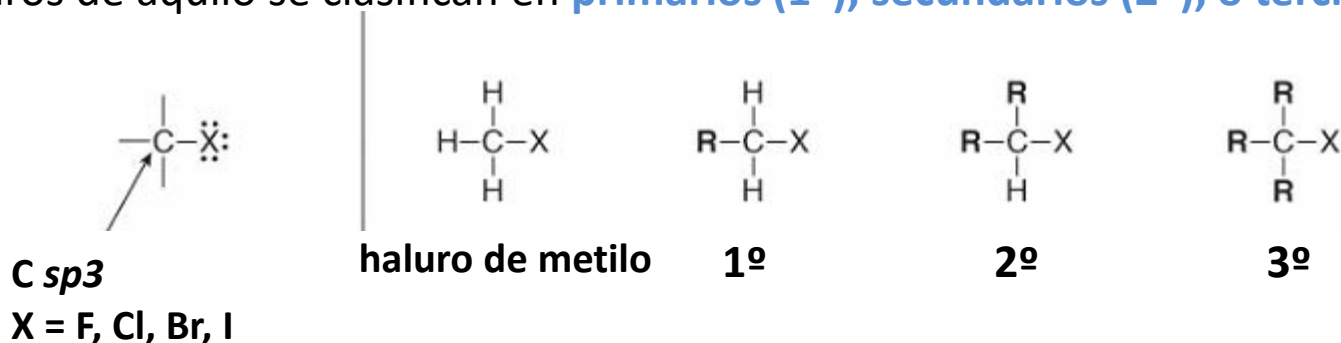
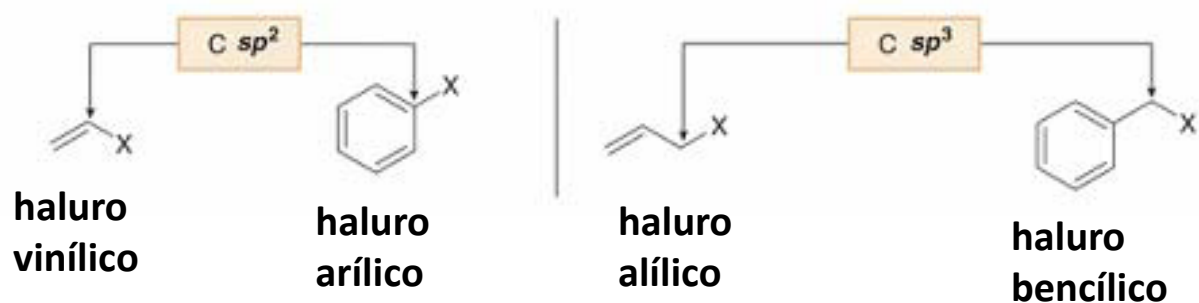


TEMA 7: Haluros de alquilo

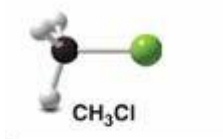
Los haluros de alquilo se clasifican en **primarios (1º)**, **secundarios (2º)**, o **terciarios (3º)**



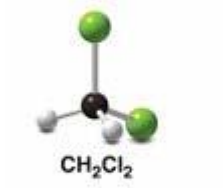
Hay otros tipos de derivados halogenados: **vinílicos**, **arílicos**, **alílicos** y **bencílicos**.



Aplicaciones industriales: refrigerantes, fármacos y precursores.



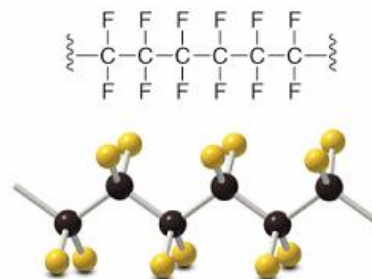
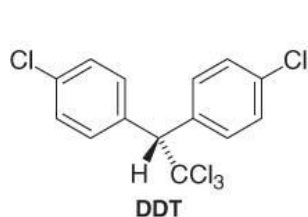
El clorometano o **cloroformo**, lo producen las algas, se ha encontrado en las emisiones de los volcanes como el Kilauea de Hawaii



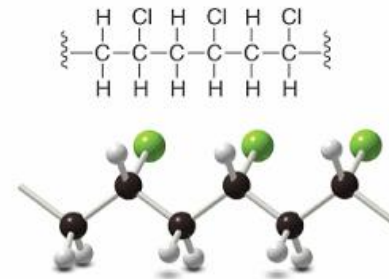
El **diclorometano** (o cloruro de metileno) es un importante disolvente, se utiliza para obtener café descafeinado.



