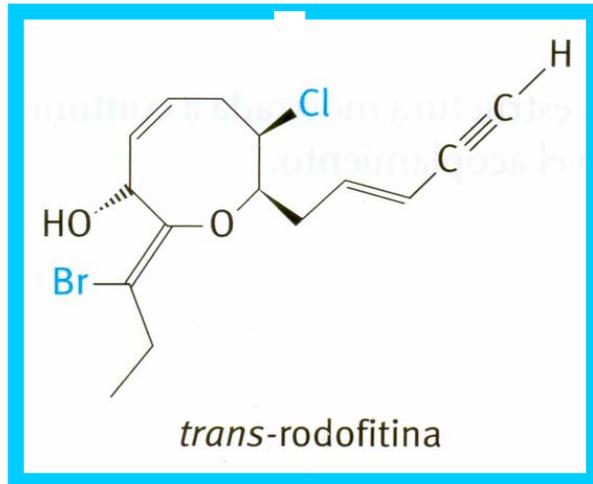


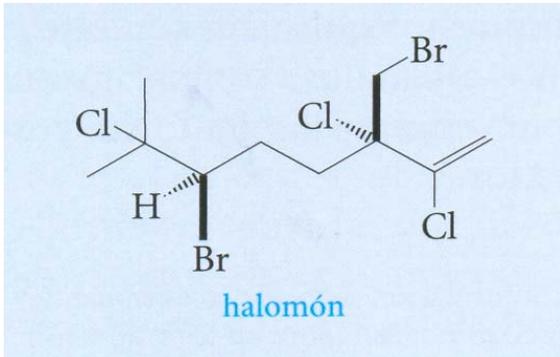
# Tema 6.-Compuestos orgánicos halogenados

## Reacciones de Sustitución y Eliminación



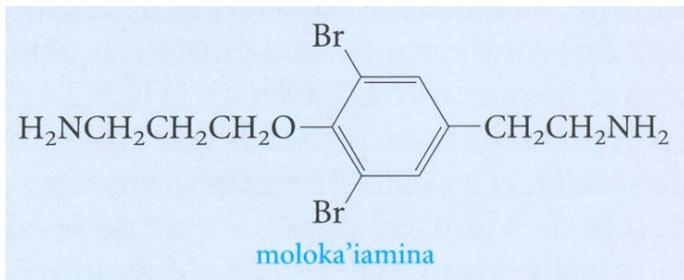
La trans-Rodofitina es un compuesto halogenado producido por las algas rojas, capaz de disuadir de acercarse a los herbívoros

# Compuestos orgánicos halogenados en el mar



Citotóxico y posible agente anticancerígeno

- Algunos productos naturales que contienen bromo y cloro se han podido aislar a partir de diferentes especies marinas, tales como algas, esponjas, moluscos y otras criaturas oceánicas que se han adaptado a su entorno mediante la metabolización de los cloruros y bromuros inorgánicos que prevalecen en dicho medio. Con estas excepciones, la mayor parte de los compuestos orgánicos halogenados son especies de laboratorio.

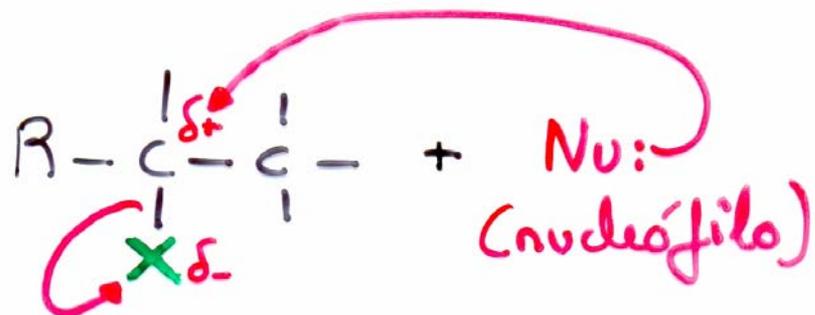


Inhibe el crecimiento de percebes. Agente anti-incrustante para la industria naval

# Los compuestos halogenados resultan importantes por diversas razones:

- Los halogenuros de alquilo sencillos, resultan reactivos muy versátiles para síntesis orgánica. A través de las **reacciones de sustitución**, los halógenos pueden reemplazarse por otros muchos grupos funcionales.
- Los halogenuros orgánicos pueden convertirse en compuestos insaturados mediante **reacciones de deshidrohalogenación**.

Reacciones de los  
compuestos  
orgánicos  
halogenados



" Sustituciones  
nucleófilas "

Deshidrohalogenación : eliminación

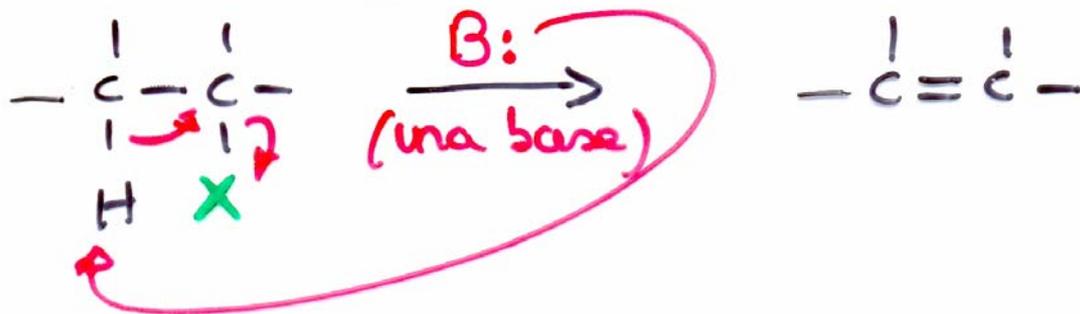


Tabla 6.1

Reacciones de nucleófilos comunes con halogenuros de alquilo



Nu		R—Nu		Comentarios
Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre	
<i>Nucleófilos con oxígeno</i>				
1. $H\ddot{O}:^-$	hidróxido	$R-OH$	alcohol	
2. $R\ddot{O}:^-$	alcóxido	$R-OR$	éter	
3. $H\ddot{O}H$	agua	$R-\overset{+}{O}(H)_2$	ion alquiloxonio	Estos iones pierden un protón y los productos son alcoholes y éteres.
4. $R\ddot{O}H$	alcohol	$R-\overset{+}{O}(R)H$	ion dialquiloxonio	
5. $R-C(=O)O^-$	carboxilato	$R-C(=O)OR$	éster	$\xrightarrow{-H^+} ROH$ (alcohol) $\xrightarrow{-H^+} ROR$ (éter)
<i>Nucleófilos con nitrógeno</i>				
6. $\ddot{N}H_3$	amoniaco	$R-\overset{+}{N}H_3$	ion alquilamonio	Con una base, estos iones pierden rápidamente un protón para formar aminas.
7. $R\ddot{N}H_2$	amina primaria	$R-\overset{+}{N}H_2R$	ion dialquilamonio	
8. $R_2\ddot{N}H$	amina secundaria	$R-\overset{+}{N}HR_2$	ion trialquilamonio	
9. $R_3\ddot{N}$	amina terciaria	$R-\overset{+}{N}R_3$	ion tetraalquilamonio	

*Nucleófilos con azufre*

- |                            |                |                          |                       |
|----------------------------|----------------|--------------------------|-----------------------|
| 10. $\text{HS}^-$          | ion bisulfuro  | $\text{R-SH}$            | tiol                  |
| 11. $\text{RS}^-$          | ion mercapturo | $\text{R-SR}$            | tioéter (sulfuro)     |
| 12. $\text{R}_2\text{S}^+$ | tioéter        | $\text{R-S}^+\text{R}_2$ | ion trialquilsulfonio |

*Nucleófilos con halógenos*

- |                  |        |              |                   |
|------------------|--------|--------------|-------------------|
| 13. $\text{I}^-$ | yoduro | $\text{R-I}$ | yoduro de alquilo |
|------------------|--------|--------------|-------------------|

El disolvente común es acetona. El yoduro de sodio es soluble en acetona, pero el bromuro de sodio y el cloruro de sodio no lo son.

*Nucleófilos con carbonos*

- |                                  |           |                             |                              |
|----------------------------------|-----------|-----------------------------|------------------------------|
| 14. $\text{:C}\equiv\text{N:}^-$ | cianuro   | $\text{R-CN}$               | cianuro de alquilo (nitrilo) |
| 15. $\text{:C}\equiv\text{CR}^-$ | acetiluro | $\text{R-C}\equiv\text{CR}$ | acetileno                    |

Algunas veces se forma el isonitrilo, RNC.

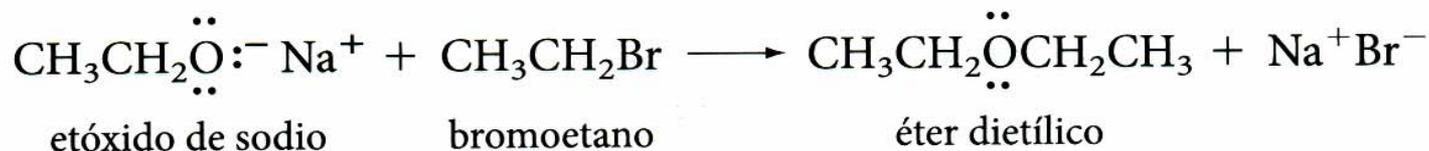
\* Los halogenuros de arilo y de vinilo, en general, *no* producen este tipo de reacción de sustitución nucleofílica.



## EJEMPLO 6.1

Utilizando la Tabla 6.1 escriba una ecuación para la reacción de etóxido de sodio con bromoetano.

### SOLUCIÓN



El etóxido es el nucleófilo (entrada 2 de la Tabla 6.1), el bromoetano es el sustrato, y el ion bromuro es el grupo saliente. El producto es el éter dietílico que encuentra aplicación como anestésico. Nótese que el contraión del nucleófilo, es decir, el  $\text{Na}^+$ , actúa como mero espectador durante la reacción. Se encuentra presente al principio y al final de la reacción.

## EJEMPLO 6.2

Proponga un mecanismo de síntesis de cianuro de propilo en la que se emplee una reacción de sustitución.

### SOLUCIÓN

Primero se escribe la estructura del producto deseado.



cianuro de propilo

Si se utiliza el ion cianuro como nucleófilo (entrada 14 de la Tabla 6.1), el halogenuro de alquilo debe tener un halógeno (Cl, Br, o I) asociado al grupo propilo. La ecuación será:



La fuente de nucleófilo puede ser el cianuro de sodio o el cianuro de potasio.

### EJEMPLO 6.3

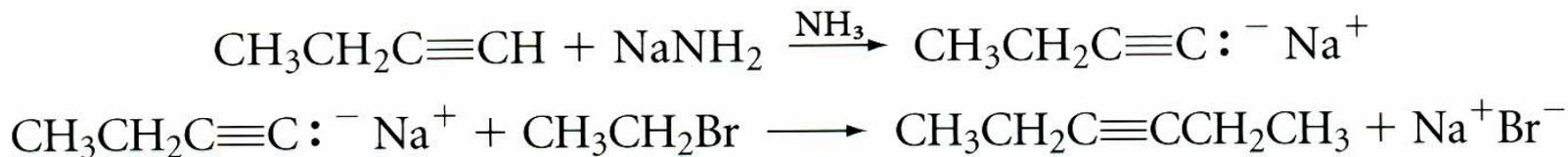
Indique cómo podría convertirse 1-butino a 3-hexino empleando una reacción de sustitución nucleófila.

#### SOLUCIÓN

Se compara la especie de partida con el producto deseado.



A partir de la Tabla 6.1, entrada 15, puede deducirse que los acetiluros reaccionan con los halogenuros de alquilo para dar lugar a acetilenos. Por tanto, resulta necesario convertir 1-butino a un acetiluro (lo vimos en el Tema 4) para, posteriormente, tratar a este último con un halogenuro de alquilo que contenga dos átomos de carbono.



## EJEMPLO 6.4

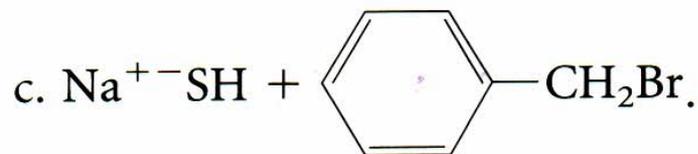
Complete la siguiente ecuación:



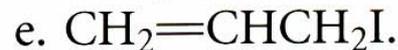
**SOLUCIÓN** El amoníaco es un nucleófilo con nitrógeno (Tabla 6.1, entrada 6). Dado que los dos reactivos son neutros, el producto resultante tendrá carga positiva (la carga formal +1 se encuentra sobre el nitrógeno —¡compruébelo!).



