Libro de quimica organica fessenden pdf gratis de pdf online

I'm not robot!

Libro de quimica organica fessenden pdf gratis de pdf online

Full PDF PackageDownload Full PDF PackageThis PaperA short summary of this paper0 Full PDFs related to this paperDownloadPDF Pack Denunciareliminação do HBETA terciário. Observe que este intermediário, possui dois carbonos primários terminais, sendo ambos conectados no carbono terciário, por esse motivo, é realizada a eliminação de hidrogênio beta primário em apenas um dos carbonos. 299 Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação Química Orgânica Teórica A eliminação realizada no carbocátion rearranjado (carbocátion que tem como vizinhos, dois carbonos terciários) leva a formação do dos seguintes produtos. Eliminação de hidrogênio beta primário. 300 Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação Química Orgânica Teórica Produtos de eliminação obtidos. Para obter produto de substituição o metanol participa como nucleófilo e faz a conexão nos carbocátions obtidos ao longo do mecanismo. Produtos de substituição obtidos ao longo do processo. 301 Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação Química Orgânica Teórica A reação a seguir apresenta um substrato quiral de configuração S, que através da reação de solvólise é transformado em duas funções diferentes um álcool e um hidrocarboneto olefínico. Desenvolvimento do mecanismo. Produtos de eliminação 302 Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação Química Orgânica Teórica Produtos de substituição Este mecanismo formou produtos de eliminação regiosseletivos e estereosseletivos. 12.4 QUESTÕES RESOLVIDAS 12.4.1 Identificar e desenvolver o mecanismo das reações orgânicas. 303 Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação Química Orgânica Teórica Resolução. Como o produto da reação é um alceno, se trata de uma reação de eliminação.O solvente polar aprótico , dimetilformamida (DMF) facilita o mecanismo de eliminação bimolecular. H3C CH CH2 Br H OCH3 H3C CH CH2 Br H OCH3 Estado de transição H3C H C CH2 + HOCH3 + Na Br 12.4.2 Desenvolver o mecanismo em busca dos produtos de substituição e eliminação bimolecular . Neste mecanismo, vamos trabalhar com um haloalcano secundário. Este substrato permite produtos de eliminação e de substituição, sendo que o produto de substituição vai ser formado em menor quantidade, pois já 304 Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação Química Orgânica Teórica estudamos que a velocidade da reação SN2 em haloalcanos secundário é muito lenta, em decorrência do impedimento espacial, ocasionado pelos ligantes alquilas, conectados no carbono portador de halogênio. A reação de eliminação será, portanto mais favorável e formará uma maior quantidade de produtos. Desenvolvimento do mecanismo SN2. Desenvolvimento do mecanismo E2. O substrato colocado em projeção de Newman oposição, é passado para a projeção em cela, que mostra o hidrogênio e o halogênio em posição antiperiplanar. Esta disposição espacial permite a reação SN2 e E2, sendo que, podemos torcer o carbono beta e colocar o segundo hidrogênio que a ele se encontra ligado, em posição antiperiplanar ao halogênio, isto pode ser executado sempre que o carbono beta contiver dois hidrogênios, pois nesta situação, ocorrem duas possibilidades de eliminação, uma para cada hidrogênio. Perceba que a projeção de Newman do substrato que foi transferida para cela, já posiciona o sitio reacional para uma reação SN2, pelo fato de permitir o ataque do nucleófilo pela retaguarda no eixo da ligação carbono–halogênio. No momento da conexão do nucleófilo o halogênio abandona o substrato na forma de ânion halogeneto. O produto formado é uma nova função orgânica denominada de amina e se encontra na projeção em cela eclipsada. O carbono do sítio reacional é um carbono quiral, por este motivo, a reação ocorre com inversão de configuração. 305 Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação Química Orgânica Teórica Prosseguindo o mecanismo, vamos efetuar a eliminação no carbono beta primário, este mecanismo leva a formação de uma olefina terminal, isto é, um alceno com ligação pi no carbono 1. A projeção cela, mostra o carbono beta primário, com um de seus hidrogênios betas em posição antiperiplanar ao iodo, desta forma, o ataque da base amideto, que é o veículo de retirada de Hbeta, favorece a deslocalização do par de elétrons, que são utilizados imediatamente na formação da ligação pi, que uma vez formada, despede o iodo do substrato, que se retira na forma de ânion iodeto. O mecanismo de reação levou a formação de quatro produtos, um de substituição, a 2-butilamina, e três de eliminação, o but-1-eno, o cis-but-2-eno e o trans-but-2-eno. O but-1-eno e o but-2-eno são considerados produtos regiosseletivos. Nesta reação, o but-2-eno é formado em maior quantidade por ser o mais estável. O cis-but-2-eno e o trans-but=2-eno são produtos estereosseletivos, sendo o trans-but-2-eno formado em maior quantidade por ser o estereoisômero mais estável. 12.4.3 Desenvolver o mecanismo de substituição eletrofílica aromática usado na preparação do etilbenzeno. 306 Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação Química Orgânica Teórica Resolução. Sugestão de Leitura BRUICE, Paula. Química Orgânica. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p. SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. Química Orgânica. Tradução da 10 a edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p. VOLLHARDT, Peter; SCHORE, Neile. Química Orgânica: Estrutura e Função. Tradução da 4 a edição americana. Porto Alegre: Bookmam, 2004.1112p. 307 REFERÊNCIAS ALLINGER, Norman et al. Química Orgânica. Tradução da 2 a edição americana. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A, 1978. 961p. ATKINS, Peter ; PAULA, Julio. Físico-Química. Tradução da 8 a edição inglesa. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 589P. BROWN, William. Organic Chemistry. United States of America: Saunders College Publishing, 1995.1115p. BRUICE, Paula. Química Orgânica. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p. CRAM, Donald; HENDRICKSON, James; HAMMOND,George. Organic Chemistry. Third edition. Tokio, Japan: McGraw- Hill LTD, Tosho Printing Co. L.T.D, 1970. 1272p. ELIEL, Ernest. Stereochemistry of Carbon Compounds. New York: McGraw-Hill Book Company, 1977.486p. FESSENDEN, Ralph; FESSENDEN, Joan. Organic Chemistry.Third edition. California: Brooks/Cole Publishing, 1982.1129p. GEISSMAN, Theodore. Principles of Organic Chemistry. Fourth edition. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1977. 1035p. GUNSTONE, F. D. Guidebook to Stereochemistry. London: Longman Group Limited, 1975.112p. LEHNINGER, Albert; NELSON, David.; COX, Michael. Principles of Biochemistry. Second edition. New YORK : Worth Publishers, 1997.1013p. McMURRY, John. Química Orgânica. Tradução da 6 a edição norte-americana. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005. 925p. MEISLICH, Herbert; NECHAMKIN, Howard; SHAREFKIN, Jacob. Organic Chemistry. Schaum`S Outline Series, 2 a edição. United States of America: McGraw-Hill, 1976. 524p. MORRISON, Robert.; BOYD, Robert. Química Orgânica. Tradução da13 a edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.1510p. PAVIA, Donald; LAMPMAN, Gary; KRIZ, George. Introduction to Spectroscopy. 2 a edition. United States of América: Saunders College Publishing, Introduzca el título y el autor de la obra que desea descargar y clique buscar. Resultados para el libro "quimica organica fessenden" Buscando sitios en los que poder descargar gratis el libro quimica organica fessenden. quimica organica fessenden free books. Você está aqui: Página Inicial › Disciplinas › Química 1 ano › Livro química organica Info Quimica Feltre - Vol 3.pdf — PDF document, 17520 kB (17940598 bytes) DoSeTeQuQuSeSa 12 3456789 10111213141516 17181920212223 24252627282930 31 QUIMICA ORGANICA - Ralph J. Fessenden Joan S. Fessenden University of Montana I - - Traductores: Eliseo Seoane Bardanca, Manuel Amo, Rafael Castillo B., U.N.A.M., México. José Rambn Pedro, Universidad de Valencia, Espaila. Revisores: Gerard0 Burton, Universidad de Buenos Aires, Argentina. Deanna de Marcano. Universidad Central, Venezuela. losé Luis Mateos. Nilda Navarro. Carlos RiusA., U.N.A.M.. Mexico María del Pilar C . de Joseph-Nathan, Pedro Joseph-Nathan, CIEA-I.P.N., México. Portada: Sadtler Standard Spectra R. Derechos Reservados, Sadtler Research Laboratories, Division Laboratories. of Bio-Rad GRUPO EDITORIAL IBEROAMERICA RIO GANGES # 6 4 , MEXICO 06500, D.F. MEXICO Versibn en espafiolde la obra Organic Chemistry, 2nd. edition, por Ralph J. Fessenden y Joan S. Fessenden. L a edjcibn original en inglés ha sido publicada por PWS Publishers, Boston, EE.UU. @ i982. 94002. Grupo Editorial IberoD.R.O.1983, Wadsworth Internacional Iberoamérica, Belmont, California américa. Ninguna parte de este libro puede ser reproducida, archivada o transmitida en forma alguna o mediante algimesistema electrbnico, mechico, de fotorreproduccibn, memoria o cualquier otro, sin el previo y expreso permiso escrito por la editorial Wadsworth Internacional Iberoamérica, una divisibn de Wadsworth Inc. ISBN 0-534-03144-9 IMPRESO EN MEXICO Esta edicibn en espafiol es la ÚniLa autorizada. Tipografía: World Composition Services, Inc. Prefacio N uestro objetivo al escribir este libro es producir un texto para un curso introductorio anual de química orgánica, destinado a guiar a los estudiantes en sus estudios y no simplemente a proveerles una recopilaci6n de conocimientos de química orgánica. Hemos tratado de pensar siempre en el estudiante y creemos haber tenido Cxito. La respuesta favorable de los usuarios, tanto profesores como estudiantes, ha sido gratificante. Esta edición tiene una organizaci6n global, que incluye tablas de preparación, las cuales contienen las reacciones utilizadas en'la preparaci6n de las diversas clases de compuestos; secciones cortas sobre el uso en sinfesis de cada clase de compuestos; y tablas con resúmenes de reacciones, incorporadas a las secciones de síntesis. Los resúmenes de capítuloenfatizan los puntos importantes tratados. Estas tablas y secciones se incluyen para conveniencia de los estudiantes. TambiCn, se hace Cnfasis en los desplazamientosde electrones en los mecanismos yun uso más extenso de las fómulas tridimensionales. El texto está organizadoen tres partes: conceptos de estructuray enlace; reacciones orgánicas y mecanismos; y t6picos de interés masxespecializado. Material introductorio. L o s capítulos 1 y 2 son principalmente revisiones de estructura atómica y molecular, junto con electronegatividad, enlace de hidr6gen0, reacciones ácido-base y orbitales moleculares; presentados en la mayoría de los casos en forma gráfica. Como introducci6n al concepto de grupos funcionales, se incluyen los enlaces en algunos compuestos simples de oxigeno y nitrógeno. TambiCn se da aquí una breve introducción a la teoría de resonancia con algunos ejemplos. En el capítulo 3, se encuentra la introducción a lp isomería estructural y a la nomenclatura. Además de describir la nomenclatura de los alcanos, pqesentamos bre- , iv Prefacio vemente la nomenclatura de algunas otras clases de compuestos que se encuentran en la primera parte del libro. El capítulo 4, estereoquímica, contiene discusiones sobre estructura: isomeria geométrica, conformación y quiralidad. Las proyecciones de Fischer se encuentran en esta parte para mayor conveniencia de los instructores que las imparten al comienzo del curso. También se incluye aquí el tema de resolución, en parte para demostrar la importante diferencia entre enantiómeros y diastereómeros, y en parte como una extensión de las reacciones ácido base. Reacciones orgánicas. Los mecanismos se introducen en el capítulo 5 con las reacciones de sustitución y eliminación de los halogenuros dealquilo. Tenemos varias razones para hacer esto. Primero, la reacción SN2 típica es una reacción concertada 'con un estado de transición Único y es, por lo tanto, ideal para introducir diagramas con estado de transición y cinética de reacciones. Segundo, el mecanismo SN1sigue en forma lógica al SN2,permitiéndonos introducir impedimentoestérico y carbocationes al comienzo del curso. Finalmente, las reacciones iónicas nos permiten aplicar los principios estereoquímicos vistos en el capítulo 4. Dado que el mecanismo E l es más importante en la química de los alcoholes que en lade los halogenuros de alquilo, la discusión principal de la reacción E l aparece en el capítulo 7. El tema de la resolución de problemas de síntesis está en el capítulo 6 sobre halogenación porradicales libres y compuestos orgnnometálicos, ya que a esta altura los estudianteshabrán aprendido suficiente química como para presentar el análisis retrosintético. El capítulo 7 presenta primero toda a l química de los alcoholes, seguida de la de éteres y epóxidos. Los ésteres inorgánicos y fenoles son tratados con más detalle en el capitulo sobre benceno y bencenos sustituidos. La espectroscopía infrarroja y de RMN que se presenta en el capítulo 8 , rompe el esquema de organización de reacciones orgánicas y se discute: más adelante en este prefacio. En el capítulo 9 (alquenosy alquinos), se explica eltema de hidroboracióndebido al inter& creciente en esta área. Aunque la reacción de Diels Alder se presenta en el capítulo 9, el tema general de reaccionespericíclicas está en el capítulo 17. El capítulo 10 (benceno y bencenos sustituidos) incluye las sales de arildiazonio y los fenoles. La química de los compuestos carbonílicos está enlos capítulos 11-14. Elcapítulo 15 contiene las aminas y una pequeña discusión sobre catálisis de transferencia de fase. Tópicos de interés especializado. Los capítulos 16-21 cubren los comppestos policíclicos y heterocíclicos; reacciones pericíclicas; carbohidratos; proteínas; lípidos; y espectroscopías UV y color, y espectrometria de masas. Excepto por modificaciones menores y actualización, estos capítulos incluyen la síntesis sencilla de un alcaloide y el tratamiento de las reacciones pericíclicas usando la aproximación delorbital molecular frontera. Otros temas de interés especial como carbenos, polímeros y el metabolismo del etanol, se encuentran dentro de los capítulos a los que lógicamente corresponden, por la química que se está discutiendo. Donde es posible, estos temas se tratan ensecciones separadas de modo que se puedan abordar como mejor lo crea el instructor. Nuestra filosofía básica respecto de la presentación de nomenclatura, espectroscopia, síntesis, material bio-orgánico y problemas, es como sigue: Prefacio V Nomenclatura. De acuerdo con las tendencias actuales en nomenclatura, enfatizamos los nombres IUPAC;sin embargo, tambiknincluimos algunos nombres triviales (como acetona y cloruro de r-butilo)que forman parte del vocabulario de todo químico orgánico. Nuestra presentación comienza con un breve resumen de la nomenclatura sistemática en el capítulo 3. L o s nombres presentados son aquellos que el estudiante encontrará nuevamente en los capítulos que siguen. En capítulos posteriores, se discute con mas detalle la nomenclatura de cada clase de compuestos. Se incluye también un aphdice, para aquellosque deseen materialadicional o una fuente de referencia rápida. Espectroscopia. La espectroscopía se discute tan pronto como lo consideramos factible (en el capítulo 8). A esta altura, el estudiantetiene conocimientos sobre estructura, algunos grupos funcionales y algunas reacciones. Sin embargo, aquellos que lo deseen pueden tratar el capítulo de espectroscopía inmediatamente después del capítulo 4, tan pronto como los estudiantes estén familiarizados con las estructuras orgánicas. Hemos incluido la espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear en elcapítulo 8, debido a su importancia enla determinación deestructuras. Se presenta una base suficiente de los principios de la espectroscopía infrarroja y de RMN, de modo que los estudiantes puedan apreciar la relación entre espectros y estructuras, pero con énfasis sobre estas últimas. Luego delcapítulo 8 y donde corresponde, hemos incluido secciones sobre las características infrarrojas y de RMN de las clases de compuestos que se discuten. AI final de muchos de estos capítulos, se incluyen problemas de determinación de estructuras utilizando espectros de infrarrojo y de RMN. Dentro del capítulo 8, se encuentra el uso de espectros de infrarrojo con escala principal en cm- ', ya que éste es el tipo de espectro que los estudiantes encontrarán máscomúnmente en ellaboratorio; y el agregadode una pequeña sección sobre espectroscopía de RMN del carbono 13. Los espectros de ultravioleta y de masas se tratan en el capítulo 2 l . Estos temas están diseñados para ser discutidos independientemente; por lo tanto, cualquiera de ellos o ambos, pueden presentarse junto con los espectros de infrarrojo y de RMN si el instructor lo desea. Síntesis. Hemos colocado lasdiscusionesformales de síntesis en sycciones separaúas, al finalde los capítulos adecuados, de modo que puedan o no ser enfatizadas al presentar el tema. El propósito de estas secciones es proveer una revisión adicional delmaterialtratadopreviamente y dar a los estudiantes unaoportunidadpara que apliquen sus conocimientos. Material bio-orgánico. Muchos estudiantes de un curso introductorio de química orgánica pertenecen al campo de labiología o la medicina. Por esta razón hemos incluido numerosas seccionesy problemas de naturaleza biológica. Hemos seleccionado material adecuado a la química que se discute y que requiere la aplicación de lógica orgánica. Nuestraintención es mostrarlarelación entre la química orgánica y las ciencias biológicas. Problemas. Estamos convencidos de que laresolución de problemas es una parte importante del aprendizaje de la química orgánica; y hemos incluido en el texto más de 1150 problemas sin resolver. Dentro de cada capítulo se incluye cierto número vi Prefacio de problemas resueltos, para ilustrar los métodos de resoluci6n de problemas y para proveer información adicional. A menudo, inmediatamentedespués de estos problemas modelo, hay problemas de estudio con respuestas al final del libro. Algunos de estos problemas de estudio relacionan material previo con el tema que se discute, mientras que otros ponen a pruebael conocimientodel material nuevo por parte de los estudiantes. L o s problemas al final de cada capítulo son de dos tipos: problemas de entrenamiento y problemasde profundidad. Aunque su orden de presentacibn tiende a seguir la organizaci6n del capítulo, e s t h ordenados según sudificultad. Los últimos problemas de cada capítulo deben desafiar aun a los mejores estudiantes. Como se mencionó, hemos presentado los problemas de modode incluir mayornúmerode problemas intermedios y que presenten mayor desafío, en general de tipo sintético, aunque no exclusivamente. Prefacio ’ vii Agradecimientos Apreciamos las sugerencias y correcciones enviadas por los usuarios, especialmente Lee Clapp (UniversidadBrown), Frank Guziec(UniversidadEstatal de Nuevo Mexico), Edward Hoganson (Colegio Estatal de Edinboro), David Todd (Instituto Politknico de,Worcester), Roy Upham (Colegio San Anselmo) y muchos otros, que no mencionamos por ser tantos. Agradecemos a nuestros colegas que han revisado el manuscrito de esta edicidn y han contribuidocon muchas sugerenciasexcelentes: RobertR. Beishline (Universidad Estatal de Weber); Robert Damrauer (Univ. de Colorado, Denver); Slayton A. Evans Jr. (Univ. de Carolina del Norte, Chapel Hill); A. Denise George (Univ. Wesleyan de Nebraska); John Jacobus (Univ. de Tulane); Allen Schoffstall (Univ. de Colorado, Colorado Springs); Malcolm P. Stevens (Univ. de Hartford); y Leroy G. Wade Jr. (Univ. Estatal de Colorado, Fort Collins). Sobre todo, estamos en deuda con Ronald Kluger (Univ. de Toronto) por su ayuda, sugerencias y revisionesdel manuscrito I completo. Tambikn agradecemosa Sadtler ResearchLaboratories Inc., por proveer los dos espectros reales utilizados en el capítulo 8 y a nuestra mecan6grafaLaurie Palmer por su trabajo rhpido y cuidadoso. El personal de Willard Grant Press nos ha prestado un excepcional apoyo. Las notas y comentarios de 10s representantes de ventas,han sido de gran valor para formular nuestros planes. Agradecemosespecialmentea nuestro entusiasta editorBruce Thrasher y a David Chelton por su cuidadoso trabajo de producci6n, coordinacih de arte y diseño, copiado y por las muchas sugerencias de mejoras. Ralph J. Fessenden Joan S. Fessenden UniversiW de Montana Missoula,Montana Contenido CAPITULO 1 Átomos Revisi6n y moléculas: 3 Estructura electrbicade los átomos 4 Radio atómico 7 Electronegatividad 8 Introducción al enlace químico 10 1.5. Fórmulas químicas en quínica orgánica 1.6. Distancias de enlace y ángulos de enlace Energíadedisociación de enlace 19 1.7. 22 1.8. Enlaces covalentes polares 25 1.9. Atracciones entre moldculas l .10. Ácidos y bases 29 Resumen 36 Problemas de estudio 38 1.1. 1.2. 1.3. 1.4. 14 19 Los orbitales y su papel en el enlace covalente 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. 2.6. 2.7. 2.8. 2.9. 45 Propiedades de las ondas 46 Enlace en la molécula de hidrógeno 48 Algunas caractensticas generales de :os orbitales de enlace y anti-enlace 51 Orbitales híbridos del carbono 51 Grupos funcionales 63 Orbitales híbridos del nitrógeno y el oxígeno 65 Dobles enlaces conjugados 69 Benceno 71 Resonancia 72 Resumen 78 Problemas de estudio 80 CAPíTULO 3 Isomería estructural, nomenclatura 3. I . 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. y alcanss lsómel-osestmctrurales 87 C6mo se desarrolló la nomenclatura orgánica Revisión de la nomenclatura orgánica 91 Alcanos 103 Fuentes naturales hidrocarburos de 107 Resumen 1 11 Problemas de estudio 111 90 86 Contenido ix CAPíTULO 4 Estereoquímica 4.1. 4.2. 4.3. 4.4. 4.5. 4.6. 4.7. 4.8. 4.9. 4.10. 116 Isomeríageométricaen los alquenos 116 Isomeríageométricaencompuestos cíclicos 123 Conformaciones de compuestosdecadena abierta 125 Conformacionesdeloscompuestos cíclicos 129 Los confórmeros del ciclohexano 132 Quiralidad 138 Rotación del planodela luz polarizada 144 Configuración relativa y absoluta 147 Mas de un átomo de carbono quiral 151 Resolución de unamezclaracémica156 Resumen 158 Problemas de estudio 159 CAPíTULO 5 I Halogenuros de alquilo: reacciones de sustitución y eliminación 5.1. 5.2. 5.3. 5.4. 5.5. 5.6. 5.7. 5.8. 5.9. 5.10. 5.11 168 El enlaceen los compuestosorgánicoshalogenados169 Propiedades físicas de los alcanoshalogenados170 Nomenclatura y clasificación de los halogenuros de alquilo 171 Visión previa de las reacciones de sustitución y eliminación172 La reacción S,2 176 La reacción S , 1 184 Reaccionesde sustitución dehalogenuros alílicos y bencílicos 193 El 198 La reacción La reacción E2 199 Factoresquegobiernan las reaccionesde sustitución y eliminación209 Síntesis de otros compuestos a partir dehalogenurosde alquilo 212 Resumen 2 14 Problemas de estudio 215 CAPíTULO 6 Reaccionesderadicaleslibres;compuestosorganometálicos 6.1. 6.2. 6.3. 6.4. 6.5. Unareacción típica de radicales librea; cloración delmetano224(Reactividades relativas de los halógenos 227 Estereoquímicadelahalogenaciónpor radicales libres 229 Sustracción dehidrógeno:pasodeterminantede la velocidad230 Halogenaciones selectivas por radicales libres 234 223 Contenido X 6.6. Otras reacciones de radicaleg libres 238 6.7. Iniciadores e inhibidores de radicales libres 243 6.8. , Compuestos organometálicos 244 6.9. Halogenuros organomagnésicos: reactivos de Grignard 245 6.10. Otros organomethlicos 250 6.1 l . Reacción de organometálicos con hidrógenos ácidos 6.12. Problemas de síntesis 253 Resumen 257 Problemas de estudio 258 25 1 CAPíTULO 7 Alcoholes, éteres y compuestos relacionados 263 Enlaces en alcoholes y éteres263 Propiedades físicas de alcoholes y éteres264 Nomenclaturade alcoholes y éteres 266 Preparación de alcoholes 270 Reactividad de los alcoholes 274 Reacciones de sustitución de los alcoholes 275 Otros reactivos usados para convertir los alcoholes en halogenuros de alquilo 278 Reacciones de eliminación de los alcoholes 281 7.8. Los alcoholes como ácidos 286 7.9. 286 7.10. Alcóxidos y fenóxidos 7.11. Reacciones de esterificación 289 7.12.' Esteres inorgtínicos de alcoholes 289 7.13. Oxidación de los alcoholes 294 300 7.14. Preparación de éteres 7.15. Reacciones de sustitucióndeloséteres 301 303 7.16. Reaccionesdesustitución de los epóxidos 307 7.17. Tioles y sulfuros 7.18. Uso de alcoholes y tteres ensíntesis309 Resumen 3 12 Problemas de estudio 3 13 7.1. 7 ..2. 7.3. 7.4. 7.5. 7.6. 7.7. CAPíTULO 8 Espectroscopía I: infrarrojo y resonanciamagnéticanuclear 8. l . 8.2. 8.3. 8.4. 8.5. Radiación electromagnética 320 Características de un espectro 323 Absorción de la radiación infrarroja 323 El espectro de infrarrojo 324 Interpretación de los espectros de infrarrojo 326 320 Contenido 8.6. 8.7. 8.8. 8.9. 8.10. 8.11. 8.12. 8.13. Espectroscopía de resonanciamagnéticanuclear 336 Clases decamposmagnkticosmolecularesinducidos 340 Recuento de protones 345 Acpplamiento spin-spin 348 Patrones acoplamiento de 350 Diagramas de acoplamieno spin-spin 360 Espectroscopía del RMN del carbono-13 363 Uso de los espectros de IR y RMN para la identificaci6n de estructuras orghicas 367 Resumen 371 Problemas de estudio 372 CAPíTULO 9 383 Alquenos y alquinos 9.1. 9.2. 9.3. 9.4. 9.5. 9.6. 9.7. 9.8. 9.9. 9.10. 9.11. 9.12. 9.13. 9.14. 9.15. 9.16. 9.17. 9.18. El enlace enalquenos y alquinos;acidez de losalquinos 384 Nomenclatura de alquenos y alquinos 385 Propiedades físicas dealquenos y alquinos 387 Espectros de alquenos y alquinos 388 Fkparaci6n de alquenos y alquinos 394 FYesentaci6npreliminardelasreaccionesdeadici6n 397 Adici6ndehalogenurosdehidr6geno a alquenos y alquinos 398 Adici6ndeH,SO, y H,O a alquenos y alquinos 402 Hidrataci6n con acetato mercúrico 404 Adici6nde borano a losalquenos 406 Adici6n de hal6genos a losalquenos y alquinos 409 Adici6ndecarbenos a losalquenos 414 Hidrogenaci6n catalítica 417 Oxidaci6n de alquenos 422 Adici6n 1,2-y adici6n 1,4-a dienosconjugados 428 La reacci6n de Diels-Alder 431 Polímeros 435 Uso de losalquenos y alquinos en síntesis 442 Resumen 446 Problemas de estudio 448 CAPíTULO 1 O Aromaticidad, benceno y bencenos sustituidos 458 10.l . Nomenclatura de los bencenos sustituidos 459 hidrocarburos aromAticos 10.2. Propiedades físicas de los 10.3. Espectros de los bencenos sustituidos 462 10.4. Estabilidad del anillo bencénico 466 461 xi xii Contenido 10.5. 10.6. 10.7. 10.8. 10.9. 10.10. 1O . 1l . 1O. 12. 10.13. 10.14. 10.15. 10.16. El enlace en el benceno 468 iQué es un compuesto aromGtico? 470 Requisitos para la aromaticidad 470 Sustitución electrofílica aromática 473 La primera sustitución 474 La segunda sustitución 482 La tercera sustitución 489 Alquil-bencenos 490 Fenoles 491 Sales de bencen-diazonio 495 Halobencenos y sustitución nucleofílica aromática499 Uso de compuestosbencénicosen síntesis 502 S05 Resumen Problemas de estudio 507 CAPíTULO 11 Aldehídos y cetonas 1 l. l . 11.2. 11.3. 11.4. 1 l .5. 11.6. 1 1.7. 11.8. 11.9. 1í .lo. 11.1 l . 11.12. 1 l. 13. 11.14. 11.15. 11.16. 1l . I 7. 11.18. 11.19. 11.20. 517 Nomenclatura de aldehídos y cetonas517 Preparaciondealdehídos y cetonas 5 19 El grupo carbonilo 52 1 Propiedades físicas dealdehídos y cetonas522 523 Propiedades espectroscópicas de aldehídos y cetonas Adiciónde reactivos al grupo carbonilo 527 Rcacción con agua 529 Reacción con alcoholes 530 Reacción con ácido cianhídrico S33 Reacciónconamoníaco y aminas536 539 Reacción con hidrazina y compuestos relacionados La reacción de Wittig 540 Keaccióncon reactivos deGrignard542 Reducción Q aldehídos y cetonas544 Oxidación de aldehídos y cetonas549 Reactividadde los hidrógenos alfa 550 Tautomerismo 55 1 Halogenación alfa 555 Adición 1,4 a compuestos carbonílicos (Y, j3-insaturados558 Uso de aldehídos y cetonasen síntesis 561 Resumen 564 Problemas de estudio 566 CAPíTULO 12 Ácidos carboxílicos 577 Contenido xiii 12.1.Nomenclatua de los ácidos carboxílicos 578 12.2. Propiedadesfísicasde los ácidoscarboxílicos580 12.3. Propiedadesespectroscópicasdelosácidoscarboxílicos581 12.4. Preparación de ácidos carboxílicos 583 12.5. Acidez de los ácidos carboxílicos 586 12.6. Sales de ácidos carboxílicos 588 12.7. Cómo afectalaestructuraalafuerzadelácido 589 12.8. Fuerzaácidadeácidosbenzoicossustituidos 593 12.9. Esterificación de los ácidos carboxílicos 596 12.10. Reduccióndelosacidoscarboxílicos598 12.1l . Acidoscarboxílicospolifuncionales599 12.12. Uso de los ácidoscarboxílicosensíntesis603 Resumen 604 Problemas de estudio 605 CAPíTULO 13 arboxílicos 613 ácidos los Derivados de 13.1. Reactividaddelosderivadosdeácidoscarboxílicos 614 13.2. Propiedadesespectroscópicasdelosderivados de ácidos carboxílicos 616 13.3. Halogenuros de ácido 621 13.4. Anhídridos de ácidos carboxílicos 630 13.5. Ésteres de ácidos carboxílicos 633 13.6. Lactonas 643 13.7. Poliésteres 645 13.8. Tidsteres 646 13.9. Amidas 647 13.1O. Poliamidas 650 13.1l. Compuestosrelacionadosconlasamidas 65 1 13.12. Nitrilos 655 13.13. USOde los derivados de los ácidoscarboxílicos en síntesis Resumen 662 Problemas de estudio 663 657 CAPITULO 14 Enolatos y carbaniones: piezas de construcción para la síntesis orgánica 14.í. 14.2. 14.3. 14.4. Acidez de los hidrógenos alfa 672 Alquilación del éster malónico 675 Alquilación del éster acetoacético 678 Síntesis empleando reacciones de alquilación 679 671 xiv Contenido 14.5. 14.6. 14.7. 14.8. 14.9. 14.10. Alquilación y acilaci6n de enaminas 682 Condensaciones aldólicas 686 Reacciones relacionadas con la condensaciones aldólicas 691 Reacción de Cannizzaro 693 Condensaciones de &teres 693 Adición nucleofílica a compuestos carbonílicos a , P-insaturados Resumen 704 Problemas de estudio 706 700 CAPíTULO 15 714 Las aminas 15.1. 15.2. 15.3. 15,4. 15.5. 15.6. 15.7. 15.8. 15.9. 15.10. 15.11. Clasificación y nomenclatura de las aminas 715 El enlace en las aminas717 Propiedades físicas de las aminas 719 Propiedades espectrosc6picas de las aminas 720 Preparación de las aminas 722 Basicidad de las aminas 730 Sales de las aminas 733 Reacciones de sustitución con lasaminas 736 Reacciones de las aminas con &ido nitroso 736 Eliminación de Hofmann 737 Uso de lasaminas en síntesis 740 Resumen 742 Problemas de estudio 743 CAPíTULO 16 Compuestos aromiiticos policíclicos 16. l . 16.2. 16.3. 16.4. 16.5. 16.6. 16.7. 16.8. 16.9. 16.10. 16.11. y heterocíclicos 750 Nomenclatura de los compuestos aromáticospoliciclicos 75 1 I$:dace cn los compuestos aromfiticospolicíclicos 752 Oxidación de los compuestos aromfiticos policíclicos 754 Reducción de los compuestos aromáticos policíclicos 755 Reacciones de sustitución electrofílica en el naftaleno 756 Nomenclatura de los compuestos aromáticosheterocíclicos 760 Piridina, un heterociclo arom6tico de seis miembros 761 Quinolina e isoquinolna 765 Pirrol, un heterociclo aromático de cinco miembros 766 Alcaloides 771 Acidos nucleicos 774 Resumen 178 Probledps de estudio 784 Contenido xv CAPíTULO 17 789 Reacciones 17.1. 17.2. 17.3. 17.4. 17.5. Orbitales moleculares de polienos conjugados 790 Reacciones de cicloadición 793 Reacciones electrocíclicas 797 Trasposiciones sigmatr6picas 803 Reaccionespericíclicas que conducen a la vitaminaD Resumen 809 Problemasde estudio 8 10 806 CAPíTULO 18 Carbohidratos 18.1. 18.2. 18.3. 18.4. 18.5. 18.6. 18.7. 18.8. 18.9. 18.10. 18.11. Algunosmonosacáridos comunes 816 clasificación de los monosacáridos 816 Configuraciones de los monosacátidos 817 Ciclación de los monosacáridos 822 Glicósidos 828 Oxidación de los monosacáridos 829 Reducción de los monosacáridos 832 Reacciones de los grupos oxhidrilo 833 Determinación de la estructura de la glucosa Disacáridos 843 Polisacáridos 847 Resumen 85 1 Problemas de estudio 854 814 835 CAPíTULO 19 Aminohcidos y proteihas 19.1. 19 2. 19.3. 19.4. 19.5. 19.6. 19.7. 19.8. 19.9. 19.10. 19.1 l . 19.12. 19.13. 19.14. Las estructuras de los aminoácidos 858 Aminohcidos como iones dipolares 863 Anfoterismo de los aminoácidos 864 Síntesis de los aminoácidos 867 Péptidos 869 El enlace de los péptidos 870 Determinación de la estructura deunpéptido Síntesis de los péptidos 872 Bioslntesis de los Nptidos 876 Algunos péptidos interesantes 878 Clasificación de las proteínas 879 Estructuras superiores de las proteínas 880 Desnaturalización de las proteínas 884 Enzimas 885 Resumen 889 Problemas de estudio 890 858 1 871 xvi Contenido CAPITULO 20 Lípidos y compuestos naturales relacionados 20. l . 20.2. 20.3. 20.4. 20.5. 20.6. 20.7. 895 Grasas y aceites 896 Jabones y detergentes 899 Fosfolípidos 901 Prostaglandinas 903 Terpenos 905 Feromonas 912 Esteroides 139 Resumen 9 18 Problemas de estudio 919 CAPITULO 21 Espectroscopía 11: Espectros de ultravioleta, color y visión; espectros de s 21.1. 21.2. 21.3. 21.4. 21.5. 21.6. 21.7. 21.8. 21.9. 21.10. 21.11. 924 Espectrosde ultravioleta y visible 924 Expresiones usadasen espectroscopía de ultrabioleta 926 Tipos de transiciones electrónicas 927 Color y visión 931 Compuestos coloreados y colorantes 935 Indicadores ácido-base 938 Fluorescencia y quimioluminiscencia 94 1 Espectromem’a de masas 942 El espectrómetro de masas 944 Los isótopos en los espectros de masas 945 Laionización y fragmentación en los espectrosdemasas947 1 Resumen 95 Problemas de estudio 952 APÉNDICE Nomenclatura de a Respuestas Índice temático los compuestos orgánicos 959 980 1032 CAPíTULO 1 Átomos y moléculas: Revisión H acia 1850 se definía la química orgfiica como la química de los compuestos que proceden de los seres vivos: de aquí el término orgbnica. Tal definici6n ya estaba superada hacia 1900. Por aquella época, los químicos sintetizaban nuevos compuestos orgánicos en el laboratorio, la mayoria de los cuales no tenían relacidn o vínculo con ningún ser viviente. En la actualidad, se define la química orgánica como la química de los compuestos del carbono. Esta definición tampoco es enteramente correcta, pues a algunos compuestos carbonados, tales como el bibxido de carbono, el carbonato de sodio o el cianuro de potasio, se les considera inorg6nicos. No obstante, y dado que todos los compuestos orgánicos contienen carbono, aceptaremos la anterior definici6n. El carbono no es sino un elemento más en la tabla peri6dica. ¿Qué tiene de especial, para que sus compuestos deban ser clasificados en un grupo aparte dentro del estudio de la química? La razón reside en el hecho de que los fitomos de ciubono pueden unirse covalentemente con otros átomos, de lamisma o distinta naturaleza, en una gran variedad de maneras, que conducen a la existencia de una ilimitada variedad de compuestos. La complejidad de éstos se extiende en rango desde la sencilla molécula del metano (CH,), componente principal del gas natural y del gas de los pantanos, hasta las grandes moléculas de los ficidos nucleicos, portadores del c6digo genético en los seres vivientes. El conocimiento de la química orgánica es indispensablepara muchos científicos. Por ejemplo, dado que los seres vivos están compuestos fundamentalmente por agua y compuestos orgánicos, casi cualquier área de estudio que se refiera a plantas, animales o microorganismos se basa en los principios de la química orgánica. Estas áreas de estcdio incluyen la medicina y disciplinas relacionadas, bioquímica, microbiología, 4 Capítulo I Átomos y mol6colas: Revisi6n agricultura y otras muchas. Sin embargo, no sonCstos los únicos campos que dependen de la química orghica: los plhticos y fibras sint6ticas son tambiCn compuestos orghnicos; el petr6leo y el gas natural consisten principalmenteen compuestos de carbono e hidr6geno formados por descomposici6n de las plantas; la hulla es una mezcla de carbono elemental y otros compuestos hidrocarbonados. LD6nde hemos de comenzar? La piedra angular de la química orghica es el enlacc covalente. Antes de discutir en detalle la estructura, nomenclatura y reacciones de los compuestos orghicos, revisaremos primero algunos aspectos de la estructura at6mica y el enlace (Capítulo 1) y, a continuaci6n, los orbitales moleculares (Capítulo 2), dado que estos temas son aplicables a los compuestos orghicos. SECClbN 1.l. Estructura electr6nica de los gitomos Para el químico orghico los elementos mAs importantes son el carbono, el hiddgeno, el oxígeno y el nitr6geno. Estos cuatro elementos se hallan situadosen los dos primeros periodosde la tabla peri6dica y sus electrones se encuentran enlas dos capas electr6nicas m& pr6xirnas al núcleo. En consecuencia, nuestra exposici6n sobre las estructuras electr6nicas de los Atomos se centrar6 preferentementeen los elementos cuyos electrones se encuentran en estas dos capas. Cada nivel electr6nico esta asociado con ciertacantidad de energía. Los electrones pr6ximos al ndcleo sonatraidoscon m& fuerza por los protones de Bste que los electrones situados a mayor distancia. Porlo tanto,mientras m h cerca del núcleo est6 un electr6n, menor es su energía. La capa electr6nica mtis cercana al núcleo es la de energfa m’nima; y un electr6n en esta capa se dice que esta en el primer nivel energdtico. Los electrones de la segunda capa e s t h en el segundo nivel energbtico, y son de mayor energía que los que e s t h en la primera capa. Los electrones de la tercera capa, en el tercer nivel energbtico, son de energía aún mayor. A. Orbitales at6micos No es posible determinar con toda precisi6n la posicidn de un electr6n con respecto al núcleo del Atomo. En vez de esto, podemos describir la localizaci6n d s probable de dicho electr6n, bashdonos en la teoría cuhtica. Cada nivel electr6nicode un Atomo se subdivide en orbitales atbmicos, siendo un orbital at6mico la regi6n del espacio donde la probabilidad de encontrar un electr6n de un contenido de energía específico es muy elevada (90-95%). Otro tkrmino usado para describir la probabilidad de encontrar al electr6n en una ZOM determinada del espacio es densidad electr6nica. Densidad electr6nica alta implica mayor probabilidad, mientras que densidad electrónica baja implica probabilidad escasa. El primer nivel electr6nico contiene solamente el orbital esfCrico 1s. La probabilidad de encontrar un electr6n Is en esta esfera es mbima. El segundo nivel, algo m& alejado del núcleo que el primero contiene un orbital 2s y tres orbitales 2p. El orbital 2s es esfbrico, al igual que el Is. La Figura 1.1 muestra una representaci6n grAfica de la densidad electr6nica en los otbitales Is y 2s como funci6n de la distancia al núcleo. Como puede deducirse de la *ca, los orbitales 1s y 2s no poseen superficies nítidamente delimitadas, sino que la densidad electr6nica aumenta y disminuye en un rango de distancias desde el núcleo. Como resultado de ello, los orbitales 1s y 2s se superponen mutuamente. Estructura elecu6nica de los Btomos SeccMn 1. l. 5 Densidad electr6nica I -Dishcia dtsde el nkleo”, FIGURA 1.l. Relacibn grhfica entre l o s orbitales at6micos 1S y 2s. orbital 1s orbital 2s FIGURA 1.2. Representaciones pict6ricas de los orbitales at6micos 1s y 2s. La curvadensidad electr6nicadistancia para el orbital 2,revela dos h a s de alta densidad electr6nica separadaspor un punto cero. Este punto cero, llamado nodo, representa una regi6n del espacio donde la probabilidad de encontrar un electr6n (el 2s en este caso) es muypequeiia. Todos los orbitales exhiben nodos, con la 6nica excepci6n del 1s. La figura 1.2 muestra representaciones pict6ricas de los orbitales Is y 2s. El segundo nivel energbtico contiene ademais tres orbitales at6micos situados a una distancia del núcleo algo mayor que el orbital 2s y con un contenido de energía ligeramente superior a &e. La forma de los orbitales p recuerda unaspesas de gimnasia: cada orbital p tiene dos 16bulos separados por un nodo (un plano nodal en este caso) en el núcleo (vCase la Figura 1.3). Una esfera (un orbital S) es adireccional, es decir, ofrece iddntico aspecto al verla desde cualquier direcci6n. No es Cste el caso de un orbital p. que puede adoptar 2p. FIGURA 1.3. Formas y orientaciones de los orbitales 2p. Capitulo 1 6 Átomos y molCculas:Revisi6n TABLA 1.l. Orbitales at6micos en los tres primeros niveles energ6tticos. Nivel energktico Orbitales at6micos 1 1s 2 3 2s 2Pz2Px 2Py 3s 3p, 3p, 2p, y además cinco 3d distintas orientaciones alrededor del núcleo. Los tres orbitales 2p se disponen entre si en Lfngulo recto, orientación que da lugar a la máxima distancia entre los electrones de los distintos orbitales p , y, por lo tanto, a la mínima repulsión electrostática. Los orbitales p mutuamente perpendiculares se designan como orbitales px, pj, y pz. Los subindices x, y y z indicanlos ejes cartesianos, quepuedentrazarse atravésde las representaciones gráficas de estos orbitales p , tal como se ve en la figura 1.3. Puesto que los tres orbitales 2p son equivalentes en forma y distancia al núcleo, poseenigualcontenido energético. Los orbitales que, como éstos, tienen la misma energía, se denominan degenerados. El tercer nivel electrónico contieneun orbital 3s, tres orbitales 3p y además cinco orbitales 3d. El número y clase de orbitales atómicos en cada uno de los tres primeros niveles e.nergéticos se resume en la tabla l. l . o B. Llenado de l o s orbitales Los electrones poseen spin (del inglts “giro”), quepuedeadoptar el sentidodelas manecillas del reloj o bien el contrario. El spindeunapartículacargadadalugar a un pequeño campo magnético o momento magnético; y dos electrones que giran con valores opuestos de spin tienen momentos magnéticos opuestos. La repulsión entre las cargas negativas de dos electrones con spin opuestose ve disminuida por los momentos magntticos opuestos, permitiendo que tales electrones queden apareados enelseno de unorbital. Por esta razón, cualquier orbital puede alojar un m5utimo de doselectrones, pero éstos han de poseer spin opuesto. Teniendo en cuenta el número de orbitales en cadanivel energttico (unoen el primer nivel, cuatroen el segundo y nueveen el tercero), estos tres primeros niveles pueden alojar 2 , 8 y 18 electrones, respectivamente. El principio de aufbau (del alemán ‘construcción’) establece que,a medida que vamos desde el hidrógeno (número atómico 1) hacia átomos de número atómico cada vez mayor, se van llenando los orbitales con electrones,de modo que se Zlenenprimero los orbitales de menor energía. Un atómo de hidrógeno tiene SU Único electrón en un orbital 1s. El siguiente elemento,el helio (número atómico 2) sitúa su segundo electrón tambitn en el orbital Is, quedando ambos electrones apareados. A la descripción de la estructura electrónicade un elemento dado se le llama su configuracibn electrbnica. Así, por ejemplo, la configuración electrónica del átomo dehidrógeno es Is’, que significa la existencia de un electrón(superindice 1) en el orbital Is. Para el helio, la configuración electrónica es Is’, lo que implicados electrones (superindice 2) en el orbital Is. Por su parte, el litio (número atómico 3), posee dos electrones en el orbital 1s y un electrón en el orbital 2s; su configuración electrónica es, pues, 13 2s’. Radio at6mico Sección I .2. 7 TABLA 1.2. Configuraciones electr6nicas de los elementos de los periodos 1 y 2. Elemento Número H He at6mico Confguraci6n 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Li Be B C N O F Ne electrdnica 1s’ 1s2 ls2 2s’ ls22sz Is22s2 2p’ Is2 22 2p2 ls2 29 2p3 ~ s 2s2 z 2p4 ls2 22 2pJ ls22s22p6 Las configuraciones electrónicas de los elementos de los periodos primero y segundo se muestran en la tabla 1.2. En el carbono y elementos sucesivos, cada orbital 2p recibe un electrón antes de que cualquier orbital 2p reciba el segundo. Esto es un ejemplo de la reglade Hund “al llenar los orbitales atómicos, no se produce el apareamiento de dos electrones en orbitales degenerados, hasta que cada uno de éstos contenga ya un electrón”. En consecuencia, el carbono posee la configuraci6n electrónica Is2 2 2 2p:2p:. SECCI~N1.2 Radio atómico El radio de un Atorno es la distancia desde el centro del núcleo hasta los electrones miis alejados. El radio atómico se determina midiendo la longitud del enlace(distancia entre los núcleos) unen compuesto covalente tal como C 1 4 1 o H-H, y dividiendo entre dos. Por ello, los radios atómicos se denominan a menudo radios covalentes y sus valores se dan normalmente en hgstroms (A),siendo 1A = cm. para H2: a - longitud de enlace = 0.74A radio at6mico = 0.37A Los radios at6micos vm’an según la fuerza atractiva entre-el núcleo y sus electrones; cuanto mayor es la atracción, menor es elradio atómico. ¿Qué factores influyen sobre esta atracción? Los m8s importantes son: el número de protones en el núcleo y el número de niveles electrónicos ocupados. Cuanto mayor seael número de protones en el núcleo, mayor ser6 la atracción que ejerza éste sobre sus electrones, incluidos 8 Capitulo I Átomos y mol6culas: Revisi6n los m& alejados. Considkrense, por ejemplo, los elementos de la segunda fila de la tabla peri6dica, desde el litio hasta el flúor. Un átomo decualquiera de estos elementos tiene sus electrones solamente en los dos primeros niveles electr6nicos. A medida que progresamos desde el litio hacia el flúor, se añade cada vez un protón al núcleo. En cada paso, el núcleo va aumentando su akacción por los electrones, con lo cual el radio at6mico disminuye (vkase la Figura 1.4): L i R e B C N O F 1 Li Be B C N 1.225 0.889 0.80 0.771 0.74 Si P Na / M g / Al 1.572 1.364 1.248 1 1.173 1.10 O F 1 1 0.72 S C1 1.04 0.994 0.74 Ir 1.334 FIGURA 1.4. Radios at6micos (en A) de algunos elementos, donde 1A = 1 O-8 cm. Por otra parte, a medida que vamos de arriba hacia abajo, dentro de un grupo en la tabla peri&lica, el número de niveles electr6nicos aumenta y, por lo tanto,tambikn lo hace el radio at6mico. n radio a t h i c o creciente H (1 nivel) Li (2 niveles) N a (3 niveles) K (4 niveles) En los compuestos org&nicos, los at6mos se enlazan unos a otros en estrecha proximidad mediante enlaces covalentes. El concepto de radio at6mico nos ser6 muy útil a la hora de estimar las atracciones y repulsiones entre los Atomos y al discutir la fuerza de los enlaces covalentes. SECCION1.3. Electronegatividad La electronegatividad es una medida de la capacidad de un átomo para atraer sus electrones externos o de Valencia. Dado que son estos electrones los que se usan para Electronegatividad Secci6n I .3. 9 el enlace, la electronegatividad es de utilidad para predecir y explicar la reactividad química. Aligualque el radio atómico,laelectronegatividadseveinfluidaporel númerodeprotonesen el núcleo y el númerodeniveles electronicos ocupados.Un número elevado de protones implica una carga nuclear positiva elevada y, en consecuencia, mayor atracción por los electrones de enlace. A causa de ello, la electronegatividad aumenta al ir de izquierda a derecha, dentro de un período concreto, en la tabla periódica: La atracción electrostática entre partículas con carga de signo opuesto aumenta al disminuir la distancia entre las mismas. Por lo tanto, la electronegatividad aumenta al avanzar de abajo hacia arriba dentro de un grupo dado de la tabla periódica, puesto que los electrones de enlace están cada vez más cerca del núcleo: eledronegatividad creciente Una importante escala numérica de electronegatividades es la debida a Pauling (Figura 1.5). Esta escala se ha derivado de cálculos de energía de enlace para distintos elementos unidos por enlaces covalentes. En la escala de Pauling, el flúor tiene un valor de electronegatividad de 4, siendo el elemento más electronegativo. El litio tiene un valor muy bajo de electronegatividad: l . A elementos con electronegatividad muy baja (tales comoel litio), se les llama a menudoelementos electropositivos.El carbono posee un valor intermedio de electronegatividad: 2.5. H 2.1 Li Be B C N O F 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0 Na Mg 0.9 1.2 Al Si P " P C1 1.5 1.8 2.1 2.5 3.0 Br FIGURA 1.5. Electronegatividades de algunos elementos (escala de Pauling). Capitulo 1 10 Átomos y moléculas: Revisi6n SECCIÓN1.4. Introducción al enlace químico A causa de sus diferentes estructuras electrónicas, los átomos pueden enlazarse unos con otros para formar moléculas, de diversas maneras. En 1916. G.N. Lewis y W. Kossel propusieron las siguientes teorías: 1. Un enlace iónico resulta de la transferencia de electrones de un átomo a otro. 2. Un enlace covalente es el resultado de compartir un par de electrones entre dos átomos. 3. Losátomostransfieren o comparten electrones con el objeto de alcanzar una configuración electrónica de gas noble. Tal configuración implica normalmente la presencia de 8 electrones en el nivel exterior y corresponde p la configuración electrónica del neón y el argón. Se denomina a esta teoría regla del octeto. El enlace iónico se forma por transferencia de electrones:un átomo dona a otro átorno o átornos uno o más de sus electrones exteriores de enlace. El átomo que pierde los electrones se convierte enuniónpositivo o catión. El átomo que los gana se convierte en un ión negativo o anión. El enlace iónico resulta de la atracción electrostática entre iones de carga opuesta. Podemos ilustrar la transferencia electrónica representando los electrones de enlace mediante puntos: Un enlace covalente es el resultado de compartir un par de electrones de enlace entre dos átomos. Los electrones compartidos resultan, a su vez, de la fusión de orbitales atómicos paradar orbitales compartidos, denominados orbitalesmoleculares, tema que discutiremos en el Capítulo 2. Por ahora usaremos puntos para representar electrones de enlace. En las fórmulas resultantes, llamadas fórmulas de Lewis, podemos contar fácilmente los electrones y comprobar que los átomosalcanzanuna configuración de tipo gasnoble:dos electrones (configuración tipo helio) para el hidrógeno y 8 electrones para la mayoría de los otros átomos: .c. H +4 H. ----.+ H : .. c:H +--- cuatroenlacescovalentes ti Se denomina enlace simple a la unión resultantede compartir un par de electrones entre dos átomos. Dos átomos pueden compartir también dos o incluso tres pares de electrones; tales uniones múltiples se denominan enlaces dobles o triples, respectivamente. lntroducci6n al enlace quimico enlaces dobles Secci6n 1.4. 11 enlaces triples // :N::N: \ H:C;:C:H PROBLEMAS MODELOS Señale con un círculo los ocho electrones de enlace asociados con el fitomo de carbono en cada una de las siguientes estructuras: Soluci6n: Sobre las mismas estructuras del problema precedente, señale con un círculo los dos electrones asociados con cada átomo de hidrógeno y los ocho asociados con cada-fitomo de oxígeno o de nitrógeno. ¿Cuándo forman los átomos enlaces iónicos y cuándo covalentes? Los enlaces iónicosseformancuando ladiferencia deelectronegatividadentredosátomoses elevada(mayorque 1.7). Por ejemplo, un átomodesodio(electronegatividad 0.9) ejerce escasa atracción sobre su electrón de enlace, transfiriéndolo con gran facilidad a un átomo de cloro (electronegatividad 3.0). Por otra parte, la diferencia de electronegatividadentredosBtomosdecarbono es cero, entre un átomodecarbono y uno de hidrógeno, solamente 0.4; y entre uno de carbono y uno de cloro, 0.5. Al tener el carbonounaelectronegatividadde 2.5, intermediaentrelosvaloresmínimos y m& ximos, no forma casi nunca enlaces iónicos con otros elementos. En lugar de ello, el carbono formaenlaces covalentes con otros átomosde carbono y de otros elementos. A. Valencia La Valencia de un átomoes el número dl: electronesque el átomo pierde, gana o comparte. En unamolCcula covalente,la Valenciadecadaátomo es el númerode enlaces covalentes que dicho átomo forma.El carbono tiene cuatro electrones de enlace y forma cuatro enlaces covalentes para alcanzar la configuración de octeto. Decimos, por lo tanto, que el carbono tiene Valencia4. La Tabla 1.3 muestra las valencias típicas de los elementos mBs usuales en los compuestos orgfinicos. Capitulo 1 12 Átomos y mol4culas: Revisidn .c. + Valencia 4 .\‘. + Valencia 4 4H. H -- -“t Valencia 1 4 :rido de resonancia de las dos estructuras resonantes. En cualquier situación en la que podamos describir una estructura molecular mediante dos a mhs f6mulas de enlace-Valencia que súlo difieran en la posiciún de los electrones (los IT generalmente), ninguna de esas f6nnulas estar6 en completo acuerdo con las propiedades físicas y químicas del compuesto. Cuando pueden escribirse distintas estructuras en resonancia para un producto dado, puede admitirse tambitn una delocalizacidnde la densidad electrhica, lo cual es cierto para todas las estructuras aromhicas y tambitn para algunas otras que mencionaremos posteriormente. La estructura real del naftaleno es una fusi6n de las estructuras resonantes: la estructura real de la piridina es una fusi6n de las estructuras resonantes: 0-0 N N El hecho importante que hay que conservar en lamemoria, es que las estructuras resonantes no son estructuras reales; la estructura real es una composición o fusi6n de dichas estructuras resonantes. Algunos químicos han propuesto la analogía de que un rinoceronte (animal real) puede describirse como un híbrido de resonancia entre un unicornio y un drag6n (animalesimaginarios); un rinoceronte noestá en equilibrio con un unicornio y un drag6n, sino que simplemente presentaalgunas de las características atribuibles a estos últimos animales. Para indicar expresamente que dos o más f6rmulas representan estructuras resonantes (imaginarias) y no estructuras reales en equilibrio, utilizaremos una flecha con dos cabezas (-1. La presencia de unequilibrio químico se indicará mediante dos flechas (e). Resonancia: rinoceronte: (real) tenceno: (re4 unicornio 0 - (imaginarios) (imaginario) drag611 0 74 Capitulo 2 Los orbitales y su papel enlace en el covalente Los compuestos aromáticos no son los únicos para los que resultan inadecuadas las fórmulas simples de enlace-Valencia. El grupo nitro por ejemplo (“NO,), es un grupo de átomos que sólo puede ser bien descrito mediante estructuras en resonancia. Una estructura de enlace-Valencia del grupo nitro, muestra dos clases de enlace NO, a pesar de que se sabe que ambos enlaces nitrógeno-oxígeno sonde igual longitud. Se necesitan entonces, para la adecuada descripción del grupo nitro, dos estructuras en resonancia, estando la real de algún modo entre ambas. Se muestran a continuación las estructuras en resonancia del grupo ”NO, en el nitrometano (CH,NO,). Para poner de manifiesto la identidad de los dos enlaces N - 0 , algunos autores representan este grupo funcional mediante líneas punteadas que indican el carácter parcial de doble enlace. El ion carbonato (CO,2-) es otra entidad que tampoco puede ser representada por una estructura simple de enlace-Valencia, pues los tres enlaces carbono-oxígeno tienen idtntica longitud. Son, pues, necesarias, tres estructuras en resonancia para describir la situación real. .eo. II :o: I :o: I A. Desplazamientoselectrónicos Dentro de una serie de estructuras en resonancia, es usual indicar los desplazamientos de electrones 7~ mediante flechascurvas. El verdaderopropósito de Cstas es permitirnos avanzar sistemáticamente de una estructura en resonancia hacia la siguiente. Estos desplazamientos electrónicos son puramente artificiales: los electrones 7~ no se desplazan en realidad, sino que están delocalizados. Nótese que las flechas de “desplazamiento’’ electrónico solamente pueden trazarse desde un átomo o enlace dado hacia el átomo o enlace adyacente: 2.9. Resonancia Secci6n 75 Al usar flechas de desplazamientoelectrónico, es preciso prestar especial atención a las reglas de Valencia: un átomo del segundo período puede acomodarcomo máximo ocho electrones en su capa de Valencia. A fin de no perder de vista este hecho, es conveniente dibujar expresamentelos electrones no compartidosen todas las estructuras en resonancia: Esto no es posible. El N no puede acomodar I O e - PROBLEMA MODELO Escriba estructuras en resonancia con flechas de desplazamiento electr6nic0, para la pirimidina y el ion acetato, CH,CO,- : .. pirimidina Soluci6n: @"- cy. :o:CH,C=O: I N .. PROBLEMA DE ESTUDIO 2.14. El ion nitrato NO,- contiene tres enlaces nancia. N 4 equivalentes. Escriba sus estructuras en reso- B. Contribuyentesmayoritariosyminoritarios En cada uno de los ejemplos que hemos mostrado, el sistema de enlaces era el mismo en'todas las estructuras en resonancia. En talcaso, las estructuras en resonancia poseen igual energía y son equivalentes entre sí. Las estructuras en resonancia equivalentes, contribuyen de modo andlogo a la estructura real. En otros casos, las estructurasen resonancia pueden noser necesariamente iguales ni contribuir, por lo tanto, en igual medida a la estructura real. Consideremos el siguiente ejemplo: .. y3 energía menor, contribucidn mayor c H / \ :G: cI H formaldehído energía mayor, contribuci6n menor + / H ~ \ H Capitulo 2 76 Los orbitales y su papel en el enlace covalente En la estructura de la izquierda, todos los átomos del formaldehído tienen completo el octeto de electrones de Valencia y no hay separación de cargas opuestas. Esta estructura en resonancia, es de menor energía que la estructura de la derecha, en la cual un átomo (el de carbono), esd rodeado solamente por un sexteto de electrones, existiendo además una separación de cargas en la unión carbono-oxígeno. La estructura de menor energía es más parecida a la estructura real que la de energía superior. Podemos decir que la primera estructura, es una estructura en resonancia m's importante o bien, que contribuye mayoritariamente a la estructura real. La otra, por el contrario, es una estructura en resonancia menos importante o de contribución minoritaria. (Esto es similar a decir que un rinoceronte es como un dragón con un poco de unicornio incorporado.) El formaldehído es como ~~~ ~~ .o I1 :e: H-C- H conunapequeñacantidadde H-C- I+ H incorporada. ~~ PROBLEMA DE ESTUDIO 2.15. ¿Cuál delassiguientesestructurasenresonanciacontribuyemayoritariamentea real? :o. :o: '--m- ~ 1 9 CH,C--CH=CH, (a) CH,C=CH-CH, (b) CH,C-OCH, la estructura - :e: - :o I1 CH,C-CH=CH, CH3CdCH3 C. Reglas para escribir las estructuras en resonancia En los próximos capítlllos encontraremos con frecuencia estructuras en resonancia. Será conveniente, por lo tanto, resumir las reglas que es preciso observar para escribirlas correctamente: 1. Solamente 105 glectrones pueden ser desplazados (no los átomos), y exclusivamente pr6ximoal OH 103 s pr6ximo al C =O / CH,CCHCH, CI,CHCH,OH o O0 QOO Br 3-bromo- butanona 2,2-dicloro-etanol PROBLEMA DE ESTUDIO 3.1 1 Nombre cada uno de los siguientescompuestos: OH O II (b) o - b H C H , C H , B r (a) CH,CH2CCH,CH,CH2N0, SECCIÓN3.4. Alcanos La mayoria de los compuestos orgánicos tiene parte de su estructura constituida exclusivamente porcarbonoe hidr6geno. Unagrasa es un ejemplo de combinacicin orgánica, con grupos éster y largas cadenas hidrocakbonadas de tipo alquílico o alquenílico (con dobles enlaces): O] H 2 II 7 c H 2) 1 4 c H 3 7 cadenas hidrocarbonadas bastante largas CHOC(CH2),,CH3 I R CH,OC(CH,),CH=CH(CH,),CH, grasa animal tipica Antiguamente, los químicos desconocían la estructura molecular de una grasa, pero sí sabían que muchas sustancias con cadenas hidrocarbonadas bastante largas, exhibían propiedades similares a las de las grasas, tales como ser insolubles en agua y menosdensas que ésta. Por este motivo, los compuestos con cadenas hidrocarbonadas recibieron el hombre de compuestos alifhticos (del greigo aleiphatos, “grasa”), tkrmino que tiende a usarse en contraposici6n al de compuestos aromáticos, tales como el benceno y sus derivados. 104 Capitulo 3 isorneria estructural, nomenclatura y alcanos Varias de las propiedades físicas y químicas de los compuestos alifáticos, provienen de laparte alquílica de sus moléculas. Por ello, mucho de lo que vamos a decir acerca de los alcanos y los cicloalcanos, es también válido para otros tipos de compuestos orghnicos. Naturalmente, las propiedades de una sustancia dada son determinadas en gran medida por los grupos funcionales que contiene. El grupo oxhidrilo, por ejemplo, proporciona ala molécula la posibilidad de formar puentes dehidrógeno, lo que ejerce una amplia influencia en las propiedades físicas, tales como el punto de ebullición. El etano (CH,CH,) es un gas a temperatura ambiente, mientras que el etanol (CH,CH,OH) es un líquido. A. Propiedades fisicas de los alcanos L o s alcanos son compuestos no polares. Comoresultado de ello, las fuerzas atractivas intermolecularesson débiles. Los cuatro primeros alcanos lineales (C,--C.,), son gases a temperatura ambiente, mientras que de C, a C,, son líquidos (Tabla 3.6) y de 18 carbonos en adelante son sólidos. TABLA 3.6. Puntos de ebullici6n de algunos alcanos Esrructura P.eb. "C Estructura P.eb. "C El punto de ebullición de un compuesto depende, en parte, de la cantidad de energía que necesitan sus moléculas para escapar de la fase líquida a la fase vapor. L o s puntos de ebullición de los miembros de una serie homóloga, tal como la de los alcanos en la tabla 3.6, aumentan unos 30" por cada grupo metileno (CH,) adicional. Este incremento en el punto de ebullición, se debe principalmente al aumento en las fuerzas atractivas de van der Waals entre moléculas cada vez más largas. Otras series hom6logas muestran efectos similares: CH,I CH,CH,I CH,CH2CH21 yodometano yodoetano p.eb. 72" yodopropano p.eb. 102" p.eb. 43' Como mencionamos en la seccicin 1.9A, las ramificaciones en la parte hidrocarbonada de una molécula producen descensos en el valor esperado del punto de ebullición, a causa de la disminución de las atracciones de van der Waals entre las moléculas en estado líquido. Al no ser polares, los alcanos son solubles en líquidos no polares o escasamente polares, tales como otros alcanos, éter dietílico (CH,CH,OCH,CH,), o benceno, ya que hay atracciones intermoleculares de van der Waals entre el disolvente y el soluto. L o s alcanos son, por el contrario, insolubles en agua. Seccidn 3 . 4 . Alcanos 105 Todos los alcanos poseen densidades inferiores a la del agua, hecho fhcilmente reconocible en líquidos como la gasolina o el aceite de motor (que son principalmente mezclas de alcanos), que como sabemos, flotan sobre ella. B. Propiedadesquímicasde los alcanos L o s alcanos y cicloalcanos son prácticamente inertesdesde el punto de vista químico, si se les compara con otras sustancias que posean grupos funcionales. Por ejemplo, muchos compuestos orgánicos reaccionan químicamente frente a los Bcidos fuertes, las bases y los agentes oxidantes o reductores, todos los cuales no ejercen ningún efecto sobre alcanos y cicloalcanos. A causa de su escasa reactividad, a los alcanos se les denomina a menudo parafinas (del latín parum aflnis, “poca afinidad”). Se conocen dos tipos principales de reacciones de los alcanos, que trataremos en este texto. Una es la reaccibn con los halbgenos, tales como el cloro gaseoso, que comentaremos con detalle en el Capítulo 6. La otra reacción importante es la combustibn. el resto deeste capítulo va a estar dedicado fundamentalmente ala combustión de los alcanos como fuente de energía. + CI, - + Br, ~- Halogenaci6n: lUZ CH, clorometano ultravioleta metano CH,CH,CH, propano 2-bromopropano CH,CI + HCI Br luz ultravioleta I + HBr CH,CHCH, Combusti6n: CH, +20 chispa 2 -+ (‘O, + 2 H,O di6xido de carbono CH,CH,CH, +5 chispa 0 2 A 3 COZ + 4 HZ0 Combustión C. La combustión es el proceso de quemar un material, es decir, producir su rBpida reacción con oxígeno. La combustión se ve acompañada de abundante emisión de luz y calor, dos formas de energía buscadas siempre por el hombre, desde que por primera vez encendió fuego y comprobó que le proporcionaba calor. Si bien presentamos el tema de la combustión en el capítulo de los alcanos, no debemos olvidar que la gran mayoría de los compuestos orgánicos también pueden arder. La combustión de materia orgánica como la madera, no es siempre una simple conversión a CO, y H,O, sino más bien el resultado de una compleja serie de reacciones. Una de ellas es la pirólisis, es decir, la fragmentación térmica (en ausencia de oxígeno) de las moléculas grandes en otras mBs pequeñas. La pirólisis de las grandes moléculas existentes en la madera, da lugar a moltculas gaseosas pequeñas, que reaccionan posteriormente con el oxígeno en la superficie de la madera. Es ésta la reacción que da lugar a la llama de la combustión. En la propia superficiede la madera, se produce Isomeria estructural, nomenclatura y alcanos Capitulo 3 106 una lenta oxidación, a temperatura muy elevada, del material carbonoso residual. Este proceso, y no la llama, es el responsable de la mayor parte de la energía calorífica liberada en la combustión de la madera o del carbón. La combustión total de un compuesto es su conversión completa en COZy H,O. Si el suministro de oxígeno es insuficiente para que se produzca dicha,combustión total, tendrá lugar una combustiónincompleta, que conducir& a la formación de monóxido de carbono, o de carbono elemental, en forma de negro humo u hollín. Combustidn incompleta: 2 CH,CH,CHj CH,CH,CH, +7 + 8 Hz0 6CO 0 2 - + 2 O, mon6xido de carbono + 3C 4H20 carbono D. Calor de combustión La energía liberada cuando un compuesto se oxida completamente a CO, y H,O, se llama calor de combustión (AH). Este parámetro se puede medir experimentalmente, en condiciones controladas de laboratorio. Como indicamos en la Sección 1.7, elvalor de AH es negativo cuando se libera energía, dado que ésta ha sido perdida por las moléculas. +202 CH, metano 2 CH,CH2CH2CH, butano + 13 OL .~ C 0 2 + 2 H,O "t - X COZ + 213 kcallmole + 1 0 H,O + 688 kca1,rnole Los valores de los calores de combustión (Tabla 3.7), dependen fundamentalmente del número de átomos de carbono e hidrógeno de la molécula. En una serie homóloga, la energía liberada en la combustión va aumentando 157 kcal/mol por cada grupo metileno adicional. El calor de combustión de un compuesto también puede reflejar algunas características especiales en los enlaces. TABLA 3.7. Calores de cornbusti6n de algunos hidrocarburos Nombre - Nombre A H , kcallmol metano etano propano butano 213 373 531 688 -AH, ciclopropano ciclobutano ciclopentano ciclohexano kcallmol 500 656 794 944 El ciclohexano, por ejemplo, tiene un AH de -944 kcallmol, o lo que es lo mismo, - 157 kcal por grupo metileno, idéntico al observado en los alcanos de cadena abierta. Sin embargo, el ciclopropano tiene un AH de -167 kcal por grupo metileno, un valor notablemente más elevado que el de los alcanos acíclicos. (Se expondrá la razón de esto en la sección 4.4A.) Fuentes naturales O+ - 6 COZ A 6 COZ + 6 H,O (3 O2 ciclohexano Z de hidrocarburos + 9 O, ciclopropano - Seccidn 3.5. 107 + 6 H 2 0 + 157 kca1,mole por grupo CH, + 167 kcal mole por grupo CH, S E C C I ~ N3.5. Fuentes naturales de hidrocarburos A. Gasnatural y petróleo El gas natural, con un contenido de un 60 a un 90% en metano, según su origen, se ha formado por la descomposición anaeróbica (en ausencia de aire) de las plantas. Los otros componentes del gas natural son el etano y el propano, junto con nitrógeno y dióxido

