

## EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

- EL ASPECTO MÁS INTERESANTE Y ÚTIL DE LA QUÍMICA ORGÁNICA ES EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.
- NO SE PUEDEN MEMORIZAR MILES DE REACCIONES ORGÁNICAS, PERO SE PUEDEN ORGANIZAR EN GRUPOS LÓGICOS BASADOS EN EL MECANISMO DE UNA REACCIÓN Y EN LOS INTERMEDIARIOS QUE IMPLICA.
- VARIOS ASPECTOS CLAVES EN EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES QUÍMICAS:
  - LA ECUACIÓN QUÍMICA:

REACTIVOS  $\longrightarrow$  PRODUCTOS

- EL MECANISMO, LOS PASOS QUE HAY QUE SEGUIR DESDE LOS REACTIVOS HASTA LOS PRODUCTOS. ES LA DESCRIPCIÓN COMPLETA, PASO A PASO, DE QUÉ ENLACES SE ROMPEN Y QUÉ ENLACES SE FORMAN CUANDO SE OBTIENEN UNOS PRODUCTOS DETERMINADOS.
- SU TERMODINÁMICA, LA ENERGÍA DE LA REACCIÓN EN EL EQUILIBRIO. LAS CANTIDADES DE REACTIVOS Y PRODUCTOS EN EL EQUILIBRIO DEPENDE DE SUS ESTABILIDADES RELATIVAS. ES EL ESTUDIO DE LOS CAMBIOS DE ENERGÍA QUE ACOMPAÑAN A LAS TRANSFORMACIONES FÍSICAS Y QUÍMICAS. PERMITE COMPARAR LA ESTABILIDAD DE LOS REACTIVOS Y PRODUCTOS Y PREDECIR QUÉ COMPUESTOS ESTÁN FAVORECIDOS EN EL EQUILIBRIO.
- LA CINÉTICA, LA VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN BAJO DIFERENTES CONDICIONES Y DIFERENTES CONCENTRACIONES DE REACTIVOS. ENTENDER LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN AYUDA A PROPONER UN MECANISMO DE REACCIÓN QUE SEA COHERENTE CON LAS PROPIEDADES QUE SE OBSERVAN. LA CINÉTICA TAMBIÉN AYUDA A PREDECIR CÓMO CAMBIA LA VELOCIDAD SI SE CAMBIAN LAS CONDICIONES.

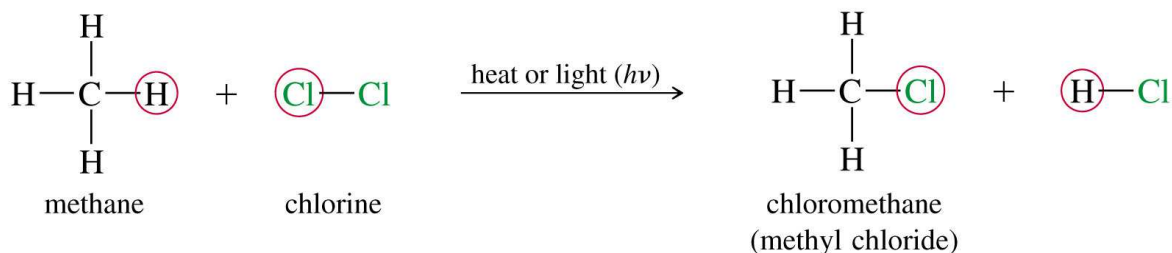
POR EJEMPLO EN LA CLORACIÓN DEL CH<sub>4</sub> SE OBSERVA QUE:

1.- LA CLORACIÓN NO OCURRE A TEMPERATURA AMBIENTE EN AUSENCIA DE LUZ. LA REACCIÓN COMIENZA CUANDO LA MEZCLA SE EXPONE A LA LUZ O CUANDO SE CALIENTA, POR LO TANTO REQUIERE ALGUNA FORMA DE ENERGÍA PARA INICIARSE.

2.- LA LONGITUD DE ONDA DE LA LUZ MÁS APROPIADA ES LA CORRESPONDIENTE AL COLOR AZUL QUE ES FUERTEMENTE ADSORBIDA POR EL CLORO GAS. EVIDENCIA DE QUE LA LUZ ES ADSORBIDA POR EL CLORO, ACTIVA AL CLORO Y ASÍ INICIA LA REACCIÓN CON METANO.

3.- LA REACCIÓN TIENE UN RENDIMIENTO CUÁNTICO ALTO. ESTO SIGNIFICA QUE SE FORMAN MUCHAS MOLÉCULAS DEL PRODUCTO POR CADA FOTÓN DE LUZ ADSORBIDO. EL MECANISMO DEBE EXPLICAR CÓMO SE PRODUCEN CIENTOS DE REACCIONES INDIVIDUALES DEL METANO CON CLORO DEBIDO A LA ADSORCIÓN DE UN FOTÓN POR CADA UNA DE LAS MOELCULAS DE CLORO.

SE AGRADECE INFORMAR (rabolivarc@yahoo.com) DE ERRORES, PROBLEMAS DE REDACCION, ETC., QUE USTED CONSIDERA PUEDEN MEJORAR ESTAS NOTAS. IGUALMENTE CUALQUIER COMENTARIO EN EL MISMO SENTIDO.



### REACCION DE RADICALES LIBRES (REACCIÓN RADICALARIA EN CADENA).

- SE PROPONE UN MECANISMO DE REACCIÓN EN CADENA PARA EXPLICAR LA CLORACIÓN DEL METANO.
- UNA REACCIÓN EN CADENA CONSTA DE TRES ETAPAS:
  - ETAPA DE INICIACIÓN, QUE GENERA UN INTERMEDIARIO REACTIVO.
  - ETAPA DE PROPAGACIÓN, EN LA QUE EL INTERMEDIARIO REACTIVO REACCIONA CON LA MOLÉCULA ESTABLE PARA FORMAR OTRO INTERMEDIARIO REACTIVO, PERMITIENDO QUE LA CADENA CONTINÚE HASTA QUE LOS REACTIVOS SE AGOTEN O SE DESTRUYAN EL INTERMEDIARIO REACTIVO.
  - ETAPA DE TERMINACIÓN, EN LA QUE SE DAN REACCIONES COLATERALES QUE DESTRUYEN LOS INTERMEDIARIOS REACTIVOS Y TIENDEN A AMINORAR O PARAR LA REACCIÓN.

### PASO DE INICIACIÓN: GENERACIÓN DE RADICALES LIBRES

ROMPIMIENTO HOMOLÍTICO DE LA MOLECULA DE CLORO PARA ORIGINAR DOS RADICALES:

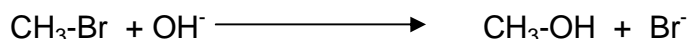


### CINÉTICA Y ECUACIÓN DE VELOCIDAD

- PARA LA REACCIÓN:  $A + B \longrightarrow C + D$

LA VELOCIDAD PUEDE EXPRESARSE: VELOCIDAD =  $k_r[A]^a[B]^b$

- PARA LA REACCIÓN:



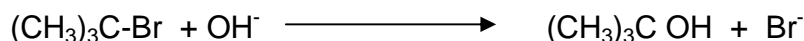
- EXPERIMENTALMENTE SE COMPRUEBA QUE CUANDO SE DUPLICA LA CONCENTRACIÓN DEL BROMURO DE METILO SE DUPLICA LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

- IGUALMENTE CUANDO SE DUPLICA LA CONCENTRACIÓN DE  $\text{OH}^-$  SE DUPLICA IGUALMENTE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.
- ENTONCES LA VELOCIDAD DE REACCIÓN TIENE LA SIGUIENTE EXPRESIÓN:

$$\text{VELOCIDAD} = k_r [\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

- ESTA ECUACIÓN ES DE PRIMER ORDEN CON RESPECTO A CADA UNO DE LOS REACTIVOS. LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD TOTAL ES DE SEGUNDO ORDEN.

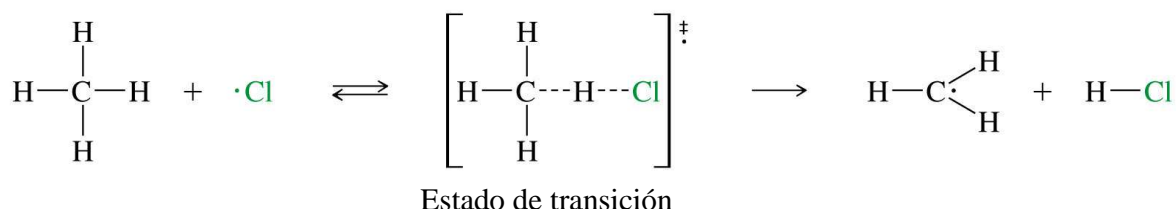
PARA LA REACCIÓN:



- AL DOPLICAR LA CONCENTRACIÓN DEL BROMURO DE TERC-BUTILO, LA VELOCIDAD SE DUPLICA, PERO DOPLICAR LA CONCENTRACIÓN DEL IÓN  $\text{OH}^-$  NO SE ALTERA LA REACCIÓN.
- POR LO TANTO LA EXPRESIÓN DE VELOCIDAD ES:

$$\text{VELOCIDAD} = k_r [(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}]$$

**ESTADO DE TRANSICIÓN:**



## SUSTITUCIÓN NUCLEOFILICA

### HALUROS DE ALQUILO

- SON COMPUESTOS ORGÁNICO QUE CONTIENEN ÁTOMOS DE HALOGENOS COMO GRUPOS FUNCIONALES.
- SE HA VISTO QUE LOS HALUROS DE ALQUILO SE PUEDE FORMAR MEDIANTE HALOGENACIÓN POR RADICALES LIBRES DE LOS ALCANOS.
- LA HALOGENACIÓN POR RADICALES LIBRES NO ES UN MÉTODO ESPECIALMENTE BUENO PARA SINTETIZAR LA MAYOR PARTE DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO, PERO ES ÚTIL PARA ESTUDIAR LAS REACCIONES POR RADICALES LIBRES.

- EMPLEAREMOS SUS REACCIONES PARA PRESENTAR Y ESTUDIAR LA SUSTITUCIÓN Y ELIMINACIÓN, DOS DE LOS TIPOS MÁS IMPORTANTES DE REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICAS.
- HAY TRES CLASES PRINCIPALES DE COMPUESTOS ORGANOHALOGENADOS: LOS HALUROS O HALOGENUROS DE ALQUILO, DE VINILO Y DE ARILOS.
- UN HALURO DE ALQUILO SIMPLEMENTE TIENE UN ÁTOMO DE HALÓGENO ENLAZADO A UN GRUPO ALQUILO.
- UN HALURO DE VINILO TIENE UN ÁTOMO DE HALÓGENO ENLAZADO A UNO DE LOS ÁTOMOS DE CARBONO HIBRIDOS SP<sup>2</sup> DE UN ALQUENO.
- UN HALURO DE ARILO TIENE UN ÁTOMO DE HALÓGENO ENLAZADO A UNO DE LOS ÁTOMOS DE CARBONO HÍBRIDIZADO SP<sup>2</sup> DE UN ANILLO AROMÁTICO.
- LA QUIMICA DE LOS HALUROS DE VINILO Y ARILO ES MUY DISTINTA A LA DE LOS HALUROS DE ALQUILO, DEBIDO A QUE SUS ENLACES Y HIBRIDIZACIÓN SON DISTINTOS.
- ALGUNOS EJEMPLOS REPRESENTATIVOS DE HALUROS DE ALQUILOS, VINILO Y ARILO.

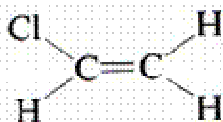
$\text{CHCl}_3$   
 cloroformo  
 solvente

$\text{CF}_2\text{Cl}_2$   
 freón 1,2  
 refrigerante

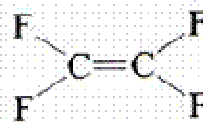
$\text{CCl}_3-\text{CH}_3$   
 1,1,1-tricloroetano  
 fluido limpiador

$\text{CF}_3-\text{CHClBr}$   
 halotano  
 anestésico no inflamable

### Halogenuros de vinilo

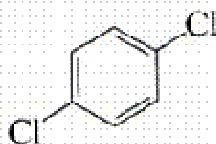


cloruro de vinilo  
 monómero del cloruro de polivinilo

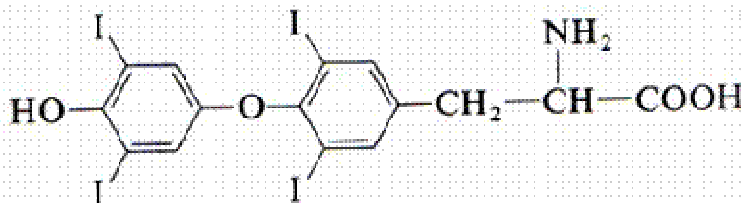


tetrafluoroetileno (TFE)  
 monómero del teflón

### Halogenuros de arilo



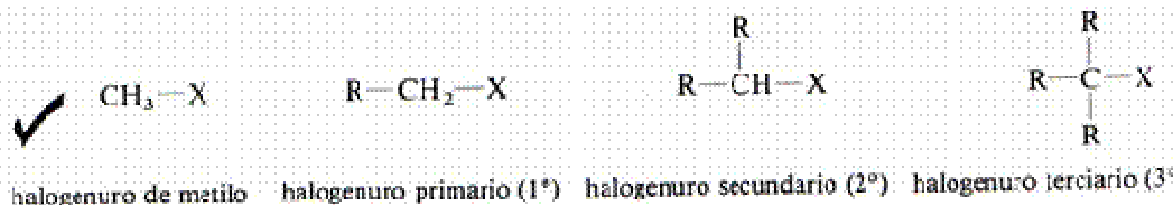
para-diclorobenceno  
 bolas de naftalina



