255	Ir 1,260	Pt 1,290	Au 1,25	Hg 1,49

ELEKTRONEGATIBITAEAK (PAULING-EN ESKALA)

Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6
Y 1,3	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7
La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9

PROPIETATE KIMIKOAK

Batzuoso elektropositibo dira, azido ez-organikoetan disolbatuz.
Beste batzu nobleak dira, korrosioa biziki suportatzen dutelarik.

Oxidazio=graduak ugari dira; konplexuak ere ematen dituzte.
Ez-metaleekin intsertzio konposatuak lortzen dira, batez ere
arradio txikia dutenekin (nitrogeno, boro, hidrogeno karbono...).

Konposatu arruntetaz gain, karboniloak, metale karboniloak,
sandwich konposatuak eta beste konposatu ez-arruntak ematen di-
tuzte. Askok katalisatzaileak dira.

PROPIETATE KIMIKOAK

Elementu hauetarik batzu oso elektronegatibo dira, azido ez-organikoetan disolbatuz. Beste batzu oso nobleak dira, korrosioa biziki ongi suportatzen dutenak.

Oxidazio-graduak ugari dira; konplexuak ematen dituzte. Ez-metaleekin intsertzio konposatuak ematen dituzte, batez ere arradio txikia dutenekin (nitrogeno, boro, hidrogeno, karbono,...).

Konposatu arruntetaz gain, karbonikoak, metale-karboniloak, sandwich-konposatuak eta beste konposatu ez-arruntak ematen dituzte. Asko katalisatzaileak dira.

OXIDAZIO-GRADUA

Arruntenak beti positiboak; ez-arruntak positiboak edo negatiboak izan daitezke (zeroa tartean dagoelarik). Arruntenen karakterea ematen da datozen laukietan.

LEHEN TRANTSIZIO-SERIEKO OXIDAZIO-GRADUAK

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
8										
7					X A					
6				X A	X A	X A				
5			X A	X	X	X				
4		XAB	XAB	X	XAB	X	X	X		
3	X B	X B	X B	X B	X B	X B	X B	X	X	
2		X B	X B	X B	X B	X B	X B	X B	X B	XAB
1			X	X	X	X	X	X	X B	
0		X	X	X	?	X	X	X		
-1		X	X	X	X		X	X		
-2				X		X				
-3					X					

BIGARREN TRANTSIZIO-SERIEKO OXIDAZIO-GRADUAK

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
8						X				
7					X A	X A				
6				X A	X	X A				
5			X A	XAB	X	X				
4		XAB	X	XAB	X B	X B	X	X B		
3	X B	X	X B	X B	X	X B	X B	X	X	
2		X	X	X	X	X B	X	X B	X	X B
1				X	X	?	X		X B	X
0		X		X	X	X	X	X		
-1			X		X		X			
-2				X		?				
-3										

HIRUGARREN TRANTSIZIO-SERIEKO OXIDAZIO-GRADUAK

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
8						X				
7					X A					
6				X A	X	X A	X	X		
5			X A	XAB	X	X	X	X		
4		X B	X	X B	XAB	X B	X B	X B		
3	X B	X	X B	X B	X B	X B	X B	X	XAB	
2		?	X	X	X	X B	X	X B	?	X B
1				X	X	?	X		X B	X
0				X	X	X	X	X		
-1					X		X			
-2				X						
-3										

X A Oxidazio-graduak existitzen du, azidoa delarik

X B Oxidazio-graduak existitzen du, basikoa delarik

XAB Oxidazio-graduak existitzen du, anfoteroa delarik

? Dudatan dagoen oxidazio-gradua

X Existitzen du, arraroa delarik.

TRANSIZIO-METALEEN KLORURO ARRUNTENAK

[illegible][illegible][illegible]

TRANSIZIO-METALEEN OXIDO ARRUNTENAK

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
8										
7					Mn ₂ O ₇					
6				CrO ₃						
5			V ₂ O ₅							
4		TiO ₂	VO ₂	CrO ₂	MnO ₂					
3	Sc ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃			
2		TiO	VO	CrO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
1									Cu ₂ O	

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
8						RuO ₄				
7					Tc ₂ O ₇					
6				MoO ₃						
5			Nb ₂ O ₅	Mo ₂ O ₅						
4		ZrO ₂	NbO ₂	MoO ₂		RuO ₂	RhO ₂	PdO ₂		
3	Y ₂ O ₃			Mo ₂ O ₃			Rh ₂ O ₃	Pd ₂ O ₃		
2			NbO				RhO	PdO	AgO	CdO
1									Ag ₂ O	

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
8						OsO ₄				
7					Re ₂ O ₇					
6				WO ₃	ReO ₃	OsO ₃		PtO ₃		
5			Ta ₂ O ₅							
4		HfO ₂	TaO ₂	WO ₂	ReO ₂	OsO ₂	IrO ₂	PtO ₂		
3	La ₂ O ₃				Re ₂ O ₃		Ir ₂ O ₃	Pt ₂ O ₃	Au ₂ O ₃	
2										HgO
1									Au ₂ O	

Honenbeste oxidazio-egoera egoteak elektroio bakar askoren existentzia frogatzen dute, eta konposatuen paramagnetismoa, ondorioz. Honela ere, konposatu askok kolorea dute.

Elektroi bakarrak	Ioiak eta kolorea
0	Sc^{3+} , Ti^{4+} , Cu^{+} , Zn^{2+} , kolorgeak
1	Ti^{3+} , purpura; V^{4+} , urdina; Cu^{2+} , urdina
2	V^{3+} , berdea, Ni^{2+} , berdea
3	V^{2+} , morea; Cr^{3+} , morea; Co^{2+} , gorrixka
4	Cr^{2+} , urdina; Mn^{3+} , morea; Fe^{2+} , berdea
5	Mn^{2+} , gorrixka; Fe^{3+} , horia

KONPOSATU INTERSTIZIALAK

Metale hauen kristal-sareetan, karbono, nitrogeno, hidrogeno, boro eta silizio atomoak sar daitezke, konposatu ez-estekio-metrikokoak emanez. Erreakzioa berotan gertatzen da. Intsertzioak gogortasuna gehitzen du, eta honela sortutako konposatuak erresistentzia handiko materialeak lortzeko erabiltzen dira.

Intsertzio kasurik ezagunenak hidrogenoarena paladioan eta karbonoarena burdinan gertatzen direnak dira. Normalki intsertzioak sare metalikoa aldatzen du, eta honekin propietate fisikoak eta kimikoak aldatzen dira. Aldakuntza hau X izpien bidez berehala nabari daiteke.

KARBONIKO METALIKOAK

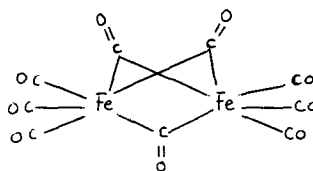
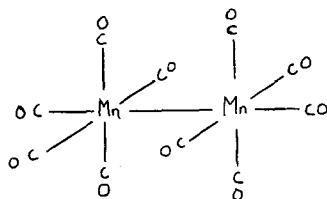
Trantsizio-elementuek karboniloaren konposatuak eman ditzakete. Hauetan, metaleak zero oxidazio-gradua du, eta lotura karbonoaren bikote pareatugabeaz sortzen da. Bi multzotan banatzen dira:

a) Mononuklearrak. Zentruan trantsizio-elementua bakarra dutenak. Zenbaki atomiko pare dutenak ematen dute (eta banadioak ere), Hauk dira:

$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Fe(CO)_5$	$Ni(CO)_4$
	$Mo(CO)_6$	$Ru(CO)_5$	
	$W(CO)_6$	$Os(CO)_5$	

Atomo zentralak sp^3 (tetraedriko), dsp^3 edo d^2sp^3 hibridazioak ditu. Denak diamagnetikoak dira, $V(CO)_6$ salbu.

b) Polinuklearrak. Atomo zentral bat baino gehiago dute. Zenbaki atomikoa pare edo ez-pare izan daiteke. Atomo metalikoek elkarrekin lotuta egon daitezke $[Mn_2(CO)_{10}]$ edo karbono monóxido zubi baten bidez $[Fe_2(CO)_9]$:



Karboniko polinuklearrak hauk dira:

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$
$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]_n$
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Os}_2(\text{CO})_9$	$\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ $[\text{Ir}(\text{CO})_3]_n$

Konposatu hauk lortzeko, karbono monoxidoa metalearen gainean erreakzionaerazten da, dagozkien presio eta temperaturaren pean. Denak beroz deskonposatzen dira, erreduktore bortitzak izanik.

ANIOI KARBONILMETALIKOAK

Karbonilmetaletatik zenbait konposatu lor daitezke, bixienak anioi karbonilmetalikoak direlarik, hauetan metaleen oxidazio-gradua negatiboa baita.

Hona hemen anioi hauk:

$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	$[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	$[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ $[\text{Ni}_3(\text{CO})_9]^{2-}$
-----------------------------	---------------------------------	------------------------------	---	------------------------------	--

$[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$ $[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ $[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]^{2-}$	
$[\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$ $[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$	$[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$

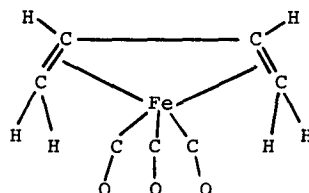
Anioi hauk azido gisan ere aurki daitezke, katioia H^+ denean. Hauk oso erreduktoreak dira, hegazkorrak, ez-egonkorak.

METALE-ISONITRILOAK

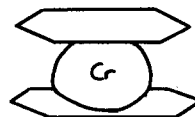
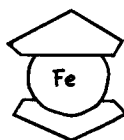
Isonitriloek RNC: taldea dute, karbono monoxidoaren egitura elektroniko berdina dute, beraz, metale-karbonikoen antzeko konposatuak eman ditzakete. Adibidez, $\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_6$

SANDWICH-KONPOSATUAK

Trantsizio-metaleek konplexuak eman ditzakete konposatu etilenikoen lotura bikoitzak, konposatu azetilenikoen lotura hirukoitzak edo konposatu aromatikoaren deslekturiko elektroiak probetxatuz. Adibidez,



Konposatu hauen egonkortasuna areagotu egiten da elektroio π deslektutuak dituzten eraztunekin, batez ere ziklopentadienoarekin edo bentzenoarekin. Ziklo bakar batek parte hartu beharrean bik hartzen dutenean, sandwich-konposatuak lortzen dira. Adibidez, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ burdina diziklopentadieno (ferrozeno) edo eta kromo dibentzeno $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$



PROPIETATE KATALITIKOAK

Trantsizio-elementuetatik batzu katalisatzaile gisan erabili ohi dira, batez ere oxidazio edo hidrogenazio erreakzioetan. Geheien erabiliak Fe, Co, Ni, Cu, Ag (batzutan), Rh, Pd, Pt. Eragin katalitikoa adsortzio fenomenoekin dago lotuta.

"f" BLOKEKO ELEMENTUAK.

Sistema periodikoan dagozkien tokitik aparte daude elementu hauk; denek propietate antezkoak dituzte eta barne-trantsizio elementuak deitzen dira. Bi bloke direnez, bi multzotan aztertuko ditugu, lantanotarrak eta aktiniotarrak.

LANTANOTARRAK

Taula periodikoan lantanoaren ondoren joan beharko ziren elementuak dira. Lur arraroak ere deituak dira, eta lurrazalaren 0,02-0,04 % osatzen dute. Zenbaki atomiko pare dutenak ugariagoak dira ez-pareak baino. Prometioa erradioaktiboa da.

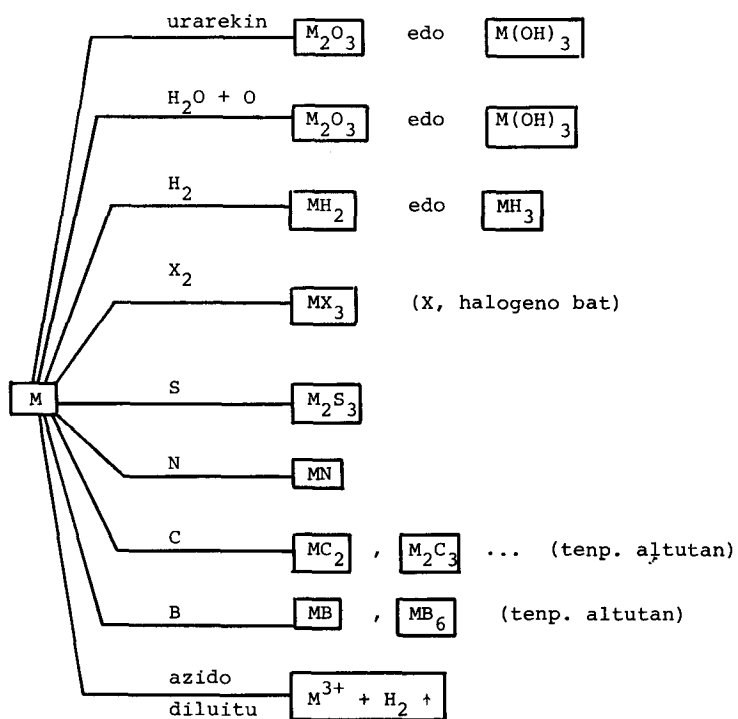
Denak hain antzekoak izanik, Naturan elkarrekin agertzen dira, eta beraien bereizketa Kimikaren arrakasta handi bat izan zen. Gaur egunean erretxina ioi-trukatzaileen erabilerak elementu horien bereizketa erraztu du. Metodo honetaz gain, kristalizazio frakzionatua, prezipitazio frakzionatua, ioien migrazioabiadura desberdinak erabiliz, edo eta oxidazioa erredukzioa, disolbatzaile desberdinez eginiko extrazioak eta beste metodo asko erabili izan ohi da. Metale puruak kloruroen elektrolisiz lortzen dira.

PROPIETATE FISIKOAK

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Z	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Pisu at.	138,9	140,1	140,9	144,2	-	150,3	151,9	157,2	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	177,9
Dentsit.	6,17	6,77	6,78	7,00	-	7,54	5,30	7,89	8,27	8,54	8,80	9,05	9,33	6,98	9,84
Arra.at.	1,877	1,820	1,824	1,819	-	1,802	2,042	1,794	1,782	1,773	1,766	1,757	1,746	1,940	1,737
" ion.M ²⁺	-	-	-	-	-	1,11	1,10	-	-	-	-	-	0,94	0,93	-
" ion.M ³⁺	1,061	1,034	1,013	0,995	0,979	0,964	0,950	0,938	0,923	0,908	0,894	0,881	0,869	0,858	0,848
" ion.M ⁴⁺	-	0,91	0,90	-	-	-	-	-	0,84	-	-	-	-	-	-
Fus.punt.	920	795	935	1024	-	1072	1150	1312	1356	1407	1461	1497	1545	824	1652
g ₀ gra.punt.	3469	3468	3127	3027	-	1900	1439	3000	2800	2600	2600	2900	2727	1427	3327
Tonizatze pot. 1.(V)	5,61	6,91	5,76	6,31	-	5,6	5,67	6,16	6,74	6,82	-	-	-	6,2	5,0
Erreduk. potentz. M ³⁺ +3e→M	-2,52	-2,48	-2,47	-2,44	-2,42	-2,41	-2,41	-2,40	-2,39	-2,35	-2,32	-2,30	-2,28	-2,27	-2,25
Oxidazio- graduak	3	3,4	3,4	3	3	2,3	2,3	3,4	3	3	3	2,3	2,3	3	3
Elektron.	1,1	1,1	1,1	1,2	-	1,2	-	1,1	1,2	-	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2
M ³⁺ ko- lorea	-	-	berde hori	gorri more	-	hori ka	go- rrixa	-	go- rrixa	hori berde ka	hori ilun ka	go- rrixa	Ber- dexka	-	-

PROPIETATE KIMIKOAK

Hauk laburkiro lauki batetan azalduko ditugu:



Gatzak

Erresolubleak	Ez-resolubleak
Cl^- , Br^- , I^-	F^- , CO_3^{2-}
NO_3^- , CH_3COO^-	PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$
	hidroxidoak

Konplexuak

Lantanoatarren konplexu arruntek ez dute egonkortasun handirik, bai, aldiz, kelatuak (batez ere EDTarekin -etilendiaminotetraazetikoarekin-), formatzen dituztenak. Koordinazio-zenbakia 6 ohi da, nahiz eta 7, 8, edo 9 ikusi uste izan.

AKTINIOTARRAK

Taulan aktinioaren ondoko elementuak dira. Izen hau ez da guztiz egokia, gutxienez hiru talde bereizten baitira:

bata, torioa, protoaktinioa eta uranioa, IVa, Va eta VIa taldean sartu beharko litezkeenak.

beste bat, uraniotarrak, $Z = 93$ -tik $Z = 95$ -era: neptunioa, plutonioa eta amerizioa.

azkena, kuriotarrak, $Z = 96$ -tik $Z = 103$ -ra.

Hala ere bereizketa honetan egile desberdinak ez daude ados, eta guk ez dugu jarraituko.

AKTINIOTARREN PROPIETATEAK

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
Z	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Pis.at.	227	232	231	238	237	244	243	247	247	251	254	257	258	255	260
Dents.	-	11,7	15,4	19,1	19,1	-	11,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Fus.pun	-	1750	1230	1132	637	640	850	-	-	-	-	-	-	-	-
Ira.pun	-	3850	-	3818	-	3235	-	-	-	-	-	-	-	-	-
¹⁰⁹ Arrad. ion.M ³⁺	1,18	1,14	1,12	1,11	1,09	1,07	1,06	-	-	-	-	-	-	-	-
" M ⁴⁺	-	0,95	0,98	0,97	0,95	0,93	0,92	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxida- zio-gra.	3	3,4	3,4	3,4, 5,6	3,4, 5,6	3,4, 5,6	3,4 5,6	3	3,4	3	3	3	3	3	-
Potentz. standard M ³⁺ +3e→M	-	-	-	-1,80	-1,83	-2,03	-2,32	-	-	-	-	-	-	-	-

Naturalak ez diren elementuen lorbidea erreakzio nuklearrak dira neutroiak, protoiak, deuterioak, helio-nukleoak, boroa, karbonoa, nitrogenoa eta abar azeleratuz, partikula bezala erabiliz.

Lortzen diren kantitateak oso txikiak dira, eta identifikatu egin behar dira. Horretarako hau da bidea: oxidatu, koprezipitatu, birdisolbatu, kromatografiaz bereiztu (erretxina ioi-trukatzaileak erabiliz). Batzutan extrazior egin da, disolbatzaile bereziak erabiliz, hala nola metil isobutil zetona, tributil fosfatoa, eta abar.

Propietateak estudiatzeko lortzen diren kantitateak oso txikiak dira, eta oso erradioaktiboak direnez, berehala desagertzen dira. Beraz, kimikariek identifikatzeaz eta karakterizatzeaz pozten dira.

Konposatu naturaletatik bizitza luze duten isoto erradioaktiboetatik uranioa da garrantzitsuena. Oxidoak (UO , U_2O_3 , UO_2 , U_3O_8 , UO_3) eta fluoruroak (UF_3 , UF_4 , UF_5 , UF_6), formatzen ditu. UO_2^+ eta UO_2^{2+} katioiak ere karakterizatu izan dira. Halaber interes analitikoa du $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, sodioaren gatz ez-soluble bakarra baita.

KONPOSATU KONPLEXUAK

Konposatu kimiko hauk ez dira arruntegiak. Aintzinatik ezagutuak izan arren, ez da egon agertzen dituzten propietateak azaltzen dituen teoriarik 1893.erarte. (Werner-en teoria). Ikus dezagun konposatu hauk, beraien propietateak eta Werner-en teoria.

Hasteko, konposatu hauk substantzia elektronikoki saturatuen artean gertatzen direla esan behar da. Ikus dezagun experimentalki.

Har dezagun CoCl_2 , disolbatu eta NH_3 -z trata dezagun. Gero oxidatu. Lorturiko disoluzioan zenbait konposatu bereizten dira. Hona hemen:

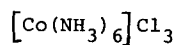
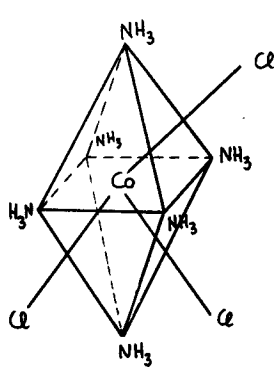
izen ez-zientifikoa	Formula (analisi)	Ioien kopurua (konduktibit)	AgNO_3 -z tratatu ² , prezipitazten duten Cl^-	Oharrak
kobaltiko kloruro horia	$\text{Cl}_3\text{Co}.6\text{NH}_3$	4	3	NH_3 kobaltoarekin oso lotuta
kobaltiko kloruro gorrixka	$\text{Cl}_3\text{Co}.5\text{NH}_3.\text{H}_2\text{O}$	4	3	NH_3 eta H_2O kobaltoarekin oso lot.
kobaltiko kloruro purura	$\text{Cl}_3\text{Co}.5\text{NH}_3$	3	2	Bi kloro moeta daude batako prez. besteak ez.
kobaltiko kloruro morea	$\text{Cl}_3\text{Co}.4\text{NH}_3$	2	1	koloreaz gain, beste propietate kimiko desberdin dituzte
kobaltiko kloruro berdea	$\text{Cl}_3\text{Co}.4\text{NH}_3$	2	1	

Konposatu hauen izaera azaltzeko, Werner-ek teoria bat postulatatu zuen. Hona hemen teoria horren puntuak:

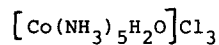
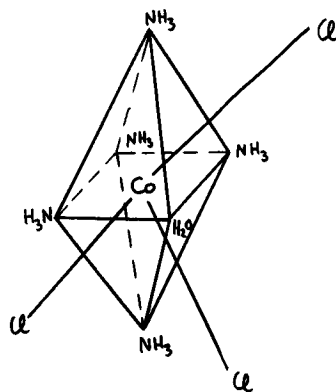
- 1.- Metaleek bi balentzia moeta dituzte: balentzia primarioa (nagusia) edo balentzia ionizagarri, eta balentzia sekundarioa, edo balentzia ez-ionizagarri.
- 2.- Metale bakoitzak balentzia sekundarioen kopuru fixu bat du. Kopuru honi koordinazio-indizea deritzo. Adibidez, kobaltoarena 6 ohi da, eta kobre(II)-rena 4, eta abar.
- 3.- Metaleen balentzia primarioak edo nagusiak ioi negatiboen bidez asetzen dira; sekundarioak aldiz, talde negatiboz, neutroz (eta arraroki, positiboz) ase daitezke. Ba liteke talde negatibo batek bi balentzia moetak batera asetzea, baina beharrezko da beti koordinazio-indizea betetzea.
- 4.- Balentzia sekundarioak espazioan ordenamendu konkretu bat du: oktaedriko, planu-karratu, tetraedriko, ... eta hau jakinik, isomeria espazialak agertzen dira.

Werner-ek, teoria hau aplikatzeko, konposatu hauk izendatzeko sistema berri bat proposatu zuen. Sistema honetan, atomo metalikoa eta balentzia sekundarioz lotutako taldeak (ligandoak) kortxete artean jartzen dira, eta kanpoan balentzia nagusia neutralizatzeko behar diren ioiak.

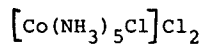
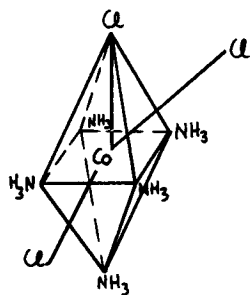
Ikus dezagun Werner-en teoriak nola azaltzen dituen kobaltoaren konposatuen propietateak:



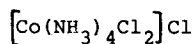
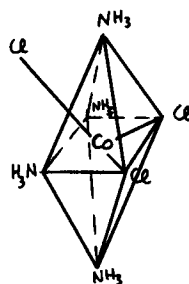
kobaltiko kloruro horia



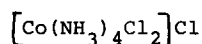
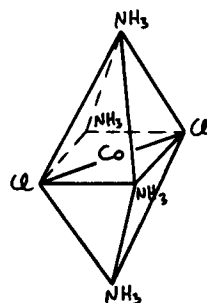
kobaltiko kloruro gorrixka



kobaltiko kloruro pur-
pura



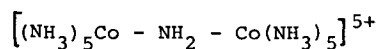
kobaltiko kloruro
morea



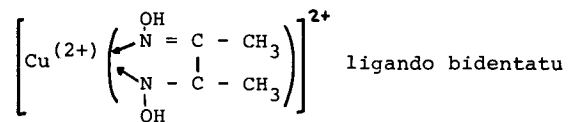
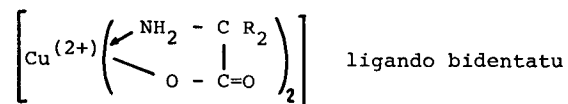
kobaltiko kloruro
berdea

Ikusten denez, azken biak isomeroak dira.

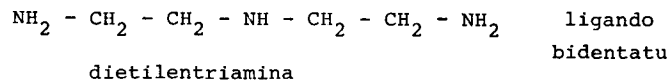
Werner-en teoria konplexu polinuklearretara heda daiteke, hots, zubien bidez lotutako molekula-taldeei, hala nola,



Batzutan, ligandoek elektroik-bikote bat baino gehiago ematen diete atomo zentralei; orduan kelatu izeneko taldeak aurkitzen ditugu. Adibidez,



dimetil glioxima



KOMPLEXUEN TEORIA ELEKTRONIKOAK. PAULING-EN BALENTZIA-LOTURA

Werner-en teoriak, ezagutzen ziren konplexuak eta egiturak azaltzeko balio du, baina ez du atomoen eta ligandoen egiturak kontutan hartu. Teoria fenomenologiko bat zen, ez materiaren egitura sakonean oinarritzen. Mekanika Kuantikoaren printzipioak postulatu zirenean, eta atomoen estudioa teorikoki egin ahal zenean, Werner-en teoria teoria zabalagoan sartu behar izan zen. Hau, lehendabizi, Pauling-ek egin zuen. Pauling-en ideak, laburki, hauk dira:

- * Elementuen oxidazio-gradua hartu behar da kontutan.
- * Konplexuen forma geometrikoa atomo zentralaren hibridazio moetaz dependitzen du.
- * Konplexuen propietate magnetikoek elektroi pareatu gabeen kopuruaz dependitzen dute.

Orduan, demagun M atomoa eta atomo honek M^{n+} katioia ematen duela, eta honek ML_m konplexua ematen duela; L ligandoa izanik. Konplexu osoaren balentzia $+n + m.q$ da, q ligandoen balentzia izanik.

Pauling-en arauera, zera egiten da konplexuen egitura lortzeko:

- * M atomoaren egitura elektronikoa idatzi
- * M^{n+} ioiaren egitura elektronikoa idatzi
- * Ioi honek dituen orbital hutsetan ligandoen elektroi-bikoteak kolokatzen dira. Normalki parte hartzen duten orbitalak hauk

dira:



(n - 1)d

ns

np

nd

$n \geq 4$ delarik. Ligandoen kopuruaren arauera, hibridazioak egiten dira, eta konplexuaren forma geometrikoa lortzen da.

Hibridazio nagusiak hauk dira:

sp egitura lineala
 sp^2 egitura laun-triangeluarra
 sp^3 egitura tetraedrikoa
 dsp^2 egitura laun-karratua
 dsp^3 egitura bipiramidal-triangeluarra
 d^2sp^3 egitura oktaedrikoa

Konplexuen propietate magnetikoak -diamagnetismoa eta paramagnetismoa-, konplexuok dituzten elektroien bakarren arauera interpretatu daitezke.

Bi eratako konplexuak agertzen dira, ligandoen arauera. Adibide batez ikusiko ditugu, $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Burdina atomoaren egitura elektronikoa:



Burdina(III) ioiaren egitura elektronikoa



Ioi honek momentu magnetiko bat du, bost elektroi pareatu gabeek emanik.

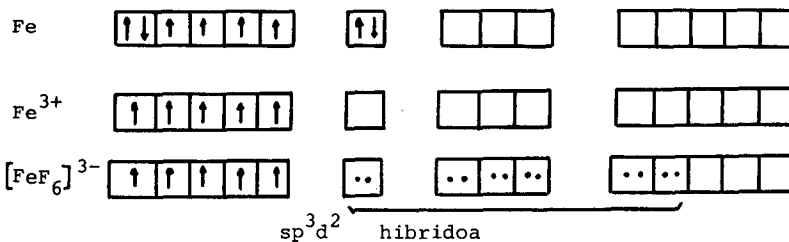
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ konplexuak, aldiz, momentu magnetikoa ere ba du, baina elektroi bakar bati dagokiona. Gertaera hau honela azaltzen da teoria honetan: CN^- taldeek dituzten elektroi bikoteek, burdina-ren elektroiak pareia erazi egiten dituzte, eta konplexuaren egitura honela geraten da:



d^2sp^3 hibridoa

(puntuak ligandoen elektroi-bikotak adierazten dituzte)

Baina beste konplexu ba daude, itxuraz goikoen berdinak, baina propietate desberdinak dituztenak, adibidez, $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Konplexu honen egitura honela interpretatzen da:



Konplexu honek bost elektroi pareatu gabeei dagozkien propietate paramagnetikoak ditu.

Beraz, bi eratako ligandoak daude:

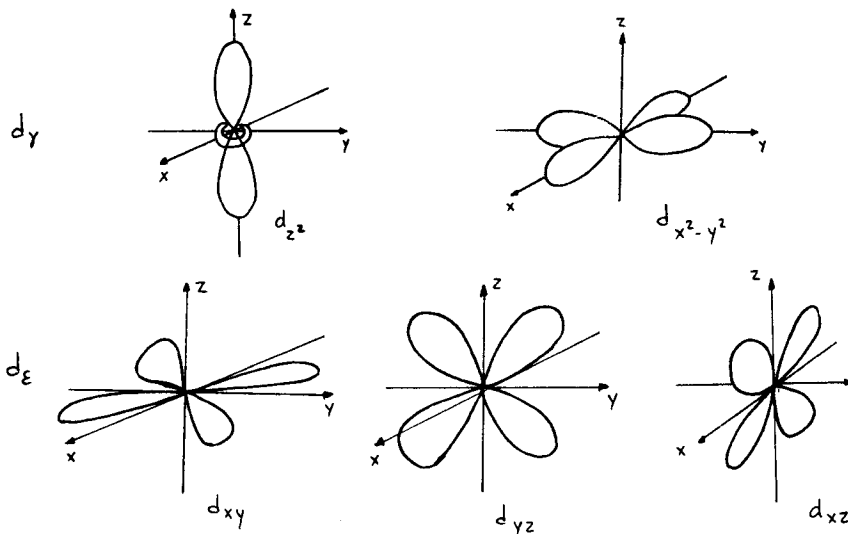
I.- Atomo zentralaren elektroioak pareatzen dituztenak -konple-
xu kobalenteak-, oso egonkorak direnak, eta

II.- Atomo zentralaren elektroioak pareatzen ez dituztenak -kon-
plexu ionikoak-, ez hain egonkorak.

KONPLEXUEN EGITURA ELEKTRONIKOA: EREMU ELEKTROSTATIKOAREN TEORIA

Teoria hau Bethe-k eta Van Vleck-ek proposatu zuten. Teoria honen arauera, atomo zentrala elektroio-bikoteek sortzen duten eremu eraginaren pean dagoela suposatzen da. Ikus dezagun, era erraz batetan, nola moldatzen diren konplexuak.

Atomo zentralaren d orbitaleen maximoak superfizie gisan irudikatuz, hauk dira:



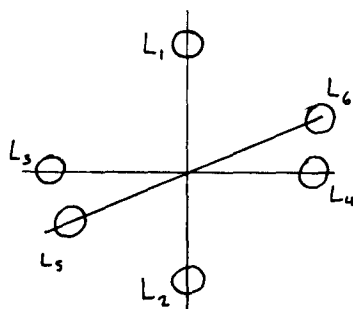
Ikusten denes, 5 orbitaleak bi multzotan bana daitezke:

d_z : orbitale hauen maximoak ardatz koordinatuek formatzen dituzten angeluen bisektrizeen direkzioan doaz, eta superfiziek bisektrizeekiko biraketaz lor daitezke.

d_y : orbitale hauen maximoak ardatz koordinatuen direkzioan doaz, eta superfiziek ardatzekiko biraketaz lor daitezke.

Orbitale guztiek, atomoa isolatuta dagoenean, energia berdina dute, baina ligandoen bikoteek sortutako eremu elektrostatikoak degenerazio hori apurtu egiten du, eta orduan bost orbitaleon energia ez da berdina, beste energi mailaketa aurkitzen baita. Ikus dezagun pare bat kasu, gehien aurkitzen direnak.

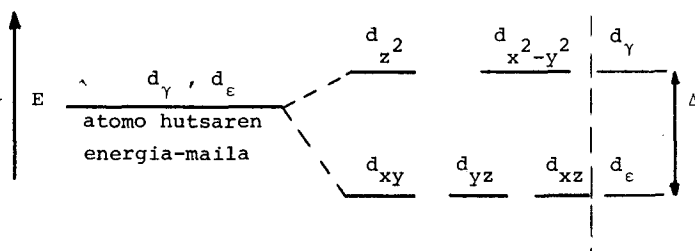
I.- Konplexu oktaedrikoak ML_6



Ligandoak ardatzen direkzioen zehar kokatzen dira, eta, beraz, d_{z^2} orbitalak L_1 -en eta L_2 -ren eragina jasan beharko du, direkzio berean baitaude; era berdinean $d_{x^2-y^2}$ orbitalaren direkzioan datozenez, orbital honek eragin handia jasan beharko du. Hots,

d_y orbitalek pairatzen dute eragin elektrostatiko hori bete betean, deformazio handia dutelarik eta energia gehitzen delarik. Haatik, beste orbitalek ez dute eragin hori hain bortizki pairatzen eta

beraien energia ez da hainbeste gehitzen. Eskematikoki, honela geratzen dira orbitalak energiarekiko ligandoak atomo zentralari hurbiltzen zaionean:

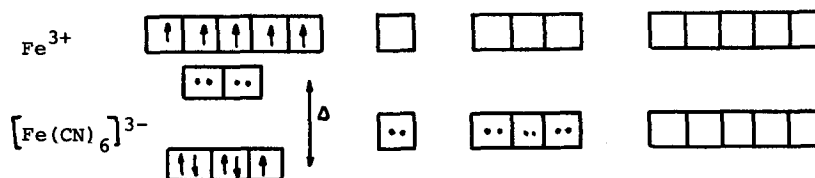


Bi gauza nabari dira:

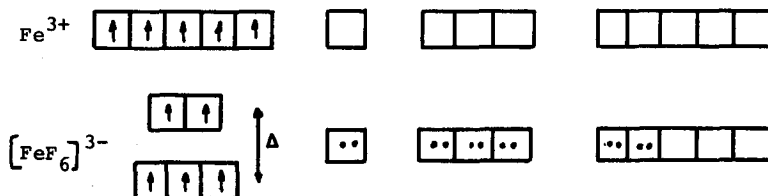
- a) Ligandoen eraginaz, degenerazioa galtzen da, eta bi orbital multzo agertzen dira: d_y eta d_e . d_y multzoak bi orbital isoenergetiko ditu, eta d_e hiru orbital isoenergetiko.
- b) Bi multzoen artean energia-diferentzia bat dago, Δ letraz adierazia. Δ diferentzia espektroskopikoki kalkula daiteke elektroiei bat d_e -tik d_y -ra saltatzerakoan absorbatzen den erradiazioaren frekuentzia neurtuz; honela, Δ -k ligandoen naturaz dependitzen duela ikusten da.

