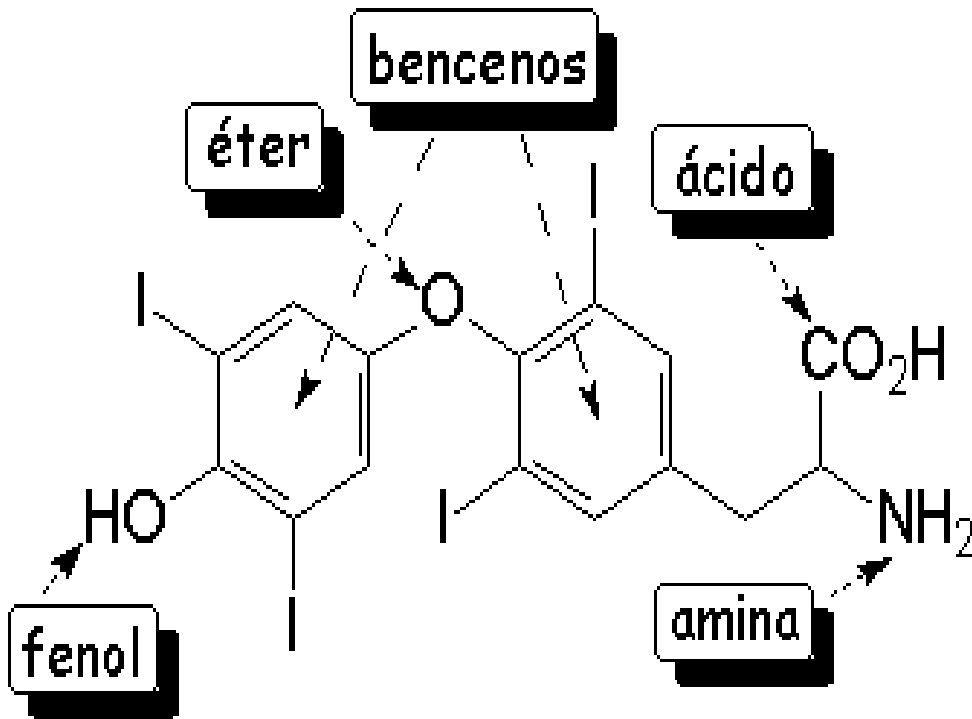

UNIDAD 4

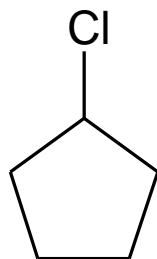
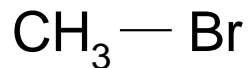
COMPUESTOS HALOGENADOS

- ❖ Los compuestos halogenados son de uso corriente en la vida cotidiana: disolventes, insecticidas, intermedios de síntesis, etc.
- ❖ No es muy común encontrar compuestos de origen natural que sólo tengan halógenos pero sí con otras funciones.
- ❖ Hay algunos importantes:

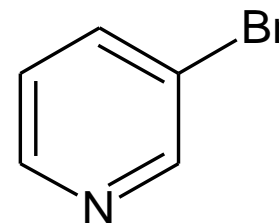
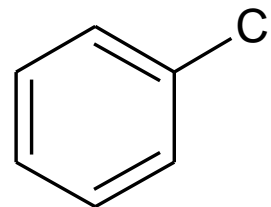


Tirosina
Sustancia segregada por la glándula tiroides: influye sobre el crecimiento, el desarrollo y maduración del organismo, regulación del metabolismo basal, etc.

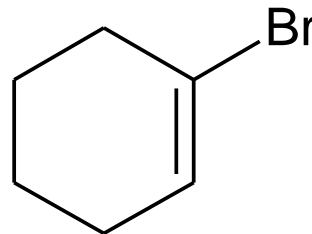
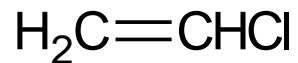
Los haluros pueden ser de alquilo, arilo o vinilo



Halogenuros de alquilo



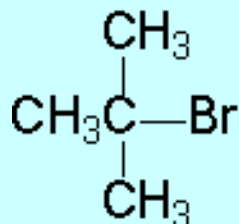
Halogenuros de arilo



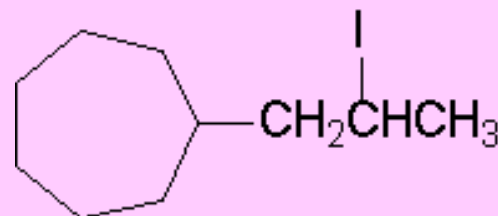
Halogenuros de vinilo

NOMENCLATURA

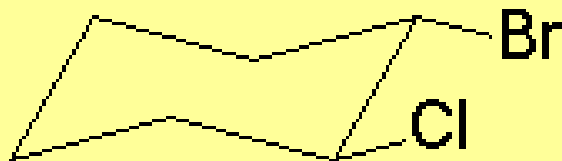
En la nomenclatura de la IUPAC el halógeno se considera como un sustituyente, con su número localizador, de la cadena carbonada principal. Sólo en casos especialmente sencillos los compuestos pueden nombrarse como halogenuros de alquilo



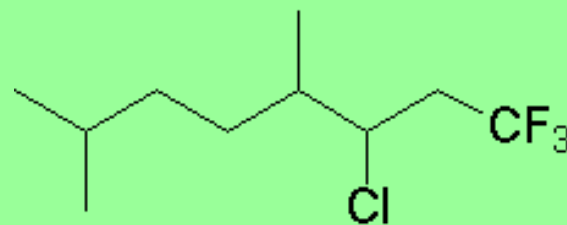
2-Bromo-2-metilpropano
(bromuro de *terc*-butilo)