**PROBLEMA 6.1** Haciendo uso de la Tabla 6.1, complete las ecuaciones para las siguientes reacciones de sustitución nucleófila.



**PROBLEMA 6.2** Escriba una ecuación para preparar cada uno de los siguientes compuestos, utilizando una reacción de sustitución nucleófila. En cada caso, indique cuál es el nucleófilo, cuál el sustrato y cuál el grupo saliente.



# Mecanismos de sustitución nucleófila.

Existen dos mecanismos principales de sustitución nucleófila. Éstos se denotan mediante los símbolos  $S_N2$  y  $S_N1$ . Empezamos con el  $S_N2$ .

LA REACCION  $S_N2$

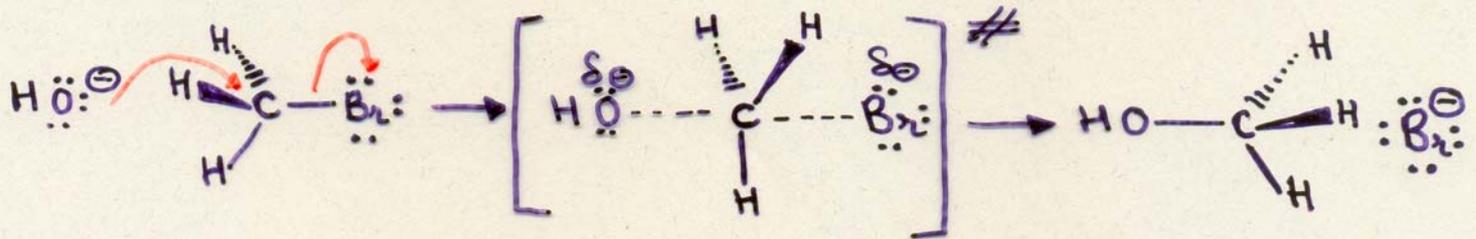
CINETICA: "Segundo orden"

Ej:



$$v = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

MECANISMO:

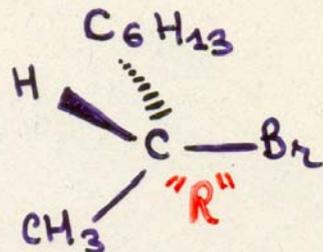


"EL NUCLEOFILO ATACA LA PARTE TRASERA"

## ESTEREOQUIMICA:

"Inversión completa de la estereoquímica"

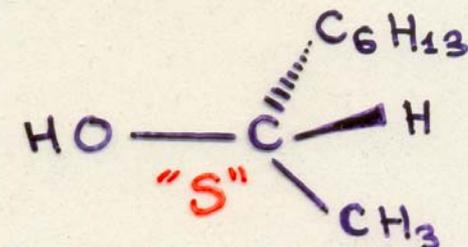
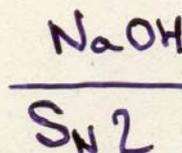
Ej:



(-)-2-Bromooctano

$$[\alpha]_D = -34,6^\circ$$

Pureza óptica: 100%



(+)-2-Octanol

$$[\alpha]_D = +9,9^\circ$$

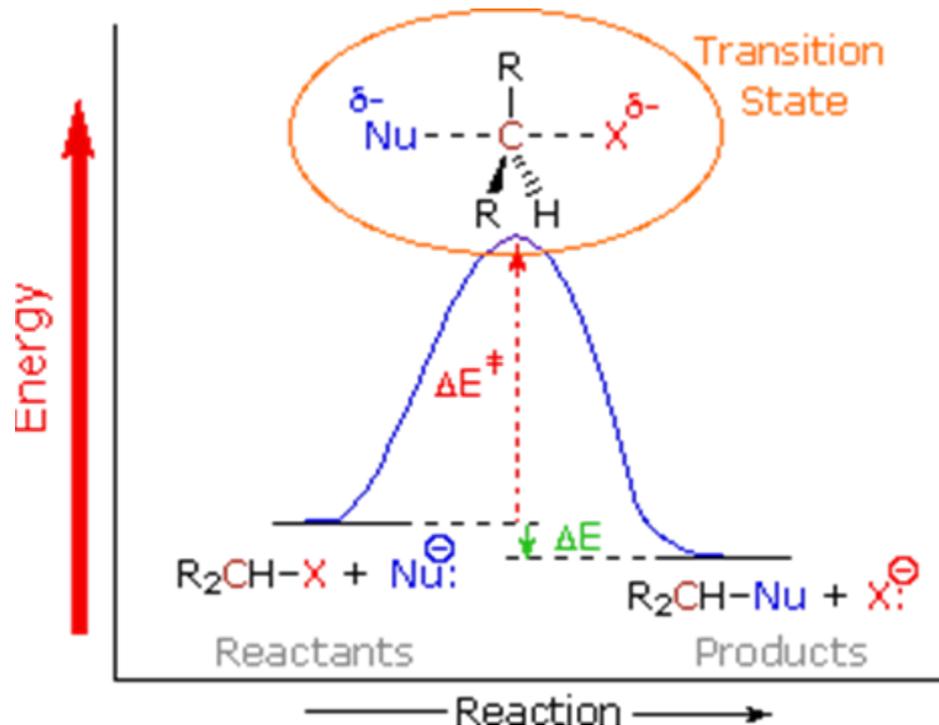
Pureza óptica: 100%

**PROBLEMA 6.3.**-Prediga el producto que se formará mediante la reacción S<sub>N</sub>2 de:

- (S)-2-bromobutano con el ión cianuro
- Trans-4-metilciclohexil bromuro con el ión cianuro

# Sustitución Nucleófila S<sub>N</sub>2

El mecanismo S<sub>N</sub>2 es un ejemplo de reacción concertada. La formación de enlaces y la rotura de enlaces tiene lugar al mismo tiempo. Solamente hay un estado de transición formado por las dos moléculas (el ión hidróxido y el bomometano, en el ejemplo anterior). No hay intermedios en esta reacción.



**Grupos salientes y su fuerza como base**

Grupo saliente	$K_b$
<i>Buenos grupos salientes (bases débiles)</i>	
$I^-$	$6.3 \times 10^{-20}$
$HSO_4^-$	$1.0 \times 10^{-19}$
$Br^-$	$2.0 \times 10^{-19}$
$Cl^-$	$6.3 \times 10^{-17}$
$H_2O$	$2.0 \times 10^{-16}$
$CH_3SO_3^-$	$6.3 \times 10^{-16}$
<i>Malos grupos salientes (bases fuertes)</i>	
$F^-$	$1.6 \times 10^{-11}$
$CH_3CO_2^-$	$5.0 \times 10^{-10}$
$NC^-$	$1.6 \times 10^{-5}$
$CH_3S^-$	$1.0 \times 10^{-4}$
$CH_3O^-$	32
$HO^-$	50
$H_2N^-$	$1.0 \times 10^{21}$
$H_3C^-$	$\sim 1.0 \times 10^{36}$

## → Aptitud del grupo saliente

- En los halógenos, la aptitud como grupo saliente aumenta desde el flúor al yodo. Así se considera al yoduro como un “buen” grupo saliente; el fluoruro, en cambio, es tan “malo” que raramente se observan reacciones  $S_N2$  de fluoroalcanos.  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
- Como regla general, la aptitud de un grupo saliente es inversamente proporcional a su fuerza como base. Las bases débiles son las que mejor pueden acomodar una carga negativa y son los mejores grupos salientes (ver tabla).

# Grupos salientes comunes.

Además de los haluros, los sulfonatos, los sulfatos y los fosfatos son buenos grupos salientes porque pueden deslocalizar la carga negativa sobre los átomos de oxígeno. Las moléculas neutras son grupos salientes cuando la reacción se lleva a cabo en medios ácidos.

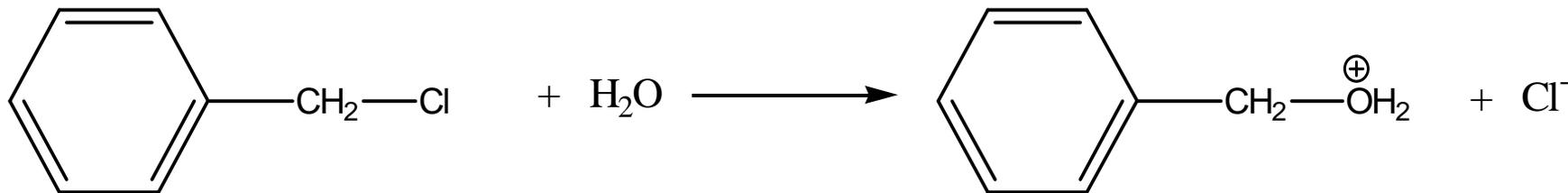
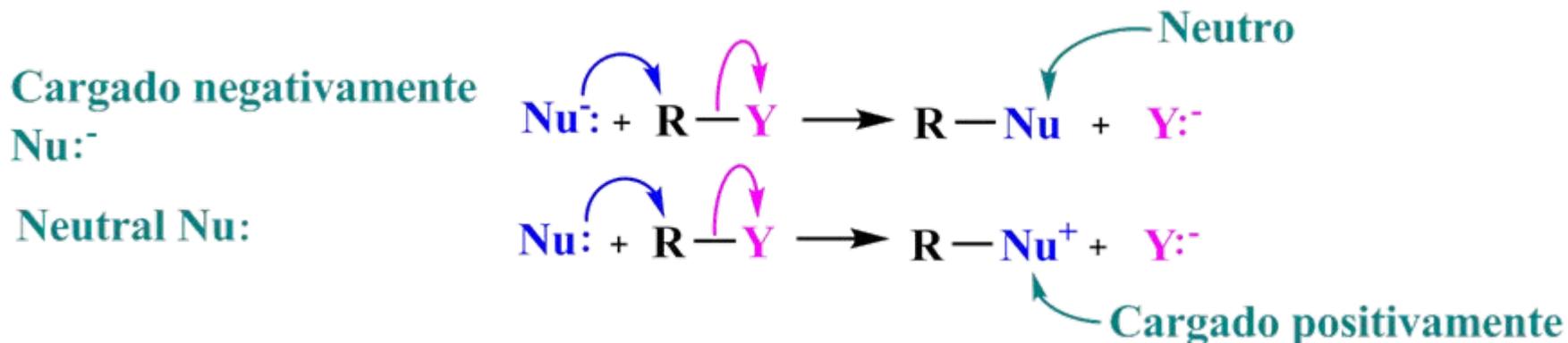
**Tabla 6.2** Bases débiles que son grupos salientes comunes

<i>Iones</i>	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{SO}_3\text{R}^-$	$\text{SO}_4\text{R}^{2-}$	$\text{PO}_4\text{R}^{3-}$
	haluros			sulfonato	sulfato	fosfato
<i>Moléculas neutras</i>	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{ROH}$	$\text{NR}_3$	$\text{PR}_3$		
	agua	alcoholes	aminas	fosfinas		

**PROBLEMA 6.4.-** ¿Por qué los alcoholes (R-OH) no dan reacciones de sustitución nucleófila en medio neutro, pero sí lo hacen en medio ácido al protonarse (R-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>)?

## → Naturaleza del nucleófilo:

- Cuanto más fuerte sea el nucleófilo más favorecida estará la reacción S<sub>N</sub>2.
- Los nucleófilos son, en general, bases de Lewis neutras o cargadas negativamente.