Ligandoen eragina Δ -ren magnitudean nabari da, eta honek zenbait ondorio dakarzki. Adibidez, Δ txikia edo oso txikia bada, Hund-en araua betetzen segitzen da. Orduan, konplexuak elektroiei pareatu gabeen kopuru maximoa edukiko du; honelako konplexuak "koordinazio eremu ahula" dutela edo "spin altu" dutela esaten da. Baina Δ handia denean, Hund-en araua ez da betetzen eta atomo zentralaren elektroiek d orbitalak betetzen dituzte, ligandoen bikoteak or-

bitalok bete baino lehen. Konplexu hauk "koordinazio-eremu bortitza" dutela edo "spin baxu" dutela esaten da. Adibidez,



Koordinazio-eremu bortitza, Δ handia, spin baxua, d^2sp^3 hibridazioa.



Koordinazio-eremu ahula, Δ txikia, spin altua, sp^3d^2 hibridazioa.

Problema bat agertzen zaigu orain, noiz izango da Δ handiago eta noiz txikiago? Esan denez, Δ -k ligandoen naturaz dependitzen du, eta, noski, atomo zentralaren naturaz ere. Orduan oso zaila da zerrenda definitibo bat ematea. Hala ere zerrenda orientatibo bat eman daiteke:

CN^-
 NO_2
 etilen diamina
 fenantrolina
 amina alifatikoak
 NH_3
 H_2O
 F^-
 Cl^-
 Br^-
 I^-

koordinazio-eremu bortitza

koordinazio-eremu ahula

Ezin daiteke ere esan spin baxuaeren eta spin altuaren arteko muga non dagoen. Normalki, amoniakoaren ingurunean dago.

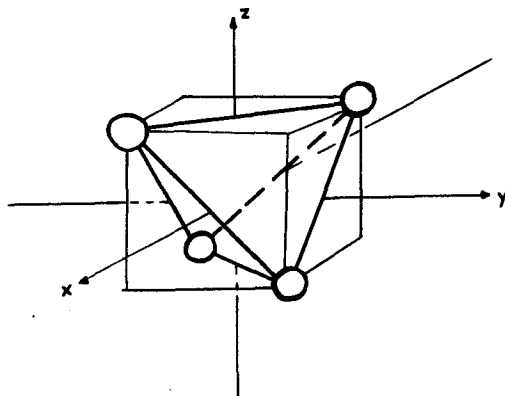
Elektroi pareatu gabeen kopurua, koadro batetan jar daiteke:

d elektroiak	koordinazio-eremu ahula			koordinazio-eremu bortitza		
	d_ϵ	d_γ	parea.gabe	d_ϵ	d_γ	parea.gabe
1	1		1	1		1
2	2		2	2		2
3	3		3	3		3
4	3	1	4	4		2
5	3	2	5	5		1
6	4	2	4	6		0
7	5	2	3	6	1	1
8	6	2	2	6	2	2
9	6	3	1	6	3	1
10	6	4	0	6	4	0

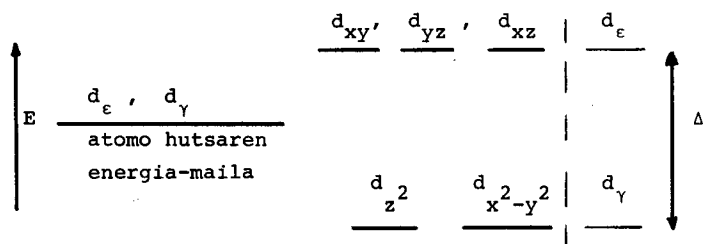
Eremua ahula den ala ez jakiteko momentu magnetikoeb neurketak soilik d elektroiak 4-tik 7-ra direnean balio du, bestela ez, elektroi pareatu gabeen kopurua berdina baita.

II.- Konplexu tetraedrikoak $[ML_4]$

Konplexu tetraedriko baten ligandoak tetraedro baten erpinetan aurkitzen dira, hots, kubo baten erpin alternatuetan, atomo zentrala kuboaren zentruan aurkitzen delarik.



Orain d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} orbitalak kuboaren ertzetara zuzenduta daude, eta d_{z^2} eta $d_{x^2-y^2}$, aldiz, kuboaren azaletara. Beraz, ligandoak erpin alternatuetan daudelarik, eragina handiagoa izango da ertz-erdietan azal-erdietan baino, eta d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} orbitalen energia handiago egingo da. d_{z^2} eta $d_{x^2-y^2}$ orbitalak, aldiz, eragina gutxiago pairatzen dute; aurretik zegoen degenerazioa apurtu egiten da, ondoko eskemaren arauera:



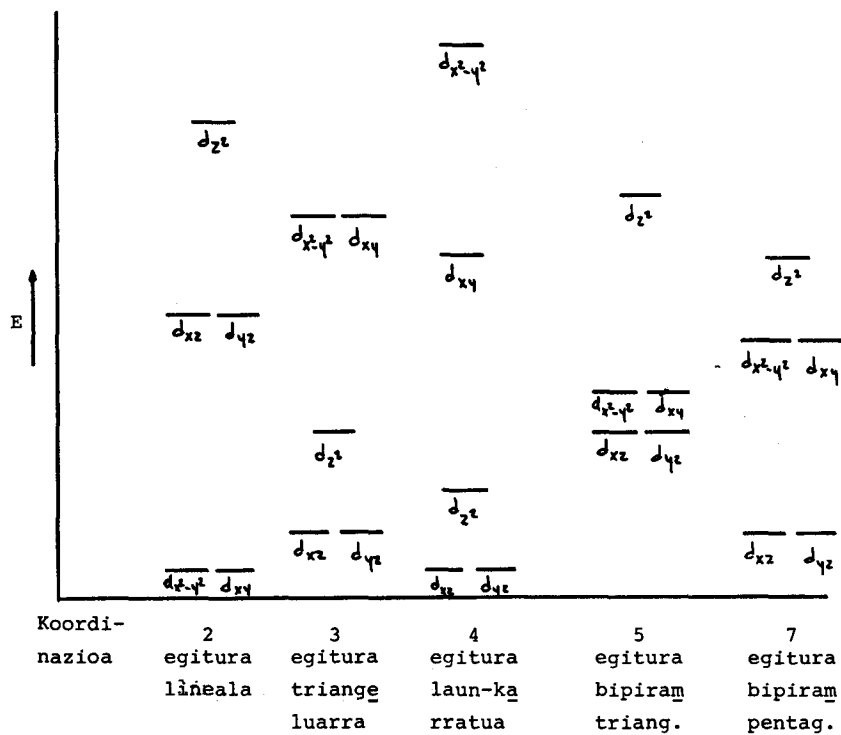
Kasu honetan, lehen bezala, ligadoen eremua ahula denean, eta Δ txikia denean, Hund-en araua betetzen da, eta konplexua spin altukoa izango da. Baina Δ txikia ez denean, Hund-en araua betetzen ez denean, konplexua spin baxukoa izango da. Pareatu gabeko elektroiak hauk izango dira:

d elektroiak	koordinazio-eremu ahula			koordinazio-eremu bortitza		
	d_γ	d_ϵ	parea.gabe	d_γ	d_ϵ	parea.gabe
1	1		1	1		1
2	2		2	2		2
3	2	1	3	3		1
4	2	2	4	4		0
5	2	3	5	4	1	1
6	3	3	4	4	2	2
7	4	3	3	4	3	3
8	4	4	2	4	4	2
9	4	5	1	4	5	1
10	4	6	0	4	6	0

Koordinazio-eremua bortitza den ala ez jakiteko, propietate magnetikoak soilik elektroi-kopurua 3 - 6 tartean dagoenean balio du.

III.- Beste zenbait egitura

Ligando-kopurua beste bat denean, hots, hibridazio-indizea lau(tetraedriko) edo 6 ez denean, koordinazio-eremua aldatu egiten da, degenerazioa era desberdinetaz aldatuz. Adibidez,



21. GAIA

Kimika Organikoaren kontzeptua. Molekula organikoen egitura.

Kimika Organikoaren edukia. Molekula organikoen nomenklatura.

Gai honekin programaren azken atalera heltzen gara. Orain Kimika Organikoaren oinarriak tratatuko dira, ez behar den sa-kontasunean -ez baita posible-, baina bai Kimikaren atal honen sarrera bati dagokion bezala.

Sarrera den atal honetan, gai hau sarrera da, hots, sarre-raren sarrera. Hemen Kimika Organikoa definitzen eta bere eremua finkatzen saiatuko gara, edukia, beraz, zehaztuko dugu. Gaia, sarrera-gai guztiak bezala, oso garrantzitsua da.

Kimika Organikoari buruzko testu guztietan, edo ia guztietan, definizio-problema agertzen dira: Zer da Kimika Organikoa ? Zein da bere lan-eremua ? Gaur, galdera hauei ematen zaien eran-tzuna berehala dator: "Kimika Organikoa karbonoaren kimika da". Hala ere, definizioan agertzen den karbonoa ez da Kimika Organikoan estudiatzen, eta bai ez-organikoan, bere oxidoekin (CO eta CO_2) eta hauen konposatuekin (karbonatoak).

Baina karbonoa ez da Kimika Organikoaren elementu bakarra. Beharrezkoak dira hidrogenoa, nitrogenoa eta oxigenoa batez ere Kimika Organikoak kontutan hartzen dituen konposatuak estudiatzeko.

Historian zehar hau ez da izan Kimika Organikoaren eremua. Aintzinatean substantzia organiko zenbaiten aldaketak ezagunak zi-ren (koloratzaileak, edari alkoholikoak, fermentazioak...), baina Erdi Haroetan ez zen asko aurreratu. Alkimisten bultzada "harri filosofala" aurkitzearren egin zen, eta honek Kimika Ez-organikoa aurreratu zuen. Hala ere, interes paralelo bat ba zegoen Haro haue-

tan: "longebitatearen elixira", hots, bizitza luze bat lortzeko behar zen erremedioa. Helburu honekin, Kimika eta Medikuntza XVI. mendean elkarturik ikusten ditugu: iatrokimika izeneko zientziak gaixotasunen kontrako erremedioak bilatzen saiatzen da. Hurrengo mendeetan animalietatik eta landareetatik lortzen diren substantziak bereizten, analisatzen eta aplikatzen saiatzen dira, eta hortik datorikio Kimika Organikoari lehendabiziko lan-eremua: gorputz bizien kimika. Kontutan hartu behar dena zera da ere, XIX. mendea ongi hasita egon arte, organismo bizek, eta beraietatik datozen substantziek, "bizi-impulstu" berezi batez orniturik zeudela uste zela, eta produktu mineralek eta produktu organikoek ez zutela ezer elkarrekiko.

1828.ean Friedrich Woehler-ek amonio zianatoa berotuz, urea lortu zuen. Kimikaren atal bi elkartu ziren. Hemendik aurrera ezin zitekeen "bizi-organismoen kimikaz" mintzatu, ez-organikoak ere berdinak izan baitzitezkeen. Horregatik, Kimika Organikoak karbonoa hartu zuen aztergai bezala, eta organismo bizien estudioa Biokimikak hartu zuen. Zer esanik ez dago, Biokimikaren eta Kimika Organikoaren arteko harremanak oso hestuek izan behar direla, baina gaur egun Kimikaren atal desberdintzat jotzen dira.

Eta zergatik karbonoa ? Karbonoak Lurrazalaren 0,1 % osatzen du soilik. Zergatik hain garrantzitsua ? Hona hemen arrazoia: karbonoak erraztasun handia du konbinatzeko. Karbonoaren konposatu gehiago ezagutzen dira beste elementu guztienak baino. Adibidez, taula periodikoaren lehen periodoko elementuen hidruroak jar ditza-gun:

Elementua	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Hidruro ezagunen kopurua	0	1	1	7	2300 inguru	6	2	1	0

Hizkuntzak dituen hitz baino karbono-konposatu gehiago dago, hauen kopurua milioitik gorakoa baita, eta urtero beste milaka konposatu aurkitzen eta deskribatzen dira. Egiatan karbonoaren konposatuetarako ez dago mugarik.

KARBONOAREN KIMIKA

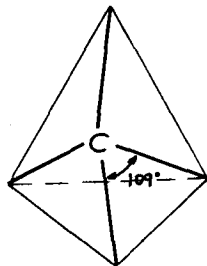
Karbonoak, beraz, elementu oso berezi bat da. Beti -Kimika Organikoak estudiatzen dituen konposatuetan, bederen-, kobalentekei lotzen da, lotura sinpleak, bikoitzak edo hirukoitzak emanik. Hona hemen lotura hauen zenbait berezitasun:

	luzera	energia
C - C	1,54 Å	83,1 Kcal/mol.lotura
C = C	1,33 Å	146,4 "
C ≡ C	1,20 Å	199,8 "

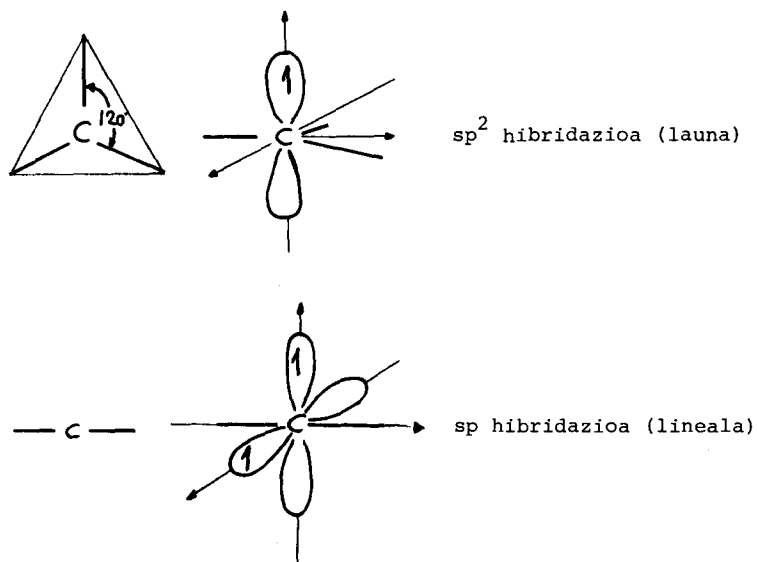
Energia hauk oso altuak dira (konparatzeko, Si-Si loturak 53 Kcal/mol ditu), eta karbonoa tetrabalentea denez, katea oso luzeak eta adarkatuak forma ditzake. Konposatu organikoetan normalean agertzen diren beste lotura batzu ere oso egonkorak dira, hala nola C - O (86 Kcal/mol), C = O (178 Kcal/mol), C - N (73 Kcal/mol) eta C - H (98,8 Kcal/mol).

Balantze energetiko egokia ez da ezaugarri bakarra. Produktu berriak lortzeko bide sintetikoa oso hedaturik dago Kimika Organikoan. Jadanik 1855.ean, Berthelot-ek -etanolaren sintesitzailea- zera esan zezakeen: edozein konposatu organiko "in vitro" zeharo sintetiza daiteke, konposatuori osatzen duten elementuetatik hasita. Sintesi askoren zailtasunak ikusirik, esaldi hau gehiegizkoa dirudi, baina oraindik inork ez dio kontra egin.

Kontutan hartu behar da ere zera da, karbonoak, nahiz eta beti lau balentziekin jokatu, ez dituela beti atomo desberdinekin betetzen, eta lotura bikoitzak ($C = O$, $C = N$, $C = C$) eta hirukoitza ($C \equiv C$, $C \equiv N$) egin ditzakeela. Hau gerta dadin, karbonoak hiru hibridazio moeta eman ditzakeela jakin behar da: sp^3 , sp^2 eta sp . sp^3 -an karbonoaren lau balentziek σ loturak ematen dituzte, tetraedro baten lau erpinen direkziotan; sp^2 -an karbonoaren hiru balentziek σ loturak ematen dituzte, triangelu baten erpinen direkziotan, eta hibridazioan parte hartzen ez duen p orbitalak alboko atomo baten beste elektroi p pareatu gaberekin π lotura bat formatzen du. sp -an, karbonoaren bi balentziek σ loturak ematen dituzte, linealak, eta hibridazioan parte hartzen ez duten p orbitalek alboko atomo baten beste bi elektroi p pareatu gaberekin bi π lotura formatzen dituzte. Grafikoki,



sp^3 hibridazioa (tetraedrikoa)



Zer esanik ere ez dago karbono atomoaren egitura espazialak molekula osoaren konformazioaren oinarria dela.

KONPOSATU ORGANIKOEN JATORRIA ETA KONPOSTU EZ-ORGANIKOEKIN

KONPARAKETA

Konposatu organikoek bi iturri dituzte nagusiki:

- * Naturan agertzen diren lehen gaia
- * Beste materialeak transformatuz lortzen direnak, sintesia-
ren bidez.

Iturri naturalak era askotakoak izan daitezke: organismo biziak, organismo hilak edo transformatuta. Adibidez, koloratzaile asko, kinina, kolesterola, penizilina,... organismo bizietatik isolatu dira. Baina iturri natural garrantzitsuenak petrolioak eta ikatza ohi dira. Produktu industrial gehienak beraietatik lortzen dira.

Beste materiale batzu transformatuz, produktu organikoen lorbidea oso hedatuta dago. Sintesi organikoa oso aurreratuta dago, eta produktu berri asko lortu izan ahal da, Naturan agertzen ez direnak edo agertzen badira ere, oso urriak direnak. Produktu sintetiko hauk produktu naturalek ez dituzten propietateak ukan ditzakete, eta, alderantziz, propietate berezi batzu ukan behar dituzten produktuak sintetiza daitezke.

Produktu hauen eta produktu ez-organikoen artean desberdintasun oso nabariak daude aipatu gabe pasatzeko. Naturan agertzen diren produktu ez-organiko gehienak gatzak dira, organikoak, aldiz, ez. Taula batetan ezaugarri berezle nagusienak jar ditzagun:

Ezaugarria	Produktu ez-organ. gatzak	Produktu organikoak
Egoera fisiko	SOLIDO	SOLIDO, LIKIDO, GAS
Errekortasuna	EZ	BAI, Airetan erretzen ohi dira
Fusio-puntua	Altua ($T > 750^{\circ}\text{C}$)	Baxua ($T < 250^{\circ}\text{C}$)
Irakin-puntua	Ez-hegazkor	Baxua ($T < 300^{\circ}\text{C}$)
Uretan solub	BAI	EZ
Disolbatzaile organ. solub.	EZ	BAI
Konduktibitate elektrikoa	Bai funditurik uretan disol.	EZ

Aipaturiko propietateak oso orokorrak dira, eta salbuespenak ugari dira.

KIMIKA ORGANIKOAREN EDUKIA

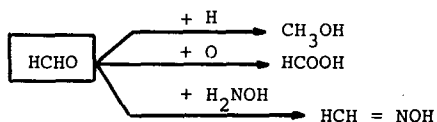
Kimika Organikoan, ez-organikoan bezala, produktu kimikoak biltzeko joera handia izan da. Orain klasifikatze-araua "talde funtzionala" edo "funtzio" izango da. Talde funtzional baten definizioa honela eman daiteke:

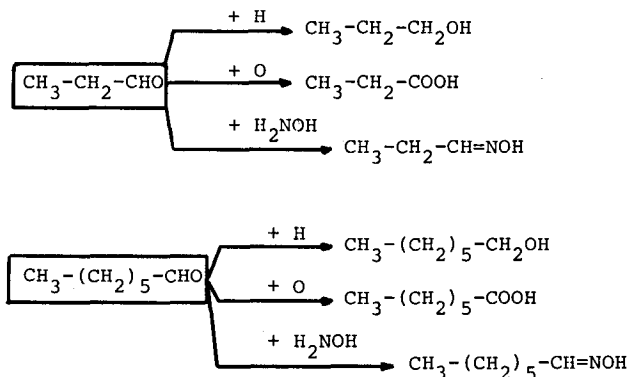
Talde funtzionala molekula baten atomo bat edo atomo-talde bat da, zeinaren presentziak molekulari konportamolde kimiko bakarra ematen dion, molekularen peste partearen egitura garrantzi gabekoa izanik.

Molekula batek talde funtzional bat duela esateko molekula horrek talde funtzionalaren erreakzio bereziak betetzen dituela ikusi behar da. Zer esanik ez dago molekula batek talde funtzional bat baino gehiago ukan ditzakeela (funtzio multipleak eta mixtoak).

Adibidez, har ditzagun hiru molekula: HCHO , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ eta $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CHO}$.

Molekula hauk zenbait erreakzio berdin dituzte:



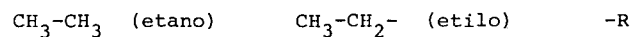


Hidrogenoarekin, C=O taldea erreduzitu egiten da, beti OH taldea emanik; oxidatuz, -COOH taldea lortzen da; hidroxilamina- rekin -CH=N-OH taldea duten konposatuak (oximak) lortzen dira.

Propietate kimiko hauk, ikusten denez, C=O taldea duten molekula organikoek presentatzen dituzte, eta molekula hauei "alde- hido" deituko diegu.

Kimika Organikoan talde funtzional ugari agertzen dira, eta denak zerrendatzea ez da posible. Hala ere, talde funtzional ga- rrantzitsuenak jarriko ditugu datorren horrialdean.

Talde funtzionalen zerrendan, -R sinboloak alkil talde bat errepresentatzen du, hots, hidrokarburo alifatiko bati hidrogeno bat kenduz lortzen den erradikalea. Adibidez,



Beste talde batzu sinbolo hauetaz errerepresentaturik daude:

Ar- (arilo) hidrokarburo aromatiko bati hidrogeno bat kenduz
X- (halogenuro) Cl-, Br-, eta I-. Batzutan F- ere

Talde funtzional		Formulazioa		Konposatuak	
Egitura	Izena	Aurrizki	Atzizki	Formula	Izena
-OH	hidroxilo	hidroxi-	-ol	R-OH	Alkohol
-NH ₂	amino	amino-	-amina	R-NH ₂	Amina
-OR	alkoxilo	-oxi-		R-O-R	Etere
-X	halo	fluoro- kloro- bromo- iodo-	-	R-X	alkil halo- genuro
-CH ₂ -CH ₂ -	alkano		-ano	R-H	alkano, parafina
-CH=CH-	alkeno		-eno	R-CH=CH-R	alkeno, olefina
-C≡C-	alkino		-ino	R-C≡C-R	alkino, azetilena
-C- O	karboniko	zeto-	-ona	R-C-R O	zetona
-CHO	formilo	formil-	-al	R-CHO	aldehido
-COOH	karboxilo	karboxi-	-oiko	R-COOH	azido karbo- xiliko
-COOR	alkoxi- karboxilo	alkoxi- karbonil-	-	R-COOR	estere
-C ^O NH ₂	karboxa- mida	amidokar- boxil-	-amida	R-C ^O NH ₂	amida
C=NH	imino	imino-	-imina	R R C=NH	imina
-C≡N	ziano	ziano-	-nitrilo	R-C≡N	nitrilo
-NO ₂	nitro	nitro-	-	R-NO ₂	nitroalkano

SERIE HOMOLOGOAK

Kimika Organikoan, konposatu desberdin zenbaitek konposizioan soilik metileno $-(CH_2)-$ taldeen kopuruan desberdintzen direnean, konposatuok serie homologo bat osatzen dute. Adibidez,

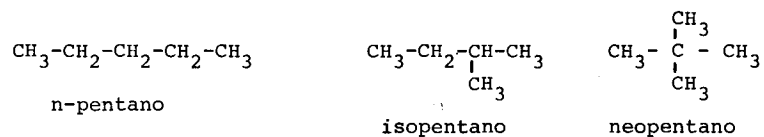
	Alkanoak	Alkil kloruroak	Azidoak
Formula orokor	$C_n H_{2n+2}$	$C_n H_{2n+1} Cl$	$C_{n-1} H_{2n-1} COOH$
Adibidez	CH_4 CH_3-CH_3 $CH_3-CH_2-CH_3$ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$...	CH_3Cl CH_3-CH_2Cl $CH_3-CH_2-CH_2-Cl$ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$...	$HCOOH$ CH_3-COOH CH_3-CH_2-COOH $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$...
Laburturik	R-H	R-Cl	R-COOH

Ikusten denez, serie baten zehar desberdintasunak $-CH_2-$ talde batetan daude. Talde honek seriearen propietate kimikoetan eta fisikoetan desberdintasun txikiak ematen ditu.

Kimika Organikoa deskriptiboki estudiatzerakoan, seriearen eta talde funtzioanalaren edo taldearen kontzeptuetan oinarritzen da, propietateen kidetasunean finkatuz. Guk ere sistematizazioa horrela egingo dugu.

ISOMERIA

Kimika Organikoan oso beharrezko da kontzeptu hau. Bi konposatu isomeroak direrla esaten da formula molekularrak berdinak dituztenean, baina propietate desberdinak. Propietate desberdinak dituzte formula estrukturala desberdina dutelako. Adibidez, C_5H_{12} formula molekularra duten konposatu zenbait daude, hiru, hain zuzen,

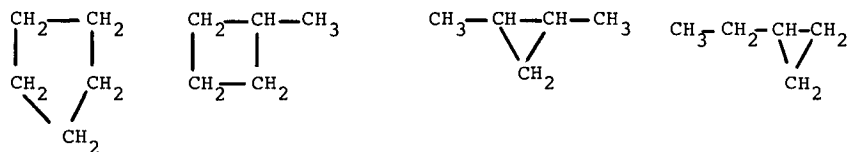


Konposatu hauk formula berdina ukan arren, propietate desberdinak dituzte, egitura ere desberdina baita.

Hona hemen isomeria moeta nagusiak:

I.- Katea-isomeria

Isomeria-moeta honetan karbono-atomoek egitura desber-
na duen katea bat osatzen dute. Adibidez, C_5H_{10} formula duten
konposatuak, eta funtzio berdinekin daudenak, hauk dira:

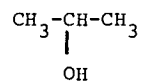
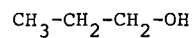


Isomero posibleen kopurua handiago egiten da karbono-katea handiago egiten denean. Adibidez, alifatikoen artean, isomero posibleak honela igoten dira:

Karbono-atomoen kopurua	Formula molekular	Isomeroen zenbaki teorikoa
1,2,3	$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$	1
4	C_4H_{10}	2
5	C_5H_{12}	3
6	C_6H_{14}	5
7	C_7H_{16}	9
8	C_8H_{18}	18
9	C_9H_{20}	35
10	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	75
20	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	366319
30	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	4111846763
40	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	$625 \cdot 10^{13}$

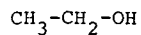
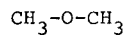
II.- Posizio-isomeria

Isomeria hau talde funtzional berdina duten konposatuak ematen dute, talde funtzionala kateako leku desberdinetan dagoe-nean. Adibidez,



III.- Funtzio-isomeria

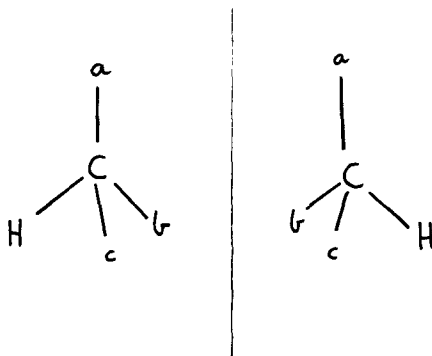
Talde funtzional desberdinak dituzten molekulek formula berdina ukan ditzakete. Adibidez, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ formula duten konposatu zenbait daude:



IV.- Isomeria optiko edo enantziomeria

Karbonoaren egitura espazialaren ondorio bat da isomeria hau. Karbono tetraedriko batek lau balentziak talde desberdinekin osatuta daudenean, bi konposatu desberdin agertzen dira, bata bestearen ispilu-imagina. Ikus dezagun nola:

Har dezagun CabCH formula duen konposatua. Konposatu hau espazioan bi eratara jar daiteke:



Bi era desberdub hauk konposatu desberdinei dagozkie, bata bestearen ispilu-imagina, eta bata bestearekin kointziditzera ezin eraman daiteke, molekula apurtu gabe (gainjarezinak dira).

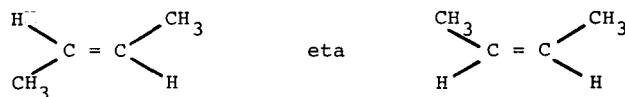
Hau ez da gertatzen karbono atomoa bi talde berdinekin lotuta dagoenean. Ikus dezagun adibide baten bidez; Har ditzagun CabH_2 formula duen konposatua, eta egitura espazial posibleak jar ditzagun:



Ikusten denez, b-c ardatzarekiko 120° -tako biraketa eginez, molekulak berdin geratzen dira. Beraz, bi egiturok molekula berdin baten egiturak dira, espazioan toki desberdinetatik ikusiz.

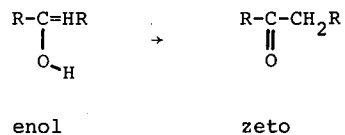
V.- Isomeria geometrikoa edo cis-trans

Isomeria moeta hau karbonoaren sp^2 hibridazioaren ondorio bat da. -C=C- lotura bat dagoenean, zurruntasun bat agertzen da, loturarekiko biraketa eragotziz, eta isomeroak agertuz. Adibidez,



VI.- Isomeria zeto-enolikoa edo tautomeria

Alkohol binilikoaren konposatuek duten isomeria bere-
 zi bat da. Alkohol honek, $\text{CH}_2=\text{CH}$ lotura bikoitz bat du, hi-
 $\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$
 droxiloaz gain, eta ez da egonkor, eta bere konposatuak ere ez.
 Orduan, enol formak zetonatan transformatzen dira:



22. GAIA

Erreaktiboak eta erreakzioak Kimika Organikoan. Erreakzio-
mekanismoak.

Konposatu organikoak naturalak direnean isolatzeko zenbait problema presentatzen dituzte. Horregatik, lehenbiziko pausoa Naturan dauden ingurunetik isolatzen da. Isolatzeko eta purifikatzeko Kimika Organikoan batez ere ondorengo eragiketak erabiltzen dira:

Extrakzioa: Substantzia kimikoa dagoen tokitatik isolatu behar ohi da, nahastuta baitago.

Distilazioa: Nahaste batetatik irakin-puntu desberdinetako substantziak bereizteko metodo oso egozki bat da. Baldintza konkretuen arauera, hauk bereizten dira: arrunta, frakzionatua, hutsetan, lurrunez.

Sublimazioa: Bapore bat kondentsa erazi egiten da solidora, likidotik pasatu gabe.

Kristalizazioa: Disoluzio saturatu batetatik solutu bat solidotzea.

Kromatografia: Disoluzio eta absortzio selektibo batetan oinarritzen den bereizketa modua. Hemen ere zenbait modu daude: zutabekoa, paperekoa, geruza finokoa, gasezkoa.

Ioi-trukaketa: Teknika oso berezia da, uretan soluble diren konposatuetarako batez ere.

Honela konposatu purua lortzen dugu. Purutasun kriterioak
hauk dira:

- * Homogenotasuna, kimikoki eta fisikoki
- * Kromatografia.

Substantzia purifikatu ondoren, egitura determinatu behar
da. Hona hemen determinabidea:

I.- Analisi elementala.

Konposatuen formula determinatzen da

- * C eta H errekuntzaz (eta O ere)
- * beste elementuak ondoren, metodo berezien bidez (N, S, P)

Honela, molekulan parte hartzen duten elementuen ehune-
ko hainbesteak lortzen dira.

II.- Pisu molekularra eta formula

Propietate koligatiboen bidez, pisu molekularra deter-
minatzen da, eta honen laguntzaz, eta ehuneko hainbes-
teak jakinik, formula determinatzen da.

III.- Talde funtzionalak eta egitura espaziala.

Hauk determinatzeko erreakzio selektiboak egin behar
dira, edo degradazio-erreakzioak egiten dira taldeak
determinatzeko. Hala ere, gaur egunean talde funtzio-
nalak eta egitura espaziala determinatzeko metodo era-
bilienak espektroskopikoak dira, nagusuki infragorria,
ikusgarri eta ultramorea, erresonantzia nuklear magne-
tikoa, masa-espektrometria, X izpiak.

IV.- Sintesi konfirmatzailea

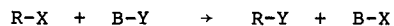
Edozein erresultatu experimental, ahal den neurrian
sintesiz konfirmatu behar da.

ERREAKZIO ORGANIKOAK

Erreakzio organikoak era askotakoak izan daitezke. Lehenda-
bizi sailkapen bat egin behar eta, honela egin daiteke.

I.- Substituzioak (edo desplazamenduak)

Erreakzio hauk molekula baten atomo bat edo batzu beste
atomo batez edo batzuta z ordezkatzen dira, honela,



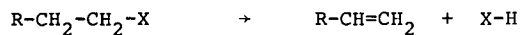
Adibidez,



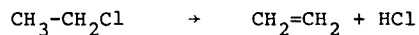
II.- Eliminazioak

Erreakzio hauetan molekula batek zenbait atomo galtzen
ditu, galtzen dituen atomoek molekula txiki bat osatuz.

Adibidez,

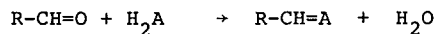


Adibidez,

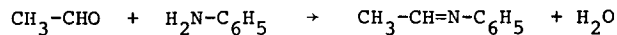


III.- Kondentsazioak

Bi edo molekula gehiago elkartuz, eta molekula txiki bat askatzer. denean -normalki, H_2O edo NH_3 -, erreakzio-moeta honekin aurkitzen gara.

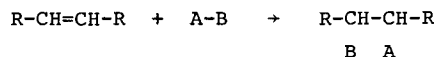


Adibidez,

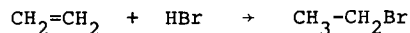


IV.- Adizioak

Bi edo molekula gehiago elkartzen direnean molekula bakar bat emanez.

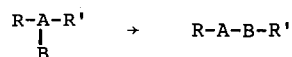


Adibidez,

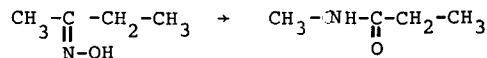


V.- Transposizioak

Molekula batetako atomoek barne-ordenamendu bat pairatzen dute, beste molekula bat emanez



Adibidez,



Erreakzio moeta hauk zehatzago estudiatzen baditugu, dene-
tan lotura zenbait apurtzen direla eta berri batzu agertzen dire-
la ikusten da. Erreakzio horien mekanismoak estudiatzerakoan apur-
durak nolakoak diren ikusi behar da. Hona hemen, laburki, klasi-
fikazioa:

I.- Partikulen arteko elektroien transferentziak.

II.- Loturen apurdurak

II.1.- Apurdura homolitikoak edo erradikalak

II.2.- Apurdura heterolitikoak

II.3.- Molekula osoen arteko erreakzioak

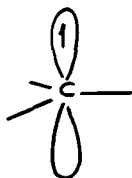
Hauen azalpena egin baino lehen, zenbait kontzeptu beharrezko
da:

Partikula: Molekula, ioi, atomo,... esan nahi du. Era asko-
takoak izan daitezke. Klasifikazioa:

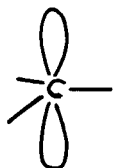
* Elektrofiloak: partikula positiboak edo orbital hutsak
dituztenak: H^+ , BF_3 , C^+ , Li^+ , Na^+ ,...

* Nukleofiloak: Partikula negatiboak edo loturan parte
hartzen ez duten elektroikoteak dituztenak
(bikote ez-lotzaile): NH_3 , H_2O , Cl^- , C^- , Br^- ,...

Erradikale aske: elektroikote pareatu gabe bat duen atomo edo
atomo-multzoa. Adibidez, $CH_3\cdot$ metilo erra-
dikala da. Erradikale honen egitura erraza
da: karbonoan elektroikote pareatu gabea dago,
beste hiru atomoak sp^2 hibridazioekin lo-
tuz, erradikale laun bat lortzen dugu.
Oso ez-egonkorra da, eta ia isolaezina da.

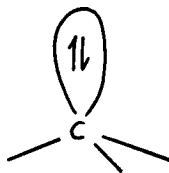


Karbonio ioia: Atomo multzo bat da, zeinetan karbono atomo



bati dagozkion elektroiak baino bat gutxia-
go ditu, eta, beraz, karga positiboa du. Adi-
bidez, CH_3^+ . Karbanioaren egitura ere lau-
na da, hidrogenoak sp^2 orbitalekin lotuta,
eta beste orbitala hutsa.

