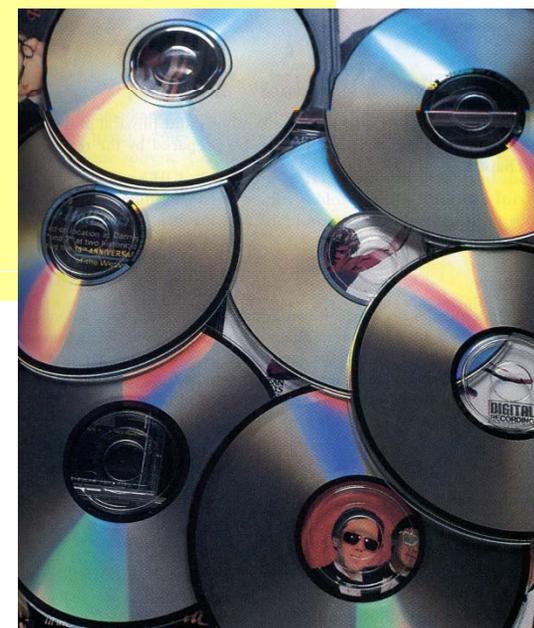


2ª Parte: Estructura y reactividad de los compuestos orgánicos.

2.- Principales familias de compuestos orgánicos:

- Hidrocarburos alifáticos: alcanos, alquenos y alquinos.
- Hidrocarburos aromáticos.
- Aminas.
- **Compuestos halogenados.**
- Compuestos carbonílicos.



2ª Parte: Estructura y reactividad de los compuestos orgánicos.

2.- Principales familias de compuestos orgánicos

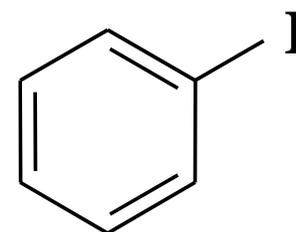
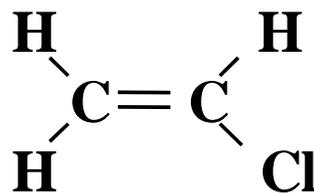
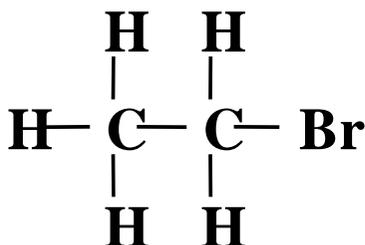
- Compuestos halogenados
 1. Introducción
 2. Nomenclatura
 3. Aplicaciones
 4. Estructura
 5. Propiedades físicas
 6. Preparación
 7. Reacciones: SN2, SN1, E1, E2

1. Introducción.

Clases de Halogenuros de alquilo

Alquilo
Vinilo
Ariilo

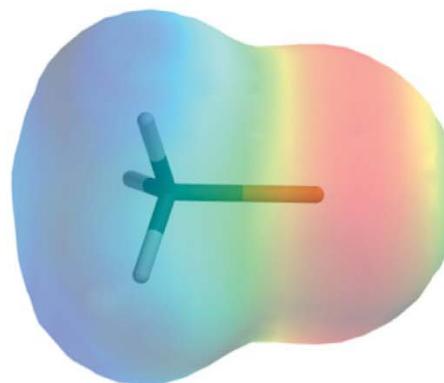
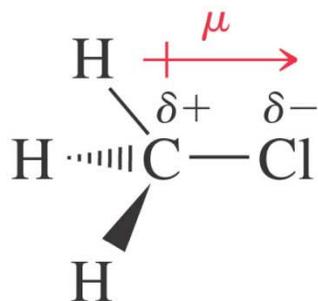
Ejemplos:



1. Introducción.

Polaridad

- Los Halógenos son más electronegativos que el Carbono.
- El enlace Carbono-Halógeno es polar, así que el carbono tiene una carga parcial positiva.
- El Carbono se puede atacar por un nucleófilo.
- El Halógeno puede salir con el par de electrones.

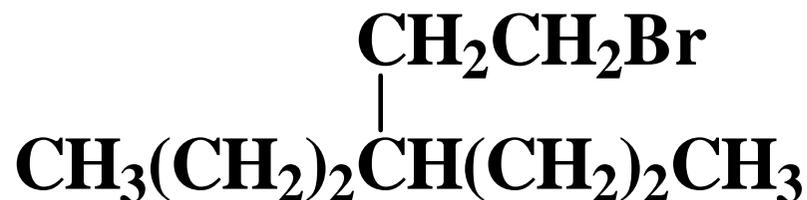


2. Nomenclatura IUPAC

- Haloalcanos.
- Se elige la cadena más larga, incluso si el halógeno no se enlaza a ninguno de los carbonos.
- Se numera de manera que se utilice el menor número posible.



2-clorobutano



4-(2-bromoetil)heptano

2. Nombres Comunes Sistemáticos

- Nombrar como halogenuros de alquilo.
- Útil sólo para grupos alquilo pequeños.

Nombrar:



Cloruro de *sec*-butilo



Bromuro de *terc*-butilo

2. Nombres "Triviales"

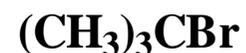
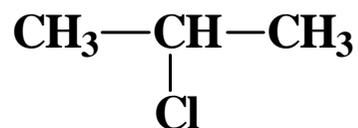
- CH_2X_2 se llama haluro de metileno.
- CHX_3 es el haloformo.
- CX_4 es el tetrahaluro de carbono.

- Ejemplos:
 - CH_2Cl_2 es el diclorometano
 - CHCl_3 es el triclorometano (cloroformo)
 - CCl_4 es el tetraclorometano

2. Clases de Halogenuros de Alquilo

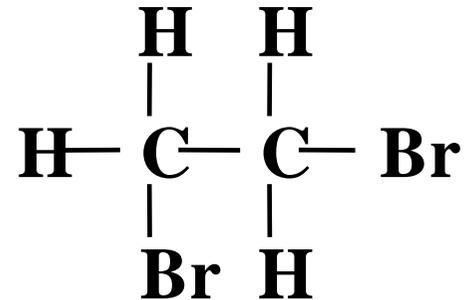
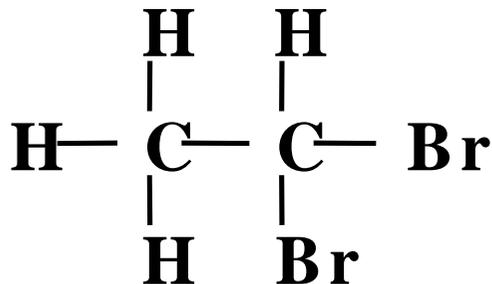
- **Haluro de metilo:** sólo un C, CH_3X
- **Primario:** el C al que el X se une tiene sólo un enlace C-C.
- **Secundario:** el C al que el X se une tiene dos enlaces C-C.
- **Terciario:** el C al que el X se une tiene tres enlaces C-C.

Ejemplos:



2. Dihaluros

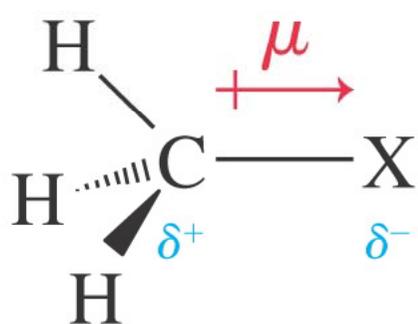
- **Dihaluro geminal:** dos átomos de halógeno se enlazan al mismo carbono.
- **Dihaluro vecinal:** dos átomos de halógeno se unen a carbonos adyacentes.



3. Aplicaciones y usos de los haluros de alquil

- **Disolventes** – desengrasantes y para limpieza en seco
- **Reactivos**
- **Anestésicos:** Halotano is CF_3CHClBr
 - CHCl_3 (tóxico y cancerígeno)
- **Freones**, clorofluorocarbonos o CFC's
 - Freón 12, CF_2Cl_2 , reemplazado por el Freón 22, CF_2HCl , no daña la capa de ozono.
- **Pesticidas** - DDT





4. Momentos Dipolares

- $\mu = 4.8 \times \delta \times d$, donde δ es el cambio (proporcional a ΔEN) y d es la distancia (longitud de enlace) en Angstroms.
- Electronegatividades: $F > Cl > Br > I$
- Longitudes de enlace: $C-F < C-Cl < C-Br < C-I$
- Dipolo de enlace: $C-Cl > C-F > C-Br > C-I$
1.56 D 1.51 D 1.48 D 1.29 D
- Los dipolos moleculares dependen de la forma.

5. Temperatura de ebullición

- A mayores **fuerzas intermoleculares**, mayor punto de ebullición.

Las moléculas con mayores masas moleculares tienen mayor temperatura de ebullición.



fluoruro de etilo, pe = -38°C



cloruro de etilo, pe = 12°C

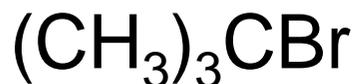


bromuro de etilo, pe = 38°C



yoduro de etilo, pe = 72°C

- Los compuestos con **geometría molecular más esférica** tienen puntos de ebullición más bajos que los **ramificados** debido a sus menores áreas superficiales.



73°C



102°C

5. Densidades

Menos densos que el agua:

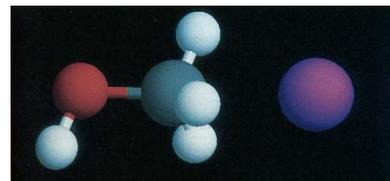
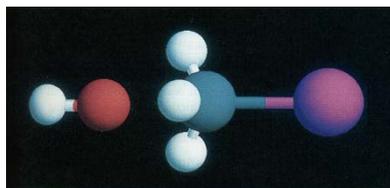
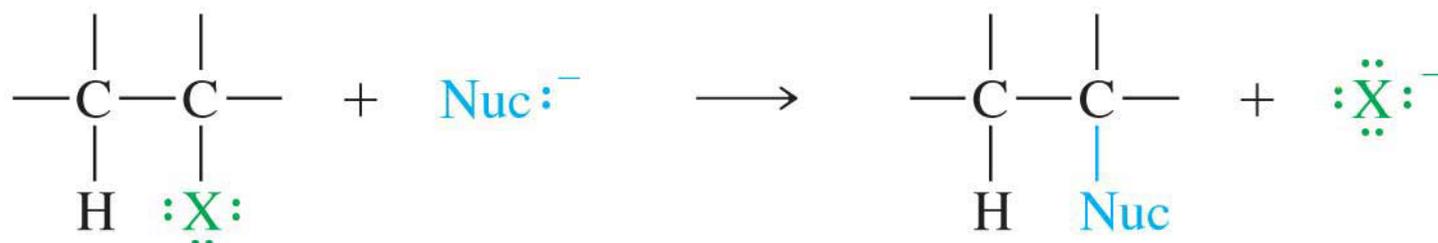
- Los fluoruros de alquilo
- Los cloruros de alquilo

Más densos que el agua:

- Los dicloruros de alquilo
- Los bromuros de alquilo
- Los yoduros de alquilo

¿Qué es una reacción de sustitución?

Es un proceso durante el que un átomo o un grupo de átomos unidos al átomo de carbono atacado se reemplaza por otro átomo o grupo de átomos sin que haya modificación del grado de insaturación del átomo atacado.

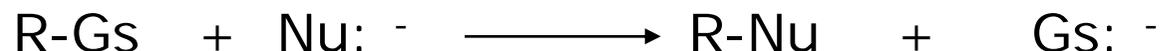


1. Generalidades de la S_N

Las reacciones de S_N sobre un átomo de carbono saturado tienen lugar particularmente en:

- *Halogenuros de alquilo, R-X*
- *Alcoholes, R-OH*
- *Eteres, R-O-R'*
- *Sulfatos de alquilo, R-OSO₃(H)R'*
- *Sulfonatos de alquilo, R-OSO₂R'*

En una reacción de S_N sobre un carbono saturado, el nucleófilo, Nu⁻, reemplaza un átomo o grupo de átomos, el grupo saliente, Gs, unido al átomo de carbono saturado.



Reacciones de alquilación

2. Factores de influencia de la S_N

Los factores que influyen en el desarrollo de las S_N sobre el átomo de carbono saturado son cuatro:

- *El sustrato*
- *El disolvente*
- *El agente nucleófilo*
- *El grupo saliente*

2.1. Sustrato

Influye en el desarrollo de estas reacciones el *intermedio*:

- El número y el volumen de los *sustituyentes* del átomo de carbono atacado.
- Los *efectos electrónicos* ejercidos (inductivo y mesómero).

2. Factores de influencia de la SN

2.2. Disolvente

Son reacciones polares: se ven influenciadas por el disolvente.

- Disolventes *próticos* y polares:

Estos disolventes poseen un momento dipolar neto y se comportan a la vez como *electrófilos* y *nucleófilos*.

Poseen una buena capacidad de *solvatación* tanto de los cationes como de los aniones, vía puentes de hidrógeno.