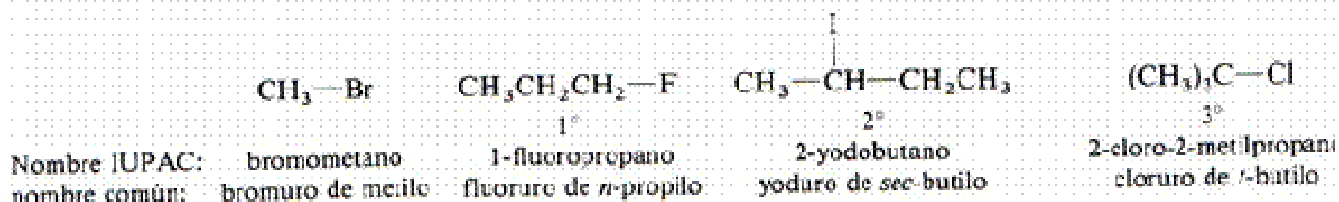
tiroxina  
 hormona tiroidea

## NOMENCLATURA DE LOS HALUROS DE ALQUILO

- SE USAN DOS SISTEMAS DE NOMENCLATURA PARA NOMBRAR A LOS HALUROS DE ALQUILO.
  - **LA NOMENCLATURA SISTEMÁTICA** (IUPAC, INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY) TRATA LOS HALUROS DE ALQUILO COMO ALCANOS CON UN SUSTITUYENTE HALÓGENO. POR EJMPLO: 1-CLOROBUTANO O 2-BROMOPROPANO.
  - **NOMBRES COMUNES O TRIVIALES** DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO QUE SE CONSTRUYEN NOMBRADO AL HALOGENURO Y A CONTINUACIÓN AL GRUPO ALQUILO. COMO ES EL BROMURO DE ISOPROPILO. A ESTO SE DEBE EL ORIGEN DEL TÉRMINO HALURO DE ALQUILO.
- LOS HALUROS DE ALQUILO SE CLASIFICAN DE ACUERDO A LA NATURALEZA DEL ÁTOMO DE CARBONO ENLAZADO AL HALÓGENO.
- SI EL CARBONO ENLAZADO AL ÁTOMO DE HALÓGENO ESTA UNIDO A SU VEZ A UN ÁTOMO DE CARBONO ES PRIMARIO (1°).
- SI EL DOS CARBONOS ESTÁN UNIDOS AL CARBONO QUE CONTIENE EL HALÓGENO, ES SECUNDARIO., ETC.



### Ejemplo

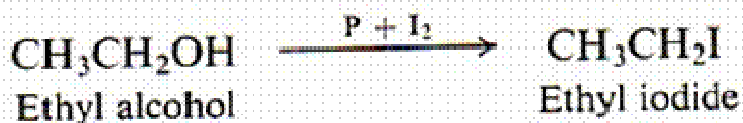
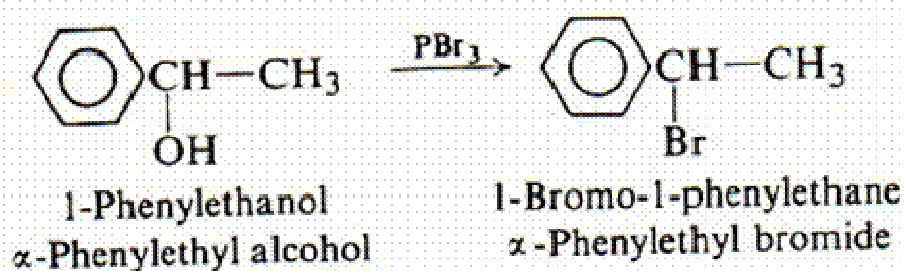
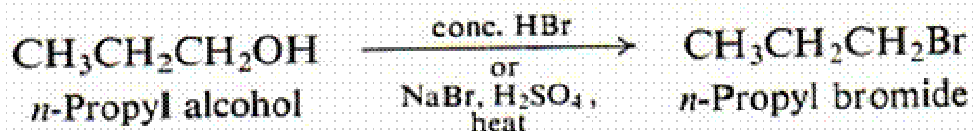


## PREPARACIÓN DE LOS HALUROS DE ALQUILO.

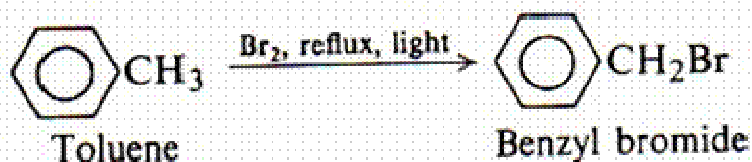
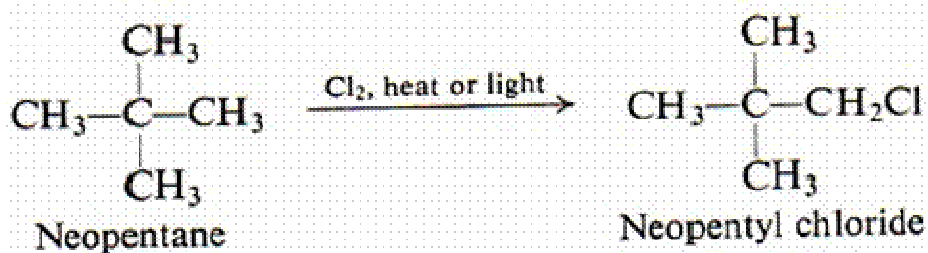
### 1. APARTIR DE ALCOHOLES:



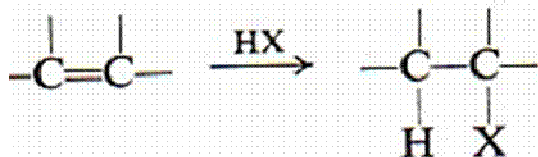
#### EJEMPLOS



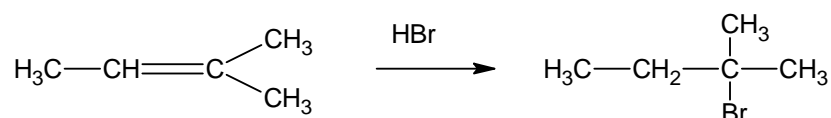
### 2. HALOGENACIÓN POR RADICALES LIBRES DE UN ALQUILO O ARILO:



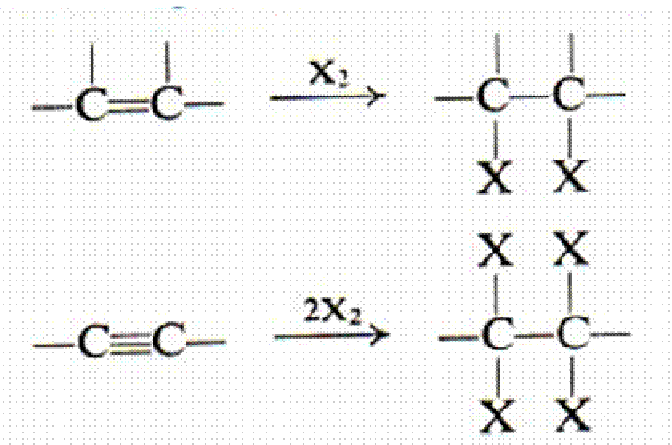
### 3. POR ADICIÓN DE HALURO DE HIDRÓGENO A UN ALQUENO O ALQUINO.



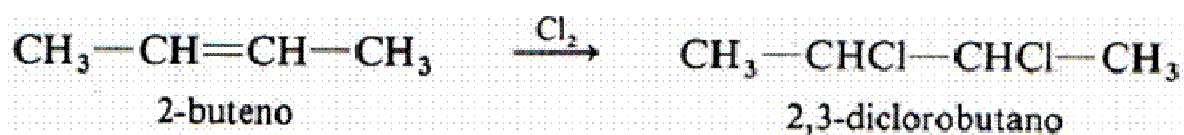
EJEMPLO:



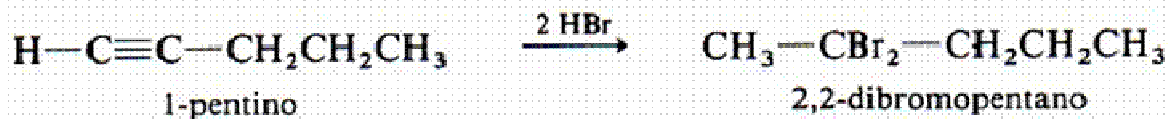
### 4. ADICION DE HALOGENO A UN ALQUENO O ALQUINO



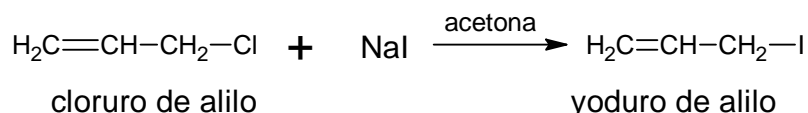
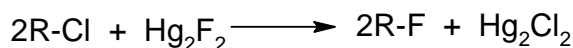
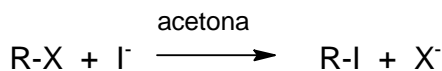
EJEMPLO PARA CASO DE UN ALQUENO:



EJEMPLO PARA CASO DE UN ALQUINO:



## 5. APARTIR DE OTRO HALURO:

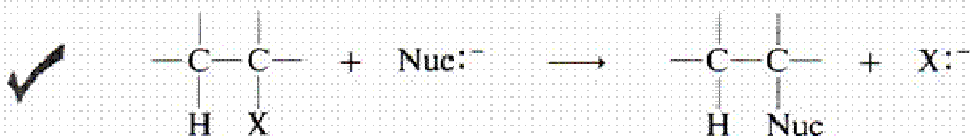


### REACCIONES DE LOS HALUROS DE ALQUILO: SUSTITUCIÓN Y ELIMINACIÓN

- LOS HALUROS DE ALQUILO SON COMPUESTOS VERSÁTILES QUE SE CONVIERTEN FÁCILMENTE EN LA MAYOR PARTE DE LOS DEMÁS GRUPOS FUNCIONALES.
- SU PROPIEDAD MÁS IMPORTANTE ES LA CAPACIDAD DEL ÁTOMO DE HALÓGENO DE SALIR CON EL PAR COMPARTIDO DE ELECTRONES PARA FORMAR UN IÓN HALURO ESTABLE.
- DOS TIPOS DE REACCIONES: **SUSTITUCIÓN Y ELIMINACIÓN.**
- SUSTITUCIÓN: UN ÁTOMO O IÓN SE INTRODUCE PARA REMPLAZAR AL HALURO.
- ELIMINACIÓN: SE PRODUCE CUANDO EL HALURO SALE JUNTO CON OTRO ÁTOMO O IÓN (CON FRECUENCIA  $\text{H}^+$ ). EN MUCHAS ELIMINACIONES SE PIERDE UNA MOLÉCULA DE  $\text{HX}$  DE HALURO DE ALQUILO PARA OBTENERSE UN ALQUENO, REACCIÓN DE DESHIDROHALOGENACIÓN.
- LAS REACCIONES DE SUSTITUCIÓN Y DE ELIMINACIÓN COMPITEN ENTRE SÍ CON FRECUENCIA.
- EN UNA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA, EL HALURO ( $\text{X}^-$ ) QUEDA REEMPLAZADO POR ALGÚN OTRO NUCLEÓFILO ( $\text{NUC}^-$ ).

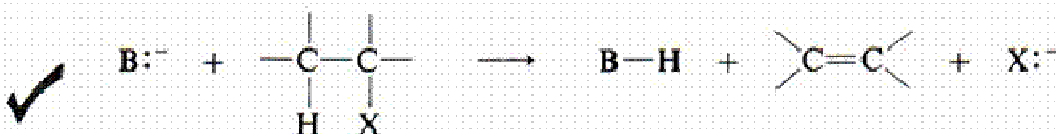


### *Sustitución nucleofílica*



En una eliminación, se pierden tanto el ion halogenuro como otro sustituyente.

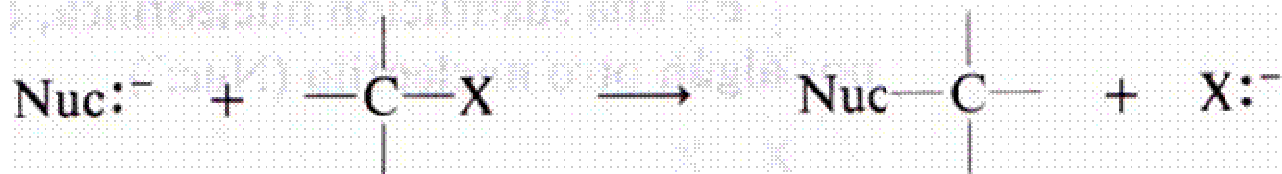
### *Eliminación*



- EN UNA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA, EL REACTIVO (NUC:⁻) REACCIONA COMO NUCLEOFÍLO, USANDO SU PAR DE ELECTRONES NO COMPARTIDOS PARA FORMAR UN NUEVO ENLACE CON EL ÁTOMO DE CARBONO.
- EN LA ELIMINACIÓN EL REACTIVO (B:⁻) SE COMPORTA COMO BASE SUSTRAYENDO UN PROTÓN DEL HALURO DE ALQUILO.
- MUCHO NUCLEÓFILOS SON BÁSICOS TAMBIÉN Y PUEDEN INTERVENIR TANTO EN SUSTITUCIÓN COMO EN ELIMINACIÓN, DEPENDIENDO DEL HALURO DE ALQUILO Y DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN.
- MUCHOS OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS, ADEMÁS DE LOS HALUROS DE ALQUILO PRESENTAN REACCIONES DE SUSTITUCIÓN Y ELIMINACIÓN.