Karbanioi anioia: Atomo multzo bat da, zeinetan karbono ato-

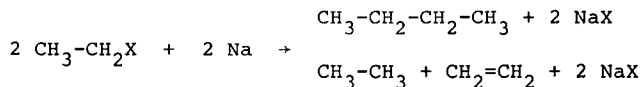


mo bati dagozkion elektroiak baino elek-
troi bat gehiago du, eta, beraz, karga ne-
gatibo bat du. Adibidez, CH_3^- . Karbanioia-
ren egitura ez da ongi ezaguna, baina te-
traedrikkoa dela uste da. Hala ere, karba-
nioia erresonantzia egonkorrago egiten
denean, 120° -tako angelua ematen du, sp^2 -
ri dagokion angelua, hategia.

Ikus ditzagun orain erreakzioak

I.- Partikulen arteko elektroien transferentzia.

Adibidez, Würtz-en sintesia:

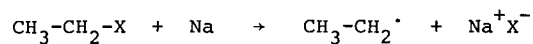


Nagusiki lehendabiziko erreakzioa ematen da. (Erreakzio
honek beste edozein hidrokarburotarako balio du)

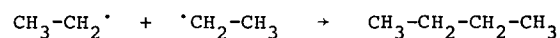
Mekanismo posibleak

a) Erradikalen bidea

1.- Erradikal bat formatzen da:



2.- Erradikalak elkartu egiten dira:

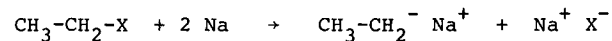


3.- Dismutazio bat ere posible da:

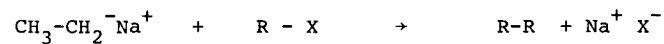


b) Ioinen bidea

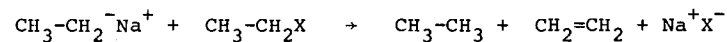
1.- Konposatu ioiniko bat formatzen da:



2.- Deribatu ionikoak beste alkil halurorekín erreakzio-
natzen du:

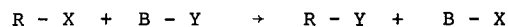


edo eta,



II.- Loturen apurduraz sortzen diren mekanismoak.

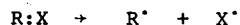
Erreakzioak honelakoak dira:



Eta R-X eta B-Y loturak apurtu behar dira. Hiru
erataraz apur daitezke:

II.1.- Apurdura homolitikoak:

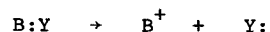
Loturako bi elektroiak atal bakoitzan banatzen dira:



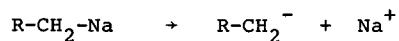
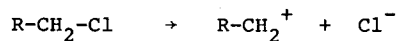
Eta atomoak edo erradikala askeak formatzen dira.

II.2.- Apurdura heterolitikoak

Loturako atal elektrofilikoenak elektroï-bikotea berarekin darama, eta nuklofilikoena elektroï gabe geratzen da:



Bide hau karbanioiak eta karbonioak lortzeko bidea da.



III.3.- Molekula osoen arteko erreakzioak

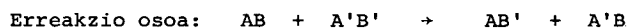
Erreakzio hauetan konplexu ez-egonkor bat formatzen da:



Hauekin, erreakzio organikoen mekanismo gehienak uler daitezke. Ikus ditzagun garrantzitsuenak.

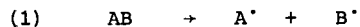
I.- Erradikalen bidezko erreakzioak

Eskematikoki, hau da mekanismoa:



Mekanismoa

Hasiera:



Erradikal askeak formatzen dira, bai agitazio termikoz, bai fotokimikoki, erradiazio bat absorbatuz, bai kolisioz.

Propagazioa:

Propagazioak hiru bide posible ditu.

Lehen bidea: erreakzio normala;



Hau honela buka daiteke:

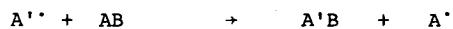


Bigarren bidea: errekobertsioa;



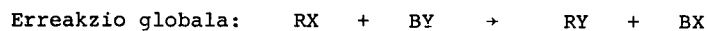
Erreakzioa bukatu da, ez da egiatan erreakziorik gertatu.

Hirugarren bidea: katea-erreakzioa:

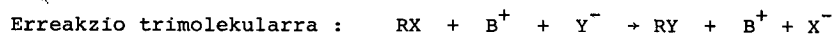
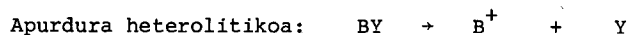


Eta B[•]-k ez du ia parte hartzen A[•] oso erreaktibo denean.

II.- Substituzio nukleofilikoak



Lehendabizi pentsa daitekeen mekanismo bat hau izan daiteke:

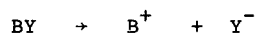


Baina erreakzio trimolekularrak oso arraroak dira; eta mekanismo posibleagoak beste bi hauk dira:

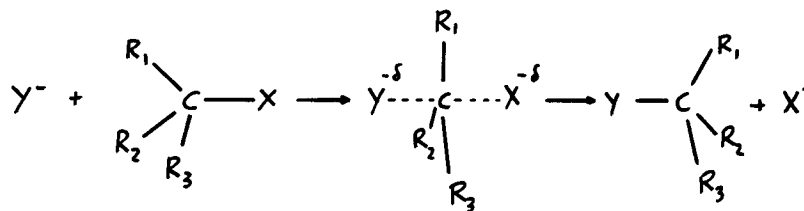
II.1.- Substituzio SN2 (Substituzio nukleofiliko bipartikularra)

Bigarren ordenako denez, erreakzio honetan bi partikula parte hartuko dute. Hona hemen mekanismoa:

(1) Partikula nukleofiliko bat sortzen da:



(2) Partikula nukleofilikoa beste partikulari hurbiltzen zaio. Eskematikoki,



Lehen pausoa konplexu bat formatzea da, Y^- , zein X-en aurkako direkzioetik hurbiltzen baitzaio molekulari; R_1 , R_2 eta R_3 bultzatu egiten ditu eta konplexu ez-egonkor bat formatzen da, kargaren parte bat X-era pasatuz.

Bigarren pausoa konplexu horren eboluzioa da. Y-k X-a bota egiten du, karga eta guzti, molekula berria formatuz.

Ikusten denez, karbonoaren orbitalak buelta egin dute, tetraedroa inbertituz (Walden inbertsioa). Inbertsio honek aurretik zegokeen isomeria optikoa aldatu egiten du.

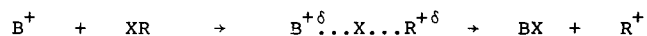
Gero, geratu diren X^- eta B^+ elkartzuz, erreakzioa bukatzen da.

II.2.- Substituzio SN_1 (Substituzio nukleofiliko pseudomonopartikularra).

Mekanismo hau errazago da. Lehendabizi partikula nukleofilikoa sortu behar da:



Gero, B^+ -a molekulari hurbiltzen zaio X atomoa dagoen tokitik:



eta geratzen diren Y^- eta R^+ elkarrekin erreakzionatuz, erreakzioa bukatzen da.

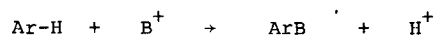
Erreakzioa pseudomonomolekularra da B^+ oso handia denean.

III.- Substituzio elektrofilikoak

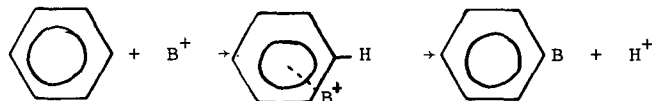
Hemen ere bi kasu daude:

III.1.- Substituzio SE2 (Substituzio elektrofiliko bipartikularra)

Adibide klasikoa hau da:

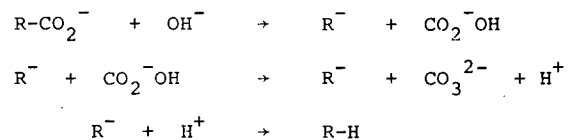


non Ar aril erradikal bat den:



III.2.- Substituzio SE1 (Substituzio elektrofiliko pseudomono-partikularra)

Adibide gisan jarritz, azido organiko baten deskarboxilazioa jar dezakegu, ingurune alkalinotan:



Lehen erreakzioa bimolekularra izan arren, ingurune basikotan OH^- altua da, eta lehen ordenako bezala trata daiteke.

Errealitatean substituzio elektrofiliko puruak arraroak dira. SE1 eta SE2 elkarrekin nahastatuak agertzen dira. Gauza berdina gertatzen da SN1 eta SN2 erreakzioekin.

23. GAIA

Hidrokarburo saturatuen, ez-saturatuen eta aromatikoen
estudioa.

Hidrokarburoak hidrogenoz eta karbonoz osotutako konposatuak dira. Hauk dira kimika organikoan oinarrian dauden konposatuak, eta talde funtzionalak feraietatik lor daitezkeela suposa daiteke.

Hidrokarburoen izenak, hasieran, arbitrarioki egiten hasi zen, bai deskriptiboki, bai jatorrizko konposatuari begiratzuz, bai aplikazioei begiratzuz. Izen arruntak oraindik mantentzen dira zenbait kasutan, baina sistema internazionalak dituen abantailak hain dira ugariak, hau baita gehien erabiltzen dena.

Jakin behar diren kontzeptuak hauk dira

Katea: elkarkonbinaturik dauden karbono-atomoen zerrenda.

Erradikal: Hidrokarburo bati hidrogeno atomo bat kentzean lortzen den egitura.

Konposatu hauk honela klasifikatzen dira:

<u>Alifatikoak</u>	alkanoak (parafinak) alkenoak (olefinak) alkinoak (azetilenok) zikloalkanoak (aliziklikoak)
<u>Aromatikoak</u> (arenoak)	monoziklikoak poliziklikoak
<u>Hidroaromatikoak</u>	zikloalkanoak
<u>alkilaromatoikoak</u>	

Azken bi taldeak alifatikoen eta aromatikoen artean dauden konposatuak dira, estrukturalki.

Hidrokarburoak estudiantzeko taldeak banan banan estudiatzen dira. Has gaitezen, ba, alkanoekin.

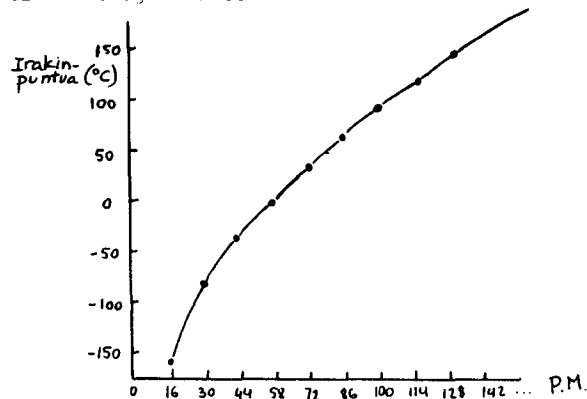
ALKANOAK (EDO PARAFINAK)

Konposatu hauk propietate multzo amankomun bat dute, talde guztiari berezitasun bat emanik. Propietateok karbono-atomoen kopuruaz eta egituraz dependitzen dute, eta seriean zehar joerak agertzen dira. Deskripzioa egiteko, propietate fisikoak eta kimikoak bereiztuko ditugu.

PROPIETATE FISIKOAK

I.- Irakin-puntuak

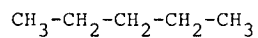
Irakin-puntuak altuago egiten dira pisu molekularra handiago egiten den heinean. Faktore horretaz gain, karbono-katearen adarkatzeak ere garrantzi handia du. Pisu molekularrarekiko joera ikusteko, grafika bat egin daiteke:



Eta zehazkiago jartzeko, hona hemen banan bana, lehendabizi-
ko hidrokarburoen irakin-puntuak:

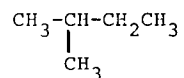
Hidrokarburo linealak	irakin-puntuak(°C)
metano	- 161,5
etano	- 88,6
propano	- 42,1
n-butano	- 0,5
n-pentano	36,1
n-hexano	68,7
n-heptano	98,4
n-oktano	125,7
n-nonano	150,8
n-dekano	174,1
n-undekano	195,9
n-dodekano	216,3

Egitura molekularra adarkatzen denean, irakin-puntua baxatu
egiten da, nahiz eta pisu molekularra berdina izan:



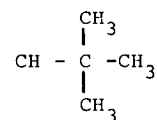
n-pentano

irakin-puntua: 36°



isopentano

irakin-puntua: 28°



neopentano

irakin-puntua: 9,5°

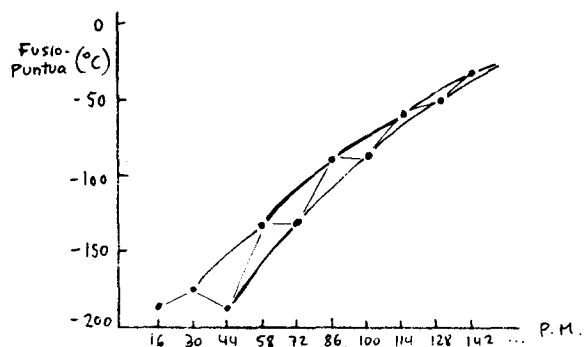
Fusio-puntuak

Fusio-puntuek ere karbono-atomoen kateaz dependitzen dute, hots, atomo-kopuruaz eta adarkatzeaz.

Hona hemen fusio-puntu zenbait:

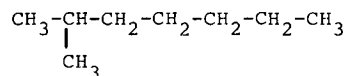
Hidrokarburo normala	fusio-puntua (°C)
metano	- 183
etano	- 172
propano	- 188
n-butano	- 135
n-pentano	- 130
n-hexano	- 95
n-pentano	- 91
n-oktano	- 57
n-nonano	- 54
n-dekano	- 30
n-undekano	- 26
n-dodekano	- 10

Fusio-puntuen joera grafika baten bidez azal daiteke hobe:

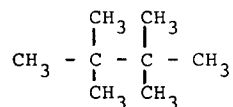


Errepresentazioan ikusten denez, ez da kurba bakarra lortzen bikoitza baizik. Bata -goikurba- karbono-atomo zenbaki par duten hidrokarburoei dagokie, eta beste -behekurba- karbono-atomo ez-par dutenei dagokiena.

Fusio-puntuen adarkatzearekiko aldakuntza ez da erregularra. Normalki, nola fusio-puntua kristalizatzeko neurri bat denez, molekulak, zenbat eta simetrikoago eta konpaktuago den, fusio-puntua altuago izango du. Adibidez,



2-metil heptano
fusio-puntua, -111°C



tetrametil butano
fusio-puntua, 102°C

Beste propietate fisiko zenbait

Solubilitatea: Alkano guztiak uretan oso disolbagaitzak dira. Metanoa, solubleena izanik, soilik 0,00002 gr/ml (25°C-tan) disolbatzen da, eta gutxiagotzen doa pisu molekularra handiagotzen denean. Parafina solidoak ez dira urez bustiak. Baina, beste alde batetatik, disolbatzaile organikoetan oso solubleak dira, beste hidrokarburoetan batez ere.

Dentsitatea

Alkanoen dentsitatea urarena baino baxuagoa da, parafina solidoarena $\approx 0,9$ izanik. Ondoko laukian, hidrokarburo lehenen dentsitatea ematen da, 20°C-tan, urarekiko (ura 4°C-tan dagoenean) Gas-hidrokarburoetan, dentsitatea likidoaren irakin-tenperaturan hartu da:

Hidrokarburoa	Dentsitatea
metano	0,424
etano	0,546
propano	0,501
butano	0,579
pentano	0,626
hexano	0,659
heptano	0,684
oktano	0,703
nonano	0,718
dekano	0,730
undekano	0,740
dodekano	0,749

ALKANOEN ITURRIAK

C₄₀ baino txikiago diren hidrokarburoen iturria hau da:
Petrolioa. Petrolio a likido-nahaste bat da, likido guztiak hidrokarburoak direlarik.

Petrolioaren atal nagusienak distilazio frakzionatuz lortzen dira, distilazioaren tenperaturak hauk direlarik:

Petrolioaren frakzioak

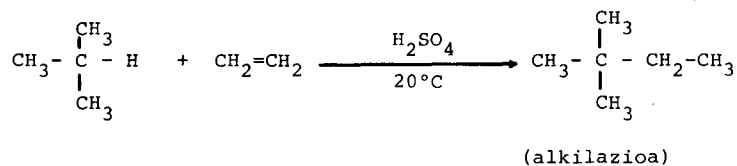
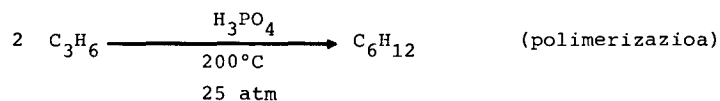
Frakzioa	Irakin-puntuak	karbono-katea
Gas	< 20°C	C ₁ -C ₄
Petrolio-etere	20 - 60	C ₅ -C ₆
Ligroina	60 - 100	C ₆ -C ₇
Gasolina	40 - 200	C ₆ -C ₁₀
Keroseno	175 - 325	C ₁₁ -C ₁₈
Gasolio	300 - 500	
Olio lubrifika- tzaile, asfalto...	> 400	C ₁₅ -C ₄₀

Petrolioaren erabilian baino lehen birfindu behar da, distilazio frakzionatuz. Nahi diren frakzioen proportzioak handiagotu egin daitezke cracking izeneko prozesuaren bidez (hidrokarburo astunak termikoki edo katalitikoki apurtzea gasolina arinak emateko), edo propietate fisiko batzuren kausaz hidrokarburo batzu erabiliezinak direnean, erabilgarri egin daitezke, reforming izeneko prozesuaren bidez (katea lineala duten hidrokarburoak katea adarkatuta duten hidrokarburotan bihurtzen dira, detonagarritasuna gutxituz).

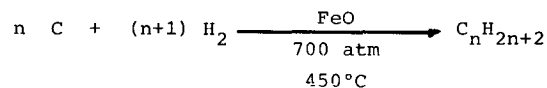
Hidrokarburo naturalen bigarren iturria gas naturala da, batez ere hidrokarburo arinak lortzeko. Gas naturalaren konposizioa asko aldatzen da tokiz toki, baina konposizio tipiko bat hau izan daiteke:

metano	80 %
etano	13 %
propano	3 %
C ₄ -C ₈	1,5 %
N ₂	2,5 %

Alkanoen beste iturri batzu gorago aipaturikoak tratatuz izaten dira. Horrela, Petroliotiko hidrokarburoen polimerizazioa eta alkilazioa asko erabiltzen da petrolioak dituen hidrokarburo txikiak hidrokarburo handiagoak lortzeko. Hau polimerizazioz eta alkilazioz egiten ohi da:

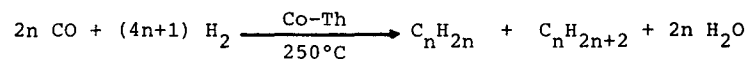
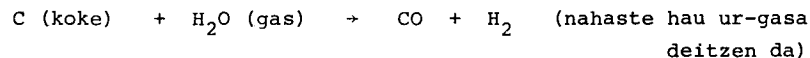


Alkanoak batez ere erregai bezala erabiltzen dira, eta gaur egun eskaera handia dago. Hidrokarburo hauk lortzeko beste bide batzu prestatu dira, hala nola Bergius sintesia:



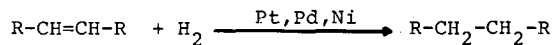
Lorturiko hidrokarburoak likidoak dira, eta gasolina bezala erabil daitezke.

Beste bide bat Fischer-Tropsch prozesua da



Petrolioa alkanoen iturri on bat izan arren, laborategian askotan nahi izaten da alkanoo konkretu bat, eta purutasun handiz gainera. Purutasuna kriterio oso gogorra da, eta soilik $\text{C}_1\text{-C}_5$ hidrokarburuak lortzen dira puruki petroliotik edo gas naturaletik. Hortik goragoko hidrokarburoak sintetisatu egin behar dira. Sintetisabideak hauk dira:

a) Alkenoen hidrogenazio katalitikoa



Hau da bide nagusia. muga bakarra alkanoen lorpena da, baina hauk erraz lor daitezke alkoioletatik.

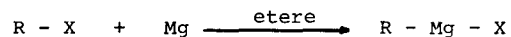
b) Alkil halogenuroen erredukzioa



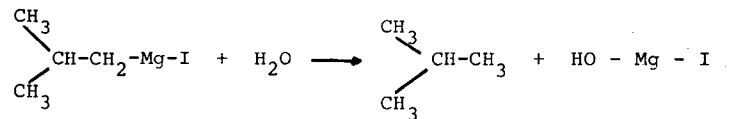
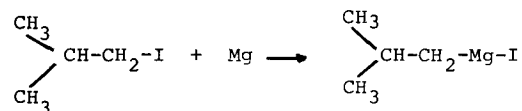
Hidrogenoa azido klorhidriko plus zink sistematik lor daiteke. Alkil haluroak alkoioletatik lortzen dira ere.

c) Grignard-en errektiboen hidrolisiaz:

Grignard-en errektiboak alkil halogenuroak eter anhidro-
tan magnesioarekin erreakzionatzen dutenean lortzen diren konpo-
satuak dira. Hauk hidrolisatuz alkanoak lortzen dira:



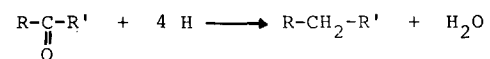
Adibidez,



Erreakzio hau -Grignard-en errektiboak erabiliz- oso in-
portantea da Kimika Organikoan. Berarekin alkanoak, alkoholak, eta
aminak lor baitaitezke.

d) Karboniko taldea duten molekulen erredukzioa.

Aldehidoek eta zetonek $\text{C}=\text{O}$ taldea dute eta erreduzituz
 CH_2 taldea lor daiteke:



Erredukzio-erreakzio hauk bi metodoetaz baliatuz egiten dira, bata Clemensen-en erredukzioa -zetonekin gehiago erabilia-, zeinek azido klorhidriko eta zink amalgama erabiltzen baitu, eta bestea Wolff-Kishner-en erredukzioa -aldehidoekin gehiago erabilia-, zeinek hidrazina eta sodio etoxidoa erabiltzen baititu.

ALKANOEN PROPIETATEAK

Historikoki parafina bezala ezagutzen ziren, kimikoki geldoak zirelako. Hala ere, erreakzio oso garrantzitsuak pairatzen dituzte. Hona hemen batzu:

I.- Oxidazioa

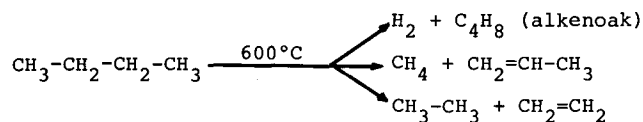
Alkano guztiek, temperatura altutan, zeharo erretzen dira, energia askatuz:



Askatzen den beroa konbustio-beroa deitzen da, eta alkanoak erregai bezala erabiltzeko oinarritzko ekuazioa izan arren, erreakzio-mekanismoa ez da ongi ezagutzen.

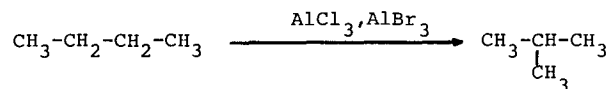
II.- Pirolisia

Beroz lortzen den deskonposaketa da pirolisia. Alkano bat 500°C-700°C-tan dagoen metalezko hodi baten zehar pasa eraztean, alkanoa deskonposatu egiten da, pisu molekular baxuago duten alkanoak, alkenoak eta hidrogenoa emanaz. Erreakzio hau ez espezifikoa (hots, arbitrarioki apurtzen dira molekulak).



III.- Isomerizazioa

Alkano molekulak berrorganiza daitezke katalisatzaileak erabiliz, isomeroak lortuz:

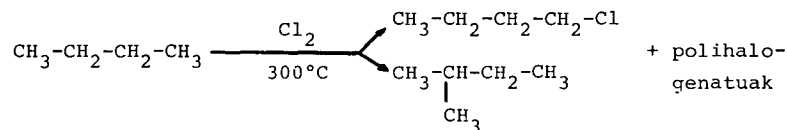


IV.- Halogenazioa

Kloroak metanoarekin argitan erreakzionatzen du, bortizki, haloderibatuak emanik.

Bromoak ere erreakzionatzen du, baina ahulago. Iodoa oso geldoa da; fluoroak explosioak ematen ditu.

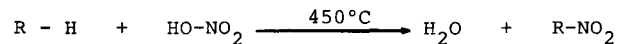
Beste hidrokarburoek ere erreakzionatzen dute. Bi problema nagusi agertzen dira: bata, halogenoak kateako edozein hidrogeno substitui dezake; eta bestea, molekula batetan halogeno bat baino gehiago sar daiteke. Beraz, erreakzio hau ez da selektiboa, kontrolgaitza baizik.



V.- Nitrazioa

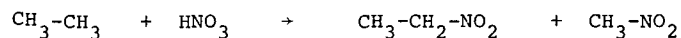
Alkano plus azido nitriko gas-nahaste bat hodi metaliko hestu batetan zehar tenperatura altutan pasa erazten denean, ni-

trazio bat gertatzen da:



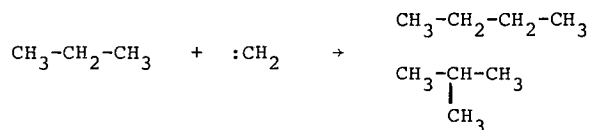
Honela lorturiko konposatuak nitroalkanoak dira.

Hemen ere nahasteak lortzen dira!



VI.- Karbenoaren intsertzioa

Karbenoak karbono-katea luzatu egiten du, beste karbono bat gehituz.



Karbeno taldea karbono primarioetara eta sekundarioetara joan daiteke, isomeroak sortuz. Karbenoa generatzeko zetena izeneko konposatuaren deskonposaketa fotokimikoa erabiltzen da:



Azken hiru propietateak substituzio-erreakzioak dira, beraie-tan hidrogeno bat beste atomo batez edo atomo multzo batez substituitzen baita.

ALKENOAK (OLEFINAK)

Karbonoz eta hidrogenoz osotutako konposatuak dira, baina karbonoak lotura sinplez edo bikoitzez lotuta egon behar dira. Lotura bikoitza bakarra denean, alkeno arruntak ditugu, C_nH_{2n} formulakoak; lotura bikoitzak ugariagoak badira, dienoak, trienoak, eta, generalean, polienoak, ditugu.

Alkenoen iturriak eta propietate fisikoak

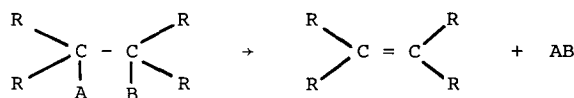
Alkenoak petrolioaren cracking-ez lortzen dira baina C_4 baino katea handiago duten alkenoak lortzeko sintesira jo behar da, distilazioz ezin baita bereiz.

Irakin- eta fusio-puntuak oso adierazgarriak dira:

	Irakin-puntua(°C)	Fusio-puntua(°C)
$CH_2=CH_2$	- 102	- 169
$CH_3-CH=CH_2$	- 48	- 185
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	- 5	- 130
$CH_3-CH=CH-CH_3$ (Trans)	+ 1	- 106
$CH_3-CH=CH-CH_3$ (Cis)	+ 4	- 139
$(CH_3)_2C=CH_2$	- 7	- 141

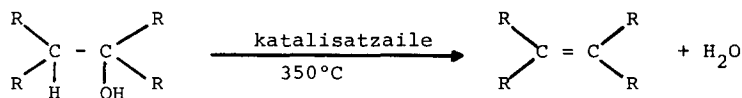
ALKENOEN SINTESIA

Hiru metodo nagusi daude: alkoholen deshidratazioa, alkil halogenuroen deshidrohalogenazioa eta alkil dihalogenuro hauzotarrren deshalogenazioa. Denak eliminazio-erreakzioak dira, eskema hau delarik:



I.- Alkoholen deshidratazioa

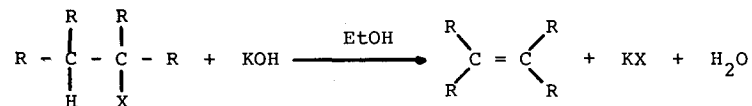
Alkoholak katalisatzaile azido batekin tenperatura ertainetara berotuz, deshidratatu egiten da



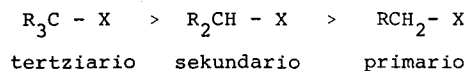
Deshidratatzeko erraztasuna desberdina da alkoholen egituraren arauera. Honela, alkohol tertziarioak errazago deshidratatzen dira sekundarioak baino, eta hauk primarioak baino.

II.- Alkil halogenuroen deshidrohalogenazioa

Alkil halogenuroak alkoiletan, potasio hidroxidoarekin berotuz, alkenoak lortzen dira.

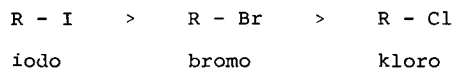


Alkoholekin bezala, erreakzio honen erraztasuna honela doa:



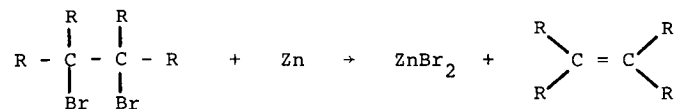
> sinboloak "erreakzioa errazago" esan nahi du.

Erreakzioaren erraztasuna halogenoaren naturaz ere dependitzen du:



III.- Alkil dihalogenuro hauzotarren deshalogenazioa

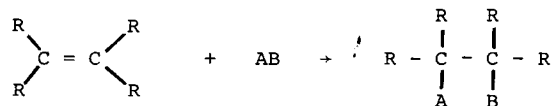
Konposatu dihalogenatuak (elkarren ondoko karbonoetan) zinkez edo sodio ioduroz tratatuz alkenoa ematen dute:



Erreakzio hau ez da asko erabilia alkenoak lortzeko, baina laborategian bai, zeren erreakzio batetan lotura bikoitza mantendu nahi denean, lotura hori bromoz saturatzen baita, lotura bikoitza mantenduz. Beraz, lotura bikoitza mantendu egin dugu.

ALKENOEN PROPIETATEAK

Oso erreaktiboak dira, ia beti adizioz dihardutelarik:



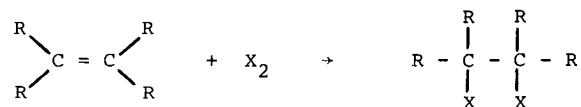
I.- Hidrogenazioa



Hidrogenazioan lotura bikoitza apurtu egiten da, hidrogenoa sartzen eta alkanoa ematen da. Erreakzio hau exotermikoa da, baina prozesua ez da espontaneoa, zeren aktibazio-energia oso altua baita. Hala ere katalisatzaileen bidez erraz daiteke.

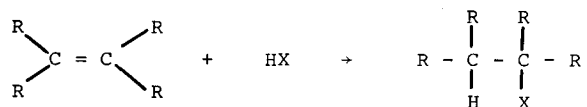
II.- Halogenoen adizioa

Halogenoa lotura bikoitzari berehala lotzen zaio, dihalogenuro hauzotarrak emanik:

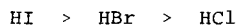


III.- Hidrogeno haluroen adizioa

Hidrogeno haluroa, gas eran alkenoaren zehar pasa eraziz, adizioa lortzen da:

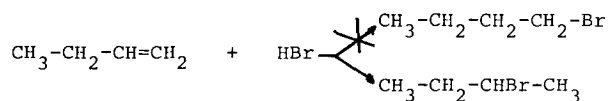


Erreaktibitate-ordena honetara doa:



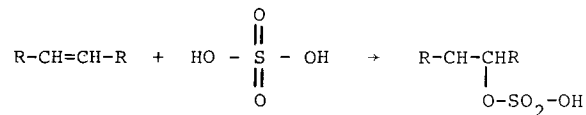
Markownikoff-en araua

Adizio hau lotura bikoitzarekiko ez-simetriko den alkenoetan gertatzen denean, bi isomero lor daitezke teorikoki. Hala ere, praktikan, bata bestea nagusitzen du. Adizioak, beraz, arau bat du; arau honi Markownikoff-en araua deritzo, eta honela enuntzia daiteke: Hidrogeno haluro bat lotura bikoitz batetara adizionatzen denean, hidrogenoa lotura bikoitzaren hidrogeno-atomo gehiago duen muturrari gehitzen zaio:



IV.- Azido sulfurikoaren adizioa

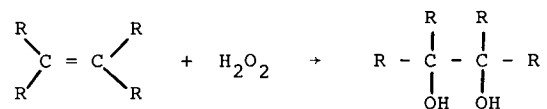
Alkenoek azido sulfurikoarekin alkil hidrogenosulfonatoak formatzen dituzte:



Hauek, hidrolisatuz, alkoholak ematen dituzte. Erreakzio globala ikusiz, alkenoek ura adizionatu dute.

V.- Hidroxilazioa

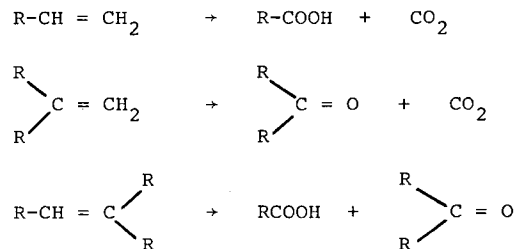
Hidrogeno peroxidoaren adizio teorikoak glikol izeneko konposatuak ematen ditu:



Erreakzio hau teorikoa da. Praktikan oxidatzaile bortitzekin eta urarekin lortzen da.

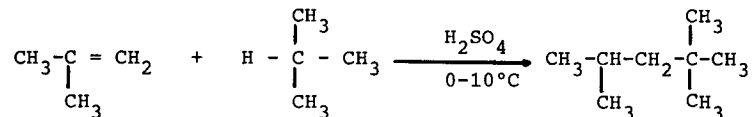
VI.- Oxidazioa

Alkenoak oso erraz oxidatzen dira, KMnO_4 -z, CrO_3 -z edo beste edozein oxidatzailez tratatuz. Erreakzioak desberdinak dira alkenoen egituren arauera:



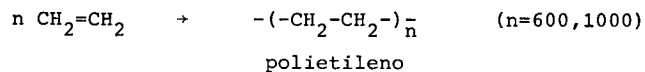
VII.- Alkilazioa

Lotura bikoitzak hidrokarburoak gehi ditzake katalitiko:



VIII.- Polimerizazioa

Polimero bat molekula handi bat da, egitura txikiagoetatzen osotua (monomeroak). Alkenoek polimeroak eman ditzakete:



Etilenoak era askotako polimeroak eman ditzake, molekulako bi hidrogenoren bidez, beste edozein talde jarritz, honela polimero binilikoak lortzen dira:



Polimero ezagunenak hauk dira:

R	X	Polimeroa
- H	- Cl	Polibinil kloruroa
- H	- CN	Poliakrilonitrilo
- H	-C ₆ H ₅	Poliestireno
- H	-O-CO-CH ₃	Polibinil azetato
-CH ₃	-COO-CH ₃	Polimetil metakrilato
-Cl	-Cl	Poliviniliden kloruro

DIENOAK ETA POLIENOAK

Dienoak alkeno berezi batzu dira, bi lotura bikoitz dituztenak, hain zuzen: Hiru multzotan banatzen dira:

Loturak isolatuta dituztenak: $C = C - (-C-)_{\text{n}} C = C$

Konjokatuak $C=C-C=C$

Akumulatuak (alenoak) $C=C=C$

Dieno konjokatuak egonkortasun handiagoa dute beste dienoek baino, π lotura gehiago hedatzen baita molekulan zehar.

Polienoak molekula handiagoak dira, lotura bikoitz gehiagorekin. A bitamina, adibidez, polieno konjokatu bat da; Polieno konjokatu hauk Naturan asko agertzen dira, eta asko koloredunak dira.