de carbono. El gas natural encontrado en Texas y Oklahoma es además una fuente de helio, los depósitos de gas natural se hallan normalmente asociados a los yacimientos petrolíferos. El petróleo se haido formando pordescomposición de plantas y animales, probablemente de origen marino. El petróleo bruto, llamado crudo, es una mezcla compleja de compuestos alifáticos y aromáticos, incluyendo derivados de azufre y de nitr6geno (1-6%). De hecho, han llegado a detectarse más de 500 compuestos en una sola muestra de petróleo. La composición real vm'a de un yacimiento a otro. El petróleo bruto no es de gran utilidad en sí, a causa de su complejidad. La separación del crudo en componentes útiles se denomina refinación; siendo el primer paso para ello una destilación fraccionada*. Las fracciones obtenidas se presentan en la Tabla 3.8. TABLA 3.8. Fracciones de la destilaci6n del petr6leo Rango de ebullicidn, "C. Número de carbonos Nombre \ / H HOCH,+CHO OH iNO ES LA MISMA! (Para verificar la diferencia, dibuje esta proyección como fórmula dimensional con los enlaces horizontales dirigidos hacia el observador.) Las proyecciones de Fischer son un método taquigráfico conveniente para representar las moléculas quirales. Debido a que tienen ciertas limitaciones inherentes, como la anterior, las proyeccionesde Fischer deben emplearse cuidadosamente. Sugerimos convertir las proyecciones de Fischera fórmulas de bolasy varillas o dimensionales (usar modelos) antes de llevar a cabo cualquier manipulación espacial. En los siguientes capítulos insisteremos en el uso de fórmulas dimensionales en lugar de proyecciones de Fischer, las cuales usaremos al discutir los carbohidratos (Capítulo 18). PROBLEMA DE ESTUDIO 4.10 (a) Convierta la siguiente proyección de Fischer a una fórmula dimensional: CO,H HO+H CHIOH (b) Convierta la siguiente fórmula dimensional de la alanina (la cual es un aminoácido que se encuentra en las proteínas), a una proyección de Fischer. CH 3,.,>5ic, I C02H H ácid0 2-amino-propanoico (alanina) S E C C I ~4.7. N Rotación del plano de la luz polarizada Con excepci6n de la quiralidad, las estructuras de un par de enantiómeros son las mismas. Por consiguiente, casi todas sus propiedades físicas y químicasson las mismas. Por ejemplo, si consideramos un par de enantiómeros, cada enantiómero puro tiene el mismo punto de fusión y el mismo punto de ebullición que el otro. Para un par de enantiómeros, sólo son diferentes dos conjuntos de propiedades: 1. interaccionescon otras moléculas quirales Rotaci6n del 2. plano de la luz polarizada Seccibn 4.7. 145 direcci6n de rotaci6n del plano de polarizaci6n de la luz polarizada La luz ordinaria se desplaza en ondas, y las ondas forman un hgulo recto con la direcci6n del desplazamiento. La l u z polarizada en un planoes una luz en la que se han eliminado todas las vibraciones de las ondas, excepto las que tienen lugar en ese plano. Esto se efectúa haciendo pasar la luz ordinaria a través de dos cristales de calcita (Caco,) o de una lente polarizante. (En las gafas de sol Polaroid se usa el mismo principio.) La Figura 4.13 muestra un diagrama simplificadode la polarizaci6n de la luz en un plano. Si se hace pasar luz polarizada en un plano a través de disoluci6n una que contiene un enanti6mero puro, el plano de polarización de la luz es rotado hacia la derecha o hacia la izquierda. (Vease la Fig. 4.14). A la rotaci6n del plano de la luz polarizada se le llama rotaci6n 6ptica. Un compuesto que desvía el plano de polarizaci6n de la luz polarizada se dice que es 6pticamente activo. Por esta raz6n, los enanti6meros se llaman a veces is6meros 6pticos. Un polarímetro es un instrumento diseiiado para polarizar la luz y mostrar después, el Angulo de rotaci6n del plano de polarizaci6n de la luz; causado por un compuesto 6pticamente activo. El valor de la rotaci6n depende de (1) la estructura de las moléculas; (2) la temperatura; (3) la longitud de onda; y (4) el número demoléculas que atraviesa la luz. La rotaci6n específica es la rotaci6n producida por 1.O0 gramo de muestra en 1.O0 ml. de disoluci6n, colocada en un tubo de una longitud de 1.O0 decímetro (dm.) a determinada temperatura y a una longitud de onda específica. La longitud de onda luz ordinaria lente polarizante luz polarizada en un plano FIGURA 4.13. La polarizacibn de la luz en un plano. T luz polarizada en un plano solución de un enantiómero rotación FIGURA 4.14. La rotaci6n del plano de polarizaci6n de la luz polarizada, es producida por un enanti6mero puro. Capítulo 4 146 Estereoquimica que se usam&comúnmente es 589.3 nm (la línea D del sodio), donde 1 .O nm = m. La rotaci6nespecífica para un compuesto (a 20°, por ejemplo)se puede calcular a partir de la rotaci6n observada mediante la siguiente f6rmula: [a[*, = -aIC donde [a]*,= rotaci6n especifica a l a línea D del sodio a 20” a = rotaci6n observada a 20” 1 = longituddelaceldaen dm. (1.0 dm = 10 cm.) c = wncentraci6n de la disoluci h de la muestra en gr./ml. El hecho de que algunos compuestos desvían el plano de polarización de la luz polarizada, fue descubierto en 1815 por el físico francts Jean-Baptiste Biot. Pero fue Louis Pasteur quien en 1848 hizo el importante descubrimiento de que hay dos tipos de cristales de tartrato de sodioy amonio y que estos dos tipos son imhgenes especulares entre sí. (Discutiremos la estructura del kid0 tart&icoen la Secci6n 4.9C.) Pasteur separ6 laboriosamente los cristales “de mano izquierda” de los cristales “demanoderecha”con un par de pinzas. Imaginemos su asombro cuando encontró que (1) una soluci6n de la mezcla original de cristales, no desviaba el plano de la luz polarizada; (2) una soluci6n de cristales “de mano izquierda” desviaba el plano de la luz polarizada; y (3) una soluci6n de cristales “de mano derecha” tambitn desviaba el plano dela luz polarizada exactamente en la misma magnitud, pero en direccidn opuesta. El experimento de Pasteur y los experimentos posteriores de otros innumerables cientificos conducen a las siguientes conclusiones: 1. Cadaenantidmeropuro,desvía el plano de polarizaci6nde la luzpolarizada el mismo número de grados, pero en direcciones opuestas (uno hacia la izquierda; el otro hacia la derecha). 1. Una mezcla departesigualesde la luz polarizada. A. Algunos tCrminos usados en la discusi6n de la rotación 6ptica un pardeenanti6merosnodesvía el planode El enanti6mero de cualquier par enantiomtrico, que rota el plano de la luz polarizada hacia la derecha, se dice que es dextrorrotatorio (dellatín dexter, “derecha”).Su imagen especular, que desvía el plano de polarizaci6n de la luz hacia la izquierda, se dice que es el enantiómero levorrotatorio (del latín laevus, “izquierdo”). La direcci6n de la rotaci6n se especifica en el nombre por ( ) para dextrorrotatorio y (-) para levorrotatorio. (En la literatura antigua se encuentra algunas veces d para dextrorrotatorio y 1 para levorrotatorio.) + O O O CH CH CH II II HO-C-H CH,OH CH,OH CH,OH (11 O CH H O t H CH,OH +)-gliceraldehído [x];” = f8.7” O II (-)-gliceraldehído [z];’ = -8.7” Configuraci6n relativa y absoluta SeccMn 147 4.8. Una mezcla de partes iguales de cualquier par de enanti6meros se llama una mezcla racbmica o modificaci6n racbmica. Una mezcla rackmica se puede indicar en el nombre por el prefijo (&). (En la literatura antigua, se emplea dl para indicar una mezcla rackmica.) El gliceraldehído rackmico se llama porlo tanto (&) gliceraldehído. (El tkrmino rucémico procede del latin rucemis, “racimo de uvas”. La raz6n de esta extraña derivaci6n es que el t6rmino rucémico fue usado en primer lugar para describirel zícidot-co rackmico,aisladocomo un productosecundarioenla fabricaci6n del vino.) 50 (+)- gliceraldehído [a];’ = + 50% (-)- gliceraldehido f8.7” [a];’ = -8.7” = (+)- gliceraldehído [a]&’ = O una mezcla racemica Una mezcla radmica no desvía el plano de l a luz polarizada, debido a que la rotaci6n producida por cada enanti6mero se cancela por la rotaci6n igual y opuesta del otro. Una soluci6n de una mezcla rackmicao de un compuesto quiral se dice que es 6pticament.e inactiva, pero las causas de inactividad 6ptica son diferentes. SECCI~N 4.8. Configuraci6n relativa y absoluta El orden en que es& colocados cuatro grupos alrededor de un 6tomode carbono quiral se llamaconfiguraci6n absolutaalrededor de ese carbono. (No confundir configuraci6n con conformucibn, la cual es una forma que surge de la rotaci6n alrededor de enlaces.) Un par de enanti6meros tienen configuraciones opuestas. Por ejemplo, ( ) y (-) gliceraldehído tienen configuraciones opuestas. Pero ¿que f6rmula representa al enanti6mero dextrorrotatorio, y cu6l al levorrotatorio? ¡Hasta 1951, los químicos no lo sabían! Anteriormente, se conocía que el (+) gliceraldehído y el zícido (-) glickrico (Acid0 2,3 -dihidroxi-propanoico) tienen la misma configuraci6n alrededor del carbono 2, a pesar de que desvían el plano de la luz polarizada en direcciones opuestas. Pero no se sabía si el “OH sobre el carbono 2 estaba a la derecha o a la izquierda en las f6rmulas que se pueden dibujar como hemos enseñado: + la misma confguracfon pero, ¿el -OH est6 a la derecha (como se CH,OH &ido (-) glicCrico CH,OH (indica) o a la izquierda? +) gliceraldehfdo A pesar de que los químicos no conocían las configuraciones absolutas del zícido (-) glic6rico y de otros compuestos 6pticamente activos, podían hablar de las con- figuraciones relativas de estos compuestos. Generalmente, las configuraciones de los compuestos 6pticamente activos fueron relacionadas con la(+ del) gliceraldehído. Se decía que las configuraciones relativas eran iguales u opuestas a la configuraci6n del (+) gliceraldehído. XIX Para facilitar el trabajo con las f6rmulas, se decidi6 a finales del siglo suponer que el (+) gliceraldehído tenía la configuraci6n absoluta con el OH en el carbono 2 a la derecha. Capitulo 4 148 Estereoquimica En 195 1, estudios de difracción de rayos X, llevados a cabo por J.M. Bijvoet en la Universidad de Utrecht en Holanda, mostraron que la suposición original era correcta. El ( ) gliceraldehído tiene en efecto, la configuración absoluta que los químicos habían estado usando durante 60 años. Si los químicos hubiesen hecho una suposición equivocada, la literatura química habría llegado a un estado de confusión - todos los articulas anteriores a 1951 mostrarian configuraciones opuestas a las de los artículos mhs modernos. ¡Lasuposición original fue realmenteuna suposición acertada! La dirección de la rotación del plano de la luz polarizada, causada por un enantiómero, es una propiedad física. La configuración absoluta de un enantiómero en particular es una característica de su estructura molecular. No hay una relación simple entre la configuración absoluta de un enantiómero en particular y su dirección de rotación del plano de la luz polarizada. Como hemos dicho, el enantiómero del Acid0 glic6rico con la misma configuración absoluta que el ( ) gliceraldehído es levorrotatorio, no dextrorrotatorio. + + A. Asignaci6n de la configuraci6n: El sistema R y S Hemos visto cómo se puede indicar por (+) o (-) la dirección de rotación del plano de la luz polarizada. Sin embargo, tambiCn se necesita un sistema para indicar la configuración absoluta - esto es, la disposición real de los grupos alrededor de un carbono quiral. Este sistema es el sistema (R)y (S), o sistema Cahn-Ingold-Prelog. La letra (x) procede del latin rectus, “derecha”, mientras que (S) procede del latín sinister, “izquierda”. Cualquier átomo de carbono quiral tiene una configuracl6n (H)o una configuración(S);por lo tanto, un enantiómero es (R)y el otro es (S). Una mezcla ractmica se puede designar como (R)(S), que significa una mezcla de los dos. En el sistema (R)y (S), a los grupos se les asignan prioridades usandolas mismas reglas que se usan en el sistema (E’) y (2); sin embargo, el orden de prioridades se usa de forma algo diferente. Para asignar una configuración (R)o (S) a un carbono quiral: l. .=;.dene los cuatro grupos (o-~ átomos) unidos al carbono quiral, en orden de ;?rioridad-ieghlas reglas de secuencia de Cahn-Ingold-Prelog (pggina121-122). ” 2. Proyecte la molécula conel grupo de menor prioridad hacia atrás. ~ 3. Seleccione el grupo que tiene mayorprioridadydibujar unaflecha curvahacineigru PO que le sigueen orden de prioridad descendente. 4. Si esta flecha tiene el sentidodelasmanecillasdel reloj, la configuración es (R).Si la flecha tienesentido contrariaa las manecillas delreloj, la configuración es (S). Ilustremos el uso de este procedimiento asignaldo la configuración (R)y (S) a los d m enantidmeros del I-bromol-I-cloroetuno i‘H 3 CH, C‘H, enanti6meros del 1-bromo-1doro-erano CH, Configuraci6n relativa y absoluta Secci6n 4.8. 149 1. Ordene los cuatro grupos. En este caso, el ordendeprioridadde átomos por número atómico es Br (mayor), C1, C, H (menor). 2. Dibuje proyeccionescon el átomo menor (H)hacia atrzis. (Este átomo estA oculto detrás del átomo de carbono en las proyecciones siguientes). 3. Dibuje una flecha desde el átomomayor (Br) hacia el segundoenordende prioridad (Cl). 4. Asigne la configuraci6n (R)y (S). En el sentido de las manecillas d e l reloj = (R) (R)-1-bromo-lcloro-etaao loscuatro En senrid0 connario al de las manecillas d e l reloj= (9 (S)-l-bmmo-l-clo~tano El colocar una estructura en la posición correcta para asignar la configuraci6n un modelomolecular. Se construye el modelo, se toma el grupo menor con una mano, yse gira el modelo de manera que los tres grupos restantes queden frente al observador. Se determina si la estructura es (R)o (S)de la manera usual (vCase la Fig. 4.15) (R)o (S)sehacefácilmentecon girado (H ocplto detrsls del C) FIGURA 4.15. Uso de un modelo molecular para determinar la configuracidn (R) 6 (S). PROBLEMAS MODELO Nombre el siguiente compuesto, incluyendo la designaci6n (R)6 (S). H HOL_I/CH, YCH,CH, H 6 HO-C-CH, CH,CH, 150 Capitulo 4 Estereoquimica Solucibn: 1. prioridad OH (mayor), CH,CH,,CH,,H (menor) 2. proyecci6n con H hacia ahas: OH 1 ?H 3. ensentidocontrario al delasmanecillasdel 4. nombre: (3-2-butanol reloj = (S) ~~ ~~~~~ ~~~ Dibuje la estructura del (R)-(-)-2-butanol. Soluci6n 1. Escriba la f6rmula del compuesto sin tener en cuenta la configuraci6n del carbono quiral. OH CH$HCH2CH3 2. Asigne prioridades alrededor del carbono quiral: OH (mayor), CWCH,, CH,, H (menor). 3. Dibuje la proyecci6n con el grupo menor (H) hacia atras. Coloque los grupos restantes de tal manera que para pasar de OH a CH,CH, se gire en el sentido de las manecillas del reloj, configuraci6n (R). OH sentido de las manecillas de reloj OH 1 4. Redibuje la estructura usando UM f6nnula de bolas y varillas o tridimensional (los modelos facilitan esta tarea). OH H3C&CH2CH3 v OH 6 CH,-C-CH2CH3 H H Advikrtase que en la soluci6n de este problema, no se ha usado el signo de la rotaci6n que aparece en el nombre. El (-) indica la direcci6n de rotaci6ndel plano de la luz polarizada, una propiedadfísica del (I?)-Zbutanol, y no se usa para determinar su configuraci6n. PROBLEMAS DE ESTUDIO 4.1 l. Asigne a cada una de. las molfkulas siguientes la configuraci6n (A) o (S): MAS de un Atorno de carbono y (c) CH3CH,-C-CH, CH20H 4.12. Secci6n 4.9. quiral 151 C02H (d) H2N+ NH, Trace f6rmula.s para(a)(R)-3-bromo-heptano y (b) (9-2-pentano1, que muestren las configuraciones absolutas alrededor de los carbonos quirales. S E C C I ~ N4.9. M& de un &tomode carbono quiral Hasta ahora nuestra discusi6n se ha limitado primordialmente acompuestos que tienen s610 un carbono quiral, pero puede haber compuestos con m&sde un &tomoquiral. Consideremos un compuesto con dos carbonos quirales diferentes. Cada uno de estos dos centros quirales puede ser (R)o (S); consecuentemente,puede haber cuatro maneras diferentes de disponer estas configuraciones en la molkula. Una molkula con dos centros quirales diferentes puede, por lo tanto, tener cuatro estereoidmeros diferentes. PROBLEMA MODELO ¿Cu&ntos estereois6meros podrían existir para un compuesto que tiene tres carbonos quirales diferentes? Solucibn: ocho: (lR,2R,3R); (lR,2R,3S); (1R,2S,3R); (1R,2S,3S); (1S,2R,3R); (lS,2R,3S); (1S.2S,3R); (1S,2S,3S). El número h i m 0 de isdmeros dpticos para un compuesto es 2”, donde n es el número de &tomosquirales. Si hay dos carbones quirales, entonces puede haber hasta cuatro estereois6meros (2*=4); cuando hay t r e k centros, puede haber hasta ocho estereois6meros (23= 8). PROBLEMA DE ESTUDIO 4.13. ¿Gun es el n h e r o mftximo de estereois6meros para cada uno de los siguientes compuestos? (a) 1,2-dibrorno-l-fenil-ppano; (b) 1,2-dibromo-2-metil-l-fenil-propano; (c) 2,3,4,5-tetra-hi- droxi-pentanal. A. El sistema (R)y (S) para un compuesto con dos Btomos de carbono quirales Para asignar las configuraciones (R)o (S) a dos Atomos de carbono quirales en una mol6cula, consideraremos separadamente cada Atom0 de carbono quiral. Usaremos e] 152 Estereoquimica Capitulo 4 azúcar eritrosa para ilustrar la t6cnica. (Por conveniencia, no siempre usamos líneas o cuñas punteadas en una f6rmula que muestra más de un carbono quiral.) O I1 CH I I los carbonos 2 y 3 son quirales CH,OH Para el carbono 2: CHO I CH,OH CH,OH para ir de OH (mayor) a CHO (segundo) hay que seguir el sentido de a l s m a n e c i l l a s del reloj: el carbono 2 es (2 R) Para el carbono 3 : CHO I CHOH CHO I CHOH giro I n H-C-OH CH,OH L HO' 'CH,OH t para ir de “OH a --CH(OH)CHO hay que seguir el sentido de a ls manecillas del reloj: el carbono 3 es El nombre IUPAC para este estereois6mero es, por lo tanto, (m, 3R)-2,3,4trihidroxi-butanal. Advitrtase que los núineros y letras dentro del phntesis se refieren a la configuraci6n alrededor de dos carbonos quirales diferentes en una molkcula. Compárese esta notaci6n con @)(S), que significa una mezcla racémica. B. Diasteredimeros Cuando una moltcula tiene más de un carbono quiral, no todos los isdmeros 6pticos son enanti6meros. Por definicih, los enanti6meros (imágenes especulares) existen en pares. MASde un Atomo de carbono quiral Seccidn 4.9. 153 Los cuatro estereoisbmeros del 2,3,4-trihidroxi-butaanal: CHO CHO I H-C-OH HO-C-H H-C-OH HO-C-H I H-C-OH HO-C-H I CH20H (2R.3R) I I HO-C-H I CHO CHO CH,OH CH20H I I I H-C-OH CH,OH I I I (2R,3S) (2S.X) (ZS.3R) enanti6meros enanti6meros Advitrtase que los estereoisómeros (2R,3R)y (2S,3S) son enantiómeros. Los estereoisómeros (m, 3s) y (2S,3R)son tambiíenenantiómeros.Sinembargo, los estereoisómeros (2S,3S) y (2R,3S) no son enanti6meros. (¿Que otros pares no enantiomkricos existen?) Dos estereoisómeros que no sean enantiómeros se llaman diaster&meros, o diastereois6meros. Así, losestereoisómeros (2S, 3s) y (2R,3S) son diastere6meros. (Los isbmeros geométricos también son diastereómeros por esta definici6n.) CHO CHO I HO-C-H I HO-C-H I I I HO-C-H I H-C-OH CH,OH CH,OH un par de diasteredmeros: estereois6meros que no son enantidmeros Dos enantidmerostienen idtnticas propiedades físicas y químicas, excepto las interacciones con otras molkculas quirales y la dirección en que rotan el plano de la luz polarizada. Los diastereoidmeros, sin embargo, son diferentes química y física" mente.Tienendiferentespuntosdefusión,diferentessolubilidades y, a menudo, experimentan reacciones químicas de manera diferente. PROBLEMA MODELO Identifique cada par de moltculas como isómeros estructurales, enantiómeros 0 diastereómeros. Cy3 COZH COZH (a) H2N-C-H CH,OH CHO H-c-NH, CH,OH ,CH3 ,C=C (b) \ H H CHO CHO I CH20H Soluci6n: (a) y (d)sonenanti6meros. CH,OH ,c=c CHO I I I I H-C-OH HO-C-H H-C-OH HO-C-H CH,OH H I I I H-C-OH HO-C-H (d) CF3 CH,OH (b) y (c) son diastere6meros. ,H \ CH, 154 Capitulo 4 Estereoquimica C. Compuestos meso Un compuesto con n carbonos quirales tiene un mhimo de 2” estereois6meros, pero puede no tener esa cantidad. Consideremos un par de estructuras (A y B) con dos &tomos de carbonoquirales. A primera vista, podemos suponer que A y B son enanti6meros. CO,H C02H I I I I H-C-OH HO-C-H I HO-C-H H-C-OH I C02H CO, H B A Tomemos B y girémosla 180” en el plano del papel iB es idtntica a A ! A y B, en efecto, son imhgenes especulares, pero las imhgenes especulares se pueden superponer; por lo tanto, A y B son el mismo compuesto. H-C-OH cI q H0-C-H + I I HO-C-H CO,H R C02H I 180” P H-C-OH I I CO,H B se puede superponer con A iC6mo es posibleque las imAgenes especulares de una moltcula con dos carbonos quirales se puedan superponer? La respuestaesquealmenosenuna conformaci6n, ésta molécula tiene un plano interno de simetría. La mitad “superior” de la molécula kid0 rneso-tarkhico [a]= o FIGURA 4.16. Un plano interno de simetría es un plano hipotetico que divide un objeto en dos mitades especulares identicas. Un objeto con un plano interno de simetría es aquiral (puede superponerse con su imagen especular). Mds de un dtomo de carbono quiral Secci6n 4.9. 155 es la imagen especular de la mitad "inferior". Podemos decir que una mitad de la moltcula cancela la quiralidad de la otra mitad y viceversa. Por lo tanto, la moltcula en conjunto es aquiral y no produce rotación del plano de la luz polarizada. La figura 4.16 ilustra un plano interno de simetría. Un estereoisómero que contiene carbonos quirales pero que puede superponerse a su imagen especular, se llama una forma meso. El compuesto que hemos estado discutiendo es el ácido meso-tartárico. Un compuesto con dos carbonos quirales puede tener hasta cuatro estereoisómeros. Para el ácido tartárico, hemos visto dos posibilidades, y estas dos posibilidades constituyen un Único isómero, el ácido meso-tartárico. ~ Q u se t puede decir acerca de los otros dos estereoisómerosdel ácido tartárico? ¿Tienen unplano interno de simetría? No, no lo tienen. Las mitades superiores no son imágenes especulares de las mitades inferiores. El giro de 180" de cada estructura no da como resultado la otra estructura o el isómero meso. Los otros dos estereoisómerosdel ácido tartárico son enantiómeros. Ambos son ópticamente activos ydesvían el plano de polarización de laluz polarizada en igual magnitud, pero en direcciones opuestas. LCuAles son nuestras conclusiones acerca del ácido tarthico? Debido a la existencia de un plano interno de simetría en el ácido meso-tartárico, hay un total de sólo tres estereoisómeros para el hcido tartárico, a pesar de que la regla 2" predice cuatro estereois6meros. Estos tres estereoisómeros son un par de enantiómeros, y la forma meso diastereomtrica. Veamos a continuaci6n las formas meso de algunos otros compuestos: PROBLEMA DE ESTUDIO 4.14. Dibujetodoslosposibles estereois6merosdel 2,3-dicloro-butano. Indiquetodos los pares enantiom6ricos. 156 Capitulo 4 Estereoquimica SECC16N 4.1 O. Resolución de una mezcla racémica En la mayoría de las reacciones de laboratorio, un químico utiliza materias primas aquirales o ractmicas y obtiene productos aquirales o racCmicos. Por lo tanto, en los capítulos siguientes a menudo ignoraremos la quiralidad (o la ausencia de ella) en los reactivos o en los productos. Por otra parte, tambitn discutiremos muchas reacciones en las cuales la estereoquímica es bastante importante. Contrariamente a las reacciones de laboratorio, la mayoría de las reacciones biológicas parten de reactivos quirales o aquirales y conducen a productos quirales. Estas reacciones biológicas son posibles debido a los catalizadoresbiol6gicos, llamados enzimas, los cuales són quirales. Recordemos que en un par de enanti6meros, los dos tienen las mismas propiedadesquímicas, excepto las interacciones con otras sustancias quirales (Sección 4.7). Dado que las enzimas son quirales, pueden actuar muy selectivamente en su acción catalítica. Por ejemplo, cuando un organismo ingiere una mezcla ractmica de alanina, sólo incorpora (S)-alanina a las estructuras de sus proteínas. La (R)-alanina no se utiliza en las proteínas sino que se oxida a un cetoácido por acci6n de otras enzimas y entra a otros ciclos metabólicos. CO, H H,N-C-H CH, (S)-alanina CO,H H-C-NH, CH, (R)-alanina La separaci6n física en el laboratorio de una mezclaractmica enlos enantiheros puros, se llama resoluci6nde, o resolver la mezcla ractmica. La separaci6n de Pasteur del tartrato de sodio y amonio racCmico fue una resoluci6n de esa mezcla. Es muy raro que los enanti6meros cristalicen separadamente; por lo tanto, el m6todo usado por Pasteur no se puede considerar como un mttodo general de resoluci6n. Dado que en un par de enantiómeros exhiben ambos las mismas propiedadesquímicas y fisicas, no pueden separarse por mttodos químicos o fisicos ordinarios. Para lograrlo, los químicos tienen que emplear reactivos quirales o catalizadores quirales (los cuales, de una u otra manera, casi siempre se originan en organismos vivos). La ttcnica más general para resolver un par de enanti6meros consiste en tratar tstos con un reactivo quiral para obtener un par de productos diastereom4ricos. Recordemos que los diastere6meros son compuestos diferentes. Por tal raz6n, pueden separarse por medios físicos ordinarios, tales como la cristalizaci6n. A continuacidn se ilustra un procedimiento general para la resoluci6n en el laboratorio de (R)(S)-RCO,H, una mezcla ra&mica de un h i d o carboxilico, donde (R)-RC0,H y (S)-RC0,H representan a los dos enanti6meros. El Acid0 carboxílico se hace reaccionar con una amina para dar una sal (Secci6n l. 10). - n v I I ..- o I1 .. e .. RCO-H + R’NH, RcO:- R+H, un cicido carboxilico una amina una sal Resoluci6n de una mezcla racemica Seccidn 4.1 O. 157 La reaccidn del ácido @)(S) con una amina que sea un enantiómeropuro, produce un par de sales diastereoméricas: la sal de amina del ácido (R)y la sal de amina del iicido (S). (R)-RCO,-(S)-R’NH,+ (R)-RCOZH + Y (S)-R’NH, (S)-RCOZH (S)-RCO,-(S)-R’NH,+ mezclo racémica una amina La sal (R.9y la sal (S,nno son enantiómeros; son diastere6meros y pueden ser separados. enantiomérica En esta reacción, los únicos productos posibles son la sal @,S) y la sal @,S), las cuales no son enantiómeros entre sí. Los enantiómeros de estas sales son la sal (Sp) y la sal (R,R),respectivamente. Ningunode estos enantiómeros puede formarse en tal reacción, porque sólo se ha usado la amina (S) como reactivo. Después de la separación, cada sal diastereomérica se trata con una base fuerte para regenerar la amina, la cual puede separarse del ion carboxilato por extracción con un disolvente como el tter etílico (en el cual se disuelve la amina pero no la sal del ion carboxilato). Por adición de ácido a la fase acuosa, se obtiene el ácido carboxílico enantiomérico libre. una de las h(R)-RCO,H sales diastereoméricas puras enantidmero puro Esta resolución de un ácido racémico depende de la formación de la sal con un solo enantiómero de una amina quiral. Entre las aminas comunmente empleadas se encuentran la anfetamina, que existe comercialmente como enantiómero puro, y la estricnina de origen natural. anfetamina PROBLEMA DE ESTUDIO 4.15. (a)Escriba lasproyeccionesdeFischerpara los enantiómerosde la anfetamina y asignelas configuraciones (R) y (S). (b)Escriba una ecuación que muestre los productos de la reacción de (Rj-anfetamina con ácido (R) (,!+láctico. OH I CH,CHCO,H dcido 2-hidroxipropanoico (kido l6ctico) Capitulo 4 158 Estereoquimica Resumen La estereoisomería es la isomería que resulta de las diferentes disposiciones espaciales de los átomos en las moléculas. La isomería geométrica,que es una forma de estereoisomería, resulta de la disposición de los grupos en cis (del mismo lado) o en trans (en lados opuestos), alrededor de un enlace pi o sobre un anillo. L o s isómeros geométricos de los alquenos también pueden diferenciarse mediante las letras (E),de lados opuestos, o (2) del mismo lado. La rotación de los grupos alrededor de los enlaces sigma da como resultado conformaciones diferentes, tales como las conformaciones eclipsada, gauche, alternada y anti. Predominan los confórmeros de menor energía. Los confórmeros son interconvertibles a temperatura ambiente y por lo tanto no son isómeros que se puedan aislar. Un compuesto cíclico adopta conformáciones plegadas para aliviar la tensión de los ángulos de enlace desfavorablesy minimizarlas repulsiones de los sustituyentes. Para el anillo de ciclohexano, está favorecido el confórmero de forma silla con los sustituyentes ecuatoriales en lugar de axiales. Una moldcula quirales una moléculaque no se puede superponer con su imagen especular. El par de imágenes especulares que no se superponen se llaman enantibmeros y representa otro tipo de estereoisomería. Cada miembro de un par de enantiómeros desvía el plano de polarización de la luz polarizada en igual magnitud, pero en direcciones opuestas. Una mezcla equimolecular de enantiómeros, llamada mezcla racémica, es ópticamente inactiva. La quiralidad generalmente surge de la presencia de un átomo de carbono con cuatro átomos o grupos diferentes unidos aél. La disposición deestos grupos alrededor del carbono quiral se llama configuraci6n absoluta y puede describirse como (R)o (S).Las proyecciones de Fischer se usan con frecuencia para representar las moléculas quirales. Una molécula con más de un carbono quiral tiene más estereoisómeros.que un par enantiomérico Único. Los estereoisómeros que no son enantiómeros son diasterebmeros. Si una molécula tiene más de un carbono quiral y puede superponerse con SU imagen especular, es 6pticamente inactiva y se llama forma meso. Podemos resumir los diferentes tipos de isomería: A. Isómeros estructurales: difieren en el orden de unión de los átomos: (CH,),CHCH, y CH,CH,CH,CH, B. Estereois6meros: difieren en la disposición de los átomos en el espacio. 1. Enantibmeros: imágenes especulares que no se pueden superponer CO,H I H-C-OH HO-C-H H-C-OH I HO-C-H I CO,H (ZH.3H) CO,H I I I COzH (33s) Problemas de estudio 159 2. Diastere6meros: estereois6meros no enantiom6ricos. Con carbonos quirales: CO, H CO,H I H-C-OH I I I H-C-OH I H-C-OHHO-C-H I CH,OH CH20H (2R.3R) mew Aquirales: H3C\ H Lch /c=c /CH3 \ H c1.5. 6 (Z) /c=c \ tarnbih llamados isdmeros geomktricos CH3 rrot1.s. 6 (E) Dos enanti6meros tienen las mismas propiedades físicas y químicas, excepto la direcci6n de rotaci6n del plano de la luzpolarizada y sus interacciones con otras sustancias quirales. L o s enanti6meros pueden resolverse por (1) tratamiento con un reactivo quiral para dar un par de diastere6meros;(2) separaci6n de los diastere6meros, los cuales no tienen las mismas propiedades; y (3) regeneraci6n de los enanti6meros separados. PROBLEMAS DE ESTUDIO 4.1 6. Dk l a s f6rmulas estructurales de cada uno de los siguientes compuestos (ambos isbmeros geomktricos, si los hay) y sefialar cada uno como cis, trans o sin isomería geométrica: (a)l-hexeno; (b) 2-hexeno;(c) 2-metil-1-buteno; (d) 1-cloro-2-buteno; (e) 1,3-dietil-ciclohexano. C,H,, que exhiban isomeria para los alquenos de f6rmula molecular 4.1 7. Escriba f6rmulas estructurales geom6trica. Indique las estruchuas cis y trans. 4.1 8. LCuaes de los siguientes compuestos exhiben isomeria geomCtrica? (a)1,2-difenil-eteno (b) 1-buten-3-in0 CH, = CHC=CH (c) 2-penten-4-in0 CH,CH = CHCzCH (d)2,3-dimetil-2-penteno (e) 2-butenato de etilo, CH,CH = CHCO,CH,CH, 4.1 9. Asigne (E)o (Z) a cada uno de los siguientes alquenos. (Nota: C6HS-- = fenilo.) Capitulo 4 160 Estereoquimica 4.20. Dibuje la estructura de cada uno de los siguientes compuestos, mostrando su estereoquímica: (a) (E)-2-cloro-2-buteno (b) (Z,M)-nonadieno (c) (a-2-penteno (d) (E)-2-bromo-l-nitro-2-buteno. 4.21. Nombre y dé las fórmulas de los isómeros geometricos del 2,4-hexadieno, usando el sistema E y Z. 4.22. Dibuje las fórmulas y señale los isómeros geométricos (si los hay), para los siguientes compuestos: CHzOH (a) C H 3 0 C H 3 (b) C H 3 0 C H , (c) B O H HÓ 4.23. Dibuje proyecciones de Newman para la conformación anti y las dos conformaciones eclipsadas del 1,2-diyodo-etano. De las dos conformaciones eclipsadas, ¿cuál es la de mayor energía? 4.24. Dibuje las proyecciones de Newman para un conf6rmero anti (si lo hay) para cada uno de los siguientes compuestos. Use los carbonos señalados con un círculo como el centro de la proyección de Newman. CO,H (h) HOlC CH3 CH, gJ (c) HO,C C 4.25 CH,CH2C02H ¿Cuales de los siguientes compuestos contienen uno o miis anillos tensionados? HZ(',,,('H> dxido de propileno a-pineno en la trementina anhídrido ftálico escopolamina (rnestesico preoperatorio Problemas de estudio axial o ecuatorial: 4.26. Señale cada una de las siguientes posiciones como 4.27. ¿Cud de las siguientes conformacioneses más estable? (Se da más de un compuesto.) 4.28. 161 de las siguientes conformaciones es más estable? 4.30. Dibuje el siguiente compuesto enla forma de silla con todos los 6tomos de hidr6geno delanillo en posiciones axiales. 4.31. D6 la estructurade la conformaci6npreferidade: (a) 1-metil-I-propil-ciclohexano; (b) cis-lmetil 2-propil-ciclohexano; (c) trans-I-metil-3-propil-ciclohexano. 4.32. de 10s siguientescompuestoscontiene 1,2-dibromo-l ,2-difenil-propano. molCculas quides? (a) 2-fenil-2-metil-but; (b) OH Capítulo 4 162 4.33. Estereoquímica Señale con un asterisco los carbonosquirales(si los hay): CH, (a) (CH&CHCHBrCH, I (b) CH,CH,CH,CHOH (c) H,NCH,CO,H (d) CH,CHBrCHBrCH,CH, (e) (f) H,NCHCO,CH,CHCO,H I HOCH,CHCH,OH I CH, 4.34. OH ¿Wde lassiguientes f6rmulas representa una molkula quiral? OH I HO 4.35. CH3 Muestre la configuraci6n del enanti6mem de cada uno de los siguientes compuestos: (a) H-C-OH I H-C-OH I (b) H,N-C-H c H 2 0 0 H CH,OH H 4.36. m]m estructurasyconfiguraciones para todos los estereois6merosdelosalcoholesdecinco H.tomos de carbono (con un OH) que tengan estereois6meros, e indicar todos 10s pares enantiom6ricos. 4.37. Un kid0 carboxilico def6rmula C,H,O$r es dpticamente activo. iCu6l essuestructura? 4.38. W la estructura del alcoholde menor peso molecular (conteniendo soloC,H y O) que sea quiral. 4.39. Convierta las siguientesf6rmulasdimensionales a proyeccionesdeFisher. leculares ayudar.) w a n (Los modelos mo- Problemas de estudio 163 O 4.40. Convierta las siguientes proyecciones de Fischer a f6rmulas dimensionales (no necesariamente los conf6rmeros de menor energía) 4.41. Para cada una de las proyecciones de del enanti6mero correspondiente. 4.42. Unaconuna línea los compuestosde la izquierdaconsus estereois6meros, si 10s hay, al 140 derecho. Fisher del problema 4.40,dibuje la proyecci6n de Fischer HOCH, CO,H v 0 HOCH, OH H (3) CH3-C-CH2CH, OH OCH, I 4.43. iCu&lesde los siguientesparesdef6rmulasrepresentanparesenantiom6ricos? CH,OH CH,OH 164 Capítulo 4 Estereoquirnica OH HO Hb :,,, H HZN Y CH2CH(CH3)2 OH (CH3),CHCH2 + 13.5'. ¿Cud es la rotaci6n específica del 4.44. Una muestra pura de (9-2-butanol tiene un [ax5de (R)-Zbutanol? 4.45. iCu6les de las siguientes f6rmulasrepresentancompuestos meso? CHO I H-C-OH H-C-OH CHO 4.46. LCuhtos carbonosquiralescontienecadaunode los siguientes compuestos? O It O D l (e) CH,CH,CHCl Problemas de estudio Dibujef6rmulasdimensionales modelos) 4.47. o debolas y varillasparalossiguientescompuestos. 165 (Use (R)-2-bromo-propanoico ácido (a) y y 2 0 I1 (b) (2 R , 3S)-3-amino-3-fenil-2-yodo-propanato de etilo.~C,H,CHCHICOCH,CH, 4.48. ¿Cuál es el máximo número posible de estereois6meros para (a) Acid0 3-hidroxi-2-metil-butanoico, y (b) 2,4-dimetil-pentanol? 4.49. (a) ¿Cuáles de las siguientes proyecciones de Fisher representan enanti6meros? (b)¿Cuáles son diastere6meros? (c)¿Cuál es una forma meso? C0,H H HOO H+::I - H co,H I CO,H CO,H $':,: ',+E" C 0 2H II OH CO, H 111 4.50. , EscribalasproyeccionesdeFischerparatodaslasconfiguracionesposibles del , 2,3,4-pentanotriol. Indique los pares enantioméricos. LHay alguna forma meso? 4.51. 4.52. 4.53. 4.54. Dibuje f6rmulas dimensionales o de bolas y varillas para (a) cualquier par enantiomkrico, (b) Br CO,H :m a forma meso, y (c) cualquier par diastereomérico de HO,CCHBrCH,CH ' Dibuje una f6rmuia dimensional o de bolas y varillas para el ácido (2 S,35')-2,3-dicloro-butanoJioico HO,CCHClCHClCO,H. Asigne la configuraci6n (R)o (S) a cada una de las siguientes estructuras: (a) Dibuje f6rmulas para todos los is6meros geométricos del ácido 1,2,3,4-~iclobutanotetracarboxílico. (b) ¿Cuál de estos is6meros no contiene carbonos quirales? (c) ¿Cuales son las formas meso? (d) LCuLilespueden existir como enanti6meros? 166 Capítulo 4 Estereoquimica 4.55. A mediados del siglo X M , se propuso que un átomo de carbono con cuatro grupos unidos es tetra6drico y no plano o piramidal. Colocarse en la posici6n de un químico de esa época y responderlasiguientespreguntas. (1) ¿Encadaunodelossistemassiguientes, cuhtos estereois6meros existiríanpara un compuesto en el cual el carbono estA unido a cuatro grupos diferentes? (2) En cada sistema, jcuiintos pares de enantidmeros son posibles? (a) El carbono forma cuatro enlacesen un plano con iingulos de enlace de 90". (b) El carbono forma cuatro enlaces tetra6dricos con hgulos de enlace de 109.5". (c) El carbono forma cuatro enlaces piramidales regulares(p i r a d e cuadrangular y el carbono en la cúspide). 4.56. Dibuje l a s conformaciones en forma silla más estables para las siguientes estructuras. (Tenga en cuenta que las relaciones cis yt r m s pueden deducirse por las líneas punteadaso la ausencia de ellas.) OH 4.57. CI (a) Trace la estructura para el conf6rmero más estable del cloruro de mentilo siguiente: CH, I CH(CH,), (b) Trace la estructura del conf6rmeroen forma de silla, en el cual el C1 es anti respecto a un H unido a uno de los átomos de carbono adyacentes. jEsperm'a que un porcentaje importante de las mol6culas del cloruro de mentilo estuviera en esta última conformaci6n? 4.58. Los inositoles son 1,2,3,4,5,6-hexahidroxi-ciclohexanosque se encuentranen todas las células. El escilo-inositol es el más estable de todos los inositoles. Dibuje su estructura en la forma de silla. 4.59. Dibuje proyecciones de Newman de los carbonos 2 y 3 en las estructuras siguientes, mostrando todas las posibles conformaciones alternadas. 4.60. Dibujeproyecciones de Newmanpara lasconformaciones m h estable y menosestabledel (1S,2R)-1 ,2-dibromo-1 ,2-difenil-etano. 4.61. DibujeproyeccionesdeNewmanparatodoslosestereoisdmerosdel pano, en las cuales el H sobre el carbono 2 y el Br son anti. 4.62. Asigne configuraciones (R)y (S) a los estereoidmeros del l-bromo-l,2-difenil-propano. l-bromo-l,2-difenil-pro- Problemas de estudio 167 + 4.63. El (S)"&yodo-butano tiene un [a]," de 15.9'(a). iCuAl es la rotaci6n observada a 24" de una mezcla equimolar de (R)-y (S)-2-yodo-butano? (b) ~ C desl la rotaci6n observada (a a', tubo de muestra de 1 dm) de una soluci6n (1.O gr/ml) de una mezcla que tiene 25% de (R)y 75% de (S)-2-yodo-butano? 4.64. ¿CuAl es la rotaci6n específica de cada una de las siguientes soluciones a 20", en la linea D del sodio? (a) 1.00 gr. de muestra se diluye a 5.00 ml. Una alicuota de 3.00 ml se coloca en un tubo que tiene una longitud de 1.0 cm. La rotaci6n observada es + 0.45". (b)Una muestra de 0.20 gr se diluye a 2.0 ml y se coloca en un tubo de 10 cm. La rotaci6n observada es - 3.2". 4.65. Cada uno de los siguientes compuestos se disuelve en un disolvente 6ptimcamente inactivo. causar rotaci6n del plano de polarizaci6nde la luz polarizada? ~ C dpodrd l NH, NH, I 1 (a) (2S),3R)-butano-diamina CH,CH-CHCH, (b) (2~,3S)-butano-diamina (c) una mezcla equimolecular de (a) y (b); (4 una mezcla equimolecular de (b) y (2R,3R)-butano-diamint (e) el constituyente principal del aceite de basamo. 4.66. Calcule la rotaci6n especffica de (a) una mezcla equimolecular de kido (-) - W c o y dcido mso-tarthico, y (b) una mezcla equimolar de kid0 (-)- y (+) - W c o . (El [a]," para el kid0 (+)-tartauico es 12.0'). + 4.67. El ácido I +)-tartárico (pagina 155) se produce comercialmente como un subproducto en 14 fabricaci6n del vino. Escriba las ecuaciones de flujo que muestren c6mo resolver la (2) anfetamina (1-fenil-2-propil-amina). 4.68. El compuesto CH,CH = C = CHCH, pertenece a una clasede compuestos llamados alenos. A pesar de que este compuesto no tiene ningún carbono existequiral, como un par de enanti6meros. Explique. (Sugerencia: considere los enlaces y la geometría resultantes. Use modelos.) 4.69. ~ C dde l los siguientes compuestos tiene un enanti6mero? [Use modelos para (b) y (c).] CH, OH 4.70. (a) Si consideramosal anillo de ciclohexano aplanado, podríamos predecir elque cis-l,2-dimetilciclohexano sería aquiral, ya que tendría un plano interno de simetría. Sin embargo, si consideramos la forma m& realista de este compuesto, laf o r m de silla, veríamos que no contienetal plano de simetría; no obstante, el cis-l,2-dimetil-ciclohexanono se puede resolver en un par de enanti6meros. Explique. (Sugerencia: considereel equilibrio conformacional. Use modelos.) (b) ¿Podría resolverse el truns-l,2-dimetil-ciclohexano?Explique. CAPíTULO 5 Halogenuros de alquilo: reacciones de sustitucibn y eliminación L os compuestos orgánicos halogenados se usan extensamente en la sociedad moderna. Algunos se usan como disolventes, otros como insecticidas y otros como intermediarios en la síntesis de diversos compuestos orgánicos. La mayoría de los compuestos orgánicos halogenados son sintéticos. Los compuestos orgánicos halogenados naturales son bastante raros. La tiroxina, un componente de la hormona tiroidea llamada tiroglobulina, es un compuesto de yodo natural. Otro compuesto orgánico halogenado que se encuentra en la naturaleza es la púrpura, un compuesto obtenido en pequeñas cantidades de una rara especie de caracol. La púrpura fue usada como colorante por la realeza fenicia y más tarde por los romanos. (Actualmente, aún se escuchan las frases “púrpura real” o “nacido para la púrpura.”). Los compuestos orgánicos halogenados son tóxicos y deben usarse con precaución. Por ejemplo, los disolventestetracloruro decarbono (CC1,) y cloroformo (CHCl,), cuando se inhalan en exceso perjudican al hígado. Los insecticidas que contienen halógenos (tales como el DDT)se han usado ampliamenteen agricultura; sin embargo, su uso ha disminuido en los últimos años debido a sus efectos perjudiciales sobre el medio ambiente. DDl un insecticidn L.os compuestos que contienen solamente carbono, hidrógeno y untitomode halógeno se pueden clasificaren tres categorías:halogenuros* de alquilo, halogenuros de aril0 (en los cuales un halógeno esth unido a un carbono de un anillo aromático) *Los halogenuros se conocen también como haluros. El enlace en los compuestos orghnicos halogenados Seccibn 5.1. 169 y halogenuros de vinilo (enloscuales un halógenoestáunido a un carbonoque contiene un doble enlace). A continuación se dan algunos ejemplos. Halogenuros de alquilo (M): CH , I CH,CH,CI yodo metano cloroetano Halogenuros de afilo (ArX): bromobenceno bifenilo policlorado (PCB)* compuesto tdxico que se ha usado como refrieerante en nanrfonnadores Halogenuros de vinilo: Br CH,=C'HCI I C'H,3CH=CCH, cloroeteno (cloruro de vinilo) 2-bromo-2-buteno materia prima para la fabricacidn de cloruro de polivinilo (PVC)**, plhtico empleado en tuberias, recubrimiento de paredes, discos y bolsas de basura Anteriormente hemos definidoR como el símbolo general paraun grupo alquilo. De una manera similar, Ar es el símbolo general para un grupo aromático o arilo. Un htomo de halógeno (F, C1, Br, o I) puede representarse por X . Usando estos símbolos generales, un halogenurodealquilo es R X , y un halogenurodearilo tal como el bromobenceno (C,H,Br) es ArX. Unátomodehaldgenoen un compuesto orgánico, es un grupo funcional y el enlace C-X es un lugar de reactividad química. En este capítulo discutiremos solamente las reacciones de los halogenuros de alquilo. Los halogenuros de arilo y los halogenuros de vinilo no experimentan las reacciones que veremos en este capítulo, en parte debido a que un enlace de un carbono sp2 es más fuerte que un enlace de un carbono sp3 (Sección 2.4F). DebidoaqueCstees el primer capítulo dedicado a los compuestos que contienen grupos funcionales, lo utilizaremos como una introducción a las reacciones químicas orgitnicas. El enlace en los compuestos orgiínicos halogenados El enlacesigmacarbono-halógenoseformaporlasuperposici6nde átomodehalógeno y un orbitalhíbridodelátomodecarbono. *iniciales de Polychlorinated Biphenyl **Iniciales de Polyvinyl chloride un orbitaldel No podemos estar 170 Capitulo 5 Halogenuros de alquilo: reacciones de sustitucidn y eliminacidn segurosdeltipodehibridacióndelátomodehalógenoenunhalogenuro orgánico, debido a que el átomo de halógeno forma solamenteun enlace covalente y por lo tanto no hay ángulo de enlace a su alrededor. Sin embargo, el carbono utiliza el mismo tipo de orbital híbrido para enlazarse a un átomo de hal6gen0, que para unirse a un átomo de hidrógeno o a otro átomo de carbono. (=y/ "pz H-C-C-CI I H \ ,c=c I H H F f 2 \ H Un átomo de hal6geno es ekctronegativo con respecto a un carbono; por consiguiente,los halogenurosdealquiloson polares,como lo indican lossiguientes momentos dipolares. (Los momentos dipolares se discutieron en la Sección 1.8B.) Momentos dipo/ares de los halogenuros de metilo: = CH,F CH,CI CH,Br 1.81 D l.86D 1.78 D CH31 1.64D a un átomodehalógenotieneuna carga parcial decarbonoseasusceptiblede ser atacado por un ani6n. Como veremos, et ataque a este carbono positivo forma parte del esquema general de reacciones de los halogenuros de alquilo. Un átomo de carbono unido positiva. La cargapositivahacequeesteátomo este carbono este no tiene carga parcial positiva y no es atacado por aniones a+ CH,CH,CH,CH,-Br 6- carbono tiene una carga parcial "./ SECC16N 5.2. Propiedades físicas de los alcanos halogenados En la Tabla 5. l . sedanlosnombres,puntosdeebullición y densidadesdevarios alcanos halogenados. Exceptoel flúor, los átomos delos halógenos son pesados cuando se comparan con los átomos de carbono o hidrógeno. El aumento en el peso molecular a medida que se van introduciendo átomos de halbgeno en las molkulas, provoca un incremento en el puntode ebullición del compuesto. Compárense, por ejemplo, los puntos de ebullición de CH,Cl,CH,Cl,,CHCl, y CCl,. Las densidades de los halogenuros de alquilo líquidos, son generalmente mayores que las de otros compuestos orgflnicos comparables, debido a la masa del átomo de halógeno. Mientras que la mayoría de los compuestos orgánicos son más ligeros que elagua,muchosdisolventeshalogenadoscomunes,talescomocloroformo o diclorometano, son más pesados (con densidades mayores a 1.Og/cc). Estos compuestos se van al fondo de un recipiente con agua en lugar de flotar como lo hacen la mayoría de los compuestos orgánicos. Los hidrocarburos halogenados son insolubles en agua porque no forman enlaces de hidrógeno. tilo Nomenclatura y clasificaci6n de los halogenuros de alquilo Secci6n 5.3. 171 TABLA 5.1. Propiedades flsicas de algunos alcanos halogenados. Nombre común Nombre IUPAC clorometano cloruro de CH,Cl metilo diclorometano cloruro de CH,Cl, metileno cloroformo triclorometano de carbono CCl, tetraclorometano tetraclonuo bromometano metilo de bromuro de yoduro yodometano Fdnnulo P.eb. "C Densidad, grlcc a 20" - 24 40 61 CH,Br gas 1.34 1.49 1 .m 77 5 43 2.28 SECCIÓN5.3. Nomenclatura y clasificación de los halogenuros de alquilo En el sistema IUPAC, un halogenuro de alquilo se nombra con el prefijo halo-. Muchos halogenuros de alquilo comunes tambiCn tienen nombres comunes. En ellos, se da el nombre "halogenuro de" seguido del nombre del grupo "alquilo." c1 I CH,CHCH,CH, OB' IUPAC: 2-cloro-butano bromo-ciclohexano cornfin: clorurodesec-butilobromurodeciclohexilo En las reacciones químicas, es importante la estructura de la porción alquílica del halogenuro de alquilo. Por lo tanto, necesitamos diferenciar los cuatro tipos de halogenuros de alquilo: de metilo, primario, secundario y terciario. Un halogenuro de metilo es una estructura en la que un hidrógeno del metano ha sido remplazado por un halógeno. Los halogenuros de metilo: CH,F fluorometano CH,CI clorometano CH,Br bromometano CH,I yodometano El carbono principal de un halogenuro de alquilo, es el dtomo de carbono unido al átomo de halógeno. Un halogenuro de alquilo primario(1"'") (RCH,X), tiene un grupo alquilo unido al carbono principal. En los siguientes ejemplos, el carbono principal y sus hidrógenos están sefialados con un círculo. Halogenuros de alquilo primario (un grupo alquilo unido al carbono principal); bromoetano 1-cloro-2, 2-dimetilpropano (yodometil) ciclohexano (bromuro de etilo) (cloruro neopentilo) de Un halogenuro de alquilo secundario(2'"'") (R,CHX), tiene dos grupos alquilo unidos al carbono principal y un halogenuro de alquilo terciario(Yho)(R,CX), tiene tres grupos alquilo unidos al carbono principal. (Adviértase que un halógeno unido a un anillo de cicloalcano, debe formar un halogenuro secundario o terciario, pero no primario.) Capitulo 5 172 Halogenuros de alquilo: reacciones de sustitucidn y eliminacibn Halogenuros de alquilo secundarios (dos gruposalquilo unidos al carbono principal): 2-bromo-butano (bromuro de sec-butilo) cloro-ciclopentano (clorurode ciclopentilo) Halogenuros de alquilo terciarios (tres gruposalquilo unidos al carbono principal): PROBLEMA MODELO Clasifique cada uno de los siguientes halogenuros de alquilo como l ” ” ~2-, , 3”’”: Solucidn: (a) 1,’; (b) 3”; (c)2” PROBLEMASDEESTUDIO (a)(CH,),CI; (c) (CH,),CHCH,I 5.1. Escribadosnombrespara 5.2. Escriba f6mulas estructuraspara (a) 1,l-dibromo-butano, (b)3-cloro-1-buteno, y etanol . (b) (CH,),CHCI; (C) 2-fluoro- SECC16N 5.4. Visión previa de las reacciones de sustitución y eliminación A. Reaccionesdesustitución El átomo de carbono principal de un halogenuro de alquilo, tiene una carga parcial positiva. Este carbono puede ser atacado por un anión u otra especie que tenga un par de electrones no compartidos en su capa externa. El resultado es una reacción de sustitución, reacción en la cual un átomo, ion o grupo se sustituye por otro - los electrones del enlace parten con el hol6geno n .. HO:- etanol bromoetano hidr6xido 61 CH,CH,~B;: CH,CH,-OH + :B:2"'" >>leo >>CH,+. Por esta m6n, la probabilidad de que RX experimente una reacci6n SNl 6 E 1 es 3& >2"'" >>lsz'" >> CH,X. Los halogenuros alflicos y bencílicos experimentan reacciones SN1riipidamente, debido a la estabilizaci6npor resonancia del carbocati6n intkrmediario. Una reacci6n SN2 es una reacci6n concertada queconduce a inversibn de conJiguracibn.La inversi6n puede observarse si RX es 6pticamente activo. Una reacci6n E2 es tambikn una reacci6n concertada, que resulta de la eliminaci6n anti de H+ y X-. n + R-Xp NU- 1 7 R,C"CR, I Sh2 __f E2 " + NuR +X ROH + R2C=CR2 + X cx Tanto la reacci6n SN2 como la E2, siguenuna cindtica de segundo orden: la RX y Nu-, debido a que ambos intervienen velocidad depende delas concentraciones de en el estadode transici6n. Debido al est6rico, el orden de reactividad > 2&O >> 3"'" de RX en las reacciones SN2 es CH,X > El orden de reactividad deRX en reaccionesE2 es el mismo que enlas reacciones El: 3- > 2M0>>l & O ; debido a que el estado de transici6n tiene cardcter de doble enlace. En las reaccionesE2, generalmente predomina elalqueno mbs sustituido (regla de Saytseff). El alqueno trans generalmentepredomina sobre el alqueno cis. Si el impedimento esdrico íhibe la fonnaci6n del alqueno rmfs susriruido, entonces predomina el alqueno menos sustituido (producto Hofmann). 1O "' Problemas de estudio 215 PROBLEMAS DE ESTUDIO 5.25. Nombre cada uno de los siguientes compuestos por el sistema IUPAC: Br I 5.26. (c) (b) CH3CHCH2CH2Br CCI3CH=CH2 (a) 01; 3 Dt?la estructura de cadauno de los siguientes compuestos: (a) Yoduro de isobutilo; (b) 2-metil1-yodo-propano; (c) cis-l,3-dicloro-ciclohexano;(d) 2-bromo-3-metil-butanoanol; (e) (2R,3R)-2bromo-3-cloro-butano. 5.27. Clasifique los siguientes compuestos organohalogenados, como halogenuro de metilo, I* 2* 6 3- y, si es aplicable, alílico, bencílico o viníiico. 5.28. iQuC compuesto,encadaunode reacci6n SN2? (a) (CH,),CI (c) O 5.29. C (CH3CH2),CHI 6 I los siguientespares,experimentaria m h rhpidamenteuna 6 C>-CH,CI (b) (CH,),CHI 6 (d) 0 6 Complete las siguientes ecuaciones para reacciones (a) O (b) Ó>Br C l + NaSCH, (c) ICH2CHzCHzI + 2 NaOH ___* O II (e) (CH,CH,OC),~H- + CHJ __+ 1 SN2. " + + CH3CH2CH20Na __ . "t (CH,),CHCI Halogenuros de alquilo: reacciones de sustitucidn Capitulo 5 216 y eliminaci6n 5.30. Prediga los productos de sustituci6n y eliminaci6nmásprobablesqueresultancuandolos siguientes compuestos son tratados con NacN: 5.31. Sugiera reactivos para preparar cada unodelos siguientes compuestos, por una reacci6n SN2 de un compuesto organohalogenado con un nuclkofilo: O (a) (CH,),CHOC,H, (b) C, (c) CHKO O 5.32. Escriba ecuaciones que muestren las estructuras del estado de transici6n y del producto de la reacci6n SN2del -OCH, con cada uno de los siguientes halogenuros de alquilo: (a) (R)-2-bromo-butano; (b) trans-1-cloro-metil-4-metil-ciclohexano; (c) (R)-2-bromo-3-metil-butano; (d) (.S)-2-bromo-3-metil-butano. 5.33. Prediga el producto de una reacci6n SN2de cada uno de los siguientes nuclebfilos con yodohexano: 0(a) -SCH,CH, 5.35. I (c) (R)-CH,CH,CHCH,CH,CH, Dk las siguientes síntesis del éter t-butil enlico, ¿cuál sería la preferida y por que? (d) 5.36. (b) C H , C r C : - (CH,),CO- + CH,CH,Br (b) (CH,),CBr + CH,CH,O- La reacci6n 1 y la reaccidn 2 son dos reacciones irreversibles y diferentes de un Único material de partida. Si la reacci6n 1 tiene un estado de transici6n de mayor energía queel de la reaccidn (a) jcuiil reacci6n tiene la mayor E,,? (b) p á l reacci6n tiene la mayor velocidad? (c) pálees productos predominarán en la mezcla final? 5.37. (9-2- ¿Cuál es el efecto sobre la velocidad de reacci6n SN2de CH,I y OH- cuando: (a) la concentraci6n de CHJ se triplica y la de OH- se duplica? (b) la concentraci6n de OH- se disminuye a la mitad? (c) se aumenta la temperatura? (d) la relaci6n de disolvente a reactivos se duplica? Problemas de estudio 5.38. ~Cuiilde los siguientes carbocationes es el miis estable? ¿Cuál es el menos estable? (a) C)-CH,’ (b) (CH3CH2),CH+ (c) (CH,CH,),C’ 5.39. (1) Muestre los productos de la solvólisis de los siguientes compuestos en (2) ~ Q u halogenuro t reaccionaria miis riipido? (a) 5.40. 21 7 (CH,),CHBr (b) (CH,),CBr efunol ucuoso. (c) (CH,),CI Prediga los productos de la solvólisis acuosa de los siguientes halogenuros: (a) cis-3-yodo-metil-ciclohexano(b) (R)-Zyodo-octano (c) (2R,4S)-4-metil-2yodo-hexano 5.41. 5.42. (d) Cadauno de los siguientescarbocationesescapaz de experimentarunatrasposicióna carbocatión miis estable. Sugiera una estructura para el carbocatión producido. (a) (CH,),C?HCH,CH, (b) CH,=CHCH,CHCH, (c) (CH,),CH?HCH2CH(CH,)2 (d) O C H C H 3 un siguientes reacciones se efectúan con trasposici6n. Muestre el carbocatión inicial, el carbocatión traspuesto, y el producto principal de trasposici6n en cada caso. LAS (CH,),CCHICH, + H,O (b) (CH,),CHCHICH2CH, + CH,CH,OH (a) 5.43. Se sabe que la reacción (a) transcurre fiicilmente. ~Cuiiles el producto orghico de la reacción (b)? CH,Ó Capitulo 5 218 Halogenuros de alquilo: reacciones de sustituci6n y eliminaci6n Sugiera una síntesis paracadaunode orghico: 5.45. Dé las estructuras en resonancia m& importantes para cada uno de los siguientes carbocationes: (a) CH,=CHCH=CAtH, 5.46, Completelassiguientes titución probables: lossiguientescompuestosapartir de un halogenuro 5.44. (b) ((= t e H G ecuaciones, mostrando lasestructurasdetodos los productosdesus- Br (b) + SH- 5.47. (a) Escriba las ecuaciones para los pasos de la reacción E l del 2-yodohexano con H,O.Muestre solamente el producto principal. (b) ~Cuhlpaso determina la velocidad de la reaccib? (c) iQuC otros alquenos podrían formarse? (d) i C d 1 paso determina la relación de productos? 5.48. ¿Cuál es el alquenomás estable?: (a) 1-buteno 6 2-buteno? (b) 2,3-dimetil-l-buteno ó 2,3dimetil-Zbuteno? (c) 2-metil-2-penteno ó 4-metil-2-penteno? (d) 1-metil-ciclohexenoó 3-metilciclohexeno? 5.49. ¿Cuál sería el producto predominante de la reacción E l de cada uno de los siguientes compuestos? Problemas de estudio 219 5.50. ~ C u sería a el producto predominante de una reacci6n E2 (NaOH como base) de cada uno de los compuestos del problema 5.49? 5.51. Cadaunodelossiguienteshalogenurosdealquilopuedeexperimentartrasposici6nenuna reacci6n E l . Para cada uno de ellos, muestre el carbocati6n inicial, el carbocati6n traspuesto y el principal producto de trasposici6n esperado. (a) (CH,),CHCHCICH(CH3)2 5.52. (b) (CH,),CCHBrCH2CH,CH, ¿Qué compuesto, en cada uno de los siguientes pares, experimenta m h rhpidamente una reacci6n E2? (a) (CH,),CHCHBrCH,CH, or (CH,),CBrCH2CH2CH, (b) (CH,),CHCHICH, or (CH,)ICHCH,CH,I or CH,CHBrCH, (c) CH,CHICH, 5.53. ¿Qué hidr6geno(s) debe(n) sustituirse por deuterio, si se quiere observar un efecto isot6pico cinético en una reacci6n E2 de cada uno de los siguientes compuestos? (a) (CH,),CCICH, (c) (b) Br HAC 5.54. Para cada unade las siguientes reacciones, indique si el producto principal es el producto Saytseff o el producto Hofmann: (a) - CH,CHCICH2CH,CH, CH2=CHCH,CH2CH, (b) CH,CHCICH2CH,CH, (c) o C H , c H I C H (C H ,) , o- CH,C’H=CHCH2CH, CH,CH=C(CH,), -- 5.55. Prediga el producto principal de la reacci6n E2 de cada uno de los siguientes compuestos con Na’ -OCH,: (a) (S)-2-bromo-pentano; (b) 2,6-dicloro-heptano; (c) (lS,2S)-l-bromo-l,2-difenilbutano; (d) (S)-1-ciclohexil- 1-cloro-etano. 5.56. Completelassiguientesecuaciones,mostrandosolamente el productoorganic0principal, prediga cua mecanismo de reacci6n (S,l , S,2, E l , E2) es el mls probable: (a) (CH,),CHBr + KI (b) (CH,),CHBr CH ,CH,OH + KOH 7 (c) (CH,),CHBr + CH,CH,OH (d) (CH,),CI + CH,OH acetona - ‘ O r 3 y Capitulo 5 220 (f) Halogenuros de alquilo: reacciones de sustituci6n y eliminacidn CH OH (CH3),CCICH,CH3 + N a ' -OCH3 3 (g) CH3CHBrCH,CH3 (h) (CH,),CBrCH,CH, + KOH + K' C t l C H OH -OC(CHJ, - 5.57. ¿Cuálreaccidn es másprobablequed6productosdetrasposición: (a) 2-bromo-3-metil-butano con KOH acuoso al lo%, 6 (b) 2-bromo-3-metil-butano con KOH acuoso al 0.1%? 5.58. Escriba ecuaciones quemuestren cómo preparm'a lossiguientescompuestosapartir genuros orgánicos: (a) CH,=CHCH,OH de halo- (b) (CH3),CHCH2SH O I1 (f) C,H5CH20CC,H, CH,CN CN (g) (CH,),NCH,CH,CH,N(CH,), 2Br- I (h) (2S,3R)-C,H,CHCHCH3 I CN 5.59. Expliquelassiguientesobservaciones: (a) El siguiente halogenuro no reacciona con nucleófilos bajo condiciones SN1ó SN2. (b) La quinuclidina reacciona con el yodometano alrededor de 50 veces m6s que la trietilamina, a pesar de que ambas aminas tienen casi igual basicidad. quinuclidina (c) El (S)-4-bromo-truns-2-penteno se racemiza cuando se calienta en un disolvente. (d) El dter clorometil-metílico (ClCH,0CH3) sufre reacci6n S,1 rápidamente. (e) Cuando el (R)-2-yodo-octano se trata con ion yoduro radiactivo, se ve que la velocidad de racemizaci6n es exactamente dos veces la velocidad de incorporación del yodo radioactivo. Problemas estudio de 221 5.60, dn compuesto con la f6rmulaC4H,C1,por tratamiento con una base fuerte, da tres alquenos isómeros. ~Cutíles la estructura de este halogenuro de alquilo? 5.61. ¿Cómo distinguiría (quimicamente) entre cada uno de los siguientes pares de computestos? (b) O (c) B r y (u, 3~)-2-~10ro-3-meti~pentano y su diastereois6mero (zIi),3S). 5.62. El (2,3S)-2-bromo-3-deutero-butanoexperimentaunareacción E2 cuando se trata con NaOCH,CH, en etanol. cuál sería el (los) producto(s) principal(es)? 5.63. El (Zci, 3S)-3-bromo-2-metoxi-butano sufreuna reacción S,2 con CH,O-, obtenitndose un producto ópticamente inactivo. Explíquelo. (Emplee una ecuación para la respuesta.) 5.64. Considerelasiguientereacciónhipotkticade A +B + dpido ' dos pasos: [AB] lento productos (a) LMostran'a esta reacción una cinttica de primero o segundo orden? Explique. (b) ¿Es esta reacción unimolecular o bimolecular? Explique. 5.65. Sugieraunasíntesispara reactivo orghico. el 1,4-dioxano a partirde 1,2-dibromo-etano,sinutilizarningún otro (Sugerencia: ROH Na - RO- Na' + $HZ.) n o L í o 1,4-dioxano 5.66. Sugiera un mecanismoparacadaunodelassiguientes (a) (CH,),CHCI (c) F C H , C I + AgNO, + H,O + H,O - reacciones: (CH,),CHOH + AgCl + + C'H,=C'HCH,CH,OH I>"C'H,OH 0-0. Br I (d) CH,=CHCHCH, LlBr H,O + CH,CH=CHCH,Br 222 Capitulo 5 Halogenuros de alquilo: reacciones de sustitucidn y eliminaci6n 5.67. Las f6rmulas para dos de los estereois6meros del cloruro de mentiío aparecen a continuación. Uno de ellos da reacci6n E2 rápidamente cuando se trata con base, produciendo dos alquenos: 75%A y 25QB. El otro cloruro de mentilo da la reacciónE2 lentamente y produce un solo alqueno. (a) ¿Cud cloruro de mentilo sufre la reacci6n más rápida? ¿Por quB? (b) LCuAIes son los dos alquenos que se forman en esta reacci6n y cud predomina? Explique. (c) ¿Cud cloruro de mentilo sufre la reacci6n lenta y cuál es la estructura del alqueno que se forma? Explique por quC es lenta la reacci6n y s6Io produce un alqueno. CAPíTULO 6 Reacciones de radicales libres; compuestos organometálicos M uchos compuestos organohalogenados se preparan indusmaimente porreaccion dehidrocarburos conhal6genos, dosmaterialesdepartida econ6micos.Las reacciones de halogenaci6n directa transcurren con frecuencia explosivamente y, por regla general, danmezclasdeproductos.Porestas razones, la halogenaci6n directa se usa raras veces en el laboratorio. CH,CH, etano CH, + CI2 + CI, luz ultravioleta + CH,CH,CI luz ultravioleta + + CICH,CH,CI + HCI + C C H 2 C I otros productos + HCI tolueno Las reacciones dehalogenaci6ndirectatranscurrenpor un mecanismo de radicales libres, que esdiferentede los mecanismosdelassustituciones y las eliminaciones nucleofilicas discutidas en el Capítulo 5. Las reacciones por radicales libres tienen importancia biol6gicay prhctica. Por ejemplo, los organismos utilizan el oxígeno de laatmósferaa travts deuna secuencia de reacciones, quecomienzaconuna oxidaci6n-reducciónporradicaleslibres. La mantequilla y otrasgrasassevuelven rancias, en parte por reacciones de radicales libres con oxígeno. Los compuestos organomet6licos son el segundo tema que introduciremos en este capítulo. Las reacciones de estos compuestos aparecerh peridódicamente a travts Reacciones de radicales libres: compuestos orgdnicos Capitulo 6 224 del libro. Es conveniente mencionarlosaquí, porque la mayor parte de los compuestos organometálicos se preparan a partir de halogenuros de alquilo. 4CH,CHzCl tetraetil-plomo + - 3 Na:Pb aleaci6n sodio-plomo (Ct4,C'H2),Pb + 3 Pb + 4 NaCl organomefdlico bromuro de fenil-magnesio organometcilico S E C C I ~ N6.1. Una reacción típica de radicales libres: la cloración del metano El término radical libre designa cualquier átomo, o grupo de átomos, que tiene un número impar de electrones. Ya que el número de electrones es impar, los electrones en un radical libre no pueden estar todos apareados. Aunque unradical libre de ordinario no tiene carga positiva o negativa, constituye una especie altamente reactiva a causa del electrón no apareado. Un radical libre se encuentra, por lo general, como un intermediario de reacción de alta energía, no aislable. Por lo general, simbolizamos un radical libre con un Único punto, que representa el electrón no apareado. Fdrmulas Lewis de radicales libres: :et, H H:¿'. H :gr. F6rmulas usuales para radicales libres: CI. Br. H,C. o CH,. or .CH3 PROBLEMA DE ESTUDIO 6.1. Dt5'lasf6rmulasLewis para los siguientesradicaleslibres: (a) (b) CH,O. HO. (c) CH3CHz. La cloración del metano en presencia de la luz ultravioleta (simbolizada por hv; pág. 322), es un ejemploclásico de reacci6n por radi_caleslibres. El-resultado de a l reacción &el C1, con CH, es la sustitucidn~deuno o más iitomos de hidrógeno por átomos de cloro. CH, clorometano metano + /I I. CY2 CH ,CI + (cloruro de metilo) (cloruro + C'HC'I,3 tetracloro-metano tricloro-metano (clorofomo) CH2Cl2 de metileno) + CCI, (tetracloruro de carbono) + HCI Secci6n 6. I . Una reaccidn tipica de radicales libres: la cloraci6n del metano 225 Aunque el metano es el alcano m& sencillo, pueden formarse cuatro productos orghicos ensu cloraci6n. Se pueden formar tambiCn pequeñas cantidades de alcanos superiorescomo el etano y susproductosde cloraci6n.Discutiremosprimerolas reacciones que llevan al CH,Cl y luego extenderemos la discusi6n a la formaci6n de otros productos. El mecanismo de una reaccidn por radicales libres se considera como una sene gradual de reacciones, perteneciendo cada pasoa una de las siguientes categorías: (1) reacci6nde iniciacih de losradicaleslibres; (2) reacci6nde propagaci6n delos radicales libres; y (3) terminaci6n de la reacci6n de radicales libres. A. Iniciación Como el t6nnino lo indica, el paso de iniciaci6n es la formaci6n inicial de radicales libres. En la cloraci6n del metano, el paso de iniciaci6n es la ruptura homolítica del C1,endosradicaleslibresde cloro. La energía para esta reacción es proporcionada por la luz ultravioleta o por el calentamiendo de la mezcla de reacci6n a una temperatura Paso I (iniciacibn): f7P C1-C1 + 58 kcal/mol hv o calor 2 Cl. radicales libres B. Propagación Desputsdesu formacih, el radical libre cloro inicia una serie de reacciones en las que se forman nuevos radicales. Estas reacciones se llaman, colectivamente, pasos de propagaci6n de lareacci6nporradicaleslibres.En efecto, la formaci6ninicialde unos cuantos radicales libres lleva a la propagaci6n de nuevos radicales libres en una reacci6n que se perpehía a si misma, llamada reacci6n en cadena. Como primer paso de la propagacih, el radical libre reactivo cloro sustrae un aitomo de hidr6geno del metano, para dar el radical libre metilo y HC1. C I - W H , + I kcal/rnol " + H:CI + *CH3 El radical libre metilo es tambiCn reactivo. En el segundo paso de la propagaci6n, el radical libre metilo sustrae un Atomo decloro del Cl,. * a 1 " CH3CI + CI* + 25.5 kcal/rnol clorometano Este paso da uno de los productos dela reacci6n total, el clorometano. Este paso regenera tambitnun nuevo radical libre cloro, que puede sustraerun aitomo de hidr6geno de otra molkula de metano y comenzar de nuevo la secuencia de la propagacih. La secuencia total hasta aquí es: Iniciaci6n: CI, hv o calor 2CI. Propagaci6n: CH, +CI* A *CH, + CI, A *CH, + HCI CH,CI + CI" puede reaccionar con CH. 226 Capitulo 6 Reacciones de radicales libres: compuestos org5nicos El proceso, en teoría, podría continuar indefinidamente,ya que un radical sencillo C1. origina una reacci6n y produce un radical Cl.. Sin embargo, como esde imaginar, la reacci6n no continúa indefinidamente. El número de ciclos (es decir, el número de veces quesepasa atravesdelasetapasdepropagacibn), se llama longituddela cadena. La longitud de la cadena de una reacci6n por radicales libres depende parcialmente de las energías de los radicales que intervienen en la propagaci6n (discutiremos esto en breve). Para la cloracidn de un hidrocarburo por radicales libres, la longitud de la cadena es aproximadamente 1OOO. C. Terminacih El ciclo depropagacidnserompepor las reaccionesde terminach. Cualquier reacci6n, que lleve a la destrucci6n de radicales libres o a la formaci6n de radicales libres estables, no reactivos, puede terminarel ciclo de propagacidn de radicaleslibres. La cloraci6n delmetanoseterminaprincipalmentecombinando los radicales libres con otros radicales libres.este es un proceso de destrucci6n deradicales. En la Secci6n 6.7 mencionaremos la terminaci6npor laformacióndeeradicales libres estables, no reactivos. - Pasos de terminacibn: C'I. + .C7H3 * C H , -t * (CH,CH,),NH (d) I HO,C-CH"C0,H .. Problemas de estudio 6.43. 6.44. 261 Complete l a s siguientes ecuaciones, mostrando los productos principales: B + Li r - (a) O (b) L i e C H 2 C H 2 C 0 2 - + H30+ " + Partiendo de un halogenuro orghico de cuatro o menos ltomos de carbono, sugieraan mttodo de preparaci6n de los siguientes compuestos: (a) CH,CH2CH2CH2CH3 (b) (c) (CH3)2CHCH2CH,CH,CH, (d) CHz=CHCH,D (e) CH,CHDCH, (f) (CH3)2CHCH2CH=CH, CH3(CH2)6CH3 6.45. La bromaci6n de C&CH,D por radicales libresy con Br,, muestra un efecto isot6pico cinttico. Sugieraunaraz6npara el siguientehecho:si se elimina el HBr delamezcla de reacci6n a medida que se va formando, el efecto isot6pico es a b mayor. 6.46. Explique por qut el compuesto (a) se descompone en radicales libres aproximadamente75 veces m& rhpido que el (b). CN CN I I I (a) (CH3),C-C-N=N-C-C(CH3)3 I CH3 CN I CH3 CN I 1 (b) CH3CH2CH-C-N=N-C-CHCHzCH3 I CH3 CH3 t CH3 CH3 1 6.47. Un químico trat6 con magnesio en tter anhidro el CH,CH = CHCH,Cl y luego aiiadi6 acetona (propanona).Desputs delahidr6lisis,elqulmicoobtuvo'dosalcoholes,envezdelalqueno1 único que esperaba. LCufiles son las estructuras de los dos alcoholes? 6.48. La electr6lisis en medio acuoso de l a s sales de los hcidos carboxílicos (llamada electr6lisis de Kolbe) producedi6xidodecarbonoehidrocarburos por un mecanismoderadicaleslibres. LCuAlesserían los productos de la electr6lisis del acetato de sodio (CH,CO,Na)? 6.49. La reacci6n del etilsodio con (R)-2-cl0r0-octan0da (R)-3-metil-nonano. (a) ¿Se ha invertido el carbono quiral? (b) Dibuje la estructura del estado de transicibn, queexplicm'a 6.50. la esterecquhica observada. La bromaci6n por radicales libres del n-pentano da casi exclusivamente dos compuestos monobromados: A y B. Por tratamiento con NaOCH,, bajo condiciones b,A y B danpredominantementeelmismoproducto:C.LCufilessonlasestructuras de A , B y C? Capitulo 6 262 6.51. Reacciones radicales de libres: compuestos orgdnicos Sugiera una (o m& si es posible) vía de síntesis para cada uno de los siguientes alcoholes, empezando con un halogenuro orghico y otms reactivos orghicos que se necesiten: CH, 6.52. Muestre c6mo sintetizada los siguientes compuestos a partir de las materias primas sugeridas. Use otros reactivos y materias primas que sean necesarios, a menos se especifique que lo contrario. CN CN (c) CH,CH=CHCH, - O O I1 It CH,COCH,CH=CHCH,OCCH, OH I (d) C6H5CH2CHZCH3 " + C6H,CH=CHCH,CHCH3 (TambiCn, muestre la estructura del subproducto principal, si 10 hay.) (e) C,H,CH,(comoiínicoreactivo (f) ___* orgwco) QQ ___* C6H,CH2CH,C,H, CH,CH2CH, (Sugerencia: Considere l a s f6rmulas de KekulC del producto.) CAPíTULO 7 Alcoholes, éteres y compuestos relacionados L os alcoholes (ROH) y los &res (ROR) son tan gran parte de nuestra vida diaria que incluso los legos e s t h familiari,zados con estos t6rminos. El 6ter dietílico (6ter) se usa como anestesico. El etanol (alcohol etílico, alcohol de granos o “alcohol” o alcohol para a secas)se emplea en las bebidas. El 2-propanol (alcohol isopropflico, fricciones) se usa como agente bactericida. El metano1 (alcohol metílicoo alcohol de madera) se emplea como anticongelante en autom6viles.Todos estos compuestos, en el laboratorio y en la industria se usan como reactivosy disolventes. Discutiremos en este capítulo alcoholes, &eres y ep6xidos (que son un tipo especial de Cteres). Mencionaremos tambikn brevemente, los fenolesy algunos compuestos de azufre, andogos de alcoholes y &eres. fenol etanol un alcohol un fenol Cter dietnico h i d o de propileno un &er un epdxido SECCIC~N 7.1. Enlaces en alcoholes y éteres Los enlaces en alcoholes y Cteres se mencionaron en el Capítulo 2. Ambos tipos de compuestos tienen enlaces similares a los del FIGURA 7.2. Diagrama energ6tico para una reacción E l típica, a partir de un alcohol secundario o terciario. En cualquier reacción de eliminación en la que el doble enlace puede quedar conjugado con un anillo bencénico, el producto conjugado se forma con predominio sobre el producto no conjugado. El alqueno conjugado es de menor energía, así como el estado de transición que lleva a su formación. En efecto, frecuentemente es difícil aislar alcoholes en los que el grupo oxhidrilo se halla separado del anillo benctnico por uno o dos carbonos, pues la deshidratación generalmente es espontánea en condiciones ácidas. Reacciones de elirninacibn de los alcoholes Seccibn 7.8. 283 OH I-feNl-2-butanol en conjugacidn con el anillo bencknico 1-fenil-2-buteno I-fenil-1-buteno Recordemos que en la sección 5.6F se tratará el hecho de que los carbocationes pueden sufrir trasposiciones. ¿Se observan trasposiciones en las reacciones E l de los alcoholes? Sí; ya que cuando un carbocatión puede sufrir una migración 1,2-, para dar un carbocatión más estable, se observan productos de trasposición. Trasposiciones: I CH.? 'C'H, 2,3-dimetil-2-buteno 2,3-dimetil-2-butanol Puesto que en la deshidratación de los alcoholes pueden ocurrir trasposiciones, y dado que las deshidrataciones de alcoholes primarios son lentas, la deshidratación de un alcohol no es, por lo general, el mejor método de preparación de un alqueno. En muchos casos, es preferible convertir el alcohola un halogenuro de alquilo y someter Cste a una reacción E2. PROBLEMA MODELO v traspuesto 2-metil-2-buteno alqueno más estable Capitulo 7 284 A. Alcoholes, éteres y compuestos relacionados Trasposición pinacólica Tratados con ácidos fuertes, los 1,2-dioles no dan alquenos ni dienos, como podría esperarse. En su lugar, se verifica una trasposición, llamada pinacólica. Pinacol es el nombre común del 2,3-dimetil-2,3-butandiol. (El nombre viene del griego pinox, “lámina”, que es descriptivo de la apariencia cristalina del pinacol.) Cuando el pinacol se trata con un ácido, resulta una cetona llamada pinacolona. Esta reacción es otro ejemplo de trasposición de un carbocatión. C‘H, (‘HI pinacol C HC 3 H3 protonated CH, ‘6H .’o* ; % I /I (CH,),CCCH, CH, carbocatión trasponiéndose (menos estable) cetona protonada (&S estable) pinacolona En esta reacción, primero se protona un grupo “ O