El **halotano** se usa como anestésico general



Teflón



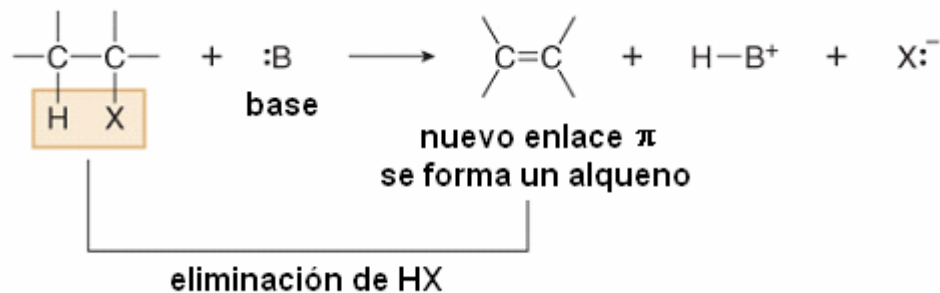
Cloruro de polivinilo (PVC)

Reactividad general

Reacción de sustitución



Reacción de eliminación



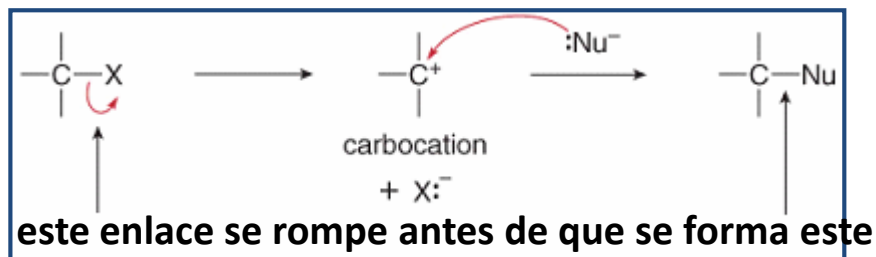
Tipos de sustitución nucleófila (S_N)



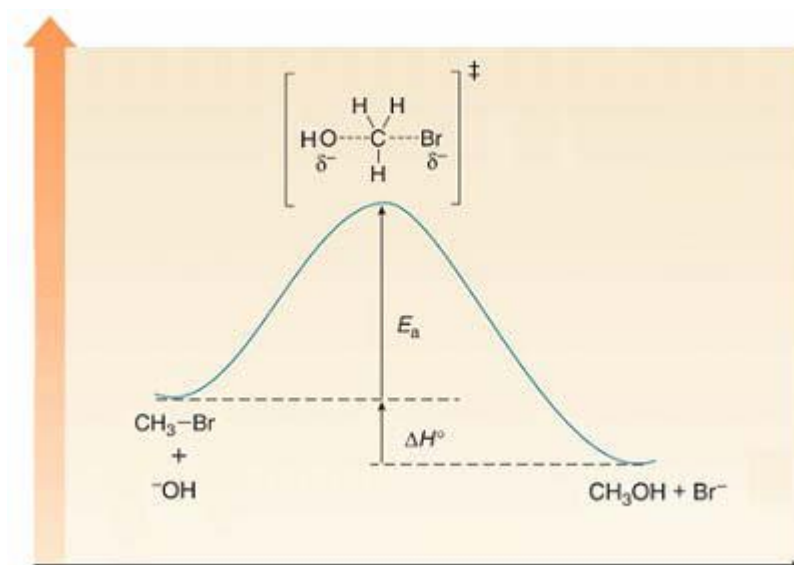
S_N2 : mecanismo en una etapa



S_N1 : mecanismo en dos etapas



Mecanismo de la sustitución nucleófila bimolecular (S_N2)



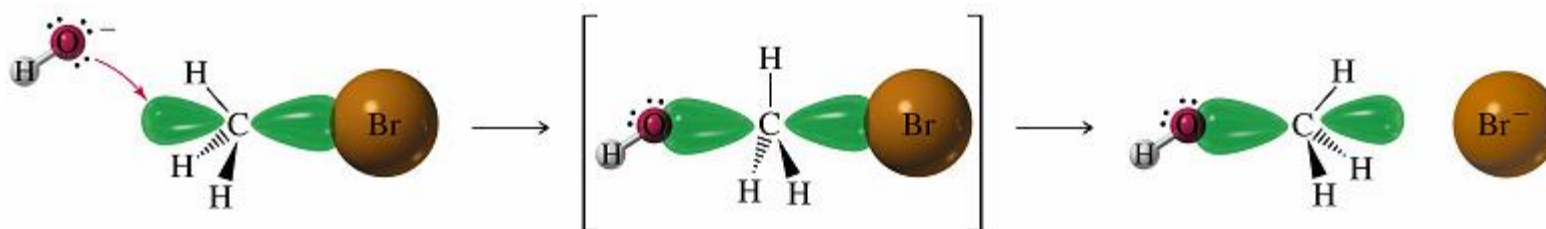
$$\text{Velocidad} = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

cinética de segundo orden

La cinética de una reacción S_N2 (sustitución nucleófila bimolecular) es de **segundo orden**.