Butadienoa (eta bere konposatu batzu) polimeriza daiteke produktu oso erabilgarriak emanez:

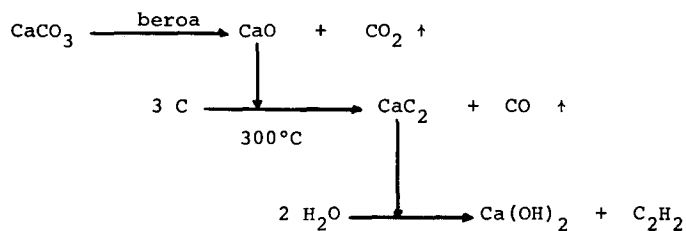
monomeroa	polimeroa
1,3-butadieno	Buna kautxua
2-kloro-1,3-butadieno	Neopreno
2-metil-1,3-butadieno (neopreno)	Kautxu

ALKINOAK

Lotura hirukoitz bat duten hidrokarburoak alkinoak dira. Hauen irakin-, fusio-puntuak, pisu espezifikoa, beste alkanoenak edo alkenoenak baino altuagoak dira. Alkino naturalak ez dira ugariak, baina zenbait ezagutzen dira, arraroak izan arren.

ALKINOEN SINTESIA

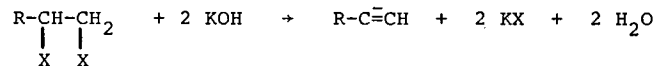
Taldeko garzantzitsuena azetilenoa da: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Hau gasa da, errekorra (azetilenosopleteak oso erabiliak dira), gar zuria ematen du. Honen sintesia honela egiten da:



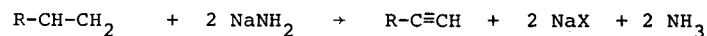
Beste alkinoak ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ eta $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$) ezin dira zuzenki lortu. Ez-zuzenki lortzeko, hona hemen metodo batzu:

I.- 1,2-dihalogenuroen deshidrohalogenazioa

Potasio hidroxidoak alkoholetan 1,2-dihalogenuroekin erreakzionatzen du, 1-alkinoak emanez.

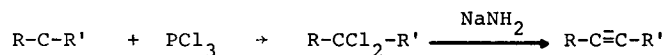
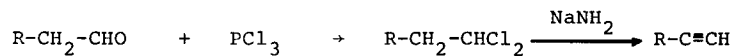


Erreakzio hau ez da guztiz egokia, zeren beste konposatu batzuek agertzen baitira (alenoak), eta bereizketa zaila gerta baitaiteke. Horregatik sodio amiduroak erresultatu hobeak ematen ditu.



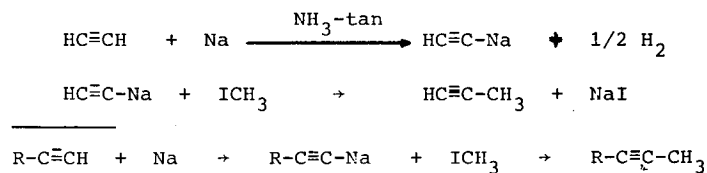
II.- 1,1-dihalogenuroen deshidrohalogenazioa

Dihalogenuro hauk aldehidoak edo zetonak fosforo trikloruro edo fosforo tribromuroarekin erreakziona eraziz lortzen dira. Gero, sodio amiduroz, eta amoniakotan, alkinoak lortzen dira:



III.- Alkinoak alkilatuz

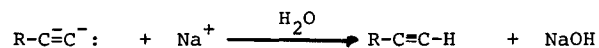
Azetilenoak eta alkil monosubstituituek hidrogenoak aska ditzakete (azidoak baitira), eta metal azetiluroak eman. Gero, hauk alkil halogenuroarekin tratatuz, alkino alkil disubstituituak lortzen dira.



ALKINOEN ERREAKZIOAK

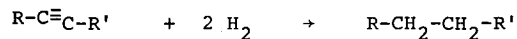
I.- Deribatu metalikoen formazioa

Lotura hirukoitz duen karbono bati lotutako hidrogenoa azidoa denez, metale alkalinoekin konposatuak forma daitezke, azetiluro hauk urez deskonposatzen direlarik (hidrolisatu)



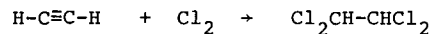
II.- Hidrogenazioa

Alkenoak bezala, alkinoak hidrogenoa gehi dezakete, katalisatzaileak lagunduz:



III.- Halogenazioa

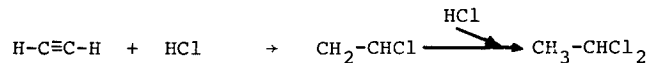
Kloro plus azetilenoko nahasteak explosiboak dira, baina diluituz erreakzioa kontrola liteke:



Bromoak zailago erreakzionatzen du, eta iodoak oso zail, tarteko olefinetan geratzen delarik.

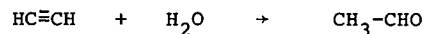
IV.- Hidrogeno halogenuroen adizioa

Adizio hau oso motela da:

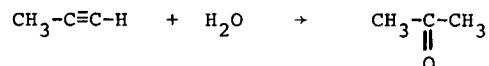


V.- Hidratazioa

Azetilenoak ura gehi dezake azetaldehido emanez:

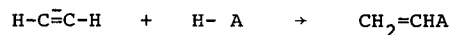


Beste alkino batzuk, ordea, zetona ematen dituzte:



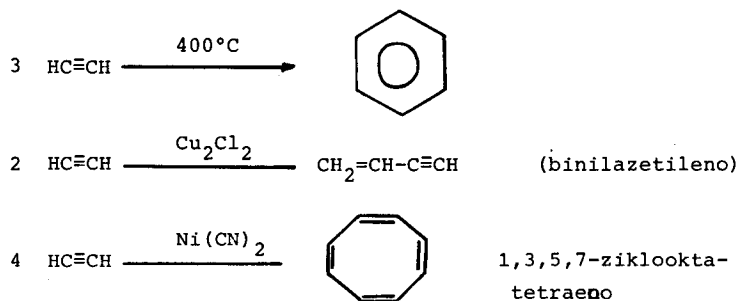
VI.- Binilizazioa

Katalisatzaile egokiekin konposatu binilikoak ematen dituzte, gero polimerizaziotarako oso garrantzitsuak.



VII.- Polimerizazioa

Azetilenoa era desberdinetara polimeriza daiteke, bai ziklikoki, bai linealki, aukeraturiko katalisatzaileen arauera:

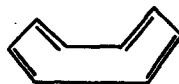


Azken konposatu hau garrantzi handia zuen bentzenoaren egitura aromatikoaren mantentzen zen ikusteko. Propietate aromatikoak

edukitzeko behar den egitura launa ez duela ikusi zen, baizik eta
"koroa" edo "bainu-ontzi" konfigurazioak dituela.



koroa

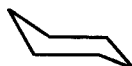


bainuontzi

ZIKLOALKANOAK (edo aliziklikoak)

1880.erarte ez zen ezagutzen ziklorik sei atomoz desberdinik. Baina orduan W, H. Perkin-ek sintetisatu zituen ziklo txikienak: ziklopropano, ziklobutano eta ziklopentano. Hauen propietateak ikusi eta, -ziklopropanoa erreaktiboena da-, Bayer-ek 1885.ean teoria bat postulatu zuen: eraztun-tentsioaren teoria. Teoria honetan balentzia angeluen distortsioak ikusten dira. Horrela, siklopropanoaren angelua 60° da, eta karbono-konposatu normaletan angelua $109^\circ 30'$. Tentsioa oso handia da, eta ziklopropanoa oso ez-egonkorra da.

Teoria hau ona da 5 karbono-atomorarte dituzten zikloentzat, baina hemendik gorako konposatuentzat, teoriak ez du balio, molekulak ez baitira launak. Horregatik, ziklohexanoak bi konfigurazio ditu:



aulki



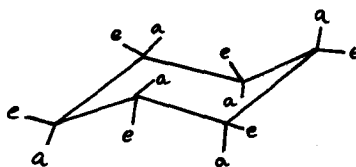
txalupa

Konposatu hauen forma desberdina isomero konformazionalak deitzen dira. Normalki, "aulki" konformazioa egonkorrago da "Txalupa" baino, zenbait zikloetan salbu.



biziklo 2,2,1 heptano

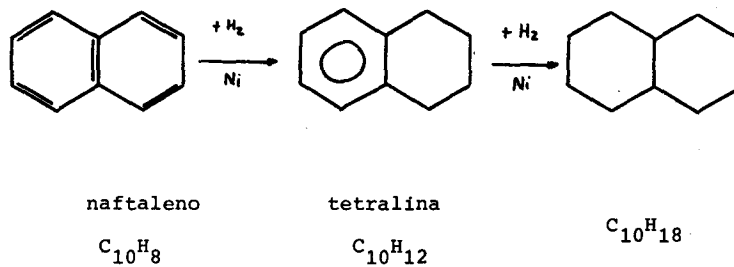
Beharrezko da hemen aipatzea ere ziklohexanoak dituen bi eratako hidrogenoak: ekuatorialak (molekularen planuan agertzen direnak) eta axialak (planuarekiko perpendikularrak)!



ZIKLOALKANOEN SINTESIA

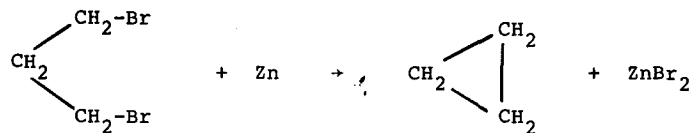
I.- Konposatu aromatikoek hidrogenazio katalitikoa.

Bentzenoa, fenola, naftalenoa, eta beste askok hidrogenazio totala edo partziala ukan ditzakete, zikloalkanoak edo zikloalkenoak emanik:



II.- Eratzun-hertsidurazko erreakzioen bidez,

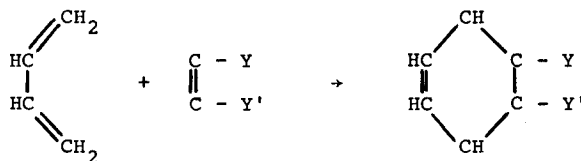
Hauk ziklazioak dei daitezke



Metodo honek eratzun txikiatarako balio du, handieterako Ziegler-en metodoak erabili behar direlarik.

III.- Zikloadizioak

Erreakzio hauetarik Diels-Alder-ena da nagusia.



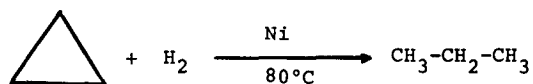
Y, Y' = -CN, -COR, -COOR, -CO-O-CO-, ...

ZIKLOALKANOEN ERREAKZIOAK

Erreakzio hauk alkanoen parekoak dira, ziklo txikien edo handien kasuetan izan ezik. Hona hemen erreakzio berezienak:

I.- Eratzunaren apurdura

Eratzun txikiak hidrogenatu egin daitezke, alkanoak lortuz:



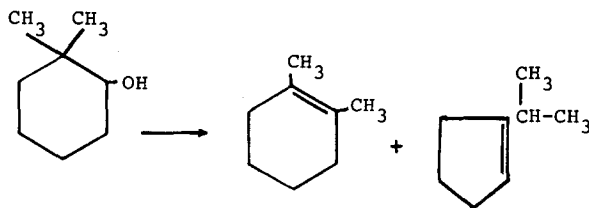
Halaber, halogenatu egin daitezke, hidrogeno halogenuroekin eta halogenoekin tratatuz:



Hala ere, ziklopentanoak ez ditu erreakzio hauk ematen, oso egonkorra delarik. Arrazoia, eraztun-tentsioaren falta daiteke, honek molekulak desegonkortu egiten baititu.

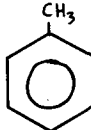
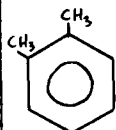
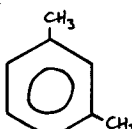
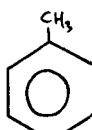
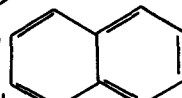
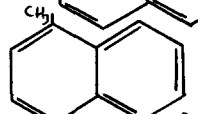
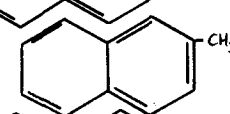
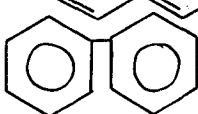
II.- Eraztunaren expantsio eta kontrakzioak

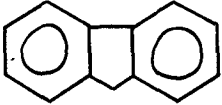
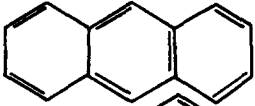
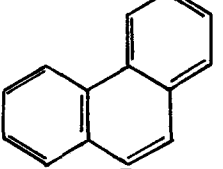
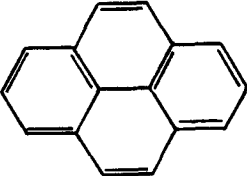
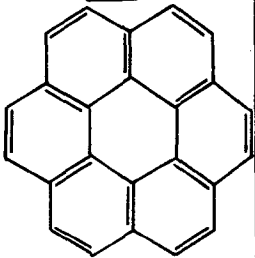
Askotan gertatzen dira transposizio molekularrak. Adibidez,



HIDROKARBURO AROMATIKOAK (ARENOAK)

Hidrokarburo hauen oinarria bentzenoa da, hots, C_6H_6 . Izena serieko lehen elementuek duten usain intentsuaren kausaz jarria zen. Hona hemen konposatu batzu, beraien irakin- eta fusio-puntuekin

Izena	Egitura	Fusio-puntua	Irakin-puntua
Bentzeno		5 °C	80 °C
Tolueno		-93 °C	110 °C
o-xileno		-28 °C	144 °C
m-xileno		-54 °C	139 °C
p-xileno		13 °C	138 °C
Naftaleno		80 °C	218 °C
α-metilnaftaleno		-19 °C	244 °C
β-metilnaftaleno		35 °C	241 °C
bifenilo		71 °C	254 °C

Fluoreno		114 °C	295 °C
Antrazeno		216 °C	354 °C
Fenantreno		101 °C	340 °C
Fireno		151 °C	360 °C
Koroneno		440 °C	-

Hidrokarburo aromatikoak klsifikatzeko bide erraz bat dago: bentzenoaren deribatuak direla suposatzen da. Bentzenoaren hidro- genoak substituituz lortzen diren konposatuak mononuklearrak deitzen dira, eta eraztunak elkarrekin lotzen badira, konposatu polinuklearrak.

Bentzenoa 1825.ean aurkitu zuen Faraday-k, eta erradikale gisan erreakzionatzen duenean, fenilo taldea osatzen du $C_6H_5^-$. Talde hau Ph- eta ϕ - bezala ere errepresentatzen da.

HIDROKARBURU AROMATIKOEN SINTESIA

Nagusiki harrikatzaren distilazioz lortzen dira, koke-labetan. Halaber, petrolioa ere oso erabilia da iturri gisa. Batzutan, oso espezifikoak direnean, begetaleetatik lortzen dira, edo sintetisatu egiten dira.

Aromatikoek sintesia

Berthelot-ek sintetisatu zuen bentzenoa 1868.ean, azetilenotik. Aromatikoek sintesia ez da askotan beharrezko, zeren arraroa baita eraztuna bera sintetisatu beharrik. Nahiko ohi da zikloalkanoak deshidrogenatzea.

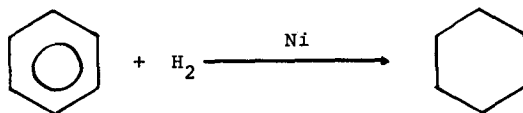


Hidrokarburu aromatikoek erreakzioak

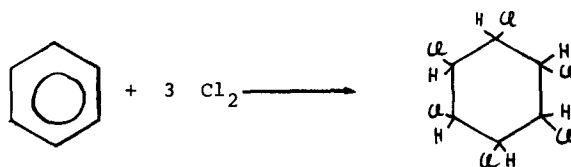
Eraztun aromatikoa oso egonkorra da, geldoa, kimikoki mintzatzuz, Hala ere, adizio- eta substituzio-erreakzioak ematen dituzte:

I.- Adizio-erreakzioak

Bentzenoak eta aromatikoak adizio gutxi ematen dute. Hala ere hidrogena daitezke:

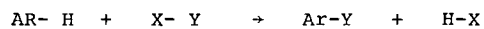


Kloroa gehi dezake, argi ultramoretan



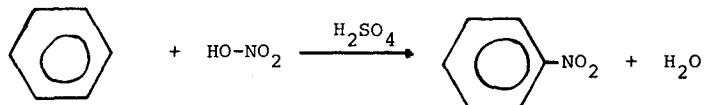
II.- Substituzio-erreakzioak

Talde funtzional batek eraztuneko hidrogeno bat substituitzen du. Eskema hau da:

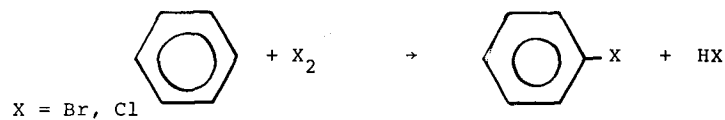


Substituzio garrantzitsuenak hauk dira:

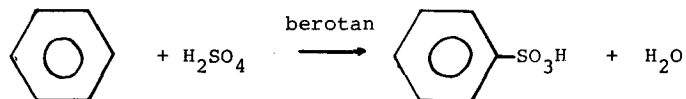
Nitrazioa:



Halogenazioa:

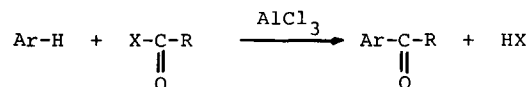
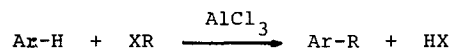


Sulfonazioa:



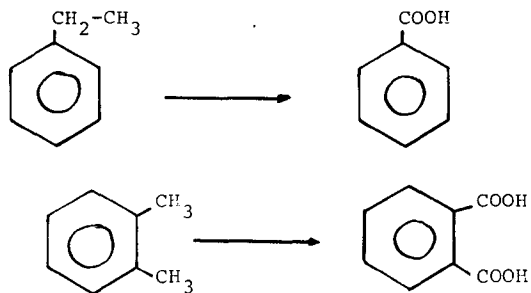
Friedel-Crafts-en erreakzioak

Alkil haluroak eta azil haluroak arenoekin berehala erreakzionatzen dute, alkil arenoak eta alkil zetonak emanik.



III.- Albo-kateen oxidazioa

Eraztun aromatikoak oso egonkorra da oxidatzaileen aurrean, baina eraztunak albo-katea alifatikoak baditu, hauk oxidatu egiten dira, karboxiloa formatuz:



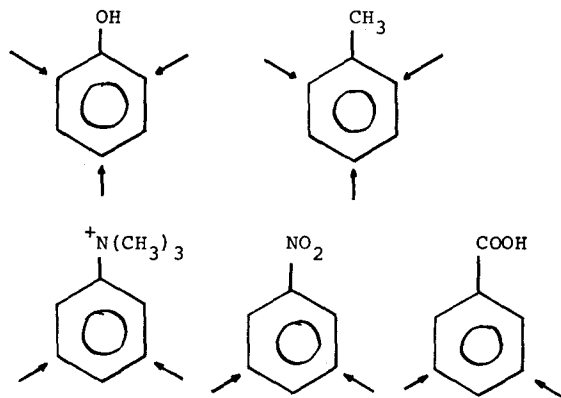
Polisubstituzioak

Askotan, substituzio-erreakzioek deribatu polisubstituituak ematen dituzte, baina hauk ez dira edonola kokatuak. Horregatik, arau batzu daude. Hona hemen:

Eraztunari lehendabizi lotzen zaion taldea karga positibo bat badu, edo beste atomo batzuri lotur bikoitzez lotuta badago, hurrengo substituzioak METAn gertatzen dira.

Eraztunari lehendabizi lotzen zaion taldea karga negatibo bat badu, edo atomo bakar bat bada, edo beste atomo batzuei lotura sinplez lotuta badago, hurrengo substituzioak ORTO-PARAN gertatzen dira.

Adibidez,

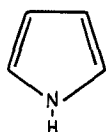


KONPOSATU HETEROZIKLIKOAK

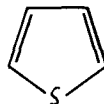
Konposatu hauk eraztunean karbonoa ez den atomo bat edo gehiago dute, Oxigenoa, Sufrea edo Nitrogenoa normalki. Naturan oso arruntak dira, eta Kimika Organikoaren atal oso garrantzitsu bat osatzen dute. Ezagunak hauk dira;



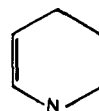
furano



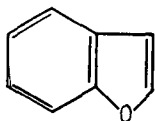
pirrol



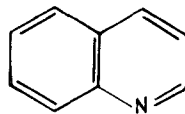
tiofeno



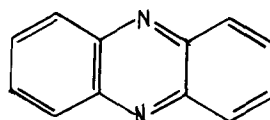
piridina



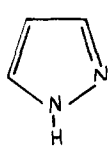
bentzofurano



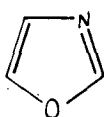
kinoleina



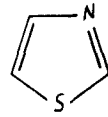
fenazina



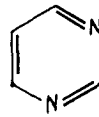
pirazol



oxazol



tiazol



pirimidina

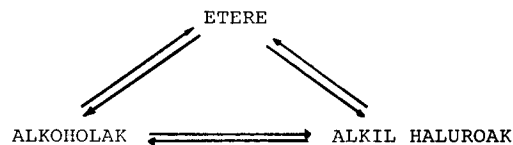
Konposatu hauk aromatikoak dira, heteroatomoak duen elektroik bikoiten kausaz. Oso garrantzitsuak dira, baina beraien kimika konplikatuena da hemen segitzeko. Gera bedi, beraz, espezializentzat.

24. CAJA

Talde funtzional monobalenteak dituzten konposatu organiko-
koen estudio kimikoa.

Kimika Organiko deskriptiboa era askotara estudia daiteke, eta estudiabide bat talden balentzien arauera da. Horrela, talde monobalenteekin hasiko gara, gero bibalenteekin eta tribalenteekin segitzeko. Has gaitezen, ba, talde monobalenteekin.

Talde funtzional monobalente nagusiak alkoholak, etereak eta alkil halogenuroak dira. Alkoholak $R-OH$ talde funtzionala dute, alkil haluroak, $R-X$ eta etereak, $R-O-R'$. Talde funtzional hauk elkarrekin ikustearren arrazoi bakarra hau da: askotan talde funtzional bat duen edozein molekula beste talde bietatik edozein talde funtzional bat duen beste molekula batetan transformatu daiteke. Hots, elkarren arteko erreakzioak berehala gerta daitezke:

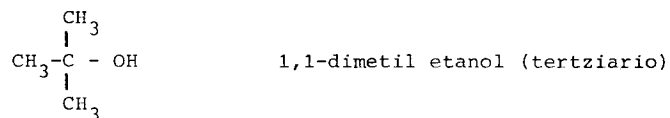
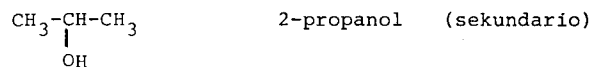
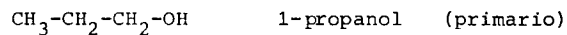


Honetaz gain, alkoholak eta etereak oso garrantzitsuak dira Naturan, eta denak -alkoholak, etereak eta alkil haluroak- industrian. Horregatik, poliki poliki batera ikusiko ditugu.

ALKOHOLAK

Alkoholak, karbonoz, hidrogenoz eta oxigenoz osoturiko konposatuak dira, oxigenoa eta hidrogeno bat hidroxilo talde bat osatzen daudelarik, eta hau karbono atomo bati lotuta dagoelarik.

Hidroxilo taldea karbono primario, sekundario edo tertziario batetan egon daiteke, alkohol primarioak, sekundarioak eta tertziarioak osatuz. Adibidez,

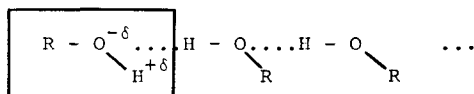


PROPIETATE FISIKOAK

Alkoholen irakin-puntuak pisu molekularrarekin haziz doaz, hidrokarburoetan bezala. Hala ere, alkoholen irakin-puntuak hidrokarburoenak baino askoz ere altuagoak dira, pisu molekularra berdintsua denean. Konparazio bat egiteko, hona hemen adibide pare bat:

$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	(PM = 30)	Irakin-puntua :	- 88,6 °C
$\text{CH}_3\text{-OH}$	(PM = 32)	Irakin-puntua :	+ 64,7 °C
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	(PM = 44)	Irakin-puntua :	- 42,2 °C
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	(PM = 46)	Irakin-puntua :	+ 78,3 °C

Desberdintasun hau justifikatzeko, alkoholen artean hidrogeno-loturak daudela suposatzen da. Hidrogeno-lotura hau molekulen artean dagoen lotura moeta bat da, zeinetan hidrogeno atomoaren eta oxigeno atomoaren artean momentu dipolar bat dagoenez, molekulak ordenatu egiten baitira:



Honela, molekulak ez daude bakarrik, elkarrekin lotuta baizik, eta irakiterakoan lotura hoik apurtu egin behar dira, molekulak bapora daitezen.

Hidrogeno-loturaz gain, ba daude beste bi faktore irakin-puntuan parte hartzen dutenak:

Bata, alkoholaren alkil taldearen adarkatzea. Talde hauk zenbat eta adarkatuago egon, irakin puntua baxuago da.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
n-pentanol	3-metil butanol	2,2-dimetil propanol
(i.p. 138 °C)	(i.p. 132 °C)	(i.p. 113 °C)

Bestea, Alkohol isomero desberdinek irakin-puntu desberdina-
nak dituzte. horrela, primarioek irakin-puntu altua-
goak dituzte sekundarioak baino, eta hauek tertzia-
rioak baino:

Primarioak > Sekundarioak > Tertzioarioak

Adibidez,

n-butanol: 117 °C > sec-butanol: 99 °C > tert-butanol
83 °C

FUSIO-PUNTUAK

Alkohol nermalen (katea lineala dutenak) fusio-puntuak
karbono-katearekin gorago doaz, eta 1-dodekanolaren ondoren al-
koholak solidoak dira.

Adarkatasunak ere fusio-puntuan eragin handia du, eta
horrela, zenbat eta molekulak simetria gehiago eduki, fusio-
puntua altuago izango da. Adibidez,

n-butanol: - 90 °C

2-metil propanol : - 108,5 °C

1,1-dimetil etanol : 25 °C

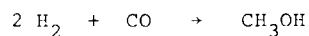
Alkohol arinenak (metanol, etanol eta propanol) uretan so-
lubleak dira. Lau karbono atomo baino gehiago dutenen arteko so-
lubilitatea gutxituz doa pisu molekularrarekin. Uretango solu-
bilitatea ere adarkatasunez dependitzen du, eta horrela, n-buta-
nola ia ez-solublea izanik, tert-butanola zeharo solublea da.

ALKOHOLEN ITURRIAK

a) Metanola

I.- Egurraren distilazioa.

II.- Sintesi katalitikoa:

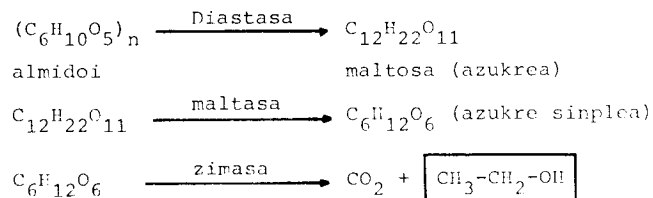


Katalisatzailea kromo eta zink oxidoak izan ohi dira, eta lan-tenperatura, 350°C da. Hau da metanola lortzeko bide nagusia gaur egun.

b) Etanola

I.- Azukreen fermentazioa

Fermentazio hau entzimek katalisaturiko erreakzioa da. Erreakzio biokimiko oso espezifikoa da. Prozesua honela idatz daiteke:



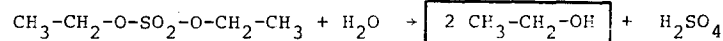
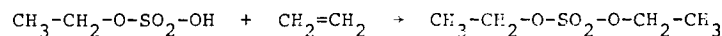
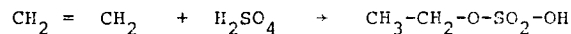
Fermentazioa libreki utziz etanolaren kontzentrazioa ez da 12 %-tik pasatzen, entzima bat desnaturalizatu egiten baita. Horregatik hau da arde naturalaren ehuneko hainbeste arrunta. Kontzentrazioa handiagotzeko, distilazio frakzionatua egin behar da. Honela

95 %-ra hel daiteke.

100 % purutasuna deshidratazioz lortzen ohi da, dis-tilazioz ez baita posible.

II.- Sintesisiz.

Etilenotik hasi eta, etanola lor daiteke:



Prozesu honen bidez, etanolaren 90 % lortzen da gaur egun.

c) Goi-alkoholak

3-5 karbono-atomo dituzten alkoholak azukreen fermentazioz ere lor daitezke. Gero, alkohol lakoitzak iturri natural berezi bat du, eta normalki produkzio industrialetan sintetisatu egiten da.

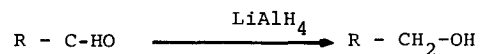
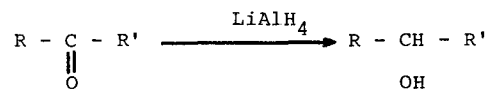
Detergenteak prestatzeko behar diren goi-alkohol linealak, Ziegler-en metodoaz lortzen dira, alkil aluminikoak katalisatzaile bezala erabiliz.

ALKOHOLEN SINTESIAK

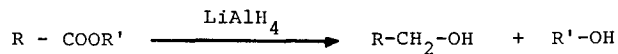
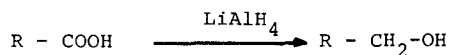
Metodo industrialek, gorago aipatuak, alkoholen nahaste bat ematen dute, eta alkohol konkretu eta puru bat lortu nahi denean laborategian, beste metodo batzu erabiltzen ohi dira.

a) Konposatu karbonilikoak erreduzituz

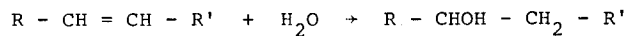
Zetonak erreduzituz, alkohol sekundarioak lortzen dira; aldehidoekin, alkohol primarioak. Erreduktore gisan, litio aluminio hidruoa erabil daiteke:



Azidoekin eta estereekin ere alkohol primarioak lortzen dira:



b) Alkenoak hidratatuz



c) Alkil halogenuroen hidrolisia

Katalisatzaile basikoekin erreakzio errebertsible hau gertatzen da:



Erreaktibitatea honela doa:

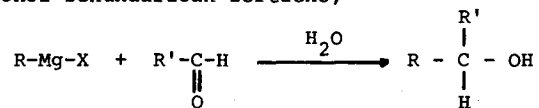
tertzarioak > sekundarioak > primarioak

d) Grignard-en erreaktiboan bidez

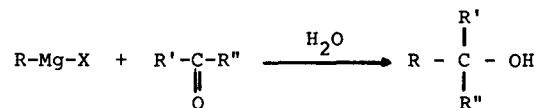
Konposatu magnesiarrek oso erabiliak dira. Alkohol primarioak lortzeko,



Alkohol sekundarioak lortzeko,



Alkohol tertziarioak lortzeko,



Ikusten denez, magnesiar berdinarekin alkohol primarioak sekundarioak eta tertziarioak lor daitezke, formaldehidoa, aldehido bat, edo zetona bat erabiliz.

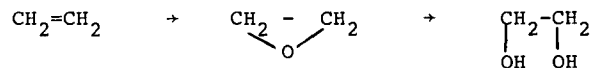
ALKOHOL POLIHIDROXILATUAK

Molekula batek OH talde bat baino gehiago badu, polialkohol edo polioli deitzen da. Kontutan hartu behar da karbono atomo berdinean ezin direla bi OH elkarrekin egon:



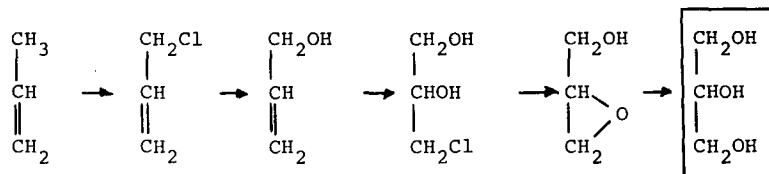
a) Diolak

Molekula batetan bi OH talde daude. Normalki, glikolak deitzen dira. Gehien erabilia eta ezagunena, 1,2-etilenglikola da, sintetikoki etilenotik prestatzen dena.



b) Triolak

Hemen ezagunena glizerola da (glizerina ere deitua): propanotriol. Asko erabiltzen da. Sintetikoki lortzeko, hau da bidea,



propileno

c) Goi-poliolak

Tetrolak, pentolak, hexolak azukreak erreduzituz presta daitezke. Aplikazio oso bereziak dituzte. Ez ditugu hemen aipatuko.

ALKOHOLEN PROPIETATEAK

Alkoholek erreaktibitate kimiko handia dute. Hona hemen erreakzio nagusienak:

a) Metaleekin.

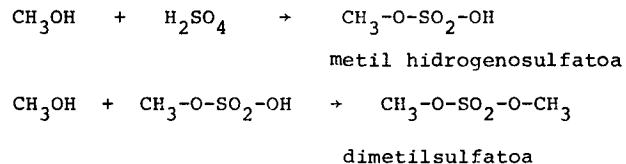
Alkalinoekin eta luralkalinoekin hidrogenoa askatzen dute, alkoxido bat emanez.

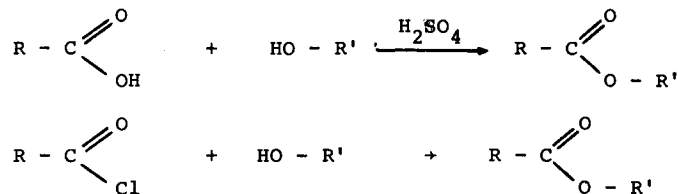
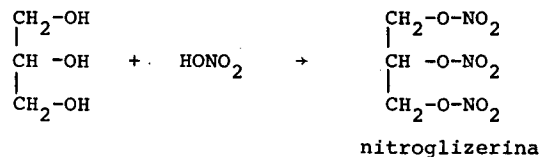


Konposatu hauk ionikoak dira. Sodioa eliminatzeko biderik hoberena. Alkohol primarioek dute erreaktibitaterik handiena, gero sekundarioak eta tertziarioak.

b) Estereen formazioa

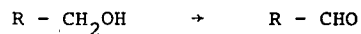
Estereak, alkoholek, azido organiko batekin, azido ez-organiko batekin edo alkil haluro batekin erreakzionatzerakoan formatzen dituzten konposatuak dira.





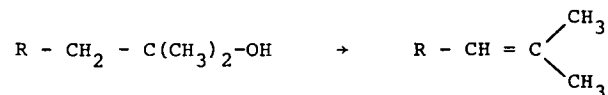
c) Deshidrogenazioa

Alkohol primarioak eta sekundarioak deshidrogena daitezke, aldehidoak edo zetonak emanez:



Katalisatzaile bezala, Cu-Ni erabiltzen da.

Alkohol tertziarioek alkenoa ematen dute:

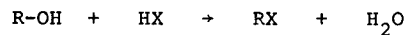


d) Oxidazioa

Deshidrogenazioaren fruitu berdinekin, alkoholak oxida daitezke, primarioak aldehidoak emanez, eta sekundarioak zetonak emanez. Oxidazioa segituz, aldehidoek azidoak eman ditzakete.

e) Alkil haluroen sintesia

Haluroen azidoek -OH taldea substituitzen dute:



Erreaktibitatea honela doa:



eta, bestetik,

alkohol alilikoak ,
eta bentzilikoak > tertziarioak > sekundarioak >
> primarioak

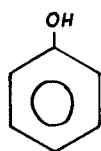
f) Deshidratazioa

Alkenoak lortzeko bide egoki bat da:

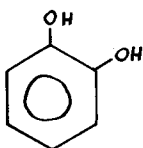


FENOLAK

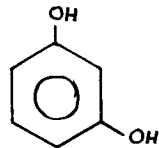
Fenola alkohol aromatikoen lehen elementua da. Alkohol alifatikoen propietate asko ditu, baina, halaber, beste propietate gehiago presentatzen du, eta, horregatik, normalki, aparte kontsideratzen da, bai bera eta bai bere konposatuak.



