

tema 8 : haluros alquilo

Introducción

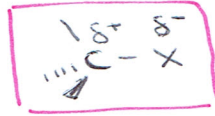
> Compuestos halogenados

- haluros de alquilo → cadena R C1CCCCC1
- haluros de arilo → anillo aromático c1ccccc1
- haluros de vinilo → doble enlace C=C

> Clasificación haluros alquilo

- primarios → unidos a C con 2 H
- secundarios → unidos a C con 1 H
- terciarios → unidos a C totalmente sustituido
- alílicos y bencílicos → unidos a C contiguo a un doble enlace o a C unido a un grupo benceno

+ haluro de metilo



solo con sustitución S_N1

> propiedades físicas

- Fuerzas intramoleculares → Van der Waals / atracciones dipolares débiles
- solubilidad
 - en disolventes poco polares → solubles
 - en H₂O → insolubles
- puntos fusión y ebullición → bajos (aumentan con la cadena carbonada)
- más densos que el agua

Reactividad

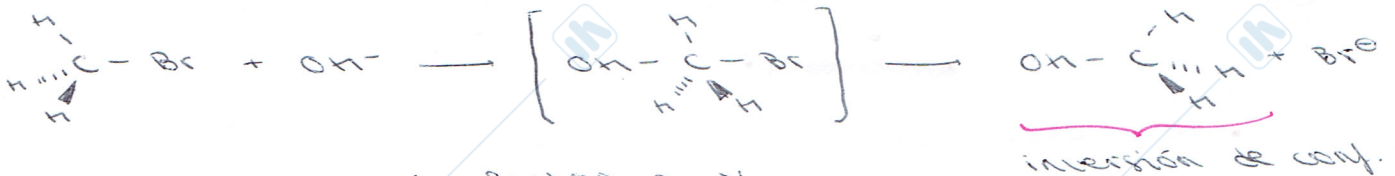
> Enlace C-X

- fortaleza → $F > Cl > Br > I$ (no se da para F) + fácil romperse

> Reacciones de sustitución

- Ruptura de enlace C-X por ataque de nucleófilo
- Sustitución de X por el nucleófilo
- Mecanismo S_N2 → bimoleculares (1 etapa)

- $v = k [CH_3] [OH^-]$ → orden = 2
- Nucleófilo entra por la cara contraria al halógeno → estado de transición → producto



• Factores que afectan a v

- **sustrato** → solo se da con haluros de metilo y con haluros primarios

- Nucleófilo → mejor si es fuerte

↑ carga negativa → ↑ v

↓ electronegatividad → ↑ v

- Grupo saliente → mejor si tiene basicidad moderada y tamaño grande

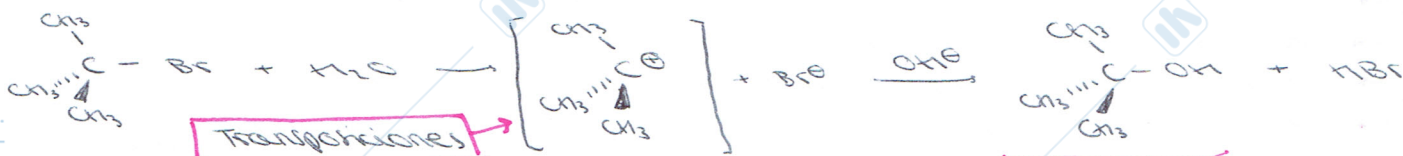
$I^- < Br^- < Cl^-$
base débil

- otros elementos → disolvente, concentración y T_g
 disolventes próticos peores que aproticos

↓
 enlaces
 de hidrógeno
 con nucleófilo

Mecanismo S_N1 → unimolecular (2 etapas)

- $v = k [RX]$ → orden = 1 (nucleófilo no afecta)
- se produce ruptura del enlace C-X → carbocatión
- Nucleófilo ataca al carbocatión → producto



Mezcla racémica (enantiómeros)

Factores que afectan a la v

- **Substrato** → solo se da con haluros terciarios, alílicos y bencílicos
- Nucleófilo → no afecta pero mejor si es débil
- Grupo saliente → bueno (bancidad moderada)
- Disolventes → polares mejor

