

## **TEMA 11 (I)**

### **OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS**

#### **GRUPOS FUNCIONALES CON ENLACE SENCILLO. HALOGENUROS DE ALQUILO**

- 11.1 Clasificación y nomenclatura de los halogenuros de alquilo**
- 11.2 Estructura y propiedades físicas de los halogenuros de alquilo**
- 11.3 Aplicaciones industriales de los halogenuros de alquilo**

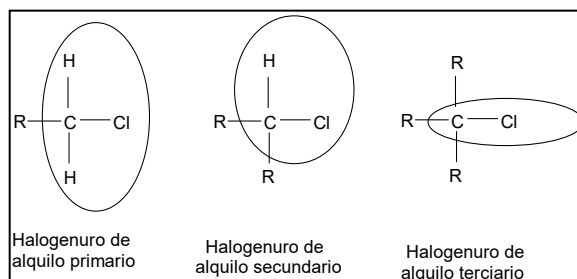
##### **11.1 Clasificación y nomenclatura de los halogenuros de alquilo**

Desde el punto de vista industrial, los compuestos halogenados, que contienen cloro, bromo o yodo más importantes son los clorados porque el cloro es más abundante en la naturaleza. Los compuestos halogenados pueden ser mono o polihalogenados. Los compuestos monohalogenados, en los cuales X representa halógeno Cl, Br o I, se pueden clasificar en haluros de alquilo (R-X) y haluros de arilo (Ar-X).

Los compuestos halogenados de origen natural son escasos, de manera que la gran mayoría de ellos se obtienen para su empleo como solventes, como materias primas para la fabricación de otros productos orgánicos. Sin embargo, su empleo en la industria química, o en otras actividades, está siendo muy cuestionada por sus efectos tóxicos directos en el hombre, como son el insecticida DDT o el germicida Hexaclorofeno que son compuestos policlorados, el solvente 1,2-dicloroetano; o por sus efectos dañinos indirectos como los provocados por los freones.

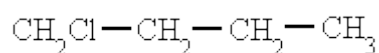
Son compuestos en los cuales un átomo de halógeno reemplaza a un átomo de H en un alcano. También se llaman haloalcanos.

Todos los compuestos orgánicos halogenados pueden clasificarse como alifáticos o como aromáticos. Si son alifáticos pueden subdividirse en halogenuros de alquilo primario, secundario o terciario, según su estructura.



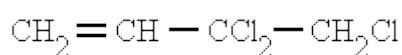
- La nomenclatura de los compuestos halogenados es simple. Se nombran citando en primer lugar el halógeno seguido del nombre del hidrocarburo, indicando, si es necesario, la posición que ocupa el halógeno en la cadena, a sabiendas de que los dobles y triples enlaces tienen prioridad sobre el halógeno en la asignación de los números.

1-clorobutano

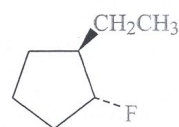
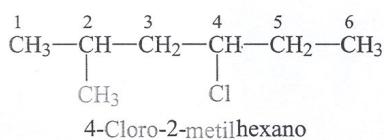


- Para los términos más sencillos de la familia (menos de 5 átomos de carbono), se cita como halogenuro, el halógeno seguido del nombre del grupo alquilo e intercalando la preposición "de". (yoduro de metilo =  $\text{CH}_3\text{I}$ ).
- Si aparece el mismo halógeno repetido, se utilizan los prefijos **di**, **tri**, **tetra**, etc.

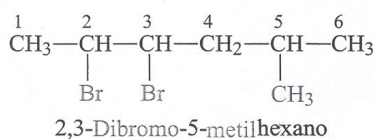
3,3,4-tricloro-1-buteno



- La numeración de la cadena comienza por el extremo más cercano al primer sustituyente sin importar si se trata de un alquilo o de un halógeno.

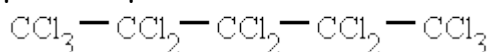


*trans*-1-Etil-2-fluorociclopentano

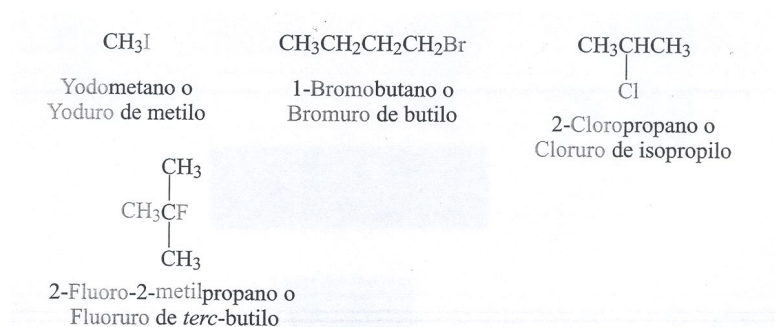


- Cuando todos los hidrógenos de un hidrocarburo están sustituidos por un halógeno se antepone el prefijo **per-** al nombre del halógeno.

percloropentano

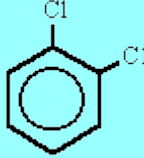


- Además de la nomenclatura muchos halogenuros de alquilo tienen nombres comunes que se basan en la raíz haluro de alquilo.



- Los derivados polihalogenados son generalmente conocidos con nombres vulgares: por ejemplo, tetracloruro de carbono:  $\text{CCl}_4$ , Cloroformo:  $\text{CHCl}_3$ , bromoformo:  $\text{CHBr}_3$  y cloruro de metileno:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

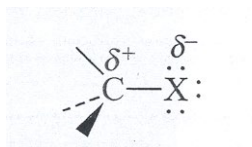
Ejemplos:

$\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1-cloropropano
$\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{CH}_3$	2,3-dibromobutano
$\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	1-bromo-2-buteno o 1-bromobut-2-eno
	1,2-diclorobenceno o-diclorobenceno

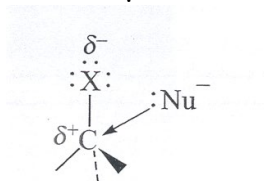
## 11.2 Estructura y propiedades físicas de los halogenuros de alquilo

Una propiedad física de los halogenuros de alquilo, que es consecuencia de la mayor electronegatividad del átomo de halógeno sobre el átomo de carbono, es el carácter bipolar del enlace C-X. La densidad electrónica se desplaza

hacia la dirección de X, dándole al halógeno una carga negativa parcial ( $\delta^-$ ) y, por tanto, quedando el átomo de carbono con una carga positiva parcial ( $\delta^+$ ).



Como el átomo de carbono en los halogenuros de alquilo está polarizado positivamente, gran parte de la química de éstos está determinada por su carácter electrófilo, es decir, el átomo de carbono va a ser susceptible de ser atacado por especies ricas en electrones (nucleófilos). Por otro lado, las especies deficientes en electrones pueden atacar al átomo de halógeno.



Los puntos de ebullición de los halogenuros de alquilo son mayores que los de los correspondientes alcanos debido al carácter dipolar del enlace C-X; las interacciones dipolo-dipolo son las responsables de este aumento. Los puntos de ebullición también aumentan al incrementarse el peso atómico del halógeno y al aumentar el número de carbonos en la cadena. Al igual que en los alcanos, los puntos de ebullición disminuyen con el aumento de las ramificaciones.

Debido a su baja polaridad, los halogenuros de alquilo son sustancias solubles en disolventes no polares e insolubles en agua.

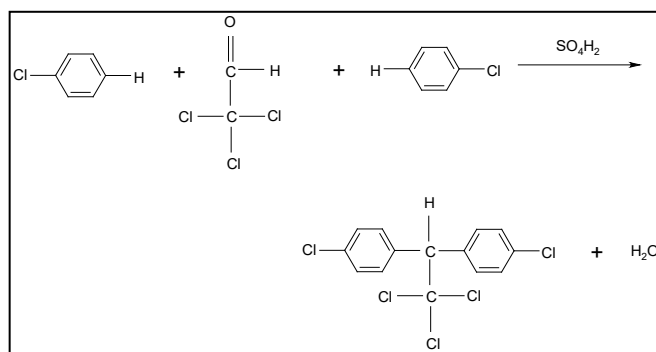
Los términos inferiores, cloruro de metilo, bromuro de metilo o cloruro de etilo, son gaseosos. El yoduro de metilo y la mayoría de los términos superiores son líquidos de olor dulzaino.

### 11.3 Aplicaciones industriales de los halogenuros de alquilo

Puesto que las uniones C-Cl y C-F son más fuertes que las uniones C-Br y C-I, los compuestos halogenados de mayor uso industrial son los compuestos clorados y/o fluorados, siendo los clorados los más utilizados por su coste económico.

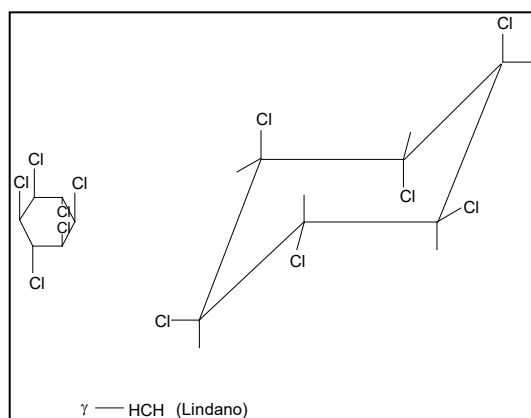
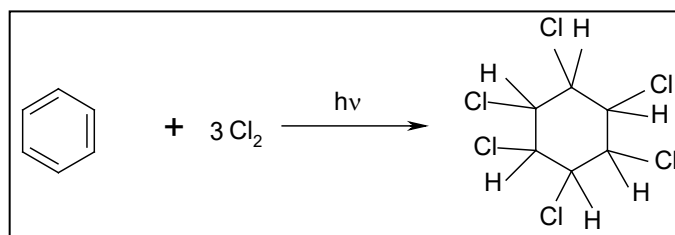
Dentro de los compuestos **clorados**, los insecticidas son una rama importante, pero su producción disminuye por los problemas ecológicos que se han observado.

Esta industria comenzó con el descubrimiento del DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) que se obtiene por condensación del tricloroetanal con clorobenceno.



Sus propiedades eran muy adecuadas para el uso como insecticida: amplio espectro de actividad, baja toxicidad, persistencia y bajo coste. Sin embargo al afectar a muchas especies, destruyen efectos beneficiosos y predadores de plagas, produciendo desequilibrios ecológicos; además su gran persistencia a dado lugar a una gran acumulación en la naturaleza, que aumenta al subir en la cadena alimentaria y ha causado grandes pérdidas en la población, sobre todo en aves en la cuales interfiere la asimilación del calcio, por lo que los huevos tienen cáscaras delgadas y frágiles.

El insecticida hexaclorociclohexano, que se obtiene en la fotocloración del benceno, tiene 8 isómeros geométricos pero el activo se llama Lindano



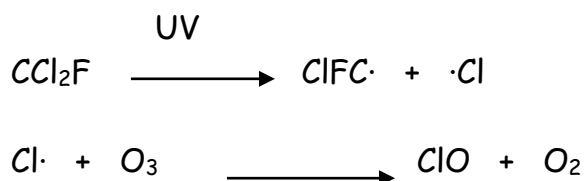
Los derivados policlorados del metano son:

Cloruro de metileno	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Cloroformo	$\text{CHCl}_3$
Tetracloruro de carbono	$\text{CCl}_4$

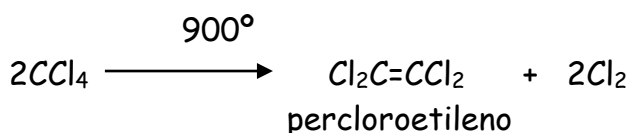
Estos compuestos, que son líquidos, se emplean como solventes para numerosas aplicaciones.

El  $\text{CCl}_4$  (Tetracloruro de carbono) se usa para preparar clorofluorcarbonos o freones. Estos se utilizan como líquidos refrigerantes, pero se están eliminando porque contribuyen a destruir el  $\text{O}_3$  (ozono) cuya capa situada en la estratosfera nos defiende de la radiación ultravioleta (UV) que viene del sol.

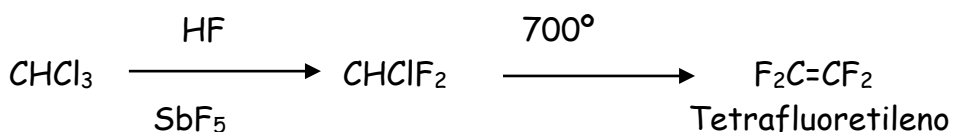
Si por ejemplo el freón 12 se traslada a la estratosfera, queda expuesto a la radiación UV, la que produce la ruptura homolítica del enlace C-Cl, con el resultado que el átomo de Cl liberado destruye el ozono por medio de reacciones radicalarias.



La pirólisis térmica del  $\text{CCl}_4$  proporciona percloroetileno, solvente para lavanderías:



El  $\text{CHCl}_3$  (Cloroformo) aparte de su uso como solvente, es materia prima en la síntesis del tetrafluoretileno, monómero del teflón.



Del **etileno** derivan compuestos importantes para la industria de los plásticos : cloruro de vinilideno ( 1,1-Dicloroetileno:  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  ), y cloruro de vinilo ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ).

El **Br** es un compuesto caro y denso, por lo que en los productos **bromados** la proporción en peso de este elemento es muy grande, por lo que estos compuestos son más grandes y más densos que los fluorados y clorados.

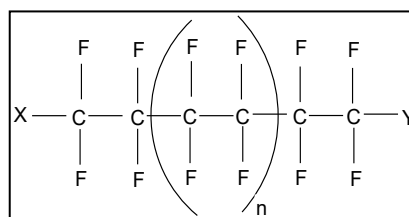
Dentro de los compuestos **bromados**, el bromuro de metilo ( **$\text{BrCH}_3$** ) es un biocida tóxico que se usa en agricultura como fumigante de graneros, invernaderos y suelos; debe manejarse con cuidado. También se utiliza como agente metilante, en laboratorio y se obtiene del metanol. Se usa también como componente en pequeños extintores de automóviles.

El **1,2-dibromoetano** es también fumigante como el  $\text{BrCH}_3$  (La ventaja de los apagafuegos bromados es que no se mojan, ni ensucian ni estropean productos valiosos).

Varios compuestos **cloro-bromados y fluor-bromados** se fabrican en grandes cantidades, para el relleno de extintores de incendios, en sustitución de la espuma y del  $\text{CO}_2$ .

Otros productos **bromados y clorados** se usan como retardadores de la combustión, añadidos a plásticos y fibras sintéticas. Entre ellos tenemos parafinas policloradas obtenidas por cloración, al azar de fracciones parafínicas del petróleo.

Dentro de los compuestos **fluorados** el teflón, polímero del tetrafluoretileno ( $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ ):

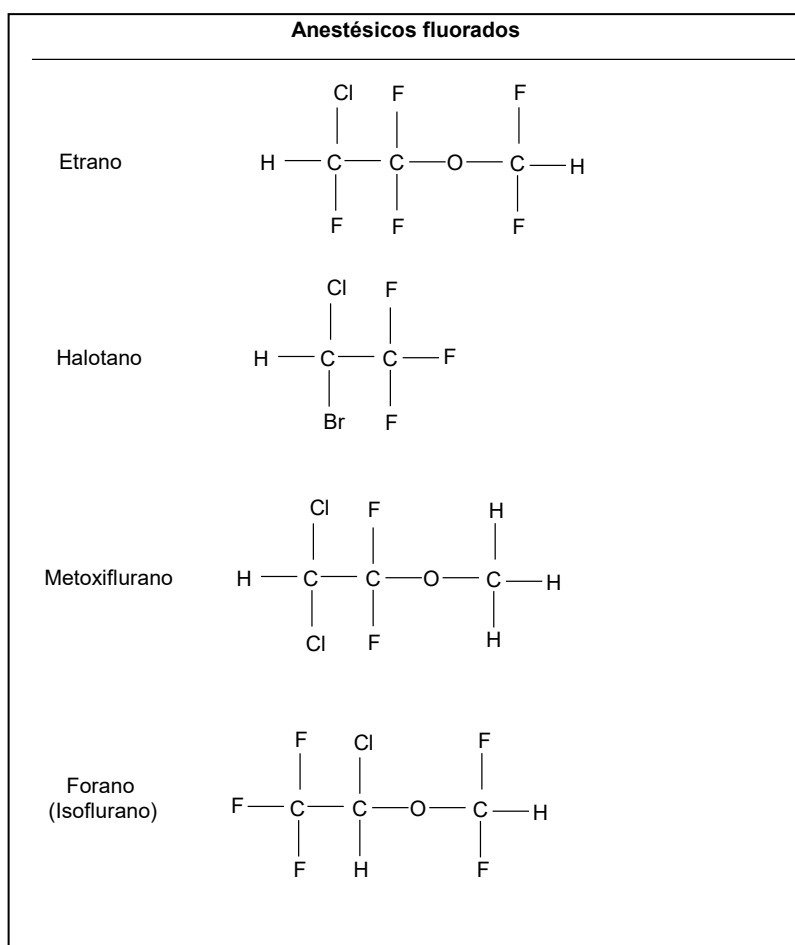


Las propiedades del teflón se deben a su gran resistencia química, no es afectado por disolventes ni atacado por ácidos ni bases fuertes calientes, resiste temperaturas de  $300^\circ$ , no es inflamable, es flexible, es untuoso como las parafinas, no adhiere materiales hidrófilos y su constante dieléctrica es muy elevada. Por todo ello se utiliza para fabricar tubos, piezas resistentes, válvulas , cierres de autoclave, recubrimientos de depósitos, reactores y sartenes antiadherentes.

El **fluoruro de vinilo** ( $\text{FCH}=\text{CH}_2$ ) y el **fluoruro de vinilideno** ( $\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) se polimerizan como sus respectivos cloruros.

El polifluoruro de vinilo se utiliza para fabricar barnices y láminas de gran resistencia química y placas para componentes electrónicos.

Para la anestesia quirúrgica actualmente se usan varios derivados fluorados que han ido desplazando al óxido nitroso, al ciclopropano y al éter etílico, por su mayor tolerancia, facilidad de eliminación, efecto anestésico, eliminación de riesgo de explosiones, aunque son mucho más caros.



Algunos compuestos **perfluorados** se están usando, en seres humanos, como sustituyentes de la sangre, en anemias hemorragias graves, debido a su baja toxicidad y a su buena solubilidad en el oxígeno, por lo que desempeña un papel análogo a la hemoglobina en el transporte de oxígeno de los pulmones a los tejidos



## **BIBLIOGRAFÍA:**

- **WALTER W. LINSTROMBERG.** “Química orgánica”. Reverté S.A., 1979.
- **M<sup>a</sup> DEL PILAR CABILDO.** “Química Orgánica”. UNED, Madrid 1999.
- **PRIMO YUFERA.** “Química orgánica básica y aplicada”. Reverté S.A., 1994.
- **GRAHAM SOLOMONS.** “Fundamentos de Química orgánica”. Limusa Noriega Editores, 1999.