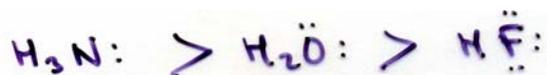
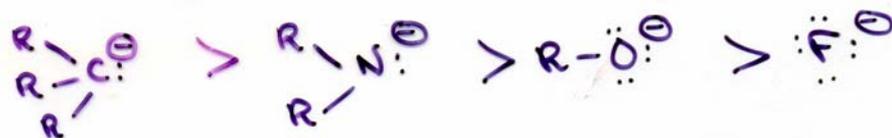
## FUERZA NUCLEOFILICA

1.- Los iones negativos son más nucleofílicos que las moléculas neutras correspondientes:

2.- En una columna de la tabla periódica, los elementos que están abajo son más nucleofílicos que los elementos que están arriba de ellos:

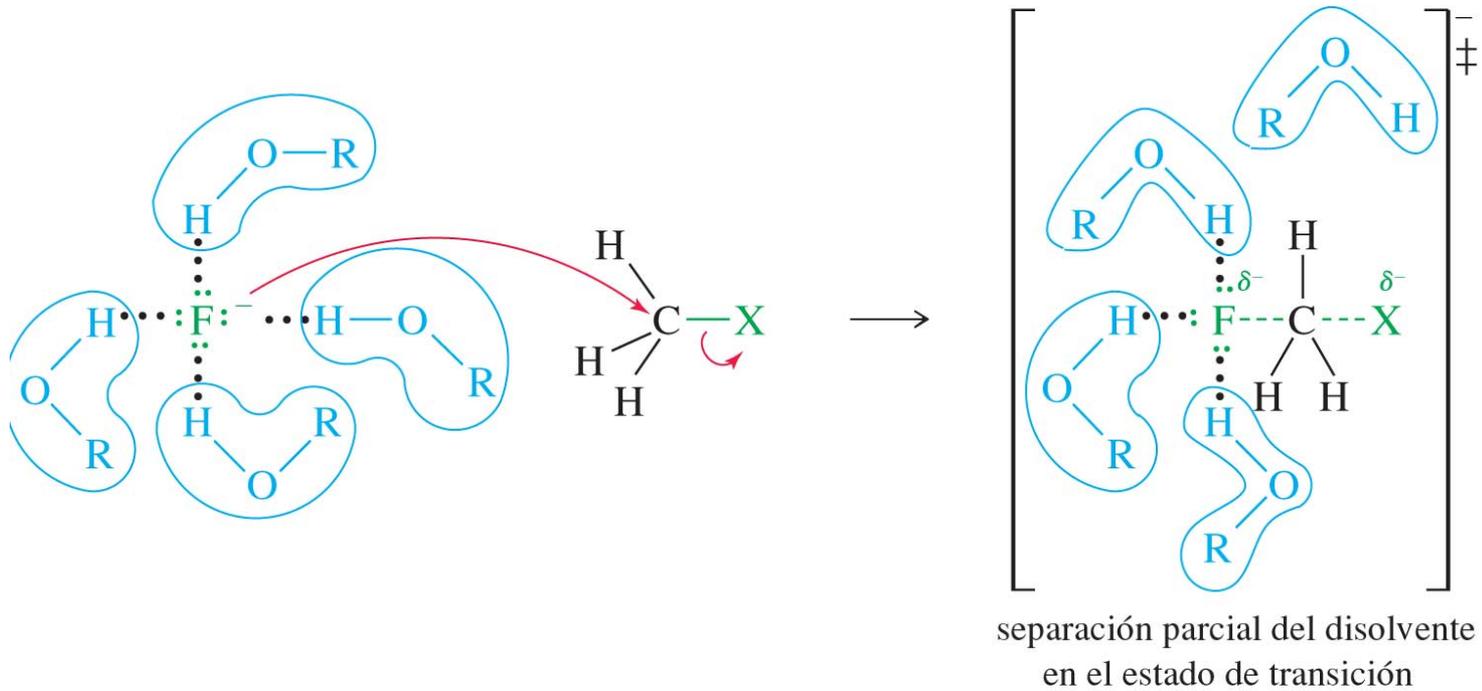


3.- En un mismo periodo de la tabla periódica, los elementos son menos nucleofílicos cuanto más electronegativo es el elemento:

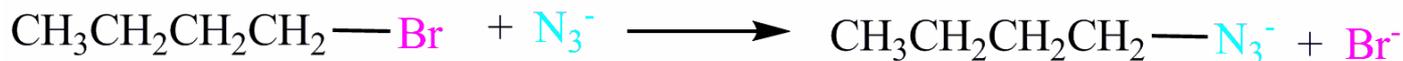


## → Naturaleza del disolvente:

- En un disolvente **prótico** el nucleófilo, por formación de enlaces de hidrógeno, disminuye su fuerza. En el estado de transición hay una dispersión de las cargas negativas, como consecuencia de ello la solvatación es inferior a la del estado inicial lo que ralentiza la reacción.



## → Naturaleza del disolvente:

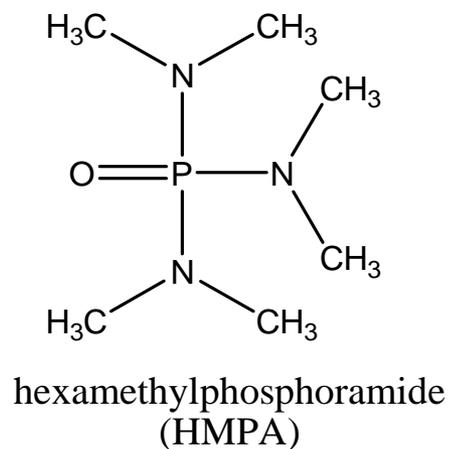
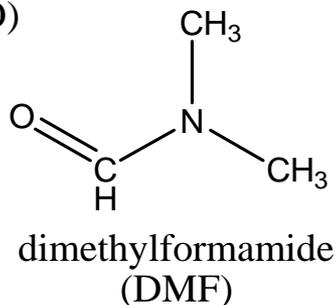
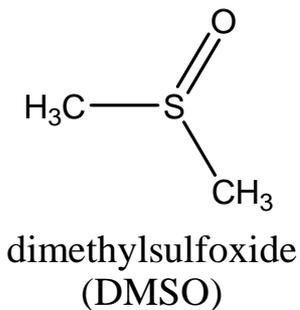


Disolvente	CH3OH	H2O	DMSO	DMF	CH3CN	HMPA
Reactividad Relativa	1	7	1,300	2,800	5,000	200,000

Menos reactivo

Reactividad según el disolvente

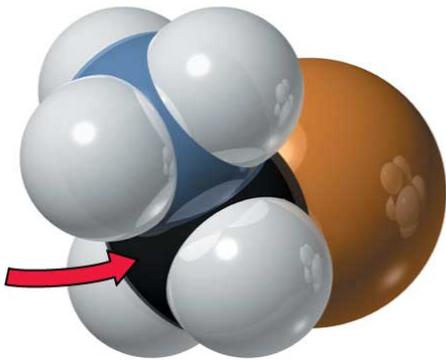
Mas reactivo



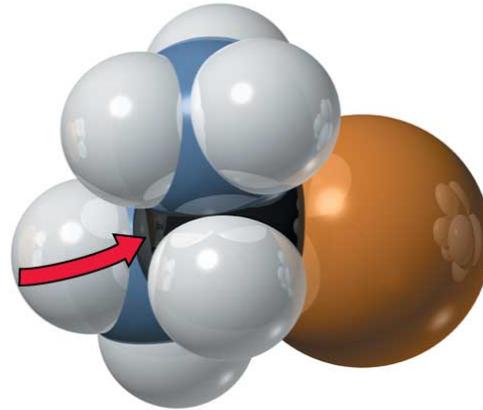
Estos disolventes son polares pero **apróticos**: no poseen hidrógenos polarizados positivamente. Otros ejemplos son la propanona (acetona) y el acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Estos disolventes pueden disolver sales. Sin embargo, al no formar enlaces de hidrógeno, las moléculas de disolvente solvatan de forma relativamente débil los nucleófilos aniónicos. El resultado es que la reactividad del nucleófilo se incrementa, a menudo espectacularmente. Por ejemplo, el bromoetano reacciona con el yoduro potásico 500 veces más rápido en acetona que en metanol.

# → Influencia estérica del sustrato sobre las reacciones $S_N2$ .

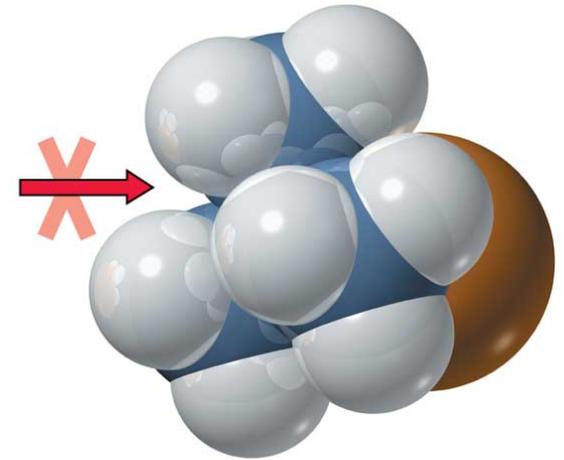
El ataque  $S_N2$  en un haluro de alquilo primario sencillo no está impedido; el ataque en un haluro de alquilo secundario está impedido, y el ataque en un haluro de alquilo terciario es imposible.



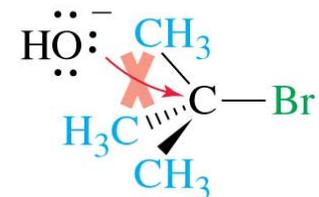
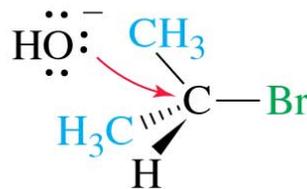
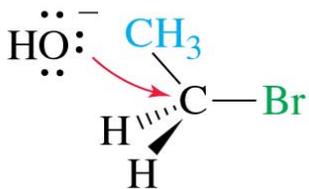
bromuro de etilo ( $1^\circ$ )  
ataque fácil



bromuro de isopropilo ( $2^\circ$ )  
ataque posible



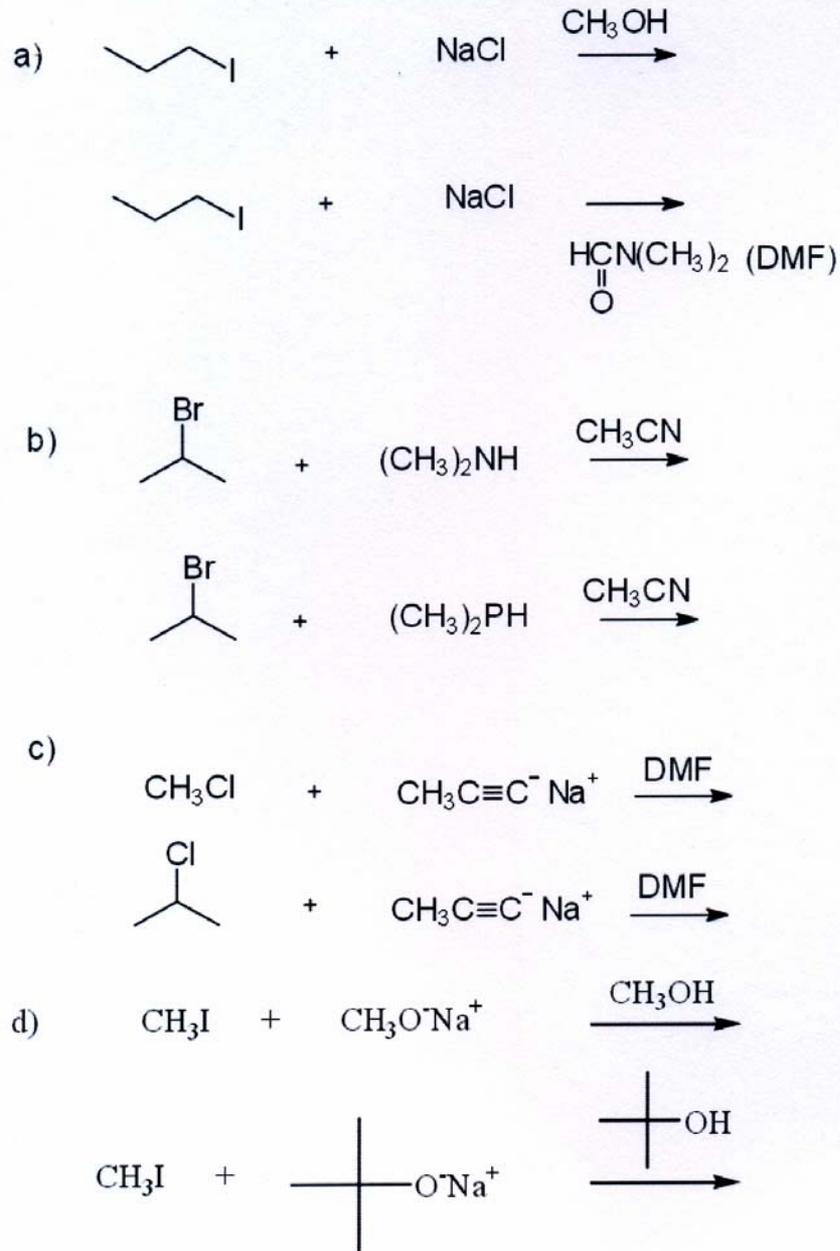
bromuro de *terc*-butilo ( $3^\circ$ )  
ataque imposible



### PROBLEMA 6.5.-

Prediga las velocidades relativas de los siguientes pares de reacciones.