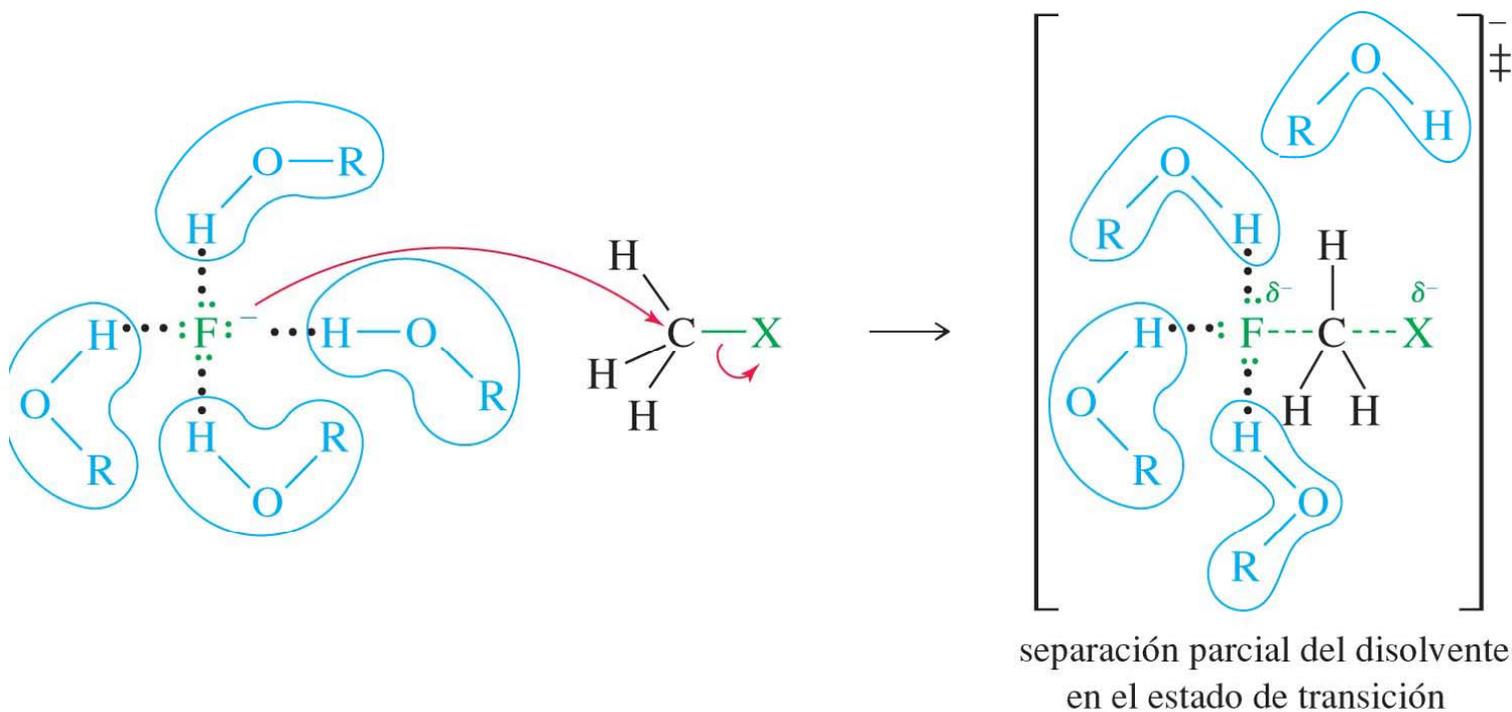
Estos disolventes favorecen las reacciones S_N que conducen a la formación de los cationes y aniones durante la etapa determinante de la velocidad.

Ej: agua, alcoholes, ácidos carboxílicos y amoniaco.

2. Factores de influencia de la SN

2.2. Disolvente

- Disolventes *próticos* y polares:



2. Factores de influencia de la SN

2.2. Disolventes

- Disolventes *apróticos* y polares:

Estos disolventes poseen un momento dipolar neto y propiedades de *nucleófilo*.

La ausencia de propiedades electrófilas explica la *incapacidad de solvatación* de los aniones.

Estos disolventes *no favorecen* las reacciones de S_N que *conducen a la formación de los aniones* durante la etapa determinante de la velocidad.

Ej: acetona, acetetonitrilo, nitrometano, N,N-dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidina (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), hexametilfosfotriamida (HMPT).

2. Factores de influencia de la SN

2.3. Agentes nucleófilos

Un **nucleófilo** es una especie química capaz de **ceder un par de electrones** (libres o compartidos).

- Moléculas (Nu):

NH_3 , NHR_2 , NR_3 , SR_2 , H_2O , ROH , RCOOH

- Aniones (Nu^-):

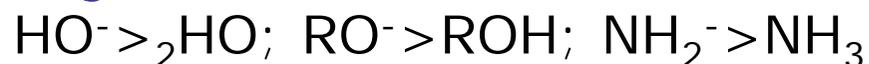
HO^- , RO^- , RCOO^- , RS^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^-

2. Factores de influencia de la SN

La **nucleofilia** se ve influenciada por:

- La carga:

Cuando un nucleófilo ataca por el **mismo átomo**, la nucleofilia se ve aumentada por la presencia de la carga negativa.



- La basicidad:

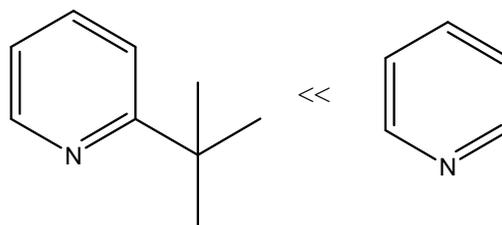
Cuando un nucleófilo ataca con el **mismo átomo**, la nucleofilia disminuye con la disminución del carácter básico.



2. Factores de influencia de la SN

- El impedimento estérico

Cuando un nucleófilo ataca con el **mismo átomo**, la nucleofilia de los nucleófilos fuertemente básicos pero impedidos estéricamente es más débil que la de los nucleófilos **menos básicos que no están impedidos estéricamente**.



- La electronegatividad:

Cuando los nucleófilos atacan con **átomos diferentes** la nucleofilia aumenta con la **disminución de la electronegatividad** del átomo que ataca

Columna: $R_3P > R_3N$; $RS^- > RO^-$; $RSeH > RSH > ROH$

Periodo: $R_2N^- > RO^- > F^-$; $R_2P^- > RS^- > Cl^-$

2. Factores de influencia de la SN

2.3. Agentes Nucleófilos

fuertes	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{P:}$ $\text{:}\ddot{\text{S}}\text{—H}$ $\text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}^-$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\ddot{\text{N}}\text{H}$ $\text{:}\text{C}\equiv\text{N}$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N:}$ $\text{H—}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$ $\text{CH}_3\text{—}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$	moderados	$\text{:}\ddot{\text{Br}}\text{:}^-$ $\text{:}\text{NH}_3$ $\text{CH}_3\text{—}\ddot{\text{S}}\text{—CH}_3$ $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^-$ O $\text{CH}_3\text{C—}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$
		débiles	$\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^-$ $\text{H—}\ddot{\text{O}}\text{—H}$ $\text{CH}_3\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—H}$

El nucleófilo es una especie que cede electrones, por lo tanto, puede considerarse como un reductor. Además, por la misma razón, se le puede considerar como una base de Lewis.

2. Factores de influencia de la SN

2.4. Grupos Salientes

Un grupo saliente es una especie química capaz de abandonar la molécula de procedencia **tomando con ella los electrones de enlace**.

El grupo saliente consiste en un átomo o grupo de átomos que tira de los electrones y polariza la unión con el átomo de carbono.

Ej: I^- , Cl^- , $ROSO_3^-$, $ROSO_2^-$, RO^- , HO^-

2. Factores de influencia de la SN

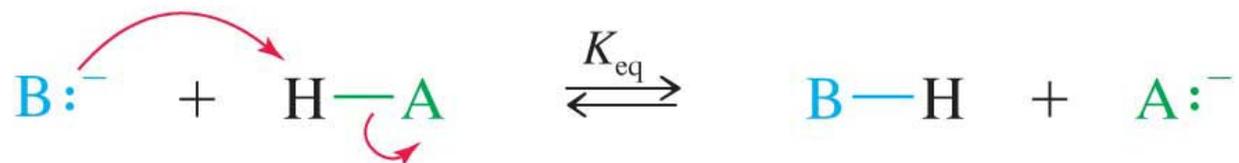
2.4. Grupos Salientes

La **nucleofilia** está inversamente unida a la **basicidad**.

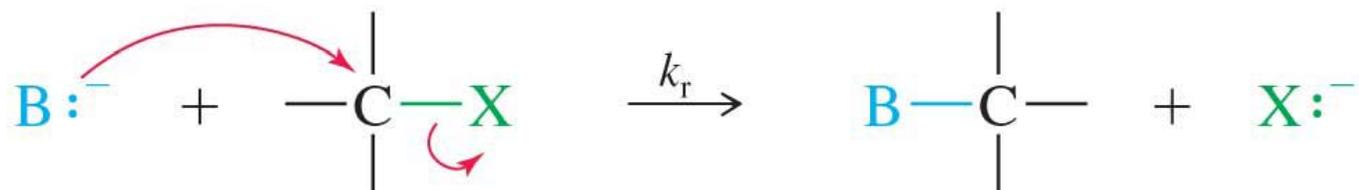
Un mal grupo saliente se caracteriza por una nucleofilia débil (basicidad fuerte).

Un buen grupo saliente se caracteriza por una nucleofilia alta (basicidad débil).

Basicidad

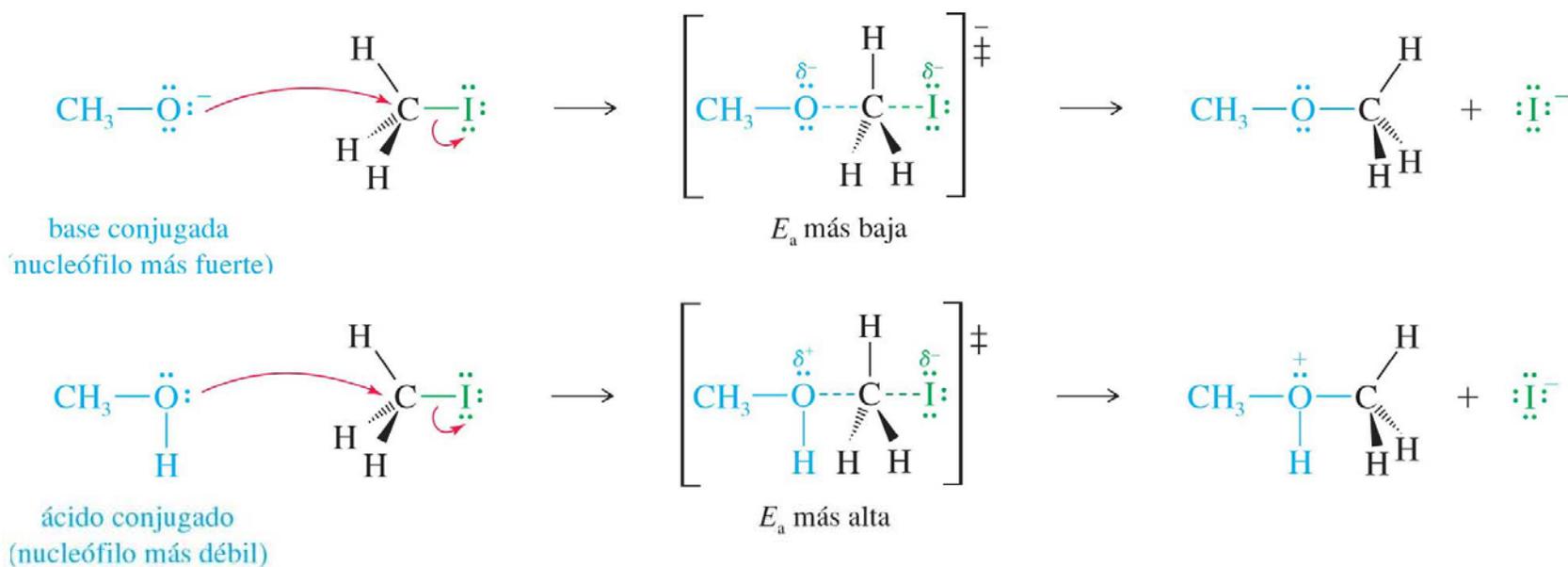


Nucleofilia



2. Factores de influencia de la SN

Ejemplo:



2. Factores de influencia de la SN

Compuestos orgánicos:

que poseen buenos Grupos Salientes:

- *Sulfatos de alquilo*, $R-OSO_3(H)R'$
- *Sulfonatos de alquilo*, $R-OSO_2R'$, *triflato* ($R-OSO_2CF_3$), *tosilato* ($R-OSO_2C_6H_4CH_3$) y *mesilato* ($R-OSO_2CH_3$).
- ***Halogenuros de alquilo*, R-X** (R-I, R-Br, R-Cl)

que poseen malos Grupos Salientes:

- *Alcoholes*, R-OH
- *Éteres*, R-OR'

2. Factores de influencia de la SN

Tabla. Grupos Salientes comunes: bases débiles

<i>Iones</i>	Cl^-	Br^-	I^-	$\text{SO}_3^- \text{R}$	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
	haluros			sulfonato	sulfato	fosfato
<i>Moléculas neutras</i>	H_2O	ROH	NR_3	PR_3		
	agua	alcoholes	aminas	fosfinas		

3. Alternativas cinética

Según el número de moléculas que intervienen en la etapa determinante de la velocidad:

Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

- La reacción sigue una cinética de orden 1
- Su ecuación de velocidad se escribe: $v = k [R-Gs]$

Sustituciones Nucleófilas Bimoleculares, SN2:

- La reacción sigue una cinética de orden 2
- Su ecuación de velocidad se escribe: $v = k [R-Gs] [Nu]$

3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

1. Sustrato:

Los sustituyentes

- Efectos electrónicos +M, +I.
- Número de sustituyentes.



