

# ALDEHIDO & ZETONAK(III): REDOX-ERREAKZIOAK

- KONPOSATU ORGANIKOEN OXIDAZIOA ETA ERREDUKZIOA
  - Kontzeptu eta definizioak
- ERREDUKZIO-ERREAKZIOAK
  - Alkoholen prestaketa
    - Hidrogenazio katalitikoa; Hidruro metalikoen erabilpena; metal disolbatuen erabilpenaz; Erredukzio pinakolinikoa; Meerwein-Ponndorf-Verley-ren erredukzioa.
  - Alkanoen prestaketa
    - Clemmensen-en erredukzioa; Wolf-Kishner-en erredukzioa; Zeharkako metodoak
- OXIDAZIO-ERREAKZIOAK
  - Trantsizio-metalen bidezko oxidazioak
  - Haloformoaren oxidazioa
  - Baeyer-Villiger-en oxidazioa
  - Cannizzaro-en dismutazioa

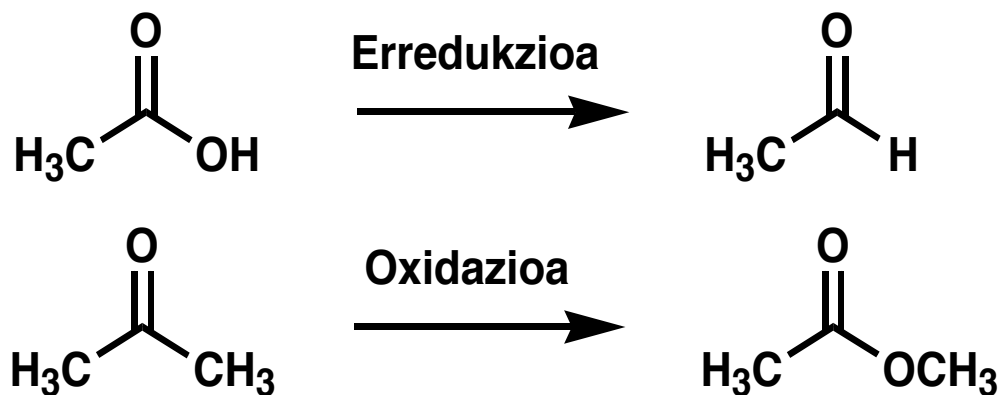
## OXIDAZIOA ETA ERREDUKZIOA

Konposatu organikotan, *erredukzio* eta *oxidazio* kontzeptuak ez dira bakarrik atomo jakin batek jasandako elektroirabazpena edo galerarekin lotzen, baizik eta molekula osoak jasandako aldaketa hauetako batekin:

**ERREDUKZIOA:** oxidazio-zenbakiaren jaitsiera eta/ala **H**-atomoaren irabaztea eta/ala **O**-atomoaren galera.

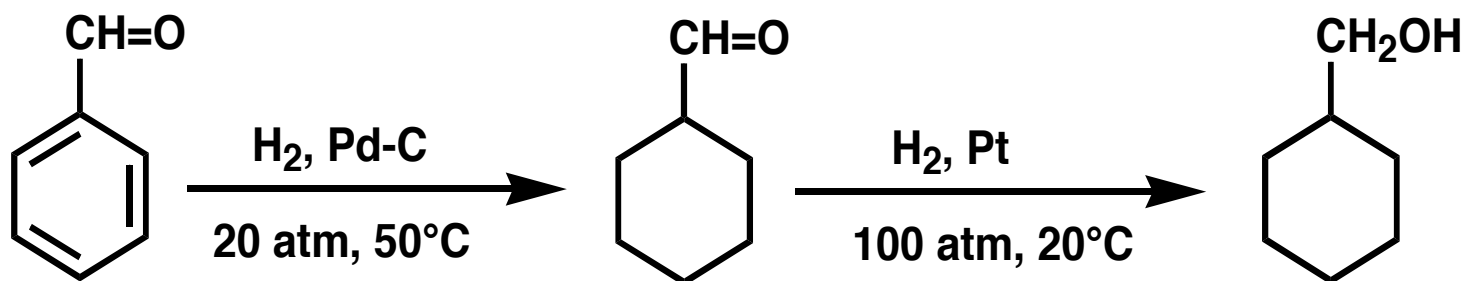
**OXIDAZIOA:** oxidazio-zenbakiaren igoera eta/ala **H**-atomoaren galera eta/ala **O**-atomoaren irabaztea.

- Adibidez:



## ALDEHIDO ETA ZETONEN ERREDUKZIOA

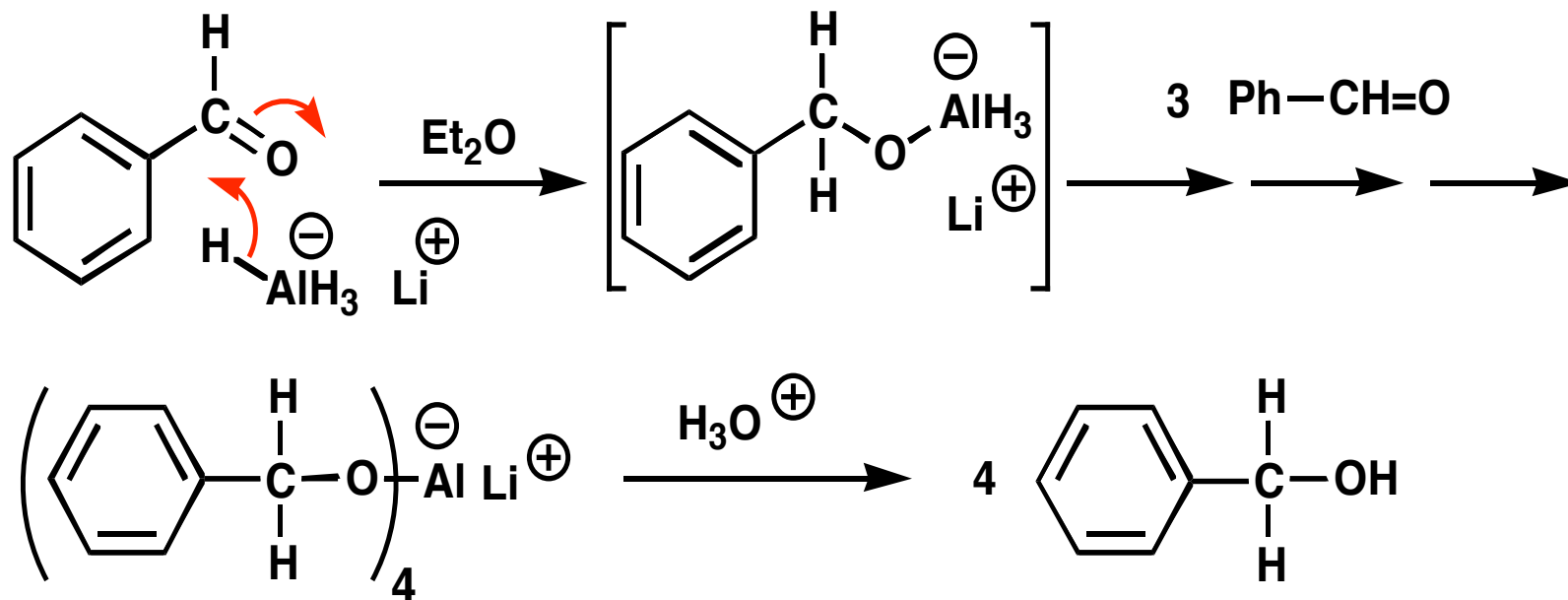
- **HIDROGENAZIO KATALITIKOA:** Eskala handian erabilgarriena da. Katalisatzaile egokienak **Pt**, **Ni** eta **Pd** dira. Bere eragozpenik handiena, karboniloa erreduzitu aurretik beste C=C lotura guztiak ere erreduzitu egiten direla da eta, beraz, desegokia da eraztun aromatikoak izan behar dituzten alkoholak prestatzeko.