Justifique su respuesta e indique el producto de cada reacción.



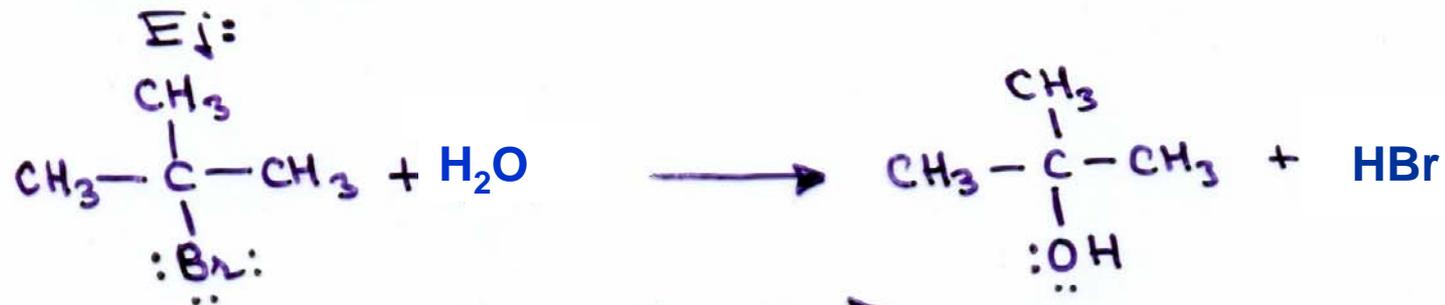
**PROBLEMA 6.6.-** Ordene los siguientes compuestos en orden decreciente de reactividad  $S_N2$  con un nucleófilo:

2-bromobutano, 1-bromo-2-metilpropano, 1-bromobutano

En resumen: El mecanismo  $S_N2$  es un proceso que tiene lugar en una sola etapa y que se ve favorecido por la presencia de halogenuros de metilo y halogenuros primarios. Tiene lugar de forma más lenta con halogenuros secundarios y, normalmente, no se produce cuando se trata de halogenuros terciarios. Una reacción  $S_N2$  tiene lugar con inversión de la configuración y su velocidad depende de la concentración tanto del nucleófilo como del sustrato (el halogenuro de alquilo). Además se ve favorecida con buenos nucleófilos y disolventes polares apróticos.

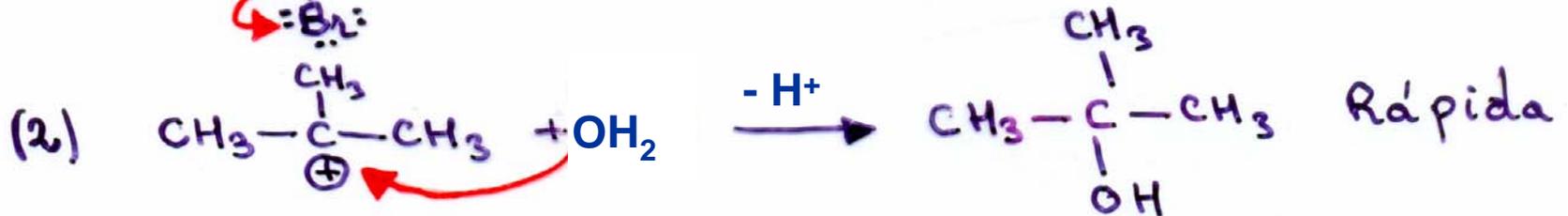
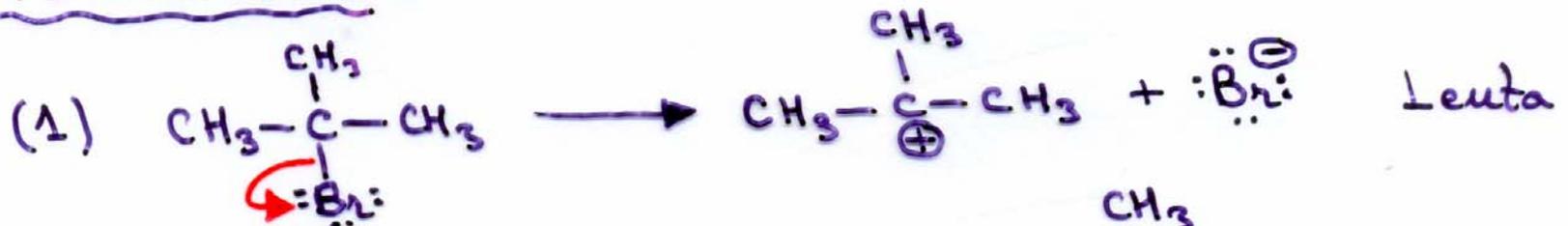
# LA REACCION S<sub>N</sub>1 =

CINETICA : "De primer orden"

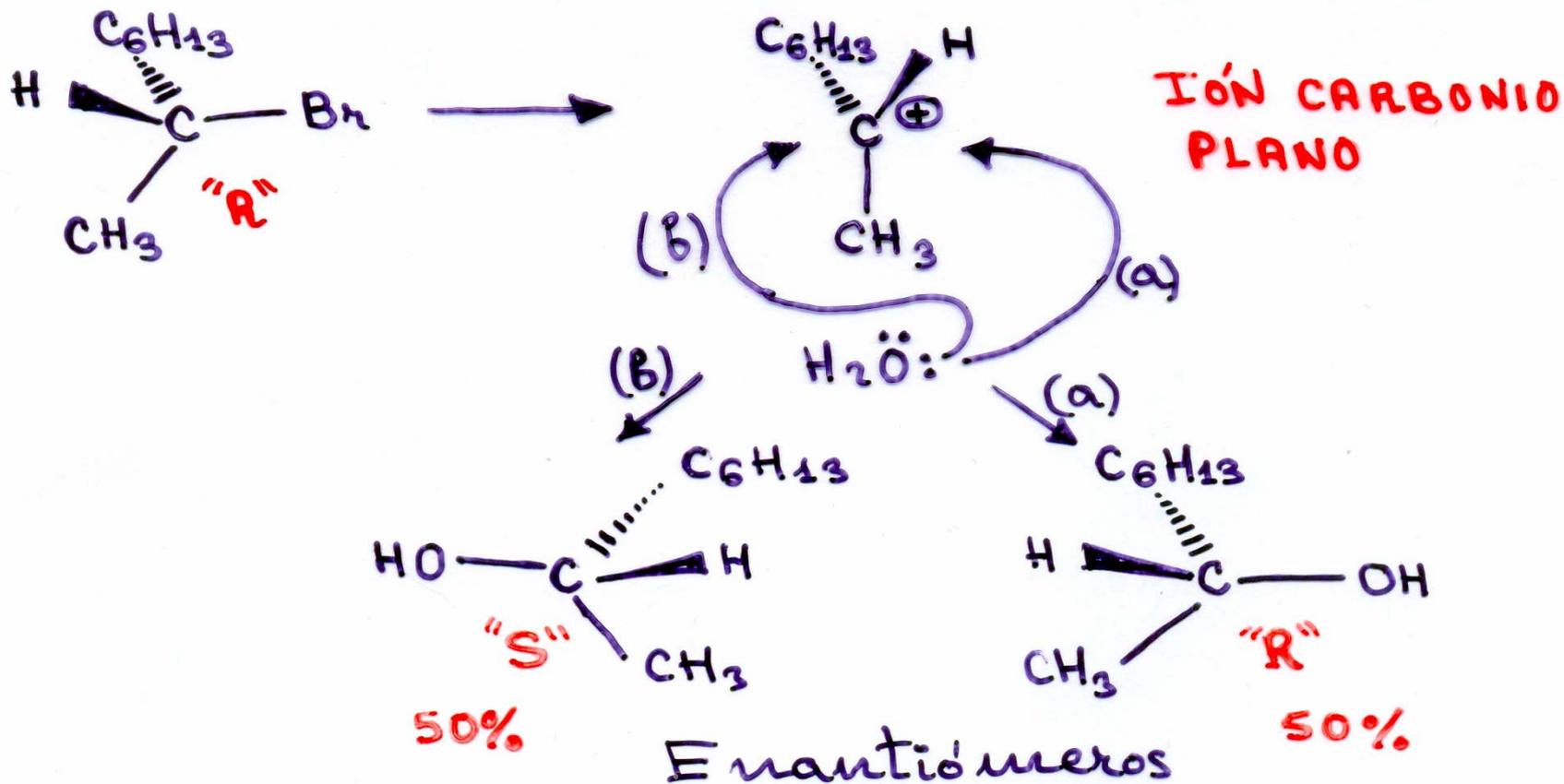


$$v = k [\text{RBr}]$$

MECANISMO:

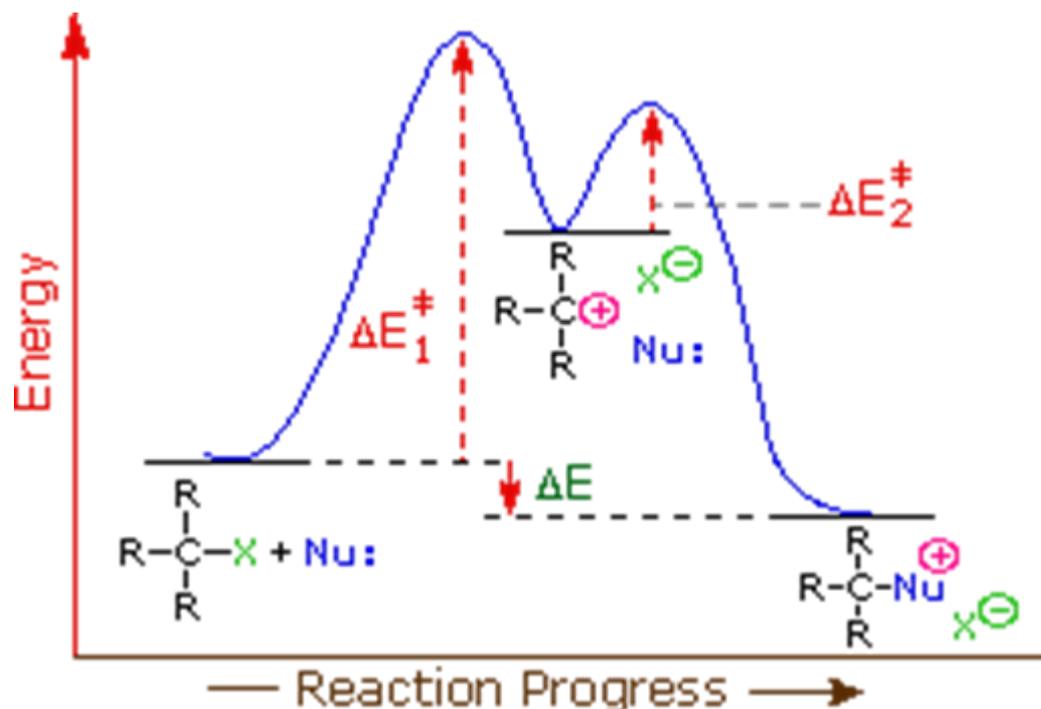


# ESTEREOQUIMICA: "Racemización"



# Sustitución Nucleófila S<sub>N</sub>1

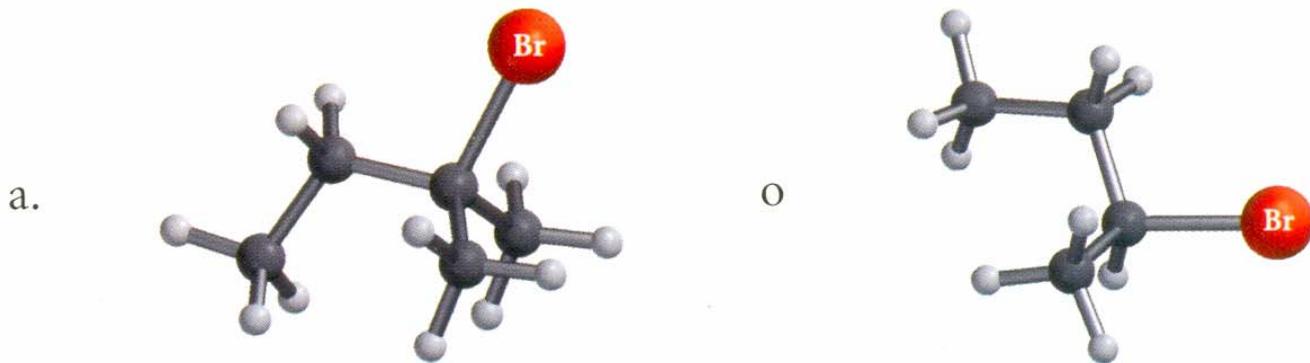
El paso limitante de la velocidad de la reacción S<sub>N</sub>1 es la ionización para formar un carbocatión, proceso fuertemente endotérmico. El estado de transición para este proceso endotérmico se asemeja al carbocatión (postulado de Hammond), por lo que las velocidades de las reacciones S<sub>N</sub>1 tienen una dependencia de la estabilidad del carbocatión.