- Aumento del volumen de los sustituyentes.

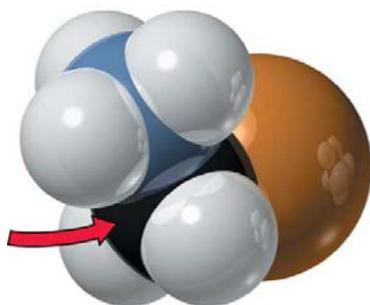


3. Alternativas cinéticas

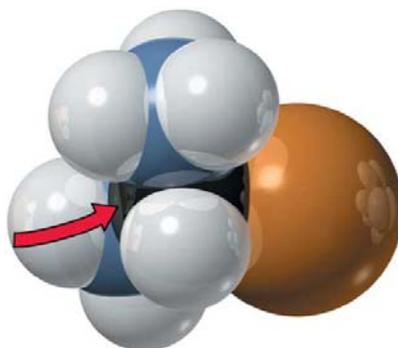
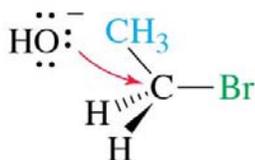
Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

1. Sustratos: en presencia de nucleófilos malos o de ácidos de Lewis fuertes:

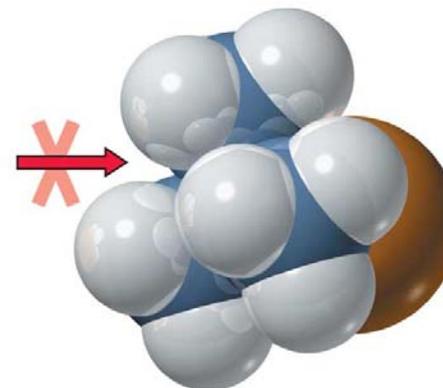
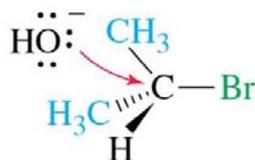
- R_{tert}-Gs
- R_{sec}-Gs



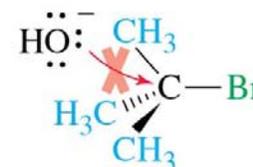
bromuro de etilo (1°)
ataque fácil



bromuro de isopropilo (2°)
ataque posible



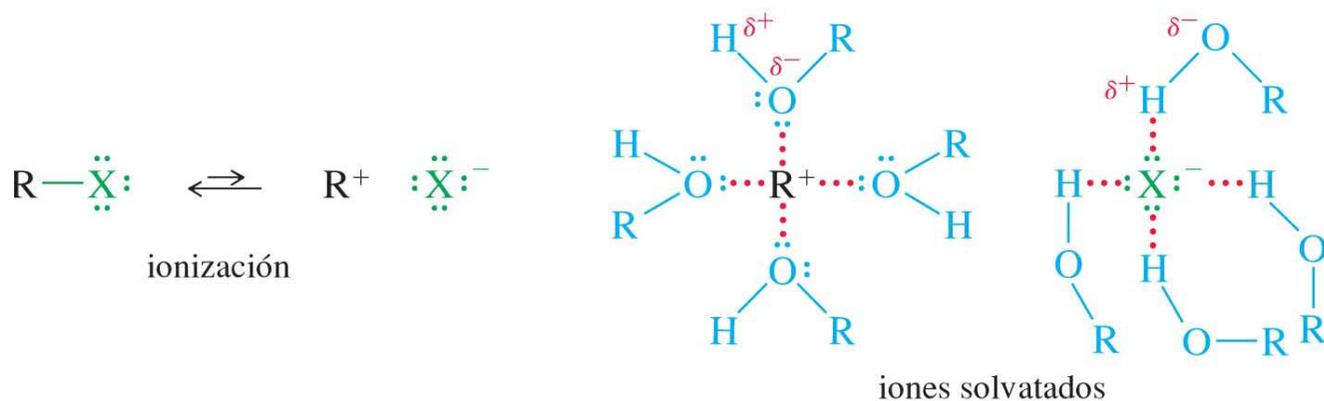
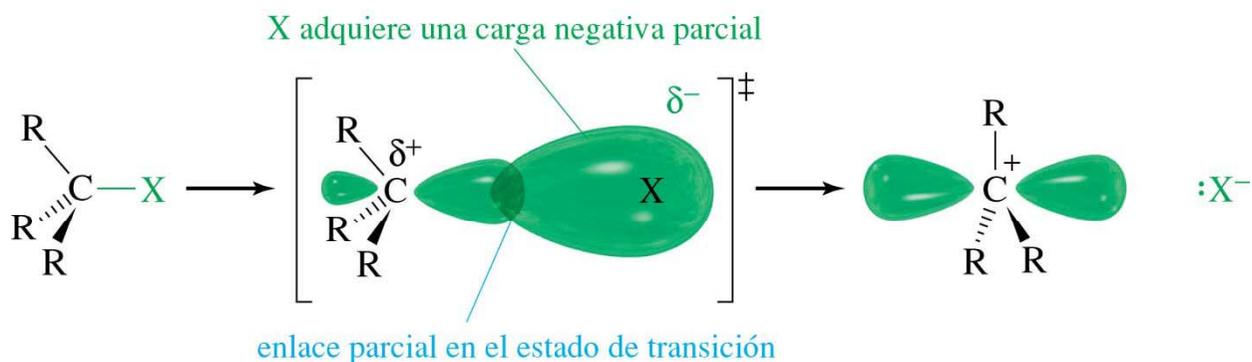
bromuro de *tert*-butilo (3°)
ataque imposible



3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

2. Disolventes: disolventes próticos polares



3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

3. Nucleófilos:

X: $I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$

O: $H_2O, ROH, RCOOH$

N: NO_2^- , raramente las aminas

4. Grupos Salientes:

X: $I > Br > Cl \gg F$

O: $-OH, -OR, -OCOR$ (catálisis ácida)

Condiciones de reacción:

Catálisis ácida si el sustrato es un alcohol o un éter.
(ácidos minerales fuertes y ácidos de Lewis fuertes).

3. Alternativas cinéticas

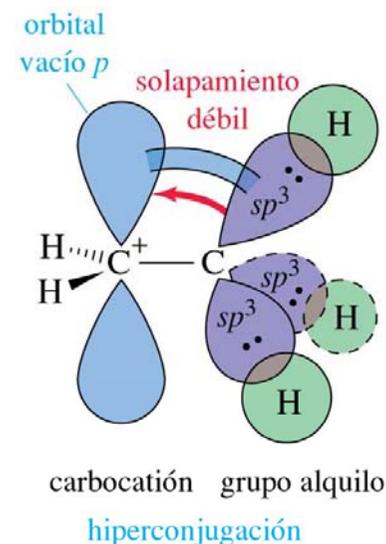
Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

Mecanismo general:

1ª etapa:

- Etapa determinante de la velocidad.
- Ruptura heterolítica y espontánea de la unión C-Gs y la formación de un carbocatión intermedio.

estabilidad del carbocatión:
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > ^+\text{CH}_3$



3. Alternativas cinéticas

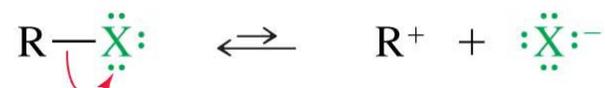
Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

Mecanismo general:

2ª etapa:

- Consiste en la fijación rápida del nucleófilo sobre el carbocatión formado precedentemente.
- El ataque del nucleófilo es igualmente probable por los dos lados del carbocatión.

Paso 1: formación de un carbocatión (limitante de la velocidad).



Paso 2: ataque nucleofílico al carbocatión (rápido).

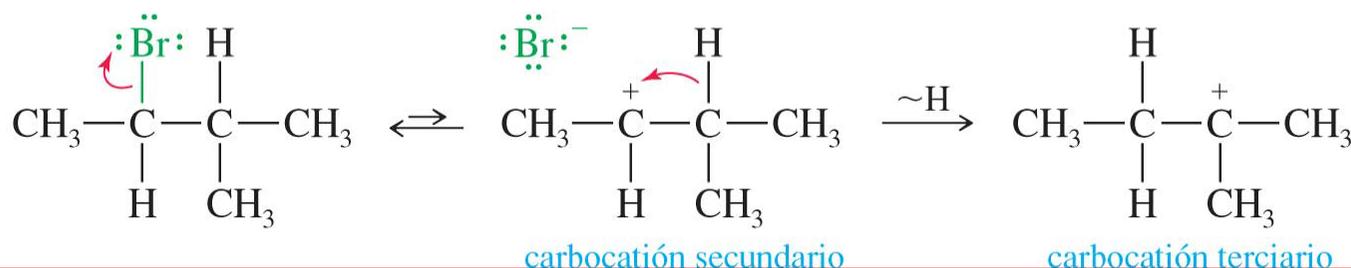


3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

SN1: posibles transposiciones

Formación del carbocatión y reordenamiento



Los carbocationes se transponen para formar el carbocatión más estable.

El desplazamiento de hidrógeno: H^- en el carbono adyacente se enlaza con C^+ .

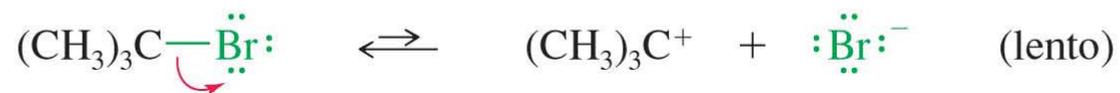
El desplazamiento del metilo: CH_3^- se mueve hacia el carbono adyacente si no hay hidrógenos disponibles.

3. Alternativas cinéticas

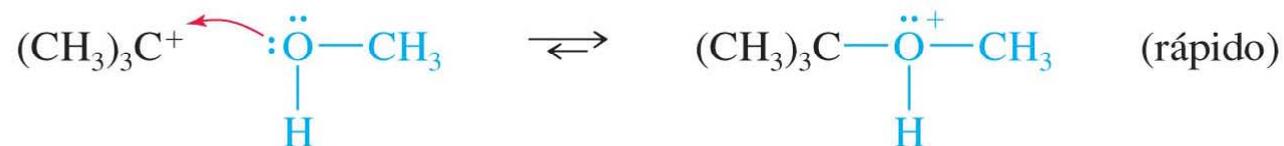
Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

Mecanismo general: Ejemplo.

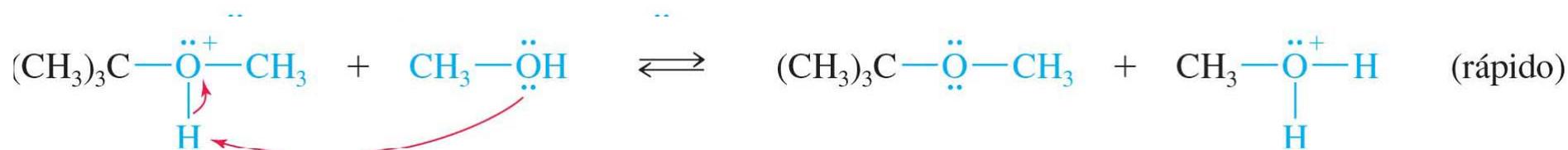
Paso 1: formación del carbocatión (limitante de la velocidad)



Paso 2: ataque nucleofílico en el carbocatión



Paso final: cesión de un protón al disolvente

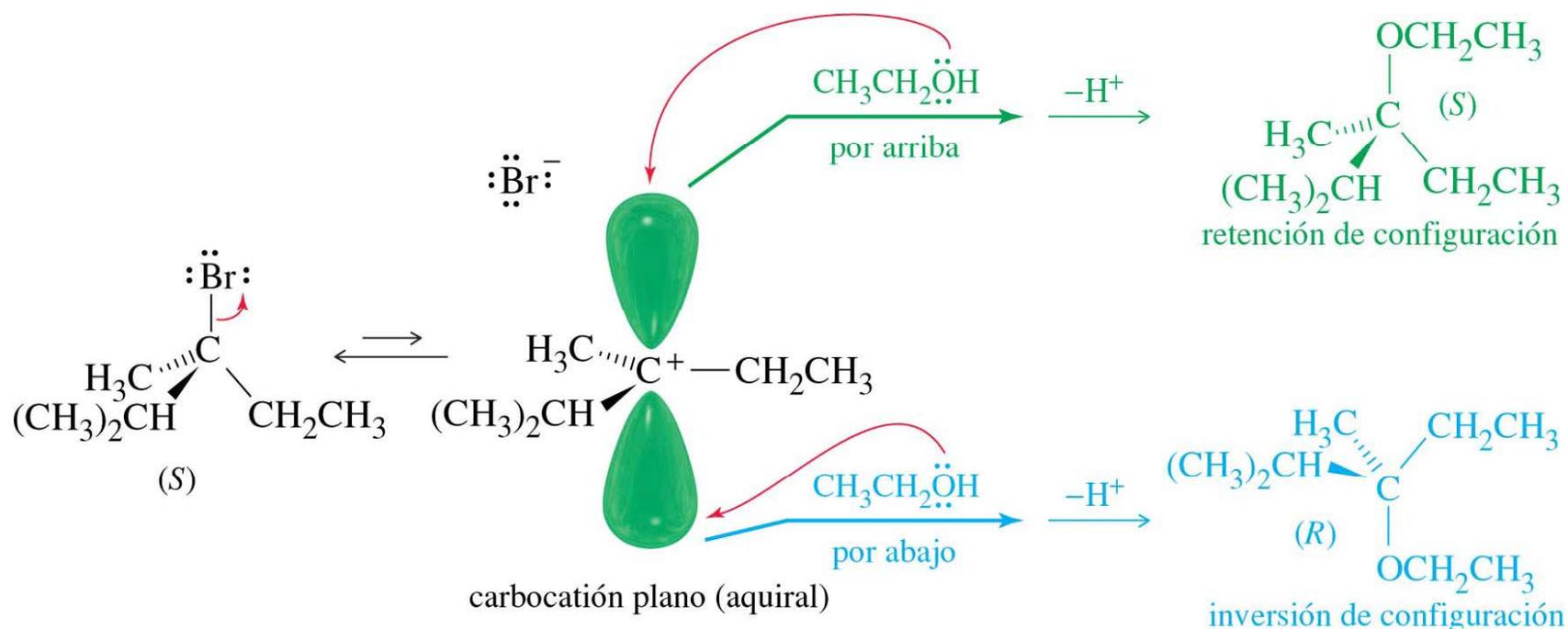


3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

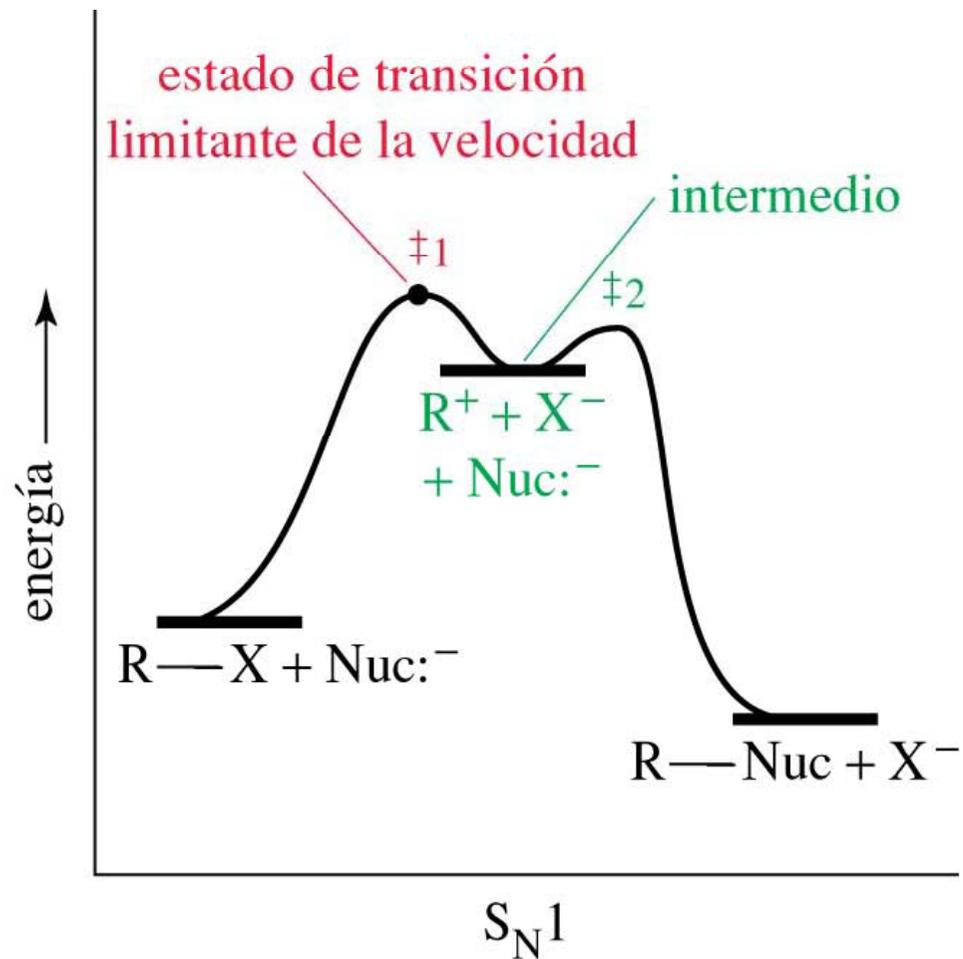
Estereoquímica: el mecanismo no está estereocontrolado.

(la reacción SN1 no es estereoselectiva, el ataque del nucleófilo es igualmente probable por los lados del carbocatión).



3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:



3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

¡Atención!:

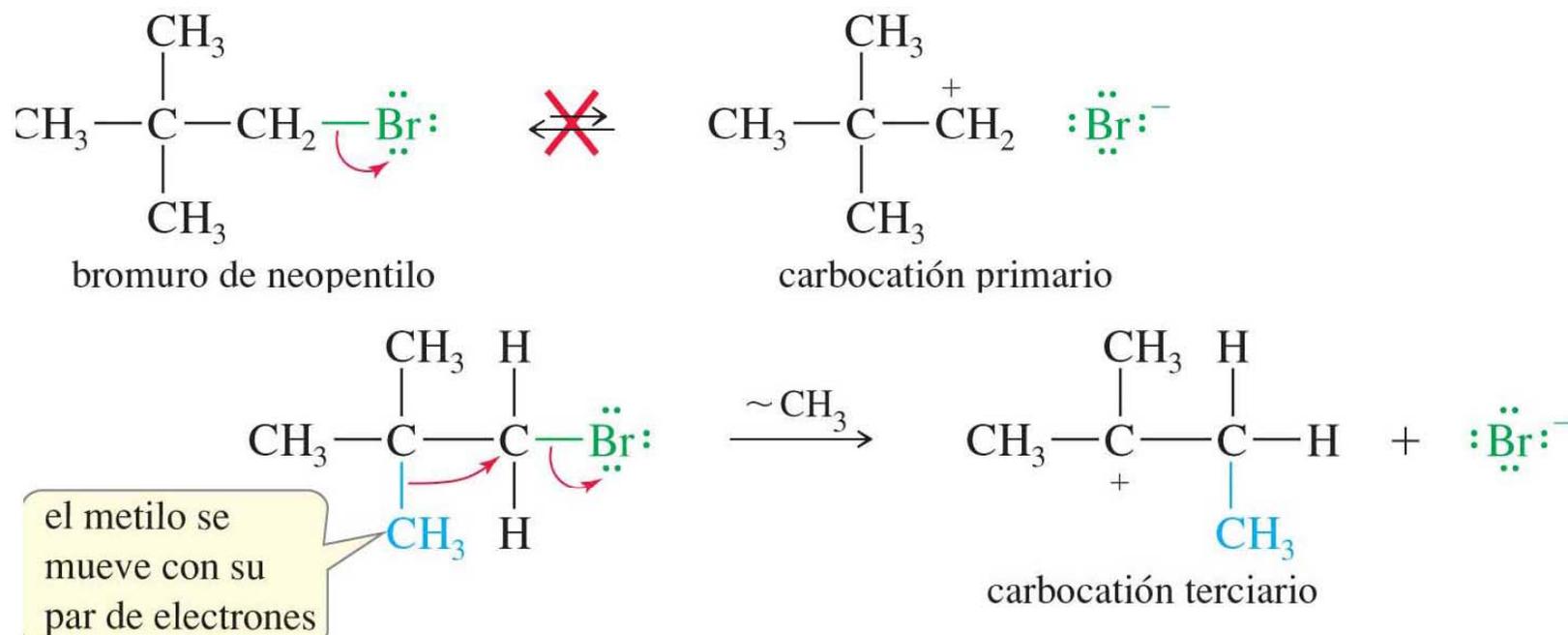
- Las reacciones SN1 que ocurren en un carbono asimétrico, conducen a una **racemización del 100%**.
(50% enantiómero R + 50% enantiómero S)

Si el carbocatión formado es suficientemente **estable**, su duración le permite ser **solvatado** simétricamente.

- Estas reacciones conducen a una **racemización incompleta** si el carbocatión formado es menos estable.

3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:



3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Unimoleculares, SN1:

Reacciones competitivas:

1. Sustituciones SN2:

R_{sec}-Gs, buenos nucleófilos, disolventes apróticos polares.

1. Eliminaciones E1:

a) R_{sec}-Gs, en medio neutro o ácido y a temperaturas elevadas

b) R_{tert}-Gs, nucleófilos débiles.

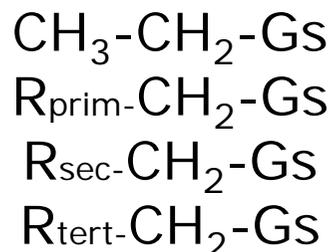
3. Transposiciones.

3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Bimoleculares, SN2:

1. Efecto de los sustituyentes en el sustrato:

- Los efectos electrónicos **no** tienen una influencia importante porque la carga del carbono en el estado de transición no es grande.
- El número de sustituyentes sobre el átomo atacado genera la **disminución** de la reactividad SN2 del sustrato ($-\text{CH}_3 > \text{R}_{\text{prim}}-\text{Gs} > \text{R}_{\text{sec}}-\text{Gs} > \text{R}_{\text{tert}}-\text{Gs}$).
- El volumen de los sustituyentes sobre el átomo de carbono atacado genera la **disminución** de la reactividad SN2 del sustrato



3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Bimoleculares, SN2:

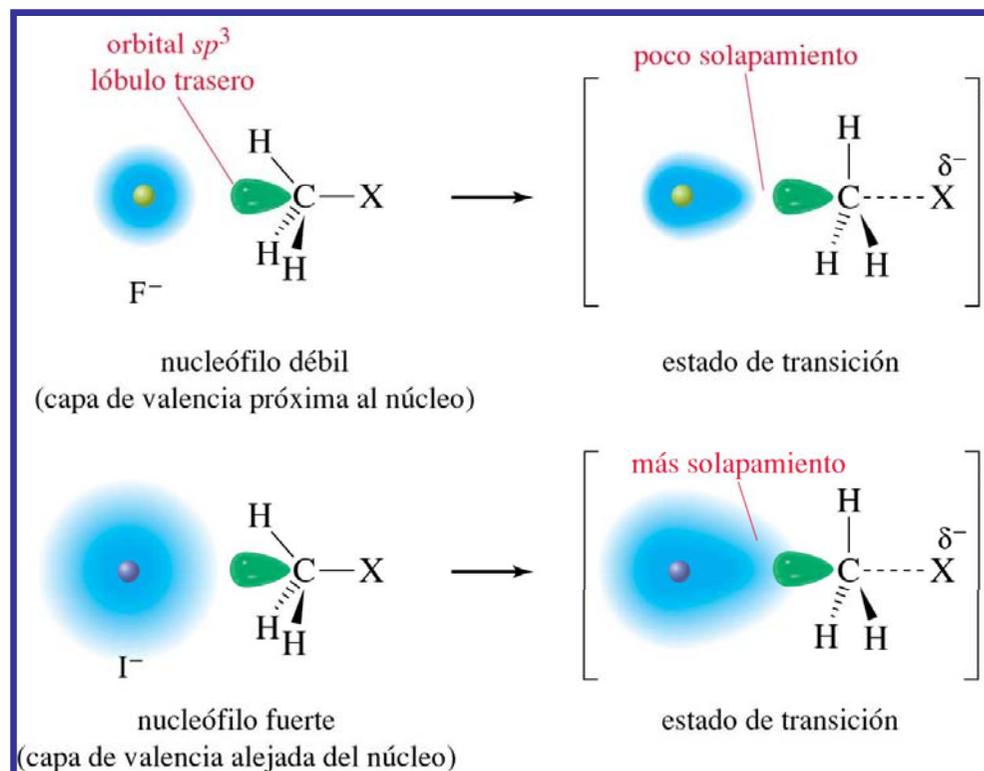
2. Disolventes: disolventes apróticos polares.

3. Nucleófilos:

X: $I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$
O: $RO^- > HO^- > RCOO^-$
N: NO_2^- , N_3^- , aminas
C: CN^- , organometálicos
H: hidruros metálicos

4. Grupos salientes:

X: $I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$
O: $-OH$, $-Ots$
N: $-NR_3$



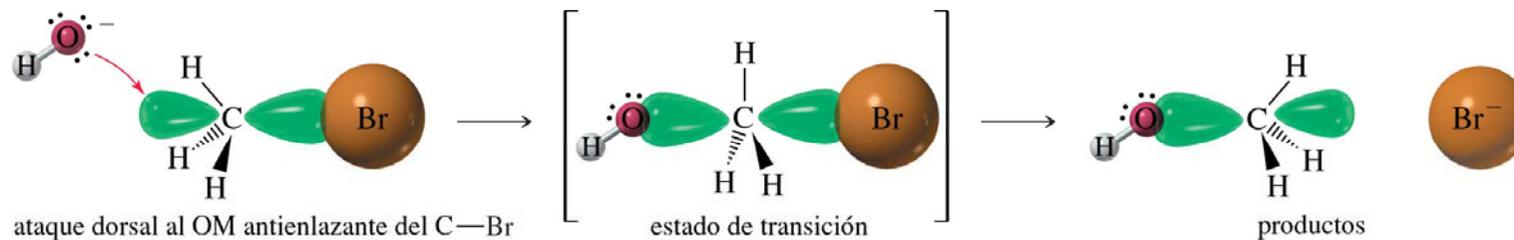
3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Bimoleculares, SN2:

Condiciones de reacción: básicas o neutras. Sin catálisis.

Mecanismo general:

Ocurre a través de una etapa síncrona, que pasa por un estado de transición. Consiste en el ataque de un nucleófilo sobre un carbono positivo, al mismo tiempo que ocurre la salida del grupo saliente y por el lado opuesto.

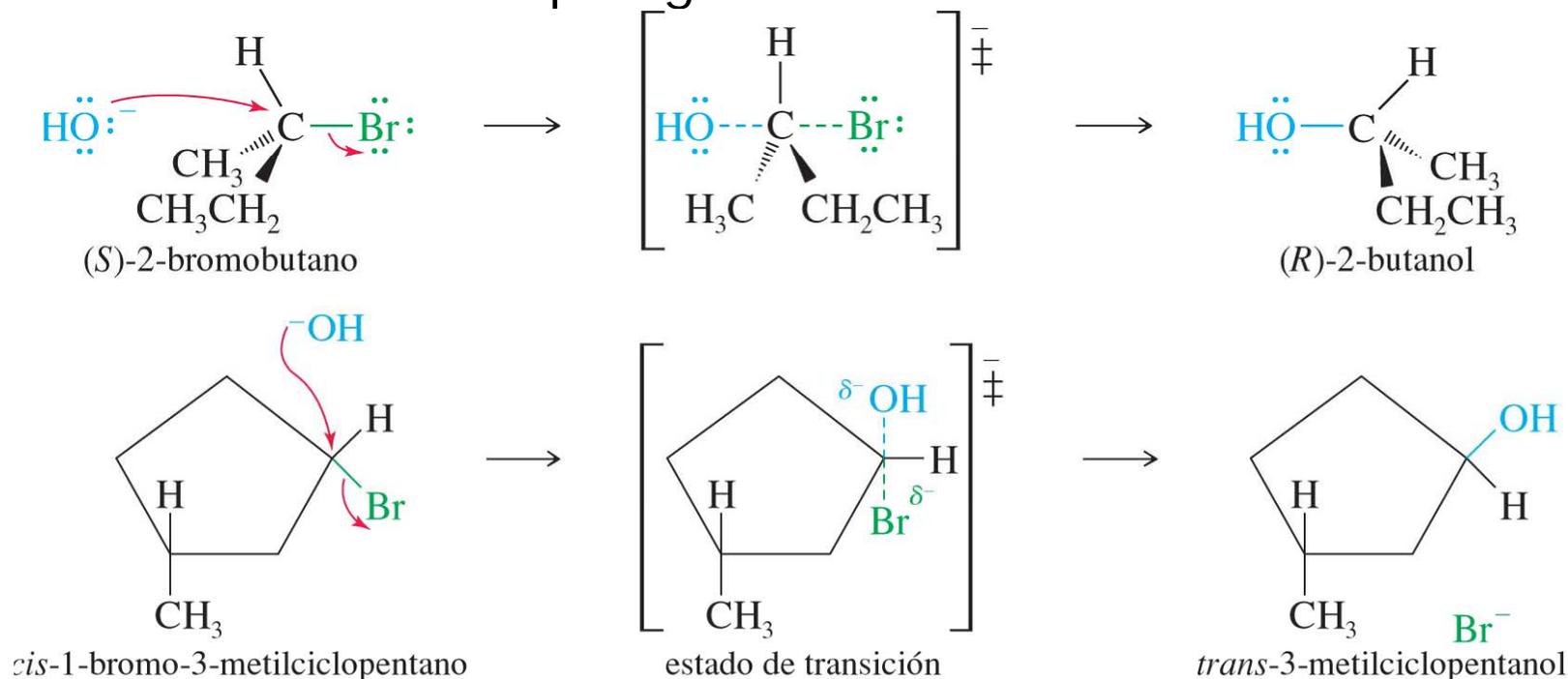


3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Bimoleculares, SN2

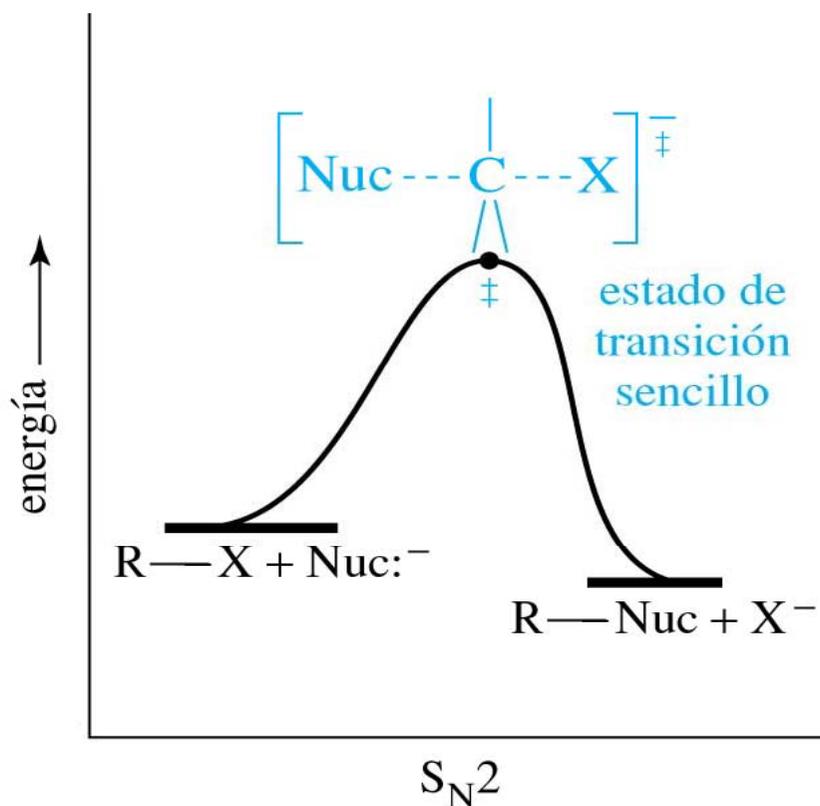
Estereoquímica:

el mecanismo está estereocontrolado (estereoselectiva al 100 %). Se produce una inversión del 100 % de la configuración inicial. Esta inversión de la configuración se le denomina *inversión de Walden*. También se denomina mecanismo de paraguas.



3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Bimoleculares, SN2



Reacción de un paso. Sin intermedios.
El estado de transición es la especie de mayor en energía.

3. Alternativas cinéticas

Sustituciones Nucleófilas Bimoleculares, SN2.

Reacciones competitivas:

1. Sustituciones SN1:

R_{sec}-Gs en presencia de buenos Gs y en disolventes próticos polares.

2. Eliminaciones E2:

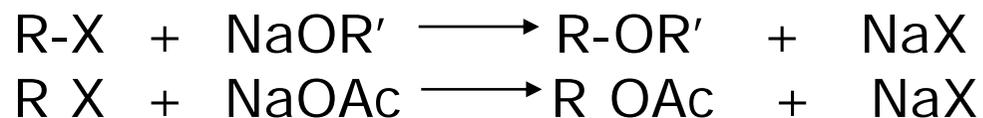
- R_{prim}-Gs *no impedido* en presencia de un nucleófilo muy básico, fuertemente *impedido* y a temperaturas elevadas.
- R_{prim}-Gs *impedido*, en presencia de un nucleófilo muy básico y no necesariamente *impedido* y a temperaturas elevadas.
- R_{sec}-G en presencia de concentraciones importantes de nucleófilos fuertemente básicos y a temperaturas elevadas.

4. Reacciones de S_N sobre un carbono saturado

Reacciones de los halogenuros de alquilo

Reacciones con los nucleófilos de O

1. Síntesis de éteres (Williamson):



2. Solvolisis:

- Preparación de un **alcohol**: si el disolvente es el agua.
- Obtención de un **éter**: si el disolvente es un alcohol.
- Preparación de **ésteres**: si el disolvente es un ácido carboxílico.

4. Reacciones de S_N sobre un carbono saturado

Reacción: Hidrólisis de halogenuros de alquilo

Mecanismo SN1:

1^a etapa:

- Formación del carbocatión

2^a etapa:

- Fijación rápida del nucleófilo (H₂O) sobre el carbocatión.
- Formación del alquilonio

3^a etapa:

- Deprotonación del ión alquilonio
- Formación del producto de sustitución.

4. Reacciones de S_N sobre un carbono saturado

Reacción: Hidrólisis de halogenuros de alquilo

Mecanismo SN2: R_{prim}-X

1^a etapa:

- Ataque por el nucleófilo (H₂O) al mismo tiempo que la salida del grupo saliente (X⁻)
- Paso por el estado de transición
- Formación del alquiloxonio

2^a etapa:

- Deprotonación del ion alquiloxonio
- Formación del producto de sustitución

4. Reacciones de S_N sobre un carbono saturado

Reacciones de los halogenuros de alquilo

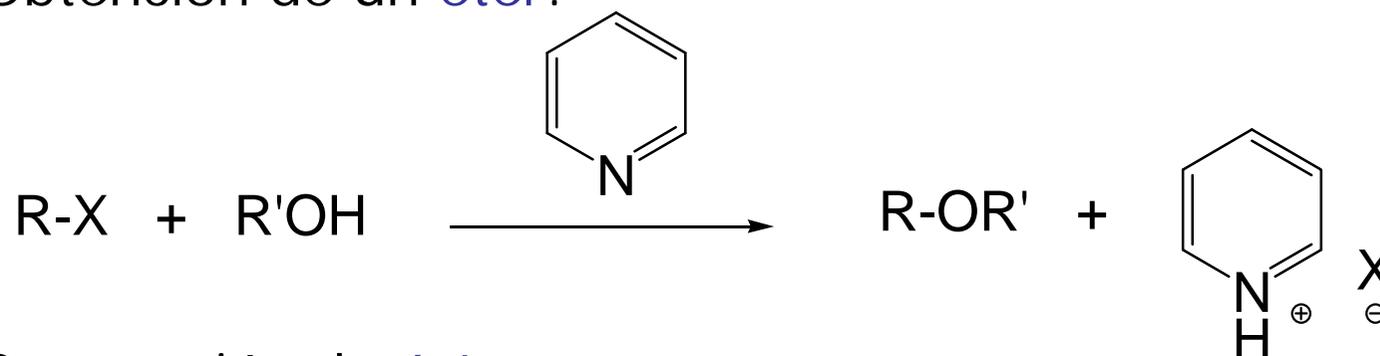
Reacciones con los nucleófilos de O

2. Solvolisis:

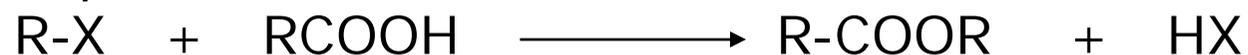
- Preparación de un alcohol:



- Obtención de un éter:



- Preparación de ésteres:

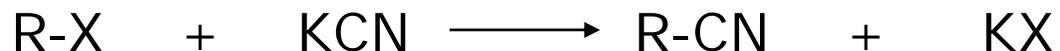


4. Reacciones de S_N sobre un carbono saturado

Reacciones de los halogenuros de alquilo

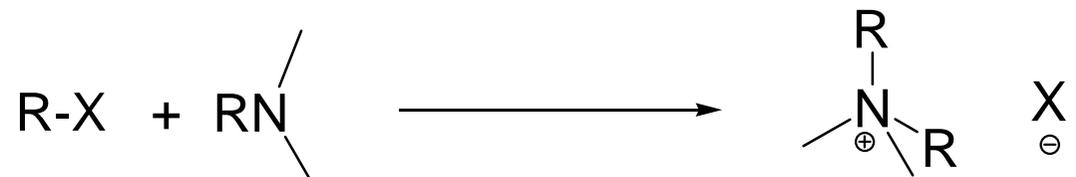
Reacciones con los nucleófilos de C

- Síntesis de **nitrilos** (Kolbe)

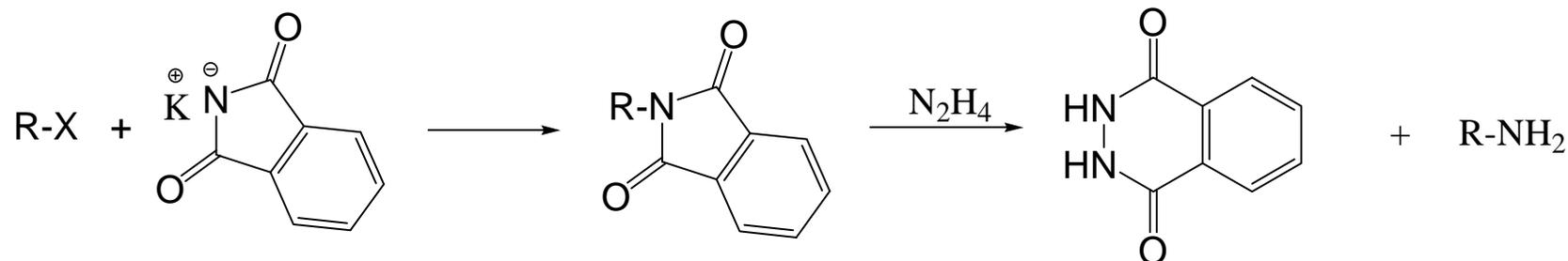


Reacciones con los nucleófilos de N

- Obtención de **sales de amonio cuaternarias**



- Síntesis de **aminas primarias** (Gabriel)



4. Reacciones de S_N sobre un carbono saturado



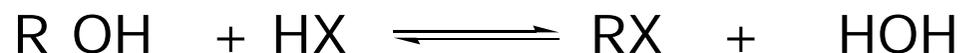
Nucleófilo		Producto	Clase de producto
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}$	\longrightarrow	$\text{R}-\ddot{\text{I}}\text{:}$	alkyl halide
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}$	\longrightarrow	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$	alcohol
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{O}}\text{R}'$	\longrightarrow	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{R}'$	ether
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{S}}\text{H}$	\longrightarrow	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{H}$	thiol (mercaptan)
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{S}}\text{R}'$	\longrightarrow	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{R}'$	thioether (sulfide)
$\text{R-X} + \text{:NH}_3$	\longrightarrow	$\text{R}-\text{NH}_3^+ \text{X}^-$	amine
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{N}}=\overset{+}{\text{N}}=\ddot{\text{N}}\text{:}^-$	\longrightarrow	$\text{R}-\ddot{\text{N}}=\overset{+}{\text{N}}=\ddot{\text{N}}\text{:}^-$	azide
$\text{R-X} + \text{:}\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	\longrightarrow	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	alkyne
$\text{R-X} + \text{:}\text{C}\equiv\text{N}\text{:}$	\longrightarrow	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}\text{:}$	nitrile
$\text{R-X} + \text{R}'-\text{CO}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$	\longrightarrow	$\text{R}'-\text{COO}-\text{R}$	ester
$\text{R-X} + \text{:P(Ph)}_3$	\longrightarrow	$[\text{R}-\text{PPh}_3]^+ \text{X}^-$	phosphonium salt

4. Reacciones de S_N sobre un carbono saturado

Obtención de halogenuros de alquilo

A partir de alcoholes:

Reacciones de nucleófilos de X (hidrácidos). Obtención de un halogenuro de alquilo



Rsec-OH siguen un mecanismo SN1 o SN2.

Los derivados de los hidrácidos (cloruro de tionilo, SOCl₂, tricloruro de fósforo, PCl₃, tribromuro de fósforo, PBr₃) pueden transformar igualmente los alcoholes en halogenuros de alquilo. Las reacciones se consideran totales

4. Reacciones de S_N sobre un carbono saturado

Reacción: Acción de un hidrácido sobre un alcohol

Especificidades:

Tipo de reacción: Equilibrio

Representa la inversa de la reacción de hidrólisis de un halogenuro de alquilo

Mecanismo **SN1**:

Habitualmente sobre **R_{tert}-OH**

Tres etapas de reacción

1^a etapa:

- Protonación del alcohol
- Formación del ión alquiloxonio

2^a y 3^a etapas:

- El ión alquiloxonio reacciona según un mecanismo SN1.

4. Reacciones de S_N sobre un carbono saturado

Reacción: Acción de un hidrácido sobre un alcohol

Mecanismo SN2:

Habitualmente sobre **R_{prim}-OH**

Dos etapas de reacción:

1^a etapa:

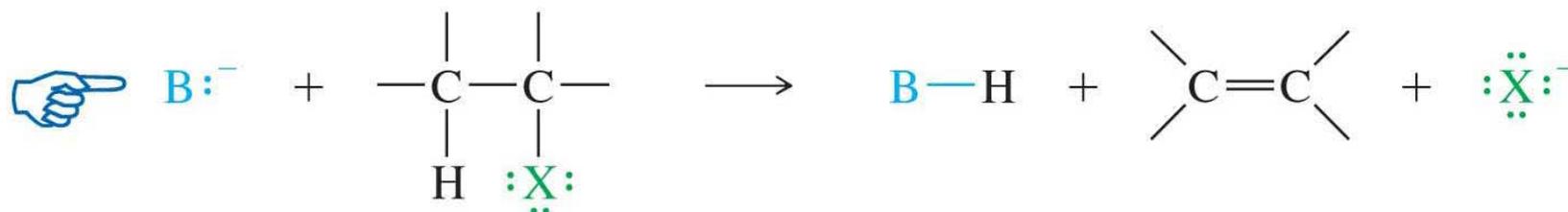
- Protonación del alcohol
- Formación del alquilonio

2^a etapa:

El ión alquilonio reacciona según un mecanismo SN2

Reacciones de eliminación

Eliminación

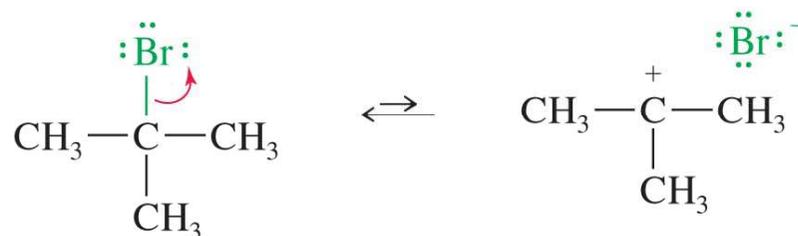


- Los haluros de alquilo pierden el halógeno como anión y el H^+ en el carbono adyacente.
- Se forma un enlace pi. El producto es un alqueno.
- Se denomina también deshidrohalogenación (-HX).

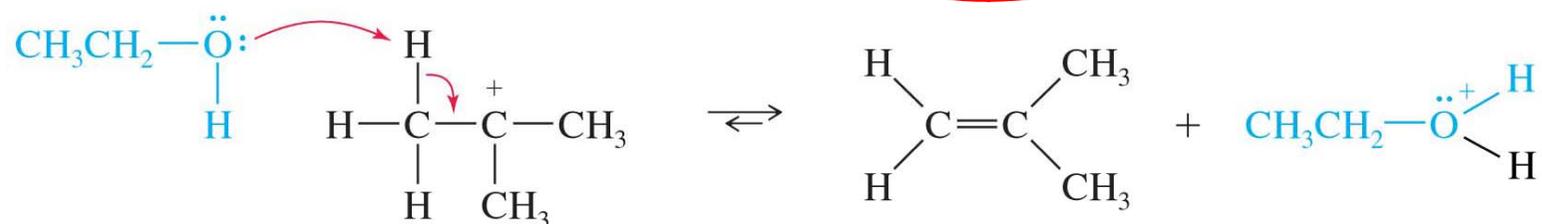
3. Alternativas cinéticas

E1/SN1

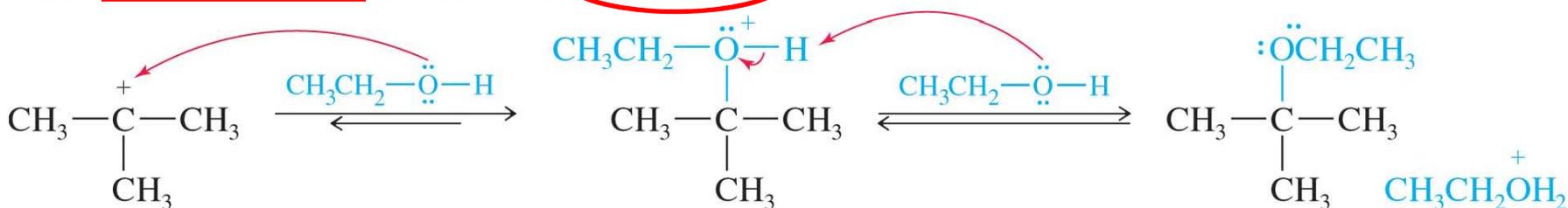
Paso 1: ionización para formar un carbocatión



Paso 2: abstracción de un H por parte del disolvente como base (reacción E1)



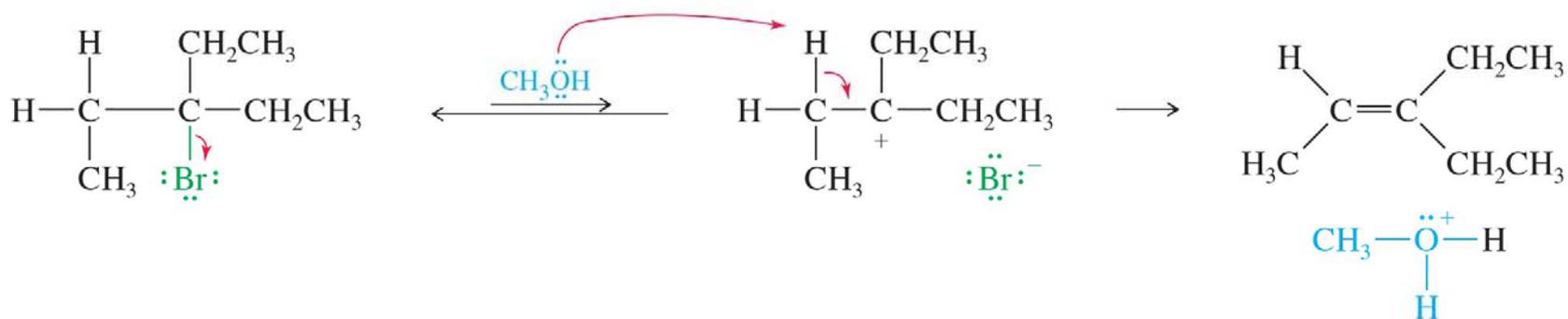
o bien: ataque nucleofílico del disolvente (reacción S_N1)