- **METAL HIDRUROEN  $\text{Ad}_N$  ADIZIOA:** Laborategi-mailan gehien erabiltzen dena da. (Ikus, 18.10 atala).
  - **$\text{LiAlH}_4$ :** Oso erreaktibo da. Aldehidoak, zetonak, azidoak (eta deribatuak), nitriloak, nitroderibatuak, alkil-halogenuroak etabar erreduzitzen ditu. Eterrak erabiltzen dira disolbatzaile bezala.
  - **$\text{NaBH}_4$ :** Erreaktibotasun apala. Aldehidoak eta zetonak erreduzitzen ditu, baina ez azidoak, esterrak, amidak, nitriloak edo nitroderibatuak. Etanola erabiltzen da disolbatzaile bezala.

## ALDEHIDO ETA ZETONEN ERREDUKZIOA

Bai **LiAlH<sub>4</sub>** eta baita **NaBH<sub>4</sub>** molekulen kasuan ere, bakoitzaren 4 **H**-atomoak eraginkorrak dira erredukziotan.

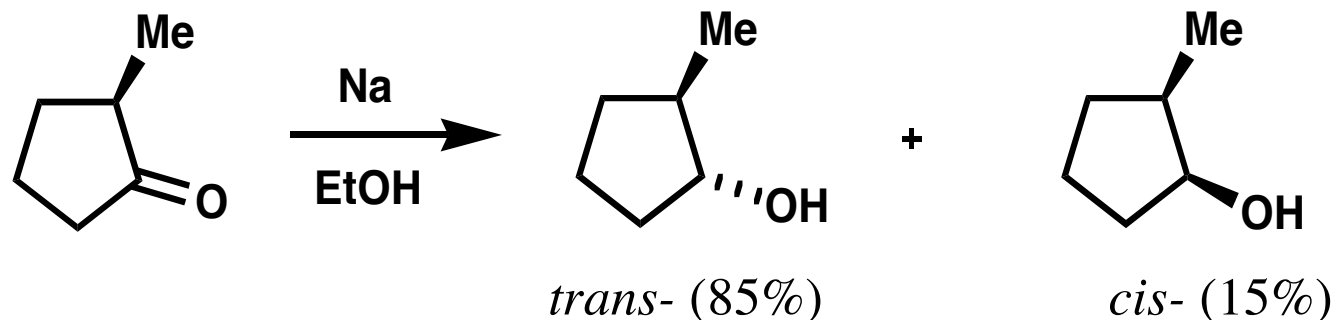


**LiH** eta **NaH** hidruoen nukleozaltetasuna, ordea, oso apala da eta ezin dira erabili **C=O** loturak erreduzitzeko. Fenomeno hauen arrazoia, **Al** eta **B**-atomoek karboniloaren **O**-arekin koordinatzeko duten ahalmenean bilatu behar da.

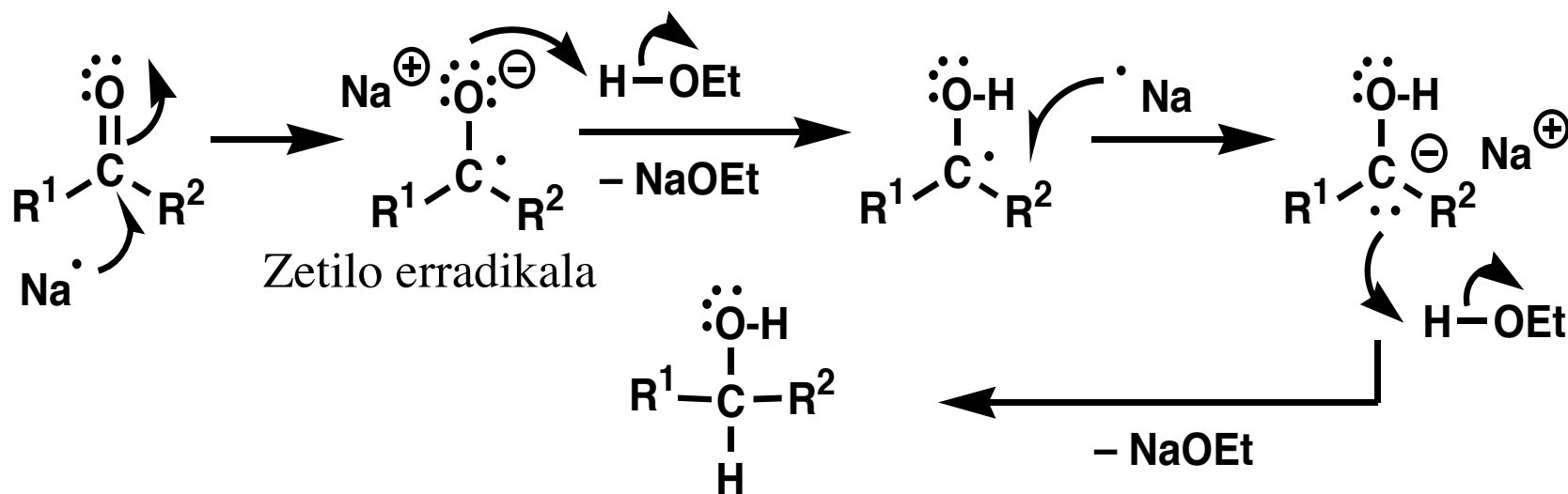


## METAL DISOLBATUEN BIDEZKO ERREDUKZIOA

- BOUVEAULT-BLANC-en erreakzioa: **Na** bezalako metal alkaliarrek aldehidoak eta zetonak *alkoholetara* erreduzitzen dituzte ingurune protikoan (EtOH).