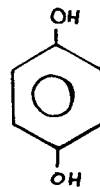
fenol



katekol



resortzinol



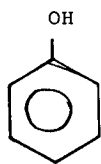
hidrokinona

(katekina) (resortzina)

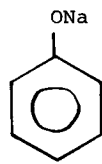
fenol dihidroxilikoak

Fenolak eta beraien konposatuak ugari daude Naturan. Komertzialki asko erabiltzen dira desinfektatzaile, anestesiko, fotografian, erretxinen eta plastikoen sintesian,...

Fenola azidoa da, hidroxilo taldeko hidrogenoa azidoa delarik:

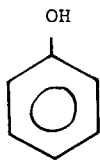


+ NaOH →



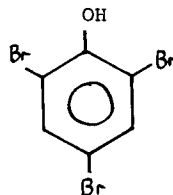
+ H₂O

Fenolaren eraztun aromatikoaren erreakziak bentzenoaren parekoak dira, baina -OH taldeak substituzioak ORTO-PARA tokietara bultzatzen ditu:



+ 3 Br₂

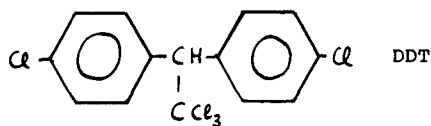
→



+ 3 HBr

HALOGENURO ORGANIKOAK

Alkil halogenuroak, aril halogenuroak eta kide polihalogenatuak garrantzi handiko konposatuak dira, bai teorian eta bai praktikan. Horrela sintesietan asko erabiltzen dira, eta erreazio-mekanismoei buruz informazio asko eman dute. Industrialki, etil kloruroa ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$) antidetonatzaile den tetraetil berunaren fabrikazioan erabiltzen da. Metil bromuroa, ($\text{CH}_3\text{-Br}$), fumigazioetan eta karbono tetrakloruroa (CCl_4) disolbatzaile eta garbitzaile bezala erabiltzen da, eta baita ere extintoretan. Goi-alkil haluroak (amil kloruroak, adibidez), disolbatzaile bezala erabiltzen dira industrian. Fluoruro organikoak errefrigeratzaile bezala erabiltzen dira (Freon 12: CCl_2F_2), ez baitira toxiko ez errekor. Intsektizida asko halogenuroak dira: DDT (diklorodifeniltrikloroetano), ezagunena delarik. Antibiotiko asko, eta beste zenbait produktu deribatu halogenatuak dira.



PROPIETATE FISIKOAK

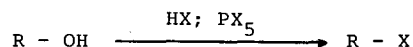
Behe-alkil kloruroak gasak dira inguruneke tenperaturan, goi-alkil kloruroak eta aril kloruroak likidoak direlarik, generalki. Irakin-puntuak pisu molekularrarekin handiagotzen doaz.

Alkil halogenuroen irakin-puntuak pisu molekular antzeko duten alkanoen irakin-puntuen antzekoak dira. Honek zera adierazten du, alkil haluroak ez direla likido asoziatuak (alkoholak bezala) baizik eta likido arruntak direla.

Uretan ez-solubleak dira, disolbatzaile organikoetan solubleak direlarik. Puru daudenean kolorgeak dira, usain goxobatekin. Alkil kloruroak ura baino arinagoa dira, baina bromuroak eta ioduroak ura baino dentsuagoak dira. Polifluoroalkanoak izan ezik, oso toxikoak dira. Alkil fluoruroek, R - F, propietate kimiko desberdinak dituzte, beste halokonposatuekiko, eta ez dhi dira kontsideratzen talde honetako ordezkari bezala.

HALOGENUROAK SINTETISATZEKO BIDEAK

I.- Alkoholetatik



Erreakzio honetan, albo-produktu gisan, alkenoak lortzen dira.

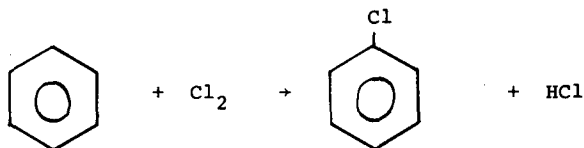
II.- Alkenoetatik



III.- Alkanoetatik eta arenoetatik

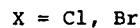
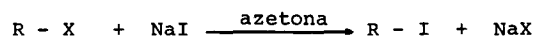
Alkanoak zuzenki halogenatuz, alkil haluro nahaste bat lortzen da. Industrialki, lortzen den produktua era-

bilgarria da, baina laborategian ez da horrela gertatzen. Arenoekin, aldiz, erreakzio hau oso ongi dator.



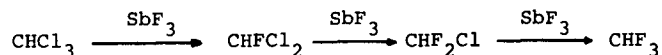
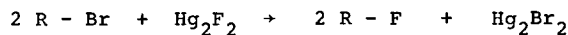
IV.- Beste alkil haluroetatik

Substituzioak egiteko bide on bat Finkelstein-en erreakzioa da. Erreakzio honetan, halogenuro ez-organikoek alkil haluroekin erreakziona dezakete, halogenoak elkarrekin substituituz:



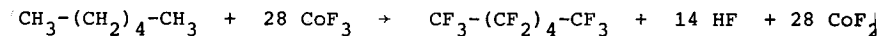
V.- Fluoroderibatuen lorpen bereziak

Fluoroderibatuak erreakzio berezien bidez lortzen dira, substituzioz:



Perfluoroalkanoak (fluorkarburoak) konposatu bereziak dira, zeintzutan hidrokarburoen hidrogeno guztiak fluoroz substituiturik baitaude. Konposatu hauk oso geldoak dira, eta lubrifika-

tzaile edo substantzia, ez-errekor bezala erabiltzen dira. Polimero gisan ere azaltzen da (teflon).



HALOGENURO ORGANIKOEN ERREAKZIOAK

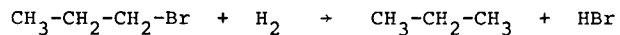
I.- Deshidrohalogenazioa

Alkenoak lortzeko bide bat da.



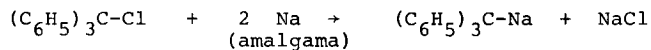
II.- Erredukzioa

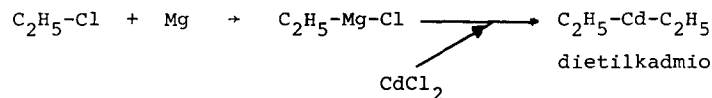
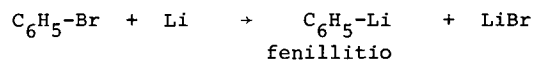
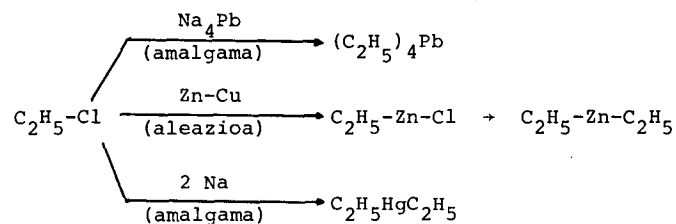
Alkil halogenuroak katalitikoki erreduzi daitezke, alkanoak emanez:



III.- Konposatu organikometalikoaren formazioa

Grignard-en erreaktiboak konposatu organometalikoaren adibide bat baizik ez dira. Magnesioaz gain, beste metale askorekin deribatu organometalikoak lor daitezke, eta denen iturria deribatu halogenatuak dira.

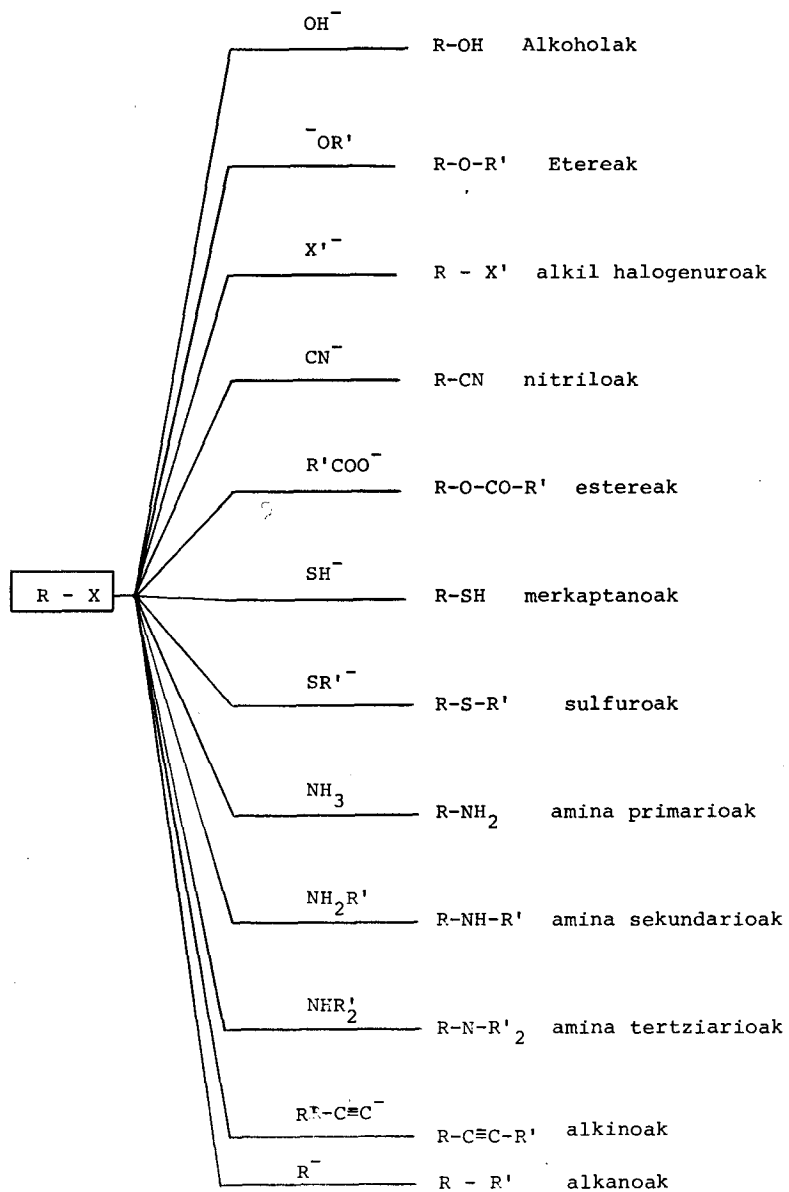




Merkurioaren konposatu organikoak medikuntzan eta nekazaritza erabiltzen dira; oso toxikoak dira. Kadmioaren eta litioaren konposatuak laborategian erabiltzen dira, Grignard-en erreaktiboaren parean.

IV.- Substituzio nukleofilikozko erreakzioak

Deribatu halogenatuen garrantziaz konbentzitzeko gorago esandakoa nahiko ez balitz, erreakzio multzo handi bat dago, denak substituzioz gertatzen direnak, garrantzi honetaz jabetzeko.

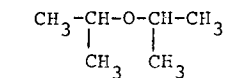
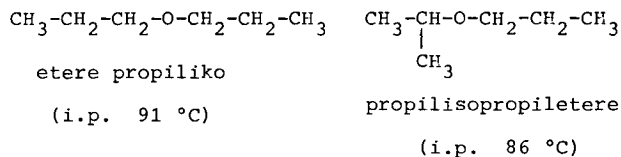


ETEREAK

Etereak $R-O-R'$ taldea duten konposatu organikoak dira. R eta R' taldeak identikoak badira, eterea simetrikoa izango da; R eta R' identikoak ez badira, eterea, asimetrikoa izango da.

PROPIETATE FISIKOAK

Etere metilikoa (irakin-puntua, -24°C) eta metiletiletere (irakin-puntua, 8°C) inguruneko tenperaturan gasak dira. Etere etilikoa likidoa da (irakin-puntua, 35°C), eta hemendik goragoko etereak likidoak dira, irakin-puntuak altuagoak egiten direlarik pisu molekularra handiagotzen den heinean. Adarkatzeak irakin-puntua baxatzen du, beheko adibideak erakusten duen bezala:

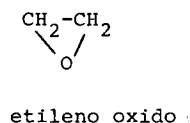
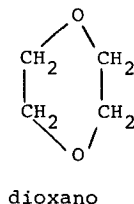
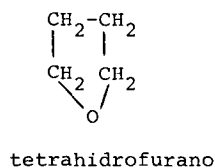


etere isopropiliko
(i.p. 68°C)

Etereen irakin-puntuak pisu molekular antzeko duten hidro-

karburoen irakin-puntuen pareko dira, beraz, eterea, likido ez-asoziatuak dira, edo arruntak. Honek zera esan nahi du, etereen oxigeno atomoak ez dela beste eterezko molekula baten hidrogenorekin lotzen hidrogeno-loturaz, baina, hala ere, eterezko ez diren beste molekula desberdinekin, hidrogeno-loturak forma daitezke. Honela, etereak uretan solubleak dira, urarekin hidrogeno-zubiak formatzen dituelako.

Etere zikliko asko ezagutzen dira. Oxazikloalkanoak lau katenmailaz edo gehiagoz osatutako zikloak dira, eta epoxidoak hiru katenmailaz osatutako zikloak dira. Adibidez,

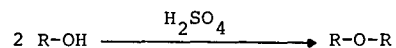


Etereak oso egonkorrak dira (kimikoki geldoak, beraz), eta likidoak direnez, disolbatzaile gisan erabiltzen dira asko. Naturan, metoxi, $\text{CH}_3\text{-O-}$, bezala edo heteroziklo bat bezala agertzen dira batez ere. Arruntak ez direnean sintetisatu egin behar dira. Arruntena (etere etiliko, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$) ere sintetisatu behar da, ez baita naturala. Honek propietate analgesikoak ditu. Laborategian asko erabiltzen da, ekstrakzio-disolbatzaile arruntena delarik. Hala ere, oso errekorra denez, kontu askoz erabili behar da.

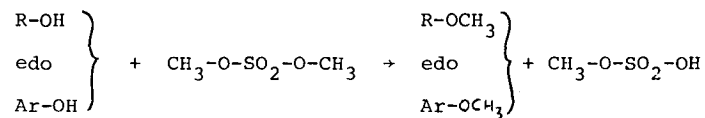
ETEREEN SINTESIA

I.- Alkoholien deshidratazio intermolekularra

Alkohol primarioek azido sulfurikoz tratatuz, etere simetrikoak eman ditzakete.



II.- Etere asimetrikoak sintetizatzeko metoxi taldea dutenak batez ere, metil sulfatoa erabiltzen da.

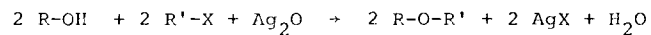


III.- Williamson-en sintesia

Metodo hau generala da. Alkil halogenuro bat sodio alkolatorekin tratatuz, eterea lortzen da.



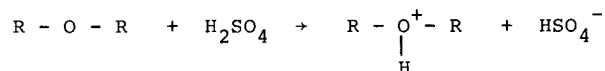
Goiko erreakzioak alkil halogenuro primarioekin soilik balio du. Sekundario edo tertziarioekin, sintesia hone-
la egiten da:



ETEREEN ERREAKZIOAK

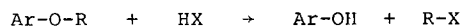
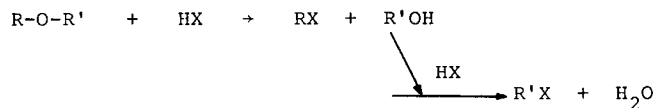
Oso geldoak dira, eta horregatik alkohol en $-OH$ taldeak $-OCH_3$ bezala "zaintzen" dira, beste edozein erreakzio batetan hidroxiloak erreakziona dezakeenean. Gero $-OH$ taldeak bir-generatu egiten dira, azido baten bidez. Hona hemen erreakzioak:

I.- Oxonio-gatzen formazioa

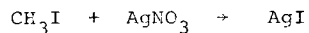
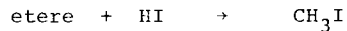


Gatz hauen formazioaren kausaz, etereak azido sendoetan disolbatu egiten dira.

II.- Azidoen bidezko apurtura



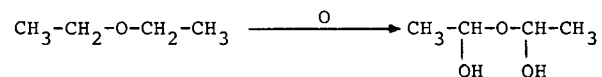
Hidrogeno halogenuroek etere lotura apurtzen dute, alkil halogenuroak emanez. Bide hau oso ona da CH_3-O- taldeak, metoxiak, determinatzeko:



AgI prezipitatua pisatuz, eterean dauden CH_3O- taldeen kopurua lor daiteke (Zeisel-en metoxidoen determinazioa)

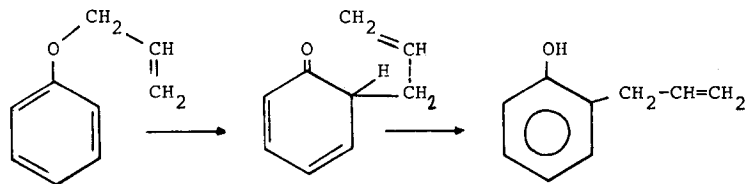
III.- Peroxidoen determinazioa

Etereak airetan autooxidatu egiten dira espontaneo-ki, peroxido ez-egonkorak eta ez-hegazkorak emanik. Hauk oso arriskugarriak dira, berehala lehertzen baitira. Hauk ebiltatzeko eteretan sodio-hari bat mantendu behar da.



IV.- Claisen-en transposizioa

Aril alil etereak berotuz, transposizio bat gertatzen da:



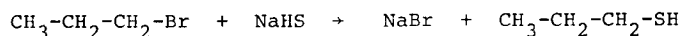
ALKOHOLEN ETA ETEREEN KIDEAK DIREN ASUFRE-KONPOSATUAK

MERKAPTANOAK

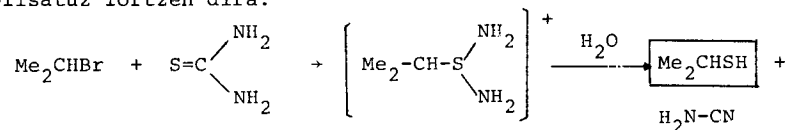
Alkoholak sufre-konposatu kideak, R-SH formulakoak eta merkaptano izenekoak dira. -SH taldea tiol, merkapto edo sulfhidrilo deitzen ohi da. Ezaugarri bereziena usain igungarria da. Giza usainmenak 1 parte 50 000 000 000 partetan nabari dezake. Alkoholak baino irakin-puntu baxuagoak dituzte. Ez dira uretan alkoholak bezainbeste solubleak, pixkat azidoak dira, gatzak formatzen baitituzte.

Lorbideak

I.- Merkaptano primarioak alkil halogenuroak hidrogenosulfuro alkalinoekin tratatuz lortzen dira:

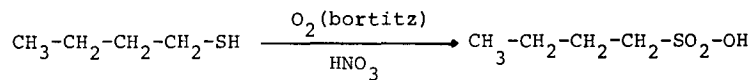
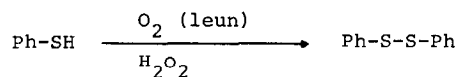


II.- Sekundarioak eta tertziarioak S-alkil tiouronioak hidrolisatuz lortzen dira:



Propietate kimikoak

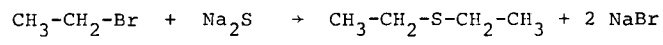
Azidoak direnez, alkalien ur-disoluzioetan solubleak dira, baina metale astunen disoluzioetan prezipitatu egiten dute. Leunki oxidatuz, disulfuroak formatzen dira. Bortizki, azido sulfonikoak ematen dituzte.



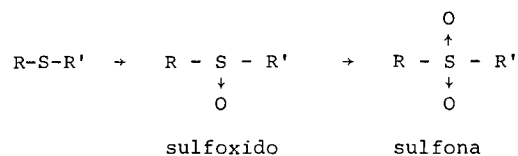
SULFUROAK

Alkil sulfuroak eta aril sulfuroak etereen kideak dira. Naturan baratxurian eta kipulan aurkitzen dire era honelako konposatuak, eta beraiei sor dizkiete usain eta zapore bereziak.

Lorbide nagusia alkil halogenuroak sodio sulfuroz tratatzea da:



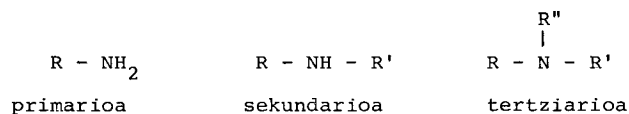
Konposatu hauk oxidazio gradualaren bidez, sulfoxidoak eta sulfonak ematen dituzte.



AMINAK

Substantzia organikoetan, karbonoaren, hidrogenoaren eta oxigenoaren ondoren, nitrogenoa dator inportantzian. Konposatu organiko nitrogenatu naturalak ugariak dira: proteinak, alkaloidak, hormona eta bitamina gehienak, explosiboak, ongarriak, koloratzaileak eta abar. Leku askotan deribatu nitrogenatuak kapitulu aparteko baten gisara estudiatzen dira, baina hemen nitrogenoa duten talde monobalenteak ikusiko ditugu, aurreragorako bibalenteak eta tribalenteak utziz.

Lehendabiziko talde monobalentea AMINA da. Amoniakoaren deribatu alkiliko edo arilikoak dira. Substituitzen dituzten hidrogeno-atomoen kopuruaren arauera, amina primarioak, sekundarioak eta tertziarioak lortzen dira:



Amina aromatikoak ere ba daude, ezagunena anilina izanik (fenilamina).

PROPIETATE FISIKOAK

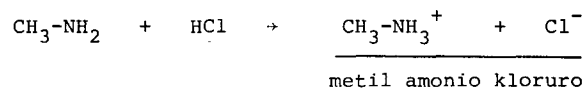
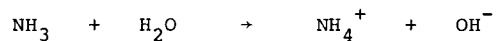
Aminek formatzen dituzten hidrogeno-loturak alkoholenak baino ahulagoak dira, eta hau berehala ikusten da elkarren irakin-puntuak konparatuz. Hala ere, nitrogenoak duen elektroibikote

pareatugabearen kausaz, urarekin alkoholek baino hidrogeno-lotura sendoagoak formatzen dituzte, eta, beraz, uretan solubleagoak dira.

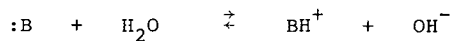
Pisu molekular baxuago duten aminek usain txarra dute, amoniakoaren antzerakoa. Usaina, pisu molekularra handiagotzean (eta hegazkortasuna txikiagotzean) gutxituz doa.

PROPIETATE KIMIKOAK

Aminak basikoak dira, amoniakoa bezala. Uretan protonaturik daude, azidoekin amonioa eta amonio-gatzak formatuz.



Base bezala, ahulak dira. Oreka-konstanteak basizitatearen neurri bat ematen digu:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{:B}]}$$

Hona hemen K_b -ren balore konkretu batzu:

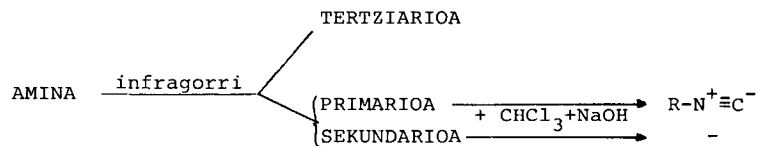
Basea	Formula	K_b
Amoniako	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Metil amina	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Dimetil amina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Trimetil amina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$	$4,2 \cdot 10^{-10}$
Difenil amina	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	$6,3 \cdot 10^{-14}$
Trifenil amina	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	$\approx 10^{-20}$

AMINAK ELKAR BEREIZTEKO METODOAK

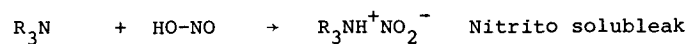
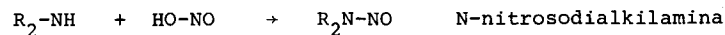
Konposatu bat amina dela jakinik, primarioa, sekundarioa edo tertziarioa den jakin behar badugu, aminak karakterisatu behar ditugu. Karakterizazioak hiru dira:

I.- Espektroskopikoki

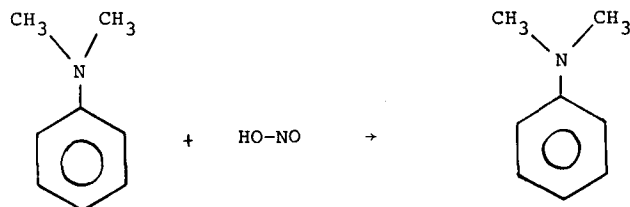
Amina primarioak eta sekundarioak, infragorrian, tertziarioetatik berehala desberdintzen dira. Gero, amina primarioa ala sekundarioa den jakiteko, kloroformo gehi sodio hidroxido nahaste batekin berotzen dira. Soilik primarioek isozianuroak ematen dituzte.



II.- Amina azido nitrosoz tratatuz, berehala dakigu primarioa, sekundarioa ala tertziarioa den.

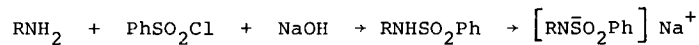


Erreakzio honetan, amina tertziario aromatikoak salbuespen bat dira, nitrosoderibatuak ematen baitituzte.

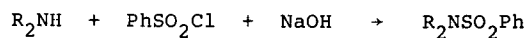


III.- Hinsberg-en metodoa

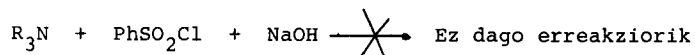
Amina desberdinek bentzenosulfonil kloruroz, eta base baten presentzian, tratatuz, erreakzio desberdinak ematen dituzte.



Base soberakin batekin, uretan
solublea



Base edo azidoetan ez-solublea.



AMINEN SINTESIAK

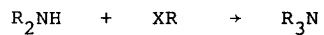
I.- Amoniakoaren eta aminen alkilazioa (Hofmann-en sintesia)

Amoniakoak alkil haluroekin erreakzionatzen du, aminak emanik:

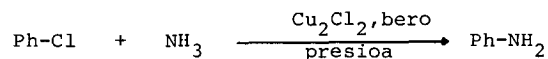


Problema bakarra zera da, amina bakar bat ez dela lortzen, alkilazioak segitzen baitu. Hau amoniako soberakin bat erabiliz gaindi daiteke, amina primarioa nagusiki lortuz.

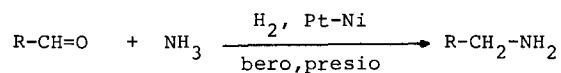
Amina sekundarioak edo tertziarioak lortzeko, alkilazioa segi daiteke:



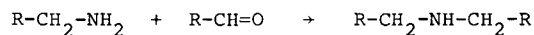
Anilina lortzeko, baldintza bortitzagoak behar dira, eta katalisatzaile baten laguntza ere:



II.- Aldehidoak eta zetona erreduktiboki aminatuz



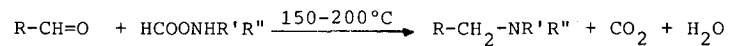
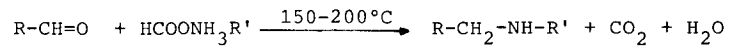
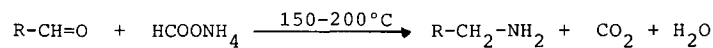
Erreakzio hau ere ez da selektiboa, beste amina gehiago lortzen baitira:



eta abar.

III.- Leuckart-en erreakzioa

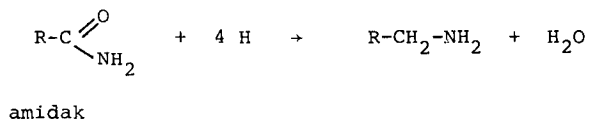
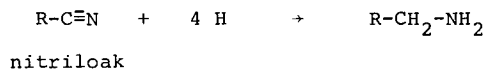
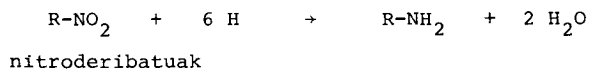
Erreakzio honetan amonio formiatoa erabiltzen da amina primarioak lortzeko, eta amonio formiato N-substituitua eta N,N-disubstituitua sekundarioak eta tertziarioak lortzeko



AMINA PRIMARIOEN SINTESI BEREZIAK

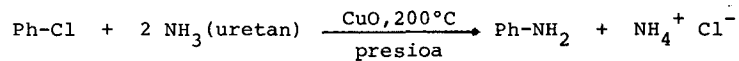
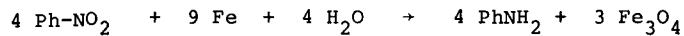
I.- Nitrogenoderibatu ez-saturatuen erredukzioa

Nitrogenoderibatu ez-saturatuak hidrogenatuz, amina primarioak lortzen dira. Deribatu hauk nitroderibatuak, nitriloak, oximak, eta amidak dira nagusiki. Erreakzioak hauk dira



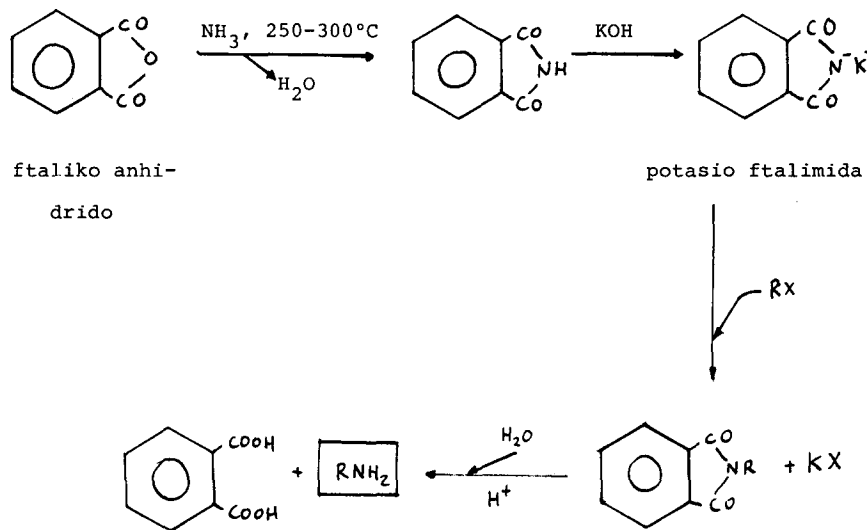
Baldintza experimentalak asko aldatzen dira. Hidrogenazioa katalitikoa izan daiteke, edo litio aluminio hidruroz tratatuz, edo hidrogenoa sodio gehi etanol nahaste batetatik lortuz, edo azido klorhidrikoari burdina edo eztainua gehitzerakoan sortzen den hidrogenoa erabiliz.

Anilina, lehen amina aromatikoa, nitrobenzenotik edo klorobenzenotik lorzen da:



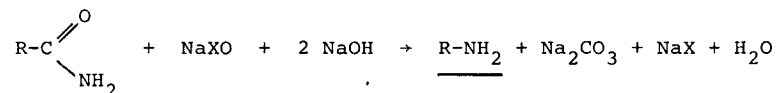
II.- Gabriel-en sintesia

Potasio ftalimidak alkil haluro batekin erreakzionatzen du, amina primarioa emanik:



III.- Hofmann-en transposizioa

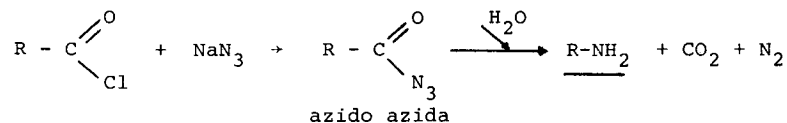
Amida bat amina batetan transformatzen da sodio hipohalogenitoz tratatuz



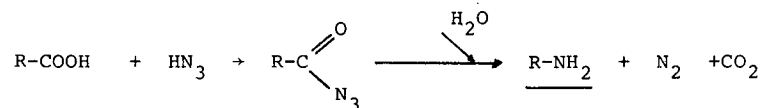
Erreakzio honetan karbono-atomo bat karbono-kateatik kentzen da.

Honen antzeko bi erreakzio Curtius-en eta Schmidt-en erreakzioak dira, azido azidak tarteko produktuak direlarik.

Curtius-en erreakzioa:



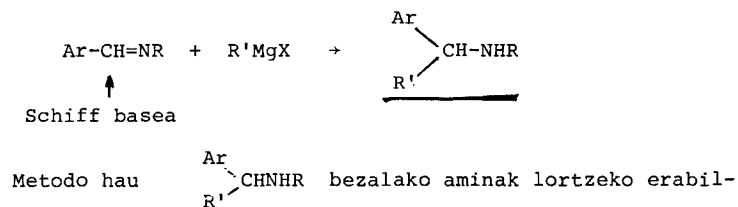
Schmidt-en erreakzioa:



Hemen jartzen diren erreakzioak egiatan gertatzen direne-tatik desberdinak dira, hemen zeharo laburuturik daude, eta bal-dintza experimentalak ez dira jartzen.

AMINA SEKUNDARIOEN SINTESI BEREZIAK

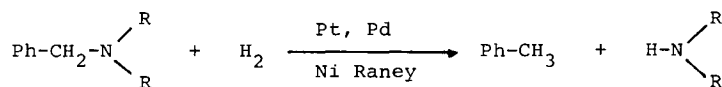
I.- Grignard-en errektiboak Schiff-en baseekin duten erreakzioz



tzen da, batez ere.

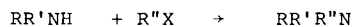
II.- N,N-dialkilbentzilaminak hidrogenolisatuz.

Bide hau oso ona da dialkilamina sekundaioak sintetisatzeko. Lehendabizi bentzilamina alkilatu egin behar da, alkil haluroak erabiliz. Gero, hidrogenoz, katalitikoki apurtu egiten da.



AMINA TERTZIARIOEN SINTESI BEREZIAK

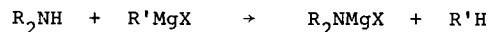
Amina hauk prestatzeko biderik arruntena hau da, amina sekundarioak alkil haluroz tratatzea:



AMINEN ERREAKZIOAK

I.- Grignard-en errektiboekin erreakzioa

Amina primarioek eta sekundarioek hidrogeno atomoak dituzte nitrogenoari lotuta, eta Grignard-en errektiboekin gatz halo-magnesianoak formatzen dituzte.



Ikusten denez, alkano bat askatzen da. Alkano honoen bolu-mena neurtuz, amina primarioen eta sekundarioen hidrogeno-kopurua neur daiteke. (Zerevitnoff-en metodoa). Hala ere, alkoholek eta azidoek erreakzio berdintsua ematen dute.

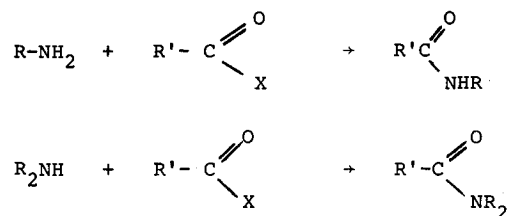
Amina tertziarioek ez dute hidrogenorik, eta, beraz, ez dute erreakzio hau ematen.

II.- Azido nitrosoarekin erreakzioak

Aminak bereizteko erreakzio karakteristikoa.

III.- N-azilazioa

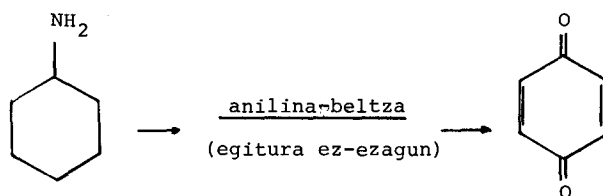
Amina primarioek eta sekundarioek azidoen halogenuroekin, azidoen anhidridoekin eta estereekin erreakzionatzen dute, N-alkil eta N,N-dialkil aminak emanik. Tertziarioek ez dute erreakzio hau ematen.



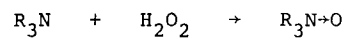
Erreakzio hau amina taldea "zaintzeko" erabiltzen da, hots, erreakzio batetan zehar amina bat molekulan zaindu behar denean azilatu egiten da, eta erreakzioa bukatu denean hidrolisatu egiten da, amina errekuaratuz.