### **SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DE SEGUNDO ORDEN. LA REACCIÓN S<sub>N</sub>2**

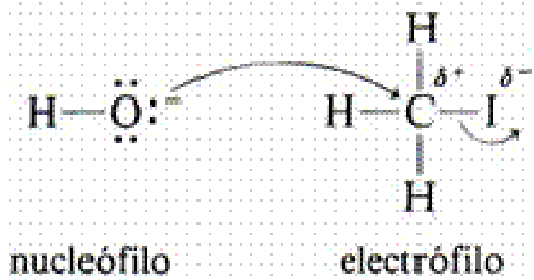
- UNA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA TIENE LA FORMA GENERAL:



- EJEMPLO:

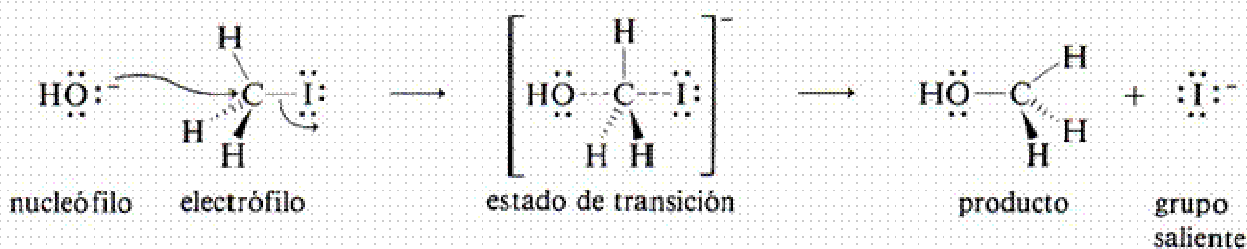


- EL IÓN HIDROXILO ES EL NUCLEÓFILO Y EL YODURO DE METILO ES EL ELECTRÓFILO EN ESTA SUSTITUCIÓN.
- EL  $\text{H-O:}^-$  ES UN BUEN NUCLEÓFILO (DONADOR DE UN PAR DE ELECTRONES).
- EL ÁTOMO DE CARBONO DEL  $\text{CH}_3\text{I}$  ES ELECTROFÍLICO PUES ESTA UNIDO A UN ÁTOMO DE YODO ELECTRONEGATIVO.



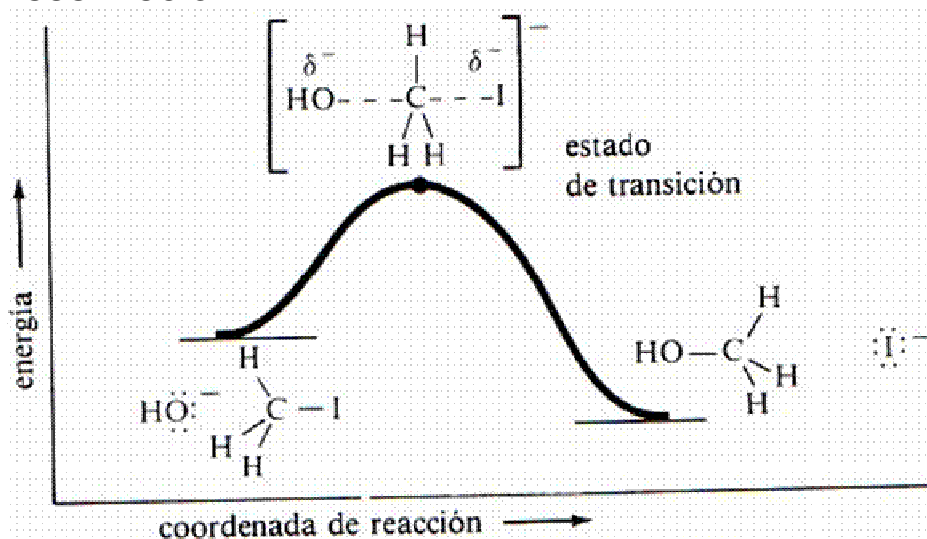
- EL IÓN HIDROXILO ATACA AL ÁTOMO DE CARBONO ELECTROFÍLICO DONANDO UN PAR DE ELECTRONES PARA FORMAR UN NUEVO ENLACE.
- EL CARBONO SÓLO PUEDE ADMITIR OCHO ELECTRONES EN SU CAPA DE VALENCIA Y POR LO TANTO EL ENLACE CARBONO-YODO DEBE COMENZAR A ROMPERSE CUANDO EL ENLACE CARBONO-OXÍGENO SE COMIENZA A FORMAR.
- EL ION YODURO ES EL GRUPO SALIENTE, SALE CON UN PAR DE ELECTRONES QUE ESTABA ENLAZÁNDOLO AL CARBONO.

#### MECANISMO:



- LA REACCIÓN DE YODURO DE METILO CON EL HIDRÓXIDO ES UNA **REACCIÓN CONCERTADA, QUE OCURRE EN UN SOLO PASO, PUES LOS ENLACES SE ROMPEN Y FORMAN AL MISMO TIEMPO.**
- LA ESTRUCTURA ENTRE PARÉNTESIS CUADRADOS ES **UN ESTADO DE TRANSICIÓN, UN PUNTO DE MÁXIMA ENERGÍA MAS QUE UN INTERMEDIARIO.**
- EN ESTE ESTADO DE TRANSICIÓN EL ENLACE CON EL NUCLEÓFILO (HIDRÓXIDO) SE FORMA PARCIALMENTE Y EL ENLACE CON EL GRUPO SALIENTE (YODURO) SE ROMPE PARCIALMENTE.

- EN LA FIGURA SE MUESTRA EL PERFIL DE ENERGÍA POTENCIAL PARA ESTA SUSTITUCIÓN.

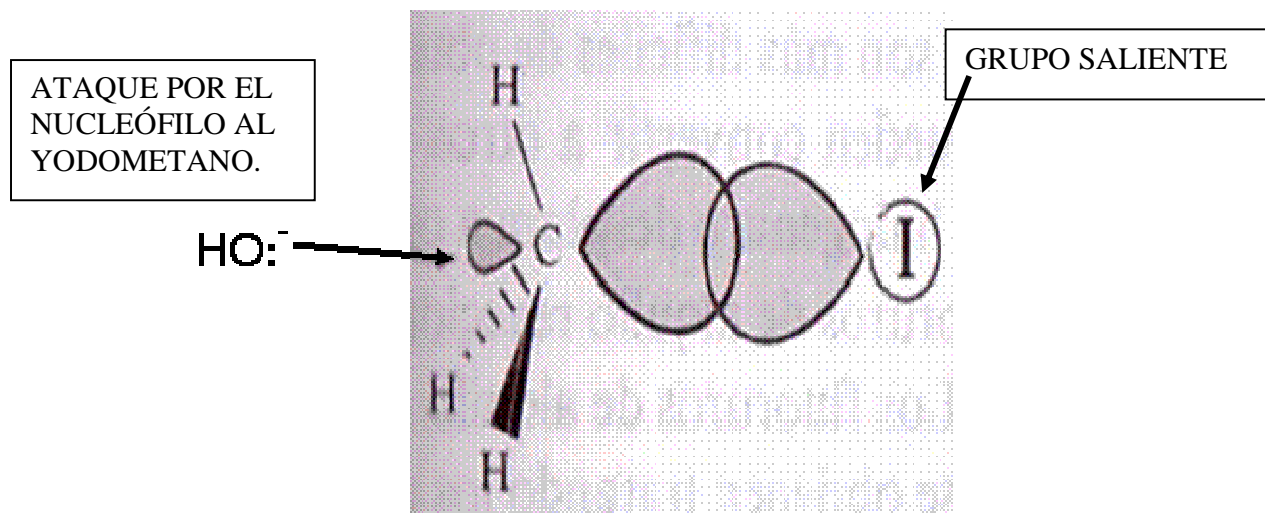


- SE OBSERVA QUE LOS REACTIVOS TIENEN LIGERAMENTE MÁS ENERGÍA QUE LOS PRODUCTOS PORQUE SE SABE QUE ESTA REACCIÓN ES EXOTÉRMICA.
- EL MECANISMO DE UN SOLO PASO SE DETERMINÓ EN SU MAYOR PARTE A PARTIR DE **INFORMACIÓN CINÉTICA**.
- SE PUEDE VARIAR LA CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS Y OBSERVAR LOS EFECTOS SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN (FORMACIÓN DE METANOL POR UNIDAD DE TIEMPO).
- **SE ENCUENTRA QUE LA VELOCIDAD SE DUPLICA CUANDO LA CONCENTRACIÓN DE CUALQUIER DE LOS REACTIVOS SE DUPLICA.**
- POR LO TANTO, LA REACCIÓN ES DE PRIMER ORDEN CON RESPECTO A CADA UNO DE LOS REACTIVOS Y DE SEGUNDO ORDEN GENERAL.
- LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD TIENE LA FORMA SIGUIENTE:  
$$\text{VELOCIDAD} = k_r [\text{CH}_3\text{I}] [\text{:OH}^-]$$
- ESTA ECUACIÓN DE VELOCIDAD ES CONSISTENTE CON EL MECANISMO DE UN SOLO PASO QUE SE INDICA.
- **ESTE MECANISMO NECESITA DE UN COCHE (UNA COLISIÓN) ENTRE UNA MOLÉCULA DE YODURO DE METILO Y UN ION HIDROXILO.**
- **AMBAS ESPECIES ESTAN EN EL ESTADO DE TRANSICIÓN.**

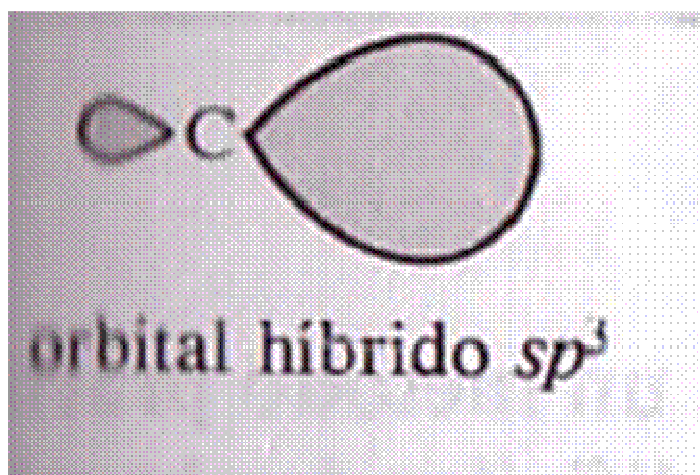
- EL TERMINO BIMOLECULAR SIGNIFICA QUE EL ESTADO DE TRASICIÓN DEL PASO QUE DETERMINA LA VELOCIDAD IMPLICA LA COLISIÓN DE DOS MOLÉCULAS.

## ESTEREOQUÍMICA DE LA REACCIÓN $S_N2$ .

- EN LA REACCIÓN  $S_N2$  EL NUCLEÓFILO DEBE ATACAR AL ÁTOMO DE CARBONO DEL LADO OPUESTO A LA POSICIÓN DEL GRUPO SALIENTE.

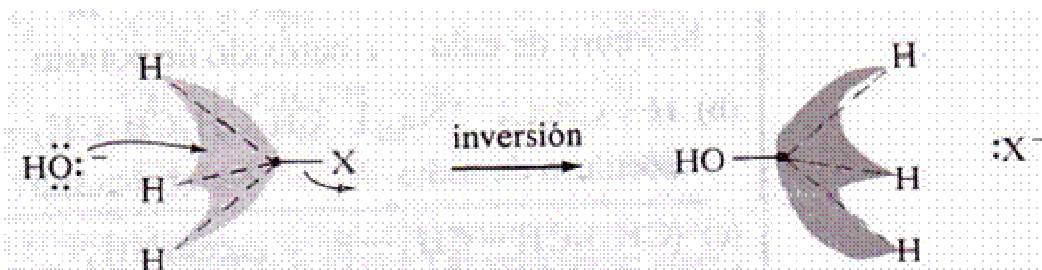
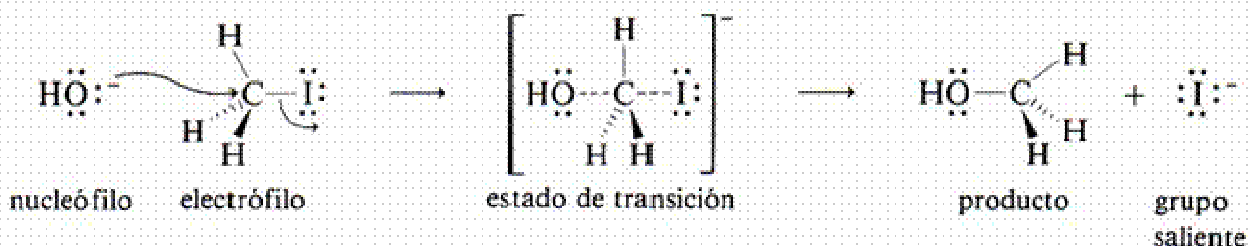


- EN EL ATAQUE POR LA PARTE POSTERIOR SE REALIZA MEDIANTE EL LÓBULO PEQUEÑO DEL ORBITAL HÍBRIDO  $sp^3$  DEL SUSTRATO ATACADO POR EL NUCLEÓFILO.