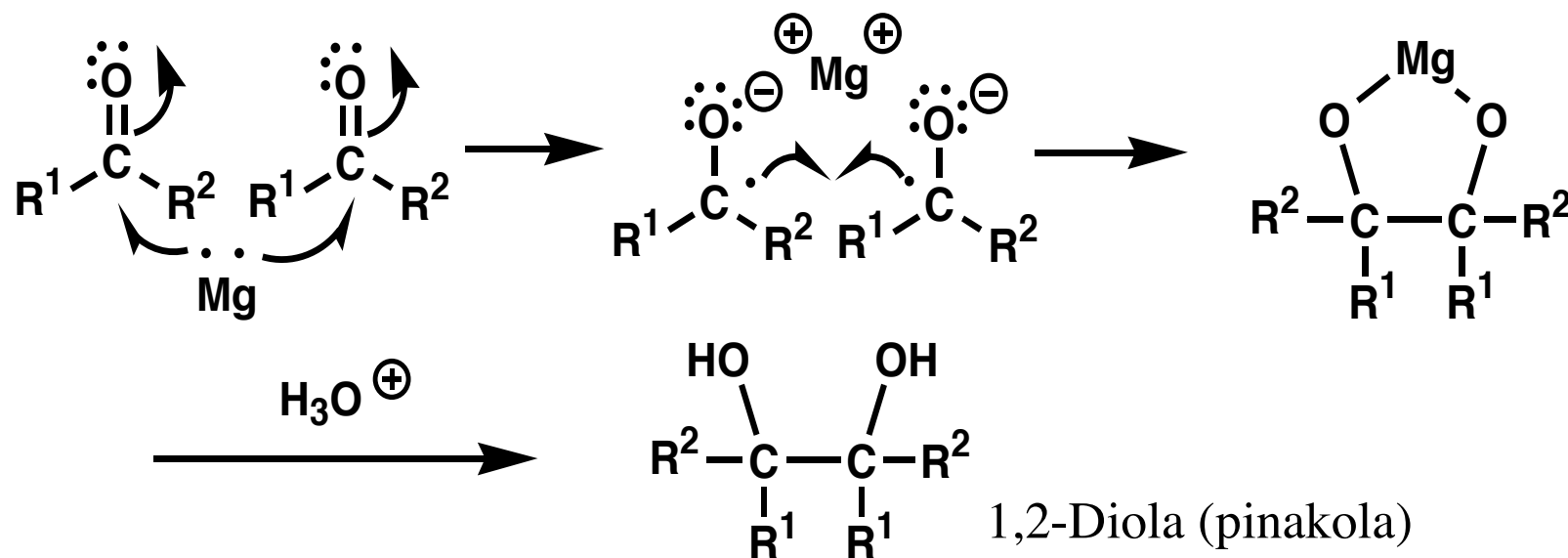


Erreakziobideko artekariak erradikal libreak dira, metaletik hartutako elektroietatik sortuak.

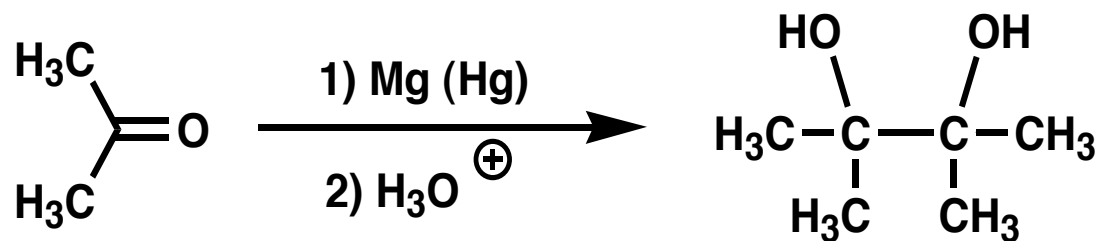


## METAL DISOLBATUEN BIDEZKO ERREDUKZIOA

- Erredukzio PINAKOLINIKOA: **Mg** bezalako metal lurralkaliarrek aldehidoak eta zetonak *1,2-dioletara* erreduzitzen dituzte ingurune aprotikotan (tolueno, bentzeno). Diol hauzokideei, *pinakolak* ere deitzen zaie. Azken finean, erredukzio pinakolinikoa Bouveault-Blanc-en erreakzioaren bertsio *intramolekularra* da.

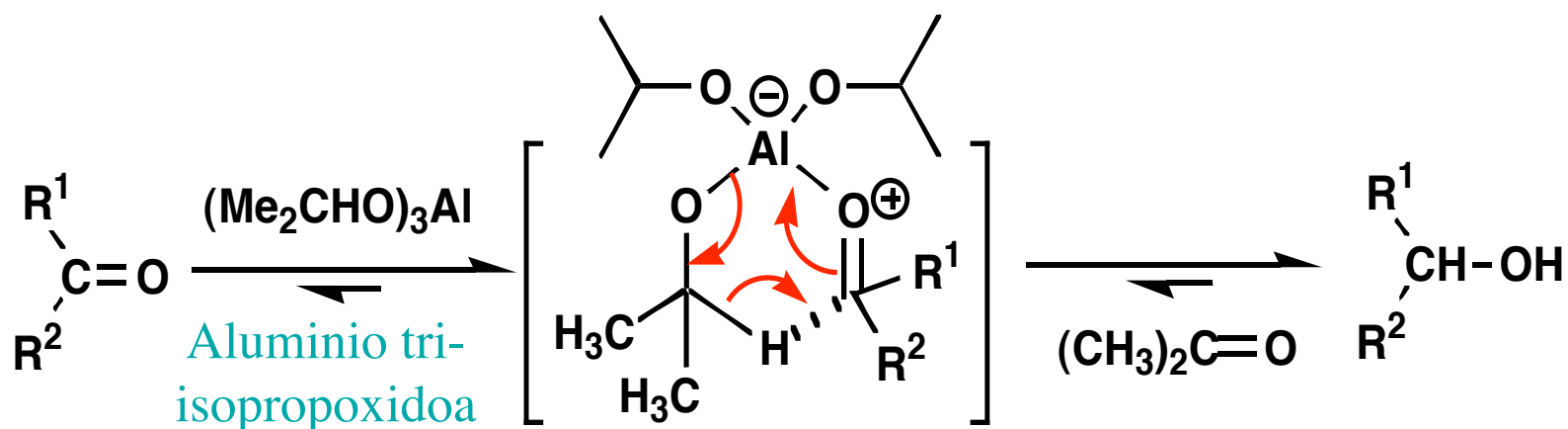


Adibidea:

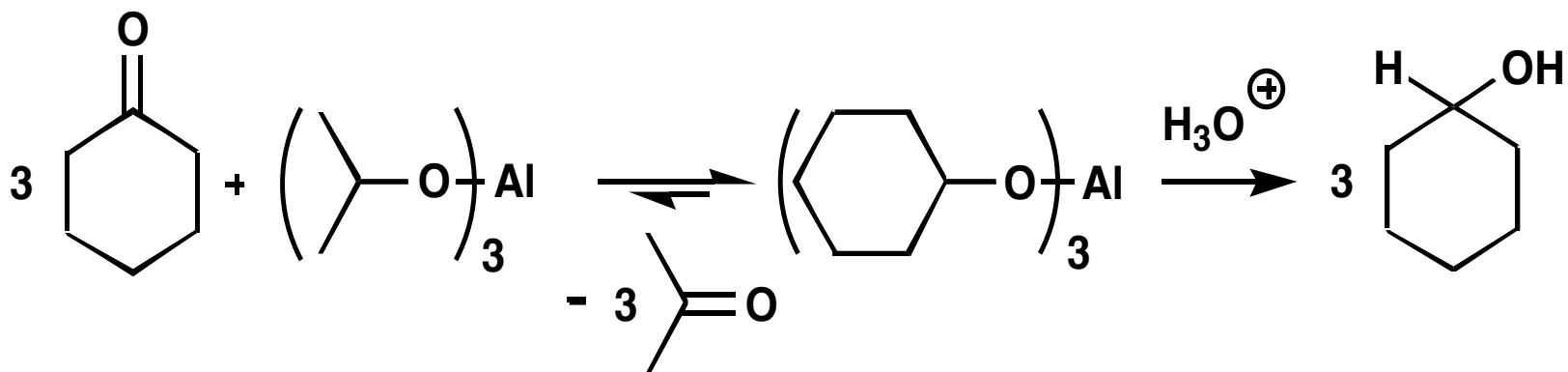


## MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-REN ERREDUKZIOA

Erreakzio hau, OPPENHAUER-en oxidazioaren aurkakoa da (ikus 19.11. atala) eta bertan, erreduzitzailea *aluminio triisopropoxidoa* da. **Al** atomoaren orbital hutsa Lewis-en azidoa bezala portatzen da **C=O**-arekin, eta isopropiloko **H** atomoa, *hidruro* bezala askatzen du. Erreakziobidearen urrats guztiak itzulgarriak dira.

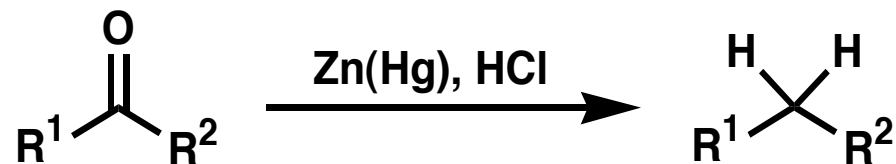


Adibidea:

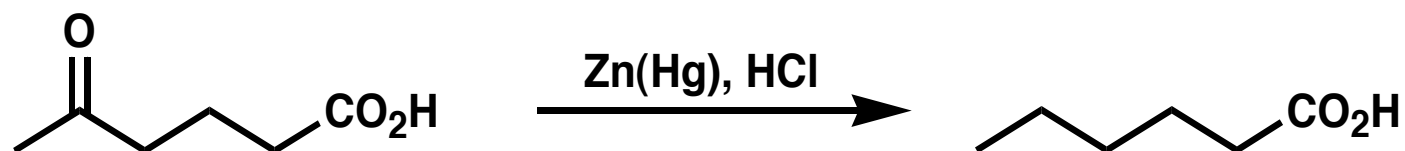


## ALDEHIDO ETA ZETONEN ERREDUKZIOA HIDROKARBURUOTARA.

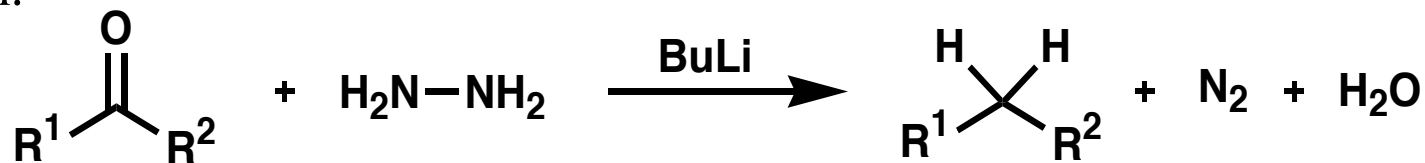
- CLEMMENSEN-en erredukzioa, zink-amalgama erabiliz burutzen da ingurune azidoan.



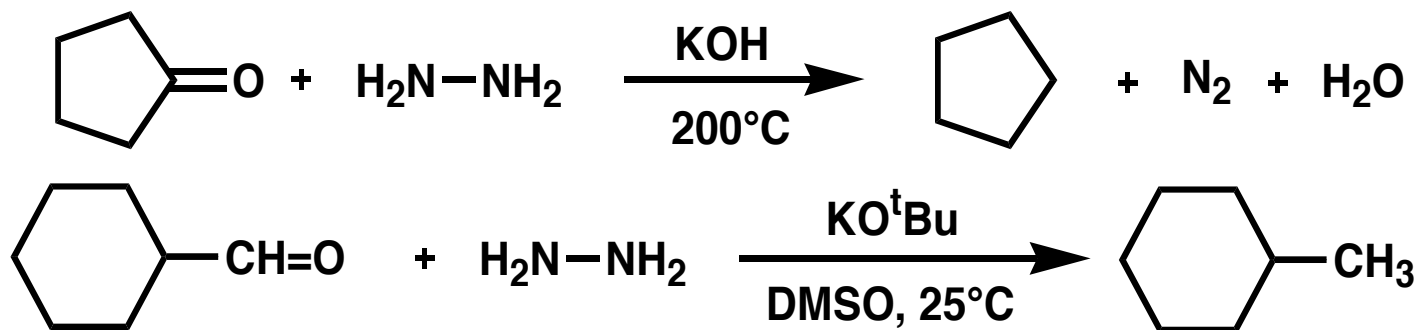
Adibidez:



- WOLF-KISHNER-en erreakzioa, hidrazonetan gertatzen da, baldintza basiko sendotan.