La reacción es más rápida cuando el grupo alquilo del sustrato es terciario, y más lenta (o imposible) cuando éste es primario.

- La razón de este hecho es que las reacciones  $S_N1$  tienen lugar vía carbocationes, lo que supone que el orden de reactividad se corresponde con el orden de estabilidad del carbocatión ( $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ ) y (carbocationes que presentan estabilidad por resonancia > que los que no).

**PROBLEMA 6.7** ¿Cuál de los siguientes bromuros reaccionarán más rápido con metanol (vía una reacción  $S_N1$ )? ¿Cuáles son los productos de reacción en cada caso?

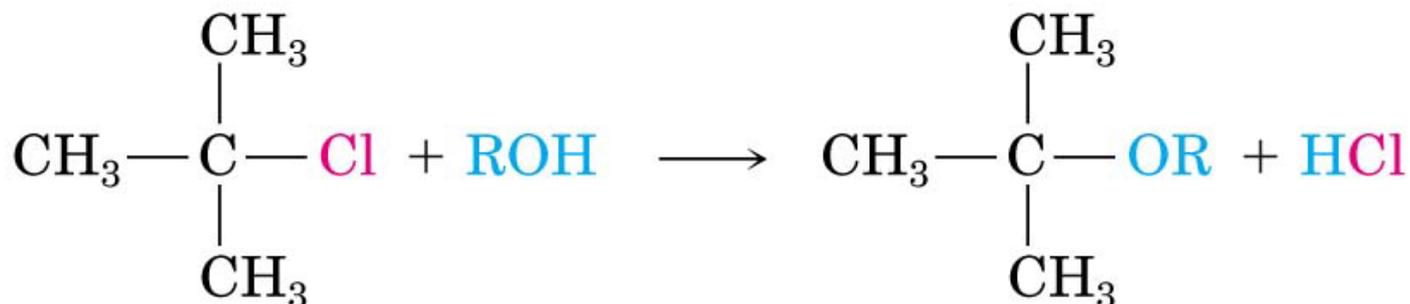


b.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  o  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ .



## → Naturaleza del disolvente:

- Cuanto más polar es el disolvente más fácil es la formación del carbocatión, lo que aumenta la velocidad de reacción.



	<b>Etanol</b>	<b>40% Agua/ 60% Etanol</b>	<b>80% Agua/ 20% Etanol</b>	<b>Agua</b>
Reactividad Relativa	1	100	14,000	100,000

# En resumen:

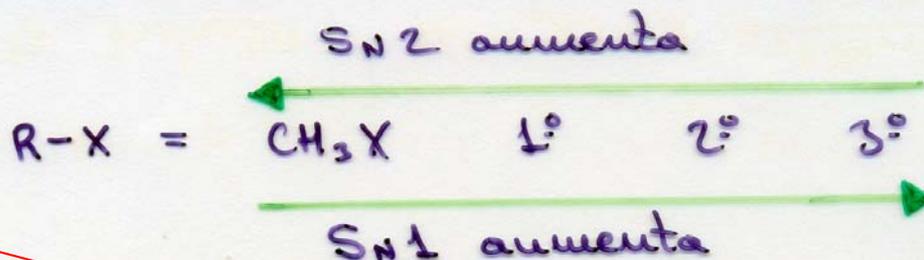
- El mecanismo  $S_N1$  es un proceso en dos etapas y se ve favorecido cuando el halogenuro de alquilo es terciario. Los halogenuros primarios normalmente no reaccionan mediante este mecanismo (sólo los alílicos y bencílicos lo hacen). El proceso  $S_N1$  tiene lugar con racemización, y su velocidad resulta independiente de la concentración del nucleófilo. Además se ve favorecida con disolventes polares próticos.

# Comparación de los mecanismos $S_N1$ y $S_N2$

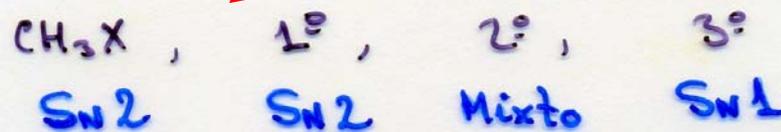
- Resulta importante saber si una reacción de sustitución nucleófila en particular se producirá mediante un mecanismo  $S_N2$  o mediante uno  $S_N1$ . Cuando en el laboratorio se trata de llevar a cabo una reacción, se quiere asegurar que la reacción tendrá lugar con una velocidad suficientemente rápida para obtener el producto en un tiempo razonable. Si la reacción presenta consecuencias estereoquímicas, se requiere poder predecir lo que sucederá: inversión o racemización.

## S<sub>N</sub>1 contra S<sub>N</sub>2

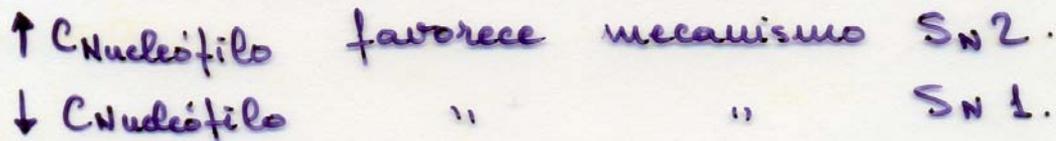
\* Naturaleza del halogenuro de alquilo.



Los sustratos de alilo y de bencilo son los únicos halogenuros 1° que podrían dar S<sub>N</sub>1.

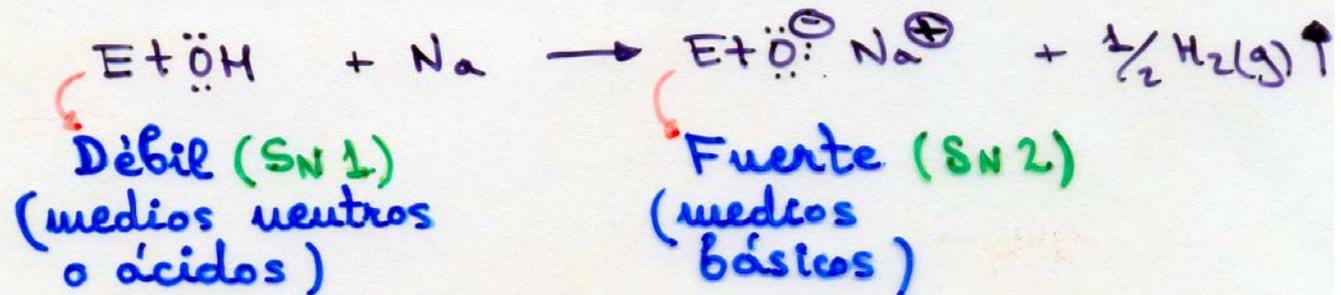


\* Concentración del nucleófilo.

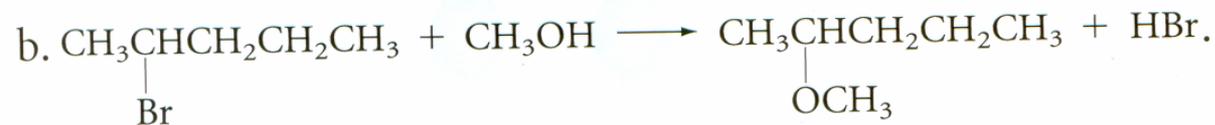
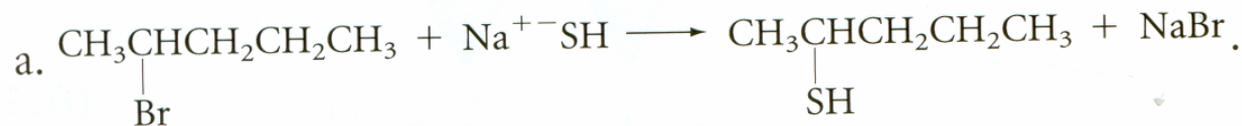


## \* Fuerza del nucleófilo

- Nucleófilos fuertes siguen mecanismo  $S_N2$
- Nucleófilos débiles siguen mecanismo  $S_N1$



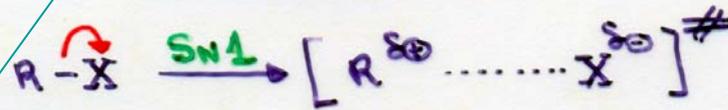
**PROBLEMA 6.8.-** Para las siguientes reacciones, ¿sería capaz de predecir un mecanismo  $S_N1$  o  $S_N2$ ?



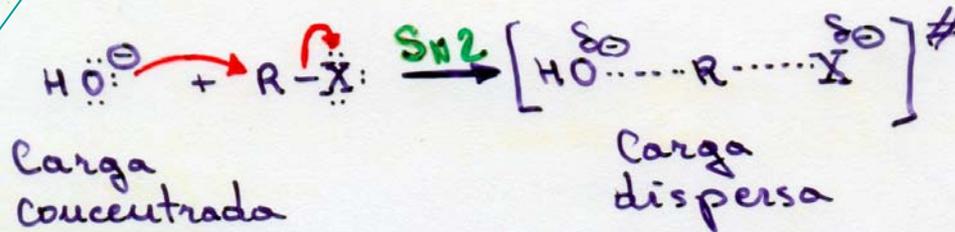
\* Polaridad del disolvente.

- Medios polares: favorecen mecanismo S<sub>N</sub>1.  
(H<sub>2</sub>O, HCO<sub>2</sub>H)

- Medios poco polares: favorecen mecanismo S<sub>N</sub>2  
(Acetona)



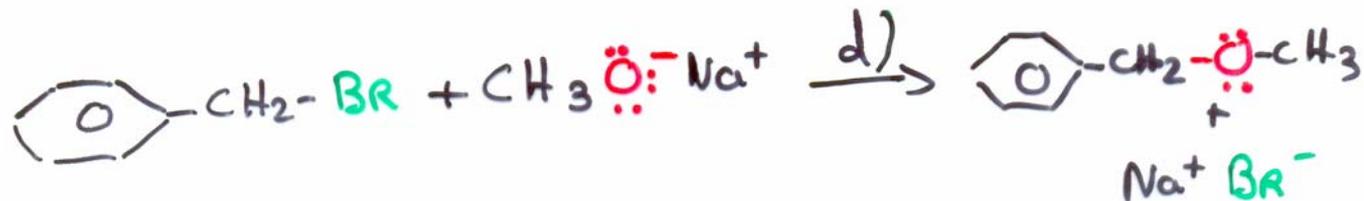
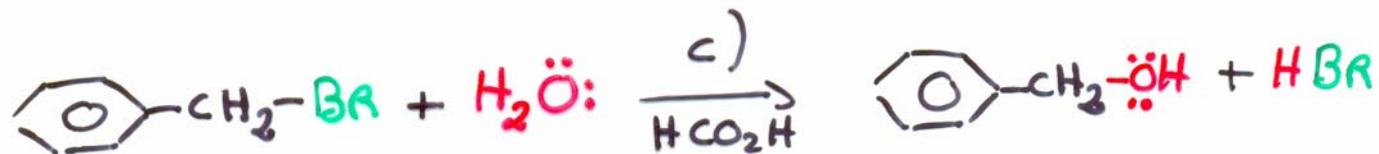
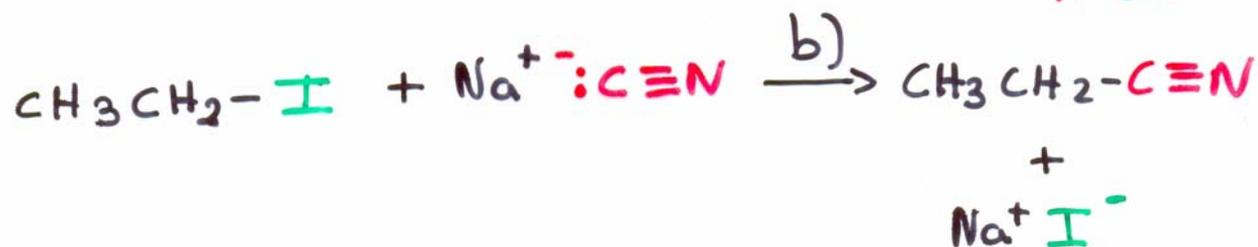
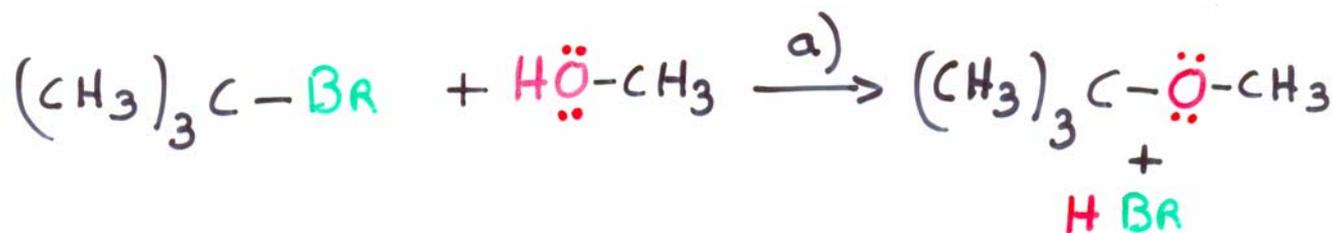
El E.T. más polar que reaccionante.