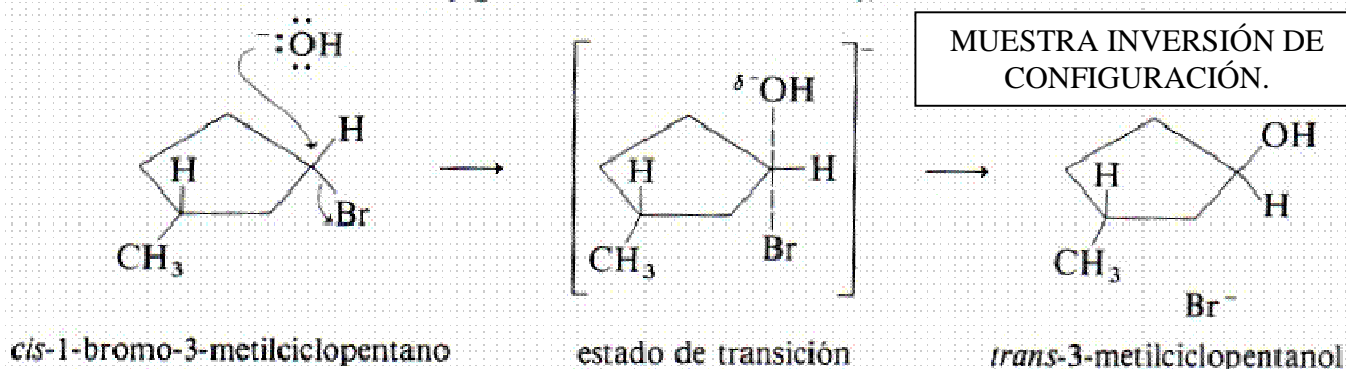
- UN ÁTOMO DE CARBONO SÓLO PUEDE TENER CUATRO ORBITALES ENLAZANTES LLENOS (UN OCTETO) Y TRES ENLACES CON LOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO, DEJAN SÓLO UN ORBITAL PARA UN ENLACE PARCIAL CON LOS GRUPOS ATACANTE Y SALIENTE.

- EL ATAQUE POR UN NUCLEÓFILO EN EL LÓBULO TRASERO PEQUEÑO SE LLAMA POSTERIOR.
- EL ATAQUE POSTERIOR RESPECTO AL GRUPO SALIENTE LITERALMENTE INVIERTE EL TETRAEDRO DEL ÁTOMO DE CARBONO, COMO "UN PARAGUAS AL QUE VOLTEA EL VIENTO". A ESTE PROCESO SE LLAMA **INVERSIÓN DE CONFIGURACIÓN**.



- EN LA REACCIÓN DE YODOMETANO ES IMPOSIBLE DECIR PARTIENDO DE LA ESTRUCTURA DEL PRODUCTO, QUE HA OCURRIDO UNA INVERSIÓN DE CONFIGURACIÓN.
- SIN EMBARGO EN OTROS CASOS LA ESTEREOQUÍMICA DEL PRODUCTO MUESTRA INVERSIÓN.
- POR EJEMPLO:

**Inversión de la configuración en la reacción  $S_N2$ .**



## GENERALIDAD DE LA REACCIÓN S<sub>N</sub>2.

- **MUCHAS REACCIONES UTILES PROCEDEN VÍA MECANISMO S<sub>N</sub>2.** NUCLEÓFILOS CONVIERTE A LOS HALUROS DE ALQUILO EN UNA VARIEDAD DE GRUPOS FUNCIONALES.
- LA TABLA SIGUIENTE RESUME ALGUNOS DE LOS TIPOS DE COMPUESTOS QUE PUEDEN FORMARSE MEDIANTE EL DESPLAZAMIENTO NUCLEOFÍLICO DE LOS HALUROS DE ALQUILO.

### RESUMEN DE LAS REACCIONES S<sub>N</sub>2 DE LOS HALUROS DE ALQUILO

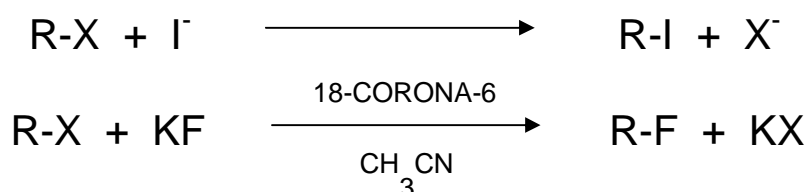
#### Reacciones S<sub>N</sub>2 de haluros de alquilo



Nucleófilo	Producto	Clase de producto
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}$	$\text{R}-\ddot{\text{I}}\text{:}$	haluro de alquilo
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}$	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$	alcohol
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{O}}\text{R}'$	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{R}'$	eter
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{S}}\text{H}$	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{H}$	tiol (mercaptano)
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{S}}\text{R}'$	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{R}'$	tioéter (sulfuro)
$\text{R-X} + \text{:NH}_3$	$\text{R}-\text{NH}_3^+ \text{X}^-$	amina
$\text{R-X} + \text{:}\ddot{\text{N}}=\overset{+}{\text{N}}=\ddot{\text{N}}\text{:}^-$	$\text{R}-\ddot{\text{N}}=\overset{+}{\text{N}}=\ddot{\text{N}}\text{:}^-$	azida
$\text{R-X} + \text{:}\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	alquino
$\text{R-X} + \text{:}\text{C}\equiv\text{N}\text{:}$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}\text{:}$	nitriilo
$\text{R-X} + \text{R}'-\text{CO}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$	$\text{R}'-\text{COO}-\text{R}$	éster
$\text{R-X} + \text{:P(Ph)}_3$	$[\text{R}-\text{PPh}_3]^+ \text{X}^-$	sal de fosfonio

## REACCIONES DE INTERCAMBIO DE HALÓGENOS

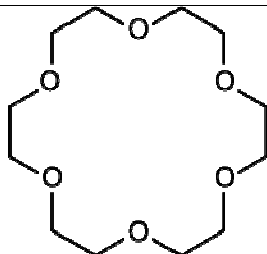
- LAS REACCIONES  $S_N2$  DA UN MÉTODO PRÁCTICO PARA SINTETIZAR YODUROS Y FLUORUROS DE ALQUILO, QUE SON MÁS DIFÍCILES DE OBTENER QUE LOS CLORUROS Y BROMUROS.
- LOS HALUROS SE PUEDEN CONVERTIR A OTROS POR REACCIONES DE INTERCAMBIO DE HALÓGENO, EN LAS QUE UN HALURO DESPLAZA A OTRO.



*Ejemplos*



**Nota:**



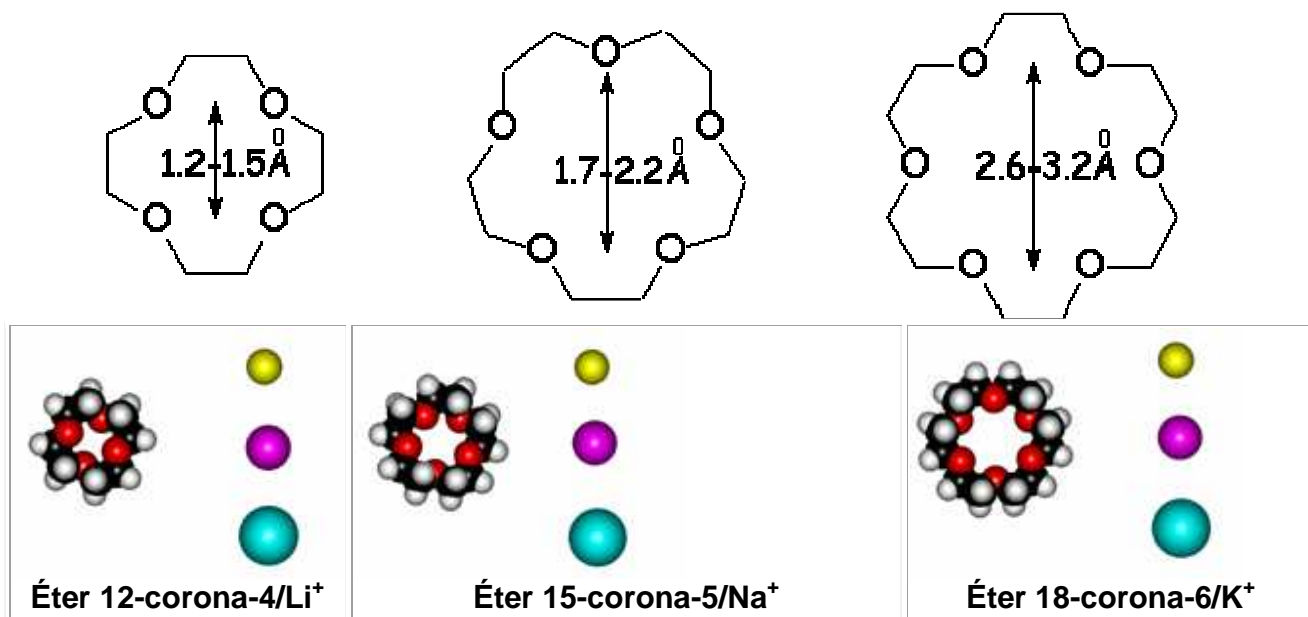
**18-corona-6**

Hay éteres que contienen más de un grupo funcional éter (poliéteres) y algunos de éstos forman ciclos; estos poliéteres se denominan **éteres corona**.

Pueden sintetizarse de distintos tamaños y se suelen emplear como ligandos, para acomplejar compuestos de este tipo.

Los éteres corona son capaces de reconocer los iones alcalinos en función del tamaño de la cavidad oxigenada del anillo, que puede interactuar atractivamente con la carga positiva del metal.

Los iones alcalinos  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  tienen diferente radio iónico. Cada uno de ellos casa mejor con una corona diferente. De esta manera pueden extraerse selectivamente unos iones en presencia de otros, dependiendo del éter corona empleado.



## EFFECTOS ESTRUCTURALES SOBRE LA REACCIÓN S<sub>N</sub>2

- MUCHOS HALUROS DE ALQUILO ORIGINAN RECCIONES DE SUSTITUCIÓN VÍA MECANISMO S<sub>N</sub>2.
- ALGUNAS DE ESTAS REACCIONES SON RÁPIDAS, PERO OTRAS SON EXTREMADAMENTE LENTAS.
- LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DEPENDE DE VARIOS FACTORES.
- UN FACTOR IMPORTANTE EN LA REACTIVIDAD S<sub>N</sub>2 ES LA ESTRUCTURA DEL HALURO DE ALQUILO QUE SE VA A SUSTITUIR.
- LA REACCIÓN S<sub>N</sub>2 PROCEDE RÁPIDAMENTE CON HALUROS DE METILO Y LA MAYOR PARTE DE LOS HALUROS PRIMARIOS DE ALQUILO.
- LA REACCIÓN ES MÁS LENTA CON LOS SECUNDARIOS Y LOS HALUROS TERBUTÍlicos NO REACCIONAN MEDIANTE ESTE MECANISMO S<sub>N</sub>2.
- PARA LOS HALUROS DE ALQUILO SENCILLOS, LAS VELOCIDADES RELATIVAS EN LA REACCIÓN S<sub>N</sub>2 SON COMO SIGUE:

VELOCIDAD RELATIVA DE S<sub>N</sub>2: CH<sub>3</sub>X > 1° > 2° > 3°



- EN LA TABLA DADA A CONTINUACIÓN SE INDICA EL EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN DE ALQUILO SOBRE LA VELOCIDAD DEL DESPLAZAMIENTO  $S_N2$ .

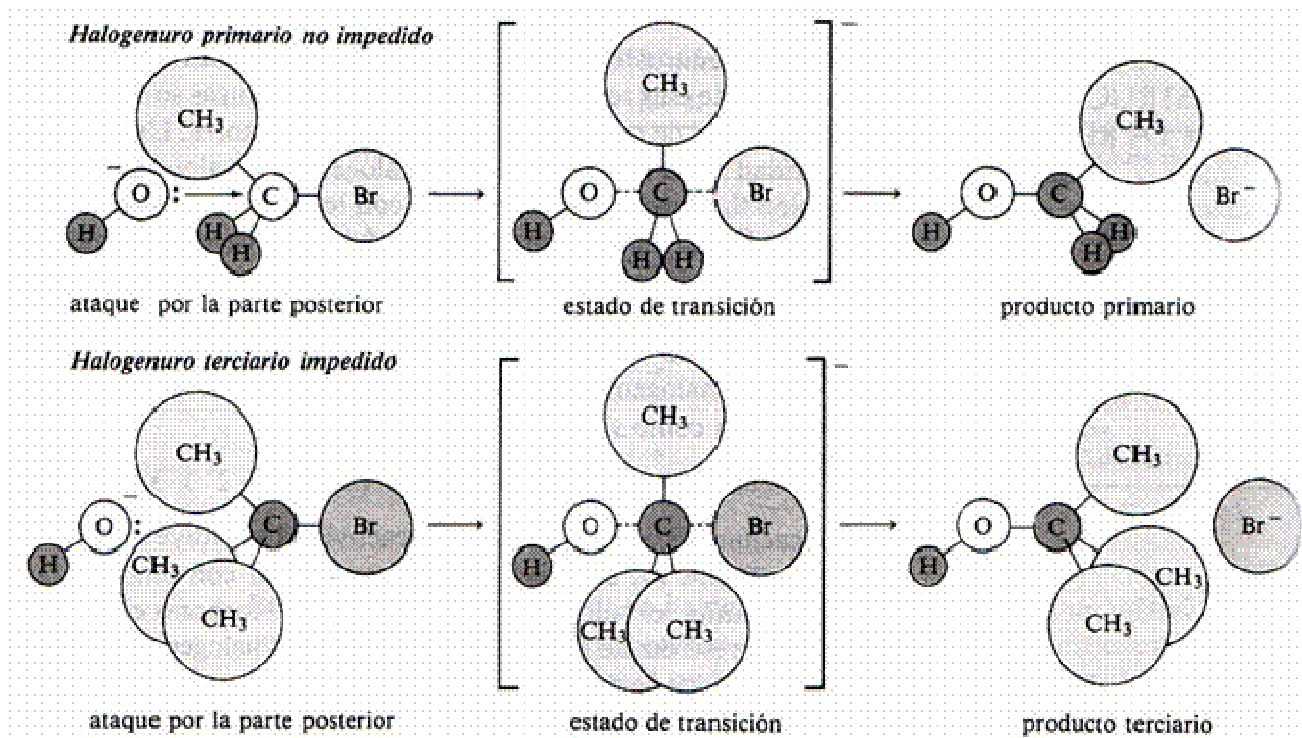
Efecto de los sustituyentes sobre la velocidad de las reacciones  $S_N2^a$

