

Universidad Nacional del Callao

Facultad de Ingeniería Química

Escuela Profesional de Ingeniería Química

HALOGENURO DE ALQUILO

CURSO

:

LABORATORIO DE ORGÁNICA

PROFESOR:

SONIA HERRERA

ALUMNOS:

**LAYME AREDO KATEHRINE MELISSA
FLORES OYOLA SHEYLA GENNYFER
ORTIZ ESCOBAL EDWARD
PONCE DREVEQUE ARNOLD
PIILCO SALAZAR DANIEL
IPARRAGUIRRE MIGUEL**

GRUPO HORARIO:

G

2006

1966

HALOGENURO D ALQUILO

I-OBJETIVOS:

- ∞ Obtener un halogenuro de alquilo a partir de un alcohol primario empleando Acido Sulfúrico y Bromuro de Sodio.
- ∞ Identificar el halogenuro obtenido mediante reacciones sencillas.

II.- MARCO TEORICO:

Los *halogenuros de alquilo* son compuestos que contienen halógeno unido a un átomo de carbono saturado con hibridación sp^3 . El enlace C-X es polar, y por tanto los halogenuros de alquilo pueden comportarse como *electrófilos*.

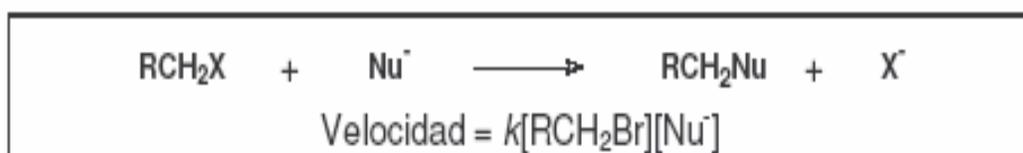
Los halogenuros de alquilo pueden obtenerse mediante halogenación por radicales de alcanos, pero este método es de poca utilidad general dado que siempre resultan mezclas de productos. El orden de reactividad de los alcanos hacia la cloración es idéntico al orden de estabilidad de los radicales: terciario > secundario > primario. Conforme al postulado de Hammond, el radical intermedio más estable se forma más rápido, debido a que el estado de transición que conduce a él es más estable.

Los halogenuros de alquilo también pueden formarse a partir de alquenos. Estos últimos se unen a HX, y reaccionan con NBS para formar el producto de bromación alílica. La bromación de alquenos con NBS es un proceso complejo por radicales que ocurre a través de un radical alilo. Los radicales alilos son estabilizados por resonancia y pueden representarse de dos maneras, ninguna de las cuales es correcta por sí misma. La verdadera estructura del radical alilo se describe mejor como una mezcla o híbrido de resonancia de las dos formas resonantes individuales.

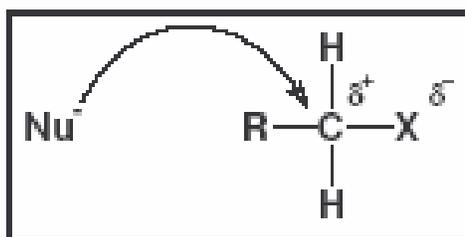
Los halogenuros de alquilo son todos los compuestos de fórmula general **R-X**, donde **R** es un grupo alquilo y **-X** es un halógeno. Una técnica para obtener los halogenuros de alquilo es a partir de alcoholes primarios y secundarios. Entre

los reactivos utilizados para realizar esta transformación se encuentran: el cloruro de tiónico o halogenuro de fósforo; también se puede realizar calentando el alcohol con ácido clorhídrico concentrado y cloruro de zinc anhidro, o bien usando ácido sulfúrico concentrado y bromuro de Sodio.

