

TEMA 5: haluros d alquilo.

Propiedades físicas.

Estan determinadas x el **tamaño** dl halogeno y x la polaridad dl enlace C-X debida ala diferencia d electronegatividad entre estos, q hace q el punto d ebullicion d los haloalcanos sea + alto k el d los alcanos.

La fuerza dl enlace C-X decrece al aumentar el tamaño dl X, ya q el orbital p q se une a los sp^3 dl C es cada vez + grande, x lo k la nube electronica se hace + difusa y el solapamiento sera + pobre. Alo largo dla serie F, Cl, Br, I la fuerza dl enlace disminuye y la longitud el enlace aumenta.

La polarizabilidad es la capacidad d los e^- q rodean al nucleo xa responder a un campo electrico. + polarizabilidad + tamaño + p d eb + fuerzas d London.

Reacciones d sustitucion nucleofilica. Mecanismos S_N1 y S_N2 .

Un nucleofilo reacciona con un haluro d alquilo dando lugar ala sustitucion dl halogeno. La rotura dl enlace C-X es heterolitica.

El grupo saliente dla sustitucion no tiene xk ser siempre un halogeno. Debe ser un buen grupo saliente, xa ello tiene q ser estable. Pueden estar cargados negativamente (halogenos) o pueden ser neutros.

-Reaccion S_N2 (bimolecular, en **un** paso): el nucleofilo se acerca x la cara opuesta al grupo saliente. Es bimolecular xk los 2 reactivos intervienen en el estado d transicion. Se produce una inversion dla configuracion alrededor d un centro quiral.

-Reaccion S_N1 (unimolecular, dos pasos): solo depende dla concentracion d uno d los reactivos, y la concentracion dl otro no interviene en el paso determinante (lento). Se forma como IR un carbocation.

El carbocation es una especie muy reactiva, xo en disolucion presenta una cierta estabilidad debido ala solvatacion, en la q el disolvente contrarrestan la carga positiva dl carbocation. Tbien se estabilizan x hiperconjugacion; los + estables son los terciarios y el q menos el metilo. Como el carbocation tiene hibridacion sp^2 el ataque se puede producir x ambas caras, produciendo una mezcla racemica.

Factores q afectan ala velocidad dlas reacciones S_N1 y S_N2 .

Según diversos factores, los haloalcanos pueden reaccionar x mecanismo S_N1 o S_N2 :

1- Naturaleza dl sustrato:

En la S_N2 el orden d reaccion seria: metilo $> C 1^\circ > C 2^\circ > C 3^\circ$, x efectos estericos, ya q cnt mas sustituyentes tenga el centro d reaccion mas dificultad tendra el nucleofilo xa entrar x la cara opuesta.

En la S_N1 el orden d velocidad depende dla estabilidad dl carbocation formado.

2- Naturaleza y estructura dl nucleofilo:

En una S_N1 no afecta ya q el nucleofilo no se encuentra en el paso determinante dla reaccion. Un nucleofilo fuerte reacciona rapidamente con el sustrato, y uno debil lo hace lentamente en las mismas condiciones.

Un nucleófilo cargado negativamente es + fuerte k su ácido conjugado. A medida q bajamos en un grupo d la TP hay + nucleofilia. Al ser los átomos + electronegativos (avanzando en un grupo) van perdiendo su carácter nucleofílico.

3- Efecto dl disolvente:

Los disolventes proticos (H₂O y alcoholes) llevan H unidos al elemento electronegativo e interaccionan con los iones, formando una capa d disolvente q rodea al nucleófilo. El F⁻ tiene una gran capa d solvatación ya q es muy pequeño y la carga está muy concentrada, así en el ataque le cuesta mucho trabajo alcanzar al C.

Los disolventes polares aproticos (DMF, DMSO, DMA, HMPT) no llevan H unidos directamente al elemento + electronegativo. Solvatan a los cationes y dejan libres a los aniones, aumentando la velocidad d estos como nucleófilos. De esta forma los disolventes polares aproticos aumentan la velocidad en una reacción S_N2.

4- Grupo saliente:

El mejor grupo saliente es el q da lugar a moléculas muy estables cnd se separan. No se dan grupos salientes q den lugar a bases fuertes.

El mecanismo S_N1 está favorecido x sustratos q den lugar a carbocationes estables, nucleófilos débiles y disolventes proticos. Se produce mayormente en haloalcanos terciarios.

El S_N2 está favorecido x sustratos no impedidos estéricamente, nucleófilos fuertes y disolventes polares aproticos. Suelen darla los haloalcanos - sustituidos.

Reacciones d eliminación.

Un fragmento d la molécula se elimina d **C adyacentes** y se forma un **doble enlace**. Se suelen usar **sales d Na o d K**, a partir d un alcohol. Tb hay 2 mecanismos posibles.

-E2 (bimolecular, 1 paso): hay varias posibilidades xa la formación d un doble enlace. Usando una **base pequeña** (CH₃O⁻, CH₃CH₂O⁻, -OH), el producto mayoritario es el + estable, o sea el **mas sustituido** (regla d *Saytsev*). Usando una **base voluminosa** como terc-butoxido se favorece la formación d alqueno **menos sustituido** (regla d *Kofmann*) ya q le resulta + fácil eliminar un H⁺ d un C 1° k d uno 2°.

-E1 (unimolecular, en 2 pasos): se forma un **carbocation**.

Xa k una **E2** sea efectiva es necesario k se encuentren los átomos q van a ser eliminados en forma **ANTI**, lo cual condiciona la esteoquímica d alqueno formado.

Competencia sustitucion-eliminacion.

Los derivados 1°s (no impedidos) reaccionan x un mecanismo bimolecular. Se dan productos d sustitución excepto al emplear **bases fuertes, muy impedidas** (terc-butoxido). Con **buenos nucleófilos** se producen **S_N2**. Con nucleófilos débiles (H₂O y alcoholes) la reacción no se produce o es muy lenta.