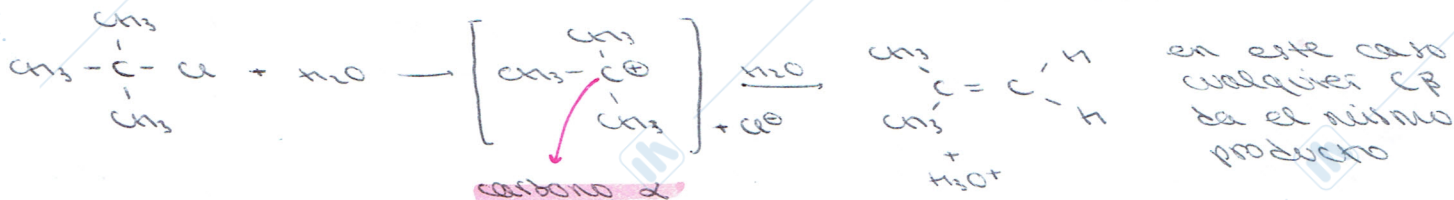
Haluros secundarios → especiales

- Mecanismo S_N2 → concentración alta de **nucleófilo fuerte** y disolventes **aproticos**
- Mecanismo S_N1 → buen grupo saliente y disolventes **próticos**

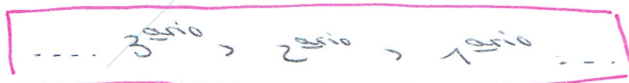
Reacciones de eliminación → formación de enlace π

Mecanismo E1 → unimolecular (2 etapas)

- $v = k [RX]$ → orden = 1
- Ruptura de enlace C-X → carbocatión **transposicional**
- Base ataca → se lleva un protón H⁺ del **carbono** adyacente al carbocatión (β)
- producto → alqueno + sustituida (regla **Zaitsev**)



- Naturaleza del haluro → cuanto + sustituido + velocidad de reacción



No se da nunca con haluros primarios

Mecanismo E₂ → bimoleculares (1 etapa)

$$v = k [RX] [NU]$$

sin intermedios → estado de transición

Grupo saliente y H del C contiguo → disposición anti



Estereoespecifica → solo se obtiene uno de los isómeros (si es posible)

3° > 2° > 1° → siempre favorecidos los que dan lugar a la olefina + sustituida

* **Compuestos organometálicos (tema 9)**

Enlace C-M covalente con polaridad $\delta^- \delta^+$
C-M

Reactividad

- se forman a partir de derivados halogenados
- bases fuertes → acción como nucleófilos en otras reacciones

tema 10 : alcoholes

Generalidades

> Clasificación

primarios, secundarios, terciarios

alifáticos y cíclicos

Enoles (no existen como tal) y fenoles (no reaccionan igual)

> Propiedades físicas

Enlaces polares → puentes de H intermoleculares

Puntos fusión y ebullición → elevados

Solubilidad → disminuye al aumentar el tamaño

> Propiedades ácido-base

son neutros (menos fuertes), pero tienen comportamientos ácido-base

Bases débiles de Brønsted

• Frente a ácidos muy fuertes

• par de e⁻ libre en O

Ácidos débiles

• Frente a bases muy fuertes → pierden el protón

• Forman iones alcoxidos (nucleófilos potentes)



Reactividad

> Sustitución nucleófila del grupo OH

(~~se da con HBr, HI y HCl~~)

↳ Paso previo a la reacción

- Se trata el alcohol con un ácido (HCl, HBr, HI)
- Grupo OH se protona → H₂O → mejor saliente

↳ Reacción

→ con HBr, HI y HCl

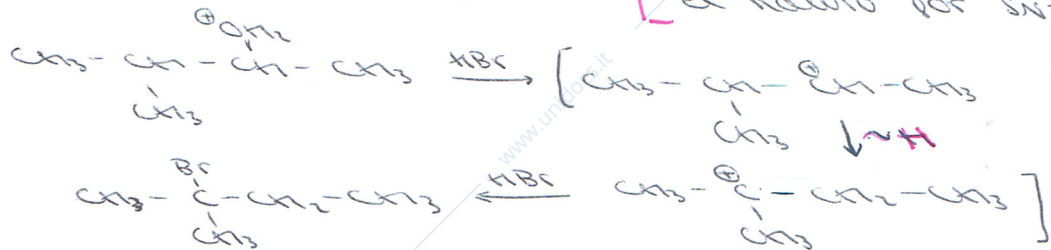
- Mecanismo S_N1 → carbocationes + metalo racémica (transposiciones) como producto
- Mecanismo S_N2 → inversión configuración