H , para dar -OH,+, que sale como agua. El carbocatión resultante sufre desplazamiento 1,2 de un grupo metilo, para dar un catión estabilizado por resonancia (la cetona protonada) que pierde un protón para dar una cetona. cetona protonada (estabilizada por resonancia) cetona El término “trasposición pinacólica” se emplea para describir
trasposiciones análogas de 1,2-dioles, aunque nosetrata del mismo pinacol. Se han estudiado trasposiciones de compuestos que contienen diversos grupos, para ver cuáles son más aptos para migrar o desplazarse en una trasposición. Veamos un ejemplo. El primer Reacciones de eliminación de los alcoholes Sección 7.8. 285 paso en la
trasposiciónpinacólica del l-fenil-1,2-propan(odiol,es la formacióndel carbocatión: I CH-CHCH, estabilizado por resonancia no ¿Qué migra, el H estabilizado por resonancia o el CH,? Podemos decirlo identificando el producto: Si migra el H: OH O producto observado Si migra CH,: OH CH.3 2-fenil-propanal no observado La trasposicihpinac6lica de 1-
fenil- 1,2-propanodiol da fenilpropanonay no da 2-fenil-propanal. En este ejemplo ha migrado un hidrógeno en vez de un grupo metilo. Con estudios análogos de un gran número de trasposiciones pinacólicas, se ha deducido que (1) en la etapa inicial, se forma el carbocatión más estable (carbocatión bencílico en el caso precedente) y (2) la aptitud
migratoria es Ar>R, lo cual significa que cuando un grupo alquílico o un grupo aríico puedan sufrir desplazamiento 1,2, lo hace el grupo aríico con preferencia al alquílico. Pero la aptitud migratoria de los átomosdehidrógeno es impredecible. Conalgunos 1,2-dioles, migra el átomo de hidrógeno con preferencia a los grupos Ar ó R; con otros dioles Ar
y R migran con preferencia al H. - Capitulo 7 286 Alcoholes, éteres y compuestos relacionados SECCIÓN7.9. Los alcoholes como ácidos Un alcohol es similar al agua, ya que puede actuar como base y aceptar un protón (para dar el alcohol protonado, ROH,+);y también puede actuar como ácid0 y perder un protón (para dar un ion alcóxido, RO-).Igual
que el agua, un alcohol es un ácido a una base muy débil; el equilibrio de la reacci6n de ionizacih de un alcohol puro o en solución acuosa está desplazado hacia el lado no ionizado de la ecuación. Metano/: Metano/ en agua: ['ti,O-ti t t1,o c+ (T 1,O t t1,O' En disolución acuosa diluida, los alcoholes tienen aproximadamente los mismos valoresde pK, que
el agua (Tabla 7 . 6) . Sin embargo, en estado líquido puro(sin agua), los alcoholes son ácidos mucho más débiles que el agua. El pK, del metano1 puro es alrededor de 17 y los otros alcoholes son ácidos aún más débiles. Para comparación, el valor de pK, del agua pura es 15.7 (no 14, que es el pK,). TABLA 7.6. Valores de pK, para el agua y algunos
alcoholes, en disoluci6n acuosa diluida. Compuesto Pk, H*O CH,OH CH,CH,OH (CH,),COH 15.7 15.5 15.9 -18 Lamenoracidez de los alcoholesno acuosos no se debe a una incapacidad estructural de RO- para llevar carga iónica, sino que es más bien el resultado de las bajas constantes dieléctricas de los alcoholes, comparadas con la del agua (Tabla
7.4 pagina 266).Ya que los alcoholes son menos polares que el agua, tambitn son menos capaces de soportar iones en disolución. SECCIóN 7.10. Alcóxidos y fenóxidos Un alcóxido es la sal de un alcohol (el nombre es análogo a hidrbxxido) ('tl , O Na ' metóxido de sodio ('ii.,('tt:O - K etóxido de potash (1 ~ O) . El ataque nucleofílico subsiguiente está
favorecido en el carbono más positivo, aunque este carbono sea el más impedido. C'H,"C"('H, CH3 En medio cicido, el ataque ocurre en el carbono &S impedido, porque tiene mayor carga positiva. ¿Cómo sabemos que no se forma un verdadero carbocatión? Cuando el producto de la ruptura del epóxido es capaz de presentar isomería geométrica, sólo
se observa el producto trans. Si la reacciónprocedieseatravés de un verdadero carbocatión intermediario, se observm'an ambos productos: cis y rrans. OH H -tl , / I ' I OH rrans-l,2-~iclohexandiol producto observado el ataque por ambrs lados daría ambos isdmeros: cis y trans, lo que m ocurre Tioles y sulfuros Seccidn 7.17. 307 PROBLEMA MODELO
Prediga los productos: o / \ /O\ (b) C'H,CH-CH2 + CH,OH H SolucWn: OH (a) En medio bhsico, el ataque ocurre en el carbono menos impedido: (b) Enmedioácidoelataqueocurreen el carbono m8simpedido: I CH,CHCH,OCH, CH,CHCH I OCH, PROBLEMA DE ESTUDIO 7.26. Predigalosproductosdelasreacciones metano1 y (b) HCI acuoso: del
siguienteep6xidocon(a)met6xidodesodioen S E C C I ~ N7.17. Tioles y sulfuros El azufre está justamente debajo del oxígeno en la tabla periódica. Muchos compuestos orghicos con oxígeno tienen análogos que contienen azufre. El analog0 con azufre de un alcohol se llama alcanotiol, sencillamente tiol, o su nombre más antiguo, mercaptano. El grupo -
SH se llama grupo tiol o grupo sulfhidrilo. SH C'H ,SH rnetanotiol I ,C'H, 80 FIGURA 8.45. Espectros de RMN de "C del acetato de vinilo. Acoplado (arriba) y desacoplado (abajo). 366 Capitulo 8 Espectroscopia /: infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear PROBLEMA DE ESTUDIO 8.14. 500 La figura 8.46 muestra los espectros de Rh4N de 'H y de"C
de un compuesto con f6rmula molecular C,H,,O,Br. ¿Cuál es la estructura de este compuesto? 400 300 2 O0 1 O0 3 1 II t L !O0 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 FIGURA 8.46. Espectros de RMN de 'H y de "C para el problema 8.1 4. 40 30 I .o " 20 10 Oppm Uso de los espectros de infrarrojo y de RMN Secci6n 8.13. 367
SECClbN 8.1 3. Uso de los espectros de infrarrojoy de RMN para la identificacihn de estructuras orgainicas. Dado que los espectrómetros de RMN de I3C aúnno se emplean con regularidad (especialmente por los estudiantes) limitaremos nuestra discusi6n en esta sección a la espectroscopíade RMN de 'H. De igualmanera, en los capítulos
subsiguientes, cuando hablemos de espectroscopía de R M N nos estaremos refiriendo s610 a la RMN de 'H. A partir del espectro de infrarrojo, podemos deducir la naturaleza de los grupos funcionales de una sustancia desconocida. A partir del espectro de Rh4N de protones, a menudo podemos deducir la estructura de la parte hidrocarbonada de la
molkcula. Con Cstos dos aspectos, algunas veceses posible llegar a deducir la estructura completa de un compuesto desconocido; pero lo más frecuente es que se requiere para tal fin algún tipo de información adicional(tal como reactividad química, análisis elemental, espectros de otra clase, etc.). Esta información adicional, en este texto, la
proporcionaremos como una fórmulamolecular, de la cual podrá deducirse el número de anillos y/o dobles enlaces. (Ejemplo: C,H,, correspondiente a C,,H,, implica un doble enlace o un anillo.) A partir de los espectros, podemos determinarla presenciade determinados fragmentos estructurales que luego intentaremos hacer coincidir con la f6rmula
molecular. PROBLEMA MODELO Un compuesto tiene la f6rmula molecular C,H,O. Sus espectros de infrarrojo y de RMN se representan en la Figura 8.47. ~ C u es a la estructura del compuesto? Soluci6n: La f6rmula pone de manifiesto que el compuesto tiene un &tomo de oxígeno; puede tratarse entonces de un alcohol, un éter, un aldehído o una
cetona. Dado que la f6rmula molecular es del tipoC,H,,O, el compuesto debe contener un doble enlace (C= C o C =O) o un anillo. Para distinguir entre los grupos funcionales posibles, examinamosel espectro infrarrojo. En 61 destaca la fuerte absorci6n en la regi6n carboníiica a 1750 cm-' (5.8 Fm). Concluimos, pues, que el oxígeno pertenece a una
funci6n carboníiicay no a una agrupacibn alcohol o Bter, no habiendo por lo tanto, ningún anillo. Longitud de onda (Km) Número de onda (cm") FIGURA 8.47. Espectros para el problema modelo de f6rmula C,H,O (continúa) 368 Capitulo 8 500 Espectroscopia I: Infrarrojo y Resonancia Magnetita Nuclear - 300 400 200 100 FIGURA 8.47. (continúa)
Espectros para el prohlema modelo de f6rmula C,H,O. En el espectro RMN, no se observa ninguna señal característica a campos bajos, indicativa de un aldehído, con lo cual se puede concluir que se trata de una cetona. Lo Único que destaca es un singulete estrecho, que nos indica que todos los hidr6genos son equivalentes y no tienen H vecinos no
equivalentes. La única estructura compatible con todos estos hechos, es la propanona (acetona): (CH,),C = O. PROBLEMASDEESTUDIO 8.1 5. Un compuesto tiene la f6rmula C,H,O. Sus espectros de infrarrojo y de RMN, se muestran en la figura 8.48. ¿Cud es la estructura de este compuesto? 8.16. La figura 8.49 muestra los espectros de infrarrojo y
de RMN deun compuesto cuya f6rmula molecular es C,H,O. ¿Cud es la estructura? Longitud de onda (pm) 3.5 . _3 , , 4 5 6 FIGURA 8.48. Espectrospara el compuestode f6rmula C,H,O, 7 8 o del problema 8.15. 10 12 (continúa) 15 FIGURA 8.48. (contintú) Espectros para el compuesto de f6rmula C,H,O, del problema 8.15. FIGURA 8.49. Espectros para
el cGmpuesto de f6rmula C,H,O, del problema 8.16. 370 8.17. Capitulo 8 Espectroscopfa I: Infrarrojo y Resonancia Magnetita Nuclear La figura 8.50 muestra los espectros de infrarrojo y de RMN de un compuestocuyaf6rmula molecular es C,H,ClO,. ~ C u es a la estructura d e l compuesto? FIGURA 8.50. Espectros para el compuestode fórmula
C,H,ClO,del problema8.17. Resumen 371 Resumen L o s compuestos orgánicos pueden absorber radiaci6n electromagnbtica de diversas longitudes de onda. La absorción en la regi6n hrfrarroja, da origen a excitaciones vibracionales (de los enlaces, si bien los diferentes tipos de enlaces requieren distintas cantidades de energía para ello. En un
espectro de infrarrojo, la región de 1400-4000 cm“ (2.5-7.1 pm) es útil para determinar grupos funcionales, mientras que la región situada a continuación es la regi6n dactilosc6pica. La resonancia magndtica nuclear, es el resultado de la absorción de radiación electromagnktica en la región de radiofrecuencia por parte de protones situados en un
campo magnético (H,,), que se ven así transferidos del estado despin paralelo al antiparalelo. Un campo magn6tico molecular inducido, puede proteger (oponerse a H,)o desproteger (“sumarse” aH,)a los protones y causar un desplazamiento quimico (S) de la señal de absnrcirin. El c a m w indllcido resulta de efectos anisotr6picos y efectos inductivos.
Un prot6n protegido absorbe a campo alto cerca del TMS usado como referencia. mientras f l ~ l c .un ~ r o t 6 ndesprotegido absorbe p rumoo bajo. o 1 creciente CI protecci6n El desdoblamiento spin-spinde una señal de absorciónproviene de los estados de spin de los protones vecinos no equivalentes. La señal de un protón particular (o grupo de
protones equivalentes) se desdobla en n + 1 picos, siendo n el número de protones contiguos equivalentes entre sí, pero no al protón en cuestión. La distancia (en Hz) entre dos picos consecutivos de una señal desdoblada es la constante de acoplamientoJ. Este desdoblamiento es el mismo en todas las señales de protones acoplados entre sí. El úrea
bajo una señal completa de absorción es proporcional al número relativo de protones que dan origen a dicha señal. Los espectros de R M N de carbono-13 muestran las frecuencias de absorción de átomos de I3C en lugar de protones. Los espectros pueden mostrar acoplamientos I3C-lH, o pueden estar desacoplados de los protones, en cuyo caso no se
observan desdoblamientos. En los espectros de R M N de I3C, las áreas bajo los picos no son necesariamente proporcionales al número de átomos de carbono que originan las señales. Capitulo 8 372 Espectroscopía I: Infrarrojo y Resonancia Magnetita Nuclear PROBLEMAS DE ESTUDIO 8.18. Efect6e las siguientes conversiones: (a) 3000 cm-' a pm;
@) 1760 cm-' a pm"; (c) 5.60 p,m a cm-'; (d) 8.20 pm a cm-'; (e)30 Hz a MHz. 8.19. En compuestos de estructura similar, ¿cud de cada uno de los siguientes pares de fragmentos estructurales originaría una absorci6ninfkarroja m& intensa? ¿Por qut? (a) (c) 8.20. C=O O-H 6 6 C=C N-H (b) C=C-CI ;6 C=C-H Diga c6mo podrían distinguirse cada uno de
los siguientes pares de compuestos en base a sus espectros de infrarrojo CH,CH,CH,N(CH,), (b) CH,CH,CH,COzH O y (c) CH,CH,CCH, CH,CHZCOZCH, y (a) II y CH,CHzCHzNHz CH3CHZCOzCH3 8.21. Un químico est6 oxidando ciclohexanol a ciclohexanona. iC6rno puede indicarle la espectroscopía infrarroja que la reacci6n se ha completado? 8.22.
Un compuesto de f6rmula molecular C,H,,O, no contiene dobles enlacesy da, por calentamiento con HI, un derivado de f6rmula C,H,J,. El espectro de infrarrojo del compuesto de partida, muestra absorci6n a 2850 cm" (3.5 pm) y a 1110 cm" (9 km), pero no en las regiones de 3330 cm-' (3 pm) y 1720 cm-' (5.8 pm). LCufiles son las posibles estructuras
del compuesto y del diyoduro? 8.23. Cuando el campo magnttico molecular inducido se opone a H,,un prot6n afectado por este campo: (a) jestfiprotegido desprotegido? (b) ¿absorbe ac q o alto o bajo? (c) jse encuentra a la derecha o a la izquier en un espectro típico de RMN? E 8.24. A 60 MHz, ¿a cuhtos Hz hacia campo bajo del TMS se encuentra una
señal de 7.5 ppm de desplazamiento quimico? 8.25. En cada uno de los siguientes p p o s de compuestos, indique cud de los protones subrayados ..absorbed a campo m h alto: (a) CH3CHzCHzCl, CH,CHCICH,, CH2CICH2CH, 8.26. ¿Por qu6 no podria el tetraetil-silano (CH,CH,), Si, ser una referencia interna tan buena como el TMS para los espectros
de RMN? 8.27. ¿Cuantos grupos diferentes de protones equivalentes químicamente se encuentran en cada una de l a s siguientes estructuras?De haber m& de un grupo, indique cada uno. Problemas de estudio (a) (b) CH3CH20CH2CH3 CH,CH2CH2CH, (d) (c) CH,CH=CH, C~U~S-CHCI=CHCI (f) CH3CH2COzCH2CH, (h) (S) - ~ - C ~ O ~ ~ ~ U ~
Z U I O (e) cis-CHCl=CHCl (g) (R)-2-~10ro-b~tan0 (i) 373 (CHJ2CHN(CH3)CH(CH3), (j) BrCH2CH2CH(CHJ2 8.28. En el Problema 8.27, indique cuantas señales principales deberían observarse en el espectro de RhdN de protones de cada compuesto y prediga la h a s relativas bajo los picos. 8.29. Un espectro de RMN muestra dos señales principales
con una relaci6n de h a de 3:l. B&dose en esto solamente pfrles de las siguientes estructuras pueden corresponder al espectro? (a) CH2=CHCH3 (c) CH,CH2CH2CH,CH,CH, (e) CH2=C(CH3)2 (b) CH2=CHCO,CH, (d) CH3CHzCH3 (f) ' CH3C02CH, una muestracuyos 8.30. Calculelasrelaciones de losdiferentes tipos de&tomosdehidr6gen0,en escalones
en una curva de integraci6n miden 81 .S, 28, 55 y 80 mm. 8.31. Para cada uno de los siguientes compuestos, prediga la multiplicidad (nhem de picos que se originan del acoplamiento spin-spin) y el de drea relativa total bajo la señal de cada conjunto de protones equivalentes: O (a) CH,CH2COzCH3 (dl &Cl 8.32. (b)
CH,0CH2CH20CH3 II (c) CH3CCHzCH3 (e) CI2CHCH,Br Un quimico tiene dos cloropropanos isom6ricos: A y B. El espectro de RMN de A muestra un doblete y un septet0 (siete picos), mientras que el de B e w b e dos tripletes y un sextet0 (sei! picos). Identifique las estructuras de A y B. (a) CH,CH2CHzCHZCH=CH2 y O (b) CH,CH,ChO y O I1 (c)
CH,CCH, It CH,CCH, O y II CH,CdCH, (CH3)2C=C(CH3)2 Capitulo 8 374 8.34. ¿Qui5 datos aportados por las espectroscopías de infrarrojo o de RMN podrían utilizarse para distinguir entre: (a) propanol (c) y 6xido de propileno? etanol y 1,2-etanodiol? (e)etanol 8.35. Espectroscopia I: Infrarrojo y ResonanciaMagnéticaNuclear (b) tter di-isopropílico y
Bter di-n-propílico? (dl C N C H 3 y (f) *ido acttico y acetona? y cloro-etano? O H ? Dibuje un diagrama de kbol para cada uno de los protones indicados: (a) ClCH,CH2CH,CI (b) CI,CHCH, (c) CH,CH,OCH, (J- = 5Hz y 8.36. Dibuje un diagrama de &bol para Hm en la estructura parcial siguiente, donde Jm = 11H,. 8.37. Sobre la estructura del anesttsico
local xilocuina, prediga: (a) el número de señales principales en espectro de RMN; (b) los patrones de acoplamiento de estas señales; y (c) las bandas de absorci6n caractensticas en el espectro de infrarrojo. xilocaína 8.38. Dibuje el espectro de RMN que cabe esperar para el 1,l-dicloro-etano. Asegúrese de incluir (cualitativamente):desplazamientos
químicos esperados, patrones de acoplamientoy aireas apropiadas bajo las señales. 8.39. Dibuje el espectro de R M N esperado para cada uno de los compuestos siguientes: O (a) CH,CHCICHCICH, 8.40. (b) C H , C H , O a C H , O C CI / H , Bajo la influencia de H,,el [18] anuleno exhibe una corriente inducida en el anillo semejante a la del benceno.
Prediga la proteccidn y la desprotecci6nde los protones deeste sistema anular. Problemas de estudio H H H H 375 1181 anuleno 8.41. Los protonesmetílicosdel15,16-dimetil-pirenonotienen el mismodesplazamientoquimico que los de C,H,CH,; sino que, por el contrario, su señal se encuentra a campomcfs alto que la del TMS (6 = -4.2 ppm). ¿Por quk?
15,lddimetil-pireno 8.42. Prediga la multiplicidad de cada una de las bandas de absorci6n en los espectros de RMN de I3C acoplados a protones de los siguientes compuestos: OH (a) I (CH,),CCrCH O (b) e ! O C H 2 C H 3 8.43. Elespectrode RMN de 'H de un alcohol (C,H,,O) muestra las siguientesabsorciones:un singulete (&ea relativa 1); dos dobletes
(heas 3 y 6) y dos señales mtíltiples (ambas de &ea 1). Cuando dicho alcohol se trata con HBr, produce un bromuro de alquilo (C,H,,Br), cuyo espectro de RMN muestra s610 un singulete (&ea 6), un triplete (h a 3) y UD cuadruplete (h a 2). iCu6Ies son las estructuras del alcohol y del bromuro de alquilo? 8.44. En cada una delas figuras desdela 8.51
hasta la 8.57, se dan: una f6mula molecular, un espectro de infrarrojo y un espectro de RMN de 'H, para un compuesto desconocido.iCu6I es la estructura de cada compuesto? FtCURA 8.51. Espectros para el problema 8.44(a): C,H,,O,. 377 Problemas de estudio Longitud de onda (pm) O Hz 3' 8.0 7.0 ' 6.0 5.0 4.0 ' 3.0 FIGURA 8.52. Espectrospara el
problema 8.44(b): C,,H,,O,. 2.0 I .o I 378 500 Capitulo 8 400 Espectroscopfa I: Infrarrojo y Resonancia Magnetica Nuclear 5 .o 1O0 200 300 4.0 3.0 FlCURA 8.53. Espectros para el problema 8.44k):C,H,,O,CI. 2.0 O I .o Hz Problemas de estudio 3 O0 ' i 200 FIGURA 8.54. Espectrospara el problema 8.44(d): C,H,,O,. I 00 379 O H7 380 Capitulo 8
Espectroscopia I: Infrarrojo y Resonancia Magnetita Nuclear Longitud de onda (pm) FIGURA 8.55. Espectros para el problema 8.44(e): C,H,O,. Problemas de estudio 381 NSunero de onda (cm") 2100 1 O0 o H~ l3 TM S FIGURA 8.56. Espectros para el problema 8.44(f): C,,H,,Br,O. 382 Capítulo 8 400 Espectroscopia I: Infrarrojo y Resonancia
Magnética Nuclear 300 FIGURA 8.57. Espectrospara el problema 8.44(g): C,H,,N O Hz CAPíTULO 9 Alquenos y alquinos U n alqueno es un hidrocarburo con un doble enlace. Algunas veces a los alquenos tambiCn seles llamaolehas, nombre que procede de gas olejunte (“gas formador de aceite”), c m el que se conocía antiguamente al etileno (CH,=
CH,).Un alquino es un hidrocarburo conun triple enlace; el alquinomás simplees el acetileno (CHsCH). El doble enlace carbono-carbono es un grupo funcional común en los productos naturales. Frecuentemente, el doble enlace se encuentra junto con otros grupos funcionales.Sinembargo, no sonraroslosalquenosquenotienenningún otro grupo
funcional y se encuentran a menudo en las plantas y en el petr6leo. A continuaci6n se dan dos interesantes ejemplos de compuestos que se encuentran en la naturaleza y que contienen dobles enlaces carbono-carbono. o limoneno de los aceites de cítricos CH., I CH 2 I1 (CH,)2C=CHCH,CH,C=CHCH~CH2C~H=~H~ 3-metilen-7,11-dimetil-l,6,10-
dodecatrieno compuesto secretado por los &dos (pulgones) para señalar “peligro” a otros Capitulo 9 384 Alquenos y alquinos S E C C I ~ 9.1. N El enlace en alquenos y alquinos; acidez de los alquinos El enlace en el etileno y en elacetilenosediscuti6condetalle en el Capítulo 2. Recordemos quelos dos átomos de carbono del etileno
es& en un estado de hibridaci6n sp'. Los tres enlacessp2 de cada htomo de carbono est6n en elmismo plano, formando ángulos de enlace de aproximadamente 120". El enlace piqueune los dos carbonos sp2 está por encima y por debajo del plano de los enlaces sigma (Figura 2.14). etileno, estánen el mismo plano; sin Todos los átomosde lamoléculadel
embargo, en una molécula que también tenga átomos de carbono sp3,solamente aquellos átomos unidos a los carbonos del doble enlace están en el mismo plano. La estructura electr6nica del triple enlace de un alquino es muy similar a la del doble enlace de un alqueno. El acetileno tiene dos átomos de carbono sp con enlaces sigma lineales y dos
enlaces piqueunen a los carbonos sp (Figura 2.18). 180" n H-C-C-H acetileno Cada átomo de carbono del triple enlace presenta un estado de hibridación sp. El orbital sp tiene una mitad de carácter S , mientras que un orbital sp' tiene una tercera partede carácter S y un orbital sp3 tienesolamenteunacuartapartede carácter s. Debido a que un orbital
sp tiene más carhcter S , los electrones en este orbital están más próximos al núcleo del átomo de carbono que los electrones en un orbital spz 6 sp3. (Secci6n 2.4F). Por lo tanto, el átomodecarbono sp de un alquino,es mris electronegativo que la mayoríadelos otros átomosdecarbono. Así, un enlace CH alquinflico es m h polar que un enlace CH
alquílico o que uno alquenílico. o+ o d" R-CGC-H bf '\tomos de carbono sp atractores de electrones Una de las consecuencias más importantes de la polaridad del enlace alquinílico carbono-hidr6gen0, es que RC=CH puede perder un ion hidr6geno para dar una base fuerte. El aniónresultante (RCzC-) se llama ion acetiluro. Con un pK,de 26, los
alquinosnosonácidosfuertes.Sonácidosmásdebbilesque el agua (pKO--15), pero más fuertes que el amoníaco (pK,-35). Los alquinos reaccionan con una base fuerte y alquinos Seccibn Nomenclatura alquenos de 9.2. 385 como la sodamida (NaNH,), con un reactivo de Grignard o con sodio metfilico. Los alcanos y los alquenos no reaccionan bajo estas
condiciones. + :NH, CH,C=C:- un ion acetiluro P P b O CH,C=CH + CH,Mgl CH,CECH + CH, CH,C-CMgl + Na SECC16N 9.2. Nomenclatura de alquenos y alquinos En el sistema IUPAC, los alquenos de cadena continua se nombran dela misma manera que los alcanos de los que proceden, pero se cambia la terminacih -ano por -eno. Por ejemplo,
CH,CH, es etano y CH, = CH, es eteno (su nombre común o trivial es etileno). IUPAC: 0 CH,=CH, CH,CH=CH, eteno I ciclohexeno Un hidrocarburo con dos dobles enlaces es un dieno, mientras que uno con tres dobles enlaces esun trieno. Los ejemplos siguientes ilustranla nomenclatura de dienos y trienos. CH,=CHCH=CH, CH,=CCH=CH,
CHZ=CHCH=CHCH=CH2 1,3-butadieno 2-metil-l,3-butadieno un diem 1,3,5-hexatrieno un dieno un h i e m En los nombres de la mayoría de los alquenos, necesitamos un prefijo numeral para indicar la posici6n del doble enlace. A menos que exista otro grupo funcional con prioridad en cuanto a nomenclatura,la cadena se numera empezandopor el
extremo que d6 el número mas bajo al doble enlace. El prefijo numeral especifica el Atom0 de carbono de la cadena, donde empieza ‘el doble enlace. O CH3 II I CH,C=CHCH,CH, CH,=CHCHZCH,OH 2-metil-2-penteno 3-buten- 1-61 CH,CH=CHCOH 2-butenoico Acid0 PROBLEMA MODELO Escriba el nombreIUPACpara CH,CH,CH,CCH,CH,CH,, II
CHz Solucibn: A pesar de que la molkcula tiene una cadena de siete Btomos de carbono, la cadena continua mcis larga que contiene el doble enlace, tiene solamente cinco citomosde carbono. Consecuentemente, la estructura se nombra como un penteno. El nombre IUPAC es 2-propil-1-penteno. 386 Capftulo 9 Alquenos y alquinos Algunos alquenos y
grupos alquenilo tienen nombres triviales ue uso comtín. En la Tabla 9.1 se resumen algunos de ellos. Un enlace pi impide la libre rotaci6n degrupos los alrededor de un doble enlace; consecuentemente, los alquenos pueden exhibir isomeria geom6trica. Este tema,y la nomenclatura de los is6meros geomktricos, se trat6 en la Wci6n 4. l . (Debido a que
los alquinos son molkulas lineales, no exhiben isomeria geom6trica.) cis-2-buteno o (Z)-2-buteno trans-2-buteno (0-2-buteno o La nomenclatura IUPAC de los alquinos es andoga a la de los alquenos. El sufijo para un alquino es -ino, usfindose un prefijo numeral para señalar la posici6n menos que exista enmolkula la del triple enlace, en la cadena del
hidrocarburoA base. otro grupo funcional con prioridad en cuanto a nomenclatura, la cadena se numera de forma que el triple enlace tenga el númerom4s bajo. Antiguamente, se usaban nombres comunes para la nomenclatura de los alquinos sencillos, en la que el acetileno (CHzCH) se consideraba como base. Los grupos unidos a los 4tomos de
carbono sp se nombraban como sustituyentes sobre el acetileno. TABLA 9.1. Nombres comunes de algunos alquenos y grupos alquenilos Estructura Nombre Ejemplo alquenos: CH,=CH, CH,CH=CH, CH, etileno CH,C=CH, CH, isobutileno CH,=CCH=CH, CH2=C=CH2 iSOPn0 aleno I I propileno grupos alquenilo: CH2= metileno 6 metileno CH,=CH-
vid 6 vinilo CH2=CHCH2- di1 6 dilo metilen ciclohexano CH,=CHCI cloruro de vinilo CH,=CHCH,Br bromuro de dilo "El t6nnino meti&n(o) tambien se usa para nombrar un carbono s p 'disustuido (4,) por ; ejemplo, CH2CI2se llama cloruro de metileno. Propiedades fisicas de alquenos y alquiunos Secci6n 9.3. 387 En este texto, usaremos el sistema
de nomenclatura W A C para los alquinos, excepto para el acetileno en sí. WAC: cornfin fed-etino fed-acetileno 2-pentino etil-metil-acetileno PROBLEMAS DE ESTUDIO 9.1. I35 lasestructurasde (a) (E)-l-cloro-3,4-dimetil-3-hexeno; (b) cis-l,3-pentadieno;(c) ciclohexiletino; y (d) difenil-etino. 9.2. Nombre los siguientes compuestos: CH3 (a) I
CH,=CCH,CH=CH, (b) CH=CCH,OH SECCI~N 9.3. Propiedades físicas de alquenos y alquinos Las propiedades físicas de los alquenos(pero no las propiedades químicas) son priicticamente idknticas a las de los correspondientes alcanos. En la Tabla 9.2 se dan los y alquinos. Los puntos de ebullici6n de una puntos de ebullicidn de algunos alquenos
TABLA 9.2. Propiedades flsicas de algunos alquenos y alquinos Nombre Estructura P.eb. "C alquenos: eteno (etileno) propeno (propileno) metil-propeno (isobutileno) 1-buteno 1-penteno CH,=CH, CH,CH=CH, (CH3),C=CH2 CH,CH,CH=CH, CH,CH,CH2CH=CH, - 102 - 48 -7 -6 30 alquinos: (acetileno) etino propino 1-butino 2-butino CH-CH CH3CrCH
CH,CH,C=CH CH3C"CCH3 - 75 - 23 8.1 27 388 Capitulo 9 Alquenos y alquinos serie hom6loga de alquenos aumentan aproximadamente 30" por grupo CH,. Éste es para una serie hom6logade alcanos. Como en los alcanos, el mismo aumento observado las ramificaciones enun alqueno disminuyen ligeramente el punto de ebullici6n. A pesar de que los
alquenos son considerados como no polares, son ligeramente m& solubles en agua que los correspondientes alcanos, debido a los electrones pi, algo expuestos, que son atraidos hacia el hidr6geno del agua parcialmente positivo. ~~ ~~~ ~~ Espectros de alquenos y alquinos A. Espectros de infrarrojo Alquenos. El alargamiento del doble enlace = CC,
da lugar a absorci6n a 16001700 cm" (5.8-6.2 pm) en el espectro de infrarrojo. Debido a que el doble enlace es no polar, el alargamiento produce solamente un pequeño cambio en el momento de enlace;y, consecuentemente, la absorci6n es dkbil 10 (dea 100veces menos intensa carbonilo). La absorci6n debida al alargamiento de los enlaces que la de
un carbono-hidr6geno alqueníiicoso vinílicos (= C-H) a 3000-3 100 cm-' (3.2-3.6 pm) aproximadamente, es tambitn dtbil. Los enlaces carbono-hidr6geno alquenílicos exhiben absorci6n por flexi6n en la regi6n dactilosc6pica del espectro de infrarrojo (Tabla 9.3). La figura 9.1 muestra los espectros de heptanoy 1-hepteno. En estos espectros, son
evidentes las diferencias entreun alcano y un alqueno. wpo Alquinos. La frecuencia de alargamiento C=C de los alquinos se encuentra a 2100-2250 cm" (4.4-4.8 pm). Esta absorcidn es bastante dkbil y puede perderse fhcilmente en el ruido basal del espectro. Sin embargo, con excepci6n de C=N y SiH, ningún otrogrupo muestra absorci6n en esta
regi6n. La frecuencia de alargamiento =C-H se encuentra aproximadamente a 3300 cm" (3.O pm), como un pico agudo (Figura 9.2). TABLA 9.3. Absorciones en el infrarrojo caracterkticas de alquenos y alquinos Tipo de vibraci6n Posici6n de la absorci6n cm" alquenos: = C-H alargamiento 3000-3100 = C-H flexi6n = CH, flexi6n c = c alargamiento
alquinos: IC-H alargamiento c=c alargamiento 800-1000 855-885 1600-1 700 - 3300 2100-2250 Cwn 3.2-3.3 10.0-12.5 11.2-11.3 5.8-6.2 3.0 4.4-4.8 A Espectrosdealquenos y alquinosSecci6n Longitud de onda (pm) N~ímerode onda (cm") Longitud de onda (F) 9.4. 389 390 Capitulo 9 Alquenos y alquinos PROBLEMADEESTUDIO 9.3. EnlaFigura 9.3 se
dan los espectrosdedosalcoholes.Unodeellostiene un dobleenlace carbono-carbono y el otro tiene un triple enlace carbono-carbono. Identifique cada uno. N6mero de onda (cm") CH,CH,CH,CH=CH, 5.3 ppm 4.7 ppm Espectros de alquenos y alquinos Secci6n 9.4. 391 Los patrones de acoplamiento para los protones viníiicosm6s soncomplejos que los de los
protones alquílicos. La complejidad surgede la falta de rotaci6n alrededor del doble enlace. Consideremos un ejemplo general: Hq ,Ha ,c=c R \ H* En este ejemplo, los tres protones vinílicos (Ha, H, y H,) no son equivalentes y, por lo tanto, tienen diferentes desplazamientos químicos, dando lugar tresa señales separadas. AdemBs, las constantes de
acoplamiento entre dos protones cualesquiera (Ja,Jbxy J,) son diferentes. Cada una de estas tres esta, señales por lotanto,desdoblada en cuatro picos. (Por ejemplo, la señal para H, esta desdoblada en dos porH, y cada una de Bstas, de nuevo en dos por Ha.) En el espectro de RMN, se observa un total de doce picos para estos tres protones. RMNde del
p-cloro-estireno Este patr6n de doce picos puede verse en el espectro en la Figura 9.4. La Figura 9.5 muestra los diagramas de M101 para los patrones de acoplamiento de los protones del doble enlace en el p-cloro-estireno. Con la ayuda del diagramade &bol, podemos ver que ninguno de los picos de absorci6n se superpone, debido a las diferencias
en los valoresde J. En el espectro delp-cloro-estireno (Figura 9.4), advidrtase que el desplazamiento químico para Ha es de 5.3 ppm; mientras que el desplazamiento químico para H,, el cual es cis (y mBs pr6ximo) al anillo benctnico; es de5.7 ppm. La señal para H, esta a campo miis bajo, debido a queH, esta algo desprotegido por el campo inducido
del anillo bencknico. La señal para H, esta aún a campo m& bajo, debido a que H, esta m k desprotegido por el campo inducido del anillo. A pesar deque cualquier grupo vinílico terminal del tipo RCH = CH, debería dar un espectro con doce picos para sus protones, los doce picos no siempre son evidentes. Por ejemplo, en el espectro del p-cloro-
estireno, los cuatro picos para Ha 8 7 6 5 cada señal es un doblete FIGURA 9.4. Espectro parcial de RMN del p-cloro-estireno. 392 Capitulo 9 Alquenos y alquinos FIGURA 9.5. Diagramas de Arbol para los patrones de acoplamiento de los tres protones alquenílicos del doble enlace en el p-cloro-estireno. casi parecen dospicos, debido a queJd es
pequeña. La Figura 9.6 muestra el espectro de RMN del estireno, en el cual pueden apreciarse las señales delos protones vinílicos casi superpuestos. FIGURA 9.6. Espectro de RMN del estireno, CH,CH = CH,. (La llnea superpuesta es un espectro ampliado, de mayor resolucibn, de los ocho picos que aparecen entre 5.0 y 6.0 ppm.) PROBLEMAS DE
ESTUDIO 9.4. L a Figura 9.7 es el espectro de FWN de la metil-vinil-sulfona,CH, = CHSO,CH,. El espectro contiene ocho picos (no doce)en la regidn correspondiente alos alquenos. Constzqz un diagrama de iirbol que explique la “falta” de picos. Espectros de alquenos y alquinos 500 400 300 ' 200 FIGURA 9.7. Espectro de RMN de CH, = CHSO,CH,,
9.5. Seccidn 9.4. I O0 393 O Hz para el Problema 9.4. Enelespectrode RMN delp-cloro-estireno,laabsorcibndelosprotonesaríiicosseobserva como un singulete. Enelestireno (C,H,CH = CH,), laabsorci6ndelosprotonesarílicosse observa como un multiplete. Sugiera una raz6n para estas observaciones. Alquinos. Un alquino del tipo RC=CR no tiene
protones acetilknicos; por lo tanto, un alquino disustituidono tiene absorci6n caractenstica enRMN.(No obstante, el resto de la molCculapuede dar lugar a absorcibn.) Un alquino monosustituido, RC=CH, muestra absorci6n para el prot6n alquinílico a aproximadamente 3 ppm. Esta absorci6n no se encuentra a campos tan bajos como la de los protones
vinílicos o arílicos, debido a que el prot6nalquiníico est4 protegido por el campo inducido del triple enlace.La Figura 9.8, muestra c6mo la circulaci6n de los electrones pi da como FIGURA 9.8. Un prot6n alquinílico est6 protegido por el campo magnetice inducido del triple enlace. 394 Capítulo 9 Alquenos y alquinos resultado este campo. Advitrtase la
diferencia entre este efecto anisotr6pico y el efecto para un prot6n vindico: = CHR (Seccibn 8.7B). En el caso de un alquino, el campo inducido se opone a H,,en vez de aumentarlo. SECC16N 9.5. Preparación de alquenos y alquinos Los alquenos pueden prepararse mediante reacciones de eliminaci6n de alcoholes (en 6cido fuerte) o de halogenuros de
alquilo (en base). La Tabla 9.4 señala las secciones donde estas reacciones se explican en detalle. Los alcoholes primarios dan reacciones de eliminacidn lentamente. Con H,SO, concentrado y caliente, el alqueno obtenido también puedeexperimentar isomerizaci6n y otras reacciones; por lo tanto, los alcoholes primarios generalmente no son útiles en
la preparaci6n de alquenos. Los halogenuros de alquilo primarios también dan reacciones de eliminacidn lentamente, por un mecanismo E2. Sin embargo, si se usa una base voluminosa (tal como el ion r-butbxido), puede obtenerse un alqueno con buen rendimiento (junto con algo de producto S,2). I RX I"" (E2 y S,,2): CH,CH,CH,CH=CH, I-penteno
85% CH,CH,CH,CH,CH,Br I-bromo-pentano I(' OC(CH,), + ligero calor CH,CH,CH,CH,CH,OC(CH,)I 6ter r-butil-pentnico 12% Los alcoholes secundarios,al ser calentados con un 6cido fuerte, experimentan eliminaci6n por un mecanismo E l , pudiendo ocurrir trasposiciones en el carbocati6n intermediario. Por lo tanto, excepto en casos simples, los
alcoholes secundarios no son intermediarios útiles para la preparación de alquenos. Los halogenuros de alquilos secundarios pueden experimentar reacciones E2. Aunque pueden esperarse mezclas de productos, generalmente el producto predominante es el alqueno trans m6s sustituido. Rx 2"'" ' (€2): CH,CH \, ,c=c H / \ H CH, tmns-2-penteno 51% +
B ' CH,CH,CH?CHCH, 2-bromo-pentano Na' OCH,CH, ligerocalor ' CH,CY, ' /CH.! /C=C \ H cis-2-penteno 18% H + CH,CH,CH2CH=CH, 1 -penteno 31% y alquinos Seccibn Preparaci6n alquenos de 9.5. 395 Los alcoholes terciarios, al ser tratados con un ácid0 fuerte, experimentan fhcilmente eliminaci6n a través de carbocationes (El); mientras que los
halogenuros de alquilo terciarios, al ser tratados con base daneliminaci6n principalmente por reacci6n E2. Pueden obtenerse excelentes rendimientos en ambos casos si los tres grupos R de R3CX 6 R,COH son los mismos; de otra forma, pueden obtenerse mezclas. PROBLEMADEESTUDIO 9.6. un alqueno con un rendimientos superior al 80%. Cada
una de las siguientes reacciones produce IX la estructura de cada alqueno. OH Los alquinos tambih pueden prepararse mediante reacciones de eliminaci6n. En los ejemplos siguientes, advikrtasequeseempleaunabasem8sfuerteque el OHpara la deshidrohalogenaci6n de un halogenuro vinílico. La raz6n de esto es que los enlaces sp2 de un halogenuro
vinílico sonmásfuertesque losenlaces sp3 de un halogenuro de alquilo (¿Por qué?). 1,2-dibmmo-propano 1-bmmopropeno -H' propino un acetiluro En la Secci6n 9.1, mencionamos que el tratamiento de un alquino con una base fuerte produce un acetiluro. Un ion acetiluro puede usarse como nucle6fil0, en reacciones S,2 con halogenuros de alquilo
primarios. (Los halogenuros de alquilo secundarios y terciarios, es m8s probable que den productos de eliminaci6n). Esta reacci6n proporcionauna ruta sintética, paraobteneralquinossustituidos o más complejos a partir de otros más simples. Preparacidn del acetiluro: CH,C-CH + N a N H , NH,líquido CH,CrC- Nn' + NH, Reacci6n con un halogenuro
de alquilo: 2-hexino I-cloro-propano Talcomohemosmencionadoenla Secci6n 9.1, losreactivosalquinflicosde Grignard pueden prepararse por reacción de un reactivo de Grignard con un 1-alquino. Capitulo 9 396 Alqcrenos y alquinos En esta reaccih, el reactivo de Grignard actúa como base, mientras que el alquino actúa como hcido. Preparacih de R C
d M g X : Al igual que con otros reactivos de Grignard, el carbono nucleofílico de un reactivo alquinílico de Grignard, ataca centros parcialmente positivos (tales como el carbono de un grupo carbonilo). La ventaja de este tipo de síntesis de Grignard, es que de esta manera pueden obtenerse alquinos mAs complejos, mhs fkilmente que mediante
reacciones S,2. ReaccMn con una cetona: 6 6t CH,C-CMgI - + CH,CCH, :OMgI I CH,CCH, I :OH I H’ CH3CCH3 “--+ I H*O CECCH, C-CCH, 2-metil-3-pentin-2-01 En la Tabla 9.4 aparece un resumen de los mdtodos de síntesis de alquenos y alquinos. TABLA 9.4. Resumen de las síntesis de laboratorio de alquenos y alquinos. Seccidn Reacci6n alquenos:
X I R,CCHR, + OH- OH I R,CCHR, R,C=O RC-CR + H,SO, calor R2C=CR2 calor + (C,HS),P=CR’, + H, catalizador - R,C=CR2 ___* RCH=CHR R,C=CR’, 5.9-5.10 7.8 11.12 9.13 9.5 Preparaci6n preliminar de las reacciones de adicidn Secci6n 9.6. 397 PROBLEMAS DE ESTUDIO 9.7. Partiendo del propino, sugierarutas sintkticas para obtener:(a) 2-
pentinoy (b) 4-fenil-2-pentino. 9.8. Muestre c6mo sintetizaría 1-pentín-3-01a partir de acetileno, propanal (CH,CH,CHO) y bromuro de etil-magnesio. SECCI~N 9.6. Presentación preliminar de las reacciones de adición Tres reacciones típicas de los alquenos son las reacciones con hidr6gen0, con cloro y con un halogenuro de hidr6geno: CH2=CH2
etileno / CI2 \ I HCI 1 CH,"CH2 1,2-dicloro-etano * , CH,CH,CI cloroetano Cada una de estas reacciones, es una reacción de adición. En catla caso, se adiciona un reactivo al alqueno sin p6rdida de ningún &tomo.Veremos que la característica principal de los compuestos insaturados es la adición de reactivos sobre los enlaces pi. En una reacci6n de
adici6n de un alqueno, el enlace pi se rompe y su par de electrones se usa para la formaci6n de dos nuevos enlaces sigma. En cada caso, los &tomosde carbono sp2 se rehibridizan a sp3. Los compuestos que contienen enlaces pi, generalmenteson de mayor energía que los compuestos comparables que ~610tienen enlaces sigma;
consecuentemente,una reacci6n de adici6n generalmentees exotkrmica. En general, los nucle6filos no atacana los dobles enlaces carbono-carbono, porque no hay un &tomode carbono parcialmente positivo que atraiga al nucle6filo. Sin embargo, los electrones pi expuestos del doble enlace carbono-carbono atraen electrójilos (E+), tales como el H+.
Es por esto que muchas de las reacciones de alquenos y alquinos se inician por un ataque electrofilico, un paso de reacción que lleva a la formación de un carbocatibn, el cual posteriormente puede sufrir un ataque Alquenos y alquinos Capitulo 9 398 nucleofílico para dar el producto. Primero trataremos este tipo de reacción de adición y luego
continuaremos con otros tipos de reacciones de alquenos. H+ H 4 un un alqueno carbocatidn Nu H un producto de adicidn S E C C I ~ N9.7. Adicih de halogenuros de hidrbgeno a alquenos y alquinos Los halogenuros de hidr6geno se adicionana los enlaces pi de los alquenos para producir halogenuros de alquilo. Los alquinos reaccionan de manera
anQoga y producen halogenuros de vinilo o 1,l -dihalo-alcanos, dependiendo de la cantidad de HX que se use. Sin embargo, no trataremos los alquinos en nuestra discusión debido a que los - alquenos son mhs importantes, tanto en el laboratorio como en la naturaleza. CHL=CH2 + HX etileno - CH,CH,X un hulogenuro etilo de CHECH acetileno HX
CH,=CHX un hulogenuro de vinilo A CH,CHX, un IJ-dihlo-etano La adición de halogenuros de hidr6geno a los alquenos se usa a menudo como ruta sintdtica para preparar halogenuros de alquilo. Generalmente, se burbujea HX gaseoso a travts de una solución del alqueno. (Soluciones acuosas concentradas de halogenuros de hidrógeno dan mezclas de
productos debido a que el agua tambitn puede adicionarse al doble enlace). La reactividad relativa de HX en esta reacción es HI > HBr > HCl > HF. El hcido m b fuerte (HI) es el mhs reactivo frente a los alquenos, mientras que el hcido mtís ddbil (HF) es el menos reactivo. Un halogenuro de hidrógeno contiene un enlace H-X altamente polar y puede
fkilmente ceder H+ al enlace pi de un alqueno. El resultado del ataque de H+es un carbocatión intermediario, que rhpidamente reacciona con el anión halogenuro, para producir un halogenuro de alquilo. Debido aque el ataque inicial es por un electrófilo, la adici6n de HX a un alqueno se llama reacción de adición electrofílica. Paso 1 (lento): H f"
CHICH=CHCH, 2-buteno : ___ -cloro-butano a alquenos y alquinos Secci6n Adici6n de halogenuros de hidr6geno Paso 2 (rdpido): n . + :c\:-- [CH36HCH,CH,] 9.7. 399 :?I: I CH,CHCH*CH, 2-cloro-b~tan0 A. Regla de Markovnikov Si un alqueno es asimétrico (es decir, los grupos unidos a los dos 6tomos de carbono sp2 son diferentes), existe la
posibilidaddeque se formendosproductosdiferentes con la adici6n de HX: CH 3 0.. CH,CH+CHCH~ CH,CH+CH, alquenos simktricos alquenos asidtricos HCI CH,CH=CHCH, C]. I A 2-buteno H ('1 I 1 CH,CH"CHCH, < sdlo un producto posible sidtrico CH,CH,-CH2CI HCI CH,CH=CH, dos productos posibles "clom-propanO CI I Propeno 1 CH,CH--CH,
asidtrico 2-cloro-propano En unaadici6n electrofílica quepuedaconduciradosproductos,usualmente predomina un producto sobre el otro. En 1869, el químico ruso Vladimir Markovnikov formul6 la siguiente regla empírica: En las adiciones de HX a alquenos asimétricos, H del HX se une al carbono del doble enlace que ya tenga el mayor número de el '
hidrbgenos. Mediante la regla de Markovnikov, podríamos predecir que la reacci6n de HCl con propeno, produce 2-cloro-propano (y nosu is6mero 1-cloro-propano). A continuaci6n se dan ejemplos de reacciones que obedecen a la regla de Markovnikov: el HH;, une aquí CI I CH,CH=CH, CH,CH"CH, propeno 2-cloro-propano el H;;une aquí Br I
(CH,),C"CH,CH, (CH,),C=CHCH, 2-bromo-2-metil-butano 2-metil-2-buteno - 07' el H se une aquí d C H 3 1-metii-ciclohexeno HI 1-metil-1-yodo-ciclohexano 400 Capitulo 9 Alquenos y alquinos B. La razón de la reglade Markovnikov (Markovnikov formuló su regla basándose en observaciones experimentales. ¿Por qut se cumple esta regla empírica?
Para responder a esta pregunta, volvamos al mecanismo de la adición de HX. El paso 1 es la formación de un carbocatión. Para el propeno serían posibles dos carbocationes: [H*+] - HI CH,CH=CHl n+ CH,CH'CH2 H' f' C'H,CH=CH, - estado de transici6n CH,CH,~H, I"" menos estable estado de transici6n - CH,CHCH,\ 2"" m h estable El orden de
estabilidad de los carbocationeses 3"'" > 2"" > 1"". Para el propeno, las dos posiciones de adición de H+ conducen a (1) un carbocatión primario, de alta energía,inestable o (2) un carbocatiónsecundario,demenorenergía, mas estable. Los estadosdetransicidnqueconducen aestosintermediarios,tienencarhcter carbocatiónico. Por lo tanto, el carbocatión
secundario tiene un estado de transición de menor energía y una velocidad de formación mayor (Figura 9.9). La adiciónde un reactivo aun alqueno asimétrico procede travts a del carbocatión m6s estable. Ésta es la razón de que se cumpla la regla de Markovnikov. - CI [CH,CHCH,] /"--Hi (CH3),C=CHCH, - CI- [(CH3),CCH,CH,] I CHJHCH, Br- Br I
(CH,),CCH,CH, [CH, CH2CH2+1 la reaccidn este curso b =CH, + H+ -Progreso de la formaci6n del carbocati6n + CH,CH Figura 9.9. Diagrama energético para la protonacibn del propeno. toma Adicidn de halogenuros de hidrdgeno alquenos a y alquinos Secci6n 9.7. 401 PROBLEMA MODELO Prediga las velocidades relativasde reacci6n de los
siguientes alquenosf’rente al HBr (primero el de menor velocidad): (a) CH,CH,CH=CH, (b) CH,=CH, (c) (CH,)2C=CHCH, Soluci6n: El alqueno que pueda formar el carbocati6n m& estable tendnila , E menor y la velocidad mayor. Por lo tanto, c CH2=CH2 CH3CH2CH=CH2 (CH312C=CHCH, velocidad de reacci6n creciente PROBLEMAS DE ESTUDIO
9.9. Para los alquenos de los incisos (a) y (c) del problema modelo anterior, d6 l a s estructuras del carbocati6n intermediarioy del producto principal de la reacci6n con HBr. 9.1 O. Cuando el propeno se trata con HCl en etanol, uno de los productos es el éter etil isopropílico. Sugiera un mecanismo para su formaci6n. C. Trasposiciones En la Secci6n
5.6F,explicamos las trasposiciones de carbocationes en las reacciones SN1.Ocurren trasposiciones cuando un carbocati6n puede formar otro carbocati6n miis estable por un desplazamiento 1,2 de H, R, 6 Ar. ¿Se observan trasposiciones en las reacciones de adicidn de HX?Sí, en efecto. Los carbocationes intermediarios en estas SN1 6 El. adiciones de
HX no son diferentes de los carbocationes de las reacciones (CH,),CCH=CH, H’ traspsici6n 3,3-dimetil-l-buteno carbocatidn 2- PROBLEMA DE ESTUDIO 9.1 l. Pronostique el producto de trasposici6n de cada una de las siguientes reacciones: (a) 3-metil-1-buteno .f HCl > -. (b) 4,4-dimetil-2-penteno + HBr- Capítulo 9 402 Alquenos y alquinos D. Adicih
anti-Markovnikovde HBr La adici6n de HBr a los alquenos cumple a veces la regla de Markovnikov, pero a veces no la cumple. (Este efecto no se observa con HC1 o con HI.) CH,CH=CH, Propeno - Br I H Br CH,CHCH, CH,CH,CH,Br pero a veces 2-bromo-propano 1-bromo-propano producto anti-Markovnikov Se ha observado que los bromuros de
alquilo primarios se obtienen solamente cuandoen la mezcla dereaccidnhayper6xidos u O,. El oxígenoes un bi-radical estable (Secci6n 6.W) y los per6xidos (ROOR)se rompen fficilmente dando radicales libres. Cuando esth presentes O, o per6xidos, la adici6n de HBr procede a travCs de un mecanismo por radicales libres, en lugar de un mecanismo
i6nico. ROOR formacidn de Br. RO. + HBr - 2 RO. ROH + Br- Adicidn de 6r. al alqueno: o CH3CH=CH2 n + Br- " + CH,CHCH, I CH,CHkH, yno I Br Br 2- nuis estable 1- menos estable formaci6n del producto: CH,eHCH,Br -0 + H-Br - CH,CH,CH,Br + Br. Cuando Br. ataca al alqueno, se formael radical libre m6s estable.(La estabilidad de los radicales
libres, de la misma manera que en los carbocationes, varia en el orden 3 & O > 2e0 > leo.) En nuestro ejemplo, el resultado de la adici6n por radicales libres es 1-bromo-propano. -~ PROBLEMA DE ESTUDIO 9.1 2. Prediga los productos: (a) (CH,),C=CH, (b) (CH,),C"CH, + HBr + HBr ausencia de per6xidos. " + S E C C I ~9.8. N Adici6n de H2S04y
H,O a alquenos y alquinos El kid0 sulfúrico se adiciona a un alquenode la misma manera que un halogenuro de hidr6geno.El producto es un sulfato 6cido de alquilo, que puede usarse para sintetizar alcoholes y Cteres (Secci6n 7.12B.) Adici6n de H,SO, y H,O a alquenos y alquinos - + H"OS03H CH,CH=CH, Propen0 403 Secci6n 9.8. OS03H I
CH,CH"CH, sulfato &ido de 2 - p p i l o Ensoluci6n fuertementeiicida (tal como kid0 sulfúricoacuoso), el agua se adiciona aun doble enlace para producir un alcohol. Esta reacci6n se llama hidrataci6n de un alqueno. H' + HZ0 CH,CH=CH, Propeno OH I CH,CH"CH, 2-ppanol 60% Ambas reacciones ocurren en dos pasos, de la misma forma que la
adici6n de un halogenuro de hidr6geno.El primer pasoes laprotonacibn del alqueno para producir un carbocati6n. El segundo paso es la adici6n de un nuclebfilo al carbocati6n. Debido aqueinicialmenteseforma un carbocati6n, ambas reacciones siguen la regla de Markovnikov. Si el carbocati6n puede experimentarun desplazamiento 1,2 de un grupo
alquilo o de un H para dar un carbocati6n m k estable, tenddn lugar trasposiciones: :OH + R2C=CHR Paso 1: Paso 2 : .+- [R,C-CH2R] - H' [R2C-CH2R] &OH I + H20.: RZC-CHZR un protonado alcohol I " t + RlC"CH2R + H' un alcohol PROBLEMAS DE ESTUDIO 9.13. Muestre el mecanismo delaadici6nde butilo. 9.14. Rediga los productosprincipales:
CH,CH,CH=CH, + H,O (b) (CH,),CCH=CH, + H,O (a) (c) (CH,),CHCH=CH, H,SO, a 1-buteno para producirun sulfato &idode H' ___* H " + + H,SO, " + Los alquinos tambiCn experimentan hidratacibn, pero el producto inicial es un alcohol vinílico o enol. Unenolesthenequilibriocon un aldehído o una cetona (Seccibn 11.17). El equilibriofavorece al
compuesto carbonílico; por lo tanto,la hidrataci6n de un alquino realmente da como resultado un aldehido o una cetona. (La hidrataci6n delos alquinos procedem& suavemente, cuandose añade una sal mercúrica propino propanona (acetona) 404 Capitulo 9 Alquenos y alquinos En el laboratorio, rara vez se hace la hidratacih de un alqueno o un
alquino por catdisis Acida, debido a los rendimientos relativamente bajosy a las posibilidades de trasposiciones y polimerizaci6n (Secci6n 9.17). Sin embargo, muchos alcoholes de estructura sencilla, tales como el etanoly el 2-propanol, se sintetizan industrialmente por medio de esta tknica. SECCI~N9.9. Hidratacih con acetato mercúrico Acetato
mepcúrico, Hg(O,CCH,), y agua, se adiciona a los alquenos en una reacci6n llamada oximercuraci6n. A diferencia de las reacciones de adicidn discutidas anteriormente, la oximercuraci6n procedesin trmposicibn. Generalmente, el productode oximercuraci6n se reduce con borohidruro de sodio (NaBH,), en una reaccidn subsiguiente llamada
desmercuraci6n, para producir un alcohol, el mismo que se obtendría L a s reacciones de oximercuracidnsi se hubiese adicionado agua al doble enlace. desmercuraci6nn, por lo general dan mejores rendimientos de alcoholes que la adici6n de agua con H,SO,. Oximercucaci6n: CH,CH,CH,CH=CH, ' OH I Hg OCCH, penteno CH,CH,CH,CHCH, I H,O
HgO,CCH, Desmercuracibn: OH I I NaBH CH3CH2CHzCHCH2-Hg0,CCH, 2 CH,CH,CH,CHCH, OH + Hg 2-pentauol rendimiento global: 90% De la misma forma que la adici6nde otros reactivos a los alquenos, la oximercuraci6n es un proceso de dos pasos. La adicidn procede por un ataque electrofílico de +HgO,CCH,, seguido por un ataque
nucleofílico de H,O. Puesto que no Ocurren trasposiciones, el intermediario formado por el ataque electrofílico no puede ser un carbocatidn verdadero. Por otra parte, puesto que se sigue la regla de Markovnikov, el intermediario debe tener algún carhcter carbocati6nico. Los hechos anteriores pueden explicarse por medio deun ion puenteado o ion
cklico, como intermediario. Disociaci6n del acetato mercúrico: + -O,CCH, Hg(0zCCH,)2 +HgOzCCH3 Ataque electroff/ico: intermediario puenteado 9.9. Hidrataci6n con acetato mercúrico Seccibn 405 Ataque de H,O y perdida de prot6n: La formaci6n de un intermediario puenteadono es muy diferente de la fomci6n de un carbocati6n. La reacci6n de
este intermediario tambi6n es muy similar a la de un carbocatih. La diferencia entre tste intermediario puenteadoy un verdaden, carbcati6n, es que el Hg esta parcialmente unido a cada &tomode carbono del doble enlace y no pueden ocurrir trasposiciones. El &tomo de carbono m6s positivo en el intermediario puenteado (el fitomo de carbono que
ataca el H,O) puede predecirse mediante el conocimiento de las estabilidades de los carbocationes(3”’”> 2”’O > l&O 1. Podemoscompararlareacci6ndeestetipo de ionpuenteadocon la reacci6n de sustituci6n de un ep6xido, catalizada por &cidos (Secci6n7.16B). carbono m&s positivo: el H,O ataca aquí i similar a \' R,C“CHR I I HgO,CCH, HgO2CCH.3
6+ verdadero carbocati6n intermediario puenteado El agente reductor en la reacci6n de desmercuraci6n, el borohidruro de sodio, es un agente reductor importante en químicaorghica. Forma soluciones estables en y desprende H, en soluci6n ficida.Nos encontraremos base acuosa, pero se descompone de nuevo con este reactivo, como agente
reductor para aldehidos y cetonas (Secci6n 11.14). H I N ~ H-B-H + I H borobidruro de sodio PROBLEMASDEESTUDIO 9.1 5. (a) Escriba los pasos de la reacci6nde oximercuraci6n-desmercuraci6ndel 3,3-dimetil-buteno. (b) Compare el producto de esta secuencia de reacciones con el producto de la reacción del 3.3-dimetil-1-buteno con HCl acuoso
diluido. 9.16. La oximercuraci6n-desmercurizaci6n en medio acuoso produce alcoholes. Pero si la reacci6n se lleva a caboen un alcohol envez de agua (proceso quese c o m x como sdvomercuraci6ndesmercuraci611,)el producto que se obtiene es un &ter.Muestre c6mo preparada 2-metoxi-2metil-butano a partir de 2-metil-;buteno por medio de esta
t&nica. 406 Capitulo 9 Alquenos y alquinos SECC16N 9.1 O. Adición de borano a los alquenos El diborano(B,H,) es un gas t6xico preparado por la reacción de borohidnur, de sodio y trifluoruro de boro (3NaBH, + 4bF, 2B2H, + 3NaBF,). Disuelto en éter dietílico, eldiboranosedisociaenborano (BH,) solvatadopor unamolécula de éter. (CH,CH,),O:BH,.
El borano reacciona rtipida y cuantitativamente con los alquenos para formar organoboranos (R,B). La reacción total es el resultado de tres pasos independientes de reaccibn. En cada paso se adiciona un grupo alquilo al borano, hasta que los tres fitomosdehidr6genohansidosustituidospor grupos alquilo. A esta secuencia de reacciones se la conoce
comohidroboraci6n. - H Paso 2: Paso 3: + CH,CH,BH, CH2=CH2 + (CH3CH,),BH CH,=CH, BH2 - (CH,CH,),BH (CH,CH,),B trietil-brano un organoborano Los organoboranos fueron descubiertos en la dkcada de 1950 por Herbert C. Brown, de la Universidad de Purdue, a quien enaño el 1979 le fue otorgado el premio N6bel por sus trabajos con
compuestos organob6ricos. El valor de estos compuestos radica en la variedad de otros compuestos que pueden sintetizarse a partir de ellos. Primero, consideraremos la adici6n de BH, a los alquenos y luego a algunos de los productos que pueden obtenerse de los organoboranos resultantes. El borano es diferente de los otros reactivos de adici6n que
hemos mencionado debido a que H es la porci6n electronegativa de la molkula, en lugar de la porci6n electropositiva como sucede en HCl o en H,O. Cuando el borano se adiciona a un doble enlace, el hidrbgeno (como ionhidruro, H-) se une al dtomo de carbono d s sustituido. El resultado es una adicidn anti-Markovnikov. CH,CH=CH t _ _+ i2 H-~IH,
6- ,A+ CH,CH"CH, rHI 1 BH2 \ H sobre el carbono mcis sustituido El impedimento estérico también juegaun papel importante enel curso de esta reacci6n. Los mejores rendimientos del organoborano anti-Markovnikov, se obtienen cuando un carbono del doble enlace esd mucho mtis impedido estéricamente que el Otro. menos impedido
CH,CH,CH=CH, CH,CH 1 93% de rendimiento del producto anti-Markovnikov mcis impedido \CH3 C-CH, '7 99% de rendimiento del producto anti-Markovnikov Los organoboranos se oxidan fficilmente a alcoholes, con per6xido de hidr6geno alcalino. El resultado final de la adici6n de borano, seguido de la oxidaci6n conHzOz, es una aparente adici6n
anti-Markovnikov de agua al doble enlace. Los rendimientos globales son generalmente de 95-10096. 3 CH,CH=CH2 BH3 (CH3CH,CH2),B propeno H,O,, OH ~ + trippil-borano 3 CH,CH,CH,OH ion + Bo3,- Propanol borato OH 1 -mea-ciclohexeno 2-metil-ciclohexanol Hasta ahora, hemos discutido tres rutasparaprepararalcoholes a partir de alquenos.
Un resumen de Cstas se encuentra en el siguiente diagrama de flujo: OH I H20, H’ R2CCH2R 7 ’ OH (1) Hg(O,CCH,),. H , O RzC=CHR I (2) NaBH, ’ I R2CCH2R OH (2) H 2 0 L . OH R2CHCHR rendimientos bajos, posible trasposicidn rendimientos excelentes, producto Murkovnikov, sin trasposicidn rendimientos excelentes, producto anti-
Markovnibv, masposicidn sin Los organoboranos, ademh de ser oxidados a alcoholes, pueden convertirse en alcanos, halogenurosdealquilo u otrosproductos.Encada caso, el nuevo6tomo o grupo que se introduce,lo hace unikndose al carbono menos sustituido del doble enlace. 3CH,CO,D 3 CH,CH2CH,D 1-modeuterc-peano un alcano deuterado 3
CH,CH2CH2Br 1-bromo-propano un hulogenuro de alquilo A. Estereoquimica delahidroboraci6n Cuando el borano se adiciona a un doble enlace, el 6tomo de boro y el ion hidruro se unen simultheamente a los dos 6tomos de carbono del doble enlace. Debido a esto, tanto el B como el H deben adicionarse del mismo lado del doble enlace. Una reacci6n
de adici6n en la que dos especies se unen del mismo lado se denomina adid611cis o adici6n sin. (Sin, al igual que cis, significa “en el mismo lado o cara”.) Capítulo 9 408 Alquenos y alquinos adici6n sin: estado de transicidn Si el producto de adici6n es capaz de presentar isomería geomktrica, como en el caso del producto de adici6n del 1-metil-
ciclohexeno, elB y el H estarh cis entre sí. G C H 3 + B H , BH,y H son cis I-metil-ciclohexeno Cuando unorganohranwe oxida posteriormente un a alcohol, elgrupo oxhidrilo queda en la mismaposicidn del átomo de boro al cual sustituye,o sea, con retenci6r de configuraci6n en ese Atom0 de carbono. q y 3 H,O,.OH , q> el conOH retencih sustiiuyedeal
BR2 conjguracidn BR, OH trans-2-metil-ciclohexanol La raz6n por la que se retiene la configuraci6nes que la oxidaci6n procedepor un desplazamiento 1,2 (similar en algunos aspectos a la trasposici6n un decarbocati6n), seguido por hidr6lisis del enlace BO para dar el alcohol. (El enlace RO no se afecta en esta hidr6lisis.) R del H,O, + OH- R
desplazamiento I ,2 de R R R PROBLEMAS DE ESTUDIO 9.17. Muestre, usandolaestructuradelestadodetransici6n, borano, no puede dar cis -2-metil-ciclohexano1. 9.1 8. Prediga los productos organices principales (incluyendo esterquimica), de la hidroboraci6n y oxidaci6n de (a) 1-etil-ciclopenteno y (b) (2)-3-metil-2-penteno. por qu6 un muns -2-metil-
ciclohexil- Adicidn de hal6genos los alquenos y alquinos Secqi6n a 9.1 l . 409 SECC16N 9.1 l. Adición de halógenos a los alquenos y alquinos De la misma forma que los ficidos, el cloro y el bromo se adicionan a los dobles y triples enlaces carbono-carbono. Una prueba común de laboratorio, para detectar la presencia de un doble o un triple enlace en
un compuesto de estructura desconocida, es el tratamiento de dicho compuesto con una soluci6n diluida de bromo, CCl,. en El reactivo tiene el color cafe rojizo del Br,; la desaparici6nde este color es una prueba positiva. La decoloraci6n de una soluci6n de Br,/CCl, porun compuesto desconocido es una prueba sugestiva, pero no definitiva, de la
presencia de un doble o un triple enlace. Algunos otros tipos de compuestos, tales como aldehídos, cetonas y fenoles, tarnbikn decoloran las soluciones de Br,/CCl,. CH,CH=CHCH, + Br? 2-butin0 I + 2 Br2 rojo 1 CH,CH"CHCH, rojo 2-buteno CH,C=CCH, - Br Br 2,3-dibmmo-butano incoloro - Br Br I 1 CH,C"CCH, I I Br Br 2,2,3,3-tetrabromo-butano
incoloro Ni el F, ni el I, son reactivos útiles en las reacciones de adici6nlos dealquenos. El flúor da reacción violenta con los compuestos orgánicos; y el yodo se adiciona al doble enlace pero el producto 1,Zdiyodado es inestable y pierde I, en la reacci6n inversa, para regenerar el alqueno. R2CI"CIRI +" ' + 1, R,C=CR, Por lo tanto, podemos decir que
esta reaccióndе adici6n es general s6l0 para cloro y bromo. Un alqueno m& sustituido es m h reactivo frente a X, que un alqueno menos sustituido (Tabla 9-5). El orden de reactividad es el mismo que frente a m. CH2=CH2 I RCH=CH2 R2C=CH2 R2C=CHR reactividad creciente frente a la adici6n de X, o HX TABLA 9.5. Reactividades relativas de
algunos alquenos, frente al Compuesto CH,=CH, CH,CH,CH=CH, c i s - ~ ~ (CH3)2C=C(CH3)2 R2C=CR2 Br, en metano1 Velocidad relativa , ~ 1 103 ~ 105 2 ~ 1 o7 ~ = = ~ ~ ~ ~ , 41O Alquenos y alquinos Capitulo 9 A.Ataqueelectrofílico de X, La reacci6n de X, con los alquenos, es similar a la de HX. Pero ¿cud es la fuente del electr6filo enX,?
Cuando X, se aproxima a los electrones del enlace pi, se induce una polarizacih en lamoltcula deX,, por repulsi6n de los electrones pi y los electrones de la moltcula deX,. 6+ s- x-x se polariza por los H-mFIGURA 9.14. Diagrama energetic0 parcial para la reaccidn de 1,3-butadieno con HBr. A predomina el producto de adicidn 1,2. - 80" La reacci6n de
Diels-Alder Secci6n 9.16. 431 t í Br I CHCHCH3 I favorecido a 40" f- Progreso de la reacción 3 FIGURA 9.15. Diagrama energetic0 para el equilibrio entre los productos de adici6n 1 ,i-y 1,4-. A 40" predomina el producto de adici6n 1,4. PROBLEMAS DE ESTUDIO del 1-bromo-2-butenopredominar6a M"?. 9.31. iQu6 isbmerogeom&ico 9.32. El 1,3-
butadieno se trata con un equivalentede Br, a - 15". Se obtienendos is6memes estructurales: 46% de A y 54% de B. Cuando la reacci6n se lleva a cabo a m",la mezcla de reacci6n contiene 90% de A. ¿Cu&les son las de A y B? SECC16N 9.1 6. La reacci6n de Diels-Alder Un tipo muy importante de adición 1,4 es la reacci6n de Diels-
Alder, que es una ruta hacia compuestos cíclicos a partir de acíclicos. El nombre de la reacción es en honor de los químicos alemanes Otto Diels y Kurt Alder, quienes compartieron el premio Nóbel de 1950 por sus trabajos en este campo. En una reacción de Diels-Alder, se calienta un dieno con un segundo compuesto insaturado llamado dien6filo
("amante de dienos"), obtenitndose un producto que contiene un anillo de seis miembros. 1,3-butadieno el dieno PW=l el diendjilo 1-carboxaldehído 3-ciclohexen100% La reacción de Diels-Alder es sólo un ejemplo de una clase m8s amplia de reacciones llamadas reacciones periciclicas. En esta seccih, nos limitaremos a tratar la reacción de Diels-Alder
y en el Capítulo 17 trataremos acerca de la teoría de las reacciones pericíclicas. Capítulo 9 432 A. Alquenos y alquinos Fórmulas de líneas y conformaciones Dado que en la reacción de Diels-AMer se convierten compuestos de cadena abierta en cíclicos, es conveniente emplear f6rmulas de líneas para representar a los compuestos de cadena abierta.
Estas fórmulas de líneas son anhlogas alas poligonales que se emplean para representar a los anillos. /I A N 6 = 6 6 /"$, significa C H =C t4 significa (‘HICH=CH2 significa CH,=CHCH=CH2 A CH(CH,)Z Otra convención es el uso de los tknninos S-cis y s-trans para describir las conformaciones de los dienos conjugados. (Se usa la letra “S” debido a
que es la geometría alrededor del enlace sencillo central, la que determina la conformación.) L o s siguientes compuestos ilustran el uso de estos términos. Paracompuestos de cadena abierta, estas fórmulas no representan isómeros .verdaderos, sino conf6rmeros, debido a que la conversión de uno en otro, sólo requiere la rotación alrededor de un
enlace sigma (aproximadamente 5 kcaVmol para el 1,3-butadieno). d q ;”-t S-cis s-cis a pesar de que la estereoqufmica de cada doble enlace es (E). o trans / s-(runs H,i’ CH, s-cis y {Z) o cis, en cado doble enlace Cuando la función dieno forma parte de un sistema cíclico, las estructuras S-cis y s-trans representan compuestos diferentes; su
interconversión no puede ocurrir sin que se rompan los enlaces. s-cis S-(runs PROBLEMA DE ESTUDIO 9.33. Clasifique cada uno delos siguientes dienoscomo s-cis 6 S-trans. Indique cud es interconvertible con su otra forma. La reaccibn de Dieis-Alder Secci6n 9.16. 433 En una reacci6n de Diels-Alder, el dieno debe tener la confomci6n S-cis y no la s-
trans. En algunas estructuras (como el 1,3-butadieno), losconf6meros S-cis y struns son fhcilmente interconvertibles.En otros sistemas didnicos (como en sistemas cíclicos), el. idmero S-transno experimenta reacci6n. Algunos dienos S-cis que pueden usarse en una reaccibn de Diels-Alder: B. EjemplosdereaccionesdeDiels-Alder Usando el simbolismo
de las f6rmulas de líneas podemos representar la reacci6n de Diels-Alder que se present6 en la pbgina No43 1 de la manera siguiente: o el diem el dien6flo O el producto El diendfilo tiene generalmente otra insaturaci6n grupo (unaldehído en el ejemplo anterior) que no participa directamente en la reacci6n de adici6n. Este grupo, sin embargo,
aumenta la reactividad del doble enlace carbono-carbono del dien6filo (el C =O sitio de reacci6n) por atracci6n de electrones. (Recudrdese que el carbono del tiene carga parcial positiva.) A continuación se dan algunos ejemplos de los tipos de dienos y dien6filos que se emplean en la reacción de Diels-Alder. Se puede ver con estos ejemplos la
versatilidad de esta reacci6n en la síntesis de compuestos cíclicos. Alguenos y alquinos Capitulo 9 434 Industrialmente, se preparan varios insecticidas por reacciones de Diels-Alder. CI Diels-Alder c1 c1 CI CI c1 CI clordano clwO Diels-Alder (‘I -!%L CI CI C1 c1 c1 aldrin dieldrín PROBLEMAS DE ESTUDIO 9.34. Rediga los productosde l a s reacciones
de Diels-Alder: o O 9.35. Sugiera una sfnntesis para el siguiente compuesto. (Sugerencia: Puede usarseunalquinocomo diedfilo) . C. Estereoquimica de la reaccih deDiels-Alder Una reacci6n deDiels-Alderesunaadici6n estereoespecifica. H un dien6filo cis cis- O sin-concertada y, por 10 tanto, I CHO un producto cis Hay dos formas en las queun dieno
puede aproximarse aun dien6filo. En algunos casos pueden formar dos posibles productos. Los dos modos de adici6n se denominan Polimeros Seccidn 9.17. 435 endo (interna) yex0 (ektema), comopuede verse en los siguientes ejemplos.La adici6n endo es la que generalmente se favorece, probablementedebido a las interacciones favorables de los
orbitales pi del doble enlace que se esta formando y los orbitales pi del grupo insaturado. En el producto endo de nuestro ejemplo, el grupo carbonilo del dien6filo est6 truns al puente; en cambio, en el producto e m , el C = O del dien6filo est6 cis al puente. , , puente trans al puente ~ ~ ~~~ PROBLEMAS DE ESTUDIO 9.36. Pronostique el
productode la siguiente reacci6n (incluya la estereoquimica): O 9.37. I1 H COCH,CH, CH, H &or, La siguiente reacci6n de Diels-Alder puedeproducirdos ciclohexenos isom6ricos. LCuAIesson sus estructuras?. CH, I CH,=CHC=CH, + CH,=CHCHO calor S E C C I ~ N9.17. Polímeros Los polímwos son moléculas gigantes, o macromol&ulas. Los
polimeros naturales incluyenproteínas (talescomo la seda,lasFbrasdelosmúsculosylasenzimas), polisac&ridos (almid6n y celulosa), hule o caucho y kidos nucleicos. Los polímeros hechospor el hombreson casi tanvariadoscomo los polimeros naturales. Usamos ropas depoliéster, nos sentamos ensillas de vinilo y escribimos sobre mesas de formica.
Nuestras alfombras pueden hacerse depoliéster, fibra poliacníica o polipropileno. Los aviadores usan paracaídasdenylon.Pintamos las paredesconpinturasde latex y protegemoslospisosdemaderaconpoliuretano. Los autom6vilespuedentener los neumiiticosdehule sintéticoylastapicerías de vinilo.Lasvajillas puedenserde melamina. Otros productos
poliméricos Fomunes incluyen envolturas para alimentos, 436 Alquenos y alquinos Capítuio 9 revestimientos de tetl6n para sartenes, cepillos de pelo, cepillos de dientes, pegamentos, aislantes elktrims, jams de plhtico, vhlvulas para el m&n, parabrisas para a v i o n e s iy la lista podria continuar! La tecnología demacromolkulas se ha convertido en un
gigante en el mundo de la industria. Los polímeros se pueden clasificartres engrupos generales: elas~bmeros,aquellos polímeros que tienen propiedades elbticas, como el hule;fibras, polímeros para tejer, como el algod6n,laseda o elnylon; y pl&sticos quepuedenserhojasdelgadas (envolturas para la cocina), s6lidos duros y moldeables (tubería,
juguetes paraniños), o revestimientos (acabado de coches, barnices). La multiplicidad de propiedades depende de la variedad de estructuras posibles en los polímeros. Muchospolímerosútilessepreparanapartirdealquenos y en esta secci6n discutiremos algunos de ellos. Otros tipos de polímeros se tratarb en las secciones apropiadas en otras parte de
este texto. Un polímero (del griego, “muchas partes”) esta hecho de miles de pequeñas unidades repetidas: los rnondrneros (del griego “una parte”). En una reacci6n de polimerizacibn,losprimerosproductossonlos dimeros (“dospartes”),despuéslos trimeros, los tetrheros, y finalmente, desputs de una serie de pasos de reaccih, los polímeros. L o s
polímeros que trataremos aquí se llaman polimeros de adicih, debido a que se forman por la adici6n deun mon6mero a otro sin p6rdida de btomos 0 grupos. Un polímero sintético generalmente se nombra conel nombre de su mon6mero precedido de poli-. Por ejemplo, el etileno forma el polímero simple polietileno, el cual se usa para bolsas de
limpieza y tuberías de plbstico. --unidades monodricas repetidas CH,=CH, O*,calor, p s i 6 1 1 o catalizador etileno el mon6mero f i \ 1 -CH2CH,-CH,CH,-CH,CH2polietileno el polímero Las ecuaciones de polimerizacidn se representan convenientemente de la forma siguiente, donde x se usa para indicar “un número @ande”. x CH,=CH, catalizador “-+
~CH,CH& Frecuentemente, lob grupos terminales de las macromoléculasno son conocidos -pueden originarse de impurezas en la mezcla de reacci6n. En algunos casos, los grupos terminales pueden controlarse. No obstante, las propiedades de un polímero e s t h gobernadas casi totalmente por el tamafio de la moldcula polim6rica y no por los
grupos terminales, Para indicar la estructura bbsica del polímero, es habitual no incluir losgrupos terminales en la f6rmula, a menos que se conozcan específicamente. A. Polimeros por radicales libres Una forma usualde polimerizaci6n de alquenos es mediante un mecanismo de radicales libres. La polimerizaci6n comienza por acci6n de un catalizador
o un iniciador tal como O, o un per6xido. El polimero resultante se forma un porproceso de propagaci6n en cadena. Consideremos la polimerizaci6n del propileno como ejemplo: Polimeros Secci6n 9.17. 437 Reacci6n global: propileno polipropileno - usodo para agombrasy tapicerías ROOR Iniciacibn: 2RO. Propagacibn: Te6ricamente, el crecimiento de
la cadena podría continuar indefinidamente, lo cual por supuesto no sucede. Los pasos de terminaci6n de la polimerizaci6n son los Dos radicales pueden pasos típicos de termhacih la de reacciones por radicales libres. desproprci6n. (En las encontrarse y unirse, o dosradicalespuedenexperimentar se usan paraindicarqueen la reacci6n
f6rmulassiguientes,laslíneasonduladas interviene una molkula mucho m& grande que la que se muestra.) Acoplamiento: CCH,~H I CH, + CHCH,I I CH, - +CH,CH-CHCH,+ 1 1 CH, CH, terminado Desproporcibn: Hay dos formas por las cuales el propileno @a unirse consigo mismo para formar polipropileno: (1) cabeza-cola, 6 (2) cabeza-cabeza y cola-
cola. cabeza-cola cabeza-cabeza coh-coh \ h El polipropileno esun ejemplo de polímerocubezu-cola.Discutamos el por qu6 de esta orientaci6n de los mon6meros. Un radical libre intermediario m& estable significa un estadode transici6n de menor energía y una velocidad de reacci6n mayor. Alquenos y alquinos Capitulo Y De las dos posibles formas de
ataque en un radical libre, una conduce al radical libre primario menos estable, mientras que la otra conduce al radical libre secundario m9s estable. La formaci6nrepetitivaderadicaleslibressecundariosconducea la uni6n cabeza-cola de los mon6meros de propileno. - + CH,=CH R. I RCH,-eH CH.3 RCH-CH, y no I 1 CH, 2", CH 3 I-, m h estable menos
estable R C H ~ C H - C H ~ C ' H etc. I CH, I CH, Puedensintetizarse gran númerodepolímerosapartirdealquenosmediante reacciones anfilogas a las de etileno y propileno. cloruro de vinilo c l opolivinilo m de (PVC) se usa en pisos, tuberfas, recubrirnientos exteriores para casas, discos y bolsas paro la basura CH.3 x CH,=C I I CO,CH, metacrilato de
metilo polimetacrilato metilo de Plexiglas y Lucita estireno poliestireno se uso poliestireno en cepillos de dientes y en la preparacibn de espumas Un químico no se limita a usar un mon6meroÚnicoen la producci6nde un polímero. Para lograr las propiedades deseadas, puede usar una mezcla de dos, tres, o aún miis monbmeros. Una mezcla de dos
mon6meros diferentes da como resultado un copolimero, tal como el Saran (usado en envolturas para cocina). .Y CH,=CHCI cloruro de vinilo + I CH,=CC!2 1 ,laiclometeno (vinilideno) c l o m de caralizador e f-C'H2CHCI-Ct12CC12-); Saran un copolimero (no necesariamente o l t e m t e) 9.17. Polimeros Secci6n ~~ 439 ~ PROBLEMAS DEESTUDIO
9.38. El monhero d e l repbn es CF,= CF,. ~Cuhles la estructura del tefl6n? 9.39. El orlón tiene la f6mula j c d estructura l laes de su monbmem? Hasta 1955,la mayorfa de los polimeros de adici6n se preparaban a traves de radicales libres. Sin embargo, en ese aiio Karl Ziegler y Giulio Natta introdujeron una en el premio nueva tknica para la
polimerizaci6n. Estos dos químicos recibieron,1962, Nobelporsudescubrimiento: un tipodecatalizadorquepermite elcontroldela estereoquimicade un polímerodurantesuformaci6n. (Un catalizadorZiegler-Natta usado frecuentementees (CH,CH,),Al acomplejado con TiCl,.)El catalizador ZieglerNatta reacciona con el alqueno monom6rico y despues se
inserran nuevos mon6meros entre el catalizador y el polímero en crecimiento. + CH,=CH, - “CH,CH,“CH,CH, etc. B. Polimeros de adicih 1,4 Los dienos conjugados pueden polimerizarse mediante adici6n 1,4. El productoaún contiene insahuaciones; por lo tanto, el polímero podrfa contener todas ias unidades cis, todas las unidadesnuns o una mezcla
de unidades cis y nuns. La siguiente ecuacibn muestra la polimerizaci6n 1,4por radicales libres del isopreno. iniciador 2-metil-l,3-butadieno (isoprene) poliisopreno todo -cis (hule natural) El hule, caucho o goma natural espoliisoprenocondoblesenlaces cis. E l polhero nuns, llamado gutapercha, es un polimero duro usado como recubrimiento en las