IV.- Oxidazioa

Amina alifatikoak ongi pairatzen dute oxidazioa; ez aromatikoak, zeintzu airetan oxidatzen baitira. Horrela, anilina oxidatu egiten da, eta oxidaile bortitzekin konposatu formula ez-ezaguneko formatzen ditu (anilina-beltza), eta gero, parakinona.



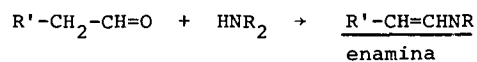
Amina tertziarioek N-oxidoak formatzen dituzte:



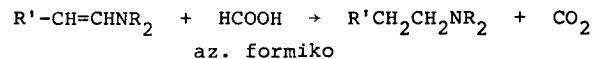
Oxido hauek momentu dipolar altua dute, eta, beraz, irakin-puntu altuak (trimetil amina oxidoa, adibidez, i.p. > 180°C, eta orduan deskonposatu egiten da, irakin gabe).

V.- Enaminak

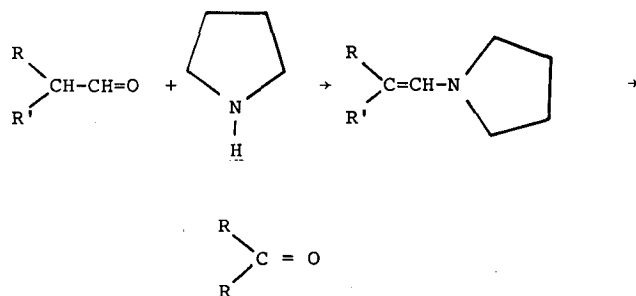
Amina sekundarioek aldehidoekin etazetonekin kondentsatu egiten dute, enaminak formatuz.



Enaminak oso garrantzitsuak dira sintesi-produktu gisan. Adibidez, amina tertziarioak lortzeko,



edo eta aldehidodak zetonatan transformatzeko:



NITROKONPOSATUAK

Nitrokonposatuak konposatu organikoak dira, zeinen talde funtzionala -NO_2 (nitro) baita. Hasiera hasieratik nitrokonposatuak eta nitrosokonposatuak desberdindu egin behar dira, isomeroak baizik ez dira. Nitrosokonposatuek -ONO talde funtzionala dute.

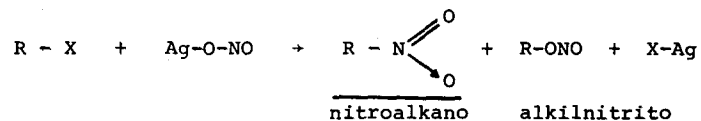
Nitrokonposatuetan nitrogeno atomoa karbonoari zuzenki lotuta dago, erradikale alkilikoei edo arilikoei.

Konposatu hauk oso erabiliak dira: erregai, explosibo, koloratzaile, antibiotiko, usain-emale, eta beste gauza askoren sintesian erabiltzen dira.

SINTESIA

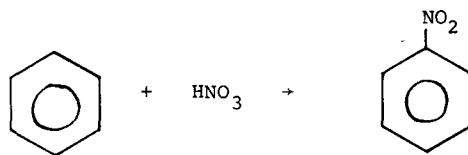
I.- Nitroalkanoak

Alkil haluroek zilar nitritoarekin tratatuz, nitroalkanoak eta alkil nitritoak ematen dute:



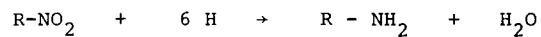
II.- Nitroaromatikoak

Substituzioz, azido nitrikoa erabiliz.



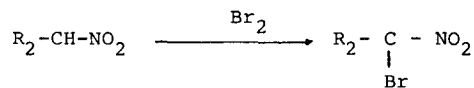
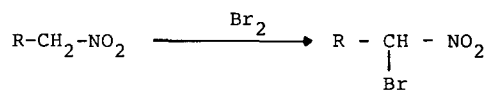
NITROKONPOSATUEN ERREAKZIOAK

I.- Erreduzituz, aminak ematen dituzte



II.- Bromazioa

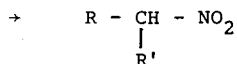
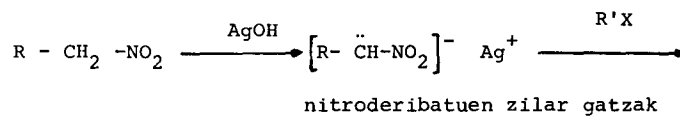
Disoluzio alkalinoetan. nitroderibatuak α karbono batetan bromatzen dira:



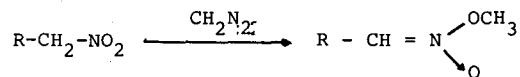
Nitroalkano tertziarioak ez dira bromatzen, ez baitute hidrogeno egokirik.

III.- Alkilazioa

Nitroderibatuen zilar gatzak alkil halogenuro primarioekin eta sekundarioekin erreakzionatzen dute:

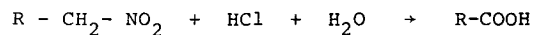


Alkilazioa diazometanoa erabiliz ere egin daiteke:



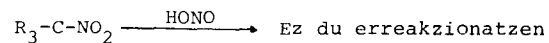
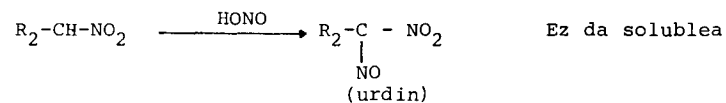
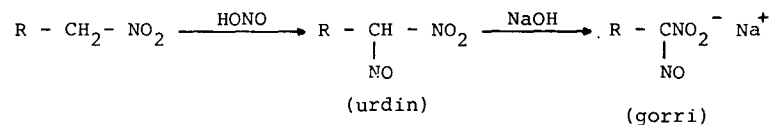
IV.- Hidrolisia

Azido klorhidriko kontzentratutan berotuz, nitroalka-
noak hidrolisatzen dira:



V.- Azido nitrosoarekin

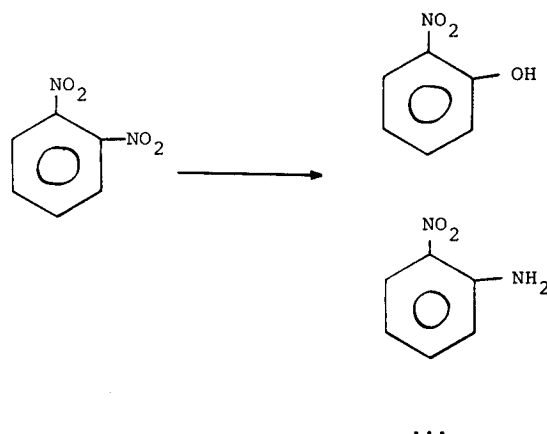
Azido nitrolikoak lortzen dira:



Hau nitrokonposatu primarioak, sekundarioak eta tertziarioak desberdintzeko bide bat da.

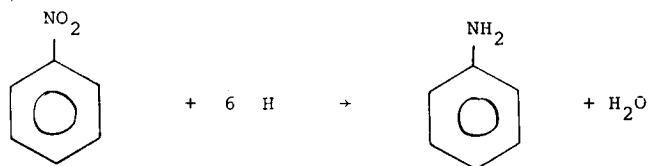
VI.- Nitrokonposatu aromatikoaren erreakzioak desberdinak ohi dira. Hona hemen batzu:

SUBSTITURZIOZ

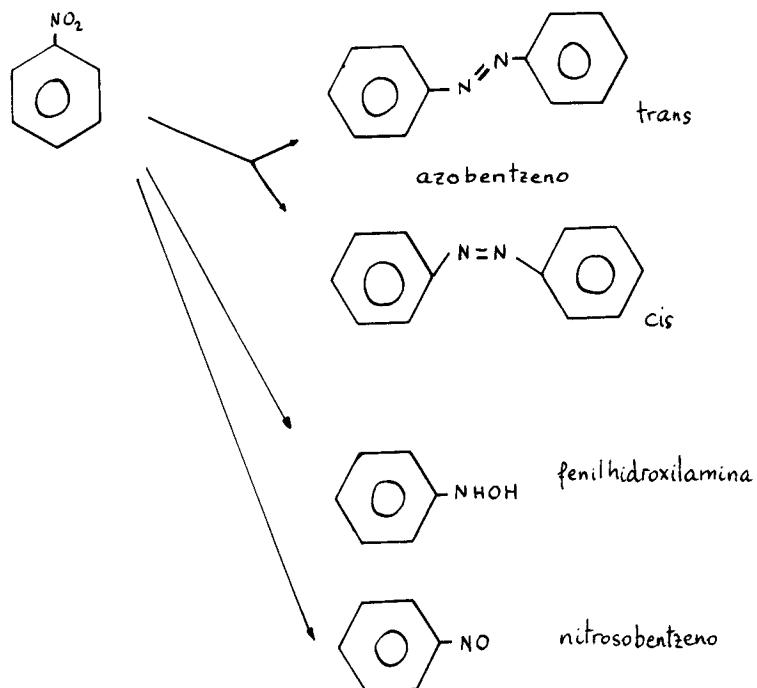


ERREDUKZIOA

Hau da erreakzio nagusia:



Honetaz gain, beste erredukzio-produktu batzu agertzen dira:



25. GAIA

Talde funtzional bibalente eta tribalenteak dituzten
konposatu organikoen estudio kimikoa

Konposatu hauetan katea karbonatu baten karbono bat bi balentzietz edo hiru balentzietz hidrogenoa ez den atomoekin lotuta dago. Hasteko, talde funtzional bibalenteak ikusiko dira.

ALDEHIDOAK ETA ZETONAK

Konposatu hauek karbonilo >C=O taldea dute, bien arteko desberdintasuna hau delarik: zetonetan karbonilo taldeko bi balentziak karbono-kateekin lotuta daudela, eta aldehidoetan balentzia bat hidrogenoz saturatuta dagoela.

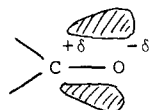
Ezagunenak, eta taldeko ordezkaritatzat har ditzakedunak, hauk dira,

formaldehidoa	$\text{H}_2\text{C=O}$
azetaldehidoa	$\text{CH}_3\text{-CH=O}$
bentzaldehidoa	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=O}$
azetona	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
bentzofenona	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_5$
azetobentzozetona	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$

Naturan asko agertzen dira. Glukosa, fruktosa, kortisona, bainilina, kanfora, eta abar, aldehidoak edo zetonak dira, adibidez.

PROPIETATEAK

C = O loturak molekulari momentu dipolar bat ematen dio, elektroiak oxigenorantz desplazaturik baitdaude.

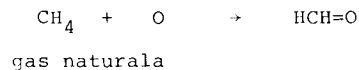
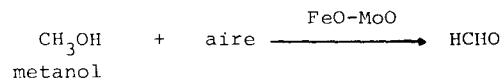


Beraz, molekula hauk likidotan asoziatuta daude, eta irakin-puntu altuak dituzte. Uretan solubleak dira, 5-6 karbono atomorarte.

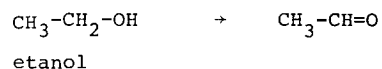
ALDEHIDO ETA ZETONEN SINTESI INDUSTRIALAK

Industrian formaldehidoa, azetaldehidoa, azetona eta metil etil zetona sintetizatzen dira nagusiki. Hauen lorpean laborategietan gertatzen denekin desberdina da.

FORMALDEHIDOA



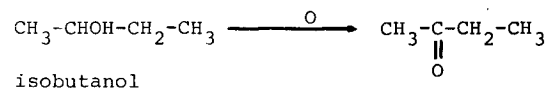
AZETALDEHIDOA



AZETONA

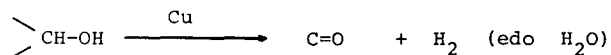


METIL ETIL ZETONA

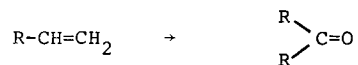


ALDEHIDOEN ETA ZETONEN SINTESIAK, LABORATEGIAN

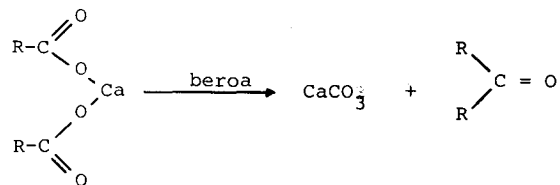
I.- Alkoholen oxidazioz eta deshdrogenazioz



II.- Alkenoak oxidatuz

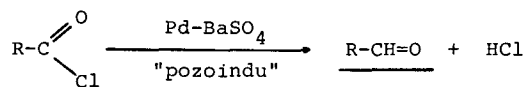


III.- Azido karboxilikoek gatzak pirolisiz

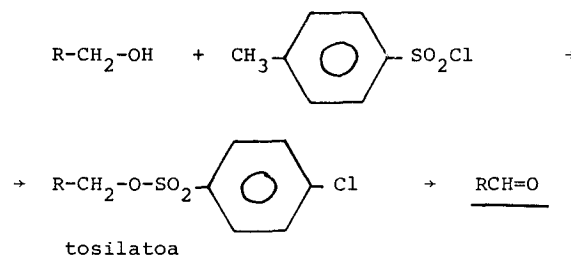


ALDEHIDOEN SINTESI BEREZIAK

I.- Azil kloruroak katalitikoki hidrogenatuz



II.- Tosilatoak deskonposatuz

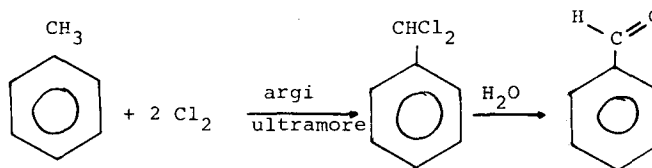


III.- Grignard-en errektiboak ortoestereekin erreakzionatuz



IV.- Dihalometilarenoak hidrolisatuz

Metodo hau aldehido aromatikoak lortzeko erabiltzen da.



V.- Formilazio zuzena

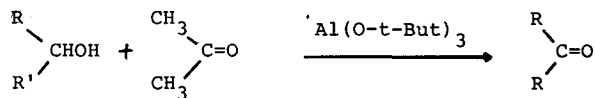
Hau ere aromatikoekin egin daiteke:



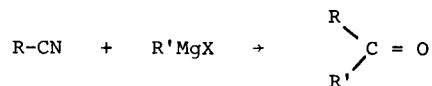
ZETONEN SINTESI BEREZIAK

I.- Oppenauer-en oxidazioa

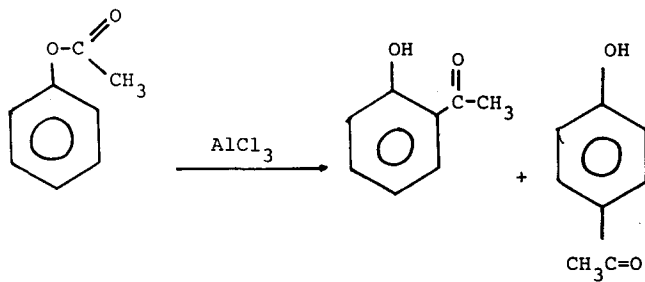
Alkohol en oxidazio katalitikoa da, azetonaren bidez:



II.- Grignard-en errektiboak nitriloekin erreazionatuz



III.- Fries-en erreakzioa



ALDEHIDOEN ETA ZETONEN ERREAKZIOAK

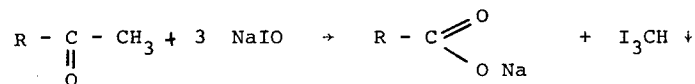
Karbonilo funtzioa oso errektiboa da, eta erreakzio-talde handi bat ematen du.

I.- Aldehidoen eta zetonen arteko erreakzio berezleak

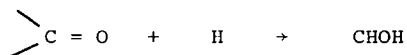
Aldehidoak eta zetonak espektro infragorrien bidez bereizten dira, eta kimikoki, honela,

- Schiff-en errektiboa (azido sulfuriko plus fuksina) kolorgea da, baina aldehidoekin fuksinaren kolore morea birlortzen da; ez zetonekin.
- Tollens-en errektiboak (zilar nitrato plus amonio hidroxido) aldehidoak oxidatzen ditu, baina ez zetonak, eta zilar-ispilu bat formatzen da.
- Fehling-en disoluzioak (azido tartariko plus Cu^{2+} konplexua) aldehidoak oxidatu egiten ditu, kobre oxidoko prezipitatu bat formatzen duelarik.
- Benedict-en disoluzioak berdin antzera erreakzionatzen du.

II.- Metil zetonak bereizteko biderik onena haloformoaren erreakzioa da.

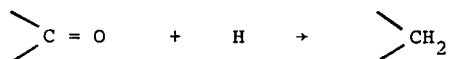


III.- Alkoholetarako erredukzioa



Alkoholak lortzeko bide garrantzitsu bat da.

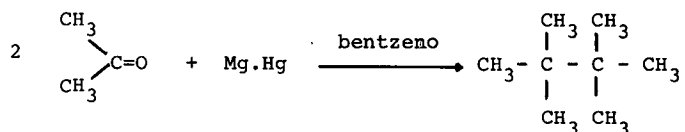
IV.- Hidrokarburoetarako erredukzioa



Erredukzio hau ($\text{HCl} + \text{Zn.Hg}$) erreaktiboarekin edo eta H_2NNH_2 -rekin ematen da.

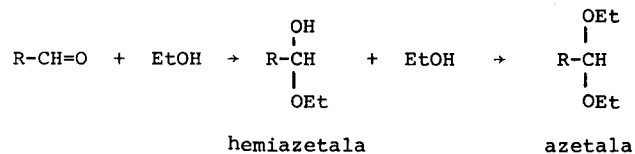
V.- Zetonen erredukzio bimolekularra

Erredukzio hau metale erreduktoreekin gertatzen da



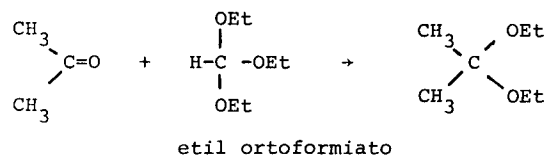
VI.- Azetalak eta hemiazetalak

Aldehidoek alkoholekin, azetalak eta hemiazetalak formatzen dituzte:



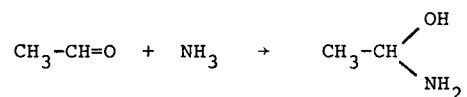
VII.- Zetalak

Zetonek alkoholekin oso gaizki erreakzionatzen dute, eta zetalak ez-zuzenki lortzen dira:

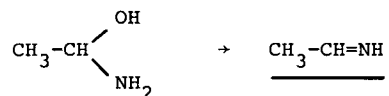


VIII.- Amoniakoarekin

Amoniakoarekin adizio-konposatuak, ez-egonkorak, lortzen dira:

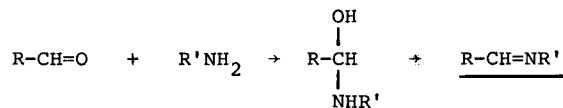


Azken konposatu hau deshidratatu egiten da, aldimina bat emanik.



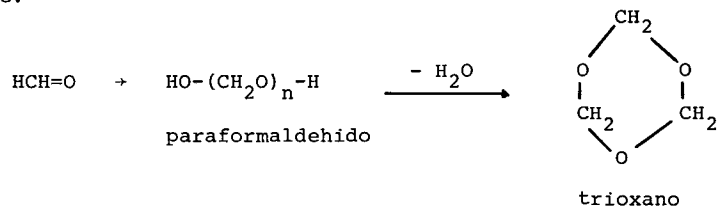
IX.- Schiff-en baseen formazioa

Aldehidoak amina primarioekin erreakzionatzen dute, Schiff-en baseak emanik:

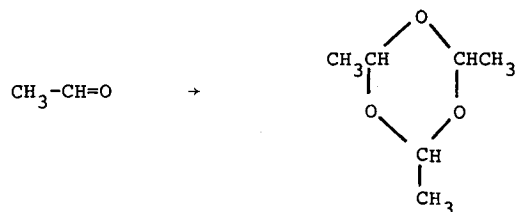


X.- Polimerizazioa

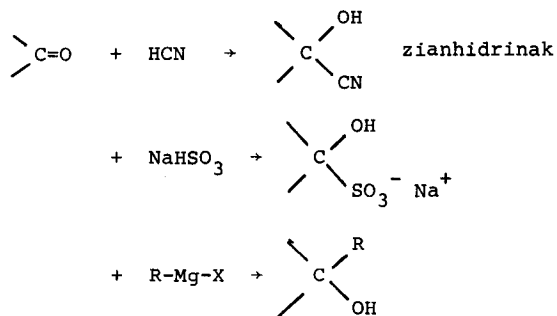
Aldehido baxuenak berraz polimerizatzen dira. Formaldehidoak espontaneoki polimerizatzen du, temperatura oso baxuetan ere.



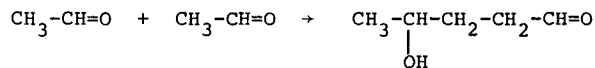
Azetaldehidoak, polimerizatuz, paraldehidoa ematen du:



XI.- Adizio-erreakzioak



XII.- Kondentsazio aldolikoa



Honelako kondentsazioak ugariak dira (Claisen, Knoevenagel, Perkin, eta abar.).

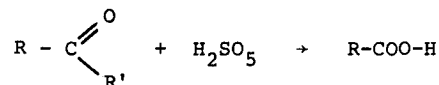
XIII.- Witting-en erreakzioa

Alkenoak prestatzeko metodo bat da



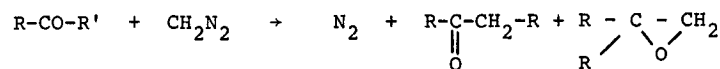
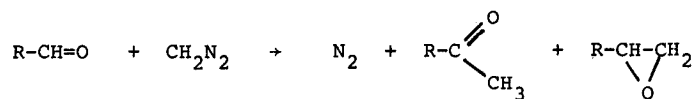
XIV.- Azidoak lortzeko Baeyer-Villiger-en erreakzioa

Zetonek, azido permonosulfurikoz tratatuz. azidoak ematen dituzte:



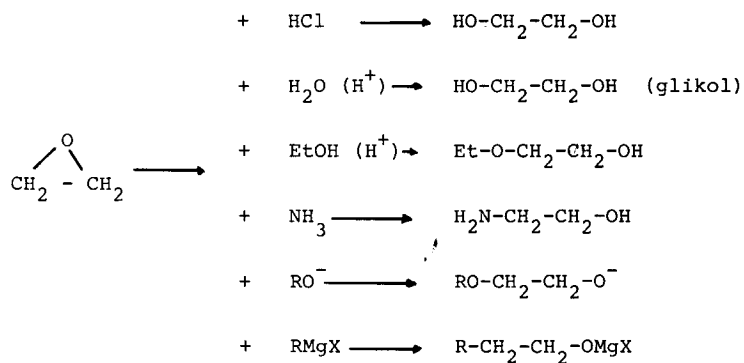
XV.- Diazometanoaren erreakzioa

Diazometanoa CH_2N_2 formula duen konposatua da, eta aldehidoekin eta zetonekin nitrogenoa askatzen du, epoxido bat emanik:



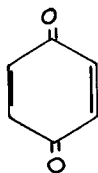
EPOXIDOAK

Konposatu oso erreaktiboak dira, 1,2-etere ziklikoak direlarik. Hona hemen etileno oxidoaren (garrantzitsuenaren) zenbait erreakzio:

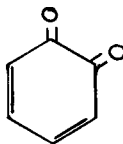


KINONAK

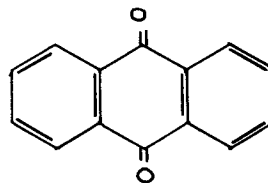
Zetona bereziak dira, bi talde karbonilo eraztun bentzeniko bati lotuta baitaude.



p-bentzokinona



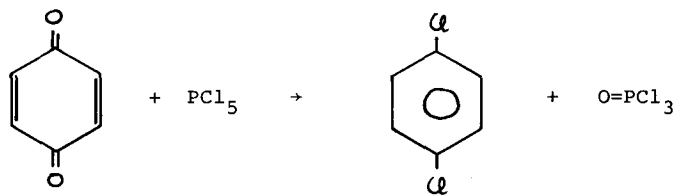
o-bentzokinona



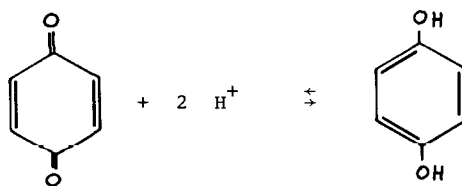
9,10-antrakina

Konposatu hauetan lotura bikoitzak alternaturik doaz, baina ez dago aromatizitaterik. Ez dago m-bentzokinonarik, ezin baitira lotura bikoitzak posizio horretan alternatu.

Hala ere, konposatu aromatikoak hurbil daude, eta erreakzio batzutan aromatizitatea lortzen da:



Elektrokimikan oso garrantzitsua den oreka bat forma daiteke:



Oreka hau azkarra da, eta kinhidrona (kinona plus hidrokina nahaste ekimolekularra) $[\text{H}^+]$ determinatzeko erabil daiteke.

TALDE FUNTZIONAL TRIBALENTEAK

Talde funtzional tribalenteak estudaituko ditugu orain. Hauetatik nagusiena karboxilo taldea da, eta bere konposatuak estere, amida, eta azilo haluroak. Beste talde tribalente bat nitrilo taldea da. Ikus ditzagun talde hauk, beraz.

AZIDO KARBOXILIKOAK

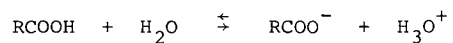
Karboxilo taldea duten konposatuak dira, eta aromatikoak edo alifatikoak izan daitezke: $R-COOH$; $Ar-COOH$. Talde hau duten heterozikloak ere ezagutzen dira. Deribatu polikarboxilikoak ugari dira. Beraz, talde honi ezin dakioke flexibilitatea ukatu. Naturan nonnahi aurkitzen da: ozpina, limonura, azido kolikoa, aspirina, ... eta estere gisan askoz ere ugariago. Katea lineala eta luzea duten azido karboxilikoak azido koipeak dira (C_5 baino luzeagokoak).

PROPIETATE FISIKOAK

Azido karboxiliko arruntak likidoak dira, baina pisu molekularra igoten denean, solido bihurtzen dira. Irakin-puntuak ikusiz, azido karboxilikoen molekulen artean, hidrogeno-loturak alkoheletan baino bortitzagoak direla nabaritzen da. Uretan nahiko solubleak dira, beste konposatu organikoe-kin konparatuz.

Formula	izen zientifikoa	izen arrunta	irakin-puntua	fusio-puntua
HCOOH	metanoiko	formiko	101 °C	8,4 °C
CH ₃ COOH	etanoiko	azetiko	118 °C	16 °C
CH ₃ CH ₂ COOH	propanoiko	propioniko	142 °C	-21 °C
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	butanoiko	butiriko	164 °C	- 5 °C
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	pentanoiko	balerianiko	186 °C	35 °C
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	hexanoiko	kaproiko	202 °C	- 1,6 °C
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	oktanoiko	kapriliko	237 °C	16 °C
...				
C ₆ H ₅ COOH	bentzoiko	bentzoiko	249 °C	122 °C

Konposatu hauk azido ahul tipikoak dira:



Azido guztien indarra jakiteko, beraien K_a determinatzen da.

Azido hauen K_a honela dator definiturik:

$$K_a = \frac{[\text{R-COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{R-COOH}]}$$

Azido arrunten K_a -ren balore arruntenak hauk dira:

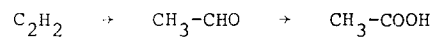
azidoa	K_a (25 °C)
metanoiko	$1,8 \cdot 10^{-4}$
etanoiko	$1,8 \cdot 10^{-5}$
propanoiko	$1,3 \cdot 10^{-5}$
butanoiko	$1,5 \cdot 10^{-4,5}$
pentanoiko	$1,6 \cdot 10^{-5}$
kloroazetiko	$1,4 \cdot 10^{-3}$
dikloroazetiko	$5 \cdot 10^{-2}$
trikloroazetiko	$1 \cdot 10^{-1}$
bentzoiko	$6,5 \cdot 10^{-5}$

Ikusten denez, aziditatea baxua da, baina azido-molekula-ri halogeno bat sartuz, azido sendoak lor ditzakegu. Azido fluoroazetikoa, adibidez, azido oso sendoa da.

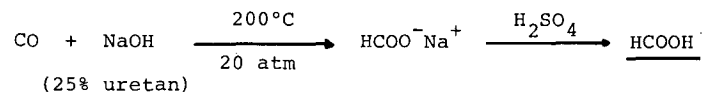
AZIDO KARBOXILIKOEN SINTESIA

Industrialak

Azido azetikoa azetaldehidoa katalitikoki oxidatuz prestatzen da:



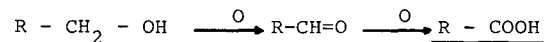
Azido formikoa karbono monoxidotik lortzen da



LABORATEGIAN

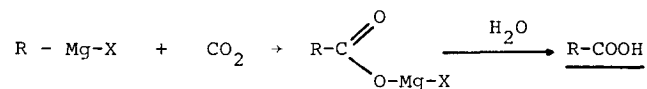
I.- Alkohol primarioak oxidatuz

Alkoholak aldehidotara, eta gero azidotara oxida daitezke, edozein agente oxidatzaile erabiliz.



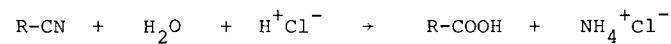
II.- Grignard-en konposatuen karbonatazioa

Grignard-en errektiboen disoluzio batetatik CO_2 pasatuz eta gero hidrolisatuz, azidoa lor daiteke.



III.- Nitriloak hidrolisatuz

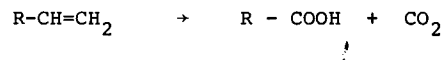
Nitrilo bat azido edo base batetan berotuz, hidrolisatu egiten da, azidoa emanik:



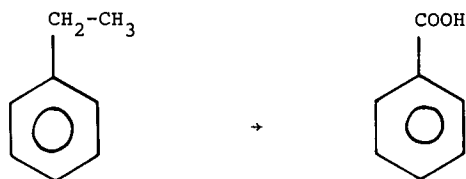
Azken metodo bietan, hidrokarburoen kateari beste karbono atomo bat gehitu zaio.

IV.- Alkenoak eta arenoak oxidatuz

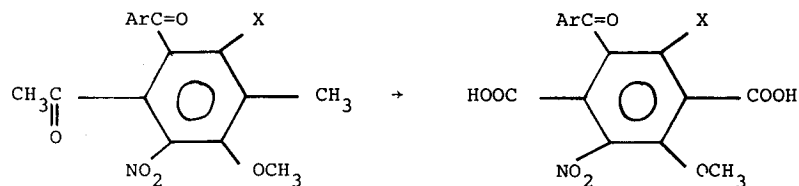
Azido karboxiliko bereziak lortu nahi direnean, alkenoak oxida daitezke:



Arenoen katea lateralak erraz oxida daitezke

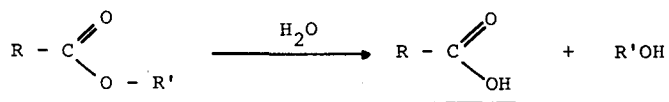


Eraztunaren substituianteak eragin desberdina dute oxidazioarekiko. Horrela, $-\text{NO}_2$, $-\text{X}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, COAr , eta $-\text{OR}$ taldeak ez dira aldatzen beste katea bat oxidatzen denean; $-\text{R}$ eta $-\text{COR}$ taldeek azido karboxilikotara aldatzen dira, eta $-\text{OH}$ eta $-\text{NH}_2$ taldeek eraztuna apurtzen dute. Laburki,





V.- Estereak hidrolisatuz



AZIDO KARBOXILIKOEN ERREAKZIOAK

Azido karboxilikoak errektibitate kimiko handia dute, eta, beraz, erreakzio ugari pairatzen dituzte. Hona hemen batzu:

I.- Gatzen formazioa

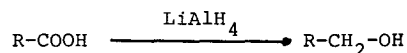


Gatz metalikoak industrialki asko erabiltzen dira. Horrela CuAc_2 , AlAc_3 , ... xaboiak. Gatz hauetatik azidoa birlortzeko, azido sendo batekin tratatzen dira:



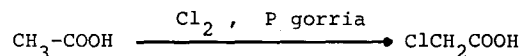
II.- Alkohol primarioetarako erredukzioa

Erreduktore gisan, litio aluminio hidruroa erabiltzen da:

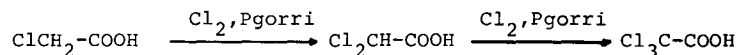


III.- α -halogenazioa (Hell-Volhard-Zelinsky erreakzioa)

Azido karboxilikoa halogenoz tratatuz, fosforogorriaren presentzian, α hidrogenoak substituitu egiten dira

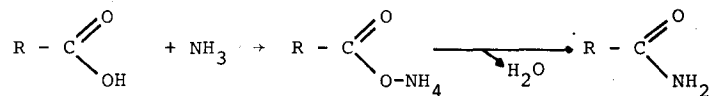


Halogenazioa segi daiteke, hidrogeno guztiak substituitu arte:

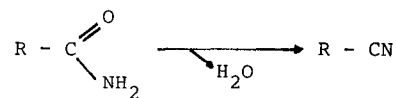


IV.- Amiden formazioa

Azidoen amoniakoa gehitzen dute, eta lorturiko gatz amonikoak deshidratatuz, amidak lortzen dira.



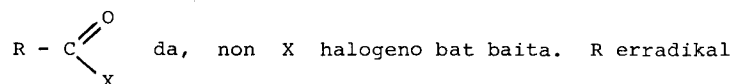
Amida hauk berriz deshidrata daitezke, nitriloak emanez,



Talde karboxiloa talde oso emankorra da, eta berarekin lotuta talde multzo bat dago, denak oso erabiliak kimikan. Ikus ditzagun taldeok

AZILO HALUROAK

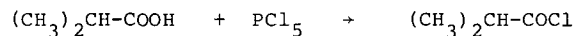
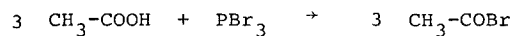
Azidoen deribatu halogenatu hauk laborategiko sintesietarako oso garrantzitsuak dira. Hauen talde funtzionala



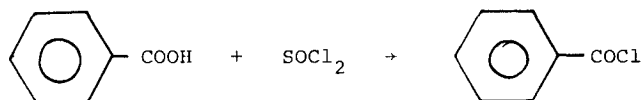
ariliko bat denean, aroilo haluroak deitzen dira ($\text{Ar}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{X}{|}}{C}}$)

Lorbideak

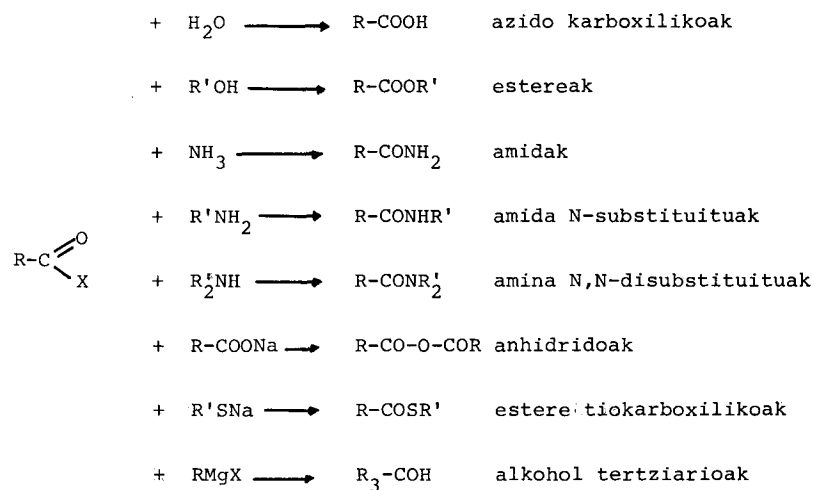
I.- Azido karboxilikoak fosforo haluroz tratatuz:



II.- Azido karboxilikoak tionilo haluroz tratatuz:

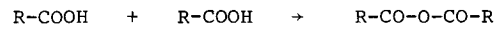


AZILO HALUROEN ERREAKZIOAK

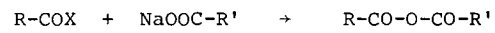


AZIDO KARBOXILIKOEN ANHIDRIDOAK

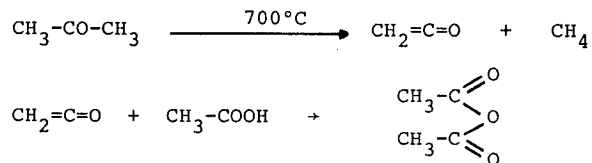
Konposatu hauk azidoen deshidratazio intermolekularrez lortzen dira:



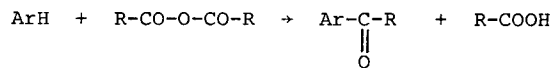
Laborategian azilo halogenuroen bidez prestatzen dira



Anhidridoetatik garrantzitsuena azetiko anhidridoa da, industrialki zetena azido azetikoarekin erreakziona eraziz prestatzen dena:

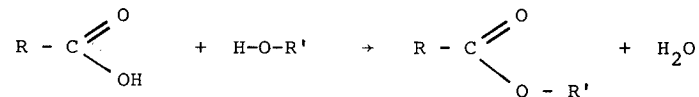


Anhidrido hauk zetona aromatikoak prestatz erabiltzen dira:



ESTERE KARBOXILIKOAK

Konposatu hauk azido karboxilikoak alkoholekin erreakzio-natzerakoan formatzen direnak dira:

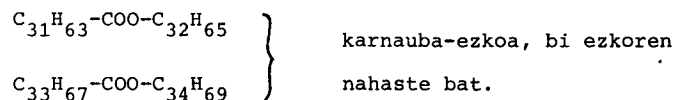
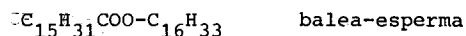
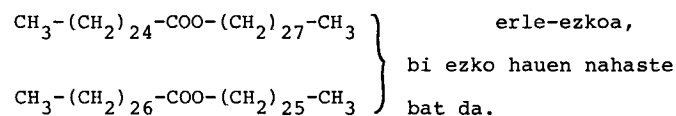


Propietate fisikoak

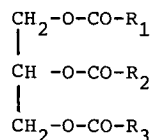
Pisu molekular baxueneko estereak likidoak dira, ez-asoziatuak. Hidrogeno-loturarik ez dute formatzen eta uretan

ez dira solubleak. Disolbatzaile gisan asko erabiltzen dira.