Alcoholes

- ↳ primario → S_N2
- ↳ secundario → S_N1
- ↳ terciario → S_N1

Reacciones reversibles
 si se usa SOCl₂ o PBr₃ se obtiene el haluro por S_N2

ejemplo:



> Eliminación (deshidratación)

↳ Se eliminan un H y un OH en carbonos contiguos
 con ácidos fuertes a ↑ temperatura

↳ Mecanismo E₁ (+ probable)

- Carbocationes → transposición !!
- Dos productos posibles → regla de Zaitsev para saber el mayoritario

↳ Mecanismo E₂

- Estado de transición
- OH y H de carbono contiguo → anti

> Oxidación

↳ Alcohol primario

- Ácidos fuertes → se convierten en ácido $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$
- Reactivos especiales → paran la reacción en un aldehído $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$

PCC CrO₃

↳ Alcohol secundario


- Solo se oxidan a cetona (H₂CO + común)

↳ Alcohol terciario → no tiene H para eliminar

NO SE DA

Generalidades

> Clasificación

- Éteres simétricos \rightarrow $CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$
- Éteres asimétricos \rightarrow $CH_3-O-CH_2CH_3$
- Éteres cíclicos \rightarrow epóxidos (3 eslabones) \rightarrow  + importantes

> Propiedades físicas

- Geometría angular \rightarrow polaridad pequeña
 - Disuelven compuestos apolares y polares
- Fuerzas intermoleculares \rightarrow dipolo-dipolo
- Solubilidad \rightarrow similares a alcoholes

puntos de fusión y ebullición bajos

Reactividad

> Solo reaccionan con HI y HBr concentrado a T \uparrow

> Sustitución

- Paso 1 \rightarrow protonación del O del éter
- Paso 2 \rightarrow ataque del ion (Br^- o I^-) al carbono
 - En derivados de fenol ataca al carbono que no está en el anillo aromático

en exceso !!



la reacción para aquí

productos \rightarrow haluro de alquilo y alcohol

- Alcohol \rightarrow se protona de nuevo
- 2 a reacción \rightarrow se obtiene H $_2$ O y otro haluro de alquilo

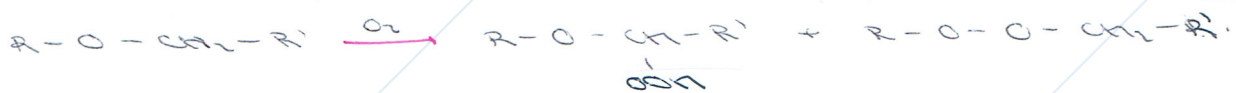


Productos



> Autooxidación

Éteres en presencia de $O_2 \rightarrow$ peróxidos (explosivos)



> Preparación de éteres → síntesis de Williamson

↳ Necesito de alquilo primario + alcohol (alcoóxido)

↳ terciario daría eliminación y no es lo que queremos

↳ PASO 1 → preparación de alcoóxido

- Alcohol + Na, K, NaH...