(2-Iodopropil)-cicloheptano



1-Bromo-2-clorociclohexano

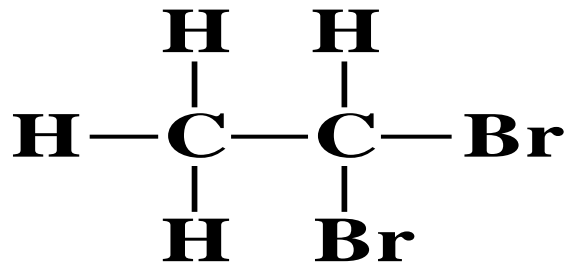


1,1,1-Trifluoro-3-cloro-
4,7-dimetiloctano

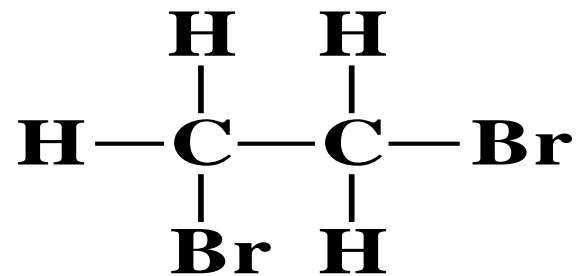
Tipos de Haluros de Alquilo

| Haluros de metilo | Haluros primarios | Haluros secundarios | Haluros terciarios |
|--------------------------|-------------------------------------|---|---|
| $\text{CH}_3 - \text{X}$ | $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{X}$ | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{CH} - \text{X} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{X} \\ \\ \text{R} \end{array}$ |

Dihaluros



Geminales



Vecinales

Propiedades Físicas

Solubilidad

❖ Los haloalcanos son insolubles en agua porque no forman enlaces por puente de H. Son solubles en solventes orgánicos de baja polaridad: benceno, éter, cloroformo.

Puntos de ebullición

❖ Los haloalcanos tienen puntos de ebullición mayores que los correspondientes alcanos:



(H) -0.5°C

(F) 32.5°C

(Cl) 78.4°C

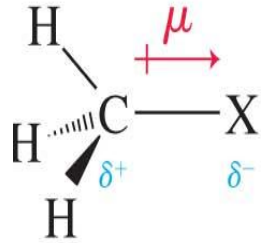
(Br) 101.6°C

(I) 130.5°C

❖ La polaridad del enlace carbono-halógeno hace que aparezcan fuerzas intermoleculares dipolo-dipolo más fuertes.

❖ A medida que descendemos en el grupo de los halógenos, el punto de ebullición del correspondiente haloalcano aumenta ya que, al descender, el peso atómico y la polarizabilidad del halógeno aumentan y así lo hacen las fuerzas de London.

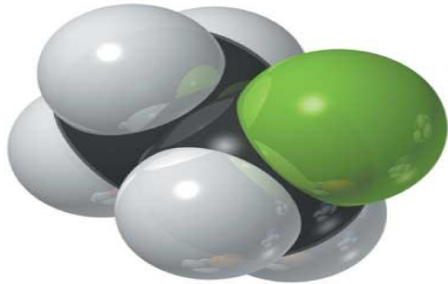
Electronegatividad



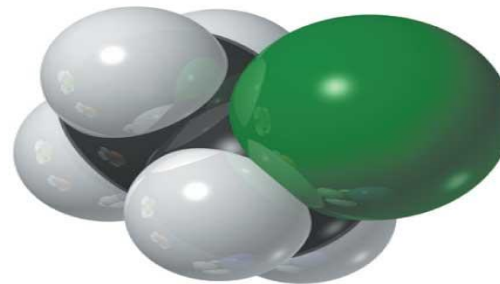
$$\mu = 4.8 \times \delta \times d$$

donde δ es la carga y d la longitud de enlace

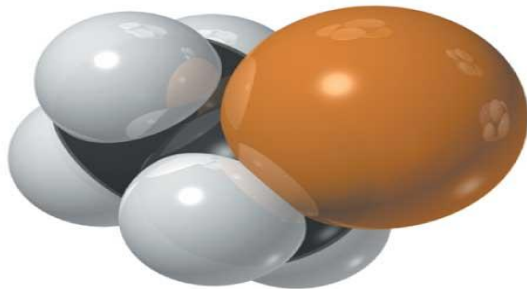
| | |
|-----------|------------|
| C | 2.5 |
| F | 4.0 |
| Cl | 3.0 |
| Br | 2.8 |
| I | 2.5 |