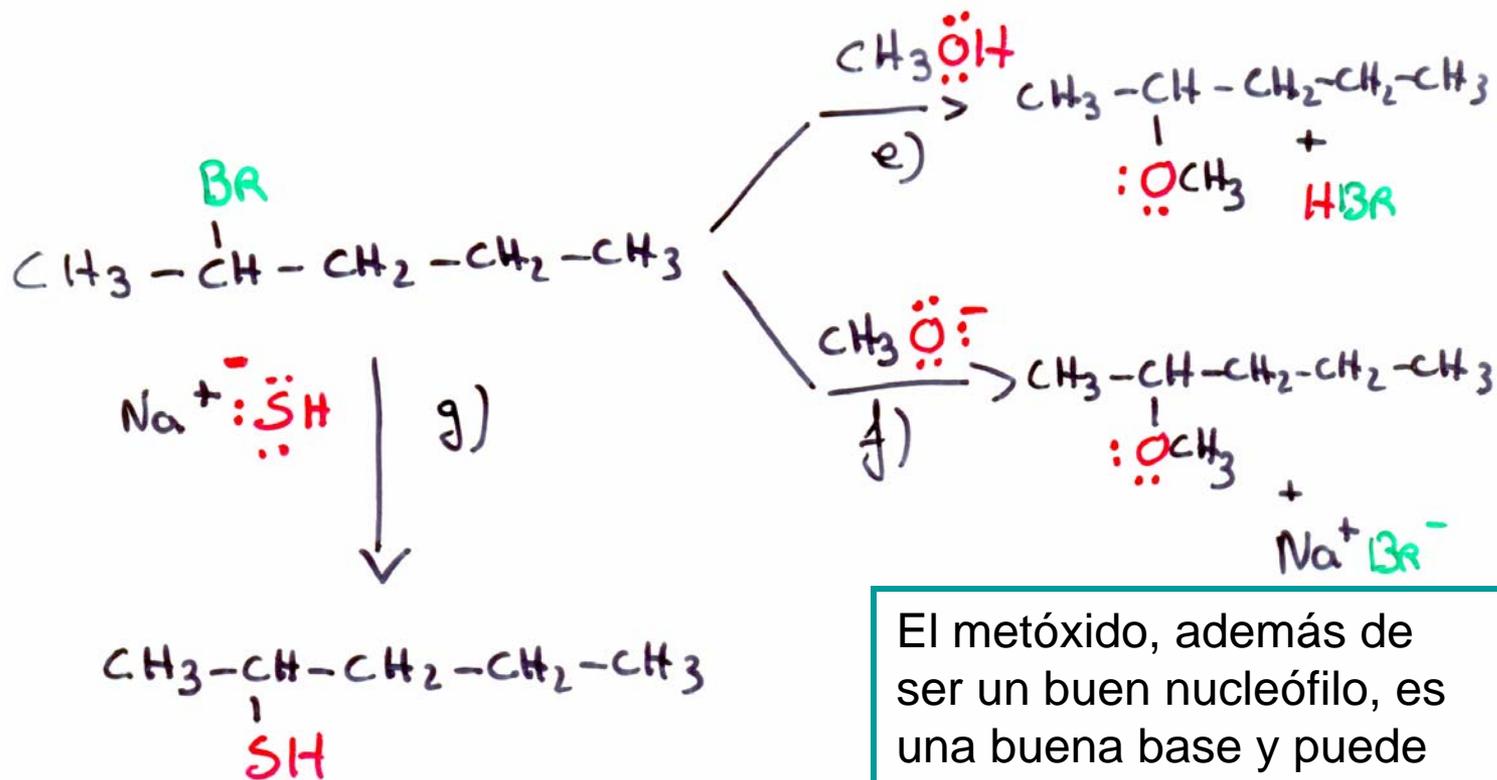


El E.T. menos polar que reaccionante.

La **acetona** es un disolvente polar ("aprótico"), no dispone de átomos de hidrógeno unidos a un elemento electronegativo, y por tanto no puede solvatar aniones. En una reacción S<sub>N</sub>2 el nucleófilo es un anión, un disolvente polar prótico lo solvataría disminuyendo su nucleofilia y la velocidad de la reacción, sin embargo un disolvente polar aprótico solvataría su contraión (Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>) mejorando la naturaleza nucleófila del mismo al encontrarse más "libre" y aumentando la velocidad de la reacción.

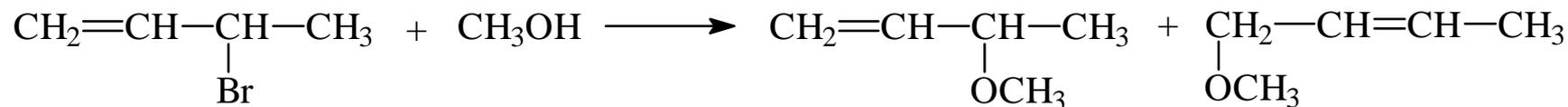
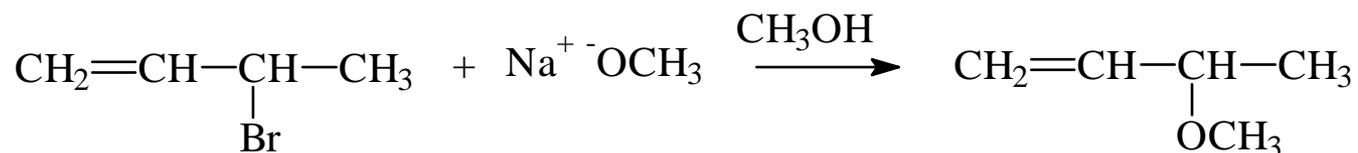
**PROBLEMA 6.9.-** ¿Cuál de los mecanismos  $S_N1$  ó  $S_N2$  se podría predecir para estas reacciones?





El metóxido, además de ser un buen nucleófilo, es una buena base y puede dar lugar a "Eliminación" (deshidrohalogenación). ¿Cómo sería la estructura de ese producto?

**Problema 6.10.-** Explique los diferentes productos obtenidos a través de las siguientes dos reacciones, considerando el mecanismo por el cual cada una de las reacciones tiene lugar. Como parte de la explicación, utilice el formalismo de las flechas curvas para dibujar el mecanismo correspondiente a cada una de las reacciones.

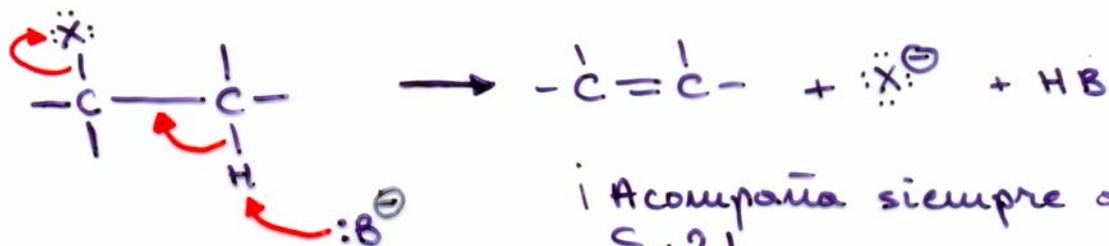


# Reacciones de eliminación

- Una eliminación implica la pérdida de dos átomos o grupos del sustrato, generalmente con la formación de un enlace pi. Dependiendo de los reactivos y de las condiciones en las que se encuentren, una eliminación debería ser un proceso de primer orden (E1) o de segundo orden (E2).
- De la misma forma que existe un  $S_N1$  y un  $S_N2$ , existen dos mecanismos de eliminación, E1 y E2. Qué eliminación se producirá es una cuestión de las condiciones empleadas durante la reacción.

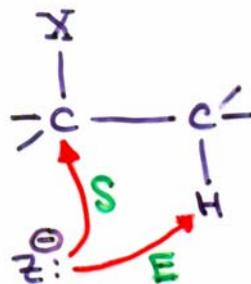
# Reacciones de Eliminación: E2 y E1.

E2: Eliminación Bimolecular.



¡Acompaña siempre a una S<sub>N</sub>2!

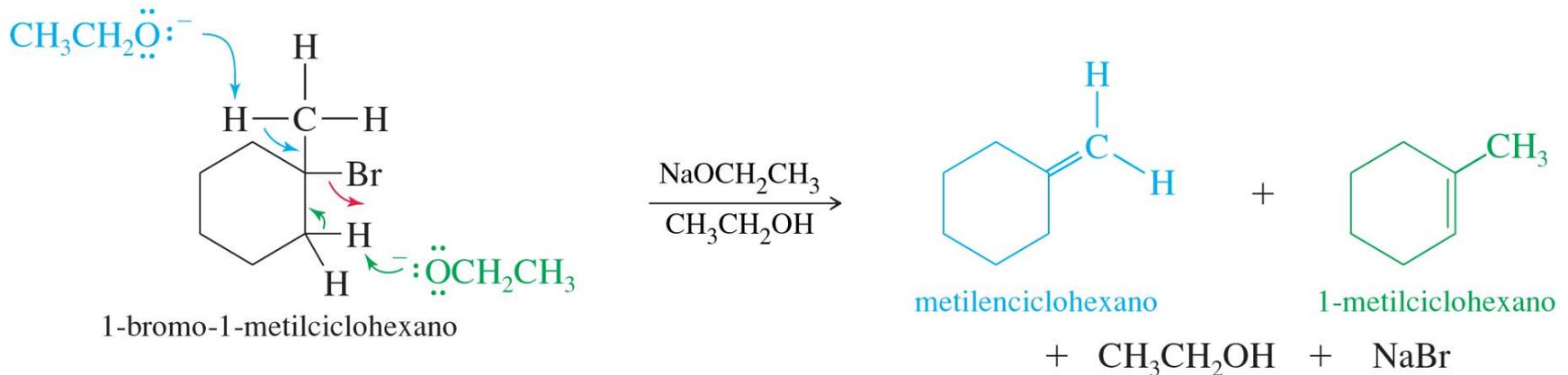
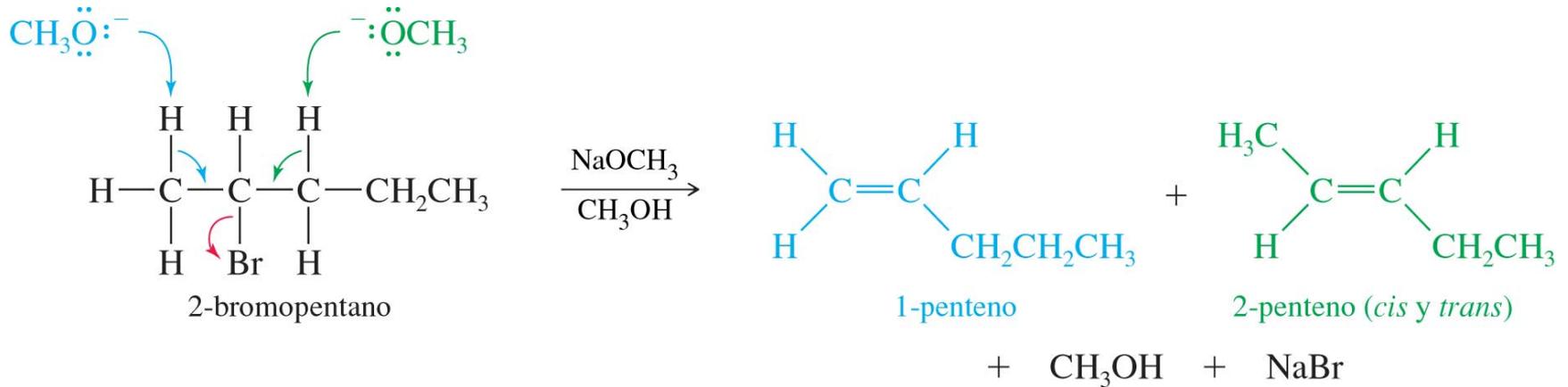
En condiciones S<sub>N</sub>2:



# Mezcla de productos en las reacciones E2

- Las reacciones E2 requieren la abstracción de un protón de un átomo de carbono próximo al carbono que lleva el halógeno. Si hay dos o más posibilidades, se obtienen mezclas de productos. Los ejemplos siguientes muestran cómo la abstracción de protones diferentes puede dar lugar a productos diferentes.
- En general, el alqueno más sustituido será el producto principal de la reacción (regla de Saytzev), viéndose también favorecidos los alquenos trans frente a los cis. Las bases voluminosas (ejm  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ ) pueden conducir a cambiar la proporción hacia los alquenos menos sustituidos, como los que poseen un doble enlace terminal (regla de Hofmann).