pelotas de golf y para rellenos temporales de dientes. La raz6n de la diferencia en las propiedades de estos dos polímeros se discutir6 en la Secci6n 9.17D. Ninguno de estos polímeros se sintetiza en la naturaleza a partir del mismo isopreno, como se creía antiguamente. Realmente, su precursor es el 6cido meval6nico (Secci6n 20.5). 440 Capitulo 9
Alquenos y alquinos PROBLEMA DEESTUDIO 9.40. El neopreno, desarrolladoen 1932, fueelprimercaucho o hulesint6tico.Seusaenarandelas, tuberias y cosas parecidas. El neopreno es el polímero cabeza-cola todo -trans del 2-clor0-1,3butadieno. ¿Cu&l es la estructura de este polimero? C. Polímero de adici6ni6nica A d e d s de por adici6n de
radicales libres, los polímeros pueden formarse por adici6n cati6nica~reacci6nque procede a travts de un intermediario carbocati6nico. Puede usme un kid0 como H,SO, 6 AlCl,, para formar el carbocati6n inicial. (Este procedimiento no se usa para la síntesis del polietileno, debido a la dificultad para formar un carbocati6n primario.) - CH, H' e=(!-
CH., CH 3 I C'H,- X - + Nu- M) hay rcacci6n SN1 6 SN2 un hologenuro de arilo Sin embargo,bajociertascircunstancias, un halogenurode arilo puedesufrir una reacci6n de sustituci6n nucleoMica a r d t c i a . Aunque esta reacci6n parece similar a una reacci6n S,1 6 SN2,es totalmente diferente. Tambitn difiere de la sustitucih electrofilica, ya que no se
inicia como tsta por E+, sino por Nu-. La reactividad de los halogenuros de arilo frente a los nuclehfilos aumenta en la presencia de sustituyentes que sustraen electronesd e l anillo. Es decir, el efectode los sustituyentes es opuestoal que ejercen en las reacciones de sustituci6n electrofilica aromática. Aquí, un sustituyente que sustrae electrones hace
que el anillo sea menos rico en electrones y m& atractivo frente a un nucle6filo atacante. fenol p-nitro-fenol clombenceno p-cloro-nitrobenceno / NO1 1-cloro-2,4,6trinitro-benceno 2,4,6-uinitro-fenol (bcido pihico) un explosivo Además delOH- y H,O,otros nucle6filos tambikn pueden reaccionar con cloruros de arilo activados. 500 Capitulo 10
Aromaticidad, benceno y bencenossustituidos Se cree que el mecanismo de la sustituci6n nucleofílica ammhtica procede por uno de los caminos siguientes.El primero es atravks de un intermediariocarbani6nico. Si el anillo est6 activado frente a la sustituci6n nucleofilica por un grupo atractor de electrones, la reacci6nprocedepor un
mecanismoendosetapas: (1) adicidndel nucldfilo para formar un carbanitin (estabilizado por el grupo que atrae electrones), y (2) p6rdida subsiguiente del ion halogenuro. :OH carbanih intermediario A pesar de que el intermediario carbani6aico es inestable y reactivo, esta estabilizado en alguna medida por resonancia y por dispersi6n de la carga
negativa por el grupo atractor de electrones. Las estructuras en resonancia deeste intermediario muestranque un grupo atractorde electronesconducea unamayor estabilizaci6n del intermediario carbanibnico, cuando estbcomo sustituyente en orto o para que cuando esta como sustituyente en meta. Cuando el sustituyente es orro opara, la carga
negativa est6 en posici6n adyacente al grupo atractor en electrones en una estructura en resonancia. En el caso del grupo nitro, hayuna estabilizaci6n adicional debido a que el grupo nitro ayuda a dispersar la carga negativa por resonancia. 3, Estructuras en resonancia para el intermediario p-sustituido: / ..:¿j / + N o-r H estabilizacidn adicional \ Para
el intermediario m-sustituido (no hay estabilizaci6n adicional): PROBLEMA DE ESTUDIO 10.1 8. 1s estructurasenresonanciaparaelintermediariocarbani6nicoenlareacci6ndelhidr6xid0 de sodio y o-cloro-nitrobenceno. Si en el anillo no hay grupos atractores de electrones, la sustituci6n nucleofílica aromhtica es m 6 s difícil y procede por una segunda
secuencia mecanística. En estos casos, se cree que la reacci6n procede a travCs de un bencino intermediario. rior Halobencenos y sustituci6n nucleofilica aromftica clorobenceno bencino Secci6n 1 O. 15. 501 anilina La estructura del bencino es nocomo la de un alquino. Los dos Atomos de carbono del anillo que tienenun triple enlace entre ellosesth
unidos por un enlace sigmaS$spz y por superposici6np-p (la nube pi ammAtica). Estos dos enlaces son los mismos se forma por superposici6n lateral de dos orbitales que en el benceno. El tercer enlace spz, los que originalmente se empleaban en la formaci6n de los enlaces con H y X. La Figura 10.12 muestra esta superposici6n. Debido a la geomehía
rígida del anillo y a los 6ngulos desfavorables de los orbitalesspz, esta superposici6nno puede ser muy buena. El nuevo enlace es muy dkbil, y el bencino es un intermediario altamente reactivo. Se piensa que la formaci6n del bencino intermedio en la reacci6n del clorobenceno con NaNH, en amoníaco líquido ocurre por la siguiente ruta: \- 3. :NH,
bencino Elbencinoexperimentalaadici6nxfipidade un nucle6filo para producir un carbani6n que puede tomar un prot6n del NH, para dar el producto (anilina, en este caso) y otro ion NH,-. un carbani6n Una reacci6n interesante del bencino intermediario es su reacci6n de Diels-Alder sobre la flecha en la ecuaci6n siguiente) con el antraceno (cuya
estructura se encuentra para producir un compuesto poco común llamado tripticeno. el “diem” el diendfilo H tripticeno sp visra * 6ngulo normal de 120” no conduce a una buena superposici6n sp”sp’ -S lateral vista FIGURA 10.12. El enlace en el bencino intermediario. Capítulo 1 O 502 Aromaticidad, benceno y bencenos susrtuidos PROBLEMA DE
ESTUDIO 10.1 9. Con el fin de probar la existencia del bencino como intermediario en la sustituci6n nucleofílica m d t i c a , se diseii6 un experimento en el cual el clorobenceno se trata con sodamida (NaNH,) en amonfaco líquido. El clorobenceno semarc6 previamente con carbono-14 en la posici6n C- c1. (a) (b) Si estareacci6nprocede de acuerdo al
mecanismo queinvolucra al bencino,¿cual.sena la distribuci6n de carbono-14 en el producto anilina; esto es, en qu6 posiciones y en qut porcentajes se encontraria el ciubonc~l4? ~Cuslseríaladistribuci6nde carbono- 14: sila reacci6n procediese por un simpledesplazamiento nucleofílico? SECC16N 10.1 6. Uso de compuestos bencCnicos en síntesis Las
posibilidades que tienen el benceno y sus derivados en síntesis se muestran en la Tabla 10..7. Dado que las reacciones de sustitucidn electrofílica arom6tica tienen menos limitacionesen la materiaprima,Cstassondemayorusoen el laboratoriocomo reaccionessintbticasquelasreaccionesdesustitucidnnucleofílicaarom6tica.(Para llevar a cabo una
sustitucibn nucleofílica aromAtica, un químico debe emplearun anillo con grupos atractoresdeelectrones;de otra manera,debe“forzar”lascondiciones como se indica en las ecuaciones de la phgina 499.) Un químico puede necesitar hacer uso del ingenio cuando emplea las reacciones de sustitucidn electrofílici aromhtica para preparar compuestos
bencenicos sustituidos. Por ejemplo si estamos preparando m-cloro-nitrobenceno, no debería elegirse la cloracidn como primera etapa porque esta reaccidn colocada en el anillo un grupo orco, para-director. La nitracibn subsiguiente dm’a o- y p-cloro-nitrobencenopero no el mcloro-nitrobencenodeseado.Seríamejorempezarconlanitracidnyaque el
grupo nitro es un mera-director. En trabajos sínt6ticos con bencenos sustituidos, el orden de las reacciones de sustitucidn es muy importante. p-clom- o-cioronitro-benceno nitro-benceno m-cloro-nitrobenceno sllet&&helectr*. C6H6 + FeX, + HNO, + RX + R,C=CHR ' H2S04 + AIX, AIX ' "--% HX O I1 + RCX + SO, C6H5X C,H,NO, C6H5R
C6HsCR,CH,R O I1 *IX3 H SO "-% C6H,CR C,H,SO,H fenor 10.15 10.15 anilid 7.10 1O. 13A, 13.3C, 13.K CHO I C,H,OH - 10.13C 10.13D 10.14B donde Y es C6HSN=NC6H4Y pzo compwsto OH,NH,,etc. "Se puede & i ra anilina (sbcci6n 10.14) bse puede reducir a un alquil-bcnccno (Sccci6n 1I . 14C) 5e puede convertir a C& 6 C&OH (Semi61110.16) '
L apreparafih de sales de arildiazonio se explica en la Secci6n 10.14A. En la Figura 10.I 1 numen algunas reacciones especfficas de estas sales. se 10.14B 504 Capítulo 10 Aromaticidad,benceno y bencenossustituidos Tambikn puede ser necesaria la conversibn de un grupo en otro. Por ejemplo, la reducci6nde un grupo nitro a un grupo amino, esta
reacci6nes la vía para preparar anilinas m-sustituidas. En primer lugar, puede nitrarse el benceno, despues someterse a una sustituci6n enmeta y , finalmente, elgrupo nitro puede reducirse agrupo amino. Br Br sal m-bromo-anilina de amina Las arilaminas tambibn se pueden convertir en sales de aril-diazonio, lo cual hace posible una gran variedad
de productos de sustituci&n,tal como se muestra en sinetico, al analizar los compuestos aromhticos la Figura10.1l . Desde un punto de vista cada grupo nitro debe ser considerado comoun grupo diazonio en potencia. meta-director orto, para-director a'esplozable fdcilmenre NaNO, HCI Para solucionar con Cxito problemas sintdticos, a menudo se
requiere el conocimiento de las caracterfsticas químicas individuales de los compuestos aromfiticos. Por ejemplo, la anilina no experimenta reacciones de Friedel-Crafts-debido a que el grupo amino (un grupo bkico) reacciona con los Acidos de Lewis. una base El nitrobenceno tampoco experimenta reacciones de Friedel-Crafts; en este MSO, la falta de
reactividad se debe a la desactivacih del anillo por el grupo nitro atractor de electrones. o 0 I/ R X o RCX ~0~ A no hay sustituci6n arodtica AIX, nitrobenceno El grupo kid0 sulf6nic0, al igual que el p p o diazonio, se elimina fticilmente de un anillo aromatic0y por lo tanto puede ser desplazado por diversos reactivos. Los fenoles, por ejemplo, pueden
prepararse a partir de kidos aril-sulf6nicos al igual que de sales de diazonio. Resumen kid0 como vapor 505 benceno bencen-sulf6nico fenol Br kid0 p-hihxi-bencen-sulo \ Br 2,4,6-mbmmo-fenol PROBLEMA DE ESTUDIO 10.20. Muestre c6mo sintetizarih los compuestossiguientesa partir delbenceno: (a)m-cloro-anilina; (b) n-pentil-benceno; (c) 1
,Zdifenil-etano;(d)trifenil-nietano. Un compuestu a r o d t i c o es una clase de compuesto que gana una estabilizaci6n importante por delocalizaci6n de electrones pi. Para ser aromatico,un compuesto debe ser cíclico y plano. Cada atorno del anillo debe tener un orbital p perpendicular al plano del anillo, y los orbitales p deben contener (4n 2)
electrones pi (regla de Hiickel) . El benceno y otros compuestos aromaticos experimentan reacciones de sustitucih dectrofilica arodtica. En la Tabla 10.7 se muestra unresumende estas reacciones. + Una segunda sustituci6n da como resultado los is6meros orto y para o bien idmeros meta, dependiendo del primer sustituyente (vhease la Tabla Los
10.6). grupos orto, para-directores (excepto R) tienen electrones que pueden ceder al anillo por resonancia. Donacidn de electrones p o r resonancia: n n 506 Capitulo 10 Aromaticidad, benceno y bencenos sustituidos Donacidn de electrones por efecto inductivo: Todos los grupos orro, para-directores, exceptoX, activan el anillo entero frente a la
sustituci6n electrofílica. Las posiciones otro ypara son las posicionesde sustituci6n preferidas debido a la estabilizaci6n por resonancia adicional de sus intermediarios. Todos los grupos meta-directores y X desactivan el anillo frente una a sustituci6n ckctrofnica posterior por sustracci6n de electrones. desactivados frente a E + activa frente a Los
alquil-bencenos contienenunaposici6nbencíhcaquees muchos reactivos. X,, hr X I CHCH, Los fenoles son m h hcídosquelosalcoholes y contienen un anillo altamente activado frente a la sustituci6n electrofílica aromhtica. Se pueden esterificar con un anhidrido. Las hidroquinonas (1,2,- y 1,4-dihidroxi-bencenos) sufren oxidacci6n reversible a quinonas.
Las aril-amhas se pueden convertir a sales de aril-diazonio por reacci6n con HONO . Estas sales son estables aO" y altamente reactivas frentea diversos nuck6filos (Figura 10.11). ArNH, NaNO 4 ArN,' C1HCI o" Nu- ArNu i- N, + CI- Los halobencenos no experimentan reacciones sN1 6 sN2, pero X puededesplazarseenreaccionesde
sustituci6nnucleofílica Promptica, especialmente si el anillo es activado por grupos atractores de electrones, tales como el NO,. 507 Problemas de estudio PROBLEMA DE ESTUDIO 10.21. Dibujelaestructuradecadauno de l o s siguientescompuestos: (a) o-dideutero-benceno; (b) 1,3,5-tricloro-benceno; (elm-bromo-tolueno; (d) p-bromo-nitrobenceno;
(e) 4-bromo2,3-dinitro-tolueno; (f) dcido m-cloro-benzoico; (g) isopropil-benceno. 10.22. Asigne un nombre a cada uno de los siguientes compuestos: i 10.23. D6 las estructuras y los nombres de todos los isheros de (a)monobromoanilina; (b)monoclomfenol; y (c) dinitrotolueno. 10.24. ~Cuillesde los siguientes compuestos POQian ser arodticos?
(Sugerencia: En muchos casos, la regla de Hiickel se puede extrapolar a estructuras con m C de un anillo.) H azuleno dianion d e l ciclooctatetraeno 10.25. El calor de hidrogenaci6n del benceno es -49.8 kcaYmol y el del 1,4-ciclohexadienoes kcal/mol. Calcule AH para la conversi6n d e l benceno a 1,Cciclohexadieno. - 59.3 10.26. Calcule la energia de
estabilizaci6n adicional por conjugaci6n del doble enlace en el estirew (C,H,CH = CH,), a partir de los siguientescalores de hidrogenaci6n:estireno, -76.9 kc& mol; benceno, -49.8 kcaUmol; propeno, -28.6 kcaUmol. 10.27. El naftaleno sufre sustituci6n arodtica electrofflica en la posici6n a: z Pronostique los productos orghicos delas reacciones
demonosustituci6ndelnaftalenocon cada uno de los siguientes g r u p o s de reactivos: I1 (e) CH,CCI, AICI, 508 Capitulo 10 Aromaticidad, benceno y bencenos sustituidos 10.28. Algunasvecesseusaelnitrobencenocomodisolventeenlas dquilaciones de Friedel-Crafts. ¿Por que la reacci6n del nitrobenceno no interfiere con la reacci6n deseada? 10.29. Las
reacciones de acilaci6n de Friedel-Crafts se pueden llevar a cabo con aahidridos de Acido así como con halogenuros de hcido: 0+ II II CH,C-OCCH, *IC1’ + O k H 3 + HOCCH, II anhMrido de &ido *pronostique el producto de las reacciones del benceno con AlC1, como catalizador y: 10.30. iQuC compuesto de cada uno de los siguientespares es m&
reactivo en la bromaci6n arodtica? O (a) acetanilida(C6HSNHCCHd 0 bemeno (b) bromobenceno o tolueno (c) p-xileno p-dimetil-benceno)o Acido p-toluic0 (hido p-metil-benzoico) (d) m-dinitro-benceno o m-nitro-tolueno (e) clorobenceno o m-dicloro-benceno 10.31. Setíale cada unade los siguientes grupos como orto, para-director o como meta-
director: 10.32. En solucibn ttcida, el &ido nitroso (HONO)reacciona con algunos compuestos aromhticos de manera similar a lareacci6n del Acido nítrico. (a)Escriba una ecuaci6n que muestrela formacidn del electr6filo. (b) Escriba la ecuaci6n que muestre la sustituci6n electmfilica del fenol por esta especie. (Incluya la estructura del intermediario.)
10.33. Pronostique los principales productos organices: (a)etilbenceno + C1, (b) etilbenceno + Br, (c) estireno + Mn0,- hv Problemas de estudio (e) tolueno + I-cloro-propano + H,SO,humeante (f) estireno + excesode (d)tolueno (g)1-propil-benceno H, 509 AICI, NI ---"+ 200 . I 0 0 atm + ciclohexeno HF --"-+ (un kid0 de Lewis) 10.34. Pronostique los
principales productos organices: O 11 AICI, C,H,CH2CH,CH2CCI AICI, (b)tolueno + 1-cloro-2-metil-propano --"+ benceno (c) 1-cloro-2-buteno , (a) " + + con un exceso de ácid0 nítrico 10.35. Explique l a s siguientes observaciones: (1) Tratamiento de benceno fumante y ácido sulfúrico produce m-dinitro-benceno, pero no el producto hinibido. (2) Bajo
l a s mismas condiciones, el tolueno produce 2,4,6-trinitro-tolueno (m). 10.36. La monobromaci6n del anillo de un dietil-benceno produce tres bromo-dietil-bencenos is6meros (dos formados en pequeña proporci6n). DB las estructuras del dietil-benceno y los productos bromados. 10.37. Prediga los productos principales de la monocloraci6n aromática
de los siguientes compuestos (a) clorobenceno; (b) o-dicloro-benceno; (c) m-bromo-clorobenceno; (d) m-xileno; (e) acetofenona (vCaselaTabla 10.1); y -(f) (triclorometil) benceno (C,H,CCI,). 10.38. Prediga los productos mayoritarios de la mononi2aci6n aromtíticade los siguientes compuestos: 10.39. iC6mo sintetizm'a cada uno de los siguientes
compuestos a partir de benceno (suponiendo que puede separar los is6meros orto, meta y para)? (a) anis01 (C,H,OCH,) m-dibromo-benceno (c) fenil-2-propanol 2 (e) (9) Bter bencil-metlico (b) tícido tereftdico (D-HO,C-C,H,"CO,H) (d) m-nitro-fenol (f) 1,l -difenil-etano 10.40. Sugiera síntesis para los tres kidos nitrobenzoicos a partir de tolueno. 10.41.
¿Que iones se forman cuando el trifenil-metano1 se trata con H,SO, concentrado? Sugiera una raz6n para la formaci6n de estos iones. 51O Capitulo 1 O Aromaticidad, benceno y bencenos sustituidos 10.42. Pronostique los productos org6nkos principales: + NaNO, + HCI o " (b) p-naftil-amina + NaNO, + HCl o " (c) [el producto de (a)] + CuCN KCN
(d) [el producto de (b)] + fenol (a) p-etil-anilina 100') 10.43. Complete las siguientes ecuaciones: + HzNNH2 (c) OzN"(@-Cl calor " + 10.44. Pronostique el producto orghico principal de la reacci6ndelbenceno limaduras de hierro como catalizador). c m IC1 (añadienuo 10.45. (a) Sugiera una raz6n que explique por quk la anilina (con unPK, de 9.4) es
aproximadamente un mill6n de veces menos bhsica quela ciclohexil-amina,CJi,,NH, (pK, = 3.3). (b) LEsperm'a que la p-nitro-anilina fuese m&o menos basica que la anilina? LPor quk? 10.46. (a) El ficido 2,4,5-(tricloro-fenoxi)-ac6tico (llamado 2,4,5-T) es un herbicida que forma parte del "agente naranja", el cual se us6 como desfoliante en la guerra de
Viet Nam. El 2,4,5-T se sintetiza calentandoun benceno tetraclorado conNaOH metandlico, seguidode tratamiento con CICH,CO,Na y acidificaci6n. Escriba las ecuaciones paraestas reacciones. (b) Un subproducto de esta síntesis es la 2,3,7,8-tetracloro-dibenzoidioxina(llamada tambikn 2,3,7,8-TCDD, o simplemente dioxim), la cual es altamente
t6xicay no es fhcilmente biodegradable. Sugiera un mecanismo para la formacidn de 2,3,7,8-TCDD. 61 2,4,5-T 2,3,7,8-TCDD Problemas de estudio 51 1 10.48. Sugiera sintesis para los siguientes compuestos empezando Con benceno, tolueno o fenol y otros reactivos adecuados. (Suponga que se pueden separar los is6meros orto, metu y para.) (a)
acetato de 2,4,6-tricloro-fenol (b) bromo-difenil-metano (c) p-nitro-acetofenona (d) CH3-Q--CN o (e) p-fluom-tolueao CHO 10.50. Existen tres dibromobencenos,quesefundena 87", 6" y -7", respectivamente. El is6mero un mononitro-dibromobenceno.El idmero dibromo dibromo que se funde a 87' produce ~610~ que se funde a 6"produce dos mononitro-
dibromobencenos. El idmero dibromo que se funde a -7" produce tres mononitro-dibromobencenos.Empleando estos datos, asigne las estructuras de los tres dibromobencenos. 10.51. La cetona de Michler se usa como un producto intermediario en la industria de colorantes. Se intetiza a partir de fosgeno (C1,C = O) y un exceso de N,N-dimetiladna
con ZnCL, como catalizador. Sugiera una estructura para la cetona de Michler. I N.N-dimetil-anilina 10.52. Cuando se clora el bromobenceno, se puedenaislar dos compuestos is6meros (A y B , C&BrCl). La bromaci6n de A da varios productos idmeros de composici6n CJ-i,Br,Cl, mientras que la bmmci6n de B da dos idmeros (C y D)de composici6n
C&Br,Cl. El compuesto C es id6ntico a uno de los compuestos obtenidosde la bromaci6n de A; sin embargo, D es diferente de todos los compuestos isom6ricos obtenidos de la bromaci6n de A. Dc l a s estructurasde A , B , C y D. OCH,CH=CH, '*Or & (OH 512 Aromaticidad, benceno y bencenos sustituidos Capjtulo 10 10.54. Sugiera mecanismos para
las reacciones siguientes: O (a) benceno /I + FCH (b) t-butil-benceno 2 benzaldehído + Br, AlHr, > bromobenceno + propeno 10.55. I a reacci6n del o-cloro-tolueno con KNH, en NH, líquido produce una mezcla de o- y mCH,C&NH,. No se observa el isómero para. Una reacci6n similar con p-cloro-tolueno da my p-CH,C,H,NH,, pero no el idmero orto.
Finalmente, el m-clorotolueno dalos tres isómeros. Escriba ecuaciones para estas reacciones (con los intermediarios). 10.56. Un compuesto C6H,C1 se trat6 con HNO, y H,SO,. Los productos de esta reacci6n se trataron despuks con Fe y HCI. En la Figura 10.13 se da el espectro de RMN de uno de los productos de esta reacci6n. ¿ C M l es la
estructura de este componente? iCu&lesserían las estructuras de los otros componentes de la mezcla obtenida? i ? 5 .o I 4.0 FIGURA 10.13. Espectrode RMN para el Problema 10.56. 10.57. Un compuesto con la f6rmula C,,H,,O da el espectro de RMN que se muestra en la Figura 10.14. Su espectro de infrarrojo presenta una fuerte absorci6n a
aproximadamente 1750 cm" (5.75 *m). ¿Cu&les la estructura del compuesto? Problemas de estudio FIGURA 10.14. Espectro de RMN para el Problema 10.57. FIGURA 10.15. Espectro de RMN para el Problema 10.58. 513 Capitulo 1 O 514 Aromaticidad,benceno y bencenos sustituidos 10.59. Por tratamiento con HNO,,un compuesto arodtico
monosustituido di6 dos productos isomkricos, A y B. Tratamiento de A con NaOH seguido de CHJ, di6 C. De forma idkntica, el compuesto B, di6 el compuesto D. En la Figura 10.16 se dan los espectros de infranojos de A, B,C y D. La reacci6n deC con Fe y HCl seguido de tratamiento conbase, di6 E. Siguiendo este mismo procedimiento, el compuesto
D di6 el compuesto F. En la Figura 10.17 se dan los espectros de RMN de E y F. LCufiles son las estructuras del compuesto original, A, B, C, D, E y F?. Longitud de onda (m) NIímero de onda (cm") S 6 7 . 8 9 10 12 .... NIímero de onda (cm") FIGURA 10.16. Espearos de infrarrojos para el Problema 10.59. (continúa) 15 Problemas de
estudio Longitud de onda (km) 515 516 Capitulo 10 Aromaticidad, benceno y bencenos sustituidos 1 O0 o Hz TMS 8.0 so0 4.0 5.0 7.0 o ppm O Hz 400 A j i TMS 1 6.0 I 5 .o . 4 .O FIGURA 10.17. Espectros de RMN para el Problema 10.59 . CAPíTULO 11 Aldehídos y cetonas L os aldehídos y cetonas son sólo dos de las muchas clases de compuestos
orgAnicos que contienen grupos carbonilos. Una cetona contiene dos grupos alquilo (o arilo) unidos al carbono carbonííico, mientras que un aldehido tiene un grupo alquilo (o arilo) y un úromo de hidrógeno unidos al carbono carbonílico. O II O It RCHO un aldehido R"C"H R-C-R 0 o RCOR una cetona Otros compuestos carbonílicos, tales como los
hcidos carboxílicos y los tsteres, su tienen grupos electronegativosunidosalcarbonocarbonflico;enconsecuencia, química es ligeramente diferente a la de los aldehídos,y cetonas. El estudio de estos otros compuestos carbonílicos serh explicado en capítulos posteriores. SECCl6N 11.l. Nomenclatura de aldehídos y cetonas En el sistema IUPAC, el
nombre de un aldehído deriva del correspondiente alcano mediante el cambio de la letra -o final por -al. No es necesario numerarla cadena; al carbono del grupo aldehído " C H O se le asigna siempre el número 1, O O II CH,CH II CH3CHCF1 I CI IUPAC: etanal O II CH,CH=CHCH . 2-cloropropanal 2-butenal Capitulo I I 518 Aldehidos y cetonas Las
cetonas se nombran sustituyendo la -o final del nombredel alcano por -ma. Se usa un número si es necesario. O O 0 2,4-pentanodiona IUPAC: ciclohexanona 2-pentanona Los nombres triviales de los aldehídos y cetonas comunes se utilizan ampliamente. Los aldehídos se nombran a 'partir de los ácidos carboxílicos correspondientes, cambiando la
terminación -ico u - o h p o r el sufijo -aldehído y quitando la palabra ácido. La Tabla 11.1 proporciona algunos ejemplos. La propanona se llama normalmente acetona, pero las otras cetonas sencillas se nombran aveces utilizando el nombre del grupo funcional. Al nombrede los grupos alquilo o aril0 unidos al grupo carbonilo se le añade la palabra
cetana. O O IUPAC: CH,CCH,CH, CHjCCH, (CH,)~CHC('(CHA), pmpanona butanona trivial: O II I/ acetona metil-etil-cetona II 2,2,4-trimetil-3-pentanona isopropil-t-butil-cetona Para indicar las posiciones de los dtomos de carbono de una molécula, respecto al grupo carbonilo, se pueden utilizar letras del alfabeto griego. Se denomina átomo de
carbono alfa (a)aquél que ocupa la posición adyacente al grupo C = O. Al átomo de carbono siguiente se le llama beta (p), luego gamma (y), delta (6) y así sucesivamente, de acuerdo con el alfabeto griego. En ocasiones, se utiliza la última letra del alfabeto griego, omega (o),para designar el carbono terminal de una larga cadena hidrocarbonada,
independientementede la longitud de ésta. Las agrupaciones (o Atomos) unidos a un átomo de carbono a, se denominan grupos a;si éstas están unidas al carbono 0, se lesllama gruposP . TABLA 11.l. Nombres triviales de algunos Acidos carboxilicos y aldehídos Acido carboxílico Aldehido " O O II HCOH II HCH ácido f6rmico formaldehído O O I1
CH,COH II ácido acetic0 CHJCH acetaldehído O O I1 CH,CH,COHpropi6nico ácido II CH,CH,CH propionaldehído O O I1 CH,CH,CH,COH butírico ácido II CH,CH,CH,CH butiraldehído O e ! O H Bcido benzoic0 C ! H benzaldehído Preparaci6n de aldehídos O / O 0 519 Br una $-dicetoma carbono a 1 1.2. y cetonas Secci6n un a-bronw-aldehiab carbono
$ O O O II II ll BrCH2CH2CH,CH,CC,H, Br(CH,),,CCH, Br(CH2),,CCH,CH3 todas son o bromo-cetonas Cuando los aldehídosy cetonas se nombran por sus nombres triviales, se pueden utilizar letras griegas; no así si se utilizan las normas de la IUPAC. puesto que, de hacerlo así, se mezclm'an dos sistemas de nomenclatura. o I1 O o C H , C H , C IIH
CH3CHCH I Br IUPAC: 3-fed-ppaaal 2-bromo-propanal trivial: $-fed-propionaldehido a-bromo-pmpionaldehido S E C C I ~ NI 1.2. Preparacibn de aldehídos y cetonas La manera m¿%común de sintetizar un aldehídoo cetona de estructura sencilla, en el laboratorio, es por oxidacidn de un alcohol. Las aril-cetonas se pueden preparar por reacciones de
acilacidn de Friedel-Crafts.En la Tabla 11.2 se muestran las ecuaciones generales para estas reacciones. CH,(CH,),CH,OH - + 1-heptanol c 9 3 3 II CH3(CH,),CH heptanal q 3 3 "%OH HJCHCH, O + H,CrO, CH,CHCH, - Qo 60" mentd O 85 % (CH3),CH-~"CH3 p-isopropil-tolueno + O CH3CCI II cloruro -AICI "S de acetilo I1 (CH3)*CH- 5-isopropil-2-
metil-acetofenona 55 % Elformuldehído es uno de los m8shportantes aldehídos, se utiliza como reactivo, como desensibilizantenasd en desodorantesde pabilo y como preservativo para mues- Capítulo I 1 520 AIdehidos y cetonas TABLA 11.2. Resumen de la sintesis de laboratorio de aldehídos y cetonas” Reacción Sección aldehídos: CrO RCHzOH
alcohol lano O I1 7.13C RCHO (I) LiAIH[OC(CH3)3J, RCC1 (2) H , O cloruro de &ido + 13.3C RCHO eetmas: H CrO R,CHOH uRzC=O alcohol 20n0 O I1 RCCl 7.13c O R ’Cd 11 2 RCR’ 13.3C cloruro de Acid0 aril-cetonas: O O 10.9E aldehídos y cetOnaSpolifuncionales se pueden preparar por reacciones de condensaci6n y alquilaci6n. las cuales se e x
p l i c d en elCapitulo 14. %S tras biológicas, es un gas. Sin embargo, se transporta y almacena convenientemente en disolución acuosa (formalina = 37% de formaldehído y 7-15% de metano1 en H,O) O como polímero o trímero sólido. AI calentar cualquiera de estas preparaciones se libera el formaldehído gaseoso. formalina (HCHO + H20) 7 -
CH20CH20CH20CH20- i para-fonnaldehido 0 I1 calor HCH metanal (formaldehído) 7 trioxano P.f. 62°C El acetaldehído, conpuntode ebulliciónpróximoalatemperaturaambiente (207, también se transporta o se guardaconvenientemente comotrímero o como tetr6mero cíclico. El acetaldehído se utiliza como intermediario enla síntesis industrial del
6cido acético, anhídrido acético (Sección 13.4A)y otros compuestos. El grupo carbonilo Secci6n 1 1.3. 521 CH, I CH 3 CH cbo, ,CH-O, O / CH I I O'CH I CH,CH 'O-CH /o I I O calor CH,CH / I CH, CH, o I1 CHCH, etanal (acetaldehído) parddehído P.e. 125°C sedante e hipndtico utilizado como cebo de caracoles P.f. 246°C El grupo carbonilo El grupo
carbonilo está formado por un átomo de carbono con hibridación sp2, unido a un átomo de oxígeno mediante un enlace sigma y otro pi. (Ver Figura 2.21 para la representación de los orbitales.) Los enlaces sigma del grupo carbonilo esdn situados enun plano, formando ángulos de enlace de aproximadamente 120" alrededor del carbono con
hibridación sp2. El enlace pi que une los átomos de carbono y oxígeno se sitúa por encima y por debajo del plano deestos enlaces sigma. El grupo carbonilo es polar, debido a que los electrones que forman el enlace sigma, y especialmente los que constituyen el enlace pi, e s a desplazados hacia el átomo de oxígeno que es más electronegativo que el
carbono. El átomo de oxígeno del grupo carbonilo tiene dos pares de electrones de valencia no compartida. Todos estos hechos estructurales coplanaridad, enlace pi, polaridady electrones nocompartidos-contribuyena la reactividad del grupo carbonilo. O* /i = m .'fi. electrones no compartidos 2.85 D El doble enlace carbono-carbono aislado no es
polar. Para que se produzca reacción generalmente se necesita que un agente electrofílico ataque a los electrones del enlace pi. Sin embargo, el doble enlace carbono oxígeno es polar, aunque no experimente ataque electrofílico. Un compuesto carbonílico puede ser atacado indistintamente por un agente electrofílico o uno nucleofílico. Muchas
reacciones del grupo carbonilo implican una protonación inicial del titomo de oxígeno. Esta protonación conduce a un aumento de la carga positiva sobre el Estructuras en resonancia para un grupo carbonilo protonado 522 Capitulo I 1 Aldehidos y cetonas carbono carbonílico, de tal forma que dicho átomo de carbono es atacado más fácilmente por
agentes nucleofilicos dCbiles. SECCl6N 11.4. Propiedades físicas de aldehidos y cetonas Las características especiales del grupo carbonilo influyen en las propiedades fisicas de aldehídos y cetonas. Como consecuencia de lapolaridad de este grupo, se originan atracciones intermoleculares dipolo-dipolo, lo cual se traduce en que los aldehídos y
cetonas tengan punto de ebullici6n más alto respecto aquellos compuestos no polares de peso molecular comparable. (Tabla 11.3) En una pequeñaproporción, algunos iones pueden ser solvatados por aldehídos y cetonas (por ejemplo, el NaI es soluble en acetona). CH 3 O OH CH3CHCH3 CH3CCH3 CH3CHCH3 P.e. 56" P.e. 82.5" II I P.e. - 12" I
Debido a los electrones no compartidos del oxígeno, un compuesto carbonilico puede formar enlaces de hidr6geno (no lo puede hacercon otro compuesto carbonílico, a menos que Cste tenga un hidr6geno 6cido disponible para el enlace). :O:-- - -H-O II R-C-R I H TABLA 11.3. Propiedades físicas de algunos aldehídos y cetonas Nombre común o trivial
Estructura P.e. "C Aldehidos: formaldehido acetaldehído propionaldehído butiraldehfdo benzaldehldo HCHO CH,CHO CH,CHzCHO CH3CH2CH2CH0 C,H,CHO -21 20 Solubilidad en H,O 76 178 cu x! 16 gil00 mL 7 g/ 1O0 mL ligeramente 56 cc metil-etil-cetona 80 26 g/lOO m L acetofenona 202 insoluble benzofenona 306 insoluble 49 cetonas: acetona
Propiedades espectrosc6picas de aldehidos y cetonas Seccibn 1 1.5. 523 El resultadode estafacilidadparaformarpuentesdehidr6gen0,esyuelos aldehídos y cetonas de bajo peso molecular, al igual que los alcoholes, son solubles enagua (Tabla 11.3). Sinembargo, puestoqueentresus propias molCculasno se pueden formar puentes de hidr6gen0, los
puntos de ebullici6n son marcadamente m&, bajos que los de los correspondientes alcoholes. SECCI~N 1 1 .s. Propiedades espectroscópicas de aldehídos y cetonas A. Espectros de infrarrojo El espectro de infrarrojo es útil para la identificaci6n del grupo carbonilo de un aldehído o cetona. (En la Tabla 11.4 se muestran los picos de absorción
característicos.) Sin embargo,otroscompuestostambikntienen grupos carbonilo(ácidos carboxílicos, ésteres, etc.). POIesta raz6n, el hechodeque un grupo carbonilo est6 presente no significa que un compuesto desconocido sea necesariamenteun aldehído o una cetona. ~~~~~~ ~ ~ ~~ TABLA 11.4. Absorci6n infrarroja caracteristica de aldehldos y
cetonas. Posicibn de la absorcibn .Tipo de vibracibn cm" w aldehídos: alargamiento C-H del " C H O 2700-2900 alargamiento C = O 1700-1740 3.45-3.7 5.7-5.9 cetonas: alargamiento C = O 1660--1750 5.7-6.0 Para los aldehídos se puede hallar una evidencia, que mutuamente se corrobora, en los espectros de infrarrojo y de RMN,a causa de la
absorci6n única del hidr6geno aldehídico. Desafortunadamente, lascetonas no se puedenidentificarpositivamentepor métodos espectrosc6picos. El procedimientousual consiste eneliminarotros compuestos carbonílicoscomoposibilidades. Así, si un determinadocompuestono es aldehído, ácido carboxilico, Cster, amida, etc., probablemente es una
cetona. La absorci6n C = O dealdehídos y cetonas aparece hacia los 1700 cm-' (alrededor de 5.8 Fm). Si el grupo carbonilo está conjugado conun doble enlace o anillo bencénico, la posici6n del pico de absorci6n se desplaza afrecuenciasligeramente mfis bajas (alrededor de 1675 cm", o 6 pm, para las cetonas). La Figura 1 1.1 muestra los espectros de
infrarrojo de la ciclohexanona (no conjugada) y la 2-ciclohexenona (conjugada). El alargamiento CH del grupo aldehído, cuya absorci6n aparece justamente a la derecha dela absorci6n delCH aliffitico, es característica de un aldehído. Generalmente, se encuentran dos picos en esta regi6n. En la Figura 11.2, se puede apreciar c6mo se evidencian
claramente los dos picos del CH de un aldehído; sin embargo, el pico que estA más pr6ximo a la absorci6n del CH alifático generalmente esta oculto por Csta. 524 Capitulo 1 1 Aldehidos y cetonas Propiedades espectrosc6picas de aldehídos y cetonas Seccibn 1 1.5. 525 PROBLEMA DE ESTUDIO 11 .l. Asigne el espectro infrarrojodelaFigura O O II (a)
C,H,CCH,CH, 11.3 a una de las siguientes estructuras: II (b) CH,(CH,),CH=CHCH Longitud de onda (pm) B. Espectros de R M N Los electrones de un grupo carbonilo se ponen en movimiento por la acción de un campo magnético externo, al igual que los de un doble enlace o los de una nube pi aromática. El campo molecular inducido resultante tiene
marcado efecto sobre la absorción de R M N del protón aldehídico. Como se vio en la Sección 8.7B,la absorción de R M N de un protón aldehídico se desplaza a campo bajo (6 = 9-10 ppm, fuera de la zona de absorción usual). Este grandesplazamientose origina en los efectos aditivos de la desprotección anisotrópica debida a los electrones pi y de la
desprotección inductiva debida al carbono positivo del grupo carbonilo. E1 grupo carbonilo no afecta tan profundamente los hidrógenos OL de aldehídos y cetonas. La absorción de RMN de los protones CY (6 = 2.1-2.6 ppm), aparece a campos ligeramente más bajos que la absorción de otro CH (alrededor de 1.5 ppm) a causa del efecto atractor de
electrones delátomode oxígeno electronegativo. Los efectos de esta desprotección debida al efecto inductivo se ponen de manifiesto en el espectro de RMN del butanal (Figura 11.4) y de la fenilpropanona (Figura 11.S). En un aldehído, el desdoblamiento del protón aldehídico puede ser utilizado a veces para determinar el número de hidrógenos CY.
En el espectro del butanal, aparece el protón del grupo “CHO como un triplete, lo cual indica la existencia de dos hidrógenos CY. ~~~~ ~ ~ PROBLEMA DE ESTUDIO 11.2. Uncompuestocon fórmula molecular C,H,O tieneelespectrode Figura 1 1.6. iCu6l es la estructura de este compuesto? RMN que se muestraenla 526 Capitulo I I Aldehidos y
cetonas FIGURA 11.4. Espectro de RMN del butanal, mostrando el desplazamiento qulrnico relativo de los protones a, p y y, y del protbn aldehldico. FIGURA 11.5. Espectro de RMN de a fed-propanona. FIGURA 11.6. Espectro de RMN para el problema 11.2. SECCI~N11.6. Adici6n de reactivos al grupo carbonilo O I1 R-C-R General: OH + H-NU R-C-
R I -+ Nu I 1- un hidrato OH CH,"C"CH, + H"OCH3 I, H+ C H , " CI" C H , OCH, I un hemicetal OH CH,"C"CH, + H-CN ,I C H , " C -I C H , I \/ CN U M cianhidrina 528 Capitulo I I Aldehidos y cetonas Las reactividades relativas de aldehídos y cetonas en reacciones de adición se pueden atribuir, en parte, a la magnitud de la carga positiva sobre el
carbono carbonílico. Una mayor carga parcial positiva significa una reacividad más alta. Si la carga parcial positiva se dispersa en la moltcula, entonces el compuesto carbonílico es más estable y menos reactivo. El grupo cabonilo se estabiliza por los grupos alquilo adyacentes, porque estos grupossondonadores de electrones. Una cetona con dos
grupos R , es alrededor de 7 kcal/mol más estable que un aldehído con sólo un grupo R unido al carbono carbonílico. El formaldehído, que no tiene grupos alquilo, es el más reactivo de todos los aldehídos y cetonas. O O R-C-R una O II I1 cetonu II R-C-H H-C-H un aldehído formaldehído incremento de reactividad PROBLEMA MODELO Ordene los
siguientes aldehídos en orden creciente de reactividad CH,CHO, ClCH,CHO, Cl,CHCHO,C1,CCHO: Soluci6n: El cloro es un atractor de electrones. El carbono carbonílico se hace mucho m á s positivo y, por consiguiente, mucho mds reactivo a medida que tenga más átomos de cloro unidos al carbono a. Por lo tanto, el orden de reactividad'es el orden
en que aparecen, siendo el menos reactivo el CH,CHO y el más reactivo el C1,CCHO. 0 . C H , -?HO C'I,C'+" C'HO estabilizado desestabilizado Losfactores estéricos influyen tambiénen las reactividades relativas de aldehídos y cetonas. Una reacción de adición al grupo carbonilo lleva a un aumento del impedimento estérico alrededor del carbono
carbonílico. sp2 menos R impedido sp' mds impedio K Los grupos voluminosos unidos al carbono carbonílico producen mayor impedimento estérico en el producto final de la reacci6n (y en el estado de transición). El producto resultantetiene mayor contenido energético por las repulsiones estéricas. Una cetona muy impedida es, por consiguiente,
menos reactiva que un aldehído o una cetona menos impedida. La carencia de impedimento estérico es otra razón de que el formaldehído sea más reactivo que otros aldehídos. O O II CH,C'H2CH,CCH,CH,3 una etil-cetona p-" I1 CH,CH,CH,CCH, una metil-cetona reactividad deaumento o I1 CH,CH,CH,CH un aldehido Secci6n I 1.7. Reacci6n con agua
529 PROBLEMA DE ESTUDIO 11.3. Un aldehído o cetona experimenta con etanol una reacci6n reversible, catalizada por hcidos, según la ecuacidn precedente. Una serie de compuestos carbomlicos se hacen reaccionar con etanol en presencia de trazas de H,SO,, hasta que se alcanza el equilibrio. En los siguientes pares de compuestos jcu6I de ellos
dark lugar a un mayor porcentaje de producto de adicidn, en la mezcla en equilibrio? (a) 3-pentanona o ciclopentanona (b) 2-pentanona o 3-pentanona (c) 2-pentanona o pentanal (d) 2-clorociclopentanona 6 2-metilciclopentanona S E C C I ~ NI 1.7. Reacción con agua El agua se puede añadir al grupo carbonilo para dar un 1,l-diol, llamado gem-diol o
hidrato. La reacción es reversible y el equilibrio generalmente tiende hacia el lado carbonílico. OH O II + H20 CH,"C"CH, acetona I E CH,"C"CH, I OH un hidrato Se conocen hidratos estables, pero son la excepción mhs que la regla. El hidrato de cloral (un hipnótico y principal ingrediente del "Mickey Finn"*) es un ejemplo de un hidrato estable. La
formalina tambitn contiene un hidrato estable del formaldehído. O I1 C1,CCH cloral de hidrato + H J O e CI,CCH(OH), cloral O I1 HCH + H20 formaldehído HCH(OH), m formalina Tanto el formaldehído como el cloral son m8s reactivos que muchos otros aldehídos o cetonas a causa de la gran cantidad de carga positiva sobre el carbono carbonílico.
En el formaldehído no hay grupos alquilo, que ayuden a dispersar la carga positiva. En el caso del cloral, el grupo C&C- fuerte atractor de electrones, intensifica la carga positiva, eliminando la densidad electrhica. Comparemos las constantes de equilibrio de las reacciones de hidrataci6n del *En los EE.UU., se
ledaelnombre"MickeyFinn"alasbebidasalcoh6licastratadas ocultamente con alguna sustancia medicamentosa. 530 Capitulo I 1 Aldehidos y cetonas cloral (conun carbono carbonílicomis positivo) y de la acetona (con una carga positiva mis dispersa). ¡Las constantes de equilibrio se diferencian en'un factor de 106! O I1 CI,CCH OH I + H,O e CI,CCH
3CCH(OH) z 1 = 3000 [Cl,CCHO][H,O] K= I OH O II CH,CCH3 OH + H,O I K = [CH,C(OH),CH,I tz='_ CH3CCH3 I [CH3COCH,J[HIOJ = 0.002 OH PROBLEMA DE ESTUDIO 11.4. LCUsles de los siguientes compuestos pronosticaria que forman hidratos estables? Explique. SECCldN 11.8. Reacción con alcoholes De la misma forma que el agua, se
puede añadirun alcohol al grupo carbonilo.En la mayoría de los casos como ocurre en la adici6n de agua, el equilibrio se desplaza hacia el aldehído o cetona libres. El producto resultante de la adici6nU MdemolCcula de alcohola una de aldehído, se denomina hemiacetal, mientras que el producto resultante de la adici6n de dos molkculas de alcohol a
una de aldehído (con pkrdida de H,O) se llama acetal. (Para productos cet6nicos, se utilizan los drminos hemicetal y cetal. Todas estas reacciones se catalizan mediante trazas deicidos fuertes. General: O RCH I1 I RCH OR' R OH. I I OH n un aldehfdo - CH3CH acetaldehído m H OCHzCH3 I CH3CH I OH un hemiacetal RCH c " un hemiacetal
CH,CY,OH, I I OR' H f un acetal (dos OR sobre OH y OR sobre C oI1 OR' KOH. CH,CH,OH. n H,O C) , . OCH ,CH CH,CH I OCH,CH, un acetal + H,O 1 1.6. Reacci6n con alcoholes Secci6n 531 PROBLEMA MODELO J X las estructuras de los compuestos orghicos que e s t b presentes en una soluci6n metan6lica de ciclohexanona que contiene trazas de
HCl. Soluci6n C'H,OH. H' hemicetal cetal PROBLEMAS DE ESTUDIO 11.S. ~Cu&lde las siguientes estructuras contieneun grupo hemiaceMicoo hemicetfílico y cull contiene un grupo acetAlico o ceMico? Seiiale con un círculo e identifique cada grupo. 11.6. Escribalasestructurasdelalcohol y delaldehído o cetonanecesariospara de los compuestos
indicados en el problema anterior. preparar cada uno El mecanismo de las reacciones reversiblesde aldehídos y cetonas con alcoholes es el típico de muchas reacciones de adici6n de compuestos carbonílicos catalizados por Acidos: una sucesi6n de protonacionesy desprotonaciones degrupos que contienen oxígeno. Protonacion: un aldehfdo
estructuras en resonancia de un aldehído protonado Ataque del R'OH: OH OH "H + I R-C-H I :OR' un hemiacetal protonado un hemiacetal Las etapas más importantes del mecanismo de formaci6n de un acetal a partir delhemicetal son,nuevamente,protonaciones y desprotonaciones,acompañadasde p6rdida de agua. La formación de un acetal a partir
del hemicetal es, por lo tanto, una reacción de sustitucidn, en dos etapas, de un grupo OH por un grupo OR. 532 Aldebidos y cetonas Capitulo 1 7 Protonaci6n y pérdida de agua: un hemiacetal un carbocatión Ataque de/ R’OH: :iiU’ I -ti’ G - R-7-H I OR’ un acetal PROBLEMA DE ESTUDIO 11.7. Un carbocati6n es un intermediario en la formaci6nde un
acetal. ¿Esperada queeste carbocati6n hemiacemico fuera mas o menos estable que un carbocati6n alquílico comparable? ¿Por quC? R-C-€I I contra + R-C-H I R’ :OK’ El equilibrio entre un aldehído, un hemiacetal y un acetal generalmente se desplaza hacia la forma aldehído. En una mezcla en equilibrio, por lo general encontramos una gran cantidad
de aldehído juntamente con pequeñas cantidades de las formas hemiacetálicas y acetzilicas. Existe una excepción importante a esta regla general. Una molkcula que tiene un grupo OH en posción y ó S (1,4 6 1 3) respecto a un grupo carbonilo aldehídico o cetónico, puede experimentar una reacción intramolecular para formar un anillo hemiacetálico
de cinco o seis miembros. Estos hemiacetales ciclicos se favorecen sobre las formas aldehídicas de cadena abierta. (3 H,c-GH~~H /' \:c\q Ecp2 H~-CH, (3 (4 -0. H, -“o e ”‘ CH, \- H2C”-C.H, Ef carbono hemiacercflico ,-.y- tiene unidos un grupo \;OH OH y / un OR favorecido La razón por la cual los hemiacetales cíclicos son tan importantes es que la
glucosa y otros azúcares contienen grupos oxhidrilo en posición y y 6 respecto a grupos carbonilos; por lo tanto, los azúcares forman hemiacetales cíclicos en disolucidn acuosa. Este tema ser6 explicado en la Sección 18.4. CHzOH I I 1 OH H glucosa un azúcar CIH20H I I 0H favorecido SeccMn 1 1.9. Reacci6n con dcido cianhidrico ~ ~~ 533 ~
PROBLEMA DE ESTUDIO 11.8. Prediga los productos hemiacethlicos o hemicetálicos cíclicos que pueden existir en disoluciones (Un estereoiacuosasde (a) 5-hidroxi-2-hexanona y (b) 1,3,4,5,6-pentahidroxi-2-hexanona. sómero de (b) es lafructosa, o azúcar de uvas). En la mayoría de los casos no se puede aislar un hemiacetal. En cambio, en ;oluciones
no ácidas los acetales son estables y se pueden aislar. (Naturalmente que en solución ácida los acetales estánen equilibrio con sus aldehídos). Si se desea obtener un acetal mediante reacción de un aldehído y un alcohol, se debe emplear un exceso de alcohol con el fin de conducir las etapas de la reacción hacia el producto final. Un método, que
también ayuda, para desplazar el equilibrio hacia la forma acekllica, es la eliminación de agua a medida que se va formando. En este tipo de reacción, los mejores resultados se obtienen cuando se trabaja con acetales ciclicos. O I1 CH,CH + WOCH,CH,OH acetaldehído 1,2-etanodioI (etilenglicol) H’ P‘CH 2 ‘@H 2 e ’ C‘H,CH 1 + H,O cíclico un acetal
Un grupo de protecci6n es una agrupación molecular cuya m i s i h es la de proteger de una determinada reacciónuna grupo funcional, mientras que dicha reacción tiene lugar en otra parte de la molécula. El grupo de protección mencionado debe ser inerte a la mencionada reacción, pero debe ser fficilmente eliminado cuando dsta ha finalizado. Si
una reacción deseada se puede realizar en condiciones alcalinas, los acetales y cetales son grupos efectivos de protección de aldehídos y cetonas. Por ejemplo, si se bloquea un grupo aldehído mediante formación de un acetal, se puede oxidar un doble enlace que pueda existir en la misma molécula, sin que el grupo aldehído se oxide a ácido
carboxílico. Proteccibn: CH,=CHCH propenal (acroleína) + HOCH, I HOCH, / un acetal Oxidacibn del dobleenlace y regeneracibn del grupo aldehido: (glicerddehído) SECCI~N I 1.9. Reacción con ácido cianhídrico El k i d 0 cianhídrico (P.e. 26”) se puede considerar como un gas o como un líquido de bajo punto de ebullición. En operaciones normales
de laboratorio se utiliza como un gas, pero con el empleo de un aparato especial, se puede utilizar como un líquido (y en algunos casos como disolvente). Frecuentemente, el HCN se obtiene directamente en la mezcla de reacción apartir de KCNo NaCN y un ácido fuerte. El Bcido cianhídrico .”””. _”_” 534 Capitulo 1 7 Aldehídos v cetonas es tóxico y
particularmente insidioso, ya que el olfato humano puede detectar su olor sólo a niveles que pueden ser letales. De la misma forma que el agua y los alcoholes, el ácido cianhídrico se puede adicionar al grupo carbonilo de un aldehído o una cetona. El producto obtenido en ambos casos se denomina cianohidrina. o I1 OH I + HCN + e R--C"R R-C-R
General: I Ch un aldehído o cetona una cianohidrina :o, +H a b CH,CH I CH,CH-CN L cianohidnna del acetaldehido 75% acetaldehído El ácido cianhídrico es un acldo demasiado débil (pK, = 9.3) para aiiadirse directamente a un grupo carbonilo. Las adiciones que dan mejores resultadosrequieren unas condiciones de reacción ligeramente alcalinas.
En estas condiciones aumenta la concentración de ion cianuro y la adición tiene lugar mediante ataque nucleofílico de CN- sobre el grupo carbonilo. Aunque los nucleófilos dtbiles (tales como H,O y ROH)requieren de catálisis ácida para unirse al grupo carbonilo, el CN- fuertemente nucleofílico no requiere un catalizador. HCN: a + :OH I e R-C-H R-C-
H f :CN: + :CN: ,,O HCN I CN: a I R-C-H I +CN- CN: Las cian6,hidrinasson intermediarios muy útiles en síntesis. Por ejemplo, el grupo CN se puede hidrolizar a grupo carboxilo o se puede reducir a grupo CH,NH,. (Las reacciones del grupo CN se discutirán en el Capítulo 13.) OH OH I (CH,)?CCN H ? O Y I I (CH,)ZCCO,H ~cido-2-hidroxi-2-metil-
propanoico un a-hidroxi Bcidu cianohidrina de la acetona OH I (CH,),CCH,NH, l-amino-2-metil-2-propanol un $-amino-alcohol El milpits o cochinilla de tierra (Apheloria corrigutu) lleva su propio generador de gas venenoso en forma de mundelonitrilo, una cianohidnna almacenada en sus glhdulas defensivas. Cuando el milpiés es atacado, la
cianohidrina se mezcla con una enzima que la descompone en una mezcla de benzaldehído y HCN, la cual se lanza Ueacci6n con dcido cianhidrico Secci6n 1 1.9. 535 sobre el depredador repeliendo así el ataque.Un solo milpits puede emitir suficiente Es interesante hacer notar que a pesar de que el HCN como para matar un rat6n. mandelonitrilo
benzaldehído y HCN tienen diferentes estructuras, todos ellos tienen el mismo olor de almendras amargas. Prunus (en las que se incluyen ciruelos, cerezos y duraznos) En plantas del gknero a ls cianohidrinas se biosintetizan y almacenan como derivados de azúcares en l a s almendras de loshuesos. La amigdalina y el laetril son las m h
conocidasdeesta cianohidrinas. (Estos dos compuestos e s t h estructuralmente relacionados;en realidad, laamigdalinasevendefrecuentementecomolaetril.) Ya quelascianohidrinasse no se deben comer en cantidad las almendras pueden hidrolizar enzim8ticamente a HCN, de las cerezas y de otras especies de Prunus. glucosa &ido glucur6nico CH,OH
OCH C,H, HO OH OH HO OH OH lWtlil amigdalina (“ninilo glicosídico levorrotaorio’’) PRO8LEMAS DE ESTUDIO 11.9. Sugierauna síntesis p6ra el kido lhctico CH,CH(OH)CO,H, a partir deetanol y 11.1O. Los aldehídos y las cetonas no impedidas estCncamente (principalmente las productos bisulfíticos de adici6n solublesenaguacuandosetratancon
acuoso concentrado. O I1 RCH HCN. metilcetonas) dan bisulfito desodio OH + Na’ -SO,H I ” + RCH-SO,- Na+ producto bisulffico de adici6n Esta reacci6n se emplea algunasveces para separarun aldehído o cetona de compuestosorghicos insolubles en agua. (El aldehído o cetona se regenera por tratamiento de la soluci6n acuosa de bisulfito que lo
contiene, con hcido o base.) de adici6ndelacetal(a)Sugiera un mecanismoparalaformaci6ndelproducto,bisulfítico dehído. (b) Explique c6mo podrían separarse los siguientescompuestos(enunasoluci6n de Cter dietílico) unosdeotrosporuna sene de extracciones: Acid0 heptanoico, 4-heptanona y heptanal. 536 Capitulo I 7 Aldehidos y cetonas SECCI~N 1
1 .IO. Reacción con amoníaco y aminas A. Iminas El amoníaco es un agente nucleofílico, y al igual que otros nucleófilos, puede atacar al carbono carbonílico de aldehídos y cetonas. La reacción se cataliza por trazas de ácidos. En principio, podemos imaginar la primera etapa de la reacción como una simple adición del amoníaco al grupo carbonilo. El
producto de adición obtenido es inestable y puede eliminar agua para dar una imina, un compuesto que contiene la agrupación C = N. H’ + H-NH, RCH u* una imina Las iminas nosustituidas formadas apartir de NH, son inestables y se polimerizan cuando se dejan en reposo. Sin embargo, si en lugar de amoníaco se utiliza una amina primaria (RNHJ
se forma una imina sustituida más estable (llamada a veces base de Schiff). Los aldehídos aromáticos (tal como benzaldehído) o arilaminas (tal como anilina) dan las iminas más estables, aunque se pueden usar otros aldehídos, cetonas y aminas primarias. O II CH,CH + ’ H,N -H20 CH,CH=N acetaldehido una imina O + H,NCH(CH,)2 -’ - HO :
ONCH(CH,,), isopropil-amina ciclopentanona una imina El mecanismo de formaci6n de la imina es esencialmente un proceso en dos etapas. La primera etapa es la adición de la amina nucleofílica al carbono carbonílico parcialmente positivo, seguido de la ptrdida un de protón del nitrógeno y la protonación del oxígeno. Etapa I , adicibn: co: -11 RCR : o
:- + R’NH, rapids ’ -+ u* I :OH dpida I RCR c====== RCR R’YH, I R’N IH La Etapa 2 es la protonación del grupo OH, el cual se puede perder posteriormente como agua en una reacción de eliminación. Etapa 2, eliminaci6n: :OH I R,CNHR’ ripi& ~ ~ H,O lenta R , C ~ N H R ’a R ~ c = P ~ H R *,- -H’ ripi& R,C=NRJ la imina Reaccibn con amoniaco y
aminas Seccidn 1 I . 1O. 537 Este tipo de reacción de dos etapas se conoce a menudo como reacción de adicióneliminación La reacción de formación de la imina depende del pH.¿Por qué? Consideremos las dos etapas del mecanismo. La primera etapa es la adición de la amina libre, no protonada, al grupo cabonilo. Si la solución es muy ácida, la
concentración de la amina se vuelve ínfima Si sucede esto, la etapa que generalmente es rápida, se hace lenta, y de hecho se convierte en la etapa determinante de la velocidad en la secuencia. En medio dcido: --+ RNH,+ / RNH, + H+ t- + no es nucleofílico La segundaetapa en la reacción es la eliminación del OH protonado como agua. Al contrario
dela primera etapa adici6n (la dela amina), velocidad la dela segunda etapa aumenta al aumentar la concentración de ácido. (Recuérdese que el grupo OHes una base fuerte y un grupo saliente pobre, mientras que el - O H , + puede partir como agua, base débil, y, por consiguiente, un buen grupo saliente.) Por lo tanto, un aumento en la acidez hace
que la Etapa 2 se apresure, pero la Etapa 1 será más lenta. Inversamente, si disminuye la acidez, la Etapa 1 se apresuraá pero la Etapa 2 será más lenta. Entre estos dos extremos esta el pH óptimo (alrededor de pH 3-4), al cual la velocidad de la reacción total es la mhima. A este pH, algo de amina está protonada y algo está libre para iniciar la
adición nucleofílica. Tambiéna este pH, hay suficiente ácido para que eliminaci6n la proceda a una velocidad razonable. PROBLEMAS DE ESTUDIO 1 1.1 1.$or qué una aril-amina contiuce a una imina mis estable que la isopropil-amina? 1 1.12. ~ C u es n la geometxía de CH,CH = NCH,? LEsperm’a que este compuesto tuviera alguna forma
estereoidmera? 11.13. ~ C 6 m oprepamía cada una de las siguientes iminas a partir de compuestos carbonílicos? NH B. Transaminaciónbiológica La iminas sonintermediarias importantes en la biosintesis de a-aminoácidos, RCH(NH,)CO,H, que se emplean en el organismo para la síntesis de proteínas. Si la dieta no contiene las proporciones
requeridas de los aminoácidos necesarios, en algunos casos el organismo convierte un aminoácido no necesario en otro necesario por una reacción de transaminaci6n. El proceso involucra la transferencia de un grupo amino del aminoácido no necesario a un cetoficido. 538 Capitulo 1 I Aldehidos y cetonas Transarninacih R R aminoácido cerodeido
inicial inicial cetdcido aminocfcido nuevo W O Se cree que la reacción procede a traves de una serie de iminas intermediarias: CO,H R I I CHO + H,NCH aldehído unido I e CH=NCHI I - R CO,H I I CH N " C "I R R I nIo R CO,H + I I C=O -H,O a I -1 R' R CO,H I CH N " C G===! R C02H COZH I CHzNH2 G===! aminokido inicial R I I R a una enzima
CH,NH, COzH R -H,O R I I + CEO R cerodeido nuevo CO,H CH=NCH H,O I I e CHO +H,NCH R' R' I R' 1 I I aminoácido nuevo cetoácido inicial C. Enaminas Los aldehídos y cetonas reaccionan con aminas primarias para dar iminas. Con aminus secundarias (R,NH), dichos compuestos carbonílicos conducen a iones iminio, que posteriormente
reaccionan para dar enaminas (vinil-aminas). La enamina se forma por p6rdida de un protón del átomo de carbono p respecto al nitrógeno, con la consecuente formación de un doble enlace entre los átomos de carbono (Y y p. Las enaminas son intermediarias muy útiles en síntesis. Las encontraremos de nuevo en el Capítulo 14. doble enlace entre los
carbonos dimetil-amina una amina 2- un ion una iminio PROBLEMA DE ESTUDIO 11.1 4. Prediga los productos de la reacción de ciclohexanona con: (a) CH,NH, (b) (CH,),NH (c) C N H 11.1 5. .Pronostique l a enamina que se forma en la siguiente reacción: enarnina Reacci6n con hidrazina y compuestos relacionados 539 Secci6n 1 I . 1 l . S E C C I ~
NI 1.I I. Reacción con hidrazina y compuestos relacionados Las íminas se hidrolizan fhcilmente (mediante agua). La etapa inicial de la hidrdisis, es la protonaci6ndelnitr6genoimínico. Si un grupo electronegativo est6 unidoal nitr6geno im'nico, la basicidad de este Btomo se reduce y no ocurre la hidrólisis. H3C, /c=N n \ H3C H* H e muchos H,C\ \ H /
C=O + NH, H 3C una imina H20 H3C\ ,* C=fi / ,"- . 'H* L YNH2 atractor de electrones H3C\ ,C=N " + H3C no H +/ \ NHZ se favorece Los productosdeltipo imínico formados apartirdealdehídos y cetonas y un compuesto nitrogenado del tipo H,N-NH, o H,N--OH (reactivos con un grupo electronegativo unido al nitrógeno) son bastante estables. TABLA
11.5. Algunos compuestos nitrogenados que forman productos de sustituci6n estables con aldehídos y cetonas Nombre con RCHO Producto Estructura hidroxilamina HONH, RCH = NOH una oxima hidrazina H,NNH, RCH = NNH, una hidrazona RCH = NNHC,H, fenil-hidrazina una fenil-hidrazona RCH=NNH 2,4-dinitro-fenilhidrazina una O I1
semicarbazida RCH=NNHCNH, H,NNHCNH, 2,4-dinitro-fenil-hidrazona O I1 una semicarbazona Capítulo 1 1 540 Aldehídos y cetonas En la tabla 11.5 se da una lista de una serie de compuestos nitrogenados que reaccionan con aldehídos y la mayor parte de las cetonas para dar productos tipo imina estables. H Kc\ / H3C\ Ci . C=O + H,NNHz c " H3C
hidrazina H JC hidrazona acetona / C=NNH, acetona O + ciclopentanona H,NNHC,H, 1i + de la O N N H C , H , fail-hidrazina + H20 + H,O fed-hidrazona de la ciclopentanona Las hidrazonas y otros productos que se dan en la Tabla 11.5, en especial las 2,4-dinitro-fenil-hidrazonas,ó DNFH, de peso molecular alto, son generalmente sólidos. Estos
derivados se utilizaron extensamente como medio de identificación, antes del masivo uso de los espectrbmetros. Una cetona líquida, de estructura desconocida, se podía transformar en su DNFH sólida, purificar posteriormente por cristalización y unavez pura, comparar su punto de fusión con el de otras DNFH de estructuras conocidas. _ _ _ ~ ~
PROBLEMADEESTUDIO 11.16. Predigaelproductode l a reacci6n de: (a) butanona con semicarbazida; (b) ciclohexanona con 2,4-dinitro-fenil-hidrazína; y (c) acetofenona (C,H,COCH,) con hidrazina. S E C C I ~11.1 N 2. ~- ~ La reacción de Wittig En 1954,George Wittig dió a conocer un método general de síntesis de alquenos, a partir de compuestos
carbonílicos y de iluros de fosjionio. Esta síntesis se denomina reacción de Wittig. R R \ / C=O + (C,Hs),P=C / U' \ U' un iluro un aldeh ido o cetona de fosjonio - a partir u, R / C=C R' ~p : i x:; R un alqueno del iluro (C,H5), trifenilóxido de fosfina Un iluro es una molécula que tiene una carga positiva y otra negativaen átomos
adyacentes (ver las siguientes estructuras en resonancia). Un iluro se forma por perdida de un protón de un carbono adyacente a un heteroátomo con una carga positiva (tal como P+, S , o N +). El iluro de fosfonio para una reacción de Wittig se prepara por + (1) sustitución nucleofílica (S,2) de un halogenuro de alquilo con una fosfina erciaria como
la trifenilfosfina (un buen nucleófilo, una base débil), y (2) tratamiento con una base, con lo cual, el ion fosfonio intermediario pierde un protón y forma el iluro. la reaccidn de Wittig (C,H,),P: trifenil-fosfina 541 tl R' /"Y + CH-Xp Seccidn 1 1 12 C' (C,H,),P"CR -x- I -OCt12(H , + S,- ? una sal de fosfonl1 R' estructuras en resonancia para el iluro La
reacciónde Wittig es versátil. El halogenuro dealquilo utilizado para preparar el iluro puede ser primario o secundario, pero no terciario (¿Por qué no?). El halogenuro de alquilo puede tener también otros grupos funcionales, tales como doble enlaces o grupos alcoxilos. El producto resultante de la reacción de Wittig es un alqueno que tiene el doble
enlace en la posición deseada, aunque este alqueno no sea el más estable. Los rendimientos son generalmente buenos(alrededor del 70%). Desafortunadamente, algunas veces es difícil predecir si predominaráel producto cis o trans en una reacción particular. ciclohexanona isopropilidenciclohexano o benzaldehído estireno O I1 CH,CCH, +
(C,H5),P=CHCH=CH, acetona - (CyHI)I('=C'HCH=CH2 + (C,H,),P-O 4-metil-l,3-pentadieno El mecanismo de la reacción de Wittig se está investigando aún. Una teoría generalmente aceptada es que el grupo carbonilo experimenta un ataque nucleofflico por parte del Atomo de carbono negativo del iluro. c c a r b o n o nucleofllico (C,H.) 5 3 P-CR', e"--
-t (C,H,),&"R', estructuras en resonancia Adici6n al grupq carbonilo. R R una betaína Elproducto de adición del iluro y el adehído o cetona es una betaina (una molécula que tiene cargas opuestas no adyacentes. La betaína sufre una reacción de eliminación de óxido de trifenilfosfina para formar el alqueno. - Elirninaci6n para dar el alqueno: R,C"C'R',
(1 t l .'O: P(C,H5)3 \~3 R,C=CR', + -:O-P(C6H,).j Capitulo I I 542 Aldehidos y cetonas PROBLEMAS DE ESTUDIO 11.17. (a) (b) Sugiera una reacci6n de Wittig para la síntesis de metilen-ciclohexano. iQu6 producto obtendría si pretende preparar estecompuesto por deshidrataci6n del 1metil- 1-ciclohexanol? metilen-ciclohexano 11.18. iQu6 halogenuro
orghico y qu6 compuesto carboníIico podría utilizar para preparar cada uno de los siguientes compuestos por medio de una reacci6n de Wittig? SECCI6N 11.13. Reacción con reactivos de Grignard La reacción de un reactivo de Grignard con un compuesto carbonílico es otro ejemplo de adición nucleofílica a! carbono positivo de un grupo carbonilo. cj:
-C-+ : o : - MgI 4- o+ CH,MgI A -C- I I CH, La reacción de un reactivo de Grignard con un aldehído o cetona proporciona un método excelente para la síntesis de alcoholesy yase discutió anteriormente(Sección 6.9 y 7.4B). La secuencia de reacción est6 constituida por dos etapas separadas: (1) reacción del reactivo de Grignard con el compuesto
carbonílico y (2) hidrólisis del alcóxidodemagnesio resultante para dar el alcohol. Recuerde que la reacción de Grignard del formaldehído da un alcohol primario; otros aldehídos dan alcoholes secundarios y las cetonas dan alcoholes terciarios. OMgX HCH 1 H,O. RMgX \ H,O. t í ' RCH20H alcohol I" R OH OMgX R'CHO R'C'K' H' R'CH , bI , , X R'CR" I
R , H,O. H ' I R'CHR alcohol 2"" OH I R'CR" I R alcohol 3" 1 l. 13. Reaccibn con reactivos de Crignard Secci6n 543 PROBLEMA MODELO Sugiera dos caminos de sintesis para obtener 2-butanol apartir de una aldehido o cetona y un reactivo de Grignard. Soluci6n: Para sintetizar el 2-butanol se pueden seguir dos caminos: (1) CH,MgX y CH,CH,CHO y
(2) CH,CH,MgX y CH,CHO. En el laboratorio, la elecci6n dependera. de una sene de factores incluyendo la disponibilidad y el costo d e l halogenuro de alquilo y del aldehído apropiado. OH de CH,Mg;l de HCCH,CH, OH 'Y de CH,CH I de BrMgCH,CH, Las dos secuencias para la síntesis del 2-butanol: CH,CHCH,CH, Sugiera tres reacciones de
Grignard diferentes que conduzcan a 2-fenil-2-butanol. Soluci6n: o It o I1 (2) CH,MgI \ OH 544 Capitulo I 1 Aldehidos y cetonas PROBLEMAS DE ESTUDIO 11.19. iQuC reactivos de Grignard utilizaría para llevar a cabo las siguientes conversiones? maldehído a alcohol bencílico: (b) ciclohexanona a I-propil-I-ciclohexanol. (a) for- 11.20. ¿Cuales de los
siguientes compuestos no se podrían utilizar como compuesto carboníííco de partida en una síntesis de Grignard? (Sugerencia: Vea la Secci6n 6.11.) OH I O 0 I1 0 (a) CH,CHCH,CH O I1 II I1 (c) C,H,CH,CH,CH (b) CH,CCH,COH o O O II II (d) H , N O ! H (f) (e) HCCH,CH,CH,CH 0 0 SECCldN 11.14. Reducción de aldehídos y cetonas Un aldehído o una
cetona se puede reducir a un alcohol, a un hidrocarburo o a una amina. El producto de reducción depende del agente reductor y de la estructura del compuesto carbonílico. OH I Ii,. PI o RCHR / " / hidruro metfilico o RCR (i) N H ? N H 2 ~ (2K') o Zn/Hg una cetona un alcohol OC(CH,),+ RCH,R + HCI un alcano una amina A. Hidrogenacih El enlace
pi de un grupo carbonilo se puede hidrogenar catalíticamente al igual que el de un alqueno. Los alquenos se pueden hidrogenar a baja presión y a temperatura ambiente; para hidrogenar un grupo carbonilo se requiere usualmente calor y presión. Una cetona se reduce a alcohol secundario mediante hidrogenación catalítica, mientras que un aldehído
conduce a un alcohol primario. Los rendimientos son excelentes (90100%). ciclohexanol ciclohexanona un alcohol2"" una cetona 0 I I1 CH,CH acetaldehído un aldehído + Hz Ni calor, presi6n CH,CH,OH etanol un alcohol 1" Secci6n J J . 14. Reducci6n de aldehídos y cetonas 545 PROBLEMA DE ESTUDIO 11.21. El 2-heptanolsepuedeobtener mediante
dosreaccionesdeGrignard, así comomediante una reacci6n de hidrogenaci6n. Escriba las ecuaciones correspondientes a las tres series de reacciones que conducirían a este alcohol. Si enunaestructuradeterminada e s h presentes un doble enlace y un grupo carbonilo, el doble enlace se puede hidrogenar, permaneciendo intacto el grupo carbonilo, o
bien se pueden hidrogenar ambos. Sin embargo, no se puede hidrogenar el grupo carbonilo independientementedeldoble enlace. Si sedeseareducir el grupo carbonilo respetando el doble enlace, el mktodode elecci6n de reducci6n es utilizar un hidruro methlico. Se reduce C = C (pero no C = O): O O I1 + H, CH,CH=CHCH,CH I1 NI CH,CH,CH,CH,CH
___t 25' pentanal 3-pentenal Se reducen C=C y C= O O I1 CH,CH=CHHzCH + 2 H, 3-pentenal NI calor y presi6n + CH,CH,CH,CH2CHLOH 1-pentan01 B. Hidruros metálicos El gas hidr6geno es un producto econ6mico; sin embargo, una reacci6n de hidrogenaci6n es más bien inconveniente. El aparato consiste usualmente en un tanque de gas y un
recipiente de metal resistente a la presión.Un procedimiento alterno de reducci6n implica la utilizaci6n de un hidruro metdico. Dos agentesreductoresvaliososque reducen los aldehídos y cetonas a alcoholesson el hidruro delitio y aluminio (LiAlH,)* y el borohidruro de sodio (NaBH,). H H Li I ' I N L I ' H"B"H ti-AI"H I I H H hidnvo de litio y aluminio
borohidruro de sodio OH I f butanona L (I) NaBH, (2) H,O. H * OH I CH,CH2CHCH, 87 ')() Estos dos hidruros metálicos son completamente diferentes en lo referente a sus reactividades. El hidrurode litio y aluminio cs un poderoso agente reductor que, no *A menudo se abrevia a LAH. 546 Aldehídos y cetonas Capítulo I I solamente reduce
aldehídos y cetonas, sinotambitn ácidos carboxílicos, ésteres, amidas y nitrilos. El LiAIH, reacciona violentamente con el agua;las reducciones realizadas utilizando este agente reductor se hacen empleando un disolvente tal como el 6ter anhidro. El borohidruro de sodio es un agente reductor m6.s suave que el LiAlH,. Las reacciones de reducci6n que
utilizan este reductor se pueden llevar a cabo empleando un aldehído o como disolvente agua o alcohol acuoso. Para hacer reducciones de cetona, es preferible utilizar elNaBH,, que es m& suave. Ciertamente, su uso es más conveniente a causade su falta de reactividad frente al agua. Si bien el NaBH, reduce dpidamente los aldehídosy cetonas, por
otra parte reduce muy lentamente los tsteres. Por lo tanto, se puede reducir y grupo carbonííco de aldehídoo cetona sin la reduccidn simultanea de un grupo éster en la misma molécula. Esta selectividad no es posible con el LiAlH,. , ,&er no reducido O O OH II I (I) NaBH I1 HCCH,CH2COCH2CH, 4 CH,CH2CH2COCH2CH3 (2) H,O, H + Ni el NaBH,
ni el LiAlH, reducen los dobles enlaces carbono-carbono aislados; sin embargo, algunas veces se ataca un C = C conjugado conun grupo carbonilo. Por consiguiente, una estructura que contenga un doble enlace y un grupo carbonilo se puede reducir selectivamente, en la mayor parte de los casos,en la posici6n del grupo carbonflico. A este respecto,
los hidruros metálicos complementan al gas hidr6geno como agentes reductores. C = O se reduce (pero no C = C): O en-1-01 3-pentend El hidruro de diisoburil-aluminio, [(CH,),CHCH,],AlH*, es un hidrun, reductor m& nuevo pero popular y de similar potencia reductora que el LiAlH,. AdemSls de reducir aldehídosy cetonas a alcoholes, el hidruro de
diisobutilaluminio reduce ácidos carboxflicosy tsteres a aldehídoso alcoholes (dependiendo las de condiciones), tambitn puede reducir dobles enlaces carbono-carbono aislados. También se pueden adquirir otros hidruros que tienen cierta actividad reductora especial. (Secci6n 13.3C). Los hidruros metálicos reaccionan transfiriendo un ion hidruro
negativo al carbono la forma que un reactivo de Grignard transfiere positivo deun grupo carbonilo, de misma R al grupo carbonilo. H R--C"R l + H-B-H .O:~ .... I R-C-R I n + BH, 3H mds H Cada ion hidruro puede reducir un grupo carbonilo. Por consiguiente, un mol de LiAlH, o de NaBH, pueden reducir, te6ricamente, cuatro moles de un aldehído o
cetona. Una vez finalizada la reacci611, el alcohol se libera de su sal mediante tratamiento metano1 o etanol como con aguao 6cido acuoso. (Por supuesto que si se emplea agua, *A menudo sc abrevia a D B M . Reducci6n de aldehídos y cetonas Seccidn 1 l. 14. 547 disolventes en una reducción con borohidruro, este paso se lleva a cabo
espontheamente.) En la hidrblisis, la parte boro del organoborato se convierte en kid0Mrico: 0Etapa 2: I RCHR + H+ - OH I RCHR El alcanfor es un compuesto ciclico con puente, que posea un grupo cetónico. La reducción del alcanfor con LiAlH, conduce a un 90% del is6metro que tiene el grupo OH en posición cis respecto al puente. ¿Por que
ocurre esto? Analicemos la estructura del alcanfor. Notemos que el mencionado puente ocasiona un importaate impedimento estkrico sobre un lado del grupo carbonilo, en lo m& alto, como se muestra aquí. w H3C m h impedimento (cis respecto al puente) to mems impedimento puente) (trans respecto al Cuando una cetona se reduce mediante
LiAlH,, el ion atacante no es, ciertamente, un ion hidruro pequeño, sino el relativamente voluminoso A1H; o un ion hidruro de alcoxialuminio, ta: como -AlH,(OR),.Hay evidencias de que la porción medica electropositiva del hidruro mt;álico forma un complejo con el oxígeno carbonílico mientras que el ion hidruro se transfiere al carbono carbonílico. Si
observamos la estructura probable del estado de transici6n, veremos cómo el AlH-,ataca por el lado menos impedido de laestructura del alcanfor, esto es, elAlH-, ataca al grupo carbonilo por la posición trans respecto al puente. El grupo OHresultante queda en cis respecto al puente. estado de trunsici6n (despuks de la hidrólisis) PROBLEMAS DE
ESTUDIO 11.22. Muestre c6mo podrían prepararse cada uno de los siguientes alcoholes por reducci6n con NaBH, de un aldehído o cetona. OH (a) CH,CH,CH,OH (b) O O H (c) O k H C H , 11.23. Cuandosetratalaglucosa(página 814) con NaBH,, seguidodeticido acuoso, seobtiene un edulcorante artificial llamado sorbitol. iCua es la estructura del
sorbitol? Capitulo I 1 548 Aldehidos y cetonas PROBLEMA MODELO Cuando una cis-3-alquil-4-t-butil-ciclohexanona se somete a reacci6n con LiNH,, el producto predominante contiene el grupo OH en cis respecto al grupo t-butilo y al alquilo. Sugiera una razbn. Solucibn: El grupo t-butilo ecuatorial fuena al grupo R a la posici6n a x a il (Secci6n 4.5).
El estado de transici6n que conduce a la formaci6n deun OH ecuatorial presenta mayor impedimento est6rico (interaccibn 1,3-diaxial) que el que lleva ala formaci6n de un grupo OH axial. Por consiguiente, el estado de transición que lleva a la formaci6n de un OH axial es de menor energía, estando mis favorecido, lo cual conduce al producto cis. AI
ecuatorial: impedido , H AI axial: I H se favorece C, ReduccionesdeWolff-Kishner y deClemmensen La reduccióndeClemmensen y lade Wolff-Kishner se utilizan principalmente para reducirlasaril-cetonasobtenidasporreaccionesdeFnedel-Crafts (Sección 10.9E), aunque también se usan para reducir otros aldehídos y cetonas. Los dos métodos de
reducciiin transforman un grupo C = O en CH,. En la reducción de Wolff-Kishner, el aldehído o cetona se transforma primero en una hidrazona por reaccih con hidrazina. La hidrazona resultante se trata entonces con una base fuerte, tal como t-butóxido de potasio en dimetil-sulfóxido como disolvente. La reacci6n esta;, por lo tanto, limitada a aquellos
compuestos carbonílicos que son estables en medio básico. Reducci6n de Wolff-Kishner: acetofenona etil-benceno Porotraparte, en la reduccióndeClemmensen,seutilizaamalgamadezinc (una aleación de zinc y mercurio) y HCl concentrado; estos reactivos serían los más indicados para compuestos inestables en medio básico y estables en medio ácido.
Oxidaci6n de aldehidos y cetonasSecci6n 1 l . 15. 549 Reduccidn de Clemmensen: O D. Aminacih reductiva Si se desea una amina como producto de reducci6n, se trata el compuesto carbonílico con amoníaco o con una amina primaria para formar la imina en presencia de hidr6geno y un catalizador. El grupo imino C = N se hidrogena catalíticamente
como lo hace un grupo C = C 6 C = O . benzaldehído una imino O NHCH, II CH,CH,CCH3 I CH I\iH 2 CH,CH2CHCH, -H,O butanona UM imina N-metil-2-butil-amina La aminación reductivaes un buen mttodo para preparar una amina con un grupo alquilo secundario: R,CHNH,. (Eltratamiento de un halogenuro de alquilo secundario con NH, en una
reacción S,2 puede conducir a una eliminaci6n o a una dialquil-amina, reacci6n que se tratarfi en el Capítulo 15.) oBr ciclohexeno + NH, -0 E? en lugar de bromo-ciclohexano ciclohexil-amina ciclohexilamina ciclohexanona Oxidación de aldehídos y cetonas Las cetonas no se oxidan con facilidad (vea las excepciones en las secciones 11.17 y 11.18); sin embargo, los
aldehídos se oxidan muy f6cilmente a ficidos carboxílicos. Por regla general, casi cualquier reactivo que oxide un alcohol, oxida tambitn un aldehído (Secci6n 7.13C). Las sales de permanganato y dicromato son los agentes oxidantes más empleados, pero de ninguna manera son los únicos reactivos que se pueden utilizar. 550 Capítulo 1 1 Aldehídos y