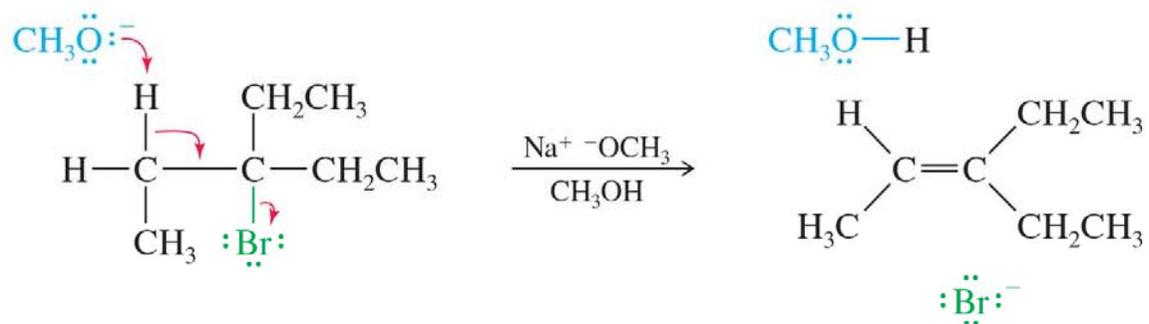
3. Alternativas cinéticas

E1/E2

E1

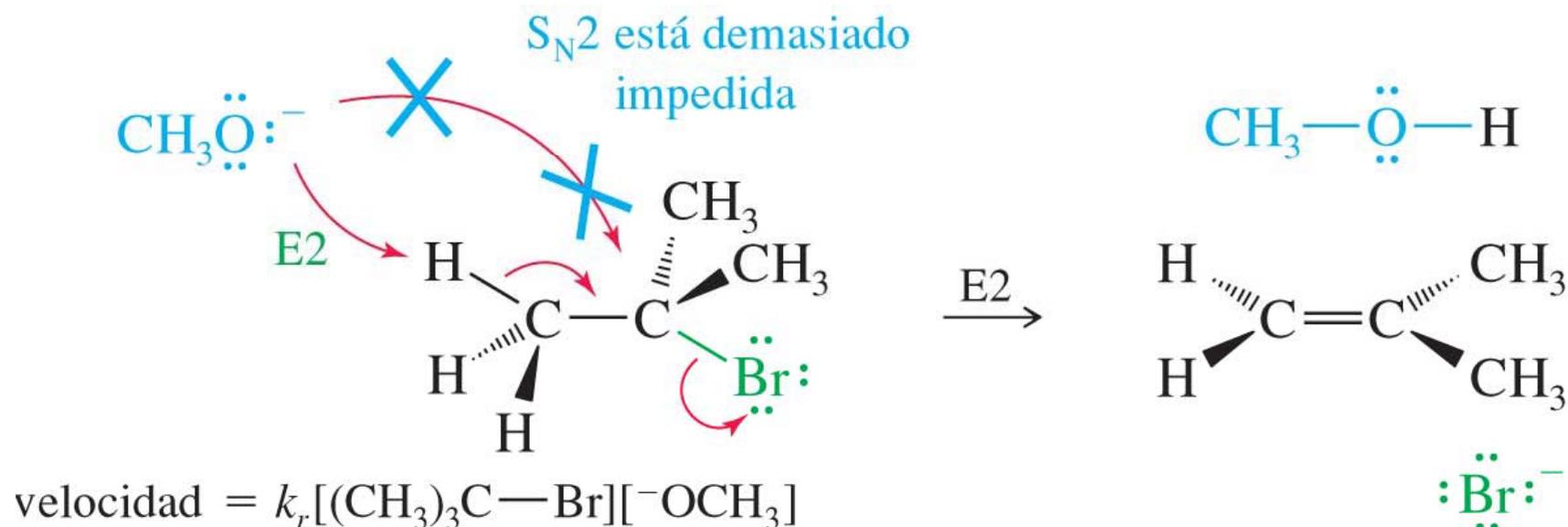


E2



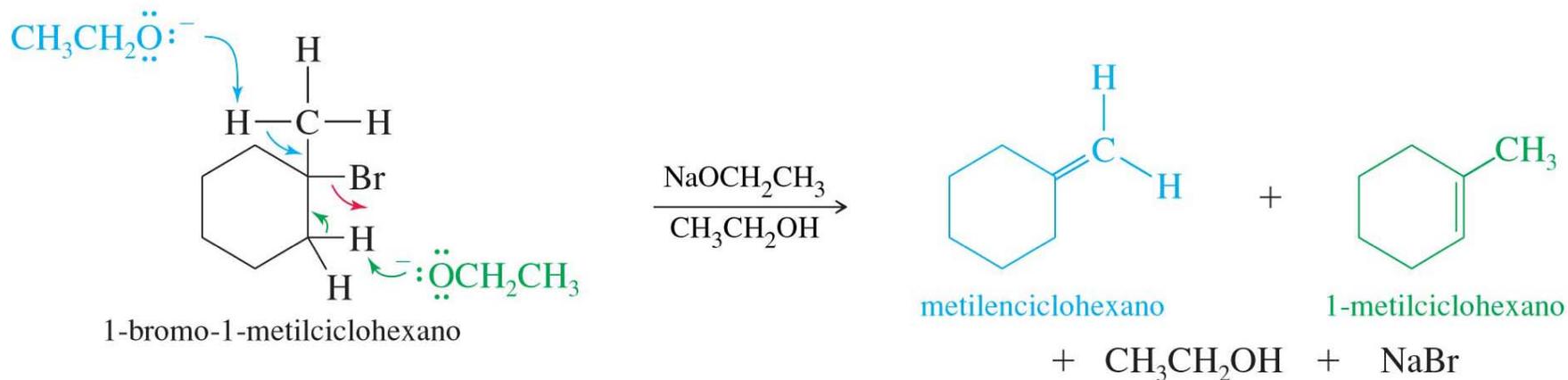
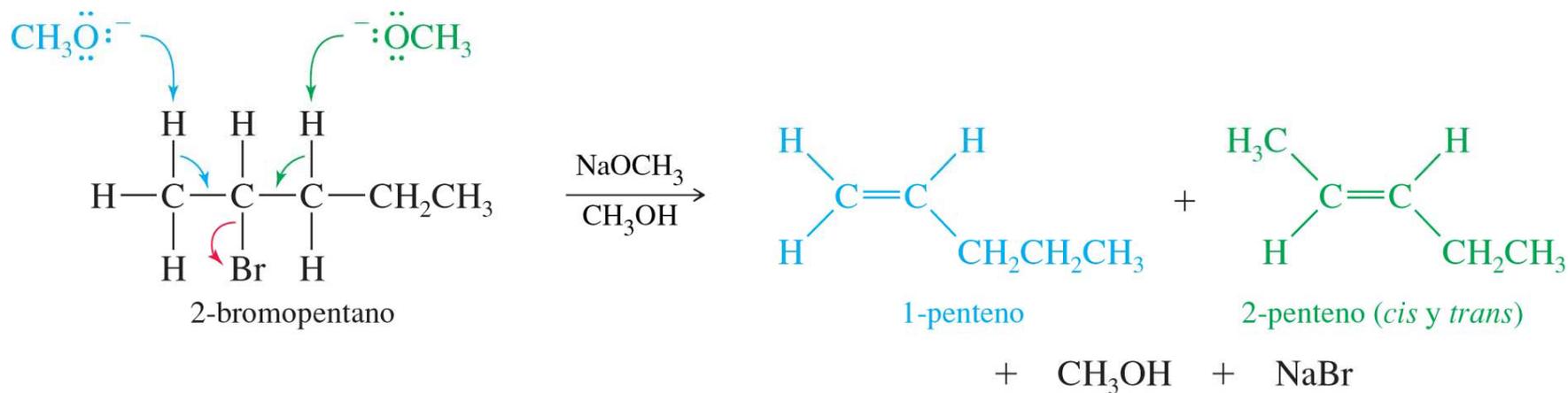
3. Alternativas cinéticas

E2/SN2



3. Alternativas cinéticas

E2



2ª Parte: Estructura y reactividad de los compuestos orgánicos.

2.- Principales familias de compuestos orgánicos

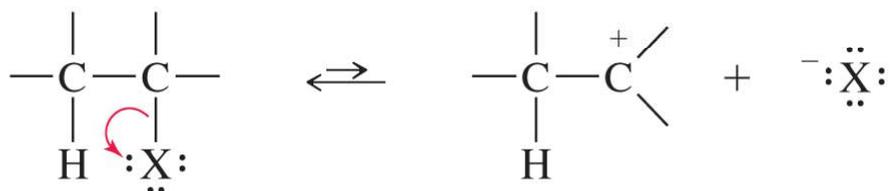
- Compuestos halogenados
 1. Introducción
 2. Nomenclatura
 3. Aplicaciones
 4. Estructura
 5. Propiedades físicas
 6. Preparación
 7. Reacciones: SN2, SN1, E1, E2

Reacción de Eliminación E1

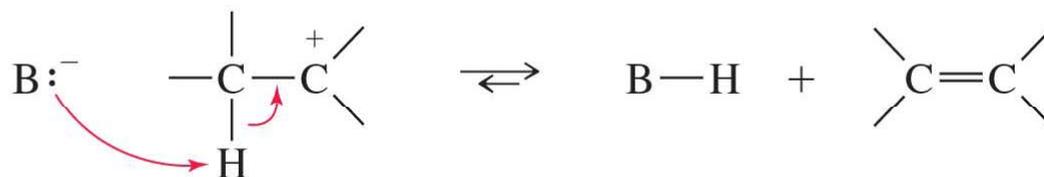
- Eliminación Unimolecular.
- Dos grupos perdidos (normalmente X^- y H^+).
- El Nucleófilo actúa como base.
- También tiene productos S_N1 (mezcla).

Mecanismo

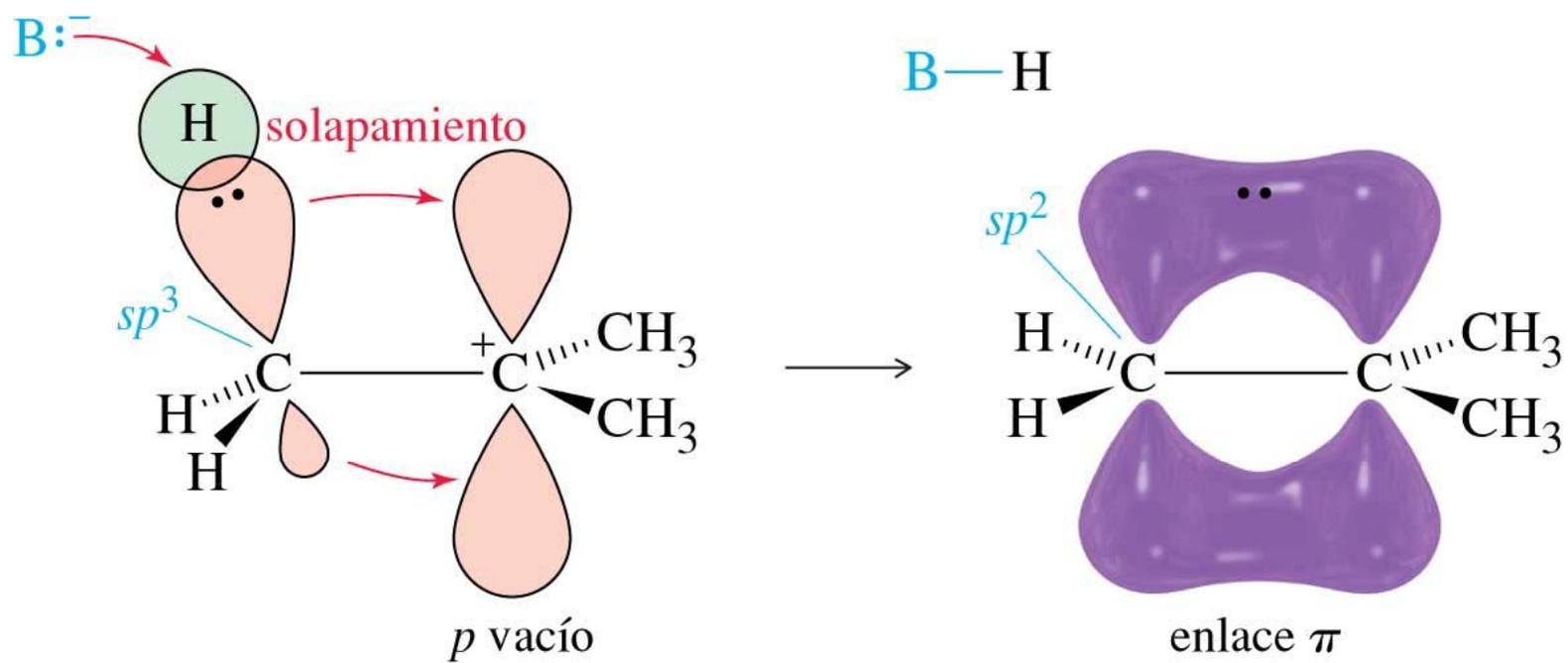
Paso 1: formación del carbocatión (velocidad limitante).



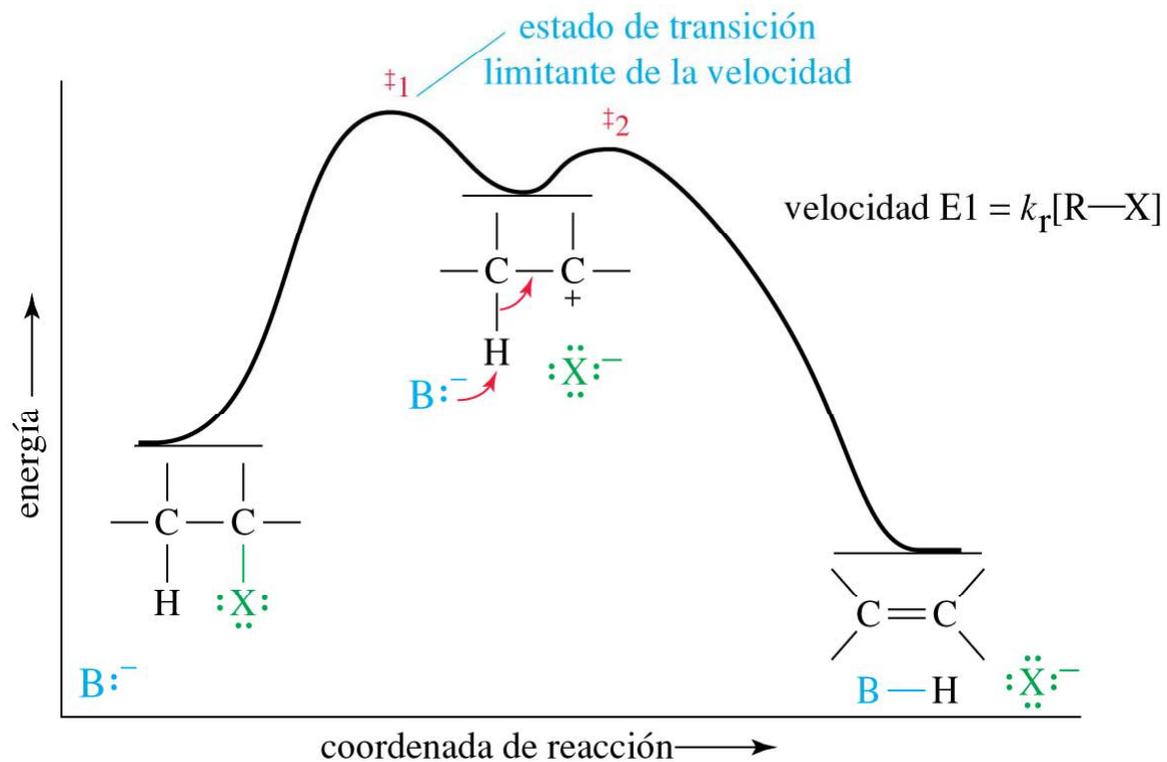
Paso 2: una base abstrae un protón (rápida).