Estereoquímica de la S_N2

Inversión de la configuración del centro estereogénico



el :Nu y el Br forman un ángulo de 180°

Estereoquímica de la S_N2



La S_N2 es una reacción **estereoespecífica**

- **Reacción estereoespecífica:** cuando estereoisómeros diferentes del reactivo dan lugar a estereoisómeros diferentes del producto.

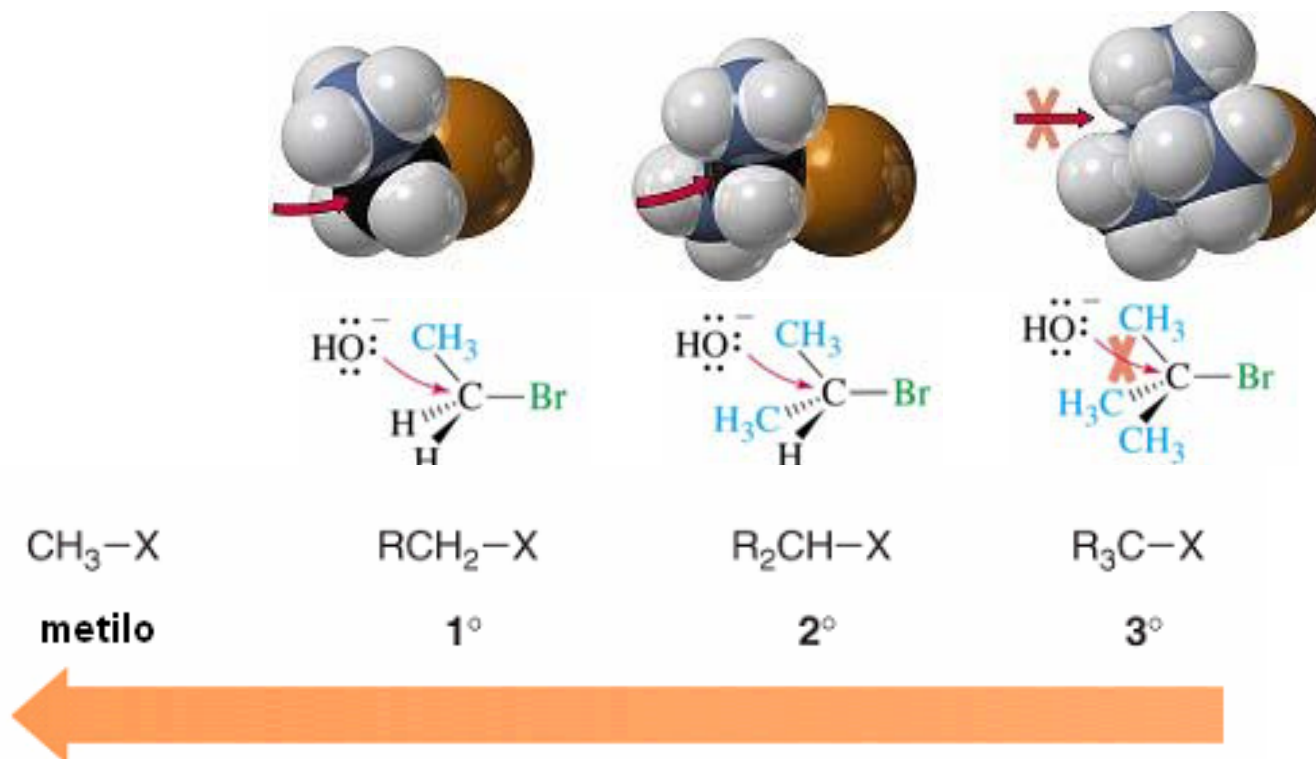
Factores que influyen en la velocidad de la S_N2

[1] El sustrato

[2] El nucleófilo

[3] El grupo saliente

[4] Otros elementos: disolvente, concentración y temperatura



Características de la S_N2

Características

Resultado

Cinética

- Segundo orden; velocidad = $k [RX][:Nu^-]$

Mecanismo

- Concertado, una sola etapa

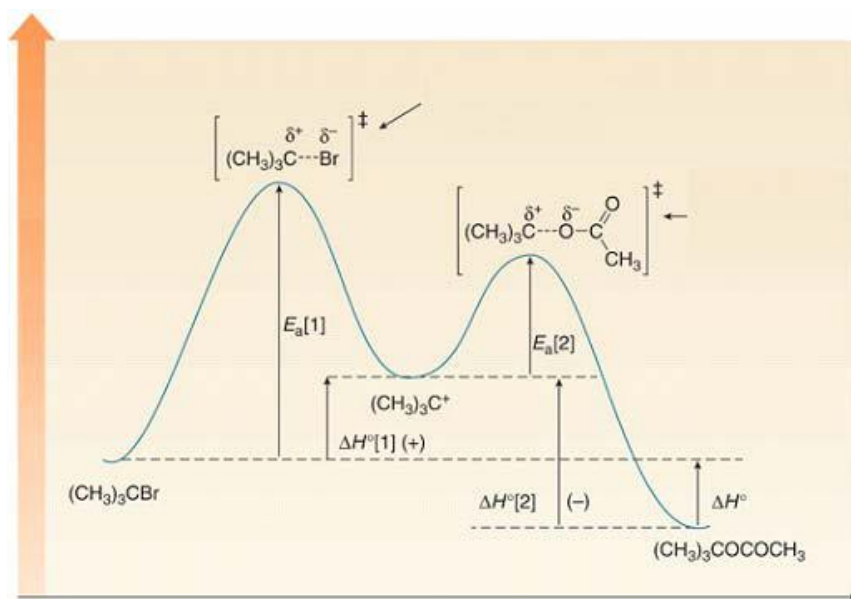
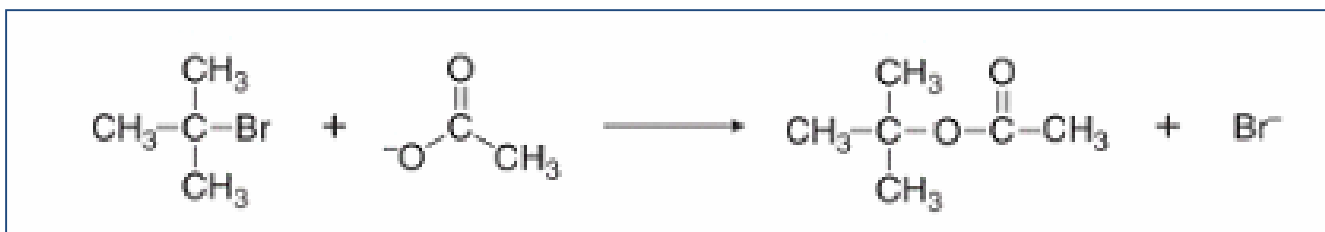
Estereoquímica

- Inversión de configuración del centro estereogénico

Naturaleza de R

- Los haluros no impedidos reaccionan más deprisa
Velocidad: $CH_3X > RCH_2X \gg R_2CHX \gg R_3CX$

Mecanismo de la sustitución nucleófila unimolecular (S_N1)

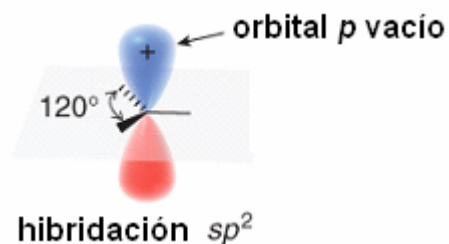


$$\text{Velocidad} = k[\text{CH}_3\text{Br}]$$

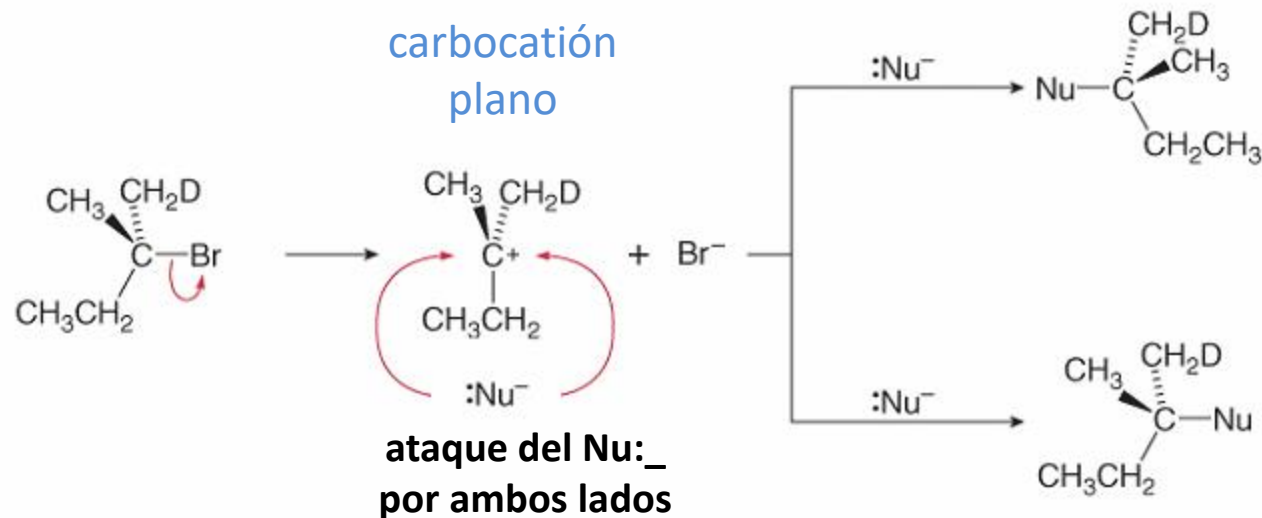
cinética de primer orden

La cinética de una reacción S_N1 (sustitución nucleófila unimolecular) es de **primer orden**.

