

QUÍMICA ORGÁNICA 1

Dr Miquel Gimeno

Notas de clase

CLASES DE QUÍMICA ORGÁNICA I

1. Evolución de la química orgánica

Definición de la química orgánica

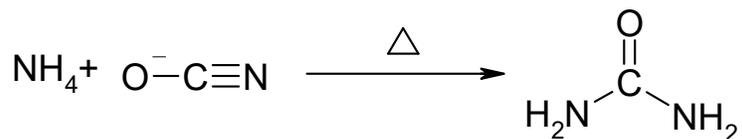
La química orgánica es aquella variante de la química basada en el estudio de los compuestos de carbono, el cual se encuentra principalmente enlazado covalentemente entre sí o con átomos de hidrógeno. Aunque también se puede encontrar enlazado con heteroátomos.

Los principales heteroátomos son oxígeno, nitrógeno, silicio y halógenos (F, Cl, Br, I)

1.2 Evolución e importancia de la química orgánica

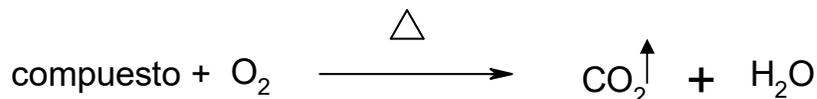
La química orgánica como tal empezó en el 1928 con Frederick Whöler, el cual sintetizó urea.

Whöler intentaba sintetizar nitrato de amonio (NH_4NO_2) a partir de nitróxido de amonio y debido a un exceso de temperatura obtuvo urea.



La urea es un compuesto natural que se encuentra en animales y plantas luego tiene su origen en la vida.

- A partir de entonces se inició todo un estudio de síntesis y clasificación de compuestos de origen natural o derivados de éstos, como son aquellos derivados del petróleo (cuyo origen está en yacimientos subterráneos originados por residuos de animales o plantas).
- En la examinación de éstos se demostró que estaban principalmente compuestos por átomos de carbono. Debido a que en aquel tiempo se podía determinar fácilmente la cantidad de carbono de una sustancia según la reacción de combustión.



- A todos estos compuestos de origen natural se les llamó orgánicos (organismos) a diferencia de aquellos que no tienen su origen en la vida de organismos vivos, como son los metales, ácidos, sales, algunos gases, a los que se les denominó inorgánicos.
- Los químicos orgánicos han sintetizado desde entonces miles de compuestos que no existían en la naturaleza a partir de aquellos ya existentes con la finalidad de mejorar las condiciones de vida.
- La química orgánica es debido a esto la base de muchas disciplinas científicas como por ejemplo:
 - Química farmacéutica
 - Química industrial
 - Bioquímica
 - Química agroalimentaria
 - Química del petróleo

Relación entre experimentación y teoría

La química orgánica es básicamente y desde sus inicios experimental y empírica (EMPÍRICA: Que está basado en la experiencia y en la observación de los hechos). El trabajo a escala laboratorio mediante la realización de experimentos se encuentra nuevos fenómenos y compuestos.

Lo que ha hecho evolucionar enormemente la química orgánica son los que constituyen las herramientas no experimentales del químico orgánico con tal de entender el trabajo experimental.

TEORÍA – Visualización y comprensión de las unidades submicroscópicas llamadas electrones átomos, o moléculas. Creación de modelos que ayudan a entender los hechos experimentales asociados a una transformación química. Denominados **mecanismos de reacción**.

INSTRUMENTAL – Evolución de las técnicas analíticas de caracterización de los compuestos orgánicos. Espectrofotometrías. Es decir la determinación o detección **inequívoca** de un compuesto orgánico en base a su estructura molecular.

Sinopsis

CLASE 2

1. Teoría de Kekulé
2. Teoría de Lewis
3. Polaridad del enlace covalente
4. Formula molecular condensada
5. Grupos funcionales
6. Isómeros Constitucionales y estereoisómeros (Carbono tetrahedral)

Teoría estructural de Kekulé

A mediados del s. XIX Kekulé propuso una teoría estructural que permitía asignar la estructura de los compuestos más simples, basada en 2 principios:

1. Tetravalencia del átomo de carbono.
2. Concepto de enlace químico.



4 electrones (e^-) en el carbono capaces de formar enlaces



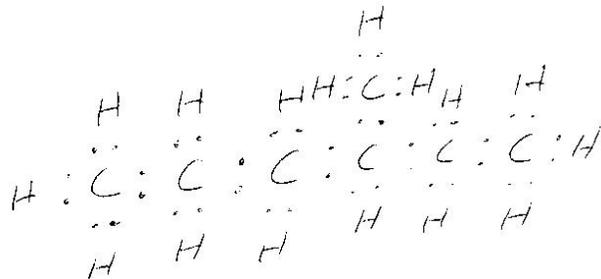
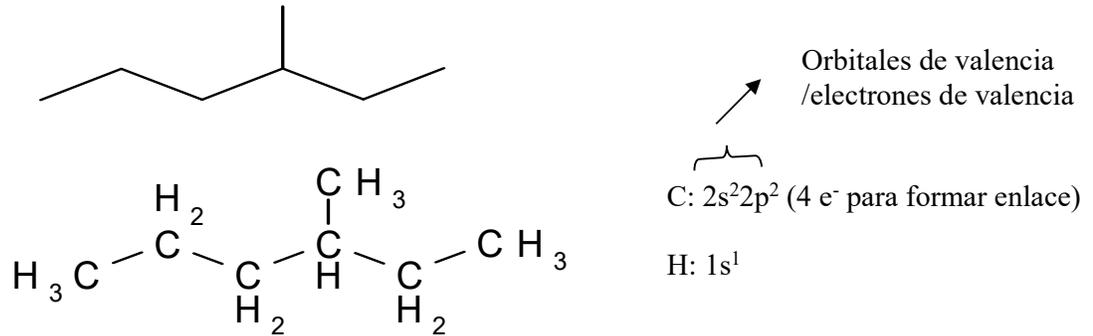
Enlace sencillo debido a la compartición de electrones de ambos átomos

Todos los átomos de carbono tienen $4e^-$ para formar enlaces sencillos o múltiples en las moléculas estables.

Esto permitió explicar las diferentes propiedades físicas y químicas de isómeros.

Teoría de Lewis

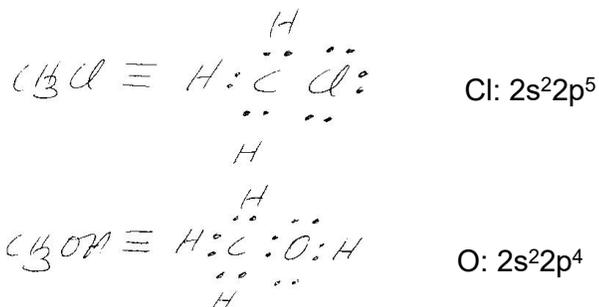
A principios del s. XX Lewis introdujo el concepto de enlace covalente y esto permitió relacionar las propiedades físicas y químicas con las moléculas orgánicas.



Regla del octeto siempre se cumple en el átomo de carbono

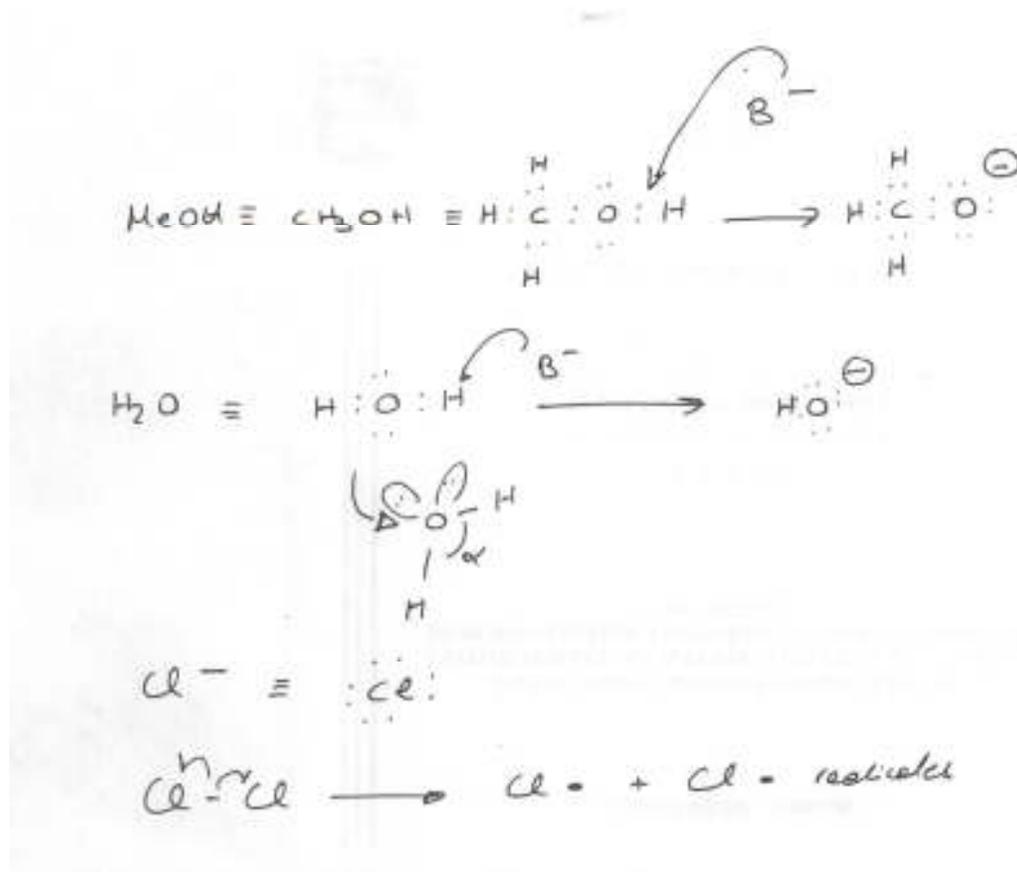
Los átomos de C de las moléculas orgánicas siempre están rodeados de 8e⁻ en sus formas naturales y/o estables, es decir sus formas neutras.

Los heteroátomos también cumplen la regla del octeto.



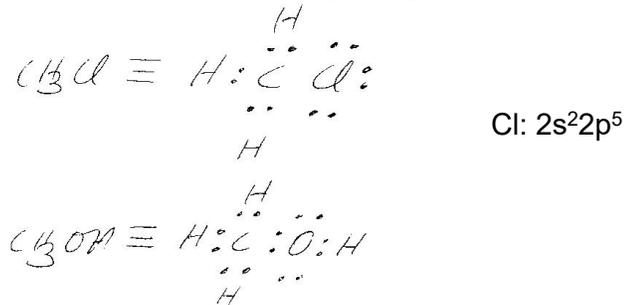
Sin embargo hay formas estables que cumplen el octeto y no son neutras
 Ej: MeO^- o OH^- , estas formas son iónicas porque vienen de la desprotonación de sus ácidos conjugados, metanol y agua.

Han ganado un electrón del enlace con el Hidrógeno y por ende cumplen la regla del octeto pero no tienen electrones desapareados. Los electrones desapareados sólo son radicales libres.

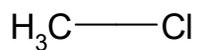


Polaridad del enlace covalente

Los electrones tienen carga negativa (e^-)



La molécula es neutra luego estable. No tiene carga, las moléculas estables en la naturaleza no tienen carga. Sin embargo, si hay cierta polaridad en el enlace covalente. Hay más densidad electrónica hacia el átomo de cloro.



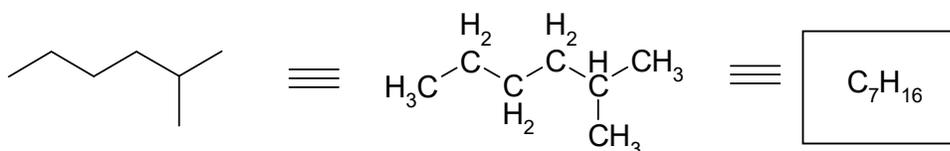
Neutro polar



Neutro no polar

Fórmulas moleculares y Grupos funcionales

Fórmula molecular condensada



Grupos Funcionales

Se llaman grupos funcionales porque presentan cierta reactividad química.

- Haluros de alquilo
- Ác. Carboxílicos, ésteres, haluros de acilo, anhídridos
- Cetonas, Aldehídos
- Éteres
- Alquenos, Alquinos
- Aminas, amidas, nitro

Isomería

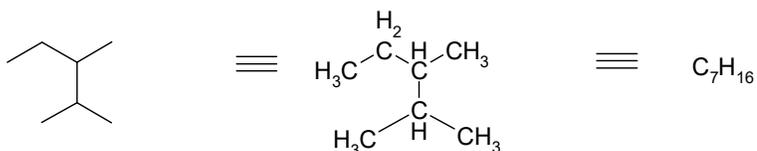
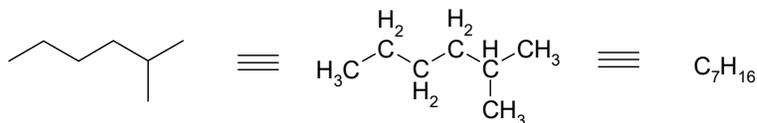
Los isómeros son compuestos que tienen fórmulas moleculares idénticas pero que difieren en la forma en que los átomos están unidos entre sí.

Hay dos tipos de isómeros:

- 1) Isómeros constitucionales
- 2) Estereoisómeros

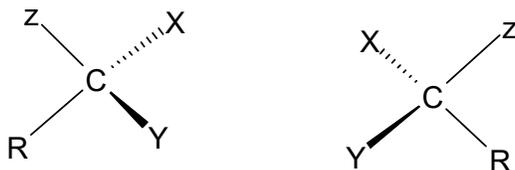
Isómeros constitucionales

Son moléculas con la misma fórmula condensada pero difieren en el orden de unión de los átomos entre sí. Tienen diferente conectividad.



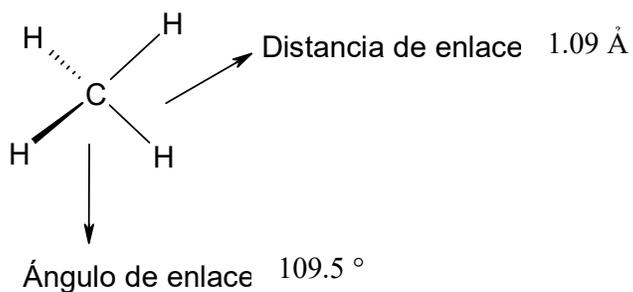
Estereoisómeros y carbono tetrahedral

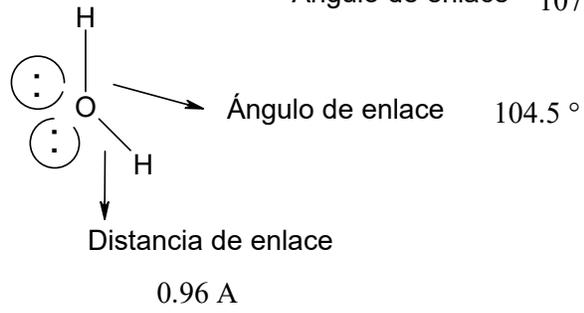
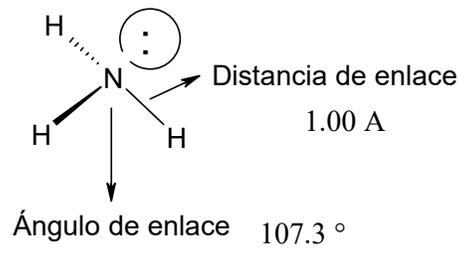
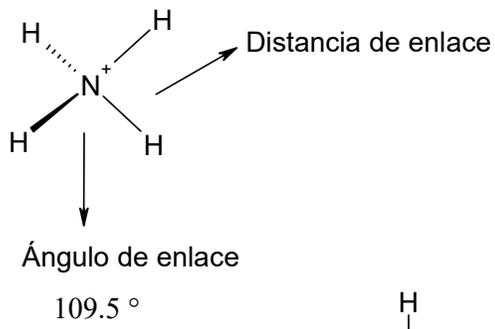
Tienen la misma conectividad sólo difieren en la manera en como están localizados los átomos en el espacio.



Los enlaces covalentes más sencillos, denominados enlaces simples, alrededor de un átomo de carbono los sustituyentes (4) tienen una disposición en el espacio característica. Esto es debido a la repulsión entre sí de los pares de electrones de los 4 enlaces y también de los sustituyentes entre sí.

Los electrones del octeto de Lewis se distribuyen en el espacio de la forma mas alejada posible y se localizan hacia los vértices de un tetraedro.





Sinopsis

1. Fuentes naturales
2. Estructura hibridación sp^3
3. Propiedades Físicas
4. Nomenclatura

CLASE 3

UNIDAD 2. Alcanos y cicloalcanos

2.1 Fuentes naturales

Los alcanos son hidrocarburos saturados de fórmula general C_nH_{2n+2}

Los cicloalcanos son hidrocarburos cíclicos de fórmula general C_nH_{2n} y se dice que tienen una unidad de insaturación.

- Los enlaces de los alcanos y cicloalcanos son sencillos. Estos enlaces se denominan sigma (σ).
- Saturados indica que todos los electrones de los átomos de carbono participan en enlaces sencillos o sigma σ .
- Su fuente natural deriva casi exclusivamente del petróleo.
- Se obtienen los diferentes compuestos por fraccionamiento. El fraccionamiento del petróleo no es más que la separación física por puntos de ebullición de los diferentes componentes.

1 er ----- CH_4 a C_4H_{10}

2do ----- Gasolina 5 a 12 átomos de carbono. (Octano, purificación por hidrocrqueo (cracking) del petróleo.

3 ra----- Queroseno 9 a 16 átomos de carbono.

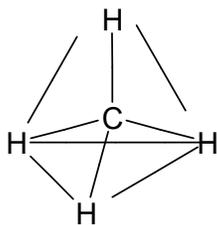
4ta ----- Gasoil o diesel 15 a 28 átomos de carbono.

5ta----- Aceites 20 a 60 átomos de carbono.

Estructura e hibridación sp^3

Orbital híbrido del carbono:

CH_4

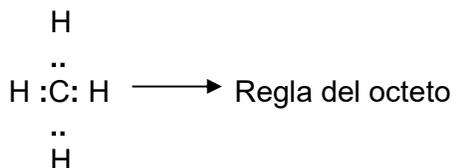


Los H en la molécula de metano están dispuestos hacia los vértices de un tetraedro regular.

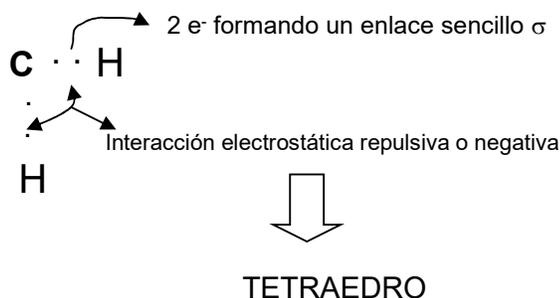
Los C-H están lo más alejados posibles debido a la repulsión entre los electrones de enlace.

La repulsión entre si de los 4 enlaces hace la forma de un tetraedro. El C en enlaces σ se denomina carbono tetraedral.

El metano tiene 8 e⁻ rodeando el átomo de C



El metano pues tiene 4 orbitales moleculares enlazantes. 4 enlaces covalentes:



Los átomos que conforman una molécula tienen una disposición espacial determinada en función de las interacciones electrostáticas entre electrones de enlace y núcleos

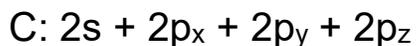
El átomo de carbono que tiene una geometría tetraédrica en sus enlaces se explica mediante la teoría de hibridación de orbitales.

Los enlaces moleculares se originan por el solapamiento de los orbitales atómicos puros.

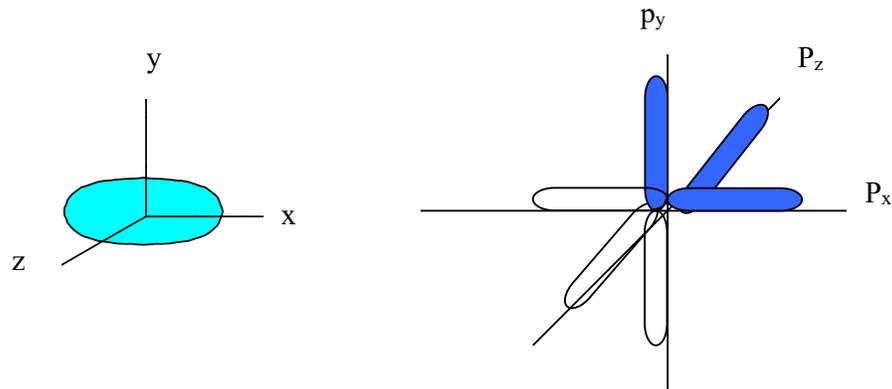
Los orbitales híbridos son combinaciones de orbitales atómicos.

Átomo de carbono: **2s²2p²** Estos 4 e⁻ participan en el enlace (capa de valencia). Los demás están demasiado atraídos al núcleo.

No se puede definir cada e⁻ en cada uno de los enlaces, sino que todos los electrones participan en cada uno de los enlaces.



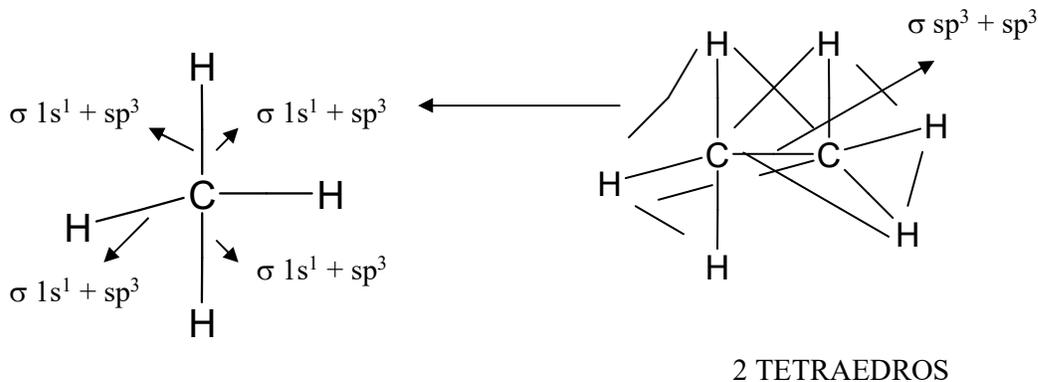
4 orbitales atómicos \Rightarrow 4 orbitales híbridos sp^3



Un orbital define la probabilidad en el espacio de encontrar una densidad de carga electrónica determinada.

El número de orbitales híbridos generados es igual al número de orbitales atómicos combinados

En el CH_4 el H solo tiene $1s^1$. Los 4 enlaces covalentes están formados por solapamiento de cada uno de los orbitales atómicos $1s^1$ del H con los 4 orbitales híbridos del C sp^3 .



2.4 Propiedades Físicas de los alcanos

Los alcanos tienen propiedades químicas similares y en general son bastante inertes.

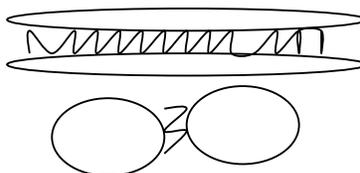
- Sus propiedades físicas difieren dependiendo del peso molecular y la forma de la molécula.
- Los alcanos no sustituidos por heteroátomos son no polares en general o poco polares.
- Como mayor es el peso aumentan sus puntos de fusión y de ebullición.

		Peb. °C	P f. °C	
Metano	CH ₄	-154	-182.5	gas
Propano	C ₃ H ₈	-42	-189	gas
pentano	C ₅ H ₁₂	36	-129	líquido
eicosano	C ₂₀ H ₄₂	343	36	sólido

Efecto de la ramificación

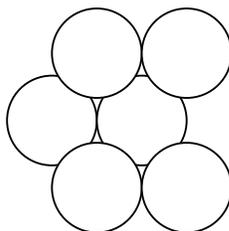
- Para un mismo peso molecular los alcanos lineales tienen un punto de ebullición Peb. superior a los ramificados.
- Para un mismo peso molecular los alcanos lineales tienen un punto de fusión Pf. inferior que los ramificados.

P ebullición:

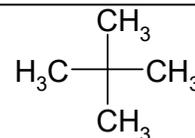
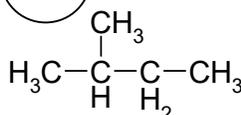
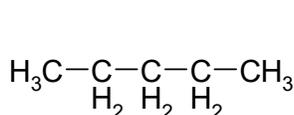


La moléculas lineales tienen más interacciones o fuerzas intermoleculares (Van der Waals, puente de hidrógeno) que las esféricas.

Punto de fusión:



La moléculas más esféricas se empaquetan mejor en redes cristalinas, luego permanecen por mas tiempo en estado sólido luego su Pf].



Peb 36 °C
P f: -159 °C

27 °C
-129 °C

9.5 °C
-16.6 °C

2.3 Nomenclatura

Las reglas de nomenclatura para compuestos orgánicos e inorgánicos son establecidas por la Unión Internacional de Química pura y aplicada, IUPAC (de sus siglas en inglés).

A continuación se señalan las reglas para la nomenclatura de alcanos. Estas reglas constituyen la base de la nomenclatura de los compuestos orgánicos.

1.- La base del nombre fundamental, es la **cadena continua más larga de átomos de carbono**.

2.- La numeración **se inicia por el extremo más cercano a una ramificación**. En caso de encontrar dos ramificaciones a la misma distancia, se empieza a numerar por el extremo más cercano a la ramificación de menor orden alfabético. Si se encuentran dos ramificaciones del mismo nombre a la misma distancia de cada uno de los extremos, se busca una tercera ramificación y se numera la cadena por el extremo más cercano a ella.

3.- Si se encuentran dos o más cadenas con el mismo número de átomos de carbono, **se selecciona la que deje fuera los radicales alquilo más sencillos**. En los isómeros se toma los lineales como más simples. El n-propil es menos complejo que el isopropil. El ter-butil es el más complejo de los radicales alquilo de 4 carbonos.

4.- Cuando en un compuestos **hay dos o más ramificaciones iguales**, no se repite el nombre, **se le añade un prefijo numeral**. Los prefijos numerales son:

Número	Prefijo
2	di ó bi
3	tri
4	tetra
5	penta
6	hexa
7	hepta

6.- Se escriben **las ramificaciones en orden alfabético** y el nombre del alcano que corresponda a la cadena principal, como una sola palabra junto con el último radical. Al ordenar alfabéticamente, los prefijos numerales y **los prefijos n-, sec- y ter-** no se toman en cuenta.

7.- Por convención, los números y las palabras se separan mediante un guión, y los números entre sí, se separan por comas.

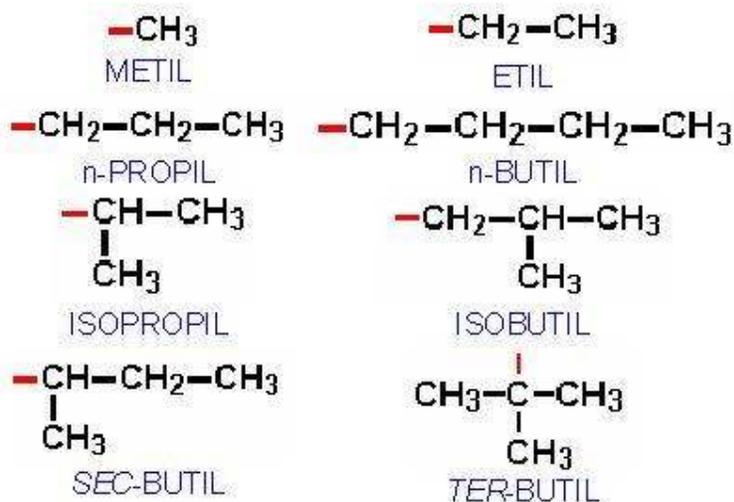
La comprensión y el uso adecuado de las reglas señaladas facilitan la escritura de nombres y fórmulas de compuestos orgánicos.

Radicales alquilo

Cuando alguno de los alcanos pierde un átomo de hidrógeno se forma un **radical alquilo**. Estos radicales aparecen como ramificaciones sustituyendo átomos de hidrógeno en las cadenas.

Los radicales alquilo de uso más común son:

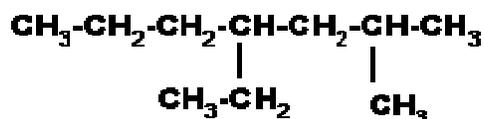
RADICALES ALQUILO



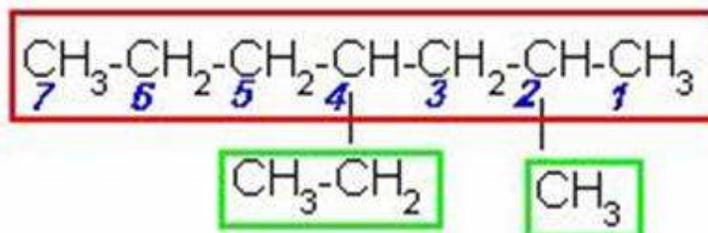
Las líneas rojas indican el enlace con el cual el radical se une a la cadena principal. Esto es muy importante, el radical no puede unirse por cualquiera de sus carbonos, sólo por el que tiene el enlace libre.

Ejemplos de nomenclatura de alcanos

1)



Buscamos la cadena de carbonos continua más larga y numeramos por el extremo más cercano a un radical, e identificamos los que están presentes.

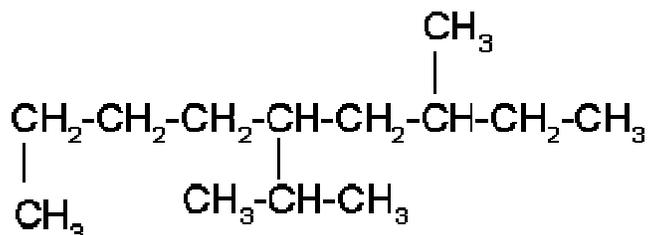


La cadena continua más larga tiene 7 carbonos y se empezó la numeración por el extremo derecho porque es el más cercano a un radical. . Identificamos los radicales y el número del carbono al que

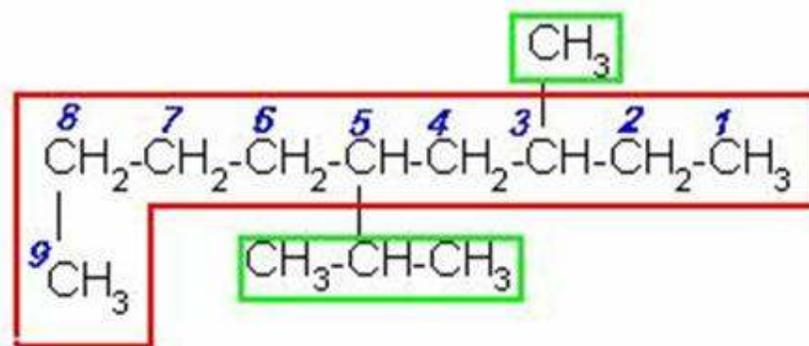
están unidos, los acomodamos en orden alfabético y unido el último radical al nombre de la cadena.

4-ETIL-2-METILHEPTANO

2)

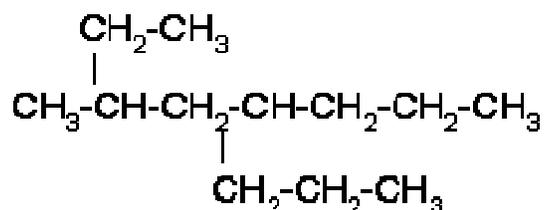


Buscamos la cadena continua de carbonos más larga, la cual no tiene que ser siempre horizontal. Numeramos por el extremo más cercano a un radical, que es el derecho. Ordenamos los radicales en orden alfabético y unimos el nombre de la cadena al último radical.



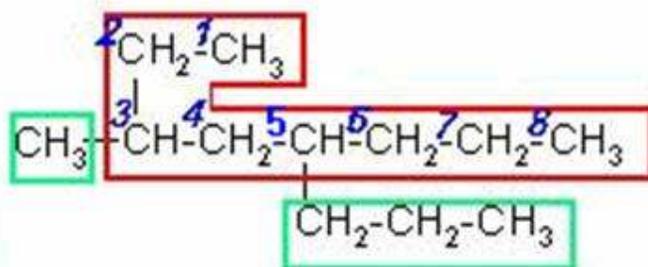
5-ISOPROPIL-3- METILNONANO

3)



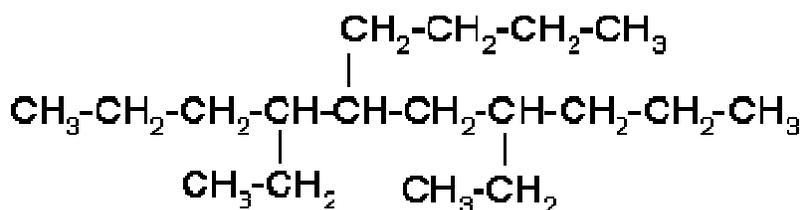
Buscamos la cadena de carbonos continua más larga, numeramos por el extremo mas cercano al primer radical, que en este caso es del

lado izquierdo. Nombramos los radicales con su respectivo número en orden alfabético y unimos el nombre de la cadena la último radical.

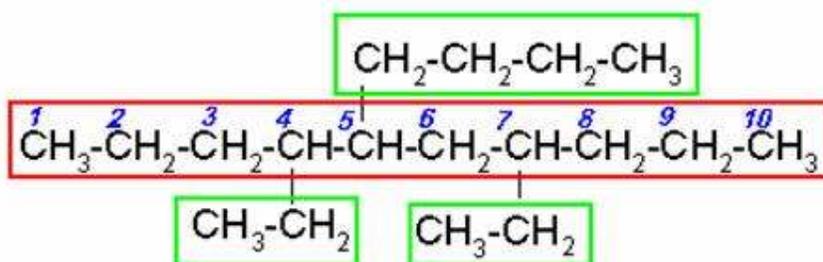


3-METIL-5-n-PROPILOCTANO

4)



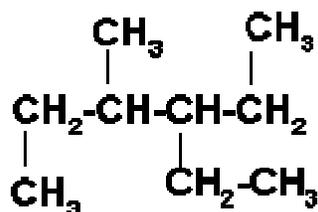
Selecciona la cadena continua de carbonos más larga. Al tratar de numerar observamos que a la misma distancia de ambos extremos hay un radical etil, entonces nos basamos en el siguiente radical, el n-butil para empezar a numerar.



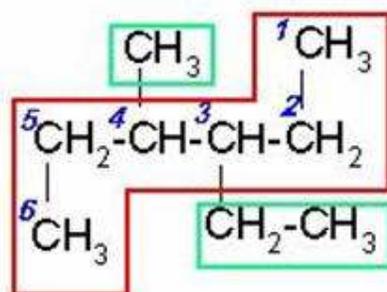
Recuerde que el n-butil por tener guión se acomoda de acuerdo a la letra b, y no con la n.

5-n -BUTIL-4,7-DIETILDECANO

5)



Al seleccionar la cadena de carbonos continua más larga observamos que a la misma distancia de cada extremo hay un radical, un metil y un etil, entonces iniciamos la numeración por el extremo más cercano al etil ya que es el radical de menor orden alfabético.



3-ETIL-4-METILHEXANO

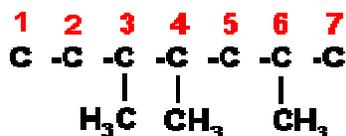
Ejemplos de nombre a estructura.

6) 3,4,6-TRIMETIL HEPTANO

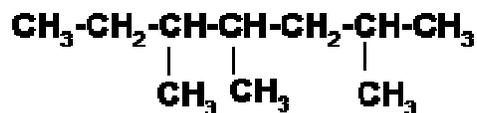
La cadena heptano tiene 7 átomos de carbono. Los numeramos de izquierda a derecha, pero se puede hacer de izquierda a derecha.



Ahora colocamos los radicales en el carbono que les corresponda. Tenga cuidado de colocar el radical por el enlace libre.



Como el carbono forma 4 enlaces, completamos nuestra estructura con los hidrógenos necesarios para que cada uno tenga sus 4 enlaces.

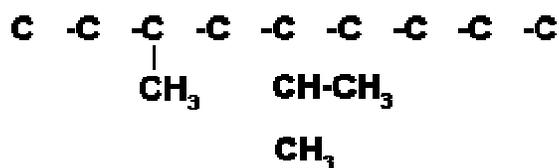


7) 3-METIL-5-ISOPROPILNONANO

Nonano es una cadena de 9 carbonos.

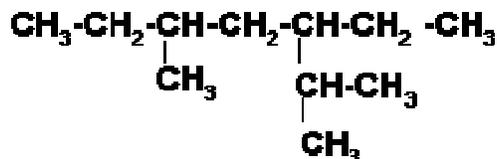


Colocamos los radicales



Los radicales pueden acomodarse de diferentes formas, siempre y cuando conserve su estructural.

Finalmente completamos con los hidrógenos necesarios para que cada carbono tenga sus 4 enlaces.

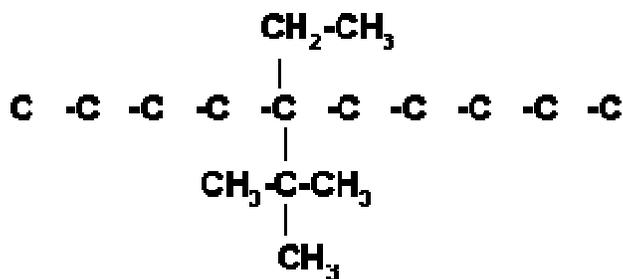


8) 5-TER-BUTIL-5-ETILDECANO

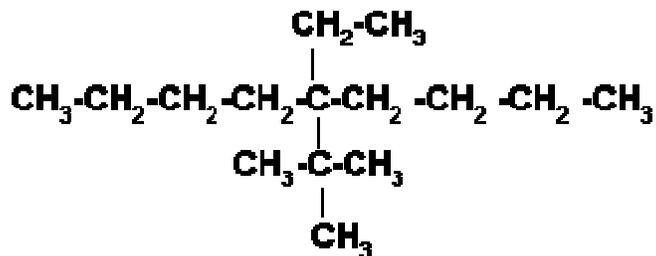
Decano es una cadena de 10 carbonos.



Los dos radicales de la estructura están en el mismo carbono por lo tanto se coloca uno arriba y el otro abajo del carbono # 5, indistintamente..



Completamos con los hidrógenos

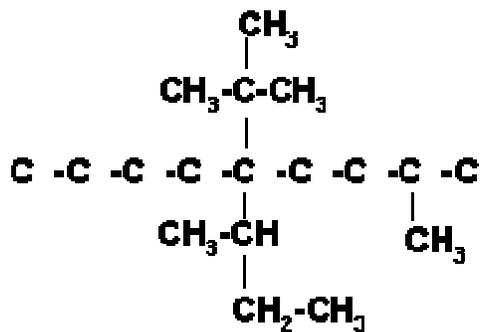


9) 5-SEC-BUTIL-5-TER-BUTIL-8-METILNONANO

Nonano es una cadena de 9 carbonos.



Colocamos los radicales.



Ahora completamos con hidrógeno para que cada carbono tenga 4 enlaces.

Nomenclatura de haluros orgánicos

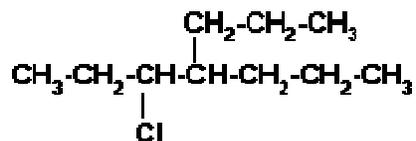
Estructuralmente los **halogenuros de alquilo** son compuestos formados por **carbono, hidrógeno, uno o más átomos de halógeno y enlaces sencillos**. La terminación sistémica de estos compuestos es **ANO** y por tanto son compuestos saturados.

En la nomenclatura sistémica, al seleccionar la cadena principal, **el carbono o los carbonos unidos a alguno de los halógenos, deben formar parte de ella**. En cuanto a la numeración:

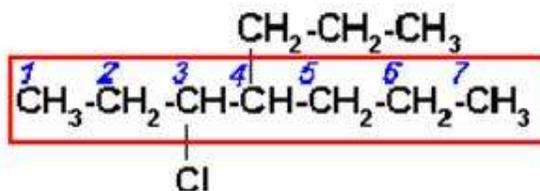
- Se inicia por el extremo más cercano al halógeno.
- Si hay dos halógenos y están a la misma distancia de los extremos, se inicia por el más cercano al de menor orden alfabético.
- Si los halógenos son iguales y están a la misma distancia, nos basamos en otro halógeno si lo hay o en el radical alquilo más cercano.

Ejemplos de nomenclatura de haluros orgánicos

1)



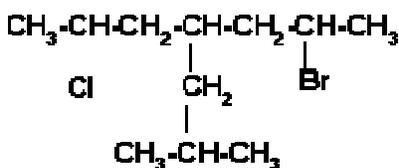
Seleccionar la cadena principal que contenga el carbono unido al cloro.



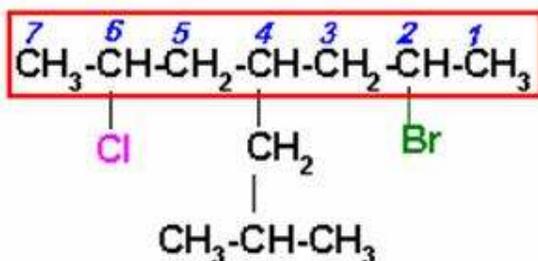
La numeración de la cadena se inicio por el extremo más cercano al átomo de cloro. En nombre del compuesto sería:

3-CLORO-4-n-PROPIlhePTANO

2)



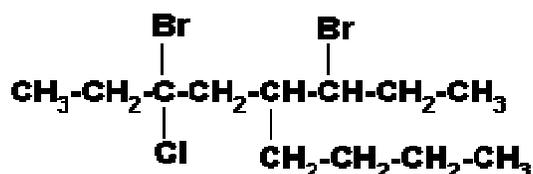
Seleccionar la cadena principal que contenga los dos átomos de carbono que están unidos a un átomo de halógeno (Cl y Br). Como los dos átomos están a la misma distancia de los extremos, elegimos el de menor orden alfabético para iniciar la numeración, o sea el bromo.



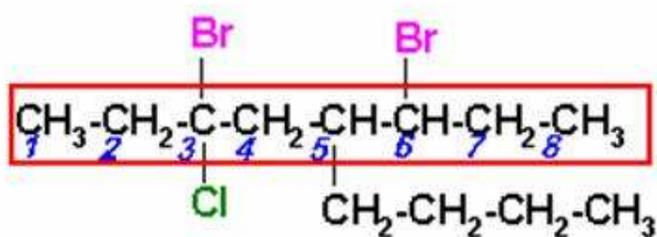
Nombrar los radicales en orden alfabético:

2-BROMO-6-CLORO-4-ISOBUTILHEPTANO

3)

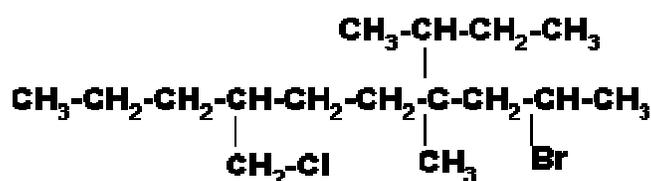


Seleccionar la cadena principal que contenga los carbonos unidos a átomos de halógenos. Al numerar, como los bromos están a igual distancia de los extremos, iniciar la numeración por el más cercano al cloro.

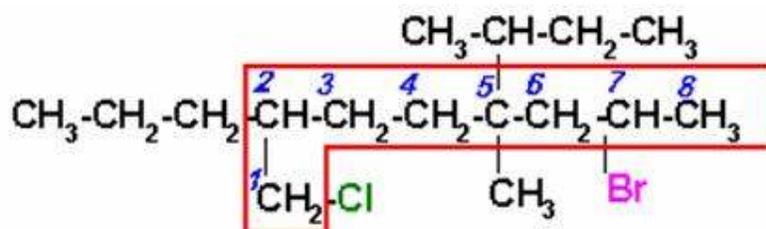


3.6-DIBROMO-5-n-BUTIL-3-CLOROOCTANO

4)

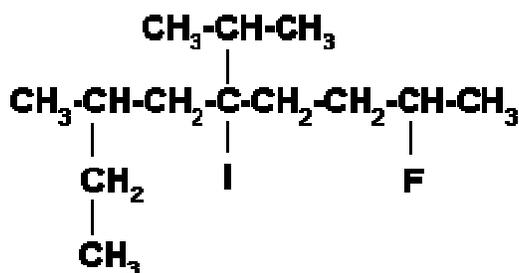


Seleccionar la cadena continua de carbonos más larga que incluya los carbonos unidos a los halógenos. Iniciamos la numeración por el extremo del cloro porque está más cerca que el bromo.

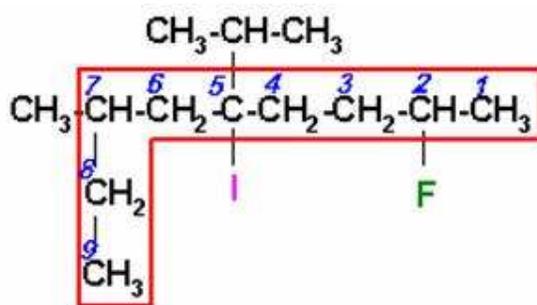


7-BROMO-5-SEC-BUTIL-1-CLORO-5-METIL-2-n-PROPILOCTANO

5)

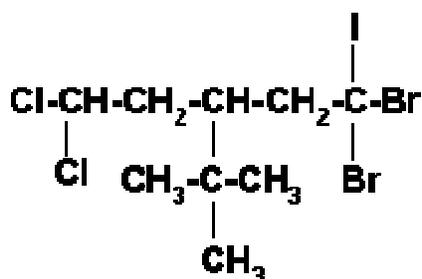


En esta estructura hay yodo y flúor. La cadena principal es la mas larga y que contenga los carbonos unidos al yodo y al flúor. Iniciamos la numeración por el extremo más cercano al flúor.

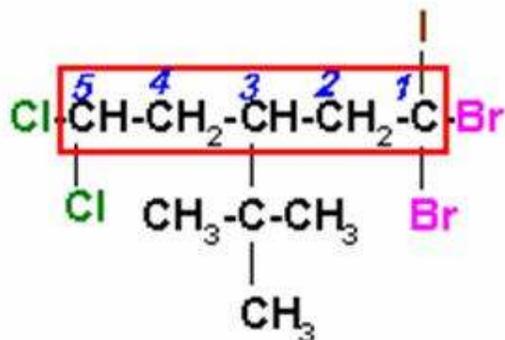


2-FLÚOR-3-ISOPROPIL-7-METIL-5-YODONONANO

6)



Seleccionamos la cadena continua de carbonos más larga que contenga los carbonos unidos a átomos de halógenos. Para la numeración hay halógenos en ambos extremos, pero como en el de la derecha hay 3 y en el de la izquierda dos, empezamos por la derecha.

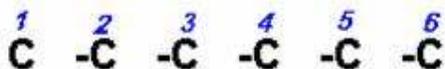


1,1-DIBROMO-3-TER-BUTIL-5,5-DICLORO-1-YODOPENTANO

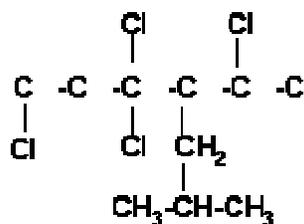
Ejemplos de nombre a fórmula

7) 1,3,3,5-TETRACLORO-4-ISOBUTILHEXANO

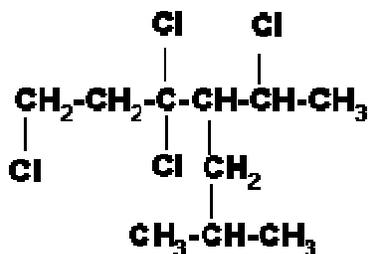
La cadena tiene 6 carbonos que por acuerdo, numeramos de izquierda a derecha.



Colocamos los átomos de halógenos y el radical isobutil en los carbonos señalados.

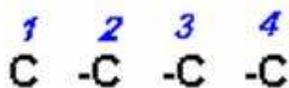


Completamos la estructura con los hidrógenos necesarios para que cada carbono tenga 4 enlaces.

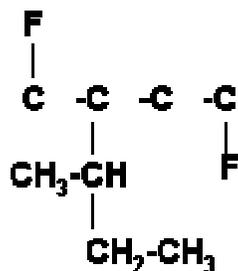


8) 2-SEC-BUTIL-1,4-DIFLUORBUTANO

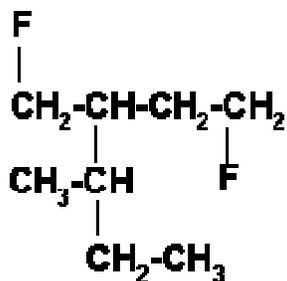
Butano es una cadena de 4 carbonos.



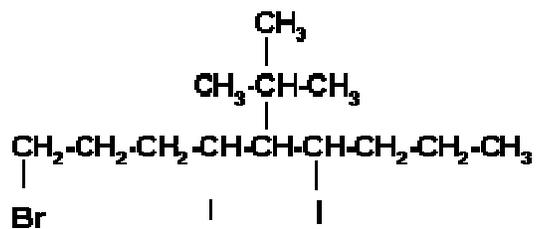
Colocamos los radicales.



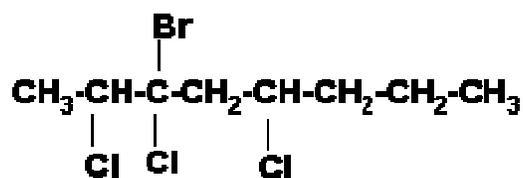
y completamos con los hidrógenos.



9) 1-BROMO-5-TER-BUTIL-4,6-DIYODONONANO

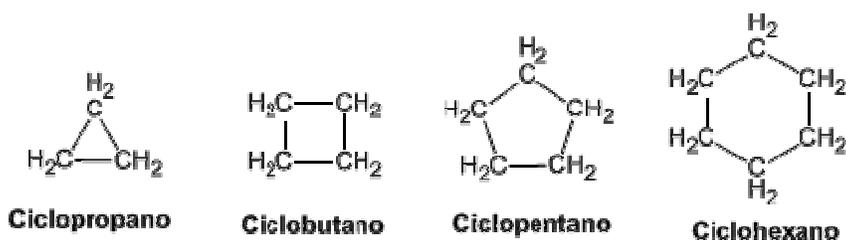


10) 3-BROMO-2,3,5-TRICLOROCTANO

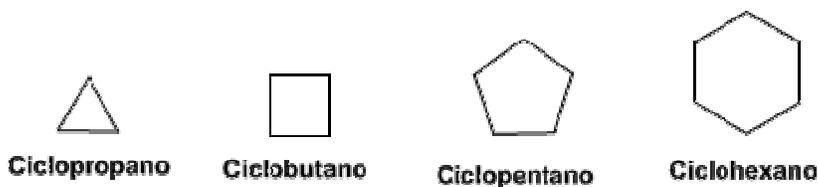


CICLOALCANOS

Los cicloalcanos son alcanos que tienen los extremos de la cadena unidos, formando un ciclo. Tienen dos hidrógenos menos que el alcano del que derivan, por ello su fórmula molecular es C_nH_{2n} . Se nombran utilizando el prefijo ciclo seguido del nombre del alcano.

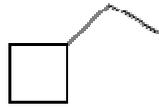


Es frecuente representar las moléculas indicando sólo su esqueleto. Cada vértice representa un carbono unido a dos hidrógenos.

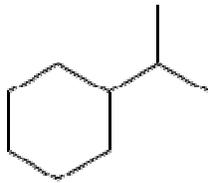


Las reglas IUPAC para nombrar cicloalcanos son muy similares a las estudiadas en los alcanos.

Regla 1.- En cicloalcanos con un solo sustituyente, se toma el ciclo como cadena principal de la molécula. Es innecesaria la numeración del ciclo.



Etilciclobutano



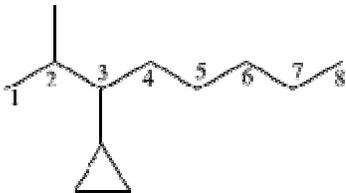
Isopropilciclohexano



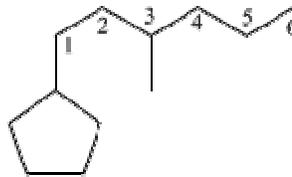
Metilciclopentano

Si la cadena lateral es compleja, puede tomarse como cadena principal de la molécula y el ciclo como un sustituyente. Los cicloalcanos como sustituyentes se nombran cambiando la terminación -ano por -ilo.

Regla 2.- Si el cicloalcano tiene dos sustituyentes, se nombran por orden alfabético. Se numera el ciclo comenzando por el sustituyente que va antes en el nombre.



3-Ciclopropil-2-metiloctano

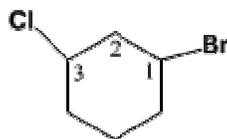


1-Ciclopentil-3-metilhexano

Regla 3.- Si el anillo tiene tres o más sustituyentes, se nombran por orden alfabético. La numeración del ciclo se hace de forma que se otorguen los localizadores más bajos a los sustituyentes.



1-Etil-3-metilciclopentano

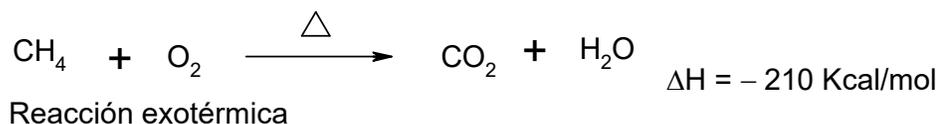


1-Bromo-3-clorociclohexano

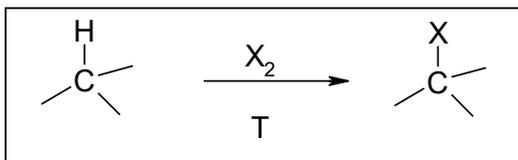
Sinopsis
Reacción de halogenación o
sustracción de hidrógeno

Reactividad de alcanos

- Los alcanos y cicloalcanos están formados por enlaces σ . Los cuales son difíciles de romper por lo que en general tienen una reactividad química limitada. Es decir, son inertes.
- Debido a esto solo reaccionan a temperaturas elevadas o mediante catalizadores que rompan enlaces sencillos.
- Los alcanos son componentes de los combustibles debido a que reaccionan con oxígeno a elevadas T.

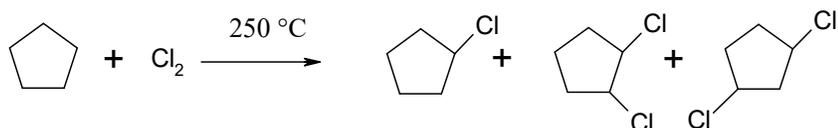
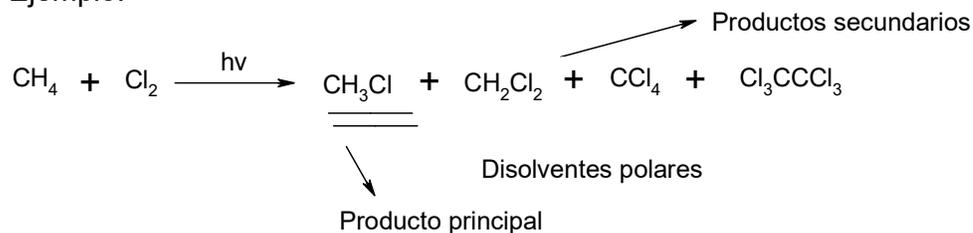


Reacción de halogenación o sustracción de hidrógeno



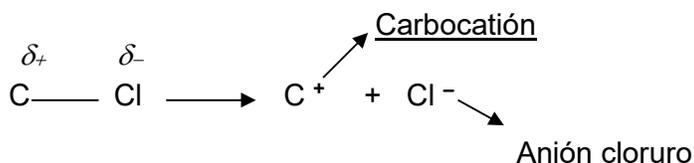
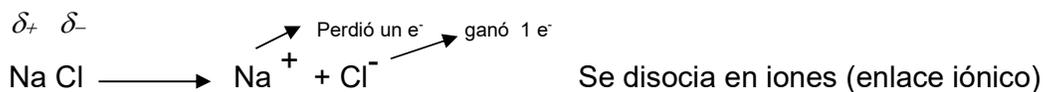
Reaccionan por efecto de la irradiación de luz de frecuencia UV o por temperatura

Ejemplo:



La característica principal en esta reacción es que los intermedios son radicales o radicales libres.

Un radical es una especie inestable que tiene un electrón desapareado en un orbital atómico de un átomo.



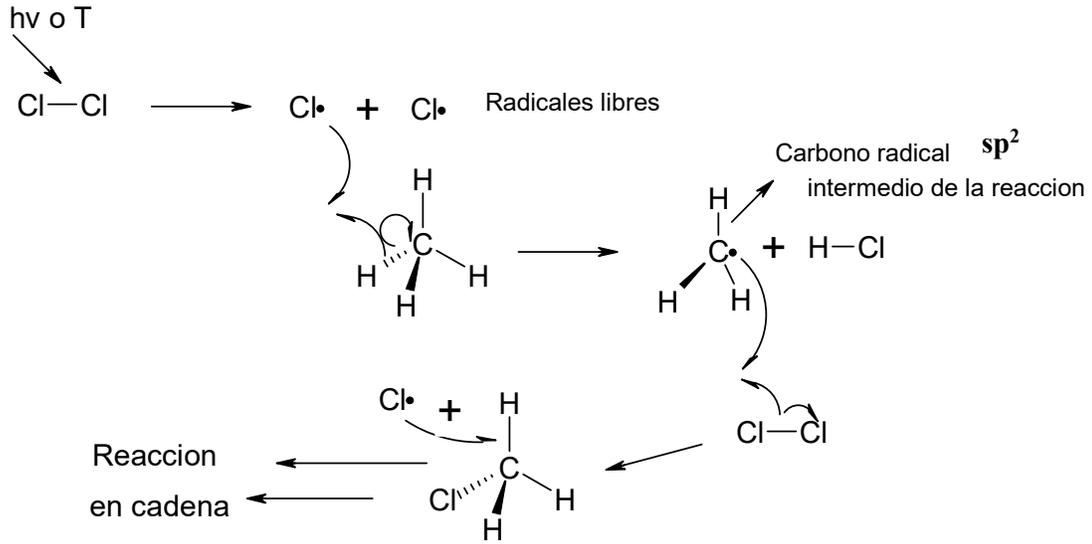
- En el caso del carbono el radical ocupa un orbital con hibridación sp^2 .
- Un radical libre es una especie muy reactiva por lo que siempre es un intermedio de reacción.
- Un radical libre se comporta como un electrófilo que busca $1 e^-$ para estabilizarse.

ELECTRÓFILO \Rightarrow Especie, átomo o grupo funcional que busca electrones.

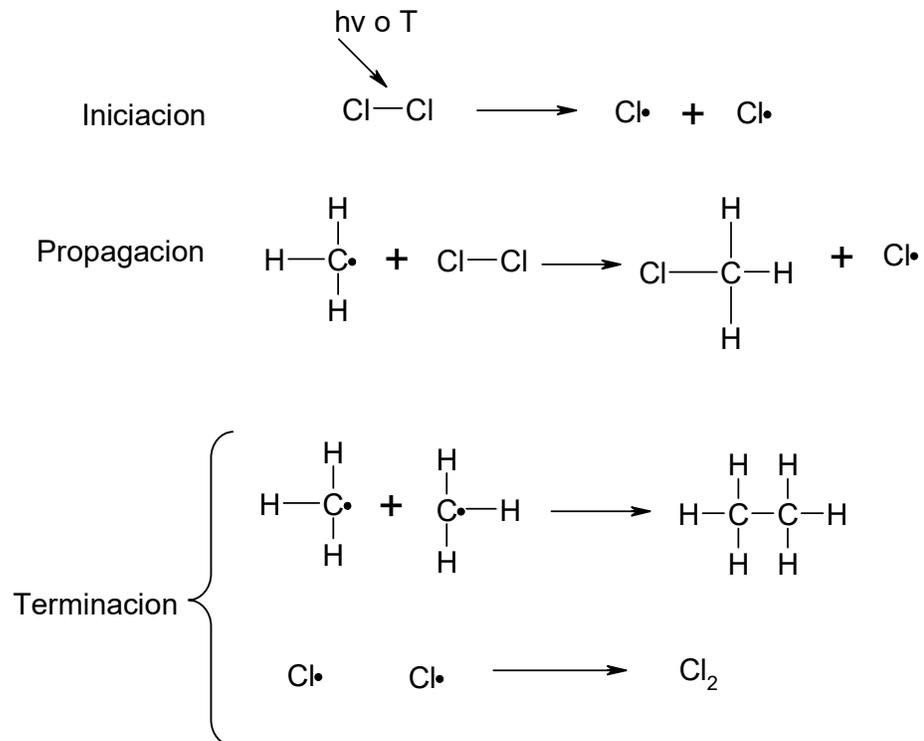
NUCLEÓFILO \Rightarrow Especie, átomo o grupo funcional que tiene electrones para dar.

El electrón lo obtiene de un enlace σ que suele ser un C-H en este caso, porque suele ser más débil que el C-C en alcanos.

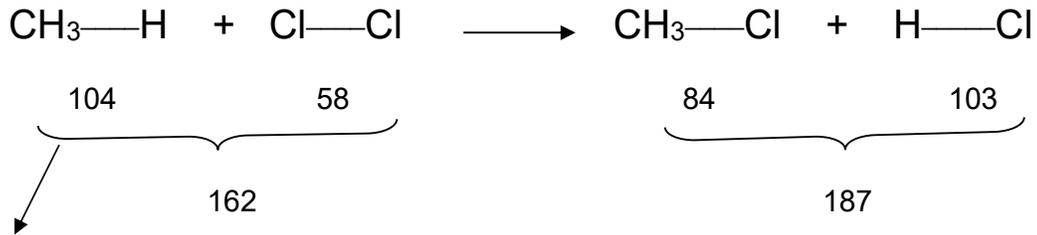
Mecanismo de sustitución o captura de hidrógeno



Las reacciones en cadena por acción de los radicales libres como intermedios de la reacción siempre se componen de 3 etapas:



Concepto de reacción exotérmica / endotérmica



Energías de
disociación de enlace

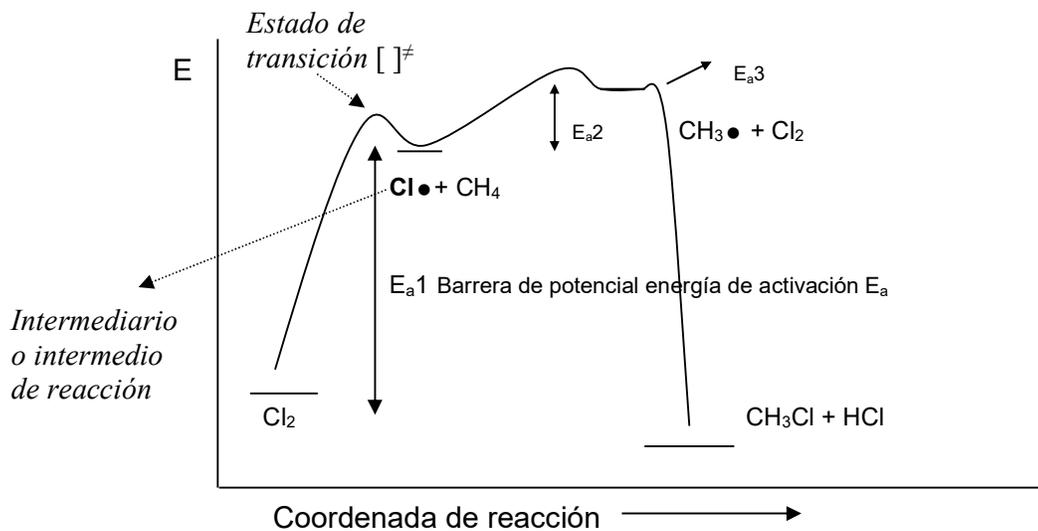
$$\Delta H = 162 - 187 = -25 \text{ Kcal/mol}$$

$\Delta H < 0$ Luego es exotérmica. Se libera calor en la reacción.

Concepto de coordenada de la reacción

Aunque la reacción es exotérmica yo necesito darle calor o energía inicialmente para que esta transcurra.

Esto se puede explicar mediante la coordenada de reacción.



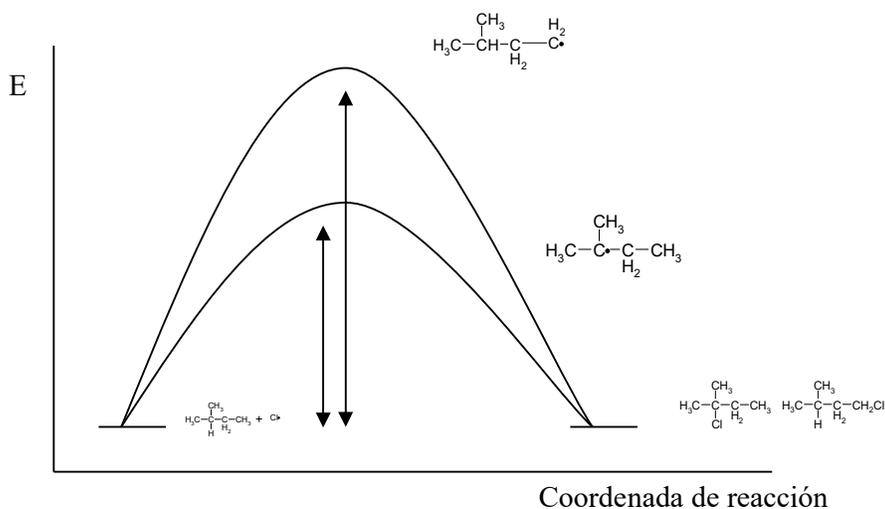
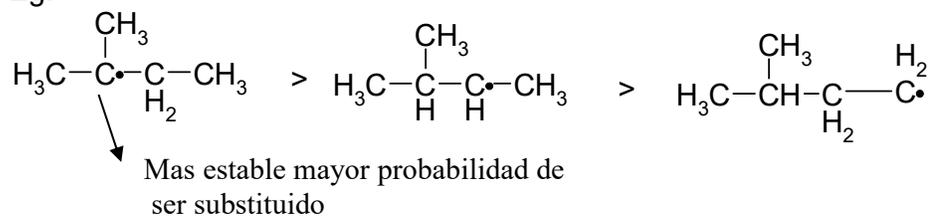
Concepto de estabilidad de un radical

En probabilidades el átomo de hidrógeno terciario es más probable de ser substituido.

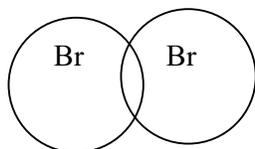
Eso es debido a la estabilidad de los radicales.

Terciario > secundario > primario

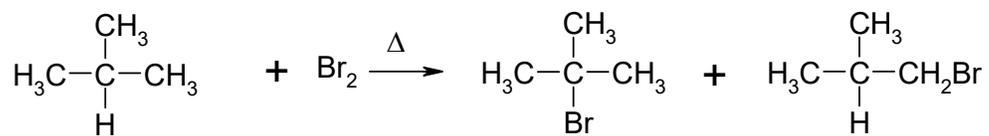
Eg.



En el caso de la bromación la ruptura de Br_2 a $\text{Br}\cdot$ es más fácil. Debido a que la energía de disociación del enlace $\text{Br}-\text{Br}$ es más débil que para romper $\text{Cl}-\text{Cl}$, es más fácil romper el $\text{Br}-\text{Br}$ debido a que como más grande sea el átomo está cada vez menos cohesionado.



Átomo Cl más pequeño está más cohesionado



Esta reacción es endotérmica

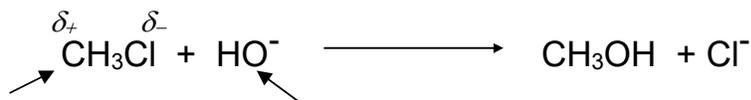
99%

Trazas

Porque se requiere mucha menor energía para sustraer el H por átomos de bromo.

Sustitución nucleófila (S_N) vs eliminación (E). Factores que afectan a la velocidad de la reacción

El estudio para determinar las velocidades de una reacción se denomina cinética.



Carbono electrófilo

Nucleófilo

Esta reacción se denomina reacción de sustitución nucleófila.

La velocidad de esta reacción puede depender de la concentración inicial de uno de los reactivos o de la concentración de ambos [CH₃Cl], [OH⁻].

Si la velocidad depende de las dos se dice que es una reacción de sustitución nucleófila bimolecular

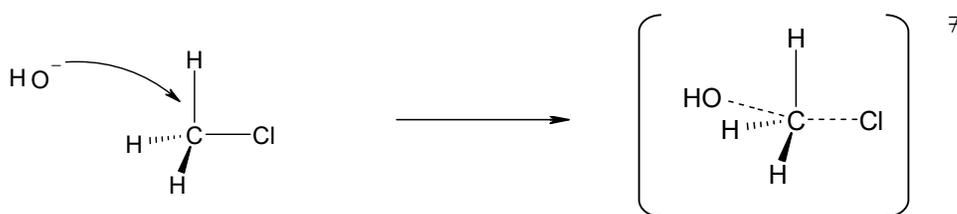
$$v = k_r [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{OH}^-]$$



Constante de velocidad intrínseca para cada tipo de reacción

Se dice que la cinética es de segundo orden S_N2 y la k_r se determina empíricamente.

La reacción tiene lugar molecularmente de la siguiente manera:

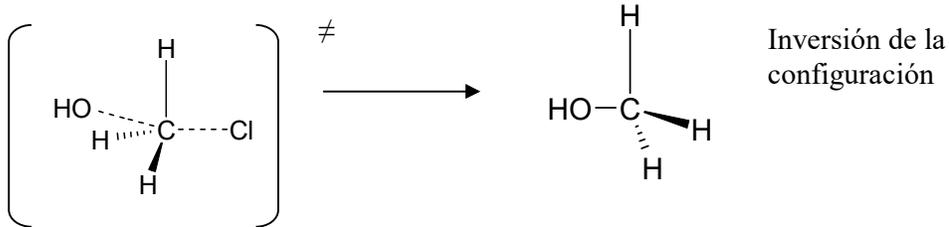
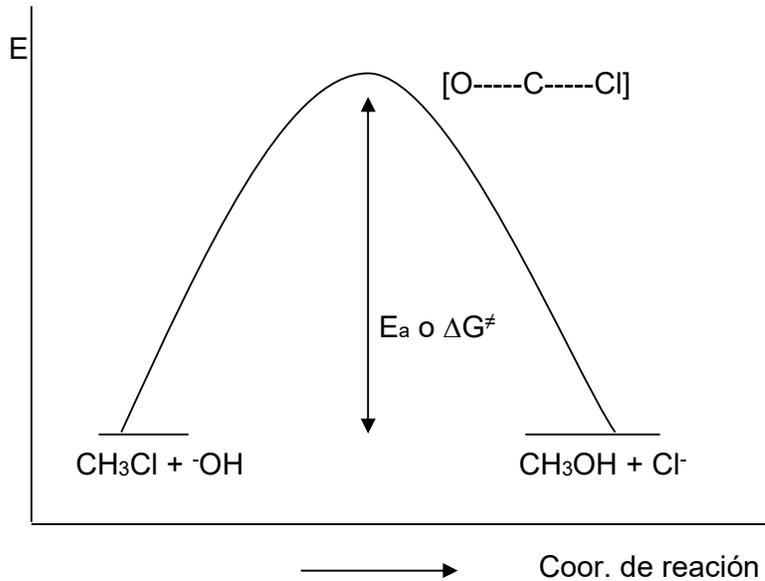


Estado de transición

El ataque por el lado menos impedido estéricamente. Concepto de impedimento estérico.

- La reacción transcurre a través del estado de transición [] ‡ o nivel de energía (variación de energía de Gibbs) en donde hay enlaces parciales de ambos y por eso la velocidad depende de la concentración de las 2 especies. Las dos especies reactivas participan en el estado de transición

- El estado de transición no es una especie o intermedio de reacción es solo un nivel de energía a través del cual tiene que pasar la reacción para convertirse a producto.

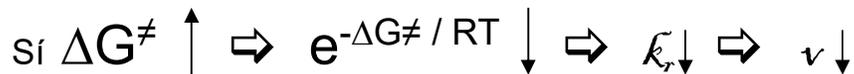


La ΔG^\ddagger o E_a se determina experimentalmente y está relacionada con la constante de velocidad:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Mediante un sistema de ecuaciones se llega a la ecuación final que relaciona la energía de activación o variación de la energía de Gibbs.

$$\tilde{k}_r = \tilde{k}_c e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad \text{o bien,} \quad \tilde{k}_r = \tilde{k}_c e^{-E_a / RT}$$



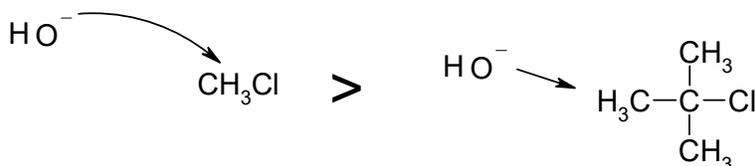
La temperatura tiene un factor importante ya que:



Si la T ↑ aumenta la energía cinética de la reacción \Rightarrow más colisiones entre moléculas \Rightarrow más moléculas con energía suficiente para alcanzar la ΔG^\ddagger .

Factores que influyen a la velocidad de una reacción de S_N2

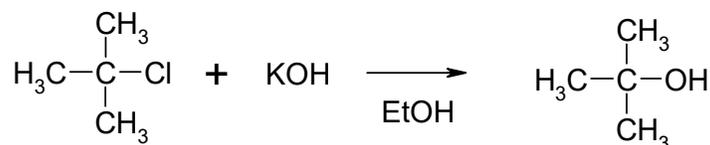
1. la concentración de los reactivos
2. La energía de activación característica de cada reacción (intrínseca) en particular.
3. La temperatura.
4. Los efectos espaciales (efectos estéricos) debido a la forma y tamaño de las moléculas, es decir el proceso de aproximación por el lado menos impedido estéricamente. El efecto estérico puede ser tanto de la molécula que sufre el ataque nucleófilo como de la propia base (nucleófilo) Ej. $(CH_3)_3CO \cdot K^+$ suele ser más base que nucleófilo, luego favorece la reacción de eliminación.



Reacción de sustitución nucleófila unimolecular S_N1

En una reacción S_N1 la velocidad de la reacción depende de la concentración de una de las especies reactivas no de las 2.

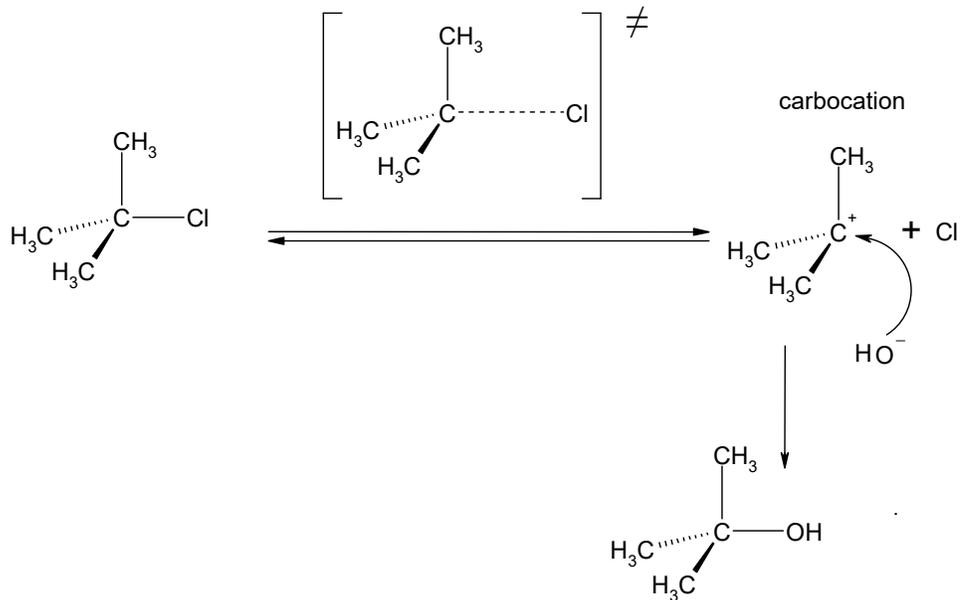
$$v = k_r [\text{Reactivo}]$$



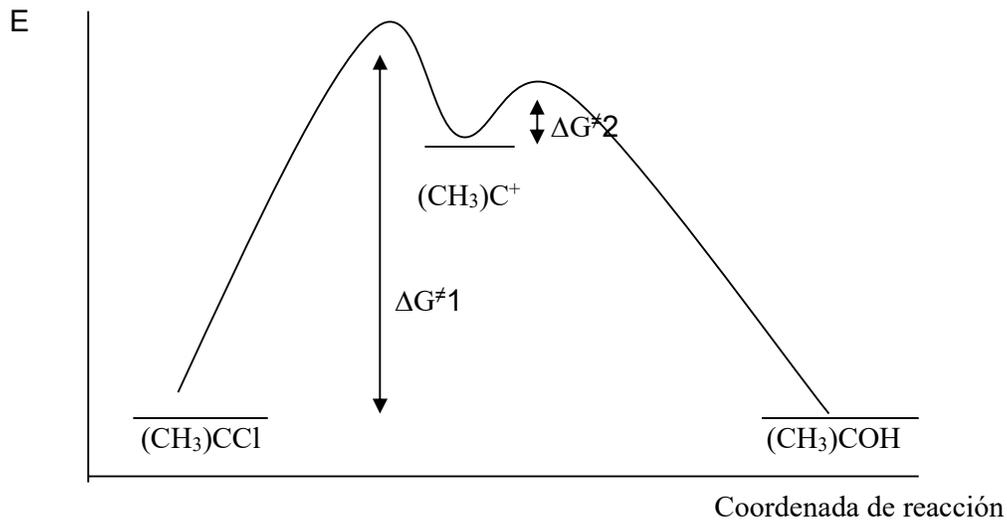
En esta reacción $v = k_r [(CH_3)_3CCl]$

La cinética experimental sugiere que en el estado de transición solo hay cambios en una de las especies \Rightarrow reacción unimolecular.

El producto es el mismo pero el mecanismo de la reacción y el estado de transición son distintos en este caso.

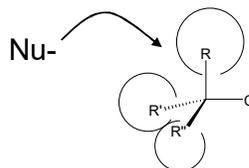


El carbocatión es un intermedio de reacción es una especie que existe, aunque es inestable.



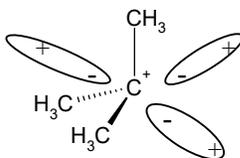
Que sea una reacción de $\text{S}_{\text{N}}1$ o $\text{S}_{\text{N}}2$ es puramente observación experimental. Sin embargo, hay factores que favorecen a una que a otra. La $\text{S}_{\text{N}}1$ se ve favorecida cuando:

- C susceptible de S_{N} está muy sustituido, o lo que es lo mismo,
- Efecto estérico pronunciado

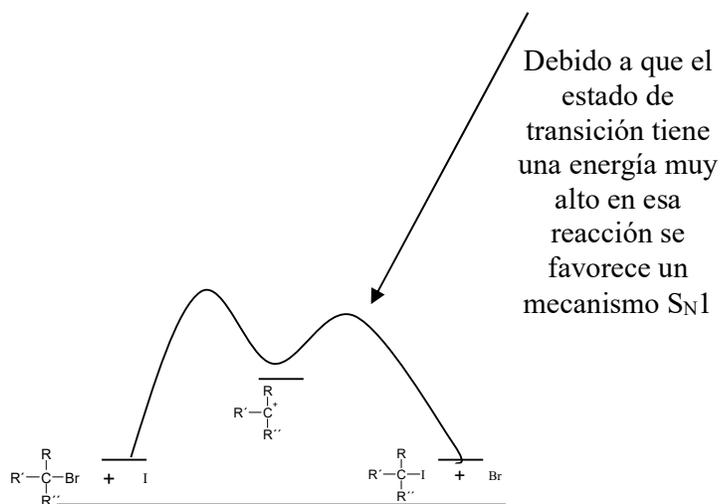
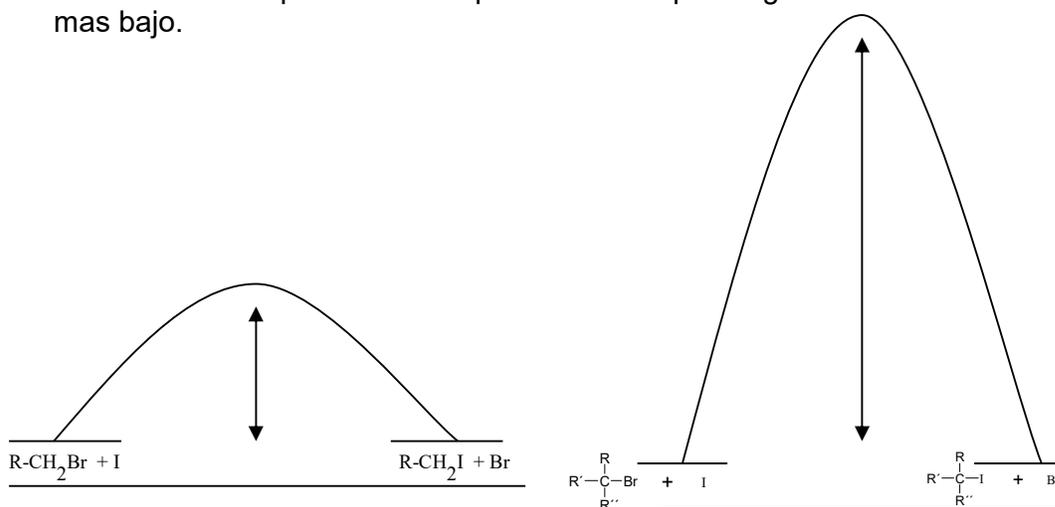


Esto va hacer que el intermedio carbocatiónico sea más o menos estable, lo que va a favorecer más o menos el mecanismo tipo S_N1.

- Efecto de estabilización del intermedio carbocatiónico por parte del disolvente

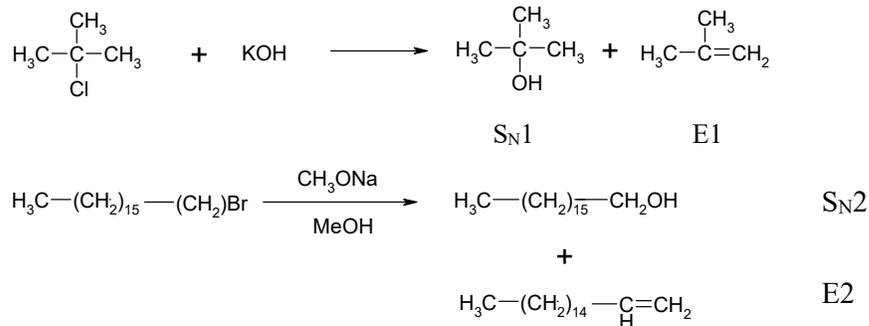


La reacción siempre transcurre por el camino que tenga un estado de transición mas bajo.



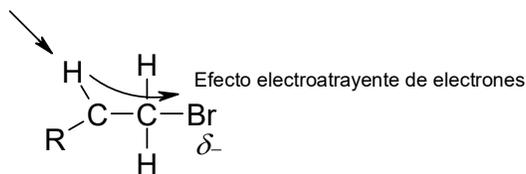
Reacciones de eliminación E1 y E2

En toda reacción de sustitución nucleófila siempre se obtiene algo de subproductos de eliminación. Es debido a que algunos nucleófilos también son bases.

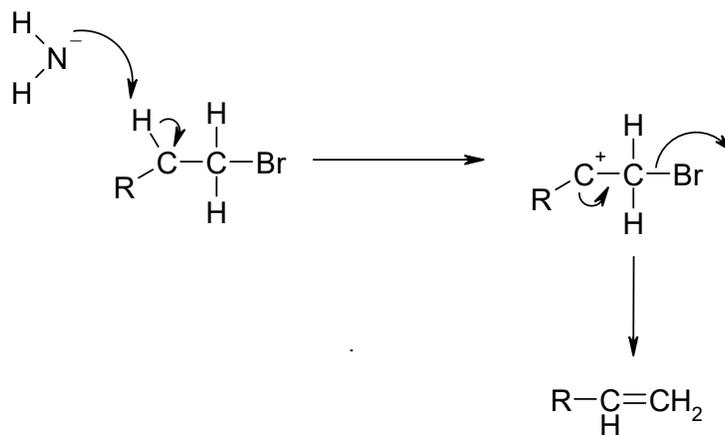


Mecanismo E2

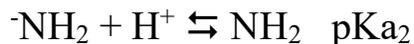
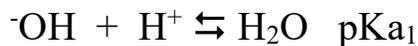
Hidrogeno labil o acido



En contacto con una base fuerte como el NH_2^- puede llegar a arrancarme el hidrógeno en cierta proporción y tener 2 productos el $\text{S}_{\text{N}}2$ y el E2



En una reacción $\text{S}_{\text{N}}2 \Rightarrow$ disolventes poco polares, no efecto estérico y base no muy fuerte, siempre se obtiene mas $\text{S}_{\text{N}}2$ que E2.

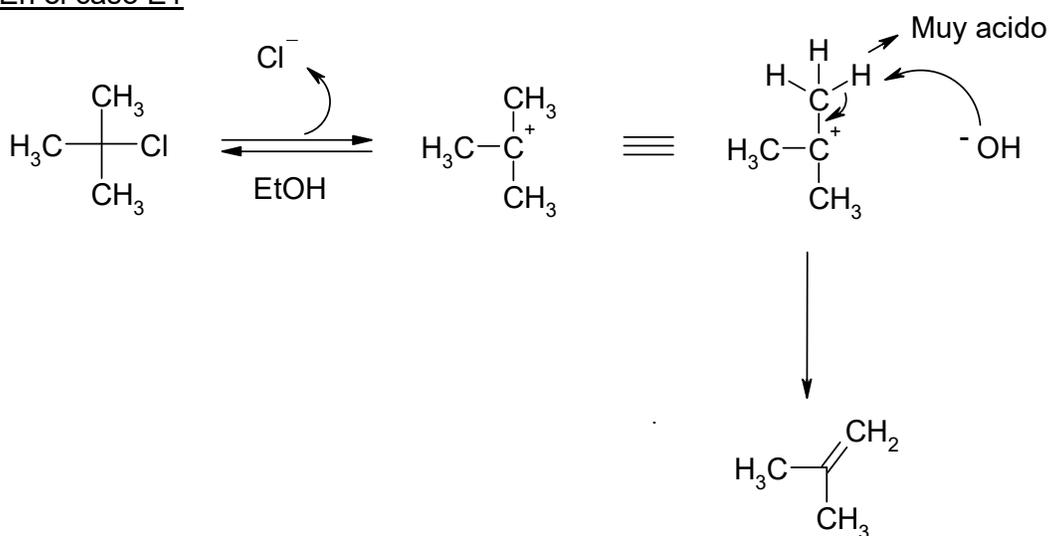


El pKa define la fuerza de una base.

$pK_a = -\log[H^+]$ $pK_{a2} > pK_{a1}$ luego NH_2^- es una base más fuerte que ^-OH que da eliminación.

- Si el ácido conjugado es débil entonces es una base fuerte, tanto $^-NH_2$ como el ^-OH son bases relativamente fuertes además de buenos nucleófilos.
- El Cl^- es un buen nucleófilo pero es una base muy muy débil.

En el caso E1



El C^+ es un electrófilo que quiere electrones, los puede agarrar del $^-OH \Rightarrow S_N1$, o bien, los puede jalar de los electrones vecinos que están en los enlaces adyacentes. Eso implica que los hidrógenos en $C-C-H$ en β están muy sueltos, son lábiles o ácidos, más que en el caso de S_N2 versus $E2$.

Cualquier base relativamente fuerte puede extraer ese hidrógeno \Rightarrow la reacción E_1 siempre se da en reacciones S_N1 . En muchas ocasiones es el producto mayoritario.

Hay bases que favorecen la E_1 o E_2 por efecto estérico de ellas mismas, el más típico es el $tBuOK$.

Sinopsis

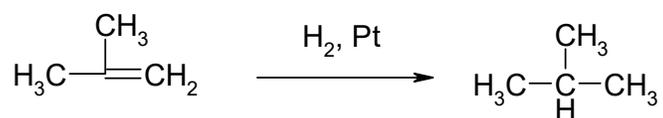
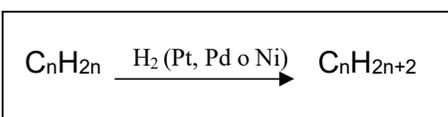
1. Hidrogenación catalítica de alquenos
2. Reacción de Grignard
3. Reacción de acoplamiento
4. Estabilidad de cicloalcanos
5. Ciclohexano (isomería axial y ecuatorial) estabilidad ecuatorial.

CLASE 6

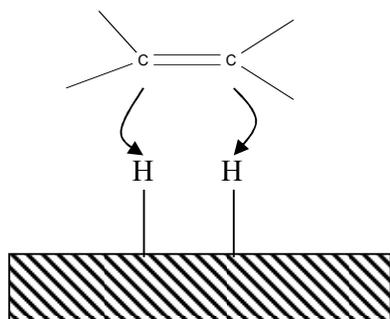
Obtención de alcanos y cicloalcanos

Normalmente estos compuestos se obtienen de fuentes naturales, la mayoría son derivados del crudo del petróleo. Sin embargo, existen reacciones químicas para su síntesis.

- Hidrogenación catalítica de alquenos



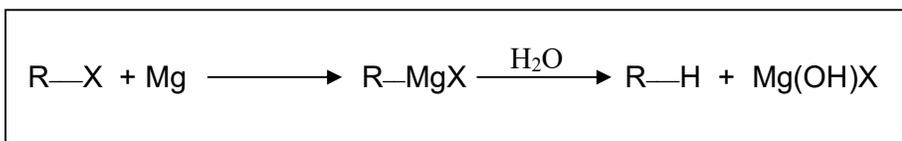
Esquema del mecanismo:



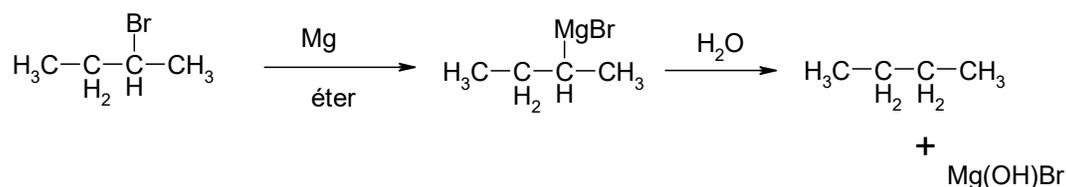
El doble enlace C=C es nucleófilo y ataca a los 2H que están adheridos al metal.

El ataque se da por la misma cara o plano del doble enlace

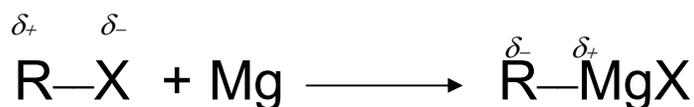
• Reducción de halogenuros de alquilo, la reacción de Grignard con hidrólisis



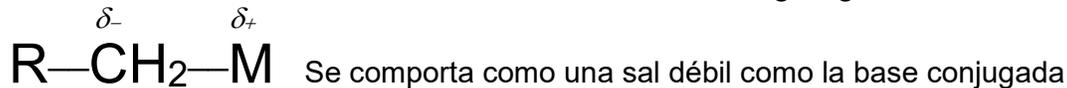
Ejemplo:



Concepto mecanístico:



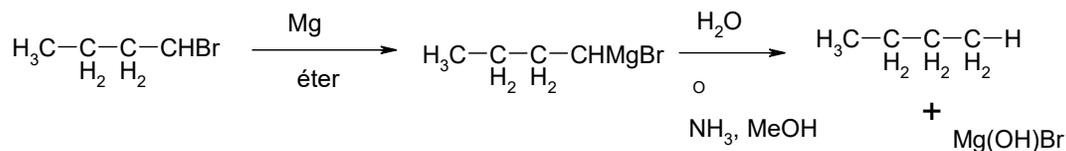
↙
Cambia la polaridad del enlace el átomo C adyacente tiene ahora densidad de carga negativa



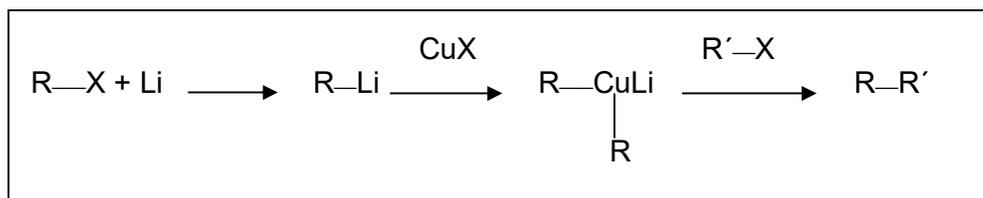
de:



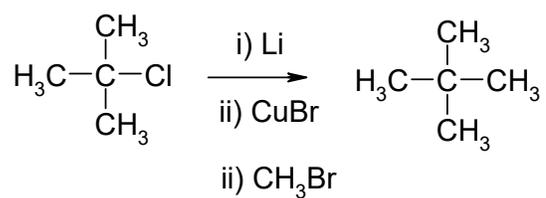
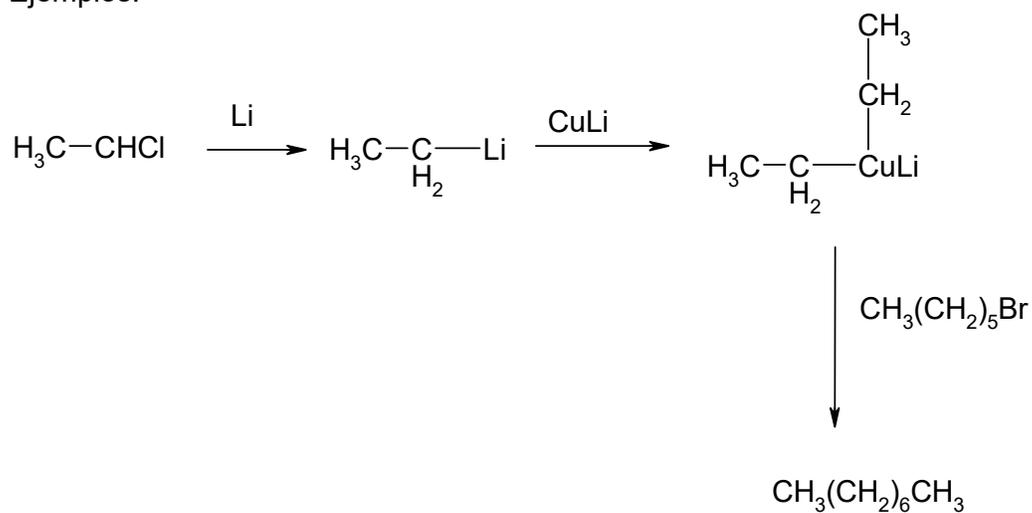
Sin este compuesto se trata con un ácido débil como es el H₂O da el alcano correspondiente por protonación del C.



• Acoplamiento de halogenuros de alquilo primarios con compuestos órgano metálicos



Ejemplos:



Observaciones

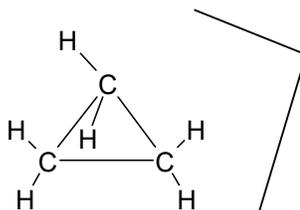
- El mecanismo es desconocido
- Para tener buenos rendimientos el R'X debe ser primario.

Estabilidad de cicloalcanos

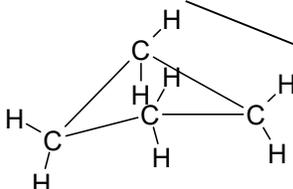
Hidrocarburos de fórmula general C_nH_{2n} en que los átomos de carbono forman un anillo.

Concepto de tensión del anillo:

Ciclopropano
3C en un mismo plano



Ciclobutano
Curvado repulsión de H
adyacentes.



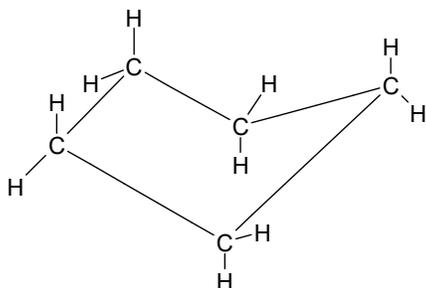
Los ángulos de enlace son muy diferentes a los de hibridación sp^3 convencional u debido a esto existe mucha repulsión. No logran crear un tetraedro alrededor de cada C luego hay mucha repulsión electrónica y atómica.

Esto produce mucha tensión en el anillo por lo que no son compuestos estables.

ANILLOS SUPERIORES \Rightarrow MAYOR ESTABILIDAD

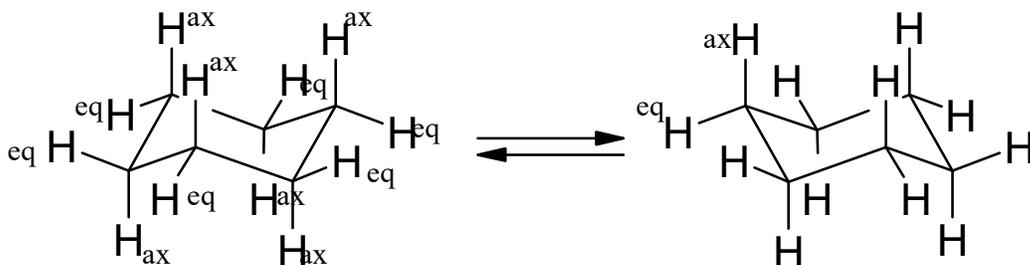
En anillos de 5 y 6 tenemos conformaciones más cercanas a sp^3 lo cual estabiliza el anillo debido a una menor tensión anular.

En el ciclopentano el anillo se tuerce para conseguir la sp^3 .



FORMA DE SOBRE

El ciclohexano adopta una posición conformacional más estable en forma de silla con sus sustituyentes axiales y ecuatoriales en la estructura de silla:



Los axiales se encuentran verticales en la dirección de la punta del vértice y los ecuatoriales se alinean ladeados en dirección a la punta del vértice contigua.

La disposición de los H de esta manera le confiere a los C el poder adoptar la hibridación sp^3 tetraedral lo que implica una mayor estabilidad.

Existen 2 configuraciones de menor estabilidad:

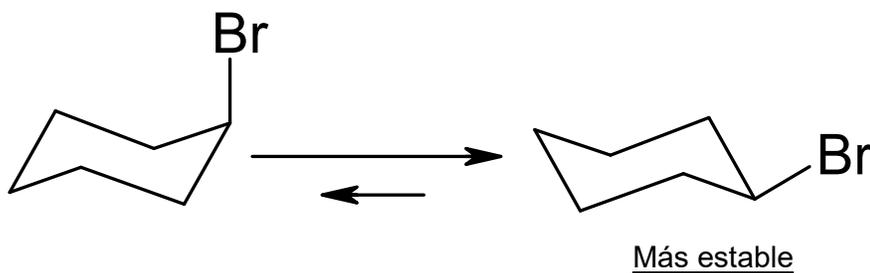


twist



bote

Isomería geométrica en cicloalcanos sustituidos



ISOMEROS GEOMÉTRICOS

Los sustituyentes en ecuatorial son más estables

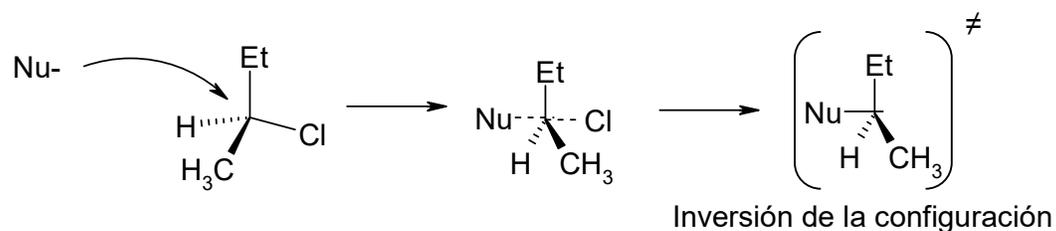
Sinopsis

1. Importancia de la estereoquímica.
2. Representaciones 3D (cuña, Fischer, Newman, caballete)
3. Isómeros clasificación (Constitucionales, conformacionales, configuracionales).
4. Enantiómeros
5. Quiralidad
6. Estereocentro
7. Nomenclatura D y L en proyección Fischer
8. Eritro y treo en proyección Fischer

Estereoquímica**Importancia de la estereoquímica**

La estereoquímica permite saber como están distribuidos los átomos de una molécula en el espacio. De esta forma podemos conocer mejor como ocurren las reacciones químicas.

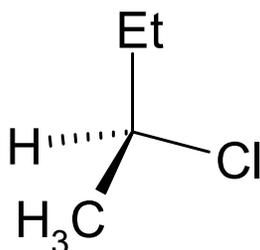
Ejemplo: En S_N2 puede haber inversión de configuración.



Ataque nucleófilo por el lado menos impedido estéricamente

Representaciones tridimensionales de las moléculas en un plano

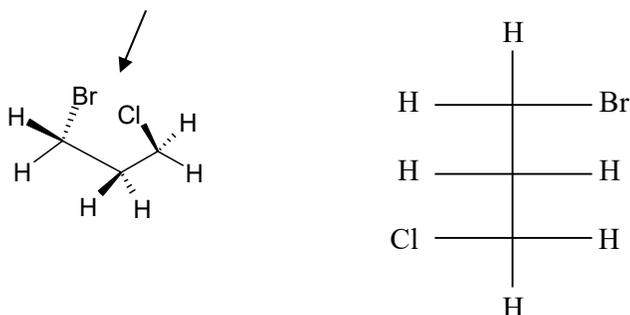
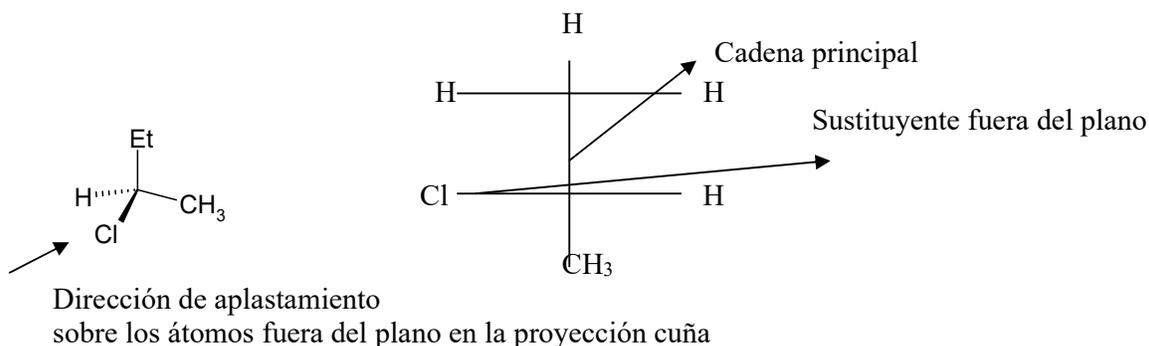
Proyección de cuña (la más usada en química convencional)



Proyección de Fischer (usada en química de carbohidratos y aminoácidos)

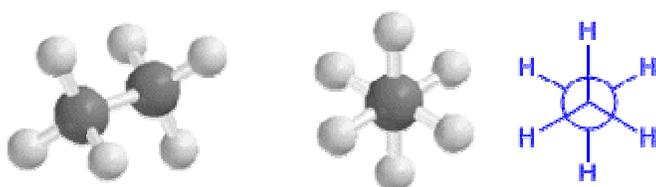
1º.- La cadena carbonada se sitúa en vertical.

2º.- Las valencias que no integran la cadena carbonada resultan horizontales y dirigidas hacia la parte anterior del plano, el aplastamiento de las mismas sobre un plano es directo hacia ellas.

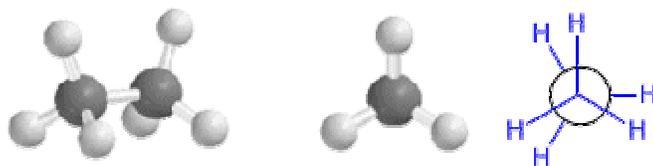


Proyección de Newman

Los carbonos adyacentes en enlaces sencillos están en continuo movimiento mediante giro rotatorio de su enlace. Los enlaces σ pueden girar libremente. En el etano podemos tener dos tipos de conformaciones extremas.



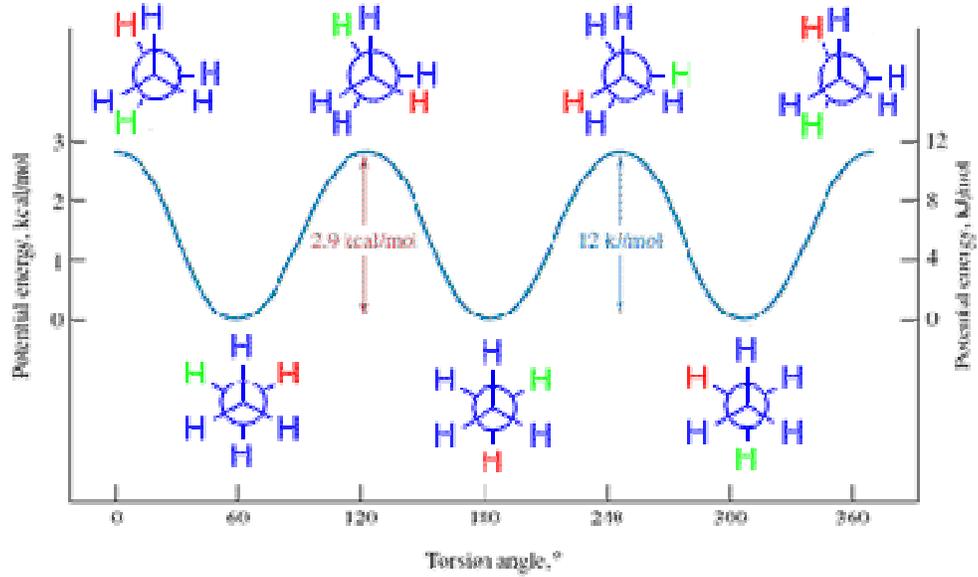
Proyección de la conformación alternada del etano



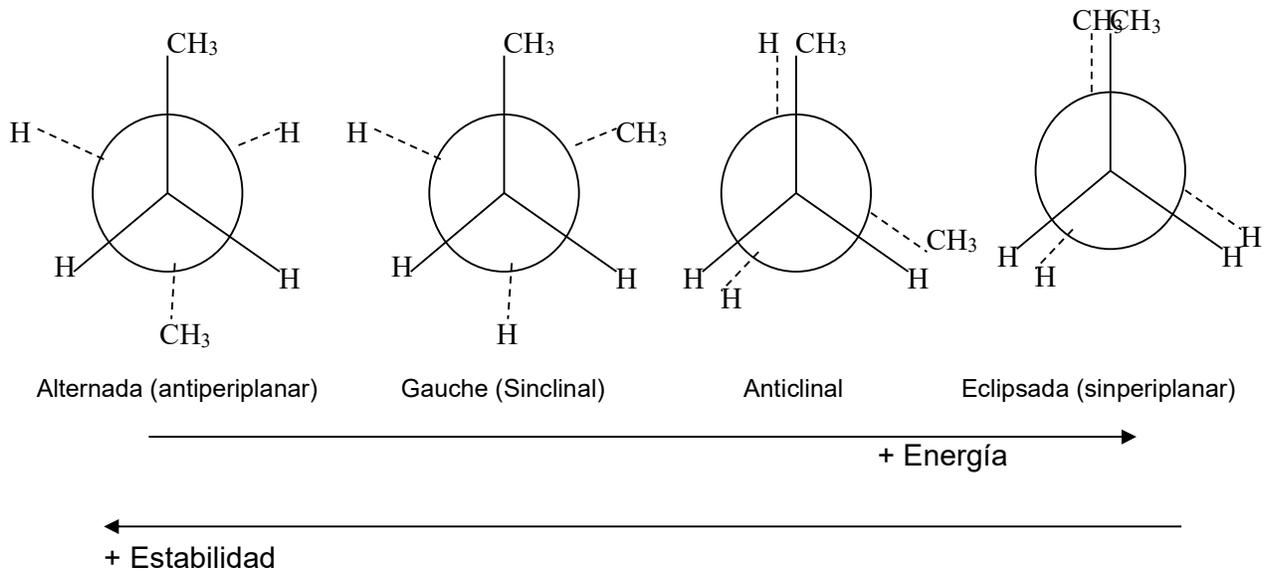
Proyección de la conformación eclipsada del etano

La conformación alternada tiene menos energía luego es más estable y se encuentra en mayor proporción que la eclipsada.

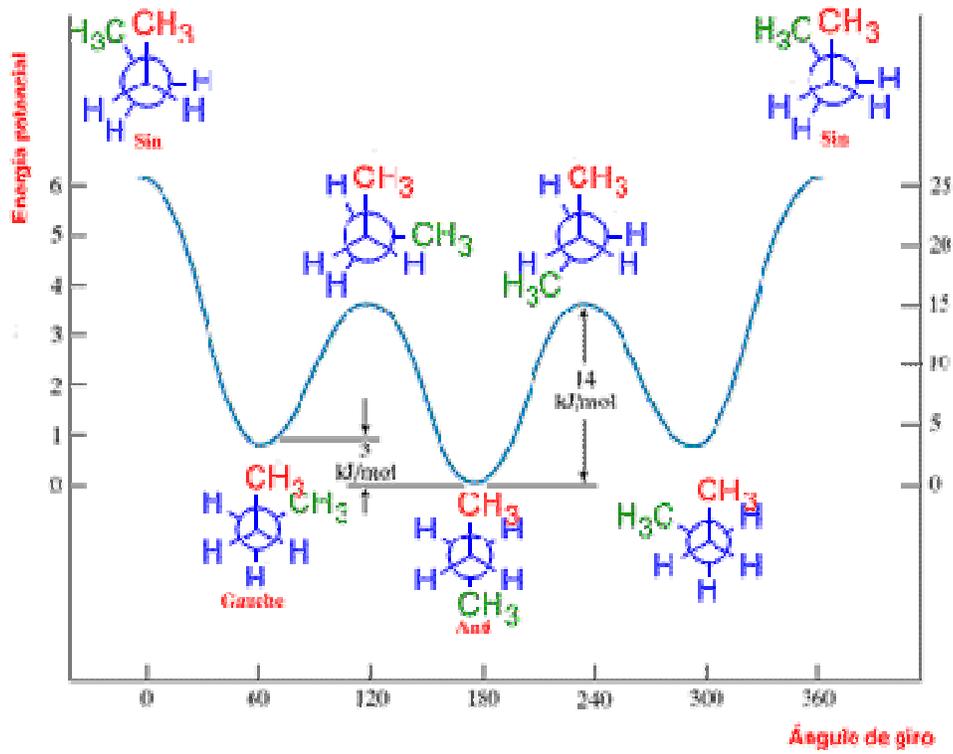
Diagrama de energía potencial



En el caso del butano $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ podemos tener 4 conformaciones características:

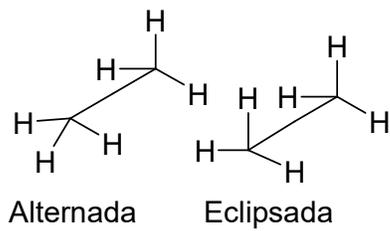


Diagramas de energía de las conformaciones del butano



Proyección de caballete

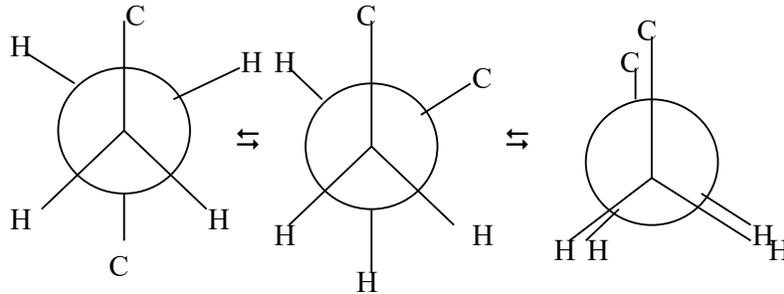
Es la menos usada.



Clasificación de los estereoisómeros

Estereoisómeros: Misma conectividad pero diferentes posiciones en el espacio

1) Estereoisómeros conformacionales: son isómeros intercambiables



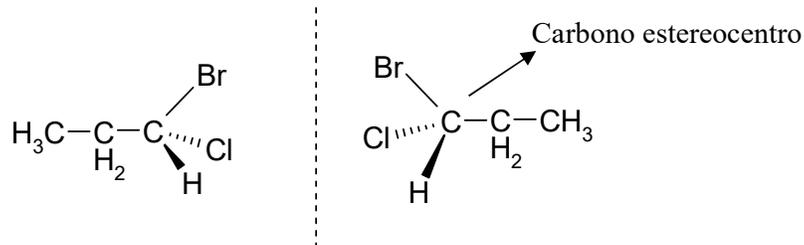
2) Estereoisómeros configuracionales

No pueden intercambiarse entre sí por rotación entorno a enlaces sencillos.
Hay 2 tipos:

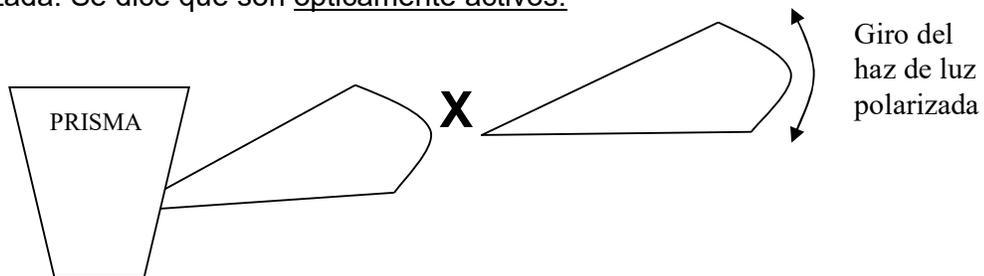
Enantiómeros y diastereoisómeros.

ENANTIÓMEROS

Dos moléculas son enantiómeros cuando son imágenes especulares no superponibles.



No son superponibles, son moléculas distintas. Los enantiómeros tienen una propiedad física distinta y es que desvían en sentidos opuestos la luz polarizada. Se dice que son ópticamente activos.

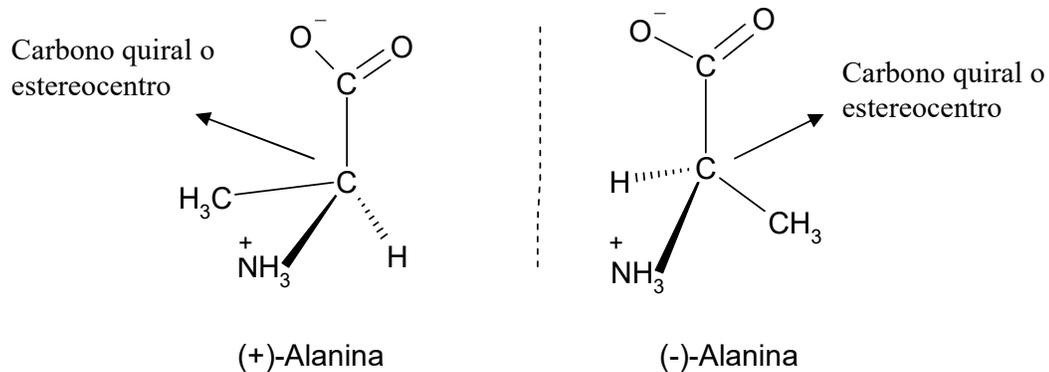


Concepto de quiralidad y aquiralidad

Cuando una molécula no puede superponerse a su imagen especular se dice que es quiral.

Esto es importante en la química en general pero especialmente en sistemas biológicos. Naturaleza solo existe un tipo de enantiómeros de los aminoácidos.

Eg. Aminoácido natural Alanina solo existe en la forma (+).



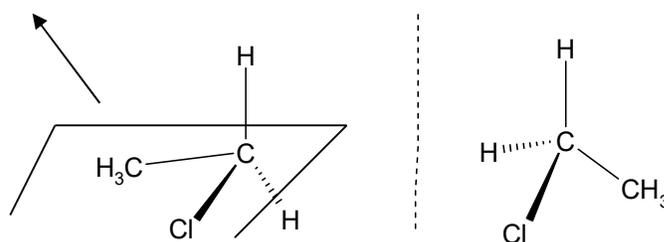
La (-)-alanina gira el plano de luz polarizada en sentido opuesto a las agujas del reloj, y se denomina levorotatoria (l).

La (+)-alanina gira el plano de luz polarizada en sentido opuesto a las agujas del reloj, y se denomina dextrorotatoria (d).

La mezcla de las dos especies por igual o equimolecular se denomina mezcla racémica (±).

Cuando una molécula es superponible a su imagen especular se dice que es aquiral.

Plano de simetría



Si existe un plano de simetría la molécula es aquiral.

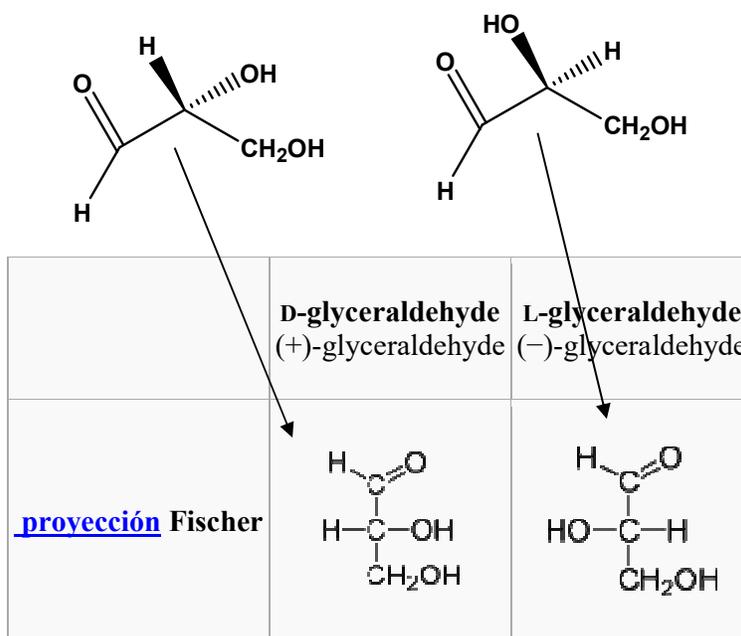
A efectos prácticos para moléculas con un solo estereocentro todos los 4 sustituyentes a ese estereocentro deben ser distintos.

Nomenclatura D y L en la proyección de Fischer

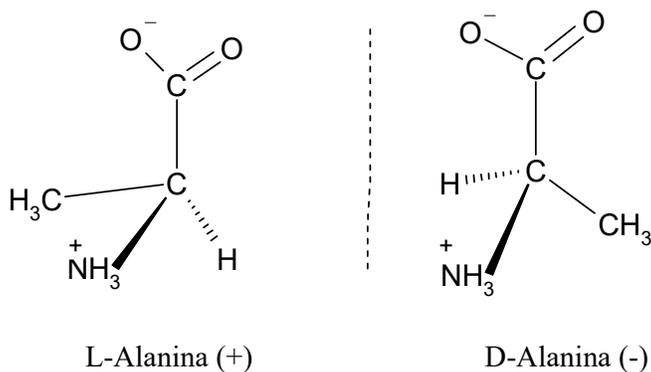
La nomenclatura **D** o **L** puede asignarse a una molécula quiral y se usa en carbohidratos y aminoácidos en proyecciones de Fischer.

D y L no tiene relación con (+) / (-) o *d* / *l*

Cuando se aplica la proyección de Fischer, se denomina isómero **D** al que presenta el grupo funcional a la derecha del espectador e isómero **L** al que lo tiene hacia la izquierda.



Para el caso de la alanina

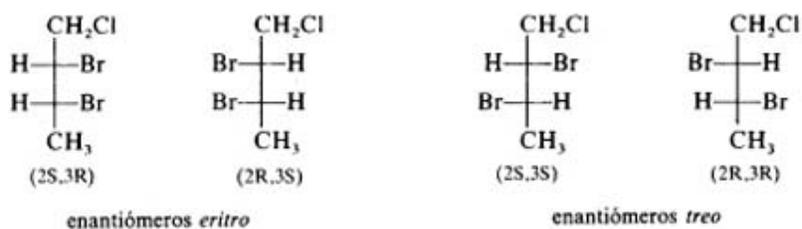


Formas Eritro y treo en la proyección de Fischer

Se emplea también en química de azúcares o carbohidratos. En una representación de Fischer en la que se tienen más de un estereocentro en la cadena principal.

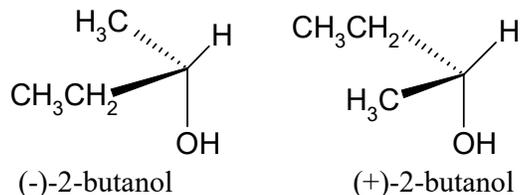
FORMA TREO, los 2 sustituyentes en la representación de Fischer están en lados distintos

FORMA ERITRO, los 2 sustituyentes en la representación de Fischer están hacia el mismo lado.



Reglas de Cahn, Ingold y Prelog

Por medición del polarímetro podemos saber cuando una molécula es *d* o *l* o bien mezcla racémica o bien tenemos un exceso enantiomérico.

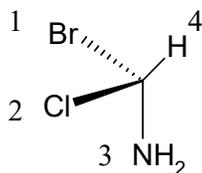


Sin el polarímetro no se sabe si un compuesto es *d* o *l*. Debido a esto se inventaron unas reglas que no tienen nada que ver con el hecho del giro del haz de luz polarizada y nos permiten dibujar las moléculas en el plano tridimensional.

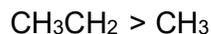
Las reglas se denominan de Cahn, Ingold y Prelog y se asigna R o S a cada estereocentro de la molécula. Se dice que una vez definida una molécula de esta forma se tiene su configuración absoluta.

Reglas de prioridad de asignación de sustituyentes

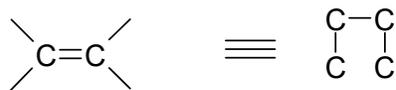
1. Cuanto mayor es el número atómico mayor es la prioridad.



2. Si están unidos átomos idénticos pasa a determinar la prioridad los átomos adyacentes.



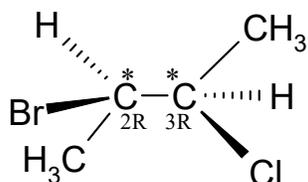
3. Enlaces múltiples cuentan como suma de sus enlaces sencillos.



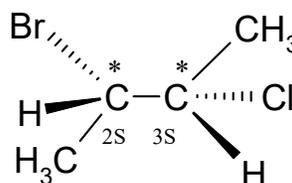
4. Después de asignar se orienta la molécula de forma que el sustituyente de menor prioridad se encuentra lo más alejado posible del espectador y se suma 1-2-3 dando lugar a un giro horario R o anti-horario S.

Sinopsis

1. Diastereoisómeros
2. Formas Meso
3. Cis y trans en ciclos (quiralidad)
4. Estabilidad de ciclohexanos

Diastereoisómeros. Compuestos con 2 estereocentros

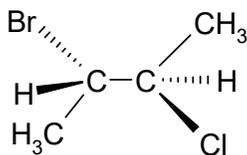
(2R,3R)-2-bromo-3-clorobutano



(2S,3S)-2-bromo-3-clorobutano

A y B son enantiómeros porque son imágenes especulares no superponibles.

Ahora bien si yo hago:



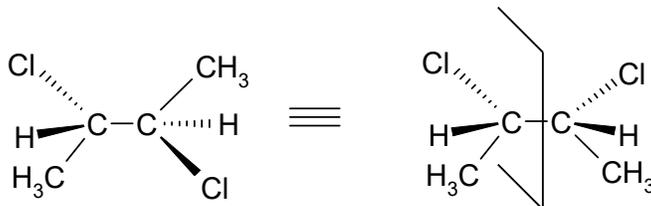
Esta molécula es diastereoisómero de las otras 2 y tiene su imagen especular no superponible enantiómero de ésta. Todas estas son quirales.

Las moléculas estereoisómeras con dos estereocentros que no son imágenes especulares son diastereoisómeros.

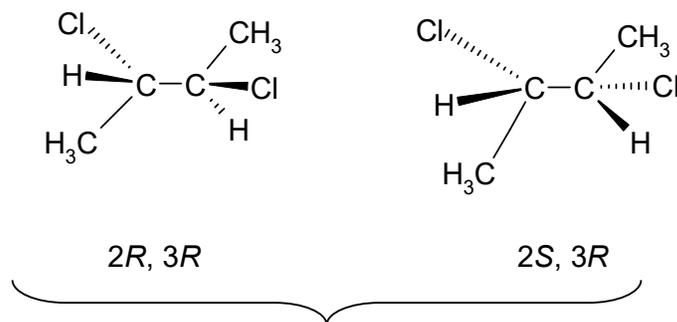
Los diastereoisómeros presentan propiedades físicas muy distintas y pueden separarse por destilación, solubilidad, etc....

Formas meso

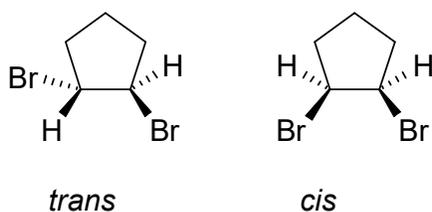
Son compuestos que poseen 2 estereocentros con sustituyentes idénticos y que presentan un plano de simetría luego son quirales.



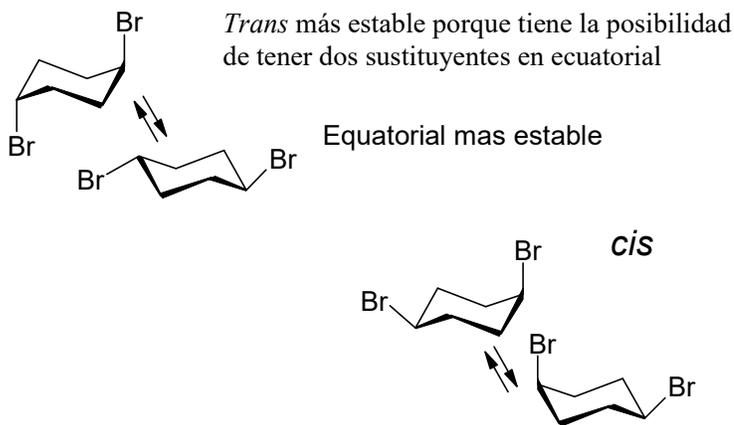
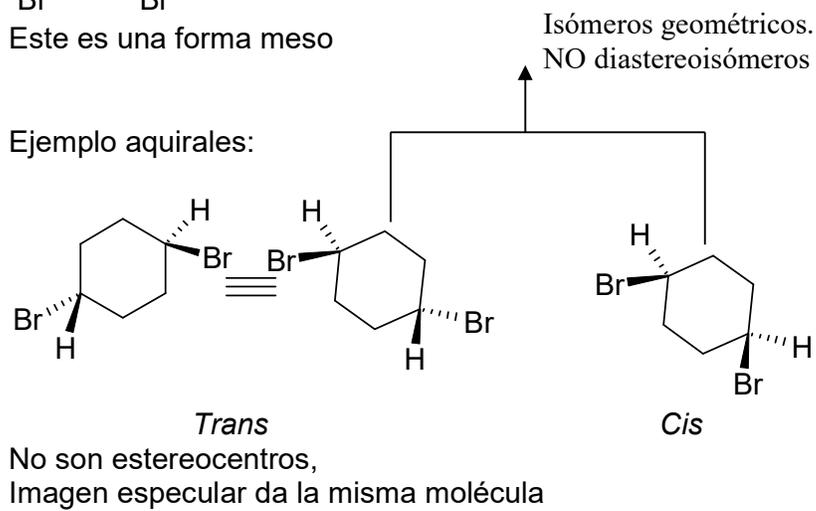
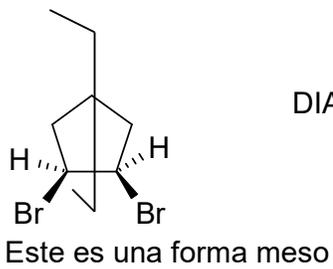
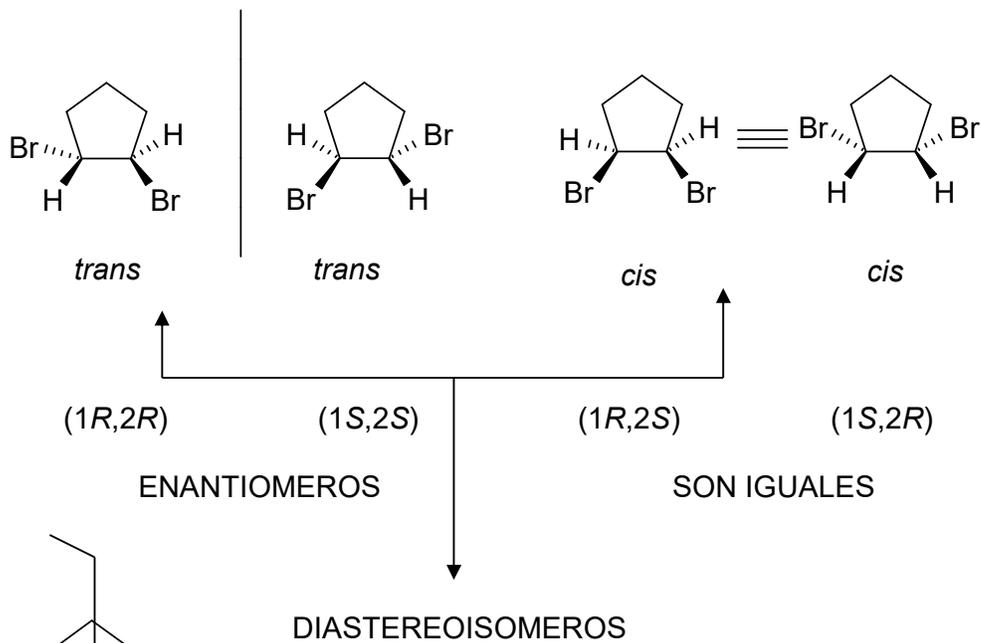
Posee 2 estereocentros pero es aquiral. No tiene actividad óptica. Carbonos no quirales. El 2,3-diclorobutano tiene pues 3 formas, esta y las siguientes enantiómeros quirales.



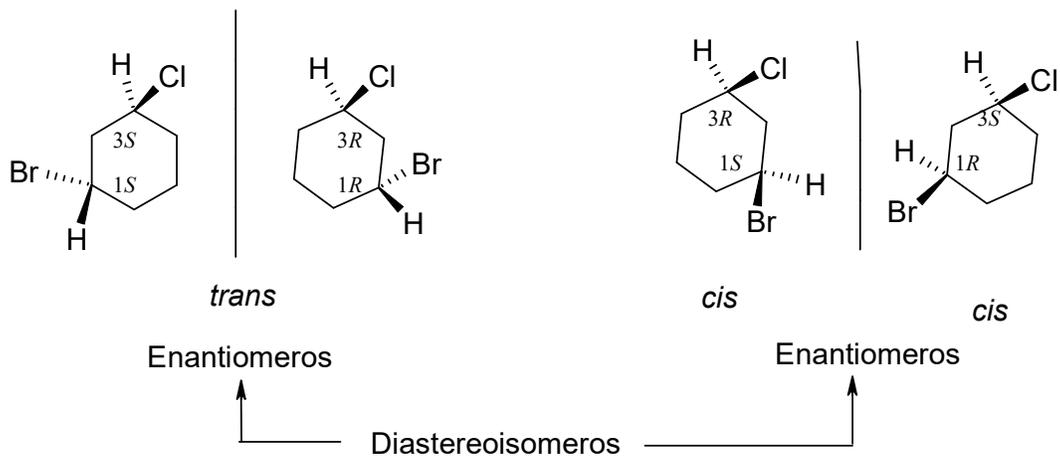
Estereoisomería en cíclicos, *cis* y *trans* en ciclos



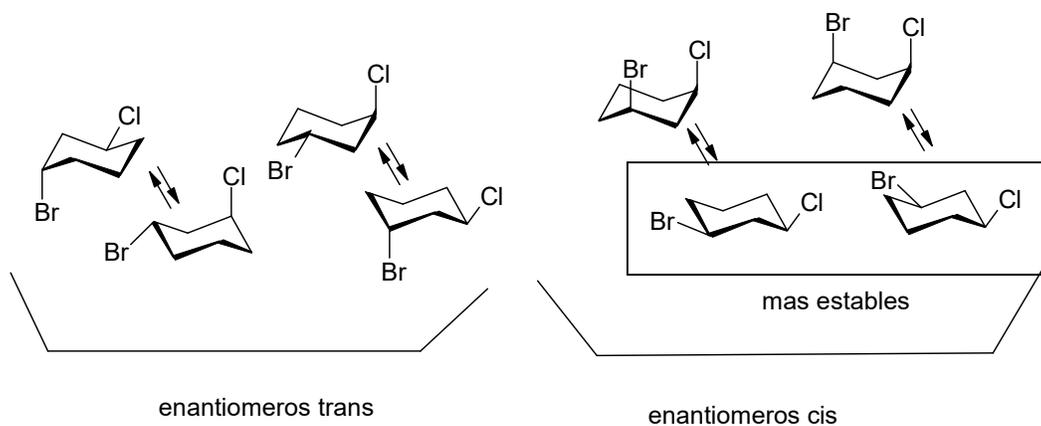
No puede haber rotación en ciclos de los enlaces sigma.



Ejemplo:



Estabilidad dependiente de la conformación de ambos:



En este caso los isómeros *cis* con la configuración indicada entre paréntesis son los más estables.

Sinopsis
ALQUENOS
Nomenclatura
Estructura de los alquenos
Estereoisomería *cis/trans E/Z*
Propiedades físicas de los alquenos
Calores de hidrogenación

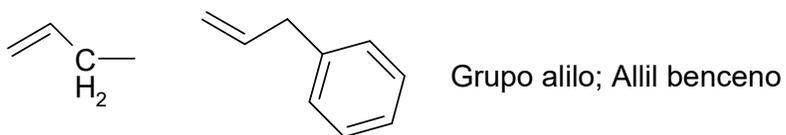
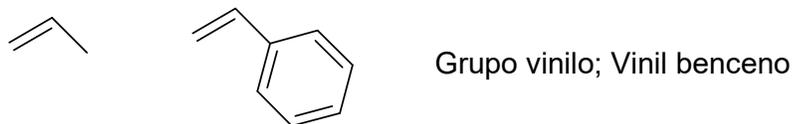
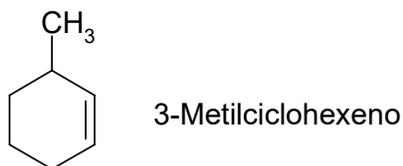
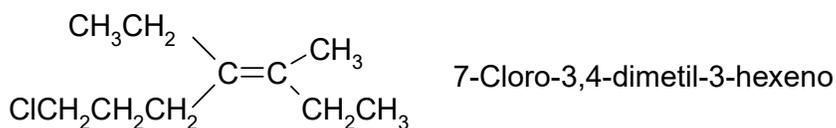
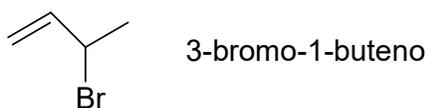
CLASE 10

ALQUENOS

Nomenclatura de alquenos

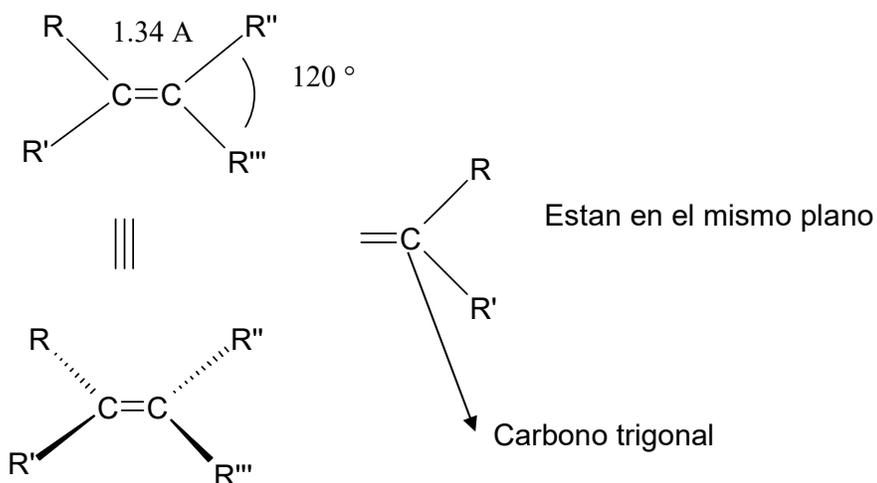
Sufijo -eno

Doble enlace tiene prioridad sobre halógenos pero no sobre enlaces C-O.



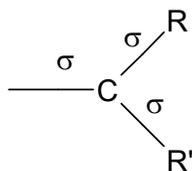
Estructura de los alquenos

El doble enlace es mas corto y cada carbono con sus sutituyentes están en el mismo plano

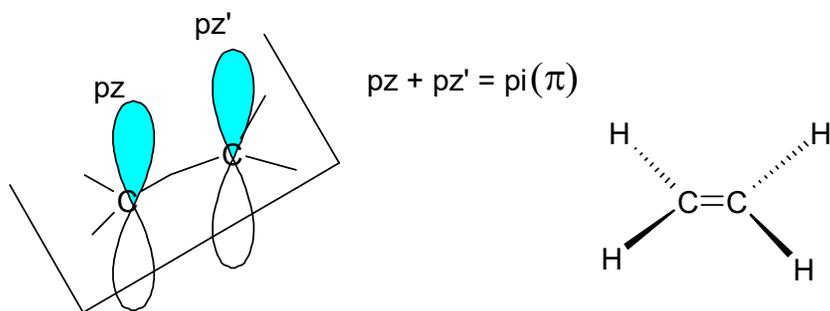


C: $2s^2 2p^2$

$2s + 2p_x + 2p_y \Rightarrow$ Tres orbitales híbridos sp^2 formando enlaces sigma (σ).



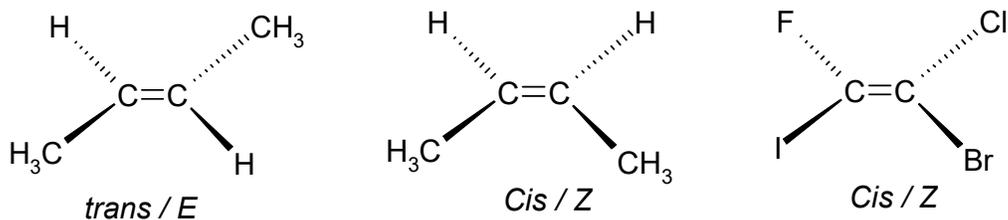
El orbital atómico p_z forma enlaces pi (π) es perpendicular al plano de la molécula.



La molécula de eteno tiene 5 σ y 1 π

Isomería de alquenos

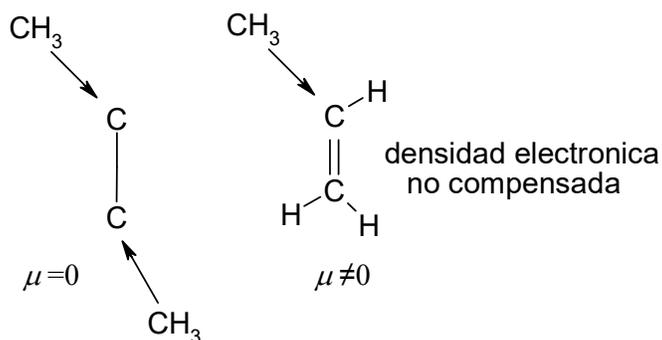
En alquenos el carbono de un doble enlace nunca será un estereocentro. Aplica *cis/trans* y también solo en alquenos *Z/E*.



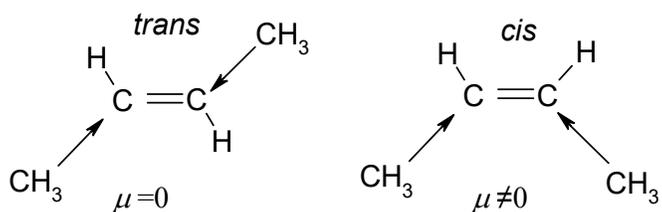
Propiedades físicas de los alquenos

Aplican los mismos conceptos antes vistos con los alcanos.

Sin embargo, a diferencia de los alquenos estos tienen cierta polaridad neta, aunque es muy baja.



Esto solo para obviamente alquenos asimétricos o alquenos *cis/Z*.



En cuanto al Pf. y Peb. estos aumentan con el peso molecular:

Alqueno	Pf. °C	Peb. °C
CH ₂ =CH ₂	-169	-102
CH ₃ CH=CH ₂	-195	-48
CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	-185	-6.5
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂	-138	100
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	-87	171
<i>cis</i> (Z)-2-buteno	-139	4
<i>trans</i> (E)-2-buteno	-106	1

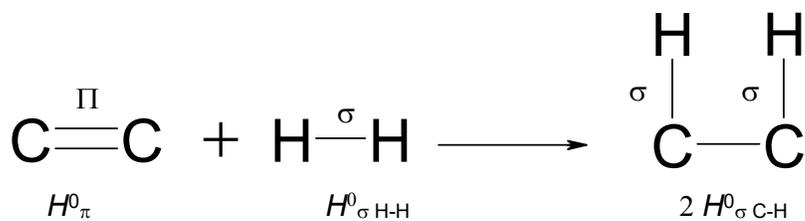
En *trans* no hay momento dipolar mientras que en *cis* existe cierta polaridad. La polaridad hace aumentar el Peb.

Cis es menos simétrico luego se empaqueta peor en redes cristalinas, lo cual implica que su Pf es menor a su homólogo *trans*.

Calores de hidrogenación

El calor de hidrogenación es una medida para determinar la estabilidad de un alqueno.

Esta se basa en la reacción de hidrogenación catalítica.



$$\Delta H = H^0_{\pi} + H^0_{\sigma \text{ H-H}} - 2H^0_{\sigma \text{ C-H}}$$

Se rompe 1 π y 1 σ para formar 2 σ C-H. Esta reacción libera calor luego es exotérmica $\Delta H < 0$

Esta reacción de hidrogenación catalítica siempre es exotérmica ¿Por qué? Porque los 2 nuevos enlaces σ C-H son más fuertes que los π C-C y los σ H-H que se rompen.

La cantidad de calor desprendida en esta reacción se denomina “Calor de hidrogenación” que es lo mismo que el valor de la $|\Delta H|$ en valor absoluto, es decir en positivo.

Si el calor de hidrogenación de un alqueno, es decir su ΔH de la reacción de hidrogenación catalítica, es superior a otro quiere decir que el primero es menos estable que el segundo. $|\Delta H| \uparrow \Rightarrow$ reactividad \uparrow

Ejemplo:

Si el ΔH de una reacción es -100 Kcal/mol eso implica que su calor de hidrogenación es de 100 Kcal/mol

El de otra es -50 Kcal/mol eso implica que el calor de hidrogenación es 50Kcal/mol.

Calor de hidrogenación 1 > calor de hidrogenación 2 luego:

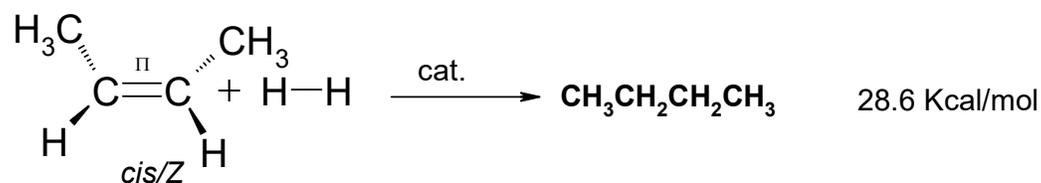
1 es menos estable que 2, porque como mas inestable sea el alqueno más exotérmica es la reacción.

Calor de hidrogenación:

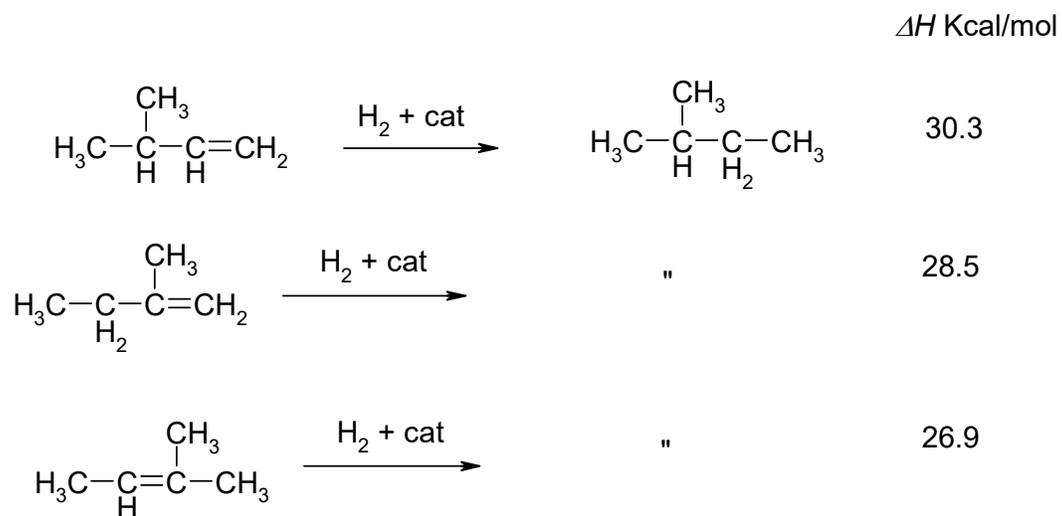
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 30 Kcal/mol

trans $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 27.6 Kcal/mol

El alqueno terminal es más inestable luego su reacción de hidrogenación es más exotérmica debido a que la ruptura del enlace π C=C tiene una energía de disociación de enlace mucho menor.



Luego el *cis/Z* es más propenso a la hidrogenación catalítica que el *trans/E*. Es pues el alqueno más inestable



Como mas sustituido está el doble enlace mas estable es, luego menos reactivo químicamente. A igualdad de sustituciones el *trans/E* es más estable, es decir, menos reactivo, que el *cis/Z*.

Sinopsis

Síntesis de alquenos

Deshidratación de alcoholes en medio ácido

- Regla de Saytzeff
- Efecto de transposición

Eliminación E1

Eliminación de di-halogenuros vecinales

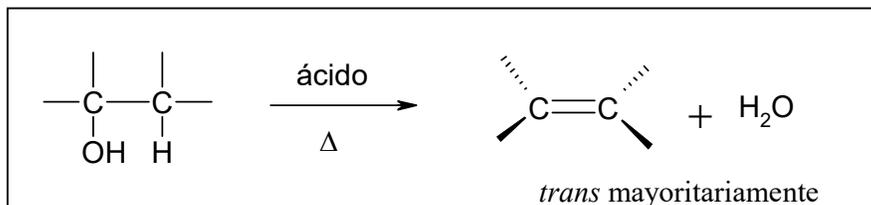
- Base
- Zn/H₂O

CLASE 11

Síntesis de ALQUENOS

Deshidratación de alcoholes en medio ácido

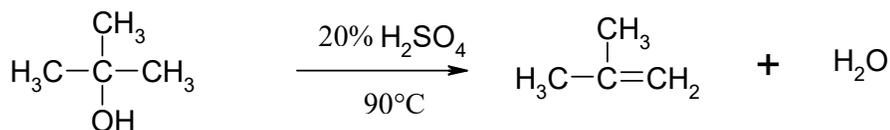
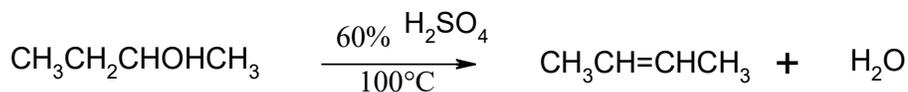
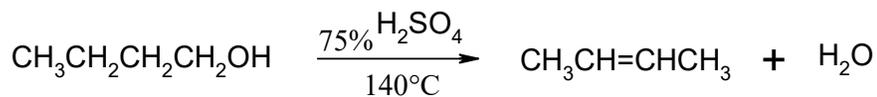
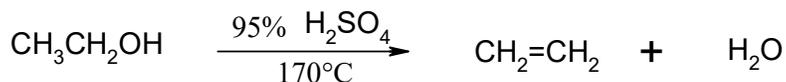
Esta reacción es promovida por ácido



Se puede utilizar ácido H₂SO₄ ó H₃PO₄ (H₃O⁺).

REGLA DE SAYTZEFF: La facilidad de deshidratación depende de la estructura molecular del alqueno resultante, es decir, de la estabilidad del mismo, como mas estable más fácil será su formación.

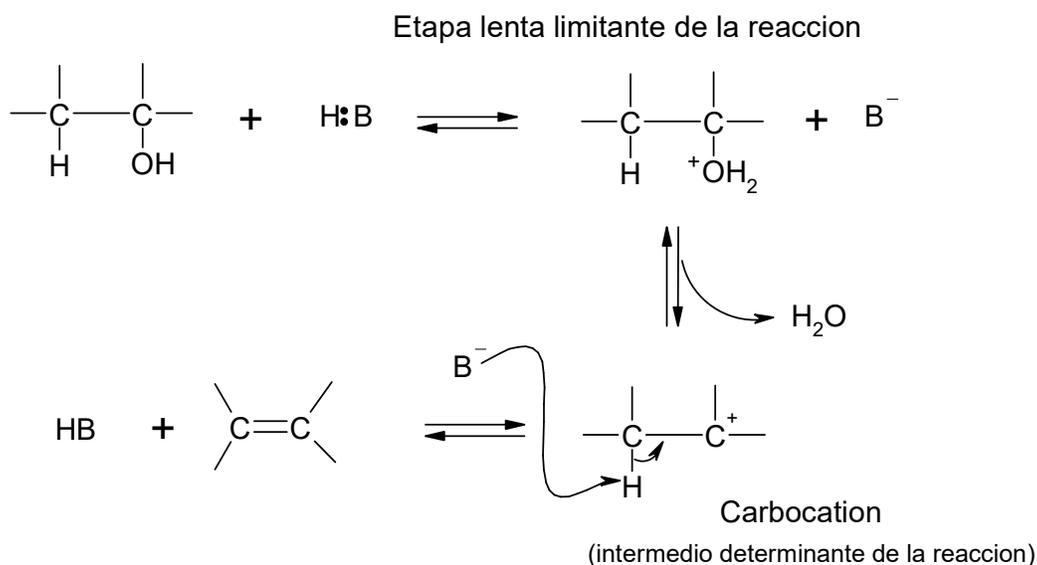
En este caso los alcoholes 3er > 2os > 1os.



Condiciones
menos
energicas

95%

Mecanismo de la reacción

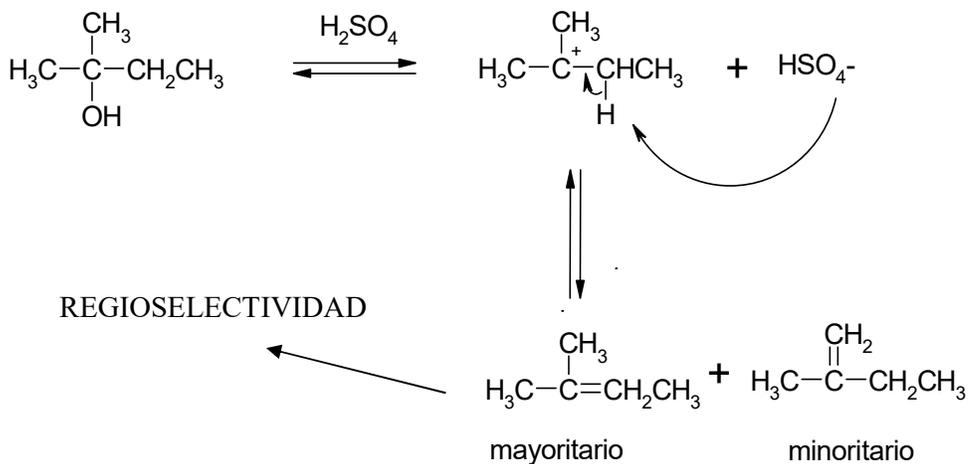


La reacción es reversible lo cual difiere de una típica reacción reeliminación catalizada por base. E1 y E2.

Un alqueno puede convertirse en alcohol mediante catálisis ácida.

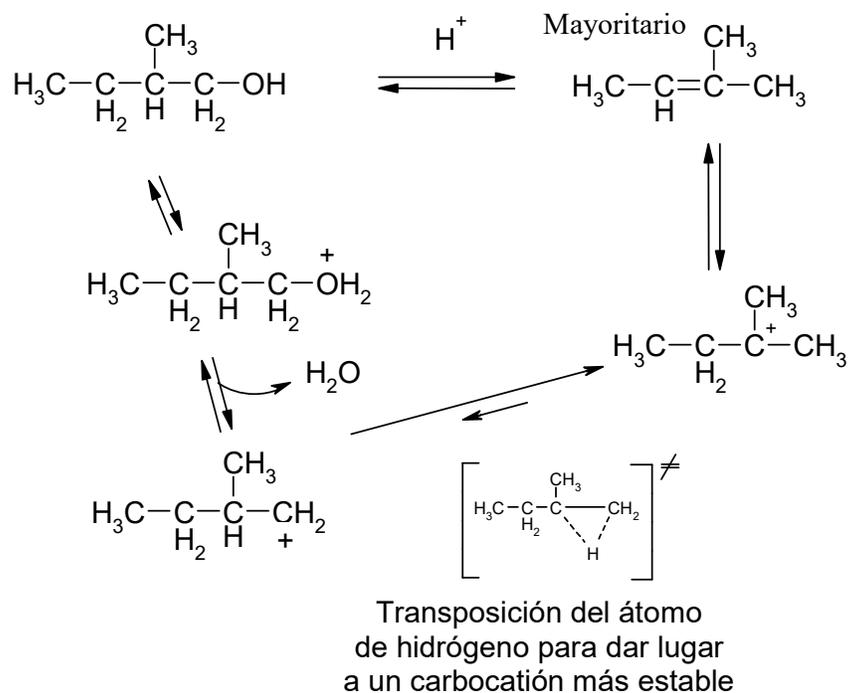
La velocidad de la reacción de deshidratación depende del paso de la formación del carbocatión.

Los alcoholes terciarios se deshidratan más rápido porque dan lugar al carbocatión más estable, los cuales dan luego al alqueno más estable mayoritariamente.



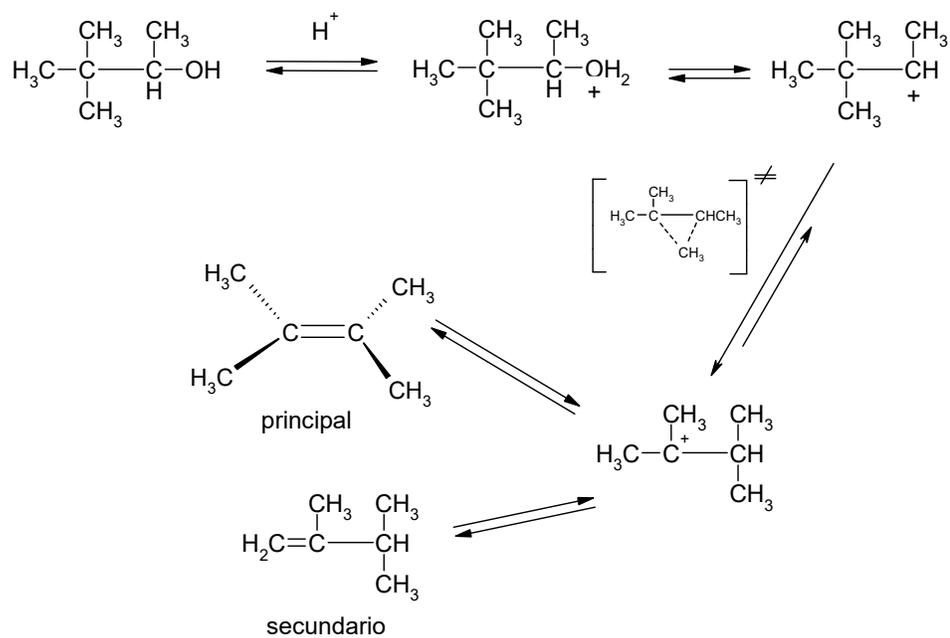
Efecto de transposición

Ejemplo:

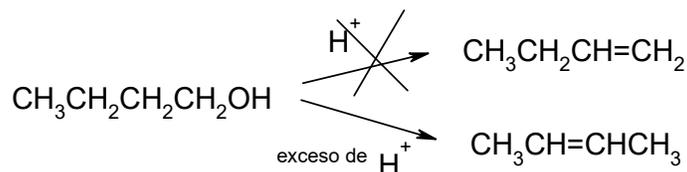


Cuando un carbocatión tenga la posibilidad de crear un carbocatión más estable vecinal este se creará.

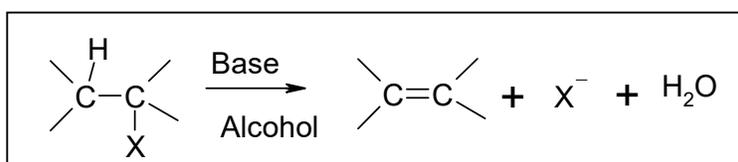
También puede haber transposición de grupo metilo.



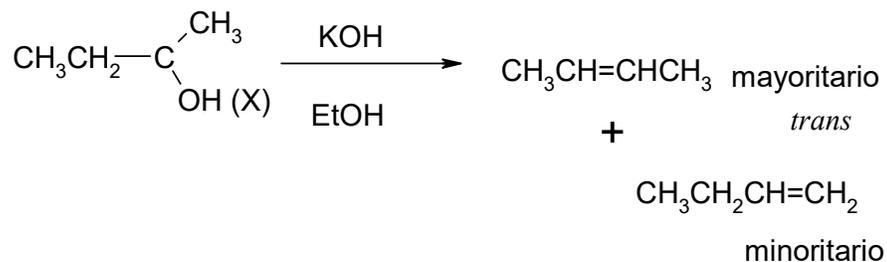
Los carbocationes primarios es difícil que se formen con exceso de ácido se da la transposición.



Deshidratación de alcoholes o halogenuros de alquilo en medio básico. Reacción de eliminación E1 y E2 en competencia con S_N

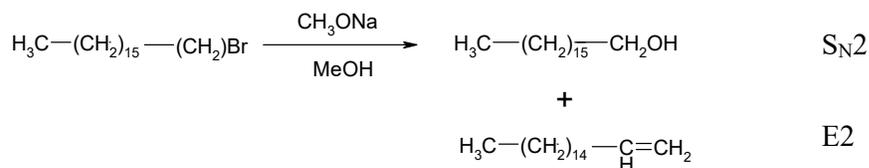
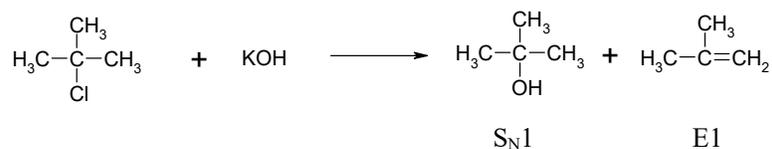


Aplica la regla de Saytzeff:

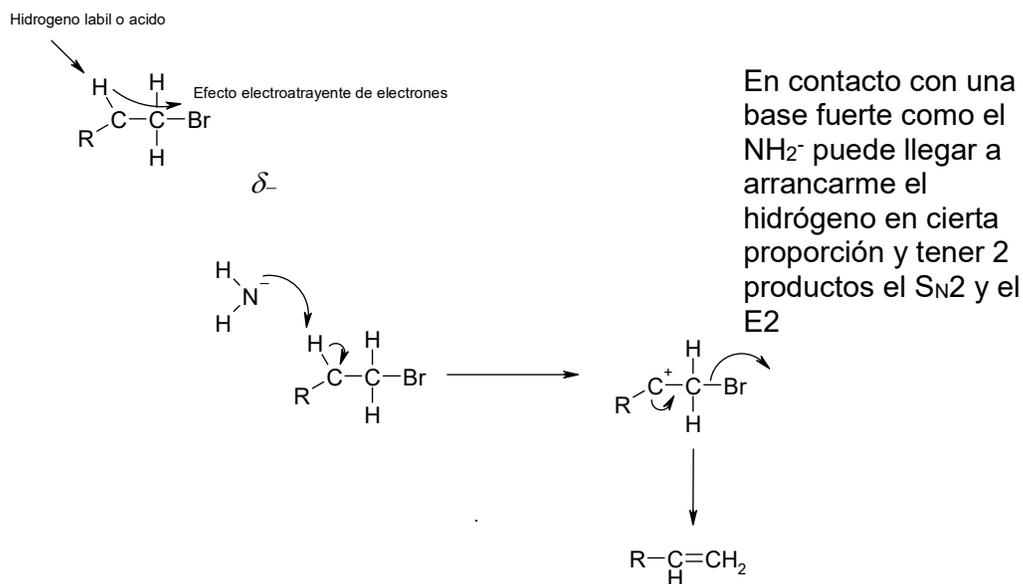


REPETICION DE CLASE 6:

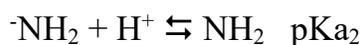
En toda reacción de sustitución nucleófila siempre se obtiene algo de subproductos de eliminación. Es debido a que algunos nucleófilos también son bases.



Mecanismo E2



En una reacción $\text{S}_{\text{N}}2 \Rightarrow$ disolventes poco polares, no efecto estérico y base no muy fuerte, siempre se obtiene mas $\text{S}_{\text{N}}2$ que E2.



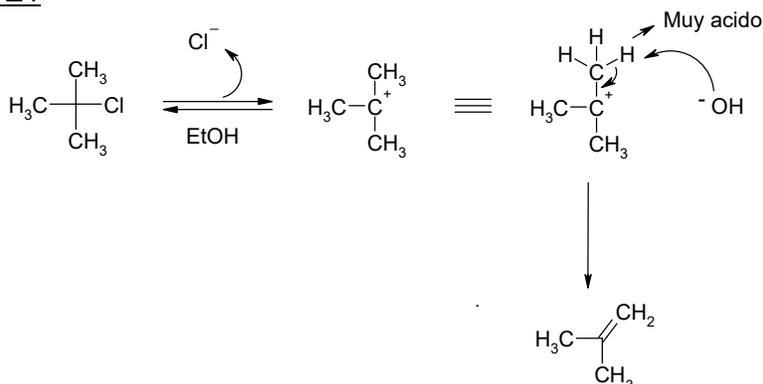
El pKa define la fuerza de una base.

$$\text{pK}_{\text{a}} = -\log[\text{H}^+]$$

$\text{pK}_{\text{a}2} > \text{pK}_{\text{a}1}$ luego NH_2^- es una base más fuerte que OH^- que da eliminación.

- Si el ácido conjugado es débil entonces es una base fuerte, tanto NH_2^- como el OH^- son bases relativamente fuertes además de buenos nucleófilos.
- El Cl^- es un buen nucleófilo pero es una base muy débil.

En el caso E1

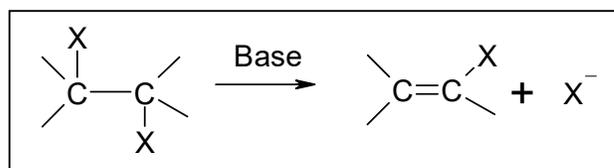


El C⁺ es un electrófilo que quiere electrones, los puede agarrar del -OH ⇒ S_N1, o bien, los puede jalar de los electrones vecinos que están en los enlaces adyacentes. Eso implica que los hidrógenos en C—C—H en β están muy sueltos, son lábiles o ácidos, más que en el caso de S_N2 versus E2.

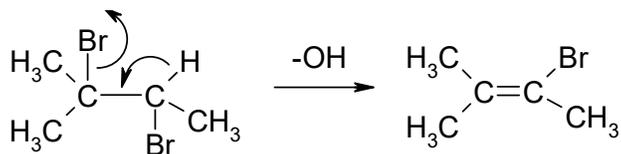
Cualquier base relativamente fuerte puede extraer ese hidrógeno ⇒ la reacción E₁ siempre se da en reacciones S_N1. En muchas ocasiones es el producto mayoritario. *FIN DE REPETICIÓN DE CLASE 6*

Deshidratación de di-halogenuros de alquilo. Deshidratación de di-halogenuros de alquilo en medio básico

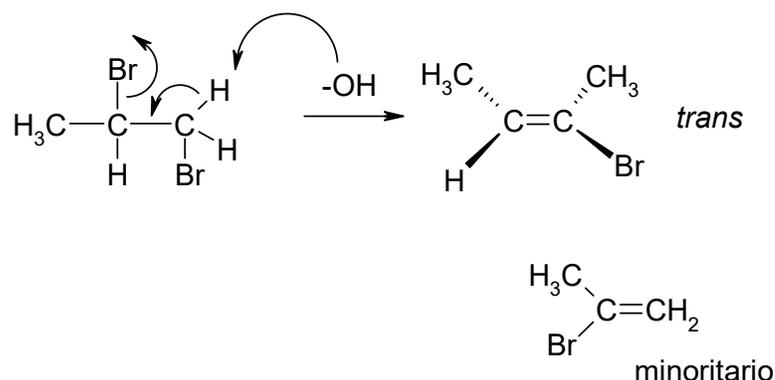
Lo mismo puede ocurrir con dihaluros vecinales pero con un mecanismo distinto.



Ejemplo:

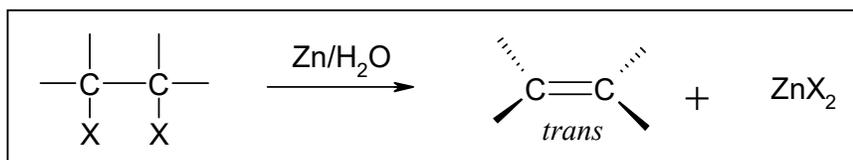


Mecanismo: El mecanismo es concertado no hay intermedios de reacción, no hay carbocationes luego prevalece el efecto estérico en la reacción.

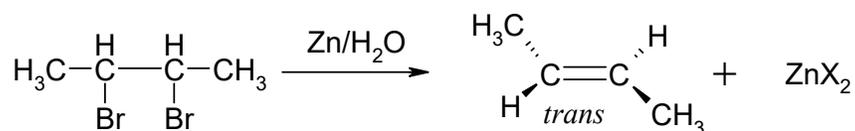


Deshidratación de di-halogenuros de alquilo: Deshidratación de di-halogenuros de alquilo con Zn/H₂O

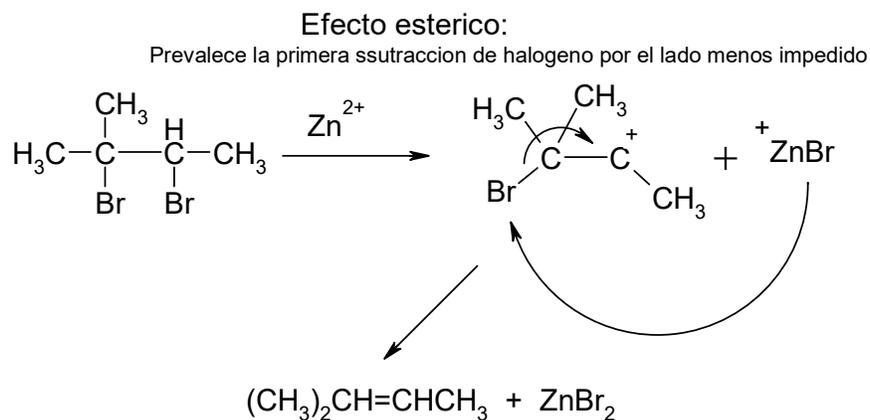
Esta misma dihalogenación de alquilo puede darse con Zn activado y se reemplazan los dos halógenos. El Zn en agitación acuosa se activa Zn^{*} o Zn²⁺ y forma la sal de dihalogenuro con facilidad.



Ejemplo:



Mecanismo:



Sinopsis

Reducción de alquinos y alquenos

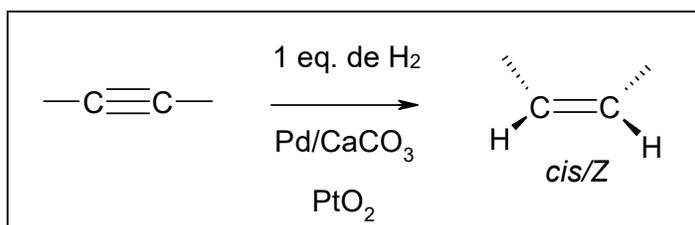
- Heterogénea y homogénea
- Cis/trans adición syn y anti

Adición de halógenos

CLASE 12

Reducción de alquinos y alquenos

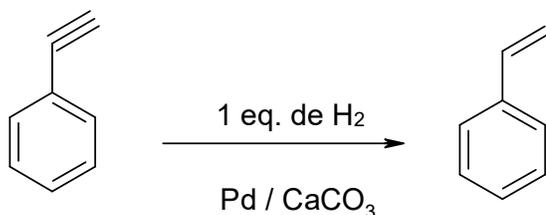
Hydrogenación catalítica heterogénea



La reacción transcurre solo con un equivalente de H₂. Los catalizadores deben ser activos frente a alquinos.

Pd sobre CaCO₃ o PtO₂ (no funciona muy bien con Pt, Ni, Pd solamente).
A veces también se le puede incluir quinolina como retardador o inhibidor de radicales libres.

La hidrogenación catalítica heterogénea da alquenos *cis*.

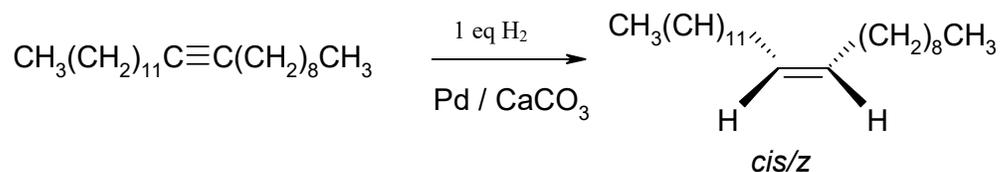


El anillo de benceno es inerte, los dobles enlaces son muy estables debido a que están deslocalizados.



Todos los enlaces participan de los dobles enlaces por igual

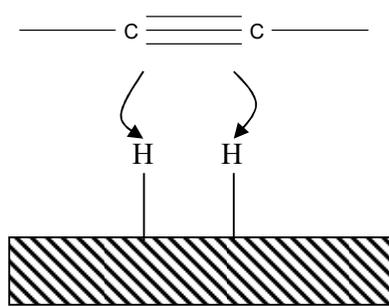
Con los mismos catalizadores en exceso se puede llegar al alcano.



Adición *syn*

En la hidrogenación catalítica los dos H se adicionan por el mismo lado a este tipo de adición se la denomina mecanismo de adición *syn*.

Esquema del mecanismo:



El doble enlace C=C es nucleófilo y ataca a los 2H que están adheridos al metal.

El ataque se da por la misma cara o plano del doble enlace

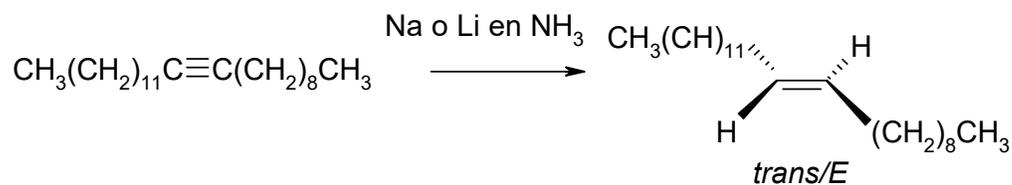
La adición tipo *syn* en el caso de la hidrogenación catalítica de alquinos da lugar a alquenos *cis/Z*.

Reducción con metal sodio Na o Li

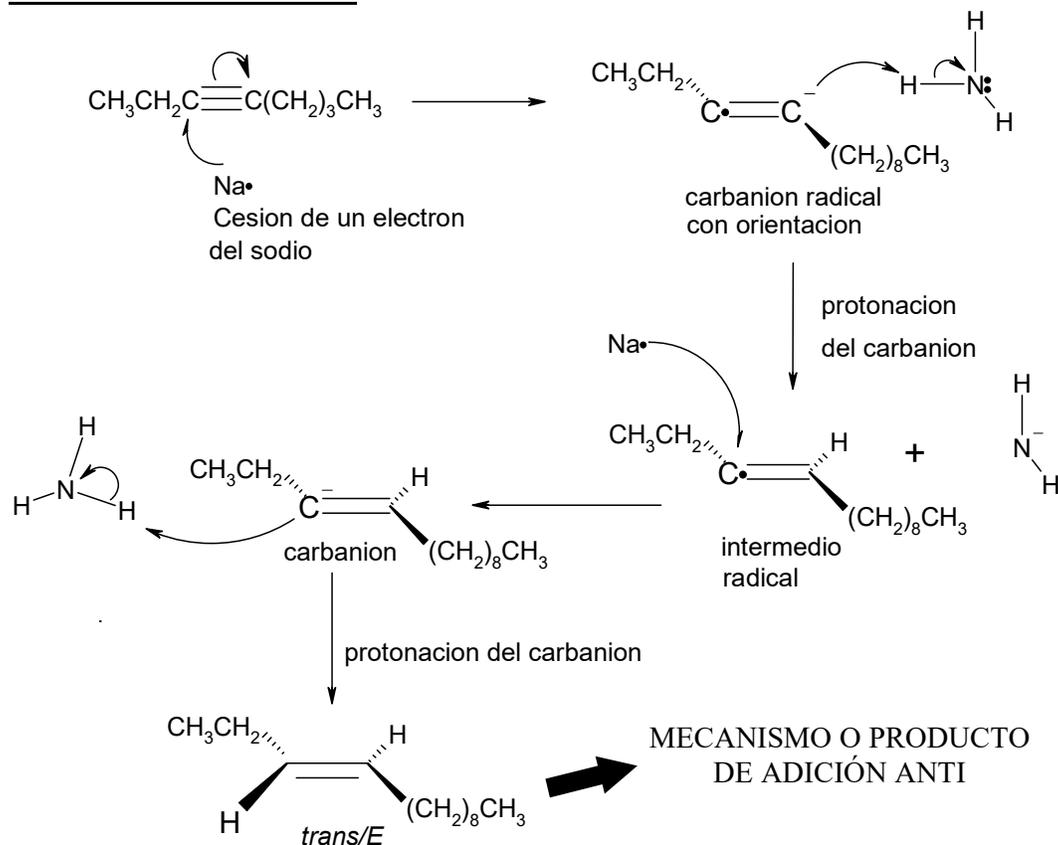
Esta reacción da alquenos *trans / E*

Es un mecanismo de adición ANTI

Los alquinos se pueden reducir con Na o Li en amoniaco dando *E*.



Mecanismo de la reacción



Hydrogenación catalítica homogénea

Mayor selectividad frente a dobles enlaces terminales.

Se utiliza como catalizador un compuesto organometálico.

Compuestos organometálicos

Los metales de transición en la porción central de la tabla periódica pueden admitir hasta 28 e⁻ de enlace en sus capas de valencia. Son de hecho ácidos de Lewis.

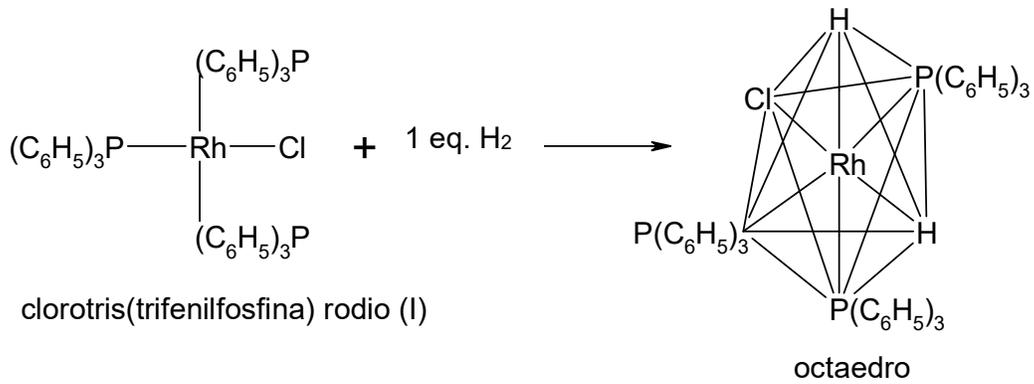
Estos se pueden enlazar covalentemente con bases de Lewis como:

⁻OH, ⁻X, P(C₆H₅)₃, etc...

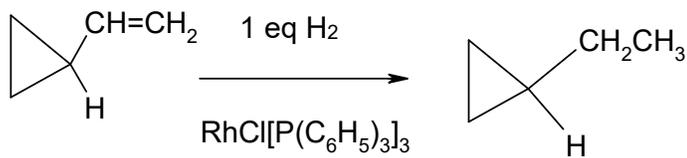
La presencia de ligandos orgánicos alrededor del metal permite que el compuesto organometálico sea soluble en disolventes orgánicos (reacción homogénea).

Algunos compuestos organometálicos se emplean como catalizadores de la reacción en disolución.

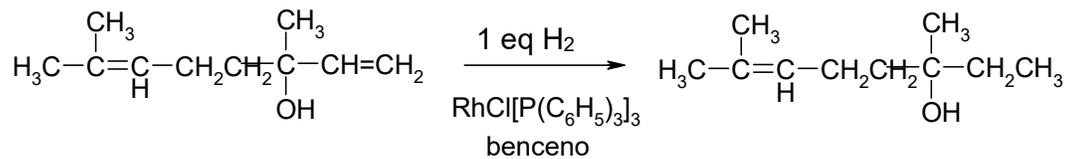
Ejemplo de catalizador:



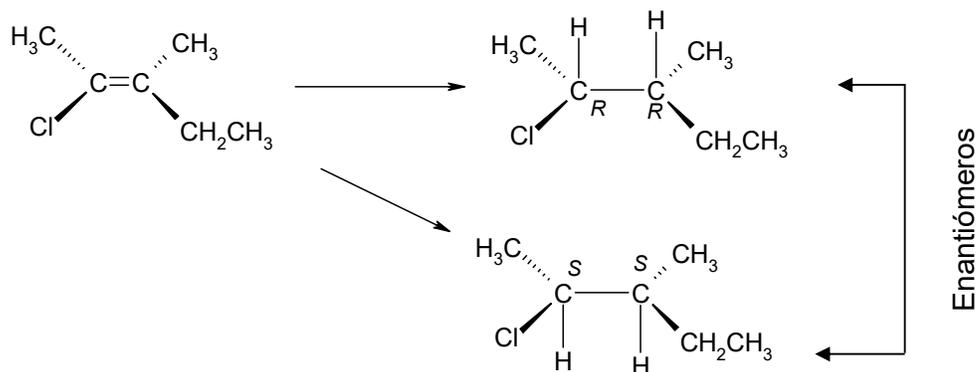
Ejemplo:



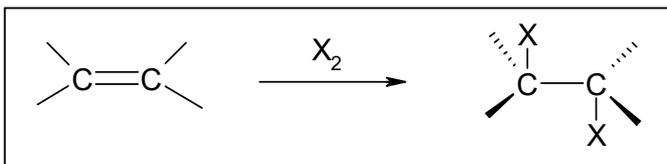
Este organometálico es más selectivo frente a dobles enlaces terminales y da adición *syn*.



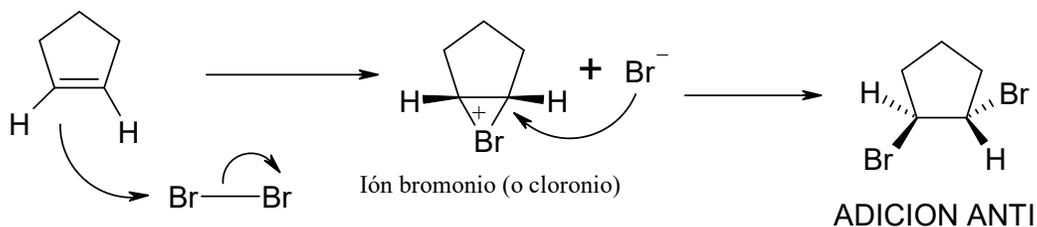
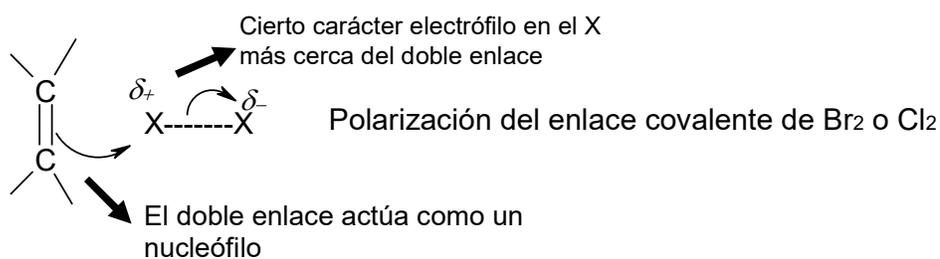
Esto tiene repercusiones en la estereoquímica de los productos



Adición de halógenos a dobles enlaces



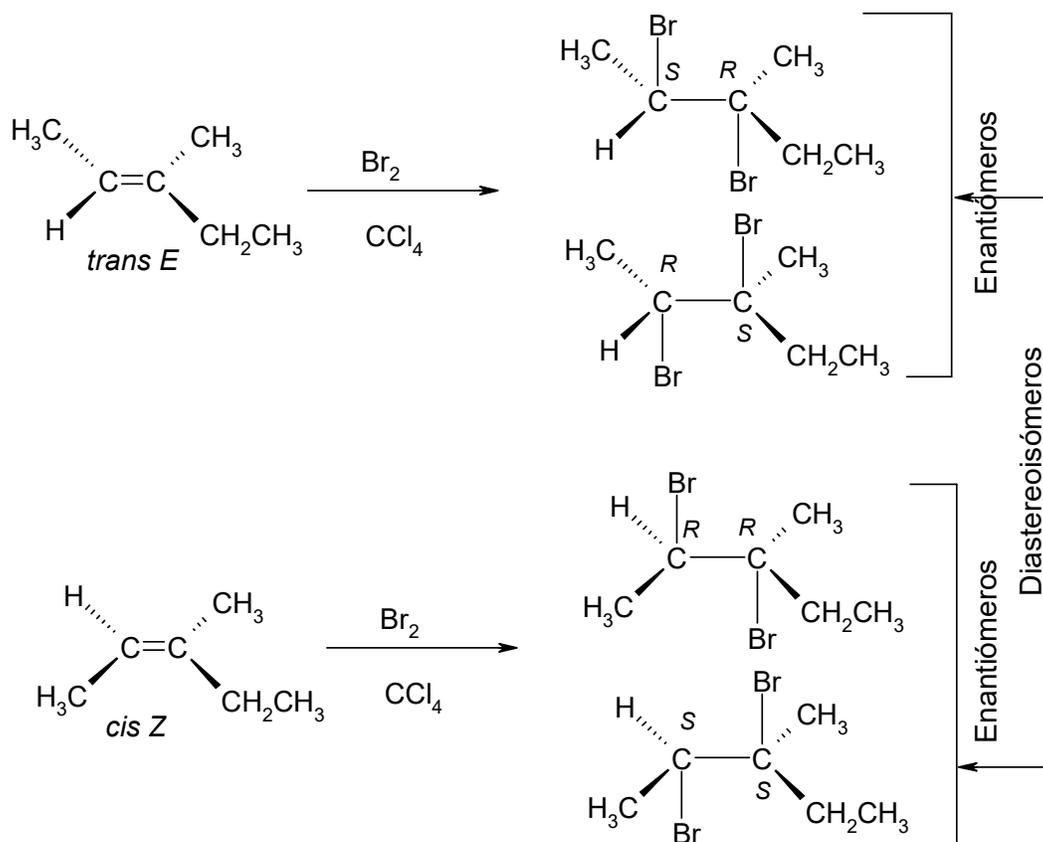
Ataque nucleófilo de un enlace π a átomo de halógeno ADICIÓN ANTI.
El I₂ y el F₂ no dan la reacción. Debido a que la molécula de I₂ es muy grande y el enlace F-F es demasiado fuerte para disociarse.



El producto en este caso es *trans* pero no siempre depende de los sustituyentes que tengamos en cada caso.

Esta reacción da una mezcla de enantiómeros mezcla racémica

Ejemplo lineal Z / E para dar R y S.



En estas reacciones partiendo de una mezcla de diastereoisómeros de 3-metil-2-penteno, obtenemos 4 formas de 2,3-dibromo-3-metilpentano, de las cuales son mezclas racémicas y diastereoisómeros entre ellas.

Sinopsis

Síntesis de halohidrinas

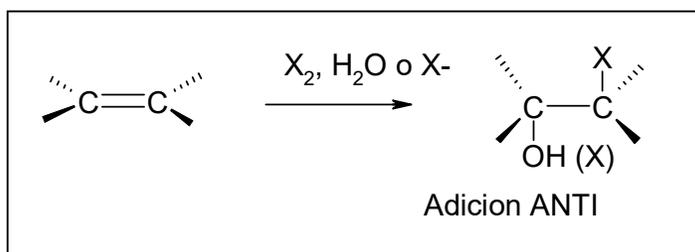
- Adición de otros Nu⁻ y H₂O, mecanismo
- Adición de ácido hipocloroso e hipobromoso
- Adición de *N*-bromosuccinimida
- Regioselectividad

Adición de halogenuros de hidrógeno

- Regla de Markownikov

CLASE 13

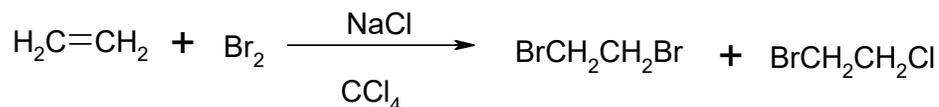
Síntesis de halohidrinas



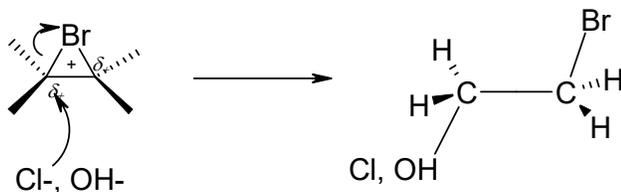
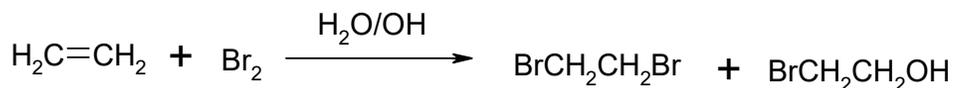
En la adición de X_2 en medio orgánico (CCl_4) tenemos la reacción anterior (clase 13). Sin embargo, si adicionamos otros nucleófilos se obtienen mezclas de productos.

La adición sigue siendo ANTI.

Ejemplo:



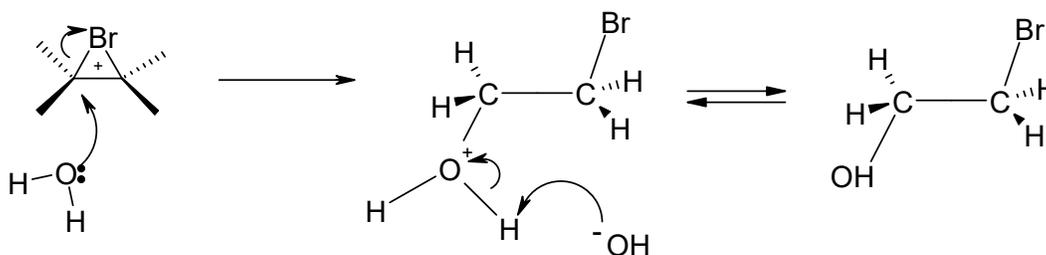
Si añadimos agua



En presencia de agua básica se produce una halohidrina, obviamente en mezcla racémica.

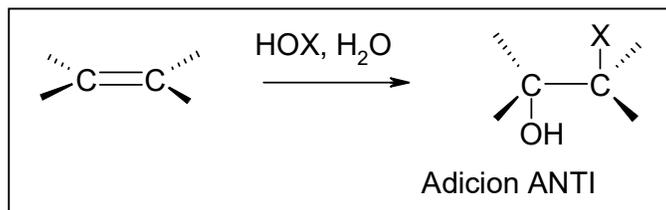
(HACER EJEMPLOS EN CLASE DE ALQUENOS SIMÉTRICOS CON ESTEREOQUÍMICA DE LOS PRODUCTOS)

Mecanismo:

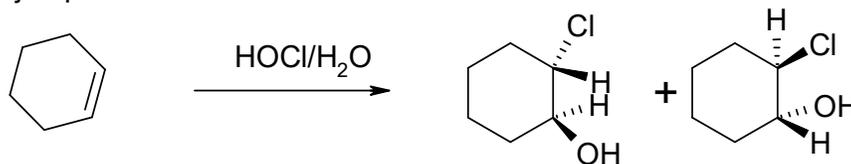


El problema es que se obtienen mezclas, para que eso no ocurra se pueden emplear ácidos hipoclorosos o hipobromosos.

Síntesis de halohidrinas con ácidos hipoclorosos o hipobromosos



Ejemplo:

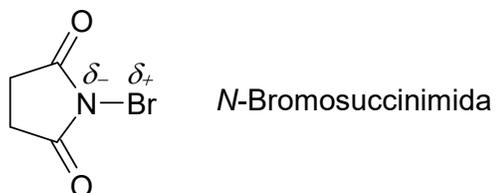
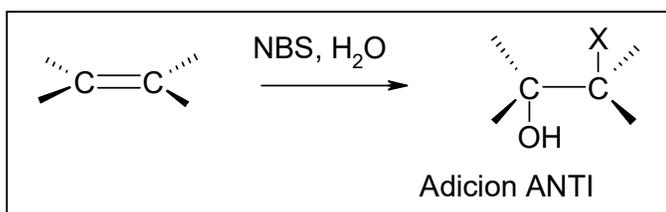


Mezcla racémica

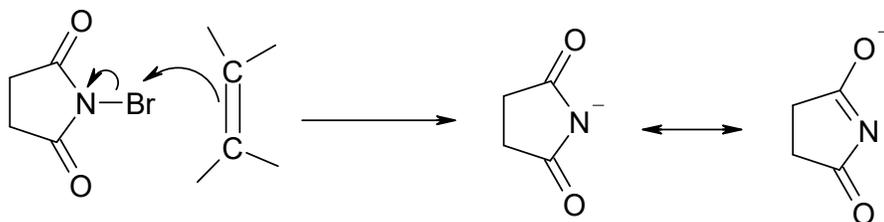
(HACER EJEMPLOS EN CLASE DE ALQUENOS SIMÉTRICOS CON ESTEREOQUÍMICA DE LOS PRODUCTOS)

El uso de ácidos sin embargo tiene el inconveniente de bajos rendimientos y toxicidad, riesgo laboral en la industria. Alternativa para el caso de bromohidrinas *N*-bromosuccinimida (NBS).

Síntesis de bromohidrinas con *N*-Bromosuccinimida (NBS)

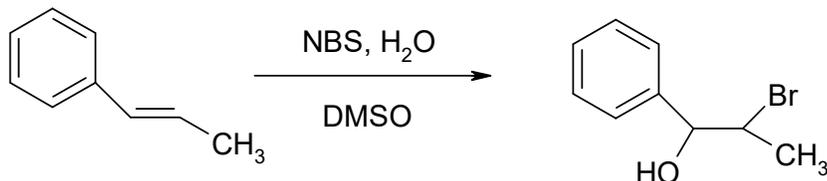


La NBS infiere cierto carácter electrófilo al Br, debido a que el enlace ya se encuentra polarizado. De esta forma no se obtiene dibromación. El subproducto resultante está estabilizado por resonancia.

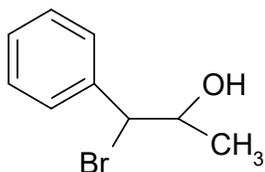


Estabilidad del grupo saliente favorece la reacción. En este caso el grupo saliente está estabilizado por resonancia. Tiene formas resonantes estables que estabilizan toda la molécula.

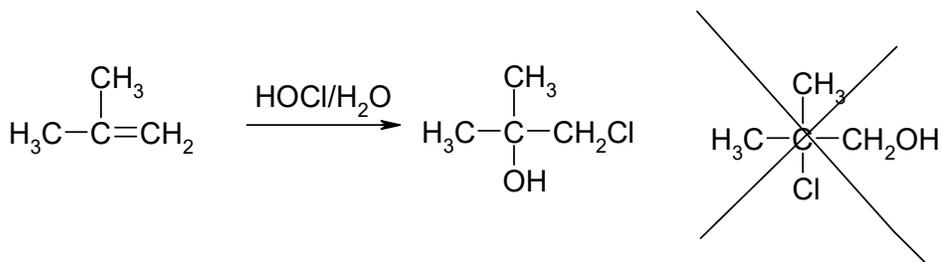
Regioselectividad de la reacción de síntesis de halohidrin. Adición electrófila en alquenos asimétricos.



Pero no se observa:



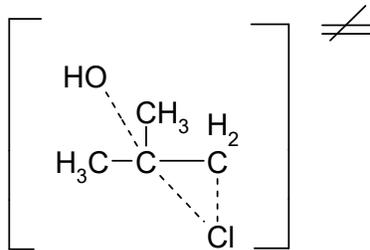
Eso es debido a que el intermedio de la reacción, ya sea Ion bromonio o cloronio no es simétrico.



No se da este producto

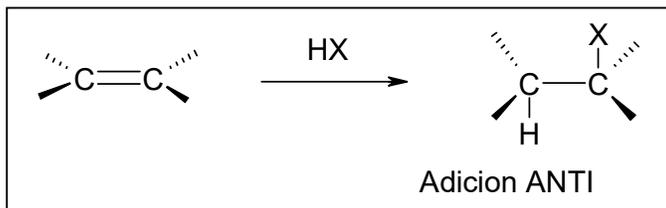
Tiene un carácter catiónico o carbocatiónico (electrófilo) en el carbono más sustituido. Además por efecto estérico el Br o Cl del intermedio se desplaza hacia el lado menos sustituido evitando así repulsión.

Estos dos efectos hacen que el estado de transición sea no simétrico y favorezca que el ataque nucleófilo se de por el lado mas sustituido, luego es la combinación de los dos efectos.



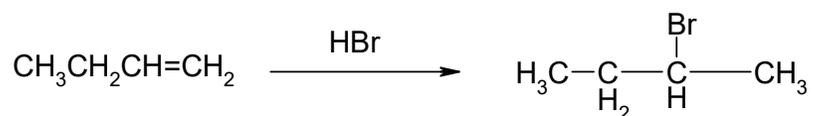
(HACER EJEMPLOS CON ESTEREOQUÍMICA EN CLASE)

Adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos

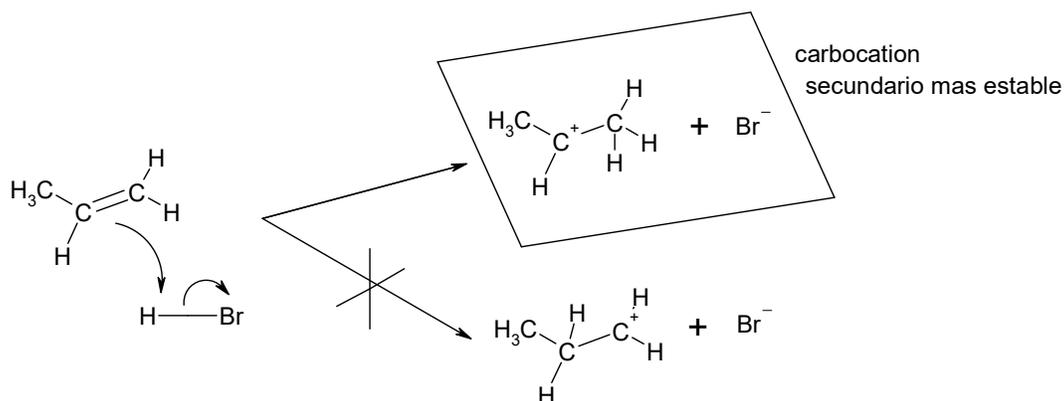
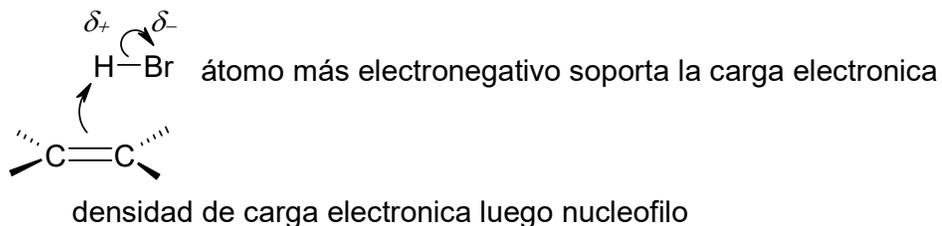


Es una reacción de adición electrófila al doble enlace. Los electrones π del doble enlace se protonan con ácidos fuertes.

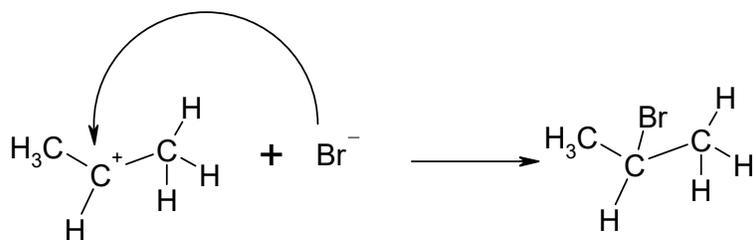
Ejemplo:



Mecanismo:

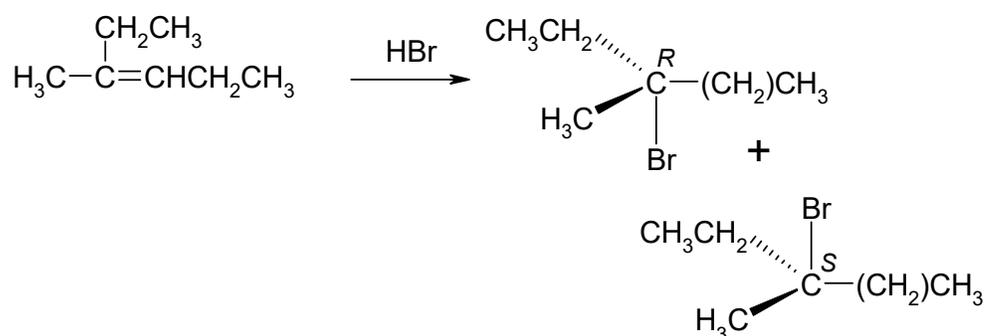


Los carbocationes actúan como electrófilos pues debido a que son ácidos de Lewis quieren electrones, los iones del halógeno, ahora ion cloruro o ion bromuro son los nucleófilos.



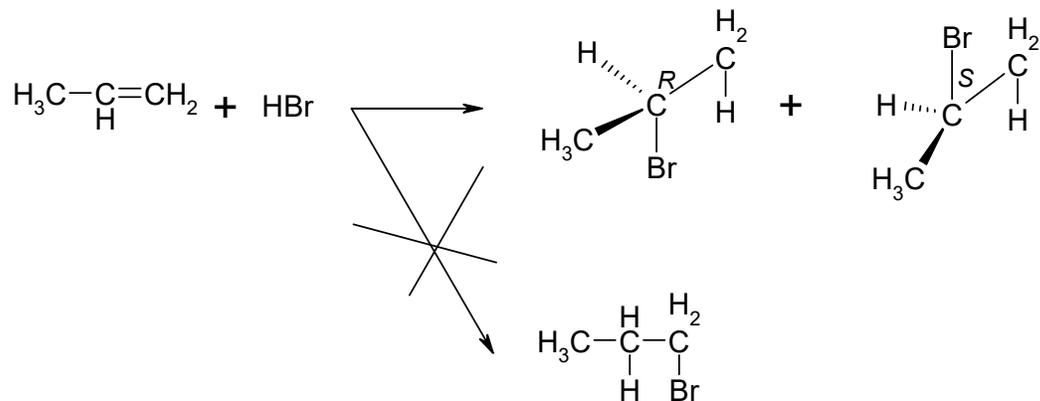
Obviamente en una mezcla racémica (R,S).

Ejemplo:



Regioselectividad de la reacción. Regla de Markownikov

La adición del halógeno en esta reacción es regioselectiva y está en función del carbocatión intermedio de la reacción más estable.



Regla de Markownikov: El halógeno siempre se combina con el átomo de carbono menos hidrogenado, es decir, el que está más sometido a la influencia de los otros átomos de carbono.

Hoy en día sabemos gracias al mecanismo de reacción que el producto de la adición de un haluro de hidrógeno a un doble enlace asimétrico es el isómero que resulta de la formación del intermedio carbocatiónico más estable.

Sinopsis

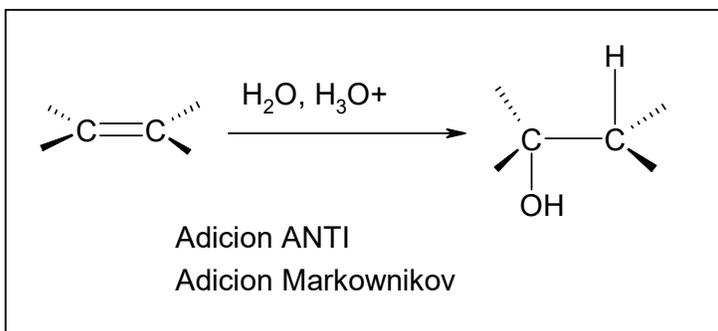
Adición de agua ácida a alquenos. Hidratación de alquenos.

- Efecto de transposición de hidruro.
- Dimerización.

Adición de HBr anti-Markownikov-Efecto peróxido

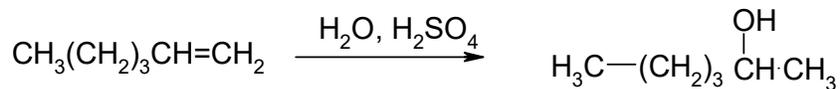
CLASE 14

Adición de agua ácida a alquenos. Hidratación de alquenos.

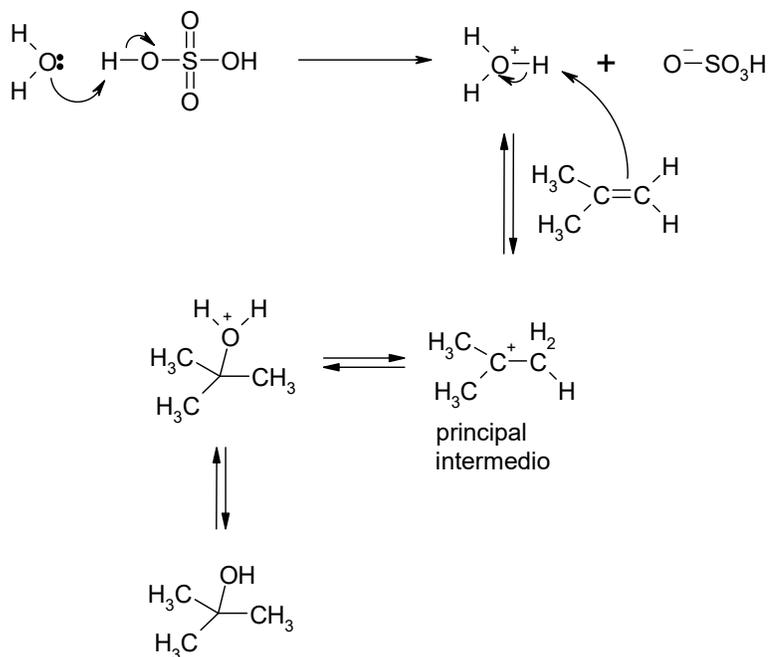


El agua se adiciona al alqueno en presencia de ácidos (diluido) para formar alcoholes. Es una adición electrófila al doble enlace π .

Ejemplo:

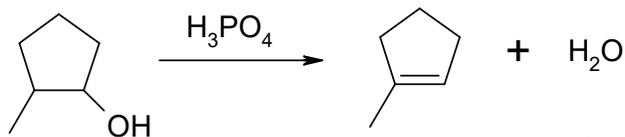


Mecanismo:



La reactividad de la reacción o lo que es lo mismo, su velocidad viene determinada por la naturaleza del carbocatión: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

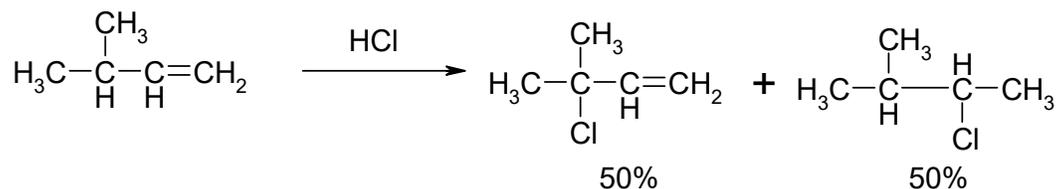
La reacción es reversible, la diferencia con la explicada en la síntesis de alquenos por deshidratación de alcoholes es que esa requiere de condiciones más ácidas mientras que aquí el ácido está diluido.



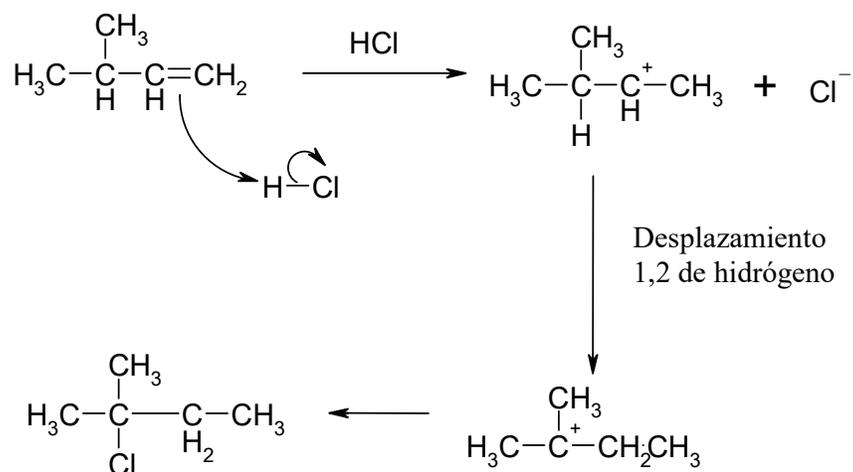
se forma mayoritariamente este alqueno por ser más estable

Efecto de transposición de hidruro en adición HX y agua ácida

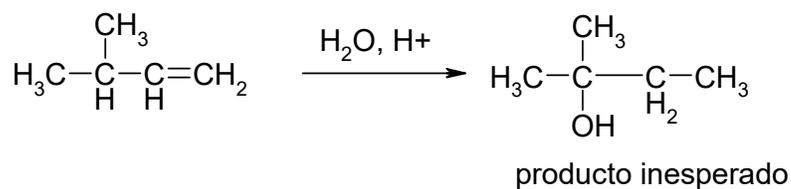
Hay productos inesperados en las reacciones de adición electrófila a doble enlace cuando existen intermedios carbocatiónicos y en este caso ocurre lo mismo:



Mecanismo:



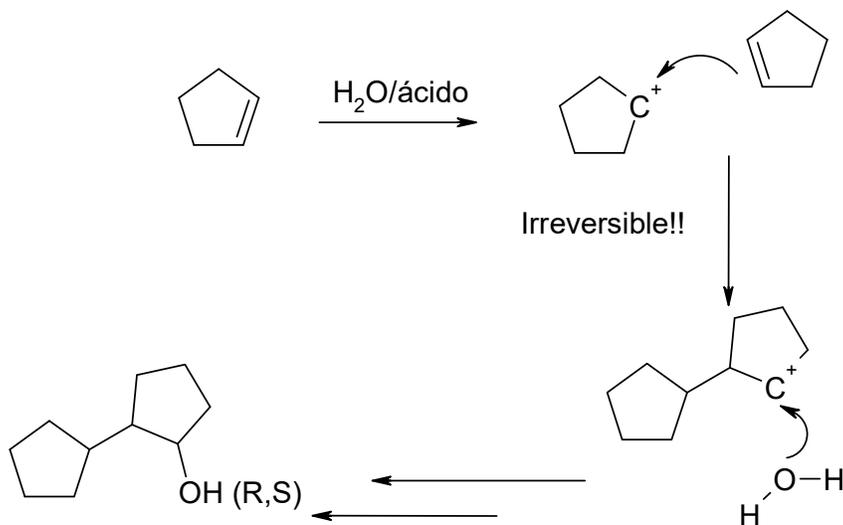
Lo mismo en la adición de agua ácida:



(HACER EJEMPLOS EN CLASE DE ALQUENOS SIMÉTRICOS CON ESTEREOQUÍMICA DE LOS PRODUCTOS)

Efecto de dimerización

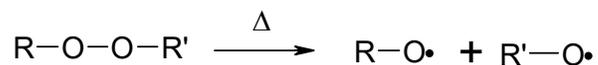
Cuando se forma el carbocatión (electrófilo) intermedio de la reacción este puede reaccionar con un doble enlace (nucleófilo) dando lugar a un dímero.



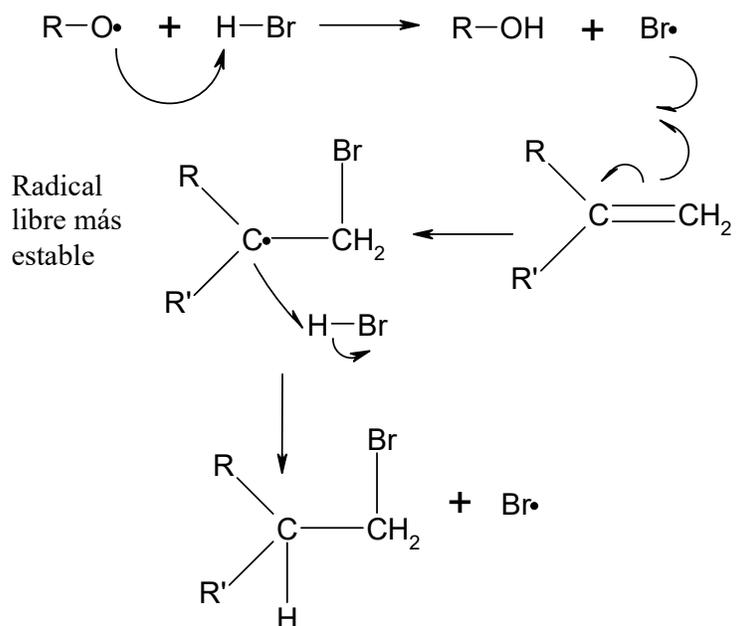
Adición de HBr anti-Markownikov. Efecto peróxido

Cuando la adición de HBr tiene lugar en presencia de peróxidos la reacción es anti-Markownikov

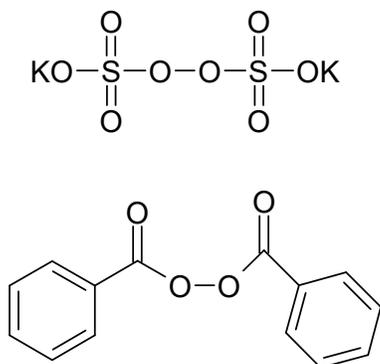
Peróxido:



La decisión homolítica de peróxidos da lugar a la formación de radicales libres.



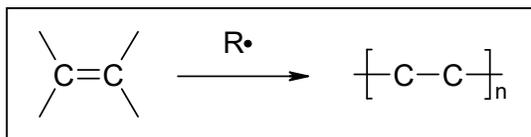
Lo que determina la reacción es ahora la estabilidad del carbono radical formado. Ejemplo de comerciales KPS, BPO.



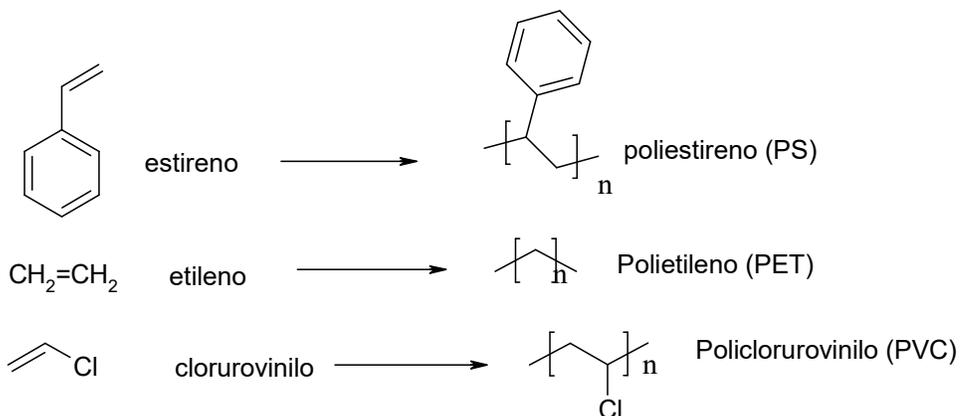
Sinopsis
Polimerización por radicales libres
Oximercuriación-Desmercuriación
Hidroboración-Oxidación
• 9-BBN

CLASE 15

Reacción polimerización por radicales libres



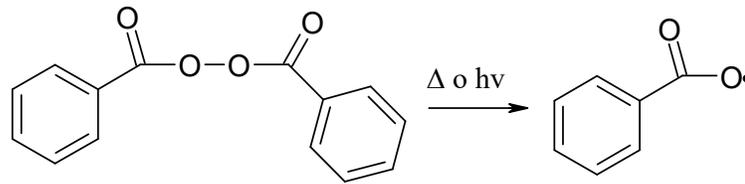
El monómero es la molécula precursora del polímero, hay muchos tipos de monómeros y en este curso veremos los vinílicos.



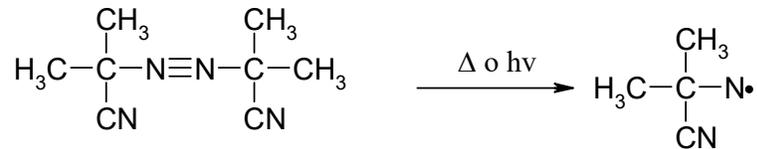
La reacción tiene lugar por a acción de un iniciador de radicales libres. Algunos monómeros reaccionan por efecto de la presión y/o la temperatura dando polimerización debido a que el O_2 puede descomponer dando radicales libres a elevadas temperaturas $\text{O}\cdot$.

Los iniciadores de radicales libres más empleados son compuestos Azo o peróxido.

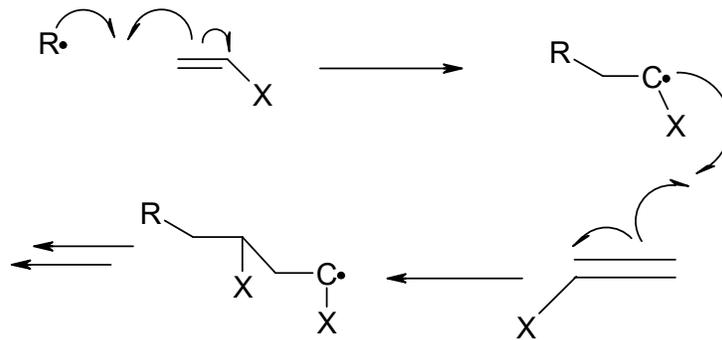
Peroxido de benzoilo (BPO)



Azobisisobutironitrilo (AIBN)



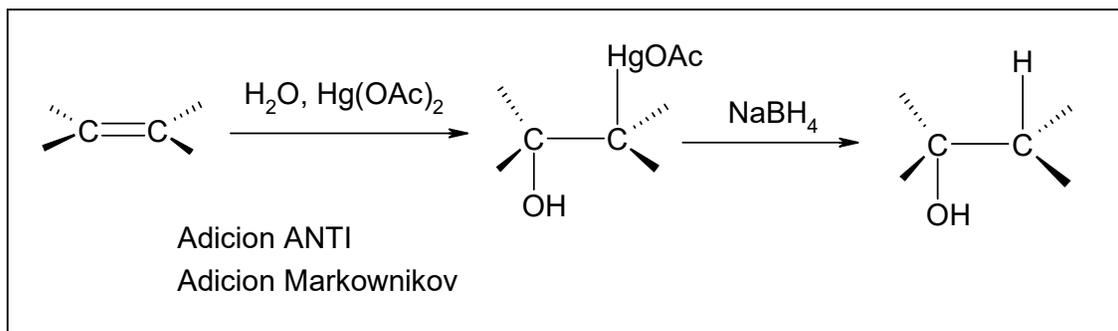
Mecanismo:



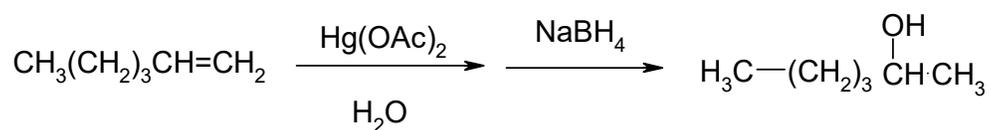
Es una reaccion en cadena

La naturaleza del grupo X es muy importante para estabilizar el radical libre, como más estable sea el radical libre mejor propagación habrá. El caso especial es el etileno, polietileno, pero es un plástico muy usado debido a la accesibilidad del monómero.

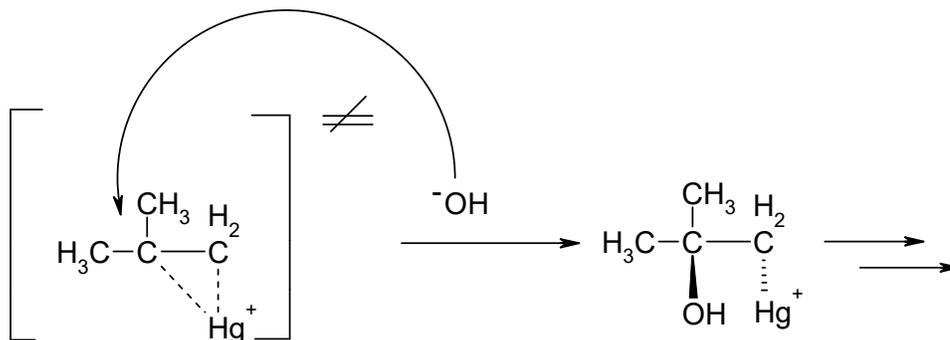
Reacción de Oximercuriación-Desmercuriación



Ejemplo:

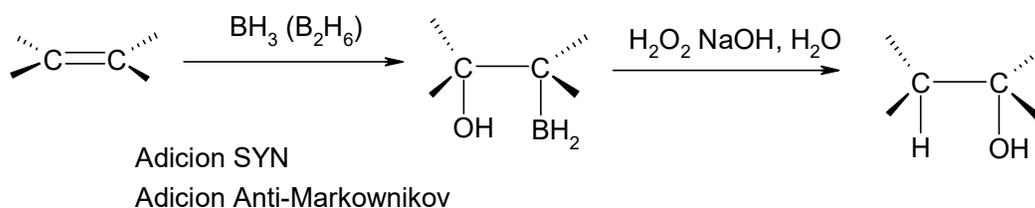


El mecanismo de reacción transcurre a través de un ión intermedio (ión mercurinio). Tiene las mismas connotaciones de Regioselectividad a productos que el ion bromonio o cloronio \equiv Cumple con la regla de Markownikov.



(HACER EJEMPLOS EN CLASE DE ALQUENOS SIMÉTRICOS CON ESTEREOQUÍMICA DE LOS PRODUCTOS)

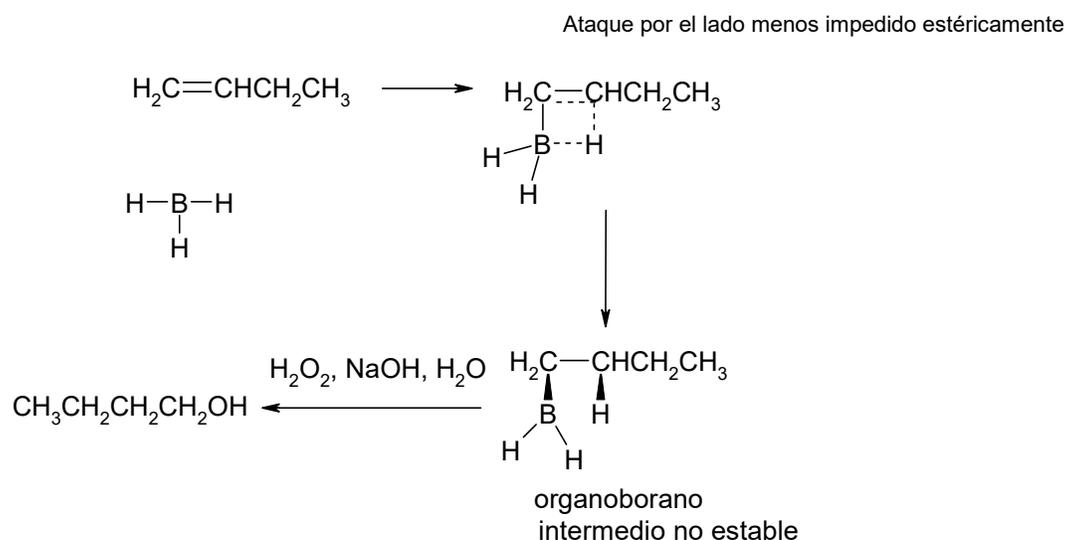
Reacción de Hidroboración-oxidación



El borano se encuentra normalmente (y comercialmente) en su forma dímica estable B_2H_6 , ya que el BH_3 es muy inestable en anaquel. El cual descompone en el seno de la reacción en $2x BH_3$.

El borano es un electrófilo porque necesita 2 electrones para completar el octeto del boro, luego es un ácido de Lewis.

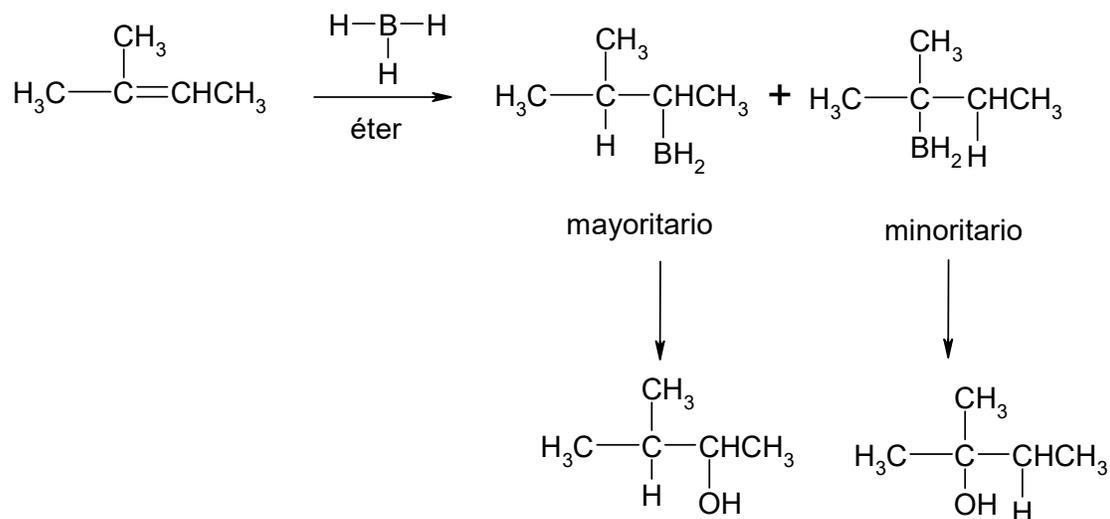
El borano reacciona con los 2 electrones π del doble enlace en una sola etapa.



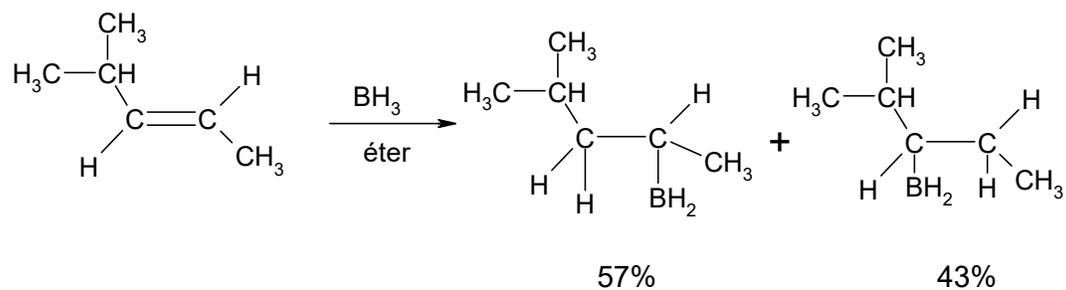
El borano siempre se enlaza mayoritariamente al átomo de carbono del doble enlace menos sustituido por efecto estérico, la adición pues es anti-Markovnikov y el mecanismo es syn.

El efecto esférico sin embargo no siempre es tan determinante como la formación de carbocationes intermedios, y siempre podemos tener un poco del producto minoritario. Esto difiere de la reacción de Oximercuriación-Desmercuriación en donde si hay un efecto de carbocatión entonces esa es más regioselectiva.

Ejemplo:

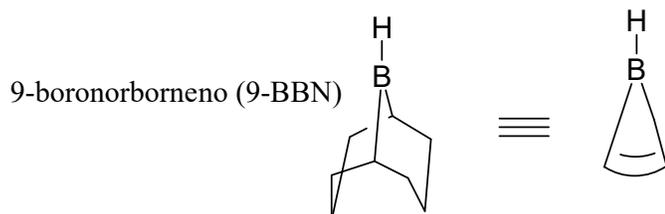


El caso es que cuando el doble enlace no es muy asimétrico se obtienen mezclas debido a que el efecto estérico no es tan distinto.

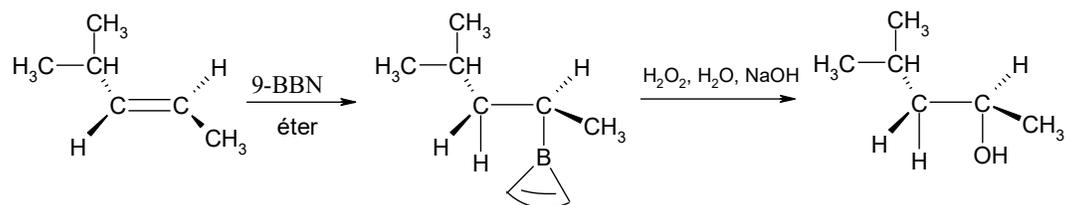


Boranos voluminosos 9-BBN mejoramiento de la regioselectividad

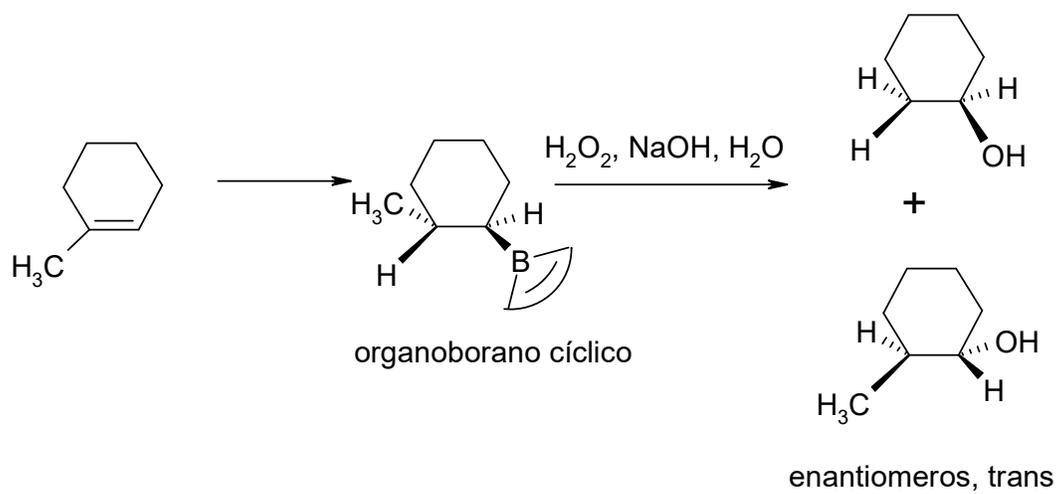
La solución en estos casos de alquenos más asimétricos con tal de tener mayor selectividad es utilizar boranos más voluminosos para incrementar el efecto estérico.



Ejemplo:



Estereoquímica de la reacción en ciclos (estereoselectiva).



Sinopsis

Halogenación alílica

Ozonólisis

- Reductiva
- Oxidativa

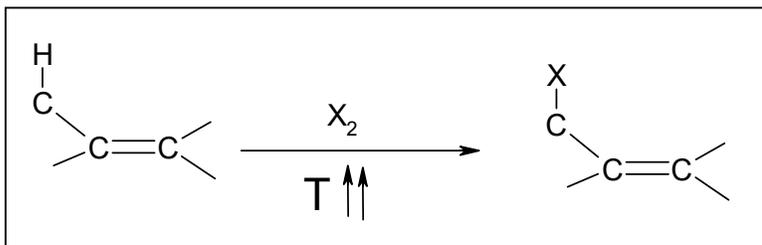
Oxidación con KMnO_4 (diluido) o OsO_4

Oxidación con KMnO_4 concentrado en medio ácido

Adición de peroxiácidos

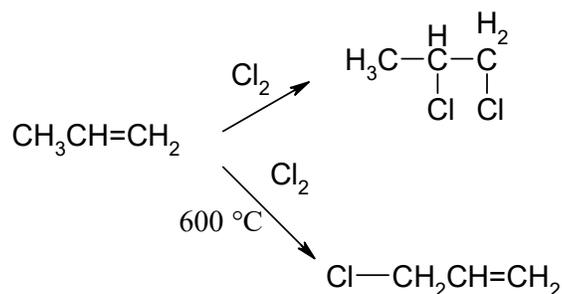
CLASE 16

Halogenación alílica

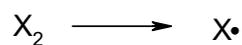


Cuando el alqueno se somete a altas temperaturas en presencia de Br_2 o Cl_2 puede darse la halogenación en el Carbono alílico.

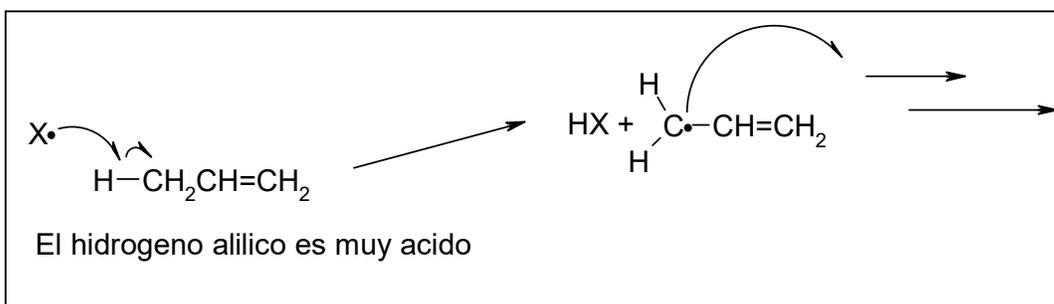
Ejemplo:



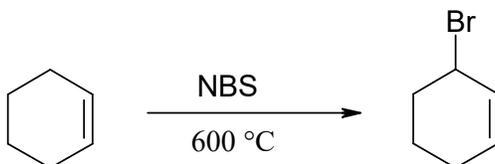
Lo que ocurre es que a temperaturas elevadas se promueve la escisión hemolítica del halógeno.



Cuando se forma el radical halógeno entonces la reacción puede transcurrir mediante un mecanismo distinto. También podemos tener polimerización como reacción secundaria.



El radical puede buscar la formación del enlace con el hidrogeno (reacción de sustracción de hidrógeno) en lugar de formar el enlace covalente con los electrones del doble enlace (reacción de adición electrófila a doble enlace).



La facilidad de extraer un hidrógeno por un radical libre sigue el orden de preferencial:

Alílicos > 3er > 2rios > 1 > CH₄ > vinílico

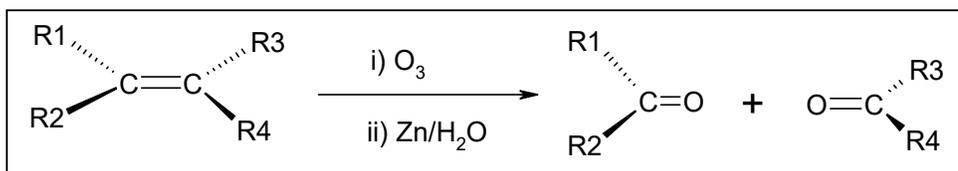
El vinílico es el mas difícil de sustraer es prácticamente imposible.

Reacción de Ozonólisis

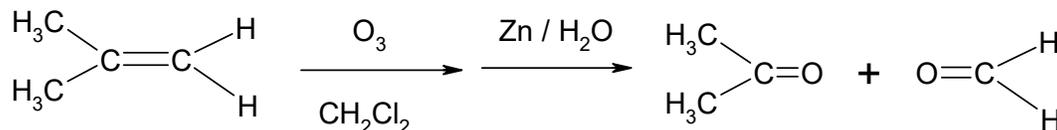
Molécula de Ozono O₃.

Esta reacción es de múltiples etapas (2) y se puede dar lugar de dos maneras dependiendo del tratamiento de la segunda etapa

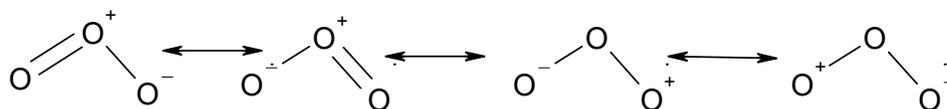
Ozonólisis reductiva



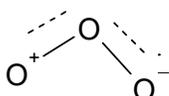
La reacción tiene lugar en disolventes polares o muy polares.



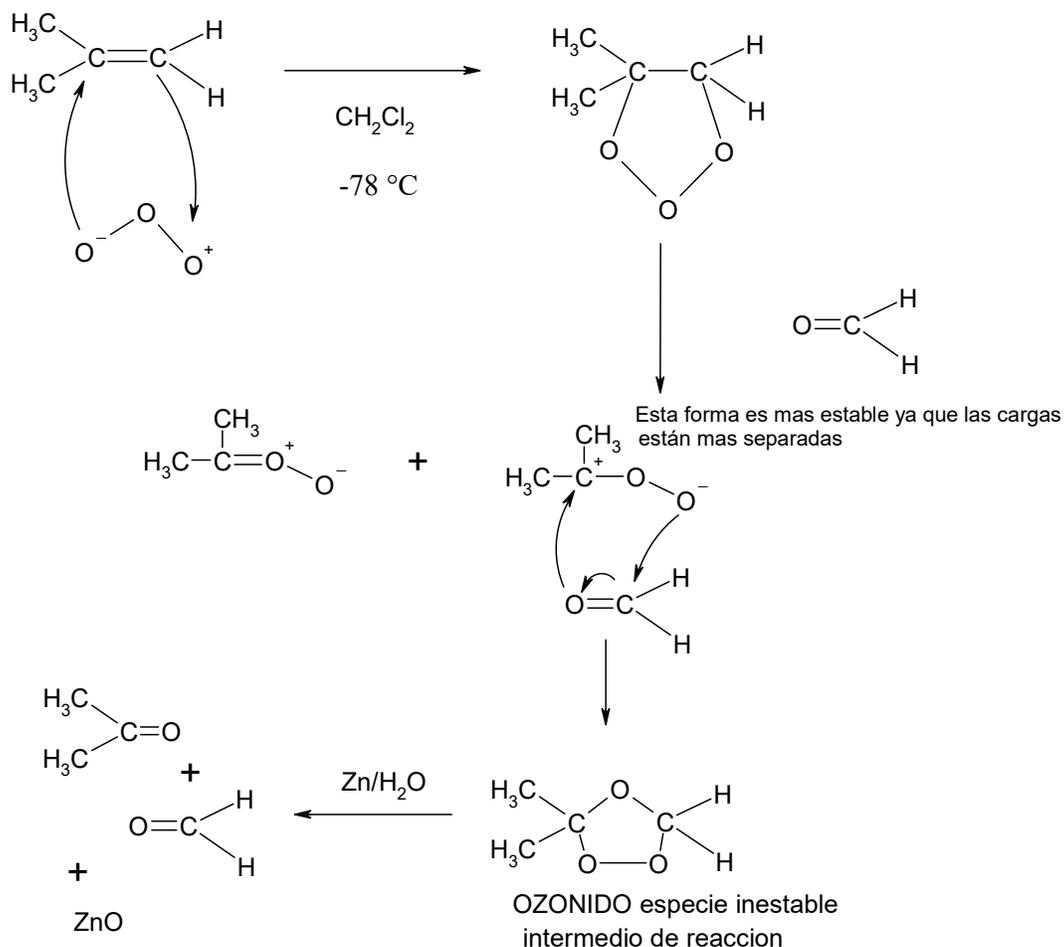
El ozono es una molécula electrofílica que se puede representar mediante 4 formas resonantes.

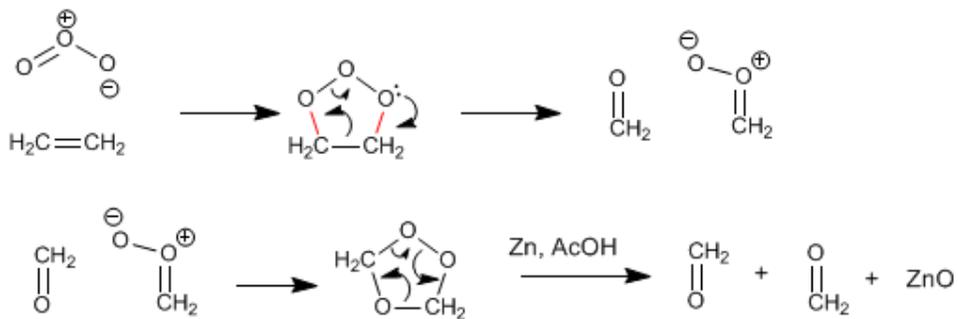


De las 4 formas resonantes aquellas en que las cargas de sentido opuesto están mas separadas entre si son las que predominan. La molécula final en realidad es una composición de las 4 en donde las cargas están más pronunciadas en los O terminales.



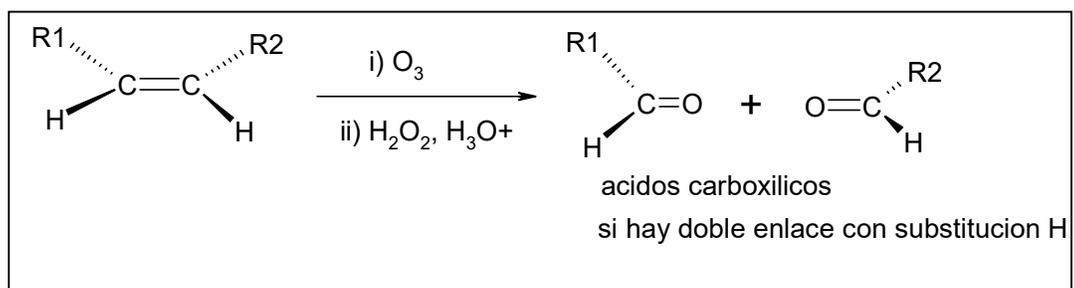
Mecanismo



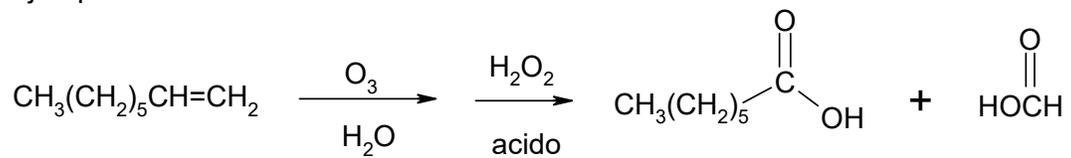


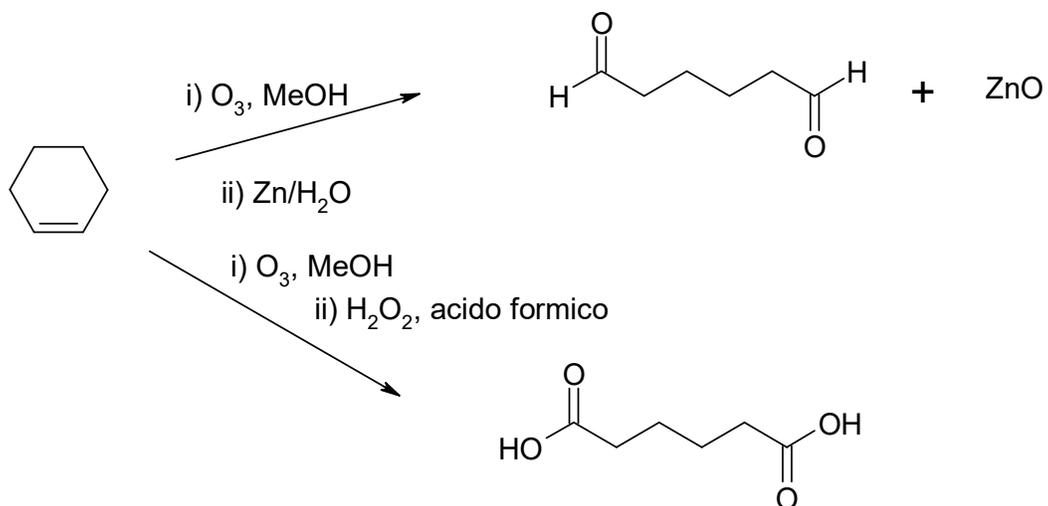
Ozonólisis oxidativa

Tratamiento del ozonólido con oxidantes.



Ejemplos:



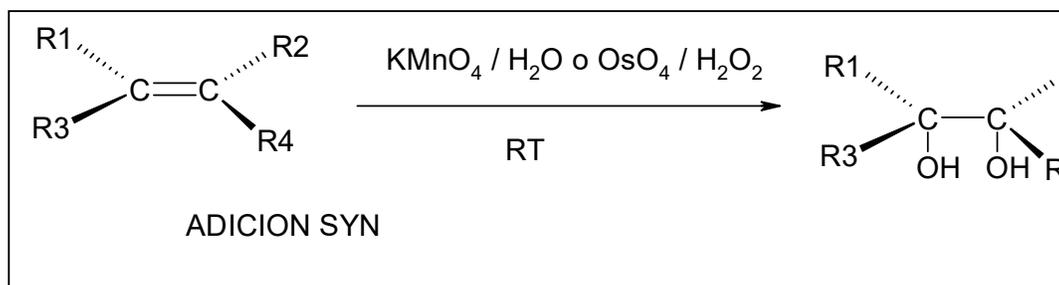


Reacción de oxidación con KMnO_4 o OsO_4 formación de dioles

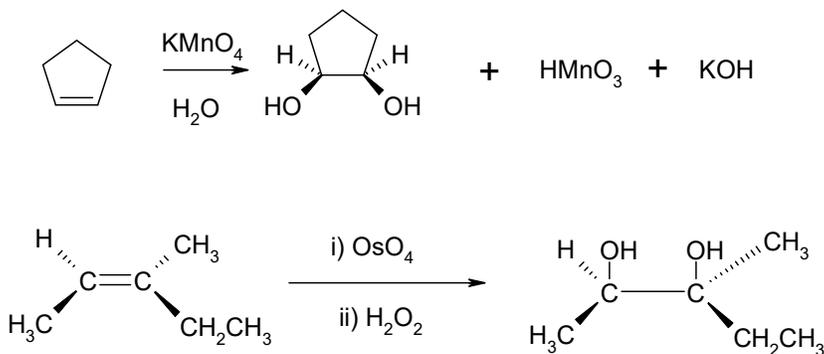
Oxidantes inorgánicos muy efectivos:

KMnO_4 Permanganato de potasio diluido en medio acuoso

OsO_4 Tetraóxido de osmio con peróxido de hidrógeno

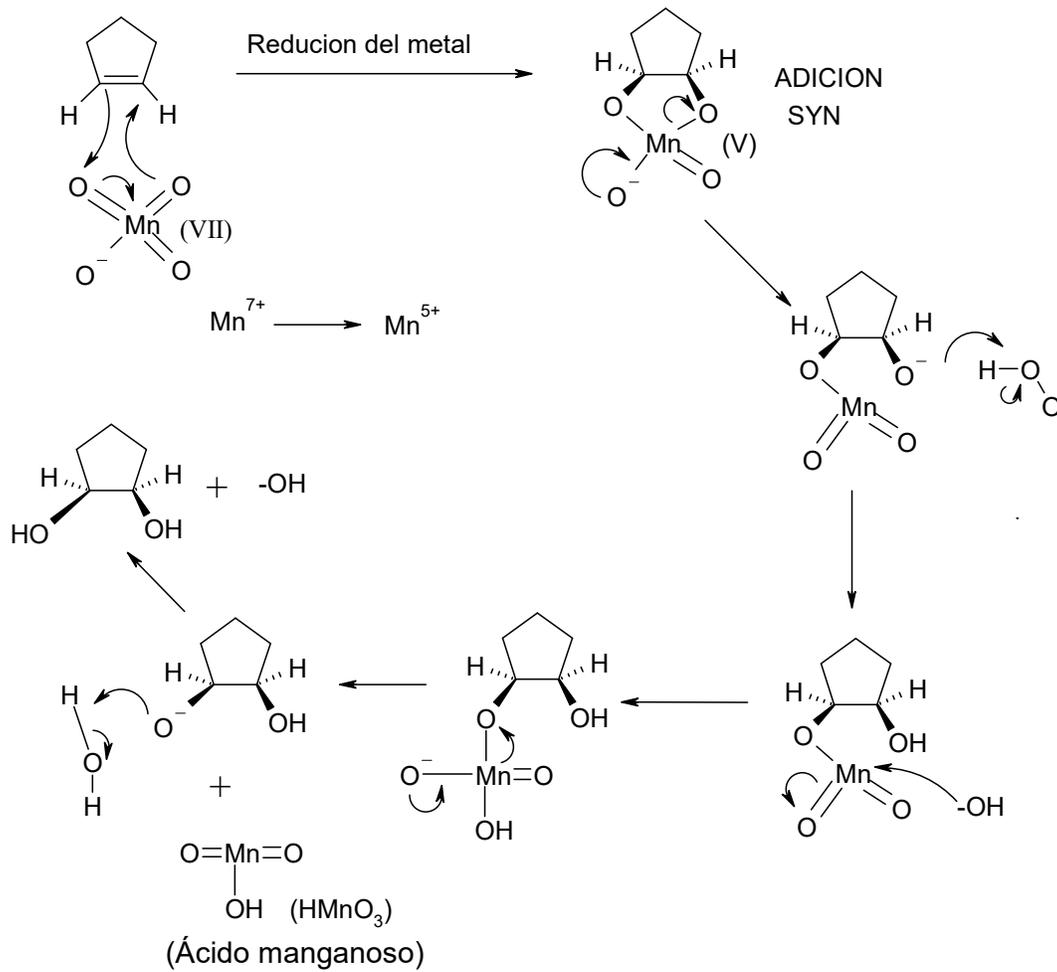


Ejemplo:

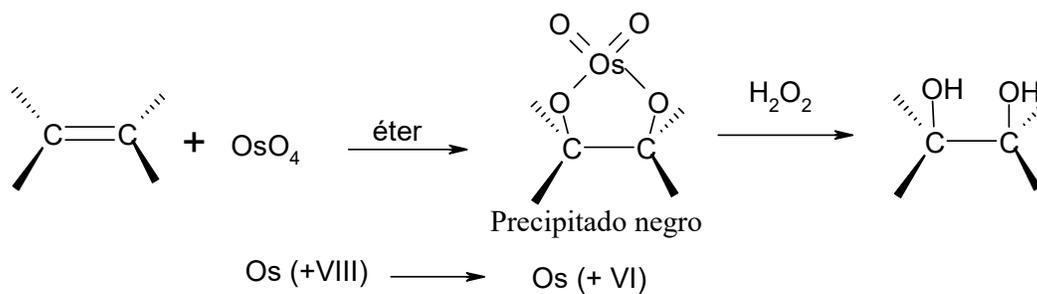


Esta reacción se ve favorecida en alquenos *cis* debido a la menor repulsión estérica.

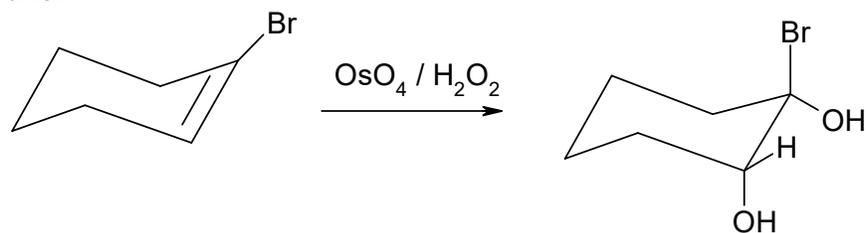
Mecanismo



El mecanismo con Os es un poco diferente y se trata la especie intermedia con peroxido de hidrógeno

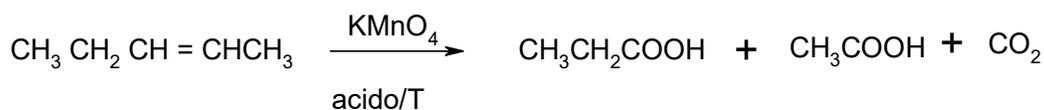
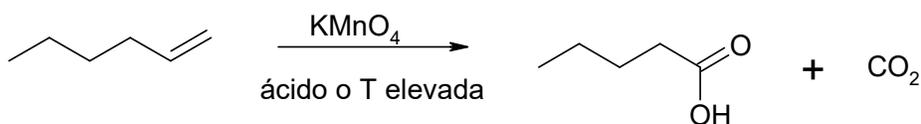


Normalmente en estas reacciones se dan compuestos *cis*, sin embargo pueden darse *trans*.



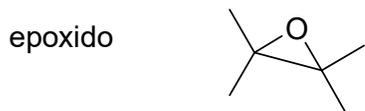
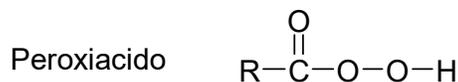
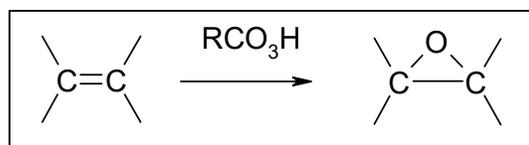
KMnO₄ en condiciones ácidas o drásticas en dobles enlaces hacia la formación de ácidos carboxílicos

En condiciones ácidas y KMnO_4 el doble enlace puede dissociarse para dar el ácido carboxílico correspondiente.

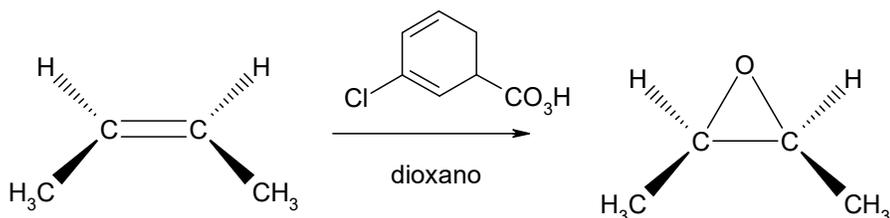


Reacción de adición de peroxiácidos a alquenos

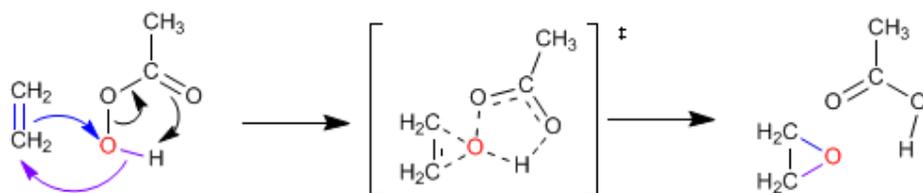
La adición de peroxiácidos a alquenos da lugar a epóxidos. Reacción favorecida en dobles enlaces



Ejemplo:



El mecanismo de la epoxidación de alquenos es concertado, transcurriendo en una única etapa.



Sinopsis

Nomenclatura alquinos

Estructura hibridación sp lineal

Propiedades físicas (fotocopia)

Acetileno

Síntesis de alquinos

Deshidrohalogenación de dihalogenuros de alquilo

Acetiluros metálicos con halogenuros de alquilo primario

CLASE 17

ALQUINOS

Nomenclatura de alquinos

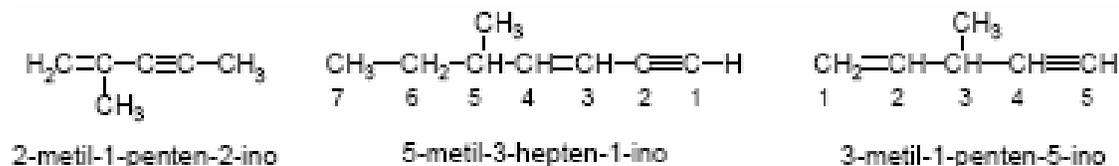
Se substituye por “-ino” la terminación “-ano” de los alcanos.

$\text{HC}\equiv\text{CH}$ etino (acetileno)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ 3-hexino

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 4,4-dimetil-2-pentino

En el caso de que hayan dobles y triples enlaces tiene preferencia el doble enlace sobre el triple.



Estructura hibridación sp

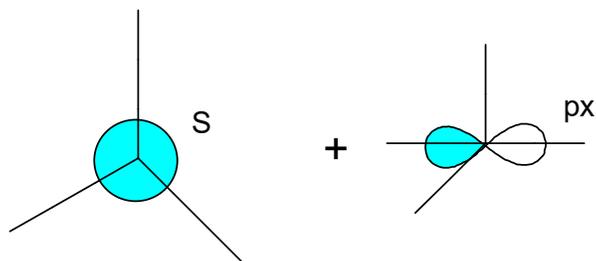
Los alquinos son enlaces múltiples formados por la combinación de 1 enlace σ
2 enlaces π .

Los átomos que forman el triple enlace están en una disposición lineal con un ángulo de 180° .

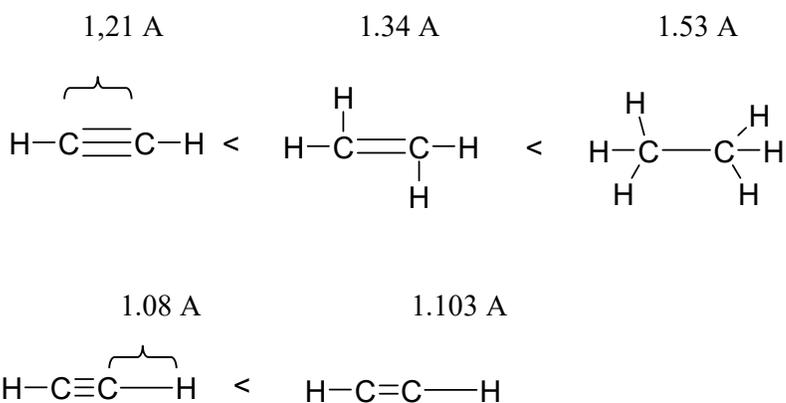


La hibridación en los alquinos es sp.

$2s + 2p_x \longrightarrow sp$ 2 orbitales híbridos para formar enlaces sencillos σ .



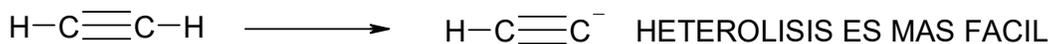
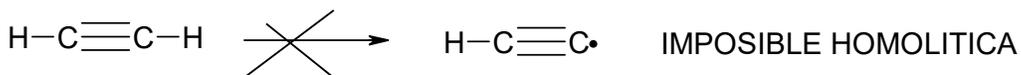
Las distancias entre cada átomo de carbono que forma el triple enlace son más cortas que los de alquenos o alcanos.



El $\text{C}\equiv\text{C}$ es más fuerte que $\text{C}=\text{C}$ o $\text{C}-\text{C}$.

El enlace $\equiv\text{C}-\text{H}$ al ser más corto tiene mayor carácter S y los orbitales sp formando enlace σ son más cortos.

Esto facilita la escisión heterolítica del H.



El compuesto $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ es más estable. Su anión está estabilizado por la contribución del triple enlace \Rightarrow el H es más ácido. Una base fuerte puede deshidrogenar el triple enlace terminal o acetiluro.



La base sin embargo debe ser fuerte, MeO^- o OH^- difícilmente extraen el hidrógeno.

Bases fuertes amiduros de litio o sodio: NaNH_2 o LiNH_2 .

Propiedades Físicas

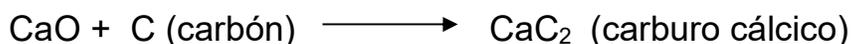
Igual que en alquenos.

Acetileno preparación y usos

$\text{HC}\equiv\text{CH}$ es un gas que se obtiene de forma natural o química.

- Natural: Quenching (enfriamiento rápido) de una llama de gas natural o fracciones volátiles del petróleo.
- Síntesis:

La síntesis a partir del óxido de calcio CaO .



La síntesis a partir del petróleo (fracciones volátiles)



Usos del acetileno

El acetileno es un antecedente de síntesis de muchos compuestos químicos, como el acetaldehído u otros disolventes orgánicos.

Es un componente de equipos de soldadura

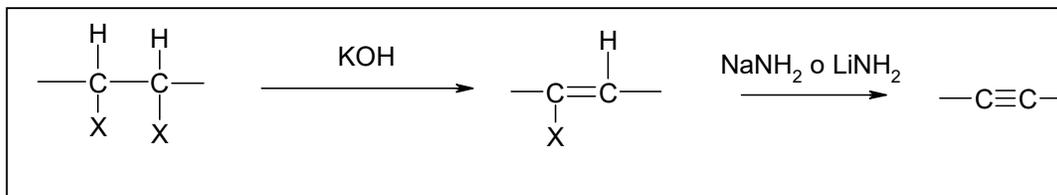
Muy usado en la II guerra mundial como reactivo o precursor en síntesis de componentes en Alemania. Ahora ya no debido al coste energético de su generación.

En la II guerra mundial fue el precursor de ácido acético y cauchos sintéticos.

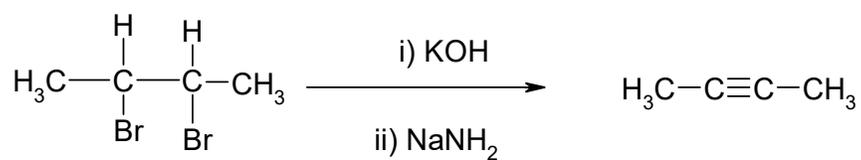
El interés se basó en que su origen puede no ser del petróleo o gas natural ya que Alemania estaba bloqueada y no tenía petróleo.

Síntesis de Alquinos

Deshidrohalogenación de dihalogenuros del alquilo vecinales

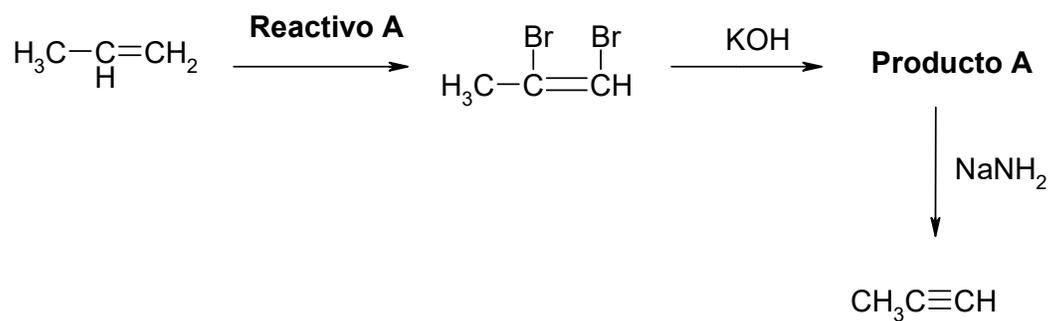


Ejemplo:

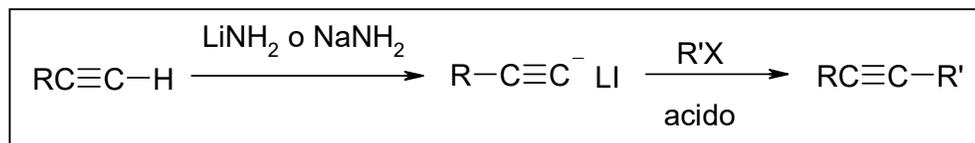


La síntesis puede tener lugar desde alquenos.

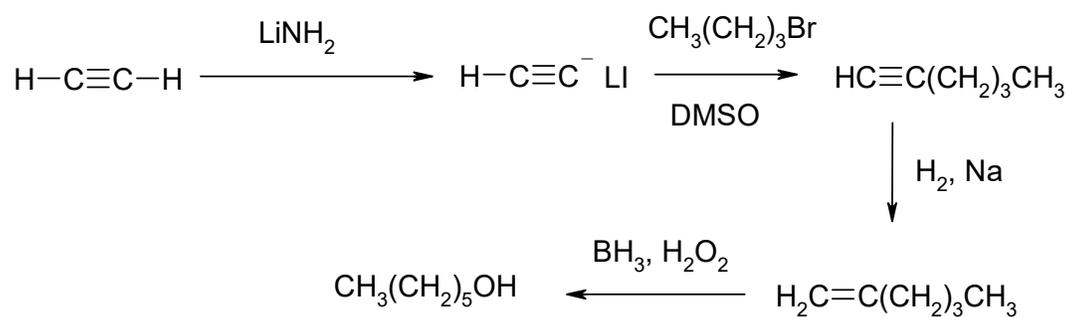
Ejemplo:



Reacción de acetiluros metálicos con halógenos de alquilo primarios



Reacción de modificación de la cadena.



Sinopsis

Adición de halogenuros de hidrógeno

Adición de agua ácida (Tautómeros)

Reducción de alquinos

Homogénea

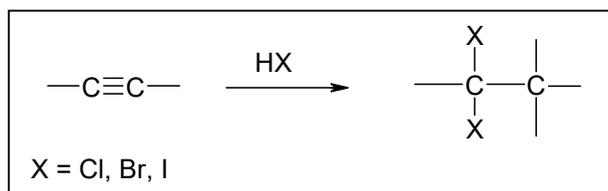
Heterogénea

Ozonólisis

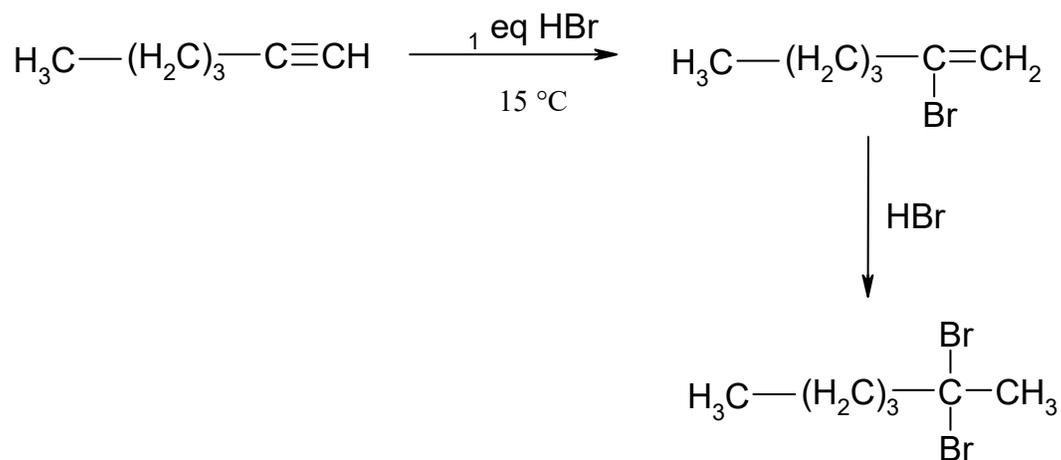
CLASE 18

Propiedades químicas. Adiciones electrófilas a alquinos

Adición de halogenuros de hidrógeno



Ejemplo:

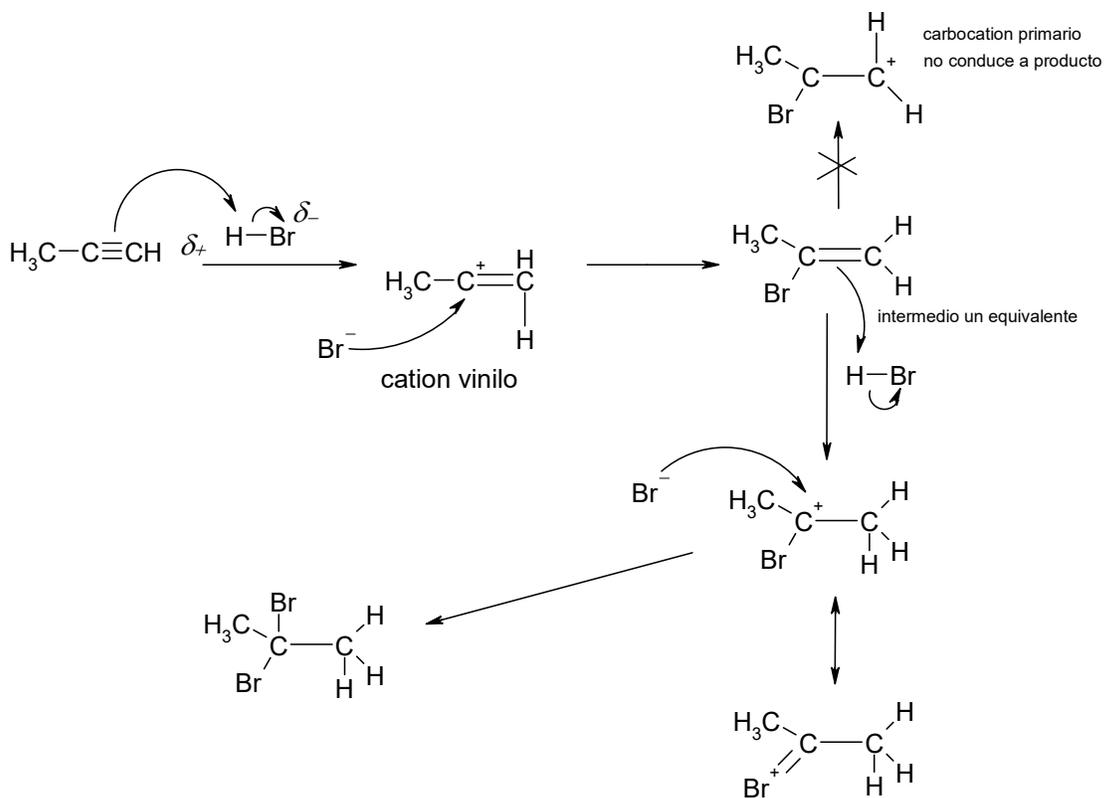


La reacción es Regioselectiva
Cumple la regla de Markownikov

La reacción transcurre a través de un catión vinilo formado por el ataque electrófilo al triple enlace

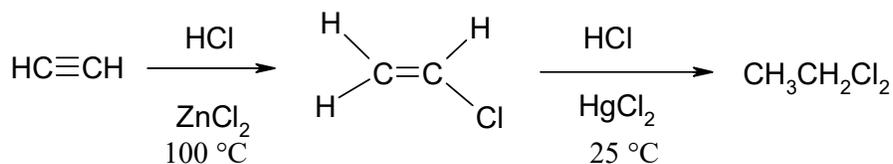
Mecanismo

Ejemplo:

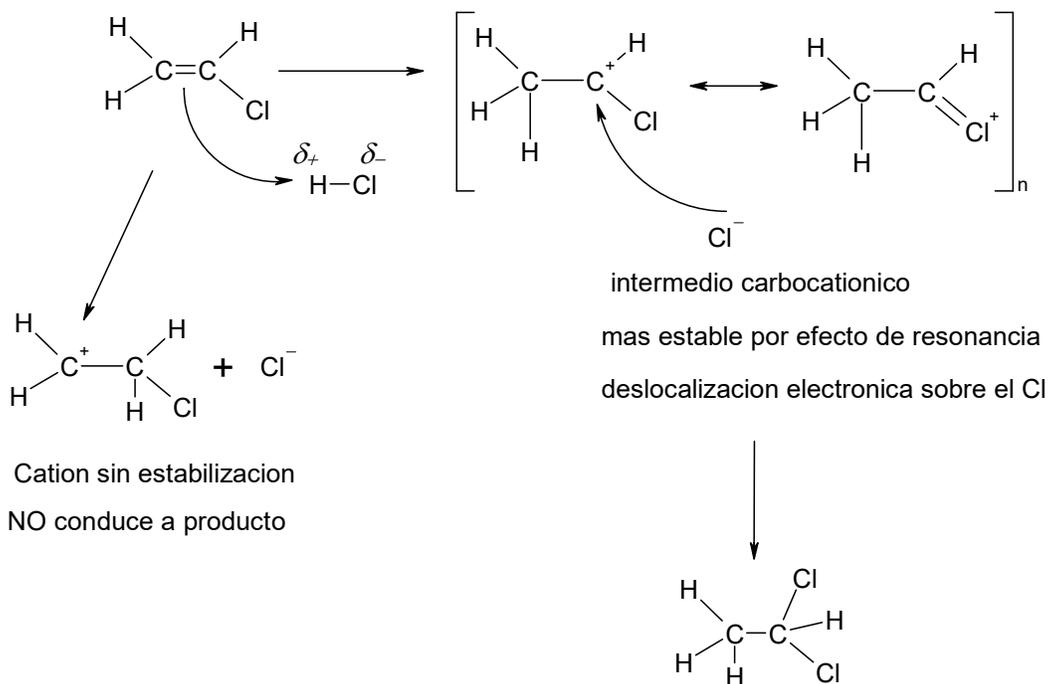


El intermedio es estable porque el Br permite deslocalización de la carga, debido a esto el mecanismo transcurre de este modo al producto final. De las formas resonantes, sin embargo la más estable es la que posee un carbocatión secundario.

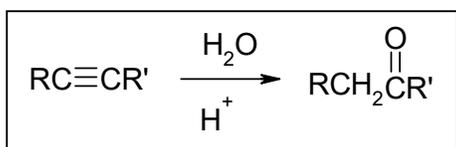
Ejemplo:

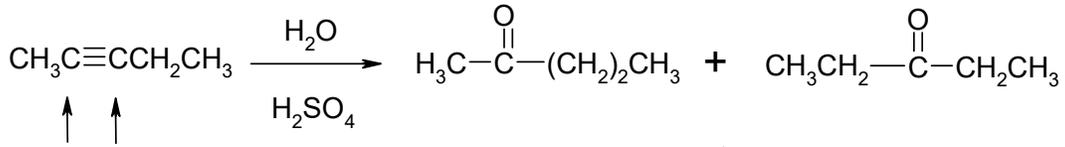
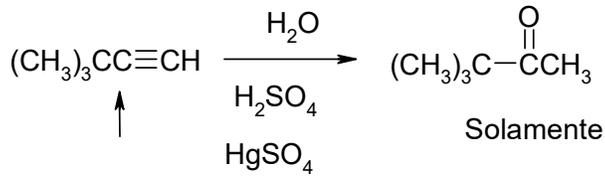


Mecanismo

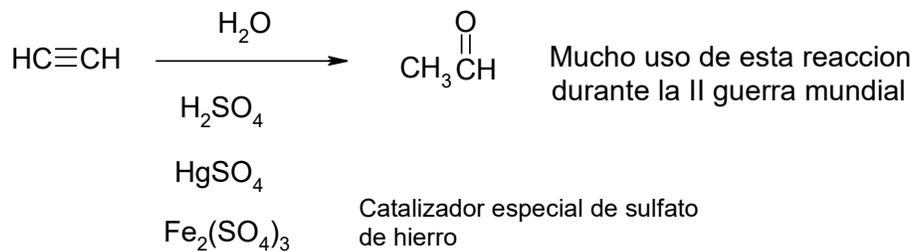


Adición de agua ácida a alquinos

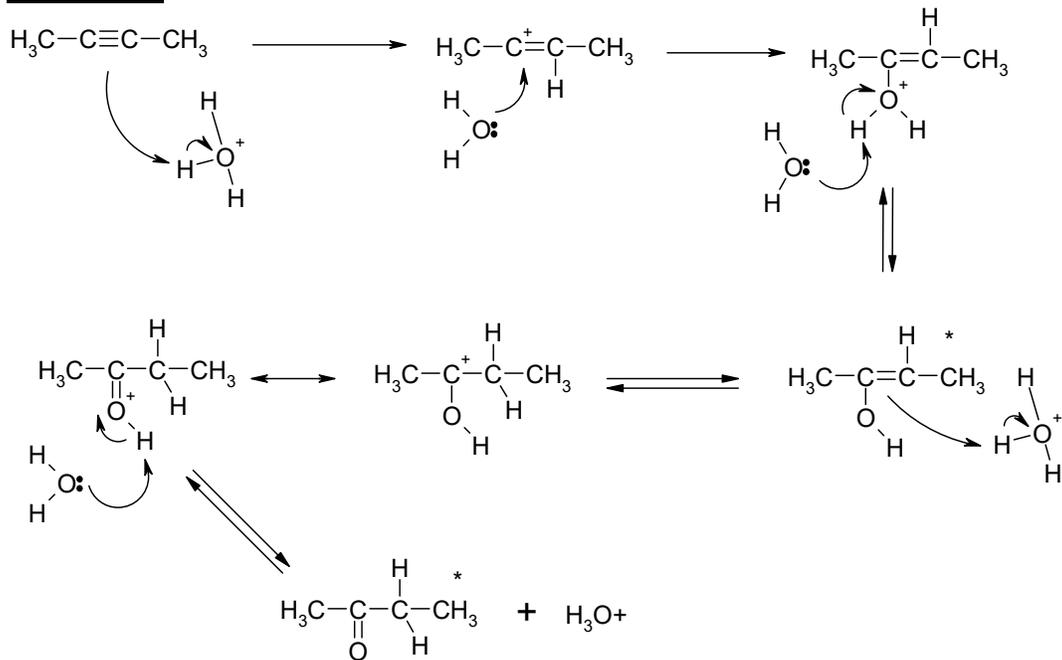




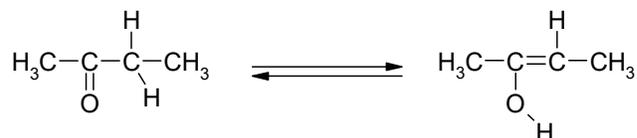
El caso excepcional es el acetileno para producir acetaldehido



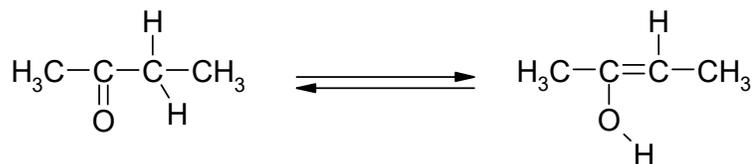
Mecanismo:



FORMAS TAUTOMERAS



Concepto de tautomería

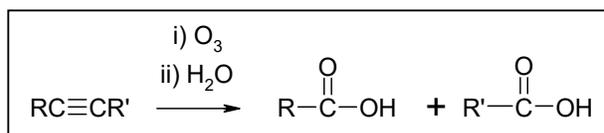


- Dos isómeros que se diferencian sólo en la posición de un grupo funcional. Entre las dos formas existe un equilibrio químico. En un equilibrio tautomérico hay migración de un grupo o átomo
- Son estructuras estables que difieren entre si en la localización de los átomos y de los electrones.
- No son formas resonantes
- Un tautómero suele ser más estable que otro. La forma cetónica es en este caso más estable, esto debido a que el alcohol al lado del doble enlace tiene más repulsión electrónica entre los pares del oxígeno y los π del doble enlace.

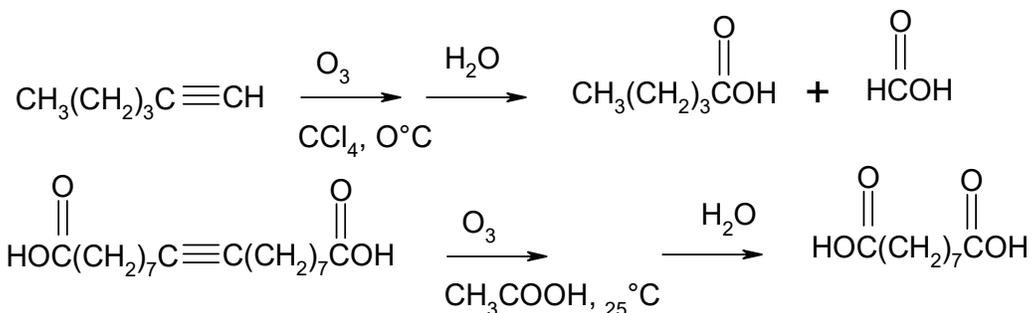
Reacción de reducción de alquinos

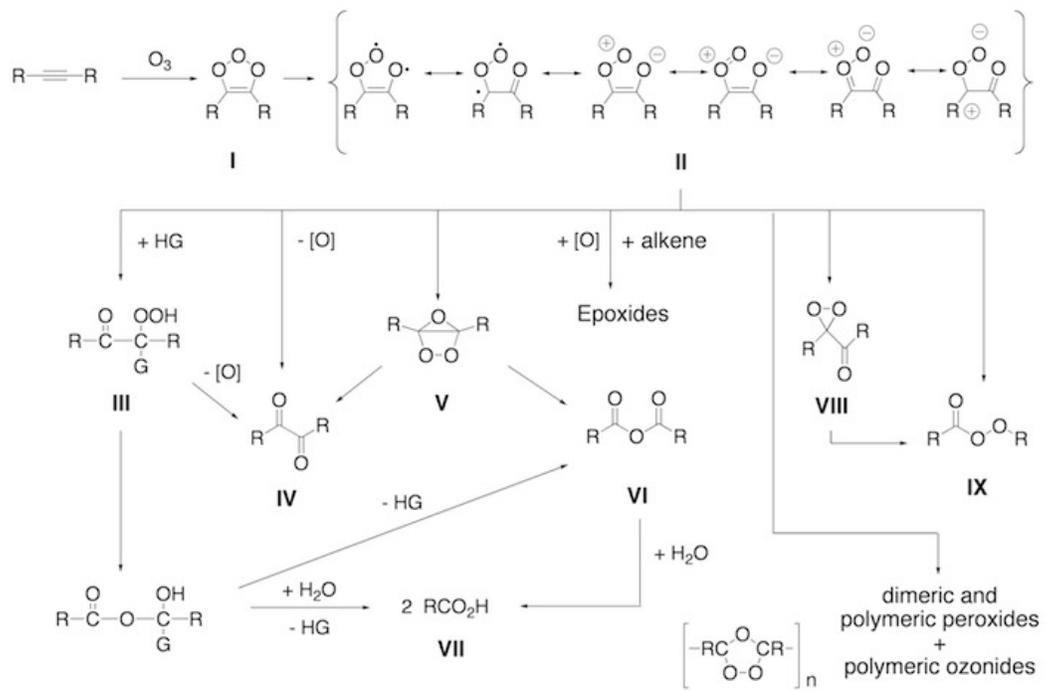
Hydrogenación catalítica heterogénea y homogénea visto en unidades 6 y 12

Reacción de Ozonólisis de alquinos



Ejemplos:



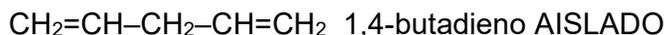


Sinopsis
 Dienes Nomenclatura
 Estabilidad / resonancia /longitudes de enlace
 Síntesis de dienos conjugados
 Adición electrófila a dienos conjugados Cinética vs termodinámica
 Reacción de Diels Alder

CLASE 19

DIENOS Nomenclatura

Prefijo Dieno hay 3 clases de dienos:



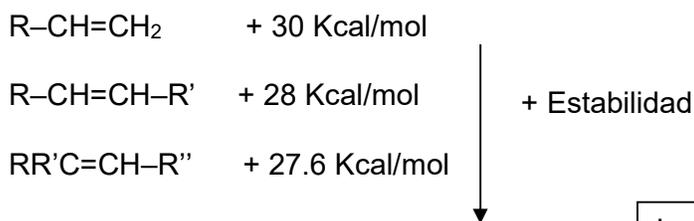
Los dienos aislados actúan como grupos alqueno por separado y hay escasa influencia entre ellos.

Los dienos acumulados es difícil encontrarlos en la naturaleza y son poco estables.

Los conjugados tienen características especiales y son los que vamos a estudiar aparte.

Calores de hidrogenación de dienos conjugados

Calor de hidrogenación ΔH°



En 1,3 dienos

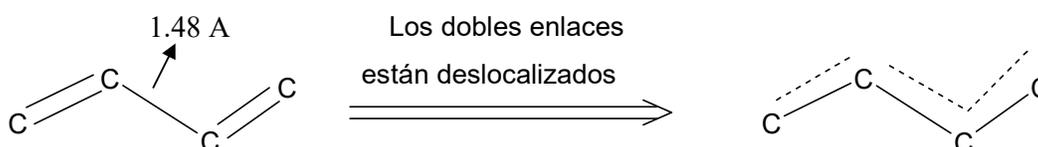


Los calores de hidrogenación de los dienos conjugados cabría esperar que fueran la suma de ambos, sin embargo, son más bajos de lo esperado. Liberan menos energía en la hidrogenación los 1,3 conjugados luego son más estables.



Luego los dienos conjugados son más estables de lo que cabría esperar

Esto es debido a la resonancia de los dobles enlaces



Los electrones p de los carbonos pueden moverse libremente en los 3 enlaces. Deslocalización de electrones. Debido a esto la molécula es más estable. El enlace C_2-C_3 es más corto (1.48 A).

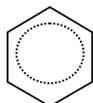
La disminución de la longitud del enlace simple intermedio estabiliza la hibridación sp^2 .

Ejemplo en el anillo de benceno:



Los electrones π están deslocalizados sobre todos los enlaces. Por eso en el benceno todos los enlaces miden lo mismo.

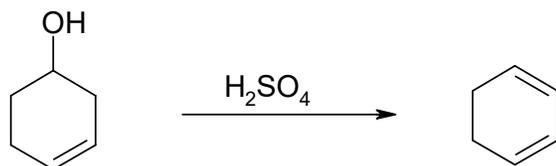
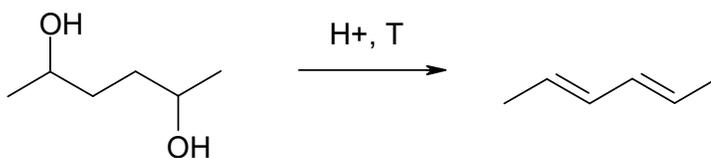
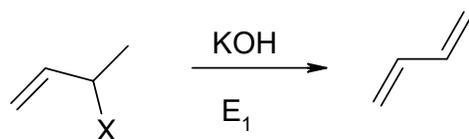
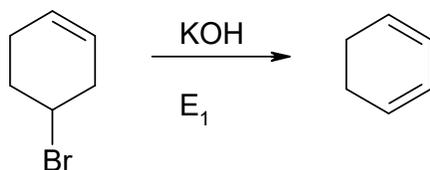
En realidad la molécula de benceno es:



Síntesis de dienos conjugados

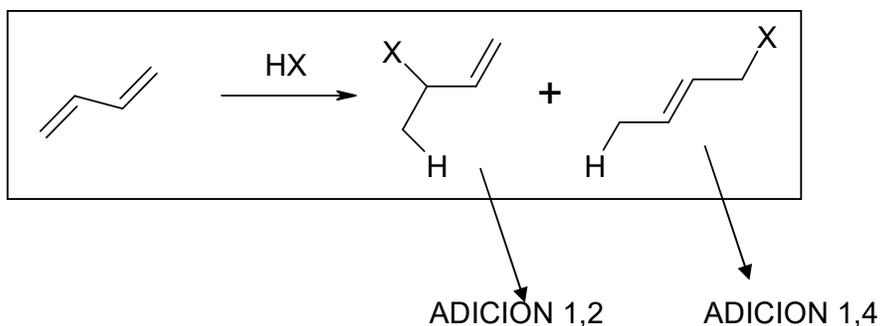
Aplican las mismas reacciones vistas en la síntesis de alquenos solo que ahora siempre se verá favorecida la síntesis de un conjugado frente a un aislado o acumulado.

Ejemplos:



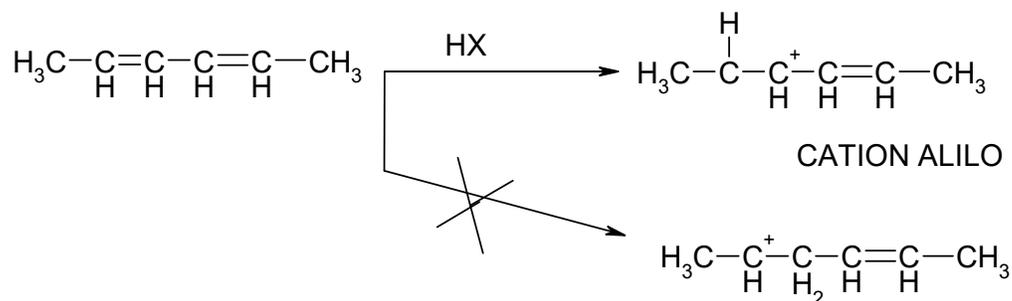
Adición electrófila a dienos conjugados

Adición de halogenuros de hidrógeno Producto termodinámico vs cinético

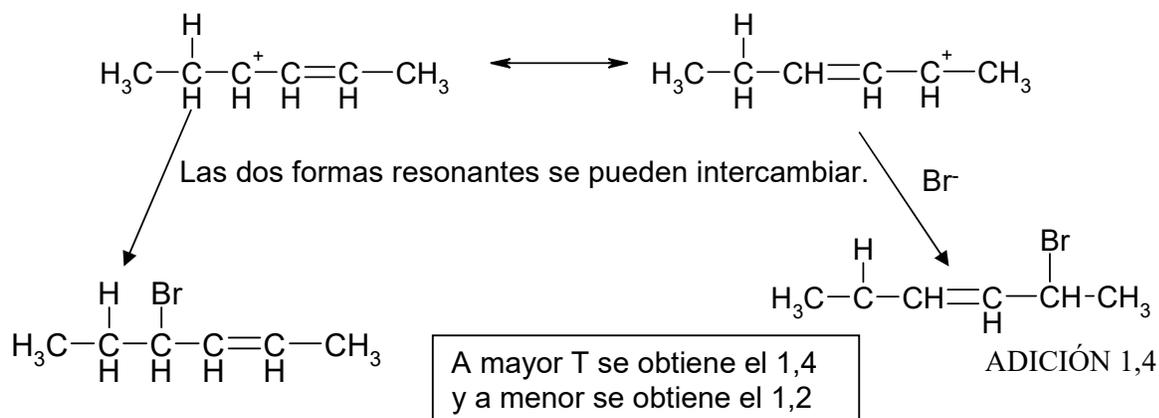


Tengo 2 tipos de adición al añadir un equivalente de HX.

El mecanismo de uno a otro pasa por el carbocatión más estable: el carbocatión alilo.



El catión alilo siempre se forma, sea cual sea la naturaleza del dieno, debido a que está estabilizado por resonancia.

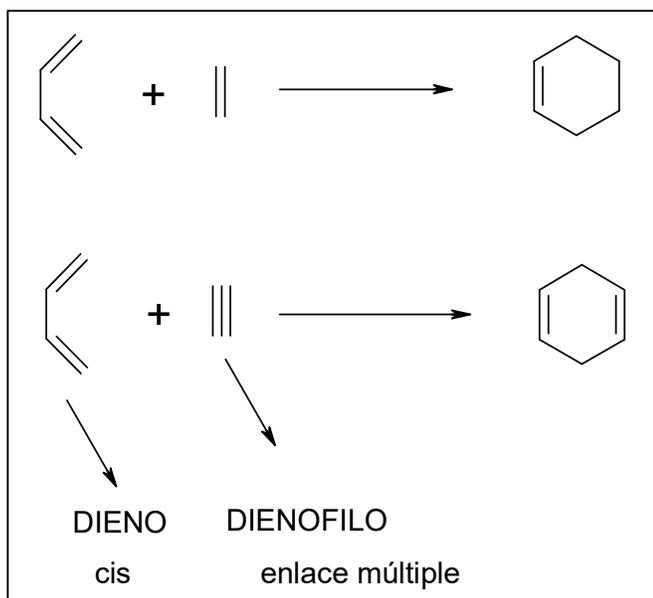


Según el mecanismo el primer paso de la reacción es la formación del carbocatión 1,2, pero si la T° de la reacción aumenta o es suficientemente alta se obtiene principalmente la otra forma resonante más estable que conduce al producto de adición 1,4.

Debido a que inicialmente se forma el carbocatión de adición 1,2 si la temperatura es baja se genera más rápidamente. Se dice que se obtiene el **producto cinético**.

A baja temperatura los productos están determinados por la velocidad de la reacción mientras que a temperatura más alta están dominados por el equilibrio entre ambos isómeros. El producto de adición 1,4 se denomina **producto termodinámico**.

Reacción de DIELS-ALDER Síntesis de anillos de 6



Es una adición 1,4 SYN de un enlace múltiple (**dienofilo**) que actúa como un electrófilo a un **dieno** conjugado en *cis* que actúa como un nucleófilo para formar un anillo de 6.

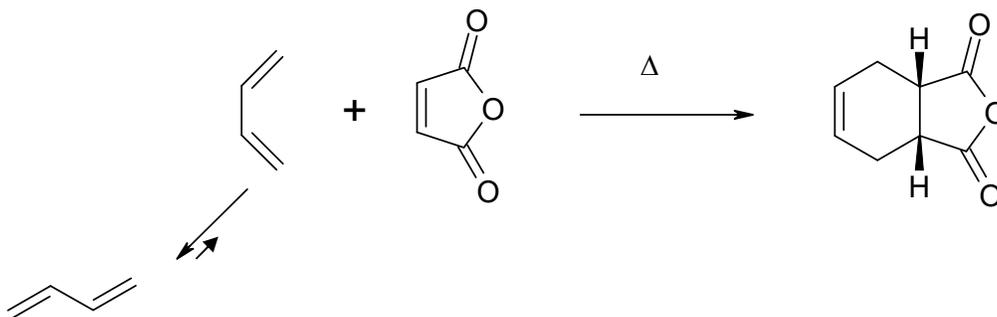
Los dienos como más nucleofilos mejor, luego mejor si tienen **grupos electrodonadores** y mejor si tienen simetría *cis* (efecto estérico)

Los dienofilos como más electrófilos mejor (**grupos electroatrayentes**) y mejor con poco impedimento estérico.

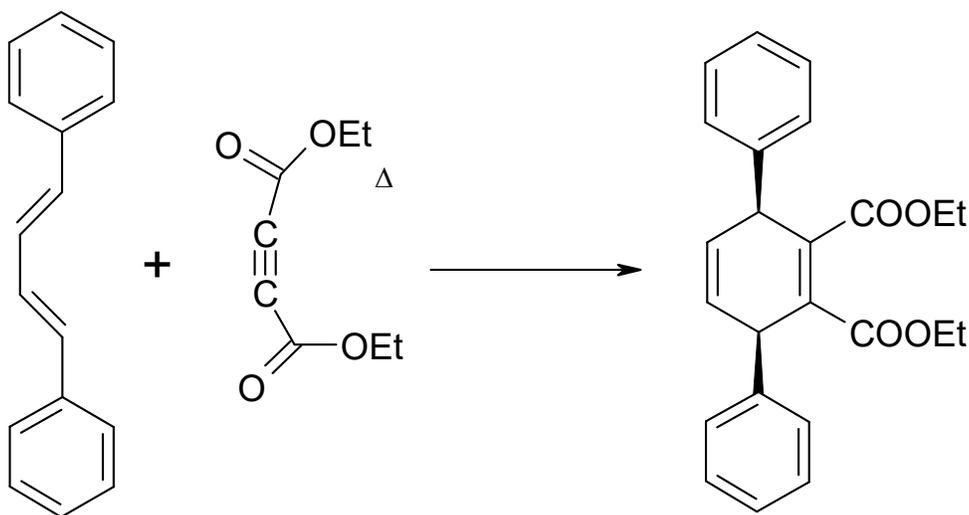
Se definen como buenos o malos dienos o dienófilos, entonces la reacción ideal es aquella en la que se juntan un buen dieno con un buen dienofilo.

La temperatura es un factor clave en este tipo de reacciones.

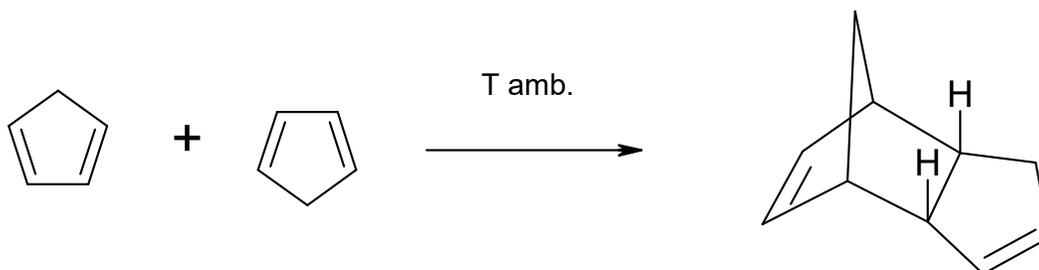
Ejemplos:



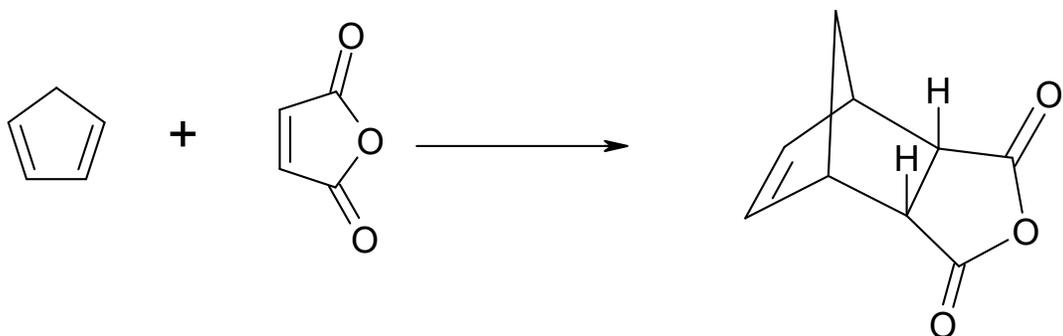
En esta reacción el dieno es bastante malo porque está en equilibrio con su isómero geométrico el cual es más estable. El dienófilo en cambio es muy bueno porque tienen grupos electroatrayentes de electrones que lo hacen ser más



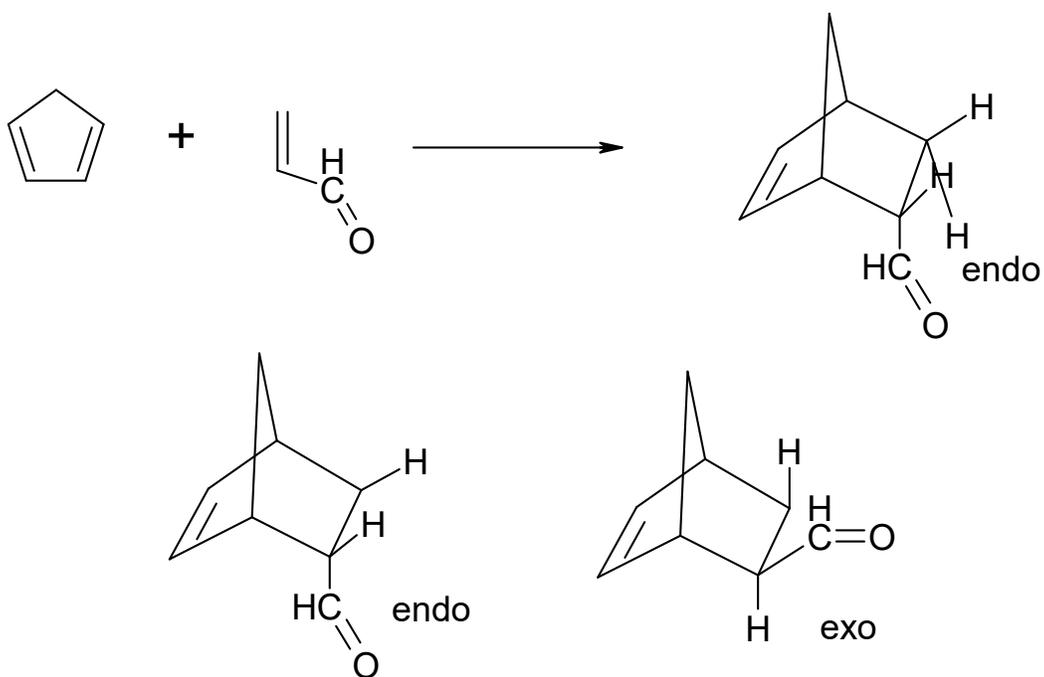
Buen dienófilo y buen dieno, aunque estará en equilibrio con su isómero *trans*.



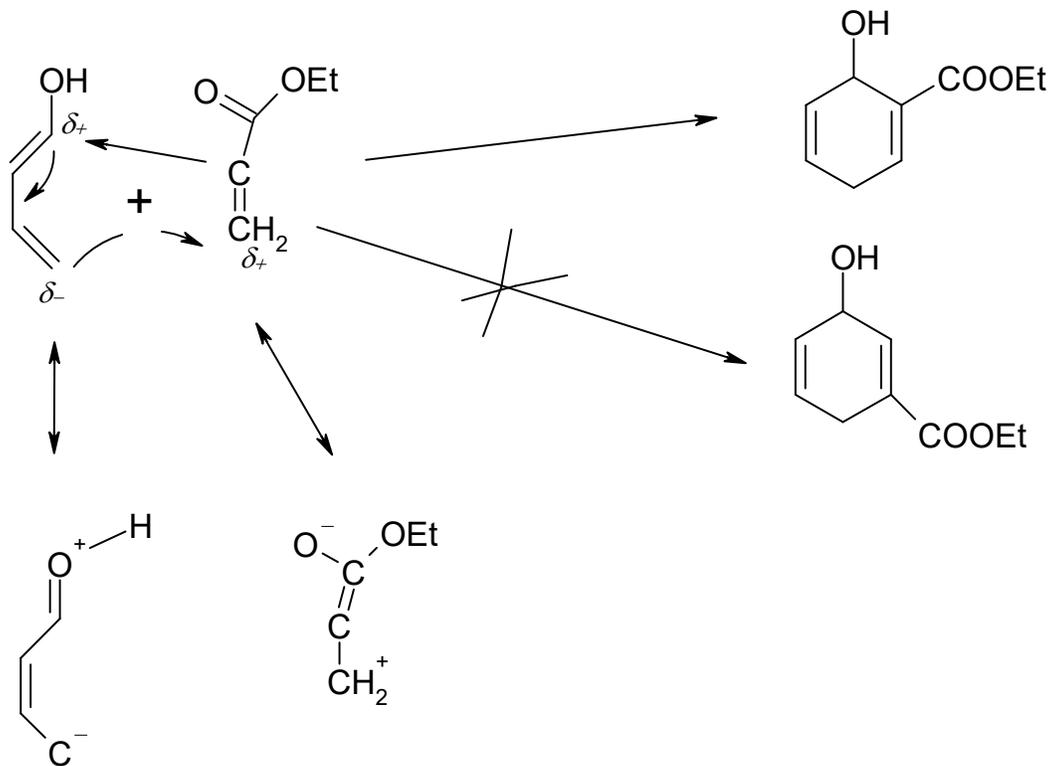
Los dienos cíclicos son los mejores porque conservan su estructura *cis* esta reacción tiene lugar espontáneamente sin necesidad de calentar. Da lugar a una estructura de norborneno.



Esta reacción es la mejor es ideal aunque tenemos subproductos vease la reacción anterior.



Esta reacción tiene estereoquímica se pueden formar sustituyentes *EXO* o *ENDO*, pero el *ENDO* es el más estable, porque tiene menos repulsión en el anillo bicíclico.



Regioselectividad de la reacción. Siempre se da la sustitución orientada. Los sustituyentes son vecinales.



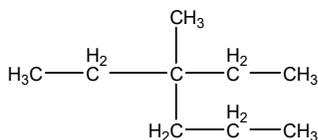
FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM

Libro de problemas del Dr. Miguel Gimeno
Química Orgánica I (1311)

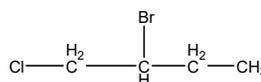
ALCANOS Y CICLOALCANOS

Pregunta 1: Nomenclatura. ¿Cuál es el nombre IUPAC de los siguientes compuestos?

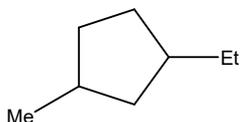
a)



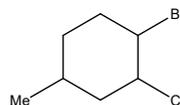
b)



c)

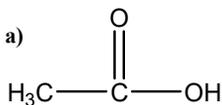


d)

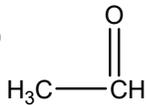


Pregunta 2: Describa el grupo funcional de las siguientes moléculas.

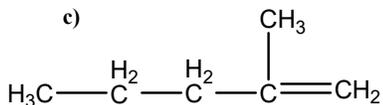
a)



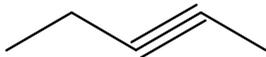
b)



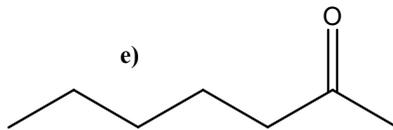
e)



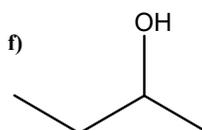
d)



e)



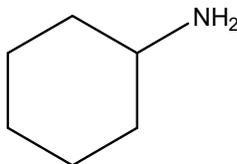
f)



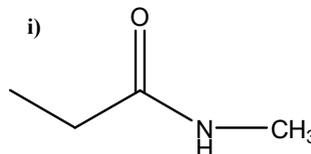
g)



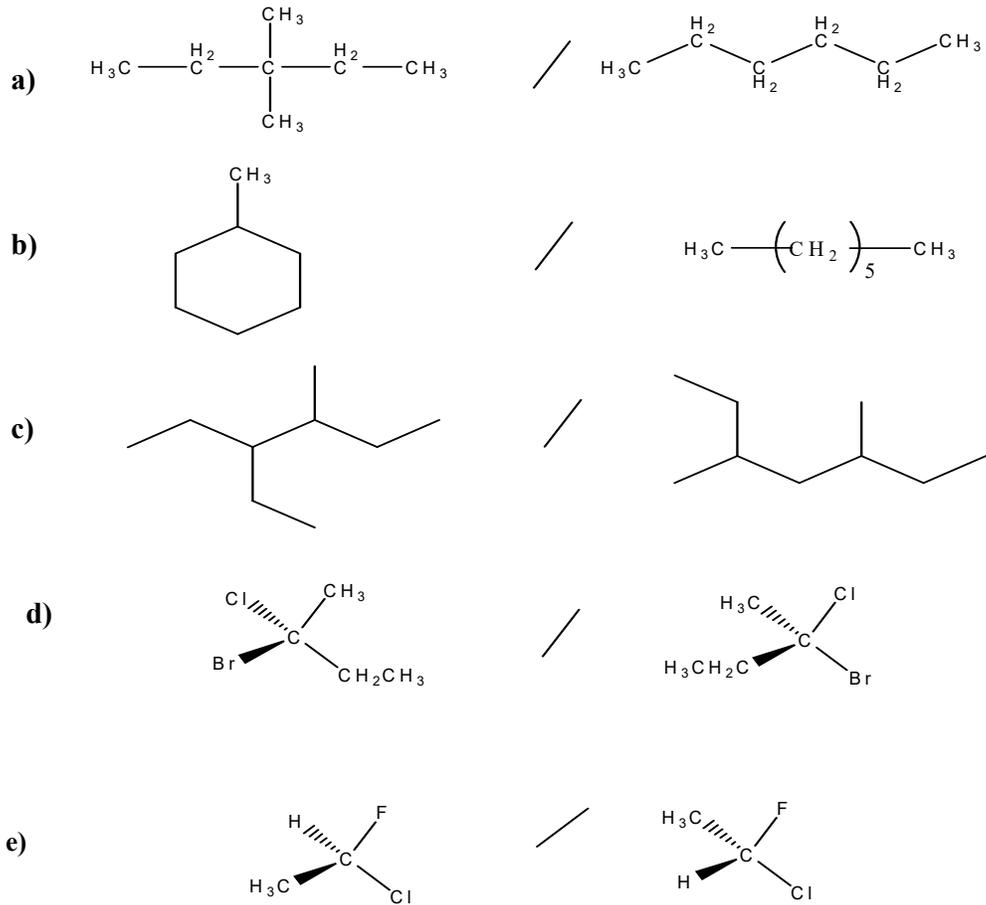
h)



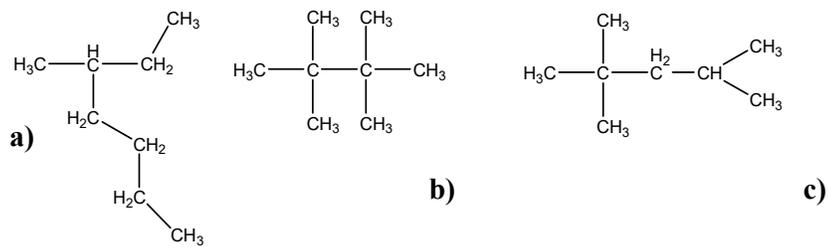
i)



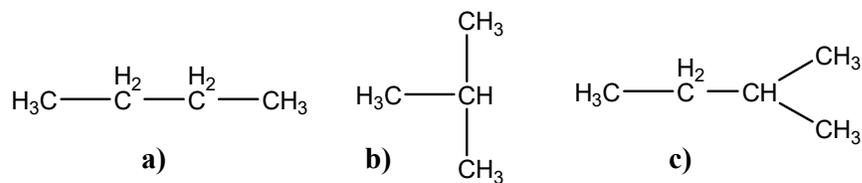
Pregunta 3: ¿Cuáles de los siguientes pares de moléculas son isómeros?



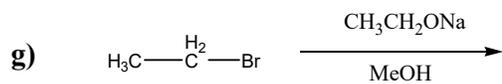
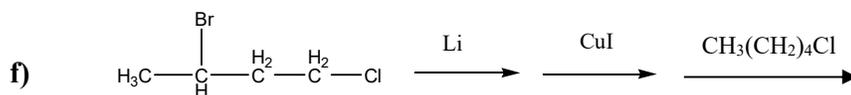
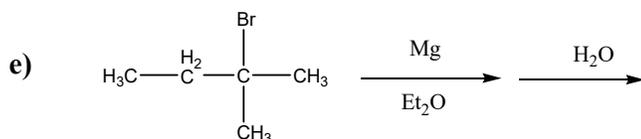
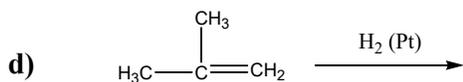
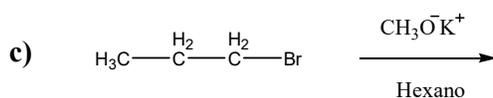
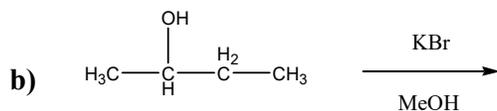
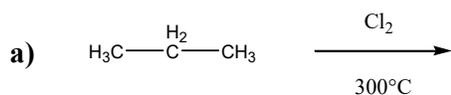
Pregunta 4: Clasifica las siguientes sustancias según su punto de ebullición de menor a mayor.



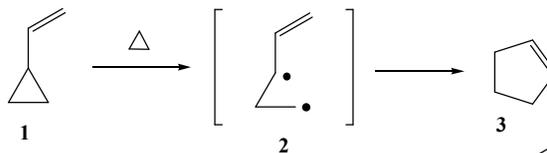
Pregunta 5: ¿Cuál de las tres moléculas tendrá menor punto de fusión?



Pregunta 6: Predecir los productos **principales** de las siguientes transformaciones así como el intermedio de reacción más importante si lo hubiere.

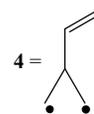


Pregunta 7: Cuando se somete a calentamiento energético el vinilciclopropano **1** tiene lugar el rompimiento homolítico de uno de los enlaces carbono-carbono del anillo, lo cual conduce a un intermedio (intermediario) **2** que se transforma en el ciclopenteno **3**.



7-a) ¿Por qué no se observa la formación del intermedio **4**?

7-b) ¿Por qué motivo **1** se transforma totalmente en **3** cuando se calienta energicamente?

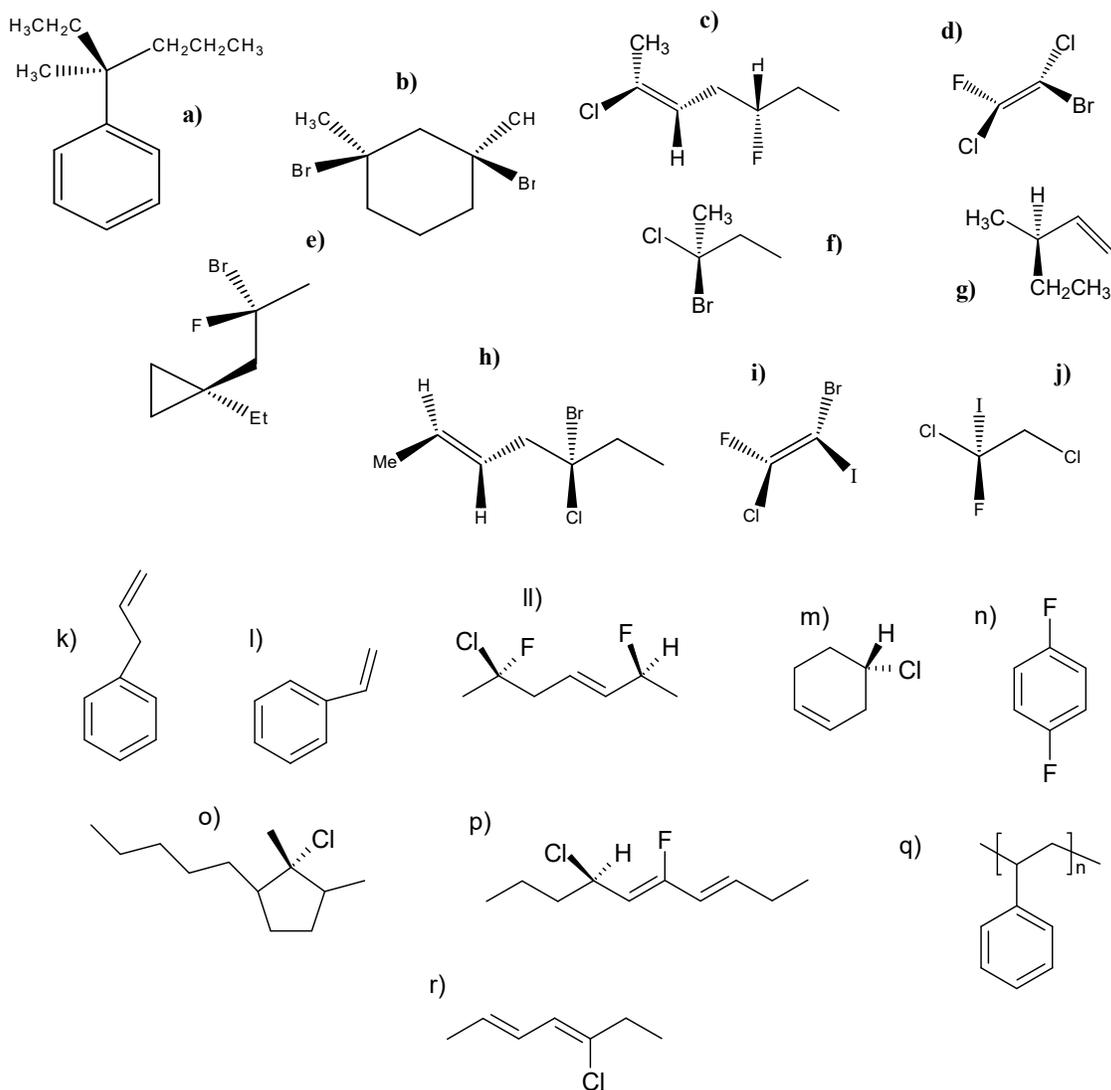


ESTEREOQUÍMICA Y ALQUENOS

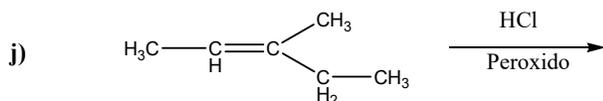
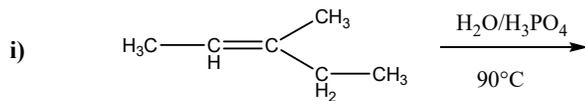
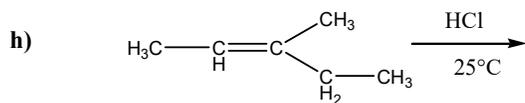
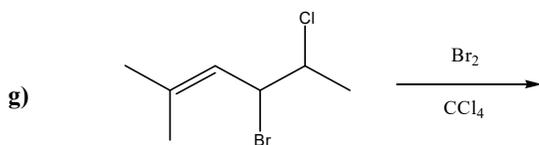
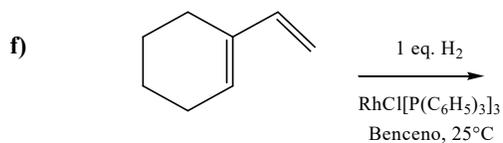
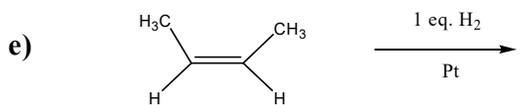
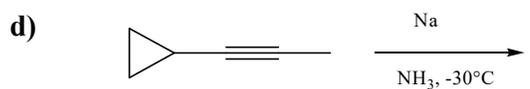
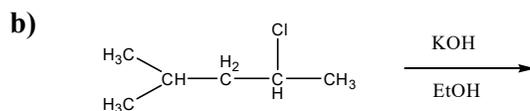
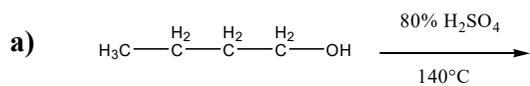
Pregunta 1: Nomenclatura con estereoisomería. Dibuja las siguientes moléculas.

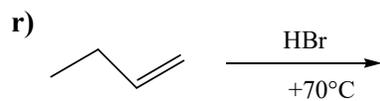
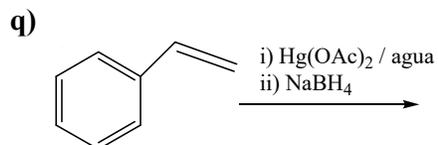
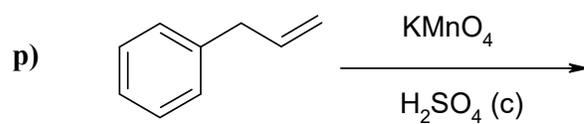
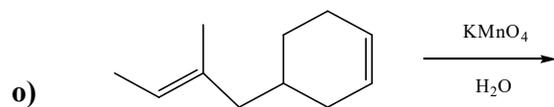
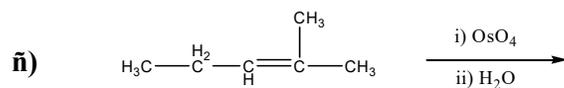
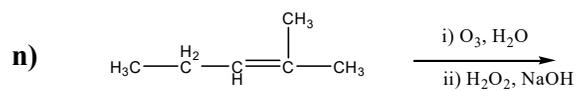
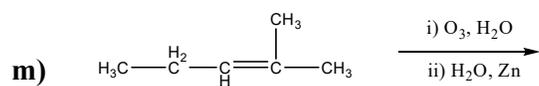
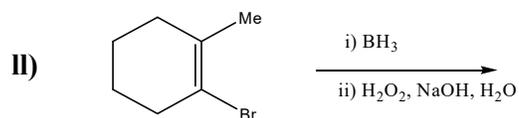
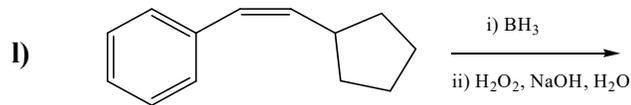
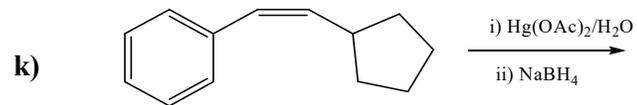
- (*R*)-2-Bromo-2-clorobutano
- (*S*)-3-Cloro-1-penteno
- (*Z*)-1-Bromo-2-cloro-1,2-difluoroeteno
- trans*-1-cloro-3,4-dimetil-3-hexeno
- (*R*)-3-Metilciclohexeno
- Alilbenceno
- Vinilbenceno
- Ciclopentadieno
- 1-Bromo-ciclopentadieno
- (5*R*)-5-Cloro-1,3-ciclohexadieno
- (6*S*)-6-Butil-6-etil-1,4-heptadieno

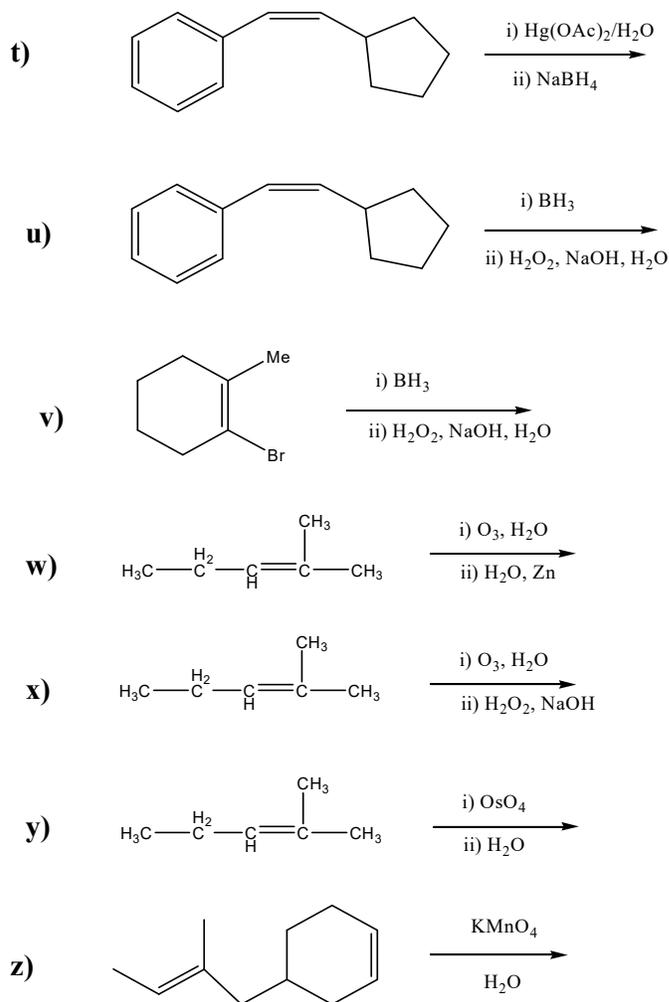
Pregunta 2: ¿Cuál es el nombre con estereoquímica de las siguientes moléculas?



Pregunta 3 Síntesis Predecir el producto principal de las siguientes reacciones químicas. Especificar la **estereoquímica** de los productos.







Pregunta 4 Combinada de estereoquímica y alquenos

1-a) ¿Cuáles son los nombres I.U.P.A.C. (*sin estereoquímica*) de las moléculas **1** y **4**?

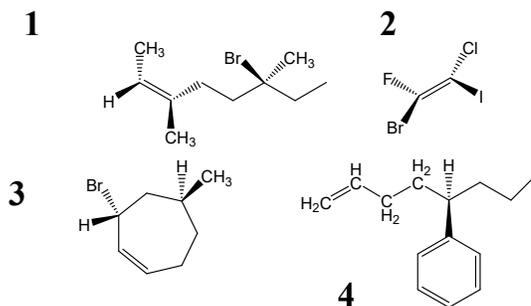
1-b) En las moléculas **3** y **4** identifica los estereocentros e indica su estereoquímica *R* o *S*.

1-c) En la **1**, **2** y **3** describe las estereoquímicas *cis* o *trans* y también *E* o *Z* donde corresponda.

1-d) Dibuja el enantiómero y el diastereoisómero del compuesto **3** e indica sus estereoquímicas completas *R* o *S* y *cis* o *trans*.

1-e) En la **3**, indica el número total de enlaces que hay y de que tipo son (sigma (δ) o pi (π)).

1-f) ¿Cuál es la hibridación de cada uno de los átomos de carbono en la molécula **3**?



Pregunta 5.

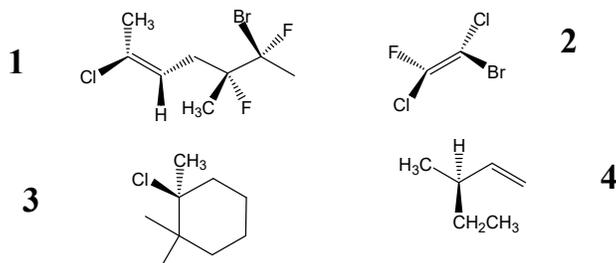
1-a) ¿Cuál es el nombre I.U.P.A.C. (*sin estereoquímica*) de las moléculas **1**, **2**, **3** y **4**.

1-b) En la molécula **3** y en la **4** identifica los estereocentros e indica su estereoquímica *R* o *S*.

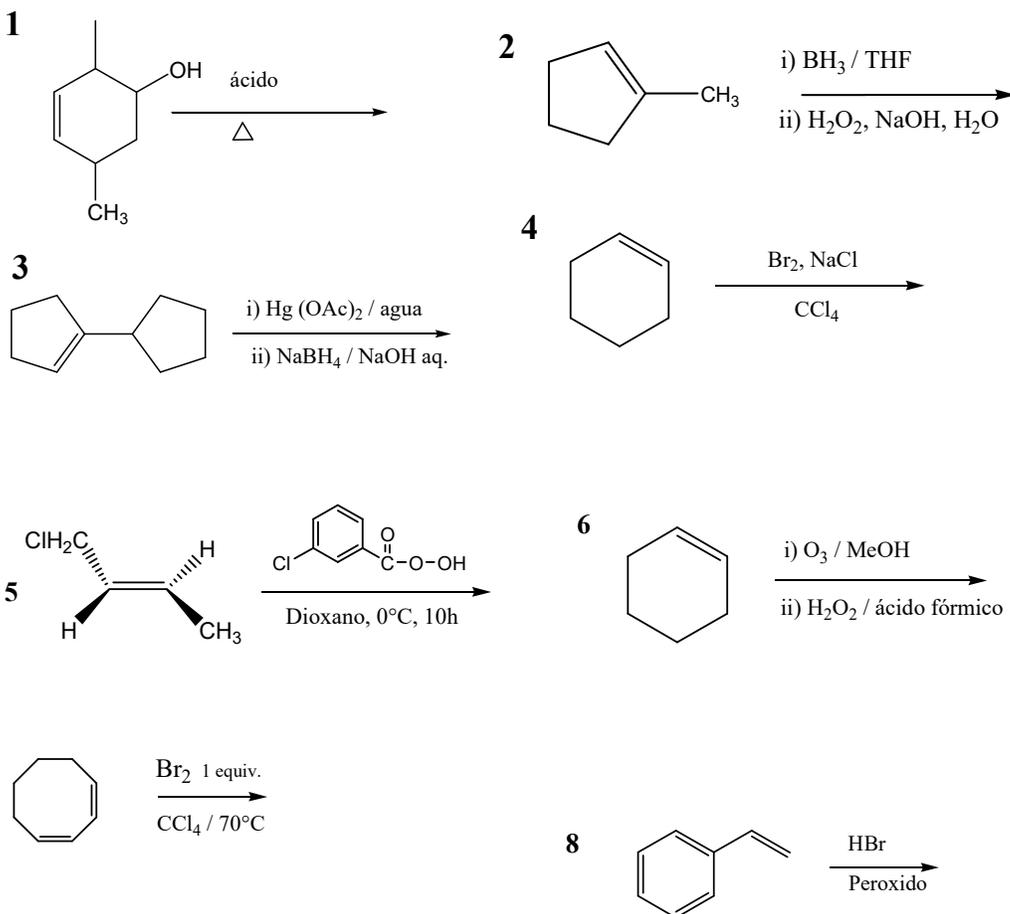
1-c) En la **1** y en la **2** describe la estereoquímica *cis* o *trans* y también *E* o *Z*.

1-d) Dibuje la forma enantiomérica del compuesto **3**.

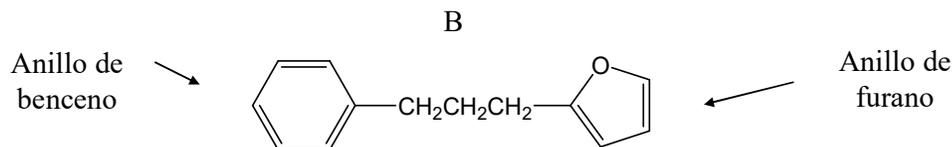
1-e) Dibuje una forma diastereoisómera de la molécula **1**.



Pregunta 6. Indica razonadamente la estructura de los productos de las siguientes transformaciones, especifica la estereoquímica de los productos.

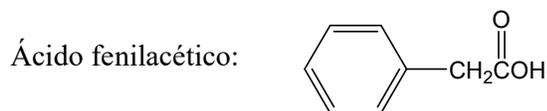


Pregunta 7. El compuesto A, $C_{13}H_{12}O$, aislado de las raíces de la *Carlina acualis* y llamado carlinóxido, por hidrogenación en condiciones suaves da el compuesto B, $C_{13}H_{14}O$ que posee la siguiente fórmula estructural:

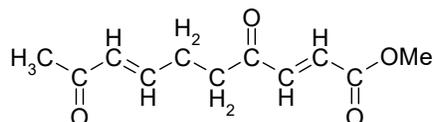


El anillo de furano tiene propiedades químicas similares a las del anillo bencénico en lo que respecta a su resistencia a la hidrogenación. a) ¿Cuántas insaturaciones contiene el compuesto A?, b) ¿Cuántas de ellas se saturaron por reacción con hidrógeno?, c) ¿Qué estructuras son posibles para A?

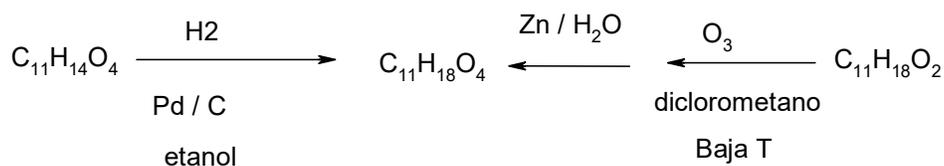
Una muestra de A se trató con ozono en ácido acético. Después de eliminar el ácido, el ozónido se descompuso con agua. No se utilizó un agente reductor. Se aisló ácido fenilacético. d) ¿Cuál es la estructura del compuesto A?



Pregunta 8. El compuesto A, que es un producto de degradación del antibiótico vermiculina tiene la estructura:



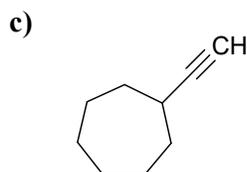
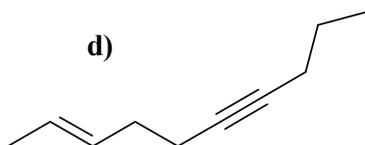
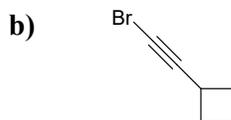
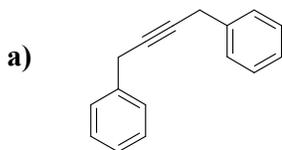
La estructura se confirmó convirtiendo el compuesto A en el compuesto B, $C_{11}H_{18}O_4$, que también se preparó por ozonólisis del compuesto C, $C_{11}H_{18}O_2$:



Asigna las estructuras razonables de los compuestos B y C.

ALQUINOS y DIENOS

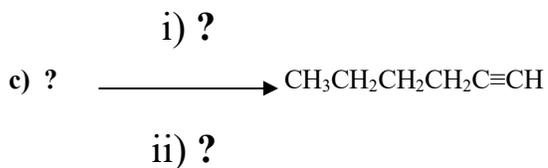
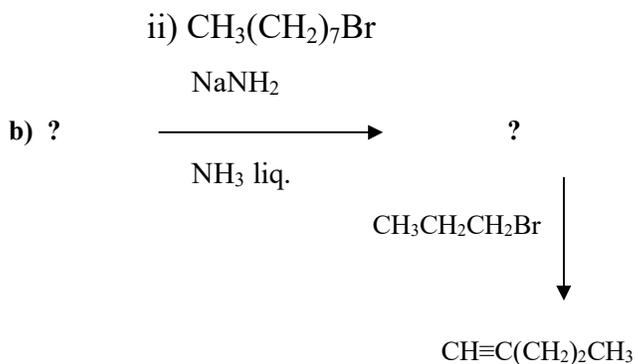
Pregunta 1: Nomenclatura: ¿cuál es el nombre IUPAC de los siguientes compuestos con su estereoquímica?

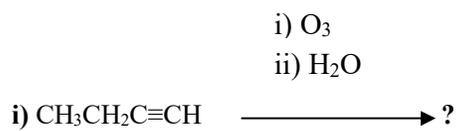
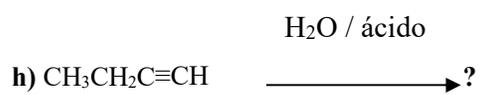
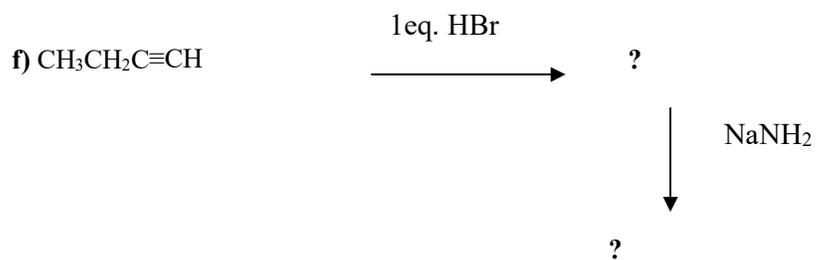
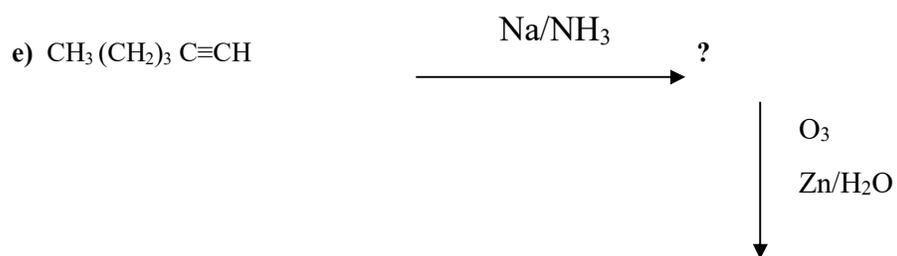
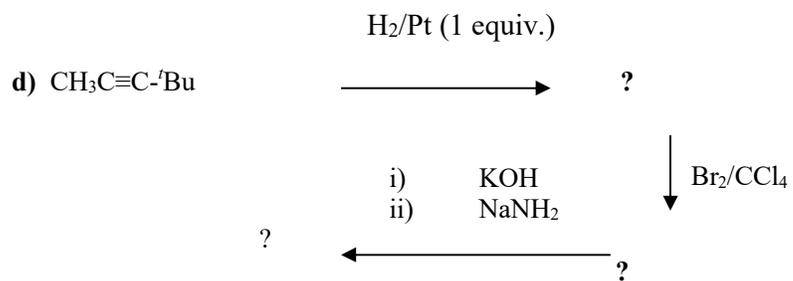


Pregunta 2: De las siguientes estructuras solo una puede ser posible, ¿Cuál es?

- a) (2*R*)-1-Cloro-2-bromo-1-pentino
- b) ciclopentino
- c) (*R*)-2-Cloro-2-metil-4-octino
- d) (*S*)-4-Bromo-1-heptino
- e) *cis*-3,6-dimetilciclopentino
- f) (2*S*, 4*R*)-2-Bromo-4-cloro-1-ciclopentino

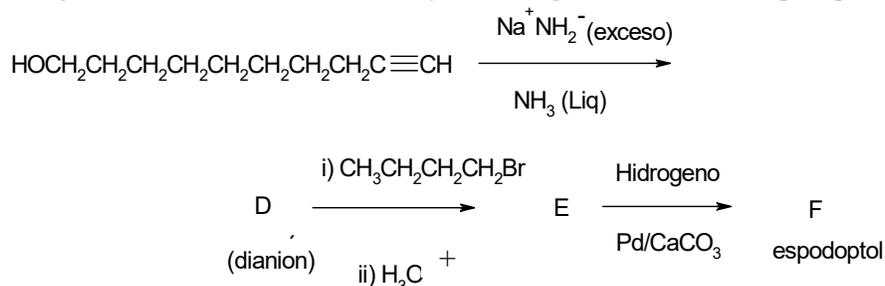
Pregunta 3: Predecir el producto o reactivos (?) de las siguientes transformaciones y su estereoquímica.





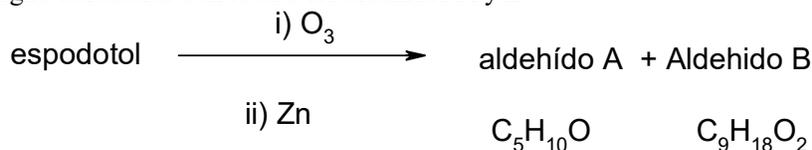
Pregunta 4. El atrayente sexual de la mariposa del insecto *Spodoptera Frugiperda* es producido por la hembra. Este compuesto, que atrae a la mariposa macho a muy baja concentración, se llama espodoptol y es un alcohol primario con fórmula molecular $C_{14}H_{28}O$. En la hidrogenación de este alcohol se obtiene 1-tetradecanol, $C_{14}H_{30}O$. La ozonólisis del espodoptol da lugar a dos aldehídos. El aldehído A, $C_5H_{10}O$, y el aldehído B, $C_9H_{18}O_2$, dato que nos indica la posición del doble enlace en el espodoptol. Con estos resultados, puede deducirse la estructura de esta feromona sexual excepto en lo referente a la estereoquímica del doble enlace. Se puede obtener tan poca cantidad de este compuesto de las mariposas hembra que tuvo que sintetizarse el compuesto para poder determinar la estereoquímica.

(a) Dibuje la fórmula estructural de D, E y F en la siguiente síntesis de espodoptol:

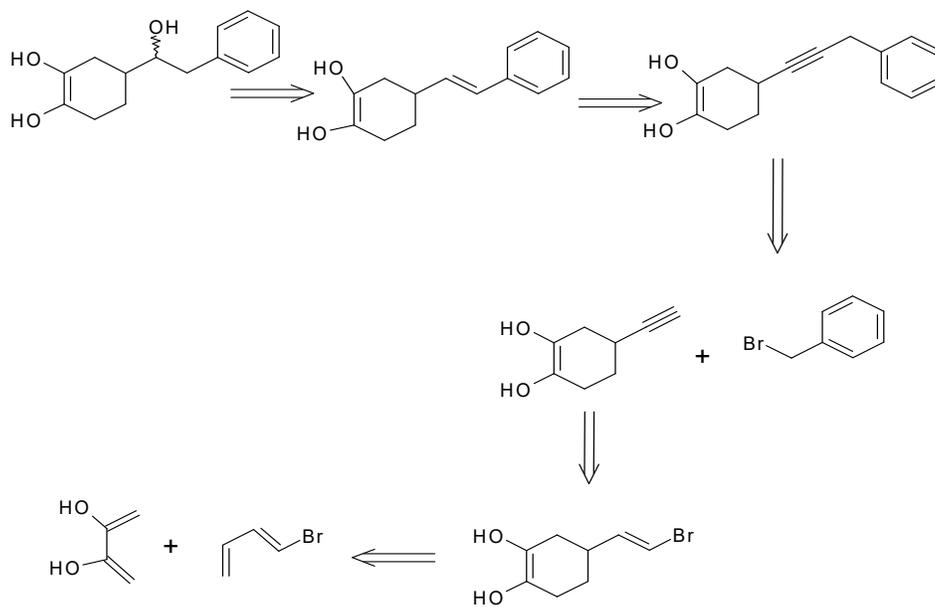


Para comprobar la estereoquímica del doble enlace, el compuesto E también se redujo con sodio metálico en amoníaco líquido. El alqueno resultante no atrajo a las mariposas macho, lo que indica que la estereoquímica no es la del producto natural. ¿Cuál es la estructura del alqueno formado en la reducción de E con sodio?

(b) Asigne estructuras correctas a los aldehídos A y B.

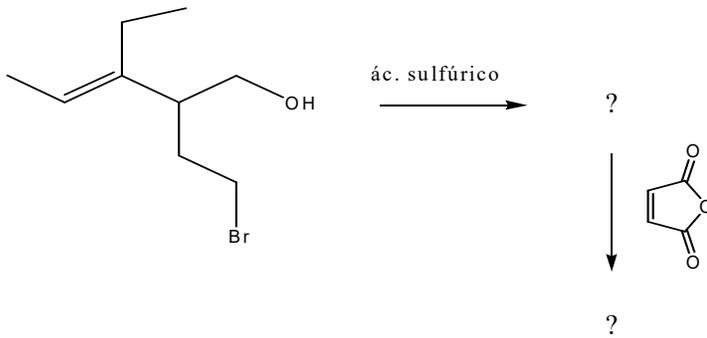


Pregunta 5: Se propuso la siguiente retrosíntesis para el producto 1 a partir de los reactivos disponibles en el laboratorio ¿Cuáles son los reactivos necesarios en cada paso?



Pregunta 6: Predecir los siguientes productos o reactivos que faltan (?) en las siguientes rutas sintéticas.

a)



b)