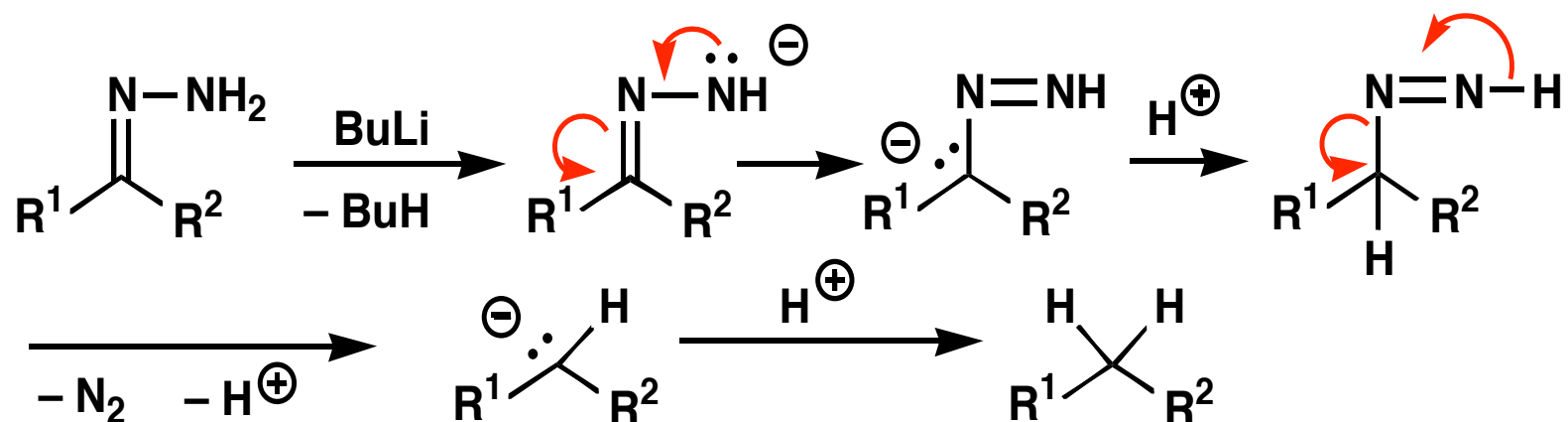
Adibidez:



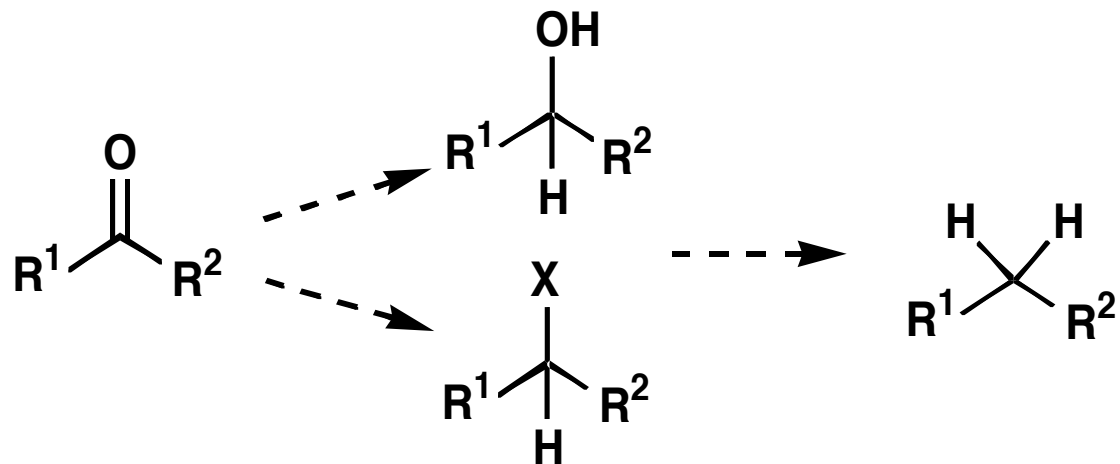


## ALDEHIDO ETA ZETONEN ERREDUKZIOA HIDROKARBUROTARA.

WOLF-KISHNER-en erreakzioa nitrogenoaren askapenak bultzatzen du, erreakziobidean ikus daitekeen bezala.