<i>Clase de halogenuro</i>	<i>Ejemplo</i>	<i>Velocidad relativa</i>
metil	$CH_3-Br$	> 1000
primario ( $1^\circ$ )	$CH_3CH_2-Br$	50
secundario ( $2^\circ$ )	$(CH_3)_2CH-Br$	1
terciario ( $3^\circ$ )	$(CH_3)_3C-Br$	< 0.001
<i>n</i> -butilo ( $1^\circ$ )	$CH_3CH_2CH_2CH_2-Br$	20
isobutilo ( $2^\circ$ )	$(CH_3)_2CHCH_2-Br$	2
neopentilo ( $1^\circ$ )	$(CH_3)_3CCH_2-Br$	0.0005

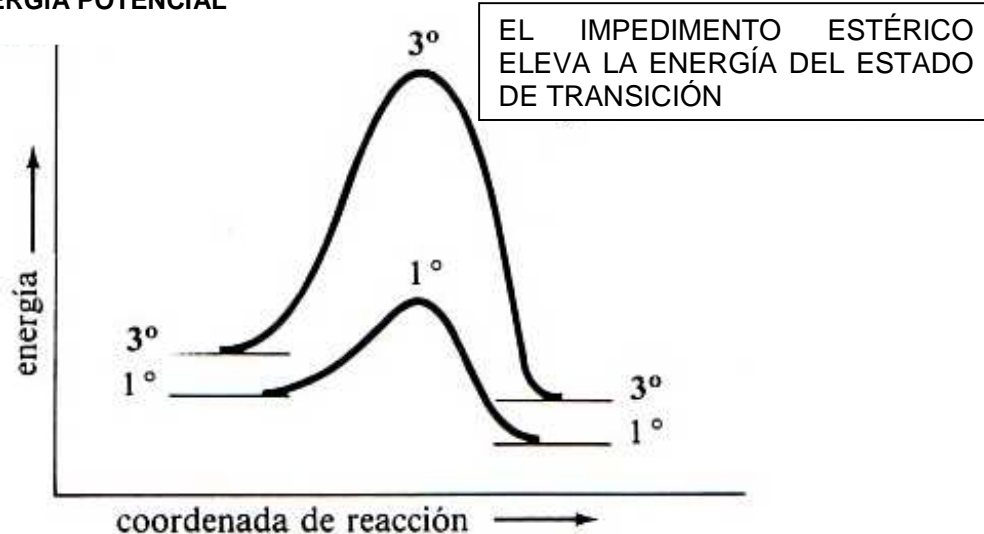
<sup>a</sup>Dos o tres grupos alquilo, o aún un sólo grupo alquilo voluminoso, frenan la velocidad de reacción. Las velocidades anteriores se comparan con un carbono secundario (bromuro de isopropilo), al que se le asigna una velocidad relativa igual a 1.

- TODOS LOS COMPUESTOS QUE REACCIONAN CON LENTITUD TIENEN UNA PROPIEDAD EN COMÚN: EL LADO POSTERIOR DEL ÁTOMO DE CARBONO ELECTROFÍLICO ESTÁ IMPEDIDO POR LA PRESENCIA DE GRUPOS VOLUMINOSOS.
- LOS HALUROS DE ALQUILO TERCIARIO ESTÁN MÁS IMPEDIDOS QUE LOS SECUNDARIOS Y ESTOS A SU VEZ QUE LOS PRIMARIOS.
- LAS VELOCIDADES RELATIVAS MUESTRAN QUE EL VOLUMEN DE LOS GRUPOS ALQUILO ES EL QUE ORIGINA LA VARIACIÓN EN LA REACTIVIDAD DE LOS HALUROS DE ALQUILO EN EL DESPLAZAMIENTO  $S_N2$  MÁS QUE EL EFECTO ELÉCTRICO.
- ESTE EFECTO SOBRE LA VELOCIDAD ES OTRO EJEMPLO DEL IMPEDIMENTO ESTERICO.

- EN TERMINOS DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN, ES EL IMPEDIMENTO ESTÉRICO EN EL ESTADO DE TRANSICIÓN EL QUE REGULA EL EFECTO SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.
- A CONTINUACIÓN SE REPRESENTAN LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN PARA LA REACCIÓN  $S_N2$  DE UN HALURO PRIMARIO Y UNO TERCIARIO. LA AGLOMERACIÓN EN EL ESTADO DE TRANSICIÓN TERCIARIO AUMENTA SU ENERGÍA, ELEVA LA ENERGIA DE ACTIVACIÓN Y FRENA LA REACCIÓN.



### PERFILES DE ENERGÍA POTENCIAL



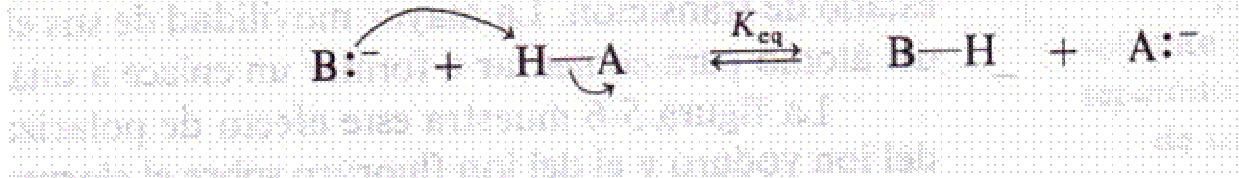
## FUERZA DEL NUCLEÓFILO EN LAS REACCIONES S<sub>N</sub>2

- LA NATURALEZA DEL NUCLEÓFILO TAMBIÉN AFECTA LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES S<sub>N</sub>2.
- UN NUCLEÓFILO FUERTE ES MUCHO MÁS EFECTIVO QUE UNO DÉBIL PARA ATACAR UN ÁTOMO DE ELECTROFÍLICO DE CARBONO.
- POR EJEMPLO, TANTO EL METANOL, CH<sub>3</sub>OH COMO EL IÓN METÓXIDO (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>) SON NUCLEOFÍLICOS, PERO EL IÓN METÓXIDO REACCIONA CON ELECTROFÍLOS EN LAS REACCIONES S<sub>N</sub>2 APROXIMADAMENTE UN MILLÓN DE VECES MÁS RÁPIDAMENTE QUE EL METANOL.
- **POR LO GENERAL ES CIERTO QUE UNA ESPECIE CON CARGA NEGATIVA ES UN NUCLEÓFILO MÁS FUERTE QUE UNA ESPECIE SIMILAR SIN CARGA NEGATIVA.**
- UNA BASE SIEMPRE ES UN NUCLEÓFILO MÁS FUERTE QUE SU ÁCIDO CONJUGADO.

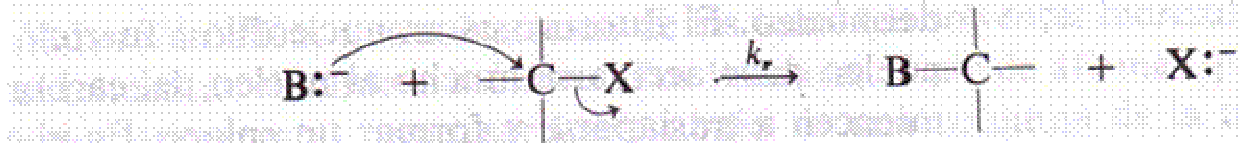
## BASICIDAD VERSUS NUCLEOFILIA

- BASICIDAD Y LA NUCLEOFILIA SON DOS PROPIEDADES FUNDAMENTALMENTE DIFERENTES.
- LA BASICIDAD SE DEFINE POR LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA LA SUSTRACCIÓN DE UN PROTÓN.
- LA NUCLEOFILIA SE DEFINE COMO LA VELOCIDAD DE ATAQUE A UN ÁTOMO DE CARBONO ELECTROFÍLICO.
- EN AMBOS CASOS, EL NUCLEÓFILO (O BASE) FORMA UN NUEVO ENLACE.
- SI EL NUEVO ENLACE ES CON UN PROTÓN, REACCIONÓ COMO UNA BASE, SI EL NUEVO ENLACE ES CON UN CARBONO, REACCIONÓ COMO NUCLEÓFILO

### *Basicidad*



### *Nucleofilia*



- EN TABLA DADA A CONTINUACIÓN SE LISTA ALGUNOS NUCLEÓFILOS EN ORDEN DECRECIENTE DE SU NUCLEOFÍLIA EN SOLVENTES COMUNES COMO EL AGUA Y LOS ALCOHOLES. EN ORDEN DE LOS NUCLEÓFILOS MUESTRA TRES TENDENCIAS PRINCIPALES:

NUCLEÓFILO COMUNES EN ORDEN DECRECIENTE DE NUCLEOFÍLIA CON SOLVENTES COMO EL AGUA Y LOS ALCOHOLES.

nucleófilos fuertes	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{P:}$ $\text{:}\ddot{\text{S}}\text{--H}$ $\text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}^-$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\ddot{\text{N}}\text{H}$ $\text{:}\text{C}\equiv\text{N}$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N:}$ $\text{H--}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$ $\text{CH}_3\text{--}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$	nucleófilos moderados	$\text{:}\ddot{\text{Br}}\text{:}^-$ $\text{:}\text{NH}_3$ $\text{CH}_3\text{--}\ddot{\text{S}}\text{--CH}_3$ $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^-$ $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{--}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$
		nucleófilos débiles	$\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^-$ $\text{H--}\ddot{\text{O}}\text{--H}$ $\text{CH}_3\text{OH}$

## RESUMEN SOBRE NUCLEOFÍLIA

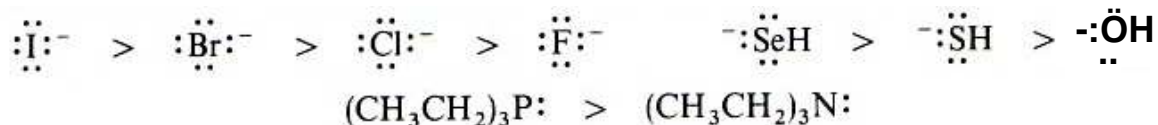
1. UNA ESPECIE CON CARGA NEGATIVA ES UN NUCLEÓFILO MÁS FUERTE QUE UNA ESPECIE SIMILAR SIN CARGA NEGATIVA. EN PARTICULAR, UNA BASE ES UN NUCLEÓFILO MÁS FUERTE QUE SU ÁCIDO CONJUGADO.



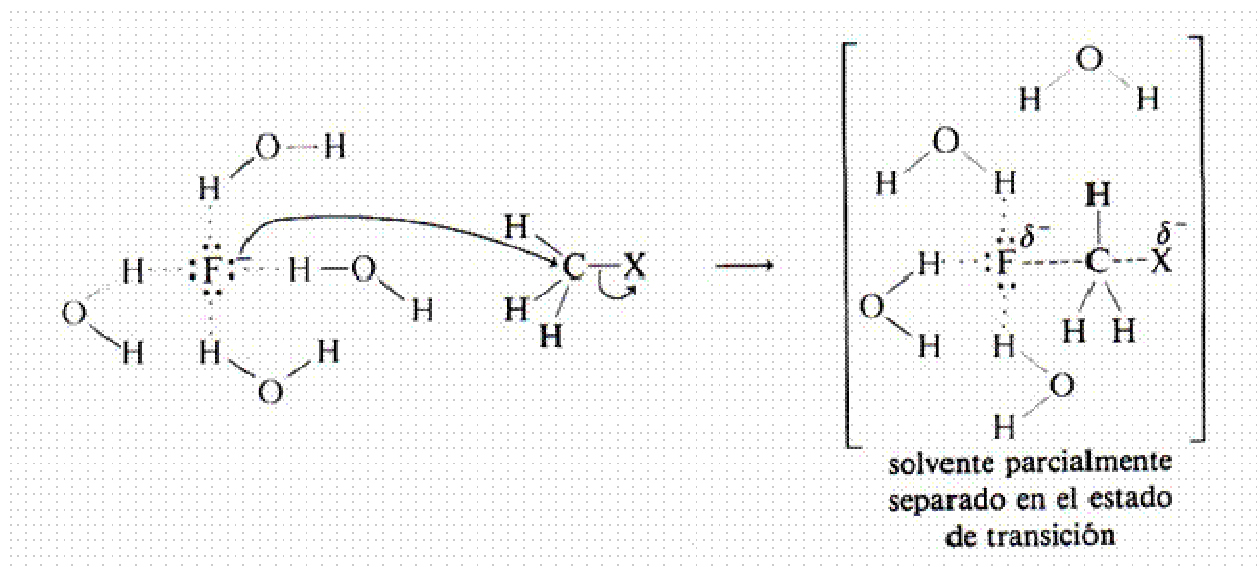
2. LA NUCLEOFILIA DISMINUYE DE IZQUIERDA A DERECHA EN LA TABLA PERIODICA, SIGUIENDO EL AUMENTO DE LA ELECTRONEGATIVIDAD DE IZQUIERDA A DERECHA.