Modelo orbital E1



E1 Diagrama de Energía



Nota: el primer paso es el mismo que el de una S_N1 ⇒

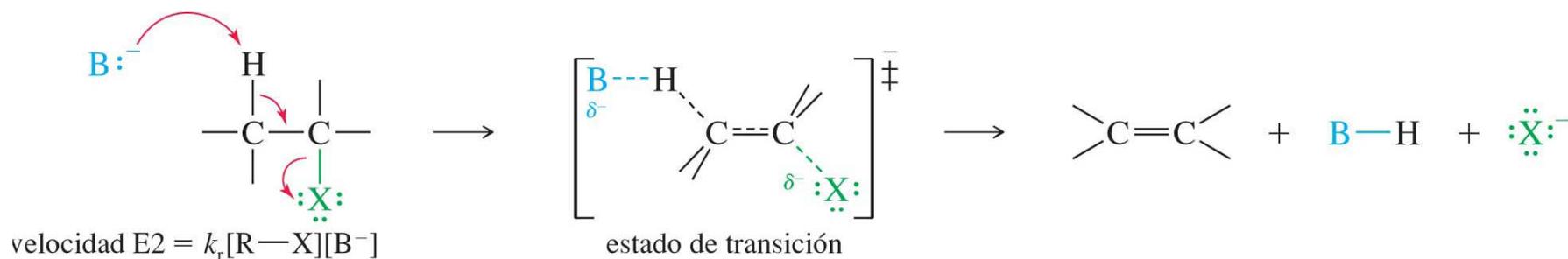
Regla de Zaitsev

- Si es posible más de un producto procedente de una eliminación, el alqueno más sustituido es el producto mayoritario (el más estable).
- $R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > RHC=CHR > H_2C=CHR$
tetra > tri > di > mono

Reacción de Eliminación E2

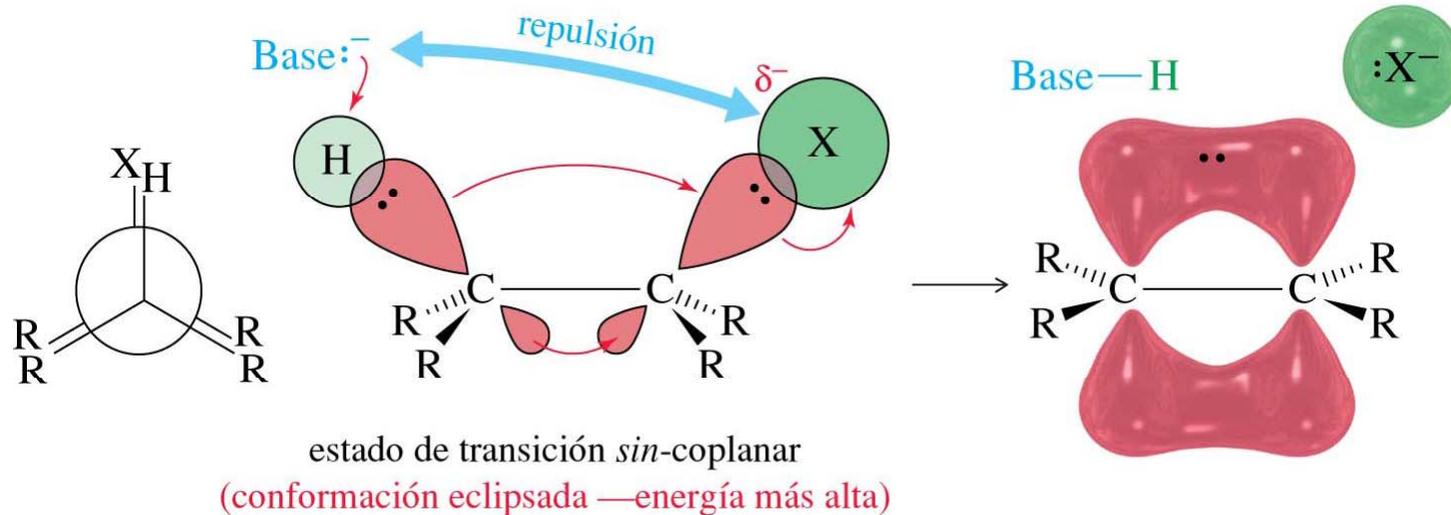
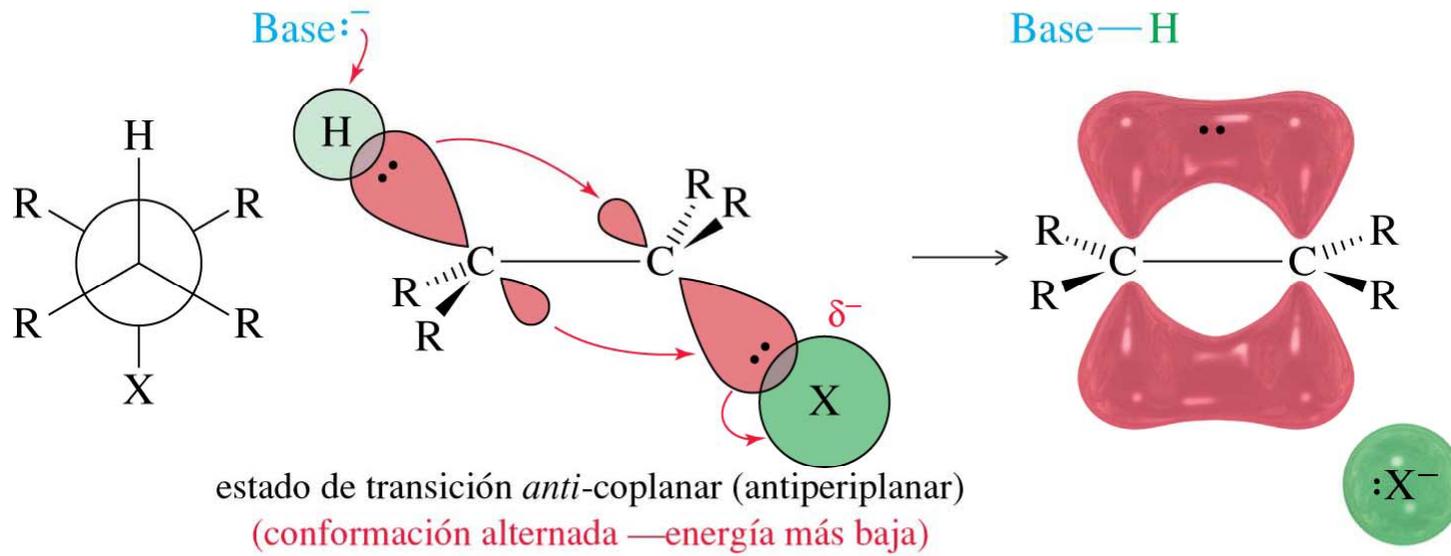
- Eliminación Bimolecular.
- Requiere una base fuerte.
- El ion haluro sale y la abstracción del protón ocurre simultáneamente – sin intermediario.

Mecanismo

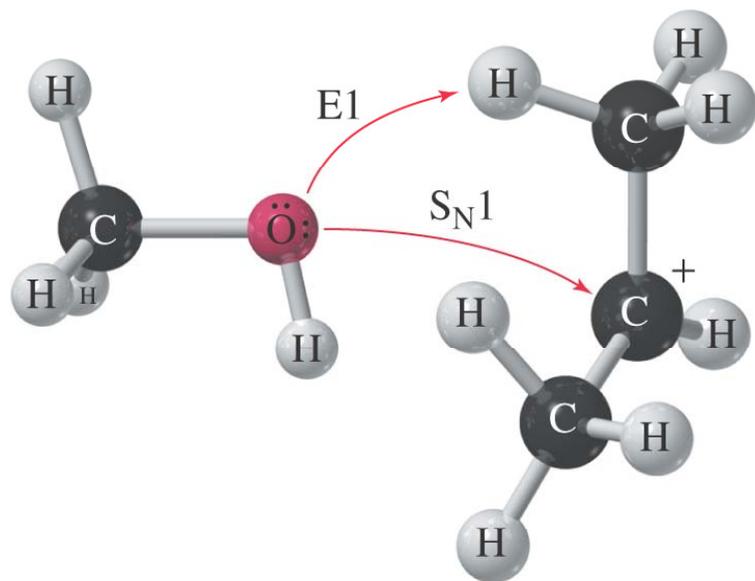


- Orden de reactividad: 3° > 2° > 1°
- El producto Zaitsev es el mayoritario

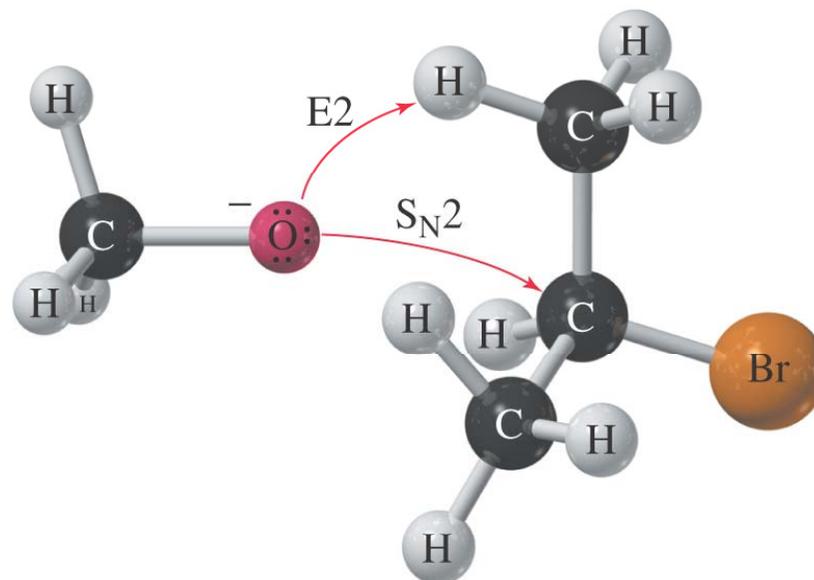
Estereoquímica E2



Haluros secundarios



condiciones de primer orden
(base débil/nucleófilo)



condiciones de segundo orden
(base fuerte/nucleófilo)

¿S_N2 o S_N1?

- Primario o metilo
- Nucleófilo fuerte
- Disolvente polar aprótico
- Velocidad = $k[\text{haluro}][\text{Nuc}]$
- Inversión en el carbono quiral
- No transposiciones
- Terciario
- Nucleófilo débil (puede ser el disolvente)
- Disolvente polar prótico, sales de plata
- Velocidad = $k[\text{haluro}]$
- Racemización de compuestos activos ópticamente
- Productos de transposición

¿E1 o E2?

E1

- Terciario > Secundario
- Base débil
- Disolvente bien ionizante
- Velocidad = $k[\text{haluro}]$
- Producto Zaitsev
- No se requiere geometría
- Productos de transposición

E2

- Terciario > Secundario
- Base fuerte
- No es importante la polaridad del disolvente
- Velocidad = $k[\text{haluro}][\text{base}]$
- Producto Zaitsev
- Grupo saliente coplanar (normalmente en anti)
- Sin transposiciones

¿Sustitución o Eliminación?

- La **fortaleza del nucleófilo** determina el orden: Nucleófilo fuerte, bimolecular, S_N2 o E2.
- **Haluro primario**, normalmente S_N2 .
- **Haluro terciario**, mezcla de S_N1 , E1 o E2
- Las **altas temperaturas** favorecen la eliminación.
- Las **bases voluminosas** favorecen la eliminación.
- Los **buenos nucleófilos**, pero **bases débiles**, favorecen la sustitución.

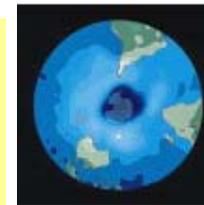
2ª Parte: Estructura y reactividad de los compuestos orgánicos.

2.- Principales familias de compuestos orgánicos

- **Compuestos halogenados**
 1. Introducción
 2. Nomenclatura
 3. Aplicaciones
 4. Estructura
 5. Propiedades físicas
 6. Preparación
 7. Reacciones: SN2, SN1, E1, E2

2.- Principales familias de compuestos orgánicos:

- Compuestos halogenados.



Las imágenes utilizadas para la preparación de este tema proceden de dos libros de Química Orgánica:

- *L.G. Wade, Organic Chemistry, 6^aEd. Pearson International, 2005*
- *K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4^aEd, Freeman 2003*