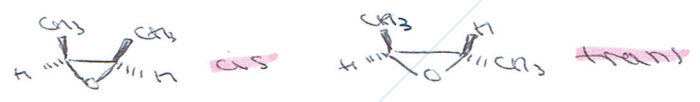


↳ PASO 2 → reacción de sustitución S_N2



Epóxidos

> Isomería geométrica



> Preparación de epóxidos

↳ Oxidación de alquenos con peroxiacidos

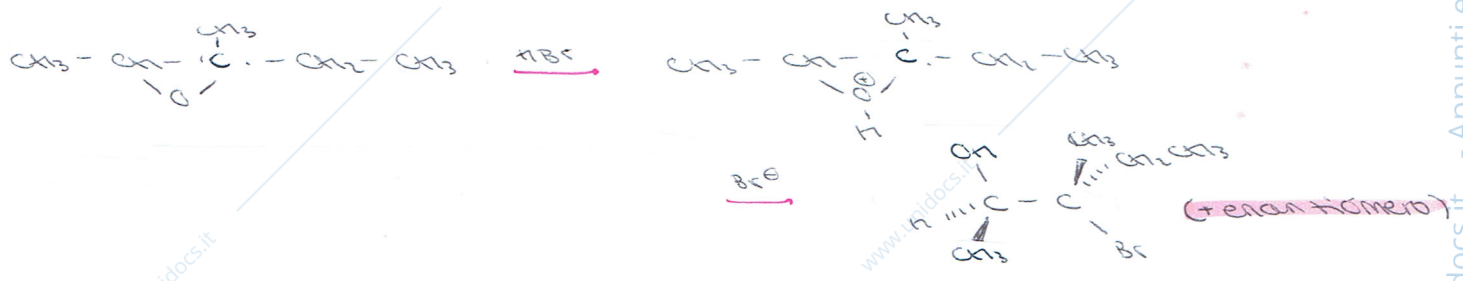
> Reacciones de apertura de anillo

↳ Nucleófilos fuertes → OH⁻ / OR⁻ / CN⁻ / SR⁻ / NH₃ / HCl / HBr / HI

↳ PASO 1 → protonación del O del éter

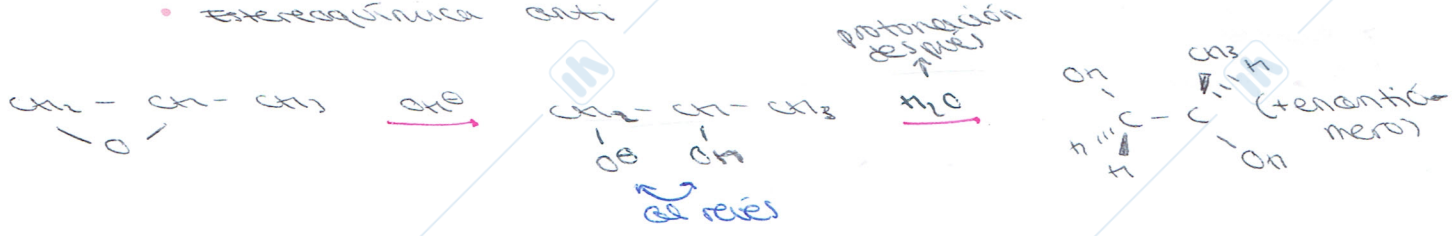
↳ Medio ácido

- Mecanismo S_N1 (no exactamente)
- Ataque del nucleófilo en el C más sustituido
- Estereoselectividad anti



↳ Medio básico

- Mecanismo S_N2
- Ataque del nucleófilo en el C menos sustituido
- Estereoselectividad anti



Tema 12 : aminas

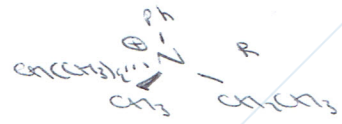
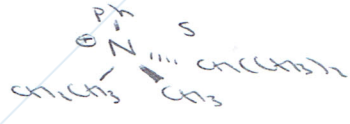
Generalidades

> Clasificación

- Amónico
- Amina primaria, secundaria y terciaria
- Amino cuaternario

> Estructura

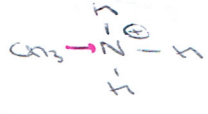
- Geometría piramidal → hibridación sp³ del nitrógeno
- Soles de amino cuaternario → geometría tetraédrica