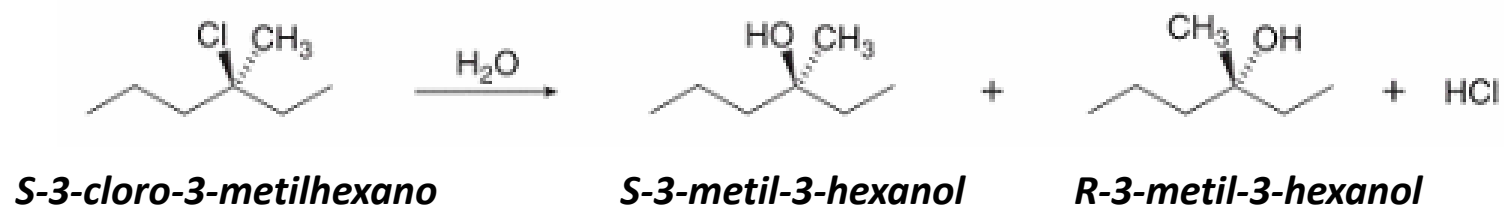
Estereoquímica de la S_N1



Se produce **racemización del centro estereogénico** porque el carbocatión intermedio es plano.



Estereoquímica de la S_N1



Factores que influyen en la velocidad de la S_N1

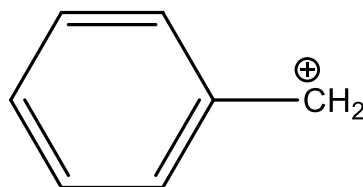
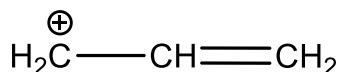
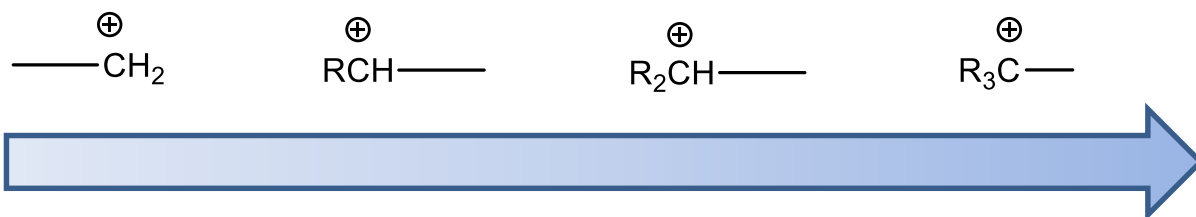
[1] El sustrato

[2] El nucleófilo

[3] El grupo saliente

[4] Otros elementos: disolvente, concentración y temperatura

- Cuanto más estables son carbocationes que generan los haluros de alquilo mayor es la velocidad.



ocurre una transposición



Características de la S_N1

Características

Resultado

Cinética

- Primer orden; velocidad = $k [RX]$

Mecanismo

- Dos etapas. Carbocatión intermedio

Estereoquímica

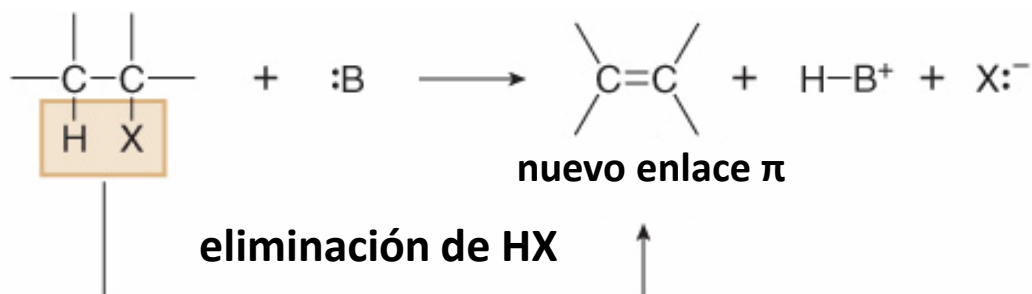
- Racemización del centro estereogénico

Naturaleza de R

- Los haluros más sustituidos más deprisa
- Velocidad: $R_3CX > R_2CHX \gg RCH_2X \gg CH_3X$

Reacciones de eliminación (E)

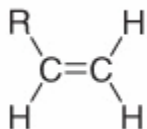
Las reacciones de eliminación implican la formación de un nuevo **enlace π** .