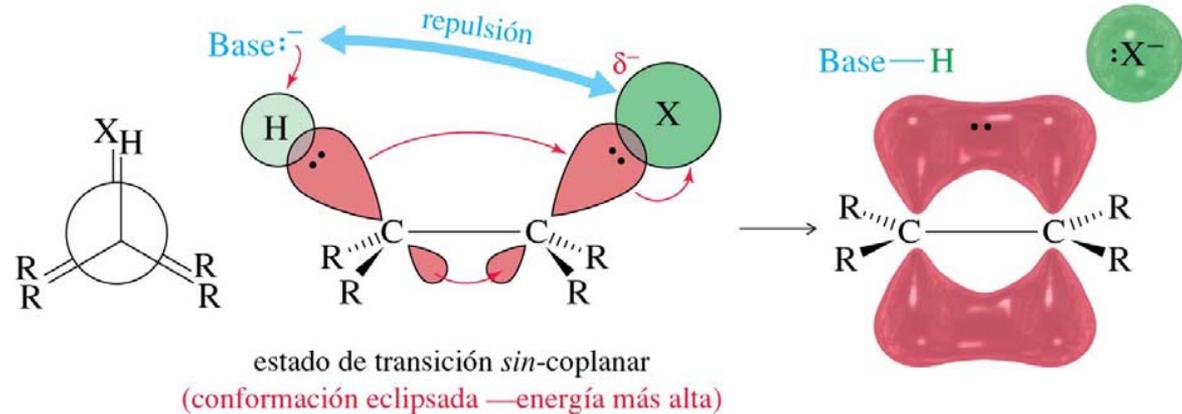
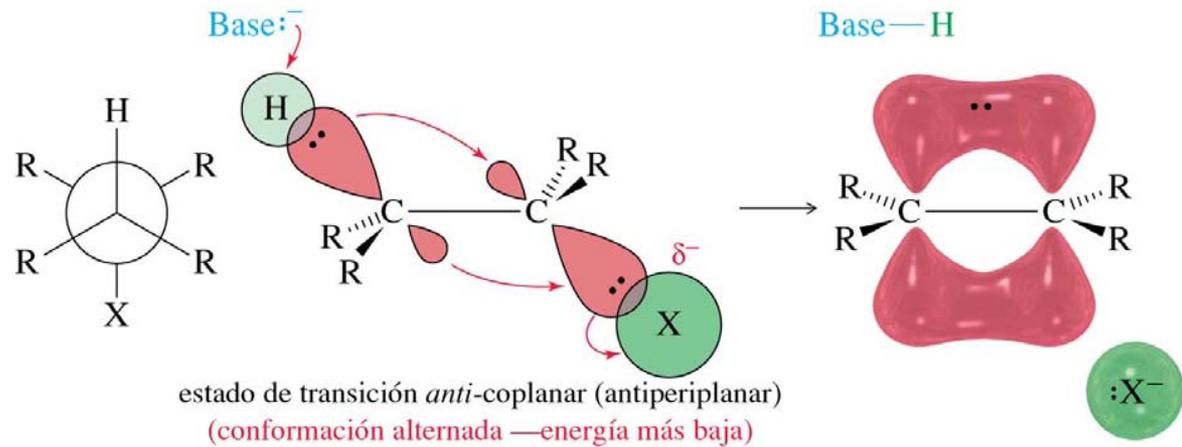
# Mezcla de productos en las reacciones E2



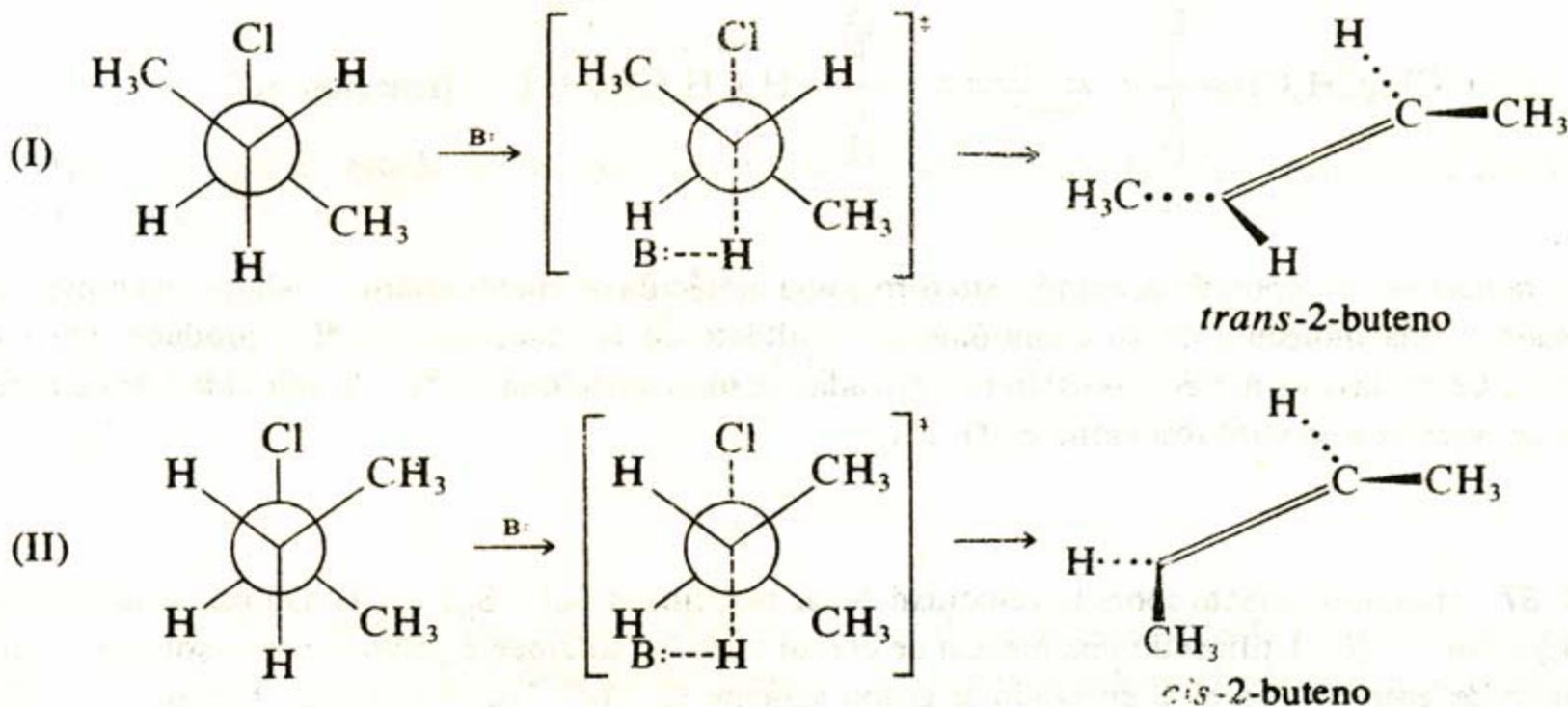
# Estado de transición para las reacciones E2

- Los orbitales del átomo de hidrógeno y el haluro deben estar alineados para que puedan comenzar a formar un enlace pi en el estado de transición de la E2.
- El hidrógeno que se va a abstraer debería ser *anti*-coplanar al grupo saliente para minimizar cualquier impedimento estérico entre la base y el grupo saliente. Una orientación *sin*-coplanar entre el hidrógeno y el grupo saliente creará una interacción repulsiva y aumentará la energía del estado de transición.

# Estado de transición para las reacciones E2



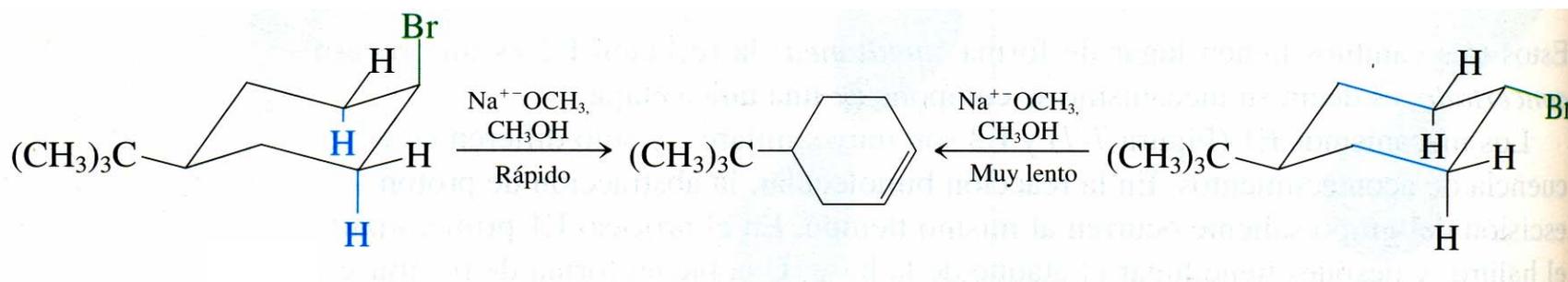
**Ejemplo 1:** ¿Cómo se emplea el análisis conformacional para explicar la relación 6:1 entre el trans y el cis-2-buteno formados en la deshidrocloración del 2-clorobutano?



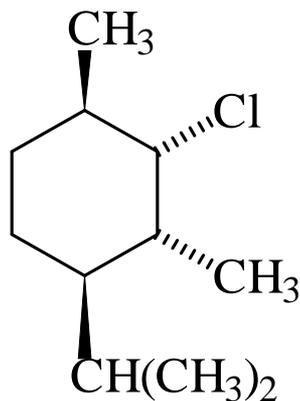
El conformero (I) tiene un estado de transición menos amontonado y se formará con mayor velocidad al tener una menor energía de activación. Esto explica por qué se obtiene la mayor cantidad del isómero trans (a partir del conformero I) y la menor cantidad del isómero cis (a partir del conformero II).

**Ejemplo 2.-** Al tratar el cis-1-bromo-4-(1,1-dimetiletil)-ciclohexano con base fuerte se produce una rápida eliminación bimolecular que conduce al alqueno. Por el contrario, el isómero trans de la molécula, en idénticas condiciones, reacciona de forma muy lenta. ¿Por qué?

**Solución:** Analizando la conformación tipo silla más estable del isómero cis, se observa que hay dos hidrógenos en posición anti respecto al bromo axial. Esta geometría es muy similar a la que requiere el estado de transición de la reacción E2, y en consecuencia la eliminación resulta fácil. Por el contrario, en el isómero trans no existe ningún enlace C-H en anti respecto al grupo saliente, que está en posición ecuatorial. En este caso, la eliminación E2 requeriría o bien la previa inversión del anillo para dar un conformero con dos sustituyentes diaxiales, o bien la pérdida de hidrógenos situados en gauche respecto al bromo por eliminación sin, alternativas ambas de notable coste energético.