### 3. LA NUCLEOFILIA AUMENTA AL AUMENTAR EL NÚMERO ATÓMICO EN UN GRUPO DE LA TABLA PERIODICA, SIGUIENDO EL TAMAÑO Y LA POLARIZABILIDAD



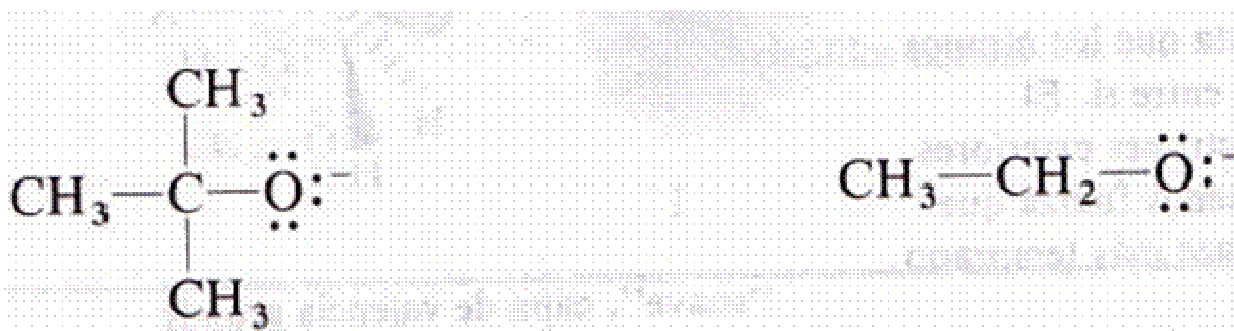
- EL YODO ( $\text{I}^-$ ) POSEE ELECTRONES EXTERIORES ENLAZADOS CON MENOS FUERZAS AL NUCLEO QUE EL FLUOR ( $\text{F}^-$ ), MENOS POLARIZABLE.
- OTRO FACTOR A CONSIDERAR EN LA NUCLEOFILIA DE ESTOS IONES ES SU SOLVATACIÓN EN SOLVENTES HIDROXÍLICOS. LOS ANIONES PEQUEÑOS ESTAN MÁS SOLVATADOS QUE LOS GRANDES



- EN GENERAL LA POLARIZABILIDAD DE ÁTOMOS Y IONES AUMENTA AL INCREMENTAR EL NÚMERO ATÓMICO Y LA SOLVATACIÓN DE LOS IONES (EN SOLVENTES HIDROXÍLICOS) DISMINUYE AL AUMENTAR EL NÚMERO ATÓMICO.
- POR LO TANTO LA NUCLEOFILIA AUMENTA AL PROGRESAR HACIA ABAJO DE UNA COLUMNA DE LA TABLA PERIODICA, SIEMPRE QUE SE COMPARE ESPECIE SEMEJANTES CON CARGAS SEMEJANTES.
- LA NUCLEOFILIA ES UNA PROPIEDAD COMPLEJA, QUE DEPENDE DE LOS REACTIVOS, SOLVENTES Y CONDICIONES ESPECÍFICAS.

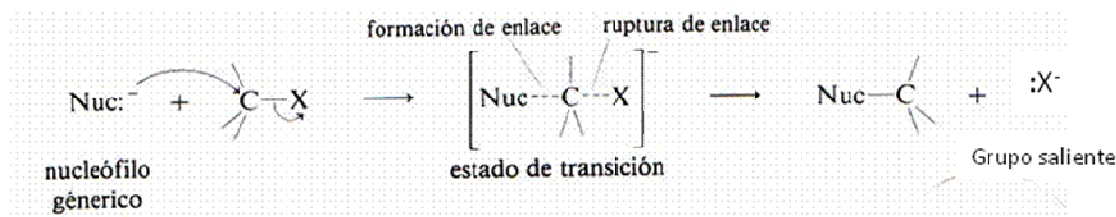
## EFFECTO ESTERICO SOBRE LA NUCLEOFÍLIA.

- ANTERIORMENTE SE EVIDENCIO QUE LAS REACCIONES S<sub>N</sub>2 SON SENSIBLES A LOS GRUPOS VOLUMINOSOS EN EL ELECTRÓFILO.
- LOS GRUPOS VOLUMINOSOS EN EL NUCLEÓFILOS TAMBIÉN FRENAN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.
- EL IÓN T-BUTOXIDO ES UNA BASE MAS FUERTE QUE EL IÓN ETOXIDO, PERO COMO EL T-BUTOXIDO ES VOLUMINOSO ES UN NUCLEÓFILO MÁS DÉBIL.
- EL EFECTO ESTERICO TIENE POCO EFECTO SOBRE LA BASICIDAD.



## EFFECTOS DE LOS GRUPOS SALIENTES.

- EL ENLACE ENTRE EL CARBONO Y EL GRUPO SALIENTE SE ROMPE EN EL ESTADO DE TRANSICIÓN DE LA REACCIÓN S<sub>N</sub>2.



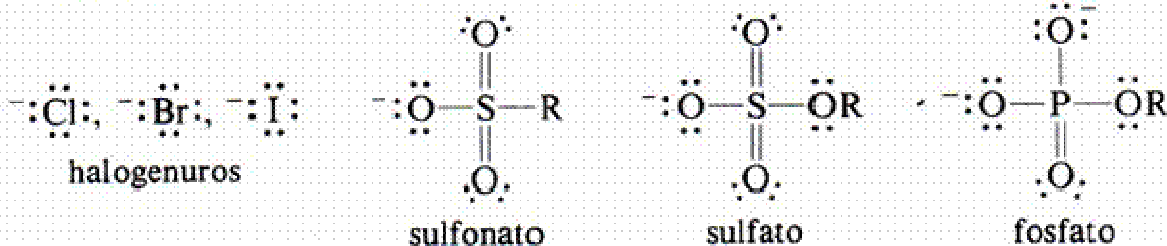
- TRES CARACTERISTICAS DE UN BUEN GRUPO SALIENTE:

1. UN GRUPO SALIENTE ATRAE ELECTRONES DE MODO QUE CREA UNA CARGA POSITIVA PARCIAL EN EL ÁTOMO DE CARBONO. LOS HALOGENOS SON MÁS ELECTRONEGATIVOS QUE EL CARBONO Y EL ENLACE POLARIZADO CARBONO-HALÓGENO PRESENTA UNA CARGA PARCIAL POSITIVA EN EL CARBONO.

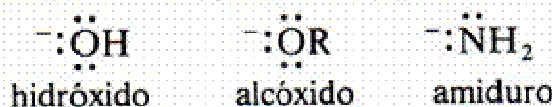
- 2. EL GRUPO SALIENTE DEBE SER ESTABLE CUANDO SE HA QUEDADO CON EL PAR DE ELECTRONES ENLAZANTES.** EN GENERAL, LOS BUENOS GRUPOS SALIENTES DEBEN SER BASES DÉBILES Y POR LO TANTO SON LAS BASES CONJUGADAS DE ÁCIDOS FUERTES. LOS ÁCIDOS HF, HCl, HBr Y HI SON RELATIVAMENTE FUERTES Y TODAS SUS BASES CONJUGADAS (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> Y I<sup>-</sup>) SON DÉBILES. OTRAS BASES DÉBILES TAMBIÉN PUEDEN FUNCIONAR COMO BUENOS GRUPOS SALIENTES.
- 3. LA CAPACIDAD DE UNA ESPECIE PARA FUNCIONAR COMO BUEN GRUPO SALIENTE DEPENDE DE SU POLARIZACIÓN** ESTO ES SU CAPACIDAD PARA CONTINUAR UNIDO A UN ÁTOMO DE CARBONO MIENTRAS ESTÁ SALIENDO.

EJEMPLO: EL IÓN I<sup>-</sup> ES UNO DE LOS MÁS POLARIZABLES Y ES A SU VEZ UN NUCLEOFILO FUERTE Y UN BUEN GRUPO SALIENTE.

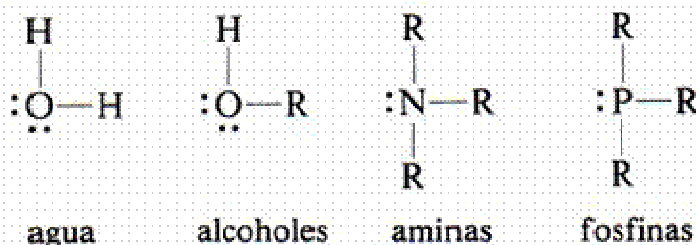
*Iones que son bases débiles y buenos grupos salientes*



*Iones que son bases fuertes y malos grupos salientes*



*Moléculas neutras que son buenos grupos salientes*



## SUSTITUCION NUCLEOFILICA DE PRIMER ORDEN S<sub>N</sub>1

- CUANDO SE AGREGA BROMURO DE T-BUTILO A METANOL HIRVIENDO SE PUEDE SEPARAR COMO PRODUCTO DE REACCIÓN ÉTER T-BUTILICO.



- ESTA REACCIÓN ES UNA SUSTITUCIÓN, EL METÓXIDO REEMPLAZÓ AL BROMURO EN EL GRUPO T-BUTILO SIN EMBARGO ESTA REACCIÓN NO PROCEDE VÍA MECANISMO S<sub>N</sub>2.
- LAS REACCIONES S<sub>N</sub>2 NECESITAN DE UN NUCLEÓFILO FUERTE Y DE UN SUBSTRATO QUE NO ESTÁ DEMASIADO IMPEDIDO.
- EL METANOL ES UN NUCLEÓFILO DÉBIL Y EL BROMURO DE T-BUTILO ES UN HALURO DE ALQUILO TERCIARIO IMPEDIDO Y POR LO TANTO UN MAL SUBSTRATO PARA S<sub>N</sub>2.
- UNA CARACTERISTICA DE ESTA REACCIÓN ES QUE SU VELOCIDAD NO DEPENDE DE LA CONCENTRACIÓN DEL METANOL, QUE ES EL NUCLEÓFILO. LA VELOCIDAD DEPENDE SÓLO DEL MATERIAL DE PARTIDA, EL BROMURO DE T-BUTILO.

$$\text{velocidad} = k_r [(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}]$$

- ESTA ECUACIÓN CINÉTICA ES DE PRIMER ORDEN EN GENERAL, PRIMER ORDEN EN LA CONCENTRACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA Y ORDEN CERO EN LA CONCENTRACIÓN DEL NUCLEÓFILO.
- COMO LA VELOCIDAD NO DEPENDE DE LA CONCENTRACIÓN DEL NUCLEÓFILO SE INFIERE QUE EL NUCLEÓFILO NO ESTÁ PRESENTE EN EL ESTADO DE TRANSICIÓN DEL PASO DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.
- EL NUCLEÓFILO DEBE REACCIONAR DESPUÉS DEL PASO LENTO DE REACCIÓN. A ESTE TIPO DE SUSTITUCIÓN SE LLAMA REACCIÓN S<sub>N</sub>1, SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA UNIMOLAR.

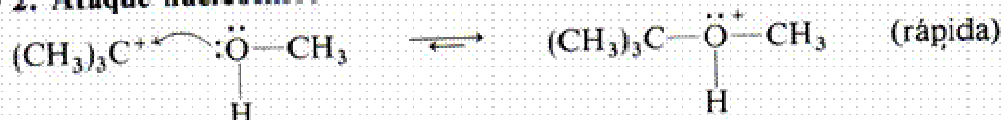


- UNIMOLAR SIGNIFICA QUE SÓLO HAY UNA MOLÉCULA IMPLICADA EN EL ESTADO DE TRANSICIÓN DEL PASO DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.
- A CONTINUACIÓN SE MUESTRA EL MECANISMO DE LA REACCIÓN S<sub>N</sub>1 PARA EL BROMURO DE terc-BUTILO CON METANOL. LA IONIZACIÓN DEL HALURO DE ALQUILO ES EL PASO QUE DETERMINA LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

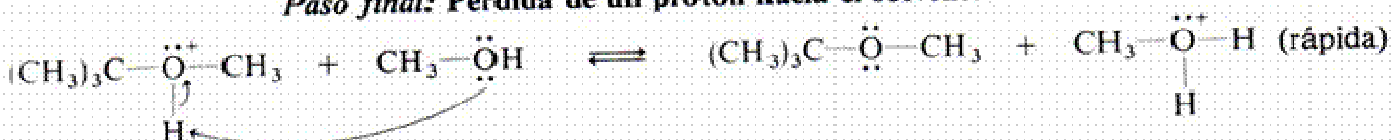
**Paso 1: Formación de carbocatión (determinante de la velocidad)**



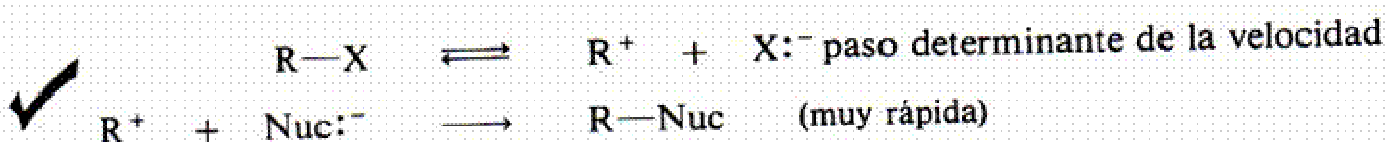
**Paso 2: Ataque nucleofílico**



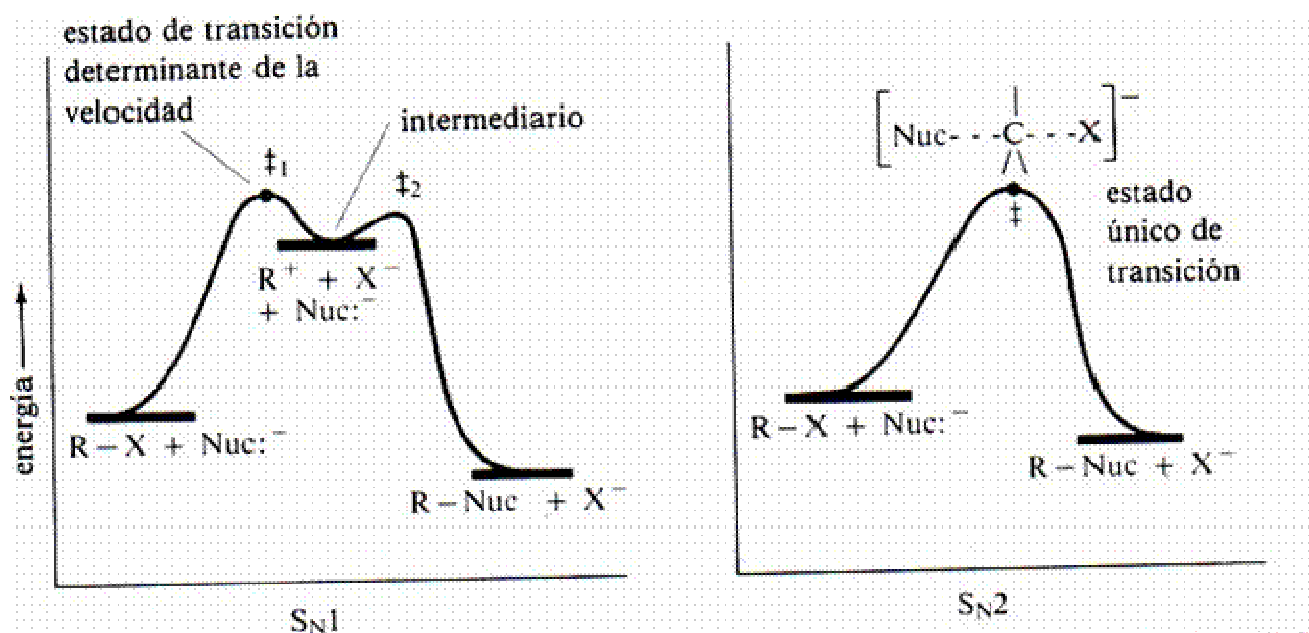
**Paso final: Pérdida de un protón hacia el solvente**



- EL MECANISMO S<sub>N</sub>1 ES UN PROCESO DE DOS ETAPAS:
  - EL PRIMER PASO ES LA IONIZACIÓN LENTA PARA FORMAR UN CARBOCATION.
  - EL SEGUNDO ES UN ATAQUE RÁPIDO AL CARBOCATION POR EL NUCLEÓFILO.
- EL CARBOCATION ES UN ELECTRÓFILO MUY FUERTE, REACCIONA RÁPIDAMENTE TANTO CON NUCLEÓFILOS MUY FUERTES COMO CON DÉBILES.
- MECANISMO GENERAL S<sub>N</sub>1:



- EN LA FIGURA SE COMPARAN LOS PERFILES DE ENERGÍA POTENCIAL DE LAS RECCIONES  $S_N1$  Y  $S_N2$ .
- LA  $S_N1$  ES UN MECANISMO DE DOS PASOS CON DOS ESTADOS DE TRANSICIÓN ( $\ddagger_1$  Y  $\ddagger_2$ ) Y UN INTERMEDIARIO ( EL CARBANIÓN).
- LA REACCIÓN  $S_N2$  SÓLO TIENE UN ESTADO DE TRANSICIÓN Y NO TIENE INTERMEDIARIO.

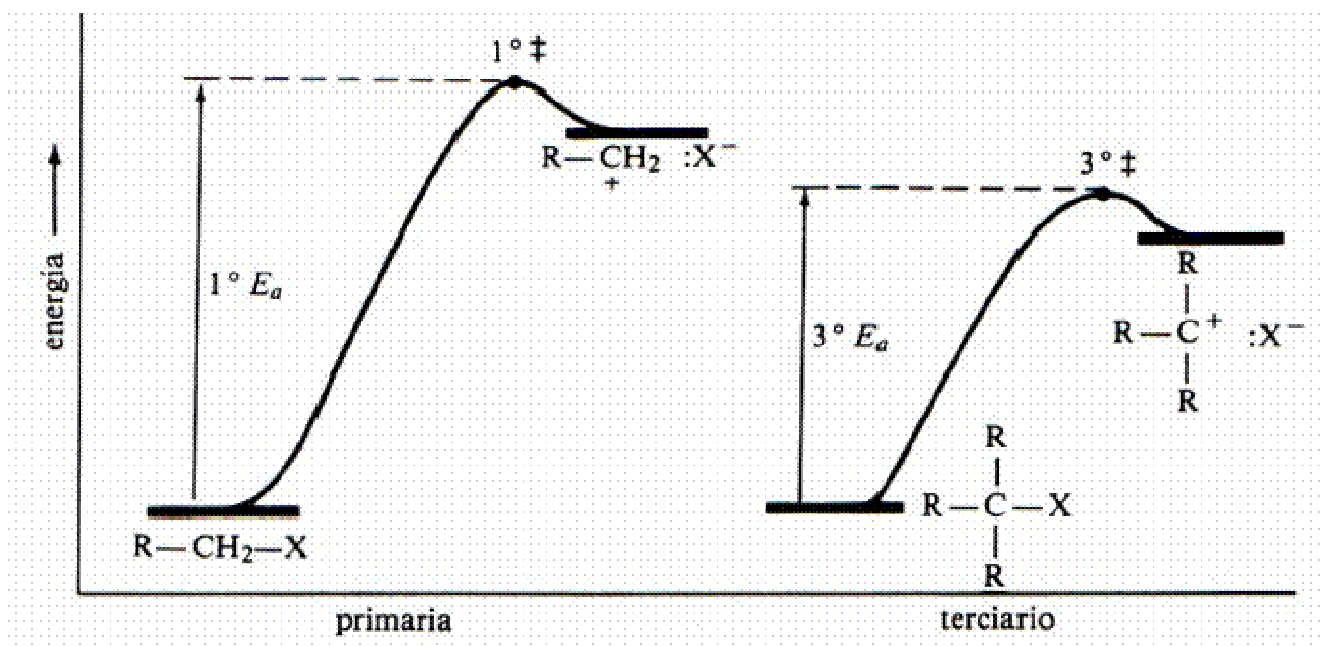


- LA REACCIÓN  $S_N1$  NO DEPENDE DE LA CONCENTRACIÓN DEL NUCLEÓFILO.
- LA IONIZACIÓN (PRIMER PASO) ES MUY ENDOTÉRMICO Y DETERMINA LA VELOCIDAD GENERAL DE REACCIÓN.
- EL ATAQUE DE NUCLEÓFILO (2DO PASO) ES MUY EXOTÉRMICO.

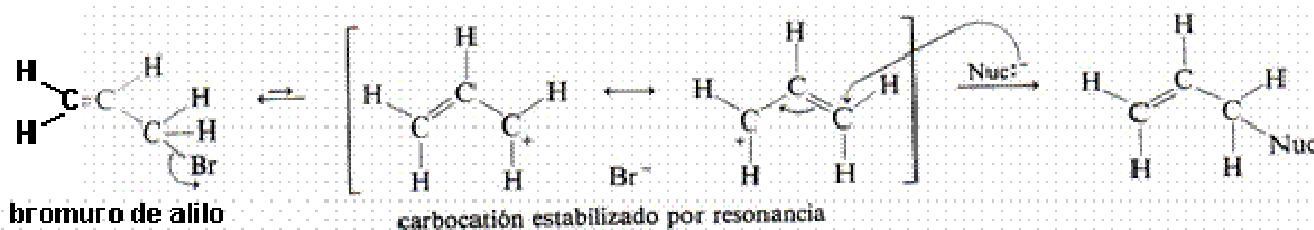
## EFEECTO DEL SUSTITUYENTES

- LOS HALUROS DE ALQUILO MÁS SUSTITUIDOS SON MÁS REACTIVOS EN LAS REACCIONES  $S_N1$  QUE LOS MENOS SUSTITUIDOS.
- EL ORDEN DE REACTIVIDAD ES:  
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3X$
- QUE ES IGUAL QUE EL ORDEN DE ESTABILIDAD DE LOS CARBOCATIONES.
- ESTE ORDEN ES CONTRARIO AL DE LA REACCIONES  $S_N2$ .

- EL PASO DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN  $S_N1$  ES UNA IONIZACIÓN PARA FORMAR UN CARBOCATION Y UN HALURO DE ALQUILO MÁS SUSTITUIDO DA UN CARBOCATION MÁS ESTABLE.
- EN LA REACCIÓN  $S_N1$ , REACCIÓN ENDOTÉRMICA EL ESTADO DE TRANSICIÓN SE ASEMEJA AL CARBOCATION Y EL CARBOCATION MÁS ESTABLE SE FORMA MÁS RÁPIDAMENTE.

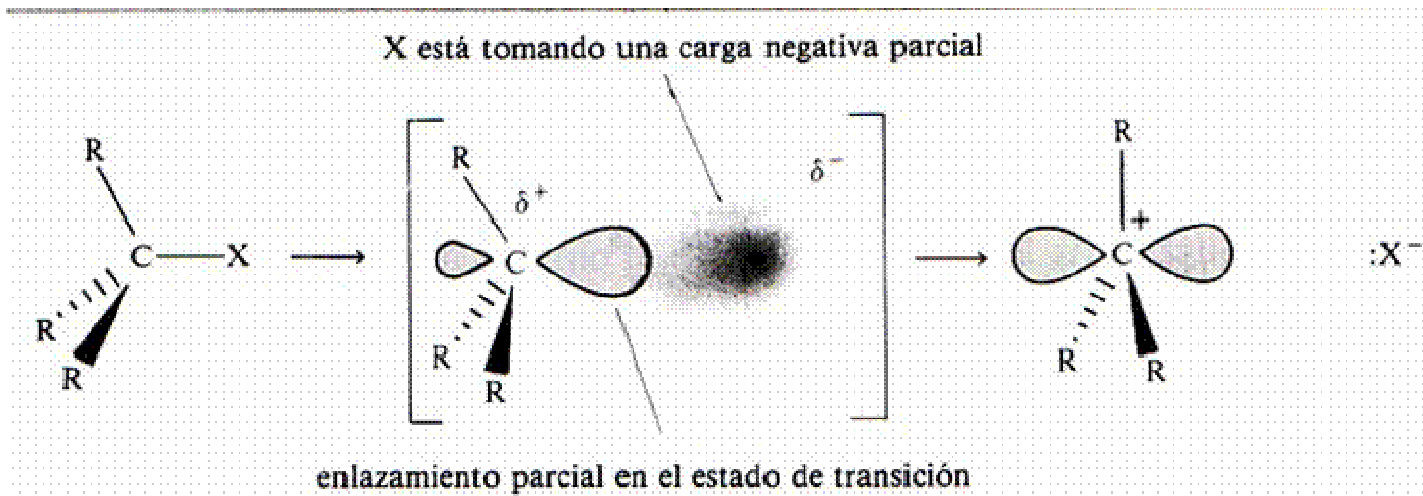


- LA ESTABILIZACIÓN DE LOS CARBOCATIONES POR RESONANCIA TAMBIÉN PUEDE PROMOVER LAS REACCIONES  $S_N1$ .
- POR EJEMPLO EL BROMURO DE ALILO ES UN HALURO PRIMARIO PERO PARTICIPA EN LA REACCIÓN  $S_N1$  CASI TAN RÁPIDAMENTE COMO UN HALURO SECUNDARIO.
- EL CARBOCATION QUE SE FORMA POR IONIZACIÓN SE ESTABILIZA POR RESONANCIA.



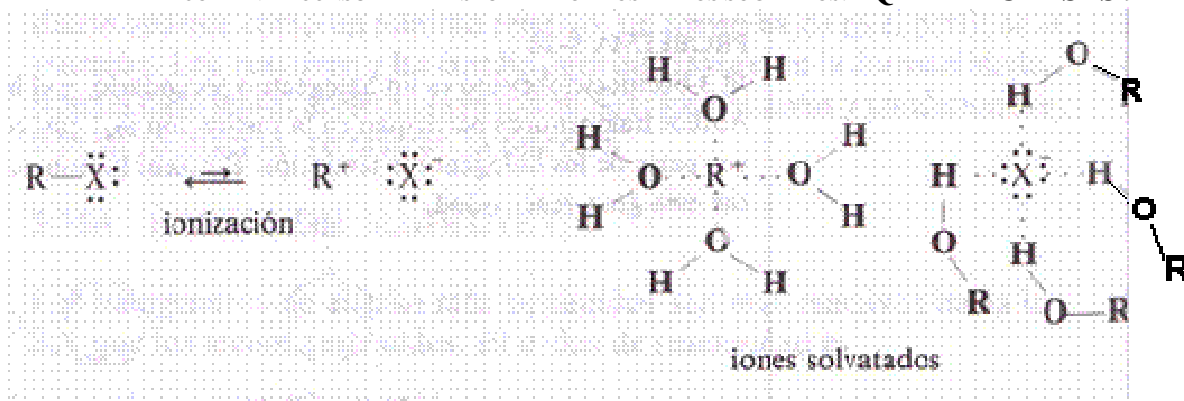
## EFFECTO DEL GRUPO SALIENTE

- AUNQUE LA FUERZA DEL NUCLEÓFILO NO TIENE EFECTO SOBRE LA VELOCIDAD DE LA REACCIÓN  $S_N1$ , ES NECESARIO UN BUEN GRUPO SALIENTE.
- EL NUCLEÓFILO NO PARTICIPA EN EL PASO DE IONIZACIÓN, QUE ES EL DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD, PERO EL GRUPO SALIENTE ESTÁ "SALIENDO" EN ESTE PASO.
- **POR LO TANTO, LA REACCIÓN  $S_N1$  NECESITA DE UN BUEN GRUPO SALIENTE, POR LAS MISMA RAZONES QUE LO NECESITA LA REACCIÓN  $S_N2$ .**



## EFFECTO DEL SOLVENTE

- **LA REACCIÓN  $S_N1$  OCURREN CON MUCHA MAYOR RAPIDEZ EN SOLVENTES POLARES QUE ESTABILIZAN LOS IONES.**
- ESTE PASO DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD IMPLICA LA FORMACIÓN DE DOS IONES Y SE FORMAN EN EL ESTADO DE TRANSICIÓN.
- LOS SOLVENTES POLARES COMO EL AGUA Y LOS ALCOHOLES SOLVANTAN FUERTEMENTE ESTOS IONES POR INTERACCIÓN DEL MOMENTO DIPOLAR DEL SOLVENTE CON LA CARGA DEL IÓN.
- LA SOLVATACIÓN DISMINUYE LA ENERGÍA DE LOS IONES Y TAMBIÉN LA ENERGÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN QUE CONDUCE A ELLOS.



- LA CAPACIDAD DE SOLVATACIÓN DE IONES POR UN SOLVENTE SE MIDE POR LA CONSTANTE DIELECTRICA DE ÉSTE ( $\epsilon$ ), QUE ES UNA MEDIDA DE LA POLARIDAD DEL SOLVENTE.