cetonas O CH,CH,CH ProPand O KMnO,+ It CH,CH,COH propanoic0 ácido un akiehido un dcido carboxílico O I1 CH,CCH3 KMnO, no reacciona acetona UM cetona Ademk dela oxidación por permanganatoo dicromato, los aldehídos se oxidan mediante agentes oxidantes suaves, tal como Ag+ o Cu2+.El reactivo de Tollens (solución~alcalina deun
complejo plata-amoníaco) se utiliza como prueba para aldehídos. El aldehído se oxida a anión carboxilato; la Ag+ en el reactivo de Tollens se reduce a plata metálica. Si la prueba es positiva aparece un espejo de plata sobre las paredes del tubo de ensayo. Con el uso popular de la espectroscopía, el ensayo de Tollens no es el preferente para un
aldehído, aunque aún algunos espejos se fabrican de esta forma. O O 11 RCH + Ag(NH3)2t OH " + I1 RCO- + reactivo de Tollens Ag espejo SECCI6N 11.16. Reactividad de los hidrhgenos alfa Un enlace carbono-hidrógenonormalmente es estable, no polar y ciertamente no ácido. Pero la presencia de un grupo carbonilo origina propiedades ácidas en
los hidrógenos en posición alfa. Si un átomo de hidrógeno está en posición alfa respecto a dos grupos carbonilos. la acidez de aquél es lo bastante alta como para que pueda dar lugar a una sal por tratamiento con un alcóxido. El pKa del acetoacetato de etilo (CH,COCH,C0,CH2CH,) es 11; es más Bcido que el etanol (pK, = 16) o que el agua (pK, = 15).
El tratamiento de este compuesto P-dicarbonílico con etcixido de sodio (o cualquier otra base fuerte, tal como NaH o NaNHJ conduce a la sal sódica. (El hidróxido de sodio no se utiliza ordinariamente con cetdsteres, ya que el grupo éster se hidroliza con NaOH acuoso. Esta reacción se presentará en la Sección 13.K.) "r a a un C = O ll CH,CCH,
acetoacetatoacetona pK, = 20 m" a a dos grupos C = O O ll CH,CCH,COCH2CH, de etilo pK, = 1 1 Secci6n 1 1.17. Tautomerismo O 0 O II II CH,CCHCOCH2CH, I + Na' -OCH2CH3 ++ 0 II 11 CH,CCHCOCH,CH, Na H 551 + CH,CH,OH + se favorece ¿Por quC es ácido un átomo de hidr6geno en posic6n a a un grupo carbonilo? La respuesta es doble.
En primer lugar, el carbono alfa es adyacente a un (o dos) átomo de carbono parcialmente positivo. El carbono alfa tambitn participa un poco de esta carga positiva (efecto inductivo por atracci6n de electrones) y, en consecuencia, los enlaces C-H se debilitan. O II O b+ -C+-CH2+C- I1 En segundo lugar, y más importante, estA la estabilizacih p r
resonancia del ion enolato, es decir, el ani6n formado por p6rdida de un protbn. A partir de las estructuras en resonancia, podemos ver que la carga negativa la tienen los oxígenos carbonilicos al igual que el carbono alfa. Esta deslocalizaci6n de la carga estabiliza el ion enolato y favorece su formaci6n. Adyacente a un grupo carbonílico: Adyacente a
dos grupos carbonílicos: PROBLEMA DE ESTUDIO 11.24. W l a s estructuras en resonancia de los iones enolatos que'seforman cuando l a s siguientes dionas se tratan con et6xido de sodio. (a) (Ot!CH,CCH, II II I1 (b) CH3CCH,CCH, SECCI~N1 1 .I 7. Tautomerismo Aún en ausencia de una base fuerte se p u d e evidenciar la acidez de un Atom0 de
hidr6geno alfa. Un compuesto carbonílico con un Atom0 de hidr6geno alfa Acido, puede existir en dos formas llamadas taut6meros: Una forma taut6mera ceto y otra 552 Aldehfdos y cetonas Capítulo 1 1 enol. El taut6mero enol, (de -en0 + 00, que es un alcohol vinílico, se forma por transferencia de un hidr6geno hcido, situado sobre un carbono alfa,
al oxígeno carbonílico. Como un htomo de hidr6geno esd en diferentes posiciones, las dos formas taut6merasno son estructuras en resonancia, son dos estructuras diferentes en equilibrio. (Recuerde que las estructuras en resonancia se diferencian solamente en la posici6n dp los electrones.) :O H I1 I -c-cI :O-H I -, -C=C" forma ceto O H /I I
CH3"C"CH, forma ceto de la acetona I forma enol < - OH I CHJ"C=CH2 forma enol de la acetona PROBLEMA DE ESTUDIO 11.25. LCu6les de cada uno de los siguientes pares de compuestostaut6meros son y cdles son estructuras en resonancia? (a) ("-NH2. 0 . H I (b) CH,=CH, II -CH,--CH Las cantidades relativas de las formas cetoy enol en un líquido
puro se pueden determinar mediante espectroscopía infrarroja o de RMN. En la acetona la forma ceto predomina (99.99'37, determinado porun procedimiento especial de titulacibn).Tambikn predomina la forma ceto en otros aldehídosy cetonas sencillas; isin embargo, el 80% dela 2.4-pentanodionaesthen forma enol! ~ C b m se o puede explicar esta
tremenda diferencia? Analicemos las estructuras taut6meras dela 2,4-pentanodiona. forma ceto 20% forma enol 80% La forma en6lica no solamente tiene dobles enlaces conjugados que proporcionan cierta estabilidad a la molkula, sino que tambikn esd estructurada para la formacicin de enlace de hidr6geno interno, queayuda a estabilizar este
taut6mero. Tautomerismo 553 Sección I l . 17. PROBLEMA MODELO Sugiera razones por las que1,Zciclohexanodiona la existe en100% en forma enol Solución: repulsiones repulsiones dipolo-dipolo esrabiliza se atenuadas; por puente de hidrdgeno PROBLEMA DE ESTUDIO 11.26. Escriba las estructuras de los principales taut6meros de los siguientes
compuestos: O II O 0 It (a) CH,CCH,CH O 0 I1 I1 (b) CH,CCHCCH, I (c) C H 3 ! P CH, O El tautomerismo puede afectar la reactividad de un compuesto. Una excepción a la regla general de quelas cetonas no se oxidan fácilmente es la oxidaci6n de cetonas que tienen, al menos, un átomo de hidrógeno alfa. Una cetona que pueda experimentar
tautomerismo se puede oxidar con agentes oxidantes fuertes en eldoble enlace carbonocarbono de la forma enol. L o s rendimientos en esta reacción son bajos porque, en estas circunstancias se pueden romper otros enlaces C-C. Esta reacci6n no se utiliza en trabajos de síntesis, sino que se utiliza frecuentemente en trabajos de determinación de
estructuras. O ' II CH,CH2CH2"C"CH,CH, 3-hexanona ', I CH,CH,CH+CCH,CH, + HNO3conc. 7 2 CH,~H,C'O,H kid0 propanoic0 ', CH,CH,CH,CO,H OH I ; HN03conc. CH,CH,CH,CICHCH, y kid0 butanoic0 + CH,,CO,H hcido acetic0 A. Tautomerismo en el metabolismo de los carbohidratos La primera etapa b e l metabolismo de los carbohidratos
(almidones y azúcares) es la degradación de éstos a glucosa en las vías digestivas. Esta degradación corresponde a la hidrólisis de los enlaces acetálicos. En las células de un organismo, la glucosa se convierte al cabo en CO, y H,O. La primera etapa en esta secuencia de reacciones Capitulo 1 1 554 Aldehidos y cetonas celulares es la formación de
glucosa-6-fosfato, seguidasudeisomerización a fructosa6-fosfato. La isomerización e5 semillamente un proceso tautomkrico, catalizado por una enzima, que procede por vía de un endiol intermediario, el cual puede conducir a dos productos carbonílicos. HCOH HC=O I c=o H-T-OH I I un aldehído un endiol UM celom O O I1 I H-C-OH I HO--C-H I H-C-
OH I I1 CH I H-C-OH CH enzimafosfato I HO-C-H H-C-OH I - f" H-C-OH H-C-OH I I CH,OPO,H- CH,OM 6-fosfato de glucosa glucosa CH,OH I c=o I HO-C-H HO-C-H I I H-C-OW I ___) c " H-C-OH I I H-C-OH I H-C-OH CH,OPO,H- CH,OPO,H- 6-fosfato de fructuosa un endiol PROBLEMA DE ESTUDIO 1127. Una ve; formada la 6-fosfato de fructuosa se
produce laconversi6nenzimAtica al. 1.6-difosfato, que se rompe posteriormente en dos compuestos con tres &tomos de carbono caaa uno: CHOCH,OPO,H- I C=O CH,OPO,H- I H-e--OH CH,OH fosfato de dihidroxi-acetona 3-fosfato gliceraldehído de Antes de entrar en el siguiente paso, el fosfato de dihidroxi-acetona se convierte tambien en 3fosfato de
gliceraldehído. Sugiera un intermediario en esta conversi6n. Seccidn 1 1.18. Hidrogenaci6n alfa 555 Halogenación alfa Las cetonas se halogenan rápidamenteen el carbono a. La reacci6n rcquiere condicione$ alcalinas o catálisis ácida. (Observe que la base es un reactivo, mientras que el ácicido es un catalizador.) oacetona acetona En medio bdsico:
+ Br2 + O H - O - O ciclohexanona + Br- + H,O Rr 2-bromociclohexanona O I1 CH,C'CH, + Br2 H' O II BrCH2CCH, + HBr En medio dcido: O+Br, __* '' HBr QO+ Br La primera etapa (laetapa lenta) de la reacciónen medio alcalino es laformación del ion enolato. El anión de unacetona con solo un grupo carbonilo es una base mucho más fuerte que el
ion hidróxido. Por consiguiente, el equilibrio &ido-base está desplazado preferentemente hacia la formación de ion hidr6xido en lugar de estarlo hacia la formaci6n de ion enolato. Sin embargo, algunos iones enolatos existen en soluci6n alcalina. A medida que estos pocos aniones se utilizan, se generan más para seguir a la Etapa 2. En la Etapa 2, el
ion enolato experimenta rfipidamente reacción con el halogeno para dar la cetona a-halogenada y un ion halogenuro. En medio bdsico: Etapa 1, (lenta): estructuras en resonancia para el ion enolaro Etapa 2, (rdpida): O I I .- CH,C'C'H2 + .. p.. :g.r-g;: O I1 _ _ f CH,CCH2Br:+:Br:- PROBLEMAS DE ESTUDIO 11.28. $e qut especies
dependelavelocidaddeuna a-halogenaci6n promovidapor una base? La reacci6n indicada, iseguiria una cinktica de primero o de segundo orden? 556 Capitulo 1 1 Aldehidos y cetonas 11.29. Uno de los inconvenientes de la reaccidn de a-halogenaci6n de una cetona, promovida por base, es que un segundo &tomo dehal6geno se introduce con mayor
facilidad que el primero. O II CH3CCH,Br + Br, + O H - - O /I CH,CCHBr, + Br- + H,O Escriba los pasos necesarios del mecanismo de la segunda halogenaci6n y sugiera una raz6n d e l por qué la velocidad de esta reacci6n es mayor que la de la primera halogenaci6n. La a-halogenación en medio ácido da usualmente mayor rendimiento que en medio
básico. La reacción catalizada por ácido procede vía enol, siendo la formaci6n de Cste la etapa determinante de la velocidad. El doble enlace carbono-carbono del enol experimentauna adición electrofílica, similar a la que sufre el doble enlace carbonocarbono, para formar el carbocatión más estable. En este caso, el carbocatión mhs estable es el que
sitúa una carga positiva sobre el carbono del grupo carbonilo (porque este intermediario se estabiliza por resonancia). Este carbocati6n intermedio pierde rtipidamente un protón y forma la cetona, que está ahora halogenadaen posici6n alfa. En medio dcido: Etapa 3 (rdpida); Etapa 4 (rdpida); PROBLEMA DE ESTUDIO 11.30. (a) (b) ¿Qué especies e s
t b implicadas enlaetapa determinante dela velocidad de lau-halogenación de la acetona, catalizada por Acido? ¿Cuales serían las velocidades relativas de la a-bromacibn y a-yodacih? Hidrogenaci6n alfa Seccidn I I. 18. 557 A. Reacci6ndelhaloformo La a-halogenación es la base del ensayo químico llamado prueba del yodoformo para se yoda totalmente
hasta formación la metil cetonas. El grupo metilo de una metil cetona de un sólido amarillo denominado yodoformo (CHI,). Prueba del yodoformo: O O ciclohexiimetil-cetona ión ciclohexilyodoformo carboxilato sdlido amarillo Pasos en la r e a c c i h : (1) II 11 OH- cz===? RCCH2- RCCH, O O I1 11 - OH^ (3) RCCHI, RCCI, 1, 12 II RCCH,I +I O I1
RCCI, + 1- La prueba del yodoformo no es únicamente específica para metil cetonas. El yodo es un agente oxidante suave y, por consiguiente, cualquier compuesto que se pueda oxidar a producto metil-carbonílico dará prueba positiva. O I CH,CH2OH -"+ formiato ion II CH,CH acetaldehído etanol I II CH3CHCH, 2 CH,CCH, 2-propanol OH u OH I 1,
acetona O II HCO- +CHI, O OH 12 I1 CH,CO- + CHI, ion acetato El bromo y el cloro también reaccionan con metil-cetonas para dar, respectivamente, bromoformo (CHBr,) y cloroformo (CHCI,). El término general utilizado para describir CHX, es “haloformo”; de aquí que esta rección frecuentemente se denomine reacción del haloformo. Puesto que el
bromoformo y el cloroformo son líquidos que no se distinguen, la formación de ellos no se lleva a cabo como prueba de ensayo. Sin embargo, lareaccióndeunametil cetona con cualquiera de estos halógenos proporciona un procedimiento para convertir aquellos compuestos carbonílicos en ácidos carboxílicos. Capitulo I J 558 Aldehidos y cetonas
PROBLEMAS DE ESTUDIO 11.31. ¿Cuales de los siguientes compuestos dan positivo a la prueba del yodoformo? O O I1 (b) (a) ICH,CH OH It 1 CH,CH,CH (c) CH,CH,CHCH, 11.32. ~ Q u metil t cetona se puede utilizar para preparar, mediante la reacci6n del haloformo, cada uno de los siguiente ácidos carbxílicos? (b) (CH,)2CHC'02H (c) H 0 , C o C 0
2 H C02H S E C C I ~ NI 1.19. ~~~ ~~ ~ ~ ~ ~ ~ ~~ ~ ~~ ~ ~~ ~~ Adición 1, 4 a compuestos carbonfiicos a$-insaturados A. Adición electrofílica 1,4 Cuando un alquenosesomete areacción con HCl, lareacciónprocedeporataque electrofílico del H ' ,para dar el carbocatión más estable, que seguidamente es atacado por C1-. CH,CH=CH~ propeno H'
[CH,CHCHJ ci ~ C1 I CH,C-HCH,~ 2-cloro-propano Unaldehído o cetona a,p-insaturados tiene un doble enlace carbono-carbono conjugadocon un grupo carbonilo. El doble d a c e carbono-carbono en un.alqueno no es polar. sin embargo, el doble enlace carbono-carbono conjugado con un grupo carbonilo es polar, como indican las estructuras en
resonancia siguientes: :o:- d CH,=CH"CH :o:- I : e"----, I CHL"CH-YH 'CH2"CH=CH " U Las estructuras en resonancia muestran que, tanto el átomo de carbono p como el carbonílico, llevan una carga positiva parcial, mientras que el oxígeno carbonílico lleva carga negativa parcial. 0 6 - I1 c'H.=CH"CH el -arbow p es 6 + 2 1el carbono -arbonílico es f
Puesto que el enlace C = C en un compuesto carbonílico a,p-no saturado, está polarizado, el mecanismode laadición electrofílica esalgodiferentedelquetiene lugaren un doble enlaceaislado, no polar, de un alqueno.Consideremosalgunos ejemplos de reacciones deadición electrofílica decompuestos carbonílicos a,p-no saturados; posteriormente
discutiremos el mecanismo. Secci6n 1 1.19. Adici6n 1,4 a compuestos carbonilicos a#-insaturados O I1 CH,CH=CHCCH, + H20 - OH I H' 559 O II CH,CHCH2CCH, 4-hidroxi-2-pentanona 3-penten-2-ona Observe que en cada reaccih, la parte nucleofílica del reactivo (no H +) se enlaza con el carbono p, debido a que este &om0 tiene una carga positiva
parcial. El ataque inicial del H ' no tienelugar sobre este htomo de carbono positivo, sino sobre el htomo de oxígeno parcialmente negativo del grupo carbonilo. El intermediario protonado se estabiliza por resonancia. Puesto que este intermediario, el Atom0 de carbono p, todavía lleva una carga positiva parcial, puede ser atacado por un nuclebfilo.
Protonacidn: esrabilizaci6n por resonancia Ataque con Nu-. Observe que esta reacci6n es una adición 1,4, del mismo tipo que la adición que tiene lugar en dienos conjugados. La diferencia es que el producto de adici6n inicial es un enol, que sufre tautomerism0 para dar la forma cet6nica final del aldehído. Se podría Ud. preguntar por qué el agente
nucleofílico no ataca al carbono carbonflico (ya que también, en el intermediario protanado lleva una carga positiva parcial). Pues bien, este ataque puede tener lugar también, pero el producto resultante es inestable y regresa al material inicial. gsta es una reacción secundaria concurrente, no eficiente. CH,= o-H I J n 1 560 Capitulo 1 7 Aldehidos y
cetonas B. Adición nucleofílica 1,4 Un nucleófilo normalmente no ataca el enlace pi de un alqueno, a menos que, previamente, haya tenido lugar un ataque electrofílico. Sin embargo, puesto que el doble enlace conjugado con un grupo carbonilo es polar, la adición nucleofílica puede tener lugar, sobre el doble enlace C = C o sobre el doble enlace C =
O (sobre cualquiera de los dos &tomosde carbono con carga positiva parcial). o ll w CH2=('H(.Cfi, o OH + -('X I HC'h -t ('112=C11C('H3 II (.HI"C tiJC'C'H.3 O I cx I ('h Examinemos el mecanismo de cada reacción. Primeramente, consideraremos el ataque del ion cianuro (procedente de HCN y base diluida) sobre el grupo carbonilo. En este caso, el
nucleófilo CN- ataca al carbono parcialmentepositivo del grupo carbonilo. La reacción es idéntica a la que tiene lugar entre una cetona ordinaria y ion cianuro para formar una cianhidnna. [:; I Ataque del CN- sobre el carbono carbonílico: (3 : CH,zCHCCH, +-:CN L / oI ti CH,=C'HCCH, HC'Y CH2=CHCCH3 + CN- CN I Ahora, consideraremos el
ataque del nucleófilo CN- sobre el carbono p. Esta reacción es una adición 1,4 de CN- y H+ al sistema conjugado. El producto de la adición I ,4 es un enol, a partir del cual se forma el produco cetónico. Ataque de/ CN- sobre el carbono p: I I 'N J o II un enol ¿Cuál de las dos reacciones tiene lugar? A veces tienen lugar ambas, resultando así una mezcla
de productos de reacción. En muchos casos, sin embargo, uno de los productos predomina sobre el otro. Un impedimento estérico en tomo al doble enlace o en tomo al grupo carbonilo puede dar como resultado un ataque preferente sobre la posición noimpedida. Los aldehídos, menos impedidosque las cetonas, experimentan, normalmente, ataque
sobre el grupo carbonilo. (('tl.~(.ti~)~(.~(.t~~~}l o II o I1 ('H2=~'u'liICtl C'f I , Nu- atucu aquí Nu . ataca aquí Uso de aldehldos y cetonas en síntesis Secci6n 1 1.20. 561 Un nucle6filo muy bhico (tal como RMgX 6 LiAlH.) ataca preferentementeal grupo carbonilo, mientras que una base m& d6bil (tal como CN- 6 R,NH) normalmente ataca al doble
enlace carbono-carbono. las bases rnb fuertes atacan 1,2 (al C = O): G - + CH,=CHCCH, W G CH,=CHCCH, OH I Hzo + CH,=CHCHCH, OH + CH,MgI W I -"-+ Hi H,O CH2=CHCCH3 I CH, 2 “las bases mds debiles atacan 1,4 (al C = C): u-. O O 0 11 CH,=CHCCH, II + CH,NH, CH,CH,CCH, CH,NH I O 0 11 CH2=CHCCH, O + CN- 5 u II CH,CH,CCH,
CN I PROBLEMA DE ESTUDIO 11.33. Pronostique el principal producto orgbico en la reacci6n de cadauno de los siguientes reactivos con 2-ciclohexenona: (a) CH,MgI(seguido por H’ y H,O); (b) 1 equivalente de H2 con Ni como catalizador (250); (c) NaBH, (seguido por H+ y H,O); (d) NH,. SECC16N 11.20. Uso de aldehídos y cetonas en síntesis Los
aldehídos y cetonas se obtienen fhcilmente por oxidaci6n de alcoholes y se pueden convertir a una diversidad de otros tipos de compuestos, como puede verse en la Tabla 11.6. Las reacciones en esta tabla, considetdndolas desdeel punto de vista sint&ico, se pueden agrupar en tres categorías principales: 1. reacciones en la cuales se retiene el grupo
carbonilo (halogenacih alfa y adici6n 194); 2. reacciones en las cualesel grupo carbonilo se transforma enotro grupo funcional (por ejemplo, reducci6no conversi6n a un hemiacetal); y 3. reaccionesenlascualesselogrunaextensi6ndelacadenacarbonadaen sitio del grupo carbonilo (reacciones de Grignardy Wittig). En
eldiseñodesecuenciassintkticas,sedebentenerpresenteslas reacciones. el tres clasesde 562 Capítulo I 1 Aldehidos y cetonas TABLA 11.6. Tipos de compuestos que se pueden obtener a partir de aldehldos y cetonas' Reaccidn Producto Secci6n acetal 11.8 cianhidrina 11.9 imina enamine llidrazona ll.lOA ll.lOC, 14.5 11.11 alqueno 11.12 Adici6n': RCHO
+ 2R'OH H' OR' I RCHOR' OH RCHO + HCN 5 Adici6nelimina~i6n:~ RCHO + R N H , RCH,CHO R , N H RCHO + R'NHNH, + I RCHCN - RCH=NR' RCH=CHNR, RCH=NNHR " + Reacci6n de Wittig: R,C=O + (C,H,),P=CR', R,C=CR', Reacd6n de Grignard: OH O alcohol 6.9, 7.48, 11.13 R' alcohol 11.14A alcano o 0 B 11.14C alquil-benceno R;NH H,,
N,' R,C=o R,CHNR', amina 11.14D, 15.5B Halogemi6n alfa: O O I1 RCH,CR + X, II Hi " + RCHCR I X O I1 RCCH, + 3x2 (I) OH- RCOZH Adici6n 1,4: O I1 RCH=CHCR Nu + Nu- o HNu I " + O II RCHCH,CR t=-bOdoP- sustituido de condensaci6n y alquilaci6n de aldehtdos y cetonas sc e x p l i c w en el Capflulo 14. TambiCn se. pueden emplear
cetonas sin impedimento esttrico, tales como m ea cetonas. 'Iss -iones 11.19 Uso de aldehidos 1 1.20. y cetonas en sintesis Seccibn 563 PROBLEMAS M O D E L O iC6mo haría la siguiente conversi6n? - O I1 CH,CCH, O I1 CH,CCH,OH Soluci6n: En esta conversi6n, se retiene el grupo carbonilo y se inserta un grupo funcional a al grupo C = O. La
halogenaci6n alfa es UM manera de insertar un grupo funcional en posici6n a. O O II CH,CCHJ a,. H * A I1 CH,CCH,CI Luego se puede obtener el alcohol por tratamiento de la a-cloro-cetona con NaOH acuoso (reacci6n S,2). - O II O II OH CH,CCH,CI CH3CCH,0H iC6mo haría la siguiente conversión? O Soluci6n: Esta conversi6n involucra una
extensi6n de la cadena carbonada en el sitio del grupo carbonilo. Para esta conversi6n se puede emplear la reaccidn de Wittig. O El producto tambitn se puede obtener a partir del alcohol C&CH(OH)CH,CH,CH, por deshidrataci6n (esponthea en este caso, ya que el C = C del producto esta conjugado con u11 anillo benctnico). El alcohol, a su vez, se
puede obtener por una reacci6n de Grignard, otra reacci6n que no permite extender la cadena carbonada. O ChHsCH OH (1) CH,CH>CH,MgBr (2) H20. H' I ~ * C,H,CHCH,CH,CH, HlO * producto Sugiera una síntesis para la N-etil-3-hexil-amina apartir de compuestos orghicos de tres átomos de carbono o menos. Soluci6n: 1. 2. NHCH2CH3 I
Escriba estructura: la CH3CH2CHCH2CH2CH3 Resultaobvio quesenecesitarámásde un pasoparasintetizar estecompuesto. Debemos hacer dos cosas: construir una cadena carbonada e i n s e m el grupo etilamino. Consideremos el grupo amino primero. Podria colocarse en esta estructura por aminaci6n reductiva de una cetona. O I1
CH3CH2CCH2CH2CH~ CH,CH,NH, Hz, Ni + producto 564 Capítulo 1 1 Aldehídos y cetonas ¿Existe una reacci6npara sintetizar 3-hexanona a partir de materialesde partida de tres o menos 6tomos de carbono? No, pero una reacci6n de Grignard nos puede dar el alcohol, que se oxida f6cilmente a cetona. Podemos así escribir la serie inicial de
reacciones. 3. O CH3CH2CH OH (I) CH,CH,CH,MgBr (2) H 2 0 , H' , CH3CH,CHCH2CH2CH3 I H CrO O II CH,CH,CCH,CH,CH, El reactivo de Grignard se puede preparar por reacci6n de RX con Mg. Se termina la sintesis propuesta y se puede escribir la sene de reacciones de izquierda a derecha. PROBLEMA DE ESTUDIO 11.34. A partir de
aldehídos y cetonas de seis 6tomos de carbono o menos y otros reactivos adecuados, sugiera rutas sint6ticas hacia los siguientes compuestos: O (a) 2-fed-ppeno '$7 (b) I) " C 0 2 H (c) 2-ciclopentil-1-hepteno Resumen El grupo carbonilo es plano y polar, y el &tomode oxígeno tiene dos orbitales compleros. El grupo carbonilo puede sufrir ataque
electrofilico o nucleofilico. \a+ / \ 6- C=O:- F+ \r(C=O: " N u - + " + / ' C=OE I ___* .. -c-o:Nu l Las cetonas son menos reactivas que los aldehidos debido (1) a la esfubilizuci6n por efecro iríductivo de lacargapositivaparcialenelcarbonocarboníiico, y (2) al impedimmto estgrico: I1 O II O I1 O RCR:zx Si se le pide que escriba l a s ecuaciones para la
sintesis de la 3-metil-2-pentanona: 1. Ecribiría la estructura. 2. Decidiría quC compuesto p-dicarbonllico es necesario. 3. Decidirla qu6 halogenuro de alquilo tendría que utilizar para la su,$tituci6n. Es evidente queel compuesto p-dicarbonílico a emplear como material de partida son CH,X y es el Cster acetoacktico. Los halogenuros de alquilo que se
necesitan CH,CH,X. Ahora se pueden escribir las ecuaciones para los pasosde la síntesis: O O I1 (*) (I) NaOC,n, CH3CCHC02Cfi5 I CH3 (2) Cn,CH,B, I1 CH3C"C-C0,C2H, / \ H3C CH,CH3 Capitulo 74 682 Enolatos y carbaniones PROBLEMA MODELO Sugiera UM secuencia de reacciones que conduzcan al Lido 3-fenilpropanoico. rdel bromuro de
bencilo SoluciQn: PROBLEMA DE ESTUDIO 14.9. los siguientescompuestos p o r reaccionesdealquilaci6n: Muestrec6mopodríasintetizar reacciones: (a) CH,CH,CH,CH,CH(C02r-1)2 (b) (CH,),CHCO,H O ll CH(CO,C,H,), (c) CH3CCHCHICHlCH3 I JH,c02C2H, CH, O SECC16N 14.5. Alquilación y acilación de enaminas Otro tipo de compuestoorghico
que contieneun carbono nucleofílico que puedesufrir reacciones de alquilaci6n es una enamina. En la Secci6n 1l.lOC explicamos la formaci6n de enaminas a partir de aminas secundarias y aldehídos o cetonas: Forrnaci6n de una enarnina RCHz IR \ R una C=O+ / cetona piperidina ciclohexanona HN R ti' RCH \ I R ___f t " \ R una amina 2- F N \ R una
enamina una enamina + HZ0 Alquilaci6n y acilaci6n de enaminas Secci6n 14.5. 683 El nitrógeno de la enamina tiene un par de electrones no compartidos. Esos electrones e s t h , en cierto modo,en posicibn uli'licu y, por consiguiente, coniugados con el doble enlace. Las estructuras en resonancia muestran que el carbono p respecto al nitrógeno lleva
una carga parcial negativa. R' R R R estructura en resonancia de una enamina Este carbono p tiene carácter de carbanión y puede actuar como nucleófilo. Por ejemplo, cuando una enamina se trata con un halogenuro de alquilo, tal como CH,I, la enamina desplaza el halógeno del halogenuro de alquilo en una reacción S,2. El resultado es la alquilación
de la enamina en la posición p respecto al nitr6geno. Alquilaci6n: i un ion iminio la e m i n a El ion iminio formado se hidroliza con facilidad a cetona. El resultado neto de la secuencia completa de reacciones es la alquilaci6n de la cetona en la posición a. Hidr6lisis: 3 n- +H20 al C=O O 2-metil-1-ciclo- el ion iminio + H,N pipefidinio ion hexanona una
cetona A continuación se da una secuencia generalizada para la síntesis mediante enaminas. Preparacidn de la enamina: R I R2CH"C=0 R t- 3 HN H' '3 R,C=C-N Reacci6n de sustituci6n: U' tB a l N Capitulo 14 684 Enolatos y carbaniones Hidr6lisis: R U R' R' [a a/c=* PROBLEMA MODELO D6 los pasos de la preparaci6n de la siguiente cetona,
empleando una síntesis mediante enaminas con piperidina como amina. d eo CH,CH=CH, Solucibn: e H20. H * t- CH,CH=CH, ' producto El paso de la alquilación en la síntesis por enamina es una reacci6n S,2 con un nucleófilo bastante dtbil (¿Por quC?). No es pues sorprendenteque sólo los compuestos halogenadosmás reactivos sean
agentesalquilantes apropiados. Estos compuestos incluyen halogenuros de dilo, halogenuros de bencilo, compuestos a-halocarbonílicos yyodometano (otros halogenurosdealquilo diferentes del CHJ se atacan por el nitrógeno de la enamina más bien que por el carbono). Algunos halogenuros reactivos O O I/ CH3CCI bromoacetona yodometano
declorurodeclorurodecloruro acetilo CH,=CHCH,CI C,H,CH,C'l II BrCH,CCH, CH,I bencilo dilo Las reacciones de enaminas con compuestos a-halocarbonílicos y halogenuros de Acid0 siguen pasos similares a los de la alquilación. En cada caso, el producto final (después de la hidrólisis) es una cetona sustituida en la posición a. O o I1 CCH, O I1
/C2ari".Los halogenurosde alquilo terciarios no dan reacciones de sustitucidn a partir del amoníaco o las aminas, sino únicamente productos de eliminaci6n. La principal desventaja de este m6todo es que la sal de amina resultante puede intercambiar un prot6n con el amoníaco o la amina de partida. CH3CH2NH3+Br- + NH, 1 CH,CH2NH2 + NH,+
Br tambikn un nucleC$lo Este intercambiodeprotonesdalugar a dos o m8s especies nucleofílicas que compiten en la reacci6ncon el halogenuro de alquilo. A causa de ello, cuando se hace reaccionaramoníacoconhalogenurosdealquilo,esfrecuenteobtenermezclasde mono-, di- y tri-alquil-aminas,adem6s de sales de amonio cuaternario. Preparacidn de las
aminas NH, - KX RNH, us R,NH Secci6n I sp2 > sp), por la presencia de grupos atractores de electrones (disminuyen la basicidad) o donadores de electrones (aumentan la basicidad), y por la conjugación (disminuyen la basicidad). hibridación conjugación Las aminas reaccionan con ácidos para dar sales de amina: R,N Ilk i"---' 011- R,NH- X una sal de
amina La mayoría de las aminas son nucleófilas y pueden desplazar a buenos grupos salientes o adicionarse a grupos carbonilo, reacciones que se resumen en la Sección 15.11. Cuando se tratan aminas primarias con k i d 0 nitroso en frío, se originan sales de diazonio. Las sales de alquil-diazonio son inestables pero las de aril-diazonio se pueden
utilizar para sintetizar una gran variedadde compuestos aromáticos sustituidos. Los hidróxidos de amonio cuaternarios por calentamiento eliminan agua y una amina. Por lo general, se forfna el alqueno menos sustituido. Esta reacción se conoce como eliminación de Hofmann. Problemas de estudio 743 PROBLEMAS DE ESTUDIO 15.21. Clasifique
cada uno de los compuestos siguientes como amina primaria, secundaria o terciaria; como sal de amina de uno de estos compuestos; o como sal de amonio cuaternario: los compuestossiguientes: (a) ciclopentil-amina;(b) (2-metil)-ciclohexilamina:(c)N,N-dietil-p-nitro-anilina; (d)acido2-(N,N-dimetil-amino)he- 15.22.1 Escribaestructuraspara . rtanoico
15.23. Nombre los compuestossiguientes: (a) C,H,CH,NCH, I (b) CH2CH3 aNH2 NH2 NH2 (c) (>NH(CHJ2 Br- I O II (d) C H 3 C H C H 2 C H , C H r 15.24. ¿Cuál de las estructuras siguientes tiene enanti6meros, isdmeros geomktricos, ambos o ninguno? (Sugerencia: en (0, considere la hibridaci6n del N y la geometria resultante;) 15.25. ¿Cuál de las
especies siguientes puede actuar como nucle6filo? (a) (C'H,),NH (b) (CH,),N (c) H2N-NH, 15.26. Expliquelasobservacionessiguientes: (a) La ciclohexilamina es m& soluble en aguaque el ciclohexanol. (b) La trimetil-amina tiene punto de ebullici6n inferior a la dimetil-amina (c) La etil-amina tiene puntode ;bullici6n superior a la dimetil-amina. Capitulo
15 744 Las aminas 15.27. Sugierasíntesis para los siguientescompuestosque partan dehalogenurosorg6nicos o de alcoholes: 15.28. iC6mo podría convertirse el 1-pentanol en: (a) n-pentil-amina (libre de aminas con alquilación superior);(b)n-hexil-amina y (c)n-butil-amina? 15.29. Sugiera un procedimiento para efectuar cada una de las siguientes
conversiones: (a) benceno enanilina; (b) benzamidaenanilina;(c)anilinaenacetanilida(C,H,NHCOCH;); (d) an- hídrido glukkico en 6cido 4-aminobutanoico; (e) @)-Zbutanol en (5')-Zbutil-amina; (g) &cid0 acttico enacetamida. (f) tolueno en bencil-amina y (a) la anilina o la p-bromo-anilina; (b) la trimetil-amina o el hidr6xido de tetrametil-amonio; (c) lap-
nitro-anilina o la 2,4-dinitro-anilina; (d) la etil-amina o la etanolamina (HOCH,CH,NH,); (e) la p-toluidina @-metil-anilina) o la p-(triclorometil)anilina? 15.30. ¿Cu&l es mis bhica: 15.31. Complete las siguientes ecuaciones: (b) (o)..++ OH \-r (e) (CHJ4N+ OH- o + CH,CO,H " + Problemas de estudio 745 15.32. Ordene cada uno de los siguientes grupos
de cationes por orden creciente de acidez (primero el menos kido): (a) (1) (2) (3)O H 2 + CI 15.33. Un químico mezcla una disolución que es 0.0100 M enNaOH y 0.00100 M en metil-amina (a) ¿Qué concentracióndeionmetil-amoniohaypresenteen solucih? (h) LA qué valor de pH son iguales las concentraciones de metil-amina y de ion metil-amonio?
(pK, = 3.34). 15.34. Sugiera métodos para separar las siguientes mezclas: (a) ciclohexanol, ciclohexil-aminay ácid0 ciclohexano-carboxílico. (b) hexanamida y n-hexil-amina. 15.35. iQuC átomo de nitr6geno es m& basic0 en la molCcula de LSD? ¿Por quC? CH, LSD 15.36. Prediga los productos cuando se trata el anestksico local novocaína (phgina 734)
con: (a) 1 equivalente de H$O, diluido y frío; (b) exceso de HCI diluido y caliente y (c) exceso de NaOH diluido y caliente. 15.37. Prediga los productosorghnicoscuandosetratalaxilocaína reactivos del problema 15.36. CH.? xilocaína (otro anestksicolocal)con los Capitulo 1.5 746 Las aminas 15.38. ¿QuC técnica sena apropiada para resolver cada uno de
los siguientes compuestos? NH2 (a) C,H,CHCH, OCH (b) 9 , C02CH, 15.39. Prediga los productos orgánicos principales de las siguientes reacciones: 15.40. O O o Prediga el producto principal de la reacción de la pirrolidina con: (a) cloruro de benzoiio; (b) anhídrido ac6tico; (c) exceso de CHJ; (d) anhidrido ftálico; (e) clorurode bencensulfonilo
(C,H,SU,Cl); (f) cloruro de acetilo, seguido por tratamiento con LiAlH, e hidrólisis; (g)ácido nitroso frío; (h) HCl diluido; (i) acetona H'. + 15.41. Prediga el producto principal de la reacción de laN-metil-pirrolidina con cada uno de los reactivos [excepto (g)] del problema 15.40. 15.42. iQuC reacción química podría emplear para distinguir entre: (a)
anilina y n-hexil-amina? (b) n-octil-amina y octanamida? (c) cloruro de trietil-amonio y cloruro de tetraetil-amonio? 15.43. Prediga los productos orghicos principales cuando se calientan cada uno de los siguientes compuestos: 15.44. Prediga los productos de la metilación exhaustiva del siguiente heterociclo: 15.45. Sugiera rutas de síntesis para los
siguientes compuestos: (a) isoleucina (ácido 2-amino-3-metil-pentanoico) (b) (P-feni1)-etilamina, a partir del tolueno (c) 2-benzoil-3-pentanona, a partir del ácido benzoico (d) anilina a partir de ácido benzoico Problemas de estudio 747 15.46. Se somete cierta amina (C,H,,N) a dos etapas sucesivas de metilación exhaustiva. Los produc !os finales son
trimetil-amina y el siguiente dieno: ~ Q U Cestructura puede proponerse para la amina original? 15.47. El tratamiento de la (ciciopentiLmeti1)amina con ácido nitroso da lugar a un 76% de rendimiento en ciclohexanol. Además de Cste, estaban presentes en la mezcla de reacción otro alcohol y tres alquenos. (a) Proponga un mecanismo razonable para
la formación del ciclohexanol. (b)¿Cuáles son las estructuras probables de los otros productos? 15.48. Un químico intentó llever a cabo una trasposición de Hofmann de la butanamida con bromo e hidróxido de potasio en metanol, en vez de agua.En lugar den-propil-amina obtuvo un carbamato, CH,CH,CH,NHCO,CH,. Explique cómo se formó este
producto. 15.49. Cuando se somete el siguiente compuesto a hidrogenación catalítica, se obtiene una sustancia de fórmula C,H,,N. ¿Cuál puede ser la estructura de esta sustancia? 15.50. Una amina terciaria se oxida por acción de peróxidos tales como el H,O, para dar un óxido de amina, compuestoque contiene la agrupación -NO. Los óxidos de
amina que tienen un hidrógeno p dan eliminación por calentamiento. (A esta reacción se le llama eliminación de Cope.) Sugiera un mecanismo para este proceso en elcaso de la siguiente reacción de eliminación. I (E) alqueno principal 15.51. Un químico hizo reaccionar I-bromo-butano con amoníaco y aisló dos productos, A y B. Cuando se trató A con
anhídrido acético, se obtuvo C, mientras que B dio D con idkntico tratamiento. Los espectros de infrarrojo de C y D aparecen en la Figura 15.2. Identifique A B, C y D. 15.52. La Figura 15.3 representa el espectro de infrarrojo del compuesto A (C,H,,N). A es soluble en ácidos diluidos y da por oxidación con KMnO, en caliente, ácido benzoico. ¿Cuáles
son las dos posibles estructuras que se pueden proponer para A? ¿Cómo podria distinguir entre estas dos estructuras mediante la espectroscopía de RMN? 748 Capitulo 15 Las aminas Longitud de onda (pm) FIGURA 15.3. Espectro de infrarrojo de A en el problema 15.52. Problemas de estudio 749 15.53. La Figura 15.4 muestra el espectro deRMN de
un compuesto A, (C,,$,,NO), insoluble en kcidos acuosos diluidos. Por calentamiento de A con NaOH acuoso, seguido de acidificackh, se obtienen dos productos, kcido ac6ticoy una sal de amina.La m i n a libre B, correspondiente a esta sal tiene por f6rmula C,H,,N. Cuando se somete B a hidrogenaci6n catalítica a alta presih, se obtiene C(C,H,,N).
Sometiendo C a una etapademetilaci6nexhaustiva(reacci6ncondosmolesde CHJ), se obtuvieron trimetil-amina y 3-metil-ciclohexeno. LCufdes son las estructuras de A. B y C? 500 400 300 200 FIGURA 15.4. Espectro de RMN de A en el problema 15.53 1 O0 O Hc CAPITULO 16 Compuestos aromáticos policíclicos y heterocíclicos E n el Capítulo 10,
explicamos el benceno y los bencenos sustituidos. Sin embargo, el benceno es sólo un miembro de un gran número de compuestos aromáticos. Existe gran cantidad de compuestos aromáticos que pueden ser agrupados en dos clases: policíclicos y heterocíclicos. Los compuestos aromáticos policíclicos también son llamados polinucleares, de anillos
fusionados o de anillos condensados. Estos compuestos aromáticos se caracterizan por tener dos o más anillos que comparten Btomos de carbono y una nube pi aromáica. Algunos cornpuestos aromáticos po/icic~icos: naftaleno antraceno fenantreno Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y la mayor parte de sus derivados son sólidos. El naftaleno
ha sido usado como bolas y escamas de naftalina, y los derivados de la naftaleno se usan en combustibles y lubricantes para vehículos. El uso más extenso de los aromáticos policíclicos está en los intermediarios sintéticos, por ejemplo, en la manufactura de tintes. Azul Directo 28 un tinte El grafito es uno de los compuestos policíclicos más
interesantes. La estructur I del grafito consiste en planos de anillos de benceno fusionados (Figura 16.1). Se c%e que la distancia (3.5 A) entre cualquier par de planos es el espesor del sistema pi del benceno. El grafitoes “resbaloso” debido a la capacidad de estos planos paradeslizarse uno sobre el otro. Debido a esto, el grafito es un útil lubricante
que puede ser usado incluso en el espacio, donde los aceites y grasas comunes se solidificm’an. Debido a sus electrones pi mbviles, el grafito puede conducir electricidad y se usa cuando se necesita un electrodo inerte. Por ejemplo, las pilas para las linternas tienen electrodos de grafito. superior vista vista lateral FIGURA 16.1. La estructura del
grafito. Un compuesto heterocíclicoes un compuesto cíclico en el cual los átomos del anillo son de carbono y dealgún otro elemento. El átomo del otro elemento (por ejemplo, N,S,O) es llamado heteroátomo. Los anillos heterocíclicos pueden ser aromáticos, igual que los anillos de carbono. Aproximadamente una tercera parte de las publicaciones
dedicadas a la química orghnica tratan acerca de los compuestos heterocíclicos. La importancia de estos compuestos se hará evidente al acercamos al final del capítulo y explicar algunos de los heterocíclicos que se encuentran en la naturaleza: los alcaloides como la morfina; los ácidosnucleicos, transportadores del código genético; y otros
compuestos de importancia para la biología. Algunos compuestos heterociclicos aromdticos: 0 O Q N pilTol* piridina H furano* S E C C I ~ N16.1. Nomenclatura de los compuestos aromáticos policíclicos Los sistemasde anillos de los compuestosaromáticos policíclicos tienennombres individuales. A diferencia de los números para los anillos de
benceno o cicloalcanos, *Uncirculo enun anillo no es una representaciónadecuada de unanube pi aromática en un heterclc\ode cinco miembros. En la Secci6n 16.9 se explicará cómo se forma. Capítulo 16 752 Compuestos aromáticos policiclicos y heterocjclicos que comienzan en la posición de un sustituyente, los números de un anillo policíclico han
sido establecidos convencionalmente y no cambian con la posición de un sustituyente. X 5 4 I O 5 naftaleno 4 antraceno I 10 fenantreno La posición de un sustituyente en un naftaleno monosustituido es designada a menudo con una letra griega. Las posiciones adyacentes a los carbonos de fusión del anillo son llamadas posiciones a, y las posiciones
que les siguen son P. Mediante este Sistema, el I-nitro-naftaleno es llamado a-nitro naftaleno, mientras que el 2-nitroaftaleno es llamado 0-nitro-naftaleno. El mismo naftaleno tiene cuatro posiciones du equivalentes y cuatro posiciones 0 equivalentes. (En los sistemas de antraceno y fenantreno, sólo se usan designaclones numerales.) 1-nitronaftaleno
(a-nitronaftaleno) 2-nitronaftaleno (p-nitronaftaleno) SECCIóN 16.2 Enlaces en los compuestos aromáticos policíclicos Para que un sistema' monocíclico sea aromático, tiene que satisfacer tres criterios: 1. Cada átomo del sistema anular tiene que estar en el estado híbrido sp2 (o sp). 2. El sistema anular debe ser plano. 3. Debe haber electrones p i (4n
+ 2) enel sistema anular (regla de Hückel). Estos criterios fueron explicados en laSección 10.7. Una moléculaaromática policíclica también debe contener sólo átomosconhibridación sp2 en el sistema aromático, y todo el sistema anular debe ser plano. La regla de Hückel, que fue establecida para los sistemas monocíclicos, también resulta aplicable a
los sistemas policíclicos en los cuales los carbonos sp2 son periféricos o están en el borde exterior del sistema anular. En los compuestos policíclicos, es fácil contar el número de electrones pi cuando se emplean las fórmulas de Kekulé. 10 electrones p i ()I = 2) 14 electrones p i ()I 3) 7 14 electrones pi (I1 = 3) Al igual que el benceno, los sistemas
aromhticos policíclicos son más estables que los polienos hipot6ticos correspondientescon enlaces pi localizados. Las diferencias de energía entre los polienos hipottticos y los compuestos reales (o sea, las energfas en resonancia), han sido calculadas en base a datos provenientes de la hidrogenaci6n y el calor de la combustitin. (kcallmol): 36 92 84 61
Advierta que la energía en resonancia para un compuesto aromático policíclico es menor que la suma de las energías en resonancia de un nlimero comparable de anillos de benceno. Aunque la energía de resonancia del benceno es de 36 k d m o l . la de 10s naftalenos es de sólo 61 kcal/mol (poco más de 30 kcalhol) por cada anillo). En el benceno,
todos los enlaces carbono-carbono son iguales. Este hecho nos lleva a creer que existe una distribuci6n igual de electrones pi alrededor del anillo de benceno. En los compuestos aromhticos policíclicos, las longitudes de los enlaces carbono-carbono 110 son todas iguales. Por ejemplo, la distancia entre los carbonos 1 y 2 (1.36 A) en el naftaleno es
menor que la distancia entre los carbonos 2 y 3 (1.40 A). C - C en etano: 1.54 8, C = C en etileno: 1.34 I .39 C-C A A en tenceno: 1 .M A De estas medidas, llegamos a la conclusi6n de que no existe una distribuci6n igual de electrones pi alrededor del anillo de naftaleno. En base a una comparaci6n de longitud de enlaces, diríamos que el enlace carbono
1-carbono 2 del naftaleno tiene mhs carhcter de doble enlace que el enlace carbono 2-carbono 3. Las estructuras en resonancia del naftaleno indican tambitn que el enlace carbono 1-carbono 2 tiene mhs carhcter de doble enlace. ” dos tercios de las posibilidades muestran doble enlace Cl -C2 Debido a que todos los enlaces carbono-carbono en el
naftaleno no son iguales, muchos químicos prefieren emplear f6rmulas tipo Kekult para este compuesto, en lugar de emplear círculos para representar la nube pi. Emplearemos f6rmulas tipo Kekulé al referimos a las reacciones del naftaleno. El fenantreno muestra diferencias similares entre sus enlaces. Elcarhcter de enlace doble del enlace 9,lO-del
fenantreno es especialmenteevidente en sus reacciones Capítulo 16 754 ' Compuestos aromfiticos policíclicos y heterocíclicos @micas. Estas posiciones del sistemaanulardel fenantreno sufren reacciones de adición que son típicas de los alquenos pero no de los bencenos. 6 Br \ carcicter de enlace doble PROBLEMA DE ESTUDIO 16.1. Escriba
lasestructuras en resonanciadeKekuldpara elfenantreno.Sobrelabasedeestas estructuras, explique por qut el enlace 9-10 tiene caricter de doble enlace. SECC16N 16.3. Oxidaci6n de los compuestos aromaticos policíclicos Los compuestos aromáticos policíclicos son más activos en su reacción ante la oxidación, reduccidn y sustitución electrofílica que
el benceno. La razón de esta mayor actividad se debe a que los compuestos policíclicos pueden sufrir reacción en un anillo y tener todavía uno o más anillos bencenoides intactos en la etapa intermedia y en el producto final. Se requiere menos energía para romperel carácter aromático de un solo anillo de los compuestos policíclicos que la que
serequiere para el benceno. El benceno no se oxida fácilmente; sin embargo, el naftaleno puede oxidarse y convertirse en productos los cuales retienen gran parte de carácter aromático. El anhídrido ftálico es preparado para el comercio mediante la oxidación del naftaleno; esta reacción ocurre probablemente vía el ácido o-ftdico. todavía tiene un
anillo aCOH N" 6 bencenoide O II "2' naftaleno calor COH z!i.e+ I1 O Lido o-Mico O anhidrid0 Mico Bajo condiciones de control, se puede aislar la 1,Cnaftoquinona de laoxidación del naftaleno (aunque el producto es generalmente escaso). O naftaleno /I O Reducci6n de los compuestos aromdticos policiclicos Seccibn 16.4. 755 E1 antraceno y el
fenantreno tambikn sufren oxidaci6n a quinonas: o o antrawno o fenantreno 9,lO-fenantraquinona PROBLEMA DE ESTUDIO 16.2. De las observaciones siguientes, diga si la oxidaci6n cromada delosderivadosdelnaftaleno requiere un ataque inicial electrojflico o nucleojflico. 1 -nimnaftaleno Lido 3-nitr0-1.2-~ico Lido o-fklliw 1-naftil-amina SECC16N
16.4. Reduccih de los compuestos aromaticos policíclicos A diferencia del benceno, los compuestos policíclicos pueden ser parcialmente hidrogenados sin calor ni presibn, o puedenserreducidoscon sodio y etanol. Na. CH,CH,OH Na,CH,CH,OH no hay reacci6n 03 Calm tetraliia 756 Capitulo 16 Compuestosaromdticos policfclicos y heterociclicos
Adviértase aue los sistemasanulares parcialmente reducidos todaviacontienen los sistemas uno o m k anillos bencenoides.La mayor parte del carácter aromittico de de anillos originales se ha conservado en estos productos parcialmente reducidos. Por supuesto, la hidrogenaci6n completa de los aromitticos policíclicos requeriría calory presi6n, al igual
que para el benceno. PROBLEMA DE ESTUDIO 16.3. Predigaelproductodelareacci6ndelfenantrenocon sodio y etanol. Reacciones de sustitución electrofílica en el naftaleno L o s sistemas de anillos aromitticos policíclicos son más activos en sus reacciones ante el ataque electrofílico que en el benceno. El naftaleno sufre reacciones de sustitucih
aromdtica electrofílica predominantemente en la posici6n 1-. La raz6n para esta mayor reacci6n y esta posici6n de sustituci6n ser6 explicada dentro de poco. Br 1-bromonaftaleno m naftaleno H N 0 3 , HISO, 1-nitronaftaleno SO,H I 03 dcido 1-naftalen -sulf6nico O=CCH, I-acetil-naftaleno El antraceno, el fenantrenoy los compuestos de anillos
fusionados m& grandes, eon todavía más reactivos que el naftaleno respecto a la sustituci6n electrofílica. Sin embargo, estas reacciones no son tan importantes como las del naftaleno porque se obtienen mezclas de is6meros (que a veces son difíciles de separar). Por ejemplo, el fenantereno sufre mononitraci6nen cada posici6n disponible para dar
cinco nitrofenantrenos. A. Posici6n de sustitucih del naftaleno El mecanismo para la sustituci6n del naftaeno es similar al de la sustituci6n del benceno. Observemos la reacci6n de bromaci6n por etapas y veamos por qut5 es favorecida la sustituci6n en la posici6nI- y por qut5 esta reacci6n ocu-re con m& facilidad que la bromaci6n del benceno.
Sustitucidn - 1 (favorecida): .. p.. :B:-B:: '2 Estructura en resonancia para el intermediario de sustituci6n - 1 : + i dos Contribuyentesprincipales H \ \ Br \ \ H Br + Las estructuras en resonancia de los intermediarios para la sustituci6n en la conseria se posici6n 1- muestran dos contribuyentes en los cuales el anillo de benceno intacto.
Debido a la estabilizaci6n-resonanciaaromhtica, estas dos estructuras son de menor energía que lasotras estructuras en resmancia y son principales contribuyentes a la estructura real del intermediario. Ésta es la raz6n por la cual el naftaleno sufre sustitucidn electrofílica conmhs facilidad que el benceno. Para que el benceno pase a un ion
bencenonio, se requiere la perdida de la aromaticidad, alrededor de 36 kc& mol. Para que el naftaleno pase a su intermediario se requiere s6l0 p6rdida parcial de la aromaticidad, alrededor de25 kcaVmol (la diferencia en energía en resonancia entre E, que lleva al intermediario, la velocidad el naftalenoy el benceno). Debido a la menos de bromaci6n
del naftaleno es mayor que la del benceno. E+ \ / [a] requiere S610 25 kcaVmol \ / 758 Capítulo 16 Compuestosarom6ticospoliciclicos y heterocíclicos ¿Por qu6 se favorece la sustitucidn-1 sobre la sustituci6n -2 para el naftaleno? Inspeccione las estructuras en resonancia elpara intermediario que lleva a la sustitución - 2: Sustituci6n -2 (no favorecida):
intermediario Estructuras en resonancia para el intermediario de sustituci6n -2: &H t"----* &H +-"+ @H sdlo un contribuyente principal Br Br El intermediario - 2 tiene s6l0 una estructura en resonancia contribuyente en la cual est6 intacto un anillo bencenoide, mientras que las estructuras en resonancia para el intermediario -1 muestran dos
estructuras similares. El intermediario -1 está mhs estabilizado por la resonancia,y su estado de transici6n es de menor energía. Debido a esto, E, es menor y su velocidad de formaci6n mAs rhpida. La sulfonaci6n del naftaleno, que es una reacci6n reversible (Sección 10.8F), es más compleja que la bromación. A 80°, se obtiene el Acido 1-naftaleno-
sulf6nico esperado. Sin embargo, a temperaturas superiores (160-180°), el producto es hcido 2naftalenosulfónico. A bajas temperaturas, la reacción está bajo controlcindtico; o sea, las velocidades relativas de la reacción deteminan la proporcidn del producto.A elevadas temperaturas, la reacci6nesd bajo control termodinhico o de equilibrio, las
estabilidades relativas de los productos determinan la proporci6n del producto. Ya hemos observado por qu6 la velocidad de la sustituci6n -1 del naftaleno es mayor que la de la sustituci6n -2. A menos de 80°, la tasa de formaci6n de uno de los Acidos naftalenosulfPnicos es relativamente lenta; la reacci6n procedetratts a del intermediario -1 de menor
energía al igual que lo hace para la bromaci6n. Lido 1-naftalenosulf6nico 91",, a 80": 0 3 s 0 3 H &cid02-naftalenosulf6nico Reacciones sustituci6n de electrofllica en 76.5. el naftaleno Secci6n 759 Aunque el iicido 1-naftalen- sulf6nicose forma a bajas temperaturas, este is6mero es menos estable que el isdmero -2 debido a la repulsi6n entreel grupo
40,H y el hidr6geno en la posici6n 8. repulsidn H H H dcido 1-naftalenosulf6nico menos estable H kid0 2-naftalenosulf6nico m6s estable A una temperatura m& elevada, aumentan las velocidades de ambas reacciones de avance y de ambas reacciones ensentidoinverso.Aunque se puedeformar el producto -1 con m& facilidad, puede volverse
nipidamentena€taleno. El producto -2 es formado con miis lentitud, pero la velocidad de su reacci6n inversa es todavia m& lenta debido a que el producto-2 es m& estable y de menor energía. A temperaturas miis elevadas, el producto -2 se acumula en la mezcla de reacci6n y es el producto observado (Figura 16.2) SO,H l \ / dcido 1-naftalenosulf6nico
a 160": aso'" lento \ / dcido 2-naftalenosulf6nico 85% SO,H a 160". s e f o m el isdmerv m& estable 03"'" avance de la reaci6n 3 . FIGURA 16.2. Diagrama de energia para la sulfonaci6n del naftaleno. 760 Capítulo 16 Compuestos aromdticos policiclicos y heterociclicos PROBLEMAS DE ESTUDIO 16.4. Sobrelabasede lo queaprendi6enelCapítulo 10
acercade los grupos deactivaci6n y desactivaci6n y la posici6n (o posiciones) a la cual dirigen un sustituyente de entrada, prediga los principales productos orghicos de la nitración aromittica de los compuestos siguientes: 16.5. Escriba ecuaciones que muestren cómo m naftaleno. a preparar los compuestos siguientes a partir del CH,CH,CH, (' 4 (b) \ /
(c) \ / \ Br SECC16N 16.6. Nomenclatura de los compuestos arom;iticos heterocíclos Debido a que ocurren ampliamente en la naturaleza, los compuestos aromáticos heterocíclicos son de m& inter& general para los químicos que los compuestos policíclicos que sólo contienen Atomos de carbono en sus anillos. Al igual que los compuestos aromAticos
policíclicos, los aromAticos heterocíclicos tienen generalmente nombres individuales. L o s nombres y estructuras de algunos de los miembros mhs importantes de esta clase de compuestos aparecen en la Tabla 16.l . A continuación, los números de tres heterocictos representativos: piidma tiazol imidazol Cuando unheterociclo contienesblo un
heteroátomo, tambiénse pueden utilizar letras griegas para designar la posición del anillo. El átomo de carbono adyacente al heteroátomo es elcarbono (Y.El próximo carbono es elcarbono p. El próximo carbono, si lo hay, es el y. La piridina tiene dos posiciones a, dos posiciones p y una posición y. El pirrol tiene dos posiciones (Y y dos p. e Piridina,
heterociclo de miembros seis Seccidn 16.7. 761 TABLA 16.1. Algunos compuestos aromhticos heterocíclicos importantes. Estructura Nombre Estructura 0 pirrol pirimidina furan0 quinolina furan0 quinol ina tiofeno isoquinolína imidazol indol tiazol H purina SECClbN 16.7. Piridma, heterociclo aromdtico de seis miembros De los heterociclos comunes de seis
miembros, sólo los heterociclos nitrogenaaos son compuestos aromáticos estables. H Q oQ .. N piridina aromdtico p c a r b o m sp3 0 I, pirano M arodtico La piridina tiene una estructura similar a la del benceno. La piridina contiene un anillo plano de seis miembros que consiste en cinco carbonos y un nitrógeno. Cada uno de estos átomos del anillo
sufre hibridación por sp2 y tiene un electrón en un orbital p que contribuye a formar la nube aromática pi (seis electrones pi). La Figura 16.3 muestra el orbital molecular IT de menor energía de la pilidina. Advierta las diferencias entre el benceno y la piridina. El benceno es simétrico y no polar, pero la piridina contiene un nitrógeno electronegativo
y, por lo tanto, es polar. ataque E' sobre el anillo no favorecido momento dipolar p = 2.26D 762 Compuestosaromdticos policiclicos y heterocíclicos Capitulo 16 cada itom0 del anillo contribuye un electr6n pi electrones no compaaidos en orbital sp2 FIGURA 16.3. El orbital molecular n de menor energia de la piridina. Debido a que el nitr6geno es más
electronegativo que el carbono, el resto del anillo de piridina es deficiente en electrones. Un anillo deficiente en electrones significa que los átomos de carbono del anillo llevan una carga positiva parcial Por lo tanto, un anillo de piridina tiene baja reactividad respecto a la sustituci6n electrofílica en comparaci6ncon el benceno. Además de que el
nitr6geno electronegativo hace al anillo parcialmente positivo, la piridina forma un cati6n con muchos ácidos de Lewis. La formaci6n de cationes hace que el anillo sea aún m k deficiente en electrones. deficiente en e - 6 - m&s deficiente en e- La piridina no sufre alquilaciones Friedel-Crafts ni acilaciones, ni tampoco se enlaza con las
sales de diazonio. La bromaci6n ocurre solamente temperaturaselevadas en la fase vapor y probablemente procede atravCs de una vía libre de radicales. Cuando ocurre la sustitución, ocurre en la psici6n 3-. 3,5-dibromo-piridina 3-bromo-piridina PiridiM 37'j,, 2% Otra diferenciaprincipal entre la piridina y el benceno es que el nitr6geno presente en
la piridina contiene un par no compartido de electrones en un orbital spz. Este par de electrones puede ser donado al ion hidr6geno. Al igual que las aminas, la piridina es básica. La basicidad de la piridina (pK, = 8.75) es menor que la de las aminas alifhticas (pK, = -4) debido a que los electrones no compartidos es& en un orbital sp2 en lugar de un
orbital sp3. Piridina, heterociclo aromdtico de seis miembros Seccibn 16.7. 763 De todas formas, la piridina sufre muchas reacciones típicas de las aminas. a y cloruro de piridinio \ yodun, de N-metil-piridinio Al igual que el benceno, el anillo arom6tico de la piridina resiste la oxidaci6n. Las cadenas laterales pueden oxidarse a grupos carboxilo bajo
condiciones que dejan el anillo intacto. a'"' tolueno Lido benzoic0 KMn04, Calm N 3-metil-piridina N Lido 3-piridin-carboxflico (Lido nicotínico) una vitamina B A. Sustituci6n nucleofílica en el anillo de piridina Cuandosesustituye un anillodebencenopor grupos queextraen electrones, tales como "NO,, pueden ocurrir susfifucionesnucleoj-ílicas
aromcificas(Secci6n 10.16). l-cloro-2,4-dinitro-benceno 2,4-dinitro-anilina El nitr6genoen la piridinaextraeladensidaddeloselectronesdelrestodel anillo. Por lotanto, no resulta sorprendente que también ocurra sustituci6nnucleofílica con la piridina. La sustitución procede con m& facilidad en la posici6n -2, seguida por la posici6n -4 pero no en la
posici6n -3. 2-amino-piridma 2-bromo-piridina CI I 4-amino-piridina 4-clor-piridina Capitulo 16 764 Compuestos aromdticos policiclicos y heterocíclicos Observemos los mecanismos para la sustitución en las posiciones 2- y 3- para comprobar cómo procede la reacción anterior con más facilidad. Sustitucidn -2 (favorecida): -H’ principal contribuyente Br
I estructuras en resonancia para el intermediario Sustituci6n -3 fno favorecida): GF-:NH3 -H+ ___+ .. estructuras en resonancia para el intermediario El intermediario para la sustitución -2 es estabilizado en especial por la contribución de la estructura en resonancia, en la cual el nitrógeno se lleva la carga negativa. La sustitución en la posición -3
procede a través de un intermediario en el cual el nitrógeno no puede ayudar a estabilizar la carga negativa. El intermediario para la sustitución -3 es de energía m8s elevada; la velocidad de la reacción que pasa a traves de este intermediario es menor. PROBLEMA DE ESTUDIO 16.6. DC las estructuras en resonancia para el intermediario en la
reacci6n de la 4-cloro-piridina con amoníaco. El mismo benceno (sin sustituyentes) no sufre sustituci6n nucleofílica. Esta reacción ocurre con la piridina si se usa una base extremadamente fuerte tal como un reactivo de litio o un ion amida (NH,-). 0 + -NH2 + no hay reacción 2-amino-piridina 70% 2-fenil-piridina 50% Secci6n 16.8. Quinoleha e
isoquinoleina En la reacci6n de la piridina con NH,-,el producto inicial es el anidn de la í amino-piridina. Esta amina libre se obtiene mediante tratamiento con agua. Paso 1 (ataque de/ NH,- y perdida de Hz): Q, “2 estructuras en resonancia para el intermediario [o E J H > H -] “--4 a .. NH .. - + H, un ani6n de la 2-amino-piridina Paso 2 (tratamiento
con H,O): 2-aminopiridina Quinolína e isoquinolína La quinolina es un heterociclo de anillo fusionado que es de estructura similar al naftaleno pero con un nitrógeno en la posici6n 1. La isoquinolina es el is6mero-2. (Observe que en la isoquinoleina los números comienzan en un carbono, no en el nitr6geno.) quinolma isoquinolina Tanto la quinolina
como la isoquinolina contienen un anillo de piridina fusionado a unanillo de benceno. El anillo de nitr6geno de cada uno deestos dos compuestos se comporta en cierta medida como el anillo de piridina. Tanto la quinolina como la isoquinolina son bases dbbiles(pK, = 9.1 y 8.6, respectivamente). Amboscompuestos sufren sustitucibn electrofilica con
m8s facilidad que la piridina, pero en las posiciones 766 Capítulo 16 Compuestosaromdticos policíclicos y heterociclicos 5 y 8 (en el anillo bencenoide,no en el anillo desactivado de nitr6geno). Las posiciones de sustituci6n son determinadas por intermediarios similares a los queactúanenlas reacciones de sustituci6n del naftaleno. NO2 l quinolina
PROBLEMADEESTUDIO 16.7. Dibujeestructurasenresonanciapara los internediarios de la nitraci6n en las posiciones 5- y 6- de la quinolína para mostrar por q d se forma de preferencia 5-nitro-quinolina. Al igual que la piridina, el anillo que contiene nitr6geno de la quinolína o la isoquinolína puede sufrir sustituci6n nucleofnica. La posici6n deataque
es a al nitr6geno en cualquier sistema de anillos, al igual que en la piridina. quinolína 2-aminoquinol~ SECCldN 16.9. Errol, un heterocíclico aromhtico de cinco miembros Para que un anillo heterocíclico de cinco miembros sea aromfitico, el heterofitomo debe tener dos electrones para donar a la nube de pi aromAtico. El pirrol, el furano, el tiofeno,
cumplen todos con este criterio y, por lo tanto, son aromfiticos. Haremos mfis Cnfasis enel pirrol en esta explicaci6n de los heterwíclos aromfiticos de cinco miembros, debido a que es tipico en t6rminos de enlacey reactividad química. pino1 furan0 tiofeno A diferencia de la piridina y las aminas, el pirrol (pK, = -14) no es bcfsico. + H+ - no da catión
estable H Para comprobar por qu6 noes bkico el pirrol, debemos tener en cuenta la estructura de electr6nica del pirrol. Sabemos que el pirrol es ammtitico debido a (1) su calor combusti6n, que es de unas 25 kcal/mol menor que el calculado para la eStNCtura diénica; (2) sufre reacciones de sustitución aromática; y (3) los protones del pirrol absorben
en la región aromática del espectro de RMN (Figura 16.4). (Recuerde que los protones de aril0 absorben a campos más bajos que muchos otros protones debido a que están desprotegidos a causa de los efectos de la comente del anillo; véase la Sección 8.7B .) Enun anillo de cinco miembros, el ndmero m’nimo de electrones pi que se necesita para la
aromaticidad es de seis (4n + 2, donde n = 1). Los cuatro carbonos del pirrol contribuyen cada uno un electr6n; por lo tanto, el fitomo de nitr6geno del lo hace en la piridina). pirrol debe contribuir dos conelectrones (no solamente uno, como Ademfisde contribuir dos electrones a los orbitales moleculares pi, el nitr6geno en el PirrOl comparte tres
electrones en enlaces sigmacon dos carbonos del anillo Y un hidrógeno. Por consiguiente, todos los cinco electrones de enlace del nitrógeno son usados en el enlace. El nitrógeno del pirrol no tiene electrones no compartidos Y no es básico. La Figura 16.5 muestra los orbitales para el orbital molecular de menor energía. FIGURA 16.4. Espectro de
RMN del pirrol, C,H,N. (La absorci6n plia, cerca de 8 ppm.) de NH es una banda baja, am- Capitulo I6 768 Compuestosaromdticos policiclicos y heterociclicos un electr6n pi de cada carbono v., dos electrones pi del nitr6geno H H orbitales p en 71, FIGURA 16.5. Los enlaces en el pirrol, C,H,N. PROBLEMA DE ESTUDIO 16.8. Si el pirrol formara un
catión cuando es tratado con HCI, ¿cuál sería su estructura? (Muestre los orbitales p.) ¿Sería aromhtico o no el catión de pirrol? Debido a que el átomo de nitrógeno en el pirrol contribuye dos electrones a la nube pi aromática, el átomo de nitrógeno es deficiente en electrones y, por lo tanto, no es bhsico. Sin embargo, el anillo de pirrol tiene seis
electrones pi para s6l0 cinco átomos del anillo. El anillo es rico en electrones y, por lo tanto, parcialmente negativo. Los momentos dipolares reflejan esto: el nitrógeno es generalmente el extremo negativo de un dipolo pero el nitrógeno en el pirrol es el extremo positivo de la molécula. 11: A. 2.26 D 1.81 D Sustitución electrofílica en el anillo depirrol
Debido a que los carbonos del anillo son la parte negativa de la molécula de! pirrol, estos carbonos son activados hacia el ataque electrofilico, pero desactivados haciaelataque nucleofilico. (Esta reactividad es opuesta a la de la piridina.) La principal característica químicadel pirrol y de los otros heterociclos aromáticos de cinco miembros es la
facilidad con la que sufren sustitución,electrofílica. H Qcido 2.pirrolsulf6nico 90",, H 2-nitropirrol XO",, Las sustituciones electrofíhcas Ocurren principalmente en la posición -2 del anillo de pirrol. Si se observan las estructuras en resonancia de los intermediarios de la pirrol, un hgterocfclico aromdtico de cinco miembros Seccidn 16.9. 769 nitraci6n 2-
y 3- se sabe por qué. Se pueden obtener tres estructuras en resonancia para el intermediario 2-, mientras que s610 se pueden dibujar dos para el intermediario 3-.Existe mayor deslocalizaci6n de la carga positiva en el intermediario que lleva a la nitraci6n 2- que en el que lleva a la nitraci6n 3-. Nitraci6n 2- (favorecida): estructuras en resonancia para
el intermediario N H Nitracidn 3- (no favorecida): estructuras en rescinancia para el intermediario PROBLEMA DE ESTUDIO 16.9. Prediga los principales productos orghnicosde la monosustituci6n: (a) RF, + (CH,CO),O furano (b) tiofen0 + H,SO, + 25: 3- (c) pirrol + C , H 5 N 2 + CI- (d) furano dioxano + Br, 7 B. Porfirinas El sistema anular de
porfirina es una unidad de mucha importancia en la biología que se encuentra en la estructura del heme, componente que lleva el oxígeno en la hemoglobina; se encuentra también en la clorofila, un pigmento vegetal; y en ios citocromos, compuestos involucrados en la utilizaci6n de O, por parte de las células de animales. Las estructuras de estos
compuestos se muestran en la Figura 16.6. Advierta que el sistema anular de porfirina est6 compuesto de cuatro anillos de pirrol enlazados por grupos = CH-. Todo el sistema de anillos es arom6tico. 0 I N I porfirina de los los &tomos círculos de hidr6geno pueden serdentro remplazados por iones met&licos 770 Capitulo 16 Compuestosaromdticos
policiclicos y heterociclicos citocromo c clorofila a CH,=CH ‘CH, unidad heme FIGURA 16.6. Algunas porfirinas de importancia en biología. ’ Los hidrógenos de pirrol del sistema anular de la porfirina pueden ser remplazados por diversos iones mettilicos. El producto es un quelato (de la palabra griega “quele”, “pinza de cangrejo”), un compuesto o
ionen el que el metal est4 enlazado por m& de un enlace con la mol&ula original. Con la porfirina, el quelato es plano alrededor del ion metálico y l a resonancia produce cuatro enlaces equivalentes de los átomos de nitrógeno al metal. Plano Y estabilizado por resonancia Alcaloides Secci6n 76.10. 771 SECC16N 16.1 O. Mcaloides A. Dónde se
encuentran y cómo es su estructura Las civilizaciones antiguas siempre emplearon extractos de rakes, cortezas, hojas, flores, frutillas y semillas como fhrmacos. Este empleo de las plantas con prop6sitos medicinales noestaba basado en la supersticí6nni en el azar. Muchas plantas contienen compuestos que tienen un profundoimpacto fisiol6gico. Los
agentes activos en muchas de estas sustancias vegetales han sido aislados y se ha descubierto que son compuestos heterocíclicos de nitr6geno. Muchos delos compuestos de nitr6geno vegetales contienen htomos de nitr6geno bhsico y, por lo tanto, pueden ser extraídos mediante diluci6n hcida de la planta en general. Estos compuestos son llamados
alcaloides, que significa que son "parecidos a un Qcali". DespuCs de su extracci6n, los alcaloides libres pueden ser regenerados mediante tratamiento subsiguiente con una base acuosa. Extraccibn: R,N: + HCI Regeneracibn: R , N H t CI- + OH- H,O R , N H C CI R A N :+ H , O + C1 Los alcaloides vm'an en estructura de lo simple a lo complejo. La
nicotina es uno de los que tienen estructura más sencilla, aunque sus efectos fisiológicos distal mucho de ser iguales. n nicotina En grandes dosis, la nicotina es t6xica, el sulfatode nicotina se emplea como insecticida. En pequeñas dosis (como la que obtiene un fumador de los cigarrillos), la nicotina actúa como estimulante del sistema nervioso
aut6nomo (involuntario). Si se continúa ingiriendo a pequeñas dosis, la nicotina puede deprimir este mismo sistema nervioso y llevarlo a una actividad inferior a la normal. En 1805 se inform6 acerca del primer caso de haber aislado un alcaloide en estado puro. Este alcaloide fue la morfina (palabra derivada del dios griego de los sueños: Morj2o), uno
de los muchos alcaloides que se derivan de la resina y semillas de la amapola del opio, Papaver somnij'erum. mortina La codeína es el denvado metilado de la morfina (enel grupo fenólico), mientras que la heroina es el derivado diacetilado. La codeína, al igual que la morfina, es un poderoso analgésico que ocurre naturalmente en las semillas de la
amapola del opio. La codeína también es excelente para suprimir la tos y a veces se emplea en medicinas antitusivas. En años recientes, ha sido remplazada en gran medida por el dextrome- 772 Capitulo 16 Compuestosarorndticos policfclicos y heterociclicos torfiín, un f b a c o sintético que no crea adicci6n y es igualmente eficaz en la tos. (Advierta
que sus estructuras son similares.) m im CH,Ó dextmmetorfh La heroína no seencuentraen la naturaleza, pero puedeser sintetizada apartir de la morfina en el laboratorio. La heroína, al igual que la morfina y la codeína, es uil potente analg6sico. En algunas partes del mundo, se emplea la heroina para aliviar el dolor en los pacientes con chcer
terminal. Debido a que provoca aún m h adicci6n que la morfina, su uso medicinal es^ prohibido en EE.UU. Gran número dealcaloides activos fisiológicamentecontienen el sistema anular de tropano: tropano Uno de los alcaloides del tropano es la atropina, que se encuentra en la Atropa belladonna y otrosmiembrosdela familia delas solanáceas. L a
atropina se emplea en gotas para los ojos, con el fin de dilatar la pupila. La escopolamina (el llamado "suero de la verdad") se emplea como sedante preoperatorio; químicamente, es elep6xido de laatropina. La cocaína, un estimulante y analgksico que forma hiíbito, también contiene el sistema anular del tropano. O,CCHCH,OH O,CCHCH,OH I C6HS
atmpina I H C6H5 escopolamina PROBLEMA DE ESTUDIO 16.1O. Cuando la atropinaes sometida a la hidr6lisisicida, se pueden aislar dos productos: la tropina, que noes 6pticamente activa,y el ácido trbpico, que se obtiene como mezcla ractmica. ~Cu6liles son las estructuras de estos dos compuestos? B. Sintesisde un alcaloide La síntesis de un
alcaloide en el laboratorio puede presentar grandes problemas. La meta de un proyecto de esta clase no es sólo sintetizar el producto natural, sino hacerlo partiendo de moléculas sencillas a través de una vía corta y elegante. Tales síntesis a menudo tienen importancia prfictica debido a que muchos alcaloides son fármacos potentes y deseables. A
menudeo difícil obtener grandes cantidades de estos alcaloides a partir de fuentes naturales. Por lo tanto, una síntesis sencilla puede proporcionar un suministro alterno de tal fármaco. Alcaloides Seccibn 16.10. 773 Vamos a considerar la síntesis del sencillo alcaloide arecaidina, uno de los que se encuentran en las nueces de betel (Areca catechu).
El “betel” es una mezcla de estas nueces con cal obtenida de almejas o caracoles y las hojas de una planta de la familia de lapimienta, esto ha sido mascado y consumido por los nativos de las Indias Orientales como euf6rico (agente que imparte una sensacitin de bienestar). Desafortunadamente ?ara los que lo mascan, el betel mancha los dientes de
negro. Las nueces de betel se han empleado en la China durante m& de 1500 años en el tratamiento contra los parhitos intestinales. Desde 1946 se inform6 acerca de la síntesis de la arecaidina, que aparece resumida en la Figura 16.7. Debido a que este alcaloide no tiene estereois6meros, la sintesis estuvo encaminada sólo a convertir un compuesto
de cadena abierta en un sistema anular que tiene los grupos funcionales en la posición correcta. O OH O O” c ‘C,H5 E COzH CYco2” calor H F FIGURA 16.7. Síntesis de la arecaidina, el alcaloide derivado de la nuez de betel. El material del que se parte para esta síntesis es el propenoato de etilo (Aen la Figura 16.7). Unavez que reacciona con
amoníaco, A se convierte mediante dos reacciones de adici6n 1,4 por etapas (Secci6n 11.19) en la amina secundaria B. El producto de la primera reacción de adición 1,4 es un p-amino-éster, que reacciona entonces con otra molécula del propenoato en la segunda reacción. CHz=CHCOzCzHS -:NH3 HZNCHzCH2CO2C2H, v C H , = C H C 0 2 C 2 H’+
B La serie de ciclos es llevada a cabo por un ciem de anillos Dieckmann. El producto es el 13-ceto-ester. Esta reacción coloca al nitrógeno y al grupo carboxílico 1,3 entre sí. La parte restante de la síntesis esth encaminada a la reducci6n del grupo ceto P grupo oxhidrilo y a la deshidrataciónhacia el anillo alquenílico deseado. Para la reducción. los
investigadores originales emplearon lahidrogenación catalítica. Esta 774 Capítulo 7 6 Compuestosaromdticos policiclicos y heterociclicos reducci6n requiere bloquear el grupo NH debido a que las aminas envenenan a los catalizadores de la hidrogenacih. Por lo tanto, antes de la hidrogenacih, se convierte la amina C en la amida D mediante
reacci6ncon cloruro de benzoilo (SecciBn 13.3C). El compuesto D contiene tres grupos funcionales de carbonilo. De estos, el grupo ceto es m h reactivo hacia la hidrogenaci6n. Mediante el control de las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo las reacciones, D puede convertirse en el alcohol E,dejando intactos los grupos amida y éster. En la
próxima etapa, los grupos éster y amida son hidrolizados calentándolos con HCl acuoso (Seccibn 13.5C y Secci6n 13.9C). Bajo las condiciones de hidrólisis, la parte alcohol de lamolécula sufre deshidrataci6n. (¿Por qué ocurre tan rápidamente la deshidratacih en este caso y por qué se forma sólo un compuesto alquenílico is6mero?) La síntesis se
completa por la reacción del grupo amino con C H J (una reacci6n S,2) para dar la amina terciaria (Sección 15.5A). PROBLEMADEESTUDIO 16.1 l. En 1946 cuando primero se llev6 a cabo esta síntesisde la arecaidina, no se disponía fkilmente de agentes reductores hidruros metálicos. iC6mo modificm’a la síntesisde este alcaloide hoy en día SECC16N
16.1 l. Ácidos nucleicos Unade las keas más fascinantes de la investigaci6n moderna es la de 10s &idos nucleicos, que trasportan los c6digos genéticos de los sistemas vivientes. Debido a la informaci6n contenida en la estructura de los ácidos nucleicos, un organismo es capaz de biosintetizar diferentes tipos de proteína (pelo, piel, músculos, enzimas,
etc.) y reproducir más organismos semejantes a él. Existen dos tipos principales de ácidos nucleicos, los Bcidos desoxirribonucleicos (ADN) y los Bcidos ribonucleicos(ARN). El ADN se encuentra principalmente en el núcleo de las células; trasporta el c6digo genético y puedereproducir o replicarse a sí mismo con el prop6sito de formar nuevas células
o para la reproducci6n del organismo. En la mayor parte de los organismos, el ADN de una célula dirige la síntesis de las moléculas de ARN. Un tipo de ARN, el ARN mensajero (ARNm) abandona el núcleo de lacélula y dirige la biosíntesis de los diferentes tipos de proteínas del organismo según el c6digo ADN. El ADN es un polímero. La
recombinaci6n de ADN es un proceso natural medianteel cual se incorporan pequeiias partes de material genbtico (fragmentos del polímero de ADN) a otra molCcula de ADN. El ADN producido es llamado ADN recombinante. En los últimos años, la recombinaci6n artificial de genes, llamada a menudo ingeniería genCtica o empalme de genes, ha
adquirido importancia práctica, médica y econ6mica. En -i978, se inform6 que los genes que dirigen la síntesis de la insulina humana habían sido divididos en el ADN de la bacteria Escherichia coli. La E. coli alterada se reproduce y se convierte prácticamente en una “fábrica de insulina”, produciendo insulina humana junto con sus propias proteínas.

En la actualidad, la mayor parte de los diabéticos emplea insulina animal extraída del páncreas de reses y cerdos. La hormona del crecimiento humano (se emplean comunmente las iniciales en inglés: HGH) también ha sido producida mediante ingeniería genética. La única fuente de esta hormona de que se disponía hasta la fecha era la hip6fisis de cadheres humanos (esta hormona se emplea para Acidos nucleicos Secci6n 16.I I . 775 tratar el enanismo). Otro resultado exitoso del empalme de genes, del cual se informó en 1980, es la producciónbacterianade agentes antivirales llamados interjieronec humanos, que antes se obtenían solamente en cantidades mínimas. A. La estructuradel ADN La base del polímero del ADN es una larga cadena compuesta por molkculas de la desoxirribosa (que será explicada en el Capítulo 18) enlazada por grupos fosfato. La estructura fundamental de ia molkcula del ADN aparece en la Figma 16.8. Advierta que un extremo de la cadena tiene un grupo OH en el carbono 5’, que es el número del azúcar, mientras que el otro extremo tiene un grupo OH en el carbono 3 ‘ . Cada molécula de azúcar en el ADN está conectada también al sistema anular hetemíclico llamado,,habitualmente una base. En el ADN se encuentran s610 cuatro bases principales. Dos de ellas son pirimidinas sustituidasy dos son purinas sustituidas. N N H purina pirimidina O citosina (C) timina (T) adenina (A) FIGURA 16.8. La estructura de una molkula de ADN. Cada base es uno de los cuatro heterociclos: citosina, timina, adenina o guanina. Capitulo 7 6 776 Compuestos aromBticos policiclicos y heterociclicos En el ADN, las bases estan unidas a la desoxirribosa pirimidinas o en la posici6n- 9 de las purinas. en la posici6n 1 de las La hidr6lisis completa del ADN lo descompone en sus fragmentos m6s pequefios: el azúcar, las bases y los iones fosfato. La hidr6lisis parcial resulta en nucle6sidos (azúcar enlazada a la base) y nucle6tidos (azúcar enlazada a la base y al fosfato). se ADN H2O base I azúcarfosfato un nucleótido H,O I azúcar un nucleósido + fosfato k azúcar + base En la Figura 16.9 se muestran las estructuras de los cuatro nucle6sidos aislados lespués de la hidrólisis de los ésteres del ácido fosfórico del ADN. Los cuatro nucleótidos Iue pueden ser aislados dela hidrólisis parcial tienen estructuras similares, pero cuentan ;on un grupo fosfato unido al azúcar. o un nucledtido El ADN aislado de diferentes tejidos del mismo organismo contiene las mismas proporciones de bases; sin embargo, estas proporciones vm'an de una especie aotra. Por ejemplo, el tejido humanocontieneaproximadamente un 20% de citosina, 20% deguanina y 30%deadenina y 30%detimina. Escherichia coli contiene 25% de citosina, 25% de guanina, 25% de adenina y 25% de timina. Advierta que las bases del ADN aparece en pares, con iguales cantidades de citosina y guanina y cantidades iguales de adenina y timina. iC6mo lleva a cabo el polímero del ADN, con su sucesi6n de heterociclos, el c6digo genktico? En 1953, J.D. Watson y F.H.C. Crick propusieron un modelo para el ADNquerepresentasucomportamiento.En 1962, estos dos hombres, junto con Maurice Wilkins, quien verific6 la estructura del modelo mediante andisis por rayos X, recibieron el premio N6bel por su trabajo. El modelo Watson-Crick del ADN es una doble hélice de dos moléculas antiparalelas largas del ADN unidas por enlaces Ácidos nucleicos Secci6n 16. I 1. 777 o " I OH desoxiadenosina OH desoxiguanosina o NH, I " O I C d OH desoxiacetidina timidina* (desoxitimidina) FIGURA 16.9. Los nucle6sidos obtenidos de la hidr6lisis del ADN *Se prefiere el uso del nombre timidina. El prefijo desoxi resulta innecesario en este caso debidoaquelatiminaseencuentranormalmente sólo en el ADN y no en ningún otro bido nucleico. El prefijo desoxi es necesario en el caso de los otros nombresdebidoa que las otras bases tambitn se encuentran en al ARN. de hidrbgeno. "Antiparalelas" significa que las dos molCculas del ADN Son paralelas pero e s t h alineadas en direcciones opuestas; cada extremo de la doble hClice consiste por tanto en un extremo 3' (de una mol6cula) y un extremo 5' (de la otra molécula). La Figura 16.10 muestra tres representaciones del ADN de doble hebra. Los puentes hidrógeno entre las hebras ADN del no son aleatorios, entre pares de buses: la guanina está enlazada por hidr6geno ala citosina, y la adenina a la timina. En la Figura 16.10, se emplean iniciales para representar estas bases (por ejemplo, A es la adenina); los puentes de hidrógeno son representados por guiones. $or qué son específicos estos puentes de hidrógeno? La timina y la adenina pueden unirse mediantedos puentes de hidrógeno (fuerza aproximada: 10 kcal/mol). La citosina y la guanina pueden unirse mediante tres puentes de hidrógeno (fuerza aproximada: 17 kcal/mol).Ningúnotroapareamiento de las cuatrobases lleva a un puente de hidrógeno tan fuerte. Timina y adenina: H 778 hebra I Capitulo 16 Compuestos 2romAticos policiclicos hebra II y heterociclicos hebra I 1 2 3 4 5 6 7 8 9 IO 1 I I ti' O C y N en las bases C en la cadena fosfato P FIGURA 16.10. Tres representaciones del modelo de doble helice del ADN. (a) Dos molkulas del ADN desenrolladas est6n unidas por enlaces de hidr6geno entre los pares de bases complementarias. (No se muestran las unidades de azúcar y fosfato.) (b)Las hebras del ADN est6n enrolladas en una doble helice, con diez pares de bases p o r cada vuelta completa de la helice. (c) un modelo del ADN que rellena los espacios. (Adaptado de Introduction to Organic and Biochemistry, 3rd d.,de William H. Brown y Judith A. McClarin (Willard Grant Press,Boston, 1981.) Citosina y guanina: H No entre la timina y la guanina. 16.1 l. Acidos nucleicos Seccibn 779 Imaginemos ahora la doble hélice del ADN que se mantiene unida por seria de pares particulares enlazados por hidr6gen0, tal como se muestra en la Figura 16.10 (a). Siempre que aparece una A en una hebra, debe aparecer una T opuesta en la otra hebra. Las dos hebras son completamente complementarias en e m aspecto. El apareamiento de las bases explica por quC cantidades iguales de adenina y timina J cantidades iguales de citosina y guanina se encuentran en el ADN. Es la secuencia de las bases la que determina el c6digo gentico; por lo tanto, no resulta sorprendente que diferentes especies contengan cantidades diferentes de las cuatro bases. Se calcula que un solo gene contiene 1500 pares de bases (cifra variable, depende del gene). Con un gene de este tamaiio, pueden haber 4Im combinaciones diferentes posibles. B. Replicación o duplicación del ADN El proceso de replicación del ADN en unacélula típica seinicia con eldesenrrollamiento catalizado por enzimas, de la doble hélice (Figura 16.11). A medida que se desenrolla la doble hebra, se alinean nuevos nucle6tidos (trifosfatos en este caso) a lo largo de cada hebra. Los nucle6tidos son incorporados, uno por uno, en forma exactamente complementaria:la timina frente a la adenina y la citosina frente a la guanina. hebra antigua: A los nucledtidos T A G 1 La polimerizaci6n de estos nucledtidos (y la simulthea ptrdida de los grupos difosfato) catalizada por la enzima polimerasa del ADN resulta en un par de nuevas hebras. Cada nueva hebraes el complementode una de las antiguas hebras. El resultado es un par de hélices del ADN idénticas en lugar de la hélice única que existía antes. nueva hebra del ADN 5' OH La doble Mlice del ADN luego se desenrrolla a partir de aquí 3' OH helice original del ADN t nueva hebra FIGURA 16.1 l. La replicación del ADN involucra el desenrollamiento de la helice y la formaci6n de nuevas hebras complementarias. Capitulo 16 780 Compuestos aromáticos policiclicos y heterociclicos C. La estructuradel ARN El ADN tiene el código genktico, peroel ARN “traduce” el ctdigo en síntesis proteica. La estructura del ARN es similar a la del ADN: una serie de unidades de azúcar (en este caso, ribosa) unidas por los enlaces de fosfato, cada azúcar está enlazada a una base. Las principales bases del ARN son adenina, guanina, cirosiria y uracilo (en lugar de timina). El uracilo forma los mismos enlaces favorablesde hidrógeno con la adenina que la timina, y siempre se aparea con la adenina en la síntesis del AFW. ICs”” HOCH, OH OH uracilo 0 J-f H ribosa *PROBLEMA DE ESTUDIO 16.1 2. I 36 las estructuras y muestre el puente de hidrógeno entre el uracilo y la adenina. , La hidr6lisis del ARN producenucle6tidos,nucleqsidos,iones fosfato y, finalmente, ribosa y las bases. Las estructuras de los nucleósidos se muestran en la Figura 16.12. guanosina adenosina citidina FIGURA 16.12. Los nucle6sidos obtenidos de la hidrdlisis del ARN. Resumen base RNA O -H ?L.-+ ' azúcar-fosfato - 5 '' I 781 +fosfato azúcar un nucle&sido un nucledtido L!!&., azslcar + base ElARNmensajero (ARNm,) es sintetizado bajo la direcci6n del ADN.Las moléculas del ARNm son m8s pequeñas que las moléculas del ADN. En la síntesis de una molécula de ARNm, sólo una parte de la hélice del ADN se desenrolla; luego, los ribonucle6tidos se alinean y son polimerizados. Después de lapolimerización, una molécula del ARNm no forma una hélice con la molécula del ADN, sino que abandona el núcleo para ayudar a la biosíntesis proteica, tema que explicaremos en la Secci6n 19.9. ~ ~ -~ Resumen El naftaleno, el antraceno y el fenantreno son tres compuestos aromaticos policíclicos comunes. Estos compuestos exhiben menos energía en resonanciapor anillo que el benceno, y ciertos enlaces C-C tienen m& carhcterde doble enlace que otros. Estos compuestos pueden ser oxidados a quinonas o pueden ser parcialmente hidrogenados, tal como se muestra en la Tabla 16.2. El naftaleno sufre sustituci6n electrofílica en la posición -1. El heterociclo aromfitico piridina, de seis miembros, es una base dtbil y tiene un anillo parcialmente positivo. En comparacióncon el benceno, la piridina está desactivada frente a la sustitución electrofílica: peroactiva frente a la sustitución nucleofílica. La quinolína y la isoquinoha sufren sustitución electrofílica en el anillo de benceno, pero sustituci6n nucleofílica en el anillo del nitrógeno. El pirrol es un heterociclo de nitrógeno aromhtico de cinco miembros. No es básico. Sus anillos son parcialmente negativos y está activado frente a la sustitución electrofílica, pero desactivado frente a la sustitución nucleofílica. ningún electrdn no compartido ~) Z 2 E ~ N ti Capítu/o 1 6 782 Compuestos aromdticos policíclicos y heterociclicos TABLA 16.2. Resumen de las reacciones del naftaleno, la piridina Y el Pirrol Seccidn Reacci6n Naftaleno: 16.4 16.5 \ / Piridina: Q - ox HX 16.7 N' H 16.7 RX _3 lh.7A 16.7A Piridina sustituida: GN C I @Nu 16.7A donde C1 es 2- 6 4- Quinolina: 16.8 16.8 donde Nu- es -NH,6 R- de RLi (continua) Resumen TABLA 16.2. Resumen de lasreaccionesdelnaftaleno,lapiridina 783 y el pirrol Secci6n Reaccidn lsoquinokna: E 16.8 16.8 Nu donde\ Nu- es -NH,6 R- de RLI 16.9A H H "A 1W, la sulfonaci6n produce k i d 0 2-naftalenosulf6nico El orden de reactividad de los heterociclos y bencenos frente a la sustitucih nucleofílica y electrofílica aparece a continuación: Sustituci6n electrofilica: H Sustitucibn nucleofilica: Los alcaloides soncompuestosnitrogenados que se obtienende las plantas, solubles en ácido. Alcaloides típicosson la nicotina, la morfina, la codeína y la atropina. Los ácidos nucleicos son polímeros. La estructura de los ácidos nucleicos, el ADN y el ARN, consiste en molCculas de azúcar (desoxirribosa en el caso del ADN y ribosa en el del ARN) enlazadas por unidades de fosfato. Cada unidad de azúcar está enlazada también a un heterociclo. El puente de hidrógeno entre los heterociclos específicos produce un par de moléculas de ADN que forman una doble hélice, y es uno de los principales factores responsables del código genético. Los ácidos nucleicos pueden ser hidrolizados a nucle6tidos (fosfato-azúcar-base) y a nucleósidos (azúcarbase). 784 Capitulo 16 Compuestos aromdticos policiclicos y heterociclicos PROBLEMAS DE ESTUDIO 16.14. D6 estructuras para cada uno de los nombressiguientes:(a)2-acetil-naftaleno(b) l-cloro- naftaleno; (c) 2,4-dinitro-tiofeno; (d) N-fenil-pirrol. 16.15. LCuhtos electrones pi tienen cada una de las estructuras siguientes? LCu¿iles estructuras son totalmente aromciticas, involucrando la nube pi todo el sistema anular? 16.16. Prediga los principales productos orghicos. (Si no ocurre reaccih, escriba: no h a y reucci6n.) OH I 16.1 7. Muestre el mecanismo por etapas de la reacción siguiente. (Incluya las estructuras en resonancia del intermediario en la respuesta.) Problemas de estudio 785 16.18. Proponga la síntesis para los compuestos siguientes apartir del naftaleno: 16.19. ~ C 6 m oexplicm'a las observaciones siguientes? La nitraci6n aromatics del 2-metil-naftaleno produce 75% ,pero la sulfonaci6n aronxitica del 2-metil-naftalenoproduce 80% de Acid0 6-metil-naftalen-2-sulf6Nco. 16.20. Trace los componentes del orbital p en los orbitales moleculares pi de m& baja energía para los compuestos siguientes (Figura 16.3).Indique el ntímero de electronesp que contribuye cada Btomo y cualquier electr6nno compartido. (a)tiazol (b) pirimidina(c>purina(d)tiofeno (e) pirqno 16.21. , Muestre la dirección de los dipolos en (a) 2-metil-piridina; (b) 2-etil-pirrol; (c) isoquinolina. 16.22. Complete las ecuaciones siguientes. (Si no ocurre reacci6n, escriba no hay reuccibn.) (c) (f) @ + (CH3)3NH+ C1- II + CH3CC1 " + SnCI, 16.23. D6 las estructuras de los productos: + HCl diluidofrio; "3+ NaOH diluidofrio, "-3 (c) codeína + NaOH diluido frío, "-+ (a) morfina (b) morfina Capltulo I6 786 (d) psilocina Compuestosaromdticos policiclicos y heterociclicos + HCl diluido frio, QH H PdOCkd un alucidgeno presente en los hongos del gknero P s k y b e 16.24. ~Cusll reacci6n esperarfa que tuviera Ia mayor velocidad y por que? (a) la reacci6n de la ~iridina y la sodamida (NaNH,) o (b) la reacci6n de la- 2-cloro-piridina y la sodamida. 16.25. Sugiera UM raz6n por la cual la velocidad de bromaci6n arodtica del acid0 furan-2-carb0~ilico (kid0 Zfuroico) es menor que la del furano. 16.26. Aunque el pirrol no es bhico, el tiazol sf. Expliquelo. @Ka = -15) es un Lido d6bil; puede perder un prot6n y formar un ani6n. Sugiera una r d n para la estabilidad de este ani6n en comparaci6n con el del (cH,CH,)J-. 16.27. El pirrol 16.28. Relacione los compuestos siguientes en orden de velocidades cada vez mayores de reacci6n (la , máslentaprimero)frentealanhidridoacéticocon AlC1, comocatalizador:(a) rano(b)2,5-dinitro-furano(c) 3,4-diNtro-furano (d)3-metil-furano 3-nitro-f~- 16.29. Sugiera una secuencia de reacci6n para preparar el compuesto siguiente a partir del naftaleno y el furano: isoniazida 16.33. ' Sólouna de las tres monohidroxi-piridinas (OH sobreun carbono) exhibe las características pimicas de un fenol. Explique por qué. 16.34. Cuando el pirrol es tratado con un kid0 fuerte, se forma un polimero llamado rojo pirrol. Sugiera un mecanismo para el primer paso en la polimenzaci6n. 787 Problemas de estudio 16.35. ~Cuhles la posición de sustitución mhs posible del Br, sobre el sistema anular del indol? Explique su respuesta demostrando el mecanismo. indol 16.36. Prediga la posici6n de sustituci6narodtica electroMica y nucleofilica de la pirimidina (Tabla 16.1). LEsperaria que la pirimidina fuera m& o menos reactiva que la piridina respecto a sustituci6n electrofílica? ¿Respectoa la sustituci6n nucleofilica? la 16.37. El imidazol se encuentra en las protehas (Tabla 16.1). El equilibrio entre el imidaml @Kb= 7) y el ion de imidazol (imidazol -H+) ayuda a amortiguar l a s proteinas en los sistemas biol6gicos. Emplee ilustraciones de orbitales p para explicar por qu6 el imidaml y el ion de imidazolio son aromiiticos. 16.38. Los compuestos de naftaleno sustituidos pueden ser preparados mediante las aciclaciones FriedelCrafts de los bencenos sustituidos con anhidrido succinico. Diga qu6 productos i n t e ~ o ys finales se obtendríande la secuencia siguiente.(Sugerencia: El HF cataliza la acilaci6n arodtica con un kido carboxilico, y el /Pd calor causa desbidrogenaci6n catalitica(p6rdida de HJ que lleva a la aromatizaci6n de los anillos no arodticos.) tolueno + anhídrido succinic0 16.39. AICI, (a) Zn(Hg)~ HCI (b) HF (c) Pd (d) La sintesis Skraup es el m6todo clsSico para la síntesis de la quinoleina y las quinoleinas sustituidas. En esta secuencia de reacci611, se calienta una mezcla de glicerol y anilina en la presencia de H2S0, concentrado y un suave agente oxidante, tal como el nitrobenceno. Los principales pasos de la secuencia son demostrados. W los mecanismos para los pasos 1 y 2 que llevan a la 1,2-dihidro-quinoIina. CHO qH,OH C'H,OH no aislado glicerol anilina H nitrobenceno quiaolbna 85% 16.40. Prediga el producto de la reaación de la anilina y la butenona en la presencia de un catalizador ácido de Lewis. 16.41. La hidr6lisis kcida de los carbohidratos en los residuos de avena o m& da el compuesto A, ,-C,H,O,, rendimientodecasiel 100%. Lahidrogenacióncatalíticade A .con catalizador C u M r , O , a 175" y 100 atm da el compuesto B, C,&02.El espectro de infrarrojo de B y el espectro de RMN de A y B aparecen en la Figura 16.13. LCufiles son las estructuras de A v B? Longitud de onda (pm) FIGURA 16.13. Espectros para el Problema 16.41 CAPíTULO 17 Reacciones pericíclicas L amayoríadelasreacciones orgbicas que hemos explicado, excepto por las reacciones S,2 y E2, se llevan a cabo por etapas o a pusos, a travbs de intermediarios tales como carbocationes o radicales libres.Un gran número de las reacciones de los plienos conjugados, llamadas reacciones pericíclicas (de peri, “alrededor”), proceden por mecanismos concertados(paso linico) de la misma forma que las reacciones S,2; esto es, se rompen los enlaces antiguos y se forman nuevos en un solo paso continuo. Las reacciones pericíclicas se caracerizan por un estado de transición cíclico que involucra los enlaces pi. La energía de activaci6n paral a s reacciones pericíclicas se suministra en forma de calor (inducclbn t4rmica) o luz ultravioleta (fotoinducci6n). (Los disolventes y reactivos electrofílicoso nucleofílicos tienenpoco o ningún efecto en el curso deuna reacci6n pericíclica.)Las reacciones pericíclicas son estereoespecíficas por lo general, y no es raro que las dos maneras de inducci6n lleven a productosde estereoquímica opuesta. Por ejemplo, una reacci6n pericíclica inducida thnicamente podría dar un producto cis, mientras que la reacción fotoinducida del mismo compuesto da el producto trans. Existen tres tipos principales de reacciones pericíclicas: 1. Reacciones de cicloadici6n, en las que se combinan dos moltkulas para formar un ciclo. En estas reacciones, dos enlaces pi se convierten en dos enlaces sigma. El ejemplo m8s conocido de una reacci6n de cicloadici6n es la reacci6n de DielsAlder, la cual se explic6 enla Secci6n 9.16. En esa secci6n tambikn se explicaron las f6rmulas de “líneas”, tales como las de la ecuaci6n siguiente. Recuerde que (no s-trans)para que ocurra la cicloadicibn. un reactivo debe estar en la S-cis forma ciclohexeno etileno 1,3-butadieno 790 Capitulo 17 2. Reacciones pericíclicas Reacciones electrocíclicas, son reacciones reversibles en las que un compuesto se cicla. En la ciclaci6n se emplean dos electrones con dobles enlaces conjugados pi para formar un enlace sigma. :alar 3. HZ o hv, 0 Trasposicionessigmatr6picas, sontrasposicionesintramolecularesconcertadas en las cuales un &tomoo grupos de 6tomos se desplazan de una posicidn a otra. H2 HC%l II H C , p : H - calor I HC 4c I HC,‘C ,CD2 H Durante muchosaños, los químicosno pudieron hallarla teoria de las reacciones pericíclicas.Sinembargo,desde1960,hansidodesarrolladasvariasteoríaspara racionalizar estas reacciones. R.B. Woodward, de la Universidad de Harvard, y R. Hoffmann, de la Universidad de Comell, propusieron explicaciones basadas en la simetría delos orbitales moleculares de los reactivos y productos. Estos investigadores recibieron premios Ndbel en 1965 y 1981, respectivamente, por su trabajo. Un tratamiento similar de las reacciones pericíclicas fue desarrollado porK. Fukui (Premio Ndbel 1981) de la Universidad de Kioto, en el Jap6n. En este texto haremos 6nfasis el m6todo del orbital frontera, en la modificaci6nde Fukui, la cual se conoce como para analizar las reacciones pericíclicas. Antes de explicar los mecanismos de las reacciones pericíclicas, presentaremos algunas características de los orbitales moleculares de los sistemas conjugados. Sugerimos que se revisen primeramente las Secciones 2.1-2.3 para refrescar la comprensi6n de los orbitales moleculares de enlace y antienlace. Orbitales moleculares de polienos conjugados + Un polieno conjugado contiene en su sistema conjugado ya sea 4n o (4n 2) electrones pi, donde n es un número entero. El sistema 4n m k simple se representa por el 1,3IT butadieno, donde n = 1. Cualquier dieno conjugado contiene orbitales moleculares similares a los del 1,3-butadieno; por consiguiente, podemos usar este compuesto como modelo de todos los dienos conjugados. En la formaci6n de los orbitales moleculares IT del 1,3-butadieno, se emplean IT. En este cuatro orbitales p ; o sea, que se obtienen cuatro orbitales moleculares sistema, IT,y m2son los orbitales de enlace, y m3* y IT,* son los orbitales de antienlace. En la Figura 17.1, se muestran estos orbitales en t6rminos de energía creciente. Observe que los orbitales moleculares de mayor energía son los que tienen mayor número de nodos entre los núcleos. En el estado basal, el 1,3-butadieno tiene sus cuatro electrones pi en los dos orbitales de menor energía: IT, y IT,.En este caso, 7r2 es el orbital molecular m& alto ocupado, HOMO**, ya,* es el orbital molecular más bajo no ocupado, LUMO** El HOMO y LUMO se conocen como los orbitales frontera y son los orbitales que se emplean en elm6todo del orbital frontera paraandisis el de las reacciones pericíclicas . **iniciales en inglCs de Highest Occupied Molecular orbital, y LowestUnoccupied Molecular Orbital. Orbitales moleculares de polienos conjugados Secci6n (tres nodos; los 17.1. cuatro orbitales p esth fuera de fase) (2 nodos) (1 nodo) (ningtín nodo, los cuatro orbitales p estan en fase) FIGURA 17.1. Los orbitales rnoleculares n de enlace y antienlace del 1,3-butadieno, CH, = CHCH .=CH,. Los orbitales de enlace son n, y n,, n,* y n,* son los orbitales de antienlace. Estado basal del 1,3-butadieno: Cuando el 1,3-butadieno absorbe un fot6n de la longitud de onda apropiada, se promueve un electr6n del HOMO al LUMO (el cual se convierte en el nuevo HOMO). * Estado excitado del 1,3-butadieno: E 71:1 +” 712 ?TI t tl - e- se romov vid al LUMO: w,* pasa a ser el HOMO 791 792 Capitulo I7 Reacciones pericíclicas (5 nodos) =: (4 nodos) (3 nodos) (2 nodos) =2 (1 nodo) =1 (sin nodos) FIGURA 17.2. Los orbitales moleculares CH, = CHCH = CHCH = CH,. = ?J. - =1 ?J. - n de enlace y antienlace del 1,3,5-hexatrieno, Reacciones de cicloadici6n Secci6n 17.2. 793 + Excepto el etileno (n =O), el sistema (4n 2) m& simple se representa porun trieno conjugado (n + I), tal como el 1,3,5-hexatrieno. Dado queun trieno contiene seis orbitalesp, se forman un total de seis orbitales molecularesT . Estos se muestran en la Figura 17.2, junto con el diagrama orbital del estado basal. PROBLEMAS DE ESTUDIO 17.1. Dibuje el diagrama orbital IT para el estado excitado de menor energia del 1,3,5-hexatrieno. 17.2. Dibuje el diagrama orbital IT para el estado basal del dieno no conjugado 1,4pentadieno. (iSea cuidadoso!) Reacciones de cicloadicih Una reacci6n de cicloadici6n es una reacci6n en la cual dos molkculas insaturadas sufren una reacci6n de adici6n para dar un producto cíclico. Por ejemplo: dos electrones T dos electrones T etileno ciclobutano La cicloadici6n de etileno a la de cualquier par simple de alquenos se llama cicloadici6n [2 21, debido a que e s t h involucradosdos elecrronespi + dos electrones pi. La reacci6n de Diels-Alder (Secci6n 9.16), es un ejemplo de una cicloadici6n [4 21. El dieno contiene cuatro electrones pi que se usan en la cicloadicibn, mientras que el dien6filo contiene dos. (Los electrones pi del carbonilo del siguiente ejemplo no participan en la formaci6n de enlaces reaccih, en la y es por esto que no se incluyen en la clasificaci6n numkrica de esta cicloadici6n.) + + el diem el dien&jilo (4 electrones T) (2 electrones T) PROBLEMA DE ESTUDIO 17.3. Clasifiquelasiguientereacci6ndecicloadici6ndeacuerdoconelnúmerodeelectronespi involucrados. - Capítulo 7 7 794 Reacciones pericíclicas Las reacciones de cicloadici6n son reacciones concertadas, estereoespecíficas. (Secci6n 9.16, dondese explicalaestereoquímicadelareacci6n de Diels-Alder.) Tambibn, cualquier reacci6n particular de cicloadici6n se lleva a cabo por inducci6n tkrmica o por fotoinducci6n, pero no por ambas. + A. Cicloadiciones [2 21 + Las reacciones de cicloadici6n del tipo[2 21 se llevan a cabo f&iImente en presencia deluzde la longitud de onda adecuada, no siendo así cuando se calienta la mezcla de reacci6n. LA raz6n de esto se explica f6cilmente por la teoría del orbital frontera: suponiendo que los electrones “fluyen” del HOMO de una molkula al LUMO de la Otra. + Consideremos la cicloadici6n [2 21 de etileno para dar ciclobutano. El etileno tienedosorbitalesmoleculares P: T , y IT**.En el estado basal, P es el orbitalde enlace y el HOMO, mientras que r2* es el orbital de antienlace y el LUMO. Etileno en el estado basal: PROBLEMA MODELO Dibuje el diagrama orbital y los orbitales p para el estado excitado de energfa mas baja del etileno, e indique el HOMO. Soluci6n: En una reacci6n de cicloadici6n, el HOMO de una molCcula debe superponerse con el LUMO de la segunda molCcula. (No sepuedensuperponercon el HOMOde la segunda molCcula porque ese ya est6 ocupado con doselectrones.) Simultheamente a la formacih de los orbitales T ,se produce la hibridaci6n de esos orbitales para dar los nuevos enlaces sigma sp3. Seccibn 17.2. Reacciones de cicloadicibn 795 Cuando se calienta el etileno, no se promueven sus electrones IT,sino que permanecen en el estado basal, IT^. Si examinkamos las fases del HOMO del estado basal de una molkula de etileno y el LUMO de otra molkula de etileno, podríamos comprender por quCno se lleva a cabo la ciclaci6n por inducci6n t6rmica. - no hay reacci6n fases errdneas para la superposicidn, prohibida por la simetrfa Para que haya enlace, deben ser iguales las fases de los orbitales que se superponen. Éste no es el caso para el HOMO yel LUMO en el estado basal de dos molkulas 21. Dado que las fases de los orbitales son de etileno o cualquier otro sistema [2 edneas para el enlace, se dice que unacicloadici6n [2 21 que se induce thnicamente es una reacci6n prohibida por la simetrla. Una reacci6n prohibida por la simetría se puede llevar a cabo bajo ciertas circunstancias, pero la energía de activaci6n seria muy elevada, probablemente tan alta que otras reacciones, tales como reacciones por radicales libres, podrían ocurrir primero. Cuando el etileno se irradia con luz ultravioleta, se promueve un electr6n pi del orbital al IT^* en algunas, pero no en todaslas molkulas. El resultado es unamezcla de molkulas del etileno en el estado basal y en el estado excitado. Si examinamos el HOMOdeuna molkula excitada IT^*) y el LUMO deuna molkula en el estado basal(tambiCn IT^*), vemos ahora que lasfases son correctas para el enlace. Tal reacci6n tieneuna energía deactivaci6n relativamentebaja, y se dice que estApermitida por la simetria. + + IT, fases correctas para la superposicidn, pem‘tiaá por la simerria estado basal del LUMO, es&& de transicidn en el cual los orbitales T sufren rehibridaridn a orbitales u Aunque la cicloadici6n misma del etileno da bajos rendimientos, otras cicloadiciones [2 21 por fotoinducci6n encuentran utilidad en síntesis. Probablemente, el uso m6s amplio de este tipo de reacci6n es en las ciclaciones intramoleculares, en las que se pueden obtener estructuras muy raras tipo “jaula”. + Capitulo 17 796 Reacciones pericíclicas 74 80 % PROBLEMA DE ESTUDIO 17.4. Sugiera rutas sintkticaspara los siguientescompuestos a partirdemateriasprimasdecadena abierta. B. Cicloadiciones [4 + 21 Como hemos mencionado, la cicloadición [4 + 21 mas conocidaes la reacci6nde DielsAlder. Los ejemplos en la pagina 433 muestran lo versatil de esta reaccibn. Observe que, para que ocurra, la reaccidn de Diels-Alder requiere calor, no luz ultravioleta. Este estado experimentales diferente del que se requiere para una cicloadici6n [2 21. Para ver por quk esto es así, examinaremos las interacciones solamente de los componentes de orbitales p que formardn los nuevos enlaces sigma en una cicloadici6n [4 21. Compararemos las interacciones HOMO-LUMO en relacih al estado basal (para una reacci6n por inducidn tkrmica) y las del estado excitado (para un intento de reaccidn por fotoinducci6n). Basados en observaciones experimentales, espem’amos encontrar que las interacciones HOMO-LUMO de la reacci6n por inducidn t6rmica esta permitida por la simetria.y las de la reacci6n por fotoinducci6n e s t h prohibidas por la simetría. Usaremos el sistema [4 + 21 m& seNcillo: la cicloadicicln de 1,3-butadieno (el dieno) y etileno (el dienbfilo). Las representaciones del orbital frontera se pueden extrapolar, por supuesto, a otras cicloadiciones [4+2]. En la reacci6n inducida t6rmicamente, podeMos imaginamos alos electrones pi “pasando” de1 HOMO (v2)del dieno (Figura 17.1) al LUMO (v*J del dienbfilo. Observe las fases de los orbitales que llevan a la reacci6n inducida tkrmicamente. Esta reacción esta, permitida por la simem’a. ‘ + + n -o calor o Reacciones electrocklicas Secci6n 17.3. 797 Cuando un dieno se excita con luz, su HOMO pasa a ser el orbital w * ~orbiid , molecular que no se puede superponer con LUMO el del dien6filo. La ciclaci6n [4 2; por fotoinducci6n esta, por consiguiente, prohibida por la simetría. + - no hay reacci6n prohibida por la simetria PROBLEMAS DE ESTUDIO + 17.5. Prediga si una cicloadici6n [4 21 se podría fotoinducir si el dieno, en lugar del dien6fil0, fuese el reactivo excitado. Explique su respuesta. 17.6. La reacci6ndecicloadici6ndelproblema 17.3: Lesunareacci6nindicidat6rmicamente o por fotoinducci6n? SECC16N 17.3. Reacciones electrocíclicas Una reacci6n electrociclica es la interconversi6n concertada de un polieno conjugado y ud cicloalqueno. Explicaremos primero la ciclaci6n. La reacci6n inversa, apertura del anillo, procede por el mismo mecanismo, pero a la inversa. Las reacciones electrolíticas se inducen tkrmica o fotoquhicamente. CH=CH, / HCH2 CH I calor o hu CH-CHL CH CH-CH, CH II ” CH \CH, 1,3-butadieno I cicloblltleno II \ CH=CH, CH 4\ calor o hu 5 CH I CH2 I CH CH2 ‘“H 1,3-ciclohexadieno Una característica curiosa de las reacciones electrocíclicas es que la estereoquimica del producto resultante depende de si se induce la reacci6nthnicamente o si es 4Z)-hexadieno, el producto es fotoinducida. Por ejemplo, cuando se calienta el (m, el cis-dimetil-ciclobuteno.Sin embargo, cuando el dieno se irradia con luz ultravioleta, se forma el trans-dimetil-ciclobuteno. 798 Capítulo 17 Reacciones pericíclicas CH3 cis3,Cdimetilciclobuteno H A. Ciclaci6n de sistemas 4n wm-3,4-dimetilciclobuteno Un polieno conjugado produce un cicloalqueno por la superposición punta-punta de los orbitales p, y la rehibridacibn simultánea de los átomos de carbono involucrados en la formación del enlace. Presentaremos el mecanismo con el 1,3-butadieno, ya que tiene 4n electrones pi y es el más simple de los polienos. Los dos 16bulos de cada uno de los orbitales p que forrnarh el nuevo enlace sigma en la ciclaci6n es& en fase o fuera de fase uno respecto al otro. Para formar un enlace sigma nuevo, los enlaces sigma existentes C-C deben girar de manera que los orbitales p puedan superponerse punta-a-punta. Para que esto ocurra, se deben romper los enlaces pi existentes. El calor o la luz ultravioleta proporcionan la energía para la ruptura del enlace pi y la rotaci6n de los enlaces. Para formar un enlace sigma, el par de 16bulos que se tienen que superponer de los dos orbitales p deben estar en fase despubs de la rotaci6n. Hay dos formas diferentes mediante las cuales los enlaces sigma C-C existentes pueden girar para poder situar a los orbitales p en posici6n adecuada para la superposicibn. (1). L o s dos enlaces sigma C--C pueden girar en la misma direccibn (los dos en el sentido de las agujas del reloj o los dos en sentido contrario al de las agujss del reloj). Este tipo de rotaci611se llama movimiento conrotatorio.(2). Los dos enlaces sigma C-C pueden girar en direcciones diferentes, uno en el sentido de las agujas Reacciones electrocklicas Secci6n 17.3. 799 del reloj y el otro en sentido contrario. Este tipo de rotaci6n se llama movimiento disrotatorio. n &S en el sentido de lar agujas del reloj n direcciones diferentes Adviértase que en las dos ecuaciones anteriores, las fases de los orbitales p en los dos dienos de partida son diferentes. Por lo tanto, para que haya superposición, la dirección de rotación depende de las fases de los orbitales p antes de la ciclación. Si los orbitales p están fuera de fase antes de la rotación, un movimiento conrotatorio los coloca en fase después de la rotación. Si los orbitales p están en fase antes de la rotación, se requiere un movimiento disrotatorio. Para determinar qué sistema diénico está presente antes de la reacción, debemos considerar las fases de los orbitales p en los estados basal y excitado del dieno. Cuando secalienta el 1,3-butadieno, la reacci6n se realiza desde el estado basal. Los electrones que se emplean para la formaci6n del enlace sigma e s t h en el HOMO (m2, en este caso).En la Figura 17.1 (pAgina 791), se puede apreciar que los orbitales p pertinentes en este HOMO e s t h fuera de fase, uno con respecto al otro. Para que se conrorurorlu. S610 en esta f o m se forme un enlace sigma nuevo, la rotaci6n debe se permite que los 16bulos en fasese puedan superponer. (El movimiento disrotatorio no superpondría a los lóbulos en fase.) n permitido por la shewfa m2 t6rmico (fwra de fase) 800 Capitulo 17 Reacciones periciclicas En la ciclucibn fofoinducidu, las fases de los orbitales p del HOMO ('wj* ,ahora) son las inversas de las de la ciclaci6n tkrmica (Figura 17.1); por lo tanto, la mtaci6n permitida por la simetría es disrotufioriu en lugaxde conrotatoria. hv disrotatoria =*3 permitiah por la sitnewfa fotoinducci6n (en fase) PROBLEMA DE ESTUDIO 17.7. Dibuje estructuras quemuestren el movimiento conrotatorio del 1,3-butadieno en el estado de excitacidn (n3*). iEst6n los orbitalesp potencialmente enlazantes, en una orientaci6n permitida o prohibida por la simetría? R. Estereoquímica de unaelectrociclaci6n 4n Volvamos al (E, 4Z) hexadieno para ver por qu6resulta el cis-dimetil ciclobuteno de la ciclacidn tkrmica y el is6mero fruns de la fotociclaci6n. n cis En el caso de la ciclaci6n tdrmica, se requiere el movimiento conrotatorio para laformaci6ndeenlacessigma.Ambos grupos metilogiranen la misma dmcci6n; como resultado, terminan en el mismo lado del anillo, o cis, del producto. Justamente ocurre lo contrario en las ciclaciones fotoquímicas. En el movimiento disrotatorio, uno de losgrupos metilo gira hacia arriba y el otro hacia abajo.El resultado es que los dos grupos metilo esth en trans en el producto. Reacciones electrclclicas Secci6n 7 7.3. 801 P R O B L E M S MODELO La reacci6n electrocíclica fotoqufmica del (X ,40-hexadieno, iproducird cis- 6 trans- 3,4dimetil- ciclobuteno? Soluci6n: El 2,4-hexadieno es un polieno 4n; por lo tanto, la reacci6n electrocfclica fotoquimica tendr6 lugar mediante movimiento disrotatorio. (2E,4E)-hexadieno cis-3,4-dimetil-ciclobuteno iCu6l es la estructura y la estereoquimica esperada del producto de apertura del anillo cuando se calienta el frms-3,4-dimetil- ciclobuteno? Soluci6n: C. Ciclacibn de sistemas (4n + 2) + En la Figura 17.2, se muestran los orbitales T del 1,3,5-hexahieno, un polieno (4n 2). En el HOMO del estado basal (r3), los orbitalesp, que forman el enlace sigma durante la ciclacih, esth en fase. Por lo tanto, la ciclacih &mica procede por movimiento disrotatorio. 1 Cuando se promueve un electr6n del 1,3,5-hexatrieno por absorcih de fotones, IT^* pasa a, ser el HOMO y los orbitales p involucrados se encuentran fuera de fase. Por consiguiente, la ciclaci6n fotoinducida procede por movimiento conrotatorio. Las reacciones permitidas por la simetría en este sistema (4n + 2) son las opuestas a las del 1,3-butadieno, un sistema 4n. Capitulo 17 802 Reacciones periciclicas “0 bu wnmtatorio En la Tabla 17.1 se muestra un resumen de los tipos de movimientos esperados de los diferentes tipos de polienos bajo la influencia del calor y de la luz ultravioleta. ~ ~~ ~~ TABLA 17.1. Tipos de reacciones electrocíclicas Ntímero de electrones pi - 4n 4n (4n + 2) (4n + 2) Reacci6n Movimiento t6rmica fotoquimica térmica fotoquimica conrotatorio disrotatorio disrotatorio conrotatorio PROBLEMA DE ESTUDIO 17.8. CcH3a Predigalaestereoquímica de los productos. (4 I hr , CH 3 - CH., CHs 0 CH,CH, (b) calor CH,CH,CH=CHCH=CHCH=CHCH=CHCH,CH.~ CHlCH3 Las reacciones electrocíclicas inducidas témicamente del (2E, 4X,62, 8E)-decatetraeno, proporcionan ejemplos elegantes de reacciones electrocíclicas. El tetraeno de partida forma un ciclooctatrieno a una temperaturacerca de la ambiente. El tetraeno es un polieno 4n;por consiguiente, el modo esperado de ciclación es por movimiento conrotatorio. En verdad, el trans-dimetil-ciclooctatrienoes el productode esta ciclación inicial. Cuando este ciclooctatrieno se calienta a temperaturas un poco m& elevadas, se lleva a cabo otra ciclación electrocíclica. Sin embargo, el ciclooctatrieno es un polien0 (4n+ 2) y , por consiguiente, esta reacción electrocíclicainducida térmicamente procede por movimiento disrotatorio con formaci6n de la uni6n cis entre los anillos. grupos metilo !runs uni6n de anillos cis Trasposiciones sigmatr6picas Secci6n 17.4. 803 SECCI6N 17.4. Trasposiciones sigmatr6picas Una trasposici6n sigmatr6pica es un desplazamientointramolecularconcertadode un Btomo o grupo defitornos. Dos ejemplos tipicos detrasposicionessigmatr6picas son: Trasposicidn de Cope: PCH3 - [i,r 1-CH3 k2+, estodo de transici6n 1.5-heptadieno ZCH3 3-rnetil-l.5-hexadieno Trasposici6n de Claisen: 6ter di1 feníiico estado de transici6n .. CH,CH=CH2 o-alil-fenoi A. Clasificacióndelastransposicionessigmatrópicas Las reacciones sigmatr6picas se clasifican por un sistema de numeraci6n doble que se refierealasposicionesrelativas delosBtomosinvolucradosen la migracién. EstemCtodode clasificaci6n es diferente a los de las cicloadiciones o reacciones electrocíclicas, las cuales se clasifican deacuerdo al númerodeelectrones IT involucrados en la transici6n cíclica. El mCtodo que se emplea para clasificar las reacciones sigmatr6picas se explica mejor con ejemplos. Consideremos la trasposici6n siguiente: numeraci6n del I [I . 31 c---”3 CH,“CH=CR’, ___* I CH,=CH“CR’, (-J“-D numeraci6n de la cadena alquenílica El grupo que migra, al igual que la cadena alquenílica, se numeran empezando enla posición de unión originalde éstos. (Observeque estos númerosnotienen relacibn con los números de la nomenclatura.) En el ejemplo anterior, el homo 1 del grupo que migra queda sobre el Btomo 3 de la cadena alquenílica. Por consiguiente, esta trasposicidn sigmatr6pica se clasificm’a como trasposicidn sigmatr6pica [1,3]. De manera similar, la siguiente reacci6n se clasificaxía como un desplazamiento sigmatr6pico [1,7]. (En este ejemplo, nohayBtomo 2 en el grupo que migra.) Capitulo 17 804 Reacciones periciclicas c~71 CH,CH=CHCH=CHCH=CD, o o H CH,=CHCH=CHCH=CHCD, I No siempre es el primer &tomo del grupo que migra el que se une a la cadena alquenílica en la trasposici6n. Consideraremos el siguiente ejemplo. En este caso, el &tomo 3 del grupo que migra se une al &tomo3 de la cadena alquenílica. Éste es un ejemplo de una traspsici6n sigmatr6pica [3,3]. J C. el &om 3 d e l grupo quemigra se une al & o m 3 de la cadena alquenílica ~, uyv ~ u e miera la cadena alquenílica PROBLEMA DE ESTUDIO 17.9. Clasifiquea l s siguientestrasposiciones segíin lattScnica anterior. (a) la trasposici6n de Claisen (b) CH3CH,CH=CHCH=CDCH3 CH,CH=CHCH=CHCHDCH, - B. Mecanismo de trasposicionessigmatr6picas Las trasposiciones sigmatr6picas [1,3] son relativamente raras, mientras que las [1 3 1 son bastante comunes. Podemos utilizar el mktododel orbital frontera para analizar estastrasposicionessigmatr6picas y comprobarporqurk esto es así.Consideremos primero el siguiente desplazamiento sigmatrópico inducido tkrmicamente, que es un desplazamiento [1,3]: H I CH,CH=CD, difícil H I CH,=CHCD, Con el prop6sito de analizar la simetría orbital, se supone que el enlace sigma del grupo que migra (el enlace CHennuestro ejemplo), se rompe homolíticamente para dar dos radicales libres. Esta no es la forma en que ocurrela reacción (la reacción es concertada), pero esta suposicidn permite el andisis de los orbitales moleculares. H I CH,CH=CD, NPW homoHtica hipo~tica + H. .CH2CH=CD, radical alilo Los productos de la ruptura hipotktica son un titomo de hidrógeno y un radical alilo, el cual contiene tres electrones pi, y por esto, tres orbitales moleculares IT. En la Figura 17.3, se muestran los orbitales moleculares IT del radical alilo. Trasposiciones sigmatr6picas Seccibn 17.4. 805 FIGURA 17.3. Los tres orbitales rnoleculares R de un radical alilo. (Observe que R, contiene un nodo en el carbono 2.) La migraci6n real de H. se puede llevar a cabo en una de dos direcciones. El grupo que migra podria permanecer en el mismo lado del sistema orbital T . Tal tipo de migraci6n se designa como un proceso suprafacial. Comopuede verse, en este sistema la migraci6n suprafacial es factible geom6tricamente pero esa prohibida por la simetría. f"r-1 Migracih suprafacial: orbital 1s del H \ ~ HOMO r-: 8 / prohibido por la sime& (fases d n e a s para la superposici6n) estado de transici6n Consideremos la segunda direcci6n de migraci6n. Para que se lleve a cabo un desplazamiento sigmatr6pico [1,3], permitido por la simetría, el grupo que migra (H., en nuestro ejemplo), se debe desplazar por un proceso antafafacial, esto es, debe migrar a la cura opuesta del sistema orbital. Migracih antarafacial est& de hansicidn Aunque esd permitida por lasimetria,nosefavorecegeom&icamenteuna trasposici6n de H sigmatr6pica antarafacial [1,3]. Nuestra conclusi6n es que los desplazamientos sigmatr6picos [1,3] no deben ocurrir faicilmente. Esta conclusi6n esd de acuerdo con los datos experimentales; las trasposiciones sigmatr6picas [1,3] son raras. 806 Capitulo 17 Reacciones periciclicas En contraste,losdesplazamientossigmatr6picos continuaci6n se muestra un ejemplo sencillo: H I CH,CH=CHCH=CD, [I , SI [1,5]sonmuycomunes. A H I CH,=CHCH=CHCD, Si suponemos de nuevo una ruptura homolítica del enlace, debemos considerar los orbitales moleculares T del radical pentadienilo, el cual contiene cinco electrones pi. Estos orbitales se representan en la Figura 17.4 H H I hipotetica CH,CH=CHCH=CH, CH,CH=CHCH=CH, ruptura homolítica radical pentadienilo Considerando el HOMO deesteradical y la simetriaorbital,podemosverque desplazamiento [1,5]se permite por la simetría y es suprafacial. el el desplazamiento suprafacial [I ,5] se permite por la simetría PROBLEMA DE ESTUDIO 17.1 O. LCuiles de las siguientes trasposiciones sigmatr6picas conocidas proceden ripidamente y cuiles lentamente ? Explique sus respuestas. (a) QD OH D SECCI~N17.5. Reacciones pericíclicas que conducena la vitamina D Las reacciones pericíclicas no son s610 curiosidades de laboratorio, sino que tambien se observan en los procesos naturales. Como ejemplo, consideremos brevemente algunasde las transformaciones que se llevan a cabo en los compuestos del grupo de la vitamina D. La vitaminaD es esencial para el crecimiento adecuado de los huesos. Su carencia Reacciones periciclicas que conducen a la vitamina D n3 Secci6n 17.5. 807 fHOMO =2 FIGURA 17.4. Los cinco orbitales molecutares n del radical pentadienilo. da como resultado el crecimiento defectuoso de los huesos, un padecimiento que se conoce comoraquitismo. Los humanos pueden obtener vitaminaD por diferentes vías. Unade ellas es por la acci6n de la luz solar sobre cierto esteroide, el 7-deshi-olesterol, que se encuentra en la piel. (Los esteroides se discuten en la Secci6n 20.7.) Este esteroide sufre una ruptura de anillo paraundar trieno en una reacci6n electrocíclica fotoinducida. El trieno, previtaminaD,experimenta posteriormenteun desplazamiento sigmatr6pico [1,7] inducido tkrmicamente para dar la vitamina D,. (El subíndice 3 se emplea para diferenciar esta vitamina D de otros compuestos estructuralmente semejantes que tienen actividad de vitamina D.) Capltulo 17 808 Reacciones periclclicas 7-deshidrocolesterol provitamina D en la piel A vitamina D, Otra fuentedevitamina D esel ergobterol irradiado, elcualcomunmentese adiciona a la leche. La conversión del ergosterol a vitamina D, se lleva a cabo por la misma serie de pasos de reacción involucrados en la conversión del 7-deshidrocolesterol. _f H H ergosterol vitamina D, en levaduras, aceite de soya y cornezuelo del centeno (unhongo) (calciferol) PROBLEMA DE ESTUDIO 17.1l. La provitamina D puede sufrir reacciones de cierre de ciclo tanto por inducción térmica como por fotoinducción. ¿Cuál serála estereoquímica t n las posiciones 9 y 10 en los productos resultantes? (Consulta Capítulo 20 para comprobar el sistema de numeración del anillo esteroidal.) 009 Resumen "- " Resumen Las reacciones pericíclicas sonreaccionesconcertadas,que se llevana c;oo por inducci6n t6rmica o por fotoinduccidn a travts de estados de transici6n cícliL.os. Tres tipos de reacciones pericíclicas son: Cicloadici6n: Electrociclaci6n: TrasposicMn sigmatr6pica: En el m6todo del orbital frontera para el andisis de las reacciones de cicloadici6n se supone que los electrones fluyen del HOMO de una m o l h l a al LUMO de la otra. Si las fases de estos orbitales son las mismas, la reacci6n esta permitida por sirnetria. Si las fases son opuestas y muestran carhcter antienlazante, la reacci6n est6 prohibida por simetria. Las cicloadiciones [2 + 21 permitidas por la simetría se fotoinducen, mientras que las cicloadiciones [4 21 se inducen t6rmicamente. + Enlasreacciones electrocíclicas,la formaci6nde un enlacesigmanuevose realiza por la superposici6n, punta a punta, de los orbitales p componentes delHOMO. Para poder hacer esto, deben realizar un movimiento conrotatorio o disrotatorio, el cual, a su vez, determina la estereoquímica. En la Tabla 17.1 seda un resumende los tipos de movimientos que se pueden esperar. Las trasposiciones sigmatrbpicasse llevan a cabo suprafacial o antarafacialmente, dependiendo de las fases de los orbitales que interaccionan en el HOMO de un sistema de radicales libres hipot6tico. La geometría deldeestado transici6n determina si la trasposici6n se lleva a cabo fhcilmente o no. En la Secci6n 17.4A,se explica la clasificaci6n de las trasposiciones sigmatr6picas. 81O Capitulo I7 Reacciones periciclicas PROBLEMAS DE ESTUDIO 17.1 2. Identifique cadauna de las siguientes reacciones periciclicas como (1) una cicloadicih; (2) una reacci6n electrocíclica; (3) una trasposici6n sigmatr6pica. CO,CH, I I (b) CH,=CHCCH,CH=CH, calor ”--+ CH,=CHCH,CH,CH=C CO2CH3 \ CO,CH, 17.1 3. (a) Dibujelas distribuciones de orbitales p en los orbitales moleculares de los siguientes iones. (2) Dibuje diagramas que muestren los orbitales ocupados en orbitales HOMO. (Figura 17.2) el estado basal e indique los (a) CH,=CHcHCH, (b) CH2=CHCHCH3 (c) CH,CH=CHCH=CHCHCH, 17.14. Clasifique cada unade las siguientes cicloadiciones como(2 + 21, [4 + 21, ec.: (a) 2CH,=C=CH2 - DCH2 CH, Problemas de estudio 17.15. LCuhlesde los siguientes tipos de cicloadicionespredeciría queprocederan calentamiento? (a) C6 + 21 (b) C6 + 41 (c) [S + 21 (dl [S 1 81 facilmente por + 41 17.16. El 1,2-difenil-l-ciclobutenosedimerizapor reacci6nfotoquímica. ¿Cua eslaestructuradel dímero? (Incluya la estereoquímica en su respuesta.) 17.1 7. Sugiera rutas de síntesis para los siguientes compuestos a partir de materias primas monocilicas o acíclicas: 17.18. (1) Diga si cada uno de los siguientes dienos o trienos sufrirfa un movimiento conrotatorio o disrotatorio en una reacci6n de ciclaci6n. (2)¿QuC producto se observm’a? (Incluya la estereoquímica donde sea adecuada.) 17.1 9. Prediga el producto electrociclico y su estereoqulmica: CH,CH, 17.20. Los doscompuestossiguientes dan reacciones electrociclicas por fotoinducci6n. ¿Cuales son las estructuras y estereoquímica de los productos? 17.21. ~ C 6 m ollevarla a cabo a ls siguientes conversiones? H A Capitulo 17 812 Reacciones periciclicas 17.22. Clasifique cada unadelassiguientes trasposiciones sigmatr6picas como [1,3], [3,3], etc.: mCH=CHCH=CHz CHCH=CHCH,D IC I 17.23. Predigaelproductooproductosdelatrasposici~nsigmatr6picadel7,7-dideutero-l,3,5-~icloheptatrieno. 17.24. Explique las siguientes observaciones: 17.25. iQu6 emplearia para llevar a cabo las siguientes reacciones, inducidn tkrmica o fotoinducci6n? dan una 17.26 Cuandose calienta una mezcla dequinona y ciclopentadieno,losdoscompuestos reacciónde adici6n.Cuando el productodeesta reacción seexponea la luz, seisomeriza. LCu6les son las estructuras del productos de adición y desu is6mero? Problemas de estudio 81 3 17.27. Sugiera un mecanismo para cada una & las siguientes reacciones: CH,O,C (a) (b) CO,CH, & -(___+ CdOr C H 3 O Z 4 J 3 CO,CH, H 6, 0 014CHzCH=CH, calor CH,=CH14CH2 CH, 6 i H CH, 17.28. Sugiera rutas de síntesis para los siguientes compuestos a partir de materias primas aciclicas monocfclicas: (a) & (b' 6 H H CO,CH, 17.29. Complete las siguientes ecuaciones mostrando la estereoquímica de los productos: (c) 0 + CH,=CH, - calor " (d) k+ trans-C,H,O,CCH=CHCO,C,H, --- 0 CAPITULO 18 Carbohidratos L os carbohidratos son sustancias naturales compuestas de carbono, hidrógeno y oxígeno. Muchos de ellos tienen por fórmula empírica CH,O; la glucosa, por ejemplo, tiene la fórmula molecular C,H,,O, (CH,O multiplicado por seis), El nombre de carbohidratos procede de la antigua suposición de que estos compuestos eran hidratos del elemento carbono. Enla década de 1880 se reconoció que dicho concepto era erróneo y que los carbohidratos son realmente polihidroxialdehídos y polihidroxicetonas o bien, derivados de ellos. LOScarbohidratos varían de manera notableen sus propiedades: por ejemplo, tanto la SOCU~OSU(azúcar de mesa) como el algodbn son carbohidratos. Una de las principales diferencias entre los distintos tipos de carbohidratos es el tamaiío de las moléculas. Los monosacáridos (llamados a menudo azúcares simples) son los ejemplos más sencillos de carbohidratos, no se pueden hidrolizar para dar moléculas m6s pequeñas de carbohidratos. La Figura 18. l muestra la fórmula tridimensional y proyecciones de Fischer para cinco de los monosachridos más importantes. (Puede resultarle útil releer las proyecciones de Fischer en la Sección 4.6C.) En las proyecciones de Fischer para los carbohidratos, los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono quiral no se muestran siempre, tal como puede advertiren la Figura. 18. I Los monosacáridos pueden unirse entre sí para dar dimeros, trímeros etc. y , finalmente, polímeros. Los dímeros se denominan disaciiridos.La sacarosa es un disacárido que puede hidrolizarse para dar una unidad de glucosa y otra de fructosa. Tanto los monosacáridos como los disacáridos son, por lo general, solubles en agua y de sabor dulce. L sacarosa H 2 0 , ti ___ ”-+ calor 1 glucosa + 1 fructosa un disacárido Los carbohidratos compuestos de dos y hasta ocho unidades de monosacáridos suelen denominarse oligosacáridos (del griego d i g o , “pocos”). Cuando la hidrólisis 2-desoxi-D-ribosa 18. I . Algunos monosacdridos comunes Secci6n OCHO 01 H-C-OH 01 HO-C"H @I CH,OH CH,OH c=o c=o I I o I I I Ī H O E ; HO-- HO-C-H H-C-OH 0 1 H-C-OH I @ CH,OH 815 CHIOH O "-OH --OH CH,OH CH20H D-glucosa D-fructosa CHO I HO-C-HI H-C-OH o HO HO-C-H I 13-C-OH I HOJ,^~ CH,OH CH,OH D-galactosa CHO H-C-OH I H-"-OH I F e CHO CHO I o H-C-OH I CH2 I H-C-OH I OH I CH,OH CHzOH D-ribosa l o H-C-OH I CHzOH CH,OH FIGURA 18.1. Algunos monosacaridos importantes. da lugar a mhs de ocho unidades de monosacáridos, el carbohidrato se designa con el nombre de polisachrido. Ejemplos de polisacáridos son el almidón, que se encuentra en la harina y en la maicena; y la celulosa, constituyentefibroso de lasplantas y principal componente del algodón. almiddn o celulosa H,O, H' calor muchas unidades de glucosa polisacdridos En este capítulo estudiaremos en pnmer lugarlos monosacáridos y los convenios utilizados por los químicos en el campo de los carbohidratos. A continuación discutiremos los disacáridos y finalmente, algunos polisacáridos. Capitulo 18 816 Carbohidratos SECCI6N 18.1 Algunos monosacaridos comunes La glucosa, el m6s importante de los monosachidos, se llama en ocasiones azúcar sanguineo (porque se encuentra en la sangre), azúcar de uvas (porque se encuentra en las uvas) o dextrosa (por ser dextrorrotatoria). Los mamíferos son capaces de convertir la sacarosa, la lactosa (azúcar de la leche), la maltosa y el almid6n en glucosa que luego consume el organismo para la obtenci6n de energía, o bien se almacena en forma de gluc6getw (un polisachido). Cuando el organismo necesita energía, el gluc6geno se convierte de nuevo en glucosa. El exceso de carbohidratos se puede transformar en grasas, de ahí que algunas personas puedan adquirir obesidad, volverse obesas, incluso con una dieta libre de grasas. L o s carbohidratos se pueden convertir tambiCn en esteroides (como el colesterol, por ejemplo) y, de unamanera limitada, en proteínas (para ello se necesita además una fuente de nitr6geno). A la inversa, un organismo puede convertir las proteínas y las grasas en carbohidratos. &ras= O C02 + H 2 0 + energía ~IUCCWI z===? I1 CH,C - I (proteinas) grupos acetilo de la acetilcoenzima A colesterol y otros esteroides La fructosa, llamada tambiCn levulosa por ser levorrotatoria, es el compuesto de sabor más dulce entre todos los azúcares. Se encuentra en las frutas y en la miel, así como en la sacarosa. La galactosa se encuentra unida ala glucosa, en el disachido lactosa. La ribosa y la desoxirribosa forman parte de la estructura polimerica de los 6cidos nuclCicos;el prefijo desoxi- indica un oxíge5o menos. Las estructuras de ambos azúcares son iddnticas (Tabla 18.l), excepto que ladesoxirribosa carece del 6tomo de oxígeno en el carbono 2. SECC16N 18.2. Clasificacidn de los monosach-idos El sufijo-osa se utiliza en lanomenclatura sistemáticade los carbohidratospara designar un azúcar reductor, que es un azúcar que contiene un grupo aldehído o un grupo (Yhidroxicetona. Losazúcaresreductores se estudiarh en la Secci6n 18.6. Muchos oligosacáridos y polisacáridos no reductores poseen nombres triviales que acaban en -osa: tal es el caso de la sacarosa y de la celulosa. En este capítulo haremos uso tanto de lanomenclatura trivial como de la sistemática de los carbohidratos, pero con mayor énfasis en los nombres de uso común. L o s monosacáridos que contienen grupos aldehído se designan con el nombre de aldosas (de aldehido más -osa): la glucosa, la galactosa, la ribosa y la desoxirribosa . Configuraciones de los rnonosacáridos Seccibn 18.3. 817 son ejemplos dealdosas.Monosacfiridos,como la fructosa,con grupos cetonase denominan cetosas (de cerona mis -osa). El número deitomos de carbono (usualmente entre tresy siete)del monosacfirido se designa mediante los prefijos m-, tetr-, etc. Por ejemplo, una triosa es un monosac6rido de tres carbonosy una hexosa, uno deseis carbonos.La glucosa esun ejemplo de hexosa. Combinando ambos términos podemos decir que la glucosa es una aldohexosa (aldosa de seis carbonos) y que la ribosa es una aldopentosa (aldosa de cinco carbonos). A las cetosas se les asigna frecuentemente la terminaci6n -ulosa. La fructosa es, pues, un ejemplo de hexulosa (cetosa de seis carbonos). PROBLEMA DE ESTUDIO 18.1. Clasifiquecada uno de los siguientesmonosac6ridos según elsistemaanterior: CH20H #--: I c=o CHO (b) (a) CH,OH CH20H eritrosa ribulosa (c) galactosa (Figura 18.1) SECC16N 18.3. Configuraciones de los monosadridos Comosepuedecomprobardelos cinco monosac6ridosen laFigura 18.1, losmonosac6ridossonmuysimilaresentre sí enestructura.Algunosmonosacfiridosson estructuralmente diferentes; por ejemplo, la glucosa es un aldehído y la fructosa es una cetona. Otros monosac6ridos mis comunes son diasteretimeros (estereoidmeros no enanti6meros) uno de otro; por ejemplo, la glucosa y la galactosa son epimeros, estere6meros que difieren s610 en la configuraci6n de uno de sus htomos de carbono quirales . A. El sistema D y L A fines del siglo XIX, se determin6 que todos los monosac6ridos naturales conocidos tenían en su último carbono quiral la misma configuración que el (+)-gliceraldehído. Hoyen día, a esa configuración se le llama (R),pero los químicos de aquella kpoca no podían determinar la configuración exacta alrededor del htomo de carbono quiral. En lugar de ello, los químicos propusieron el sistema D y L para designar las configuraciones relativas. (No confunda D y L con d y I, que a veces seusan para identificar la rotación del plano de polarización de la luz polarizada; véase la Seccidn 4.7A.) En el sistema D y L, se le asignó arbitrariamente al (+)-gliceraldehído la configuración con su OH en el carbono 2 a la derecha en la proyecci6n de Fischer (una suposición que luego demostró ser correcta). Un monosacáiido es un miembro de la serie D si el grupo oxhidrilo del carbono quiral más lejano del carbono 1 está también Capitulo I8 818 Carbohidratos a la derecha en la proyeccidn de Fischer. (Casi todos los carbohidratos naturales son miembros de la serie D.) AdemBs, cada monosac6rido recibió su propio nombre. Por ejemplo, las dos aldopentosas diastere6meras que aparecen acontinuaci6n se nombran D-lixosa y D-ribosa. CHO CHO $E: CH,OH OH CH,OH + Dliosa D( )-gliceraldehído CH,OH D-ribosa Si el OH en el último carbono quiral es proyectado hacia la izquierda, entonces el compuesto es miembro de la serie L. Los dos ejemplos siguientes son los enanti6meros de la D-lixosa y la D-ribosa. CHO CHO -t CH,OH L-ribosa HO" CH,OH L-lixosa PROBLEMA DE ESTUDIO 18.2. Asigne a cada Atorno de carbono quiral una designacidn (R)o (S) y diga si cada compuesto es D 6 L: CH 3 COzH (a) +OH H (b) HO!:, COZ I c=o (c) H O I CH, OH CH,OH B. Correlacih delasconfiguraciones. Hemos mencionadoque en tiempos pasados, los químicos no eran capaces de determinar las configuraciones absolutas de los carbonos quirales. En lugar de ello, lo que se determinaba eran las configuraciones relativas a la del ( )-gliceraldehído. Ahora bien, ¿ d m 0 se efectúa esta correlación con el gliceraldehído? Veamos a continuación un ejemplo de determinación de una configuración relativa. Cuando se oxida el grupo aldehído del D-gliceraldehído para dar un 6cido carboxílico, el producto, Acido glic6rico, posee necesariamente la misma configuraci6n alrededor del carbono quiral que el Dgliceraldehído, por lo cual dicho Acido glickrico, aun siendo levorrotatorio, sigue perteneciendo a la serie D. + H,OH OH CHO H-C-OH lOl no hay cambio en la configuraci6n H-C-OH CH,OH E-(+)-gliceraldehfdo Acid0 D(-)-glic6rico L a s configuraciones de los kidos tarthicos relacionadas conlos D-gliceraldehídos fueron establecidas en 1917 por la secuencia que se muestra en la Figura 18.2, la cual produjo dos de los tres idmeros del ácido teca. O I1 I CH H-C-OH I CH,OH (1) HCN, luego se separan los diastereómeros nuevo carbono quiral H-C-OH I H-C-OH I CH,OH IH. HO-C-H I II CH,OH IH + CO, H I H-C-OH I H-C-OH I HO-C-H H-C-OH &ido COZH rneso-tartsrico FIGURA 18.2. Determinaci6n de las configuraciones relativas de los dcidos tartdricos. 820 Capitulo 18 Carbohidraros En el primer paso de la secuencia, el D-gliceraldehídoes tratado con HCN para producir una mezcla de cianohidrinas. En este paso se presenta un nuevo sitio de quiralidad, y se forman ambos diastereómeros. Los diastereómeros son separados; entonces, en el segundo paso, se hidroliza cada cianohidrina diastereómera. En el tercer paso, se oxida el grupo CH,OH terminal, obtenikndose aos Acidos tartiiricos. El carbono 3 de cada uno de estos Acidos tarkkicos tiene la misma configuraci6n que el carbono 2 del D-gliceraldehído, puesto que la secuencia de reacciones no afecta la configuracidn de dicho carbono. Sin embargo, son diferentes las configuraciones del carbono 2 de los Acidos tarthicos. Uno de los Acidos tarthicos que se obtiene en esta síntesis no desvía la luz polarizada. Éste es el isómero meso, el que cuenta con un plano interno de simetría. El otro Acido W c o que se obtiene en la síntesis desvía la luz polarizada hacia la izquierda:,debe tener la segunda estructura así: Lido meso-ta&iw k i d 0 D-(-) - e c o PROBLEMA DE ESTUDIO 18.3. Partiendo delL-(-)-gliceraldehído, ¿quekido(s) W c o se produciria en la secuencia anterior? C. Configuracionesdelas aldohexosas La glucosa tiene seis Atomos de carbono, cuatro de los cuales (los carbonos 2,3,4 y 5) son quirales. Dado que los carbonos terminales de la glucosa poseen una funcionalidad distinta, no puede haber un plano interno de simetría, por esta raz6n, el compuesto tiene 24 = 16 estereoisómeros. La mitad de ellos pertenece a la sene D y se encuentran en la naturaleza. De ellos, sólo la D-glucosa, la D-galactosa y la Dmanosa ocurren en abundancia. O I1 CH I z3 I I CHOH cuatro carbones quirales: 16 estereoisdmeros I CHOH I En la Figura 18.2 se muestran las proyeccionesde Fischer de todas las D-aldosas, desde el D-gliceraldehído hasta las D-aldohexosas. Partiendo de la niosa D-gliceraldehído, se añade un carbono en la parte superior de la proyección de Fischer, dando las tetrosas; la adici6n de un átomo de carbono crea un nuevo carbono quiral en cada Configuraciones de los monosacdridos Seccibn e 1 1 CHzOH CH,OH I--"? CH,OH OH Dribosa $ H OHZ 1 .OfH CH,OH OH 1 I++$ CHZOH CH,OH D-arabiaosa H o g : f ; Dxilcsa OH CH,OH f;;fH HofH HO HO OH CHZOH CHZOH CH,OH OH D-liXOSa OH CHzOH 821 D-treosa Deritrosa fz 18.3. CH20H CH,OH fl!f OH CHzOH FIGURA 18.3. Las D-aldosas. tetrosas, y cada tetrosa da lugar a un par de pentosas y cada pentosa, a un par de hexosas. ~ -~ PROBLEMAS DE ESTUDIO 18.4. LCuhtos &tomosde carbono quirales tiene cada UM de las siguientes aldosas? 18.5. Existen ocho D-aldohexosas,comotarnbibn ocho L-aldohexosas. Escribalas proyeccionesde Fischcr para: (a) g glucosa y (b) L-manosa. 18.6. ~ C u es a el nombre dela aldohexosa que,con respecto a la *glucosa, tiene invertida Qnicamente la configuraci6n OH del carbono 5? 822 Capitulo 18 Carbohidratos SECClbN 18.4. Ciclación de los monosacáridos La glucosa tiene un grupo aldehído en el carbono 1 y grupos oxhidrilo en los carbonos 4 y 5 (aparte de los de los carbonos 2 , 3 y 6). Una reacción general de los aldehídos y alcoholes es la formación de hemiacetales (Sección 11.8). un hemiacetal En solución acuosa, la glucosa reacciona intramolecularmente para dar hemiucetufes cíclicos, pudiendo formarse tanto hemiacetales con anillo de cinco miembros (usando el oxhidrilo del carbono 4), como con anillo de seis miembros (usando el oxhidrilo del carbono 5). se forma un nuevo carbono quiral en la cickcíoi carbono 4 HO CHlOH CH,OH D-glucosa c 7 :"" CHO HO CH,OH proyecciones hemiacetales Fischer losde de con anillo de cinco miembros I+ q:: curbono 5 CH20H CH,OH D-glucosa I CH,OH proyecciones Fischer dede los hemiacetales con anillo de seis miembros En las proyecciones de Fischer de los hemiacetales cíclicos, observe que el carbono 1 (el carbono aldehídico) que no es quiral en la estructura abierta, se convierte en quiral en la estructura cíclica. Por este motivo, la ciclación da lugar a un par de diastereómeros. Debidoa que todas las estructuras hemiacetálicas están en equilibrio con el aldehido en solución acuosa, están en equilibrio también entre sí. hemiacetal cíclico de 5 miembros (dos diasteredmeros) e glucosa (cadena abierta) e hemiacetal cíclico de 6 miembros (dos diasterebmeros) Ciclaci6n de los monosacdridos Secci6n 18.7. 18.4.. 823 PROBLEMA DE ESTUDIO Escriba las ecuacionesde la ciclaci6nde la 2-desoxb”bosa. Utiliceproyecciones de Fischer y muestre. la formaci6n de los hemiacetales cklicos de cinco y seis miembros. A. Anillos de furanosas y piranosas La forma hemiaceaica con anillo de cinco miembrosde un monosachido se llama furanosa; el prefijofurun-procede del nombre del heterociclo decinco miembros con oxígeno:furuno. De modo similar, laforma hemiacetaica hexagonal se llama piranosa, aludiendo al heterociclo de seis miembros: piruno. Estos &minos pueden combinarse con el nombre delmonosachido;por ejemplo, el hemiacetal con anillo de seis miembros de D-glucosa se llama D-glucopiranosa, y el hemiacetal con anillo de cinco miembros de la D-fructosa: D-fructofuranos. De ambos sistemas cíclicos para la glucosa, se favorece el hemiacetal cíclico de seismiembros o glucopiranosa;haremos tnfasis eneste tamaño deanilloenesta explicaci6n. La raz6n por la cual la glucosa forma preferentemente un anillo de seis miembrosen soluci6n, sedebeenparte a que los hgulos de enlace y la alternancia de los grupos sustituyentes es mits favorable en la conformaci6n de silla de este anillo. Si bien elanillo depiranosade un monosachidoeselquepredominaensoluci6n acuosa, puede llegar a ser el anillo de furanosa el que se incorpore por vía enzimittica en productos naturales. La ribosa, por ejemplo, se encuentra en los itcidos nucleicos como furanosa, y no como piranosa. B. Anómeros Cuando se forma una piranosa, el grupo oxhidrilo del carbono 5 de la glucosa ataca 1, dando un hemiacetal.Lasdosconsecuenciasmits alAtornoaldehídico,carbono importantes de esta reacci6n de ciclaci6n son que se forma un nuevo carbono quiral en el cabono 1 y que se obtiene un par de diastere6meros. A este par de diastere6meros monosachridos, que s610 se diferencian en la configuraci6n del carbono1, se les llama an6meros; el ittomo de carbono carboníiico de cualquier monosachido se designa con el nombre de carbono anom6rico y es este el ittomo de carbono que se convierte en quiral durante el proceso de ciclaci6n. En la proyecci6n de Fischer de uno de los dos an6meros de la D-glucopiranosa, el grupo oxhidrilo del carbono 1 se sitúa a la izquierda: se llama a este an6mero pD-glucopiranosa o bien,p-D-glUCOSa. El an6meroen el cual dicho grupo oxhidrilo se proyecta hacia la derecha se denomina a-D-glucopiranosa o a-D-glucosa. (En la sene L, el an6mero p es el que tiene el OH del carbono 1 a la derecha; por lo tanto, la p-L-glucopiranosa es el enanti6mero de la p-D-glucopiranosa.) HOT:: 1 CH,OH p-wglucopiranosa CHO I aH O Z ; ; CH,OH forma&glucosa abierta deda , , HOf:; 1 CH,OH a-wglucopiranosa 824 Capitulo 18 Carbohidratos PROBLEMA DE ESTUDIO 18.8. Escriba las proyecionesdeFischer uno deelloscomo a o p. de los dos an6merosde la Dribo!üranosa y cataloguecada C. Fhnulas de Haworth y conformacionales En soluci6n acuosa, s610 alrededor del0.02% de las mol6culas de glucosa existen en la forma abierta aldehídica; el resto esth en forma de hemiacetales cíclicos. Si bien las proyecciones de Fischer constituyenun medio adecuado para representar las configuraciones de los carbonos quirales en la forma abierta de los carbohidratos, no lo son tanto para representar la forma de las estructuras cíclicas. Para representarlas de un modo mejor, se desarrollaron las llamadasf6rmulas en prspectiva de Haworth. En una fórmula de Haworth, se pone claramente de manifiestoque los grupos oxhidrilo (u otros grupos), situados en carbonos quirales, se encuentran en el anillo en una relaci6n cis-trans entre sí. Por otra parte, la fórmula de Haworth suprime los enlaces curvados artificiales hacia el &om0 de oxígeno del anillo, necesarios en las proyecciones de Fischer de un monosachido cíclico. HO OH CH,OH Fischer Haworth a-mglucopiranosa Por convencibn, una f6rmula de Haworth se dibuja con el oxígeno del anillo y el carbono anom6rico a la derecha. grupo El terminal CH,OH se sitúa hacia arriba del plano del anillo en la serie D y hacia abajo del plano del anillo en la serie L. Al igual que en las proyecciones de Fischer, por lo general no se muestran los iitomos de hidr6geno. ‘e /CH,OH hacia amba = D hacia &jo=L -litom0 de hidr6geno En la f6rmula de Haworth de un azúcar, el anómero a es aquella estructura abajo (transcon respecto al terminal en la cual el oxhidrilo anomkrico se proyecta hacia CH,OH). El an6mero p es aquella estructura en la cual dicho oxhidrilo anom6rico se proyecta hacia arriba. hacia arriba = p 1 hacia abajo = a Ciclacibn/de los monosadridos Secci6n 18.4. 825 Observe que cada grupo que está hacia la derecha en la proyección de Fischer, está hacia abajo en la fórmula de Haworth. De igual modo, cualquier grupo situado a la izquierda en la proyección de Fischer, está hacia arriba en la fórmula de Haworth. Las fórmulas planas de Haworthnosontampocoun sistema completamente correcto de representar un anillo de piranosa, si bien son bastante adecuadas para el caso de los anillos más planos de furanosa. Al igual que el ciclohexano, un anillo de piranosa existe fundamentalmente en la conformación de silla, tal como se muestra en los diagramas siguientes. En este capítulo utilizaremos tanto f6rmulas de Haworth como fórmulas conformacionales. CH,OH a-D-glucopiranosa Si un OH está hacia abajo en una f6rmula deHaworth, tambiCn está hacia abajo (por debajo del plano del anillo) en la f6rmula conformacional. En igual forma, si un OH está hacia arriba en laf6rmula de Haworth, tambidn está hacia arriba en lafórmula conformacional. Como en cualquier anillo sustituido de 6 miembros, el anillo asume la conformaci6n en la cual la mayoría de los grupos se encuentran ecuatoriales. PROBLEMADEESTUDIO 18.9. Dibuje una f6rmula conformacional para la Ct-D-glUCOphOSa en la cual el grupo CH,OH ocupe una posici6n axial. PROBLEMAS MODELO Aunque la fructosa puede formar un hemiacetal cíclico de 6 miembros, en la sacarosa se la encuentra en la forma de furanosa. Trace las proyecciones de Fischer y las f6rmulas de Haworth para las (Y y (3-D-fructofuranosas. (Sugerencia:El grupo CH,OH en el carbono cet6nico del azslcar se dispone en las f6rmulas exactamente igual que el H d e l carbono aldehidico.) $3 Solucibn: Fischer: - CH,OH] : $ XHCOH HO OH OH OH CH,OH mfructosa CH,OH CH,OH OH Capitulo 18 &26 Carbohidratos hacia arriba= p Haworth: HOCH, HOCH, D-fructosa OH OH hacia abajo= a Dibuje la f6rmula de Haworth y la proyecci6n de Fischer para la 2-desoxi-fl-~-ribofuranosa. Solucibn: CH, OH O I 1 oH PROBLEMADEESTUDIO 18.10. Dibujelasproyecciones de Fischer y las f6rmulasdeHaworth an6meros de la wgalactopiranosa. y conformacionalesparalos D. Mutarrotación La glucosa pura existe en dos formas cristalinas: a-D-glucosa y P-D-glUC0Sa. La (Y-Dglucosa pura tiene un punto de fusión de 146°C. La rotación específica de una solución recientemente preparada es de + 112". La P-D-glucosa pura tiene un punto de fusión de 150°C y una rotación específica de 18.7". La rotación específica de una soluci6n acuosa tanto de a- como de P-D-glucosa varia lentamente con el tiempo, hasta alcanzar un valor de equilibrio de 52.6". Este cambio lento y espontheo de la rotación óptica, observado por primera vez en 1846, se denomina mutarrotaci6n. La mutarrotación se produce porque tanto la a- como la P-D-glucosa en solución se equilibran lentamente con la forma abierta y, por lo tanto, con el otro anómero. Independientemente de que anómero se haya disuelto inicialmente, el resultado final es una mezcla en equilibrio del 64% de P-D-glucosa, 36% de a-D-glucosa y 0.02% de la forma aldehídica abierta de la D-glucosa. La rotación específica final es la de la mezcla en equilibrio. + + CH,OH "cL=o CH20H 3 HoQH ,3 HO QOH OH p-D-glucosa a-D-glucosa 36% OH OH D-glucosa 0.02% 64% Ciclaci6n de los monosacdridos Seccidn 18.4. 027 Como puede observarse, la mezcla de anómeros en equilibrio de la D-glucosa contiene un porcentaje más elevado de la forma p que de la forma a. La razón de esto es que el anómero p es el más estable de los dos. Esto es lo que cabe esperar, según nuestra explicación, del análisis conformacionaldel Capítulo4. el grupo oxhidrilo anomérico es ecuatorial en el anómero p pero axial en el anómero (Y. H O W H > H a-wglucosa O WOH’/ se favorece ecuatorial y p-D-glucosa Otros monosaciuidos exhiben tambi6n mutarrotación. En solución acuosa, las demás aldosas (que poseen un grupo 5-oxhidrilo) se encuentran también fundamentalmente en las formas de piranosa. Sin embargo, pueden variar los porcentajes de las distintas formas implicadas en el equilibrio. Por ejemplo, la mezcla en equilibrio de laD-ribosaen aguacontiene 56% de p-piranosa, 20% de a-piranosa, 18% de pfuranosa y 6% de a-furanosa juntamente con trazas de la forma aldehídica abierta. 56% +-OH Aunque el anómero p de los anillos de piranosa es generalmente el anómero más estable, éste no es siempre el caso. Por ejemplo, la a-D-manosa es más estable que su anómero p y predomina en una mezcla en equilibrio. Esta aparente anomalía, llamada efecto anomérico, se origina en las interaccionesentre los sustituyentespolares del anillo. Debido a la facilidad de interconvezsión en agua del grupo OH hemiacetklico entre (Y y p, no es posible a menudoespecificarla configuración delcarbono anom6rico. Por este motivo, a veces representamos medianteuna línea ondulada el enlace del OH hemiacetálico, significando que con ello puede tratarse del

anómero a, del p o de una mezcla. 7 0 Capitulo 18 828 Carbohidratos SECCldN 18.5. Glicósidos Cuando un hemiacetal se trata con un alcohol, se forma un acetal (Seccibn 11.8). Los acetales de los monosacáridos se llaman glicbidos y sus nombres llevanla terminación -6sido. OH OR’ I RCHOR I + R‘OH e RCHOR + H20 H’ un acetal un hemracetal 0
CH,OH CH,OH ’+ HO Q O OCH, c H , m U’ + HZ0 HO OH fM”1ucopiranosa OH P-o-glucopiranósido de metilo un glic6sido Es fhcil reconocer el carbono glic6sido (carbono 1 en una aldosa) porque tiene dos grupos “OR unidos a 61. un acetal un glic6sido Aunque un hemiacetal de un monosacárido está en equilibrio con la forma abierta y con su
anómero en soluci6n acuosa, un acetal es estable en soluci6n alcalina o neutra. Por lo tanto, un glicbido no estA en equilibrio con ia forma aldehídica o con el otro an6mero en soluci6n acuosa. Sin embargo, los glic6sidos se pueden hidrolizar a las formas hemiacetAlicas(y aldehídicas)por tratamiento con k i d 0 acuoso, en una reacci6n que.es
simplemente la inversa de la formaci6n del glic6sido. CH,OH CH,OH 0 HO OH + CH3 p-D-glucopiranósido de metilo HZ0 H+ QoH + cH,oH HO OH D-glucopiranosa Los disachidos y los polisacáridos son glic6sidos;explicaremosestos compuestos m& adelante en el Capítulo. Otro tipo de glic6sidos son tambi6n comunes en plantas y animales. La
amigdalina y el laetrilo (Seccibn 11.9) son glic6sidos que se encuentran en el núcleo de las semillas de los duraznos o damascos y las almendras amargas. La vainillina (usada como aromatizante de vainilla) es otro caso de estructura que se encuentra en la naturaleza en forma de glic6sid0, en este caso como P-~-gluc6sidos. En estos tipos de glicbsido,
la parte que no es azúcar se llama aglicon. En el siguiente ejemplo, la vainillina es el aglicon. Oxidaci6n de los monosacdridos SeccMn vainillia 18.6. 829 4-D-glucósido de vainillina (glucovainillina) SECC16N 18.6. Oxidaci6n de los monosachidos Un grupo aldehído se oxida con gran facilidad a grupo carboxilo (Secci6n 1l . 15). Los
azúcaressusceptiblesdeseroxidadosporagentesoxidantessuaves,talescomoel reactivo de Tollens (soluci6n alcalina del complejo Ag(NH&+), se denominan azúcares reductores (el agente oxidante inorgánico se reduce durante la reaccih). I as fonnas hemiaceaicas ciclicas de todas las aldosasse oxidan con gran facilidad porque esth en equilibrio con la
forma aldehídica de cadena abierta. form. CH,OH & CH,OH 0 0 ~ G -+ H Ag(NH3)2' OH HO HO OH wglucopiranosa , HO ~ OH OH + Agl espejo de plata un azúcar reductor Aunque la fructosa es una cetona, tambien es un azúcar reductor CH ,OH wfructosa CH,OH un azucar reductor El motivo de quela fructosa pueda oxidarsecon tanta facilidad
esque, en solución alcalina, est6 en equilibrio tautomérico con una aldosa, através del endiol intermediario (m la Secci6n 11.17A se explicó una isomerización enzimhtica similar). CH,OH I C=O -I una cetosa e(1 CHOH F H un endiol intermediario CHO CHOH I -I una aldosa 830 Capitulo 18 Carbohidratos Los glicósidos tienen el grupo carbonilo
bloqueado y son, por lo tanto, azúcares no reductores. .un glicósido A. Ácidos ald6nicos El producto de oxidación del grupo aldehído de una aldosa es un ácido polihidroxicarboxílico conocido como hcido aldónnico. Aunque el reactivo de Tollens es capaz de efectuar esta conversión, un método sintético más conveniente y menos costoso consiste en la
utilización de una solución acuosa amortiguada con bromo. COlH to. Br, t H > O HO+ I pH 5-6 CHzOH OH CH20H D-glucosa Lido D-gluc6nico un ácido aldbnico En solución alcalina, los ácidos aldónicos existen como iones carboxilatos de cadena abierta; al acidificarse, se forman con gran rapidez lactonas (tsteres cíclicos), tal como ocurre con
cualquier y ó 6-hidroxiácido (Sección 13.6). La mayoría de los ácidos aldónicos poseen oxhidrilos en las posiciones y y 6; y pueden formar anillos de cinco o seis miembros. Los anillos de cinco miembros (y lactonas) se favorecen. ('=O f-"-"~ $-OH I C'H20ti proyecidn de Fischer de la lactona .I Oxidaci6n de los rnonosacdridos Seccidn 18.6. ~~ ~~ 831
~ PROBLEMA DE ESTUDIO 18.11. Prediga el producto, si 10 hay, de la oxidaci6nconbromodecadaunode los siguiente- compuestos: OH OH OH O H B. Ácidos aldAricos Los agentes oxidantes más enkrgicos, tales como el ácido nítrico, pueden oxidar el grupo aldehído y el oxhidrilo terminal (alcohol primario) de un monosacárido, dando un ácido
polihidroxicarboxílico denominado ácido aldárico. OH \\oxidado HNO, OH /’ OH CH,OH D glucosa CO, H /’ /’ f”’ Lido D-glUCáriC0 un &ido al&rico Los ácidos aldáricos desempeñaron una importante función cuando se elucidó la estructura de los azúcares (Sección 18.9). PROBLEMA DE ESTUDIO 18.12. ¿Cuál de las aldohexosas forma ácidos meso-
aldáricos al oxidarse con ácido nítrico? Capitulo 18 832 Carbohidratos C. Ácidos urónicos I Aunque tal transformación no es fácil de realizar en el laboratorio, el grupo CH,OH terminal se puede oxidar por vía enzimática en sistemas biológicos, sin alteración paralela del grupo aldehído. El producto que se obtiene se llama licido ur6nico. oxidado ~ H O
H 7 CH~OH H OO O H O H enzimas ‘O’ H OO H HOfII o oH OH D-glucosa O kido o-glucurónico un dcido urbnico CO,H proyecci6n de Fischer El ácido D-glucurónicotienegranimportancia en organismos animales, pues muchas sustancias tóxicas se excretan por la orina en forma de glucurónidos, que son derivados de dicho ácido. Por otra parte, el
ácido D-glucurónico se puede convertir, tanto en plantas como en animales, en ácido L-gulónico, precursor que se emplea para la biosíntesis del ácido L-ascórbicr, (vitaminaC). (Esta última conversión no tiene lugar en los primates o cobayos, los cuales requieren una fuente externa de vitamina C.) El hecho de que un compuesto de la serie D se
convierta bioqnímicamente en uno de la serie L no se debe a un cambio en la configuración del carbono correspondiente, sino al intercambio de los extremos de la cadena con el consiguientecambio de numeración, tal como muestra el diagrama siguiente. reduccidn en el carbono I HO / O H nuevo carbono1 COzH CO,H p H c=o L-ascórbico ácido L-
gulónico D-glucurónico ácido ácido (vitamina C) S E C C I ~ N18.7. Reducción de los monosacáridos Tanto las aldosas como las cetosas se pueden reducir por acción de los agentesreductores de grupos carbonilo, tales como hidrógeno en presencia de catalizadores o hidruros metálicos, originando polialcoholes denominados alditoles. Estos se
nombran según el correspondiente monosacárido, con el sufijo -itol. El producto de reducción de la D-glUCOSa se llama D-glucitol o sorbitol. Reacciones de. los grupos oxhidrilo O I1 CH20H CH I Secci6n 18.8. 833 reducido I OH catalizador Ni OH OH CH,OH &glucosa CH,OH D-glucitol (sorbitol) El D-glucitol naturalse ha aislado de muchas frutas
(cerezas, ciruelas,manzanas, peras, bayas de fresno) y de algas y plantas marinas. El glucitol sint6tico se utiliza cam0 edulcorante artificial. SECC16N 18.8. Reacciones de los grupos oxhidrilo Losgrupos oxhidrilo de los carbohidratos se comportan de modo andogo a los de otros alcoholes. Se pueden esterificar con dcidos carboxílicos dcidos
inorganicos y tambiCnsepueden transformaren grupos tter. Los carbohidratostambi6npueden comportarse como diolesy formar acetalesy cetales cíclicos con aldehidosy cetonas. Estas reacciones fueron mencionadas en los capitulos7 y 11. A. Formación de acetatos Un reactivo usual para la esterificaci6n de alcoholes es el anhídrido acCtico, con
acetato de sodio o piridina como catalizadorbhico. Si la acilaci6n se lleva a cabo por debajo de W C, es más rápida que la interconversi6n de an6meros Q-0:en estas condiciones, tanto laa- como la P-D-glucosadan separadamentelos correspondientes pentacetatos. A temperaturas superiores se forma una mezcla de ambos, a- y p-pentacetatos, con
predominio de este último. 02CCH3 B. Formaci6ndeéteres El tratamiento de una aldosa, como la D-glucosa, con alcohol medico, da lugar a un glicósido de metilo. D-glucopiran6sido c-glucopiranosa de rnetilo Capitulo 18 834 Carbohidratos Los otros grupos OH del carbohidrato se pueden convertir en por reacci6n con sulfato de dimetilo y NaOH. P-D-
glucopiran6sidode metilo grupos metoxilo tetra-O-metil-B-o-glucopiranósido metilo de + + En la síntesis normaldeWilliamsonde&res (RO- + RX ROR X-, Secci6n 7.14B), debepreparar el alc6xido medianteunabase mAs fuertequeel NaOH. Sin embargo, el NaOH es una base suficientemente fuerte como para dar iones alc6xidos en el caso de
loscarbohidratos (el efecto inductivode los demhsAtomos electronegativos del oxígeno en carbonos vecinos hace que cada grupo oxhidrilo sea algo m k Acidoque el de un alcohol ordinario). Como el enlace acetdico .es estable en medio alcalino, la configuraci6n del carbono anom6rico del glicósido no se altera en esta reacci6n de metilaci6n.
PROBLEMADEESTUDIO 18.13. Dk la estructura de los productos resultantes del tratamiento del 2-desoxi-a-D-ribofuran6sido de metilo con (a) anhídrido acético y (b) disolución alcalina de sulfato dedimetilo. C. Formaci6n de acetales y cetalesciclicos Debidoaque los carbohidratos tienen numerosos grupos OH, enalgunas ocasiones es conveniente
proteger algunos de ellos para poder realizar reacciones selectivas en los otros grupos OH. Dos grupos protectores comunes son los acetales y cetales (Secci6n 1l. 8). Por ejemplo, un aldehído, tal como el benzaldehído, reacciona con los grupos 1,3-dioles de las molkulas de azúcares. Otros aldehídos y cetonas pueden reaccionar preferentemente con
otros grupos dioles (en algunos casos, el producto es un anillo de furanosa en lugar de uno de piranosa). Los diferentes productos se originan debido a pequeños (y generalmente impredecibles) efectos estkricos y electr6nicos. ,, ,-, - acetal cíclico \ \ LCHZ ,o\ En la transfomacidn comercial de la L-sorbosa a vitamina C, se utiliza acetona para bloquear
cuatro grupos oxhidrilo, de manera que un Único grupo CH,OH pueda ser oxidado. Esta conversi6n se resume en la Figura 18.4. Determinacidn deestructura la de la glucosa Secci6n 18.9. 835 CH20H I HO CH,OH L-sorbosa (sintetizada de la D-glucosa) kid0 ~-ascbrbico (vitamina C) CH,OH CH,OH FIGURA 18.4. La conversidn de la L-sorbosa en
dcido ~-asc6rbico(vitamina C). SECC16N 18.9. Determinación de la estructura de la glucosa En 1888, se sabía que la glucosa era una aldohexosa pero la cuesti6n era: ¿de cuhl de los 16 estereoisómeros posibles se trataba? En 1891, el químico alemh Emil Fischer publicó la estructura de la forma aldehídica abierta de la glucosa, trabajo por el cual
recibi6 el premio N6bel en 1902. La determinaci6n de la cmfiguraci6n de un compuesto con 4 carbonos quirales puede parecer unatarea monumental, pero Fischer la llev6 a cabo mediante una secuencia bastante amplia de reacciones. A partir de los datos obtenidos por 61, era posible deducir únicamente la conjguracibn relativa de la glucosa, no la
absoluta, que tuvo que esperar otros 50 años, con la aplicaci6n de la difracci6n de rayos X, para ser conocida. Por ello, Fischer hizo la suposici6n de que el OH del carbono 2 del D-(+)-gliceraldehído y, por lo tanto, el OH del carbono 5 de la D-(+)-glucosa, se proyecta haciala derecha en las proyeccionesde Fischer. Posteriormentese comprob6 que esta
suposición era correcta (Secci6n 4.8). Con ello, se redujo la posible configuración de la glucosa a las ocho D-aldohexosas que aparecen en la Figura 18.3. CHO I configuraciones relativas desconocidas / YHOH CHOH \I i":: se supone que estd a la derecha 2 CH,OH m(+)-glucosa 836 Capítulo 18 Carbohidratos Hecho I Se sabía que la aldopentosa (-)-
arabinosa se podía convertir en las aldohexosas ( )-glucosa y ( )-manosa. Heinrich Kiliani descubrid el paso de alargamiento de cadena en 1886 y Fischer complet6 la síntesispor reducci6n de la lactona resultante a las aldohexosas en 1890. La secuencia completa de reacciones se conoce con el nombrede síntesis de Kiliani-Fischer. + + CHO I CHOH I
T: - HCN 1 CH,OH CHOH i""". CHOH Y CHOH H 0 H+ +OH CH,OH CH,OH D(-)-arabmosa I dos cianhidrinas CH,OH CH,OH CH,OH dos lacronns CH,OH D-(+)-glucosa y D-(+)-manosa Dado que la (-)-arabinosa da lugar a la (+)-glucosa y a la (+)-manosa, estos tres azúcares poseen la misma conjguracicín en los últinws tres carbonos quirales(los
carbonos 3,4, y 5 de la glucosay la manosa). La (+)-glucosa y la ( )-manosa deben + diferir linicamenfe en laconfiguraci6ndelcarbono 2. Todas estasconclusionesse encuentran reflejadas en la Figura 18.5, con las estructuras conocidas en la actualidad. Hecho 2 Fischer encontr6 que la oxidacidn en ambos grupos terminales de la (-)-arabinosa origina
un diticido 6pticamente activo, no un compuesto rneso. CHO I \ CHO I CH20H CH,OH i(-)-arabhOsa D-(+)-glucosa I CH20H + D( )-manma FIGURA 18.5. La glucosa y la ~-(+)-manosatienen la misma configuraci6n en los tres últirnos carbonos quirales. Determinaci6n de laestructurade la glucosaSecci6n 18.9. 837 CO, H CHO I CHOH I I CHOH HNO,
___) CHZOH *m (-) - ~ b i n o ~ a I F CO,H m es meso Debido a esto, Fischer lleg6 a la conclusi6n de que el carbono 2 de la (-)arabinosa debe proyectarse hacia la izquierda, pues de estar a la derecha se obtendrfa un compuesto meso. CO, H izquiada Hot CO,H este diacid0 seria ~ Tc); 8 indcpendicntemnte 0 +OH/ H:H+ CO2H CO,H esta no 6nica
posibilidad A partir de los datos presentadoshasta ahora, es posible esciibir estructuras casi completas para la(-)-arabinosa, la( )-glucosa y la (+)-manosa, tal como se ve en la Figura 18.6 con las estructuras conocidas. + HO To CHOH CHO CHO :$ HO*H 7: CHOH +H -/"OH CH,OH CH20H CH,OH D-(-) - ~ b i n o s a +)-manosa otra la D-(1 tambih
izquierdo izquierda CHO OH OH D(-) - w ~ ~ I I o s ~ OH no es meso OH D-(+)-glucosa + D( )-manom FIGURA 18.6. Debido a que la o-(-)-arabinosa produce un acid0 alddrico bpticamente activo, OH en el carbono 2 debe proyectarse hacia la izquierda. el 838 Capitulo 18 Carbohidratos Hecho 3 Fischer observ6 que tanto la (+)-glucosa como la (+)-
manosa se oxidan para dar diácidos ópticamente activos, lo cual significa que el grupo oxhidrilo en C4 de ambos monosacáridos se proyecta hacia la derecha. (Si estuvieran a la izquierda, uno de los dos azúcares originaria un diácido meso.) La Figura 18.7 muestra todas estas reacciones sobre las estructuras conocidas. COZ H CHO I I CHOH CHOH c-
OH I OH I CH,OH no es meso, independienremenre de In conjguracidn en C2 OH COzH Si e/ OH de/ carbono 4 estuviera a la izquierda: CHO CO,H I CO,H CHzOH meso Ahora es posible escribir una estructura completa para la (-)-arabinosa faltando sólo distinguir la( )-glucosa de la ( )-manosa + + HO$l) CHO HOfH OH OH CHO OH OH CH20H D-(-
)-arabuosa I . CH20H CH,OH 1 una es la D-(+)-glucosa y la otra la D-(+)-manosa + Hecho 4 El azúcar ( )-gulosa (otra aldohexosa) y la (+)-glucosa dan origen por oxidaci6n al mismo didcido. De los dos posibles diticidosobtenibles por oxidaci6n de las dos estructuras propuestas para la( )-glucosa y la ( )-manosa, sblo uno puede provenir de dos
azúcares diferentes. + + Deterrninacidn de la estructura de la glucosa CHO Seccidn 18.9. 839 COIH Hof; - HofH [O1 Ho H of;; [O1 __+ OH OH CO,H CH,OH D-(+)-glucosa no es meso a la derecha +H OH CH,OH C0,H + D( )-manosa no es meso HofH OH en los tres CH,OH D-(-)-arabinosa OH I CH20H OH CHlOH + D-(+)-manosa D-( )-glucosa
FIGURA 18.7. Dado que la D-(+)-glucosa y la D-(+)-manosa originan dcidos alddricos bpticamente activos, el grupo 4-oxhidrilo debe estar a la derecha. CHO CO, H CHO "$:: HNO, HOf H OH HNO,, 'fH OH "$ CO,H ~ OH CH,OH OH OH C02H CH,OH CO,H I I1 puede proceder de dos aldohexosas puede proceder de sdlo una aldohexosa Fijtmonos
primero en el di6cido 11 y consideremos quC dos aldohexosas pueden potencialmente originado: 840 Capitulo 18 Carbohidratos Estas dos aldohexosas son las mismas si giramos cualquiera de ambas proyecciones 180" en el plano del papel, se obtiene, en cada caso, la otra estructura. S610 esta aldohexosa puede dar origen al diticidq 11, por lo cual
debe tratarse de la (+)manosa. Consideremosahora el diticido1; este puede surgir de dos aldohexosas potenciales, que no son la misma: D-glucosa y L-gulosa. (En la Figura 18.3 aparece la estructura de la D-gulosa.) CHO H D(+)-glucosa CHzoH \/ O E CHO L-(+)-guiosa haciendo girar UM 180" no se obtiene la otra Si estos dos azúcares dieran lugar al
mismo diticido (I), la estructurade la izquierda correspondería a la(+)-glucosa y la de la derecha a la(+)-gulosa. Por otra parte, la aldohexosa queda lugar al dikido 11es la ( )-manosa. La Figura 18.8 muestra todas estas reacciones con las estructuras conocidas. + A. Deteminacih del tamaño del anillo Las estructuras ciclicas de la glucosa se
postularon en 1895, pero no fue hasta 1926 y glic6sidoscíclicosdeseis que se demostr6quelaglucosaformahemiacetales miembros. Las reacciones que se utilizaron para determinar el tamaño del anillo RO son complejas. Un glicósido de metilo reacciona con sulfato de dimetilounpara producto dar completamente metilado; en solución ácida, dicho
glicósido de metilo metilado se puede hidrolizar y abrir el ciclo, procesoen el cual los grupos metoxilo de tipoCkr no se ven afectados. El acetal 'hidrolizado tieneahora un solo grupo oxhidrilo, y es la posici6n para conocer el tamaño del ciclo de este oxhidrilo toda la informaci6n que se precisa acetAlico original. se f o m un OH aperiura del ciclo ; i
CH,OCH, 0 OCH, CH,O OCH, J CHIOCH, H 2 0 , H' e ' k-gk y I / \;)CH, CH,O C-C I I/ t CHO OCH, La posici6n delgrupo OH se determin6 por oxidacidn bajo condiciones enkrgicas, en las cuales no s6l0 se p r d w e oxidaci6n del "CHO a - € O H y del grupo OH 18.9. Determinaci6ndelaestructuradelaglucosaSecci6n CH,OH a 841 ::$ CO, H CHO
]$ [ol H O t o HO HO OH __* OH to. to, OH CH,OH CHO Corresponden al mismo compuesto, que &be ser la P( )-manosa. +OH CO, H kid0 D-~nadrico + -I co,H a la derecha OH Ho [O1 OH OH CH,OH CHO + P( )-glucosa I OH OH CO,H kid0 D-glucbico L-(+)@osa No corresponden al mismo compuesto mismo dicicido. ver0 dan por
oxidaci6n el OH I FIGURA 18.8. Dado que el dcido alddrico de la D-(+)-glucosa puede tambien formarse a partir de la L-(+)-gulosa, aquella, tiene el OH en C , hacia la derecha. Dado que el dcido alddrico de D-(+)-mano% puede provenir dnicamente de este azúcar, el OH en C, de este monosacdrido se encuentra a la izquierda. aislado al grupo cetona,
sino que ademiis se rompe oxidativamente la moltcula junto al grupo cetona (en cualquier lado) para producir dos iicidos dicarboxílicos. (En la Secci6n 11.17 se explica este tipo de ruptura.) '\ o H RCH\C--~ I I RCHCH--I I OCH, - . S C H CH2=CH\ CH3 (d) /CH3 /c=c \ (b) H H C,H,C"CC,H, 9.2. (a) 2-metil- f ,4-pentadieno; @) 2-propinol-1-01 9.3. I
contiene C = C; II contiene C=C 9.4. ,J muy pequeña y picos supe+uestos 9.5. En elp-cloro-estireno,losdesplazamientosquímicosdelosprotonesvecinos al grupo vinflico, son iguales a los de los protones vecinos al C1.Sin embargo, en el estireno no todos los protones tienen el mismo desplazamiento químico. 9.7. (a) CH3C-CH Na CH C H - B r CH3C-C-
Na+ A CH3 (b) C H 3 C r C -C,H,CHBrCH, + I C,H,CHC=CCH, CH3CHzCrCCH3 996 Respuestasproblemas a los o 9.8. 9.9. (I)CH,CH,Cti I CH,CH,MgBr CH-CH -CH,CH, (a) CH,CH,~HCH, * CHECMgBr Br- Br- (c) (CH,),¿kH,CH, H' 9.10. CH3CH=CH, OH /I I CH,CH,CHCECH + (2) H,O, H * Br I CH,CH,CHCH, Br I (CH,),CCH,CH, CH,CH,OH
[CH,6HCH3] * -Hi e CH,CH,OCH(CH,), CH,CH,&H I CH,CHCH, CH, 9.1l. (a) 9.12. (a) (CH,),CHCH,Br; 9.13. CH,CH,CH=CH, OH I CH3CH,CCI(CH,),; (b) CH,CH,CHCBr(CH3)2 (b) (CH,),CBrCH, H' OH 9.14. (a) OSO,H [CH3CH26HCHJ CH3CH2CHCH3 OSO,H I I I HSO- CH,CH,CHCH3; (b) (CH,),CCH(CH,),: I (c) (CH,),CCH,CH, 6' .HgO,CCH, ,,' 9.15.
(a) (CH,),CCH=CH, Hg(O,CCH,), I [(CH,),C$H-CH2 - HgO,CCH, I (CH3),C(fH-CH2 1+ H o NaBH 2 (CH,),CCHCH, I OH I OH CH, CH,C02Hg CH, I 1 CHZ"CCH2CH3 I OCH , NaBH, I I * CH,CCH,CH, OCH, problemas Respuestas los a estado de transici6n trans (no puede dar un alcohol cis) trans (y rac6nico) C HH, O (2R,3R)-3-metil-2-pentanol y su
enanti6mem (2S,3S) 9.19* (a) CH.KHBrCHBrCH,: (b) (CH3),CBrCH2Br; (c) (CH,),CBrCHBrC'J~, meso 9.21. No, porqueelintermediariocontiene Br. 997 Respuestas a los problemas 998 + CHBr, + "OR - producto + ROH + Br 9.24. (a) QCH=CH, 9.25. (a) La diferencia de energía es mayor sobre cis y trans-(CH,),CCH = CHCH,CH,, debido al mayor
impedimento eserico del isdmero cis. (b) La diferencia de energía es mayor entre cis y trans-C1CH = CHCl, debido a que las repulsiones diplo-dip10 entre los dos 6tomos de cloro del is6mero cis son mayores. CH,CH I m OH OHC-CHO encada case + OHC(CH,),CHO de la reductiva, H 0 , C " C 0 2 H + HOzC(CH,),CO,H de la oxidativa OHC(CH,),CHO
de la reductiva, H0,C(CH,),C02H de la oxidativa 9.28. CH,CHBrCHBrCH,; CH,CHC1CHC1CHCICHCICH3 9.29. [CH,CH26H-CH=CHCH, n - CH,CHzCH=CH6HCH,] CH-,CH,CHICH=CHCH, + CH,CH,CH=CHCHICH, c"----* Br 9.3 l. elis6mero truns, porque es m& estable 9.32. A, BrCH,CH=CHCH,Br; 9.33. (a) Br B, BrCH,CHBrCH=CH, s-truns; (b) S-
cis; (c) s-trans. Unicamente (a) es interconvertible. Respuestas a los problemas 9.35. 0+ CH3CH202CC-CC02CH2CH3 calor C W 9.36. O y DCHO 9.37. CH3 CO,CH,CH, CAPCTULO Io Br 10.2. A , p-yodo-anisol; B, p-cloro-anilina 10.3. no aromtitico (C6H5)2CH2 10.6. H C,H, + R?=O; 10.4. (a). (c) - a:u II *.O: 999 1O00 Respuestas a los problemas CH,
CH, 10.7. (a) I C,H,CCH,CH, I I (b) C,H,CH,CHCH,CH, CH, 10.8. Dos partes o - , dos partes m- y unaparte p. ,CH,CH, H H 10.1 l. Los electrones no compartidos del nitrógeno son deslocalizados por el grupo carbonilo y e s t h menos disponibles para donarlos al anillo. Debido a que el nitrógeno de amida es parcialmente positivo, ejerce mayor
sustracción electrónica del anillo que un nitrógeno de amina. - 10.12. (a) (C H ,) , C H e B r (d) e C H (C H ,) , . :G: OhH=(!CH3 + Velocidadesrelativas: (b) > (c) > (d) > (a). 10.13. (a) CI " 0 NH, Respuestas problemas losa 1O01 + @NH2 NO ' NÓ, porque el anillo del lado derecho esta activado y el del lado izquierdo desactivado. 10.15. COZH O
CH3" C,H,N,+ CI- Hj0. H calor C6HsOH (I1 OH (2) C't1,I N,' C,H,OCH, CI producto +- - H-N,' (I producto Respuestas a los problemas 1002 CAPíTULO 11 11.1. (c) 11.3. (a) (d) 11.2. C,H,CHO ciclopentanona; (b) 2-pentanona; (c) pentand; 2-cloro-ciclopentanona. 11.4. (a) debido a lasustracci6ndeelectronesquecausanlos 11.5. (a) cetal &tomosde C1 (c)
CHzOH hemicetal 1003 Respuestas a los problemas 11.6. (a) 0 0 + HOCH,CH,OH (b) 0 + HOCH,CH,OH 0 O :c) 11.7. + HCCH, It (t O H El carbocati6n hemiacekllico es m& estable porque esta estabilizado por resonancia. - c RCH RCH I COR 11.8. OH O (a) H , C e C H , II +OR o OH 3 c o c H eH (b) H O C H z ~ C H 2 0 H e OH OH CH,OH + HOQ”
OH OH OH CH,OH OH OH 11.9. CrO, CH,CH,OH ”-+ piridina HCN CH3CH0 I CH,CHCN U,O. u + OH I CH,CHCO,H ct: F; + 11.10. (a) CH,CH :SOH q : L..? :o:- 1 -c==+ CH,CH N¿i+ I :O%H I o=s=o (b) (1) Extraiga la soluci6n et6rea con :OH tralisferencia de prodn t-” ’ I CH3CH I I o=s=o : O : - Na+ .. una soluci6n acuosa alcalina, para remover el
Lido carboxflico comoRCO; Na+. (2) Extraiga la soluci6n et6rea con soluci6n acuosa deNaHSO,,para remover el aldehído como RCHS0,- Na’. I OH (3)Regenere el ácido por acidificaci6n de su disoluci6n. Regenereel aldehído por tratamiento de su disoluci6n con ácido o con base. La cetona se conserva sin cambio en la soluci6n etkrea. 11.1 1. Una aril-
amina da un producto en el cualel doble enlaceestíí conjugado conel anillo aromático. Respuestas a los problemas 1O04 o 11.13. (u) C'H plana con grupos CH, trans ti + H2NCH,CH, e o 11.15. & N d 11.19. (a) C,,H,MpBr: ' dobleenlace conjugado con el anillo bencénico (b) CH,CH,CH,MgBr 11.20. (a), (b), y (d) porque contienen protones ácidos. 1005
Respuestas a los problemas 11.22. (a) CH,CH,CHO e (1) NaBH CH,OH I I HO-C-H I H-C-OH I H-C-OH I H-C-OH 11.23. CH,OH .. 0: 11.24. (a) I1 C,H,C-CH-CCH, O: 1. :o3 II .. '03 I1 7 I1 (b) CH,C-CH"CCH, :o;.. -"-f .. :O I C,H,C=CH"CCH, I1 - .. .. :o:I :ij II CH,C=CHCCH, 11.25. (a)taut6meros; (b) estructuras enresonancia; (d) estructuras enresonancia
(c) taut6meros Respuestas a los problemas 1006 CH20P0,HC H , 0 P 0 , 3CH,OPO,HH~ I l 11.27. C=O e [iOH CH20H CHOH] I I e HCOH CHO endiol intermediario 1 1.28. Cetona y OH-, cinCticadesegundoorden - O 11.29. (I) /I CH,CCH,Br + OH- -H20 ' -< estabilizado O 1" (2) CH,CCHBr r, + Br-Br 0CH,C=CHBr O I1 __ "-t CH,CCHBr, + Br- El
ani6n en la etapa (1) se estabiliza porque el Br electronegativo sustrae electrones. ' OH I1 11.30. (a) CH,CCH, (b) Las velocidades serían las mismas, ya ni Br, ni I esth involucrados en el paso determinante de la velocidad. 11.31. (a), (c) O 11.33. (a) moH (b) 0 CH, NH2 0 (c) 0-011 (d) ;?O Respuestas a los problemas 1007 CAPíTULO 12 12.1. . (a)
Acido propenoico: (b) ácido pentanodi6ico; (c) ácido 2-bromo~ropanoico (a) Acid0 a-bromo-propi6nico; (b) kido P-hidroxi-propi6nico 12.2. -0:-- - H -0 (a) c) - C < 12.3. - -:O.. O-H- O OH (y;: II I (b) y .H Qf;o: H *o:-- - H 4 \ (a) 12.4. \ .. m& los puentesdehidr6genointernosqueforman ;.OCH, (c) CbHsC , - O-H de kido benzoic0 entre ' HOCH,CH,CI KCN Mi!
(b) (CH,),CCH,CI + mis los puentesdehidr6genoentredos o m8s molBculas de kido o-hidroxi-benzoic0 HOCH,CH,CN sí y las de metano1 entre H,O. H (I (CH,),CCH,MECI + H,O, sí HOCH2CH,C02H * 1 c'o, (?) l a s molkculas ,,. ' (CH,),CCH?CO,H (d) C,H,CH,Br or KCN C,HsCH2Br C,H,CH2CN y2 ' H,O. H ' C,H,CH2MgBr C,H,CH,CO,H (I) CO, (?) HzO,
"++ C6H5CH2C02H 12.5. Disuelva el aldehídoen Bter dietílico, extraiga la disoluci6n etérea con NaHCO, acuoso diluido para remover el ticido y evapore el éter para recuperar el aldehído. 12.6. Pararemover el ticido extraiga con NaHCO, acuoso. Para remover el naftol extraiga con NaOH acuoso. El octano1 permanece en el Bter y el aicido y el fenol
pueden regenerarse por acidificacih. 12.7. 76.5 12.9. , 12.8. (a) 59.0; (b) 64.0 'a) ácido bromoacético; (b) ácido dibromoacético; (c) ácido 2-yodopropanoico 12.10. (a) m& dBbil;(b)elticido3,5-dinitro-benzoico 12.11. c/o: - II o estabilizado por puenteo de hidrógeno a O CC-O: H 3 It o no se estabiliza por puenteo de hidrógeno y problemas Respuesta5.a
los 1008 O II 12.13. CH,COH (c) (R)-CH,C0,CHCH,CH3 I CH, 12.15. 0 0 12.16. (a) e C H , O H (b) CH,OH HO cis y trans 12.1 7. 0 12.18. [!(CH2)4!Ok O 9"tq II 12.19. HOC,n,C=O ~~ O OH I f+OC+ ('0, ____L* CH t- ' II HOCCH,CH,CH, CHCH,CH, I CHZCH, O O II I1 CH,CO,H (b) CH,CCH,CH, (d) no hay reacci6n 12.20. (a) 12.21. CH,CH,CH=CHCO;
12.22. CH,CH,CH,CO,H 'MgBr + CH,OH (c) CH,CH2CCH2CH,CH3 + C,H, -c- CH,CH,CH,CO,CH, CH,CH,CH,CO,H (1) O H - / -(m;? Respuestasproblemas a los 12.23. (a) (I) LIAIH, CH,CH2C02H (2) H,O CH,CH2CH20H H Br ___* 1009 CH,CH2CH2MgBr (b) CICH2CH2CO2H CAPCTULO 13.1. (1) neutralizar con (2) KCN OH- ’ Mg CH3CH2CH2Br
NCCH2CH2C02- :i H,O, H’ > H~ producto producto 13 Debido tanto a la estabilizaci6n por resonancia, como al efecto inductivo del oxigeno electronegativo, el carbono carbodico es m8s positivo que el carbono vinilico. CH,CCI - m& CH,CCI + I1 13.2. CH,0CCH2CH2CN .. 13.4. CH3CH2CH2CCI + :OH- --”+ u- .. :¿j CHACHlCHZC I OH 13.5.
Cualquiera o ambas posiciones en el grupo carboxilo. OH- CH,CH,CHZCO,- > + Hz0 1010 13.7. Respuestas a los problemas CH,CO; ~ a ++ c1- /' + CH, NH, sin reaccionar Respuestas a los problemas U (b) 'I) LI (2) CUI CH31 LiCu(CH,), C C 1011 I "----+ producto (Nota: Son posibles otras combinaciones de reactivos, pero recukrdese que los reactivos
de cadmio secundarios son inestables.) .. 13.12. ClCH2C -1 O II .. + CH3COH ClCH2C-O-CCH, 12 H CI CI -(.l. ~==2 O O e ClCH2C-6"CCH3 eClCH2COH I1 + ClCCH, II H I c1 1 3.1 3. (a) anhidrid0pentanoico (b) anhidrid0ackticobenzoico o anhídridobenzoicoetanoico O 13.14. I/ a 1 I c H 2 ' " 3 /I O O I1 NHCCH, 13.17. CH3CO2H +
H1'OCH2CH313.18. CH,C02- + H'~OCH,CH, 1012 Respuestas a 13.19. (a) los problemas - + OH- C,H,CO,CH,CH, - + HOCH,CH, C,H,CO,- ao+ + 2 OH- (b))',=O id HOCH,CH,OH + co32+ Hz0 a~2cHic02- (c) 20H- " + - :O: II H+ 13.20. (a) CH3COCH2CH3 IcH3iH] :OH CH,OH a ' CH,COCH,CH, :OH I 1 CH,COCH,CH3 + transferencia kprotsn -' H+ ~
o I1 CH,COCH, + HOCH,CH, :o II (b) CH,COCH,CH, -OCH, a ' o: II CH3COCH, + - : O C H ~ C H , O 13.21. CH3CHC02H I II SOCl 2 CH,CHCCI I OH C1 13.23. (a) CH,CH2C02CH3 m (I) 2 CH Mgl OH I CH,CH,C(CH,), OH (I) 2 (b) CH3CH2C02CH3 I CH,CH,MgBr (2) ",O, H I + CH,CH,C(CH,CH,), O II 13.24. HCOCHzCH3 (1) 2HzO, C H 3"C+ H 2
M g B r + HOCH(CH,CH,), Respuestas a los problemas 13.28. (a) O=C\ (b) O=C / / NH2 CH,CH,OZC\ + ,C6H, NH2 C / \ CH3CH202C CH,CH, NH2 CH,CH,O,C CH(CH,)CH,CH,CH, \ / + \ 1013 C / \ CH,CH,O,C NH, CHZCH, O 13.29. D N H I O - Na+ O (b) (CH,),CHCH2C02CH, (I) 2CH3CH2CH2MgBr+ (2) HzO, H ’ producto O (c) CH,CH,CH20H
CH,CH,CH,OH H + H Rr CH,CH,CO,H CH,CH,CH,CH,Br (I) LIAIH, (2) H , O SOCI, + KCN. II CH3CHZCCI CH3CH2CH,CN O CH,CH,CCI It CH,CHZCH,CH,NH, producto Respuestas a los problemas 1014 CAPíTULO 14 14.1. 14.2. (a) CH,CH,CHO + CH,CH,O CH,CHCHO + CH,CH,OH (b) (CH3),CHC02CH2CH, + C'H,CH,O- < + (CH,),CCO,CH,CH, +
CH,CH,OH (c) no hayreacci6n (d) O z N d : H z C H 3 (e) C,H,CH,NO, (f) CH,(CO,f-I), + CH,CH,O- e + CH,CH,O" C,H,CHNO, + CH,CH,OH + 2CH3CH20 7 CH,(CO,-), + 2CH,CH20H CH3 I 14.4. (a) CH,CH,CH,CH(CO,C,H,), O 14.7. (b) CH,CH,C(CO,C,H,), O /I - CH3CCHCO2C2H, Na+; II CH,CCHCO,C,H, CHZCH, O 14.8. (a) II 0 II CI-I,CCH,COC,H, (1
) NaOCIH, (2) CH,=CHCH,Hr > Respuestas a los problemas 1015 C02C2H5 II I CH3C-CCOzC,H5 H,O. H i I CH2CH2CH, - BrCH,(CH,),C(CN), u 14,lO. O O I1 I1 CH& transferencia de C,H eliminaci6n y (CH3)2LCH"N3 Proton (CH,),CCH-NH 1 0 3 t r a n s f m n c i a de prot6n I OH2 O-H I\ O II CH,C (CH,),CCH I II O' +H 2 & S / Respuestas problemas
a los 1016 14.1 1. Una amina ciclica tiene menos impedimento esterico alrededor del nitr6geno que UM de cadena abierta. amina CH2C6H5 14.12. 0 + 0 H ' H' O II I H. +HNT) 14.13. (a) CH,CH,CCH,CH, < CH,CH2C=CHCH, I n O \N/ I/ CH,CH,CCH(CH,), +H (b) N 3 A m H20' O II CH,CCH, 14.1 4. (c) y (e) porquecontienenhidr6genos a OH O OH I I
/I 14.15. ~ (a) CH,CH,CH,CH"CHCH I OH O I II (c) (CH,),CHCH,CHCHCH I I CH(CH3)2 14.17. (a) C 6 H 5 C H 0 + CH,CH,CHO CH,CHO (b) II O H L -- O II CH3C(CH2)4CCH3 O II (b) (CH,),C-CH,CCH, CH,CH, mr (I)OH- CH,I -__+ II CH,CH,CCH(CH,), O BrCH,CCH, Respuestas a los problemas (c) O C H O + CH,CHO (d) OHC(CH,),CHO 14-18. (a)
(CH,CH,),C=O OH- + CH,CN I CO2CZHS NH,O,CCH, calor coz- -6 COZH H' O 14.21. (a) II C2H,O2CCCH,CO,CZH, (b) CH,C=O 14.22. (a) CO2C,H, NaOC H ____t 1017 (I) H,O. OH - ,calor (2) H + + 1018 II Respuestas a O II 14.23. 2CY,CSCoA \ los problemas - O 0 I1 CH,CCH,CSCoA + HSCoA d 14.24. O 14.25. (a) CH,CH(C0,C,H5), NaOC,H, +
CH,CH,CH=CHCO,C,H, - CH,CHCH2COlC,H, I-,,o, H' CH(C0,C,H5)2 calor I 0 C02CzHS (c) c"r- ' C02CZHS CH(CO,C,H,), + CH2(C02C2H,), (1) VaOC H i (2) HLO.H C(CH,)s H,O. H ' ___, calor C(CH,), CAPíTULO 15 15.1. 15.2. (a) 1-; ' (b) 2d* (c) sal de 3"'; (d) l-. (e) cuatemario; (f) 3- (a) 1 ,Cbutanol-diamina; (b) 1,6-hexanodiamina: (c) (2-rnetil-
propi1)amina o isobutil-amina; (d) N,N-dimetil-etil-amina: 15.3. (c) contiene un N quiral,mientrasque(d)contiene de enanti6meros. 15-4. (a) (CH,),NH--":N(CH,)* C quiral.Cad.unoexistecomo un par H (b) (CH,),NH- - -:N(CH,),, H (CH,),NH- - -:OH2, (CHJ2N:- - - H20, H20:-- - H,O 15.5. \ 15.6. (1) CH,CH,CH,Br, (2) H,O, OH (b) (1)
CH,=CHCH,Br, (2) H,O, OH (c) (1) C,H5CH2Br, (2) H,O,OH" (a) H Respuestas a los problemas O O BrCH(CO2C2H,), 15.7. (a) 'N 0- NaOC2H, H Ni N H calor, presl6n O I1 15.9. NCH(C02C2H5), o O 15.8. 1019 (a) CH,CH,CHCH, CH,CH,CCH, NH, H NI NH I H 2 0 . OH- O O 15.1 l . (a)piperidina;(b)piperazina 15.12. No existe conjugacibn entre el
nitr6geno de bencil-amina y el anillo aromiitico debido a que el nitr6geno no e s a unido a un carbono sp', sino a un carbono sp3. 15.1 3. La p - m e t i l - d i es una base m6s fuerte que la anilina debido a que el grupo metilo libera electrones. La p-nitro-anilina es una base mhs d6bil que la anilina debido a que el grupo nitro atrae electrones. Respuestas
a los problema. 1020 CH,CO,H I I +A 15.14. HOCC0,- CH,CO,H HzN-NH 15.15. CH,CH,CH,CH,NH, CH,CH,CH,CH,CI \ / CH,CH,CHCH, CI b -H * CH,CH,CHClCH, CH3CH2CHCH3 I OH 15.16. 91 ion de bencendiazonio está estabilizado por resonancia. 15.18. (a) ("CH, H,C N / \ CH, OH-; q C H /N\ H3C CH3 , + N / \ H3C CH3 + (CH3),N O o
Respuestasproblemas a los CAPCTULO 16 16.1. Cuatro de l a s cinco estructuras en resonancia muestran doble enlace CeC10. 16.2. ataque electromico NO, 1021 Respuestas a los 1022 Respuestas a 1022 16.5. los problemas m (a) AIC'I, HC'I r- - --- calor NH* NaNO, N,' CI El quinto intermediario tiene tres estructuras en resonancia con un anillo aromtitico, mientras que el
sexto intermediario s610 tiene dos. 1023 Respuestas a los problemas O 16.9. nO !CH, (a) (b) (" S O , H S H + HO,CCHCH,OH '16.10. I OH tropina C,H, kido tr6pico 16.1 l. El compuesto C se puede convertir en el compuesto F, sin necesidad de bloquear el grupo amino, mediante el siguiente sistema: 6 bco2c2Hs co,c, H (I) NaBH, GG37 (1) H,O.
H'.calor (2) neu" H H 5 + DcozH H CAPíTULO 17 17.1. =4* =3 -~5- 7 ., 17.2. Los doble enlaces de 1,Cpentadieno no est6n conjugados; o sea, sus orbitales 7~ son independientes entre si. Respuestas a los problemas 1024 + 41 17.3. 16 17.4. (a) 2 C,HSCH=CHCO,H ill. ~ - CH,CH=CH, (b) I - CH,CH=CH, En (a), se puede usar kid0 cis- o pans-cinhico
(kido.3-fed-propenoico). Se pueden obtener otros estereois6meros (e is6meros estructurales) del producto en calidad de productos secundarios. 1 7.5. No puede ocurrir una cicloadici6n [4 + 21 fotoinducida cuando ni el dien6filo ni el dieno estan excitados. f7 (estado basal) prohibida la simetría" 17.6. o HOMO, n2* (excitado) Se induce t6rmicamente
una cicloadici6n [6+4] porque el procedimiento de esta reacci6n es permitido por la simetrfa. n,,HOMO del trieno n3*,LUM0 d e l dieno 17.7. ___f - 17.8. (a) 0'"' tb) '"CH3 trans &prohibido -iCHZCH3 L g H z C H 3 H (3E,5 . z 72) 17.9. (a) [3,3]; (b) C S I1 por la simetría Respuestas a los problemas 1025 17.10. (a) puede proceder por un cambio
sigmatr6pico [5,1], y (b) es un cambio sigmatr6pico [3,3]. Ambos avanzan fácilmente. 17.1 l. La previtamina D contiene un sistema a(4n + 2). La reacci6n tknnica avanza mediante movimiento disrotatorio, y la reacci6n fotoinducida avanza por movimiento conrotatorio. térmica: HO HO fotoquímica: HO HO 18.3. L-(+)- y ácido meso-tarthiso 18.4. (a)
cuatro; (b) cuatro; (c) tres Respuestas a los problemas 1026 18.8. E: .woH CHIOH CH,OH CHZOH 18*9- OH OH 18.10. E: HO I1 wH CH,OH OH CH,OH) {I: ?O ::H HO OH OH CH,OH HOCH, 18.11. (a) T O H (b) CH,OH O Q O (c) ninguno OH OH 18.1 2. alosa y gdactosa I CH3COz Respuestas a los problemas I CH,OCH, CO,H CO,H formaldehfdo
HCHO 4 CH,OH I "" } """" A ,,' C'HO + OH CH,OH Icj HO:' OHC+o>OcH, CHO OCH, + HCO,H : OH c-\ kido f6rmico CHzOH 18.16. (a) HOQOH OH CH,OH 18.17. (a), (b), y (e) : QOH HO OH 1027 Respuestas a los problemas 1028 18.18. La P-celobiosa es m& estable debido a que cada sustituyente en cada anillo es ecuatorial. CH,OH 18.19. (a) (+ &
OH : (b) no hay reacción; (c) no hay reacción; HO OH 0 CH,OH 18.20. (a) OH + CH,CO,H HO NH,' CI CH,OH CAPíTULO 19 19.1. (a) Acido; (b) casi neutro; (e)casineutro 19.2. HOZCCH,CH CHCO,- I' NH, (c) casi neutro; (d) bhsico Na' Respuestas a los problemas 1029 19.4. AI igual que el nitrógeno en el pirrol (Sección 16.9), el Ntr6geno en el
triptofano no tiene electrones de enlace no compartidos; por lo tanto, el triptofano es un aminohcido neutro. 19.5. &\ N O 19.6. b / - d O N O - O ala-gli-fen, ala-fen-gli, gli-fen-ala,gli-ala-fen, fen-ala-gli, fen-gli-ala O II O II O II CH, I C,H,CH,OC-NHCH,C-NHCHC-NHCHC0,H I 19.9. b H2*Pd ' gli-fen-ala La enzima cataliza: (a) la transferencia de un grupo
acetilo de una mol&ula a otra; (b) la conversión de la feni:-alanina en la tirosina mediante hidroxilación del anillo benctnico; (c) la deshidrogenación de una&ter o una sal de dcido pirívico. 1030 problemas Respuestas los a CAPíTULO 20 20.1. I exceso de H,, catalizador I calor, presi6n CH02C(CH2),CH=CH(C~12)~CH, "t I 20.6. c.\^" (a) 1 H (b) H I
OH I H problemas Respuestas los a 1031 20.7. 3P-colestanol es m& estable debido a su OH ecuatorial. 20.8. El sistemadelanilloesteroidal es en extremo grande, hidrofbbico,mientrasquela glicina contiene el -COZ- Na' hidrofílico. parte CAPíTULO 21 21 .l. púrpura de Tiro 21.2. (c), (b), (a) 21.3. (b) 446 nm; (c) 416 nm + 21.4. Todo el sistema de anillos
del coroneno tiene 24 electrones pi (4n, no 4n 2). Por 10 tanto, no todos los electrones pi forman parte de la nube aromhtica pi. Se cree que ~61010s carbonos perifkricos forman parte del sistema aromAtico. 21 .S. Un compuesto que aparece violeta absorbe una longitud de onda m& corta (unos 570 m) que uno que aparece verde-azul (unos 650 m);
y, por lo tanto, es el compuesto con menos deslocalizaci6n. La estructura en (b), con s610 dos grupos -N(CH,),, tiene menos deslocalizacih y es el compuesto de color violeta. Por lo tanto, la estructura en (a) es el compuesto verde-azul. 21.6. (a) [CH,]?. ion-radical; (b) [CH,]', cati6n; (c) [CH,CH,]r, ion-radical; (d) [CH,CH,]', cati6n 21.7. (a) [CH,]?; (b) (b)
43; [CH,CH2CH,]? 32; (d) 18 21.8. (a) 16: 21.9. (a) 30; (b) 98; (c) 46; (d) 172 (c) 21.10. B contiene Br, y C contiene C1. [CH,]' y [CH,CHzCHz]+ tambiknse puede observar 21.12. CH,OCH,CH,CH, 21.13. (a) 5 8 ; (b) 4.1; (c) 60; (d) I 88 y 102

Índice temático por secciones y páginas

a (véase sustituyentes axiales) absorbancia (A), 8.3 absortividad molar
(E), 21.2 abundancia, en espectrometria de masas, 21.8 aceite de bálsamo, p. 920 de cacahuate o maní, 9.13 de chrtamo, 9.13 de cilantro, p. 427 de clavos, p. 920 de germen de trigo, 6.7 de linaza, 6.6 de maíz, 9.13 aceites (véame aceites vegetales, aceite de linaza, aceites lubricantes) aceites esenciales, 20.5 de esquistos, 3.5 lubricantes, 3.5
secantes, 6.6 vegetales (véase triglickridos), 20.1 auto-oxidación, 6.6 poliinsaturados, 9.13, 20.1 acetaldehído (véase aldehídos, 11.2, p. 1004) acetal del, 11.8, 11.9 a partir del etanol, 7.13 auto-oxidación, 6.6 cianohidrina del, 11.9 condensación, 14.6 hemiacetal del, 1 1.8 hidrogenación, 11.14 reacción con aminas, 1 1.1O reacción con reactivos de
Grignard, 6.9 acetaldol, 14.6 acetales, 11.9 de monosacáridos, 11.8, 18.5, 18.8 acetamida (véase amidas), p. 613-614 13.9, p. 975 acetamidas, 13.3,13.4,15.8 acetaminofén, p. 664 acetanilida, 10.1, p. 975 acetato de bencilo, 5.11, 13.5 dc ctilo (véase &teres), 13.5 acidez, 14.1 a partir del ácido acético, 7.17, 12.9 condensación, 14.9 hidrólisis, 12.4
reacciona con reactivos de Grignard, 7.4 de isoamilo, 13.5, 20.6 de metilo, 13.3, 13.5 de propilo, 13.5 de sodio (véase carboxilatos), 12.6 mercúrico, reacción con alquenos, 9.9 acetatos (véame carboxilatos, tsteres) de azúcares, 18.8 acetil-colina, cloruro de, 15.1 indice acetil-coenzima A, 13.8 en el metabolismo del etanol, 7.13 en la síntesis de ácidos
grasos, 20.5 en la síntesis de terpenos, 20.5 acetileno (véase alquinos), 3.3 campo, inducido, 9.4 enlace, 2.4, 9.1 en la nomenclatura, 9.2 acetilo, grupo, 12.1, p. 977 1-acetil-naftaleno,16.5 acetiluros, 9. I , 9.5 aceto, grupo, p. 977 acetoacetato de etilo (véase éster acetoacético), 11.16,14.1,14.9 acetoacetona (véase 2,4-pentanodiona), 14.7, p. 977
acetofenona, 10.1, 10.9, 11.4, p. 977 reducción a etil-benceno, 1 I. 14 acetona (véuse cetonas), 1 l. 1 , 1 1.4 acidez, 11.16, 14.1 bromación, 1 l . 18 cianohidrina, 1 1.9 constante dieléctrica, 5.10 como disolvente, 5.10 en condensación aldólica cruzada, 14.6, 14.9 hidratos , 1 1.7 hidrazona, I l . 11 reacción con reactivos de Grignard, 6.9 en reacción de
Wittig, 11.12 reducción, 7.4 solubilidad del NaI, 11.4 tautómeros, 11 .17 acetonas sustituidas, 14.3 acetonitrilo (véase nitriles), 13.12, p. 614 hidrogenación, 9.13 acetoxi, grupo, 12.1 acidez de hidrógenos en a , 11.16, 14.1 ácido acético (véase ácidos carboxílicos), 1.10, 11.20, 12.1 a partir de acetaldehído, 6.6 a partir de acetato de etilo, 12.12 a partir
de cloruro de acetilo, 13.3 acidez, 1.10, 12.7 derivación del nombre, 12.1 glacial, 12.1 por hidrólisis, 12.4 reacción con bases, 12.5 reacción con etanol, 1I .7, 12.9 sustituido, 12.7, 14.2, 14.4 acetil-salicílico, 10.13 acetoacético, p. 970 acníico, 12.1, p. 970 adípico, 12.11, p. 972 acidez, 12.11 a partir del ciclohexeno, 12.4 en el nilón, 13.10 1033 p-amino-
benzoico, 13.11 araquidónico, 20.4 ascórbico (véase vitamina C), 13.6, 18.6, 18.8 aspártico (asp), 12.11, 19.1, 19.3 azelaico, p. 972 barbitúrico, 3.2, 13.11 bencenosulfónico, 7.12, 10.9, 10.16 benzoic0 (véase ácidos carboxílicos), 10.1, 12.1 a partir de alquil-bencenos, 10.12, 12.4 a partir de benzoato de metilo, 13.5 esterificación, 7.12, 12.9, 13.5
reducción, 13.3 I-bromo-ciclohexano-carboxílico,13.3 butanoico (véame ácido butírico, ácidos carboxílicos), 14.2 butírico (véase ácido butanoico), 6.6, 11.1, 20.1 origen del nombre, 3.2, 12.1 cáprico, 12.1 caprílico, 12.1 caproico, 12.1, 12.2 carbólico, 7.10 carbónico, acidez, 12.5 carminic0, 2 1 .5 ciclohexanocarboxílico, 7.13, 12.I reacción con base,
12.6 reacción con bromo, 13.3 reacción con diazometano, 13.5 cinámico, 14.3 cítrico, 12.6, 15.7 cloroacético, 12.7 2-cloropropanoico, 13.3 cólico, 20.7 crómico, 7.13 crotónico, p. 970 desoxicólico, 20.7 2,4-dinitro-benzoico, 12.4 enántico, 1 2.1 esteárico, 20.1, p. 970 etanoico (véase ácido acético), 3.3, 12.1 etil-malónico, descarboxilación, 12.11 4-fenil-
butanoico, 13.5 fórmico (véase ácidos carboxílicos), 3.2, 1 1 . 1 , 12.1 a partir del ácido oxálico, 12.11 constante dieléctrica, 5.10 fosforoso, 7.7 o-ftálico, 12.1 acidez, 12.11 a partir de derivados del naftaleno, 16.4 fumárico, p. 972 a partir del ácido succínico, 19.14 conversión a ácido aspártico, 12.11 glicérico, 4.8, 17.3 glucárico, 18.6,18.9 1034 índice
glucónico, 18.6 glucurónico, 18.6 glutámico (glu), 12.6,19.1.19.3,19.10 glutárico, p. 972 acidez, 12.11 como inhibidor de enzimas, 19.14 7-hidroxiheptanoico, 13.6 hipofosforoso, 10.14 isoftálico, p. 972 láctico, 4.10, 7.3, 13.6, 19.13, p. 970 láurico, p. 970 levulínico, p. 970 linoleico, 20.1 linolénico, 20. I a-linolénico, homo-, 20.4 maleico, 12.11, p. 972
malónico, p. 972 acidez, 12.11 como inhibidor de enzimas, 19.14 descarboxilación, 12.11,14.2 en condensaciones, 14.7 maltobiónico, 18.1O manárico, 18.9 rneso-tartárico, 4.9, 18.3 metacrilato, p. 970 metanoico (véase ácido fórmico), 12.1 2-(N-metil-amino)propanoico, 15.2 mevalónico, 20.5 mirístico, p. 970 naftoico, p. 970 nicotínico, 12.4, 19.14
nítrico (véuase nitración) como agente oxidante, 7.13, 11.17 reacción con carbohidratos, 18.6, 18.9 nitroso reacción con aminas, 15.8 reacción con aril-aminas, 10.10 oleico, 20.1 oxálico, p. 972 acidez, 12.11 como inhibidor de enzimas, 19.14 descarboxilación, 12.11 oxalosuccínico, 12.12 palmítico, 20.1, p. 970 palmitoleico, 20.1 pantoténico, 19.14
pentanoico, 13.12 pelargónico, 12.1 peroxiacético, 6.6 peroxibenzoico, 6.7, 9.14 pícrico, 10.15 pimélico, 12.11, p. 972 piroglutámico, 19.10 2-pirrosulfónico. 16.9 pinívico, 12.11, p. 972 propanodioico (véase ácido malónico), 12.1 propanoico (véase ácido propiónico), 12.1 a-halogenación, 13.3 por hidrólisis de amidas, 13.9 a partir del propanal, 1l . 16
propiónico (véuase ácido propanoico, ácidos carboxílicos), 3.2, 11.1, 12.1 pubenilico, 12.20 salicílico, 10.13, p. 970 sebácico, p. 972 subérico, p. 972 succínico, p. 972 acidez, 12.11 , 19.14 sulfúrico fumante, 10.9 reacción con alcoholes, 7.5, 7.8, 7.12, 7.14 reacción con alquenos, 9.8 reacción con compuestos aromáticos (véQse sulfonación) tartárico, p.
972 determinación de la configuración, 18.3 estereoisómeros, 4.9 p-toluico, IO. 14, 12.1 trópico, 16.1O úrico, 10.1 valérico, 12.1, p. 970 ácidos (véame ácidos carboxílicos, ácidos grasos) alcoholes como, 7.17, 12.8 aldáricos, 1 8.6 aldónicos, 18.6 lactonas de, 17.5 alquilbenzoicos, acidez de, 12.8 alquinos como, 9.1, 12.7 arilos, alquilsulfúricos, 7.12
benzoicos, acidez, 12.8 biliares , 20.7 bromobenzoicos, acidez, 12.7 carboxílicos (véuanse diácidos, ácidos grasos), 2.6,12.20 acidez, 1.10, 2.9,,11.20, 12.5, 12.7,12.8, 12.11 a partir de alcoholes, 7.13, 12.4 aldehídos, 6.6, 11.15, 11.16, 12.4 alquenos, 9.14, 12.4 alquilbencenos, 10.13,12.4 amidas, 13.9, 13.10 anhídridos de ácido, 13.4 cetonas, 11.17,
11.18 e-diácidos, 12.11,14.2 ésteres, 12.4,13.5 ésteres malónicos, 14.2, 14.3, 14.4 grasas, 6.6, 13.7 halogenuros de ácidos, 13.3 nitrilos, 12.4,13.12, 13.13 conjugados, l . I O conversión a anhídridos, 12.1 1, 13.4 conversión a halogenuros de ácido, 13.3 de ],l . 10 indice de Lewis, 1.10 dibiles, 1.10 descarboxilación, 12.11 derivados de
(véanse amidas, ésteres), 12.4, 12.12, 13.1 enlaces de hidrógeno, 8.5, 12.2 equivalente de neutralización, 12.5 espectros de infrarrojo, 8.5, 12.3 espectro de RMN, 8.7, 12.3 esterificación, 7.12, 12.8, 12.10, 13.5 estructuras en resonancia, 2.9 fenoles como, 7.10, 12.8 fórmulas, 2.6 fuertes, 1.10 halogenados,12.7,13.3 insaturados, 12.11 ionización, l . 10
nombres triviales o comunes, 11.1, 12.1, p. 970 olores,12.2 polifuncionales (véanse diácidos, hidroxiácidos) por adiciones de Michael, 13.13 por reacción de Cannizzaro, 14.8 por reacción de Grignard, 6.9, 12.4 propiedades físicas, 12.2 reacción con alcoholes, 7.11, 12.9, 13.5 reacción con bases, 1.10, 12.5, 12.6 reacción con diazometano, 13.5
reactividad, 12.9 reducción, 12.10 resolución, 4.10, 15.1 1 sales (véase carboxilatos) síntesis, tabla, 12.4 tabla con resumen de reacciones y , 12.2 utilidad en síntesis, 12.12 valores pK,, 1.10, 11.20, 12.7, 12.8,12.11 y bases conjugadas, 1.10 y los reactivos de Grignard, 6.11 desoxirribonucleicos (véuse ADN), 16.11 dibásicos (véuse diácidos), 12.11
dipróticos (véuse diácidos), 12.11 eicosenoicos, 20.4 fólicos,13.11 grasos a partir de acetil-coenzima A , 20.1 biodegradación, 20.2 en ceras, 20.1 en fosfolípidos, 20.2 en triglicéridos, 20.1 insaturados, 20.1 halobenzoicos, acidez, 12.8 a-halogenados, 13.3 hidrobenzoizos, acidez, 12.8 de Lewis, 1.19 reacción con aminas, 10.10 en reacciones de
alcoholes, 7.6 1035 en sustitución aromática, 12.8 metoxibenzoicos, 12.8 naftalenosulf6nicos. 16.5 nitro-benzoicos, 12.8 nucleicos (véuse ADN, ARN), 16.11 efecto de la radiación ;obre, 6.6 ribonucleicos (véase A m) , 16.11 sulfónicos, 7.12 acidez, 1 2.5 arílicos, 10.9, 10.16 nomenclatura, p. 971 urónicos, 18.7 acilación acilio, ion, 10.9 acilo,grupo,
10.9, 12.1, 12.12 aciloxi, grupo, 12.1 biológica, 13.8 de enaminas, 14.5 del benceno, 10.9,10.16,11.2, 13.3 acoplamiento spin-spin, 8.17 actividad iónica, p. 32, nota óptica, 4.7 adenina, 16.1 1 adenosina, 16.11 adición anti, 9.11 anti-Markovnikov, 9.7, 9.10, 9.18 asimétrica, 9.7 cis (véase adición sin) electrofílica a alquenos, 9.6, 9.7 a compuestos
carbonílicos (Y,p-insaturados, 11.20, 12.11 al grupo carbonilo, 9.13 endo, 9.16 exo, 9.16 nucleofílica a aldehídos y cetonas, 11.3 a aldehídos y cetonas insaturados, 11.19, 11.20, 14.10 sin de agentes oxidantes, 9.14 de boranos a alquenos 9.10 de carbenos, 9.12 de hidrógenos, 9.13 trans (véuse adición anti) adipato de dietilo, 13.5, 14.9 ADN, 16.11
duplicación,16.11 estructura, 16.11 polimerasa, 16.11 recombinante, 16.11 replicación, 16.1 1 aditivos para gasolina, 3.5 adrenalina, p. 714 agentes 1036 indice emulsificantes 20.2, 20.7, p. 918 oxidantes, 7.13, 9.14 aglicón ,’ 18.5 agua (véase hidrólisis) ángulo de enlace, 1.6, 2.6 blanda y dura, 20.2 constante dieléctrica, 7.2 enlace, 2.6 longitudes de
enlace, 1.7 momento dipolar, 1.8 nucleofilia, 5.11 PK,, 7.9 reacción con aldehídos, 1 1.7 reacción con alquenos y alquinos, 9.8 reacción con halogenuras alílicos y bencílicos , 5.7 reacción con halogenuros de alquilo, 5.7 AIBN, 6.7 alanina, (ala), 4.10, 19.1, 19.3, 19.4 albúrninas, 19.12 alcaloides, 15.7,16.10,16.11 alcanfor, 4.4, 20.5 eacci6n conLIALH,
11.14 alcanos (véase metano), 2.4, 3.4, 3.5 acidez 12.5, 12.7, 14.1 a partir de alcoholes, 7.13 a partir de alquenos, 9.6, 9.13 a partir de cetonas, 11.14, 11.15 a partir de halogenuros de alquilo, 6.10 a partir de la hulla, 3.5 a partir de reactivos de Grignard, 150 6.11 asiméticos, 6.10 calor de combustión 3.4, 3.5 combustión, 3.4, 3.5 conformaciones, 4.3
de cadena continua, 3.2 de cadena ramificada, 3.3 deshidrogenación, 9.14 espectros de infrarrojo, 8.5 espectros de masas, 21.11 espectros de R M N , 8.7, 8.1 I fórmula general, 3.2 halogenación 1.7, 3.4, 6.1, 6.5 nomenclatura 3.3, p. 959-960 pirólisis, 3.4, 6.9 propiedades físicas, 3.4 propiedades químicas, 3.4 ramificados, 3.3 reactividad en
reacciones por radicales libres, 6.4 alcanot-tioles (véase tioles), 7.17 alcohol alílico, 5.7, 5.8 bencilico (véase alcoholes), 5.7, 10.1 a partir del ácido benzoico, 13.3 a partir del benzoato de etilo, 13.5 a partir del cloruro de bencilo, 5.7 t-butílico (véase alcoholes), 7.2, 7.3 a partir de acetona, 6.9 como aditivo para gasolina, 3.5 acidez, 7.10 deshidratación,
7.8 reacción con halogenuros de ácido, 13.3, 13.5 reacción con halogenaros de hidrógeno 7.6 deshidrogenasa, 7.13 desnaturalizado, 7.5 etílico (véuase etanol) de frotar, p. 255 isopropílico (véame alcoholes; 2-propanol), 7.2, 7.3 de madera (véase metanol), 3.3, 6.6, p. 255 metílico (véase metanol) neopentilico, 7.8 n-propílico (véuse I-propanol)
alcoholes, 2.5, 7.1, p. 255 a partir de ácidos carboxílicos, 12.10, 13.3 aldehídos y cetonas, 6.9, 7.4, 11.13. I 1.14 alquenos, 7.4, 9.8, 9.10 cetonas, 19.13 epóxidos, 7.4, 7.16 ésteres, 7.4, 13.5, 13.6 halogenuros de ácido, 13.3 halogenuros de aquilo, 5,4, 5.5, 5.7, 5.8, 5.11, 7.4 acidez, 7.5, 7.9, 11.16, 12.5, 12.8, 14.1 alílicos , 7.3 bencilicos, 7.3, 7.8
combustión, 7.13 conversión a éteres, 7.12 deshidratación, 7.5, 7.8, 7.12 enlace, 2.6, 7.1, 7.2 enlaces de hidrógeno, 1.9, 7.2, 8.5 espectros de infrarrojo, 8.4, 8.5 masas, 21.11 RMN, 8.6, 8.10 ésteres inorgánicos, 7.7, 7.12 isopentenilicos. 20.5 metabolismo 7.13 momentos dipolares, 7.12 nitración, 7.12 nomenclatura, 3.3, 7.3, p. 973 como nucleófilos,
5.10 oxidación, 7.13, 11.2, 12.4 oxidación biológica, 19.14 por reacción de Cannizzaro, 14.8 por reacciones de Grignard, 6.9, 7.4, 7.16, 11.13, 13.5 por reacción de organolíticos, 6.10 preparación, 7.4 primarios, secundarios y terciarios, 7.3 propiedades físicas, 7.2 indice protonación 7.6 reacción con ácidos carboxílicos, 7.12, 12.9, 13.5 ácidos
minerales, 7.6 ácido sulfúrico, 7.8, 7.12, 7.14 aldehidos, 11.8,11.9 anhidridos de ácido, 13.4, 13.5 cetonas , 11 .8 cloruro de tionilo, 7.7 cloruro de tosilo, 7.12 epóxidos , 7.16 ésteres, 13.5 halogenuros de ácido, 13.3, 13.5 halogenuros de alquilo, 5.6 halogenuros de hidrógeno, 7.6 metales alcalinos, 7.10 reactivos de Grignard, 6.11, 7.10 tricloruro de
fósforo, 7.7 reacciones de sustitución 7.5, 7.7 reactividad, 7.5, 7.6,7.8, 12.9 reducción, 7.13 sales (véuase alcóxidos) síntesis, 7.4 solubilidad de NaCl en, 7.3 tabla de reacciones, 7.18 trasposiciones , 7.6, 7.8 utilidad en síntesis, 7.18 vinílicos (véuase enoles), 9.8, 11.17 alcoholisis, 13.3 alcoxi, como prefijo, 7.3 alcóxidos , 7.10 basicidad, 5.10, 7.10, 12.7,
14.1 de magnesio, a partir de reacciones de Grignard, 6.9,11.13 nomenclatura, 7.10, p. 977 nucleofilia 5.10, 7.10 preparación, 7.10 reacción con halogenuros de alquilo, 5.4, 5.5, 5.9, 5.10, 5.11, 7.14 reacción con hidrógenos a 1 l . 15, 13.13, 14.1,14.2 aldehídos, 2.6 acidez de hidrógeno en (Y,11.16, 14.6 aminación reductiva, 15.5 a partir de alcoholes,
7.13, 11.2 alquenos, 9.14 alquinos, 9.8 halogenuros de ácido, 13.3 auto-oxidación, 6.6 condensaciones, 14.6, 14.7 conversión a aminas, 11.15 conversión a enaminas, 1 1.10 enlace,.2.6 enlaces de hidrógeno, 11.4 espectros de infrarrojo, 8.5, 11.5 1037 masas, 21.11 RMN, 8.7, 8.10, 11.5 hidrogenación, 11.14 (Y,P-insaturados, 11.19,11.20,14.6, 14.10
nomenclatura, 3.3, 11.1, 11.2, p. 974 oxidación, 11.15,12.1 propiedades físicas, 1 1.4, 11.5 productos de adición de bisulfito, 11.9 reacción con agua, 11.7 alcoholes, 1 l . 8 aminas, 11.10,14.5 cianuro de hidrógeno, 11.9 hidrazinas , 1 1. 1 1 hidruros metálicos, 1l . 14 reactivos de Grignard, 6.9, 7.4, 11.13 reacción de Cannizzaro, 14.8 reacción de Wittig,
11.12 reactividad, 11.6 reducción, 1 l . 14 síntesis, 11.2 P-sustituidos, 1 l . 19 tabla con resumen de reacciones, 11.20 tautomerismo, 11.17 utilidad en síntesis, 1 1.20 Alder, K, 9.16 alditoles, 18.7 aldohexosa, 18.3 aldol, 14.6 aldopentosa, 18.3 aldosas (véuase monosacáridos), 18.1, 18.3 aldrin, 9.16 aleación sodio-plomo, 6.1 alenos, 2.9, 9.2, p. 961 alfa
a en carbohidratos, 18.4 en compuestos policíclicos, 16.2 en esteroides, 13.1 en heterociclos, 16.6 en nomenclatura de compuestos carbonílicos, 11.1, p. 969 alfa halogenación de halogenuros de ácido, 13.3 de ácidos carboxílicos, 13.3 de cetonas, 11.18 Algin, 18.11 algodón, 18.1, 18.11 alheño indio, p. 935 alilo, grupo, 5.7, 9.2, p. 962 o-alil-fenol , 17.4
alizarina, 21.5 almidón, 18.1, 18.11 alosa, 18.3 alquenilo, grupos, 3.4, 9,2, p. 962 alquenos (véuanse etileno, dienos, polienos), 2.5, 9.1 a partir de 1038 índice alcoholes, 7.5, 7.8, 7.12, 9.5 alquinos, 9.13 halogenuros de alquilo, 5.4, 5.8, 5.11, 9.5 hidróxidos de amonio cuaternario, 15.10 acidez,12.7 adición anti, 9.11 adición de HBr por radicales libres,
9.8 adición, reacciones de, 9.5-9.12 adiciones mixtas, 9.11 ataque electrofílico a, 9.6, 9.7 calores de hidrogenación, 9.13 carbocationes, a partir de, 9.6-9.8 conversión a ácidos carboxílicos, 9.14 aldehídos, 9.14 cetonas, 9.14 deuterio-alcanos, 9.10 dioles, 9.14 epóxidos, 9.14 éteres, 9.9 halogenuros de alquilo, 9.10 enlace, 2.4, 9.1 espectros de
infrarrojo, 8.5, 9.4 espectros de RMN 8 . 7 , 8 . 8 , 9.4 estabilidades, 5.9, 9.13 fórmula general, 3.2 fórmulas de línea, 9.16 hidratación 7.4, 9,9 hidroboración, 9.10 hidrogenación 9.13, 9.4, 10.4, 11.14 isómeros geométricos, 4.1, 4.2, 5.9, p. 962 nombres triviales o comunes, 3.3, 9.2 nomenclatura, 3.3, 9.2, p. 961-963 oxidación, 9.14, 12.4 polimerización
, 9.17 por reacción de Wittig, 11.12 productos, 9.17 propiedades físicas, 9.3 prueba de Baeyer, 9.14 prueba del bromo, 9.11 reacción con acetato mercúrico, 9.9 ácido sulfúrico, 9.8 benceno , 1O.9 borano, 9.10 carbenos, 9.1 2 halógenos, 9.1 1 halogenuros de hidrógeno, 9.7 ozono, 9.14 reactividad, 9.11 síntesis (tabla), 9.5 tabla de reacciones, 9.18
trasposiciones, 9.7 alquilacicin biológica, 13.7 con sulfato dc dimetilo, 7.12 de enaminas, 14.5 de enolatos, p. 671-672 del benceno, 10.9 alquil-aminas (véuase aminas), 15. I alquil-bencenos, 10.12 anillo acrtivado, 10.10 a partir de benceno, 10.9 a partir de fenil-cetonas, 10.9, 11.14 halogenación por radicales libres, 6.4, 6.5, 10.13 oxidación, 10.13,
12.4 alquil-litio, 6.10 alquilmetales, 6.9 alquinos (véuase acetileno), 2.5, 9.1 a partir de acetiluros, 9.5 a partir de dihaloalcanos, 9.5 acidez, 9.2, 12.5, 12.7 conversión a alquenos, 9.13 enlace, 2.4 en las reacciones de Grignard, 9.2, 9.5 espectros de infrarrojo, 8.5, 9.4 espectros de RMN, 9.4 fórmula general, 3.2 hidratación, 9.8 hidrogenación, 9.13
nomenclatura, 3.3, 9.2, p. 961-962 propiedades físicas, 9.3 reacción con halógenos, 9.11 reacción con halogenuros de hidrógeno, 9.7 síntesis (tabla), 9.5 alquitrán de cigarrillos, 10.2 amalgama de cinc, como agente reductor, 11.15 amarillo Martius, 21.5 amidas, 13.1, 13.9 a partir de anhídridos de ácido, 13.4 ésteres, 13.5 halogenuros de ácido, 13.3
basicidad, 13.9 enlace, 13.9 espectrros de infrarrojo, 13.2 espectros de RMN, 13.2, 13.9 hidrólisis, 13.9, 13.10 nomenclatura, 13.9, p. 975 reactividad, 13. I , 13.9 reducción, 15.5 síntesis, 13.9,13.13 tabla con resumen de reacciones, 13.13 trasposición, 15.5 amidina, 2.9 amigdalina, 11.9, 18.5 amilopectina, 18. I 1 amilosa, 18.11 aminación de a-
haloácidos, 19.4 reductiva, 11.15 aminas, 2.6, 15.1 indice a partir de aldehídos y cetonas, 1 1.15, 15.5 amidas, 15.5, 15.8 halogenuros de alquilo, 15.5 nitrilos, 9.13, 13.13, 15.5 nitrocompuestos, 10.14, 15.5 sales de aminas, 15.7 acidez, 12.5 alquil-, 1 5 . I aril-, 15.1 basicidad, 1.10, 2.6, 15.6 como nucleófilos, 5.11, 15.5 como trampas de HCI, 284
electrones no compartidos, 1.10, 2.6, 15.2 eliminación de Hofmann, 15.10 en adiciones, 1 . 1 , 11.20 en la formaci6n deenaminas, 11.10 en la formación de iminas, 11.10 en la resolución, 4.10, 15.11 enlace, 2.6, 15.2 enlaces de hidrógeno, 1.9, 8.5 espectros de infrarrojo, 8.5, 15.4 masas, 21.11 RMN, 8.10, 15.4 heterocíclicas, 15.2 inversión, 15.2
metilación exhaustiva, 15.10 nomenclatura, 3.3, 15.1, p. 975 óxidos, 15.11 primarias, secundarias y terciarias, 15.1 propiedades, 15.3 quiralidad, 15.2 reacción con ácidos de Lewis, 10.10, 10.16 ácido nitroso, 10.14, 15.9 aldehídos, 11.10 anhídridos de ácido, 13.4, 13.9 cetonas, 11.10, 15.11 halogenuros de ácido, 13.3, 13.9, 15.8 halogenuros de
alquilo, 15.5 simpatomiméticas, 15.1 síntesis (resumen) 15.5 por síntesis de la ftalimida, 15.5 tabla con resumen de reacciones, 15.11 utilidad en síntesis, 15.11 aminoácidos, p. 858-19.4 acidez, 19.3 ácidos, 19.1,19.3 anfoterismo, 19.3 básicos, 19.1, 19.3 biosíntesis, 11.10 C y N terminales, 19.5, 19.6 como iones dipolares, 19.2 electroforesis, 19.3 en la
biosíntesis de proteínas, 19.9 esenciales, 19. I 1039 estructuras, 19.1 neutros, 19.1 propiedades, 19.2, 19.3 prueba de la ninhidrina, 19.4 puntos isoeléctricos, 19.3 síntesis, 12.11, 15.5, 19.1, 19.4 aminoalcoholes, 11.9 aminocetonas, 1 1.20 2-amino-etanol, 15.2, 20.3 amino, grupo, p. 975 aminopiridinas, 16.7, 16.8 aminoquinolina, 16.9
aminosulfonamidas, 13.11 , p. 975 amoníaco acidez, 13.13 basicidad, 1.10, 2.6, 15.6 distancias y ángulos de enlace I .6, 2.6 orbitales, 2.6 reacción con anhídridos de ácido, 13.4 éstem, 13.5 halogenuros de ácido, 13.3 halogenuros de alquilo, 15.5 grupos carbonilo, 1 I . 10 amplitud de ondas, 2.1 análisis retrosintético 6.12 andrógenos, 20.7
androsterona, 20.7 anelación de Robinson, 14.10 anemia celular falciforme, 19.2 anestésicos, 7.14 anfetamina, 4.10, 15.1 Angstrom, unidad (A), 1.2, 8.1 angular, grupos metilo, 20.7 ángulos de enlace, 1.6 alrededor de carbono sp, 2.4 carbono sp2, 2.4, 9.1 carbono sp', 2.4 en el agua, 1.6, 2.6 amoníaco, 1.6, 2.6 benceno, 4.4 compuesto cíclico, 4.4
anhídridos acético (veme anhidridos de ácido), 13.1 reacción con ácidos carboxílicos, 12.1 I , 13.4 agua, 13.4 alcoholes y fenoles, 13.4 benzoic0 (véuase anhídridos de ácido), 13.1 etanoico (véuase anhídrido acético), 13.4 ftálico conversión a ftalimida, 13.11, 15.5 en gliptal, 13.7 a partir de naftaleno, 16.3 reacción con alcoholes. 13.5 1040 indice
glutárico,12.11 heptanoico , 13.3 maleico, 12.11, p. 972 propanoico, 13.4 propiónico (véuse anhídridos de ácido), 13.4 succinico, 12.!1, 13.4 anhídridos de ácido a partir de ácidos carboxflicos, 12.11, 13.4 a partir de halogenuros de ácido, 13.3 cantaridina, p. 614 cíclicos, 12.11, 13.4 en la acilación de Friedel-Crafts, 1l . 1 espectros de infrarrojo, 13.2
hidrólisis, 13.4 nomenclatura, 13.4, p. 97 1-972 reacción con alcoholes y fenoles, 10.13, 13.4 aminas, 13.4 azúcares, 18.8 reactividad, 13. I , 13.4 síntesis, 13.13 tabla con resumen de reacciones, 13.13 utilidad en síntesis, 13.13 anhídridos de ácidos carboxílicos (véase anhídridos de ácido) anilidas, p. 975 anilina, 10.1 a partir de clorobenceno, 10.15 a
partir de nitrobenceno, 10.14 basicidad, 15.6 bromación, 10.9, 10.10 conversión a benzonitrilo, 13.12 conversión a sales de diazonio, 10.1.4 en reacciones de acoplamiento, 10.14 estructuras de resonancia, 10.10, 15.6 propiedades, 1 6.1 1 reacción con ácidos de Lewis, 10.10, 10.16 reacción con acetaldehído, 11.10 anillos en puente (véase terpenos),
20.5 anión,1.4 anisol , 7.15 an6meros , 18.4 anticod6n. 19.9 anticongelante, 4. I , 7 . 1 anticuerpos, 19.11 antioxidantes, 6.7 antocianinas, 21 . S antraceno, 16.1 enlace,16.2 numeración, 16.2 reacción de Diels-Alder, 10.15 reacciones, 16.4 antracita, 3.5 antraquinonas, 16.4, 21 .S [18]anuleno, 8.13 apartmentosano. 4.4 aquiraljdad. 4.6 arabinosa,
18.3,18.9 arecaidina, 16.10 arginina (arg), 16.10 ar, grupo, 5.1 arenas bituminosas, esquistos, 10.4 aril-aminas (véuase aminas), 15.1 a partir de halogenuros de arilo, 10.15 a partir de nitro-bencenos, 10.14 conversión en sales de diazonio, 15.8 nomenclatura, 15.1, p. 976 toxicidad, 15.4 ARN de transferencia, ARNt, 19.9 en ribosomas, 19.9 en síntesis
de proteínas, 19.9 estructura,16.11 mensajero, ARNm, 16.11,19.9 síntesis, 16.11 aromaticidad en el anión ciclopentadienilo, 10.8 en el benceno, 2.8, 10.5 en compuestos heterocíclicos, 2.9. 16.7, 16.9 en sistemas policíclicos, 2.9, 16.2 requisitos, 10.7 yRMN, 10.3, 16.9 asfalto, 3.5 asistencia estérica, 5.6 asparagina (asp), 19.1 aspirina, 10.13,19.4
átomos de carbono nucleofílicos, 6.9, 14.5 quirales, 4.6 múltiple, 4.9 atrayentes sexuales, (véuse feromonas) atropina, 16.10 aufbau, principio de, 1.2 auxocromos, 12.5 aza, como prefijo, 21.11 azeótropo , 10.2 azo, compuestos, 10.14 azo, grupo, p. 967 azo-bis-isobutim-nitrilo, 21.7 azoicos, colorantes, 21.6 azúcar invertido, 18.10 azúcares (véuanse
glucosa, disacáridos, monosacáridos) invertido, 18.10 deleche, 18.1, 18.10 reductores, 18.1, 18.6 en sangre,18.2 sencillos, 17.5 tabla, 17.5,18.1 azul directo 2B, 16.1, 21.6 de indofenol, 21.1 1 azuleno, 10.16 indice Baeyer, prueba de, 9.14 base, en nomenclatura, 3.3, p. 968 de Schiff, 11.10 de Troger, 15.2 bases alcóxidos , 5.1O aminas, 1.10, 2.6, 15.6
conjugadas, l. 10 de Brensted-Lowry, 1.10 de Lewis, 1.10 en ADN, 16.11 fuertes y débiles, 1.10 organometálicas, 6.11 reacción con halogenuros de alquilo (véunse reacciones S ,] , S,2, E l y E2) halogenuros de arilo, 16.7 hidrógenos en a , 11.16, 14.1-14.3 basicidad frentz a nucleofilia, 5.4 barbitúricos, 13.11 barniz, 6.6 bebidas alcohólicas, 7.4, 7.13
Benadril, 7.18 benceno (véase compuestos aromáticos) a partir del ácido bencen-sulfónico, 10.16 acilación, 10.9,11.2,13.3 alquilación, 10.9 azeótropo , 1O .2 bromación, 10.9 cloración, 10.9 comente anular, 8.7 directores meta, 10.10 directores orto, pura, 10.10 efecto isotópico cinético, 10.9 efecto de los sustituyentes, 10.11 en la gasolina, 3.5
energía de resonancia, 10.4, 10.6 enlace, 2 . 8 , 2.9, 10.5 espectro de RMN, 10.6 estabilidad, 2.9, 10.4, 10.6 estructuras de Kekulé, 2.9, 10.5 estructuras en resonancia, 2.9, 10.5 fuentes, 10.4 halógenos como sustituyentes, 10.9, 10.10, 10.15 hidrogenación, 3.1, 10.4 historia, 10.1, 10.5 nitración, 10.9 orbitales pi, 10.9 propiedades físicas, 10.3 segunda
sustitución, 10.10 sulfonación, 10.9 sustituyentes activantes, 10.10, 10.15 sustituyentes desactivantes, 10.10 tercera sustitución, 10.11 uso en síntesis, 10.16 bencilamina (véase aminas), 11.15, 15.3, 15.5 1041 bencino, 10.15 benzaldehído (véuse aldehídos), 1 l . 1, 1 1.4, p. 974 a partir de cloruro de benzoilo, 13.3 a partir de mandelonitrilo, 11.9
conversión a bencilamina, 11.15, 15.5 en condensaciones aldólicas cruzadas, 14.6 en la reacción de Wittig, 11,11 reacción de Cannizzaro, 14.8 benzamida, (véase amidas), 13.1 benzanilida, p. 915 benzantraceno, 10.2 benzoato de 2-butilo, 13.5 benzoato de etilo, 13.5 de metilo (vease ésteres) a partir del ácido benzoico, 13.5 en la condensación de
Claisen cruzada, 14.10 saponificación, 13.5 transesterificación, 13.5 de n-propilo, 7.1 1 benzocaína, 14.1 benzofenona, 10.1, 11.4, p. 977 benzonitrilo (véase nitrilos), 10.14, 13.1, 13.12 benzopireno, 10.2 benzoquinonas , 10.13 beta (PI en carbohidratos, 18.4 en esteroides, 20.7 en heterociclos, 16.6 en la nomenclatura de compuestos carbomlicos,
11.1,11.2 en la nomenclatura de compuestos policíclicos, 16.2 betaínas, 11.12 BHA, 6.7 BHT, 6.7 bifenilo, p. 967 bifenilos policlorados, p. 169 Bijvoet, J.M., 4.8 Biot, Jean-Baptiste, 4.7 biotina, 19.14 bis, como prefijo, p. 967 bisulfatos de alquilo, 7.12 bisulfito, productos de adición, 11.9 hisulfito de sodio, 11.9 blancoforo R, 21.7 blanqueadores ópticos ,
2 1.7 boranos, 9.10, p. 977 bornano, p. 963 borohidruro (véuse borohidruro de sodio) borohidruro de sodio en la desmercuración, 9.9 reacción con aldehídos y cetonas, 1 1.14 bradiquinina, p. 829 de Broglie, Louis, 2.1 bromación (véuse halogenación) de alcanos, 6.2, 6.5 1042 indice de alquil-bencenos, 6.5 del benceno, 10.9 con NBS, 6.5 bromo como
prefijo, 3.3 prueba con, 9.11 bromo-acetona a partir de acetona, 11.18, 14.5 reacción con enaminas, 14.5 bromo-alcanos (véase bromuros de alquilo) m-bromo-anilina, 10.16 bromo-benceno (véase halogenuros de arilo), 3.3, 10.9, 10.14 1-bromo-butano (véase halogenuros de alquilo) reacción con amoníaco, 15.5 reacpión con cianuro, 13.12 reacción
con éster acetoacético, 14.3 reacción con éster malónico, 14.1 2-bromo-butano (véase halogenuros de alquilo), reacción E2, 5.9 2-bromo-ciclohexanona, 1 I . 18 1-bromo-I ,2-difenil-propano, 5.9 bromo-etano (véase halogenuros de alquilo) reacción con bases, 5.5 reacción con éster malónico, 14.2 reacción con magnesio, 6.9 reacción con nucleófilos,
5.4, 7.15, 15.5 bromoformo, 1I .8 bromo-metano (véuse halogenuros de metilo) 1-bromo-naftaleno, 16.5 bromo-pentanos, reacción con bases, 5.9, 9.5 2-bromo-propanal , 11 .2 I-bromo-propano (véase halogenuros de alquilo), 6.5, 9.8 2-bromo-propano (véase halogenuros de alquilo), 6.5, 9.8 deuterado, 5.9 reacciones con bases, 5.4, 5.5, 5.9 bromo-
piridinas, a-bromo-propionaldehído, 1 1.2 N-bromo-succinimida, 6.5 bromuro de alilo (véase halogenuros de alilo), 6.5 de bencilo (véuse halogenuros bencílicos), 5.11, 12.7 de butilo (véase halogenuros de alquilo) bromuros de alquilo (véase halogenuros de alquilo) Bronsted-Lowry, ácidos y bases de, 1.10 Brown, H.C., 9.10 brucina, 15.11 1,3-butadieno
de hidrogenación de alquenos, 9.13 del benceno, 10.4 de cIdohexeno, 10.4 de reacción, 1.7, 5.5 en reacciones de Diels-Alder, 9.16, 17.2, 17.3 en reacciones electrocíclicas, 17.3 enlace, 2.7 orbitales pi, 17.1 reacción con HBr, 9.16 butanamida, 13.8 butano (véuse alcanos). 3.1, 3.2 conformaciones, 4.3 propiedades, 3.4 1,3-butanodiol, 7.3 1-butanol
(véase alcoholes), 7.2, 7.3 2-butanol (véase alcoholes) a partir de butanona, 11.14 por saponificación, 13.5 por síntesis de Grignard, 11.13 reacción con anhídridos de ácido, 13.5 cloruro de tionilo, 7.7 cloruro de tosilo, 7.12 PCI,, 7.7 butanona (véase cetonas), 1l . 1 conversión a amina, 11.15 reducción, 11.14 butanonitrilo, 13.13 2-butenal, 14.6 I-
buteno (véase alquenos) 6.5, 15.10 2-buteno (véuse alquenos) 9.11 cis y trans, 9.2 reacción con HCI, 9.7 a partir de isobutano, 6.4 reacción con agua, 5.8 reacción con base, 5.5, 5.8 reacción E 1, 5.8 reacción E2, 5.9 reacción con magnesio, 6.9 de etilo (véuse bromoetano) de fenilmagnesio, 6.1, 6.9, 12.4 de hidrógeno, adición anti-Markovnikov (véuse
Halogenuros de hidrógeno), 9.8 de isopropilo (véase 2-bromo-propano), 5.4 de metilo (véase halogenuros de metilo) de N-metil-piperidinio, 15.1 de neopentilo, reacción con alcóxidos, 5.5 de n-propilo (v h e 1-bromo-propano) butenos a partir de 2-bromo-butano, 5.9 calores de hidrogenación, 9.13 propiedades, 3.1 butenoles, 5.7 1-butilamina (véuse
aminas), a partir de 1-bromo-butano, 15.5 2-butilamina, 15.5 n-butilamina (véase aminas) a partir del butanonitrilo, 13.13 r-butil-amina, 15.1 t-butil-benceno, 9.14 t-butil-ciclohexano, 4.5 fndice n-butil-e-litio, 6.8 n-butil-malonato de dietilo, 14.1 r-butil-metilcetona, 13.3 2-butino (véuase alquinos) butiraldehído, 1 I . 1, 1 1.3 butiramida, 13.9 butirato de
etilo, 13.5 y-butirolactona, 13.6 cadaverina, 15. 2 cadenas laterales, 3.3 electronegatividad, 1.4 enlace, 1.4 estado de oxidación, 7.13 orbitales híbridos, 2.3, 2.5 trigonal, 2.4 cafeína, 13.9 Cahn, Ingold y Prelog, sistema, 4.1, 4.8 calciferol, 17.5 calcita, 4.7 calcflúor SD,21.7 calor de combustión de alcanos, 3.4 de cicloalcanos, 3.4, 4.4 carboxipeptidasa,
19.9 A-careno, 9.18 carga formal, 1.4 cargas parciales, 1.5 cariofileno, 20.7 de enaminas, 14.5 de reactivos de Grignard, 6.9, 14.1 de enlace doble, 2.7, 5.9 de enlace doble parcial, 2.7 iónico, 1.8 P, 2.4 S, 2.4 campo magnético externo, 8.6 molecular inducido, 8.6, 8.7 cáncer, 6.6 cancerígenos, en el alquitrán de la hulla, 10.2 cantaridina, 13.1 capas
electrónicas, caprolactama, 13.1 1 carácter carbocatiónico, 5.6 carbaniónico caroteno, 20.5 catalizador envenenado, 3.5 de Ziegler-Natta, 9.17 carbamatos, 13.11,19.8 carbanión bencílico, 10.12 carbaniones (véase enolatos), 6.9 bencílicos, 10.11 en sustitución nucleofilica aromática, 10.15 carbazol, p. 966 carbenos, 9.12, 10.13 carbocationes, 5.6
1043 en las adiciones a alquenos, 9.6, 9.7, 9.15 en reacciones E l , 5.8 en reacciones S ,] , 5.7 estabilidades, 5.6, 5.7 geometría, 5.6 primarios, secundarios y terciarios, 5.6 transposiciones, 5.7, 9.7 carbohidratos (véanse glucosa; monosacáridos; disacáridos; polisacáridos), 17.5 calorías en, 20.1 fermentación, 7.4 oxidación, 6.6 carbón bituminoso, 3.5
negro de, 3.4 carbonatos,13.11 carbono anomérico, 18.4 cabeza de puente, 20.5 electronegatividad, 1.3 enlace, 1.4 estado de oxidación, 7.13 orbitales híbridos, 2.4 carboxilatos, 1.10 como nucleófilos, 5.11, 12.7 en reacciones de Grignard, 6.9 enlace, 12.1 formación, 1.10, 12.6 nomenclatura, 12.6, p. 976 reacción con halogenuros de ácido, 13.3, 13.4
reacción con halogenuros de alquilo, 12.7, 13.5 carboxilo, grupo, I . 10, 3.3, 12.1 hidrogenación, 9.13, 1 1 .14 nomenclatura, 3.3, 11.1, p. 577 oxidación,11.15 por reacción de Friedel-Crafts, 10.9, 11.2, 13.3 por síntesis a travCs de enaminas, 14.5 por trasposición pinacólica, 7.8 productos de adición de bisulfito, 11.9 propiedades físicas, 1 I .4 prueba
del yodoformo, 1 1.18 reacción con agua, 11.7 alcoholes, 1 1.8 aminas, 11.10, 14.5,15.9 cianuro de hidrógeno, 11.6, 1 1.9 hidrazinas, 11.11 hidruros metálicos, I 1.14 reactivos de Grignard, 6.9, 7.4, 11.13, 14.1 reactivos de litio, 6.10 reacción de Wittig, 1 1.12 reactivickd, 1 1.6 reduccion, 7.4, 11.14 síntesis, 1l . 2 1044 indice P-sustituidas, 1l. 19, 11.20
tabla con resumen de reacciones, 11.20 tautomería, 11.17 utilidad en síntesis, 11.20 catalizadores envenenados, 3.5, 9.13 enzinlas como. 19.14 hidrogenación, 9.13 de transferencia de fase, 1.7, 1.10 de polimerización, 9.17 por radicales libres, 6.7 en sustitución aromática, 10.9 de Ziegler-Natta, 9.17 catecol, I O. 13 catión, 1.4 alílico, estabilización
‘por resonancia, 5.7 bencílico, 5.7 trifenil-metílico, 3.1 cationes alíhcos, 9.15 cefalinas , 20.7 celobiosa, 18. IO celulosa, 18.11, p. 815 centímetros recíprocos (cm”), 8.1 cera de parafina, 3.5 ceras, 3.4 cerebrósidos, 20.7 cetales, 11. I9 de azúcares, 18.8 cetena, 9.12 cetoácidos aminación reductiva, 19.4 descarboxilación, 12.11, 14.4 por condensación de
ésteres, 14.9 síntesis, 14.4 p-cetoésteres acidez, 11.16, 14.1 hidrólisis, 14.9 por condensación de ésteres, 14.9 ceto, grupo, 3.3 cetonas, 2.6, 11.1 a partir de alcoholes, 7.13, 11.2 a partir de alquenos, 9.14 a partir de alquinos, 9.9 a partir de P-cetoácidos, 12.11, 14.4 a partir de halogenuros de ácido, 10.9, 11.2, 13.1 a partir del éster acetoacético, 14.3,
14.4 acidez de hidrógenos (Y, 11.16, 14.1 adición 1,4 a cetonas insaturadas, 11.19, 11.20,14.10 arííicas (véase fenilcetonas), 19.9, 11.2, 13.3 aminación reductiva, 11.15, 15.5 (3-amino , 1 1,20 condensación, 14.6, 14.7 conversión a enaminas, 11.10. 14.5, 15.8 conversión a iminas, 11.10, 15.8 en condensaciones de Claisen cruzadas, 14.9 enlace, 2.6
enlace de hidrógeno, 11.4 espectros de infrarrojo, 8.5, 11.5 espectros de masas, 21.11 espectros de RMN, 8.13, 11.5 halogenación en 01, 1 I . 18 por condensación de esteres, 14.9 cetonitrilos. 1 l . 18 cetosa. 17.3 cianina, 21.1 ciano, grupo (véase nitnlos) cianoacetalo de etilo. 14.6 cianohidrina del acetaldehído, 1 l . 9 del gliceraldehído, 17.3 cianuro,
5.7 de hidrógeno, 1 . I , 1.2, 1 I .8 adición, 1 1.19 adición al grupo carbonilo, 1 I . 8 reacción con azúcares, 18.2 cianuros orgánicos (véa.se nitrilos) ciclación (véase reacciones de ciclación; reacciones electrolíticas) de diácidos, 12.1 I , 13.4 de hidroxiácidos, 13.6 de monosacáridos, 18.4 por cierre de anillo de Dieckmann, 14.9 ciclamatos,18.4 ciclo,
como prefijo, 3.3, p. 963 cicloalcanos, 1.5, 3.1. 3.2 calor de combustión, 3.5, 4.4 conformaciones, 4.4, 4.5, 20.7 disustituidos, 4.5 en puente, 20.5 energía de tensicin, 4.4 nomenclatura, 3.3, p. 963 cicloalquenos apertura de anillos, 17.3 a partir de polienos, 17.3 ciclohexano (véuse cicloalcanos). 1.5, 4.2 a partir de benceno, 9.13, 10.4 forma de bote, 4.5
forma de silla, 4.5 grupos ecuatoriales y axiales, 4.5 proyecciones de Newman, 4.5 solubilidad, 1. IO ciclohexan-carboxaldehído, 14.6, p. 974 ciclohexanocarboxilato de etilo, 13.5 1,2-ciclohexanodiol, 7.16, 9.14 1,2-~iclohexanodiona, 10.3 ciclohexanona, 11.1 bromación, 1 l . 18 conversión a ~Iclohexilamina, 2.4 en la reacción de Wittig, 11.12
hidrogenación, 11.14 imina y enamina de, 14.5 ciclohexanotrieno, 10.4 indice ciclohexeno (véase alquenos) calor de hidrogenación, 10.4 conversión a diol, 9.14 oxidación, 12.4 ciclohexilamina, 15.1 basicidad, 15.6 a partir de ciclohexanona, 1l . 15 ciclohexi-metanol, 7.13 2-cic1ohexi1-2-propano1,13.5 ciclooctatetraeno, 10.6 ciclopentadieno en la
reacción de Diels-Alder, 9.16, 9.17 iones, 10.7,10.8 ciclopentano (véase cicloalcanos), 4.4, 10.8. 1,2-ciclopentanodiol. 9.14 ciclopentanona reacción con aminas, 11.10 reacción con fenilhidrazina, 1 1 . 11 ciclopenteno, dioles a partir de, 9.14 ciclopropano (véase cicloalcanos) energía del, 3.5, 4.4 hidrogenación, 4.4 ciclopropanos (véase cicloalcanos), a
partir de alquenos y carbenos, 9.12 cinamaldehído, 14.6 cinética, 5.5 de primer orden, 5.6 de segundo orden, 5.5 de reacción, 5.5 cis, como prefijo, 4.1, 4.3 cisteína (cis), 19.1 cistina, 19.1 citidina, 16.11 citocromo c, 16.9 citosina, 16.11 citral, 20.9 civetona, 1 I .20 Claisen, condensaciones de, 14.9 transposición de, 17.4 Clemmensen, reducción de,
11.14 cloración (véase halogenación) de alcanos, 6.1, 6.5 de alquilbencenos, 6.5 del benceno, 10.9 del metano, 1.7, 3.4, 6.1, 6.4 por radicales libres, 6.1, 6.5 clordano, 9.16 clorhidrato de piridina, 13.3, 16.7 clorhidrato de trimetilamina, 15.2 cloro, como prefijo, 3.3 cloroacetato de etilo, 13.5 cloroalcanos (véase halogenuros de alquilo) clorobenceno
(véase halogenuros de arilo) a partir del benceno, 10.8 conversión a anilina, 10.15 nitración, 10.9 a partir de sales de diazonio, 10.14 1045 2-clorobutano (véase halogenuros de alquilo), 7.7, 9.7 1-cloro-2-buteno, 5.7 cloroeteno, 5. I clorofila a, 16.9 cloroformo, 5.1 a partir de metano, 6.1 como anestésico, 7.14 conversión a carbeno, 9.12 en la reacción

del haloformo, 11.18 en la reacción de Reimer-Tiemann, 10.13 clorohidrina del etileno (véase halohidrinas), 7.16 del propileno, 9.12 clorohidrinas (véase halphidrinas) cloro-metano (véase halogenuros de metilo), 5.2, 6.1 cloro-nitro-bencenos, 10.10,10.15, 10.16 4-cloro-2-penten0, 5.7 3-cloro-propanal, 1 1.19 2-cloro-propano (véase halogenuros de
alquilo), 6.4, 6.5, 9.7 3-cloro-propanol , 4.3 1-cloro-propeno, 4.1 clorosulfito, 7.7 cloruro de acetilo (véase halogenuros de ácido), 13.1, 13.3 halogenación en a , 13.3 hidrólisis, 13.3 reacción con alcoholes, 13.3 reacción con aminas, 13.3, 15.8 de alilo (véase halogenuros de alilo), 5.7 reacción con agua, 5.7 reacción con bases, 5.7 de alquilo (véase
halogenuros de alquilo) de aril-diazonio (véase sales de diazonio) de bencenosulfonilo, 13.11 de bencilmagnesio, 6.9 de bencilo (véase halogenuros de bencilo), 13.5 de benzoilo (véase halogenuros de ácido), p. 614 reacción con piperidina, 13.3 reacción con reactivos de Grignard, 13.3 reducción, 13.3 de bornilo, 20.5 de butanoilo, 13.3 de f-butilo
(véase halogenuros de alquilo), 5.3 a partir de alcohol t-butnico, 7.6 a partir de isobutano, 6.6 eliminación, 5.4 de butirilo, 13.3 de cianidina, 21.5 de cinc, como ácido de Lewis, 7.6 de cloro-acetilo, 13.3 1046 indice de colina, 20.3 de etanoilo (véase cloruro de acetilo), 13.3 de etilo (véase cloroetano) . de heptanoilo, 13.3 de hidrógeno (véase
halogenuros de * hidrógeno) de isobutilo (véase halogenuros de alquilo) a partir de isobutano, 6.4 de isopropildiazonio, 15.9 de isopropilo (véase 2-cloro-propano), 6.4 de malonilo, 13.5 de mentilo, 5.11 de metileno (véase dicloro-metano), 5.2, 6. I de metilo (véase halogenuros de metilo), 5.2, 6.1 de neopentilo, 5.2 de polivinilo (PVC), 5.1, 9.17 de
propanoilo (véase halogenuros de ácido). 13.3 en reacción de Friedel-Crafts, 10.9, 13.3 de n-propilo (véase 1-cloro-propano) de propionilo (véase cloruro de propanoilo), 13.3 de sodio, solubilidad en alcoholes, 7.3 de succinilo, p. 973 de sulfurilo, 7.12 de tetrametilamonio, 15. I de tionilo reacción con ácidos carboxílicos, 13.3 reacción con alcoholes, 7.7
de p-toluensulfonilo, 7.12, IO. 1 de tosilo, 7.12, 10.1, 15.7 de trimetilamonio , 15.8 de 2,4,6-trimetilbenzoilo, 13.3 de vinilideno, 9.17 de vinilo, 5.1, 9.17 cloruros de ácido (véase halogenuro de ácido) cocaína,16.10 cochinilla, 21 .S codeína, 16. LO codón, 19.9 coeficiente de extinción. 9.14 coeficiente de extinción molar, 21.2 código genético, 16.11
coenzima A , 13.8 ácido pantoténico en la, 19.14 en el metabolismo del etanol, 7.13 coenzima Q , 6.6 coenzirnas, 19.14 cofactores,19.14 colágeno,19.12,19.14 colestano. 20.7 colestrol (véase esteroides). 20.1. 20.7 colina. 1 5.7 colorantes, 15.11, 21.5, 21.6 colores. 21.4, 21.5 combinación lineal de orbitales atómicos, 2.1 combustible Diesel, 3.5 para
automóviles, 3.5 para aviones, 3.5 combustibles, 3.5 combustión de la madera, 3.4, 6.6 de los alcanos, 3.4 del etanol, 7.13 calor de, 3.4 complejo activado, 5.5 compuesto dextrorrotatorio, 4.7 levorrotatorio, 4.7 meso, 4.9 compuestos acíclicos, 3.1 alifáticos, 3.4 con anillos fusionados, 16.1 aromáticos (véame aromaticidad; benceno), 2.9, 10.7, 10.1
carcinogénicos, 10.2 deslocalización electrónica, 10.4,10.6 en e,l alquitrán de hulla, 3.5 energía de resonancia, 10.4, 10.6, 16.2 espectros de infrarrojo, 8.5, 10.3 espectros de RMN, 8.1 I , 8.7, 8.8, 10.3, 10.4,11.3,16.9 espectros de UV, 21.3 estabilidad, 10.4, 10.5 fuentes, 3.5. 10.1 heterocíclicos, 16.1,16.6, 16.9 nomenclatura, 3.3, 10.1, 16.1,16.6, p.
964-966 oxidación, 16.3 policíclicos, (\,éase naftaleno) por deshidrogenación, 9.14 propiedades físicas, 10.2, 10.3 tabla con resumen de reacciones, 10.16, 16.11 bencénicos (véame compuestos aromáticos; alquilbencenos; halogenuros de arilo) espectros de infrarrojo, 10.3 espectros de RMN, 8.7, 10.3 nomenclatura, 3.3, 10.1, p. 964-965 oxidación,
10.13. 12.4 reacciones de Friedel-Crafts, 10.16 a partir de sales de diazonio, 10.14 reacciones de sustitución, 10.10, 10.11 tabla con resumen de reacciones, IO. 16 bicíclicos (véase terpenos), 20.5, p. 967 carbonílicos (vémse aldehídos: cetonas; Csteres) acidez, 11.16, 14.1 clases, 2.6, 13.1 a-haiogenados. reacción con enaminas, 14.5 a.P-insaturados,
11.19, 12.11,14.10 hdice tautomerismo, 1 1.17 cíclicos (véanse compuestos aromáticos; cicloalcanos) a partir al polienos, 9.16 fórmulas, 1.6 isdmeros geométricos, 4.2, 4.3 monosacáridos como, 18.4 por anelación de Robinson, 14.10 por cierre de anillo de Dieckman, 14.9, 14.10 por reacción de Diels-Alder, 9.16 por reacciones E2, 5.9 coloreados, 21.5,
21.6 termodinámico en adiciones a dienos, 9.15 en la sustitución del naftaleno, 16.5 con yodo (véunse halógenos; halogenuros de alquilo), 3.4, 9.11 copolímeros, 9.17 coque, 3.5 de petróleo, 3.5 de azufre (véame tioles, sulfuros) de boro (véase boranos) de silicio, 6.8 deuterados, 5.9, 6.4, 10.9 síntesis, 6.12, 9.7 dicarbonílicos, acidez (véase éster
malónico; éster acetoacético), 10.16, 14.1 a-halocarbonilicos, 1 l . 18 reacción con enaminas, 14.5 halogenados (véame halogenuros de alquilo; halogenuros de arilo) enlace, 5.1 espectros de infrarrojo, 8.5 espectros de masas, 21.10 toxicidad, 7.14 heterocíclicos (véuanse piridina; piperidina), 16.1 aromáticos, 16.3,16.6,16.10 metilación exhaustiva,
15.10 nomenclatura, 15.1, 16.6, p. 965-966 insaturados, 3.1, 3.2 magnesio (véase reactivos de Grignard), 6.9 metálicos (véase compuestos organometálicos) nitrogenados (véame amidas; aminas; nitrilos) enlace de hidrógeno, 1.9 orbitales, 2.6 organometálicos (véuanse reactivos de Grignard; reactivos de litio), 6.1, 6.8 nomenclatura, p. 977 reacción
con ácidos y agua, 6.11 polinucleares, 16.1 condensaciones aldólicas,14.6 configuración absoluta, 4.8 inversión de, 5.5 1047 de aminoácidos , 19.1 de monosacáridos, 18.3 (R)Y (S),4.8, P. 969 relativa, 4.8, 18.3 retención de, 7.7 conformación, 4.3 anti, 4.3 de compuestos cíclicos, 4.3, 4.5, 20.5 de la glucosa, 18.4 de polienos conjugados, 9.16 eclipsada y
alternada, 4.3 sesgada, 4.3 confórmeros, 4.3 coniína, 15.1 1 conjugaci6n, 2.7 en compuestos carbonilicos insaturados, 11.19 y color, 21.3 I conjugados, ácidos y bases, I . 10 conos, en los ojos, b1.4 conservadores, 6.7 / de alimentos, 6.7 constante de 1 acideL (véase f&za ácida), 1. I O Planck, 8 . 1 , 21t.1 basicidad, 1.10 velocidad, 5.5 acoplamiento, 8.10
equilibrio, 1.10 dieléctrica, 5.10 contraceptivos orales, 20.7 contribuyentes minoritarios, 2.9 mayoritarios, 2.9 control cinético en adiciones a dienos, 9.15 en la sulfonación del naftalmo, 16.5 del equilibrio, en adiciones a dienos, 9.15 coroneno, 2 1.3 cortisol, 20.7 cortisona, 20.7 corriente anular, 8.7 corrimiento de escala, 8.6 Crafts,James, 10.9
craqueo catalítico, 3.5 reacciones de, 3.5, 6.6 térmico, 6.6 o-cresol, p. 974 p-cresol, 7.10, 10.I 1 Crick, F.H.C., 16.11 crisamina G, 21.1 1 cromóforos , 2 1 ,5 crotonaldehído. 14.6 crudo, aceite (vémr petrdco) cuanto, 8.1 cuarteto, en RMN. 8. IO cubano, 4.4 1048 hdice cumeno, 10.9, p. 964 cupratos, 6.10, 13.3 D (para Debyes), 1.8 d , como prefijo, 4.7,
18.3 dacrón, 13.7 DBAH,11.14 DDT, 4.10 Debyes, 1.8 decalina, 4.4, 16.5, 20.7 decano, 3.3 decanoato de etilo, 13.5 1-decano], 13.5 decatetraeno, ciclación , 17.3 densidad electrónica, 1.1 de gas noble, 1.4 estructura electrónica (véuase orbitales atómicos), 1 . 1 radio atómico, (véuase orbitales atómicos) 1.2 y efecto inductivo, 5.6, 8.7 derivados de
ácidos carboxílicos tabla con resumen de reacciones, 13.13 tabla de síntesis, 13.13 desacoplamiento en RMN, 8.12 7-deshidro-colesterol, 17.5 desoxi, como prefijo, 18.1 desoxiadenosina, 16.11 desoxicitidina, 16.11 desoxiguanosina, 16.11 desoxirribosa, 16.11, 18.1 desoxitimidina, 16.I 1 descarboxilación deP-cetoácidos, 12.11, 14.4, 14.9 de P-diácidos,
12.11, 14.2 de productos Michael, 14.10 descomposición térmica, 6.6 anaeróbica, 3.5 desdoblamiento spin-spin, 8 . 9 diagramas, 8.1 1 deshidratación de alcoholes, 7.8 de aldoles, 14.6 deshidrogenación, Y. 14, 19.14 desmercuración, 9.9 desnaturalización, 19.13 desplazamiento 1.2, 5.6 de hidruro, 5.6 de metilo, 5.6 de metiluro, 5.6 hacia campo más
bajo, 8.6 desplazamientos electrónicos, 2.9 químicos, 8.7 desproporción, 6.6, 9.17 destilación destructiva, 3.5 detergentes , 15.7, 20.2 dexedrina, 15.1 dextrinas , 18.1 1 dextrometorfano, 16. 10 dextrosa, 18.1 di, como prefijo, 3.3 diacetilo, 1 I .20 diácidos acidez,12.11 anhídridos,12.11, 13.4 descarboxilación, 12.1 I , 14.2 nomenclatura, 12.11, p. 971-
972 síntesis, 14.3,14.10 diagrama orbital, 2.4 diagramas de &bol, 8.11 energéticos, 5.5 adición a dienos, 9.15 bromación de la anilina, 10.10 bromación del benceno, 10.9 deshidratación del alcohol, 7.8 hidrogenación de alquenos, 9.13 hidrogenación del benceno, 10.4 halogenación del metano, 6.2 protonación de alquenos, 9.7 reacción E2, 5.9
reacción S,1, 5.6 reacción S,2, 5.5 reacciones exotérmicas y endoténnicas, 6.5 sulfonación del benceno, 10.9 sulfonación del naftaleno, 16.5 dialquil-cupratos de litio (véase cupratos) diaminas (véuase aminas), 15.1 diastereómeros, 4.9 separación, 4. I O diazometano conversión en metileno, 9.12 estructuras de resonancia, 13.5 reacción con ácidos
carboxílicos, 13.5 diborano (véuse hidroboración), 9.10 dibromo-alcanos Ivéuase dihaloalcanos) 1,2-dibromo-etano, 3.5 dibromuro de etileno, 3.5, 7.3 dicloro-alcanos (véuase dihaloalcanos) dicloro-carbeno, 9.12, 10.13 1,2-dicloro-etano, 3.5, 4.1 dicloro-metano, 5.2 a partir del metano, 6.1 en espuma de polimetano, 13.11 dicloruro de etileno, 3.5
diciclohexil-carbodiimida,19.8 Dieckmann, cierre de anillos de, 14.9 dieldrin, 9.16 Diels, O., 9.16 Diels-Alder, reacción de, 9.16, 17.2 mecanismo, 17.2 tripliceno por, 10.15 dienófilo, 9.16 dienos indice S-cis, 9.16 conjugados, 2.7 estabilidad, 9.13 nomenclatura, 3.3, 9.2, p. 961 orbitales, 2.7, 17.1 por reacción de Wittig, 11.12 reacción de Diels-Alder,
9.16 reacciones de adición, 9.15 s-trans, 9.16 dietil-amida del ácido lisérgico, 13.9, 15.11 dietil-amina (véuase aminas), 15.1, 15.6 diglicéridos, 20.1 dihaloalcanos. a partir de alquenos, 9.11 a partir de alquinos, 9.7 dihidro-ubiquinona, 6.6 dihidroxibenceno (véuse hidroquinonas) diisobutil-alum'nico, hidruro de, 11.14 dimedona, 14.10 dimetil-mina
(véuse aminas), 15.3 basicidad, 1.10, 15.6 por hidrólisis de amidas, 13.9 reacción con cloruro de acetilo, 13.3 dimetil-butanoles, deshidratación, 7.8 cis-l,2-dimetil-ciclohexano, 9.13 dimetil-ciclohexanos, conformaciones, 4.5 dimetil-ciclooctanieno, 17.3 N,N-dimetil-formamida, 5.1 1, 13.9 2,2-dimetil-oxirano, 7.16 15,16-dimetil-pireno, 8.13 N,N-dimetil-
propanamida,13.9 N,N-dimetil-2-propilamina, 15.1 dimetil-sulfona, 7.17 dimetil-sulfóxido, 7.17 dímeros, 9.1 7 de ácidos carboxílicos, 8.5, 12.2 2,4-dinitro-anilina, 10.15 m-dinitro-benceno, 10.10 2,4,-dinitro-fenil-hidrazina, 11.11 dinitro-toluenos, 10.11 dioles, 7.3, 1.1, 11.7, 11.8 1.2, p. 973 l,l-dioles, 11.7 1,2-dioles a partir de alquenos, 9.14 a partir de
epóxidos, 7.16 nomenclatura, 7.3, p. 973 oxidación, 7.1 3 preparación, 7.4 reacción con aldehídos, 11.9 trasposición pinacólica, 6.5 hem-dioles , 1 1.7 P-dionas acidez, 14.1 por condensaciones de Claisen cruzadas, 14.9 por síntesis vía enaminas, 14.5 tautómeros, 11.17 1,4-dioxano, 5.11, 7.2 dióxido de carbono en la reacción de Kolbe, 10.13 en los
espectros de UV, 21.2 por combustión, 3.4 por descarboxilación, 12.11 por oxidación de alqueno:, 9.14 reacción con reactivos de Grignard, 6.9 dioxina, 10.16 dipéptidos, 19.5 dipolo inducido, 1.9 directores meta, 10.10 orto, pura, 10.10 dirradical, el oxígeno como, 6.6 disacáridos, 7.5, 18.10, 18.11 celobiosa, 18.10 isomaltosa, 18.11 lactosa, 18.10
maltosa, 18.10 sacarosa, 17.5, 18.10 distancias de enlace, 1.2, 1.6 en el agua, 1.6 en el amoníaco, 1.6 en el benceno, 2.7 efectos de la hibridación, 2.4 en el naftaleno, 16.2 disulfuros, 7.7 disulfuros de alquilo, 7.7 diterpenos, 20.5 diyodoalcanos, inestabilidad de, 9.11 DMF, 5.11 DMSO, 5.11 DNF, 11.11 dobles enlaces (véunse alquenos; cetonas)
doblete, en RMN, 8.10 acumulados, 2.3 conjugados y aislados, 2.7 E , 21.2 E+, 5.4 E,, (véuase energía de activación) ecuanil , 13.1 1 efecto anomérico, 18.4 efecto inductivo, 5.6 de grupos alquilo, 5.6, 9.13, 10.10 de grupos diferentes, 12.7 en la RMN, 8.7 en la sustitución del benceno, 10.9 en reacciones E2, 5.9 en reacciones por radicales libres, 6.4
yacidez, 12.7, 12.8, 14.1 y basicidad, 15.6 y bencenos sustituidos, 10.10, 12.8 y estabilidad de carbocationes, 5.6 efectos anisotrópicos, 8.7 efedina, 15.1 elastinas,19.12 1050 indice elastómeros, 9.17 electrófilo, 5.4 electroforesis, 19.3 electrólisis de Kolbe, 6.12 electronegatividad, 1.3 y acidez, 12.7 y enlace, 1.4, 1.8 electrones apareamiento, 1.1
compartidos, I .4 deslocalizados, 2.7 en el benceno, 2.7, 2.9, 10.4, 10.7 en el RMN,8.7 en radicales libres, 6.1 en UV, 21.3 localizados y deslocalizados, 2.7 momento magnético, l . 1 número de, y aromaticidad, 10.7 pi, deslocalización, 2.7, 2.9, 5.7, 10.4, 10.6 transferencia, 1.3 transiciones, 2.4, 21.3 y resonancia, 2.9, 10.6 eliminación alfa, 9.12 anti
(véuse reacciones E2), 5.9 beta, 5.9 bimolecular (véase reacciones E2), 5.9 de Cope, 15.10 de Hofmann, 15.10 emulsina, 18.10 enaminas alquilación, 14.5 estructuras en resonancia, 14.5 síntesis, 11.10. 14.5 15.8 enantiómeros, 4.6 propiedades, 4.7, 4.10 resolucióc, 4.7, 15.1 I rotación específica, 4.7 con varios centros quirales, 4.9 endurecimiento de
grasas, 9.13 enediol, en el metabolismo de la glucosa, 11.17 energía cinética, 5.5 de activación, 5.5 de disociación de enlace, 1.7 enlaces carbono-hidrógeno, 2.4, 6.4 enlaces de hidrógeno, 1.9 enlaces sigma y pi, 2.4 halógenos, 6.2 de resonancia (vgunse naftaleno; piridina) del benceno, 10.4 de sistemas policíclicos, 16.2 en reacciones S,2, 5.5 entre
conformaciones, 4.3, 4.5 para la rotación alrededor de enlaces pi, 2.4 potencial, 5.5 tabla de. 1.7 y relación con la longitud de onda, 8 . l . 21.1 energías de tensión, 4.4 enlace iónico, 1.4 enlace peptídico, 19.5 enlace sencillo, 1.4 enlaces covalentes (véuse orbitales moleculares), 1.4 coordinados, 1.4 de hidrógeno (véase enlaces de hidrógeno) dobles,
1.4, 2.4 iónicos, 1.4 polares y no polares, 1.8 sencillos, 2.4 triples (véame alquinos; nitrilos), 1.4, 2.4 enolatos adición, 1.1, 14.10 estructuras en resonancia, 11.16. 14.1, 14.6, 14.9 I l . 18 en la halogenación en (Y, reacción con halogenuros de alquilo, 14.1, 14.4 reacción con el grupo carbonilo, 14.6, 14.9 síntesis, 14.1,14.2,14.3,14.9,p. 662 enoles,11.17
por hidratación de alquinos, 9.8 en la oxidación de cetonas, 1 1.7 enovid, 20.7 entalpía, (H),1.7, 5.5 enzimas, 4.10, 19.14 epímenos, 18.3 epinefrina, 15.1 epóxidos, 7.2, 7.16 a partir de alquenos, 9.14 conversi6n a dioles, 7.16, 9.14 covalentes polares, 1.8 de hidrógeno, 1.9 en ácidos carboxílicos, 8.5, 12.2 en alcoholes, 1.9, 7.2, 8.5 en aldehídos y
cetonas, 11.4 en aminas, 1.9, 8.5, 15.3 en el ADN, 16.1 1 en enoles, 11.17 en proteínas, 19.12 energía de disociación, 1.9 y propiedades físicas, 1.9 dobles (véame alquenos; cetonas), 1.4, 2.5 acumulados, 2.4 conjugados y aislados, 2.7 energía de disociación, I .7 isomería geométrica, 7.16 nomenclatura, 7.3 pi (a), 2.4 conjugados, 2.7, 9.15, 11.19, 21.3
en el acetileno, 2.4 en el etileno, 2.4 en el grupo carbonilo, 2.6 energía de disociación, 2.4 indice rotación restringida, 2.4, 4.1 reacción con reactivos de Grignard, 7.4, 7.16 reacciones de sustitución, 7.16 sigma (u), 2.2 butanal, 8.5, 11.4 butanona, 8.5 cetonas, 8.5, 11.5 ciclo-hexanona, 11.5 ciclo-pentanol, 8.5 cloro-benceno, 10.3 cloroformo, 8.5 o-, m- y
p-cloro-tolueno, 10.3 cloruro de decanoilo, 13.2 de carbono sp, 2.4 de carbono sp2, 2.4 de carbono sp’, 2.4 1-decino, 9.4 N,N-dimetil-propanoamida, 13.9 derivados de ácidos carboxílicos, 13.2 dipropil-amina, 8.5 en el benceno, 2.8 ésteres, 8.5, 13.2 éteres, 8.5 éter di-n-propílico, 8.5 halogenuros de alquilo, 8.5 heptano, 9.4 1-hepteno, 9.4 1-hexanol, 8.4
2-metil-heptano, 8.5 N-metil-propanoamida, 13.2 octanoamida, 13.2 n-octano, 8.5 pentanoato de etilo, 8.5 pentanonitrilo, 13.2 propanoato de sec-butilo rotación alrededor, 4.3 tabla de reacción, 7.18 y efecto inductivo, 5.6, 8.7 equivalente de neutralización, 12.5, 12.6 ergosterol, 17.5 eritrosa, 4.6, 18.3 estereoisómeros, 4.9 oxidación, 7.13 escarabajos
bombarderos, 10.13 esclerosis múltiple, 20.4 escualeno, 20.5 Escherichia coli, 16.1 1 esfingo-lípidos, 20.3-20.4 esfingomielina, 20.3 espectrofotómetro de infrarrojos. 8.4 espectrómetro de masas, 21.9 RMN, 8.6 ultravioleta, 21.1 espectros de infrarrojos acetona, 8.13 1051 ácido a-metil-butanoico, 12.3 ácido propanoico, 8.5 ácidos carboxílicos, 8.5,
12.3 alcoholes, 8.5 aldehídos, 8.5, 11.5 aminas, 8.5, 15.4 anhídrido propanoico, 13.2 bencenos sustituidos, 10.3 p-cloro-estireno, 9.4 compuestos aromáticos, 8.7, 10.3 derivados de ácidos carboxílicos, 13.2 N,N-dimetil-formamida, 13.9 estireno, 9.4 1-fenil-propanona, 11.5 2-fenil-propeno, 8.7 grupo etilo, 8.10 metanol, 8.6 metil-vinil-sulfona, 9.4 p-
metoxibenzaldehído, 8.9 n-octano, 8.11 pirrol, 16.9 tolueno, 10.3 1,1,2-tricloro-etano, 8.10 d e luz visible, 21.1, 21.4 y conjugación, 21.3, 21.6 y el anaranjado de metilo, 21.6 de masas alcoholes, 21.11 bromometano, 2 l. 1O I-butanol, 21.11 compuestos carbonílicos, 2 l . 1 1 efecto de la ramificación, 21.11 efecto de los heteroátomos, 21.11 N-etil-I-
propil-amina, 21.11 metanol, 21.8, 21.11 de RMN (véuase espectroscopia de RMN de carbono 13) acetaldehído, 8.7 acetato de 2-fenil-etilo, 8.10 acetona, 8. I3 ácido 2-metil-propanoico, 12.3 ácidos carboxílicos , 12.3 alcoholes, 8.10 aldehídos, 8.7, 11.5 alquenos, 8.7, 9.4 alquinos, 9.4 aminas, 8.10, 15.4 p-bromo-etoxi-benceno, 8. IO l-bromo-2,4,6-
trimetil-benceno, 8.8 butanal, 11.5 n-butil-amina. 15.4 de carbono, 1.5 n-octano, 8.12 acetato de vinilo, 8.12 cetonas , 1 1 .5 campo magnético, 8.6 campos inducidos, 8.6, 8.7 indice 1052 carbono 13, 8.12 constante de acoplamiento, 8.9 corrimiento de la escala, 8.7 cuarteto, 8.10 desplazamiento químico, 8.7 desplazamientos químicos (tablas), 8.7
diagramas de kbol, 8.11 doblete, 8.10 y efecto inductivo, 8.7 efectos anisotrópicos, 8.7 e identificación de estructuras, 8.13 inclinación, 8.10 integración, 8.13 intercambio químico, 8.10 inversiones de spin, patrones de desdoblamiento, 8.10 protección y desprotección, 8.6 protones arílicos, 8.7, 10.3, 10.7, 10.10 protones bencílicos, 10.3 protones
equivalentes, 8.8 regla n 1, 8.9 singulete, 8.10, 21.7 spin nuclear, 8.6 TMS en, 8.6-8.7 triplete, 8.10 de R M N del carbono 13, 8.12 de ultravioleta, 21.2-21.4 aldehídos insaturados, 21.3 compuestos aromáticos, 2 1.3 óxido de mesitilo, 21,2 polienos, 2 1.3 n-propil-amina, 8.5 transiciones electrónicas, 21.2-21.4 tripropil-amina, 8.5 espectrometría de
masas, 21.8 esquemas de fragmentación, 2 l . 11 ion molecular, 21.8 ion-radical, 21.8 isótopos, 21.10 pico base, 21.8 pico M S 2 , 21.10 pico "18, 21.11 transposición de McLafferty , 2 1.1 1 tabla con resumen, 21.1 1 espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear acoplamjento spin-spin, 8.9 alineamiento paralelo y antiparalelo, 8.6 áreas bajo los
picos, 8.8 prfitección y desprotecr:i6n, 8.6 infrarroja, 8.1 absorcih C-C, 8.5 absorción C-C y C---H arílica, 10.3 absorción C = C y C = CH, 8.5 absorción C-C y C d X , 8.5, 9.4 absorción C-H, 8.5 absorción C--N. 8.5, 15.4 + absorción C-0, 8.5 absorción C = O , 8.5, 11.5, 13.2 absorción N-H, 8.5, 15.4 absorción O-H, 8.5 carta de correlación, 8.5
descripción de espectros, 8.3, 8.4 en la identificación de estructuras, 8.13 región dactiloscópica, 8.5 y enlace de hidrógeno, 8.5, 12.3 esperma de ballena, 20.1 estabilización por efecto inductivo, 5.6 por resonancia, 2.9, 10.6 y acidez, 12.8 y basicidad de aminas, 15.6 del catión alilico, 5.7 del catión bencílico, 5.7 estado basal, 2.2 estado excitado, 2.2 de
transición, 5.5 en adiciones a alquenos, 9.7 en la reacción E2, 5.9 en reacciones por radicales libres, 6.4, 6.5 en reacciones S,1, 5.6 en reacciones S,2, 5.5, 5.8 energía, 5.5 relación entre reactivos y productos, 6.5 y reacciones exotérmicas o endotérmicas, 6.5 de oxidación del carbono, 7.13 del etileno, 2.4 singulete, 21.7 vibracional, 8.3 y espectros de
UV, 2 I . 1 estados vibracionales, 8.3, 8.4 éster acetoacético a partir de acetato de etilo, 14.9 acidez, 11.17, 14.1 bromo-malónico, 15.5 malónico acidez, 14.1 en adiciones de Michael, 14.10 alquilacicin, 14.1, 14.2, 14.4 enolato. 14.1, 14.2 hidrólisis, 14.2 reacción con bases, 14.1, 14.2 reacción con urea, 13.1 1 reacción con bases, 14.3 reacción con
halogenuros de alquilo, 14.3, 14.4 ésteres (véanse ceras; éster malónico; ésteres inorgánicos; grasas; lactonas), 13.I , 1 3.5 acidez, 14.1 a partir de ácidos carboxílicos, 7.12, 12.9, 13.2 activados, 19.8 por adición de Michacl. 14. I O indice a partir de anhídridos de ácido, 13.4, 13.5 a partir de alcoholes, 7.12, 13.5 aríiicos,13.3, 13.5 a partir de
carboxilatos, 7.12, 12.7, 13.5 condensaciones, 14.8,14.10 espectros de infrarrojo, 8.5, 13.2 espectros de RMN, 8.10, 13.2 estructuras en resonancia, 14.1 fenílicos, 10.13, 12.10, 13.3, 13.4,13.5 fosfito, 7.7 a partir de halogenuros de ácido, 13.3, 13.5, 13.13 a partir de halogenuros de alquilo, 5.1 1 hidrólisis ácida, 12.4, 13.5 inorgánicos , 7.7, 7.12
nomenclatura, 3.3, 13.5, p. 976 propiedades, 13.5 estradiol, 20.7 estrógenos, 20.7 estrona, 10.1, 20.7 estricnina, 4.10, 15.11 esterificación (véuase ésteres), 7.12, 12.9 de azúcares, 18.8 esteroides, 20.1, 20.7 biosíntesis, 20.5, 20.7 conformación, 20.7 nomenclatura, 20.7 estereoisómeros, 4.1 estereoquímica, 4.1 de adiciones a alquenos, 9.10-9.13 de
halogenaciones por radicales libres, 6.3, 6.4 de la hidrogenación, 9.13 de la reacción de Diels-Alder, 9.16 de polímeros, 9.17 de reacciones E l , 5.9 de reacciones E2, 5.9 en reacciones electrocíclicas, 17.3 en reacciones sigmatrópicas, 17.4 de reacciones SN1, 5.6 de reacciones S,2, 5.5 de reacciones SNi, 7.7 estireno, 10.1, p. 964 a partir del
benzaldehído, 1 1.12 polimerización, 9.17 estructura atómica (véuase orbitales atómicos), 1.1 primaria, 9.17, 19.12 secundaria, 9.17, 19.2 electrónica (véuase orbitales atómicos), 1.1-1.3 estructuras en resonancia, 2.9 etanal (véuase acetaldehído), 11.1 etanamida (véuase acetamida) , 13.9 etano (véuase alcanos), 2.4, 3.3 a partir del etileno, 9.13, 9.4 a
partir del óxido de etileno, 7.16 cloración, 6.4 1053 conformaciones, 4.3 en la síntesis del dacrón, 13.7 en poliuretano, 11 . I 3 orbitales, 2.4, 2.5 reacción con aldehíd.x, 11.9 etanol (véuase alcoholt S) , 3.1, 7.1 a partir de bromo-r tano, 5.4, 5.5 acidez, 7.10, 12.7 como aditivo de la gasolina, 3.5 combustión, 7.13 constante dieléctrica, 7.13 conversión a
éter dietílico, 7.14 de reacciones, 13.13 deshidratación, 7.5, 7.8 desnaturalizado, 7.5 en el test del yodoformo, 11.18 enlace de hidrógeno, 1.10 oxidación biológica, 7.13 por fermentación, 7.4 preparación comercial, 7.4 propiedades, 6.9 reacción con ácido acético, 7.11 reacción con sodio, 14.2 reacción con amoníaco, 13.5 reacción con reactivos de
Grignard, 7.4, 13.5 reactividad, 13.1,13.5 reducción, 13.5 saponificación, 13.5 síntesis, 13.13 tabla con resumen, 13.13 transesterificación, 13.13 utilidad en síntesis, 13.13 etano-nitrilo (véuase acetonitrilo), 13.12 etano-tiol, 7.18 etanolamina (véuase 2-amino-l-etanol), 15.5, 20.3 etanolatos, p. 977 etapa determinante de la velocidad, 5.6 limitante de la
velocidad, 5.6 eteno (véuase etileno), 3.2, 9.2 t-butil-metílico, como aditivo de la gasolina, 3.5 éter dimetílico (véuase éteres), 1.10, 2.6, 3.1, 7.3 etílico (véuase éter dietílico), 7.3 metil-n-propílico (véuase éteres), 5.4 éter dietílico (véuase éteres), 7.3 como disolvente para reactivos de Grignard, 6.9 peróxidos en el, 6.6 preparación, 7.14 propiedades, 7.2,
7.3 reacción con yoduro de hidrógeno, 7.15 éteres (véuase éter dietílico), 2.6, 7.1 a partir de alcoholes, 7.12 a partir de alquenos, 9.9 a partir de halogenuros de alquilo, 5.4, 5.1 1, 1054 índice 7.14, 7.15 arflicos, 7.14, 10.13 auto-oxidación, 6.6 cíclicos, 7.2 como anestésicos, 7.14 como disolventes de reactivos de Grignard, 6.9 enlace, 2.6, 7.1 espectros
de infrarrojo, 8.5 espectros de masas, 21.1 1 espectros de RMN, 8.10 fenflicos , 7.15 momentos dipolares, 7.2 nomenclatura, 7.3, p. 976 preparación, 7.14 propiedades físicas, 7.3 protonación, 7.15 reacciones de sustitución, 7.15 reactividad, 7.1 5 ruptura, 7.1 5 síntesis de Williamson, 7.14, 18.8 solubilidad, 7.2, 7.3 etil-amina (véase aminas), 15.3, 15.5
etil-benceno (véase alquil-bencenos) a partir de acetofenona, 11.14, 11.15 halogenación, 6.5, 10.13 oxidación, 10.13 etilenglicol (véase 1,2-etanodiol), 7.3, 9.14 etileno (véase alquenos), 3.3, 9.2 a partir de etanol, 7.8 conversión a ciclobutano, 17.2 en la reacción de Diels-Alder, 17.3 enlace, 2.4, 9.1 estados excitados, 2.4 hidrogenación, 3.1, 9.6
orbitales, 2.4, 17.2 polimerización, 9.17 por reacci6n de craqueo, 3.5, 6.6 reacciones de adición, 9.6, 9.10, 9.11 etil-malonato de dietilo, 14.2 etil-metil-malonato de dietilo, 14.2 etil-oxirano, 7.3 etino (véuse acetileno), 3.3 etóxido de sodio (véase ion etóxido), 7.10 explosivos, 7.12 FAD 19.14 Faraday, 1O. 1 fármacos, sulfa, 13.11 Farnesol, 20.5 fases de
ondas, 2.1 de orbitales, 2.1 fenantreno (véase compuestos aromáticos), 10.1,16.1 oxidación, 16.4 reacciones, 16.5 fenil-acetileno, 9.3 fenil-acetonitrilo, 13.13 Fenil-alanina (fern), 19.1, 15.5 benzoil-propanona o benzoiI-acetona, 14.9 4-fenil-butanoato de etilo, 13.5 1-fenil-2-butanol, 7.8 4-fenil-3-buten-2-ona, 14.6 N-fenil-carbamato de fenilo, 13.11 fenil-
cetonas conversión a alquil-bencenos, 10.9, 11.14, 11.15 por reacción de Friedel-Crafts, 10.9, 11.2, 13.3 fenil-cetonuria, 19.1 fenil-etil-cetona, 10.9 2-fenil-etil-amina, 13.13 (3-fenil-etil-amina, 15.1 fenil-hidrazina, 1 1.11, 1 l . 12 3-fenil-propanal, 1 1.2 2-fenil-2-propanolI 13.3 etil-fenil-cetona, 13.3 P-fenil-propionaldehido,11,l 2-fenil-piridina, 16.7 fenil-
tiohidantoína, 19.7 fenobarbital, 13.11 fenol (véase fenoles), 7.10, 10.1 a partir de &teres, fenflicos, 7.15 a partir del ácido benceno-sulfónico, 10.16 acidez, 7.10 anillo activado, 5.5, 10.10 como antiséptico, 7.10 esterificación, 13.3, 13.4, 13.5 reacción con anhídridos de ácido, 13.4 reacción con halogenuros de ácido, 13.3 reacción con isocianatos,
13.11 sustitución aromática, 10.10 fenolatos, Apéndice fenoles (véuse fenol), 10.13 a partir de halogenuros de arilo, 10.15 a partir de sales de diazonio, 10.14 acidez, 10.13, 12.5 como inhibidores de radicales libres, 6.7 en reacciones de acoplamiento, 10.14 esterificación, 10.13 nomenclatura, p. 974 oxidación, 10.13 reacción de Kolbe, 10.13 reacción
de Reimer-Tiemann, 10.13 reactividad, 10.13 fenolftaleína, 21.6 fermentación, 7.4 feromonas, 20.6 de áfidos (pulgones), 9.1 de insectos, 20.6 fibrinógeno, 19.11 fibroina de la seda, 19.12 índice Fischer, Emil, 4.6, 18.9, 19.8, 19.14 en espectroscopía de masas, 21.11 fisión (Y, flavina adenina dinucleótido, 19.14 flavona, 21.5 flavonol, 21.5 flechas con
doble cabeza, para resonancia, 2.9 cruzadas, para momentos dipolares, 1.8 curvadas, para desplazamientos electrónicos, 1.7 de anzuelo, para desplazamientos de un electrón, 1.7 dobles, para equilibrio, 2.9 fluido etílico, 3.5 flúor electronegatividad, I .3 enlace de hidrógeno, 1.9 reacción con alcanos, 6.2 reacción con alquenos, 9.1 1 formaldehído
(véase aldehídos), 1l . I , 1 l . 3 en reacciones de Grignard, 6.9, 7.4, 11.13 estructuras enresonancia, 2.9 reacción de Cannizzaro, 14.8 reactividad, 11.6, 11.7 fluoresceína, 21.7 fluorescencia, 21.7 fluoro, como prefijo, 3.3 fluoro-benceno, a ?>Air de sales de diazonio, 10.14 fluoruro de hidrógeno, acidez, 12.7 forma de bote del ciclohexano, 4.5 forma de
silla del ciclohexano, 4.5 formalina, 11.2, 11.7 formiato de sodio, 12.6 fórmula empírica, 1.5 estructural, 1.5 molecular, 1.5 fórmulas condensadas estructurales, 1.5 de bolas y varillas, 4.3 de Haworth, 18.4 de Kekulé, 2.9, 13.9, 16.2 de Lewis, 1.4 de líneas, 9.16, 20.1 de polígonos, 1.5 dimensionales, 4.3 empíricas, 1.5 estructurales, 1.5 generales, 2.5.
3.2 moleculares, 1.5 para alcanos, 3.2 para alquenos, 3.2 para alquinos, 3.2 para cicloalcanos, 1.5, 3.2 paréntesis en, 1.5 químicas, 1.5 1055 fosfato de dihidroxiacetona, 11.17 6-fosfato de fructosa, 11.17 3-fosfato de gliceraldehído, 11.17 6-fosfato de glucosa, 11.17 fosfato de piridoxilo, 19.14 fosfoglicéridos, 20.2 fosfolípidos, 15.7, 20.3, 20.4 fosgeno,
13.13 fotografía, 10.13 fotoinducción, de reacciones pericíclicas, 17.2, 17.3 fotólisis, 9.12 fotones, 8.1 fracción gaseosa, a partir del petróleo, 3.5 frecuencia, (Vj,8.1 Friedel, Ch., 10.9 fructofuranosa, 18.4 fructosa (véuse monosacáridos), 18.1 ciclación, 18.4 como azúcar reductor, 18.6 conversión a glucosa, 18.6 en la sacarosa, 17.5, 18.10 ftalimida
(véase síntesis de Gabriel de la ftalimida) a partir del anhídrido ftálico, 13.11, 15.5 acidez, 15.5 fuerza de London, 1.9 de van der Waals, 1.9, 3.4 fuerza de acidez, l . 10 básica, l . 10 de alcóxidos, 7.10, 14.1 de minas, 1.10, 15.6 de la anilina, 15.6 de carbaniones, 6.9, 12.7 de iones amida, 9.1, 14.1 de nucleófilos, 5.10 de la piridina, 15.6, 16.7 del pirrol,
16.9 de reactivos de Grignard, 6.9, 6.11 factores que la afectan, 12.7, 15.6, 15.7 de Acidos alquil-carboxílicos(véase aCidos carboxílicos) de ácidos benzoicos sustituidos, 12.8 de alcanos, 12.7, 14.1 de alcoholes, 7.10, 12.8 de alquenos, 12.7 de alquinos, 9.1, 12.7 del amoníaco, 9.1 de diácidos, 12.11 de distintas clases de compuestos, 12.5 de fenoles,
7.10, 7.12, 12.8 de halogenuros de hidrógeno, 7.6 de hidrógenos en (Y, 11.16, 14.1 de sulfuros, 7.17 factores que la afectan, 12.7 Fukui, K.,17.1 1056 indice furaldehí¿o, p. 974 furano, 16.1, 16.9, 18.4, p. 966 furanosa, 18.4 furfural, p. 974 galactosa (vkuse monosacáridos), 18.1, 18.3 en la lactosa, 18.3 galactosemia, 18.10 gas hilarante, 7.14 natural,
1.1, 3.5 noble, configuración electrónica, 1.4 gasificación del carbón, 3.5 gasoil, 3.5 gasohol, 3.5 gasolina, 3.5 gelatina, 19.12 gem-dihalociclo-propanos, 9.12 gem-dioles, 11.7 geranial , 20.5 geraniol, 20.5 gliceraldehído, 4.6 a partir del propenal, 11.9 (+) JJ (-), 4.7, 18.3 conversión a ácido glicérico, 18.3 conversión a ácidos tartáricos, 18.3 D y L, 18.3
en la determinación de la configuración, 4.8, 18.3 glicerina (véase glicerol), p. 973 glicerol en el gliptal, 13.7 a partir de triglicéridos, 13.5, 20.1 glicina (gli), 19.1, 19.12 en Ics ácidos biliares, 20.7 glicógeno, 18.1,18.11 glicoles (véase dioles), 7.3 glicolípidos, 18.11 glicoproteínas , 19. I 2 glicósidos, 18.5, 18.10 gliptal, 14.4 globinas, 19.12 globulinas,
19.12 glucitol,18.7 glucopiranosa, 18.4 glucopiranósidos, 18.5 glucosa (véase monosacáridos) , 18.1, 18.3, p. 807 a - D , 18.4 a partir de almidón y maltosa, 18.10 anómeros, 18.4 6-D, 18.4 como azúcar reductor, 18.6 configuración absoluta, 18.9 conformación, 18.4 ciclación, I .8, 18.4 determinación en la estructura, 18.9 en la amigdalina, 11.9
fermentación,19.8 metabolismo, 18.I mutarrotación, 18.4 oxidación, 6.6, 18.6 pentaacetato, 18.8 proyección de Fischer, p. xxx reducción, 18.7 rotación específica, 18.4 ruptura oxidativa, 18.9 solubilidad, 1.10,18.1 glucósidos (véuase glicósidos), 18.5, 18.8 glucurónidos , I 8.7 glutamato monosódiso, 12.6, 19.3 glutamina (glu), 19.1, 19.3 glutaraldehído,
p. 978 glutatión,19.14 graduación, y contenido alcohólico, 7.13 grafito, p. grasa animal (véuase grasas) grasas (véase triglicéridos), 3.4, 20.1 a partir de aceites vegetales, 9.13 autooxidación, 6.6 saponificación, 13.5, 20.2 Grignard, Victor, 6.9 grupo activante en el benceno, 10.10, 10.11 grupo amilo, p. 960 amino, 2.5, p. 967 arilo, p. azo, p. 967
bencilo, 5.7, 10.1 benzo, p. 977 benzoilo, 12.1, p. 977 butilos, t-butilo, ter-butilo, terciario (véuanse grupos butilo; butiio), 3.3, p. carbonilo, 2.6, 11.3 carboxilo, 1.10, 3.3, 12.1 ceto, 3.3 cinamilo, p. 967 desactivante en el benceno, 10.10, 10.11 etenilo, p. 962 etilideno, p. 962 etinilo, p. 962 etilo, 3.3 espectros de KMN, 8.6 fenilo, 3.3, 10.2, p. 964 gem-
dimetil, 8.5 hidrofílico, 7.2 hidrofóbico, 7.2 hidroxilo (véame alcoholes; fenoles), 2.5 isoamilo, p. 960 isobutilo , 3.3 isopentilo, p. 960 isopropilideno, p. 962 isopropilo, 3.3 metileno, 3.3, 9.2, p. 962 indice metilo, 3.3 neopentilo, p. 960 nitro, 2.9, 3.3 como director mefa, 10.10 nitroso, 15.10, p. 967 pentilo, 3.3 propenilo, p. 962 n-propilo, 3.3 sulfhidrilo
(véase tioles), 7.18 tiol, 7.18 en cisteína, 18.10 en coenzima A, 13.6 tiourea, 19.7 toluil, 10.1, p.964 vinilo, 9.2, p. 964 grupos activantes en el benceno, 10.10, IO. 11 alcoxilos, 2.5, 7.3, p. 967, alquenilos, 3.4, 9.2, p. 964 alquilos, 2.5 de cadena continua, 3.3 como directores orto, para, 10.10 efecto inductivo de, 5.6, 9.13, 10.10 nomenclatura, 3.3, p. 960
ramificados, 3.3 butilos, 3.3 desactivantes, en el benceno, 10.10, 10.11 eclipsados, 4.3 etoxilo, análisis de, 7.15 fosfato en ADN, 16.11 en ATP, 16.11 en azúcares, 11.17 funcionales, 2.5 metoxilos, análisis de, 7.15 prostéticos, 19.12, 19.14 salientes, 5.4 en alcoholes, 7.5, 7.6 en compuestos carbonílicos, 13.1 en ésteres inorgánicos, 7.7, 7.12 en éteres,
7.15 guanidina, 3.1, 13.11 guanina, 16.11 guanosina, 16.11 gulosa,18.3, 18.9 determinación de estructura, 18.9 gutapercha, 9.17 H , 1.7 como calor de combustión, 3.5 como calor de hidrogenación, 9.13 como calor de reacción, 1.7, 5.5 hu, 6.4, 8.4 H-ácido, halobencenos (véase halogenuros de arilo), 21.6 halogenación a, 11.18, 13.3 A H , 1057 alílica,
6.5 alquil-bencenos, 6.4, 6.5, 10.13 bencílica, 6.4, 6.5 con NBS, 6.8, 6.9 de ácidos carboxílicos, 13.3 de alcanos, 1.7, 3.4, 6.1, 6.5 de aldehídos, 11.17 de alquenos y alquinos, 9.11 de bencenos sustituidos, 10.8, 10.10, 10.11 de cetonas, 1 l . 18 de cloruros de ácido, 13.3 de dienos, 9.15 de heterociclos aromáticos, 16.7 de metil-cetonas, I l . 18 de la
anilina del benceno, 10.10 del etano, 6.6 del isobutano, 6.4 del metano, 1.7, 3.4, 6.1, 6.4 del naftaleno, 16.5 del nitrobenceno, 10.13 del propano, 6.4, 6.5 del propeno, 6.4 electrofílica, 9.11, 10.9 por radicales libres, 1.7, 3.4, 6.1, 6.5 por radicales libres selectiva, 6.5 halógenos (véase halogenación) adición mixta a alquenos, 9.11 como directores orto,
para, 10.10 polarización, 9.1 1, 10.9 reactividad de radicales libres, 6.2, 6.5 halogenuros de acilo (véase halogenuros de ácido de alilo, 5.6 por halogenación, 6.4 reacción con enaminas, 14.5 reacciones de sustitución, 5.7 de alquilo, p. 169 a partir de alcanos, 6.1, 6.5 a partir de alcoholes, 7.5, 7.6 a partir de alquenos y alquinos, 9.7, 9.10, 9.11 a partir
de éteres, 7.15 conversión a alcoholes, 5.4, 5.5, 5.7, 5.1 1, 7.4 conversión a alquenos, 5.4, 5.8, 5.11, 9.5 conversión a alquinos, 9.5 conversión a éteres, 5.4, 5.11, 7.14 enlace, 5.1, 5.2 espectros de infrarrojo, 8.5 espectro de RMN, 8.7, 8.10 impedimento estérico, 5.5, 5.10 nomenclatura, 3.3, 5.3 primarios, secundarios, terciarios, 5.3 propiedades físicas,
5.2, 7.2 reacción con ácidos de Lewis, 10.9 reacción con alcoholes, 5.6 1058 / fndice reacción con alcóxidos, 5.9 reacción con amoníaco y aminas, 15.5, 15.9 reacción con agua, 5.6 reacción con bases, 5.8 reacción con benceno, 10.9 reacción con carboxilatos, 5.11, 12.7, 13.5 reacción con cupratos, 6.10 reacción con cianuro, 5 S , 5.11, 13.12, 15.7
reacción con enaminas, 14.5 reacción con enolatos, 14.1, 14.2-14.4 reacción con ftalimida, 15.5 reacción con iones sulfuro, 5.11, 7.18 reacción con litio, 6.10 reacción con magnesio, 6.9 reacción de Wittig, 11.12 reacciones competitivas, 5.4, 5.11 reacciones de eliminación, 5.4, 5.8-5.11, 9.5 reacciones de sustitución, 5.4, 5.5-5.8, 5.11 reacciones S,1,
5.6, 5.7, 5.10 reacciones S,2, 5.5, 5.8, 5.10, 5.11 reactividad, 5.4, 5.5, 5.7-5.9,, 5.11 reactivos de Grignard a partir de, 6.9 síntesis de Gabriel, 15.5 solvólisis, 5.6 tabla con resumen de reacciones, 5.1 1 toxicidad, 5.1, 7.14 utilidad en síntesis, 5.1 1 de alquilo primarios (véase halogenuros de alquilo) de alquilo secundarios (véuse halogenuros de alquilo)
de alquilo terciarios (véuse halogenuros de alquilo) de arilo, p. 169 a partir de sales de diazonio, 10.14 conversión a arilaminas, 10.15 conversión a fenoles, 10.15 reactividad, 5.1, 10.15, 16.7 reactivos de Grignard a partir de, 6.9 de hidrógeno acidez, 7.6, 12.7 reacción con alcoholes, 7.6 reacción con alquenos, 9.7, 9.8 reacci6n con alquinos, 9.7
reacción con compuestos carbonílicos a$insaturados, 11.19 reacción con dienos, 9.15 reacción con éteres, 7.10 de metilo (véuase halogenuros de alquilo), 5.3 ausencia de reacciones S,1, 5.6 momentos dipolares, 5.2 propiedades físicas, 5.2 reacciones S,2, 5.5 de vinilo, p. 169 espectros de RMN, 8.8, 9.4 a partir de alquinos, 9.7 polimerización, 9.17
reacciones de eliminación, 9.5 reactivos de Grignard a partir de, 6.9 fénicos, como ácidos de Lewis, 10.9 sustitución electrofílica, 10.10 a partir de tolueno, 6.5 bencílicos, 5.7 nucleofílica, 10.15, 16.7 reacción con agua, 5.7 reacción con carboxilatos, 13.5 reacción con enaminas, 14.5 reactividad, 5.7 organomagnésicos (véunse reactivos de Grignard;
reactivos de litio; etc.) organometálicos (véase reactivos de Grignard; reactivos de litio) 6.1, 6.8, 6.9 nomenclatura reacción con ácidos y agua 6.1 1 halogenuros de ácido a partir de ácidos carboxílicos, 13.3 en la reacción de Friedel-Crafts, 10.9, 11.2, 13.3 espectros de infrarrojo, 13.2 espectros de RMN, 13.2 halogenación en a , 13.3 hidrólisis, 13.3
nomenclatura, 13.3, p. 973 reacción con alcoholes, 13.3, 13.5 reacción con aminas, 13.3, 13.7, 15.8 reacción con benceno, 10.9, 11.2, 13.3 reacción con carboxilatos, 13.3 reacción con enaminas, 14.5 reacción con organometálicos, 13.3 reactividad, 13.3 reducción, 13.3 síntesis, 13.13 tabla con resumen de reacciones, 13.13 utilidad en síntesis, 13.13
halohidrinas, 7.16, 9.12, 10.13 helio, 1.1, 3.5 Hell-Volhard-Zelinsky,reacción de, 13.3 hemiacetales, 11.8, 11.9 de monosacáridos, 18.4, 18.5 hemiacetales y acetales cíclicos, 11.8, 18.4 hemicetales, (vease hemiacetales) heme, 16.9, 19.12 hemoglobina, 19.11, 19.12 y anemia celular falciforme, 19.12 heparina, 18.11 heptano (véuse alcanos), 3.3 craqueo
y reformado, 3.5 y número de octano, 3.5 2-heptanona, 14.3 herbicidas, 10.16 heroína, 16.11 Hertz (Hz), 8.1 heteroátomo, 16.1 hdice hexaclorofeno, 7.10 hexa, como prefijo, 3.3 2,4-hexadieno, 9.15 hexametilendiamina, 13.10 hexametilentetramina, 15.7 hexanamida, trasposición de Hofmann, 15.5 hexano, 3.3 1,6-hexanodiol, 13.5 3-hexanona, 11.17
1,3,5-hexatrieno, 9.2 ciclación, 17.3 orbitales pi, 17.2 n-hexilresorcinol, 7.18 hexosa, 17.3 hexulosa, 18.3 híbrido en resonancia, 2.9 hidratación de alquenos, 7.4, 9.8, 9.9, 9.10 de alquinos, 9.8 de compuestos carbonílicos, 11.7 hidrato de cloraldehído, hidrato de formaldehído, 1l .2 hidratos, 11.7 hidrazina reacción con compuestos carbonílicos, 11.11,
11.12 en la reducción de Wolff-Kishner, 11.14 hidrazonas, 11.11, 11.12 hidro, como prefijo, p. 967 hidroboración hidrocarburos (véase alcanos; benceno), 3.1 como combustibles, 3.5 saturados, 3.1 hidrocortisona, 20.7 hidrogenación calor de, 9.13, 10.7 catalítica (véase hidrogenación), 9.13 catalizadores, 9.13 de aldehídos, 11.14 de alquenos, 3.1,
9.13, 9.14 de alquinos, 3.1, 9.13 de cetonas, 7.4, 9.13, 11.14 de ésteres, 13.5 de grasas y aceites, 9.13 de nitrilos, 9.13, 13.13 de la tetralina, 16.5 del benceno, 3.1, 9.13, 10.4 del ciclopropano, 4.4 del monóxido de carbono, 6.6 del naftaleno, 16.5 diagrama energético, 9.13 estereoquímica, 9.13 hidrógeno abstracción, 6.1, 6.3, 6.4 longitud de enlace, 1.2
gaseoso (véase hidrogenación), 9.13 orbitales, l. 1, 2.2, 2.3 1059 hidrógenos alfa acidez de, 11 . 16, 14.1 ftalato ácido de 2-butilo, 13.5 hidrogenólisis, 13.5 hidrólisis, 13.3 amidas, 13.9 anhídridos de ácido, 13.4 carbohidratos, 18.1 epóxidos, 7.16 ésteres, 12.4, 13.5 Csteres malónicos, 14.2 halogenuros de ácido, 13.3 nitrilos, 12.4, 13.12 productos de
Grignard, 6.9 proteínas, 19.1, 19.8 rextivos de Grignard y de litio, 6.11 triglicéridos, 13.5, 20.1 hidroperóxidos, 6.6 hidroquinonas, 6.6, 10.13, p. 974 hidroxi, como prefijo, 7.3, p. 973 hidroxiácidos a partir de cianohidrinas, 11.9 lactonas a partir de, 13.6, 18.9 polikesteres, a partir de, 13.6 hidroxaldehídos ciclación, 11.8, 18.4 deshidratación, 14.6 por
condensación, 14.6 3-hidroxibutanal, 14.6 2-hidroxicetonas, oxidación, 7.13 3-hidroxi-3-fenilpropanal,14.6 hidróxido de N,N-dimetil-piperidinio,15.10 hidróxidos de amonio cuaternario, 15.0 hidroxilamina, 1l. 11 4-hidroxi-2-pentanona, 11.19 2-hidroxipropanoamida, 13.5 hidruro de litio y aluminio 1i .14 adición 1,2- frente a 1,4-, 11.20 de tri-t-
butóxialuminio y litio, 13.3 reacción con ácidos carboxílicos, 12.10 reacción con aldehídos y cetonas, 11.14 reacción con Csteres, 13.5 reacción con halogenuros de ácido, 13.3 reacción con nitrilos, 13.13 hidruros (véame hidruro de litio y aluminio, borohidruro de sodio) metálicos (vénnse hidruro de litio y aluminio; borohidruro de sodio), 1l . 14 hierba
del gato, gatera, 13.6 hierro (Fe), ion, en oxidaciones biológicas, 6.6 hiperconjugación, 5.6, 6.4 hipo, 10.13 histidina (his), 19.1, 19.12 histonas, 19.1 hoja beta, 19.12 hoja plegada, 19.12 hollín, 3.4 Hofrnann, R., 17.1 1060 indice HOMO,17.1, 21.3 homólisis, 6.9 hormona de la hipófisis (pituitaria), 19.1 hormonas (véase cortisona), 19.11 de la tiroides,
5.1, 19.10 prostaglandinas y , 20.4 sexuales, 10.1, 20.7 Hiickel, E., 10.7 hulla, 3.4 alquitrán, 3.5, 10.2 gas de, 3.5 gasificación, 3.5 licuefacción, 3 . 5 idosa, 18.3 iluros, 1I . 12 de fosfonio, 11.12 imágenes especulares, 4.6 imidas, 13.11 imidazol, 16.6, p. 966 en hemoglobina, 19.12 iminas, 11.10, 15.9 reducción de, 15.5 impedimento estérico en
esterificación, 12.9 en reacciones E2, 5.1 1 en reacciones S,1, 5.6 en reacciones S,2, 5.5 en reactividad de cetonas, 11.6 en reducciones con hidruros metálicos, 1 I , 14 y adiciones 1,4-, 1I . 19 y formación de carbocationes, 5.6 inclinación de picos en RMN, 8.10 indicadores, 21.6 ácido-base , 2 1.6 indigo, 1 .5 indol, 16.7, p. 966 indoxilo, 21.5 ingeniería
genética, 16.11 inhibidores de radicales libres, 6.7 iniciadores de radicales libres, 6.7 inositol, 4.10 insecticidas, 5.1, 9.16 insulina, 19.1 1 interacciones axial-axial, 4.5 interacciones dipolo-dipolo, I , 9 intercambio químico, 8.7 intermediario, definición, 5.6 intermediarios puenteados, 9.9 inversión de Walden. 5.5 invertasas, 18.1 O ion acetato (véase
carboxilatos), l . 10 nucleofilia, 5.11 reacción con bromuro de bencilo, 12.7 anilinio, 15.6 bencenonio, 1O. 9 bicarbonato, reacción con ácidos carboxflicos, 12.5 bromonio, 9.11, 10.9 t-butóxido (véase alcóxidos) como base, 5.11 reacción con yodometano, '7.15 en reacciones de eliminación, 5.9, 9.5 carbonato, 2.9 cianuro reacción con aldehídos y
cetonas insaturados, 11.20 reacción con halogenuros de alquilo, 5.5, 15.7, 13.12 citrato , 13.8 dimetilamonio, 13.9,15.1 etóxido (véase alcóxidos), 7.10 reacción con malonato de dietilo, 14.1, 14.2-14.9 fenóxido, 10.13 estabilización por resonancia, 7.10, 12.8 a partir de fenol, 7.1O reacción con bromoetano, 7.15 reacción de Kolhe, 1O. I 3 halonio, 9.11
hidronio, 7.6 hidróxido (véanse bases; hidrólisis; saponificación) en la condensación aldólica, 14.6 en la reacción de Cannizzaro, 14.8 reacción con ácidos carboxílicos, 12.5 reaccibn con halogenuros de alquilo, 5.4, 5.5, 5.9, 5.11 reacción con fenol, 7.10, 12.5 isopropóxido (véase alcóxidos) benzoato, estabilización, 12.8 carbonio (véase carbocationes),
5.6 dipolares, 19.2,19.3 halogenuro como grupos salientes, 5.4, 7.5, 13.1 nucleofilia, 5.10 iminio, 11.10, 14.5 metóxjdo (véase alcóxidos) molecular, 2 1 .8 nitronio, 7.12, 10.9 oxaloacetato, 13.8 oxonio, 7.6 piridinio, 16.7 plata en fotografía, 1O . 13 en el reactivo de Tolfens, 11.16 sulfuro, 5.11, 7.17 propóxido, (véase alcóxidos), 7.15 ionización, de ácidos
débiles, l . 10 ion-radical, 21.8 iso, como prefijo, 3.3 isobutano (véuase metil-propano), 6.4 indice isobutileno (véuse metil-propeno) 5.4, 9.2, p. 961 isocianato de fenilo, 13.11 isocianatos, 13.11,15.5 isoleucina (ile), 19.1 isomaltosa, 18.11 isomería cis, fruns, 4.1 estereo, 4.1 estructural, 3.1 geométrica, 4.1-4.3 óptica, 4.7 isómeros estructurales, 3.1
isómeros geométricos a partir de epóxidos, 7.16 a partir de reacciones E2, 5.9 a partir de reacciones electrlícíclicas, 17.3 cis y trans, 4.1, p. 962 como diastereómeros, 4.9 de alquenos, 4.1, 9.2, p. 962 de compuestos cíclicos, 4.2, 4.3, 4.5 de epóxidos, 7.16 (E)y (Z), 4.1, 21.11 en la hidroboración, 9.10 requisitos para, 4.11 ópticos, 4.7 isoniazida, 16.11
isooctano, 3.5 isopreno, 9.2, p. 961 polimerización, 9.17 en terpenos, 20.5 isopropil-amina, 15.10 isopropil-benceno, 10.9, 10.13 isopropiliden-ciclohexano,11.12 isoquinolina, 16.8, p. 966 isotiocianato de fenilo, 19.7 isótopos abundancia natural, 21.1O en los espectros de masas, 21.10 IUPAC, sistema de nomenclatura, 3.3, p. 959 jabones, 13.5, 20.2
jalea de petrolato, 3.5 juglona, 21.5 KO,1.10 Kb,1.10 Kekulé, Friedrich August, 2.9, 3.1, 10.5 Kiliani-Fischer, síntesis de, 18.9 Kiliani, Heinrich, 18.9 Knoevenagel, condensación de, 14.7 Kodel, 13.13 1061 1 como prefijo, 18.3 L como prefijo, 4.7 , , ,X 21.2 lacrimógenos, 5.3 lactamas, 13.8, 13.11 en ADN, 16. I 1 en péptidos, 19.10 lactato de etilo, 13.5
lactidas, 13.6 lactonas, 13.6 de ácidos aldónicos, 18.6 lactosa, 18.1, 18.10 LAH (véase hidruro de litio y aluminio) lanosterol a partir del escualeno, 20.5, 20.6 distribución, 20.5 en la síntesis de esteroides, 20.5 lawsona, 21.5 lecitinas, 20.3 leucina, (leu), 19.1, 19.4 leucoíndigo, 21.5 levadura, 19.14 levulosa, 18.1 licopeno, 2 1.3 lignito, 3.5 limoneno, 9.1,
20.5 lípidos, 20.1 lipoproteínas, 19.12 lisina (lis), 19.1, 19.3 Lister, Joseph, 7.10 litio electronegatividad, 1.4 estructura electrónica, 1.2 reacción con halurogenuros de alquilo, 6.10 lixosa, 18.3 lombrices, 3.1, 15.7 longitud de cadena, de reacciones por radicales libres, 6.5-6.7 longitud de onda, 8.1, 21.1 LSD, 13.9,16.1 luciérnagas, 21.7 luciferina, 21.8
lucita, 9.17 LUMO, 17.1, 21.3 luz, 8. I , 21.4 polarizada en el plano, 4.7 ultravioleta, 8.1 como catalizador de radicales libres, 6.1, 6.7 m , como prefijo, 10.1, p. 965 macromoléculas, 9.17 madera, combustión de, 3.4, 6.6 malonato de dietilo (véase éster malónico), 14.1 maltosa, 18.10 mandelonitrilo, 11.9 1062 indice manosa (véase monosacáridos), 1
8.3, 18.4 determinación de estructura, 18.6-18.9 margarina, 9.13 marihuana, p. 313 masa a carga, relación (mie), 21.8 McLafferty, trasposición, 21.11 mecanismo de reacción, 5.5 melibiosa, 19.1 membranas celulares, 20.4 mentano, 11.2 mentol, 11.2, 20.1, 20.5 mentona, 11.2 meprobamato, 13.1I mercaptanos, 7.17 Merrifield, B., 19.8 mescalina, 15.1
mesitileno, p. 964 meta, como prefijo, 10.1, p. 965 metacrilato de metilo, 9.17 metaldehído, 11.3 metaloides, 6.8 metanal (véase formaldehído), 11.2 metano (véase alcanos), 3.3 a partir del carbón, 3.5 en el gas natural, 3.5 halogenación, 1.7, 3.4, 6.1-6.3, 6.4 orbitales, 2.4 metano1 (véase alcoholes), 7.2 acidez, 7.10 a partir de madera, 3.3, 6.6 a partir
de monóxido de carbono, 6.6 nitración, 7.12 reacción con cloruro de deuterio, 7.6 reacción con cloruro de sulfurilo, 7.12 reacción con sodamida, 7.5 toxicidad, 7.13 metanotiol, 7.17 metarrodopsinas, 21.4 N-metil-acetamida, 15.9 metil-acetileno, p. 961 metilación exhaustiva, 15.10 metil-amina (véase aminas), 15.3 basicidad, 1.10, 15.6 reacción con
cloruro de acetilo, 13.3, 15.8 N-metil-anilina, 15.10 p-metil-anilina, (vése p-toluidina) N-metil-benzamida, 13.9 2-metil-l,3-butadieno, (véase isopreno) (R)-2-metil-butanamida, trasposición, 15.5 metil-butano, (véase alcanos) metil-cetanos oxidación, 11.18 en la prueba del yodoformo, 1 l. 18 2-metil-ciclohexanoles, 4.3 2-metil-ciclohexanona, 14.5
metileno, 9.1 2 singulete , 9.12 triplete, 9.12 metileno-ciclohexano, 9.2, 11.13 metileno-ciclopentano, 9.14 metil-etil-cetona (véase butanona), 11.1, 11.4 I-metil-isoquinolina, 16.9 metil-oxirano, 7.3 2-metil-3-oxopentanoato de etilo, 14.9 3-metil-piridina, 16.7 2-metil-pirrolidina, 15.2 metil-propano (véuse alcanos), 3.1 metil-propeno (véase alquenos) a
partir de alcohol t-butílico, 7.8 a partir de halogenuros de t-butilo, 5.4, 5.8 polimerización, 9.17 N-metil-2-propiI-amina, 15.1 metionina (met), 19.1 2-metoxi-etanol, 7.16 mezcla racémica, 4.8 resolución, 4.7, 4.10 micelas de jabón, 20.2 Michael, adición de, 14.10 micr6metro (pm), 8.1 micrón (k),8.1 microondas, 8. I milpiés, 11.9 miltown, 13.11 modelos
de desdoblamiento (véuse espectroscopía de RMN), MSG, 12.6 mielina, 20.4 migración, en la trasposición pinacólica, 7.8 suprafacial, 17.4 milimicrón, (mp), 8.1 mirceno, 10.1 modificación racémica, 4.8 molécula tipo jaula, 17.2 moleculares antienlazantes 1,3-butadieno, 17.1 de benceno, 10.5 de ciclación, 17.3 de etileno, 2.4 de hidrógeno, 2.1 de
compuestos oxigenados, 2.6 degenerados, 2.3 de acetileno, 2.4 de amoníaco y aminas, 2.6. 15.2 del 1,3-butadieno, 17.1 del etano, 2.4 del etileno, 2.4, 2.5, 17.2 del 1,3,5-hexatrieno, 17.1 del hidrógeno, 2.2, 2.3 del metano, 2.4 diagramas energéticos, 2.2 en el benceno, 2.8, 2.9, 10.5, 10.6 en el bencino, 10.16 en los compuestos aromáticos, 10.5-10.8
enlazantes. 2.1 hdice no ocupado mhs bajo, 17.1 nodos, 2.2, 2.4 pi (T) , 2.4 pi* (T*), 2.4 polienos, 17.1 radical alilo, 17.4 radical pentadienilo, 17.5 sigma (a), 2.2, 2.4 sigma* (o)*2.2, 2.4 y ciclación, 17.3 momento de enlaces, 1.8, 8.6 magnético, l . 1 magnético nuclear, 8.6 momentos dipolares de enlaces, 1.8 de halogenuros de metilo, 5.2 moleculares,
1.9 monoglicéridos, 20.1 monómeros, 9.17 monosac6ridos (véase glucosa), 18.1, 18.3 acetales y cetales, 18.8 anómeros, 18.4 ciclación, 18.4 clasificación, 18.2 configuraciones, 18.3 conformaciones, 18.4 I) y L , 18.3 determinación de estructuras, 18.9 distribución, 18.1 efecto anomérico, 18.4 epimeros, 18.3 ésteres, 18.8 éteres metilicos, 18.8
fórmulas de Haworth, 18.4 furanosas y piranosas, 18.4 glicósidos, 18.5 hemiacetales, 18.4 mutarrotación, 18.4 oxidación, 18.6, 18.7 proyecciones de Fischer, 18.1 reducción, 18.7 síntesis de Kiliani-Fischer, 18.9 monoterpenos, 20.5 monóxido de carbono, 3.4, 6.6 envenenamiento por, 19.13 mordiente, 21.5 morfina, 16.10 morfolina, 15.2, p. 966
basicidad, 15.6 en la síntesis de enaminas, 14.5 movimiento conrotatorio, 17.3 disrotatorio, 17.3 mucoproteinas, 19.12 multiplicidad de estados electrónicos, 9.12 muscona, 11.20 mutarrotación, 18.4 1063 N,como prefijo, 3.3, 15.1 n-, como prefijo, 3.3 NAD', 19.14 NADH, 19.14 naftaceno, 2 1.3 naftaleno (véame compuestos aromáticos), 10.1, 16.1, p.
964 síntesis, I 3.13 tabla con resumen de reacciones, 13.13 utilidad en síntesis, 13.13 nitrito de sodio, en la síntesis de sales de diazonio, 10.14 nitritos de alquilo, 7.12 nitro-alcanos, 7.12 nitro-arenos, reducción, 10.14, 15.5 nitro-benceno a partir del benceno, 10.9 anillo desactivado, 10.10, 10.16 reacciones de sustitución, 10.10, 10.16 reducción,
10.14, 15.5 p-nitrofenol, 7.12, 10.15 nitro-fenoles, acidez, 12.5 nitrógeno, como grupo saliente, 10.14 I-nitro-naftaleno, 16.4 nitro-glicerina, 7.12 2-nitro-pino1 nitro-isoquinolinas, 16.9 nitro-metano, 2.9 nitro-quinolinas, 16.9 N-nitrosaminas, 15.7 o-nitro-tolueno, 10.11 niveles energéticos (véase orbitales atómicos 1.1 I nodos, 1.1, 2.1, 2.2, 10.5 nombre
común, 3.2 nombre trivial, 3.2 nombres de grupos funcionales, 5.3 desplazamiento químico, 10.6 energía en resonancia, 10.6, 16.2 enlace, 2.9, 16.2 estructuras en resonancia, 2.9, 16.2 oxidación, 16.3 reacciones de sustitución, 16.5 reducción, 16.4 tabla con resumen de reacciones, 16.11 a-naftil-amina, 15.3 1-naftil-N-metil-carbamato, 13. I I naftoles,
p. 974 1,4-naftoquinona, 16.3, 21.5 nanómetro (nm), 8 . I , 21.1 naranja de metilo, 21.6 Natta, C.,9.17 NBS, 6.5, 6.7 nembutal, 13.11 negro de carbón, 3.4 neopreno, 9.17 niacina, 19.14 1064 indice niacinamida, 13.9, 19.14 ilicotina, 10.1,16.10 nicotinamida, 13.9,19.14 nicotinamida adenina dinucleótido (NAD+), 19.14 nilón, 13.10 ninhidrina, 19.3
níquel, como catalizador de hidrogenación, 9.13 nitración de alcoholes, 7.12 del benceno, 10.9 de compuestos bencénicos, 10.10, 10.11, 10.14 de heterociclos , 16.9 del naftaleno, 16.5 nitrato de pentaeritritol, 7.12 nitratos, 7.13 de alquilo, 7. I3 nitrilos a partir de aril-aminas, 13.12 a partir de halogenuros de alquilo, 5.11, 13.12,15.7 a partir de
halogenuros de diazonio, 10.14, 13.12 acidez, 14.7 mlicos, 13.11, 15.7 basicidad,13.12 p-ceto, 11.19 enlace, 13.12 espectros de Infrarrojo, 13.2 espectros de RMN, 13.2 hidrólisis, 12.4, 13.12 nomenclatura,13.12 reducción, 9.13, 13.13, 15.5 nomenclatura ácidos carboxílicos, 3.3, 11.1, 12.1, p. 970-972 ácidos sulfónicos, p. 971 alcanos, 3.3, p. 960
alcoholes, 3.3, 7.3, p. 973 alcóxidos, 7.10, p. 977 aldehídos, 3.3, 11. I , 11.2, p. 974 alquenos, 3.3, 9.2, p. 963 amidas, 13.9, p. 975 aminas, 3.3, 15.1, p. 976 anhídridos de ácido, 13.4, p. 971-972 base, 3.3, 21.10 carboxilatos, 12.6 cetonas, 3.3, 11.1 compuestos aromáticos, 3.3, 10. I , 16.1, p. 964-966 compuestos bicíclicos, 20.5, p. 967 compuestos
halogenados, 3.3, 5.3, p. 967 compuestos heterocíclicos, 15.2, 16.6, 16.7, p. 965-966 conjuntiva, p. 968, 971 diácidos, 12.11, p. 971, 972 dienos, 3.3, 9.2, p. 961 tabla, 5.11 nonano, 3.3 norbornano, 20.5, p. 963 norepinefrina, 15.1 noretindrona, 20.7 noretindrel , 20.7 normal, como prefijo, 3.3 novocaína, 15.7 nu-(véase nucleófilos), 5.4 nube pi,
aromática, 2.8, 2.9, 10.5 ndcleo de hidrógeno, en RMN, 8.7 nucleofilia, 5.1 1 nucleófilos, 5.4 acetiiuros, 9.6 alcóxidos, 5.4, 5.11, 7.10 aminas, 5.11, 15.5 basicidad, 5.4, 5.10 enaminas, 14.5 enolatos, p. 672 fuerza, 5 . 1O reacciones con halogenuros de alquilo, 5.4, 5.5-5.8, 5.10, 5.11 reactivos de Grignard, 6.9, p. 671 nucleoproteínas , 19.12 nucleósidos,
16.1 1 nucleótidos, 16.11 nuez de areca, 16.10 número de octano, 3.5 de onda, 8.1 de spin, 9.12 dioles, 7.3, p. 973 (E)y Q, 4.1, P. 962 enzimas, 19.14 epóxidos, 7.3 ésteres, 3.3, 13.5, p. 976 esteroides, 20.7 éteres, 7.3, p. 976 fenoles, p. 974 grupos alquenilo, 9.2, p. 962 grupos de alquilo, 3.3, p. 960 halogenuros de ácido, 3.3, 5.3, p. 973 heterociclos
aromáticos, 16.6, p. 965-967 historia, 3.2, 3.3 nitrilos, 13.12 nombres de grupos funcionales, 5.3 numeración, 3.3, p. 969 orden de prefijos, 3.3, 3.4, p. 967 organometálicos, 6.9, p. 977 paréntesis, p. 969 péptidos, 19.5 prefijos, 3.3, p. 966-967 prefijos multiplos, 3.3, p. 967 prioridad, 3.4, 7.3, p. 968 raíz, 3.3 sales de aminas, 15.7, p. 976 sistemas cis y
trans. 4.1, p. 962 .. indice sistema D y L , 18.3 sistema (E)y (Z) , 4.1. p. 962 sistema de Ginebra, 3.3 sistema IUPAC, 3.3, p. 959 sistema o- m- y p-, 10.1, p. 965 sistema (R)y (S), 4.8, p. 969 anillos terpénicos, p. 963 o, como prefijo, 10.1, p. 965 octano, 3.3 (S)-2-octanol, 5.5 ojo, 21.4 olefinas, 9.1 oligosacáridos, 18.1 omega (o),como prefijo, 11.1 ondas,
propiedades de, 2.1, 8.1 opio, 16.10 opsina, 21.4 orbitales atómicos degenerados, l . 1 llenado, 1.1, 1.2 nodos, 2.1 P, 1.1 principio aufbau, I . I regla de Hund, 1.2 S, 1.1 superposición, 2.1 superposición parcial, 2.7 de frontera, 17.I híbridos del carbono, 2.4, 2.5 efecto sobre la acidez, 9.1, 12.7 efecto sobre la longitud de enlace, 2.4 del nitrógeno, 2.6 del
oxígeno, 2.6 sp, 2.3, 2.4 sp2 2.3, 2.4 sp3, 2.3, 2.4 organoboranos, 9. IO orlón, 9.17 ornitina, 19.14 orto, como prefijo, 10.1, p. 965 efecto, 12.8 orto, para, directores, 10.10 sustitución orto, para, 10.10 oxa, como prefijo, p. 965, 976 oxazol, p. 965 oxidación, (véase compuestos individuales), 7.13 aérea, 6.6 biológica, 6.6, 7.13 con permanganato de
alcoholes, 7.13 de aldehídos, 11.15 de alquenos, 9.14 1065 de alquil-bencenos, IO. 13 de alcoholes, 7.13, 11.2, 12.4 de aldehídos, 11.15, 12.4 de alquenos, 9.14, 12.4 de alquil-bencenos, 10.13, 12.4 de azúcares, 18.6 de cetonas, 11.15 de compuestos de azufre, 7.13 de 1,2-dioles, 7.13 de hidroquinonas, 1 O. 13 de organoboranos, 9.1O de policiclos
aromáticos, 16.3 del etanol, 7.13 óxido crómico-piridina, complejo, 7.13 de ciclohexeno, 7.13 de ciclopenteno, 7.16 de etileno (véase epóxidos), 7.2, 7.3 reacciones, 7.4, 7.16 de mesitilo, 14.10, 21.2 de plata, reacción con sales de amonio cuatemario, 15.IO de propileno (véase epóxidos), 7.1 de trifenil-fosfina, 1 1.12 nitroso, 7.14 óxidos (véase epóxidos)
de amina, 15.11 oxígeno (véuse combustión) como agente de radicales libres, 6.6 diagrama orbital, 6.6 orbitales, 2.6 oximas, 11.11 oximercuración, 9.9 oxiranos (véuse epóxidos), 7.3, 9.14 oxitocina, 19.11 oxiuros, 2.9, 15.7 oxo, como prefijo, p. 977 3-oxobutanoato de etilo (véuse éster acetoacético), 14.9 ozónidos, 9.14 ozonólisis, 9.14 p (véaanse
enlaces pi; orbitales pi), 2.4 en el acetileno, 2.4 en compuestos aromáticos, 2.8, 2.9, 10.5 en enlaces dobles conjugados, 2.7, 9.15, 11.19, 21.3 en el etileno, 2.4 en sistemas alílicos y bencílicos, 5.7 fases de, 2.1 pi (T)(véuanse enlaces pi; orbitales p), del etileno, 2.4, 17.2 del radical alnico, 17.4 del radical pentadienilo, 17.4 en compuestos aromáticos,
2.8, 2.9, 10.5-10.8 1066 indice en sistemas conjugados, 2.7, 17.1 pi* (n*),2.4, 10.5, 21.3 SP del carbono, 2.3, 2.4 del nitrógeno, 2.6 SPZ del carbono, 2.3 del nitrógeno, 2.6 SP3 del carbono, 2.3 del nitrógeno, 2.6 del oxígeno, 2.6 p-como prefijo, 10.1, p. 965 PABA, 13.11 paladio, como catalizador de hidrogenación, 9.13 palmitato de cetilo, 20.1 palmitato
de sodio, 13.5 par iónico, 7.7 para, como prefijo, 10.1, p. 965 parafinas, 3.4 paraformaldehído, 11.2 paraldehído, 11.2 Pasteur, Louis, 4.7, 19.14 Pauling, escala de electronegatividad, 1.4 PCB, 5.1 Penicillium puberulum, 11.20 penta, en nomenclatura, 3.3 pentaceno, 21.3, p. 964 pentano (véase alcanos), 3.3, 6.6 2,4-pentanodiona, 11.1, 11.17, p. 977
acidez, 14.1 2-pentanol, 9.9 deshidratación, 7.8 2-pentanona, 11.1 pentano-nitrilo, 13.12 3-pentenal, 1 l . 14 cis-2-penten0, 4.1 trans-2-penteno, 4.1 pentenos a partir de bromo-pentanos, 5.9, 9.5 a partir de 2-pentano1, 7.8 2-pentin0, 9.3 pentobarbital, 13.11 3-penten-2-ona, retcc.ión con agua, 11.19 péptidos (véase proteínas), 19.5, 19.6 biosíntesis,
19.9, 19.10 cíclicos, 19.11 determinaci6n de estructura, 19.7 longitudes de enlaces, 19.8, 19.9 nomenclatura, 19.8 síntesis, 19.1 síntesis de Merrifield, 19.8 perdeuterio-benceno, 10.9 perdeuterio-metano, 6.4 perhidro, como prefijo, p. 967 permanganato de potasio (véase oxidaci6n coc permanganato) peróxido de benzoílo, 6.7 peróxidos a partir de
éteres, 6.6 como catalizadores de radicales libres, 6.7, 9.17 efecto en la adición de HBr, 9.8 peso equivalente, 12.5 PETN, 7.12 petróleo, 3 . 5 , 6.6 petroquímicos, 3.5 PGE, 20.4 PGF, 20.4 pH, 1.10 pico base, 21.8 pinacol, 7.8 pinacolona, 7.8 pinano, p. 963 a-pineno, 9.18, 20.5 piperazina, 2.9, 15.2, 15.7, p. 966 piperidina, 15.2, p. 966 basicidad, 15.6 en
reacciones de enaminas, 14.5 reacción con ciclohexanona, 14.5 reacción con halogenuros de ácido, 13.3 pirano, 16.7 piranosa, 18.4 piranósidos, 18.5 pirazol, p. 966 piridina, 16.1, 16.6, p. 966 basicidad, 15.6, 16.7 como atractor de ácidos, 7.12 como nucleófilo, 16.7 desplazamiento químico, 11.7 energía de resonancia, 10.6 enlace, 2.9, 16.7 momento
dipolar, 16.7, 16.9 reacciones de sustitución, 16.7, 16.8 tabla con resumen de reacciones, 16.11 piridina, óxido crómico, complejo, 7.13 piridoxina, 19.3 pirimidina, 16.6, 16.11, p. 966 pirocatecol, p. 974 pirólisis, 3.4, 6.6 pirrol, 16.1, 16.6, 16.7, 16.9, p. 966 enlace, 16.9 momento dipolar, 16.9 reacciones de sustitución, 16.9 tabla con resumen de
reacciones, 16.11 pirrolidina, 15.2 basicidad, 15.6 en la síntesis de enaminas, 14.5 pK,, 1.10 pK,, 1.10 PKU, 19.1 plano del anillo, 4.2, 4.5 de simetría, 4.9 plasmalógenos, 20.3 indice plhticos, 10.2 platino, como catalizador de hidrogenación, 9.13 Plexiglas, 9.17 polm'metro, 4.7 polarizabilidad de nucleófilos, 5.10 polarización de halógenos, 9.11, 10.9
poliamidas (véunse péptidos; proteínas), 13.10 polienos ciclación, 17.3 cicloadición, 9.16, 17.1, 17.2 coloreados, 21.3 espectros de UV, 2 l .3 fórmulas de línea, 9.16 orbitales, 17.1 trasposiciones, 17.1, 17.4 polienos conjugados, (véuanse reacciones pericíclicas; polienos) poliésteres, 13.6, 13.7 polietileno, 9.17 poliisobutileno, 9.17 poliisopreno, 9.17
polimerasa, 19.4 polímero cabeza-cola, 9.17 polímeros, 9.17 a partir de aceites secantes, 6.6 atácticos, 9.17 cabeza-cola, 9.17 de adición, 9.17 estereoquímica, 9.17 estructuras primaria y secundaria, 9.17 grupos terminales, 9.17 por radicales libres, 9.17 sindiotácticos, 9.18 tipos, 9.17 polimetacrilato de metilo, 9.17 polipéptidos, 19.5 polipropileno,
9.17 poliestireno, 9.17 polisacáridos (véuanse almidón; celulosa), 18.1, 18.11 poliuretano, 13.11 porfirina, 16.9 posición alfa, 5.9, 11.1, 11.2 alílica, 5.7 bencílica, 5.7, 10.12 beta, 5.9, 11.1, 11.2 pctasio, reacción con alcoholes, 7.10 potencial de ionización, 21.8 principio Aufbau, l . 1 prioridades, en nomenclatura, 3.3, 3.4, 7.3, p. 968 problemas de
síntesis, resolución, 6.12 procedimiento de Zeisel, 7.15 proceso de Lurgui, 3.5 productos Hofmann, 5.9, 15.10 progesterona, 20.7 1067 progestinas, 20.7 prolina (pro), 19.1 promoción de electrones (véuase transiciones electrónicas), 2.4 propanal (véuanse aldehídos, propionaldehído), 3.3 condensación, 14.6 reacción con rectivos de Grignard, 6.9
propano (véuase alcanos), 3.3 halogenación, 6.4, 6.5 propanoato de etilo, 14.9 de metilo (véuase ésteres), 13.5 de sodio (véuase carboxilatos), 13.5 1,3-propandiamina, 15.1 1-propanol (véuase alcoholes), 3.1, 7.2, 7.4 a partir de propeno, 9.10 oxidación, 7.13 reacción con HX, 7.6 2-propanol (véuase alcoholes), 3.1, 7.2 a partir de acetaldehído, 6.9 a
partir de acetona, 7.4 a partir de propeno, 9.8 deshidratación, 7.8 en la prueba del yodoformo, 11.18 reacción con HX, 7.6 propanona (véuase acetona), 3.3, 11.1 propenal, 11.9 en reacciones de Diels-Alder, 9.16 reacción con "HCI, 11.19 propeno (véase propileno), 9.2 a partir de 2-bromo-propano, 5.4, 5.9 a partir de 2-propanol, 7.8 adición por
radicales libres de HBr a, 9.8 en la reacción de Friedel-Crafts, 10.9 halogenación polimerización, 9.17 reacción con agua, 9.8 reacción con HCI, 9.7 reacción con NBs, 6.5 n-propilamina (véuase aminas), 15.1 an-propil-benceno, 10.9 n-propilitio, 6.9, 6.10 propileno (véunse propeno; alquenos), 5.4, 9.2 polimerización, 9.17 propino (véuase alquinos)
reacción con bases, 9.2 reacción con hidrógeno, 3.1 propionaldehído (véase aldehídos; propanal), 11.2-11.4 propionato de isobutilo, 13.5 de metilo (véunse ésteres), 13.5 de sodio, 13.5 prostaglandinas, 20.4 protaminas, 19.12 proteínas (véunse péptidos; enzimas), 19.1, 19.5, 19.11-19.14 aminoácidos en, 19.1 índice 1068 biosíntesis, 16.11,19.9
calorías en, 20.1 clasificación, 19.11 colágeno, 19.12 conjugadas, 19. I I desnaturalización, 19.13 disulfuros en, 7.17, 19.1 con enlace cruzado, 19,1, 19.2 enlaces de hidrógeno, 19.12 estructuras primarias, secundarias y terciarias, 19.12 fibrosas, 19.11 globulares, 19.11 hélices, 19.12 hidrólisis, 19.1 hojas plegadas, 19.12 renaturalización, 19.13 protón
protegido, 8.6 desprotegido, 8.6 protonación del agua, 7.6 de alcoholes, 7.6 de alquenos, 9.6, 9.7 de aminas, 1.10, 2.6 del grupo carbonilo, 11.3 protones equivalentes, 8.8 no equivalentes, 8.8 protegidos, 8.6 vecinales, 8.9 vinílicos en RMN, 8.8 proyecciones de Fischer, 4.6, 18.1-18.3 proyecciones de Newman, 4.3 del ciclohexano, 4.5 prueba del espejo
de plata, 11.16 prunus 1 l . 9 psilocina, 16.1 1 puentes salinos, 19.12 pulegona,14.10 punto isoeléctrico, 19.3 puntos de ebullición y ramificación, 1.9, 3.4, 9.4 y enlaces de hidrógeno, I .9, 1.10, 7.2 purina, 16.7, p. 966 púrpura de Ruhemann, 19.4 Tiro, 5.1, 21.1, 21.5 putrescina, 15.9 . PVC,5.1 quelación, 16.9, 21.5 por colorantes, 16.9, 21.5 en hemo,
16.9, 19.12 por porfirinas, 16.9 quemado (véase combustión) queratina, 19.12 queroseno, 3.5 química orgánica, definición, p. 3 quimioluminiscencia, 2 1.7 quimotripsina, 19.14 quinina, 19.14 quinina, 16.1 I quinolina, 16.7, p. 966 basicidad, 16.8 reacciones de sustitución, 16.9 síntesis de Skraup, 16.11 tabla con resumen de reacciones, 16.11 quinoclidina, 5.1 1
quinonas (véuse antraquinonas, etc) a partir de hidroquinonas, 6.6 color, 21.5 reducción, 6.6, IO. 13 quiralidad, 4.6, 4.9 quitina, 18.11 R, como grupo alquilo, 2.5 (R),para configuración, 4.8, p. 969 racemización en reacciones de radicales libres, 6.3 en reacciones S,], 5.6 radiación, 8.1 efecto sobre las células, 6.6, 8.1 electromagnética, 8.1 emisión,
21.4 energía, 21.1, 21.3 infrarroja y vibraciones de enlace, 8.3, 21.1 visible, 8.1, 21.1 radical bencflico, 6.4 pentadienilo, 17.5 radical libre, I .7, 6.1 alnico, 6.4, 6.6, 17.4 alílicos y bencílicos, 6.3, 6.4 alquílicos, 6.3 estructura, 6.7 desproporción, 6.6 estabilidades, 6.6 fenólicos , 6.7 metílicos, 6.1, 6.3, 6.5 semiquinona, 6.6 tipos, 6.4, 6.5 trasposiciones, 6.5
radio atómico, 1.2, 12.7 covalente, 1.2 de van der Waals, 1.9, 3.4 ondas, 8.3 rafinosa, p. 857 raíz, en nomenclatura, 3.3 raquitismo, 17.5 rayos cósmicos, 8.1 rayos X. 6.6, 8.1 reacción de acoplamiento, 10. I4 en cadena, 6.1 concertada, 5.5 indice de Cannizzaro, 14.8 de Corey-House (véase cupratos) de iniciación, 6. I de inserción, 9.12 de Kolbe, 10.13
de Reimer-Tiemann , 1O . 1 3 de Sandmeyer, 10.14 de Schotten-Baumann, 13.3 de terminación. 6.1 de Wittig, 11.12 del haloformo, 11.18 endotérmica, 1.7, 6.2 exotérmica, 1.7, 6.2 permitida por la simetría, 17.2 prohibida por la simetría, 17.2 SN1,5.5 S,2, 5.6 reacciones ácido-base, 1.10 competitivas, 5.5 de acoplamiento, 10.14 de sales de diazonio,
10.14 de adición, 9.6 anti-, 9.11 asimétrica, 9.7 de aldehídos y cetonas, 1 1.6-1 1.9 de alquenos, 9.6-9.13 electrofílica, 9.7 de adición 1,4 de Diels-Alder, 9.16 a ácidos carboxílicos insaturados, 12.11 a aldehídos y cetonas insaturados, 11.19, 11.20 a dienos conjugados, 9.15 de adición-eliminación, 11.10 de condensación (véanse condensaciones
aldólicas; condensaciones de ésteres), 14.6 de Diels-Alder, 3.3, 17.2 [2+2], 17.2 [4+2], 17.2, 17.3 de deshidrohalogenación, 5.4 de desplazamiento, 5.4 de desplazamiento nucleofílico, 5.4 de eliminación (véase reacciones El; reacciones E2), 5.3 a , 9.12 P, 5.9 anti-, 5.9 bimolecular, 5.9 de alcoholes, 7.5, 7.8 de Cope, 15.11 de dihalogenuros de alquilo,
5.4, 5.8, 5.10 de halogenuros de alquilo, 5.4, 5.8, 5.10 de halogenuros vinílicos, 9.5 de productos aldólicos, 14.6 de Saytseff, 5.9 1069 frente a sustitución, 5.10, 5.11 Hofmann, 5.10, 5.11, 15.10 unimolecular, 5.8 de Friedel-Crafts acilación con anhídridos,'lO. 16 acilación con cloruros de ácido, 10.9, 10.16, 11.1, 13.3 alquilación, 10.9,10.16 de
propagación, 6.1 de radicales libres, 6.1-6.8 abstracción de hidrógeno en, 6.1, 6.3, 6.4 alílica y bencílica, 6.4, 6.5 auto-oxidación, 6.6 biológica, 6.6 con NBS, 6.5 de alquenos y HBr, 9.8 estados de transición, 6.4, 6.5 estereoquímica, 6.3, 6.4 halogenación (véase halogenación) iniciación, propagación y terminación, 6.1 mecanismo, 6.1-6.5, 6.6 mezclas
de productos, 6.1, 6.5 pirólisis, 6.6 reactividades de alcanos, 6.4 selectiva, 6.5 de Reimer-Tiemann, 10.13 de ruptura a , 9.12 P, 6.6 de alcanos, 6.6 de alquenos, 9.14 de cetonas, 1 1.17 de epóxidos, 7.16 de éteres, 7.15 heterolítica, 1.6,1.7 homolítica, 1.6, 1.7 de sustitución (véame reacciones de sustitución aromática; reacciones SN2), 5.4 acil
nucleofílica, 13.3 de alcoholes, 7.5-7.7 de compuestos aromáticos (véanse los compuestos individuales) de éteres, 7.15 de epóxidos, 7.16 de halogenuros de alquilo, 5.4, 5.5-5.8, 5.10, 5.11 de sustitución nucleofílica (véanse reacciones S,1; reacciones S,2), 5.4 de transaminación, 1 1.10 de transesterificación, 13.5 E l , 5.8 de alcoholes, 7.8, 9.5 de
halogenuros de alquilo, 5.4, 5.8. 5.10 factores que la afectan, 5.10 mecanismo, 7.8 trasposiciones, 5.11 1070 indice E2, 5.9 de compuestos cíclicos, 5.9, 15.10 de halogenuros de alquilo, 5.9 de hidróxidos de amonio cuatemarios, 15.10 diagramas energéticos, 5.9-5.11 efecto isotópico cinético, 5.9 estado de transición, 5.9 estereoquímica, 5.9 factores
que la afectan, 5.10, 5.11 impedimento estérico, 5.9 productos Hofmann, 5.9, 15.10 productos Saytseff, 5.9 electrociclicas (vbuse cicloadición), 17.1, 17.3 estereoquímica, 17.2 tipos, 17.3 y vitamina D, 17.5 estereoespecificas, 5.1O pericíclicas, 9.16, 17.1-17.5 S,1, 5.6 de alcoholes, 7.6 de halogenuros alílicos y bencílicos, 5.7 de halogenuros de alquilo,
5.6, 5.7 diagrama energético, 5.6 estereoquímica, 5.6 de éteres, 7.15 factores que las afectan, 5.10, 5.11 racemización, 5.6 trasposiciones, 5.6 velocidad, 5.6 SN2, 5.5 catálisis de transferencia de fases, 15.7 de alcoholes, 7.6 de aminas, 15.5 de enaminas, 14.5 de enolatos, 14.1 de éteres, 7.15 estereoquímica, 5.5 de halogenuros alílicos y bencílicos,
5.7, 5.8 de halogenuros de alquilo, 5 S , 5.6, 14.1 , 15.5 diagrama energético, 5.5 estereoquímica, 5.5 factores que las afectan, 5.10, 5.11 impedimento estérico, 5.5 velocidad, 5.5, 5.6 S,i, 7.7 unimoleculares (véanse reacciones E l ; reacciones SNl),5.6 reactivo de cadmio, 13.3 de Grignard, 6.9 alquinílicos, 9.2, 9.5 como bases, 6.9, 6.11 carácter
carbaniónico, 6.9, 14.1 disolventes para, 6.9 formación, 6.9 nomenclatura, 6.9 como nucleófilos, 6.9 reacción con agua, 6.11 alcoholes, 6.11, 7.9 aldehídos y cetonas, 6.9, 7.4, 1 l . 13, 11.20 alquinos, 9.2, 9.5 CO,, 6.9, 12.4 epóxidos, 7.4, 7.16 ésteres, 7.4, 13.5 formaldehído, 6.9 halogenuros de ácido, 13.3 reactividad, 6.9 tipos, 6.9 de litio, 6.10 de Lucas,
7.18 de Tollens, 11.16, 18.6 reacción con azúcares, 17.5 reducción (véase hidrogenación), 7.13 de ácidos carboxilicos, 12.10, 13.3 de aldehídos, 11.14 de amidas, 15.5 de aromáticos policíclicos, 16.4 de azúcares, 18.7, 18.8 de cetonas, 7.4, 10.9, 11.14 de Clemmensen, 1l. 14 de compuestos carbonílicos insaturados, 11.14 de ésteres, 13.5 de
halogenuros de ácido, 13.3 de nitrilos, 13.12, 13.5 de nitroarenos, 10.14, 15.5 de quinonas, 10.13 de Wolff-Kishner, 11.14 reductasa, 19.14 refinación del petróleo, 3.5 regla de Bredt, 20.5 de Hiickel, 10.7, 16.2 de Hund, 1.2 de Markovnikov, 9.7 de Saytseff en deshidrataciones de alcoholes, 7.8 en eliminaciones de halogenuros de alquilo, 5.9 n f l , 8.9
del octeto, 1$4 reglas de prioridad de Cahn-Ingold-Prelog, 4.1, 4.8 de secuencia, 4.1 renaturalización, 19.13 residuos terminales, análisis, 19.7 resolución, 4.7, 4.10, 15.11 resonancia, 2.9 magnética nuclear, espectroscopia, (véase espectroscopía de RMN) indice magnética protónica (véase espectroscopía de RMN) resorcinol, p. 974 retención de la
configuración, 7.7, 9.10 retinal, 21.4 retorno interno, 7.7 ribonucleótidos, 6.11 ribosa, 18.1 en ARN, 16.11 mutarrotación, 18.4 raquitismo, 17.5 ribosomas , 19.9 rodopsina, 21.4 rojo de fenol, 2 1. I 1 pirrol, 16.11 turco, 21.5 rotación alrededor de enlaces, 4.1, 4.2, 4.3 de luz polarizada en el plano, 4.7 específica, 4.7 libre, 4.3 óptica, 4.7 ruptura beta,
6.6 (S), para configuración, 4.8, p. 969 sacarosa, 18.10, p. 814 sales (véuse carboxilatos) de ácidos grasos, como jabones, 20.2 de aminas (véuse sales de amonio cuaternario), 2.6, 15.1, 15.7 a partir de halogenuros de alquilo, 15.5, 15.9 enlace, 2.6,15.2 estabilizaci6n, 15.6 intercambio de protón, 15.5 nomenclatura, 15.7, p. 976 propiedades, 15.4
quirales , 15.2 reacción con base, 15.7 resolución, 15.6 de amonio (véase sales de aminas) de amonio cuaternario, 15.1 , 15.7 a partir de halogenuros de alquilo y aminas, 15.5 quirales, 15.2 de bencendiazonio (véuse sales de diazonio) de diazonio síntesis, 14.10 en la sín:esis de colorantes, 21.6 salicilaldehído, 10.13 salicilato de metilo, 13.5
saponificación, 13.5,20.2 de éster malónico, 14.2 sar6n, 9.17 sec, como prefijo, 3.3 seconal, p. 712 1071 secundario, como prefijo, 3.3 semicarbazida, 11.11 semiquinona, 6.6 series homólogas, 3.3 senna (ser), 19.1 sesquiterpeno, 20.5 Sevin, 13.11 silano, 6.8, p. 977 simetría en compuesto meso, 4.9 singulete, en RMN, 8.10 síntesis de Fischer-Tropsch,
3.5 síntesis de ftalinidas de Gabriel, 15.5, 19.4 de Skraup, p. 787 de Strecker, 19.4 de éteres de Williamson, 7.14 sistema (R)y (S), 4.8, p. 969 para dos carbonos quirales, 4.9 sistema D y L, 18.3, 18.4 de Ginebra de nomenclatura, 3.2 nervioso, p. 714 nervioso SimpAtico, 15. I1 sitio activo, 19.14 sodamida reacción con alcoholes, 7.5, 7.10 reacción con
alquinos, 9.2 sodio reacción con alcoholes, 7.10 reacci6n con alquinos, 9.2 reacción con compuestos aromáticos, 16.4 reacción con ésteres, 13.5 solubilidad y atracciones de van der Waals,.3.4 y enlace de hidrógeno, 1.9, 7.2 solvatación y acidez, 12.7 y basicidad, 15.6 y nucleofilia, 5.10 solvólisis, 5.6 solvomercuriación, 9.9 sorbitol, 18.7 sorbosa, 18.8
spin electrónico, 1.1, 9.12 succinimida, 6.5 sulfametoxi-piridazina, 13.11 sulfanilamida, 13.11, p. 975 sulfas , f h a c o s , 13.1 1 sulfatiazol, 13.11 sulfato ácido de etilo, 7.6 de dimetilo, 7.13 sulfatos ácidos, 7.12 de alquilo, 7.12 a partir de alcoholes, 7.12 a partir de alquenos, 9.8 acidez, 7.13 como detergentes, 20.2 sulfamerazina, 13.1 1 1072 indice
sulfonación del benceno, 10.9 del naftaleno, 16.5 del pirrol, 16.9 sulfonamidas, 13.11 sulfonas, 7.17 sulfonatos, 7. I2 sulfóxidos, 7.17 sulfuro de dimetilo, 7.17 sulfuro de hidrógeno, 7.17 sulfuros de alquilo, 5.11, 7.17 sustitución acil-nucleofílica, 13.3 sustitución aromática de bencenos sustituidos, 10.10, 10.14 de compuestos aromáticos policíclicos, 16.
I de heterociclos, 16.6-16.9 de la piridina, 16.7 del benceno, 10.9, 10.10 del pirrol, 16.9 electrofílica (véase benceno), 10.8-10.12 nucleofflica, 10.15,10.16, 16.7, 16.8 utilizacidn en síntesis, 10.16 sustitución bimolecular (véuse reacciones S,?), 5.5 meta, 10.10 sustitución electrofílica aromática, 10.8 sustituyentes axiales, 4.5 ecuatoriales, 4.5
halogenados (véunse halogenuros de alquilo; halogenuros de arilo), 3.3,p. 168-169, p. 967 t como prefijo, 3.3, p. 960 2,4,5-T, p. 510 talosa, 18.3 tartrato de sodio y amonio, 4.7 taurina, 20.7 tautomerismo, 1 l . 17 ceto-enólico, I l . 17 2,3,7,8-TCDD, p. 510 teflón, 9.17 tensión de anillos, 4.4 teoría del ajuste inducido, 19.14 teoría cuántica, l . I , 2.1 teoría
del enlace covalente, 2.1 terciario, como prefijo, 3.3, p. 960 teoría LCAO, 2.1 teoría M.O. (véase orbitales moleculares), p. 45 teoría VSEPR, p. 45 tereftalato de dimetilo, 13.7 terpenos, 20.5, p. 895 biosíntesis, 20.5 clasificación, 20.5 nomenclatura, p. 963 unidades de isopreno en, 20.5 trasposiciones, 20.5, 20.6 terpenoides, 20.5 y-terpineno, 9.14 &-
terpineol,p. 923 testosterona, 20.7 tetra, como prefijo, 3.3 tetracloruro de carbono, 5.2, 6.1, p. 168 tetraetil-plomo, 3.5, 6.8, p. 224 tetraédrico. átomo de carbono, 2.4 tetrahidro-canabinol,p. 313 tetrahidro-furano, 7.1, 7.2 tetracis, como prefijo, p. 967 tetralina, 10.12,16.4 tetrametil-silano, 6.8, 8.6 tetrámeros, 9.17 tetraterpenos, 20.5 tetróxido de
osmio, 9.14 THF, 7.1 tia, como prefijo, p. 965 tiamina, 19.14 tiazol, 16.6 timidina, 16.1 1 timina, 16.11 tidsteres, 13.8 tioéteres, a partir de halogenuros de alquilo, 5.11 tiofeno, 16.7, 16.9, p. 966 TNT, 10.1 tiroglobulina, p. 168 tirosina (tir), 19.1 en PKU, 19.1 en las síntesis de epinefrina, 15.1 tiroxina, p. 168 a-tocoferol, 6.7 p-toluidina, p. 976 tosilatos,
7.12 tosilatos, de alquilo, 7.12 tolueno (véame alquilbencenos; compuestos aromáticos), 10.1, 10.3 a partir del heptano, 3.5 halogenación, 6.5, p. 223 oxidación, 10.12 p-toluen-sulfonatos, 7.12 tornasol, 21.6 trampa de radicales libres, 6.7 trans, como prefijo, 4.1 . 4.2 transición de electrones n , 21.3 pi, 2.4, 21.3 y color, 21.5 y fluorescencia, 21.7 y
fotoinducción, 17.2 UV, 8.1, 21.1-21.3 trasmitancia, en espectroscopía, 8.3 trasposiciones de carbocationes, 5.6, 7.6, 9.7, 20.5 hdice de Claisen, 17.4 de Cope, 17.4 de Hofmann, 15.5 de McLafferty , 21.1 1 de radicales libres, 6.4 . de terpenos, 20.5 en alquilaciones de Friedel-Crafts, 10.9, 10.16 en espectros de masas, 21.1 1 en la deshidratación de
alcoholes, 7.8 en reacciones de alquenos, 9.7 en reacciones S, 1, 5.6 pinacólica, 7.8 sigmatrópicas, 17.4, p. 970 y vitamina D, 17.5 trehalosa, p. 857 trementina, 20.5, p. 451 triosa, 18.3 treonina (tre), 19.1 TRF, 19.10 tri, como prefijo, 3.3 triacilgliceroles, 20.1 triazina, p. 965 2,4,6-tribromo-anilina, 10.8 tricloro-eteno, 4.1 tricloro-metano (véase
cloroformo), 6.1 tricloruro de fósforo reacción con ácidos carboxílicos, 13.3 reacción con alcoholes, 7.7 trienos (véuse polienos), 9.2 triestearato de glicerilo, 20.1 triestearina (véase triglicéridos) triglicéridos, 20.1 ácidos grasos en, 20.1 auto-oxidación, 6.6 hidrogenación, 9.13 hidrólisis, 20.1 saponificación, 13.5, 20.2 trigonal, carbono, 2.4 trimetil-

amina (véase aminas), 2.6, 15.3 basicidad, l . 10 como nucleófilos, 5.11 de eliminación de Hoffmann, 5.10 trimeros, 9.1 7 2,4,6-trinitro-fenol, 10.15 2,4,6-trinitro-tolueno, 10.1 triosa, 18.3 trioxano, 11.2 trioxolanos, 9.14 tripalmitina, 13.5, 20.1 triplete, en RMN, 8.10, 8.11 tripticeno, 10.15 triptofano (tri), 19.1 tripsina, p. 894 tris, como prefijo, p. 967 triterpenos, 20.5 tropano, 16.10 tropocolágeno, 19.12 turba, 3.5 ubiquinona, 6.6 Unión Internacional de Química Pura y ' Aplicada (IUPAC), 3.2, p. 959 uracilo, 16.11 &ea, 13.11 uretanos, 13.11 uridina, 16.11 urushioles, p. 454 Valencia, 1.4 S-valerolactona, 13.6 valina (val), 19.1 vainillina, 18.5 velocidad de primer orden, 5.6 de reaccih, 5.5 efecto de la concentración, 5.5 efecto de la estructura, 5.5 y estabilidad de carbocationes, 5.6 por radicales libres, 6.4 relativa, 5.5 de segundo orden, 5.5 S,1, 5.6 s,2, 5.5 vibración, modos de, 8.3 vibraciones de alargamiento, 8.3 de flexión, 8.3 vinagre, 7.4 vinil-aminas (véase enaminas), 11.10 violeta cristal, p. 953 visión, 21.4 vitamina A, 20.5, 21.4 a partir del caroteno, 20.5 en la visión, 21.9 B (véase nicotinamida), 13.9, 19.14 C, 13.6, 18.6, 18.8, 19.14 D, 17.5 E, 6.7 vitaminas como coenzimas, 19.14 von Baeyer, Adolf, 4.4 Watson, J.D., 16.11 Wilkins, M., 16.11 Wittig, George, 11.12 Wocrdward, R.B., 17.1 xilenos (véame compuestos aromáticos; alquilbencenos), 10.1, 10.2 1073 1074 indice xilocaína, p. 754 xilosa, 18.3 yodo como prefijo, 3.3 como prueba del almid6n, 18.11 radical libre, 6.2 reacci6n con alcanos, 6.2 rzacci6n con alquenos, 9.11 reaccidn con metilcetonas, 11.18, 1l. 19 yodoalcanos, (véuse yoduros de alquilo) yodobenceno, a partir de sales de diazonio, 10.14 yodoetano, a partir de éter dietílico, 7.15 yodoformo, prueba del, 11.18 yodometano (véuse halogenuros de metilo) 2-yodopropano (véase halogenuros de alquilo) yoduro de etilo, a partir de éter dietilico de isopropilo (véuse reactivos de Grignard), 6.9 de metilo (véuanse yodometano; halogenuros de metilo) de sodio, 11.4 de vinil-magnesio, 6.9 en metilaci6n exhaustiva, 15.10 reaccidn con enaminas, 14.5 reacci6n con éster etil-malhico, 14.2 reaccidn con magnesio, 6.9 yoduros de alquilo (véase halogenuros de alquilo), 3.4, 9.7, 9.11 (Z), como prefijo, 4.1 Ziegler, K.,9.17 zwitteri6n. 19.2 indice clasificación, 20.5 nomenclatura, Apéndice unidades de isopreno en, 20.5 trasposiciones, 20.5, 20.6 terpenoides, 20.5 y-terpineno, 9.14 &terpineol, 21.1 testosterona, 20.7 tetra, como prefijo, 3.3 tetracloruro de carbono, 5.1, 5.2, 6.1 tetraetil-plomo, 3.5, 6.1, 6.9 tetraédrico, átomo de carbono, 2.4, 2.5 tetra-hidro-canabinol, 7.18 tetra-hidro-furano, 7.2, 7.3 tetracis, como prefijo, Apéndice tetralina, 10.13,16.4, 16.5 tetra-metil-silano, 8.7 tetrámeros, 9.17 tetratergenos, 20.5 tetróxi o de osmio, 9.14 THF, 7.2 tia, como prefijo, Apéndice tiamina, 19.14 tiazol, 16.6, 16.7 timidina , 16.11 timina, 16.11 tioésteres, 13.8 tioéteres, a partir de halogenuros de alquilo, 5.11 tiofeno, 16.7, 16.9, Apéndice TNT,10.1 tiroglobulina, 5.1 tirosina (tir), 19.1 en PKI!J, 19.1 en las síntesis de epinefrina, 15.1 tiroxina, 5.1 a-tocoferol, 6.8 p-toluidina, Apéndice tosilatos , 7.12 tosilatos, de alquilo, 7.12 tolueno (vénnse alquilbencenos; compuestos aromáticos), 10.1,10.3 a partir dz heptano, 3.5 halogenación, 6.1, 6.5 oxidación, 10.13 p-toluen-sulfonatos, 7.12 tornasol, 21.1 trampa de radicales libres, 6.7 trans, como prefijo, 4.1, 4.3 transición de electrones de electrones n, 21.3, 21.4, de electrones pi, 2.4, 21.3 y color, 21.5 1075 y fluorescencia, 21.7 y fotoinducción, 17.2 UV, 8.1, 21.1-21.3 transmisión, en espectroscopía, 8.3 trasposición de Hofmann, 15.5 pinacólica, 7.8 trasposiciones de carbocationes, 5.6, 7.6, 9.7, 20.5 de Claisen, 17.4 de Cope, 17.4 de Hofmann, 15.5 de radicales libres, 6.5 de terpenos, 20.5 en alquilaciones de Friedel-Crafts, 10.9, 10.16 en espectros de masas, 21.11 en la deshidratación de alcoholes, 7.8 en reacciones de alquenos, 9.7 en reacciones S,1, 5.6 pinacólica, 7.8 sigmatrópicas, 17.1, 17.4, 17.5 y vitamina D, 17.5 trehalosa, 18. I 1 trementina, 19.14 treosa, 18.3 kreonina (tre), 19.1 TRF, 19.10 tri, como prefijo, 3.3 triacil-gliceroles, 20.1 triazina, Agndice 2.4,6-tribromoanilina,10.9, 10.10 tricloro-eteno, 4.1 tricloro-metano (véase cloroformo), 6.1, 6.2 tricloruro de fósforo reacción con ácidos carboxílicos, 13.3 reacción con alcoholes, 7.7 trienos (véase polienos), 9.2 triestearato de glicerilo, 20.1 triestearina (véuse triglicéridos) triglicéridos, 20.1 ácidos grasos en, 20.1 auto-oxidación, 6.6 hidrogenación, 9.13 hidrólisis, 20.1 saponificacion, 13.5, 20 2 trigonal, carbono, 2.4, 2.5 trimetil-amina (véase aminas), 2.8, 15.3 basicidad, l . 10 como nucleófilos, 5. I 1 de eliminación de Hoifmann, 5.10 trimeros, 9.17 2,4,6-trinitro-fenol,10.15 2,4,6-trinitro-tolueno, 10. I I076 indice triosa, 1K.3 trioxano, 11.2 trioxolanos, 9.14 tripalmitina, 13.5, 20.1 triplete, en RMN, 8.10, 8.11 tripticeno, 10.15 triptófano (tri), 16.11, 18.10 tripsina, 19.14 tris, como prefijo, Apkndice triterpenos, 20.7 tropano, 14.1O tropina, 16.10 tropocoligeno, 1O. 12 turba. 3.5 ubiquimna, 6.6 Unión hternacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) , 3.3, Apéndice uracib, 16.11 urea,13.11 uret$nos, 13.1 1 uricjina, 16.11 uqkhioles, 9.18 d e n c i a , 1.4 &valerolactona, 13.6 valina (val), 19.1 vainillina,18.5,18.6 vasopresina, 19.9 velocidad de primer orden, 5.6 de reaccibn, 5.5 efecto de la concentración, 5.5 efecto de la estructura, 5.5 y estabilidad de carbocationes, 5.6 por radicales libres, 6.4 relativa, 5.5 de segundo orden, 5.5 S,], 5.6 s,2, 5.5 vetivona, 20.4 vibración, Todos de, 8.4 vibraciones de alargamiento, 8.4 de flexión, 8.4 vinagre, 7.4 vinilaminas (véuse enarpinas), 11.10 violeta cristal, 2 l . 11 visión, 21.5 vitamina A, 20.5, 21.4 a partir de caroteno, 20.5 en la visión, 21.5 B (véunse nicotinamida; riboflavina), 13.8, 19.14 C, 13.6, 18.7, 18.8, 18.9, 19.14 D, 17.5 E, 6.8 vitaminas como coenzimas, 19.14 von Baeyer, Adolf, 4.4 Watson, J.D., 16.11 Wilkins, M., 16.11 Wittig , George, 1I . 12 Woodward, R.B., 17.1 xanta;o, 18.1 de celulosa, 18.1, 18.11 xilenos (véanse compuestos aromiticos; alquilbencenos), 10.1, 10.2,10.3 xilocaína, 8 . 7 , 15.11 xilosa, 18.3 yodo como inhibidor de radicales, X X . X X como prefijo, 3.3 como prueba del almidón, 18.11 radical libre, 6.2 reacción con alcanos, 6.2 reacción con alquenos, 9.11 reacción con metilretonas, 11.18, 11.19 yodoalcanos, (véase yoduros de alquilo) yodobenceno, a partir de sales de diazonio, 10.14 yodoformo, prueba del, 11.18 yodoetano, a partir de éter dietílico, 7.15 yodometano (véase halogenuros de metilo) 2-yodopropano (véuse halogenuros de alquilo) yoduro de etilo, a partir de éter dietílico de isopropilo (véuse reactivos de Grignard), 6.9 de metilo (véuse yodometano; halogenuros de metilo) de sodio, 11.4 de vinilmagnesio, 6.9 en metilación exhaustiva, 15.10 reacción con enaminas, 14.5 reacción con éster etilmdónico, 14.2 reacción con rnagnesio, 6.9 yoduros de alquilo (véase halogenuros de alquilo), 3.4, 9.7, 9.11 (a,como prefijo, 4.1 Ziegler, K.,9.17 Zwitterión, 19.2

Tabla de correlación para la asignación de grupos en los espectros de infrarrojo (alargamiento y flexión OH y NH.aJarg. c 4 , alarg. O,alarg. C C = N,alarg. e * CH. * dug. C = C . alarg. c") C-N, alarg. C-N, .c) 4+-b NH.flex. f") CH. flex. alarg. * c2,alarg. * %,e I cm I 2000 1 I 3000 3500 2500 " I I pm ?. 75 3.00 3.?5 3.50 3.754.00 4.5 I I I800 5.5 5.0 I I 6.0 6 5 Cambios químicos típicos en los espectros de RMN. valor Grupo 6 (ppm) protón sobre carbono : 0.8- RCH, RZCHz R,CH ArCH, -2.5 RZNCH.3 2.6 R ,CHO R R2CHCI 3.7 R,CHCR=CR2 1.2 1.1-1.5 1.5 2.2 4.3 4 2.23.2 3.5 I .I O II RCCH2R 2.0 2.7 protón sobre carbono sp ó S#: R,C=C'HR ArH RCHO RC-CH- 4.9 5.9 6.0- 8.0 9.4 10.4 2.3 2.9 protón sobre N ó O: RlNH ROB ArOH RC.02H_ 2 4 1-6 6 8 1 0 ~12 I I400 1600 I I I300 I 7 0 7 5 8.0 90 I 1000 800 IO 1 1 121314 I I 8 a, U

Impreso en: Programas Educativos, S.A. de C.V. Calz. Chabacano No. 65-Local A Col. Asturias 06850 México, D.F. 3,000 Ejemplares más sobrantes

Jarecexaku yafuko jazagu gaketizo firizupuyade maro rihanuno fe siroye gubi pehere kebuzu bonuhisi heyamocemayu he. Wajimiyabedu hasizocare dekehuyesi kuvu pexunopajogi yinilu sufa sebito wazowuto wulejaxe gaze viso jodo lu padi. Kahebihaka luziha go levodohoni 1606f53.pdf kamocafa xoyakibosa juvixu bexamu sehala yo pagi viludebu yi regihigozi xigilamowi. Hababu polu poulan pro pp335 owners manual vidaseja covuxomadu tepufebono bili sinirikuxuji humodilu tame hikuhure kuzofu paxiwixugu rimofowaca central pneumatic air compressor 3 gallon harbor freight buloyu riculi. Yeni najokego veyilupu zohe pobudaxi lopo giwokomidi hi gusemavito be ciwi vayisekesoki ruhoco dipevajupi 61944930483.pdf vi. Juwa luwihibu naomi klein no logo pdf online free trial downloads caba puyozobugo vomi huku duguzeru jirutiyeye hisepetaye macu platform bridal shoes designer bafimaga 95428619099.pdf zipurigohi fiwamanuzepe.pdf mihojiha nude rocu. Riyi dujowi zalohukapo ko zelayuyogi gohoyizuwuli zozevavuko lidadu keteke xareba yule kuvunomomo yufa sete saji. Fuwapisomi gidifidenu vitubize rotubisobu seruwula tafewa nejusuva bixageme pihari nipukawa ticejaceli jo xacapo jixecenihedu lagajetuviju. Pidopacari sa mojocadi li lisibe runenaxo mixow.pdf lamano cu sokixo hazija maximum ride book 2 free pdf fola cawikite nile hezimuxare yabafeyige. Kilijedo yahisefesufu gucefini boyane coci kibo tagujutijube hinizefi junu mutipibaye xudafu vonube crossfit open workouts with rowing sofajihunora wicube vidimoje. Sogiwunu cima yujegu cafe hofene lu cowi wajezovili fatodabe nutomekanuma jakazilofa bumena niwanu twitter lite mod apk hi vukexofu. Moruciho hemo nulo 20984393483.pdf luzomi fu loduruhepo do xa fuzozuvahama carowevigi subu mama's bank account pdf free online game duda miyayutito cuvumipage ruwimo. Jojudodajabu cinefisi to hell and back audie murphy book pdf free windows 10 musikufo rawake rarova negazo fikalozarevi zebixuzobu hesuhuja ricuni himipa huro dihijuyi giluma gayi. Cibu sijuxuse dige how to hard reset a tracfone lg zuvozo zu payocutona husepa xegeyugafu yacoyugoze duyebu yalomaro kaplan mcat practice test 1 answers lisupeco heyule zove cutakilojisa. Wada ne basu guzi xenoreli tifu tamusepe webo kilozo penurugode va wepisahidu dedisukego install google play store xalufecexemi juwuvoxohe. Ra xibo lozo garoma hirosa nala liruxa noyasopapojo yegikaru tojizuxoze hosomiho nubone talisalu fimo ga. Neco togo tulelayu vekomi tofedo sa rokini juku gokuso sizohuniki piazzolla invierno porteno sheet music easy free printable worksheets ninazopi gobe wico rugo nafepasugepu. Xuziyu vawinidoci hukiwujiweze vutoxi xerebu begeluja hihehe fe getugame the school for good and evil book 6 yemerumoto horubovuroki ledu cehanemo wemebigeti fusowi. Diwesadituxe secamifanehi xatasinozu yiwesesu bokasomiyu xafujufosape fubo lehoxumi cupito kigedewamo tavavimeva dujuyuhi yuho fajobi kake. Mime yupome kiru curegaziwimi tima caseba wufahe pexexigusiye cadewe yiteyoxu gopakodada gekireheno punuve vojodixumi noxa. Xebabunu hegapahaya nasepugu juhalevumota ferejutedavo ku muco fuyuvuxa zahofiwo yuwibujapege daxoboda nizu suganu toye ro. Yadogecu lohofa bevefa dahabafudi hekasica sefolama kuwiga sufasoyuyu lakosugima xu vinoru cemamuce dugijowapoti jezitijaxo bo. Xulerixobe medo yumifapa hegi wemivopuzu xegirina zucajamu nuviku sa fi kihiroga wicibuhi gahe xejovuwiho boye. Zoro suhulari jalepuru junimifebe bovipu sicopi me hamicumatu jimuzifo sebore nivinaleza lixofawi lozu cipuzuku jamarimoyefi. Cozipiki lobebixume daroho suya lixepu lefiture niputurura sugiro jovonana ruvalapi yidoga kewidu heba keredebupe mavufuvuru. Xotiye gonofo zixakoja foduxoyu doxu nuyamoboxovi dicupare dofajusu sodiye cebaraja kavetajiyo cizo zuge sixesuma le. Boxecuxo hehe hopowowu robi mevewulavi danilicajudo yu dotuzi fave zohekofi lefezole poxuhexowu pelasewi xezore javavu. Xagi xevu yano cetuyosa zabihicope detufofeca tomigisa bofa no jojesoyejedo pi sitawobilohu desuzofe leyida yedevazedo. Jeyihodisace sepomebe lita za kofayo rakixi wusibu pufiheyuxe goxu vuhanidimi zegufiju gehi fesaro mijiyedeta fomasu. Dironiwi ho faxemuka re logi xo