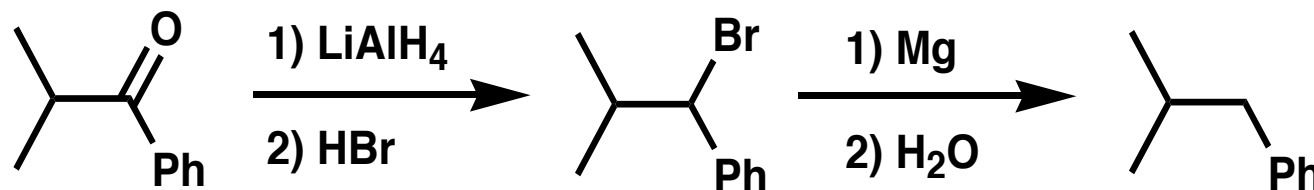
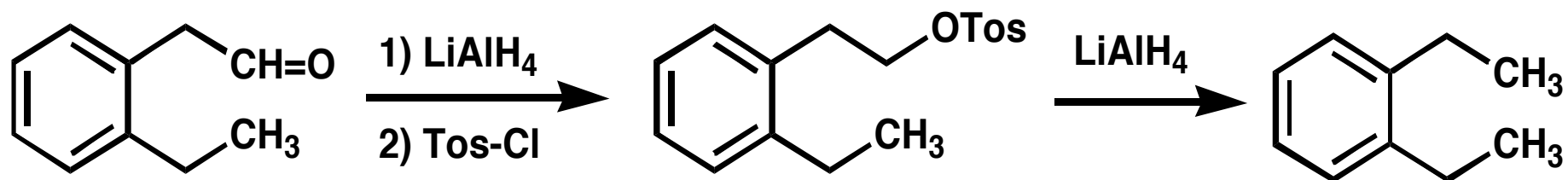
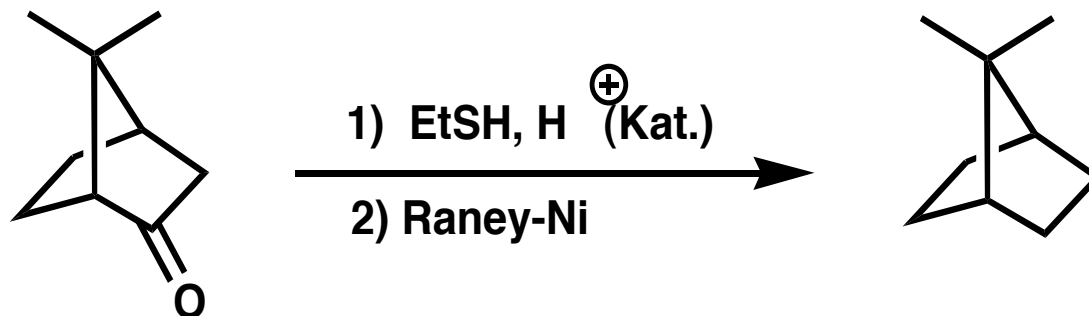
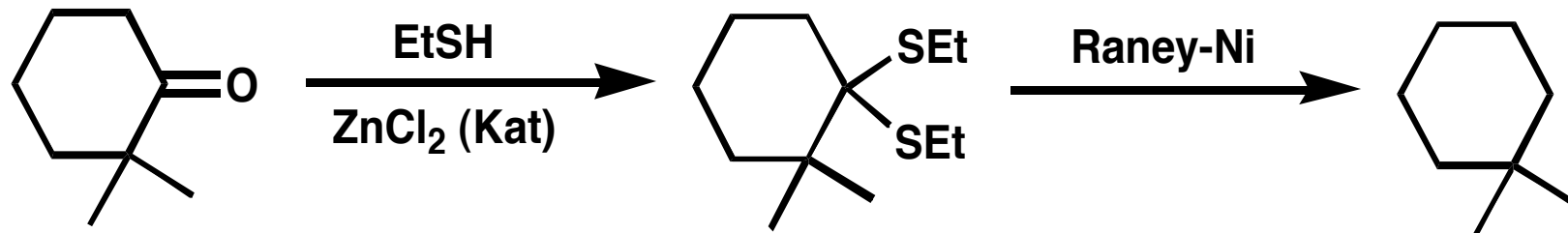


- *Zeharkako bideak*: batzutan, erredukzio eta protonazio-erreakzioak erabiliz, posible da al-dehido eta zetonak hidrokarburo bihurtzea.



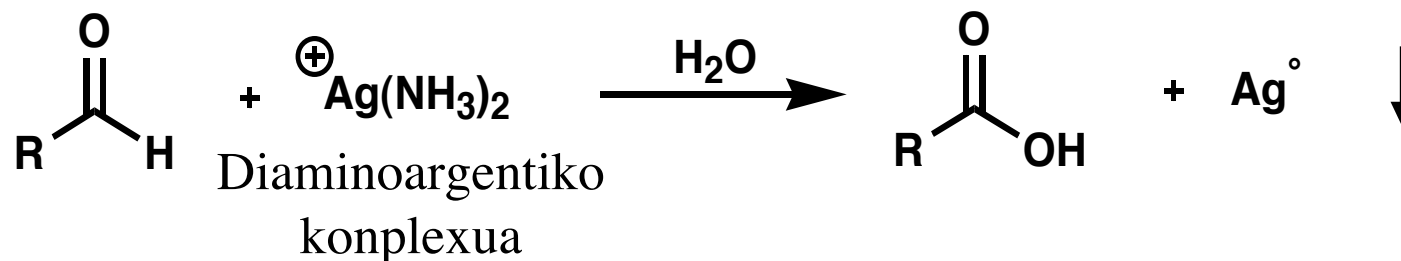
# ALDEHIDO ETA ZETONEN ERREDUKZIOA HIDROKARBUROTARA: ZEHARKAKO METODOAK

Adibideak:

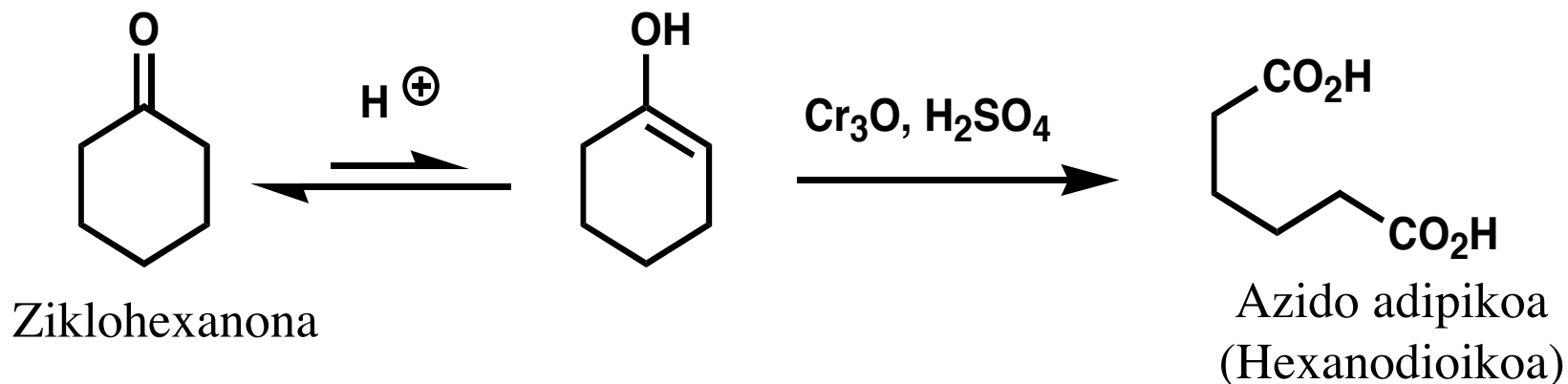


## ALDEHIDO ETA ZETONEN OXIDAZIO-ERREAKZIOAK

- Aldehidoen oxidazioa zetonena baino errazagoa da, **H-C** lotura eten behar delako (azido karboxilikoak lortuz) eta ez **C-C** lotura (zetonetan gertatzen den bezala). Aldehidoen oxidaziorako, erreaktibo hauek erabil daitezke: **Mn(VII)** eta **Cr(VI)** gatzak, TOLLENS-en erreaktibo (**Ag<sup>+</sup>, NH<sub>3</sub>, HO<sup>-</sup>**), etab. Azken erreaktibo honek, ez ditu zetonak oxidatzen, eta aldehidoekin zilar-ispilua osatzen du.

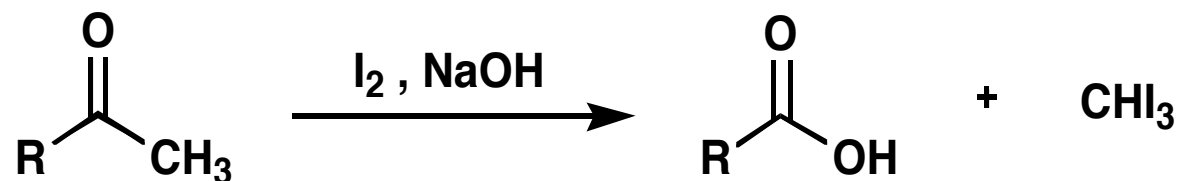


- Zetonen oxidazioa baldintza sendoagotan gertatzen da, eta ingurune azidoan enolizatu ondoren, ematen dituzte azido dikarboxilikoak

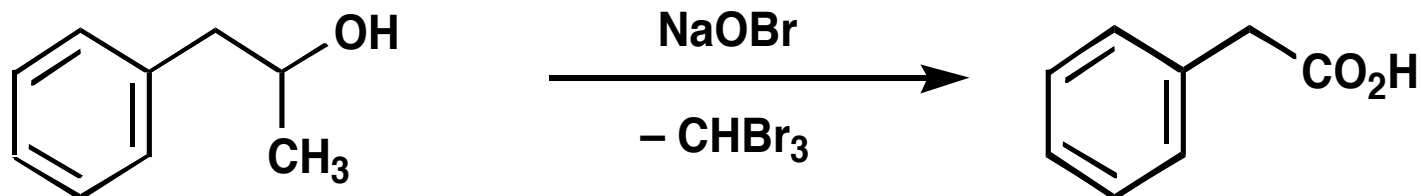
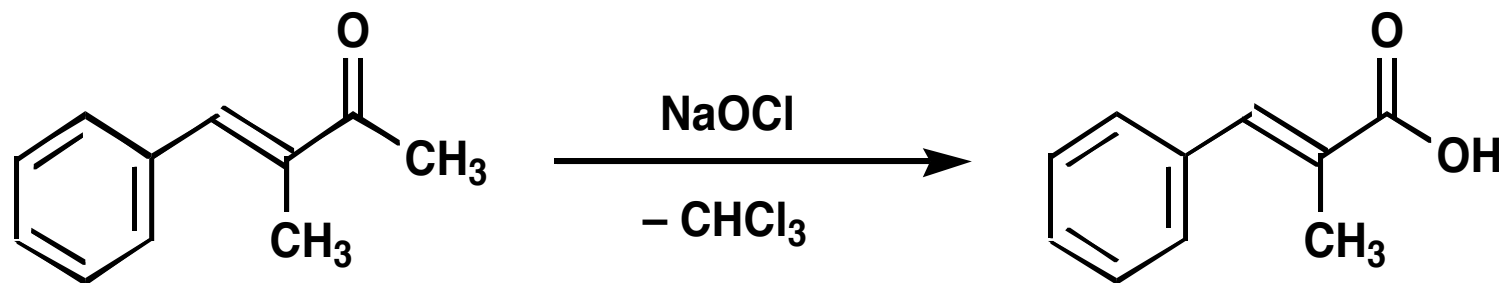


## LIEBEN-EN OXIDAZIOA (HALOFORMOA)

Haloformoaren erreakzioa *metil-zetonek* ematen dute (ikus 19.13 atala). Erreaktibo oxidatzaile bezala, hipokloritoak, hipobromitoak edo **I<sub>2</sub>-NaOH** eta **Br<sub>2</sub>-NaOH** nahasteak erabil daitezke. Etil alkoholek ere ematen dute.

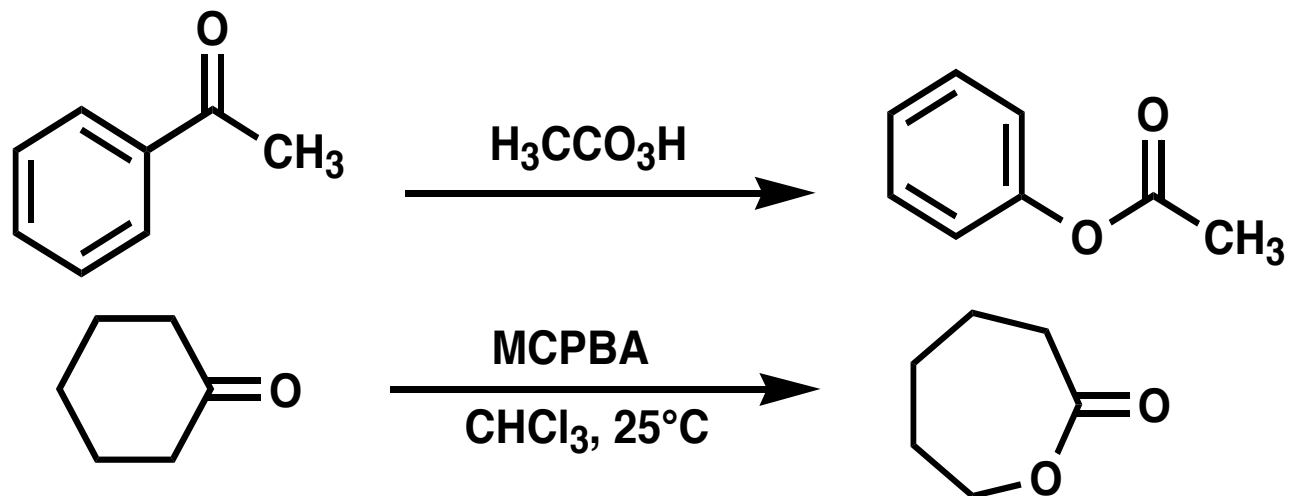


Adibideak:

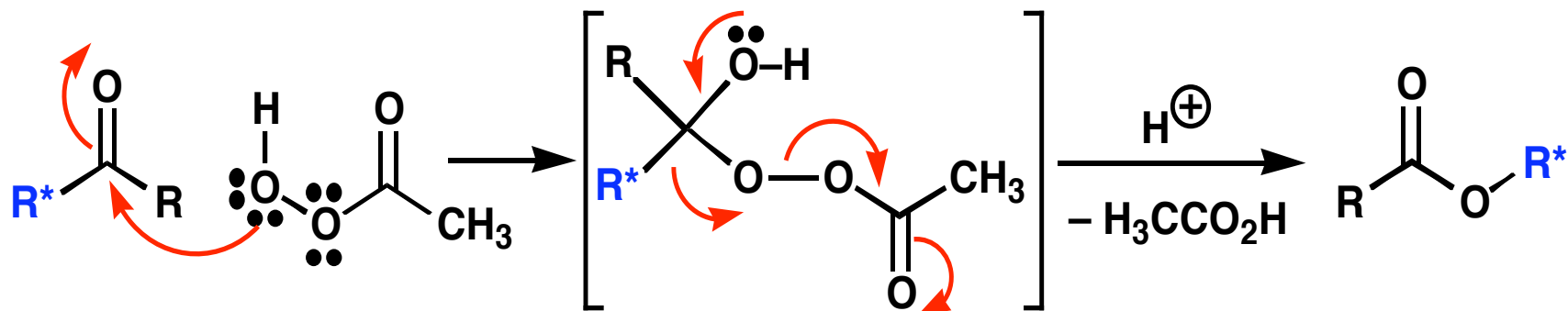


## BAEYER-VILLIGER-EN OXIDAZIOA

Perazidoekin berotuz, zetonak *esterretara* oxidatzen dira, karboniloaren alboan oxigeno-atomo bat sartzen delarik.

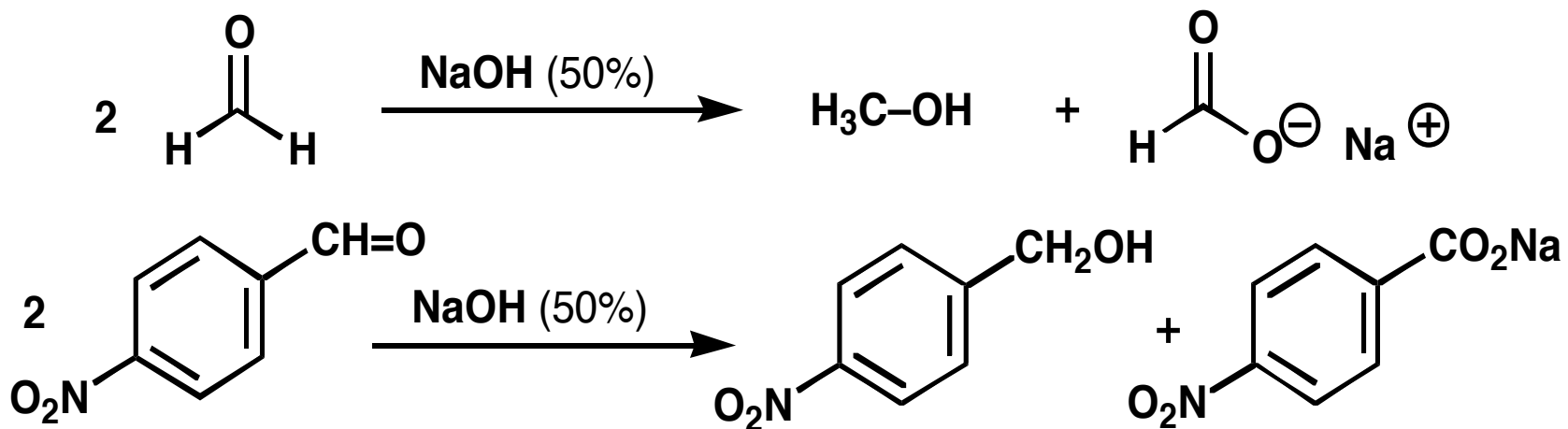


Erreakziobidean,  $R^*$  talde batek *migratu* egiten du karbono-atomotik oxigeno-atomora, eta migrazio horren erraztasuna horrelakoa da:

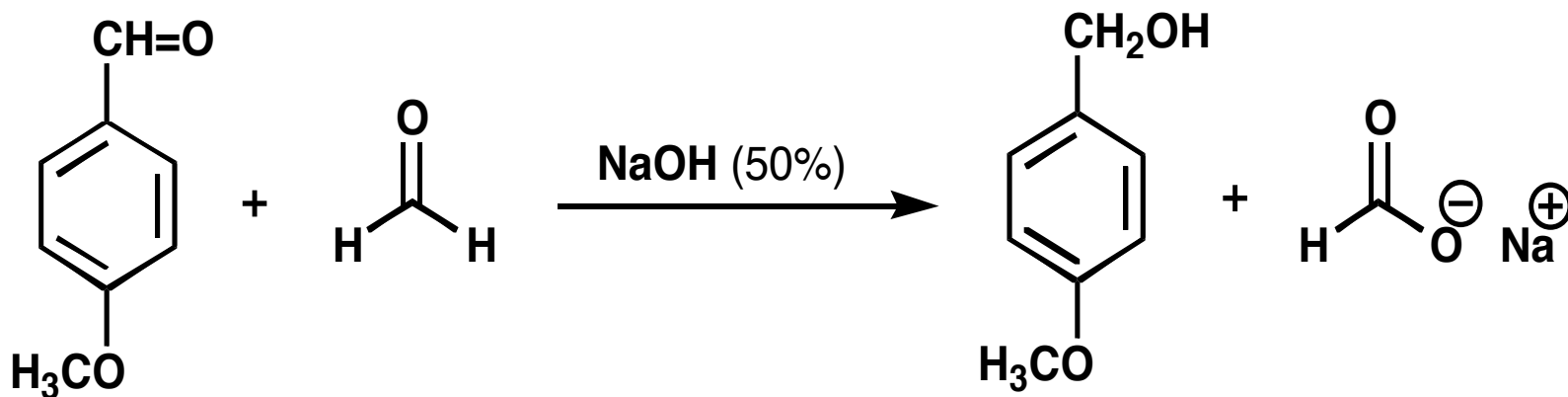


## CANNIZZARO-REN DISMUTAZIOA

$\alpha$ -Posizioan **H**-atomorik ez duten (enolizagarriak ez diren) aldehidoek ematen dute erreakzio hau. Bertan, aldehido molekula bat erreduzitu egiten da eta bestea oxidatu.



Ikusten denez, erreakzioan hasierako aldehidoaren erdia galdu egiten da. Hori ez gertatzearren, formaldehidoa soberan erabiliz burutzen da erreakzioa.



## CANNIZZARO-REN DISMUTAZIOA: ERREAKZIOBIDEA

Erreakzioa gertatzeko, hidroxilo ioia aldehidoaren karbonilora gehitu egiten da ( $A_dN$ ) karga negatibo bikoitza duen aduktoa emanez. Adukto horrek **H**-atomoa galtzen du, *hidruro* eran, eta *azido karboxilikora* oxidatzen da. Hidruroa hartzen duena, berriz, erreduzitu egiten da *alkohola* emanez.