Naturan edonon aurki daitezke. Fruitu eta lore-usain gehienak estereak sortuak dira. Azido alifatiko linealen estereak olioak, koipeak eta ezkoak dira. Ezkoak alkohol monohidroxiliko luzeak, azido koipe superiorekin formaturiko esterak dira. Koipe eta olio naturalak azido koipeak glizerinarekin formaturiko estereak dira. Adibidez,



Koipe eta olio naturalek egitura berdina dute, glizerinarekin erreakzionaturiko azido koipeak formaturik baitira:



Beraien arteko desberdintasuna azidoen egitura da (R-etan)

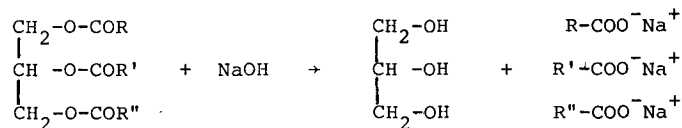
Koipeak tenperatura arruntetan solidoak dira, eta azido koipe saturatuetatik ateratzen dira. Olioak, aldiz, azido koipe ez-saturatuetatik .

Olioak erraz oxidatzen dira, eta olio sikatzaile bezala erabiltzen dira, airetan erretxina zaintzaile bat formatzen baitute. Beste olio ez-saturatu batzu katalitikoki hidrogenatu egiten dira, koipe solidoak formatzeko (margarina usainduriko eta koloreztaturiko olio hidrogenatu bat baizik ez da).

Olio baten ez-saturazio maila iodo-indizez neur daiteke. Iodoa lotura bikoitzetara gehitzen da, eta 100 gramo oliotara gehituriko iodo-kantitatea, hori da iodo-indezea. Zenbat eta indizea altuagoa izan, ez-saturazioa handiagoa da.

Xaboiak eta detergenteak

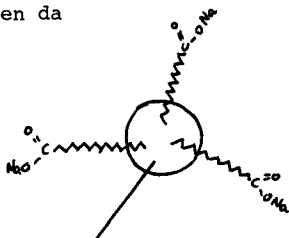
Olio edo koipe bat alkali baten ur-disoluzio batetan berotuz, hura hidrolisatu egiten da, xaboia lortuz. Prozesu honi, saponifikazio deritzo



Xaboi en eragin garbitzailea molekulak dituen bi mutur desberdinen kausaz gertatzen da.

xaboiien atal hidrofoboa xaboiien atal hidrofiloa

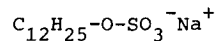
Molekulak bi karte ditu, bata hidrokarbonatatua, uretan ez-solublea (hidrofoboa), baina zikinkeria koipetsuak disolbatzen dituen, eta bestea uretan solublea (hidrofiloa), molekula osoa uretan disolbatzeko indarra duena. Orduan, atal hidrofoboak zikinkeria koipetsuak disolbatzen ditu, eta atal hidrofiloaren eraginaz, molekula osoa, zikinkeriarekin, uretan disolbatzen da



zikinkeria koipetsua

Azido koipeen gatz sodikoak eta potasikoak solubleak izan arren, gatz kaltzikoak eta magnesikoak ez dira solubleak. Urak katioi hauk disolbaturik badaramatza, xaboiarekin kontaktuan jarritz, honek prezipitatu egingo du, eta eragin garbitzailea ez da posiblea izango (ur gogorrak).

Zailtasun hau gainditzeko, detergenteak sortu ziren, hauen gatz alkalinoak eta lurralkalinoak solubleak direlarik. Detergenteen egitura molekularra xaboiien antzerakoa da, baina katea luze baten sulfatoak dira:

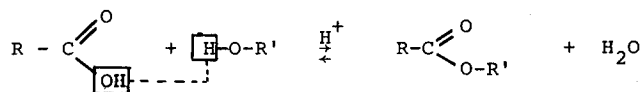


Xaboiek eta detergenteek uraren tentsio superfiziala gutxitu egiten dute. Hau da, urak gorputz batzu ez ditu bustiten (orratz batek ur gainean flotatzen du, eta itsas hegaztiak ez dira bustiten), zeren urak geruza bat formatzen baitu, baina xaboiekin eta detergenteekin geruza hori ahuldu egiten da, eta gorputzak busti egiten dira (orratza ontzi-hondora doa, itsas hegaztiak busti eta hotzez hil egiten dira...). Detergenteen eta xaboiaren poluzioaren ondorioak pentsaezinak izan daitezke.

ESTEREEN SINTESIA

I.- Esterifikazio zuzena (Fisher-en esterifikazioa)

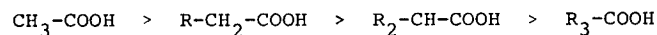
Alkohol plus azido karboxiliko nahaste bat azido ez-organiko baten aurrean berotuz, deshidratazio bat gertatzen da, eta esterea formatzen da.



Alkoholen erreaktibitate-ordena hau da:

primarioak > sekundarioak > tertziarioak

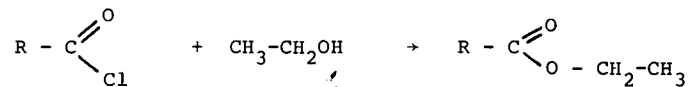
Eta azidoena



Arrazoiak eragozpen esterikoa dela dirudi.

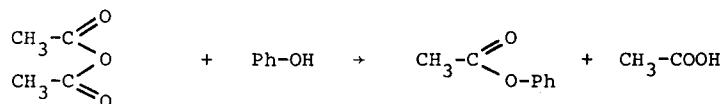
II.- Alkoholak azilatuz

Azilo halogenuro bat alkohol baten gainean pasatzerakoan, estere bat formatzen da.



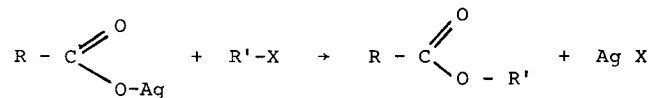
Erreakzio hau alkohol primarioekin eta sekundarioekin gertatzen da.

Batzutan anhidridoak erabiltzen dira:



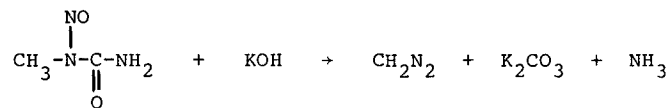
III.- Alkil halogenuroak gatz karboxilikoekin erreakzionatuz

Normalki zilar gatz anhidroak erabiltzen dira

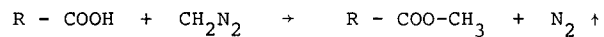


IV.- Metil estereak diazometanoz

Diazometanoa gas horia, toxikoa eta explosiboa da. Normalki, bere etere-disoluzioa erabiltzen da, seguruago baita. Lortzeko, N-metil-N-nitrosoarea potasaz tratatzen da:

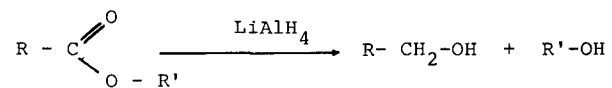


Diazometanoak azidoekin metil estereak formatzen ditu:

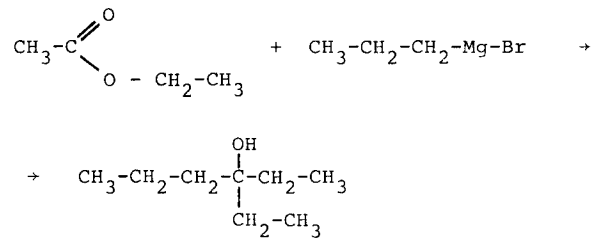


ESTEREEN ERREAKZIOAK

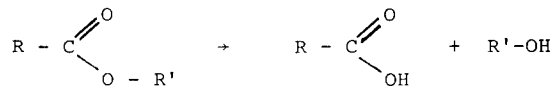
I.- Alkohol primarioak ematen dituzte, litio alumnio hidruroz erreduzituz:



II.- Grignard-en errektiboekin erreakzionatzen dute, alkohol tertziarioak emanik:

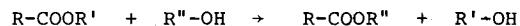


III.- Hidrolisiz, alkohola eta azidoa ematen dituzte

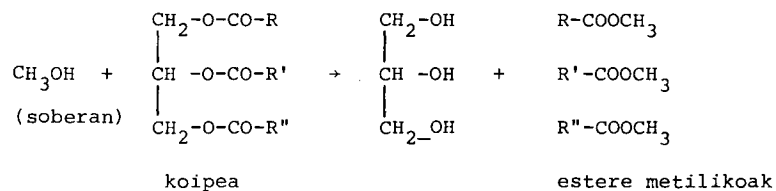


IV.- Alkoholisia

Alkohol baten esterea beste alkohol desberdin batekin berotuz, katalisatzaile azido edo basiko baten aurrean, alkilo taldearen trukaketa bat gertatzen da (transesterifikazioa).



Erreakzio hau industrialki inportantea da, azido koipeak lortzeko bidea baita:



(metanolak glizerola desplazatu egin du)

Gero, estereak hidrolisatuz, azido koipeak lortzen dira.

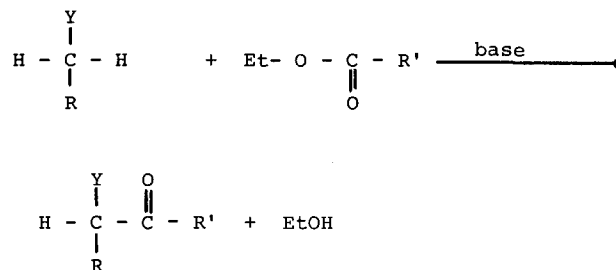
V.- Amonolisia

Estereak amoniakoz apurtu egiten dira, amidak lortuz:



VI.- Estereen kondentsazioak

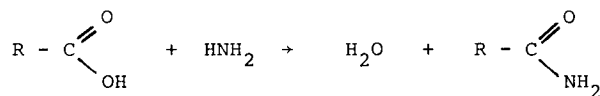
Estereak molekula multzo handi batekin kondentsa daitezke, alkohol molekula bat askatuz:



NORMALKI estereek etoxido taldea dute, eta askatzen den alkohola etanola da. Y taldea, beste batzuren artean haurk izan daiteke: $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOEt}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$.

AMIDAK

Amidak talde funtzional tribalente duten konposatuak dira: $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$. Formalki, azido karboxilikoaren hidroxiloa amoniakoaren hidrogeno batekin ura formatzerakoan lortzen diren konposatuak dira:



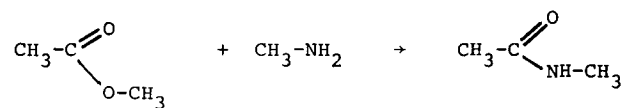
Formamida $-\text{HCONH}_2-$ izan ezik (fusio-puntua, 25°C), denak solidoak dira. Irakin-puntuak oso altuak dira, azidoekin konparatuz; asoziazio oso handia eduki behar dute, hi-

drogeno-loturak formatuz. Lotura hauk nitrogenoari lotutako hidrogenoei esker gertatzen da batez ere, irakin- eta fusio-puntuetan ikusten denez:

konposatua	irakin-puntua	fusio-puntua
$\text{CH}_3\text{-CONH}_2$	222°C	81°C
$\text{CH}_3\text{-CONHCH}_3$	206°C	28°C
$\text{CH}_3\text{-CON(CH}_3)_2$	166°C	likidoa

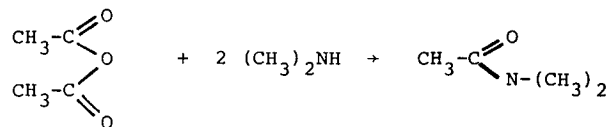
AMIDEN SINTESIA

I.- Azilo kloruroak aminekin tratatuz:

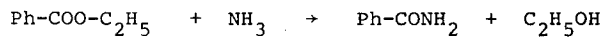


Ikusten denez, amida N-substituituak lortzen dira.

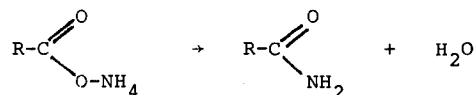
Amida N,N-disubstituituak amina sekundarioekin lortzen dira, anhidridoekin:



II.- Amida ez-substituituak estereak amoniakoarekin erreakzionatuz lortzen dira:

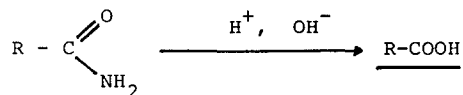


III.- Estere amonikoak deshidratatuz:

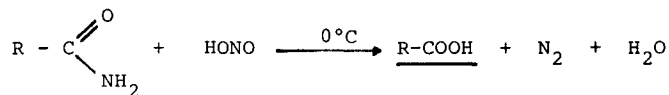


AMIDEN PROPIETATEAK

I.- Amidak hidrolisatu egiten dira, azido edo base diluituetan berotuz:

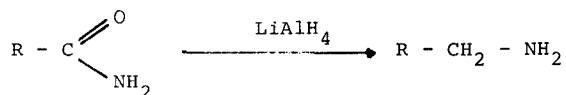


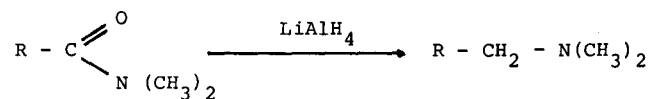
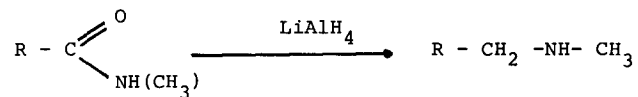
II.- Azido nitrosoarekin azidoa lortzen da:



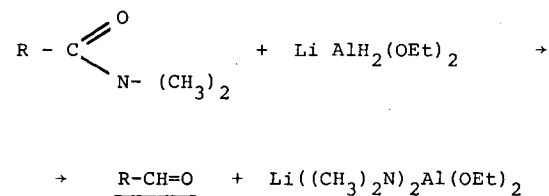
Nitrogenoa kuantitatiboki neur daiteke.

III.- Amidek, amida N-substituituek eta amida N,N-disubstituituek aminak ematen dituzte erredukzioz:



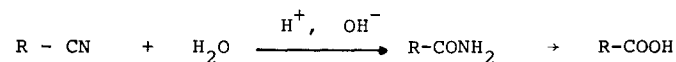


IV.- Amida N,N-disubstituituek litio dietoxialuminio hi-
drurroarekin aldehidoa ematen dute:



NITRILOAK

Nitriloak azido karboxilikoek deribatuak bezala trata
daitezke, hidrolisiz azidoa ematen baitituzte:



Behe-nitriloak likidoak dira, eta goi-nitriloak (C_{14} -tik
gora) solidoak. Denak uretan ez-solubleak. Irakin-puntuak oso
altuak dituzte, C-N lotura oso polarra baita.

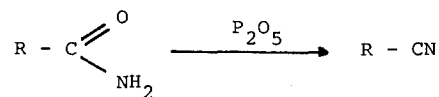
NITRILOEN SINTESIAK

I.- Zianuro metalikoak alkil haluroekin tratatuz:

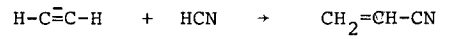


Ikusten denez, katea karbono-atomo batez luzatzen da.

II.- Amidak deshidratatuz, deshidratatzaile bortitz baten bidez.



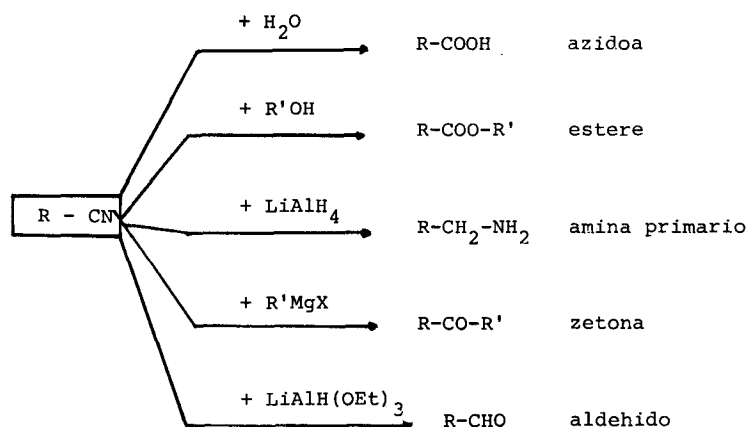
III.- Akrilo nitriloaren sintesia konmertzialki azetilenotik hasten da; produktu hau asko erabiltzen da polimeroen monomeroak prestatzeko:



NITRILOEN ERREAKZIOAK

Nitriloak sintesi organikoetan erabiltzen dira batez ere.

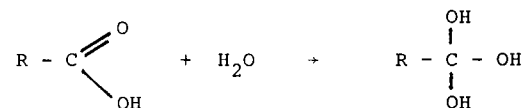
Hona hemen erreakzio batzu:



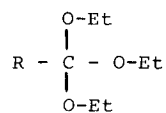
AZIDO ORGANIKOEKIN ERLAZIONATURIKO KONPOSATUAK

I.- Ortoestereak

Ortoazidoak azido baten $\text{C}=\text{O}$ taldeari ura gehitzera-koan sortzen diren konposatuak bezala kontsidera daitezke:



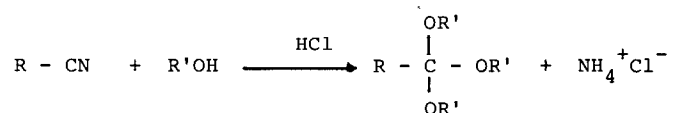
Ortoazidoak ez dira egonkorak, baina bai bere estereak, eta, horrela etil ortoformiatoa ezagutzen da:



Konposatu hau prestatzeko, kloroformoa da iturria:



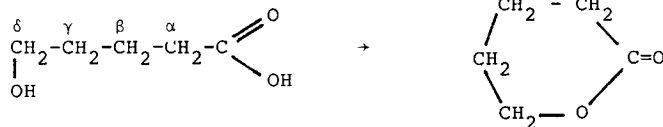
Edo eta nitriloetatik:



Ortoestereetatik ortoformiatoa da gehien erabiltzen dena laborategietan, aldehidoak, zetalak eta azetalak sintetisatzeko.

HIDROXIAZIDOAK

Konposatu hauk karboxilo taldeaz gain hidroxilo talde bat dute beren molekulan. Garrantzitsuenak γ - eta δ -hidroxiazidoak dira, zeren espontaneoki, deshidratazio intramolekular baten bidez, estere heteroziklikoak formatzen baitituzte (laktonak):



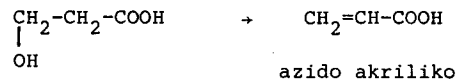
azido δ -hidroxibalerianiko

(Azido 5-hidroxibalerianiko)

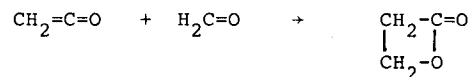
γ -balerolaktona

α - edo β -hidroxiazidoak ere deshidrata daitezke intramole-

kularki, baina lotura bikoitz bat emanik:



β -laktona ere presta daiteke, baiña zetenaren laguntzaz:



α -hidroxiazidoak oso ugariak dira Naturan; azido laktikoa (2-hidroxipropanoiko), azido malikoa (2-hidroxibutanodioiko), azido tartarikoa (2,3-dihidroxibutanodioiko), azido zitrikoa (3-hidroxi-3-karboxipentadioiko)...

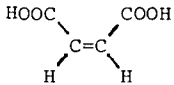
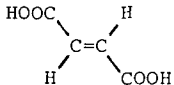
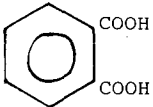
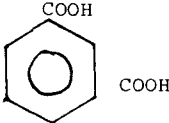
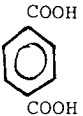
AZIDO DIKARBOXILIKOAK

Azido hauek molekulan bi talde karboxilo dituzte.

Denak solidoak dira. Kimikoki monokarboxilikoaren parekoak dira, hots, azido ahulak dira.

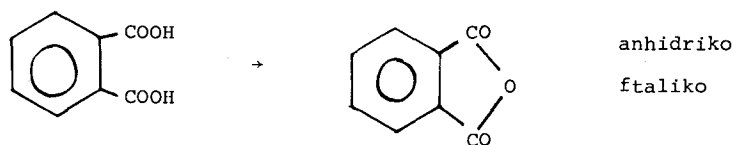
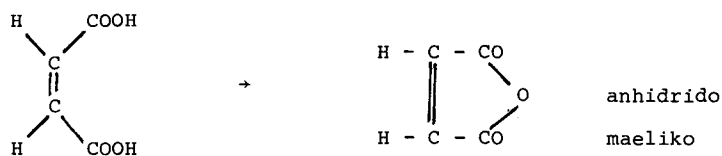
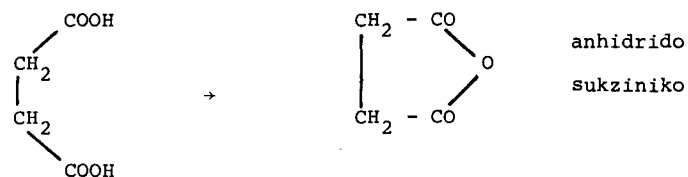
Azido dikarboxiliko guztiek inportantzia industrial handia dute, eta, beraz, sintetikoki lortzeko prozesuak ba daude. Komertzialki janari-industrian asko erabiltzen dira, eta beste industria espezifikoetan ere.

Hona hemen, koadro batetan ezagunenak eta erabilienak:

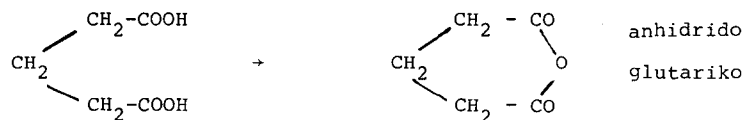
Formula	izen arrunta	izen tekniko	$K_{a_1} \cdot 10^5$	$K_{a_2} \cdot 10^5$
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	oxaliko	etanodioiko	3500	4,0
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	maloniko	propanodioiko	140	0,22
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	sukziniko	butanodioiko	6,4	0,25
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	glutariko	pentanodioiko	4,5	0,38
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	adipiko	hexanodioiko	3,7	0,24
	maleiko	cis-butanodioiko	1200	0,03
	fumariko	trans-butanodioiko	93	2,9
	ftaliko	orto-bentzeno- dioiko	120	0,3
	isofthaliko	meta-bentzeno- dioiko	29	2,7
	tereftaliko	para-bentzeno- dioiko	15	-

ANHIDRIDO ZIKLIKOAK

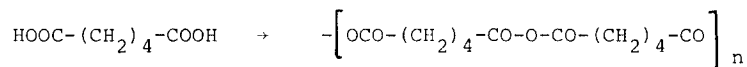
Azido sukzinikoak, maleikoak eta ftalikoak deshidrata daitezke, bost katenmailako anhidriko ziklikoak eratuz:



Azido glutarikoak sei katenmailako zikloa formatzen du



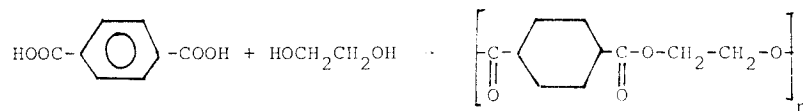
Ziklo handiagoak ez dira probableak, eta azido adipikoak, adibidez, deshidaratzen denean, ez du zikloanhidrido formatzen, baizik eta polimero bat:



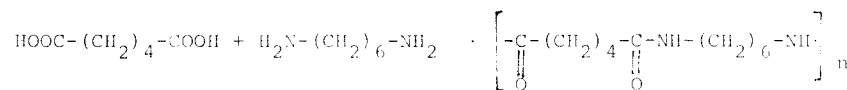
POLIKONDENTSAZIOA

Azido dibasiko bat (hots, bi karboxilo talde dituen) alkohol polihidroxiliko batekin erreakzionatuz, poliestere izeneko kondentsazio-polimero bat formatzen da. Polialkohola diola bada, poliestere lineal bat formatzen da (Drakon, terileno). Polialkohola poliola bada, poliestere gurutzatu bat formatzen da (Gliptal).

Azido dibasiko batek, diamina batekin kondentsatuz, poliamida bat ematen du. Ezagunena nylon izenekoa da (1,6-diaminohexano gehi azido adipiko).



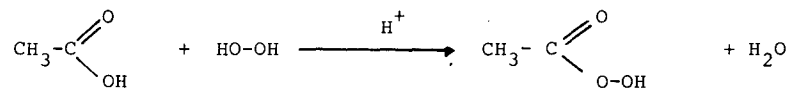
Drakon



Nylon

PEROXIAZIDOAK

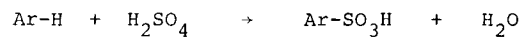
Azido karboxilikoek hidrogeno peroxidoarekin peroxiazido bat sortzen dute, azido batek katalisaturik:



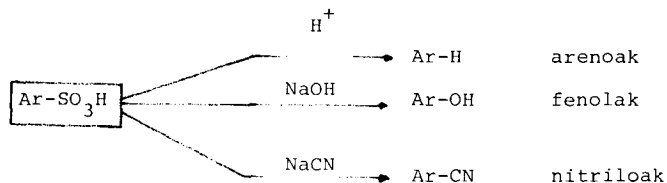
Azido hauk konposatu oxidatzaileak dira, eta alkenoetatik epoxidoak sortzen dituzte.

AZIDO SULFONIKOAK

-SO₃H taldea duten konposatuak dira. Azido sendoak dira. Aromatikoak sulfonazio zuzenez prestatzen dira:



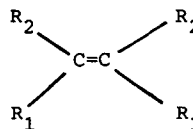
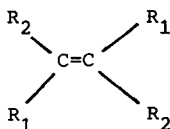
Gero, beste zenbait konposatu lortzeko erabiltzen dira:



26. GAIA

Estereokimikaren oinarriak. Enantziomeria. Analisi kon-
formazionala.

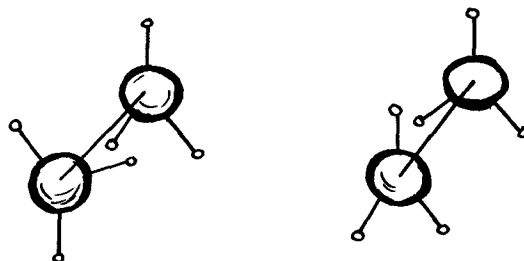
Molekula organikoen distribuzio espazialak zenbait prpieta-
te berezi erakartzen ditu: cis-trans isomeria da hauetariko bat.
Isomeria hau katea hidrokarbonatu batetan lotura bikoitz bat da-
goanean agertzen da, eta lotura bikoitza osatzen duten bi karbo-
noek erradikal edo talde desberdinekin lotuta daudenean.



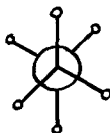
Isomeria hau lotura bikoitzarekiko bi distribuzio desberdin
posible direnean agertuko da, eta ez, adibidez, $R_1 = R_2$ denean
(etilenoa, tetrakloroetilenoa...).

Berehala nabaritzen da isomeria honen jatorria lotura bikoit-
zarekiko biraketa eragotzia dela, zeren lotura bikoitzak bira-
keta eragotzen baitu. Gauza berdina gertatzen da lotura hirukoi-
tzeekin, baina hauek, linealak direnez, ez dituzte isomerorik ema-
ten.

Biraketa ez da eragotzia lotura sinplea denean. Etanoa auke-
ratzen badugu, molekula formatzen duten bi metilo taldeak, edozein
posiziotan egon daitezke elkarrekiko:



Irudikapena oso zaila ohi denez, Newman-en errepresentazioak erabiltzen dira, C-C ardatza hartzen delarik molekula ikusteko:



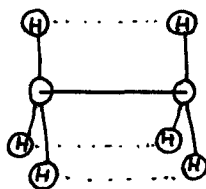
alternatua



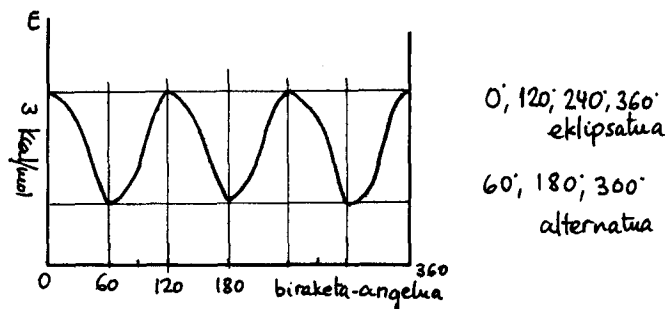
eklipsatua

Molekula baten atomo desberdinen distribuzioak biraketaz elkartrukatu egin daitezkeenean, distribuzio horik konformazio deitzen dira, eta molekulen atomoen distribuzioen estudioa, analisi konformazionala deitzen da.

Hala ere, C-C biraketa ez da hain librea. Zeharo librea balitz, konformazio posible guztiek probabilitate berdina edukiko lukete, eta hau ez da egia: aternatua probableagoa da eklipsatua baino. Hau justifikatzeko, zera suposatzen da, etanoko C-C loturak biraketa bat duenengan, hidrogeno-atomoak posizio alternatu batetatik posizio eklipsatu batetara doazenean, elkarri hurbiltzen zaiela, eta kargen eta masen distribuzioa posizio eklipsatuan ez dela egokia.

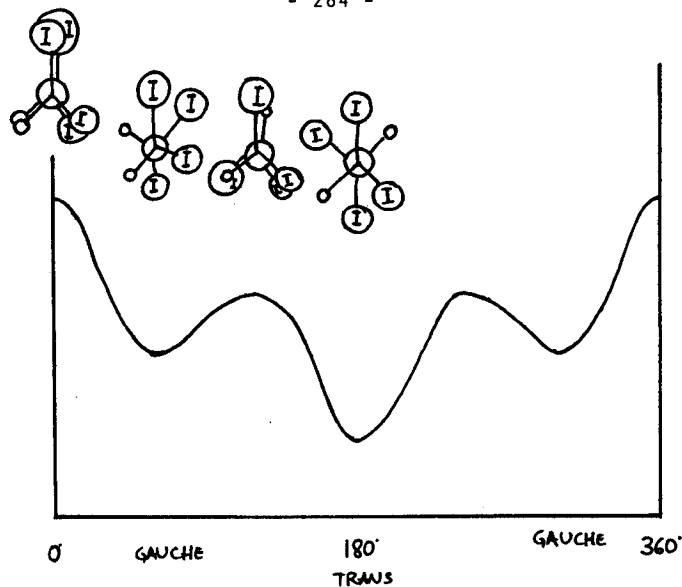


Orduan, biraketa egiteko, energia bat behar da, etanoaren kasuan 3 Kcal/mol, gutxi gorabehera. Hau grafikoki honela adieraz daiteke:

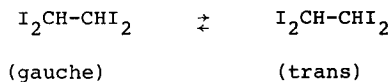


Suposizio hau egiaztatzeko, etanoaren molekulan hidrogenoaren tokian talde boluminosuagoak jartzen dira (adibidez, butano, 1,1,2,2-tetraiodoetano) eta biraketa nola geratzen den ikusten da.

Tetraiodoaren kasuan biraketa eragotziago dago, eta energia gehiago eman behar diogu biraketa zeharo egiteko. Horretaz gain beste bi minimo agertzen zaizkigu, zeharo-trans den posizioaz gain. Hauk gauche izenez sinbelisatzen dira.



Taldeak bolumen gehiago duenean, biraketa eragotzi egin dezake zeharo, eta isomero desberdinak ere lor daitezke (tetra-iodoaren kasuan, bi isomero desberdin lortzen dira, hain zuzen, eta tenperatura altxatzean, oreka bat lortzen da:



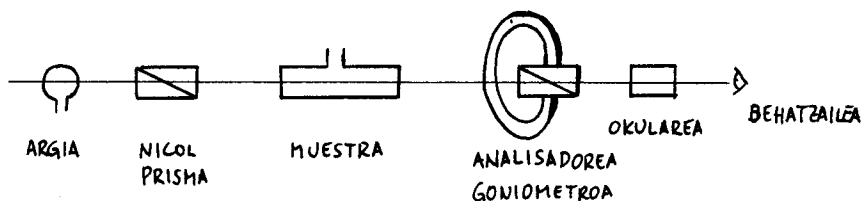
Analisi konformazionalaren beste atal oso garrantzitsu bat zikloalkanoen kasua da. Ziklohexanoaren bi isomeroak (aulki eta txalupa), eta bere bi hidrogeno-moetak jadanik aipaturik daude-nez, ez dira berraipatuko.

ISOMERIA OPTIKOA

Molekula baten atomoen distribuzio espazialaren ondorio bat dugu isomeria-moeta hau, eta, beraz, analisi konformazionalaren estudiagaia. Isomeria hau definitzeko zera esan genezake, bi konposatu isomero optikoak dira formula molekularra berdina dutenean, eta argi polarizatua desberdinki desbidatzen dutenean.

Argi polarizatua planu bakar batetan oszilatzen duen argia da. Hau lortzeko, filtro Polaroid edo Nicol prisma bat erabiltzen da. Aktibitate optikoa duten substantziak planu hori desbidatu egiten dute, eta desbidazio hori polarimetro batetan neurtzen da.

Polarimetro baten eskema



Biraketa-angeluak faktore askotaz dependitzen du, eta neurtzeko egiteko, faktoreok fixatu egin behar dira. Hauk dira:

Substantzia : honen desbidazioa neurtu behar da.

Muestraren espesorea

Kontzentrazioa eta disolbatzailea

Temperatura

Argi polarizatuaren uhin-luzera

Adibidez, α -D-glukosarentzako,

$$[\alpha]_D^{20} = 112,2^\circ \text{ (H}_2\text{O)}$$

20 ° Temperatura

D Sodioaren D linea

[α] kontzentrazioa eta espesorea kontutan hartzen duen biraketa espezifikoa, eta honela definiturik:

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot \overset{\text{neurtua}}{\alpha}}{\underset{\text{espesorea}}{1} \cdot \underset{\text{kontzentrazioa}}{c}}$$

KONPOSATU ORGANIKOAK, OPTIKOKI AKTIBOAK

Aktibitate optikoa Biot-ek behatu zuen lehendabizi, eta propietate hori duten konposatu organikoek mantendu egiten dute, nahiz eta disoluzioan edo gas-egoeran egon. Konposatu ez-organikoek, aldiz, ez.

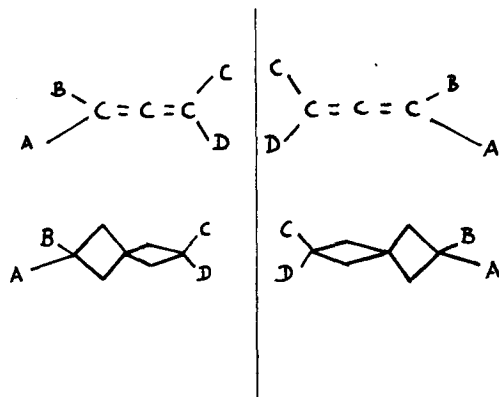
Pasteur-ek, 1848.ean, ardogintzaren azpiproduktu bi analizatzen ari zen: potasio hidrogenotartratoa eta amonio sodio razematoa. Produktu hoiei dagozkien azidoek (tartarikoa eta razemikoa) propietate kimiko berdinak eduki arren, eta formula berdina duten arren, $\text{COOH-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$, propietate fisiko desberdinak dituzte: Azido tartarikoak $[\alpha]_D^{25} = 12^\circ \text{ (H}_2\text{O)}$ du, eta razemikoak $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$.

Pasteur-ek azidoen kristaleak behatuz, azido razemikoaren kristaleak nahaste bat zirela nabari zuen, eta eskuz, azido razemikoa bitan banatu zuen, bata eskuinetara desbaidatzen du argia, eta besteak ezkerretara, eta bien nahasteak ez du argirik desbaidatzen. Bereizketa honi erresoluzio deritzo.

ISOMERIA OPTIKOAREN JATORRI MOLEKULARRA

Isomeria optikoa molekula organikoaren egituraren kausaz zela suposatzen zuten, bai Biot-ek eta bai Pasteur-ek. Van t'Hoff-ek eta Le Bel-ek karbono tetraedrikoaren eredua eman zutenean, zera ikusi zen, karbono atomo bati lau substituyente desberdin lotuta daudenean, karbono horrek aktibitate optikoa du.

Hala ere, baldintza hau nahikoa izan arren, ez da beharrezkoa. Beharrezko eta nahikoa beste hau da: Konposatu batek aktibitate optiko edukiko du, bere ispilu-imaginarekin gainjarri ezin daitekeenean. Adibidez



Bi egitura hoiek isomero optikoak izango dira.

KARBONO ASIMETRIKO BAT BAINO GEHIAGO DUTEN MOLEKULAK

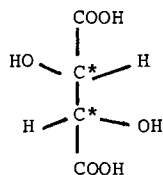
Gauzak gehiegi ez areagotzearren, karbono asimetrikoak soilik ikusiko ditugu, hots, lau substituyente desberdin dituzten karbonoak.

Esan denez, honelako karbono bat presentatzen duten molekulak isomero optiko bi dituzte, bata bestearen ispilu-imagina gainjarriezina, hain zuzen.

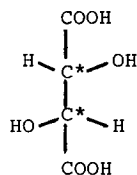
Baina orain gehiago karbono asimetriko bat baino gehiago duten molekuletaz arituko gara.

Hiru kasu daude. Bata, bi karbono asimetrikoetatik, karbono asimetriko batek dituen lau substituyenteak eta beste karbono asimetrikoak dituen lau substituyenteak berdinak direnean. Honelako karbono asimetrikoak similarrak deitzen dira.

Adibidez, azido tartarikoa



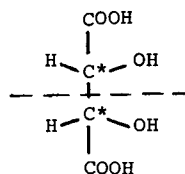
azido (-)tartariko
angelua, -12°



azido (+)tartariko
angelua, 12°

Azido tartariko hauk enantziomeroak dira, eta bien nahaste ekimolekularra azido razemikoa izango da (edo eta ($\pm$)tartariko.

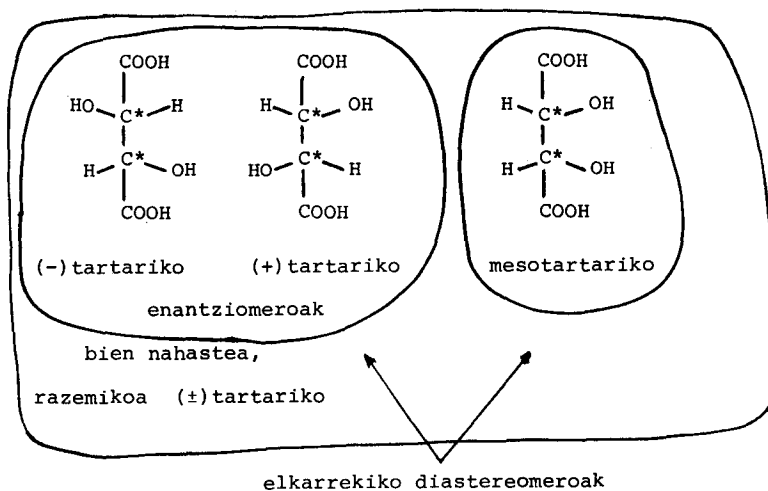
Hala ere, ba dago beste azido tartariko bat .



azido mesotartariko

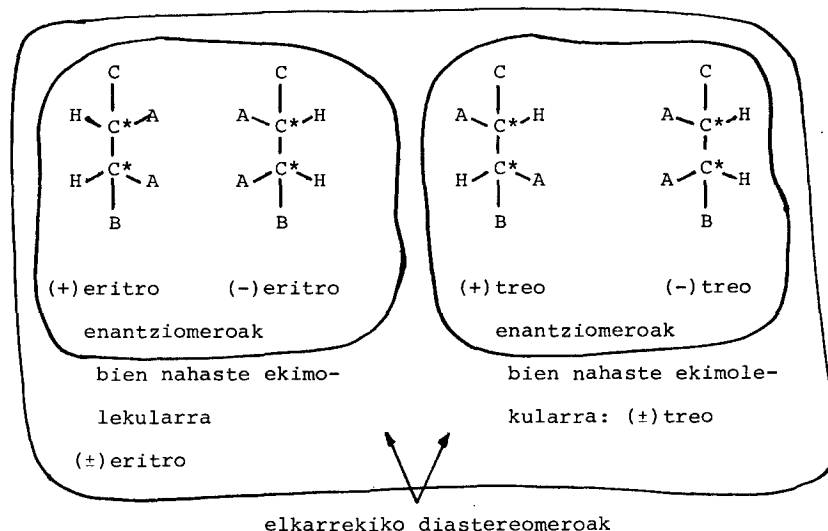
angelua 0°

zeinek simetri planu bat baitu, eta ez da optikoki aktiboa.
Beraz, isomero multzo bi agertzen dira, eta multzo biak dias-tereomeroak dira elkarrekiko. Laburkiro:



Beste kasu bat hau da, bi karbono asimetrikotik karbono asimetriko batek dituen lau substituiienteak eta besteak dituenak desberdinak dira (hau da, karbono asimetriko desberdinak)

Orduan lau posibilitate daude:



"eritro" izenekoek bi substituiente cis posizioan dituzte, "treo"koek, trans posizioan. (±)eritro eta (±)treo nahaste razemikoak dira, eta ez dute argi polarizatua desbidatzen.

Azken kasua hau da, karbono asimetriko asko dituzten molekulak. Orduan, posibilitateak ugaritu egiten dira. Karbono asimetrikoak desberdinak (eta ez similarrak) badira, isomero optikoen kopurua honela ugaritzen da:

karbono asimetriko desberdin	isomero optikoen kopurua
1	2
2	4
3	8
4	16
...	...
n	2^n

Hiru karbono asimetriko desberdin dituztenak zoztzi isomero optiko ditu, hots, lau bikote enatziomero. Honek azukreetarako eta proteinetarako garrantzi handia du.

MOLEKULEN KONFIGURAZIOA

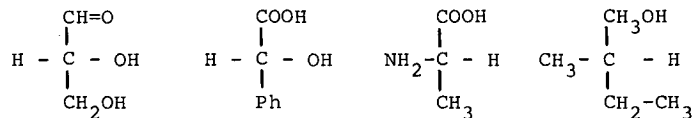
Karbono asimetriko bati lotuta dauden atomo edo atomo-taldeⁿen distribuzioa konfigurazio deitzen da.

Analisi konfiguralaren beharra galdera honetan dago: Demagun karbono asimetriko bat bakarra duten konposatu bi, biak optikoki aktiboak. Konparatu egin nahi baditugu, zein distribuzio espaziala hartuko dugu konparatzeko?

Orduan, zera egiten da:

Karbono asimetrikoak substituyente ez-karbonatua edo alkil talde txikiena eskuinetara badu, D konfigurazioa du, eta D seriea pertenezitzen du.

Konfigurazioak ez du zerikusirik aktibitate optikoarekin. Adibidez,



D(+)glizeraldehido azido L(+)alanina L(-)2-metilbutanol-1
D(-)mandeliko

D eta L : konfigurazioa adierazten du

(+) eta (-) : aktibitate optikoa adierazten du

Molekulen konfigurazioa jakiteak garrantzi teoriko handia du, erreakzio kimikoek molekulen konfigurazioen arauera baitihardute, erreakzio estereoselektiboak gertatzen direlarik.

27. GAIA

Interes biologikoa duten molekula organikoen estudio kimikoa. Karbono-hidratuak, aminoazidoak, proteinak. Beste molekula interesdunak.

Naturan agertzen diren produktu organiko gehienak organismo bizietan agertzen dira; zilegi da, beraz, interes biologiko duten molekula organikoek begirakada bat ematea.

Lehendabizi, produktu hauk barietate handia presentatzen dute, eta organismotik organismora desberdinak dira. Hemen soilik batzu aipatuko dira.

KARBONO- HIDRATUAK

Izen honekin azukre sinpleak eta beraien polimeroak hartzen dira. Izena formula enpirikotik dator: $C_n(H_2O)_n$. Biologikoki energia ematen dute, euskarri funtzioa betetzen dute landareetan eta beste konposatuentzat sintesi-hasiera ematen dute.

Azukre sinpleak konposatu kristalinoak dira, uretan solubleak koloreak eta usaingabeak, gozoak eta aktibitate optikoa dutenak.

KLASIFIKAZIOA

Klasifikatzeko bide bat baino gehiago dago.

FORMULARI BEGIRATUZ

Monosakaridoak: azukre ez-hidrolisagarriak

Disakaridoak: hidrolisiz bi monosakarido ematen dituztenak

Trisakaridoak

Polisakaridoak: almidoia, zelulosa (kotoia)...

monosakaridoak dituzten karbono-atomoen kopuruari
begiratzuz, honela klasifikatzen dira:

triosa	hiru
tetrosa	lau
pentosa	bost
hexosa	sei

FUNTZIO KIMIKOARI BEGIRATUZ

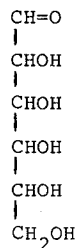
ALDOSAK: aldehido funtzioa dutenak

ZETOSAK: Zetona funtzioa dutenak

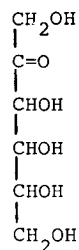
GLUKOSA ETA FRUKTOSA

Bi monosakarido tipikoak dira, oso ugariak (glukosa izango da, konbinaturik edo aske, Naturan dagoen konposatu organiko ugariena). Fruituen azukrea, eztia eta odolak glukosa librea dute. Dextrosa izenez ere ezagutzen da, zeren (+)glukosa baita.

Fruktosa ere oso ugaria da, eztian eta fruitu askotan aurkitzen baita. Glukosa eta Fruktosa arteko desberdintasuna hau da, glukosa aldosa bat da, eta fruktosa zetosa bat.

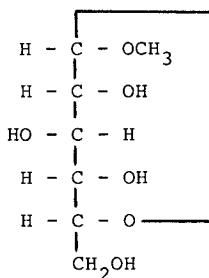
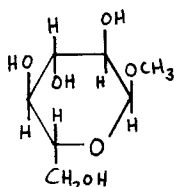


glukosa



fruktosa

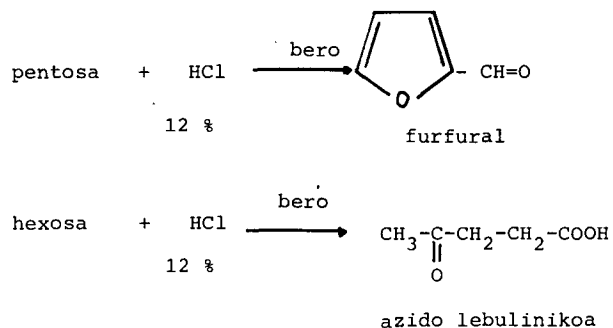
Azukre hauk ez dute egitura lineal bakarra, ziklatu egiten baitira:



MONOSAKARIDOEN ERREAKZIOAK

I.- Azidoen eragina

Azido ez-organiko hots eta diluituek ez dute eraginik; azido ez-organiko bero eta kontzentratuek egitura ezaguna ez duten substantziak ematen dituzte. Tartean, posible dira erreakzio guztiak. Adibidez,



II.- Alkalien eragina

Alkali oso diluitutan, glukosa, hexosa nahaste batetan transformatzen da. Fruktoak ere beste nahaste desberdin bat ematen du. Nahaste hauk bereiziz, hexosa berriak lortu dira.

III.- Oxidazioa

Oxidazioa gradu guztietan hartzen dute azukreak, eta degradazio honetan zehar konposatu multzo handi bat identifikatu da. Azken produktuak CO_2 eta H_2O izango dira.

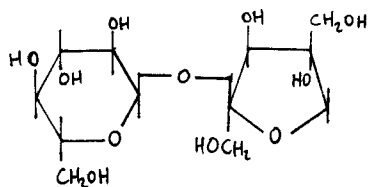
IV.- Azetilazioa, metilazioa erredukzioa eta alkoholek eta karbonilo taldeak duten konposatuaren erreakzioak ere ematen dituzte, baina denbora luze eramango liguke denak jartzea.

DISAKARIDOAK

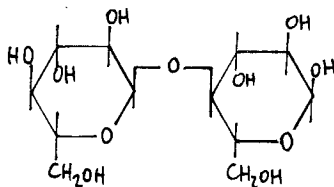
Bi monosakaridoen deshidratazioz lortzen diren konposatuak dira.



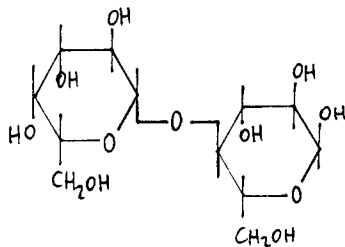
Lotura ez da edonolakoa, eta lotzen diren eraren arauera, disakarido desberdinak ditugu:



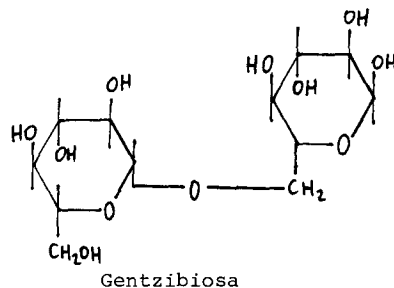
Sakarosa



Maltosa



Laktosa



eta abar luze bat.

Disakaridoen eta trisakaridoen egiturak determinatzeko, hidrolisi selektibo eta partzialak erabiltzen dira batez ere.

POLISAKARIDOAK

100-dik 90000 unitate monosakaridoz osoturik daude. Monosakarido bakar batez osotuta daudenean, monopolisakaridoak ditugu, eta zenbaitez osoturik daudenean, heteropolisakaridoak.

ALMIDOIA

D-glukosazko homopolimero bat da. Prezipitazio frakzionatuz, bi frakzio lortzen dira: frakzio mikrokristalino bat, amilosa, eta frakzio amorfo bat, amilopektina.

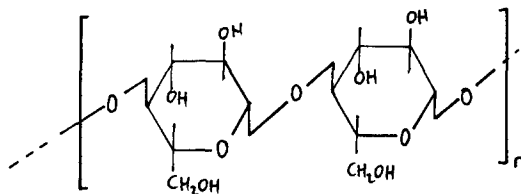
Amilosa lineala da, eta egitura espiralaren bidez, iodoa absorbatzen du, kolore urdin bizia emanik (almidoiaren erreakzio berezia). Amilopektina, aldiz, adarkatua da, eta ez du horrenbeste iodorik absorbatzen.

GLIKOGENO

Animalien erreseerbako karbono-hidratoa, giblean batez ere aurkitzen dena. 25000-tik 90000-ra unitate glukosa ditu.

ZELULOSA

Polisakarido bat da, uretan ez-solublea, goi-landareen zelulen mintz zelularra osatzen du, eta egurraren eta zuntz begetalen parterik handiena osatzen du. Hidrolisiz, D-glukosa hutsa lortzen da.

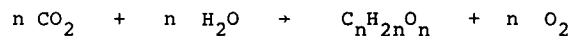


Zelulosa kimikoki tratatuz, zenbait deribatu lortzen dira: Jantzigintzan, kotoia erabiltzen da. Rayon delakoa ere zelulosa-tik deribatzen da. ZElofana, zelulosa lakaz tratatua baizik ez da, inpermeabilizatua.

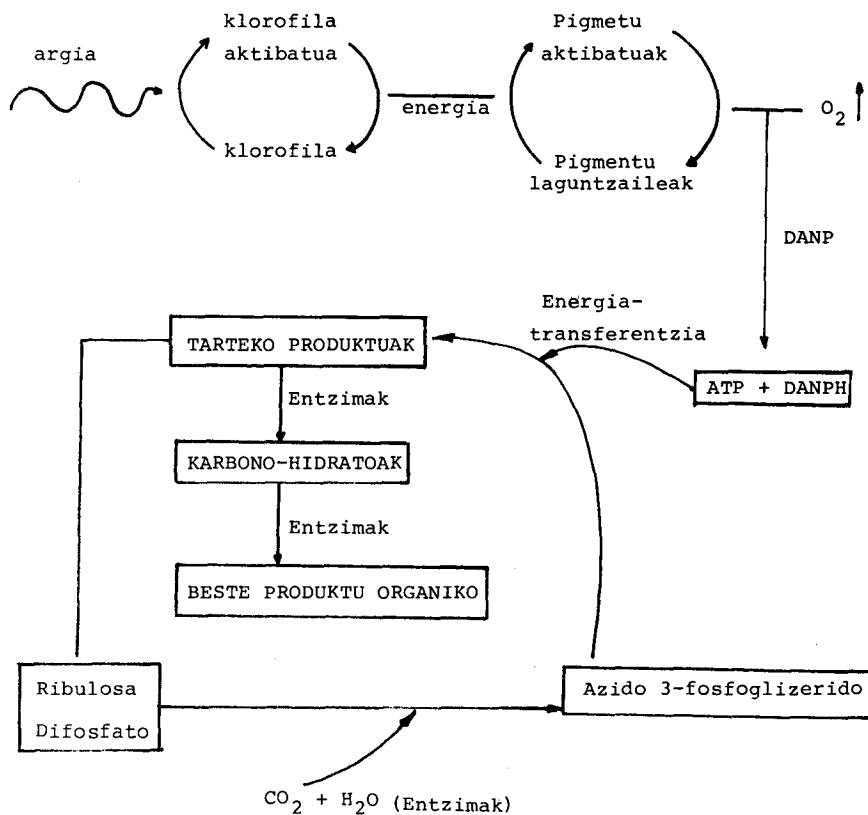
Azetiko anhidridoaz tratatuz, zelulosa triazetato lortzen da, zuntz-gintzan oso erabilia. Zelulosa nitratoak, lehendabizi ko-mertzializatu ziren zelulosaren deribatuak dira: kotoi-bolbora, kordita (explosibo bat) zeluloidea... Oso errekorrak dira.

Beste polisakarido natural batzu hau dira: manana, xilana, inulina, fruktosana, azido pektikoa, kitina, heparina,...

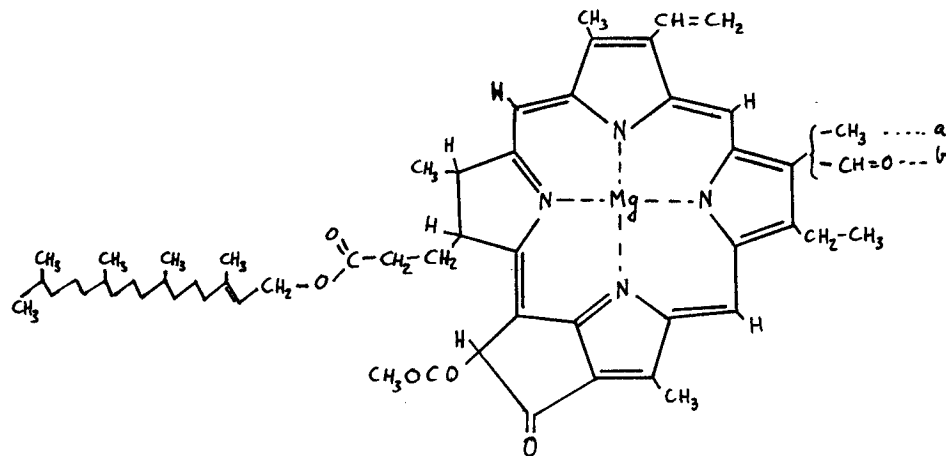
Naturan agertzen diren sakarido guziak klorofilaren bidez sintetizatzen dira landareetan. Erreakzio globala hau da:



Eskematikoki, argi-energia energia kimikotan transformatzeko bidea hau da:



Klorofila bi pigmentu desberdinez osotuta dago: klorofila a eta klorofila b. Klorofilaren egitura hau da:

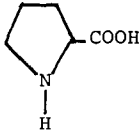
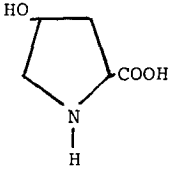


AMINOAZIDOAK

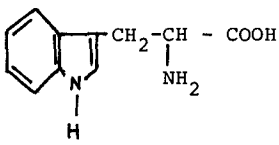
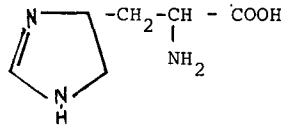
Konposatu organikoak dira, talde amino eta karboxilo molekula berean daudelarik. Bizi-organismo guztietik aminoazidoak behar dituzte bere proteina propioak eratzeko. Nutrizioaren atal bat da hau: janarietako proteinak apurtu eta aminoazidoak askatu. Gero proteina propioak formatzen dira.

Aminoazido natural guztiek talde aminoa α -karbono batetan dago, azido karboxilikoarekiko. Glikokola izan ezik, D eta L egiturak ukan lezakete, α karbonoaren asimetriaz, baina aminoazido proteina-sortzaile guztiak L seriekoak dira.

AMINOAZIDOAK

Izena	Sinboloa	Egitura
Glikokola	Gly	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Alanina	Ala	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Balina	Val	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Leuzina	Leu	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Isoleuzina	Ileu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Prolina	Pro	
Hidroxiprolina	Hypro	

Fenilalanina	Phe	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Tirosina	Tyr	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Tiroxina	Thy	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{I})_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{I})_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Serina	Ser	$\text{HO}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Treonina	Thr	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Zisteina	CySH	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Zistina	CySSCy	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Metionina	Met	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

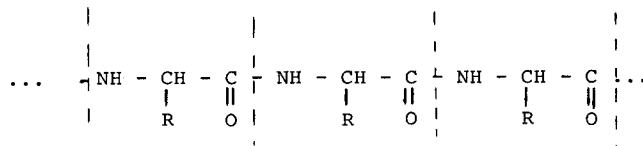
Triptofano	Try	 <chem>NC(Cc1c[nH]c2ccccc12)C(=O)O</chem>
Asparagina	Asp-NH ₂	<chem>NC(C(N)C(=O)N)C(=O)O</chem>
Glutamina	Glu-NH ₂	<chem>NC(CCN)C(=O)N</chem>
Lisina	Lys	<chem>NC(CCN)CCN</chem>
δ-hidroxilisina	LySOH	<chem>NC(C(O)CN)CCN</chem>
Arginina	Arg	<chem>NC(NC(=N)N)CCCN</chem>
Histidina	His	 <chem>NC(Cc1c[nH]cn1)C(=O)O</chem>
Azido aspartiko	Asp	<chem>NC(C(N)C(=O)O)C(=O)O</chem>
Azido glutamiko	Glu	<chem>NC(CCN)C(=O)O</chem>

AMINOAZIDOEN PROPIETATEAK

Solidoak dira, uretan oso solubleak. Talde azidoa eta basikoa dituztenez, anfotero bezala dihardute kimikoki. Aminoazido batzu sintetikoki lor daitezke, baina iturri nagusia proteinen hidrolisia da. Kimikoki, amina edo eta azido karboxiliko tipikoak dira. Berezitasun nagusia, peptidoak eta proteinak formatzeko ahalmena da.

PEPTIDOAK

Lotura peptidikoak loturiko substantziak dira. Lotura peptidikoa bi α -aminoazidoen arteko lotura berezia da.



Lotura hauetan, aminoazido baten karboxilo taldeko OH-a beste aminoazido baten amino taldeko hidrogeno batekin ura formatzen da, eta C-N lotura bat formatzen da. Aminoazido gutxi lotzen direnean, polipeptido bat formatzen da, eta pisu molekularra 6000-tik goragokoa denean, proteina bat formatzen da.

PROTEINAK

Konposatu hauk oso bariatuak dira. Klasifikatzeko, klasifikabide bat hau da:

proteina bakunak: α aminoazido hutsez osotak.

adibidez, arraultzeko zuringoko oboalbumina
arraultzeko gorringoko globulina
ileetako keratina

proteina konposatuak: α aminoazidoz gain, beste molekula batzu dituzte. Talde proteikoa eta talde prostetikoa deitzen dira, errespektiboki.

adibidez, glikoproteinan, talde prostetikoa karbonohidrato bat da.
esnearen kaseinan, talde prostetikoa, azido fosforikoa da.

PROTEINEN PROPIETATEAK

I.- Desnaturalizazioa

Proteinak berotzen direnean, irradiazio ultramoreak pairatzen dituztenean, edo beste disolbatzaile batetan jartzen direnean, propietate asko aldatzen dituzte: solubilitatea, egitura espaziala... Adibide bat arraultzea berotzean gertatzen den erreakzio irrebertsiblea.

II.- Hidrolisia

Peptidoak eta proteinak hidrolisatu egin daitezke, azido sulfuriko eta klorhidriko diluituaz. Hidrolisi entzimatikoa oso egokia da, espezifikoa baita.

III.- Nitrogenoaren determinazioa

Proteinek duten nitrogenoa determinatzeko, Kjeldahl metodoa erabiltzen da. Metodo honetan, proteina azido sulfurikotik digeritzen da berotan, eta kobre(II) sulfatoak katalisatzen. Nitrogenoa, amonio sulfato gisan geratzen da, eta erreakzioa bukatzen denean, nahastea alkalinizatzen da, amoniakoa askatzen delarik. Hau neurtuz, nitrogenoa determina daiteke.

PROTEINEN EGITURA

Proteinen egitura determinatzeko, metodo oso bereziak erabili behar dira. Lehendabizi, isolatu eta purifikatu egin behar da proteina. Bereizketa, kontrakorrantez diluituz eta elektroforesis eta beste metodo oso bereziz egiten da.

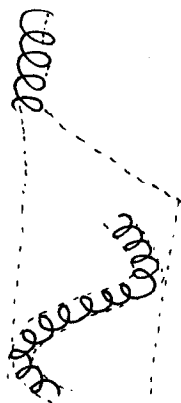
Purifikatu ondoren, determinatu egin behar dira. Lehen pausoa pisu molekularra determinatzea da. Hau egiteko, bide bat ultrazentrifuga izeneko tresna da; tresna honetan, sedimentazio-abiadurak neurtzen dira.

Gero, proteinak duen aminoazido bakoitzaren kantitate erlatiboa determinatu behar da, eta gero, aminoazidoen sekuentzia.

Honela, milaka aminoazido dituen proteinen sekuentzia determinatu dira. Honi, egitura primarioa deritzo

PROTEINEN KONFORMAZIOA

Aminoazidoen zerrenda jakitea ez da nahikoa . Jakin behar da ere aminoazidoak espazioan nola dauden, eta honi egitura sekundarioa deritzo. Determinatu ahal izan denez, proteinetako aminoazidoak kizkurtuta daude, hidrogeno-loturen kausaz.

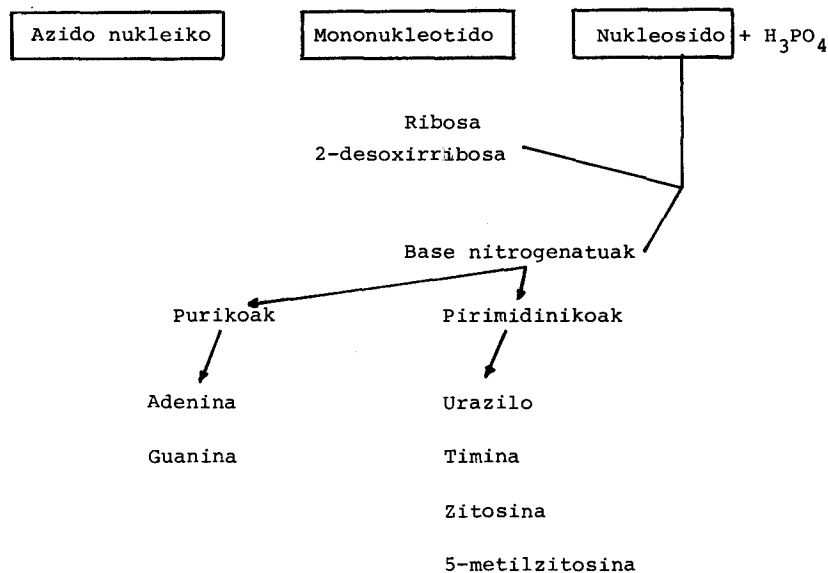


Eta honela lortutako katea ere berriz ere kizkurtzen da, helize handiagoak formatuz.

Proteinak espazioan ez daude zuntzak bezala, baizik eta tolostuta eta birtolostuta daude. Espazioan duten egiturari egitura tertziarioa deritzo. Hau determinatzeko, X izpiek laguntza ikaragarria eman dute.

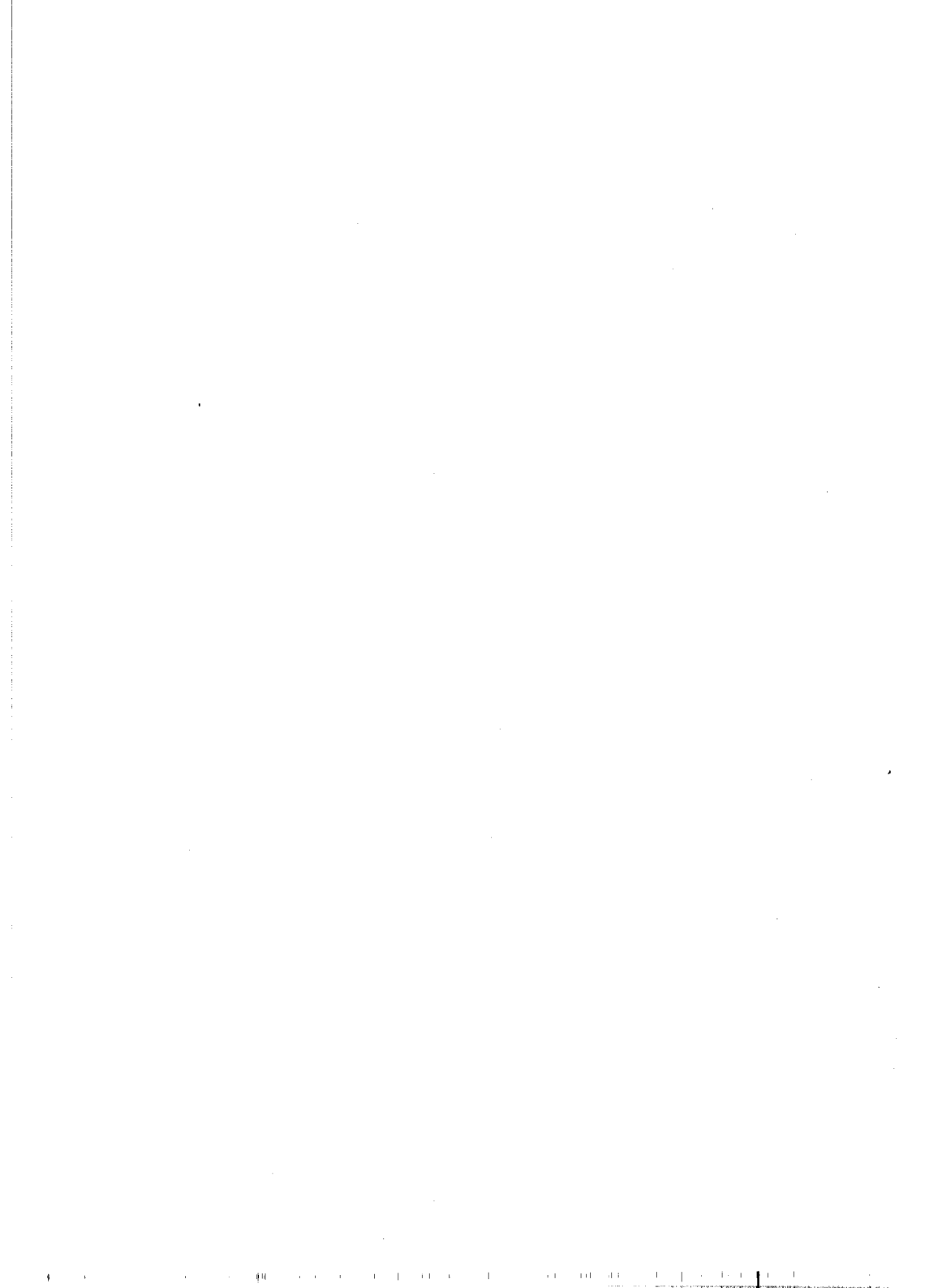
AZIDO NUKLEIKOAK

Azido nukleikoek hidrolisatuz, mononukleotikoak ematen dituzte; gehiago hidrolisatuz, azido fosforikoa, eta nukleosidoak lortzen dira. Nukleosidoak hidrolisatuz, 5 karbono dituen azukre bat eta base nitrogenatu bat ematen dute.



Azido nukleikoek hain elementu gutxi eduki arren, informazio genetikoa daramate, proteinen sintesi zuzena dirigitzen dute, eta abar.

Beste molekula batzu aipatuz segi genezake: esteroideak
-kolesterol, ergosterol...- azido biliarak -azido kolikoa,
desoxikolikoa...-, hormonak -testosterona, progesterona,...-,
kortikoesteroideak,... Alkaloideak, terpenoak, ... baina hori
biokimikazko testu batetan aurkituko da hemen baino hobe azal-
duta.



BIBLIOGRAFIA

J. Amiel, " Cours de Chimie " Dunod Université, Paris, 1979.

W. A. Bonner, A. J. Castro, " Química Orgánica Básica ",
Ed. Alhambra, Madrid, 1968.

F. Brescia, S. Mehlman, F. C. Pellegrini, S. Stambler,
" Química " Ed. Interamericana, México, 1977.

R. Usón, " Química Universitaria Básica " Ed. Alhambra,
Madrid, 1974.

B. H. Mahan, " University Chemistry " Fondo Educativo
Interamericano, (urte gabe).