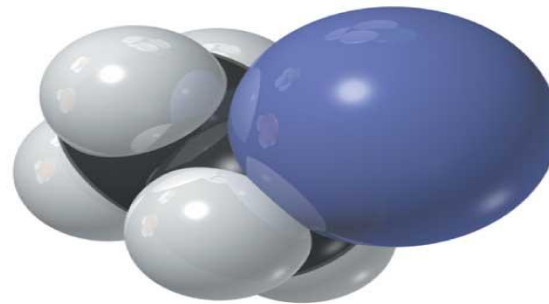
fluoruro de etilo, pe = -38°C



cloruro de etilo, pe = 12°C



bromuro de etilo, pe = 38°C



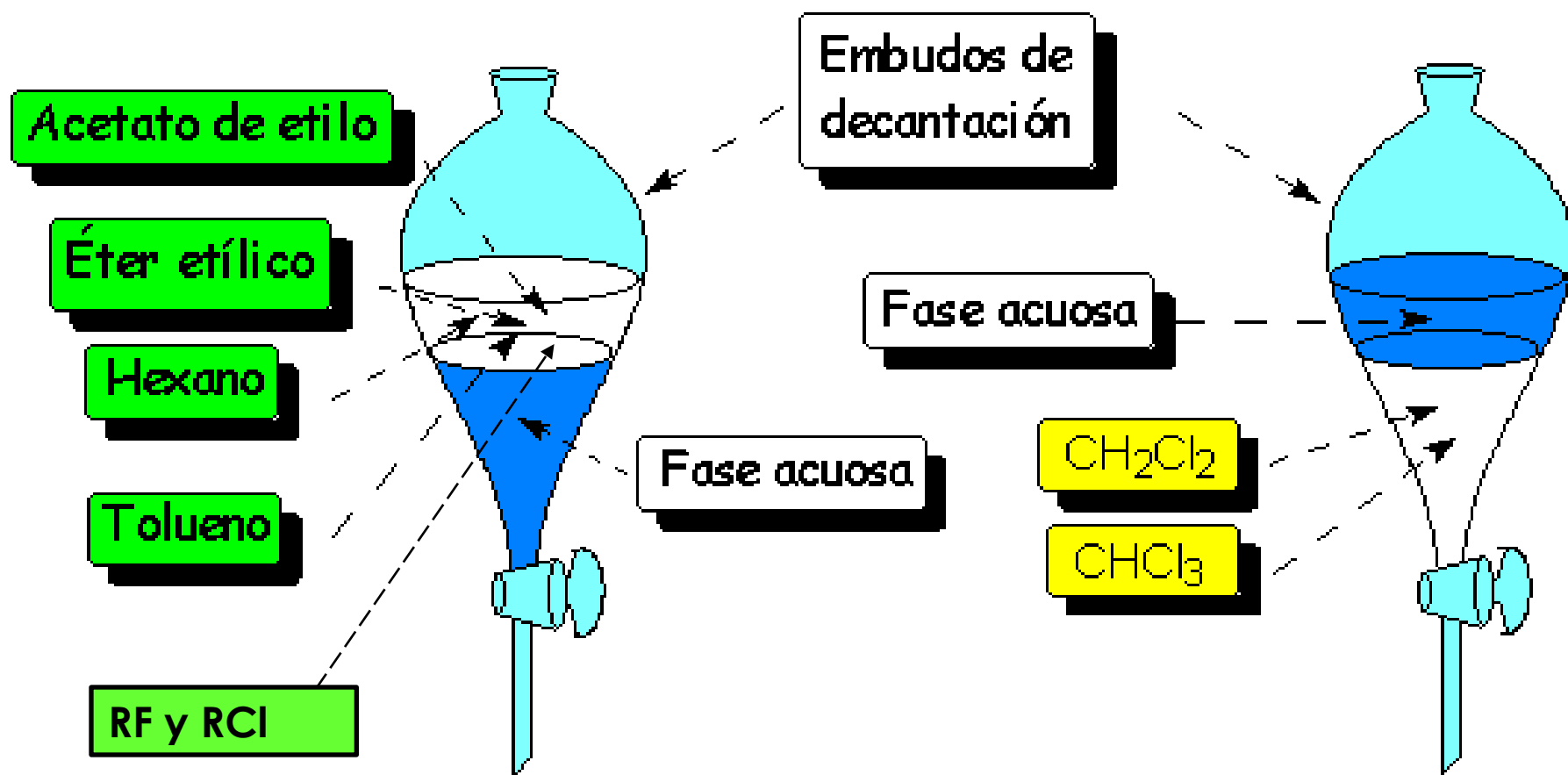
yoduro de etilo, pe = 72°C

- ❖ La fortaleza del enlace carbono-halógeno (C-X) decrece según descendemos en la tabla.
- ❖ La polaridad también lo hace pero en mucha menor medida.

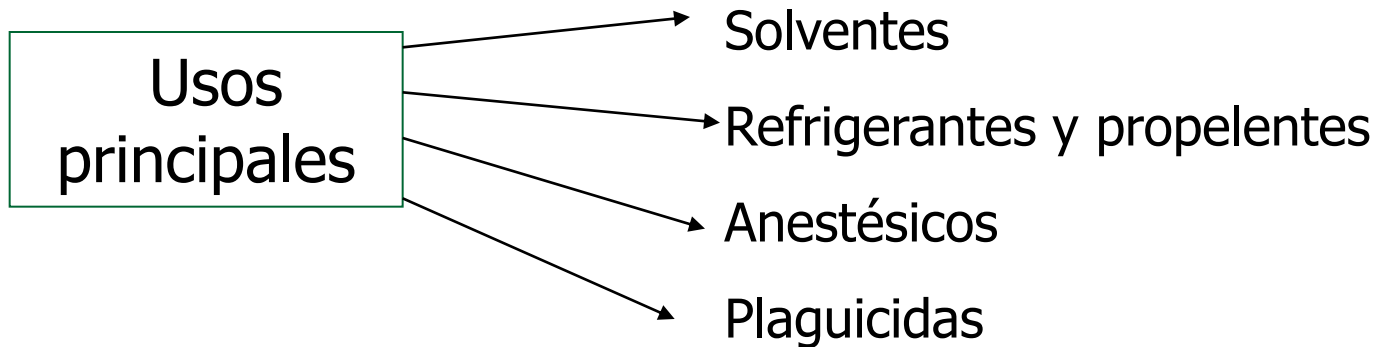
| Halometano | Longitud (Å) | μ (D) | Fortaleza (kcal/mol) |
|--------------------|--------------|-----------|----------------------|
| CH ₃ F | 1.39 | 1.81 | 110 |
| CH ₃ Cl | 1.78 | 1.86 | 85 |
| CH ₃ Br | 1.93 | 1.78 | 71 |
| CH ₃ I | 2.14 | 1.64 | 57 |

Densidad

- ❖ Mientras que muchos compuestos orgánicos son más ligeros que el agua, la mayoría de los haluros de alquilo son más densos que ella.
- ❖ Algunos monofluoruros y monocloruros de alquilo presentan densidades menores que el agua.



Aplicaciones de los Compuestos Halocarbonados



Solventes

- ❖ Buenos solventes de grasas e hidrocarburos por su baja capacidad de inflamación, de allí que fueron reemplazando a la bencina y hexano (muy inflamables) en la industria del lavado en seco
- ❖ Empleados en extracciones desde medios acuosos, por su baja solubilidad en agua y su elevada densidad que ayuda a la recuperación de las fases (más pesadas)
- ❖ Son importantes los derivados del Metano, Etano y Etileno

Solventes derivados del metano:

- Son tóxicos y cancerígenos en este orden:

CCl_4 (tetracloruro de carbono) > CHCl_3 (cloroformo o triclorometano) >
> CH_2Cl_2 (cloruro de metileno o diclorometano)

- El cloruro de metileno se emplea en el descafeinado del grano entero del café. Debido a su toxicidad actualmente es reemplazado por CO_2 líquido

Solventes derivados del etano:

- El 1,1,1-tricloroetano ($\text{CCl}_3\text{-CH}_3$) o metilcloroformo se emplea en tintorería para reemplazar al tetracloruro de carbono por su toxicidad
- Se encuentra en materiales de construcción, productos para limpiar, pinturas y agentes para desengrasar metales

Solventes derivados del etileno:

- El tricloroetileno ($\text{Cl}_2\text{C=CHCl}$) y el tetracloroetileno o percloroetileno ($\text{Cl}_2\text{C=CCl}_2$) se emplean en tintorería y desengrasado de metales
 - También son reemplazados por el 1,1,1-tricloroetano
-

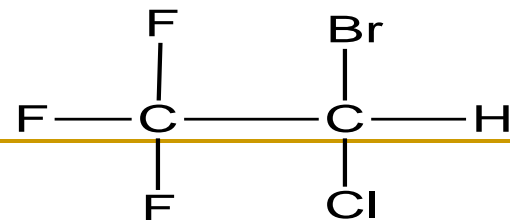
Refrigerantes y Propelentes

- Los compuestos halocarbonados denominados Freones poseen propiedades termodinámicas que los hacen fácilmente condensables
- Al comprimirlos y luego dejar caer la presión, permiten su vaporización tomando calor del medio, de allí su aplicación como refrigerantes
- Son menos peligrosos que el amoníaco desde el punto de vista medioambiental cuando hay fugas en el sistema, por lo cual lo reemplazan
- También son aplicados como gases impulsadores de aerosoles y como agentes espumantes en distintos productos envasados en los denominados "spray" como los perfumadores de ambiente, perfumes, cremas de afeitado, insecticidas de uso doméstico, pinturas

Anestésicos

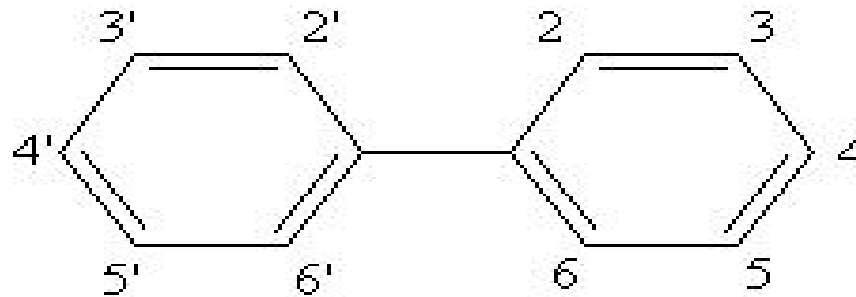
- El desarrollo de la cirugía tuvo avances importantes con los anestésicos
- El Cloroformo (CHCl_3) fue un primer anestésico empleado, pero por sus efectos secundarios, fue retirado y se desarrollaron otros como el

Halotano: $\text{CF}_3\text{-CHBrCl}$



Bifenilos policlorados (PCBs)

- Son otro grupo de compuestos halocarbonados con diversas aplicaciones industriales como plastificantes, solventes, refrigerantes, aislantes, fluidos de transferencia de calor, etc.
- Están constituidos por una mezcla compleja de los distintos productos de sustitución (209 isómeros posibles) de H por Cl en la molécula de bifenilo (contienen de un 21 a 68 % de Cl)

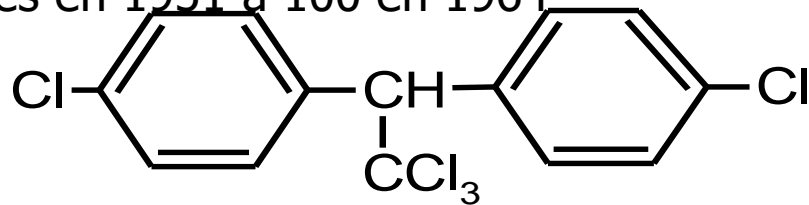


Plaguicidas

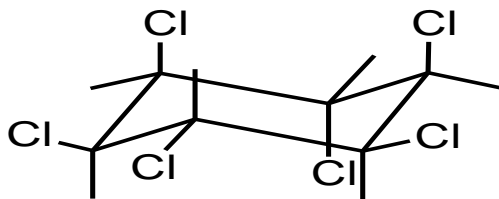
➤ Son sustancias empleadas en la eliminación de plagas que producen epidemias o consumen los productos de los campos cultivados

➤ Entre los plaguicidas halogenados uno de los primeros sintetizados y empleados (1942) fue el DDT (dicloro difenil tricloroetano) que eliminó las epidemias de tifus en el frente europeo y redujo los casos de malaria en la

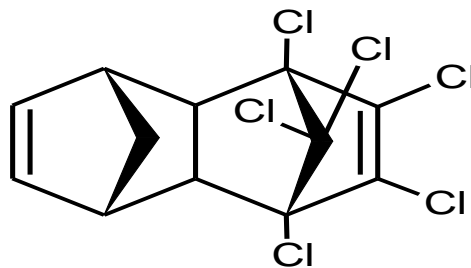
India de 5 millones en 1951 a 100 en 1964



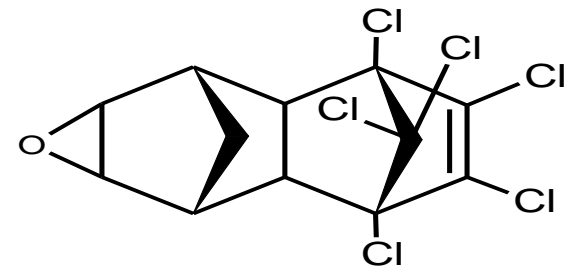
➤ Otros plaguicidas de uso común son:



Lindano



Aldrín

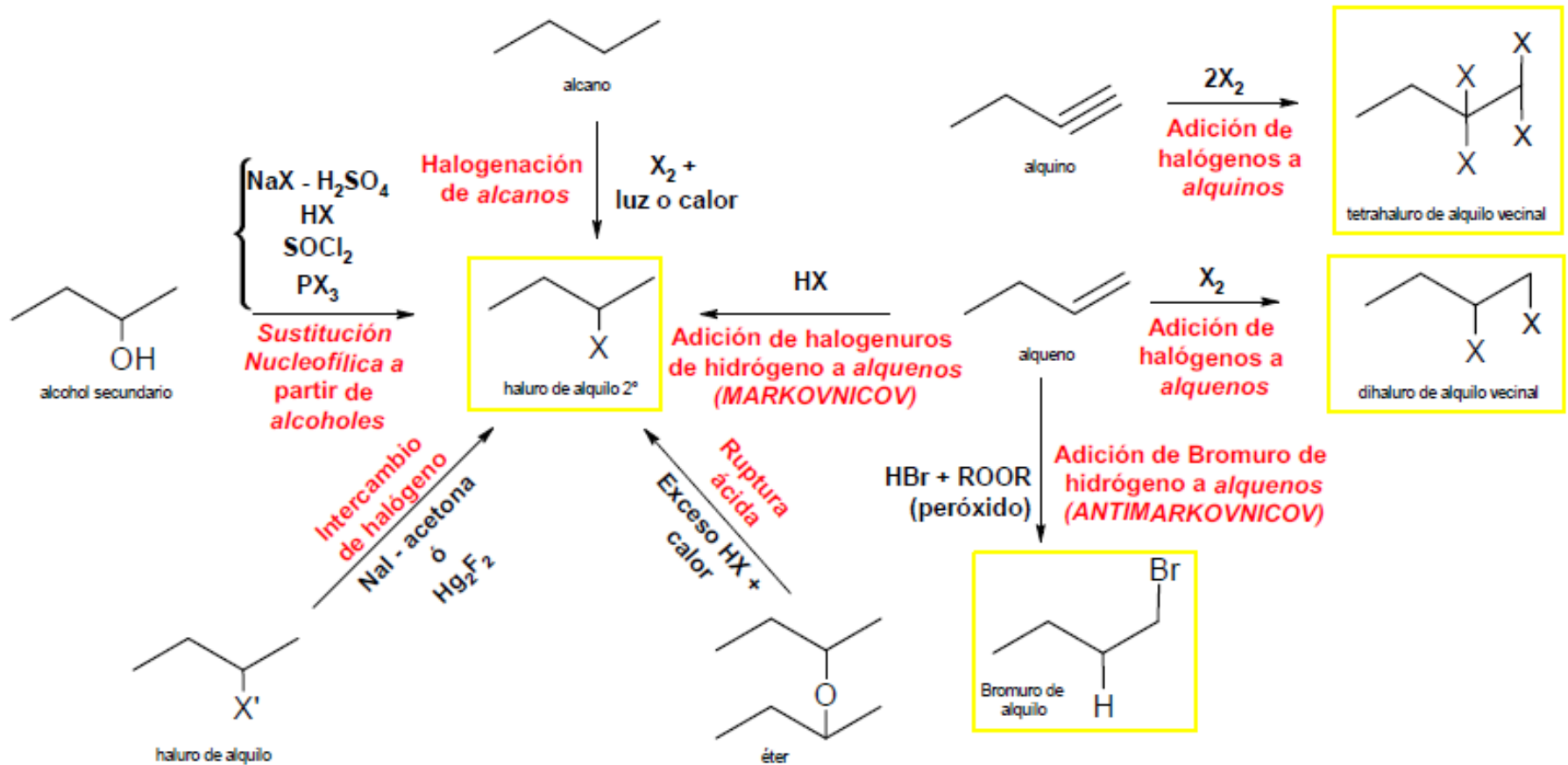


Dieldrín

IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO POR LOS COMPUESTOS HALOCARBONADOS

- Los halocarbonados son compuestos muy estables (**COPs: contaminantes orgánicos persistentes**) que pueden permanecer muchos años en el ambiente (pueden pasar los 100 años)
- La velocidad con la cual se producen y se arrojan al ambiente es mucho mayor que la velocidad con la que se destruyen por lo que se van acumulando, algunos en la estratósfera y otros en diferentes componentes de la tierra y los organismos vivos
- Es posible que las moléculas de DDT empleadas para eliminar la malaria en Asia aún estén presentes en el planeta como contaminantes persistentes
- El adelgazamiento de la capa de ozono sobre la Antártida, a comienzos de la primavera austral, está relacionado con la fotoquímica de los **Clorofluorocarbonos** (CFCs)
- Los PCBs son contaminantes persistentes y muy extendidos debidos a su inercia química y al uso de técnicas de desecho no cuidadosas (vertidos descontrolados durante su producción, uso, almacenaje y desecho)

SINTESIS DE HALUROS DE ALQUILO



Preparación

Industrial:

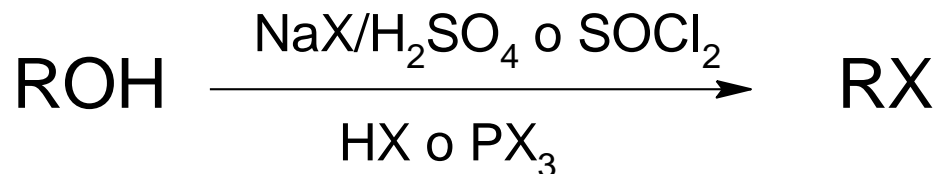
- ❖ Los cloruros, por su bajo costo, se preparan por halogenación directa de hidrocarburos a altas temperaturas.
- ❖ Se obtienen mezclas con cantidades variables de halógeno, que igualmente son útiles industrialmente.

Laboratorio:

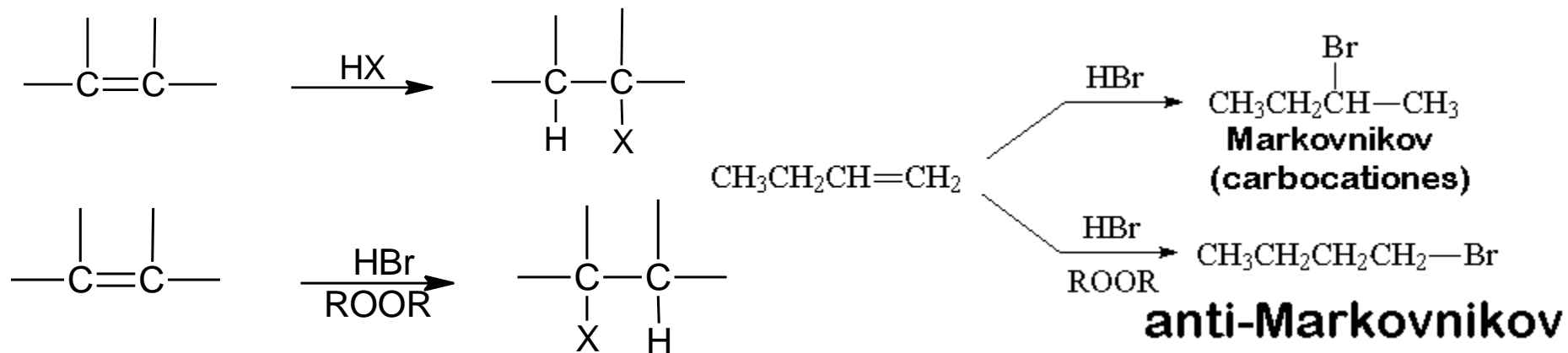
1. Halogenación de alcanos



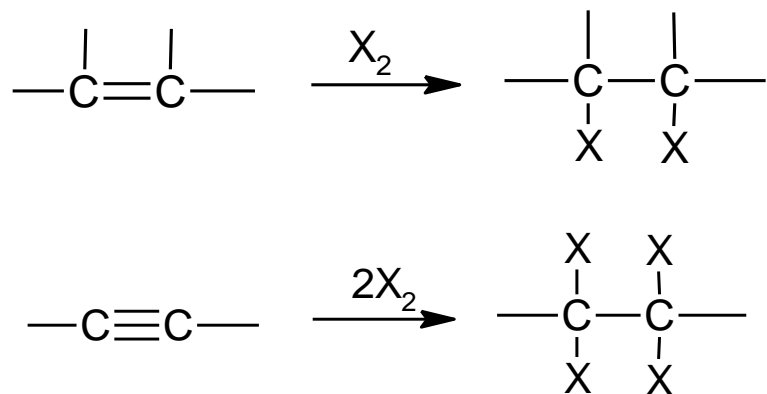
2. A partir de alcoholes



3. Adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos



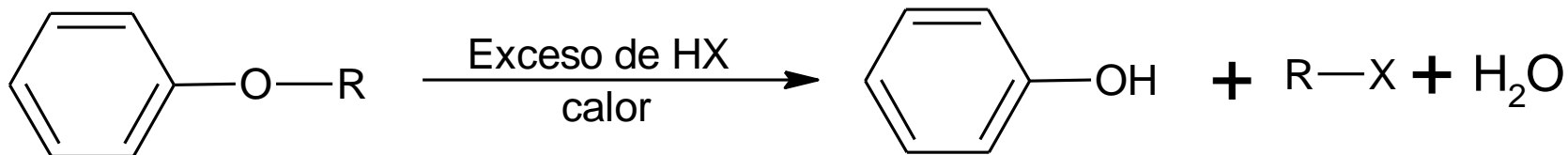
4. Adición de halógenos a alquenos y alquinos



5. Intercambio de halógeno



6. Ruptura ácida de éteres

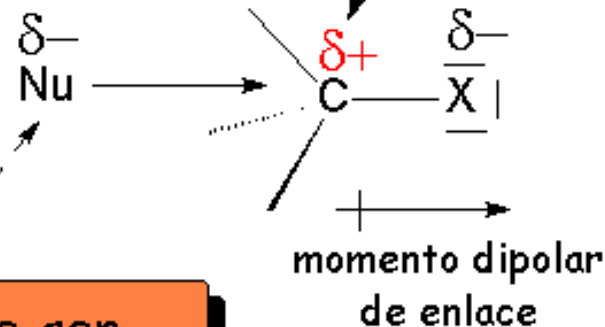


Reacciones de los halogenuros de alquilo

El enlace C-X está muy polarizado y, por ello, el carbono unido al halógeno en un haloalcano es un punto importante de reactividad

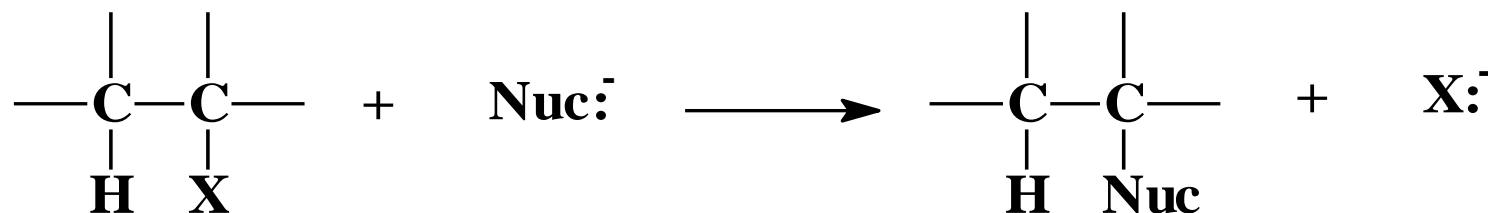


Carbono electrófilo deficiente en electrones



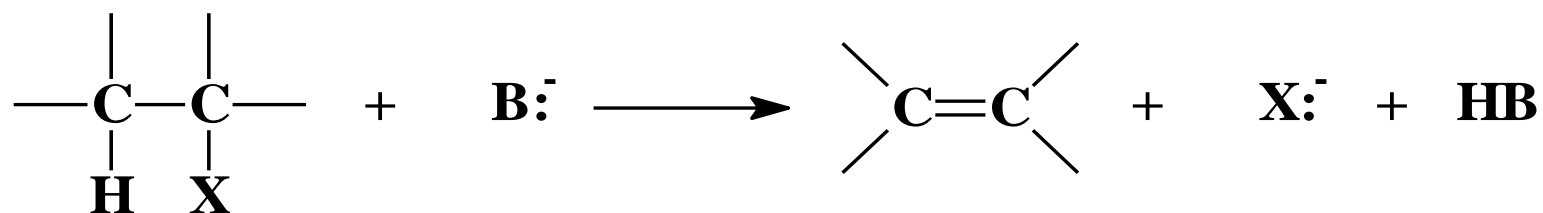
Susceptible de ser atacado por nucleófilos

Reacciones de Sustitución Nucleofílica



- ❖ El halógeno del haluro de alquilo es reemplazado por otro grupo
- ❖ El enlace polar C-X se rompe heterolíticamente y libera X⁻
- ❖ El grupo saliente, X⁻, es reemplazado por un nucleófilo

Reacciones de Eliminación

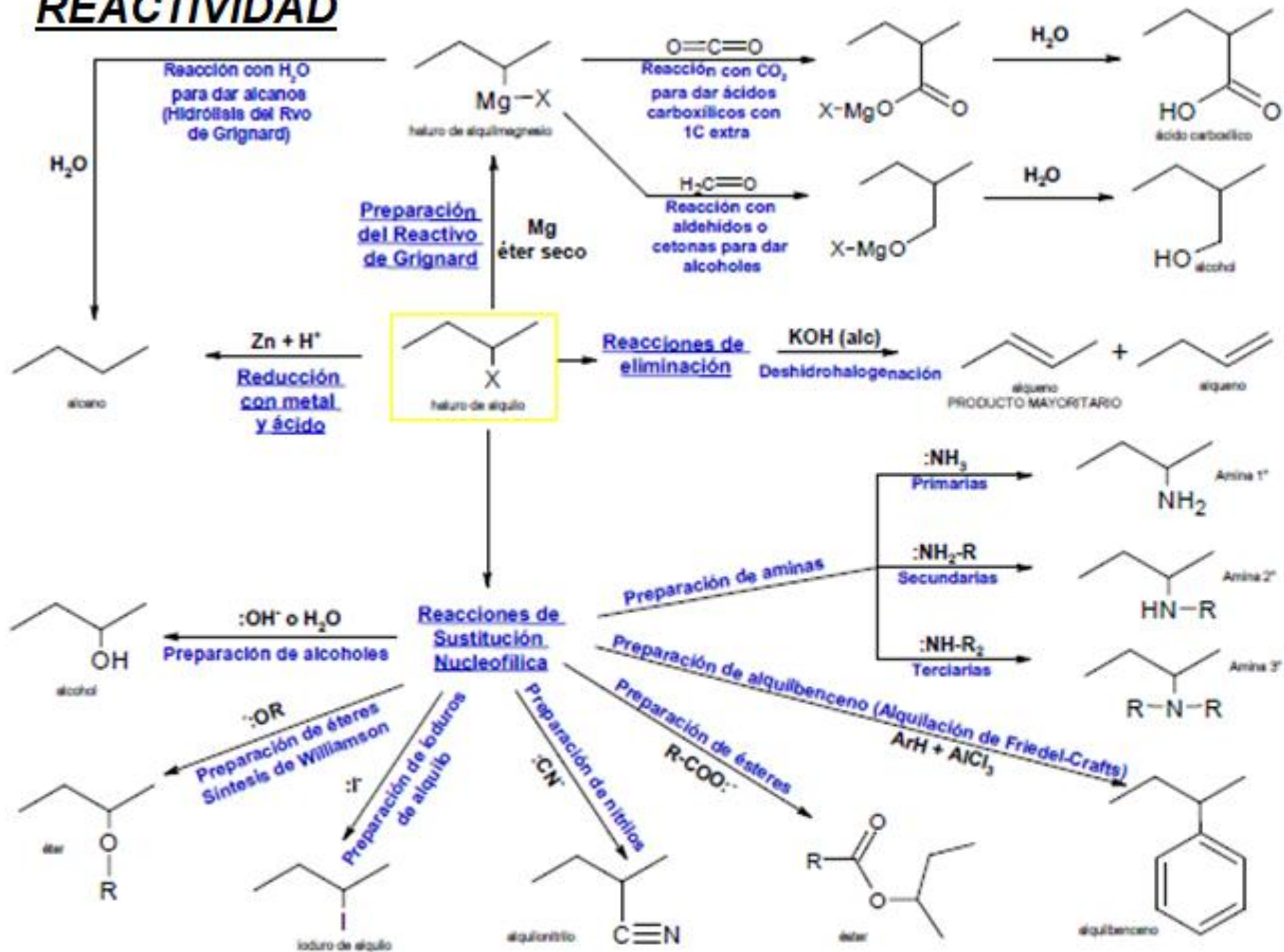


- ❖ El haluro de alquilo pierde el halógeno como ión haluro y también pierde un H⁺ del C adyacente
- ❖ Se forma un enlace pi. El producto es un alqueno
- ❖ También se llaman reacciones de deshidrohalogenación (-HX)

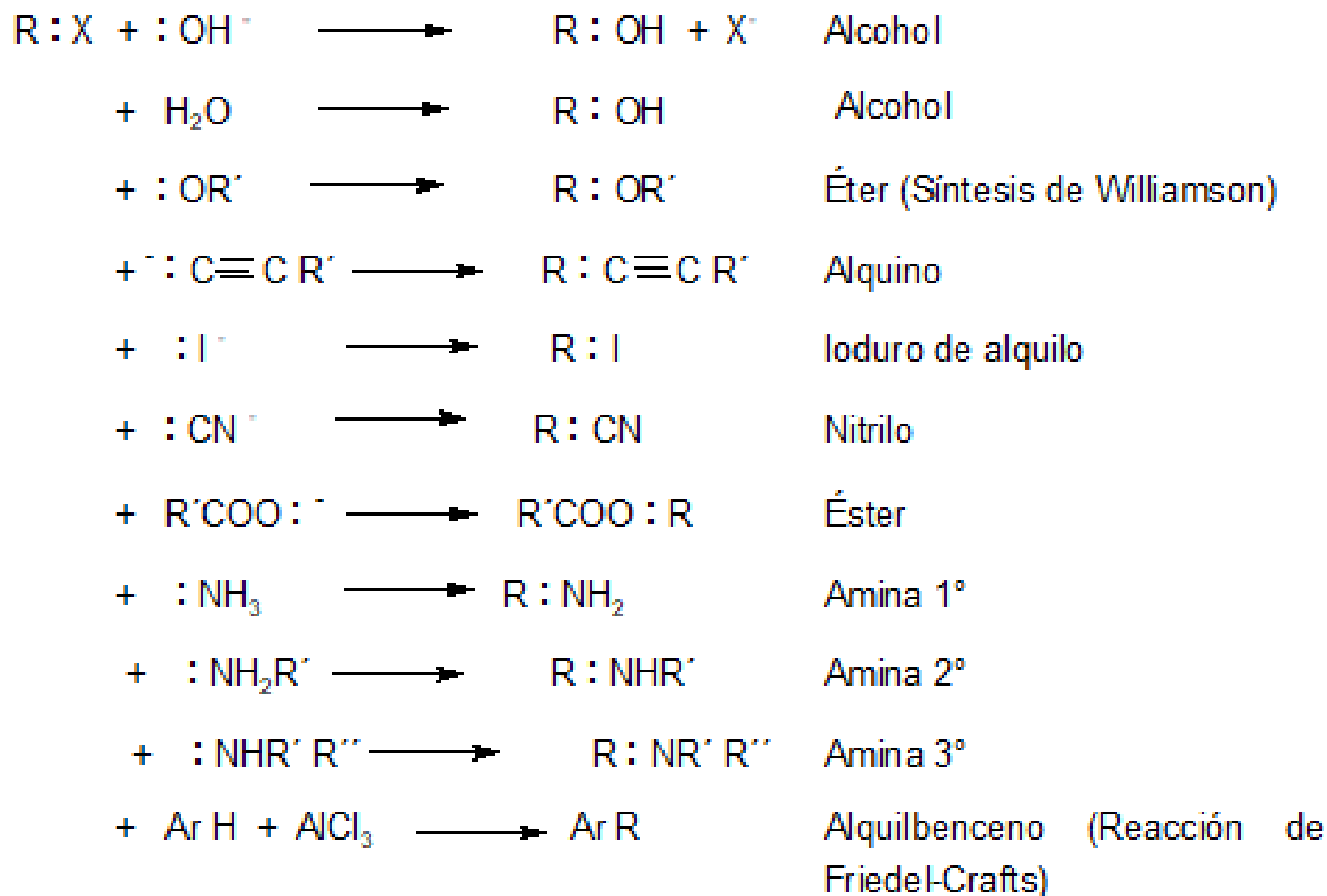
Las consecuencias de un halógeno para una molécula orgánica

<https://www.youtube.com/watch?v=H-clxwGH5NA>

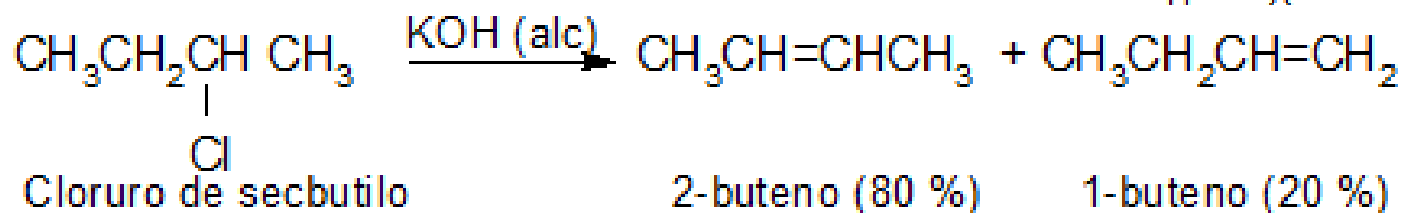
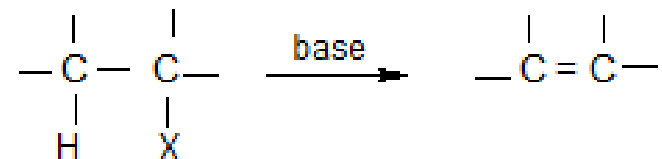
REACTIVIDAD



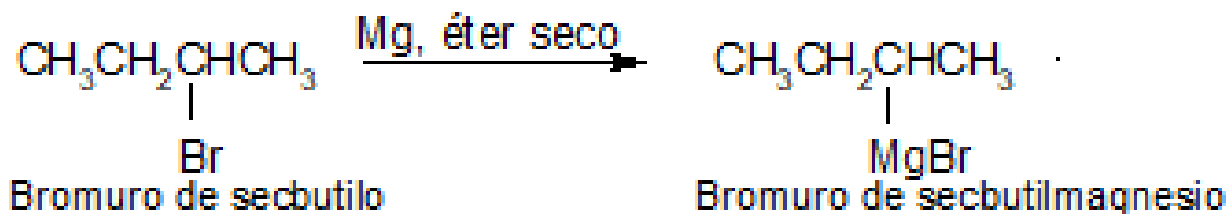
SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA



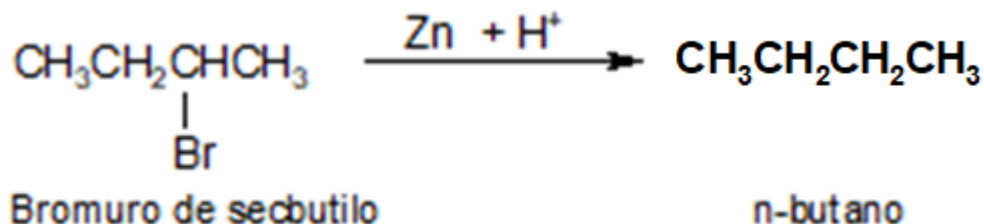
DESHIDROHALOGENACIÓN: ELIMINACIÓN



PREPARACIÓN DEL REACTIVO DE GRIGNARD

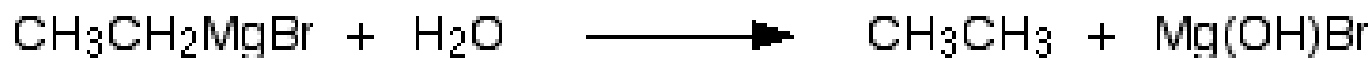


REDUCCIÓN

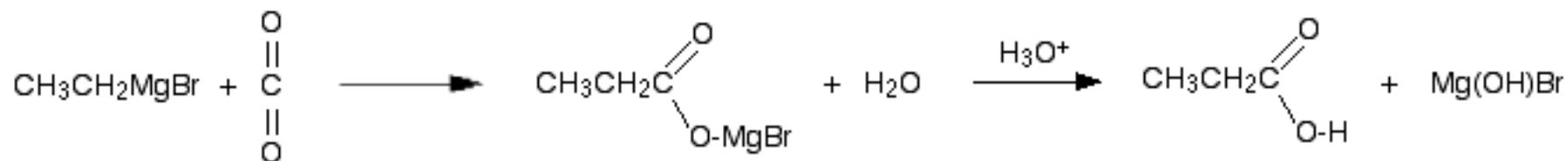


Usos de los reactivos de Grignard

Reacciona con agua para dar alcanos



Reacciona con CO_2 para dar ácidos carboxílicos con un carbono adicional



Reacciona con aldehídos y cetonas para dar alcoholes