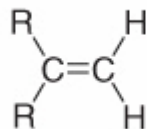
Cuando existen varios hidrógenos que pueden eliminarse, el producto mayoritario es el alqueno más estable, es decir, el que tiene el doble enlace más sustituido (**La regla Zaitsev**)



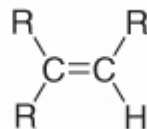
Reacciones de eliminación (E)



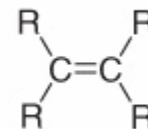
monosustituido



disustituido



trisustituido



tetrasustituido

menos estable

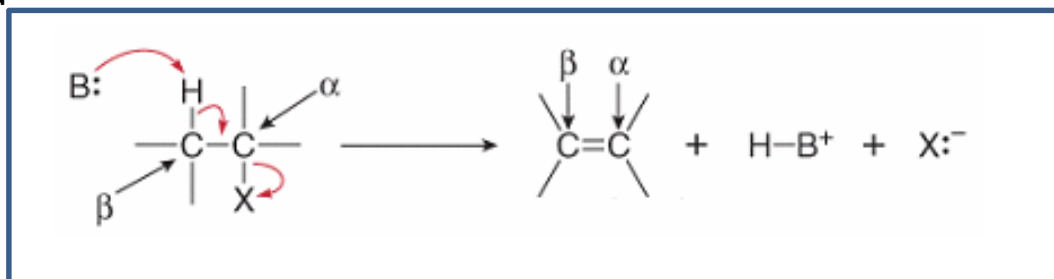
más estable



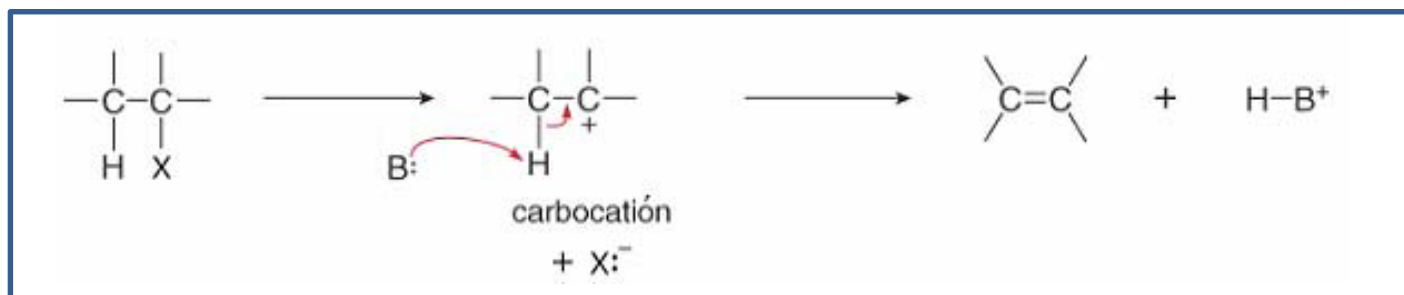
estabilidad de los alquenos

Mecanismo de eliminación (E)

E2: en una etapa



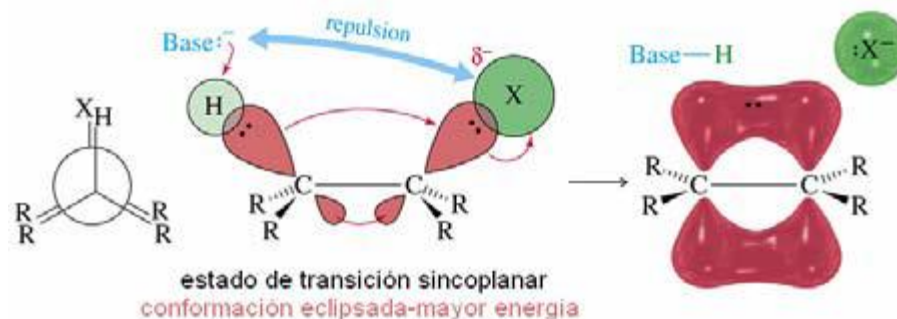
E1: en dos etapas



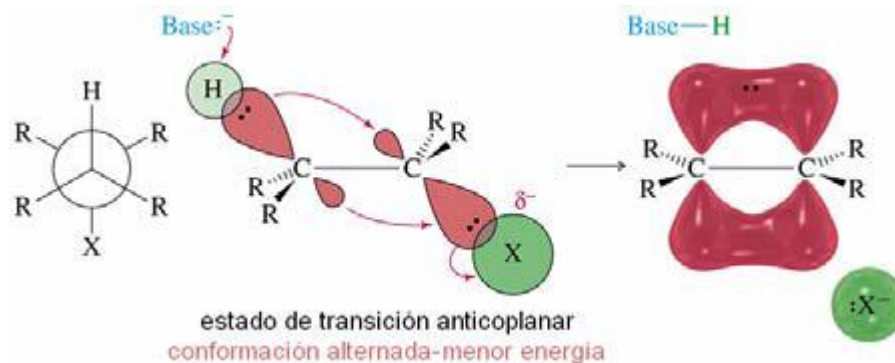
Geometría de la eliminación bimolecular (E2)