**TABLA**

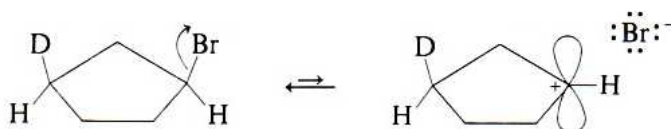
Constantes dieléctricas de solventes comunes, y velocidad de ionización del cloruro de *t*-butilo en esos solventes

<i>solvente</i>	$\epsilon^a$	<i>velocidad relativa</i>
agua	78	8000
metanol	33	1000
etanol	24	200
acetona	21	1
éter dietílico	4.3	0.001
hexano	2.0	<0.0001

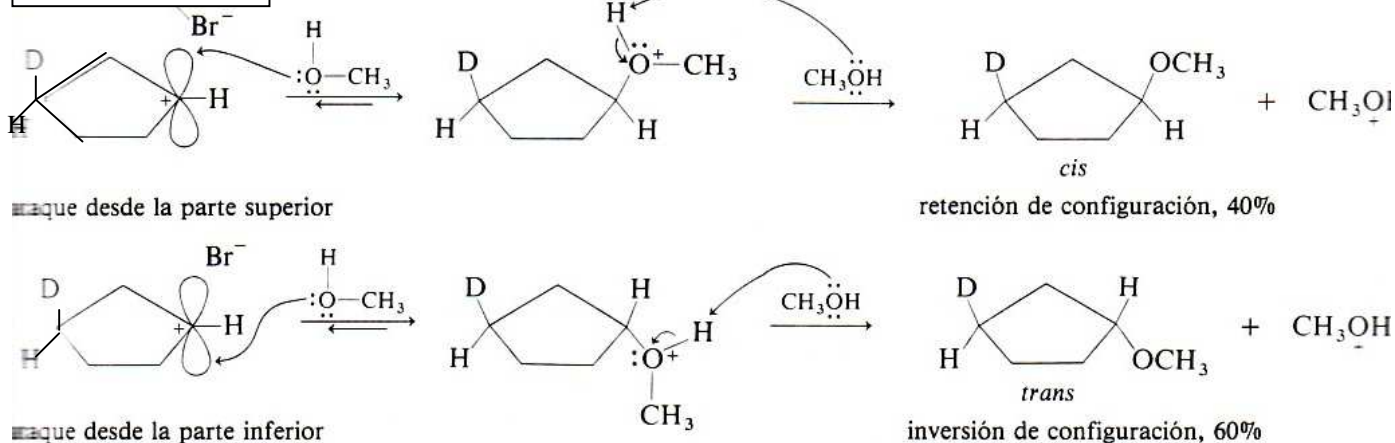
## ESTEREOQUÍMICA DE LA REACCIÓN S<sub>N</sub>1.

- UN CARBOCATION ESTÁ HIBRIDIZADO SP<sup>2</sup>. LOS GRUPOS ENLAZADOS A ESTE ÁTOMO DE CARBONO ESTÁN ORDENADOS EN UN PLANO Y TIENE UN ORBITAL P VACIO PERPENDICULAR A DICHO PLANO,
- UN NUCLEÓFILO PUEDE ATACAR ESTE CARBOCATION EN ALGUNO DE LOS LÓBULOS DEL ORBITAL P VACIO.
- A DIFERENCIA DE LA REACCIÓN S<sub>N</sub>2 DONDE EL ATAQUE POSTERIOR SIEMPRE DA UNA INVERSIÓN DE LA CONFIGURACIÓN, EL CARBOCATION EN LA REACCIÓN S<sub>N</sub>1 PUEDE ATACARSE DESDE CUALQUIERA DE LAS CARAS.
- LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LAS REACCIONES SN1 GENERALMENTE SON MEZCLAS QUE INDICAN TANTO RETENCIÓN COMO INVERSIÓN DE LA CONFIGURACIÓN.
- EN MUCHOS CASOS LOS DOS PRODUCTOS SON INDISTINGUIBLES, SIN EMBARGO EN ALGUNOS CASOS RESULTAN DOS PRODUCTOS DIFERENTES.

### Paso 1: Formación del carbocation



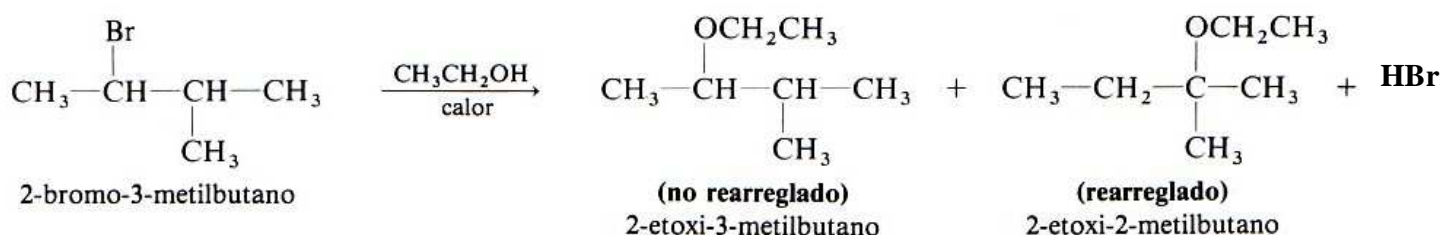
### Paso 2: Ataque nucleofílico



- SE PODRÍA ESPERAR QUE UN CARBOCATION SIMÉTRICO DIERA CANTIDADES IGUALES DE PRODUCTOS DE RETENCIÓN E INVERSIÓN, EN OCASIONES ESTE ES EL CASO. SIN EMBARGO EN LA MAYOR PARTE DE LOS CASOS SE PRESENTA UN LIGERO EXCESO DE INVERSIÓN DE LA CONFIGURACIÓN, EFECTO DEL BLOQUEO DEL GRUPO SALIENTE.

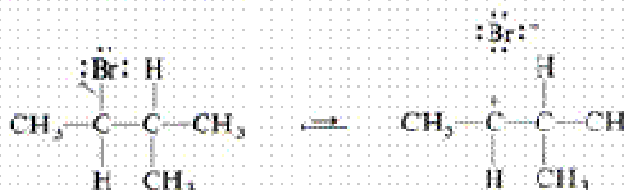
## REAREGLOS EN LA REACCIÓN S<sub>N</sub>1

- CON FRECUENCIA LOS CARBOCATIONES SUFREN CAMBIOS ESTRUCTURALES PARA FORMAR IONES MÁS ESTABLES. ESTOS CAMBIOS ESTRUCTURALES SE LLAMA REARREGLOS.
- UN REARREGLO PUEDE PRESENTARSE DESPUÉS DE FORMARSE UN CARBOCATION O PUEDE SUCEDER CUANDO SE ESTÁ ALEJANDO EL GRUPO SALIENTE.
- EN LAS REACCIONES S<sub>N</sub>2 NO SE OBSERVAN LOS REAREGLOS PORQUE NO SE FORMAN CARBOCATIONES Y EL MECANISMO DE UNA ETAPA CONCERTADO NO DA OPORTUNIDAD AL REARREGLO.
- EJEMPLO UNA REACCIÓN CON REARREGLO ES LA S<sub>N</sub>1 DEL 2-BROMO-3-METILBUTANO EN ETANOL HIRVIENTE.
- EL PRODUCTO ES UNA MEZCLA DE 2-ETOXI-3-METILBUTANO (SIN REARREGLO) Y 2-ETOXI-2-METILBUTANO (REARREGLADO)

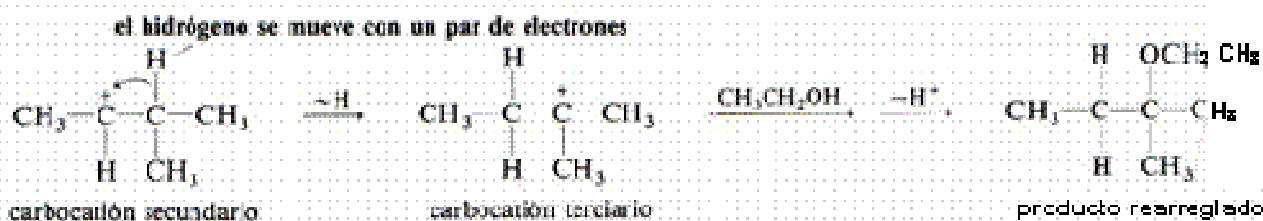


- EL PRODUCTO REARREGLADO, 2-ETOXI-2-METILBUTANO, ES EL RESULTADO DE UN DESPLAZAMIENTO DE HIDRURO: MOVIMIENTO DE UN ÁTOMO DE HIDRÓGENO CON UN PAR ENLAZANTE DE ELECTRONES.
- UN DESPLAZAMIENTO DE HIDRURO SE REPRESENTA MEDIANTE EL SÍMBOLO ~ H.
- EN ESTE CASO, EL DESPLAZAMIENTO DE HIDRURO CONVIERTE EL CARBOCATION SECUNDARIO FORMADO INICIALMENTE EN UN CARBOCATION TERCIARIO MÁS ESTABLE.
- EL ATAQUE DEL SOLVENTE DA EL PRODUCTO REARREGLADO.

**Paso 1: Formación de carbocatión**

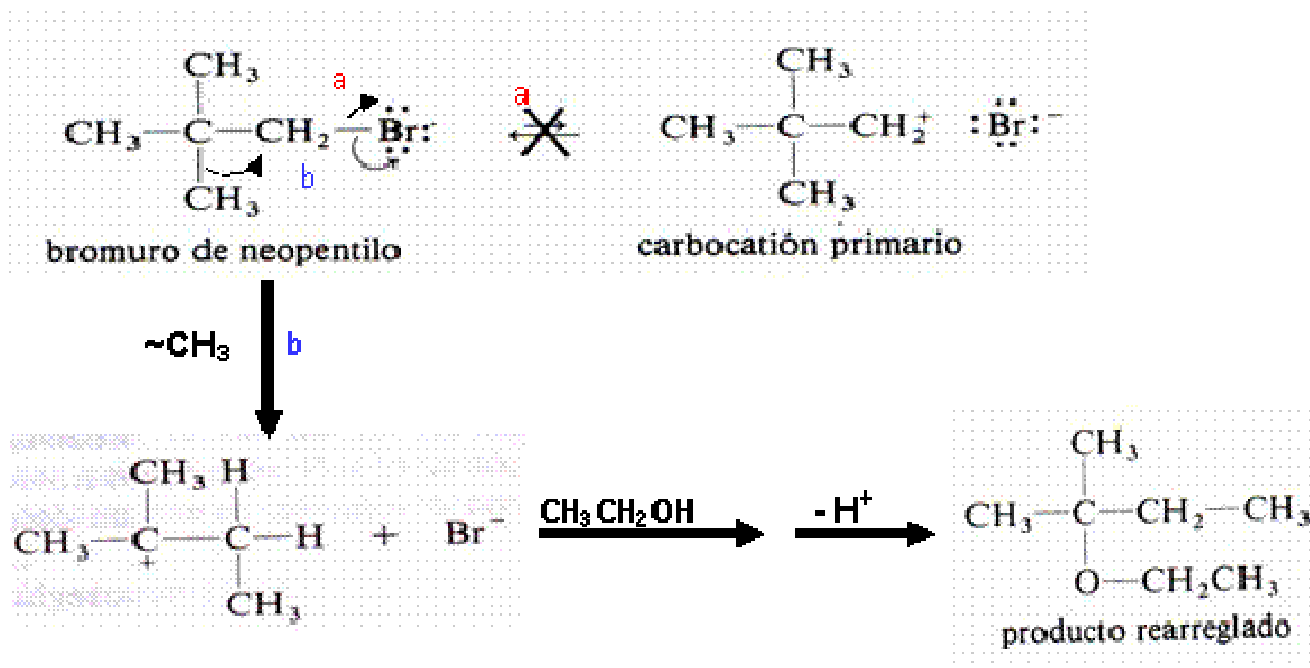


**Paso 2: Rearreglo seguido por el ataque del solvente**



**OTRO CASO DE REARREGLO, DESPLAZAMIENTO DE METILO**

- CUANDO EL BROMURO DE NEOPENTILO SE HIERVE CON ETANOL, SÓLO SE PRODUCE UN COMPUESTO DE SUSTITUCIÓN CON REARREGLO.
- ESTE PRODUCTO ES CONSECUENCIA DE LA MIGRACIÓN DE UN GRUPO METILO JUNTO CON SU PAR DE ELECTRONES.
- SIN EL REARREGLO, LA IONIZACIÓN DEL BROMURO DE NEOPENTILO DARÍA UN CARBOCATION PRIMARIO MUY INESTABLE





### COMPARACIÓN DE LAS REACCIONES S<sub>N</sub>1 Y S<sub>N</sub>2

	<b>SN1</b>	<b>SN2</b>
<b>CARACTERÍSTICAS CINÉTICAS</b>	<b>PRIMER ORDEN, k<sub>r</sub> [RX]</b>	<b>SEGUNDO ORDEN, k<sub>r</sub> [RX] [NUC:]</b>
<b>REARREGLOS</b>	<b>COMUNES</b>	<b>NO SON POSIBLES</b>
<b>FACTORES QUE LOS PROMUEVEN</b>		
• <b>SUBSTRATO (RX)</b>	<b>3° &gt; 2°</b>	<b>CH<sub>3</sub>X &gt; 1° &gt; 2°</b>
• <b>GRUPO SALIENTE</b>	SE REQUIERE UNO BUENO	SE REQUIERE UNO BUENO
• <b>NUCLEÓFILO</b>	<b>NUCLEÓFILOS DEBILES ADECUADOS</b>	<b>SE NECESITAN NUCLEÓFILOS FUERTES</b>
• <b>SOLVENTE</b>	<b>SE NECESITA BUEN SOLVENTE IONIZANTE</b>	<b>AMPLIA VARIEDAD DE SOLVENTES</b>