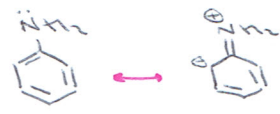
piramidalidad

> Propiedades físicas

- Aminas polares
- Efectos frente de H → primarias y secundarias
 - terciarias → solo en alcohol y glicoles polares y próticos
- Básicas → captan protones fácilmente
 - Alquilaminas → + básicas que amoníaco
 - Aminas aromáticas → - básicas que amoníaco



efecto inductivo



efecto conjugativo

+ grupo alquilo + basicidad

disficulta la protonación

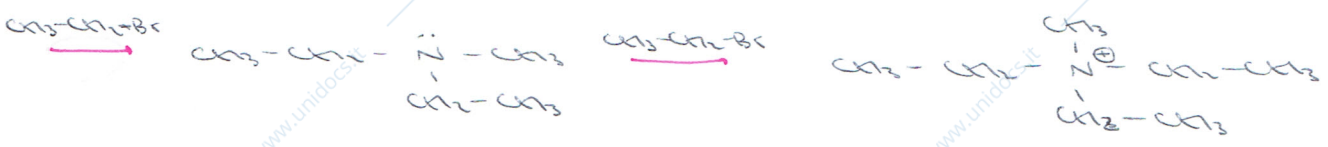
Reactividad

> Sustitución nucleófila con haluros de alquilo

- Amina → actúa como nucleófilo
- Producto → haluros de amonio alquilados
- Reacción

S_N1 o S_N2 depende del haluro

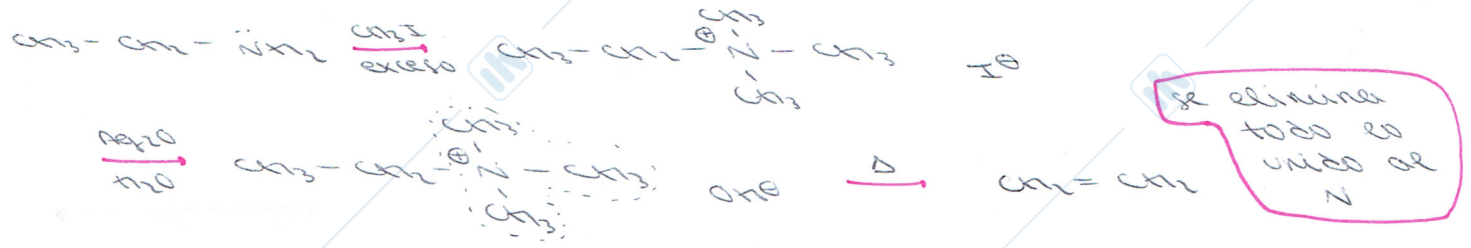
- Par de e⁻ del N atacan al carbono unido al halógeno → halógeno se separa
- N queda unido al C que atacó
- Polialquilación → sigue reaccionando con el haluro de alquilo (en exceso)



[se pierde un protón cada vez]

> Eliminación de Hofmann

- ↳ Paso 1 → metilación exhaustiva de la amina con CH_3I (sustitución → alquilación)
- ↳ Paso 2 → sal de amonio se trata con Ag_2O y H_2O
 - el ion halógeno se intercambia por OH^-
- ↳ Paso 3 → eliminación (calentamiento)
 - producto mayoritario → alqueno menos sustituido



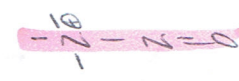
> Nitrosación de aminas

- ↳ Reacción con $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} \quad [:\text{N}=\text{O}: \leftrightarrow :\text{N} \equiv \text{O}^+]$ ion nitrosonio
- ↳ Aminas primarias → $\text{NANO}_2 + \text{HCl}$

- Amina ataca al ion nitrosonio → N-nitrosamina (tautomería)
- Final → catión diazonio



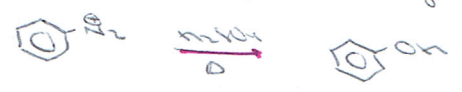
- ↳ Aminas secundarias
 - dan N-nitrosaminas sin tautomería
- ↳ Aminas terciarias
 - dan un catión diazonio



- ↳ Aminas aromáticas
 - Igual que las primarias
 - catión diazonio estable (tiene forma resonante)

> Reacciones de las sales de diazonio aromáticas

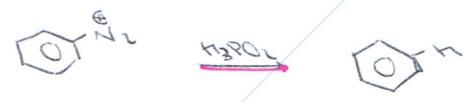
- ↳ con HNO_2 y H_2O y calor → sustitución → fenol



- ↳ con CuCN → sustitución



- ↳ con H_3PO_2 → sustitución por un hidrógeno



> Síntesis de aminas

- ↳ Aminas primarias → derivado halogenado con NH_3 **SN**

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari