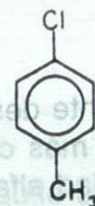
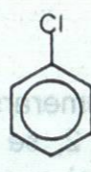


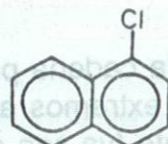
clorobenceno



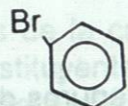
p-clorotolueno



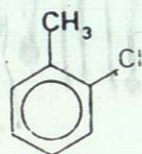
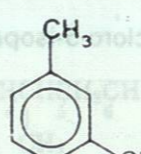
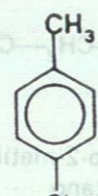
m-cloro nitrobenceno

 $\alpha$ -cloronaftaleno

Si sustituimos uno de los átomos de hidrógeno del benceno por un átomo de bromo, tendremos el bromobenceno ( $C_6H_5Br$ ).



Si sustituimos un átomo de hidrógeno del anillo de tolueno por uno de cloro tendremos uno de los tres clorotoluenos isoméricos como se muestra. Con estos nombres asumimos que el grupo metilo del tolueno se encuentra sobre el primer átomo de carbono del anillo.

2-Clorotolueno  
(o-clorotolueno)3-Clorotolueno  
(m-clorotolueno)4-Clorotolueno  
(p-clorotolueno)

### Propiedades físicas

Los halogenuros de alquilo tienen puntos de ebullición mayores que los alcanos, con el mismo peso molecular. Para un grupo alquilo determinado, el punto de ebullición aumenta al aumentar la masa atómica del halógeno. A pesar de su polaridad, son insolubles en agua y son solubles en disolventes no polares. Los yoduros y bromuros son más densos que el agua, los derivados monofluorados y monoclorados son menos densos.

Tabla 14.1 Propiedades físicas de halogenuros de alquilo

Halogenuro de:	Fluoruro		Cloruro		Bromuro		Yoduro	
	Punto de ebullición °C	Dens. g/mL	Punto de ebullición °C	Dens. g/mL	Punto de ebullición °C	Dens. g/mL	Punto de ebullición °C	Dens. g/mL
metilo	-78	0.579	-24	0.916	4	1.67	42.4	2.279
etilo	-38	0.718	12	0.898	38	1.46	72	1.936
propilo	-3	0.760	47	0.891	71	1.354	102	1.749
isopropilo	-9	0.724	36	0.862	59	1.314	90	1.704

### Propiedades químicas

Los halogenuros de alquilo son muy reactivos y tienen mucha utilidad en síntesis orgánica; ya que intervienen en la obtención de numerosos compuestos de estructura diversa como: alcoholes, éteres, aldehídos, ácidos, aminas, hidrocarburos, etc.

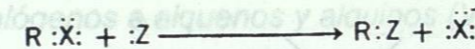
Reaccionan con gran número de reactivos orgánicos e inorgánicos, cuya característica común es poseer un par de electrones que nadie comparte: Ejemplos: iones hidróxido ( $:OH^-$ ), amoníaco ( $:NH_3$ ), agua ( $H_2O$ ), etc.

Cada una de estas sustancias puede desplazar al halógeno y quedar unida al átomo de carbono, donde se encontraba éste (reacción de sustitución) o efectuar la eliminación de halógeno y un hidrógeno de un carbono adyacente (reacción de eliminación).

Algunas de estas reacciones ya fueron estudiadas en las unidades anteriores

#### A) Reacción de sustitución

La reacción típica de los derivados halogenados es la sustitución en donde  $Z$  es el reactivo con el par de electrones sin compartir.



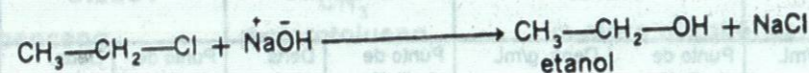
Las reacciones de sustitución que estudiaremos son:

#### a) Formación de alcoholes



1020124207

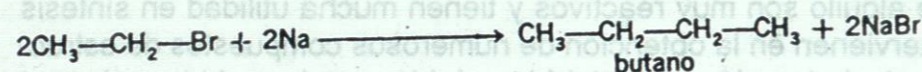
Ejemplo:



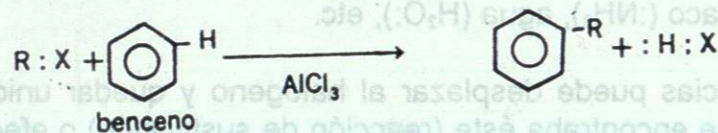
b) Síntesis de Würtz (ver página 70)



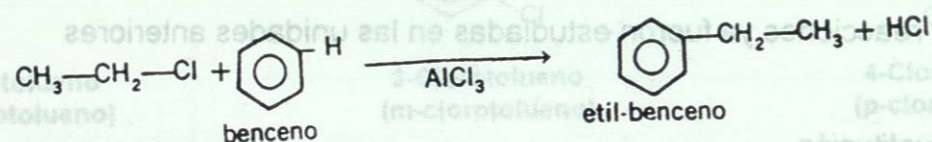
Ejemplo:



c) Alquilación de Friedel-Craft (ver página 216)

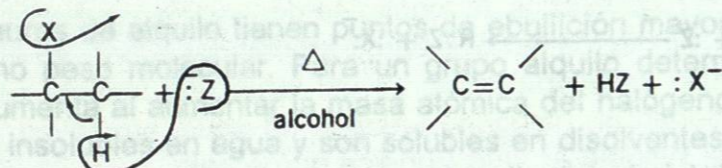


Ejemplo:

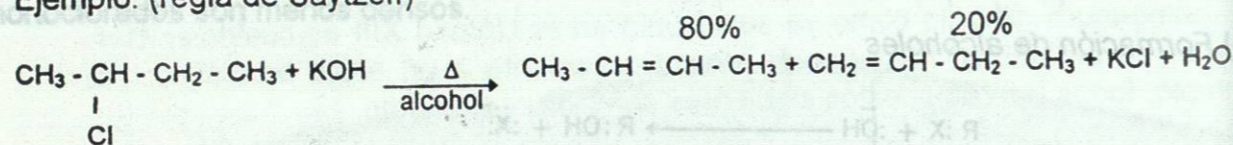


B). Reacciones de eliminación.

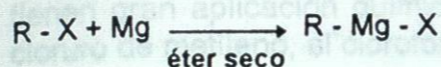
Por eliminación del halógeno y un hidrógeno, se obtiene un alqueno. Esta reacción es llamada de deshidrohalogenación. ( ver página 121)



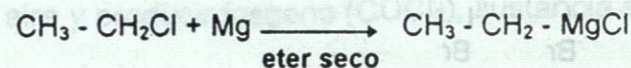
Ejemplo: (regla de Saytzeff)



C) Preparación del reactivo de Grignard (ver página 70)



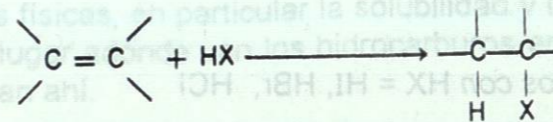
Ejemplo:



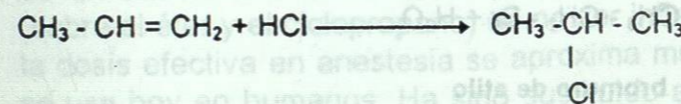
Métodos de obtención

La preparación de halógenuros de alquilo se efectúa a partir de hidrocarburos saturados(alcanos) y no saturados (alquenos y alquinos) mediante reacciones que ya estudiamos anteriormente y a partir de alcoholes como veremos posteriormente al estudiar las propiedades químicas de los alcoholes.

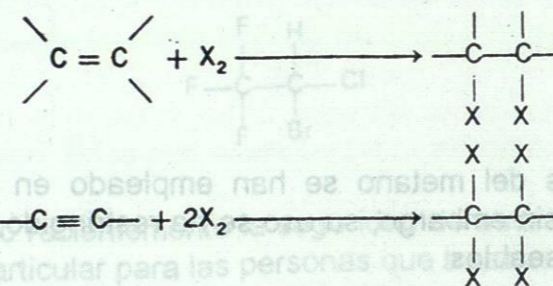
a) Adición de HX a alquenos y alquinos (ver páginas 117 y 147)



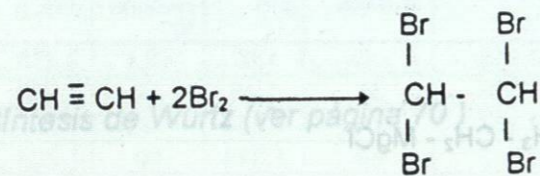
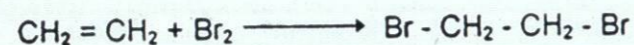
Ejemplo: (Regla de Markovnikov)



b) Adición de halógenos a alquenos y alquinos (Ver páginas 116 y 146)



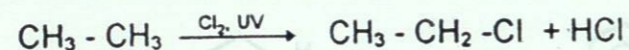
Ejemplos:



c) Halogenación de alcanos ( ver página 69 )



Ejemplo:



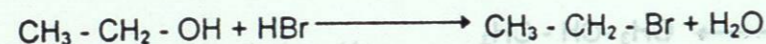
etano

bromuro de etilo

d) A partir de alcoholes, tratados con HX = HI, HBr, HCl



Ejemplo:



etanol

bromuro de etilo

NOTA: El HCl sólo reacciona en presencia de  $\text{ZnCl}_2$ 

Usos

Los derivados halogenados del metano se han empleado en medicina como anestésicos o antisépticos; sin embargo, su uso se ha restringido, porque causan trastornos secundarios indeseables.

Los cloruros de alquilo son buenos disolventes de muchas sustancias orgánicas y tienen gran aplicación química e industrial. Entre los más importantes, están el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, etc.

Al aumentar el contenido de halógeno en un compuesto orgánico, disminuye su inflamabilidad, por lo que el  $\text{CCl}_4$  se ha utilizado en extinguidores, pero no es recomendable, debido a que, a elevadas temperaturas, puede reaccionar con el oxígeno del aire y producir fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ), sustancia sumamente tóxica.

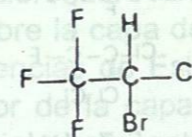
Entre los derivados fluorados importantes, tenemos el polímero del tetrafluoroetileno ( $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ )<sub>n</sub>, conocido como teflón, que es un material muy útil, debido a su gran estabilidad química y térmica. Muchos compuestos fluoroclorados, conocidos con "freones", se usan como refrigerantes y propelentes.

Varios compuestos clorados se usan como insecticidas, entre los más conocidos están el D D T [1,1,1-tricloro-2,2-di-(p-clorofeniletano)], el lindano o gammexano (1,2,3,4,5,6-hexacloro ciclohexano), el aldrín y el clordano.

#### LE 14.1 Hidrocarburos halogenados: Propiedades fisiológicas

Las propiedades físicas, en particular la solubilidad y la volatilidad, determinan en gran medida el lugar adonde van los hidrocarburos en nuestro cuerpo, y qué hacen cuando llegan ahí.

Las propiedades físicas de los hidrocarburos halogenados se parecen mucho a los alcanos en cuanto a sus propiedades fisiológicas. Los compuestos gaseosos y los vapores o líquidos volátiles actúan a menudo como anestésicos. El cloroformo es un anestésico efectivo; es poderoso, actúa con rapidez y tiene la ventaja (sobre el éter y el ciclopropano) de no ser inflamable. Sin embargo, por desgracia, la dosis efectiva en anestesia se aproxima mucho a la dosis letal y muy rara vez se usa hoy en humanos. Ha sido sustituido ampliamente por el 2-bromo-2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (también llamado halotano) que también tiene las ventajas del cloroformo).



Se ha cuestionado recientemente la seguridad de esta sustitución con respecto a la toxicidad, en particular para las personas que trabajan en el quirófano.

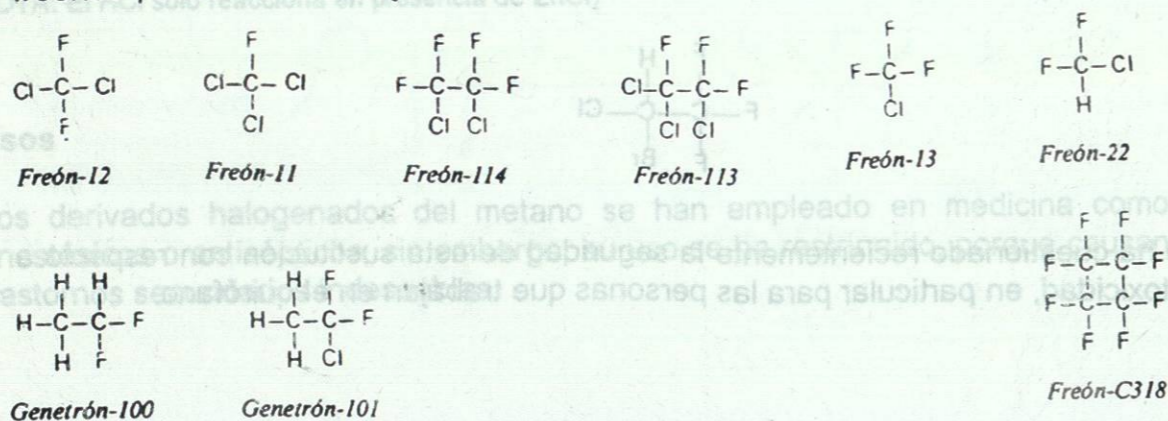
Algunos hidrocarburos halogenados son narcóticos en concentraciones elevadas, por lo que se ha abusado de algunos de estos compuestos por parte de los inhaladores de pegamentos. Este uso es sumamente peligroso, pues, aparte del riesgo de muerte inmediata, la exposición repetida a estos compuestos produce con frecuencia un daño tremendo en el hígado y los riñones. Sobre la piel, los hidrocarburos halogenados líquidos pueden causar dermatitis, ya que eliminan los aceites naturales y, además son particularmente irritantes para la piel o para los ojos, las mucosas o las vías respiratorias y, debido a que muchos se absorben a través de la piel, si se derraman sobre ella, pueden eventualmente producir daños en el hígado. Un hidrocarburo halogenado, el cloruro de vinilo, se ha visto implicado como causa de un cáncer de hígado. No se debe usar ningún hidrocarburo halogenado sin antes evaluar adecuadamente los riesgos; si no traen ningún aviso en la etiqueta, estudie las propiedades en alguna fuente de referencias como el Índice Merck.

Hill, J.W., Feigl, D.M., "Química y Vida", Publicaciones Cultural, 1986

#### LE 14.2 Los hidrocarburos fluorados: Los refrigerantes, los atomizadores de aerosol y la capa de ozono.

Un grupo de fluorocarburos, la mayoría de los cuales también contienen cloro, han sido muy utilizados como gases dispersantes en los envases de aerosol y como refrigerantes en acondicionadores de aire y refrigeradores. Se les conoce generalmente como "freones", aunque la palabra *Freon* es en realidad un nombre comercial de la compañía DuPont. Otros clorofluorocarburos se venden bajo nombres comerciales como *Genetron* (compañía Allied Chemical), *Isotron* (Pennwalt Corporation) y *Ucon* (Union Carbide).

Los dos clorofluorocarburos más importantes son el diclorodifluorometano (Freón -12) y el triclorofluorometano (Freón -11); ambos han sido producidos a razón de más de mil millones de kilogramos al año. Las estructuras de éstos y de otros "freones", se muestran abajo.



Durante muchos años se pensó que los clorofluorocarburos eran no reactivos químicamente y fisiológicamente inertes y fue esta propiedad la que propició un uso tan amplio. Su inocuidad ha sido cuestionada en realidad sólo en los últimos años. En la década de 1960, incidentes acerca de jóvenes que se drogaban inhalando nebulizaciones de aerosol hicieron que se iniciaran algunas investigaciones. Varios jovencitos murieron por causa de esta grotesca forma de abuso de drogas, víctimas de una falla cardíaca. Los mismos clorofluorocarburos (principalmente el Freón-11 y el Freón-12) que producían el efecto de intoxicación fueron los que detuvieron sus corazones. Algunos grupos de consumidores empezaron a cuestionar su inocuidad para el uso diario. El "Center for Science in the Public Interest" (SIPI) (Centro para la ciencia en interés del público) denunció las preparaciones en aerosol como bombas en potencia, debido a que los recipientes presurizados pueden explotar si se exponen al calor. EL "Health Research Group" (Grupo de Investigación para la salud) ha cuestionado la inocuidad de los impenables en los recipientes atomizadores de aerosol, particularmente para las personas con asma o enfermedades cardíacas, otros han considerado a los aerosoles como un gran despilfarro, ya que los mismos productos generalmente se encuentran a precios más bajos en otras presentaciones, y preguntan "¿cuál es la ventaja del precio?" refiriéndose obviamente tanto a los efectos sobre la salud como al costo.

En la otra cara de la moneda, los portavoces de la industria pudieron señalar un uso de 20 años como indicación de seguridad e, invariablemente, podían atribuir las muertes y los daños al abuso o al uso muy inadecuado del producto por no seguir las instrucciones. Sin embargo, algunos productos han sido suprimidos del mercado y continúan las investigaciones sobre peligros potenciales.

Una controversia más amplia sobre los clorofluorocarburos surgió en 1974, cuando F. Sherwood Rowland, un químico de la Universidad de California en Irvine, cuestionó el efecto de estos compuestos sobre la capa de ozono que protege a la Tierra. Pensó que, debido a que son inertes ante los reactivos químicos ordinarios, los clorofluorocarburos podían estar ascendiendo a través de la atmósfera hacia la estratósfera, y ahí podían reaccionar muy bien con el oxígeno atómico y la luz ultravioleta formando átomos de cloro, que catalizan la descomposición del ozono. Se sabe que esta reacción ocurre en el laboratorio bajo condiciones que simulan a las de la estratósfera y, confirmando en parte las especulaciones de Rowland, se han detectado clorofluorocarburos en la estratósfera; pero aún se tiene que probar su efecto sobre la capa de ozono. El riesgo es bastante grande. La Academia Nacional de Ciencias de Estados Unidos estima que una disminución de un 10% en el espesor de la capa de ozono causaría un incremento de 8000 casos de cáncer en la piel al año entre la población blanca de Estados Unidos.

Hill, J.W., Feigl, D.M., "Química y Vida", Publicaciones Cultural, 1986