El H β y el grupo saliente han de estar en disposición antiperiplana

NO

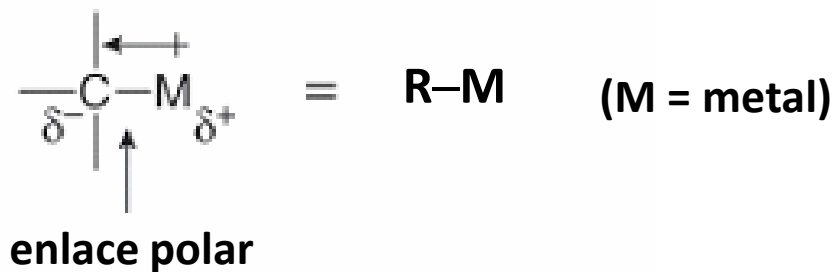


SI

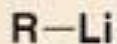


compuestos	nucleófilo	producto	nombre
oxigenados	^-OH	$\text{R}-\text{OH}$	alcohol
	$^-\text{OR}'$	$\text{R}-\text{OR}'$	éter
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ ^-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	éster
de carbono	^-CN	$\text{R}-\text{CN}$	nitrilo
	$^-\text{:C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	alquino
nitrogenados	N_3^-	$\text{R}-\text{N}_3$	azida
	$:\text{NH}_3$	$\text{R}-\text{NH}_2$	amina
de azufre	^-SH	$\text{R}-\text{SH}$	tiol
	$^-\text{SR}'$	$\text{R}-\text{SR}'$	tioéter

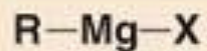
Compuestos organometálicos



Los metales más comunes son: Li y Mg



organoliticos

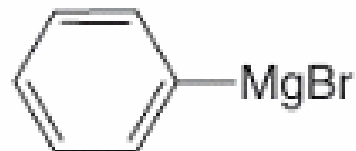


organomagnésicos
o
reactivos de Grignard

Nomenclatura de los compuestos organometálicos



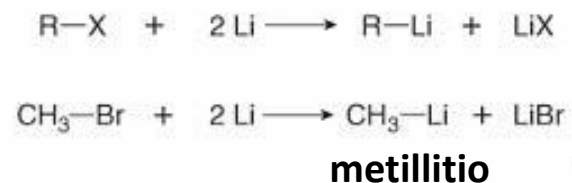
Propil litio



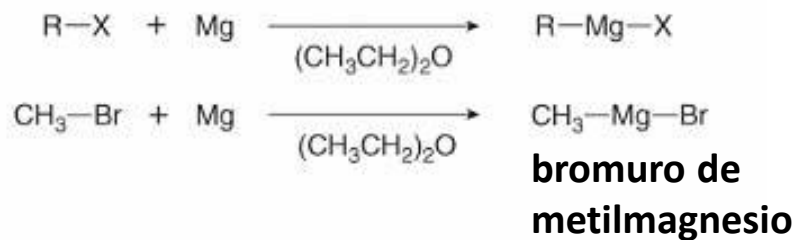
Bromuro de fenil magnesio

Preparación de los compuestos organometálicos

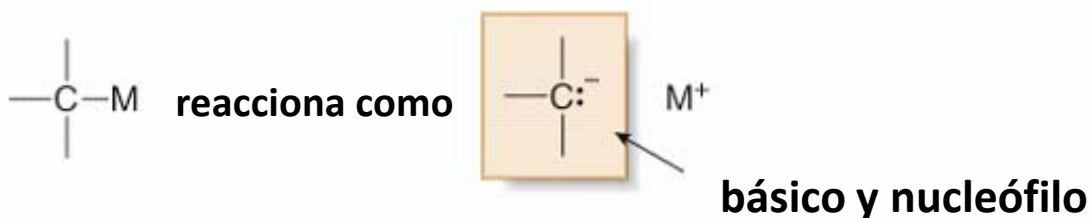
Organolíticos



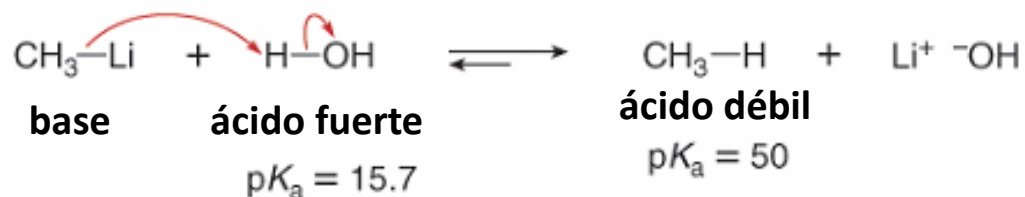
Reactivos de Grignard



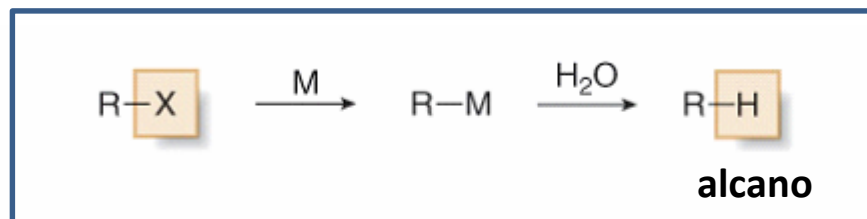
Reactividad de los compuestos organometálicos



Son **bases fuertes y reaccionan con agua o alcoholes para formar hidrocarburos**



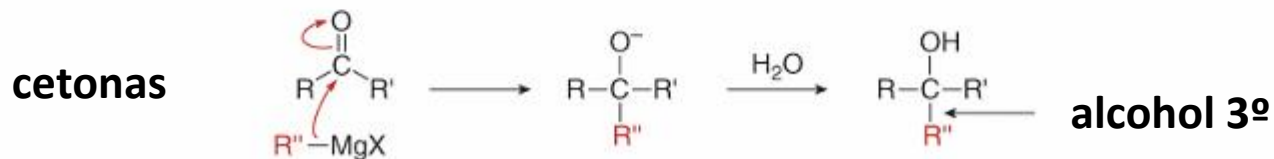
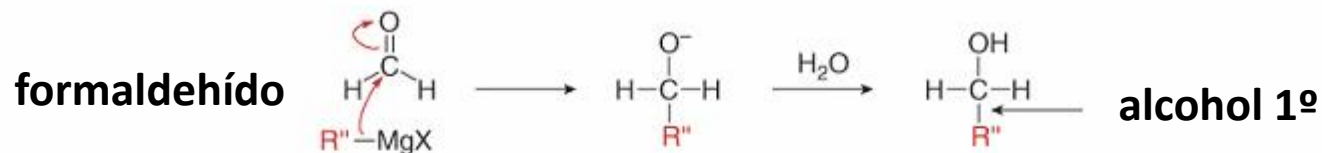
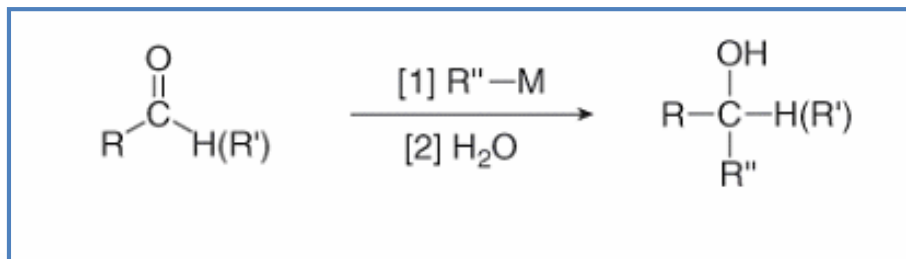
Conversión de haluros de alquilo en alcanos en dos etapas.



Reactividad de los compuestos organometálicos

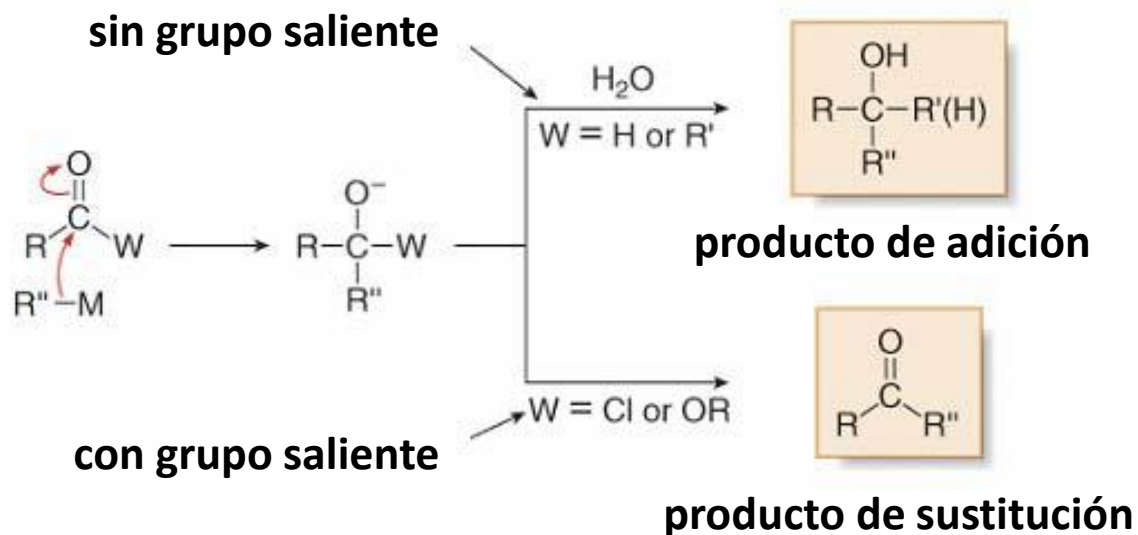
Son **potentes nucleófilos** que reaccionan con electrófilos.

1. Reacción con aldehídos y cetonas para dar alcoholes:



Reactividad de los compuestos organometálicos

2. Reacción con derivados de ácido para dar alcoholes 3º o cetonas:



Reactividad de los compuestos organometálicos

3. Reacción con otros grupos funcionales electrófilos:

