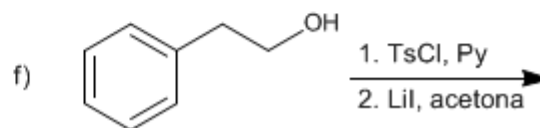
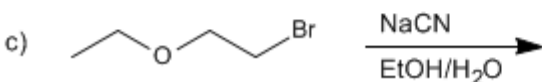
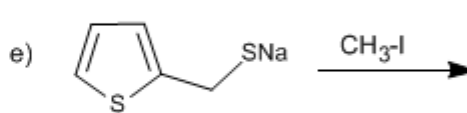
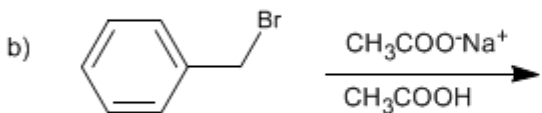
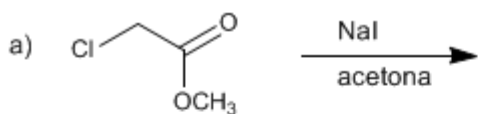
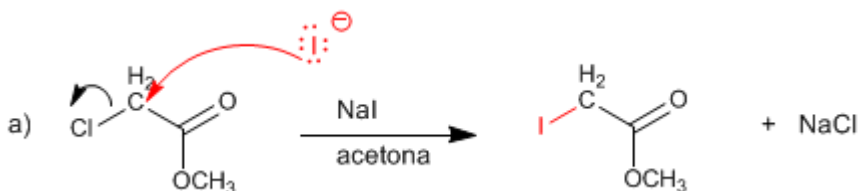


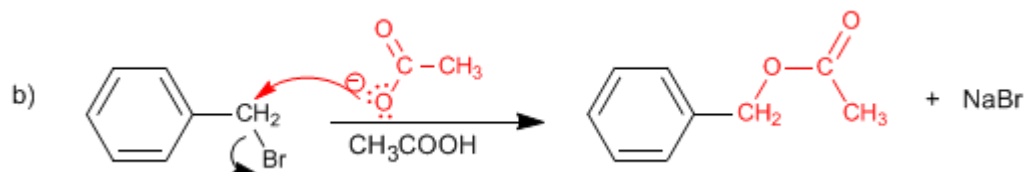
Completar las siguientes reacciones:



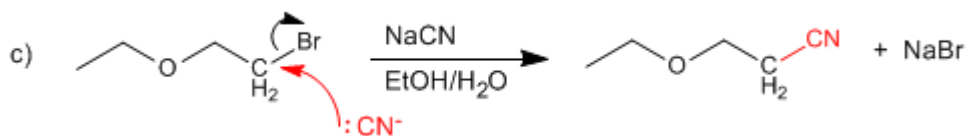
Solución



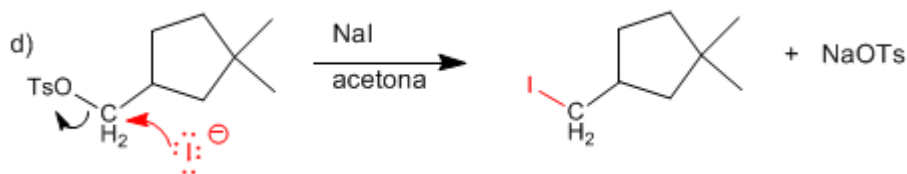
El ion ioduro actúa como nucleófilo reemplazando al cloruro.



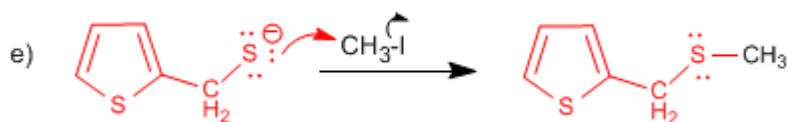
El ion acetato reemplaza mediante mecanismo S<sub>N</sub>2 al bromo.



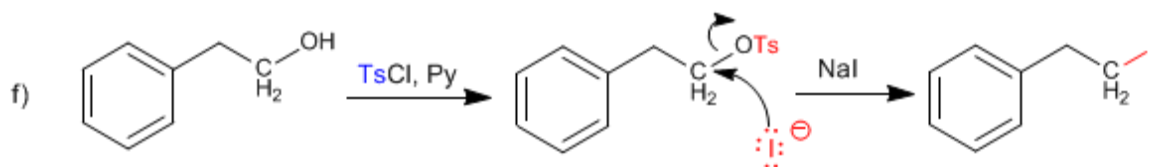
El ion cianuro actúa como nucleófilo reemplazando el bromo.



El tosilo es reemplazado mediante mecanismo  $S_N2$  por yoduro.



El compuesto de azufre ataca al carbono del yoduro de metilo, reemplazando el yodo.



Esta última reacción transcurre en dos etapas. En la primera se obtiene un buen grupo saliente, mediante el empleo de cloruro de tosilo. En la segunda etapa se produce la sustitución del tosionato por yoduro.

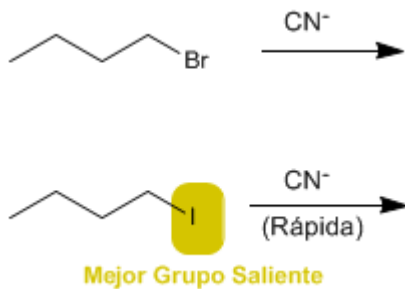
## Reacciones Sustitución - $S_N2$ - Problema 2

Para cada uno de los siguientes pares de moléculas (o reacciones) indique cual tendrá lugar más rápidamente. Razone la respuesta.

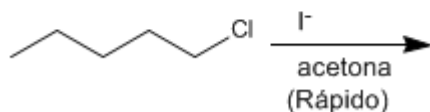
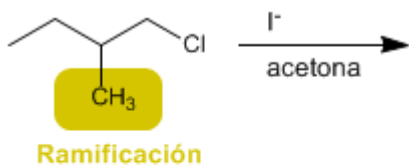
- 1-Bromobutano o 1-yodobutano con cianuro de sodio en DMSO.
- 1-Cloro-2-metilbutano o 1-cloropentano con yoduro de sodio en acetona.
- 1-Clorohexano o clorociclohexano con yoduro de sodio en etanol/agua.
- Solvólisis de 1-bromo-2,2-dimetilpropano o 2-bromo-2-metilpropano en metanol.
- 1-Clorobutano con acetato de sodio en ácido acético o con metóxido de sodio en metanol.
- 1-Clorobutano con azida de sodio en etanol acuoso o p-toluensulfonato de sodio en etanol acuoso.

Solución

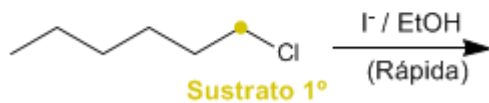
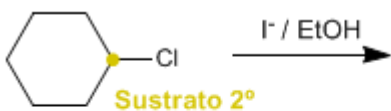
- a) El 1-Yodobutano reacciona más rápido, al ser el yodo mejor grupo saliente que el bromo.



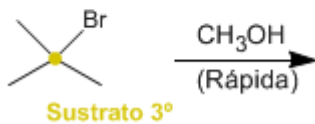
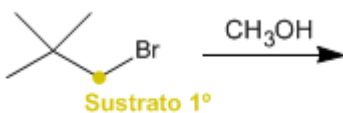
- b) Las ramificaciones en el carbono b disminuyen la velocidad de la  $S_N2$ .



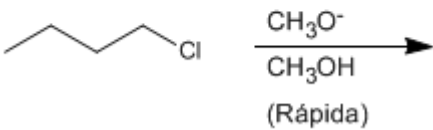
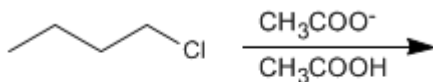
c) El sustrato primario (1-clorohexano) reacciona más rápido que el secundario



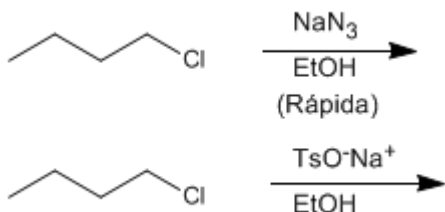
d) Los sustratos terciarios reaccionan más rápido que los primarios en SN1



e) El metóxido es mejor nucleófilo que el acetato y reacciona a mayor velocidad.



f) El ión azida mucho más básico y nucleófilo que el tosilato de sodio, reacciona a mayor velocidad.

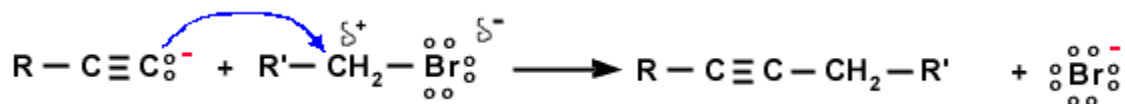


## Reacciones de sustitución.

En una reacción de sustitución podemos distinguir cuatro partes:

- **Sustrato.** Recibe este nombre la molécula en la cual tiene lugar la sustitución.
- **Reactivo o grupo entrante.** Es el átomo o grupo de átomos que ataca al sustrato.
- **Grupo saliente.** Es el átomo o grupo de átomos que es expulsado del sustrato.
- **Producto.** Es el resultado de la sustitución del grupo saliente por el nucleófilo.

Cuando el reactivo es un **nucleófilo** se produce una **sustitución nucleofílica**. Ejemplo:



El ataque se produce en el carbono indicado por la flecha azul puesto que el Br es más electronegativo que el C, por lo que el Br "tira" de los electrones del enlace (adquiriendo una carga parcial negativa) y llevándose dichos electrones al producirse el ataque del nucleófilo.

El nucleófilo puede tener carga negativa o neutra. El sustrato puede ser neutro o tener carga positiva. Existen, pues, cuatro posibilidades:

1.  $\text{Nu}^- + \text{R-L} \longrightarrow \text{Nu-R} + \text{:L}^-$
2.  $\text{Nu:} + \text{R-L} \longrightarrow [\text{Nu-R}]^+ + \text{:L}^-$
3.  $\text{Nu}^- + \text{R-L}^+ \longrightarrow \text{Nu-R} + \text{:L}$
4.  $\text{Nu:} + \text{R-L}^+ \longrightarrow [\text{Nu-R}]^+ + \text{:L}$

Si el **nucleófilo es negativo**, el **producto es neutro**.

Si el **nucleófilo es neutro**, el **producto es positivo**.

Estas reacciones pueden tener lugar según dos mecanismos diferentes:

- **Sustitución nucleofílica monomolecular (SN1).** En este caso la reacción procede por etapas, disociándose primero los compuestos en sus iones y reaccionando después estos iones entre sí. Se produce por medio de **carbocationes**.
- **Sustitución nucleofílica bimolecular (SN2).** En este caso la reacción transcurre en una sola etapa, produciéndose simultáneamente el ataque del reactivo y la expulsión del grupo saliente. En este caso, si el ataque tiene lugar sobre un **carbono quiral** se produce

una **inversión en la configuración**, aunque **puede no pasar de R a S o viceversa**, puesto que **el sustituyente puede alterar el orden de prioridades**.

## Reacciones de eliminación.

Estas reacciones pueden ser de dos tipos:

- **Eliminación monomolecular (E1)**. En este caso la reacción transcurre en dos etapas, para dar lugar a un **carbocatión** en una primera etapa y a un doble enlace en una segunda etapa; es una reacción competitiva con la SN1.
- **Eliminación bimolecular (E2)**. En este caso la reacción transcurre en una sola etapa a través de un agente nucleofílico. Si el sustrato es un haloalcano, **para que se produzca esta reacción el halógeno y el H adyacente tienen que estar en disposición anti**.

## Criterios de reactividad.

Orden del sustrato	Nucleófilo débil (H <sub>2</sub> O)	Nucleófilo Base débil (I)	Nucleófilo NO IMPEDIDO Base fuerte (EtO <sup>-</sup> )	Nucleófilo IMPEDIDO Base fuerte (tBuO <sup>-</sup> )
Metilo	NO HAY REACCIÓN	SN2	SN2	SN2
Primario	NO HAY REACCIÓN	SN2	SN2 (mayoritaria)	E2
Secundario	SN1 + E1 (muy lenta)	SN2	E2	E2
Terciario	SN1 (mayoritaria) + E1	SN1 + E1	E2	E2

La reacción **SN2** está muy influenciada por efectos estéricos.

**Al aumentar la temperatura se favorece la eliminación.**

Los sustratos más usuales son **haloalcanos**.

Bases fuertes impedidas estéricamente: **LDA, tBuO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>**.

Bases fuertes no impedidas estéricamente: **EtO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, MeO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>**.

Nucleófilos débiles: **H<sub>2</sub>O, ROH (alcoholes)**.