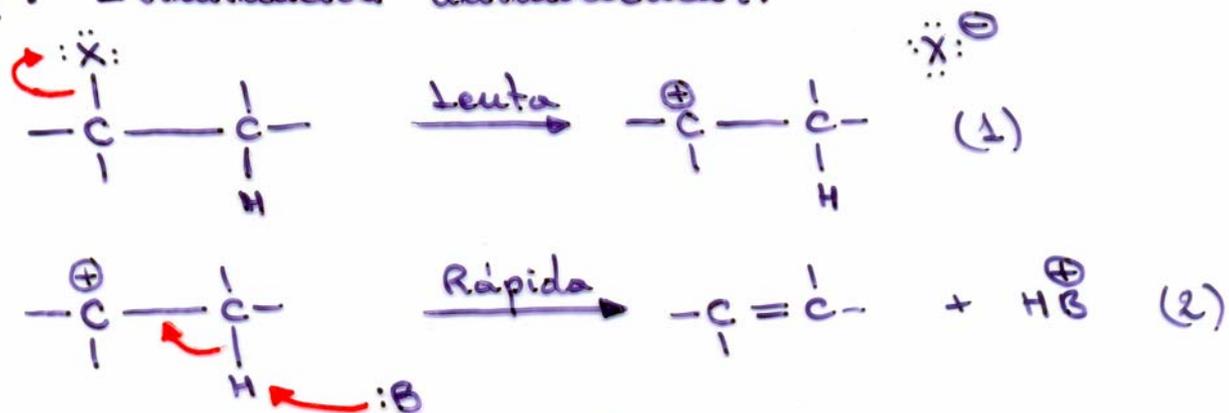
**Problema 6.11 .-** Dibujar la conformación de silla más estable para el siguiente compuesto y escribir el producto esperado de eliminación E2 por tratamiento con etóxido sódico en etanol.



**Problema 6.12.-** Escribir los productos E2 por tratamiento de una buena base con los siguientes compuestos:

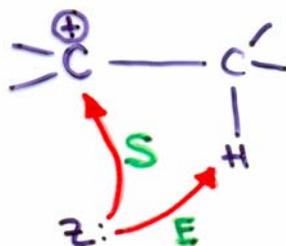
- cis-1-cloro-2-metilciclohexano
- trans-1-cloro-2-metilciclohexano

E1: Eliminacióu unimolecular.



! Acompanya sempre a una  $\text{S}_{\text{N}}1$ !

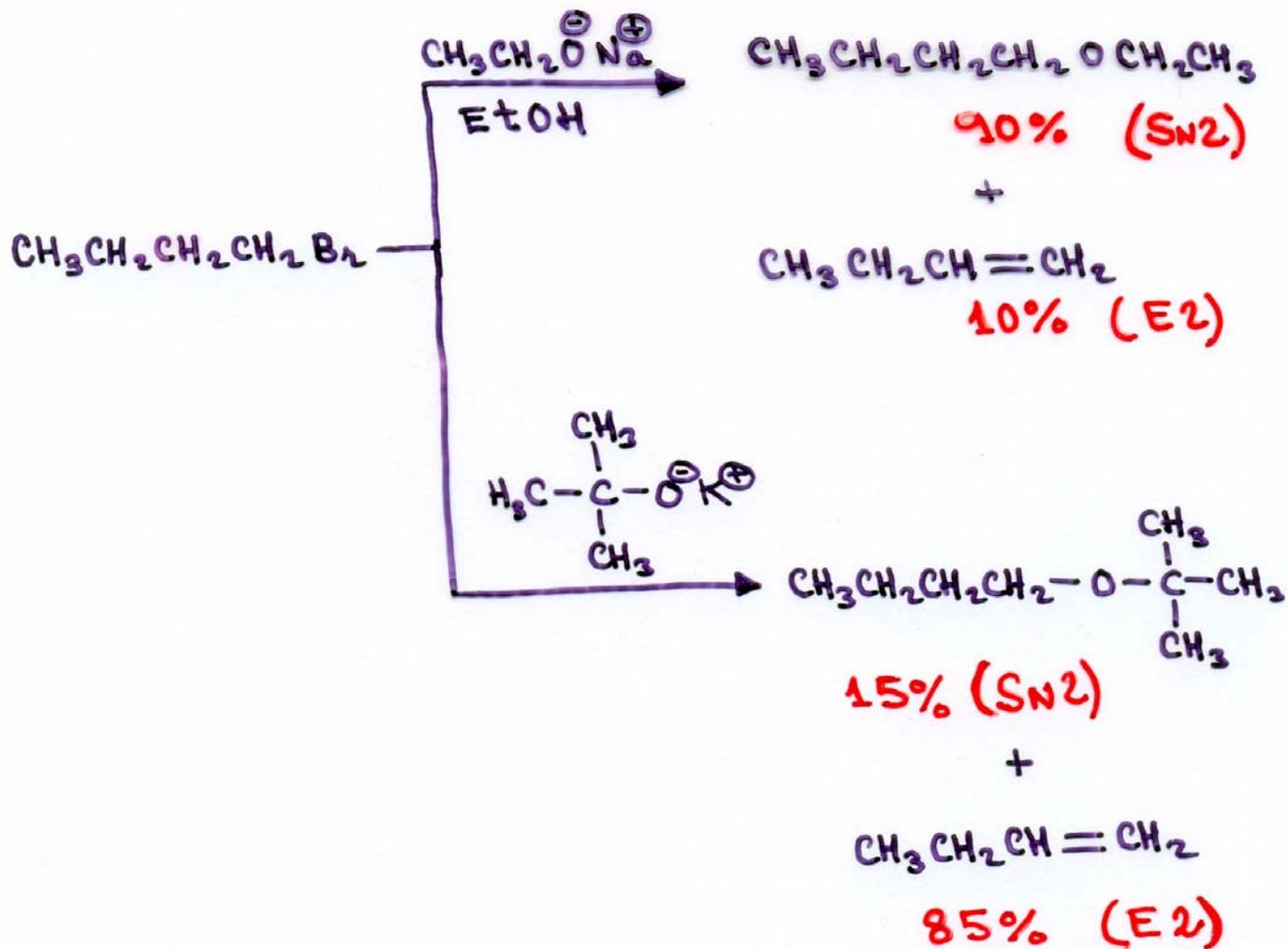
En condicions  $\text{S}_{\text{N}}1$ :



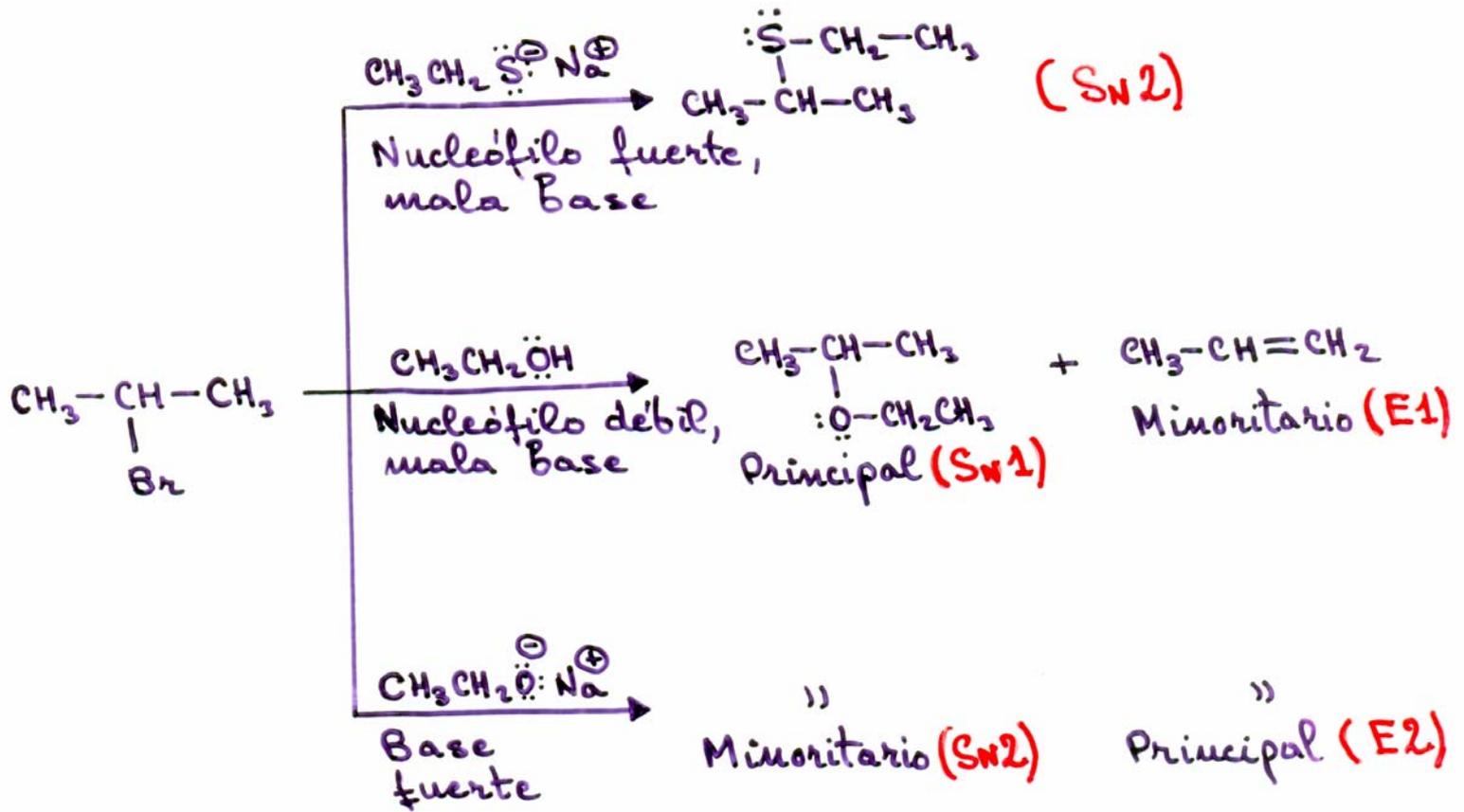


- **PROBLEMA 6.13.-** El tratamiento con KOH del 2-bromo-2-metilbutano en presencia de metanol da lugar mayoritariamente a una mezcla de alquenos, ¿cuáles son sus estructuras?. No obstante, el tratamiento únicamente con metanol da lugar a un producto diferente. ¿De qué producto se trata? Y ¿cuál es el mecanismo mediante el cual se forma?.

b) Halogenuros primarios.

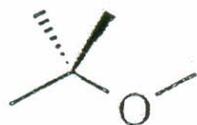


c) Halogenuros secundarios.



## PROBLEMA 6.14

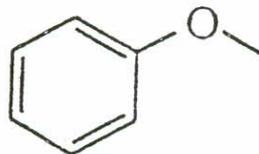
Para preparar los siguientes éteres por reacción  $S_N2$  entre un R-X y un alcóxido. Se han propuesto las siguientes combinaciones. Elige para cada caso la combinación Nu/R-X más favorable (menor competencia de eliminación).



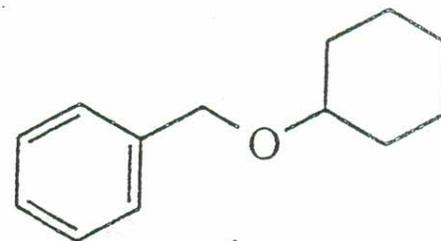
1



2



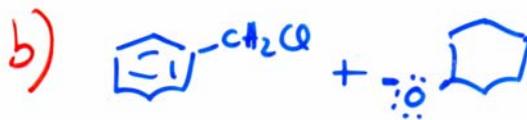
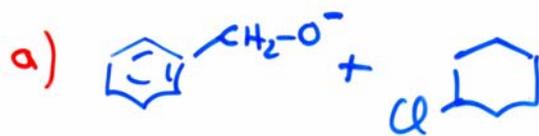
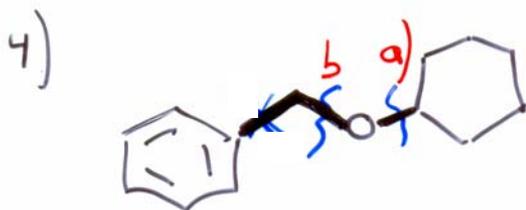
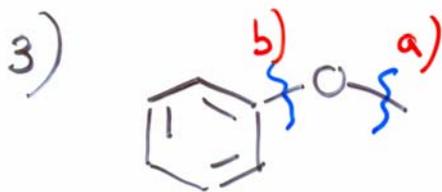
3



4

- 1) a)  $\text{tert-BuO}^- + \text{MeI}$   
2) a)  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{O}^-$   
3) a)  $\text{PhO}^- + \text{CH}_3\text{I}$   
4) a)  $\text{PhCH}_2\text{O}^- + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$

- b)  $\text{tert-BuBr} + \text{MeO}^-$   
b)  $\text{F}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{O}^-$   
b)  $\text{PhI} + \text{CH}_3\text{O}^-$   
b)  $\text{PhCH}_2\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^-$



**Problema 6.15.-** Determinar los productos mayoritarios se las siguientes reacciones. Indicar cuáles de los siguientes mecanismos operan: S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2, E1 o E2. Si no se produce reacción indicarlo.