La reacción entre un halogenuro de alquilo primario y un nucleófilo para dar el producto de sustitución sigue una cinética de segundo orden (SN2), es decir, su velocidad depende de ambos reactivos



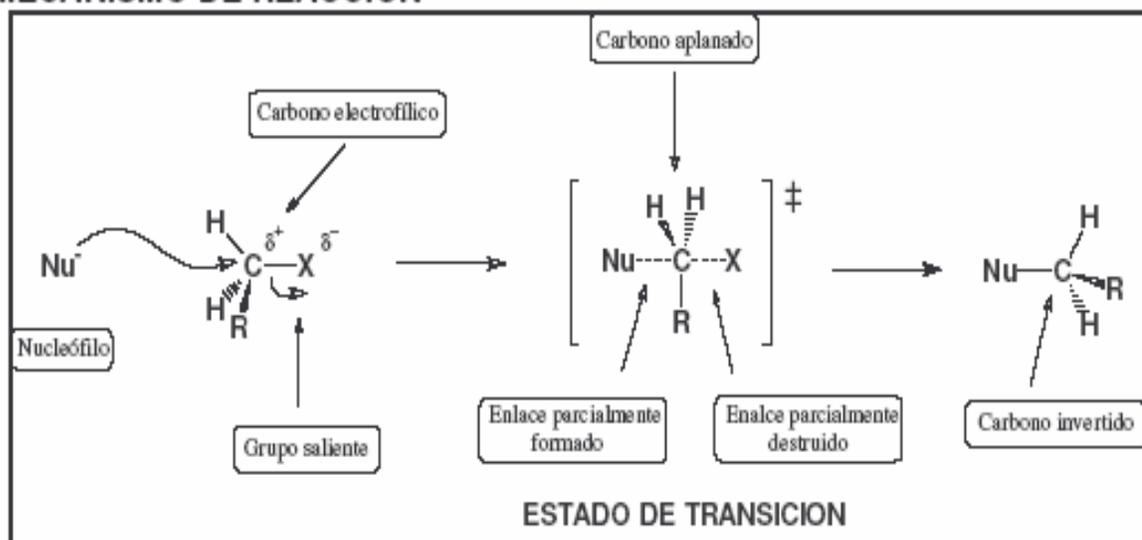
La forma más simple de explicar este concepto, es suponer que para que se lleve a cabo la reacción es necesario una colisión entre el nucleófilo y una molécula de halogenuro de alquilo. El átomo de carbono del halogenuro es electrofílico debido a que está unido al átomo de halógeno. La densidad electrónica es atraída por el halógeno, dejando el átomo de carbono con una carga parcial positiva de tal forma que pueda ser atacado por un nucleófilo



En el mecanismo SN2 el nucleófilo entra por el lado de atrás del sustrato lo más alejado posible del grupo saliente (180°) lo que trae como consecuencia que la reacción sea muy sensible al impedimento estérico. Cuando los sustituyentes sobre el carbono son muy voluminosos el nucleófilo no se puede acercar y la reacción se hace más difícil. La reacción es un proceso concertado en una sola etapa, sin intermediarios. Hay un estado de transición donde el

enlace con el nucleófilo está parcialmente formado y el del grupo saliente esta parcialmente destruido. En este estado de transición el carbono se aplanado hasta que quedan los sustituyentes en un mismo plano (carbono trigonal plano). En caso de que el carbono que sufre la sustitución sea quiral (con cuatro sustituyentes diferentes) su configuración es invertida, como se observa en el esquema

MECANISMO DE REACCION



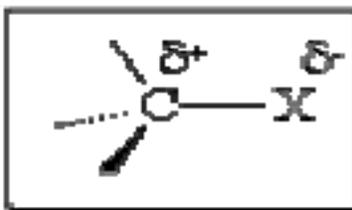
Los alcoholes reaccionan con HX para formar halogenuros de alquilo, pero este método sólo funciona bien para alcoholes terciarios, $\text{R}_3\text{C-OH}$. Los halogenuros de alquilo primarios y secundarios normalmente se obtienen a partir de alcoholes usando SOCl_2 o PBr_3 . Los halogenuros de alquilo reaccionan con magnesio en solución de éter para formar halogenuros de alquil-magnesio, o **reactivos de Grignard**^[2], RMgX . Algunos reactivos de Grignard son tanto nucleófilos como básicos, y reaccionan con ácidos de Bronsted para formar hidrocarburos. El resultado global de la formación del reactivo de Grignard y su protonación es la transformación de un halogenuro de alquilo en un alcano ($\text{R-X} \text{ ® } \text{RMgX} \text{ ® } \text{R-H}$).

Los halogenuros de alquilo también reaccionan con litio metálico para formar compuestos de alquil-litio, RLi , que en presencia de CuI forman diorganocupratos o **reactivos de Gilman**^[3], R_2CuLi . Estos reaccionan con halogenuros de alquilo para formar hidrocarburos de acoplamiento como productos.

ESTRUCTURA DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO:

El enlace carbono-halógeno en los halogenuros de alquilo resulta de la superposición de un orbital de carbono con hibridación sp^3 y un orbital de halógeno. Así, los átomos de carbono de los halogenuros de alquilo tienen configuración geométrica aproximadamente tetraédrica, con ángulos de enlace H-C-X cercanos a 109° . Los halógenos aumentan de tamaño al descender en la tabla periódica, incremento que se refleja en las longitudes de enlaces en la serie de los halometanos.

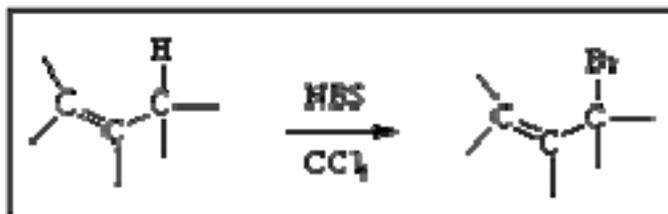
Como los halógenos son más electronegativos que el carbono, el enlace resultante entre ambos resulta polarizado, el átomo de carbono tiene una ligera carga positiva (δ^+), mientras que el átomo de halógeno tiene una ligera carga negativa (δ^-).



Dado que el átomo de carbono de los halogenuros de alquilo está polarizado positivamente, estos compuestos son buenos electrófilos. Se verá que gran parte de la química de los halogenuros de alquilo está determinada por su carácter electrófilo.

OBTENCIÓN DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO

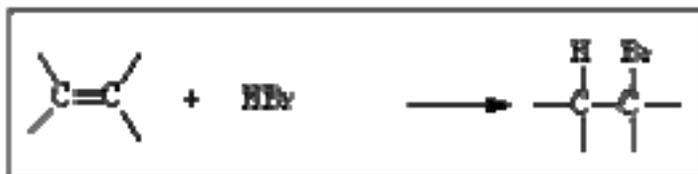
1.- *A partir de alquenos por bromación alílica.*



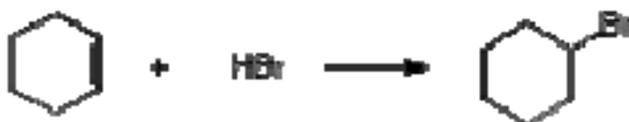
Ejemplo:



2.- *A partir de alquenos por adición de HBr y HCl.*

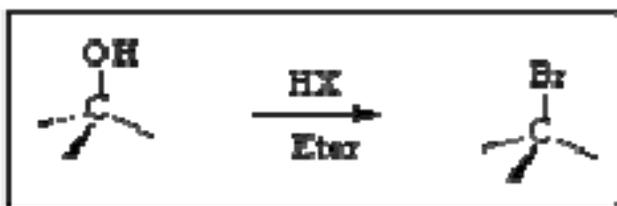


Ejemplo:



3.- *A partir de alcoholes.*

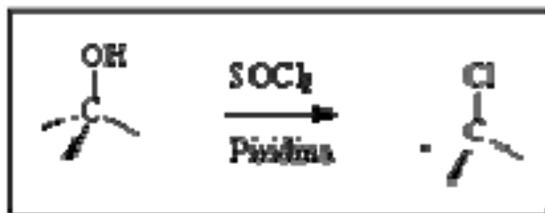
(a) Reacción con HX, donde X = Cl, Br o I; Orden de reactividad: 3° > 2° > 1°.



Ejemplo:



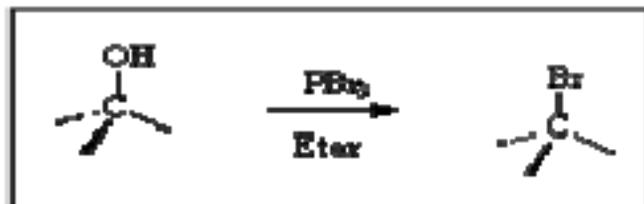
(b) Reacción de alcoholes primarios y secundarios con SOCl_2 en piridina.



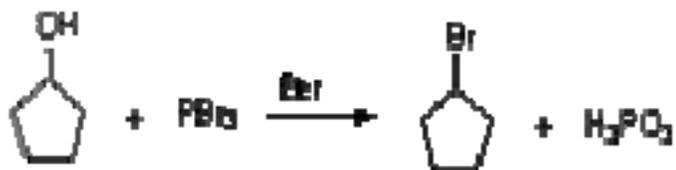
Ejemplo:

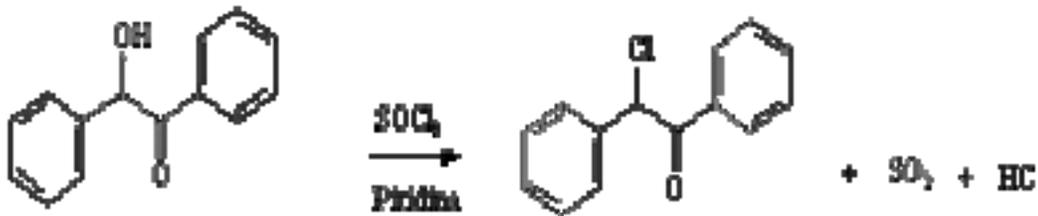


(c) Reacción de alcoholes primarios y secundarios con PBr_3 en éter.



Ejemplo:





Como indican los ejemplos anteriores, el rendimiento de las reacciones con PBr_3 , y el SOCl_2 generalmente es alto. No suelen interferir otros grupos funcionales como éteres, carbonilos o anillos aromáticos. *Los mecanismo los veremos con más detalles en capitulos posteriores.*

III.-MATERIALES Y EQUIPOS:

Materiales:

Vaso de Precipitado
Pinza de Madera
Mechero de Bunsen

Tubo de Ensayo
Gradilla
Baño Maria

Reactivos:

Agua Destilada
Hielo
Ácido Sulfúrico
Isobutanol (P.eb 106-108)^oc

Bromuro de Sodio
Nitrato de Plata
Yoduro de Potasio
Acetona

IV.- PARTE EXPERIMENTAL:

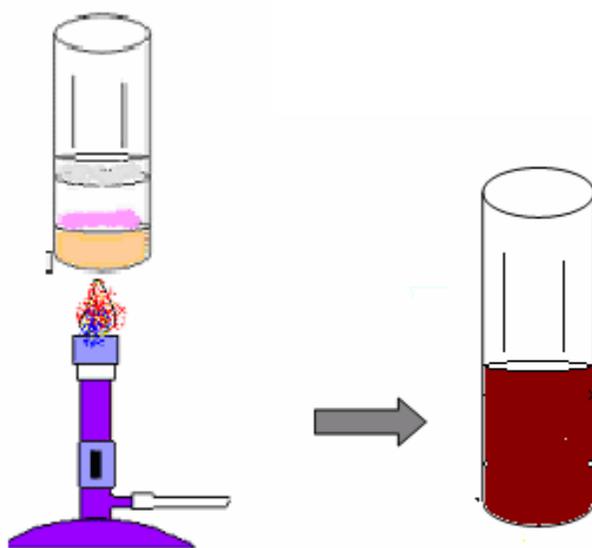
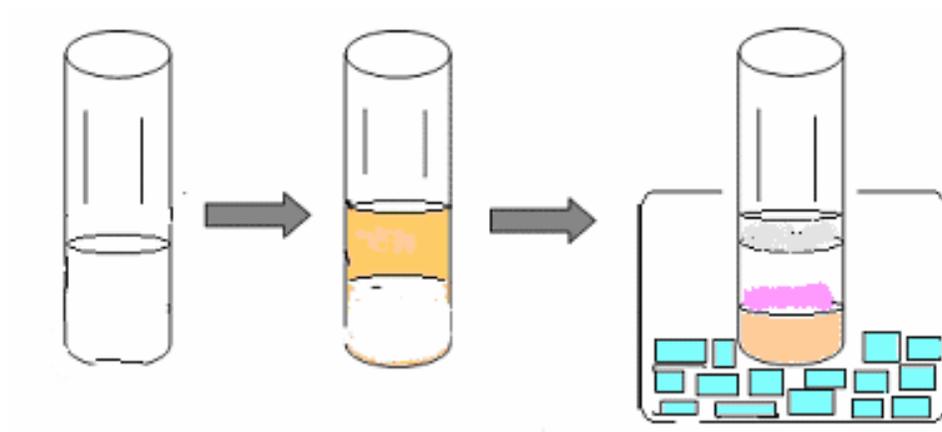
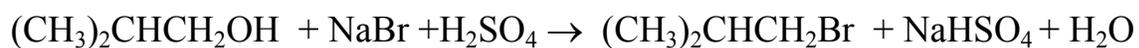
1) Síntesis de Halogenuro de alquilo:

☞ Se coloca 1gr de NaBr en un tubo de ensayo, se adiciona 2ml de alcohol Isobutilico y todo el conjunto se lleva a un baño de hielo se adiciona 1ml de agua y se homogeniza la solución

☞ Se adiciona 2 ml de ácido sulfúrico y se lleva a baño Maria.

⌘ La velocidad de calentamiento debe ser tal que la temperatura se mantenga por lo menos 15°C por debajo del punto de ebullición del alcohol usado .al final de la reacción la temperatura se eleva y cuando es igual al punto de ebullición del alcohol la reacción se da por concluida.

Reacción:



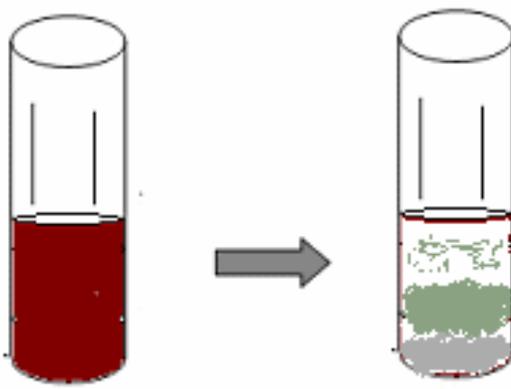
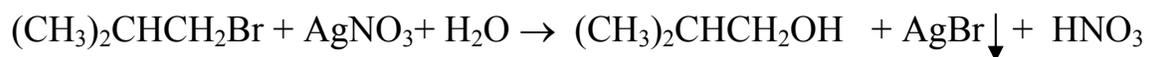
Observaciones:

Al final del baño María se espera unos minutos y se pudo ver la formación de tres fases al agitar el tubo la solución se homogeniza y toma un color marrón rojizo.

2) Reacciones de Identificación:

- ↻ A la muestra anterior se la será en dos tubos de ensayo para su identificación mediante.
- ↻ A uno de los tubos le adicionamos 2 ml de Nitrato de Plata y 1 ml de Agua destilada a temperatura ambiente.
- ↻ Se dejara reposar por unos minutos , teniendo en cuenta de que si en 5 minutos no hay reacción esta será negativa

Reacción:

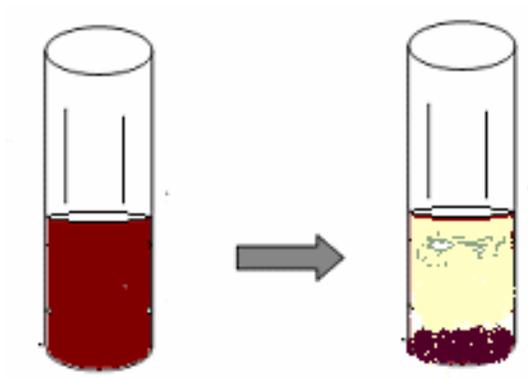


Observaciones:

Al final se pudo observar que en la parte inferior el tubo existe un precipitado de color plomo, la solución toma un ligero color verdusco y en la parte superior se nota un burbujeo. Aquí se prueba que existe AgBr debido a que este es insoluble en Acido Nítrico

*Al otro tubo se le adiciona 1 ml de Yodato de Potasio en Acetona. Se homogeniza la solución y se deja reposar por tres minutos.

Reacción:



Observaciones:

Al transcurrir los tres minutos se pudo ver en el vaso en la parte superior una franja de color oscuro y en la parte inferior se torna de un color ligeramente amarillento

V) CUESTIONARIO:

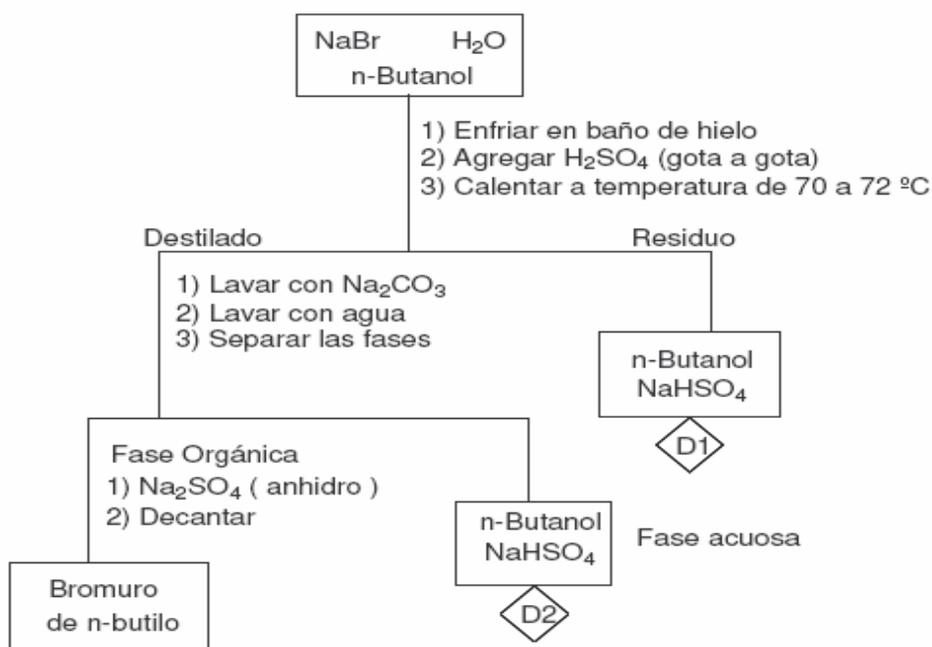
1.- De dos razones de peso por las que la mezcla de reacción se calienta suavemente?

Debido a que para la obtención de halogenuros de alquilo se usa ácido sulfúrico como un catalizador la reacción se calienta suavemente ya que el uso de este es las reacciones genera un reacción exotérmica

Además de que al formarse los halogenuros estos son insolubles al ácido sulfúrico y la reacción es rápida debido a la estabilidad que este posee

2.- En la Producción de Bromuro de n-Butilo ¿Qué compuestos secundarios se puede producir?

OBTENCION DE BROMURO DE N-BUTILO



D1 = Destilar el n-butanol que pueda existir, Neutralizar el agua y filtrar los residuos sólidos.
D2 = Neutralizar y desechar.

3.- Por que es indispensable la presencia de un ácido en las reacciones de formación de halogenuros a partir de alcoholes?

Se requiere de un ácido para convertir el alcohol en alcohol protonado, el cual disocia por pérdida de la molécula de agua, débilmente básica, con mucho más facilidad que el alcohol mismo.

Además que las reacciones son catalizadas por ácidos, por que a pesar que los propios halogenuros de hidrogeno acuosos son ácidos fuertes, la presencia de ácido sulfúrico adicional acelera la formación de halogenuros de alquilo.

4.- Que significa el termino S_N2 ?

Mecanismo de la S_N2

Es una reacción que transcurre en un sólo paso (concertada). El nucleófilo ataca al carbono del sustrato expulsando al grupo saliente. La aproximación del nucleófilo al carbono se produce por el lado opuesto al grupo saliente, llamado ataque dorsal.

S_N2 (Sustitución nucleófila bimolecular)



- ❖ ♦ Los haloalcanos primarios y secundarios dan reacciones de sustitución del tipo S_N2 .
- ❖ ♦ El mecanismo de la reacción es concertado, un sólo paso. Se produce simultáneamente el ataque del nucleófilo y la pérdida del grupo saliente.
- ❖ ♦ En la reacción S_N2 el nucleófilo ataca por el lado opuesto al grupo saliente (ataque dorsal) lo que supone inversión del centro quiral.

- ❖ ♦ La reacción S_N2 requiere buenos grupos salientes, aumentando su velocidad al aumentar la aptitud de éste..
- ❖ ♦ La velocidad de la S_N2 aumenta a medida que mejora la nucleofilia de la especie atacante. Esta reacción no transcurre con nucleófilos malos como agua, alcoholes, ácido acético.....
- ❖ ♦ Los disolventes apróticos dejan libre el nucleófilo permitiéndole atacar y favorecen la velocidad de la S_N2

5.- Prediga cual de los siguientes alcoholes reacciona mas rápido frente al HBr

Alcohol Bencilico

Alcohol p-Me- Bencilico

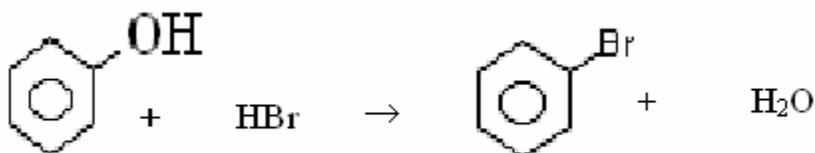
Alcohol p-nitro-Bencilico

La reactividad depende considerablemente de la rapidez de formación del ion carbonio, la que a su vez, depende de la estabilidad de este . Se sabe como estimar la estabilidad de un ion carbonio, basándose en efectos inductivos y de resonancia.

Debido al efecto inductivo liberador de electrones del grupo alquilo, la estabilidad y, en consecuencia, la rapidez de formación de los cationes de alquilo simples sigue el orden $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

Se sabe que el cation bencilo o bencilico debido a la estabilización por resonancia es un ion muy estable por lo que reaccionara mas rápido frente al HBr

El efecto del anillo bencenito sobre la orientación cuando este esta unido aun grupo OH , y además s ele adiciona HBr , el Bromo se une al carbono adyacente del anillo y se libera agua.



6.- Escriba el mecanismo de la reacción de sustitución nucleofílica entre la n-butanol y el HBr

VI) CONCLUSIONES:

- ✎ Los halogenuros de alquilo simples responden a las pruebas comunes de caracterización de la misma forma que los alcanos, es decir son insolubles en ácido sulfúrico concentrado y frío.
- ✎ En la reacción del nitrato de plata con la solución alcohólica, el alcohol disuelve tanto al reactivo iónico como al compuesto orgánico, y el halógeno queda indicado por la formación de un precipitado que es insoluble en ácido nítrico diluido.
- ✎ Como en casi todas las reacciones de halogenuros orgánicos, la reactividad frente al nitrato de plata alcohólico sigue el orden $RI > RBr > RCl$
- ✎ Para un átomo de halógeno específico, la reactividad decrece según $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$, la secuencia típica de la formación de iones de carbono

VII) RECOMENDACIONES:

- ✎ Al realizar la experiencia los tubos deben de estar limpios y secos así evitaremos que la solución se contamina y otro tipo de resultado en la reacción
- ✎ Agregar los reactivos de forma cuidadosa ya que se trabaja con ácido sulfúrico y es muy reactivo.
- ✎ Usar pipetas diferentes para cada uno de los reactivos
- ✎ Estar atento de la solución cuando este se expone a baño maria.

VIII) BIBLIOGRAFIA:

- 📖 www.quimicaorganica.com
- 📖 www.google.com
- 📖 www.elprisma.com
- 📖 Química Organica, Morrison Robert